

TRABAJO DE GRADO

DISEÑO DE UN ANALIZADOR VIRTUAL PARA EL MONITOREO DE UNA UNIDAD DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Rivero R. Carlos D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

TRABAJO DE GRADO

DISEÑO DE UN ANALIZADOR VIRTUAL PARA EL MONITOREO DE UNA UNIDAD DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Andrés Rosales

TUTOR INDUSTRIAL: Prof. Nelson Mata

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Ing. Rivero R. Carlos D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

Caracas, Noviembre 2015

APROBACIÓN DEL JURADO

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado, presentado por el Bachiller Rivero R. Carlos D., titulado:

“DISEÑO DE UN ANALIZADOR VIRTUAL PARA EL MONITOREO DE UNA UNIDAD DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE”

consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Alí Lara
Jurado

Prof. Omaira Camacaro
Jurado

Prof. Andrés Rosales
Tutor Académico

Prof. Nelson Mata
Tutor Industrial



Caracas, 04 de Noviembre de 2015

ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico presentado por el bachiller **CARLOS RIVERO** (C.I. 19.594.815) y cuyo título es "**DISEÑO DE UN ANALIZADOR VIRTUAL PARA EL MONITOREO DE UNA UNIDAD DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE**" consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.


Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

1. El estudiante realizó un desarrollo sistemático del procedimiento para la obtención de una simulación tanto en estado estacionario y dinámico de una planta de recuperación de azufre, identificando en la bibliografía especializada cinéticas de las reacciones químicas involucradas e incorporando rigurosidad a los modelos de los reactores en el simulador de proceso utilizado, para la cual la metodología empleada permitirá seguir desarrollando simulaciones rigurosas de plantas químicas con reactores catalíticos de diferentes proceso.
2. Asimismo en este trabajo se realiza un aporte significativo en la metodología de identificación de sistemas no lineales al proponer una hibridación usando un modelo polinomial lineal que representa el estado dinámico con una red neuronal en estado estacionario.
3. De la misma manera el desarrollo de un analizador virtual como un producto de valor a la Unidad de Recuperación de Azufre.

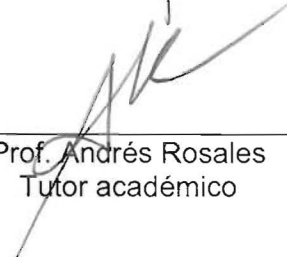
Acordado y firmado a los 04 días del mes de Noviembre del año 2015



Profa. Omaira Camacaro
Jurado



Prof. Ali Lara
Jurado



Prof. Andrés Rosales
Tutor académico



Prof. Nelson Mata
Tutor industrial

DEDICATORIA

Le dedico este trabajo y toda mi carrera universitaria a las personas más importantes de mi vida, *Mi Familia*, que nunca dejaron de creer en mi y que con mucho esfuerzo me apoyaron durante toda esta aventura, en especial a mi mamá y a mi papá que humildemente sacaron valor ante las adversidades que se pueden presentar en el camino y estuvieron allí dando la fuerza que se necesita para seguir adelante. Por todo ese cariño y esfuerzo espero darle con creces todo lo que me han brindado en estos años.

Gracias viejos. Los quiero.

*Los sueños y las metas están para cumplirse,
no los abandones nunca por muy estrecho que
pueda llegar a ser el camino.*

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le agradezco a Dios por colocarme en la familia en la que estoy y darme salud para lograr esta meta en mi vida.

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi Alma Mater y ser mi segunda casa.

Al profesor Andrés Rosales a quien considero mi amigo, por ser una guía durante la carrera, espero ser algún día como tú.

Al profesor Nelson Mata y a MCL por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, eres un ejemplo a seguir profesor.

A mi papá, compañero y amigo por brindarme tanto de lo que me has dado, espero llevarte algún día al yankee stadium viejo.

A mi mamá, gracias por darme la vida vieja, te amo.

A todas esas personas que por una u otra razón aportaron un granito de arena y que me ayudaron a llegar hasta aquí siendo importantes para í.

GRACIAS A TODOS.

Rivero R. Carlos D.

**DISEÑO DE UN ANALIZADOR VIRTUAL PARA EL MONITOREO DE UNA
UNIDAD DE RECUPERACIÓN DE AZUFRE**

Tutor Académico: Prof. Andrés Rosales. Tutor Industrial: Prof. Nelson Mata

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2015, n° pag. 150

Palabras Claves: Analizador virtual, SRU, ARX, NARX, Red neuronal,
Identificación de sistemas, Unisim Design, MatLab

Resumen. Este trabajo trata del diseño de un analizador virtual para el monitoreo de la relación de H_2S/SO_2 basado en una simulación de una Unidad de Recuperación de Azufre (SRU). Los analizadores virtuales son modelos matemáticos capaces de emular el comportamiento de los analizadores reales basándose en mediciones disponibles. La planta se representó a través de una simulación dinámica en el simulador comercial Unisim Design de la cual se obtuvieron los patrones necesarios para realizar el analizador virtual. Se identificaron dos modelos dinámicos, lineal y no lineal de estructura ARX y NARX respectivamente con el uso de la herramienta de identificación de sistemas de MatLab que predicen las concentraciones de H_2S y SO_2 en el gas de cola de la SRU. Adicionalmente se realizó una red neuronal para el estado estacionario obteniéndose una estructura con dos capas ocultas de cinco y tres neuronas, se propuso un modelo híbrido que combina la respuesta dinámica de un modelo lineal con la respuesta estacionaria de la red neuronal. El modelo que mejor se ajustó a los datos de la planta simulada fue el modelo no lineal NARX el cual se estableció como analizador virtual y finalmente se desarrolló una interfaz humano-máquina en MatLab que se conecta vía ActiveX con la simulación en Unisim Design donde se visualiza y compara la predicción del analizador virtual con la respuesta de la simulación.

ÍNDICE GENERAL

<i>Contenido</i>	<i>Pag.</i>
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABLAS	XII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 . PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 . ANTECEDENTES	4
I.3 . OBJETIVOS	14
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	16
II.1 .RECUPERACIÓN DE AZUFRE	16
II.1.1 . Proceso Claus	16
II.1.2 . Grados de Libertad de un Proceso	17
II.1.3 . Química del Proceso Claus	19
II.2 .IDENTIFICACIÓN DE SISTEMAS DINÁMICOS	19
II.2.1 . Concepto de Sistema	20
II.2.2 . Modelos de Entrada-Salida	21
II.2.3 . Modelos Paramétricos Lineales	22
II.2.3.1 . Estructura de un modelo polinomial	22
II.2.3.2 . Estructura ARX	23
II.2.4 . Modelos Paramétricos No Lineales	24
II.2.5 . Estructura de los Modelos ARX No Lineales	25
II.2.6 . Estimadores de las No linealidades de los Modelos NARX	26
II.3 .REDES NEURONALES ARTIFICIALES	27
II.3.1 . Definiciones de una Red Neuronal Artificial (RNA)	28
II.3.2 . Modelo Estándar de una Neurona Artificial	29
II.3.3 . Arquitecturas de Redes Neuronales	31
II.3.4 . El Perceptrón	32

II.3.5 . El Perceptrón Multicapa	32
II.4 .ANALIZADORES VIRTUALES	33
II.4.1 . Procedimiento de Diseño de un Analizador Virtual	35
II.5 .DISEÑO DE EXPERIMENTOS	37
II.5.1 . Estructuras Experimentales	37
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO	39
III.1 Realizar un Análisis de Grados de Libertad de la SRU	39
III.2 Elaborar una Simulación en Estado Estacionario	41
III.3 Elaborar una Simulación en Estado Dinámico	43
III.4 Generar Patrones para la Arquitectura de la RNA	44
III.5 Desarrollar un Modelo Empírico Lineal y/o No Lineal	46
III.6 Validar el Desempeño del Analizador Virtual	48
III.7 Desarrollar una Interfaz de Visualización del las Variables de Salida	48
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	50
IV.1 Realizar un Análisis de Grados de Libertad de la SRU	50
IV.2 Elaborar una Simulación en Estado Estacionario	60
IV.3 Elaborar una Simulación en Estado Dinámico	67
IV.4 Generar patrones para la Red Neuronal y los Modelos Dinámicos	69
IV.5 Desarrollar un Modelo Empírico Lineal y/o No Lineal	71
IV.6 Validar el Desempeño del Analizador Virtual	82
IV.7 Desarrollar una Interfaz de Visualización del las Variables de Salida	84
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	85
CONCLUSIONES	85
RECOMENDACIONES	87
BIBLIOGRAFÍA	88
APÉNDICE A.	91
A.1 .Descripción del proceso Claus	91
A.2 .Química del proceso Claus	92
A.2.1 . Reactor Térmico	92

A.2.2 .Zona de Llama	93
A.2.3 .Zona Anóxica y WHB	93
A.2.4 .Reactores Catalíticos	94
A.2.5 .Difusión intrapartícula	96
A.3 .Cinéticas de las reacciones consideradas en el proceso Claus	97
A.4 .Diseño factorial	102
A.5 .Constante de equilibrio de las reacciones químicas	103
APÉNDICE B.	107
B.1 .Factor de efectividad de las reacciones catalíticas	107
APÉNDICE C.	111
C.1 .Código de entrenamiento de la red neuronal	111
C.2 .Red neuronal en códigos de MatLab	111
C.3 .Código del analizador virtual, modelo NARX	114
APÉNDICE D.	117
D.1 .Parámetros del modelo polinómico no lineal	117

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura</i>	<i>Pag.</i>
1 . DFP simplificado de la SRU	5
2 . Data de entrada para el desarrollo del analizador virtual	6
3 . Data de salida para el desarrollo del analizador virtual	7
4 . Resultados del modelo entrenado por MLP	7
5 . Resultados del modelo entrenado por LSQ	8
6 . Planta de producción de H_2SO_4 del CPM	9
7 . Arquitectura de las redes neuronales	10
8 . Analizadores virtuales de las plantas de H_2SO_4 en el CPM	10
9 . Comparación entre data medida y estimada de los modelos	12
10 . Diagrama de la columna de destilación	13
11 . Red neuronal basada en simulación	13
12 . Determinación de neuronas de la red y resultado	14
13 . Diagrama básico de una Unidad de Recuperación de Azufre	17
14 . Proceso de identificación	20
15 . Sistema dinámico	21
16 . Respresentación de la estructura no lineal ARX	25
17 . Neurona biológica	28
18 . Conexiones de una neurona	29
19 . Modelo de una neurona estándar	30
20 . Funciones de activación	30
21 . Perceptrón	32
22 . Perceptrón multicapa	33
23 . Procedimiento de diseño de una analizador virtual	34
24 . Esquema de la metodología empleada	39
25 . Interfaz del toolbox de identificación de sistemas de MatLab	47

26 .	Perfiles de composición y temperatura en la WHB	61
27 .	Perfiles de composición y temperatura en la WHB	62
28 .	Perfiles de conversión y temperatura en el reactor catalítico	63
29 .	Perfiles en este trabajo	63
30 .	Respuesta dinámica en la corriente de gas de cola	68
31 .	Software para la experimentación factorial	69
32 .	Respuestas de la experimentación factorial	71
33 .	Arquitectura de la RNA para el H_2S y SO_2	72
34 .	Evolución del error cuadrático medio (mse)	72
35 .	Ajuste lineal del modelo neuronal (H_2S)	73
36 .	Ajuste lineal del modelo neuronal (SO_2)	73
37 .	Respuesta de la red neuronal	76
38 .	Respuesta del modelo polinomial lineal ARX	77
39 .	Respuesta del modelo polinomial no lineal ARX	80
40 .	Propuesta de modelo híbrido de analizador virtual	82
41 .	Visualización de las tendencias del analizador virtual	83
42 .	Interfaz Humano-Máquina del analizador virtual	84
43 .	Diagrama básico de una Unidad de Recuperación de Azufre	91
44 .	Arreglo típico del reactor térmico y WHB de una SRU	93
45 .	Esquema de los reactores catalíticos de una SRU	95
46 .	Pasos de una reacción catalítica heterogénea	97
47 .	PFD de la planta Claus simulada	99

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla</i>	<i>Pag.</i>
1 . Análisis de grados de libertad para una válvula	50
2 . Análisis de grados de libertad para un mezclador	51
3 . Análisis de grados de libertad para un divisor	52
4 . Análisis de grados de libertad para un compresor	53
5 . Análisis de grados de libertad para un calentador	54
6 . Análisis de grados de libertad para un condensador	55
7 . Análisis de grados de libertad para un separador	56
8 . Análisis de grados de libertad para un RFP	57
9 . Grados de libertad del proceso Claus en estudio	58
10 . Lazos de control del proceso	59
11 . Otros lazos de control del proceso	60
12 . Condiciones de alimentación de los gases ácidos de caso base	64
13 . Recuperación de azufre, etapa térmica y 1 ^{era} etapa catalítica	65
14 . Recuperación de azufre, 2 ^{da} etapa catalítica y global	65
15 . Temperaturas de las cámaras del reactor térmico	65
16 . Temperaturas de entrada y salida del 1 ^{er} reactor catalítico	65
17 . Temperaturas de entrada y salida del 2 ^{do} reactor catalítico	66
18 . Comportamiento de la simulación estacionaria	66
19 . Comportamiento de la simulación estacionaria	68
20 . Patrón de variables para entrenamiento	70
21 . (Continuación) Patrón de variables para entrenamiento	70
23 . Cinéticas de las reacciones en la 1 ^{ra} cámara térmica	100
24 . Reacciones 2 ^{da} cámara térmica, WHB y reactores catalíticos	101

INTRODUCCIÓN

Las preocupaciones ambientales en los últimos años han venido aumentando en la sociedad y por ello se requiere un seguimiento y control de la calidad del medio ambiente en las zonas urbanas e industriales. En consecuencia, el monitoreo de los gases efluentes de las plantas industriales debe tener grandes sistemas de adquisición y distribución de datos. En particular, las refinerías deben cumplir con leyes gubernamentales y con estrictas normas sobre la especificación de los productos y las emisiones de contaminantes a la atmósfera, llevándolos a la implementación de políticas de control y medición cada vez más eficientes para monitorear estas variables de proceso.

Una de las unidades dentro de una refinería que tiene propósitos altamente ambientales es la Unidad de Recuperación de Azufre (SRU, por sus siglas en inglés), en esta unidad se remueve el azufre de las corrientes de gases ácidos que provienen de otras secciones de la refinería, mitigando las emisiones de estos contaminantes a la atmósfera y recuperando el azufre elemental como un producto de valor (Fortuna et al., 2007).

El proceso industrial que se utiliza de manera más amplia a nivel mundial es el proceso Claus el cual a través de varias secciones de reacción permite recuperar el azufre contenido en el sulfuro de hidrógeno que se encuentra en las corrientes de gases ácidos que procesa la planta.

Generalmente, muchas unidades de recuperación de azufre presentan problemas en el monitoreo y control de las concentraciones de los gases que salen de la planta. Los sistemas de control y los procedimientos de optimización requieren de medidas confiables de la concentración de los gases de salida a una frecuencia adecuada; sin embargo, los analizadores físicos de estas corrientes presentan un reto para las industrias ya que su implementación y mantenimiento resulta costosa. Actualmente existen alternativas comerciales para el monitoreo y control de este tipo de plantas y están basados en software que permiten monitorear predictivamente las emisiones, estas alternativas se denominan PEMS¹, los sistemas basados en software son modelos matemáticos, diseñados sobre la base de datos experimentales o vía procedimientos de identificación de sistemas, a estos modelos matemáticos se le conocen como analizadores virtuales.

Los analizadores virtuales usualmente son desarrollados a través de técnicas de

¹PEMS acrónimo de Predictive Emissions Monitoring Systems, cuya traducción es "Sistemas de Monitoreo Predictivo de Emisiones"

modelado no lineal para hacerle frente a las no linealidades peculiares de los procesos, ellos pueden ser usados como una alternativa a los analizadores físicos o emplearse como respaldo de estos dispositivos para garantizar la especificación de los productos cuando los equipos físicos se encuentren en mantenimiento. Los analizadores virtuales pueden ser diseñados a través de técnicas de entrenamiento de redes neuronales multi-capas, así como la identificación de modelos polinómicos lineales y no lineales basados en la estructura ARX² o cualquier otra estructura que decida el diseñador.

El contenido de este trabajo está estructurado de la siguiente manera: el capítulo I presenta los fundamentos de la investigación (planteamiento del problema, los antecedentes y objetivos). En el capítulo II se presentan las bases teóricas del trabajo, en el capítulo III se desarrolla la metodología empleada para el diseño de un analizador virtual basado en datos de simulación mientras que en el capítulo IV se discuten los resultados obtenidos, finalizando con el capítulo V donde se presentan las conclusiones y recomendaciones.

²ARX: Acrónimo de Auto-Regressive with eXogeneous inputs. “Auto Regresivo con entradas eXogéneas”

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se presenta el planteamiento del problema, el objetivo general y los objetivos específicos del presente Trabajo Especial de Grado

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los niveles de compuestos de azufre en la atmósfera ha ido incrementando en el último siglo, debido a las actividades del hombre principalmente. Desafortunadamente los compuestos como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de azufre (SO_2) tienen un gran número de efectos negativos sobre la calidad del aire, ellos contribuyen al smog fotoquímico, reducción de la visibilidad, lluvia ácida y también tienen un impacto negativo sobre la salud del ser humano.

En el mismo orden de ideas, las plantas industriales requieren mejorar la eficiencia de su producción respetando las leyes gubernamentales que hacen cumplir rigurosos límites sobre las especificaciones de sus productos y sobre las emisiones de contaminantes a la atmósfera, de esta manera se debe imponer políticas de control eficientes para garantizar estas medidas. En este contexto la importancia del monitoreo de un gran conjunto de variables de proceso usando dispositivos adecuados de medición está clara. Sin embargo, un obstáculo clave para la implementación de políticas de monitoreo y control en las plantas a gran escala es el alto costo de los dispositivos de medición en línea (Fortuna et al., 2007).

Básicamente la industria de refinación del crudo conlleva al uso de unidades que permitan minimizar las emisiones de contaminantes a la atmósfera, tal es el caso de las SRU, debido a que los gases efluentes de los procesos de refinación contienen suficiente H_2S , el cual si no es tratado previamente y se envían a la atmósfera directamente, exceden las normativas ambientales de emisión.

Generalmente, muchas SRU presentan problemas en el monitoreo y control de la concentración de los gases efluentes de estas plantas. Los sistemas de control requieren de mediciones que sean confiables a una frecuencia apropiada; como resultado de esto, un gran número de variables deben ser medidas y los costosos analizadores físicos

tienen que ser instalados para alcanzar un control eficiente del proceso. En vista de la situación planteada, es necesario implementar alternativas económicas como los analizadores virtuales en estas unidades que permitan monitorear y controlar las emisiones de contaminantes a la atmósfera reduciendo el impacto negativo al medio ambiente.

I.2. ANTECEDENTES

En la presente sección se describen investigaciones previas al presente Trabajo Especial de Grado.

Fortuna et al. en el año 2003, diseñaron e implementaron analizadores virtuales para una SRU en una refinería. En esta aplicación se emplearon los analizadores virtuales cuando los analizadores físicos se encontraban fuera de operación por razones de mantenimiento. Se compararon cuatro estrategias para la estimación de los modelos utilizados en los analizadores virtuales, entre ellas están: Redes Neuronales Perceptrón Multicapa (MLP, por sus siglas en inglés), Redes Neuronales de Funciones Básicas Radiales, Redes Neuro-Fuzzy y Modelos No Lineales Polinomiales con ajuste de Mínimos Cuadrados (LSQ). Se alcanzó el mejor desempeño con las redes neuronales MLP y modelos no lineales con ajustes de mínimos cuadrados, todos ellos implementados en modelos No Lineales de Media Móvil (NMA). El mejor analizador virtual fue instalado sobre el sistema de control distribuido de la refinería y su desempeño en línea fue altamente satisfactorio.

En la figura N°1 se puede observar un diagrama simplificado de la SRU con la que se llevó a cabo este trabajo

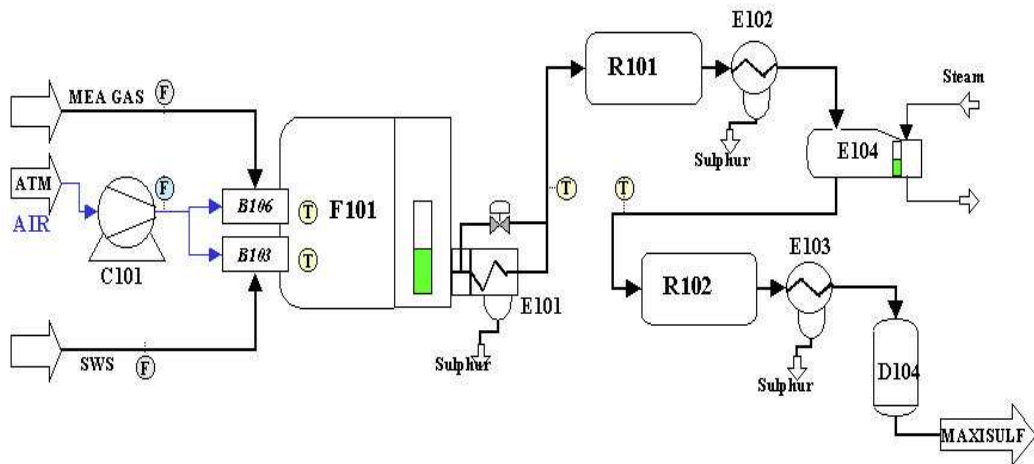


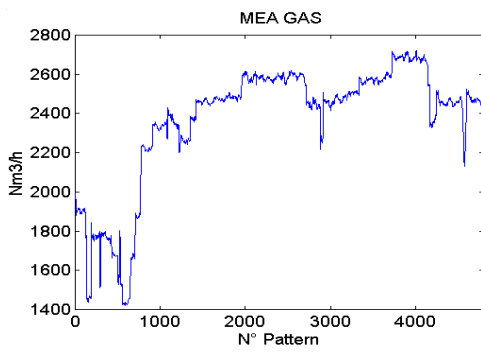
Figura N° 1. DFP simplificado de la SRU (Fortuna et al., 2003)

A fin de predecir la concentración de H_2S y SO_2 en el gas de cola de la SRU, seleccionaron los datos de los históricos de la planta tomando en cuenta cinco variables relevantes que se nombran a continuación:

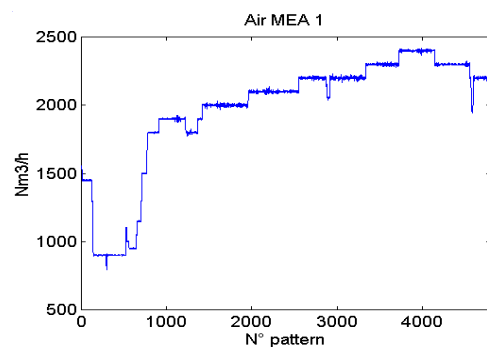
- Flujo de la Corriente MEA GAS
- Flujo de Aire para la Corriente MEA
- Flujo de Aire para la Corriente MEA del bypass
- Flujo de la corriente SWS
- Flujo de Aire para la Corriente de SWS

El modelo que propusieron fue un modelo no lineal con media móvil (NMA) (el cual no requiere de retroalimentación de medidas retardadas de la variable de salida), también llevaron a cabo experimentos con modelos NARX¹, aquí si se toman en cuenta la retroalimentación de la salida; sin embargo, se alcanzó un desempeño pobre. En los gráficos mostrados en la figura N°2 se observa la data obtenida para las variables de entrada.

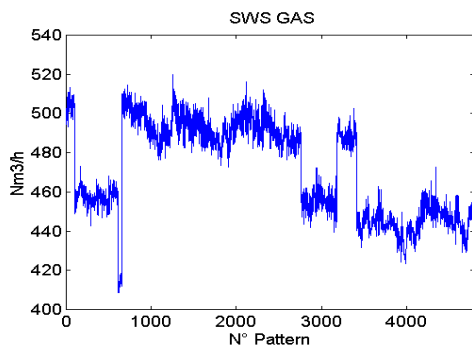
¹NARX: Acrónimo de Nonlinear Auto-Regressive with eXogeneous inputs. “Auto Regresivo No lineal con entradas eXogéneas”



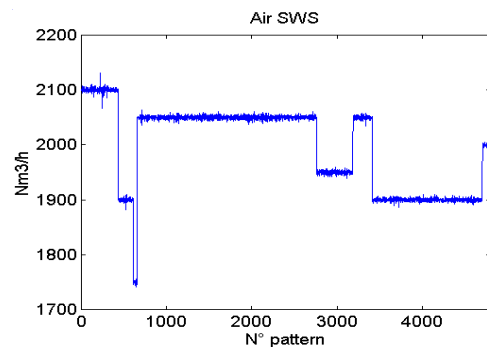
(a) Flujo de Gas MEA



(b) Flujo de Aire para el Gas MEA



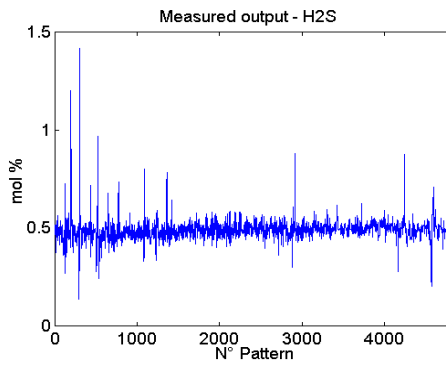
(c) Flujo de Gas SWS



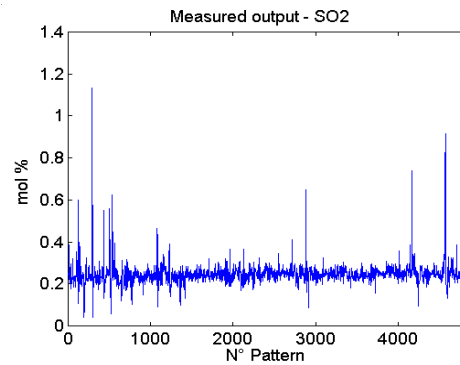
(d) Flujo de Aire para el Gas SWS

Figura N° 2. Data de entrada para el desarrollo del analizador virtual (Fortuna et al., 2003)

Mientras que en los gráficos siguientes se observan las respuestas de las variables de salida.



(a) Concentración de H_2S medido



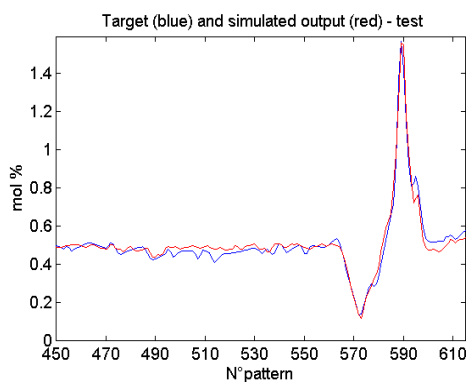
(b) Concentración de SO_2 medido

Figura N° 3. Data de salida para el desarrollo del analizador virtual (Fortuna et al., 2003)

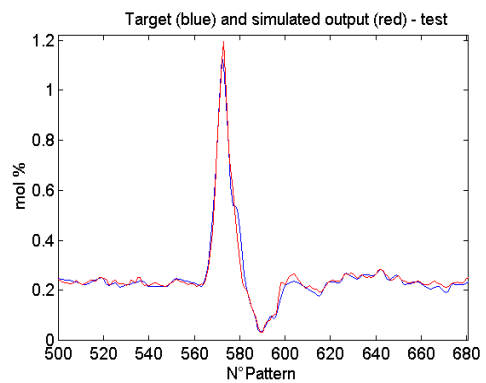
Los modelos NMA contienen la siguiente forma:

$$y(k) = f(x_1(k-1), \dots, x_1(k-n_1), x_2(k-1), \dots, x_2(k-n_2), \dots, x_m(k-1), \dots, x_m(k-n_m)) \quad (1)$$

Debido a que los mejores ajustes arrojados por los modelos fueron los de MLP y los modelos no lineales ajustados por mínimos cuadrados, en las siguientes figuras se muestran el resultado obtenido para cada uno de estos modelos.



(a) Concentración de H_2S



(b) Concentración de SO_2

Figura N° 4. Resultados del modelo entrenado por MLP (Fortuna et al., 2003)

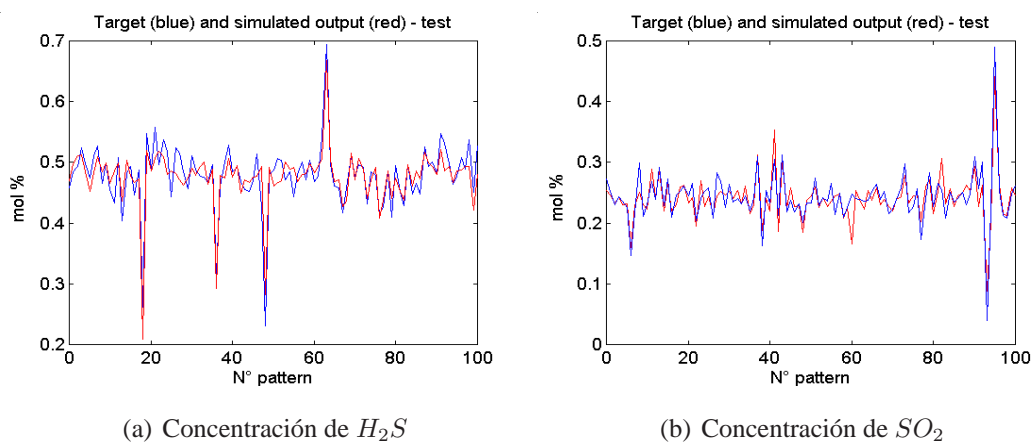


Figura N° 5. Resultados del modelo entrenado por LSQ (Fortuna et al., 2003)

En las figuras N°4 y N°5 se puede observar la comparación de las variables de salida de la planta con respecto a los modelos obtenidos entrenados por Redes Neuronales MLP y mínimos cuadrados respectivamente, observándose una buena representación del modelo con respecto a los datos de planta; por esta razón una de las bases del presente trabajo es el desarrollo de modelos polinomiales no lineales análogos al descrito por la ecuación N°1

Por otra parte Marcano y Martínez en el año 2012 desarrollaron un analizador virtual basado en redes neuronales para estimar las emisiones de SO_2 que se liberan a la atmósfera en los gases de cola de las torres de absorción de las instalaciones 215 (I-215) y 218 (I-218) de una planta de ácido sulfúrico del Complejo Petroquímico Morón (CPM), en la figura N° 6 se observa la distribución de una de las instalaciones estudiadas.

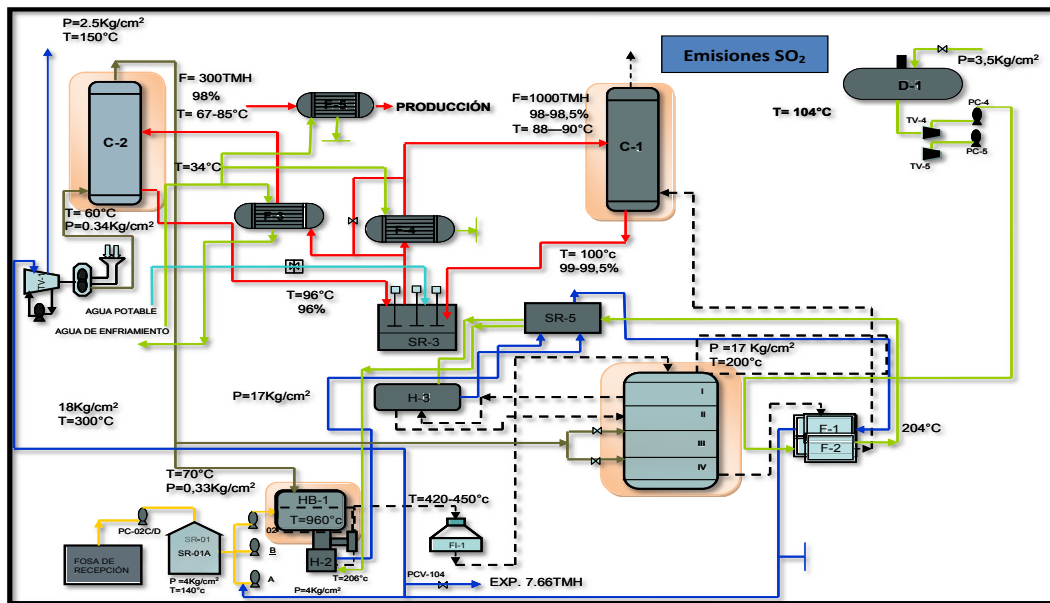
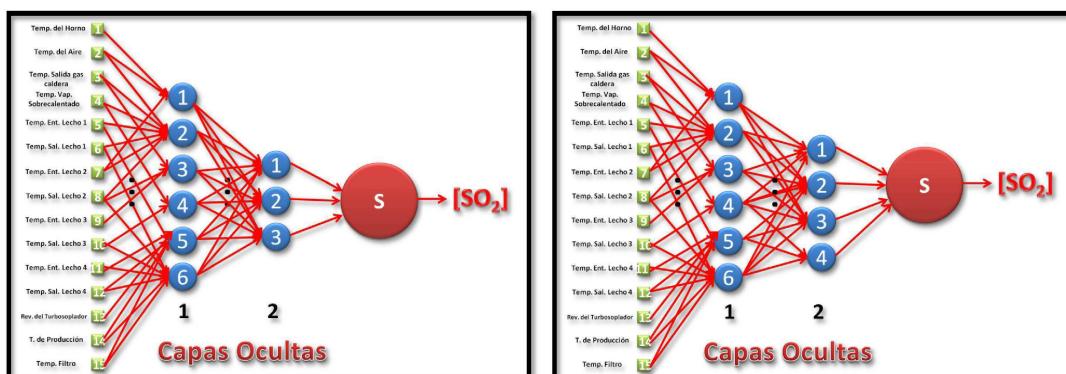


Figura N° 6. Planta de producción de H_2SO_4 del CPM (Marcano y Martínez, 2012)

En este trabajo, se seleccionó previamente las variables operacionales de entrada que tienen mayor influencia en la variable de salida a partir de un estudio estadístico multivariable fundamentado en regresión lineal múltiple, obteniendo de este análisis que para ambas instalaciones se necesitan de 15 variables de entrada para predecir la concentración de SO_2 . Luego establecieron la arquitectura de una red neuronal mediante ciclos de entrenamiento empleando el algoritmo de aprendizaje de Levenberg-Marquardt y función de activación sigmoial tangente hiperbólica conformando una red multicapa con dos capas ocultas, esta arquitectura se puede observar en la figura N°7.

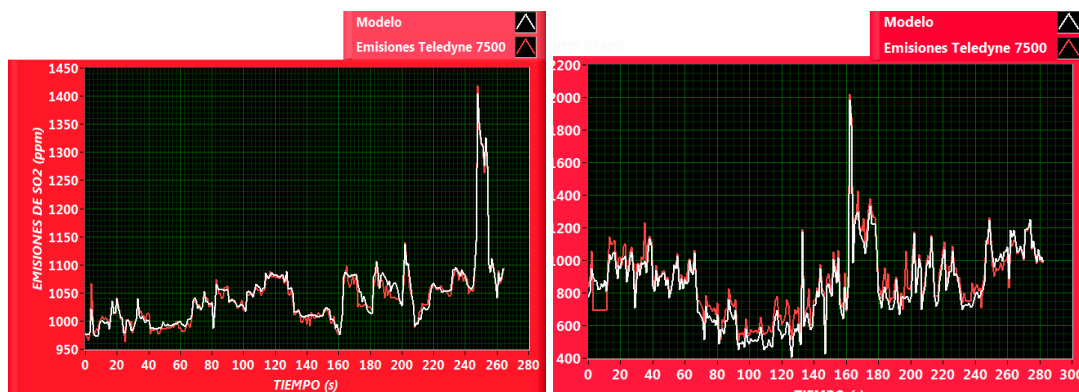


(a) Arquitectura de la Red Neuronal I-215

(b) Arquitectura de la Red Neuronal I-218

Figura N° 7. Arquitectura de las redes neuronales (Marcano y Martínez, 2012)

Posteriormente validaron las concentraciones de SO_2 estimadas por el modelo de red neuronal con respecto al analizador físico, obteniendo una desviación estándar de 5,65 % para la I-215 y una desviación del 26,79 % para la I-218, la tendencia de la variable de salida se puede observar en la figura N°8.



(a) Analizador Virtual I-215

(b) Analizador Virtual I-218

Figura N° 8. Analizadores virtuales de las plantas de H_2SO_4 en el CPM (Marcano y Martínez, 2012)

Finalmente, desarrollaron un instrumento virtual para implementar la red neuronal con una interfaz de usuario elaborada en LabView, a fin de facilitar su funcionamiento en línea, comunicando las variables del proceso con el software diseñado a través de un protocolo de comunicación vía OPC.

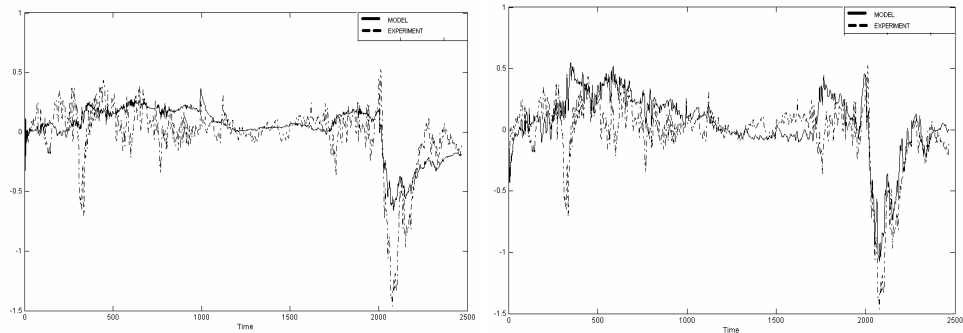
La analogía de este esquema con el proceso estudiado en el presente trabajo especial de grado, radica en la utilización de la red neuronal feed forward como modelo del analizador virtual para predecir las emisiones de contaminantes a la atmósfera de una planta donde la presencia de reactores representan el corazón del proceso.

En el mismo orden de ideas, en el año 2015, Bolf et al. desarrollaron y evaluaron 3 modelos de analizadores virtuales para el control óptimo de una SRU con el objetivo de minimizar las emisiones de H_2S y SO_2 . En primera instancia desarrollaron modelos lineales y no lineales a través de un análisis de regresión múltiple lineal los cuales fueron identificados usando el *Toolbox de Identificación de Sistemas de MatLab*. El análisis de sensibilidad para este caso mostró que el modelo de salida [$H_2S - 2SO_2$], el cual representa el residual de la relación óptima de las concentraciones de H_2S y SO_2 en el gas de cola, está principalmente influenciada por el flujo de gas ácido y por el flujo de aire al horno Claus y determinaron que la diferencia de temperatura en los reactores catalíticos tienen una influencia relativamente pequeña sobre la variable de salida; sin embargo, debido a la experiencia en planta decidieron tomar estos últimos parámetros como entrada a los modelos. Para el desarrollo del modelo tomaron 2500 datos históricos de la base de datos de la refinería y mostraron 2500 datos adicionales para la validación con un tiempo de muestreo de 1 min. El modelo de validación estuvo basado en un parámetro de ajuste que denominaron *FIT*, su fórmula es la siguiente:

$$FIT = \left(1 - \frac{|y - \hat{y}|}{y - \bar{y}} \right) \cdot 100\% \quad (2)$$

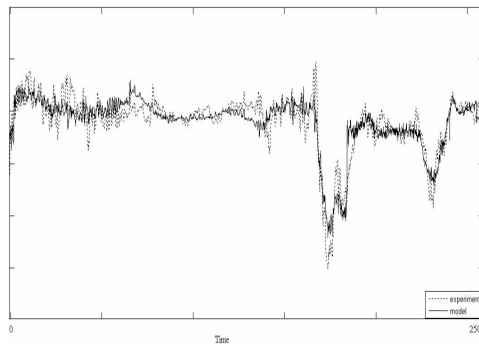
Donde y representa la variable de salida medida, \hat{y} es la variable de salida predicha por el modelo y \bar{y} es el valor medio de la variable medida.

Para el caso lineal, usaron un modelo polinomial denominado ARX obteniendo un *FIT* de 18,87%; mientras que para el caso no lineal optaron por un análogo al caso lineal, el modelo NARX, con este modelo se obtuvo un *FIT* de 20,44% mostrando una ligera mejora en el ajuste de los modelos. El último modelo desarrollado en ese trabajo fue un *Sistema Inferencial Adaptivo de Lógica Difusa con Redes Neuronales*, en el cual utilizaron el *Toolbox de Lógica Difusa y Redes Neuronales de MatLab* para la identificación del sistema, el resultado obtenido por la red “*Neuro – Difusa*” fue de un *FIT* de 34,02% el cual es notablemente mejor, siendo éste un modelo híbrido con mejores predicciones de la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ en la salida de la SRU, la tendencia de las variables de salida de los modelos evaluados se muestra en la figura N°9.



(a) Modelo ARX

(b) Modelo NARX



(c) Modelo Neuro-Difuso

Figura N° 9. Comparación entre data medida y estimada de los modelos (Bolf et al., 2015)

El presente trabajo tiene una analogía con este estudio, en el orden que se desarrollan modelos lineales y no lineales con las estructuras ARX y NARX usando el identificador de sistemas de matlab, al igual que se propone un modelo combinado de red neuronal pero en esta ocasión con el modelo polinómico lineal.

Por último, Duraid y Ali en el año 2015 desarrollaron una red neuronal artificial en el software MatLab para modelar una columna de destilación de crudo, los datos que necesitaron para el desarrollo de la red fueron obtenidos a través de una simulación elaborada en Aspen-Hysys. En la figura N° 10 se observa el diagrama de la columna empleada en la simulación.

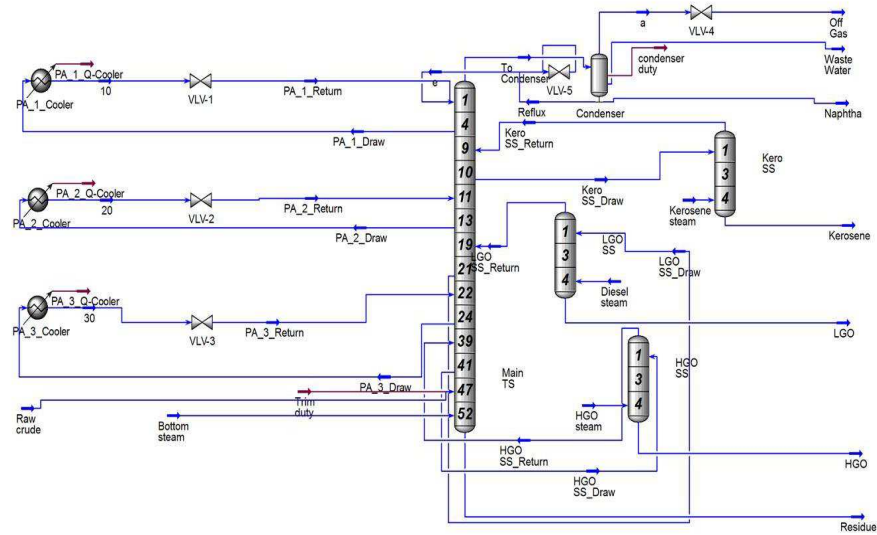


Figura N° 10. Diagrama de la columna de destilación (Duraid y Ali, 2015)

Necesitaron de 13 variables de entradas, 6 variables de salida y 1487 conjunto de datos para el desarrollo de la red neuronal. Para el entrenamiento de la red emplearon algoritmos back propagation y modelos de estructuras NARX. La estructura de la red se basó en una sola capa oculta con 34 neuronas obteniendo un error MSE de 0,25 %. En la figura N° 11 se observa la estructura de la red neuronal obtenida por Duraid y Ali.

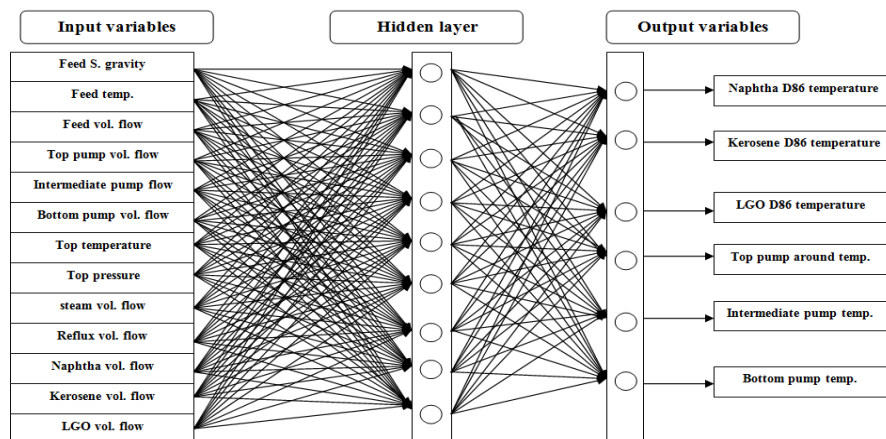
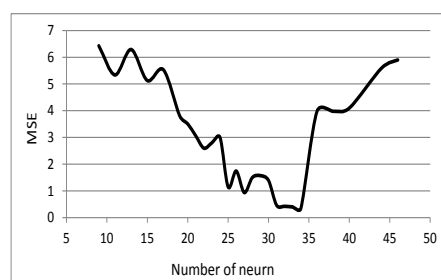
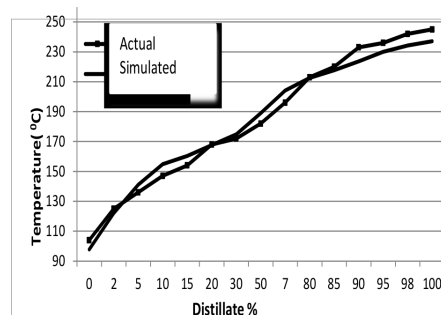


Figura N° 11. Red neuronal basada en simulación (Duraid y Ali, 2015)

Para la obtención de la estructura de la red definieron las capas a utilizar en uno, y realizaron un análisis de sensibilidad variando la cantidad de neuronas en la capa oculta, de allí obtienen el error MSE de la estructura de la red y realizan un gráfico de N° de Neuronas Vs MSE y determinan la cantidad de neuronas que debe tener la estructura que arroje el mínimo error posible, tal y como se muestra en la subfigura (a) de la figura N° 12.



(a) Determinación MSE



(b) Perfil de respuesta

Figura N° 12. Determinación de la cantidad de neuronas de la red y perfil de temperatura del estudio (Duraíd y Ali, 2015)

Se puede observar que el perfil de temperatura en base al porcentaje de destilado representa una buena tendencia entre lo arrojado por la red neuronal y el perfil dado por la simulación.

La metodología realizada en este trabajo, la cual es basada en la determinación de una red neuronal en base a los datos arrojados por una simulación es la adoptada por el presente Trabajo especial de Grado.

I.3. OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantea como objetivo general diseñar un analizador virtual usando modelos polinómicos lineales, no lineales o redes neuronales basado en la simulación de una unidad de recuperación de azufre, para lo cual se deben alcanzar los siguientes objetivos específicos:

- (a) Realizar un análisis de grados de libertad para una SRU identificando las variables de operación y los lazos de control.

- (b) Elaborar una simulación en estado estacionario para representar las condiciones de diseño de la SRU, analizando su comportamiento a diferentes condiciones de operación
- (c) Elaborar una simulación en estado dinámico, analizando su comportamiento ante diferentes cambios en la alimentación al proceso.
- (d) Generar patrones para la identificación de modelos lineales, no lineales y redes neuronales.
- (e) Desarrollar un modelo empírico lineal, no lineal o basado en redes neuronales que prediga las concentraciones de H_2S y SO_2 en el gas de cola de la SRU.
- (f) Validar el desempeño del analizador virtual, comparando las predicciones del modelo con los datos de la simulación de la SRU.
- (g) Desarrollar un interfaz humano-máquina donde se visualicen los valores y las tendencias de las concentraciones de H_2S y SO_2 , comparando la predicción del analizador virtual con la respuesta de la simulación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En el presente capítulo se definen las bases teóricas para este Trabajo Especial de Grado.

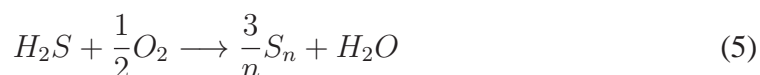
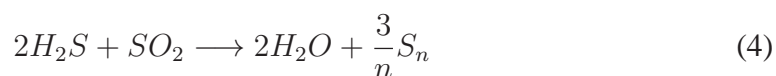
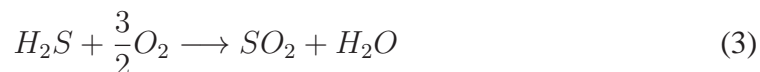
II.1. RECUPERACIÓN DE AZUFRE

El azufre es un elemento extremadamente útil, su aplicación más grande es para la fabricación de fertilizantes con otros usos principales incluyendo la industria del caucho, cosméticos y farmacéutica. El azufre está presente en muchos gases industriales y en el gas natural en forma de H_2S . El humo del sulfuro de hidrógeno es muy nocivo y caracteriza muchos gases de procesos como operaciones de refinerías y sitios de producción de petróleo, además de representar una amenaza a nuestro medio ambiente (Bahadori, 2014).

II.1.1. Proceso Claus

El proceso Claus fue inventado en 1883 por el científico Inglés Carl Friedrich Claus. El proceso básico mezcla sulfuro de hidrógeno con oxígeno y la mezcla resultante cruza un lecho catalítico precalentado, los productos son azufre, agua y energía térmica. Su objetivo principal es recuperar el azufre contenido en el sulfuro de hidrógeno que se encuentra principalmente en las corrientes de gases ácidos despojados de líquidos regenerados, como por ejemplo las soluciones de alcanolaminas o solventes físicos usados en la purificación de gases ácidos (Kohl y Nielsen, 1997).

La química global del azufre en el proceso Claus se puede mostrar con las reacciones siguientes:



Las reacciones N°3 hasta la N°5 representan la química general del proceso Claus; sin embargo, la química actual es mucho más complicada.

Una configuración clásica de una planta Claus se puede observar en la figura N° 13.

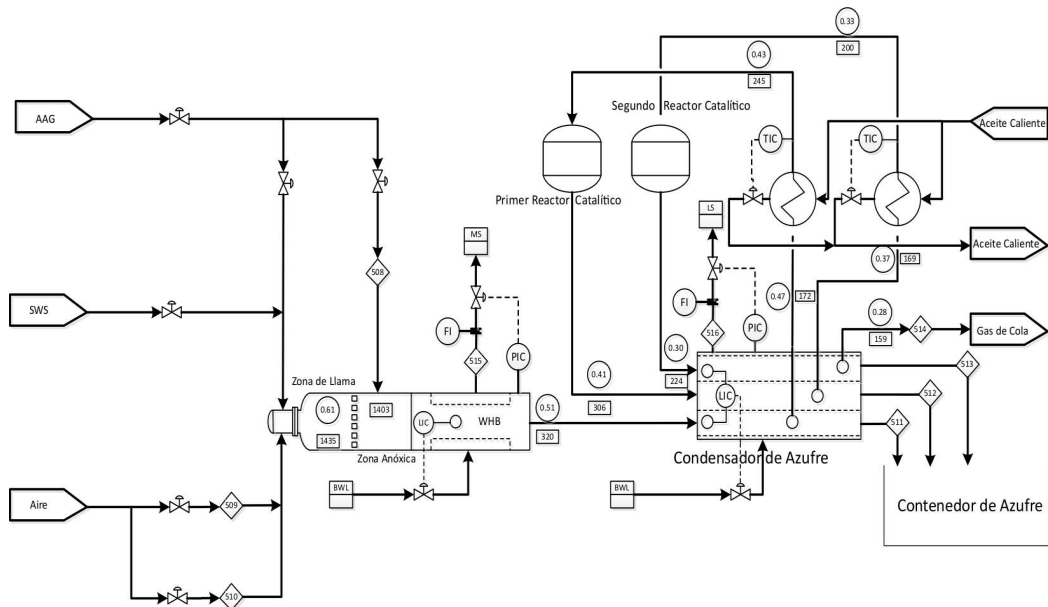


Figura N° 13. Diagrama básico de una Unidad de Recuperación de Azufre (Fortuna et al., 2007)

En el Apéndice A se describe con detalle el proceso Claus.

II.1.2. Grados de Libertad de un Proceso

Es muy importante acotar en este punto que para un buen entendimiento del proceso es necesario encontrar el número de variables que deben ser especificadas para definirlo por completo, de esta manera se tendrá una perspectiva global del proceso estudiado; este número es llamado *grados de libertad del proceso*. Una vez que este número se ha encontrado, el número de variables de optimización de diseño puede ser calculado restando todas las variables que se han fijado como especificaciones sobre la tasa de producción, calidades del producto, restricciones de seguridad y limitaciones ambientales (Luyben, 1996).

En principio, los grados de libertad de diseño son calculados restando el número

de ecuaciones del número de variables. Sin embargo, para procesos industriales típicamente complejos, hay miles de variables y ecuaciones, y por lo tanto no resulta eficiente asegurarse que todas las variables y ecuaciones han sido descritas correctamente, además que para ello se requiere de un modelo detallado del proceso. Una vez que la planta ha sido especificada, se requiere del diseño de una estructura de control el cual se conoce como los *grados de libertad de control*, siendo éste es el número máximo de lazos de control que puede tener la planta.

Las ecuaciones para relacionar las variables desconocidas de las corrientes de proceso pueden derivarse de lo siguiente (Felder y Rousseau, 2008):

- **Balances de materia.** Para un proceso no reactivo se puede escribir sólo n_i balances de materia independientes, donde n_i es el número de especies moleculares (es decir, CH_4 , O_2) que participan en el proceso. Por ejemplo, si el metano y el oxígeno son las especies en las corrientes que entran y salen de una columna de destilación, es posible escribir balances para el metano, oxígeno, masa total, carbono atómico, oxígeno, entre otros; pero sólo dos de estos balances serán independientes.
- **Balance de Energía.** Si la cantidad de energía que se intercambia en el sistema y sus alrededores se especifica, o si es una de las variables desconocidas del proceso, el balance de energía provee una relación entre los flujos y las temperaturas de los componentes de entrada y salida.
- **Especificaciones del proceso.** Muchos procesos se pueden especificar como relaciones entre las diferentes variables. Generalmente las condiciones de entrada son especificadas y éstas pueden formar parte del set de ecuaciones que describe el sistema.
- **Propiedades y leyes físicas.** Dos de las variables desconocidas pueden ser la masa y el volumen de una corriente de materia, en cuyo caso la gravedad específicamente para líquidos y sólidos o la ecuación de estado de los gases, proporcionaría una ecuación para relacionar esas variables. En otros casos, las condiciones de saturación o equilibrio de una o más de las corrientes del proceso, pueden dar las relaciones necesarias.
- **Restricciones físicas.** Por ejemplo si las fracciones molares de tres componentes de un sistema se marcan como x_A , x_B y x_C , entonces una relación entre esas

variables sería $x_A + x_B + x_C = 1$. (Si en vez de x_C la última fracción se marca como $1 - x_A - x_B$, entonces se tiene una variable menos y una ecuación menos por la cual preocuparse).

- **Relaciones estequiométricas.** Si se presentan reacciones químicas en un sistema, las relaciones estequiométricas proporcionan relaciones entre las cantidades de los reactivos que se consumen y los productos que se generan.

II.1.3. Química del Proceso Claus

Las Unidades de Recuperación de Azufre se diseñan de acuerdo con los principios de la reacción clásica de Claus. Aproximadamente un tercio del sulfuro de hidrógeno en la alimentación se oxida para formar dióxido de azufre y agua. Luego el dióxido de azufre reacciona con el sulfuro de hidrógeno restante para formar azufre elemental y vapor de agua, además de las reacciones N°3 N°4 y N°5, una pequeña parte del sulfuro de hidrógeno en la alimentación se disocia a hidrógeno libre y azufre elemental; también la presencia de amoníaco (NH_3) provoca la formación de N_2 y H_2O por oxidación, mientras que los hidrocarburos se oxidan a dióxido de carbono y agua.

(Jones et al., 2011) realizaron un estudio para desarrollar un modelo que pueda ser utilizado en estudios dinámicos, ya que los modelos de los procesos Claus tratan las reacciones claves como reacciones de equilibrio, tales modelos son validados debido a la aproximación de la temperatura al equilibrio para un conjunto de datos de operación de estado estacionario, pero esto lo limita a variabilidades en las condiciones de operación por lo que es necesario tratar las reacciones con expresiones cinéticas. Para ejemplificar de mejor manera las reacciones en el Apéndice A se describe con más detalle la química del proceso Claus.

II.2. IDENTIFICACIÓN DE SISTEMAS DINÁMICOS

En la actualidad el desarrollo tecnológico es constante, como consecuencia de esto se desarrollan sistemas cada vez más complejos los cuales se requieren controlar. Hay diferentes métodos de control de sistemas, uno de los más empleados es el control basado en modelos, razón por la cual, una tarea importante en la comunidad de control automático es la obtención de modelos de sistemas dinámicos que permitan ser utilizados para su análisis, simulación, optimización, diagnóstico de fallas y en gran parte para

el diseño de controladores.

Para obtener modelos matemáticos existen dos métodos principales, uno se basa en un modelado teórico que a partir de leyes físicas se describe el comportamiento dinámico de un fenómeno o proceso; otro es mediante la identificación de sistemas, herramienta que se utiliza para la estimación y construcción de modelos en base a los datos de entrada y salida obtenidos de la experimentación de la planta seleccionada, un esquemático del proceso de identificación de sistema se observa en la figura N° 14

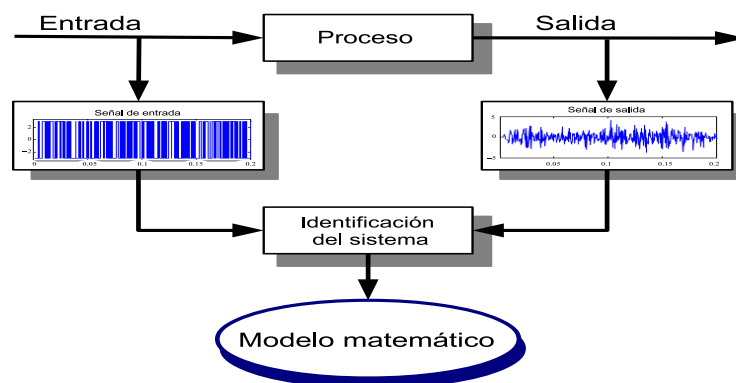


Figura N° 14. Proceso de identificación (Acoltzi, 2011)

II.2.1. Concepto de Sistema

Un sistema es toda realidad en la que interactúan variables de diferentes tipos para producir señales observables; de éstas, las que son de interés para el observador se denominan salidas del sistema, mientras que aquellas otras señales del sistema que pueden ser manipuladas libremente por el observador son las entradas del mismo. El resto de las señales que influyen en la evolución de las salidas y que no pueden ser manipuladas se denominan perturbaciones (Acoltzi, 2011), esto se muestra en la figura N° 15.

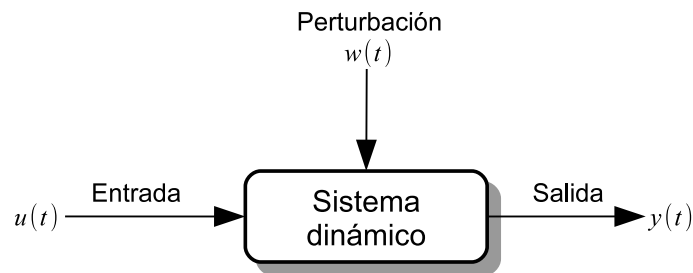


Figura N° 15. Sistema dinámico (Acoltzi, 2011)

Cuando se hace necesario conocer el comportamiento de un sistema en unas determinadas condiciones y ante unas determinadas entradas, se puede recurrir a la experimentación sobre dicho sistema y a la observación de sus salidas. Sin embargo, en muchos casos la experimentación puede resultar compleja o incluso imposible de llevar a cabo, lo que hace necesario trabajar con algún tipo de representación que se aproxime a la realidad y a la que se le conoce como modelo (Lopez, 2007).

Hay varios tipos de modelos de sistemas dinámicos, una clasificación de ellos se describe a continuación:

- Modelos No Paramétricos. Muchos sistemas quedan perfectamente caracterizados mediante un gráfico o tabla que describe sus propiedades dinámicas mediante un número no finito de parámetros. Por ejemplo, un sistema lineal queda definido mediante su respuesta al impulso o al escalón, o bien mediante sus respuesta en frecuencia.
- Modelos Paramétricos. Para aplicaciones más avanzadas, puede ser necesario utilizar modelos que describan las relaciones entre las variables del sistema mediante expresiones matemáticas como por ejemplo ecuaciones diferenciales (para sistemas continuos) o en diferencias (para sistemas discretos).

II.2.2. Modelos de Entrada-Salida

Un modelo de entrada-salida describe un sistema dinámico basándose en los datos de entrada y salida del proceso. Este tipo de modelos supone que la salida del sistema puede ser predicha a partir de las entradas y salidas pasadas del sistema. Si el sistema

se supone además determinista, invariante en el tiempo, de una entrada y una salida (SISO), entonces el modelo entrada-salida puede representarse como:

$$y(k) = f(y(k-1), y(k-2), \dots, y(k-n), u(k-1), u(k-2), \dots, u(k-m)) \quad (6)$$

donde $u(k)$, $y(k)$ son el par entrada-salida en el tiempo k , respectivamente. Los enteros positivos n y m son el número de salidas pasadas (también llamado orden del sistema) y el número de entradas pasadas que el modelo utiliza para predecir la salida actual (Garrido, 1999).

Si el modelo que representa el sistema es lineal, entonces f es una función lineal y la ecuación anterior puede ser reescrita como:

$$\begin{cases} y(k) = a_1y(k-1) + a_2y(k-2) + \dots + a_ny(k-n) \\ + b_1u(k-1) + b_2u(k-2) + \dots + b_mu(k-m) \end{cases} \quad (7)$$

De esta manera el sistema a identificar se reduce a determinar los coeficientes a_1, a_2, \dots, a_n y b_1, b_2, \dots, b_m , de forma tal que la ecuación N°7 represente el proceso modelado.

II.2.3. Modelos Paramétricos Lineales

El estado actual de la estimación de parámetros en la identificación de sistemas corresponde a la teoría clásica de la regresión, y esta teoría aplica a los modelos polinomiales los cuales están en pleno desarrollo tecnológico para aplicaciones industriales.

II.2.3.1. Estructura de un modelo polinomial

Un modelo polinomial usa una notación generalizada de funciones de transferencia para expresar la relación entre la entrada $u(t)$, la salida $y(t)$ y el ruido $e(t)$ usando la siguiente ecuación (Mathworks).

$$A(q)y(t) = \sum_{i=1}^{nu} \frac{B_i(q)}{F_i(q)} u_i(t - nk_i) + \frac{C(q)}{D(q)} e(t) \quad (8)$$

Las variables A, B, C, D y F son polinomios expresados en el operador de desplazamiento hacia atrás q^{-1} , u_i es la i ésima entrada, nu es el número total de entradas, y nk_i es la i ésima entrada retardada que caracteriza el retardo del tiempo, mientras que $e(t)$ es la varianza del ruido blanco.

En la práctica, no todos los modelos polinomiales son recomendados. A menudo, formas más simples. como por ejemplo ARX, ARMAX, Output-Error y Box-Jenkins (por nombrar algunos) son empleados. A continuación se trata el modelo ARX, el cual es la forma polinomial más simple.

II.2.3.2. Estructura ARX

Este modelo polinomial en tiempo discreto se representa con la siguiente ecuación.

$$y(t) + a_1y(t-1) + \dots + a_{n_a}y(t-n_a) = b_1u(t-n_k) + \dots + b_{n_b}u(t-n_b-n_k+1) + e(t) \quad (9)$$

Los parámetros n_a y n_b son los órdenes del modelo ARX y n_k es el retardo del modelo.

- $y(t)$ salida al tiempo (t).
- n_a número de polos.
- n_b número de ceros más 1.
- n_k es el número de muestras de entradas que deben ocurrir antes que la entrada afecte la salida, también llamado tiempo muerto del sistema.
- $y(t-1) \dots y(t-n_a)$ salidas previas sobre las cuales depende la salida actual.
- $u(t-n_k) \dots u(t-n_k-n_b+1)$ entradas previas sobre las cuales depende la salida actual.
- $e(t-1) \dots e(t-n_c)$ valor de la perturbación del ruido blanco.

Una forma de compactar el modelo para escribir la ecuación N°9 es.

$$A(q)y(t) = B(q)u(t-n_k) + e(t) \quad (10)$$

Siendo los polinomios de entrada y salida, los siguientes:

$$A(q) = 1 + a_1q^{-1} + \dots + a_{n_a}q^{-n_a} \quad (11)$$

$$B(q) = b_1 + b_2q^{-1} + \dots + b_{n_b}q^{-n_b+1} \quad (12)$$

II.2.4. Modelos Paramétricos No Lineales

Dado un sistema con entradas $u(t)$ y salidas $y(t)$. Un modelo de un sistema es una relación matemática que relaciona las salidas con las entradas, como se mencionó anteriormente, la ecuación N°6 puede representar un modelo de un sistema dinámico, entonces si la función f es una función no lineal el modelo entonces será no lineal (Ljung, 2011).

De esta manera, la estimación de modelos no lineales se puede formular de una manera simplista viéndolo como un problema extendido de regresión no lineal, esto quiere decir que el problema se reduce en buscar una relación no lineal entre la salida $y(t)$ y un vector de regresión $\varphi(t)$:

$$y(t) = g(\varphi(t)) + e(t) \quad (13)$$

El vector regresión en principio es una función de todas las entradas $u(t)$ y las salidas $y(t)$ antes del tiempo t , como lo indica la siguiente ecuación.

$$\varphi(t) = f(y(t-1), u(t-1), y(t-2), u(t-2), \dots) \quad (14)$$

La idea de los modelos paramétricos es que la función g de la ecuación N°13 sea parametrizada como $g(\varphi(t), \theta)$ y así se pueda hacer una buena aproximación a cualquier función verdadera y factible $g(x)$. Por ejemplo, una elección típica es usar una función de expansión.

$$g(x, \theta) = \sum_{k=1}^m a_k g_k(x) \quad (15)$$

Con algunas funciones básicas de g_k . Resulta que una poderosa elección de la función base es dejarla que sea generada de una misma "Función madre" $k(x)$ y luego

escalarla y trasladarla como lo muestra la siguiente función.

$$g_k(x) = k(\beta_k(x - \gamma_k)) \quad (16)$$

Donde x representa un escalar. De esta forma la función base se caracteriza por un parámetro de escala (dilatación) β_k y parámetros de localización (Traslación) γ_k . La estructura resultante de la ecuación N°16 es muy flexible, muy usada y su forma dependerá de la elección de los estimadores.

II.2.5. Estructura de los Modelos ARX No Lineales

En el siguiente diagrama de bloque se representa la estructura de un modelo no lineal ARX en un escenario de simulación.

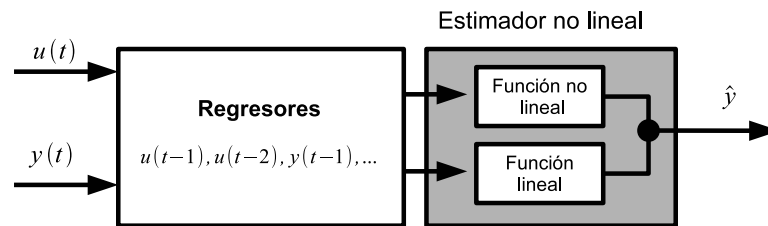


Figura N° 16. Representación de la estructura no lineal ARX (Mathworks)

El modelo No Lineal ARX calcula la salida \hat{y} en dos etapas:

1. Calcula los regresores de la entrada actual y las pasadas y de las salidas pasadas. En el caso más simple, los regresores son entradas y salidas retrasadas, tales como $u(t-1)$ y $y(t-1)$, llamados regresores estándar. Sin embargo, también se pueden especificar regresores personalizados, los cuales son funciones no lineales de entradas y salidas retrasadas. Por ejemplo, $\tan(u(t-1))$ o $u(t-1) \cdot y(t-3)$.
2. El bloque estimador no lineal evalúa los regresores en el modelo de salida usando una combinación de funciones lineales y no lineales. En la herramienta de identificación de sistema que incluye MatLab, se pueden seleccionar estimadores no lineales, dentro de los cuales algunos se explicarán más abajo.

Analíticamente el diagrama de bloque se puede representar con la siguiente estructura.

$$F(x) = L^T(x - r) + d + g(Q(x - r)) \quad (17)$$

Donde x es un vector de regresores. $L^T(x) + d$ es la salida del bloque lineal, d es un escalar de compensación, $g(Q(x - r))$ representa la salida del bloque no lineal, r es la media de los regresores x , Q es una matriz de proyección que hace los cálculos bien condicionados. La forma exacta de $F(x)$ depende de la elección del estimador no lineal.

II.2.6. Estimadores de las No linealidades de los Modelos NARX

Son estructuras que permiten tomar en cuenta las no linealidades de los procesos a través de funciones no lineales, en esta oportunidad se abarcaron aquellos estimadores que representan la función no lineal como una serie de sumas de unidades no lineales, como lo formula la ecuación N°15, la herramienta de identificación de sistema de MatLab posee dos estimadores no lineales que tienen la estructura antes mencionada y estos son:

1. Red de Onda (Wavelet Network). La función “*Wavelet Network*” está basada sobre la siguiente función de expansión.

$$\begin{aligned} F(x) = & (x - r)PL + a_{s_1}f(b_{s_1}((x - r)Q - c_{s_1})) + \dots \\ & + a_{s_n}f(b_{s_n}((x - r)Q - c_{s_n})) \\ & + a_{w_1}g(b_{w_1}((x - r)Q - c_{w_1})) + \dots \\ & + a_{w_n}g(b_{w_n}((x - r)Q - c_{w_n})) + d \end{aligned} \quad (18)$$

Donde:

- f es la función de escalamiento.
- g es la función de onda.
- P y Q son matrices de proyección lineal y no lineal respectivamente.
- x son los regresores.
- r es el valor medio de los regresores.

- d, a_s, b_s, a_w y b_w son escalares y representan los valores de ajustes de la función de expansión. Los parámetros con subíndice s son parámetros de escalamiento y w de la función de onda.
- L es un vector de coeficientes lineales.
- C_s es un vector que representa la traslación de la onda.

La función de escalamiento y la función de onda tienen la siguiente forma:

$$f(z) = e^{-0,5|z|^2} \quad (19)$$

$$f(z) = (N_r - |z|^2) e^{-0,5|z|^2} \quad (20)$$

2. Red Sigmoidal (“*Sigmoidal Network*”). El bloque estimador está representado por la función $F(x)$ y está basada en la siguiente función de escalamiento.

$$F(x) = (x - r)PL + a_1 f((x - r)Qb_1 + c_1) + \dots + a_n f((x - r)Qb_n + c_n) + d \quad (21)$$

El significado de cada uno de los parámetros que conforman la ecuación N°21 es análogo al *Wavelet Network*; no obstante, la función sigmoidal f está dada por la siguiente forma:

$$f(z) = \frac{1}{e^{-z} + 1} \quad (22)$$

II.3. REDES NEURONALES ARTIFICIALES

Antes de iniciar con las Redes Neuronales Artificiales (RNA), se hace analogía con los sistemas neuronales biológicos, de esta manera se puede establecer más fácilmente la similitud que existe entre las neuronas biológicas y las artificiales.

Las redes neuronales biológicas empezaron a ser estudiadas a mediados del siglo XVIII. y en 1988 se demuestra que el sistema nervioso está formado por una red de células individuales, que son las neuronas interconectadas entre sí. También en ese mismo año se establece que la información fluye en la neurona desde las dendritas hacia el axón, atravesando el soma. Este descubrimiento fue parte esencial para el desarrollo de las neurociencias en el siglo XX; en esa época causó una conmoción en la forma de entender al sistema nervioso. Hoy día muchos científicos de esta disciplina han

avanzado en el estudio de las redes neuronales (Acoltzi, 2011).

Se estima que el sistema nervioso contiene alrededor de 100 mil millones de neuronas vistas desde el microscopio, este tipo de células se presenta en múltiples formas, una es como la que se muestra en la figura N° 17. Aunque muchas de ellas presentan un aspecto similar con un cuerpo celular, núcleo o soma, del que se ramifican las dendritas y del cual parten de una fibra tubular denominada axon, también se ramifican en su extremo final para conectarse con otras neuronas.

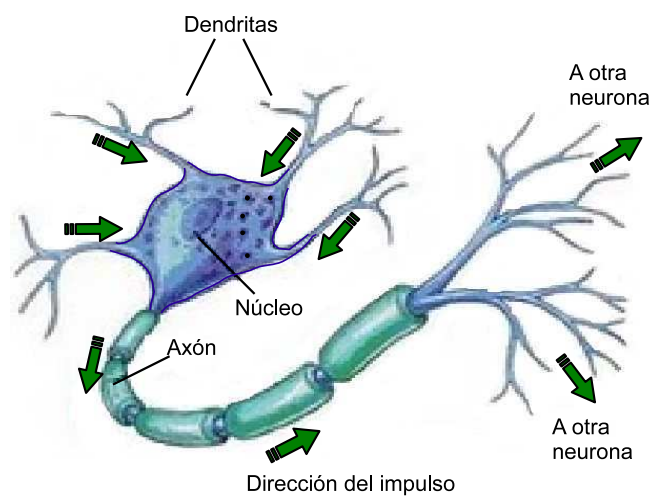


Figura N° 17. Neurona biológica (Acoltzi, 2011)

Es importante mencionar que la figura N° 17, se ha simplificado en buena medida, ya que en la realidad es mucho más compleja; por ejemplo, aunque se tiene un desarrollo de la electrónica y las ciencias de la computación extraordinario, ni el computador más potente puede llevar a cabo tareas tales como reconocer una mosca y atraparla en el vuelo, que un sistema tan simple como el cerebro de una rana es capaz de llevar a cabo.

II.3.1. Definiciones de una Red Neuronal Artificial (RNA)

Existen numerosas formas de definir a las redes neuronales desde las definiciones cortas y genéricas, hasta las que intentan explicar detalladamente su funcionamiento, aquí se dan algunas de ellas:

- Un modelo matemático compuesto por un gran número de elementos que proce-

san información y a la vez están organizados en niveles.

- Un sistema de computación compuesto por un gran número de elementos simples, elementos de procesos muy interconectados, los cuales procesan información por medio de su estado dinámico como respuesta a entradas externas.
- Es un grafo dirigido que está formado por un sesgo, un nodo el cual se conecta por medio de pesos sinápticos que se adaptan durante su uso para mejorar el comportamiento.

En la figura N°18 se muestra la forma más simple de la conexión de una nodo (Acoltzi, 2011).

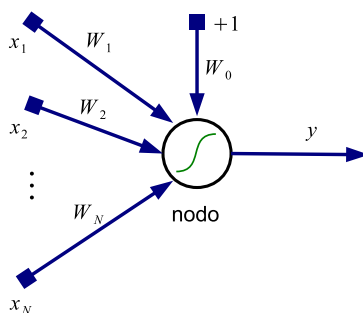


Figura N° 18. Conexiones de una neurona (Acoltzi, 2011)

Las redes neuronales artificiales son mecanismos de procesamiento inspirados en el funcionamiento de las redes neuronales biológicas (Romero, 2008).

Las redes neuronales son un herramienta poderosa, las cuales por sus características son utilizadas en diferentes campos de aplicación como son: telecomunicaciones, aplicaciones médicas, sistemas de control inferencial de industrias químicas, control y monitoreo de agentes contaminantes a la atmósfera, reconocimiento del habla, finanzas, biología, por solo nombrar algunas.

II.3.2. Modelo Estándar de una Neurona Artificial

En la figura N°19 se muestra el modelo estándar de una neurona artificial, y como se puede observar, consiste de un conjunto de entradas, pesos sinápticos, un sesgo, una función de activación y una salida.

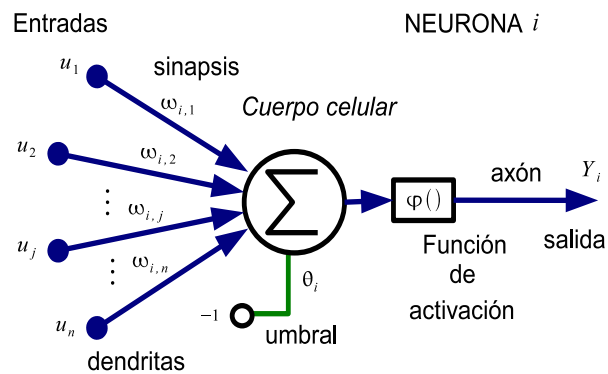


Figura N° 19. Modelo de una neurona estándar (Acoltzi, 2011)

La neurona trata al conjunto de valores de entrada como si fueran uno solo, los valores de entrada se multiplican por los pesos sinápticos anteriormente ingresados a la neurona; por consiguiente, los pesos generalmente ajustan su valor debido a la influencia que tienen los valores de entrada. Mientras que una función de activación es aquella que modifica la salida de una neurona y se obtiene de la entrada menos un valor umbral (θ_i) en un valor de activación, cuyo rango normalmente va de (0 a 1) o de (-1 a 1). Esto es así, porque una neurona puede estar totalmente inactiva (0 ó -1) o activa (1). Existen diferentes tipos de funciones de activación, entre las más comunes se muestran en la figura N° 20

	Función	Rango	Gráfica
Identidad	$y = x$	$[-\infty, +\infty]$	
Escalón	$y = \text{signo}(x)$ $y = H(x)$	$[-1, +1]$ $[0, +1]$	
Lineal a tramos	$y = \begin{cases} -1, & \text{si } x < -l \\ x, & \text{si } -l \leq x \leq +l \\ +1, & \text{si } x > +l \end{cases}$	$[-1, +1]$	
Sigmoidea	$y = \frac{1}{1 + e^{-x}}$ $y = \tanh(x)$	$[0, +1]$ $[-1, +1]$	
Gaussiana	$y = A \cdot e^{-Ax^2}$	$[0, +1]$	
Sinusoidal	$y = A \cdot \text{sen}(\omega x + \varphi)$	$[-1, +1]$	

Figura N° 20. Funciones de activación (Acoltzi, 2011)

Ahora bien, matemáticamente la salida de la neurona estándar de la figura N° 19 se define por la ecuación N°23

$$Y_i = \varphi \left(\sum \omega_{i,j} u - \theta_i \right) \quad (23)$$

donde:

- $\omega_{i,j}$ es el peso sináptico que pondera la entrada i de la neurona
- θ_i es el sesgo
- $\varphi(\cdot)$ es la función de activación
- u_i es la entrada i de la neurona
- Y_i representa simultáneamente la salida de la neurona

II.3.3. Arquitecturas de Redes Neuronales

Una arquitectura o topología de una red neuronal consiste en la organización de la misma, formando capas, agrupaciones de neuronas o patrón de conexión de una red neuronal, estas conexiones determinan las distintas arquitecturas de redes neuronales que existen. Algunas de las arquitecturas son:

1. Redes de capa simple (monocapa). En estas redes se establecen conexiones entre las neuronas que pertenecen a la única capa que constituye la red. Principalmente se utilizan en tareas relacionadas con lo que se conoce como autoasociación (regenerar información de entrada que se presenta a la red de forma incompleta o distorsionada), dentro de las cuales se encuentran el perceptrón y la adalina.
2. Redes multicapa. Son aquellas que disponen de un conjunto de neuronas agrupadas en varias $(2, 3, \dots, n)$ capas.

Por cierto, la conectividad entre los nodos de una red neuronal está relacionada con las salidas de las neuronas de manera que éstas se puedan convertir en entradas de otras neuronas, es decir, la salida de un nodo puede ser una entrada de otro nodo, o incluso ser una entrada de sí mismo.

II.3.4. El Perceptrón

El perceptrón es la red neuronal realimentada más simple y más conocida, este modelo fue introducido por el psicólogo Rosenblatt a finales de los años 50's, esta investigación se basó en el modelo de McCulloch y Pitts y lo llamó Perceptrón y una de las características que más interés despertó este modelo fue su capacidad de aprender a reconocer patrones.

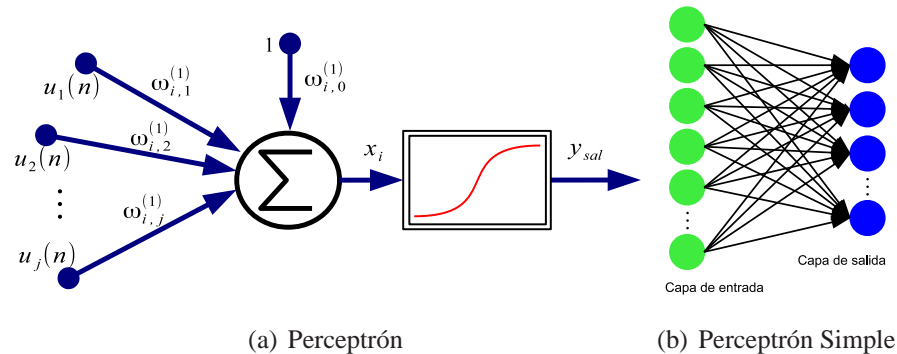


Figura N° 21. Perceptrón (Acoltzi, 2011)

El perceptrón simple es un modelo unidireccional que está compuesto por dos capas de neuronas, una sensorial o de entradas y la otra de salida (figura N°21). Las neuronas de entradas no realizan ningún cálculo, únicamente envían la información a las neuronas de salida.

II.3.5. El Perceptrón Multicapa

Las redes neuronales perceptrón multicapa son las más ampliamente conocidas y empleadas (Acoltzi, 2011).

En un perceptrón multicapa o MLP (Multi-Layer Perceptron) las neuronas son ordenadas en una o más capas ocultas y conectadas a una capa de salida; esta arquitectura suele entrenarse mediante el algoritmo de propagación de errores o BP (Back Propagation), debido a que es el más utilizado y común para este tipo de red.

En la figura N° 22 se observa una arquitectura multicapa de cuatro capas, donde la capa de entrada sólo alimenta a la primera capa oculta, la cual junto con la segunda

capa oculta sí realizan operaciones modificando las señales de entrada y por último la capa de salida que sólo entrega la señal estimada al exterior.

Cada neurona de la MLP está caracterizada por tener una salida y varias entradas que pueden ser las salidas de otras neuronas.

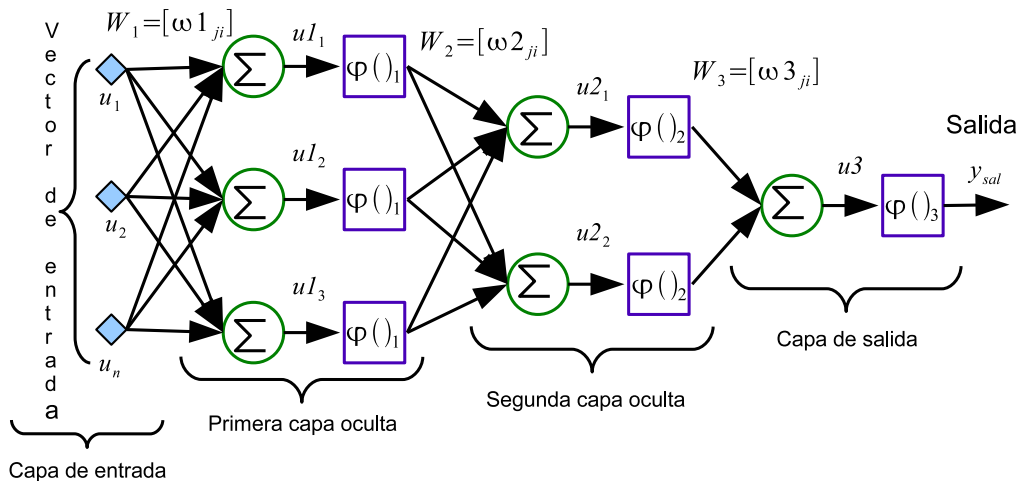


Figura N° 22. Perceptrón multicapa (Acoltzi, 2011)

Debido a todo lo que se ha mencionado antes, las redes neuronales artificiales presentan un gran número de características semejantes a las del cerebro; por ejemplo, son capaces de aprender de la experiencia, de generalizar de casos anteriores a nuevos casos, de abstraer características esenciales a partir de entrada que representan información irrelevante.

II.4. ANALIZADORES VIRTUALES

En la década pasada, adecuados modelos empíricos, o modelos de manejo de datos, han sido ampliamente usados. Estos han producidos estimados de variable de proceso en tiempo real confiable sobre la base de sus correlaciones con otras variables del sistema que son relevantes, tales sistemas son conocidos como analizadores virtuales, sensores de software o modelos inferencial.

Los analizadores virtuales ofrecen un número de propiedades atractivas.

- Representan una alternativa de bajo costo a los costosos dispositivos físicos, per-

mitiéndose la realización de más redes de monitoreo comprensiva.

- Ellos pueden trabajar en paralelo con sensores físicos, dando información útil para las tareas de detección de fallas. Por lo tanto permiten la realización de un proceso más confiable.
- Pueden ser implementados fácilmente sobre dispositivos físicos existentes (por ejemplo microprocesadores) y reentonado cuando el sistema cambie parámetros.
- Permiten la estimación de data en tiempo real superando los tiempos muertos introducidos por los lentos analizadores físicos como los cromatógrafos de gas, por lo tanto mejoran el desempeño de las estrategias de control.

Por lo tanto los analizadores virtuales no son más que modelos matemáticos aplicados en diferentes áreas de trabajo, en este caso, plantas industriales para estimar variables de proceso que pueden ser o no medidas, a través de variables fácilmente medibles en la industria.

En la figura N° 23 se muestra un procedimiento general para el diseño de analizadores virtuales; sin embargo, debe tenerse en mente que el procedimiento que contiene dicha figura es de prueba y error, así que si el modelo falla en la fase de validación, el diseñador debe considerar críticamente todos los aspectos adoptados en la estrategia de diseño y reiniciar el procedimiento probando diferentes elecciones (Fortuna et al., 2007).

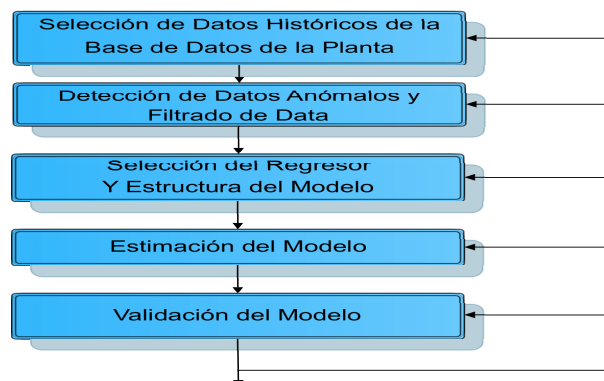


Figura N° 23. Procedimiento de diseño de una analizador virtual (Fortuna et al., 2007)

II.4.1. Procedimiento de Diseño de un Analizador Virtual

Tomando en cuenta el procedimiento para el diseño de un analizador virtual mostrado en la figura N° 23, a continuación se presenta una breve descripción de cada uno de los pasos involucrados.

1. **Selección y Filtrado de la Data.** El primer paso importante en la identificación del cualquier modelo es el análisis crítico de la data disponible a fin de determinar las variables y eventos que más influyen al sistema dinámico. Cuando es posible llevar a cabo corridas de experimentos adecuados sobre la planta la recolección de la data es un asunto importante para el diseñador del modelo ya que debe seleccionar la data que represente todo el sistema dinámico. Además, se requiere una cuidadosa investigación de la data disponible a fin de detectar, ya sea pérdida de data o datos anómalos, debido a fallas en los dispositivos de medida o transmisión o debido a perturbaciones inusuales. En particular, esto es un procedimiento de manejo de datos, los datos anómalos pueden tener un efecto no deseado sobre la calidad del modelo.

El filtrado de la data digital es necesario para remover ruido de alta frecuencia, compensaciones y efectos estacionales.

La data en las bases de datos de las plantas tienen diferentes magnitudes, dependiendo de las unidades adoptadas y de la naturaleza del proceso. Esto puede causar variables de magnitud más grande para ser dominante sobre las magnitudes pequeñas durante el proceso de identificación, debido a esto el escalamiento de la data es necesario. Uno de los métodos para escalamiento es la normalización *min - max*, y está dada por la siguiente ecuación:

$$x' = \frac{x - \min_x}{\max_x - \min_x} (\max_{x'} - \min_{x'}) + \min_{x'} \quad (24)$$

donde:

- x es la variable no escalada
- x' es la variable escalada
- \min_x es el mínimo de la variable no escalada
- \max_x es el máximo de la variable no escalada

- $\min_{x'}$ es el mínimo de la variable escalada
- $\max_{x'}$ es el máximo de la variable escalada

2. **Selección de la Estructura del Modelo y del Regresor.** Existen diferentes estructuras para representar un modelo de un sistema, entre los que se encuentran:

- Modelos de Funciones de Transferencia.
- Modelos de Espacios de Estados.
- Modelos de Procesos.
- Modelos Polinomiales Lineales y No Lineales.

Sin embargo, Fortuna et al. recomiendan selección de modelos polinomiales, ya que hay suficiente información para la identificación de estas estructuras y que las mismas están en creciente desarrollo tecnológico; además que han realizado diversos analizadores virtuales a través de estas estructuras y reportan buen rendimiento en las plantas industriales. Las diversas estructuras polinomiales se discuten en la sección II.2.

Por otro lado, una vez que la estructura del modelo ha sido seleccionada sobre la base de los objetivos del analizador virtual y la información disponible, las variables influenciales y los regresores deben ser determinados. Esto es una tarea muy compleja, de nuevo alguna idea del conocimiento de algún experto que conozca físicamente sobre el proceso puede ayudar mucho a reducir el esfuerzo y mejorar la solución significativamente (Fortuna et al., 2007).

Una lista inicial de regresores hipotéticos pueden ser usados por la sugerencia de expertos; sin embargo en esta fase es de gran ayuda el diseño de un conjunto de experimentos para obtener información acerca de tiempos muertos, constantes de tiempo y dependencia de las entradas y salidas, así pues se pueden sugerir por prueba y error diversos regresores para el modelo (Fortuna et al., 2007).

3. **Estimación del Modelo.** Las técnicas de mínimos cuadrados (LS, por sus siglas en inglés) son una elección directa para la determinación de los parámetros de un modelo lineal. Un número de técnicas de regresión no lineal pueden ser usadas en el caso de modelos no lineales. Los modelos no lineales basados en redes neuronales representan un herramienta muy general, la cual es ampliamente aceptada para aplicaciones industriales. Las redes neuronales con multicapas perceptrón

con una capa oculta y función de activación sigmoïdal son particularmente útil. El número de neuronas se obtiene por prueba y error, mientras que los parámetros que caracterizan el modelo usando algoritmos de entrenamiento disponibles sobre la base de la data seleccionada (Fortuna et al., 2005).

4. **Validación del Modelo.** El desempeño de los modelos obtenidos deben ser probados sobre un conjunto de datos para validación que no se hayan usado para la determinación del modelo. Varias pruebas pueden ser usadas para evaluar la calidad del modelo, generalmente basadas sobre de las propiedades estadísticas de un modelo residual.

II.5. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Tradicionalmente la investigación científica ha estado estrechamente relacionado con la experimentación. Se habla del concepto de experimento como un procedimiento sistemático, que consiste en realizar un número de pruebas para la comprobación de una hipótesis establecida, sobre las causas de un determinado problema. Durante un experimento se modifican de manera controlada ciertas variables y luego los efectos de estos cambios son analizados para la construcción de una conclusión. Al referirse al diseño de experimentos, se entiende por éste a un conjunto de pruebas sobre las que se ejecutan cambios intencionales en las variables de entrada, para observar cómo estos cambios influyen en las respuestas de la salida del sistema (Montgomery, 2004). Antes de continuar es necesario realizar algunas definiciones básicas que ayudarán a abordar el tema:

- **Factor.** Se utiliza en sentido general para denotar cualquier característica del experimento que pueda variar de un ensayo a otro como: la temperatura, el tiempo, o el género de un grupo de personas.
- **Niveles.** Son los valores reales que pueden tomar los factores en el experimento (Walpole y Myers, 2007)

II.5.1. Estructuras Experimentales

Dentro de la realización del experimento hay diversas estructuras que se pueden tomar en cuenta como base del mismo, la selección de una u otra va a depender funda-

mentalmente del propósito del experimento, es importante tomar en cuenta la complejidad del sistema en estudio, número de factores, si existe interacción entre los factores, si es necesario experimentar con todas las combinaciones posibles de los factores o si se puede obviar algunas, entre otras características que deben estudiarse previamente antes de elegir la estructura a utilizar.

Dentro de las estructuras de experimentos existentes (Reinoso, 2015) desarrolló una metodología para el diseño de experimento de un proceso químico, donde se hace énfasis en el Apéndice A.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En la presente sección se presenta la metodología empleada para alcanzar los objetivos propuestos en el presente Trabajo de Grado. A continuación se presenta el siguiente esquema que representa la metodología planteada.

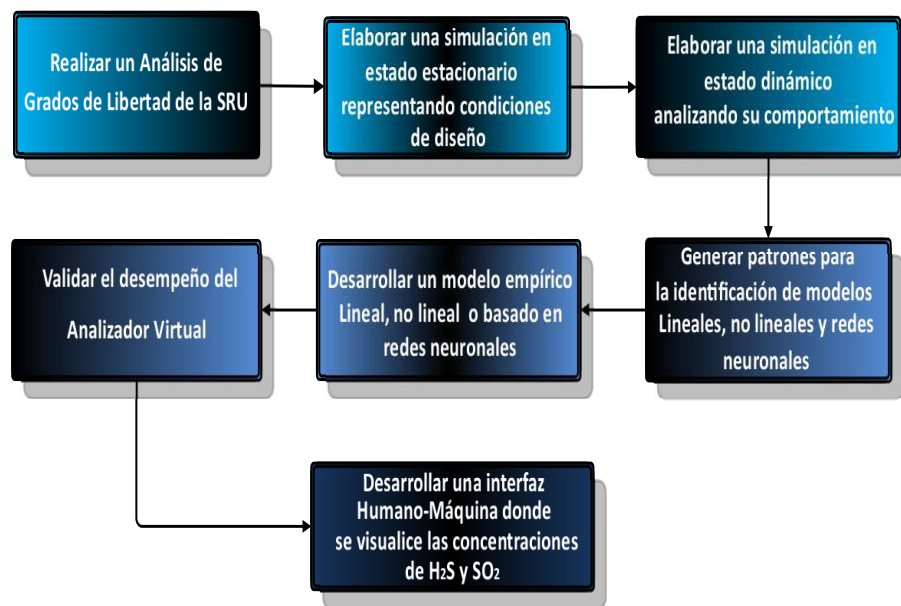


Figura N° 24. Esquema de la metodología empleada

A continuación se explica el esquema arriba mostrado sobre la metodología de este Trabajo Especial de Grado.

III.1. Realizar un análisis de grados de libertad para una SRU identificando las variables de operación y los lazos de control

Teniendo como objetivo la simulación de una planta Claus, fue necesario desarrollar un análisis de grados de libertad del proceso de manera tal que la comprensión del mismo fuese fundamental en la elaboración de este Trabajo de Grado; de este modo, para llevar a cabo este análisis en base a lo mencionado por (Luyben, 1996) y

(Felder y Rousseau, 2008) en el capítulo II, se trató cada equipo de la simulación por separado para minimizar la dificultad de la planta en su totalidad. Hay que tener en cuenta que la planta a simular se basa en la figura N° 13, la cual debido a equipos específicos que contiene la planta y que no están presentes en un simulador comercial, se optó por efectuar diversas configuraciones para representar a la planta real en el simulador. En base a la simulación (véase la figura N° 47), se tomaron todos y cada uno de los equipos presentes en la misma y se le aplicó el análisis de grados de libertad.

Para una simulación en estado estacionario se requiere conocer los grados de libertad de diseño, pero este trabajo partió del enfoque de un proceso ya diseñado, por lo tanto las dimensiones de los equipos no se contabilizaron como variables para el análisis de grados de libertad de diseño; sin embargo, fue necesario conocer los fenómenos físicos detrás de un simulador comercial y conocer cómo se resuelve cada equipo y saber que variables necesita para poder ser resuelto.

El método que se utilizó para determinar los grados de libertad de diseño para cada equipo se basó en determinar el número de variables de diseño N_V y restarlo del número de ecuaciones linealmente independientes N_E involucrados en el equipo correspondiente (Henley y Seader, 2000), como lo ilustra la siguiente ecuación:

$$N_D = N_V - N_E \quad (25)$$

Tomando en cuenta que se utilizó un simulador comercial modular secuencial las corrientes intermedias de los equipos se consideraron definidas, ya que el simulador va resolviendo de derecha a izquierda, para el primer equipo se estableció que se conocían las variables de entradas y a partir de ello se especificó todo el sistema planteado en base a las ecuaciones que definen al equipo, por lo tanto las corrientes de salida se resuelven para el posterior equipo y así sucesivamente.

Una vez que se determinó los grados de libertad de diseño para cada equipo en la simulación éstos representaron las especificaciones que ha de tener este equipo y poder ser resuelto.

Por otro lado, para la simulación dinámica existen dos enfoques, los grados de libertad de control y las especificaciones de flujo presión; una vez que la simulación de estado estacionario ha sido especificada, se requiere determinar los grados de libertad de control, los cuales se obtuvieron, en base a los grados de libertad de diseño; es decir,

con los grados de libertad de diseño se le restan las especificaciones de flujo presión de las corrientes fronteras de la simulación y además las ecuaciones de flujo-presión en los distintos equipos, dando así las cantidades de variables que se pueden controlar para la simulación dinámica las cuales representan los grados de libertad de control del sistema.

III.2. Elaborar una simulación en estado estacionario para representar las condiciones de diseño de la SRU, analizando su comportamiento a diferentes condiciones de operación

Para elaborar un analizador virtual es necesario contar con data suficiente del proceso para poder generar los modelos matemáticos que van a representar el sistema, hay dos visiones para diseñar el analizador virtual, a partir de data experimental de la planta o a partir de la obtención de data en base a una simulación del proceso, en este trabajo se diseñó el analizador virtual con el segundo enfoque; es por esto que fue necesario elaborar una simulación de la planta en estado estacionario validando las condiciones de diseño para luego realizar su posterior cambio al estado dinámico y tener una simulación que represente la planta real.

El procedimiento general que se utilizó para la elaboración de la simulación estacionaria fue el siguiente.

- Se seleccionó los compuestos presentes en la SRU.
- Se seleccionó el paquete termodinámico.
- Se fijó el set de reacciones con sus respectivas cinéticas.
- Se estructuró el DFP en el simulador especificando las variables necesarias en las corrientes y equipos en base al análisis de grados de libertad.

En base a la figura N° 13 se planteó un esquema de simulación en estado estacionario como el que se muestra en la figura N° 47 en el Apéndice A. El corazón de la planta Claus son los reactores, tanto térmico como catalíticos, en especial el reactor térmico presenta una configuración particular el cual un simulador comercial de proceso no contiene, es por ello que se tuvo que efectuar un arreglo de reactores de flujo pistón que se comporten como el reactor térmico. Este equipo se simuló usando cuatro RFP en serie, donde el primer reactor representa la primera cámara de combustión, los siguientes

dos reactores representan la segunda cámara, dispuestos de esta forma ya que para representar la realidad del proceso, en caso de quedar exceso de aire en la primera cámara se seguirían llevando las reacciones de combustión en la segunda; sin embargo, debido a la cantidad de reacciones que se le incluyó a la segunda cámara, hizo muy inestable el reactor por lo que se decidió partir esta cámara en dos reactores, en el primero se llevan a cabo las reacciones de combustión y en el segundo las reacciones propiamente de la segunda cámara. Para el caso del equipo acoplado al reactor térmico (la caldera de recuperación de calor), principalmente su función es disminuir la temperatura de la corriente de proceso y recuperar la energía; no obstante, en este equipo se siguen llevando a cabo reacciones químicas, por lo que se modeló este proceso como un RFP con transferencia de calor, cuyos parámetros necesarios para modelar este fenómeno se obtuvieron de (Nasato et al., 1994). Por último los reactores catalíticos se modelaron como RFP adiabáticos incorporando cinéticas catalíticas.

Como se mencionó anteriormente los reactores son el corazón del proceso Claus, por lo que las reacciones que se llevan a cabo allí son de vital importancia modelarlas correctamente, en este punto se tomaron cinéticas de las reacciones importantes que se consideran en cada uno de los equipos las cuales se encuentran documentadas en las literaturas citadas en la sección A.2.

Para elaborar la simulación primero se modelaron las diversas secciones de reacción por separado utilizando las cinéticas, factores de eficiencia de las reacciones catalíticas, dimensiones de equipos y condiciones de operación que se reportan en la sección A.2, en las diversas referencias mostradas en esa sección se encuentran perfiles tanto de composición como de temperatura que muestran el desempeño de los reactores para el caso que ellos estudiaron. Estos perfiles se compararon y validaron con el desempeño de los reactores en el presente trabajo.

Una vez comparado el desempeño de los reactores químicos se armó el PFD completo correspondiente a la planta Claus en estudio, escalando el dimensionamiento de los equipos y las condiciones de diseño de dicha planta en la simulación a utilizar, comparando las diversas condiciones de diseño con las que se contaba para la Planta.

III.3. Elaborar una simulación en estado dinámico, analizando su comportamiento ante diferentes cambios en la alimentación al proceso

En base a los grados de libertad del estado dinámico y luego de elaborar la simulación en estado estacionario, fue necesario elaborar una simulación en estado dinámico para representar el comportamiento transitorio de una planta Claus real. Desde el punto de vista de complejidad; la cual es mayor que la simulación estacionaria, este tipo de simulación debe ser tratada con más precaución. Los pasos realizados en este trabajo para obtener una simulación dinámica estable y que represente la planta fueron los siguientes:

- Dimensionamiento de los dispositivos presentes en la simulación.
- Identificación de los equipos que corresponden a nodos de presión y de resistencia.
- Se determinó las constantes de resistencias de los equipos.
- Identificación de las corrientes fronteras de la simulación y especificarle flujo o presión según lo más acorde al caso.
- Identificación los lazos de control necesarios para la estabilidad de la planta.

Estos primeros cinco pasos se realizaron en la simulación en estado estacionario para que el mismo simulador permita el cambio de modalidad de la simulación, además es necesario que el esquema cuente con el mismo número de ecuaciones que incógnitas todas independientes, ya que en este esquema de operación el simulador trabaja orientado a ecuaciones, para ello el simulador Unisim Design cuenta con botón llamado asistente dinámico el cual ofrece una ayuda indicando lo necesario para poder pasar de la modalidad estacionaria a la dinámica.

Una vez que la simulación ya se encuentra en modo dinámico, es necesario verificar la estabilidad de cada sección antes de correr la planta por completo. Para ello fue necesario realizar los siguientes pasos.

- División de la planta en diferentes secciones. En este punto se entonaron los controles de cada sección (Recepción de gases ácidos, 1^{era} cámara de combustión, 2^{da} cámara de combustión, WHB, 1^{er} reactor catalítico, 2^{do} reactor catalítico,

Condensadores de azufre) y se verificó el funcionamiento y estabilidad de cada sección.

- Conexión secuencial de las diversas secciones esperando la estabilidad de las secciones unidas para la conexión de la siguiente sección.

Es muy importante para este tipo de simulaciones contar con un buen dimensionamiento de los equipos ya que este factor es el que le provee la dinámica al proceso y en este caso, se disponía de la información de *DataSheets* de los equipos que están presente en la planta. Una vez esto, se procedió a estudiar la dinámica del proceso Claus a partir de dicha simulación, esto se efectuó realizando perturbaciones a la simulación estacionaria, tal como se mostró en dos secciones anteriores y verificar las condiciones a las que llega la simulación dinámica una vez que ésta alcanza las condiciones estacionarias o cercanas a ellas, además se verificó el tiempo de estabilización. Básicamente lo que se hizo en este punto es hacer funcionar de manera correcta la simulación dinámica para que luego ésta represente la planta en el estudio de la recolección de data para el diseño del analizador virtual.

También fue necesario en este punto validar que a la simulación se le puedan incorporar perturbaciones a la alimentación de la planta hasta un $\pm 10\%$ ó un $\pm 20\%$ del caso base de la planta sin que la simulación deje de funcionar, de esta manera se pudo garantizar que al introducir perturbaciones típicas de una planta real, la simulación pueda representar su comportamiento de forma correcta.

III.4. Generar patrones para la identificación de modelos lineales, no lineales y redes neuronales

El diseño de analizadores virtuales implica el desarrollo de modelos matemáticos que representen el comportamiento de la planta. En esta ocasión se identificó cada uno de los modelos a desarrollar para obtener el analizador, los modelos a desarrollar es una Red Neuronal que represente el comportamiento estacionario de la planta, y dos modelos polinomiales (Lineal y No Lineal) que modelen el comportamiento dinámico del proceso, para ello se necesita de ciertos datos de la planta los cuales se le aplican métodos matemáticos para obtener los modelos. En primer lugar se utilizó un software desarrollado por (Reinoso, 2015) basado en la experimentación full factorial descrito en la sección A.4 para el caso de la generación de datos en estado estacionario para la

elaboración de la Red Neuronal, el software se desarrolló en Microsoft Excel y éste se conectó con el simulador vía ActiveX. Una macro elaborada en VBA de Excel aplicó las perturbaciones y éstas se envían al simulador, luego el resultado del simulador es enviado al Excel para ir generando la data a ser utilizada en la arquitectura de la Red Neuronal.

Para el caso de la identificación dinámica del sistema el modelo de perturbación fue la onda cuadrada de dos escalones, este esquema de perturbación se efectuó de la siguiente manera. Partiendo de un caso base de las alimentaciones, se eligió una variable a perturbar; por ejemplo, el flujo de GAA, mientras que las otras corrientes de entradas permanecían en el caso base, primero se fijó un rango de perturbación, en este caso $\pm 10\%$ del caso base y se llegó a esos extremos en dos pasos, nuevamente el esquema de perturbación estuvo desarrollado en VBA de Microsoft Excel, se determinó un criterio de varianza para determinar cuando el sistema llegara a estado estacionario, el criterio se le aplicaba a las últimas 50 muestras de las variables de interés (Relación de H_2S/SO_2 en diferentes puntos del proceso) con un tiempo de muestreo de 30 segundos, si la varianza de esas muestras se encontraban por debajo del error ($1e - 6$) se asumía el estado estacionario y por ende se aplicaba la siguiente perturbación. Una vez que se perturbó 2 escalones hacia abajo, se perturbó 4 escalones hacia arriba y luego 2 hacia abajo hasta llegar al caso base, cuando se completó el caso de perturbación se aplicó el mismo caso pero ahora con el flujo de SWS en su rango máximo establecido, luego otro caso de perturbación con el SWS en su rango mínimo; por último se dejó fijo el GAA y se perturbó el SWS con el mismo esquema que se planteó anteriormente, pasando por flujo base, máximo y mínimo del GAA. Los datos a analizar se agruparon en un patrón el cual consistió en un vector con los siguientes datos (Tiempo, Flujo Molar de la corriente 505, Flujo Molar de la corriente 506, Flujo Molar de la corriente 509, Flujo Molar de la corriente 510, ΔT del 1^{er} Reactor Catalítico, ΔT del 2^{do} Reactor Catalítico, % molar de H_2S en el Gas de Cola, % molar de SO_2 en el Gas de Cola) para su posterior análisis.

III.5. Desarrollar un modelo empírico lineal, no lineal o basado en redes neuronales que prediga las concentraciones de H_2S y SO_2 en el gas de cola de la SRU

Una vez obtenida la data para el desarrollo de la red, se utilizó un script (véase el Apéndice C) que utiliza funciones propias del *Toolbox de Redes Neuronales de MatLab*, básicamente se debe importar la data de entrada y salida de la red neuronal y efectuar rutinas de pre-tratamiento al conjunto de datos, en primer lugar con el comando *mean* se determina el promedio de los datos tanto de entradas como de salida. Para aumentar significativamente la variabilidad entre cada uno de los datos y mejorar la eficiencia del entrenamiento de la red, se realizaron una serie de operaciones matemáticas, como por ejemplo la desviación de cada uno de los patrones con respecto a su valor medio. Normalización de las desviaciones como representación de los datos de entrada y salida de la red con el comando *mapminmax*, debido a que se usó como función de activación de las capas ocultas y de la capa de salida la función *sigmoideal tangente hiperbólica* el rango de normalización está entre [-1,1]. Para la generación de la red neuronal se utiliza la función *newff* representando una red neuronal del tipo feedforward indicándole la estructura deseada (capas ocultas y neuronas en las capas ocultas, además de la función de activación), se inicializaron los valores de los pesos sinápticos y sesgos con la función *init*, y con el comando *train* se entrena la red neuronal con el algoritmo Levenberg-Marquardt el cual modifica los pesos y sesgos para ajustar la red a los datos de la simulación. De esta manera, se desarrollaron diferentes estructuras de red y se seleccionó el mejor ajuste a los datos de la simulación.

Para el caso de los modelos polinomiales se contó con la ayuda del *Toolbox de Identificación de Sistemas de Matlab*, para acceder al mismo se introduce en la ventana de comando (*command window*) la palabra *ident*.

La interfaz gráfica se muestra en la figura N° 25.

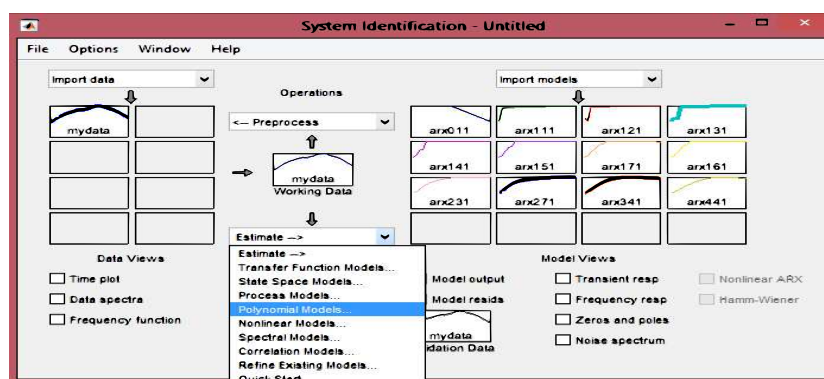


Figura N° 25. Interfaz del toolbox de identificación de sistemas de MatLab

En ese punto es necesario importar los patrones de entrada y salida desde el *workspace* de MatLab, este procedimiento se realiza seleccionando la opción *Time domain data*... en el menú desplegable de *Import data*, una vez seleccionada esta opción se despliega otra ventana donde se introducen los datos de entrada en forma de matriz o vector al igual que los datos de salida, además se debe fijar la frecuencia con la que se obtuvieron los datos (tiempo de muestreo). Importada la data, se seleccionó el modelo a identificar en el menú desplegable llamado *Estimate*→, para el caso del modelo polinómico lineal se seleccionó la opción *polynomial models*... mientras que para el caso no lineal la opción *Nonlinear models*... al seleccionar una u otra opción se desplegó otra ventana donde se indica la estructura del modelo polinomial, hay que tener claro que no existe alguna regla de selección de la estructura para algún sistema en específico sino que esta selección se trata de un procedimiento de prueba y error, por lo que una vez identificadas las estructuras, se comparan con la data simulada y se selecciona el mejor ajuste. Los parámetros a fijar en los modelos son la cantidad de regresores tanto de variables de entrada como de salida así como el tiempo muerto (n_b, n_a y n_k) mientras que para el caso no lineal se debe especificar la forma del estimador no lineal y la forma de los regresores (si son lineales o no lineales).

Se hizo una identificación MISO del sistema tanto para el modelo lineal como para el no lineal con 18000 datos generados con las perturbaciones de onda cuadrada con dos pasos a la simulación y con un tiempo de muestreo de 30 segundos.

Se propuso un modelo híbrido que combina la respuesta transitoria del sistema que proporciona el modelo lineal de estructura ARX, con el modelo estacionario que aporta

la Red Neuronal; sin embargo, esta combinación de modelos sólo es posible si se hace identificación SISO del sistema ya que se necesita retrasar la respuesta de la variable de entrada usando el modelo lineal y luego ese retraso de cada variable se introduce en el bloque de red neuronal para que prediga la salida del proceso. La identificación SISO es porque la red Neuronal se alimenta de las 6 variables de entrada, entonces si se quiere retrasar una entrada y que el modelo arroje el retraso de esa variable de entrada se necesita un modelo que dada una variable de entrada arroje una variable de salida, en el caso de identificación MIMO, no es posible definir el retraso de cada variable de entrada.

III.6. Validar el desempeño del analizador virtual, comparando las predicciones del modelo con los datos de la simulación de la SRU

Para la validación del analizador virtual se realizó una corrida de la simulación dinámica con perturbaciones aleatorias introducidas cada minuto en los flujos de gas ácido en la alimentación de la planta con un tiempo de muestreo de los datos de salida de 30 segundos generándose una base de datos que contiene el tiempo de la simulación y las concentraciones de H_2S y SO_2 y a través de un script elaborado en MatLab se graficaron las tendencias de las variables antes mencionadas tanto de la simulación como las reportadas por el modelo del analizador virtual, reportando un valor del error cuadrado medio (MSE) y en base a este parámetro se evalúa la aplicabilidad del modelo como analizador virtual. El código del programa se puede visualizar en el Apéndice C y se graficaron todas las tendencias; es decir, la concentración de H_2S tanto de la simulación como la del modelo, así como la concentración del SO_2 , reportando el error asociado a las tendencias comparadas.

III.7. Desarrollar un interfaz humano-máquina donde se visualicen los valores y las tendencias de las concentraciones de H_2S y SO_2 , comparando la predicción del analizador virtual con la respuesta de la simulación

En el presente trabajo se diseñó una interfaz humano-máquina en MatLab con la ayuda de su Interfaz Gráfica de Usuario (GUI), su modo de operación es de fácil entendimiento con un aspecto visual amigable, donde el usuario pueda visualizar la tendencia de las concentraciones del sulfuro de hidrógeno y del dióxido de azufre en el gas de cola

de una planta Claus tanto la predicha por la simulación de la planta como la del modelo que conforma el analizador virtual. Este software se comunica con el simulador comercial vía ActiveX que a través de una programación orientada a objetos se puede extraer la información necesaria de las corrientes de interés del simulador y traerlas a MatLab, para aplicar el modelo del Analizador Virtual

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presenta la discusión de los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado.

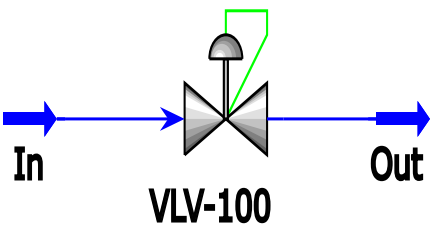
IV.1. Realizar un análisis de grados de libertad para una SRU identificando las variables de operación y los lazos de control

Se realizó un análisis de grados de libertad para identificar el número de variables que deben ser establecidas para resolver el sistema de ecuaciones que describe el modelo que posee cada módulo de cálculo, bien sea corrientes o equipos dentro de la planta Claus, y se determinó el número de grados de libertad de control del mismo.

Para este análisis se tomó en consideración la desglocalización de todos los equipos presentes en la planta y se le aplicó el análisis de grados de libertad a cada grupo de equipo y posteriormente se escaló el resultado a los números de equipos de cada grupo.

En primer lugar, en la tabla N° 1 se observa el análisis para las válvulas presentes en la planta.

Tabla N° 1. Análisis de grados de libertad para una válvula

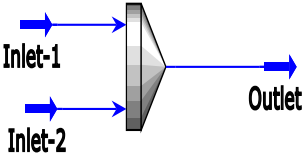
Equipo Analizado	Grados de Libertad
 <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">VLV-100</p>	<p>Número de Válvulas: 17</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_{In}^i = F_{Out}^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_{In}h_{In} + Q = F_{Out}h_{Out}$ <p>Igualdad de Entalpías</p> $F_{In}h_{In} = F_{Out}h_{Out}$

Un análisis de variables de diseño alrededor de la unidad mostró que el número de

ecuaciones requeridas para representar el modelo de una válvula de Joule-Thompson es de $N_E = C + 2$ ecuaciones, ahora bien si se enumeran las variables que son independientes de todo el sistema de ecuaciones se obtuvo que para especificar completamente las corrientes de materia y energía dan un total de $N_V = 2C + 5$ variables, por lo tanto aplicando la ecuación N° 25, se obtuvo que el número de grados de libertad de diseño para las válvulas es de $N_D = C + 3$. Se consideró que para cumplir con los propósitos de la unidad se conocen las especificaciones de la corriente de entrada, entonces las respectivas $C + 2$ variables se deducen del total anterior resultando que el número de grados de libertad para la válvula es de $N_D = 1$, que generalmente corresponde a la caída de presión en el equipo o la presión en la corriente de salida.

Para el caso de la mezcla de varias corrientes se tiene un contenido másico que es la suma de los contenidos de cada una de las corrientes mezcladas y la propiedad de temperatura y presión depende de la composición de cada una de las corrientes mezcladas.

Tabla N° 2. Análisis de grados de libertad para un mezclador

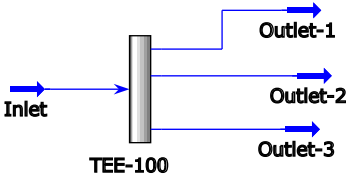
Equipo Analizado	Grados de Libertad
	<p>Número de Mezcladores: 4</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_1^i + F_2^i + \dots + F_n^i = F \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_1 h_1 + F_2 h_2 + \dots + F_n h_n + Q = F h$

En la tabla de arriba se observan las ecuaciones de balance de masa y de energía que modelan el mezclado de n corrientes. Un análisis de variables de diseño alrededor de un mezclador, muestra que el número de variables requeridas para especificar completamente las n corrientes de materia dan un total de $N_V = (n + 1)(C + 2) + 1$ variables. Del sistema de ecuaciones que constituye el modelo se deducen un total de $N_E = C + 1$ ecuaciones linealmente independientes, por lo tanto el número de variables de diseño de un mezclador es de $N_D = n(C + 2) + 2$. Como se dijo anteriormente para considerar que el equipo tiene solución única se estableció que se conocen las especificaciones de las n corrientes de entrada, por lo tanto las $n(C + 2)$ variables, se restan

de los grados de libertad anterior, por lo que para un simulador comercial de procesos que opera de manera modular secuencial, las variables de diseño de este equipo es de $N_D = 2$, usualmente las variables que se deben especificar para definir completamente el sistema es la presión del equipo y el flujo de calor del mismo.

En el mismo orden de ideas, se tiene el análisis de variables para un Divisor, la tabla N° 3 muestra las ecuaciones que modelan la división de una corriente en otras, planteándose los balances de masa para cada componente y el balance de de energía entre la corriente de entrada y las corrientes de salida.

Tabla N° 3. Análisis de grados de libertad para un divisor

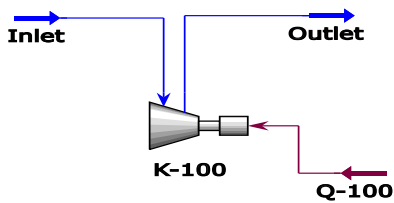
Equipo Analizado	Grados de Libertad
 <p style="text-align: center;">TEE-100</p>	<p>Número de Divisores: 5</p> <p>Balances por Componentes</p> $F^i = \sum_{j=1}^n F_j^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $\sum_{j=1}^n F_j^i h_j + Q = Fh$ <p>Igualdad de Concentraciones</p> $\frac{F^i}{F} = \frac{F_j^i}{F_j} \longrightarrow i = 1, \dots, (n - 1)(C - 1)$ <p>Igualdad de Temperaturas</p> $T_1 = T_2, \dots, = T_n \longrightarrow i = 1, \dots, (n - 1)$ <p>Igualdad de Presiones</p> $P_1 = P_2, \dots, = P_n \longrightarrow i = 1, \dots, (n - 1)$

Debido a que las corrientes de salida presentan las mismas composiciones, temperatura y presión de la corriente de entrada, en la tabla anterior se muestran las últimas 3 ecuaciones que forman parte del conjunto de ecuaciones linealmente independientes que modelan el sistema. El análisis para un divisor de corrientes muestra un número total de variables dado por la siguiente expresión $N_V = (n + 1)(C + 2) + 1 = nC + C + 2n + 3$, mientras que el número de ecuaciones esta dado por $(C + 1)$, pero además se agregan las restricciones correspondientes al fenómeno inherente a la división

de la corriente, el cual en total suman $N_E = (C+1)+(n-1)(C-1)+(n-1)+(n-1) = nC + n$; por lo tanto el número de variables de diseño que se deben especificar es $N_D = (nC + C + 2n + 3) - (nC - n) = C + n + 3$. Si se considera que la especificación de la corriente de entrada es conocida, entonces el número de variables de diseño resultante es de $N_D = n + 1$. Finalmente para estos equipos las especificaciones que se deben dar para definir por completo el proceso es el flujo de calor, la presión en el divisor y un total de $n - 1$ fracciones de flujo total de la corriente de entrada correspondiente a cada una de las corrientes de salida.

Por otro lado los compresores se simulan como unidades que aumentan la presión de corrientes gaseosas mediante la adición de una cantidad de energía, lo que requiere que realicen un trabajo sobre dicha corriente. En condiciones ideales la función de los compresores se tratan como cambios isentrópicos y mediante la definición de un concepto de eficiencia se corrigen para los estimativos reales. las ecuaciones que modelan el cambio isoentrópico de una corriente se plantea con los balances de masa por componente y el balance de energía como se muestra en la tabla N° 4.

Tabla N° 4. Análisis de grados de libertad para un compresor

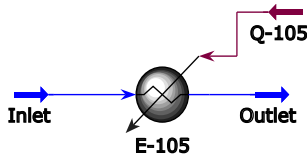
Equipo Analizado	Grados de Libertad
	<p>Número de Compresores: 1</p> <p>Balances por Componentes $F_1^i = F_2^i \rightarrow i = 1, \dots, C$</p> <p>Balance de Energía $F_1 h_1 + W_{s,i} = F_2 h_2$</p> <p>Igualdad de Entropías $F_1 S_1 = F_2 S_2$</p>

Un análisis de variables de diseño alrededor de la unidad, muestra que el número de variables requeridas para especificar completamente a las dos corrientes de materia y la corriente de energía dan un total de $N_V = 2C + 5$ variables. Del sistema de ecuaciones que constituye el modelo se deducen un total de $N_E = C + 2$ ecuaciones, por lo tanto el número de variables de diseño para un compresor es de $N_D = C + 3$. Siguiendo la

perspectiva que se trae de los simuladores modulares secuenciales, las especificaciones de las corrientes de entrada se conocen, por lo que las respectivas $C + 2$ variables se deben restar del número de grados de libertad que se mostró anteriormente, quedando un total de $N_D = 1$ grados de libertad para el compresor; por lo tanto, basta con especificar el aumento de presión del equipo o la presión de la corriente de salida para especificar todo el sistema. Por otro lado, si no se considera un cambio isoentrópico en el equipo, entonces el número de variables de diseño aumenta a $N_D = 2$, porque ya no se cumple la restricción sobre la igualdad de entropías. En este caso, además de especificar la presión se puede especificar la corriente de energía o la eficiencia de la unidad.

En los simuladores comerciales donde se modela unidades de enfriamiento (Cooler) o calentamiento (Heater) en las cuales se incluye una corriente de energía que represente al flujo calórico requerido para el enfriamiento o calentamiento de una corriente de materia, las ecuaciones que modelan dicho fenómeno se plantean en la siguiente tabla, básicamente son balances de materia por componente y balance de energía entre las corrientes de entrada y salida.

Tabla N° 5. Análisis de grados de libertad para un calentador

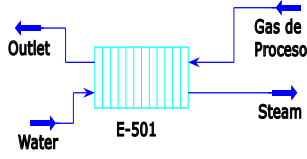
Equipo Analizado	Grados de Libertad
	<p>Número de Calentadores: 2</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_1^i = F_2^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_1 h_1 + Q = F_2 h_2$

Al contar la totalidad de variables necesarias para especificar todo el sistema, da un total de $N_V = 2C + 5$ variables independientes, aunado a ello un sistema de ecuaciones de $N_E = C + 1$ ecuaciones que modelan el sistema, aplicando el análisis de grados de libertad se obtiene que el número de variables de diseño de un calentador es $N_D = C + 4$. Conociendo las $C + 2$ variables de la corriente de entrada al calentador los grados de libertad para este equipo quedaría en $N_D = 2$. La combinación de las variables de diseño requeridas para especificar completamente el sistema pueden ser: temperatura y

presión de la corriente de salida, temperatura de salida y la caída de presión del equipo, la caída de presión y el flujo de calor en el intercambiador, el flujo de calor y la presión de la corriente de salida.

Para el caso de los condensadores de azufre presentes en la planta Claus, éstos se modelan como intercambiadores de carcasa y tubos, de manera tal que el análisis de grados de libertad de estos equipos se muestran en la Tabla N° 6.

Tabla N° 6. Análisis de grados de libertad para un condensador

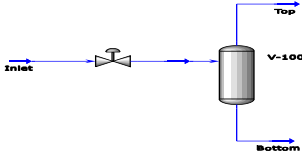
Equipo Analizado	Grados de Libertad
	<p>Número de Condensadores: 3</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_{he}^i + F_{ce}^i = F_{ho}^i + F_{co}^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_{he}^i h_{he} + F_{ce}^i h_{ce} = F_{ho}^i h_{ho} + F_{co}^i h_{co} + Q$ <p>Igualdad de Flujos en una Corriente</p> $F_{he}^i = F_{ho}^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Ecuación de Diseño</p> $Q = UA\Delta_{T_{mln}}$ <p>Ecuación Auxiliar</p> $\Delta_{T_{mln}} = \frac{(T_{he} - T_{ce}) - (T_{ho} - T_{co})}{\ln \frac{(T_{he} - T_{ce})}{(T_{ho} - T_{co})}}$

Las ecuaciones que modelan el diseño de un intercambiador de carcasa y tubos se plantean con los balances de masa para cada componente y el balance de energía entre las corrientes de entrada y salida del equipo tal y como se muestran en las primeras 2 ecuaciones mostradas en la tabla de arriba, sin embargo, el sistema también incluye el dimensionamiento del intercambiador y además de que el equipo no es de contacto directo, surgen las ecuaciones de diseño del intercambiador y de igualdad de flujos en una corriente, más la ecuación de la diferencia de temperatura media logarítmica, por lo tanto, analizando las ecuaciones, se pudo observar que existen $N_E = 2C + 2$ de ecuaciones linealmente independientes con $N_V = 4C + 11$ variables para especificar

por completo el sistema, con esto se llegó que hay $N_D = 2C + 9$ grados de libertad para los condensadores de planta Claus. Las especificaciones de la corriente de entrada disminuyen el número de variables de diseño a cinco grados de libertad; ahora bien, si se considera que no hay pérdidas de calor al ambiente, esto representa un grado de libertad menos y por lo tanto para especificar por completo el sistema se requiere de cuatro grados de libertad, las especificaciones más usuales son: las temperaturas y presiones de las corrientes de salida, las caídas de presión de las corrientes que fluyen por los tubos y la carcasa y las temperaturas de salidas de dichas corrientes.

En los separadores, las composiciones de salida, tanto de tope como de fondo y de entrada, no necesariamente son iguales. Tampoco las composiciones de las corrientes están relacionadas por restricciones de equilibrio ni es necesario que las corrientes de salida estén a la misma presión y temperatura por lo tanto, las relaciones que representan el sistema están dadas por C balances de masa por componente, un balance de energía y tres restricciones de fracciones molares, tal y como se muestran en la tabla N° 7.

Tabla N° 7. Análisis de grados de libertad para un separador

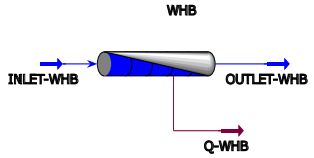
Equipo Analizado	Grados de Libertad
	<p>Número de Separadores: 6</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_{In}^i = F_T^i + F_B^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_{In}h_{In} + Q = F_T h_T + F_B h_B$ <p>Restricciones de Fracciones Molares</p> $\sum_{i=1}^n x_i = 1 \longrightarrow \wedge i/o$

De las ecuaciones mostradas anteriormente, se obtuvo que existen $N_V = 3C + 10$ variables independientes que especifican todo el sistema, por lo tanto al aplicar el concepto de grados de libertad de diseño se obtuvo $N_D = (3C + 10) - (C + 4) = 2(C + 3)$ variables a especificar. Considerando las especificaciones $(C+2)$ conocidas de la entrada y la transferencia de calor del equipo, los grados de libertad para un separador

flash se reducen a $N_D = 2$, de aquí una posible combinación de especificaciones son: Composiciones de tope y fondo de los componentes mas volátiles y pesados respectivamente.

En el caso de los reactores de flujo piston, los flujos molares de entrada y salida no necesariamente son iguales debido a la formación o consumo de moles de componentes que reaccionen, además de que las presiones y temperaturas de la entrada tampoco deben ser iguales con respecto a la salida. En la siguiente tabla se muestran y conjunto de ecuaciones linealmente independendientes necesarias para definir este sistema.

Tabla N° 8. Análisis de grados de libertad para un RFP

Equipo Analizado	Grados de Libertad
 <p>The diagram shows a horizontal cylindrical reactor. A blue arrow labeled 'INLET-WHB' enters from the left. A blue arrow labeled 'OUTLET-WHB' exits from the right. A red arrow labeled 'Q-WHB' points downwards from the bottom of the reactor, representing heat transfer.</p>	<p>Número de Reactores: 6</p> <p>Balances por Componentes</p> $F_{In}^i \pm r_i V_r = F_{Out}^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Balance de Energía</p> $F_{In}^i H_{In}^i \pm r_i \Delta H_r V_r + Q = F_{Out}^i H_{Out}^i \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Velocidades de Reacción</p> $r_i = \kappa e^{\frac{-E}{RT}} \prod C_i^\beta \longrightarrow i = 1, \dots, C$ <p>Transferencia de Calor</p> $Q = U A \Delta T$

De aquí se puede observar que para definir completamente el proceso de reacción se necesitan de $N_V = 4C + 7$ variables independientes y se cuentan con $N_E = 3C + 1$ ecuaciones, por lo tanto se disponen de $N_D = C + 6$, considerando que se conoce las $C + 2$ especificaciones de entrada del reactor, los grados de libertad se reducen a $N_D = 4$ y que además el equipo ya se encuentra dimensionado, por lo tanto se conoce el volumen y su área de transferencia de calor, las variables de especificación finales se reducen a $N_D = 2$ grados de libertad, por lo tanto, especificando el flujo de calor y la caída de presión del equipo o la temperatura y presión de la corriente de salida, proceso queda totalmente definido.

Finalmente, en la tabla N° 9 se muestran los grados de libertad en estado estacionario para que el sistema quede completamente definido y pueda ser resuelto.

Tabla N° 9. Grados de libertad del proceso Claus en estudio

Equipo	Cantidad	Grados de Libertad	Variables a Especificar
Válvula	17	$N_D = (C + 2) + 1$	1
Mezclador	4	$N_D = n(C + 2) + 2$	2
Divisor	5	$N_D = (C + 2) + (n + 1)$	n+1
Compresor	1	$N_D = (C + 2) + 1$	1
Calentador	2	$N_D = (C + 2) + 2$	2
Condensador	3	$N_D = 2(C + 2) + 4$	4
Separador	6	$N_D = 2(C + 2) + 2$	2
Reactor	6	$N_D = (C + 2) + 2$	2

Como se puede apreciar en la tabla N° 9, los grados de libertad vienen dado por expresiones algebraicas, donde el término C representa el número de componentes en la corriente a procesar, mientras que el término agrupado $C + 2$ corresponde a las especificaciones que deben hacerse a la corriente de entrada de cada operación unitaria, por último el termino n representa el número de corrientes que entran a un mezclador o salen de un divisor. Al aplicar estas reglas al proceso Claus simulado, se tiene que se cuenta con un total 82 grados de libertad. En términos de simulación dinámica, el dimensionamiento de los equipos de resistencias como válvulas, calentador, condensador y reactor, añade ecuaciones de resistencias simple sin aumentar el número de variables adicionales independientes, de ello se desprende una ecuación por válvula, una por calentador, dos por condensador y una por reactor, lo que conlleva a 31 ecuaciones de resistencia simple quedando en 51 variables de grados de libertad. Adicionalmente, la simulación dinámica incorpora ecuaciones al sistema de carácter dinámico sin adicionar variables al proceso como las ecuaciones de presión de los separadores y el balance de masa a la salida del compresor, reportando para entonces 44 variables de grados de libertad. Por otra parte, de los seis reactores presentes en la simulación, cinco son adiabáticos por lo que la variable de calor está especificada implícitamente, dando 39

grados de libertad, debido a que los mezcladores son adiabáticos la transferencia de calor en el equipo está especificada y se adiciona el balance de presiones en el equipo, por lo que se disminuyen el número de variables de grados de libertad a 31. Por último, cuando los divisores bifurcan corrientes con la finalidad de enviar materia a otra planta, éstos no presentan grados de libertad manipulables para la planta en cuestión, por lo que sólo existen dos divisores completamente inherentes a la planta en estudio quedando en definitiva 21 grados de libertad para la planta Claus simulada, el cual representa el máximo número de lazos de control que puede tener el proceso.

En consecuencia, en la tabla N° 10 se presentan los lazos de control disponibles en el proceso.

Tabla N° 10. Lazos de control del proceso

Control	Variable de Proceso	Variable Manipulada
LIC-100	Nivel del Separador V-100	Apertura de Válvula V-100
LIC-101	Nivel del Separador V-101	Apertura de Válvula V-101
LIC-102	Nivel del Separador V-102	Apertura de Válvula V-102
LIC-103	Nivel del Separador V-103	Flujo Fondo Separador V-103
LIC-104	Nivel del Separador V-104	Flujo Fondo Separador V-104
LIC-105	Nivel del Separador V-105	Flujo Fondo Separador V-105
LIC-106	Nivel del Condensador E-501	Apertura de Válvula V-106
LIC-107	Nivel del Condensador E-502	Apertura de Válvula V-107
LIC-108	Nivel del Condensador E-503	Apertura de Válvula V-108
PIC-100	P. de descarga Compresor K-100	Flujo Energía Compresor K-100
PIC-101	Presión del Separador V-105	Apertura de Válvula V-505
PIC-102	Presión del Separador V-104	Apertura de Válvula V-506
TIC-100	Temp. de Entrada Reactor R-502	Flujo de Calor Q-100
TIC-101	Temp. de Entrada Reactor R-503	Flujo de Calor Q-101
RATIO-100	Relacion Molar Corriente 505-509	Apertura de Válvula V-509
RATIO-101	Relacion Molar Corriente 506-510	Apertura de Válvula V-510

A continuación se muestra la tabla N° 11 que muestra los posibles lazos de control faltantes para completar la máxima controlabilidad permitida para la planta en estudio.

Tabla N° 11. Otros lazos de control del proceso

Control	Variable de Proceso	Variable Manipulada
TIC-102	Temperatura 1 ^{era} Cam. Comb	Apertura de Válvula V-BYPASS
AIC-100	Analizador Gas de Cola	SP controladores RATIO-100 y 101
PIC-102	Presión Separador V-100	Apertura de Válvula
PIC-103	Presión Separador V-102	Apertura de Válvula
PIC-104	Presión Separador V-103	Apertura de Válvula

Finalmente para que la simulación dinámica esté especificada por completo requiere de las especificaciones de Flujo-Presión de las corrientes fronteras del proceso, para este caso se determinó que las corrientes de alimentación de gas ácido fuesen especificadas por flujo, ya que el patrón de perturbaciones que le se incluyó a la planta es en el cambio de flujos de estas corrientes, el fondo de los separadores de las corrientes de alimentación también fueron especificadas por flujo y además un flujo de cero debido en que en primera instancia, estos equipos son de seguridad para evitar que entren corrientes líquidas al proceso, las corrientes de salidas del proceso que se encuentran en las bifurcaciones fueron especificadas por presión mientras que todas las otras corrientes fronteras de la simulación fueron especificadas por presión. En General el simulador comercial recomienda especificaciones de presión a todas las corrientes fronteras; mas sin embargo, depende del sistema y de lo que se requiere hacer con la simulación para decidir cambiar estas especificaciones de flujo-presión.

IV.2. Elaborar una simulación en estado estacionario para representar las condiciones de diseño de la SRU, analizando su comportamiento a diferentes condiciones de operación

Como se mencionó en el capítulo III antes de realizar la simulación de la planta se procedió a fijar las cinéticas de las principales reacciones químicas que se pueden considerar en la planta Claus basándose en investigaciones antes mencionadas.

En primer lugar se validó las cinéticas del reactor térmico, en este punto la comparación fue con el trabajo realizado por (Jones et al., 2011); ellos desarrollaron modelos cinéticos del horno de reacción Claus, de la WHB y de las etapas catalíticas, simulándolos como tres reactores diferentes de flujo pistón, enfocando su estudio en la caldera de recuperación de calor ya que su principal objetivo fue optimizar el uso de energía para una planta de Ciclo Combinado de Gasificación Integrada en una Unidad Claus Modificada y en base a sus cinéticas desarrolladas, presentaron los siguientes perfiles en la caldera de recuperación de calor como se muestran en la siguiente figura.

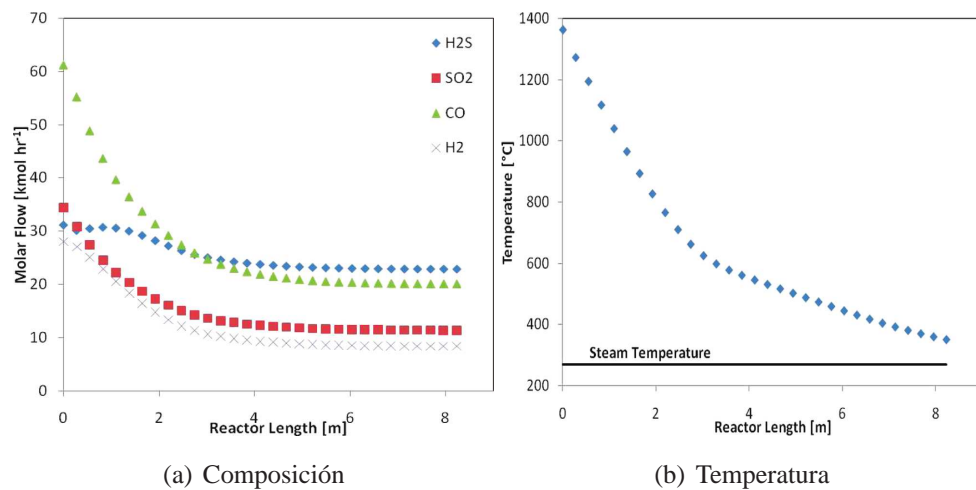


Figura N° 26. Perfiles de composición y temperatura en la WHB (Tong et al.)

En el mismo orden de ideas, se procedió a implementar la configuración de los tres reactores en serie utilizados en la investigación citada, con las mismas dimensiones y composiciones de la alimentación a la planta claus, obteniéndose para el presente trabajo el siguiente resultado de los perfiles.

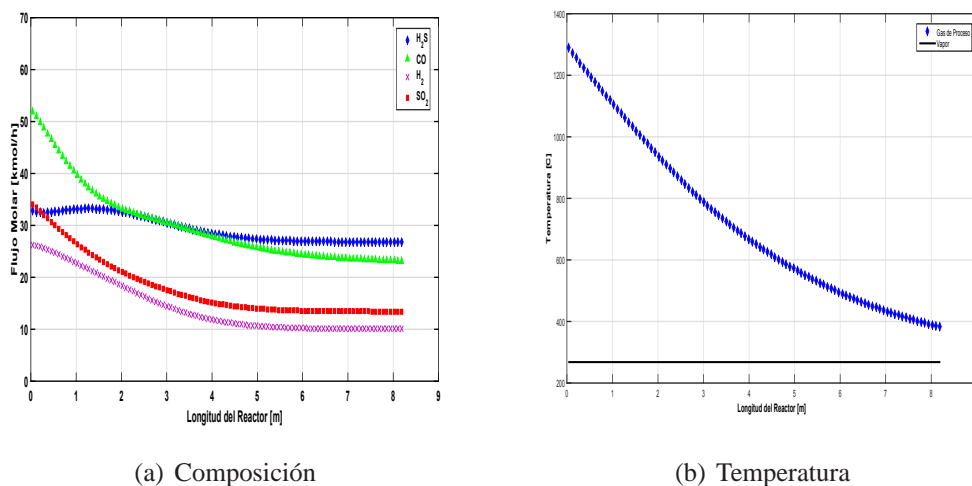


Figura N° 27. Perfiles de composición y temperatura en la WHB

El trabajo con el que se está comparando las tendencias de los perfiles en los reactores térmicos no reportan perfiles de las secciones anteriores de reacción, como la primera y segunda cámara; sin embargo, es importante acotar que al tener la distribución de productos de la última sección de reacción muy similar a la investigación con la que se está comparando se asume que los reactores anteriores presentarían un comportamiento similar y de esta manera se valida las cinéticas a utilizar en el presente trabajo para la sección térmica.

Por otro lado, se encuentran los reactores catalíticos los cuales son de vital importancia dentro del proceso Claus. En esta ocasión el trabajo bandera, con el cual se hizo la comparación fue la investigación de (Tong et al., 1997), ellos simularon los reactores catalíticos de una Planta Claus tomando en cuenta la hidrólisis del COS y del CS_2 sobre un catalizador de alúmina, el cual es ampliamente utilizado en este proceso. Con la cinética en la que ellos se basaron obtuvieron los siguientes perfiles de temperatura y conversión de H_2S cuando el gas de proceso tiene diferentes temperaturas de entrada al reactor catalítico, lo cual se puede observar en la figura N° 28.

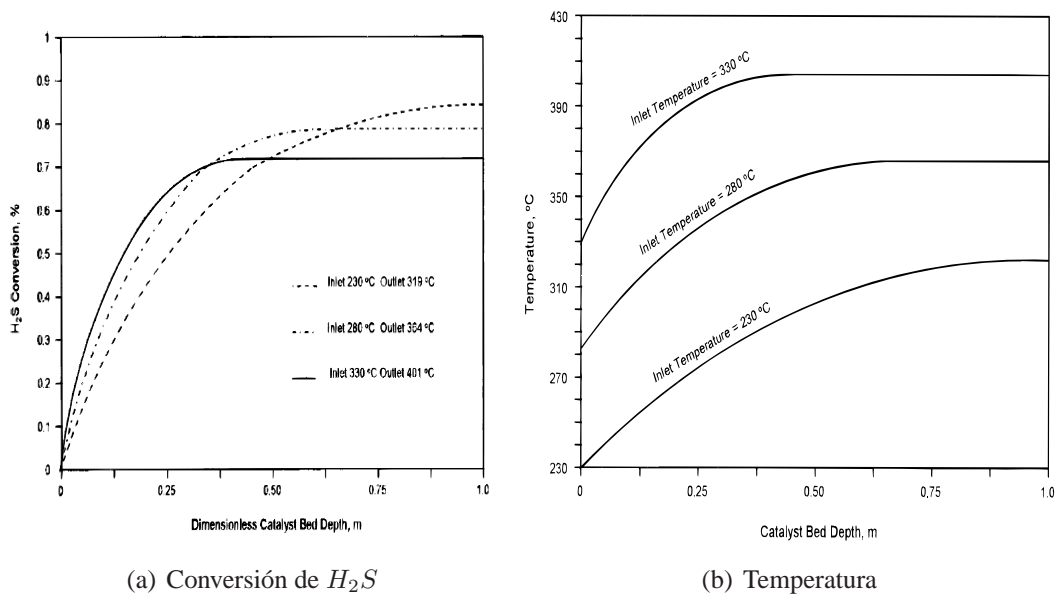


Figura N° 28. Perfiles de conversión y temperatura en el reactor catalítico (Tong et al., 1997)

De la misma forma en que se comparó con el trabajo anterior, se presentan los perfiles obtenidos en este trabajo.

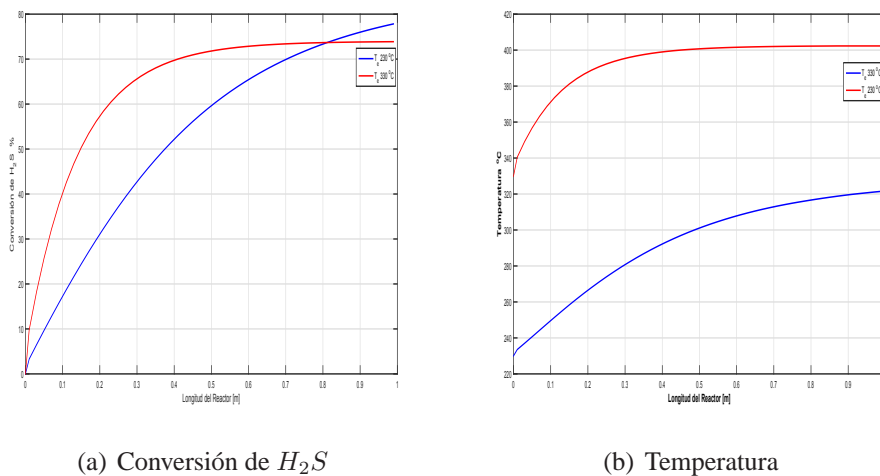


Figura N° 29. Perfiles de conversión y temperatura en el reactor catalítico en este trabajo

Se puede observar en las figuras anteriores que el comportamiento obtenido en el presente trabajo de grado en cuanto a la conversión del H_2S y el perfil de temperatura

del reactor catalítico en comparación con el trabajo de (Tong et al., 1997), siguen las mismas tendencias por lo tanto aceptable para los objetivos planteados en el presente trabajo. Ya validada la cinética de ambas secciones de reacción se procedió a efectuar la simulación en estado estacionario de una Planta Claus de la cual se disponía de la información de diseño de la planta, por lo tanto la idea es representar las condiciones de diseño para las dimensiones de los equipos y condición de la alimentación con la cual fue diseñada. El esquema de la simulación se muestra en el Apéndice A figura N° 47, el esquema de la Planta real se mostró en la figura N° 47 del capítulo II.

Las condiciones de alimentación de los gases ácidos a al proceso Claus, para la cual la planta fue diseñada se muestra en la tabla N° 12.

Tabla N° 12. Condiciones de alimentación de los gases ácidos de caso base

Componente	GAA (kgmol/h)	SWS (kgmol/h)	Result (kgmol/h)
C_2H_6	15,04	NA	NA
N_2	NA	0,01	NA
CO_2	4,82	0,01	10,47
H_2O	30,86	60,16	2,72
NH_3	NA	76,76	NA
H_2S	450,65	74,02	28,54
Total (kgmol/h)	501,37	210,96	41,73
Temperatura °C	49	85	49
Presión, barg	0,76	0,76	0,76
Producción Azufre, TMPD	346	57	NA

Los parámetros a comparación entre la planta real y la simulación son la recuperación de azufre en cada sección térmica y global, así como la diferencia de temperatura de los reactores catalíticos, ya que estas variables son quizás las más importante de la planta y en base a ellas se puede hacer una comparación de operación entre la planta y la simulación. A continuación se presentan las tablas N° 13, 14, 15, 16 y 17, las cuales

presentan la información de las variables antes mencionadas.

Tabla N° 13. Recuperación de azufre, etapa térmica y 1^{era} etapa catalítica

Etapa Térmica, Planta (%)	Etapa Térmica, Simulación (%)	Desv. Absoluta, (%)	1^{era} Etapa Catalítica, Planta (%)	1^{era} Etapa Catalítica, Simulación (%)	Desv. Absoluta, (%)
59	60,5	1,5	25,5	27,2	1,7

Tabla N° 14. Recuperación de azufre, 2^{da} etapa catalítica y global

2^{da} Etapa Catalítica, Planta (%)	2^{da} Etapa Catalítica, Simulación (%)	Desv. Absoluta, (%)	Global, Planta (%)	Global, Simulación (%)	Desv. Absoluta, (%)
10,3	7,6	2,7	94,8	95,3	0,5

Tabla N° 15. Temperaturas de las cámaras del reactor térmico

Cámara 1, Planta °C	Cámara 1, Simulación °C	Desv. Relativa, (%)	Cámara 2, Planta °C	Cámara 2, Simulación °C	Desv. Relativa, (%)
1435	1505	4,9	1364	1403	2,8

Tabla N° 16. Temperaturas de entrada y salida del 1^{er} reactor catalítico

T_E, Planta °C	T_E, Simulación °C	Desv. Relativa, (%)	T_S, Planta °C	T_S, Simulación °C	Desv. Relativa, (%)
245	245	0	306	306,3	0,2

Tabla N° 17. Temperaturas de entrada y salida del 2^{do} reactor catalítico

T_E , Planta °C	T_E , Simulación °C	Desv. Relativa, (%)	T_S , Planta °C	T_S , Simulación °C	Desv. Relativa, (%)
200	200	0	220,7	224	1,5

Se pueden observar en las tablas mostradas anteriormente, la proximidad de los valores de la simulación a los valores de diseño de la planta, todas las desviaciones por debajo del 5 % de desviación, valor bastante aceptable para cálculos ingenieriles, lo que muestra la buena representación de la planta a través de la simulación elaborada para el presente trabajo. Nótese que las mayores desviaciones se pudo observar en la sección térmica y básicamente se debe a las cinéticas utilizadas en este trabajo y las consideradas al momento del diseño de la planta.

Finalmente se evaluó el comportamiento de la simulación estacionaria a diferentes condiciones de operación, variando la cantidad de gas ácido que ingresa a la planta, de esta manera se puede observar un como responde la planta en cuanto a la cantidad de H_2S y SO_2 en el gas de cola ante un posible exceso o deficiencia de oxígeno. En la siguiente tabla se observa una pequeña muestra de ciertas perturbaciones del GAA.

Tabla N° 18. Comportamiento de la simulación estacionaria

Flujo GAA, kgmole/h	Flujo SWS, kgmole/h	Corriente de Gas de Cola		
		Flujo de H_2S , kgmole/g	Flujo de SO_2 , kgmole/g	Relación H_2S/SO_2
501,4	189,9	17,20	8,12	2,12
476,3	189,9	15,43	8,02	1,92
451,2	189,9	13,74	7,97	1,72
526,4	189,9	19,40	8,40	2,31
551,5	189,9	22,61	9,20	2,46

En la tabla N° 18 mostrada anteriormente, se puede observar el siguiente comportamiento de una planta de recuperación de azufre, si se parte como base las condiciones mostrada en la primera fila de la tabla, se puede observar que la siguiente es una disminución de alimentación de GAA, debido a que el análisis se hace en una simulación en estado estacionario, la cantidad de aire que se suministra a la planta se mantiene como el caso base aun habiendo cambios en la alimentación de los gases ácidos; por lo tanto, una disminución de cualquiera de la alimentación de estos gases, implícitamente conlleva a un exceso de oxígeno en la primera cámara de combustión, este oxígeno pasa a la segunda cámara donde se alimenta el bypass de gases ácidos, en este punto ocurren reacciones de combustión debido a la presencia de oxígeno haciendo que se consuma más H_2S por oxidación que por la propia reacción claus, provocando menor producción de SO_2 , esto conlleva a una disminución de la relación H_2S/SO_2 que es lo que se puede observar en dicha tabla, el caso contrario ocurre con un aumento de la alimentación de los gases ácidos.

IV.3. Elaborar una simulación en estado dinámico, analizando su comportamiento ante diferentes cambios en la alimentación al proceso

La simulación dinámica fue realizada en el simulador comercial Unisim Design y una vez especificada sus corrientes en base a la teoría flujo-presión, tanto de las corrientes fronteras como de los equipos de resistencia simple, se le incorporó una serie de perturbaciones sin ningún patrón en específico con la finalidad de asegurarse que la simulación aguante ciertas perturbaciones típicas de la planta.

Debido a que no se dispuso de una data de planta para la comparación de la simulación dinámica, pero si de las condiciones de diseño, se pudo apreciar que el estado estacionario se comparó con esos valores, por lo tanto se le efectuó perturbaciones a la simulación dinámica y se comparó los perfiles de flujos del H_2S y SO_2 en el gas de cola y la relación H_2S/SO_2 cuando se ha estabilizado con los valores reportados por la simulación estacionaria. De esta manera, para hacer la comparación válida, las perturbaciones efectuadas a la simulación dinámica corresponde con las mismas efectuadas en la simulación estacionaria, y a manera de reporte, se tomó ciertos resultados de dichas simulaciones para las comparaciones, nuevamente se presenta la tabla N° 19, donde se observan los flujos de las corrientes de interés y su relación molar.

Tabla N° 19. Comportamiento de la simulación estacionaria

Flujo GAA, kgmole/h	Flujo SWS, kgmole/h	Corriente de Gas de Cola		
		Flujo de H_2S , kgmole/h	Flujo de SO_2 , kgmole/h	Relación H_2S/SO_2
501,4	189,9	17,20	8,12	2,12
476,3	189,9	15,43	8,02	1,92
451,2	189,9	13,74	7,97	1,72
526,4	189,9	19,40	8,40	2,31
551,5	189,9	22,61	9,20	2,46

Seguido a esto, en la figura N° 30 se presenta el comportamiento dinámico de la planta ante las perturbaciones reportadas en la tabla de arriba.

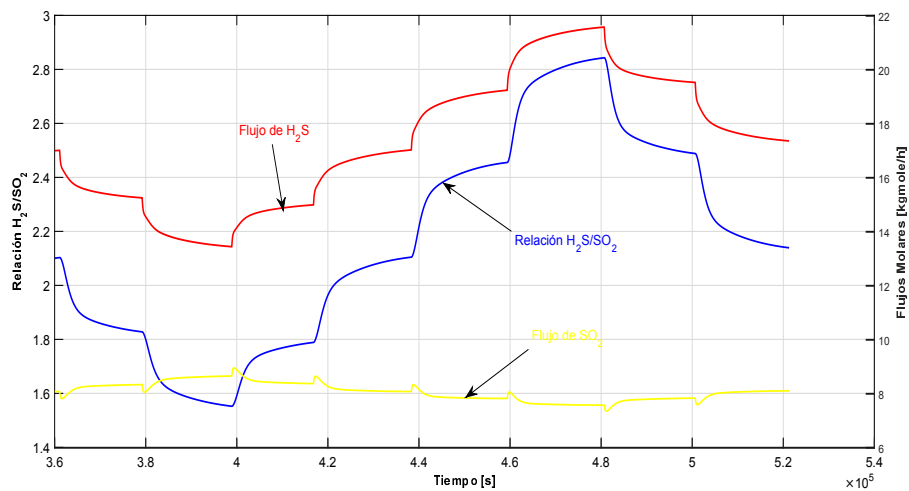


Figura N° 30. Respuesta dinámica en la corriente de gas de cola

Se puede observar en la figura N° 30 que la respuesta de los flujos molares de H_2S y SO_2 en la corriente de Gas de Cola presentan una dinámica lenta, aproximadamente 5 hr. para que la planta se estabilice luego de una perturbación en los gases ácidos de alimentación con un escalón de 5 % del flujo de GAA. Esta dinámica es bastante

razonable, principalmente porque se está haciendo una perturbación en la entrada de la planta, y se está midiendo la respuesta a esa perturbación en la salida de la planta, por lo que la perturbación debe pasar por muchos retrasos (equipos) dentro del proceso, como por ejemplo, todos los reactores, tanto principalmente los catalíticos, los condensadores y separadores que aunado a la cantidad de equipos también presentan dimensiones industriales, generándose, grandes retrasos de las variables de salida.

Por otro lado, en la figura N° 30 se observa que una disminución en el flujo de gas ácido en la alimentación de la planta disminuye la relación de H_2S en la salida de la planta, el flujo máximo y mínimo en la que se perturbó la entrada a la planta fue $\pm 10\%$ del caso base, nótese que a medida que la perturbación se aleja del caso base la ganancia del proceso va incrementando, si las perturbaciones se hacen en un rango más amplio se puede observar más el comportamiento no lineal de la planta; sin embargo, el rango en que se perturbó la planta es un rango en el que generalmente se presentan las perturbaciones reales en la planta.

IV.4. Generar patrones para la identificación de modelos lineales, no lineales y redes neuronales

La herramienta que se usó para generar las perturbaciones en la modalidad full factorial se puede observar en la figura N° 31.

The screenshot shows a software window titled "UserForm1" with a light gray background and a dark red border. The window contains several input fields and checkboxes. On the left, under the heading "Variables", there are two columns of input boxes. The first column contains "30", "450", and "180". The second column contains "50", "550", and "240". To the right of these boxes are the numbers "103", "101", and "102" respectively. In the center, under "Tipo de perturbación", there are two checkboxes: "UNIFORME" (checked) and "TRIANGULAR" (unchecked). To the right, under "Parametro", there are three input boxes containing "5", "10", and "10", with the numbers "103", "101", and "102" to their right. Below these, there is a button labeled "DOE" with a dashed border. At the bottom left, there is a checked checkbox for "Full Factorial" and an input box containing "1" labeled "Nº de Replicas". At the bottom center, there are two empty input boxes labeled "Experimentacion nº" and "Replica nº".

Figura N° 31. Software para la experimentación factorial (Reinoso, 2015)

En dicha figura se puede observar que para generar las perturbaciones es necesario insertar un rango sobre las variables a perturbar e incluso un parámetro denominado *bias* el cual hace un barrido alrededor de los flujos a perturbar mínimo, base y máximo para luego generar un grupo de perturbaciones con las combinaciones independientes entre las variables. Con esta herramienta se obtuvieron los patrones para el entrenamiento de la red neuronal. Entiéndase por patrón a un arreglo de valores en forma de vector que contiene la información de todas las variables de entrada necesarias, tanto para la red neuronal como para los modelos polinómicos, para definir dichas estructuras, en la tabla N° 21 se puede observar un patrón obtenido en estado estacionario para la red neuronal

Tabla N° 20. Patrón de variables para definir la estructura de una RNA y los modelos polinomiales (Continúa)

Flujo 505, <i>kgmole/h</i>	Flujo 506, <i>kgmole/h</i>	Flujo 509, <i>kgmole/h</i>	Flujo 510, <i>kgmole/h</i>
538,2	215,4	1132,7	416,5

Tabla N° 21. (Continuación) patrón de variables para definir la estructura de una RNA y los modelos polinomiales

$\Delta TCR1,^{\circ}C$	$\Delta TCR2,^{\circ}C$	% Molar H_2S en Gas de Cola, (%)	% Molar SO_2 en Gas de Cola, (%)
74,7	28,4	0,882	0,396

En la figura N° 32 se puede observar en forma gráfica las tendencias reportadas por las composiciones molares de H_2S y SO_2 dada la experimentación factorial.

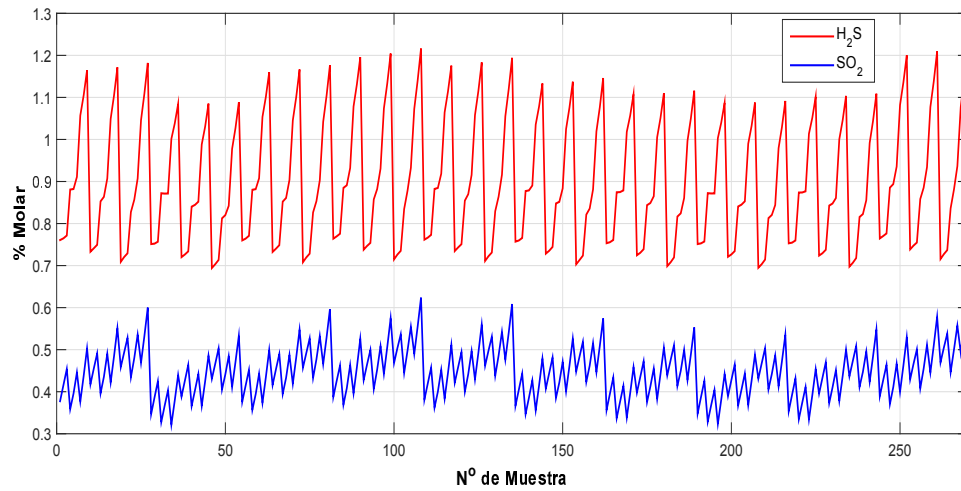


Figura N° 32. Respuestas de las variables de salida en base a la experimentación factorial

IV.5. Desarrollar un modelo empirico lineal, no lineal o basado en redes neuronales que prediga las concentraciones de H_2S y SO_2 en el gas de cola de la SRU

Los patrones generados de esta experimentación fueron los usados para el desarrollo de la arquitectura de la red neuronal, y dadas las diferentes configuraciones usadas en el ensayo de prueba y error para determinar el modelo, se obtuvo que la mejor representación de la red neuronal consta de una arquitectura con dos capas ocultas de 5 y 3 neuronas respectivamente, usando la función de activación sigmoial para todas las capas ocultas y para la capa de salida, tal y como se muestra en la figura N° 33.

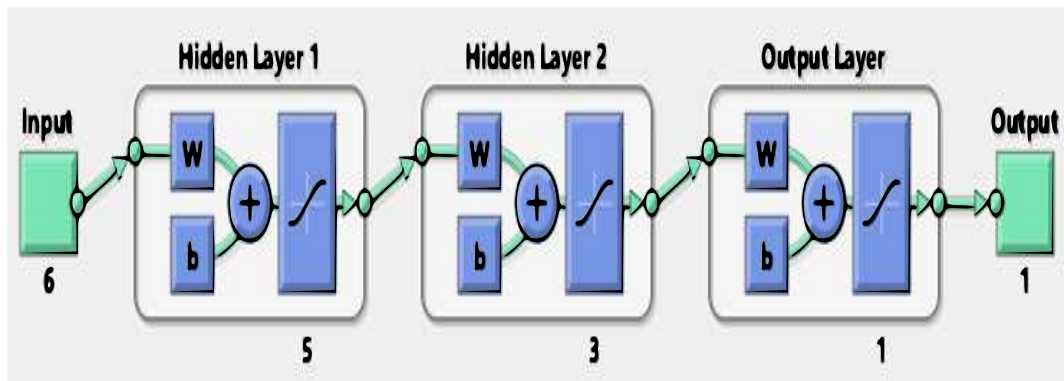
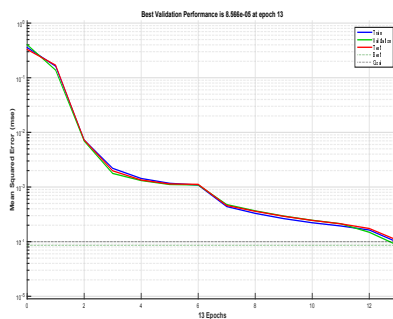
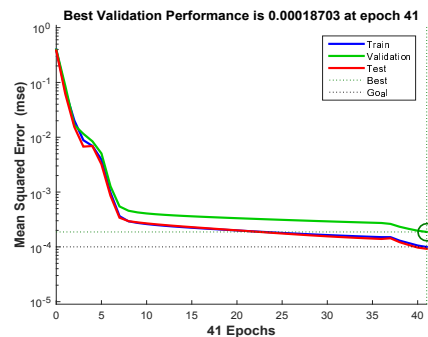


Figura N° 33. Arquitectura de la RNA para el H_2S y SO_2

Ambas redes neuronales, tanto para la predicción de la concentración de H_2S como para la de SO_2 están basadas en la misma estructura, ya que estas arrojaron las mejores predicciones en la validación del modelo, en las figuras de abajo se muestra la evolución del error cuadrático medio (mse) durante el entrenamiento de la red neuronal.



(a) MSE para el H_2S



(b) MSE para el SO_2

Figura N° 34. Evolución del error cuadrático medio (mse)

Se puede observar en la figura mostrada que el mse convergió a un valor menor al mse establecido (0,0001) deteniéndose el entrenamiento la completar la iteración 41. Debido a la misma tendencia todas las líneas que se reportan en la figura de arriba se puede observar que no existe sobreentrenamiento de la Red ya que presentan tendencias similares. A continuación se presentan los gráficos de ajuste lineal para ambas variables.

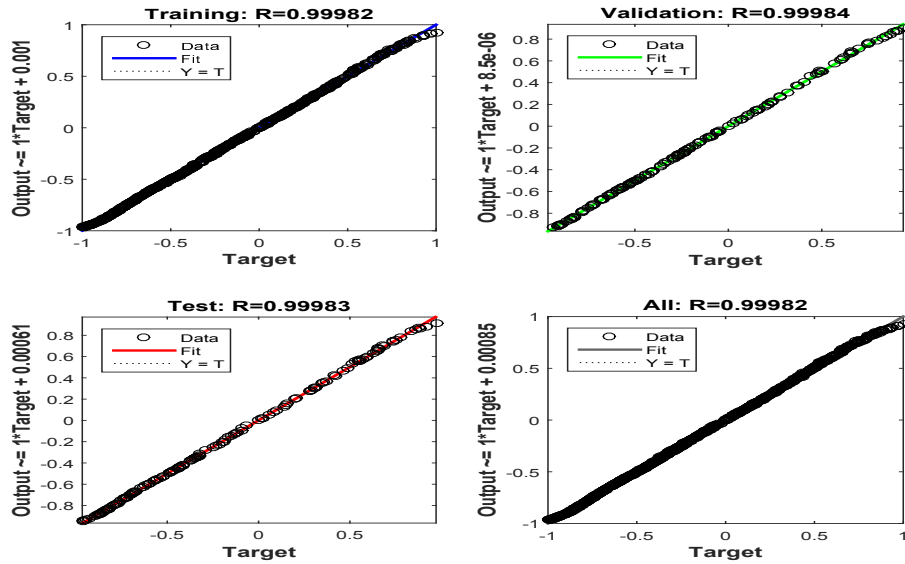


Figura N° 35. Ajuste lineal del modelo neuronal (H_2S)

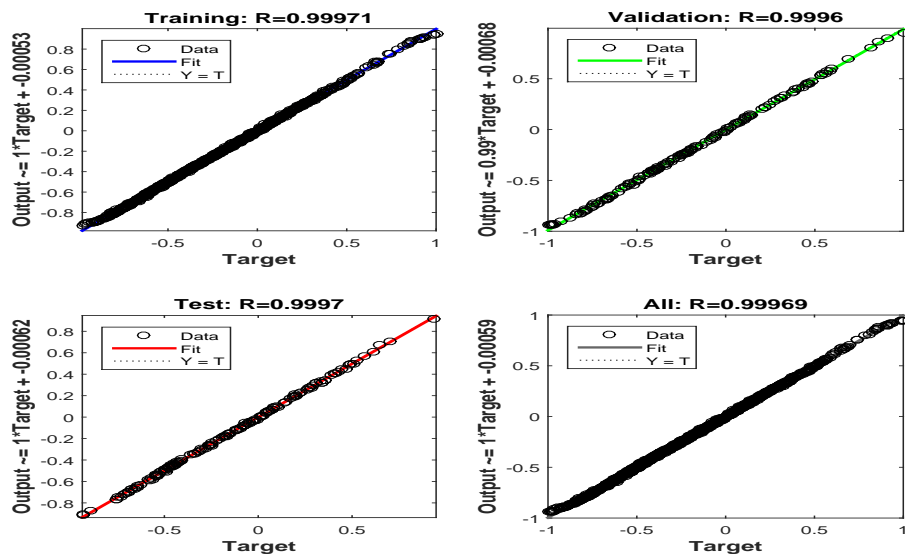


Figura N° 36. Ajuste lineal del modelo neuronal (SO_2)

En estos últimos gráficos se puede observar el excelente ajuste entre el modelo neuronal y la salida deseada debido a que el factor de correlación lineal R^2 para todas

las rutinas es mayor al 0,99.

Del entrenamiento de la red neuronal se obtuvo el siguiente modelo.

$$Y_i = \varphi \left(\sum \omega_{i,j}u - \theta_i^T \right) \quad (26)$$

Donde los subíndices i y j se refieren a la capa y neurona respectivamente; de esta manera, los sesgos y pesos sinápticos para la Red Neuronal de la concentración de H_2S son:

$$\theta_1 = \begin{bmatrix} \frac{-2609}{1529} & \frac{-557}{375} & \frac{-1251}{1250} & \frac{663}{1202} & \frac{929}{403} \end{bmatrix}$$

$$\omega_{1,j} = \begin{bmatrix} \frac{464}{595} & \frac{-1509}{1528} & \frac{679}{1626} & \frac{1151}{1990} & \frac{-512}{479} & \frac{-1332}{2027} \\ \frac{723}{1169} & \frac{-841}{741} & \frac{-163}{292} & \frac{883}{1533} & \frac{-353}{497} & \frac{1215}{2236} \\ \frac{-1306}{1117} & \frac{-721}{1495} & \frac{25}{228} & \frac{1905}{2513} & \frac{799}{1382} & \frac{-36}{7507} \\ \frac{1895}{13581} & \frac{939}{982} & \frac{-1504}{1491} & \frac{-2153}{13509} & \frac{-490}{1257} & \frac{-843}{755} \\ \frac{311}{1546} & \frac{200}{487} & \frac{-554}{2079} & \frac{-184}{829} & \frac{1917}{2404} & \frac{-2514}{3293} \end{bmatrix}$$

$$\theta_2 = \begin{bmatrix} \frac{-1530}{851} & \frac{147}{2302} & \frac{-1234}{711} \end{bmatrix}$$

$$\omega_{2,j} = \begin{bmatrix} \frac{1208}{3685} & \frac{1029}{1313} & \frac{1061}{1102} & \frac{1038}{1909} & \frac{-83}{85} \\ \frac{311}{777} & \frac{783}{1016} & \frac{-1444}{997} & \frac{69}{13759} & \frac{-1041}{1001} \\ \frac{-1325}{1509} & \frac{310}{2433} & \frac{517}{243} & \frac{709}{6453} & \frac{263}{3720} \end{bmatrix}$$

$$\theta_3 = \begin{bmatrix} \frac{421}{4582} \end{bmatrix}$$

$$\omega_{3,j} = \begin{bmatrix} \frac{2053}{4585} & \frac{1329}{653} & \frac{-2233}{1327} \end{bmatrix}$$

Los parámetros para la red neuronal de la concentración de SO_2 se muestran a continuación.

$$\theta_1 = \begin{bmatrix} \frac{382}{177} & \frac{-1889}{920} & \frac{-1670}{1763} & \frac{919}{1461} & \frac{1501}{696} \end{bmatrix}$$

$$\omega_{1,j} = \begin{bmatrix} \frac{-469}{2880} & \frac{-521}{580} & \frac{-761}{1476} & \frac{795}{922} & \frac{-286}{371} & \frac{-293}{3629} \\ \frac{987}{3061} & \frac{1828}{4173} & \frac{211}{5618} & \frac{-317}{1730} & \frac{1163}{684} & \frac{73}{1697} \\ \frac{620}{631} & \frac{-918}{1607} & \frac{-2583}{3952} & \frac{2748}{5981} & \frac{-2637}{2033} & \frac{-592}{1895} \\ \frac{801}{1720} & \frac{-866}{893} & \frac{357}{1250} & \frac{2718}{4301} & \frac{-673}{813} & \frac{1419}{1513} \\ \frac{1233}{1303} & \frac{-1489}{2437} & \frac{762}{859} & \frac{229}{970} & \frac{1296}{1661} & \frac{-809}{2106} \end{bmatrix}$$

$$\theta_2 = \begin{bmatrix} \frac{17175}{10466} & \frac{-4143}{6595} & \frac{-789}{419} \end{bmatrix}$$

$$\omega_{2,j} = \begin{bmatrix} \frac{-745}{1109} & \frac{733}{4502} & \frac{-4219}{1747} & \frac{5592}{10801} & \frac{-252}{739} \\ \frac{983}{1026} & \frac{2042}{2177} & \frac{-1970}{3681} & \frac{377}{10468} & \frac{488}{2559} \\ \frac{-227}{2854} & \frac{1247}{969} & \frac{-1109}{745} & \frac{259}{2458} & \frac{785}{881} \end{bmatrix}$$

$$\theta_3 = \begin{bmatrix} \frac{415}{10743} \end{bmatrix}$$

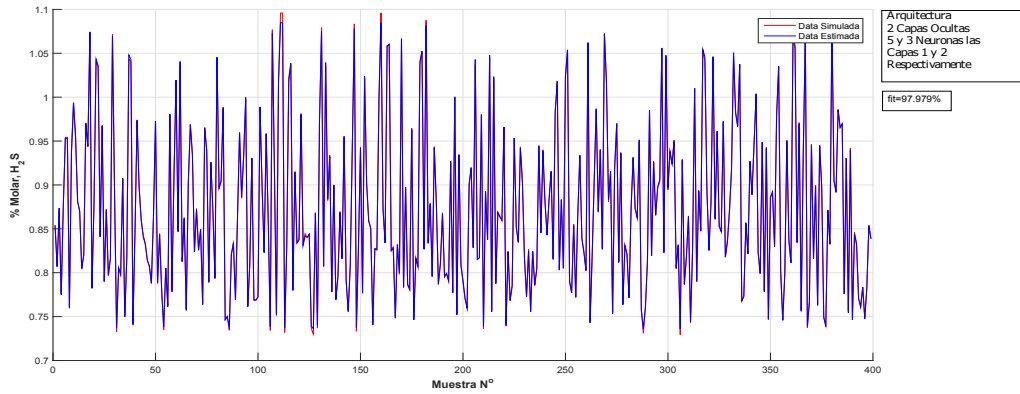
$$\omega_{3,j} = \begin{bmatrix} \frac{-44}{25} & \frac{-1560}{1771} & \frac{-380}{191} \end{bmatrix}$$

Mientras que la función de activación viene dada, por la ecuación N° 27

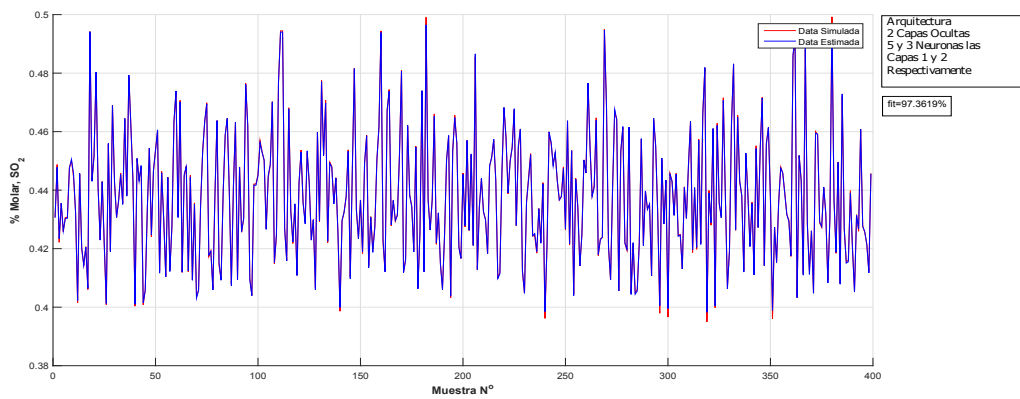
$$\varphi = \frac{2}{1 + e^{-2n}} - 1 \quad (27)$$

Donde n representa el resultado de la expresión $\sum \omega_{i,j}u - \theta_i^T$.

Se realizó una prueba de la red con una data generada de perturbaciones aleatorias a la simulación estacionaria y se obtuvo la siguiente respuesta mostrada en la figura N° 37.



(a) RNA para el H_2S



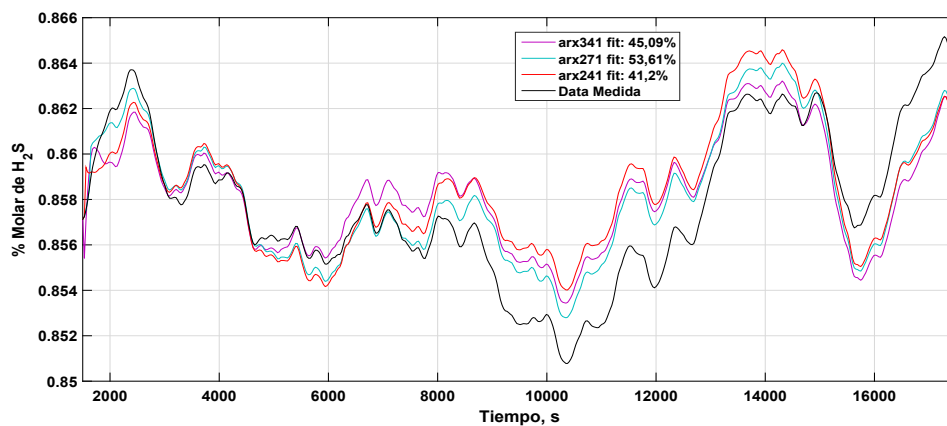
(b) RNA para el SO_2

Figura N° 37. Respuesta de la red neuronal

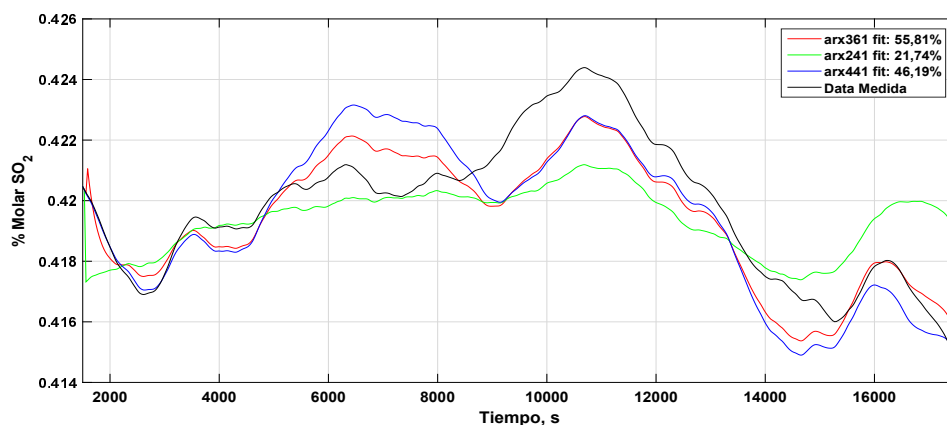
Se puede observar la validación del modelo de red neuronal con un esquema de perturbación aleatorio, representando con bastante exactitud los datos de la simulación superando un ajuste del 97 % de los datos.

Utilizando la herramienta de *Identificación de Sistemas de MatLab* se logró desarrollar cuatro modelos empíricos, dos lineales y dos no lineales, cada par tiene un modelo para la predicción de la concentración de H_2S y otro para el SO_2 ; ambos basados en la estructura ARX

Se identificaron diferentes modelos lineales ARX de los cuales los mejores ajustes se pueden observar en la figura N° 38 que se muestra abajo.



(a) Concentración de H_2S



(b) Concentración de SO_2

Figura N° 38. Respuesta del modelo polinomial lineal ARX

Se puede observar que en el caso de la identificación lineal el modelo que reportó mayor ajuste para la predicción de la concentración de H_2S fue el ARX con 7 retardos de la variable de entrada y 2 retardos de la variable de salida el cual mostró un ajuste de 53,61 %, mientras que para el caso del SO_2 el modelo que reportó mejor representación de la planta fue el ARX con 6 retardos de la entrada y 3 retardos de la salida con un ajuste del 55,81 %. De esta manera, se obtuvo la siguiente estructura para los modelos lineales.

$$y(t) + a_1y(t - 1) + \dots + a_nay(t - na) = b_1u(t - nk) + \dots + b_nbu(t - nb - nk + 1) \quad (28)$$

Donde na y nb representan los retardos de la variable de entrada y de salida respectivamente que el modelo necesita tener para predecir la salida actual mientras que nk es el tiempo muerto del sistema, los coeficientes $a_1 \cdots a_{na}$ y $b_1 \cdots b_{nb}$ se reportan a continuación.

Caso: Concentración de H_2S

$$b_{i,j} = \begin{bmatrix} 0,0295 & 0,0278 & -0,0036 & -0,0051 & -0,0080 \cdots \\ 0,0029 & -0,0131 & & & \\ 0,0219 & 0,0157 & -0,0016 & -0,0158 & -0,0035 \cdots \\ -0,0102 & -0,0035 & & & \\ 0,0524 & 0,0490 & 0,0270 & 0,0110 & -0,0079 \cdots \\ -0,0245 & -0,0281 & & & \\ 0,0552 & 0,0482 & 0,0203 & 0,0096 & -0,0200 \cdots \\ -0,0233 & -0,0445 & & & \\ -14,0489 & -5,5802 & 0,1329 & 2,4228 & 4,7100 \cdots \\ 1,0795 & 8,3062 & & & \\ 120,8538 & -36,5578 & -67,2632 & -42,9256 & -7,4954 \cdots \\ 35,2663 & 4,5595 & & & \end{bmatrix} \cdot 10^{-5}$$

$$a_{1,j} = [-1,9138 \quad 0,9148]$$

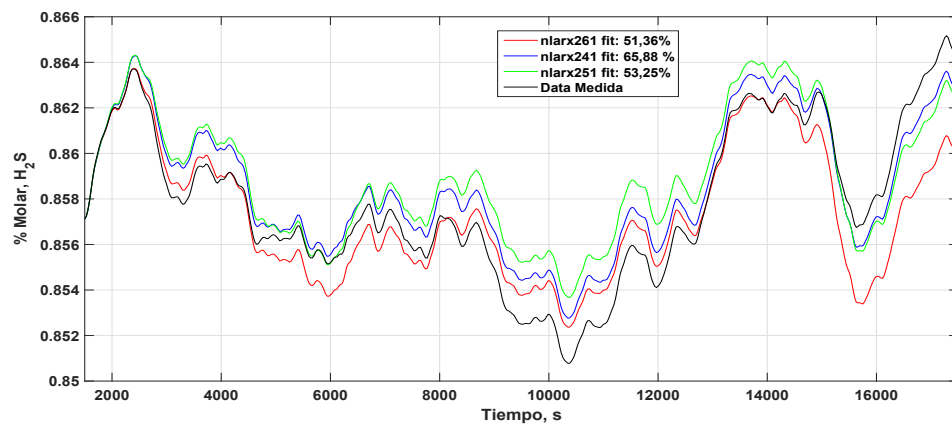
Caso: Concentración de SO_2

$$b_{i,j} = \begin{bmatrix} 0,4427 & -0,3447 & -0,0721 & -0,1013 & -0,1323 & 0,0116 \\ 0,4337 & 0,1543 & 0,1676 & -0,2590 & -0,0448 & 0,0617 \\ -0,2198 & 0,2433 & -0,1175 & -0,1274 & -0,1918 & -0,0753 \\ 0,0410 & 0,3366 & -0,2703 & 0,0083 & -0,2938 & -0,0485 \\ -0,8721 & 0,1588 & 0,6211 & 0,0568 & 0,3593 & -0,0887 \\ 0,2422 & -0,2004 & -0,0991 & 0,0279 & 0,0242 & 0,0029 \end{bmatrix} \cdot 10^{-7}$$

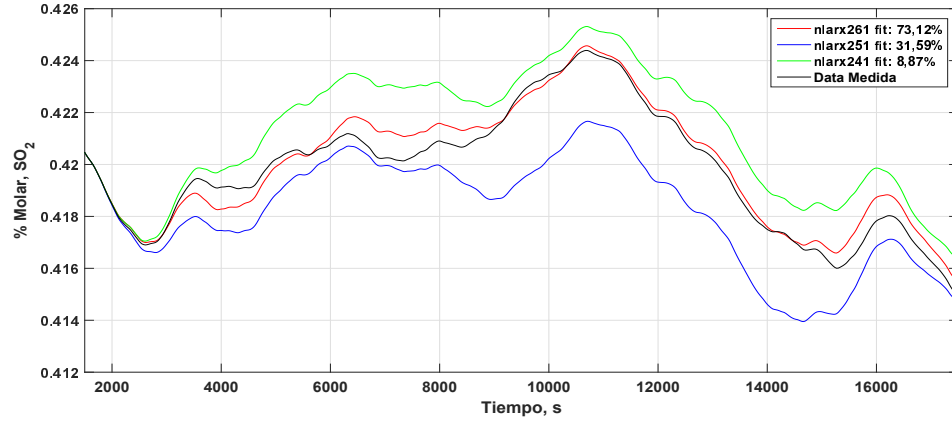
$$a_{1,j} = \begin{bmatrix} -2,8036 & 2,6158 & -0,8120 \end{bmatrix}$$

En esta oportunidad los terminos i,j representan el retardo j para la entrada o salida i en caso de ser el parámetro b o a respectivamente.

Para el caso de la identificación no lineal, los modelos que reportaron mejor ajuste de la variable de salida se observan en la figura N° 39



(a) Concentración de H_2S



(b) Concentración de SO_2

Figura N° 39. Respuesta del modelo polinomial no lineal ARX

Por otro lado, el modelo no lineal es más complejo, y para representar las no linealidades del proceso necesita tener estimadores que son funciones no lineales que evalúan los regresores, el estimador que mejor se ajustó al proceso fue *sigmoidal*, de esta manera el modelo matemático que describe el sistema es el siguiente.

$$F(x) = (x - r)P \cdot L^T + a_1^T f((x - r)Q \cdot b_1 + c_1) + \dots + a_n^T f((x - r)Q \cdot b_n + c_n) + d \quad (29)$$

Los regresores que representarán con mayor ajuste los datos de la simulación se muestran a continuación.

Caso: Concentración de H_2S

$$x = \begin{bmatrix} y_{H_2S}(t-1) & y_{H_2S}(t-2) & u1(t-1) & u1(t-2) & u1(t-3) & u1(t-4) \dots \\ u2(t-1) & u2(t-2) & u2(t-3) & u2(t-4) & u3(t-1) & u3(t-2) \dots \\ u3(t-3) & u3(t-4) & u4(t-1) & u4(t-2) & u4(t-3) & u4(t-4) \dots \\ u5(t-1) & u5(t-2) & u5(t-3) & u5(t-4) & u6(t-1) & u6(t-2) \dots \\ u6(t-3) & u6(t-4) & & & & \end{bmatrix}$$

Caso: Concentraci3n de SO_2

$$x = \begin{bmatrix} y_{SO_2}(t-1) & y_{SO_2}(t-2) & u_1(t-1) & u_1(t-2) & u_1(t-3) & u_1(t-4) \cdots \\ u_1(t-5) & u_1(t-6) & u_2(t-1) & u_2(t-2) & u_2(t-3) & u_2(t-4) \cdots \\ u_2(t-5) & u_2(t-6) & u_3(t-1) & u_3(t-2) & u_3(t-3) & u_3(t-4) \cdots \\ u_3(t-5) & u_3(t-6) & u_4(t-1) & u_4(t-2) & u_4(t-3) & u_4(t-4) \cdots \\ u_4(t-5) & u_4(t-6) & u_5(t-1) & u_5(t-2) & u_5(t-3) & u_5(t-4) \cdots \\ u_5(t-5) & u_5(t-6) & u_6(t-1) & u_6(t-2) & u_6(t-3) & u_6(t-4) \cdots \\ u_6(t-5) & u_1(t-6) & & & & \end{bmatrix}$$

No se debe confundir el parámetro x como una matriz, simplemente por su dimensi3n fue ordenada de esa manera, pero x es un vector fila, nótese que los tres puntos suspensivos al final de cada fila (\cdots) indican continuidad de la fila.

Debido a la dimensi3n de las matrices de los demás parámetros de los modelos, éstos se reportan en el Apéndice D donde se hacen una serie de consideraciones de los parámetros con la finalidad de poder reportarlos.

El modelo lineal y la red neuronal operan bajo diferentes modos; es decir, el modelo lineal representa la dinámica del sistema mientras que la red neuronal el estado estacionarios, ya que la red neuronal representó muy bien el estado estacionario, la combinaci3n de ambos modelos deben interactuar mutuamente para predecir mejor la variable del proceso (a menos que sólo se use el modelo lineal), por lo tanto el modelo lineal debe representar unicamente la dinámica del proceso sin abordar el estado estacionario ya que éste será predicho por la red neuronal. Para lograr este fenómeno se propone el siguiente modelo combinado en la figura N° 40.

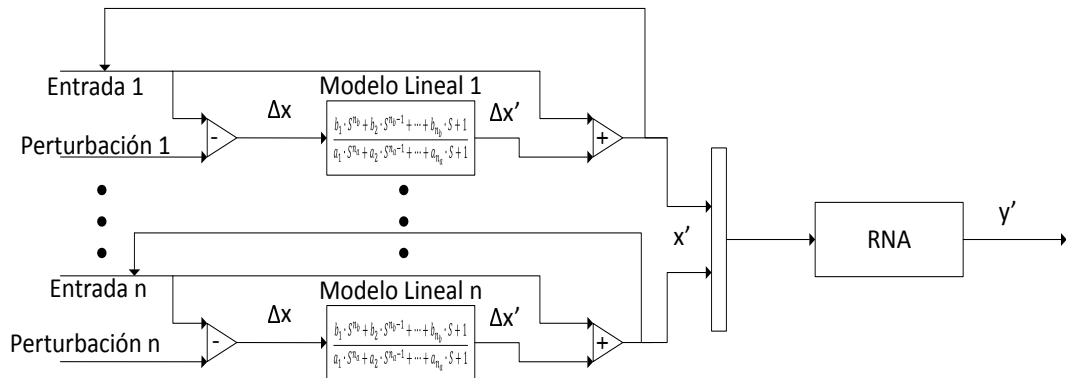
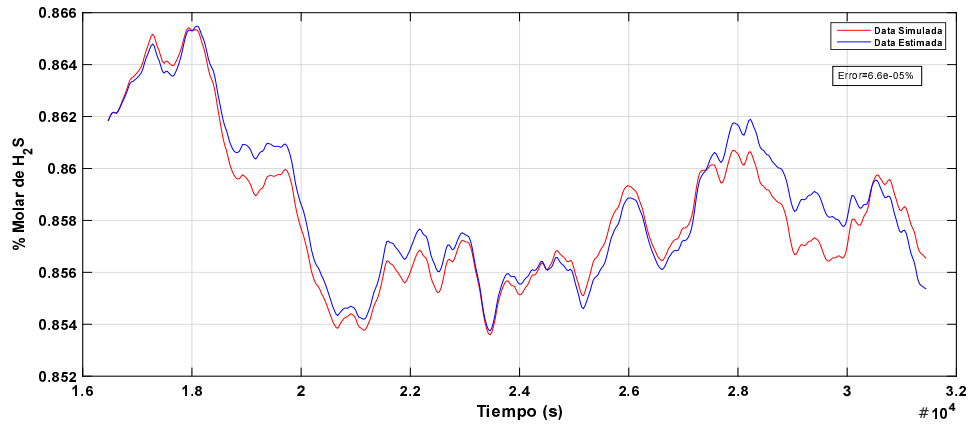


Figura N° 40. Propuesta de modelo híbrido de analizador virtual

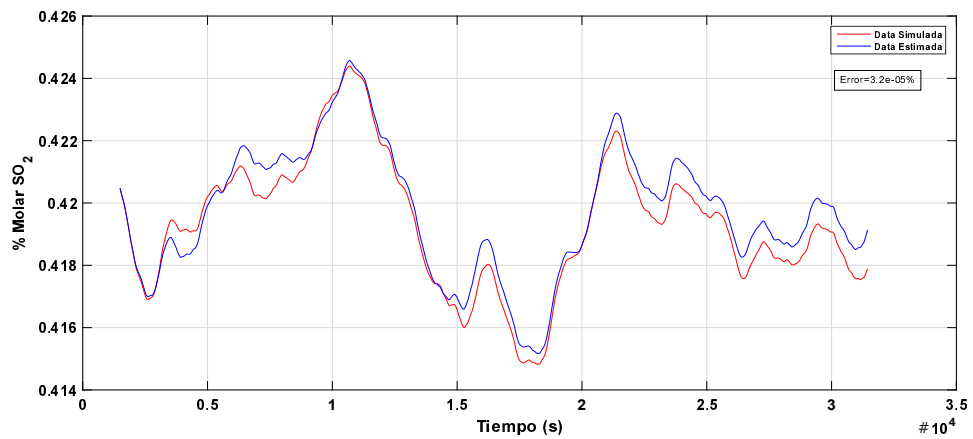
Se puede observar en la figura anterior que para poder representar este esquema, el modelo dinámico debe estar basada en una identificación SISO, siendo esto así, canoniizando (eliminar la ganancia del modelo) la expresión de la función de transferencia del modelo dinámico, la salida de cada bloque de función sumada con la medida anterior de la entrada describe el retraso de la variable de entrada, posterior a ello todas las variables de entrada retrasadas son alimentadas a la red neuronal prediciendo en conjunto la salida dinámica del sistema.

IV.6. Validar el desempeño del analizador virtual, comparando las predicciones del modelo con los datos de la simulación de la SRU

El modelo polinómico no lineal que se obtuvo en la sección IV.5 se graficó en conjunto con los datos obtenidos por la simulación dinámica la cual se perturbó aleatoriamente, obteniendo un resultado adecuado de las tendencias, tanto de la concentración de H_2S como de SO_2 en un rango de perturbación de $\pm 10\%$ del caso base de los flujos de gases ácidos en la alimentación de la planta, el parámetro que se usó como criterio para obtener las desviaciones del modelo fue *MSE* (el error cuadrado medio), estas tendencias se pueden observar en la figura N° 41.



(a) Concentración de H_2S



(b) Concentración de SO_2

Figura N° 41. Visualización de las tendencias del analizador virtual

El error reportado en la validación fue de $MSE = 6,6 \cdot 10^{-5} \%$ para la predicción de la concentración de H_2S , mientras que para el SO_2 fue de $MSE = 3,2 \cdot 10^{-5} \%$.

Nótese en la figura antes mostrada, un seguimiento adecuado del modelo con respecto a los datos arrojados por la simulación, estableciendo así un buen desempeño del analizador virtual para la predicción del flujo de H_2S y de SO_2 así como de la relación de estos dos flujos en el gas de cola.

IV.7. Desarrollar un interfaz humano-máquina donde se visualicen los valores y las tendencias de las concentraciones de H_2S y SO_2 , comparando la predicción del analizador virtual con la respuesta de la simulación

Para el entendimiento y practicidad de uso por parte del usuario final de la herramienta, se desarrolló una herramienta de visualización de los flujos de H_2S y SO_2 . La información y visualización de las variables de interés está condensada en una sola ventana distribuida en diferentes pestañas o paneles. El panel principal se encuentran las variables a perturbar en la simulación con el rango máximo y mínimo de cada variable, se visualiza el tiempo de la simulación así como la información de las corrientes a analizar, que son las 6 corrientes de entrada al modelo y las dos corrientes de salida, también se muestra para que el usuario pueda indicar el tiempo en que se hace el muestreo de la data y cada cuanto tiempo se realiza una perturbación al proceso.

La visualización de las tendencias de los componentes de interés en el gas de cola se muestran en los demás paneles incorporados, donde se observan la concentración de H_2S , SO_2 y la relación entre ellos en paneles separados. Adicional se observan indicadores de las concentraciones molares de los componentes antes mencionados en una sección fuera de los paneles. La figura N° 42 muestra la herramienta desarrollada.

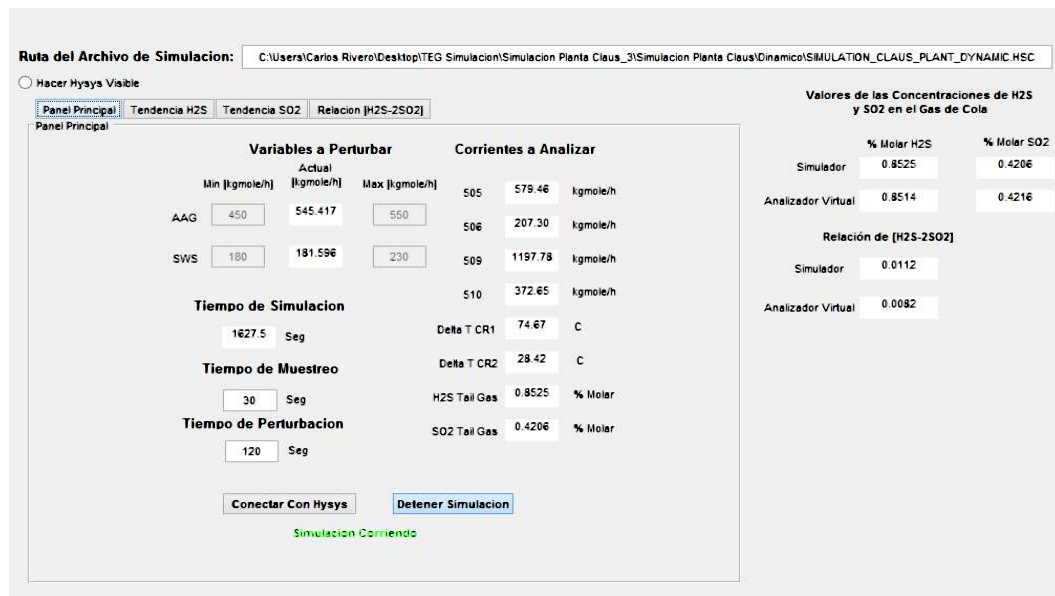


Figura N° 42. Interfaz Humano-Máquina del analizador virtual

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- El análisis de grados de libertad del proceso proporcionó un mejor entendimiento del proceso Claus permitiendo identificar las variables de operación así como verificar el número máximo de lazos de control en la simulación.
- La elaboración de una simulación en estado estacionario permitió representar las condiciones de diseño de una planta Claus, y en consecuencia establecer otras condiciones de operación para analizar la influencia de variables de entrada a la planta sobre otras variables del proceso.
- La simulación dinámica de la planta Claus permitió conocer la dinámica del proceso además de representar el comportamiento de una planta real y obtener los diversos patrones dinámicos de las variables relevantes del proceso.
- La obtención de los patrones en estado estacionario suministró la información necesaria para el entrenamiento de la estructura de la red neuronal; la estructura que mejor se adaptó a los valores de los patrones fue una red neuronal con dos capas ocultas con 5 y 3 neuronas para la primera y segunda capa respectivamente, con función de activación sigmooidal en tales capas oculta y en la capa de salida, aportando una buena predicción de la variable de salida con un ajuste de 97,98 % para el porcentaje molar del H_2S y 97,36 % para el porcentaje molar del SO_2 .
- Se logró obtener modelos empíricos lineales y no lineales para la predicción de la concentración de H_2S y SO_2 en el gas de cola, basados en la estructura ARX a través de una identificación MISO del sistema, los cuales arrojaron resultados apropiados de acuerdo a la data destinada para la validación de los modelos, los modelos lineales reportaron ajustes alrededor de 50 % mientras que los no lineales entre el 65 % y 75 %.
- Se propuso un modelo de analizador virtual que combina el comportamiento dinámico de un modelo lineal polinomial con el comportamiento estacionario de

una red neuronal; sin embargo, no se desarrolló el modelo debido a la necesidad de contar con identificación SISO para poder combinar ambos comportamientos.

- La validación del modelo polinómico no lineal de estructura ARX que representa el analizador virtual reportó valores de errores de MSE de $6,610^{(5)}\%$ para el H_2S y $3,210^{(5)}\%$ para el SO_2 , mientras que analizadores virtuales desarrollados en base a datos experimentales obtuvieron errores de $910^{(4)}\%$.
- Se desarrolló una interfaz humano-máquina con apoyo de la interfaz gráfica de usuario de MatLab (GUI) donde se visualiza las tendencias las concentraciones de H_2S y SO_2 en la corriente del gas de cola del proceso Claus. Este software se comunica vía ActiveX con la simulación de la planta claus, y predice las variables de salida al factor de tiempo al que corre la simulación.

RECOMENDACIONES

A fin de optimizar el desempeño de un analizador virtual y ampliar la utilidad del mismo se realizan las siguientes recomendaciones.

- Mejorar el factor de tiempo real de la simulación con la finalidad de generar mayor cantidad de patrones con un rango más amplio de perturbación en un menor tiempo.
- Simular rigurosamente los reactores catalíticos e incorporarlos para el desarrollo del analizador virtual.
- Evaluar la combinación de la red neuronal de estado estacionario con un modelo no lineal del sistema, así como una red neuronal recurrente obteniendo un modelo que se ajuste a los parámetros de operación y por ende mayor precisión en un rango de operación más amplio.
- Diseñar una interfaz que represente los esquemáticos reales que se encuentran en planta.
- Incorporar varios protocolos de comunicación al analizador virtual que sea compatible con la transferencia de datos directamente con una planta.
- Calibrar la simulación dinámica con datos de plantas o a través de un Test Run.
- Identificar plantas Claus para la implementación de analizadores virtuales.
- Evaluar la disponibilidad de otros modelos no lineales a fin de comparar el desempeño de distintos analizadores virtuales.
- Usar la metodología empleada para otro tipo de procesos (Reformación, Destilación, entre otros).
- Desarrollar estrategias de control predictivo en base al analizador virtual.

BIBLIOGRAFÍA

- Acoltzi, U. (2011). Identificación de sistemas no lineales mediante las estructuras narx y hammerstein-wiener. Trabajo de grado de Maestría no publicado, CENIDET.
- Aris, R. (1957). On the shape factors for irregular particles-i. *Chemical Engineering Science*, 6: 262–268.
- Bahadori, A. (2014). *Natural Gas Processing Technology and Engineering Design*. Gulf Professional Publishing.
- Bahman, Z. (2009). An investigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for claus sru converters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Seoul, Republic of Korea)*, 15: 143–147.
- Bolf, N., Moler, I., Galinec, G. y Ivandic, M. (2015). Soft sensor for sulphur recovery unit control. In *Elsevier* (Bolf et al., 2015), pages 2001–2007.
- Duraid, A. y Ali, K. (2015). Development of artificial neural network model of crude oil distillation column. *Tikrit Journal of Engineering Sciences*, 22(1): 24–37.
- Felder, R. y Rousseau, R. *Principios Elementales de los Procesos Químicos*, chapter 4.3, pages 99–100. John Wiley & Son, tercera ed., 2008.
- Fogler, S. (2008a). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Cuarta ed. Prentice Hall.
- Fogler, S. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, chapter 12, pages 827–829. Prentice Hall, cuarta ed., 2008b.
- Fortuna, L., Rizzo, A., Sinatra, M. y Xibilia, M. (2003). Soft analyzers for a sulfur recovery unit. *Control Engineering Practice*, 11: 1491–1599.
- Fortuna, L., Graziani, S. y Xibilia, M. (2005). Virtual instruments in refineries: Data monitoring for environmental quality. *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine*, pages 26–34.
- Fortuna, L., Graziani, S., Rizzo, A. y Xibilia, M. (2007). *Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Processes*. Advances in Industrial Control.

- Garrido, S. *Identificación, Estimación y Control de Sistemas No Lineales mediante RGO*. PhD thesis, Universidad Carlos III, 1999.
- Henley, E. y Seader, J. (2000). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en Ingeniería química*. John Wiley & Son.
- Jones, D., Bhattacharyya, D., Turton, R. y Zitney, S. (2011). Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified claus unit for an integrated gasification combined cycle (igcc) power plant with CO_2 capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51: 2362–2375.
- Kohl, A. y Nielsen, R. (1997). *Gas Purification*. Hardcover.
- Ljung, L. Approaches to identificación of nonlinear systems. Technical report, Linköping University, 2011.
- Lopez, E. (2007). Identificación de sistemas en lazo cerrado con estructura tipo cloe. Trabajo de grado de Maestría no publicado, CENIDET.
- Luyben, W. (1996). Design and control degrees of freedom. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35: 2204–2214.
- Manenti, G., Papisidero, D., Manenti, F., Bozzano, G. y Pierucci, S. (2012). Design of sru thermal reactor and waste heat boiler considering recombination reactions. *Procedia Engineering*, 42: 373–383.
- Marcano, F. y Martínez, P. Diseño de un analizador virtual en línea mediante redes neuronales artificiales para la evaluación de las emisiones de SO_2 de la planta de ácido sulfúrico del complejo petroquímico morón. 2012.
- Mathworks. *Documentation System Identificación Toolbox of MatLab*. Mathworks Inc.
- Montgomery, M. (2004). *Diseño y Análisis de Experimento*.
- Nasato, L., Karan, K., Mehrotra, A. y Behie, L. (1994). Modeling reaction quench times in the waste heat boiler of a claus. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33: 7–13.
- Paskall, H. y Sames, J. (1981). *Sulphur Recovery*. Bover.

- Razzaghi, M. y Lana, I. D. (1984). Calculation of effectiveness factor for multiple claus reactions with single-step rate-controlling. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 62: 413–418.
- Reinoso, B. Propuesta metodológica de un software para el diseño de estructuras experimentales sobre la simulación de un proceso químico. 2015.
- Romero, H. (2008). Identificación de sistemas utilizando redes neuronales. Trabajo de grado de Maestría no publicado, CENIDET.
- Smith, J., VanNess, H. y Abbott, M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, chapter 13, pages 492–495. McGraw-Hill Interamericana, séptima ed., 2007.
- Tong, S., Lana, I. D. y Chuang, K. (1997). Effect of catalyst shape on the hydrolysis of CO and CS_2 in a simulated claus converter. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pages 4087–4093.
- Walpole y Myers (2007). *Probabilidad y Estadísticas*.
- Zagoruiko, A. y Matros, Y. (2002). Mathematical modelling of claus reactors undergoing sulfur condensation and evaporation. *Chemical Engineering Journal*, 87: 73–88.

APÉNDICE A

A.1. Descripción del proceso Claus

La secuencia de flujo y las condiciones operacionales típicas de diseño de una SRU se presenta en el diagrama de flujo de proceso mostrado en la figura N° 43.

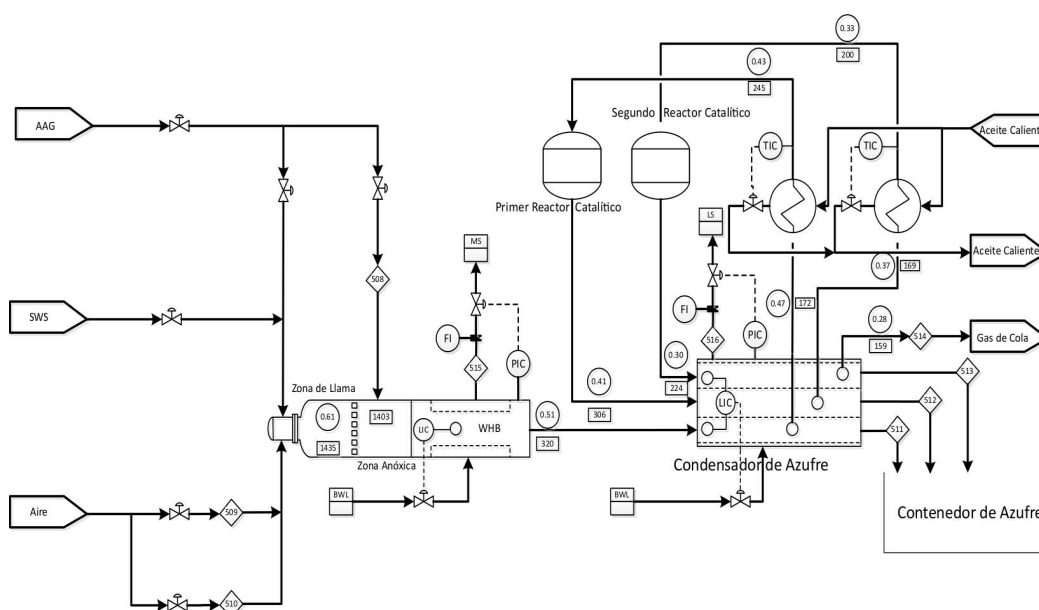


Figura N° 43. Diagrama básico de una Unidad de Recuperación de Azufre (Fortuna et al., 2007)

Básicamente una corriente combinada de Gas Ácido de Amina (AAG) proveniente de la Unidad de Regeneración de Amina (ARU) y Gas Ácido de reciclo de la Unidad de Tratamiento de Gas de Cola (TGTU) se recibe en la SRU y se divide para ingresar al horno Claus o reactor térmico, el cual consta de dos cámaras térmicas. El AAG que entra a la primera cámara se mezcla con una corriente de gas ácido proveniente de la unidad de despojamiento de agua agria que se le conoce como SWS, esta mezcla de gases ácidos se alimentan al Combustor ClausTM ubicados en la entrada del reactor térmico. Aproximadamente el 12 % del AAG se combina con el gas ácido de SWS para mantener la cámara primaria a una temperatura donde se garantiza la estabilidad de la llama la cual es aproximadamente 970°C. El resto del AAG se alimenta a la segunda cámara del Reactor Térmico.

Cuando el AAG y el SWS se alimentan al Combustor ClausTM, se suministra suficiente aire al reactor térmico para oxidar todo el sulfuro de hidrógeno de esta corriente

a dióxido de azufre y agua, el amoníaco a óxidos de nitrógeno y agua y cualquier hidrocarburo a dióxido de carbono y agua.

El AAG que no entró a la primera cámara del reactor térmico entra a la segunda denominada zona anóxica. allí el sulfuro de hidrógeno reacciona con el dióxido de azufre formado en la primera cámara para formar azufre elemental. El gas de proceso que sale de esta cámara entra al generador de vapor de calor residual (WHB) enfriándose hasta aproximadamente 320°C a medida que pasa a través de los tubos. el agua hirviente del lado de la carcasa genera vapor de media presión que se puede utilizar en otros sitios del proceso.

El gas de proceso que sale de la WHB entra al primer pase del condensador de azufre para enfriar el gas hasta aproximadamente 180°C generándose vapor de baja presión. Se separa el azufre líquido condensado durante el proceso de enfriamiento y se drena al contenedor de azufre.

El gas enfriado del primer pase del condensador de azufre fluye al primer precalentador hasta aproximadamente 245°C para ingresar al primer reactor catalítico de lecho fijo de catalizador de alúmina activado, el proceso que ocurre en estos reactores es exotérmico por lo que se necesita enfriar el gas de proceso para condensar y separar el azufre elemental formado. Nuevamente el gas de proceso se precalienta para ingresar en el segundo reactor catalítico donde se termina de recuperar aproximadamente hasta el 94 % de azufre una vez que se condensa y separa el azufre formado en esta etapa. El gas que sale del tercer pase del condensador de azufre se le denomina Gas de Cola y en algunas SRU, éste va hacia una TGTU o simplemente a un incinerador para enviarlo al ambiente.

A.2. Química del proceso Claus

A continuación se describe con más detalle las reacciones claves en las diferentes secciones del proceso Claus.

A.2.1. Reactor Térmico

El Reactor Térmico es una cámara simétrica axial internamente recubierta por un material refractario para prevenir el sobrecalentamiento de las paredes del recipiente. Aguas abajo se le encuentra unido un equipo similar una caldera denominada Caldera de Calor Residual (WHB, por sus siglas en inglés) la cual es usada para enfriar los gases calientes que salen del reactor térmico, un esquema de este equipo se puede observar en la figura N° 44. El reactor térmico se encuentra dividido en dos cámaras por medio de un anillo que permite el buen mezclado de los gases de proceso y de soporte del material refractario que recubre las paredes del reactor (Manenti et al., 2012).

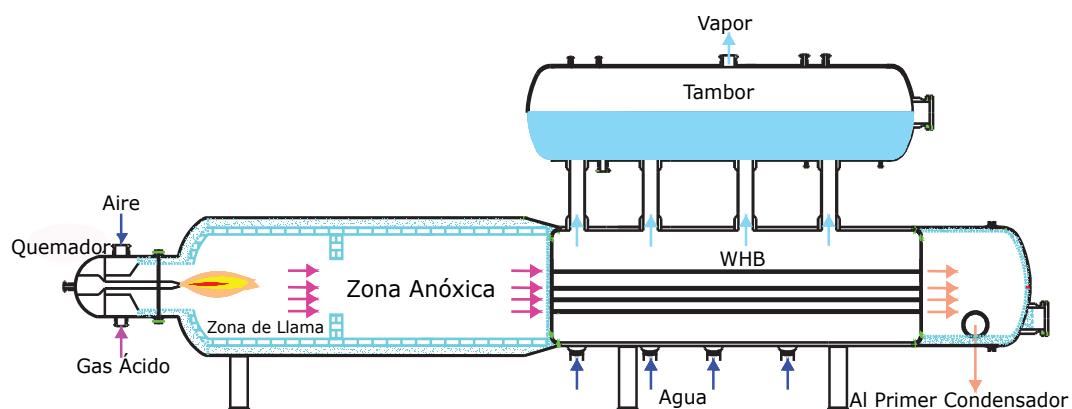
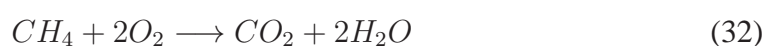
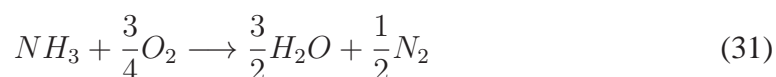
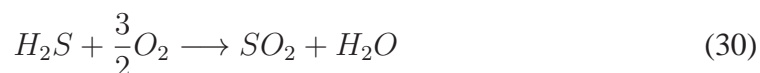


Figura N° 44. Arreglo típico del reactor térmico y WHB de una SRU (Manenti et al., 2012)

A.2.2. Zona de Llama

La primera sección del reactor térmico se denomina *Zona de Llama* o 1^{era} cámara de combustión aquí se encuentra el quemador que permite la combustión de los gases ácido al mezclarse con aire. En términos de modelado matemático, esta primera zona es una zona de llama adiabática que puede ser modelado como un reactor flujo pistón. Las reacciones linealmente independientes consideradas por Jones et al. en su trabajo para esta zona son las reacciones de oxidación desde la reacción N° 30 hasta la reacción N° 34.

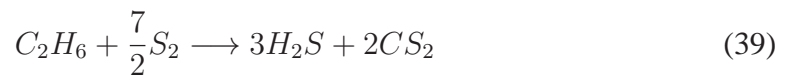
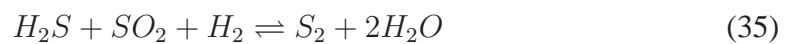


A.2.3. Zona Anóxica y WHB

La segunda cámara del reactor térmico generalmente se diseña para que se lleve a cabo principalmente la reacción Claus (*reacción N° 35*) de modo tal que en la primera cámara se consuma la mayoría del oxígeno que entra al reactor y sólo quede un pequeño exceso para que reaccione los hidrocarburos restantes que entran con el AAG en la segunda cámara, debido a esta ausencia de oxígeno en la segunda cámara a ésta se le denomina *Zona Anóxica*; sin embargo, no es fácil controlar la combustión de los

hidrocarburos ya que en esta zona pueden ocurrir un gran número de reacciones.

Jones et al. en el año 2011 idearon un método para representar ese amplio número de reacciones con un grupo más pequeño de reacciones linealmente independientes y que mejor describa la distribución de productos de una planta Claus. Ambas cámaras geoméricamente son recipientes cilíndricos donde ocurren diversas reacciones químicas. Por otro lado, la WHB geoméricamente tiene la forma de un intercambiador de carcasa y tubos; por los tubos pasa el gas de proceso y por la carcasa agua hirviendo generando un vapor de media presión que se puede utilizar como fuente de energía en otras secciones del proceso; sin embargo, el enfriamiento que experimenta el gas de proceso no es súbito sino que a medida que el gas pasa por los tubos se va enfriando por lo que todavía pueden ocurrir ciertas reacciones químicas que se pueden modelar con el mismo set de reacciones utilizado en la zona anóxica. Estas reacciones que se llevan a cabo en estas secciones son las siguientes:



A.2.4. Reactores Catalíticos

La conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre está termodinámicamente limitada a menos del 75 % operando a alta temperatura en el horno de reacción. Las conversiones más altas son obtenidas por reacción catalítica a baja temperatura en los convertidores catalíticos.

El catalizador, la baja temperatura y la remoción de todo el producto de azufre mejoran la conversión general por encima del 94 %. Los convertidores catalíticos consisten en un lecho catalítico de 1 a 1.5 m de longitud, usualmente de bauxita o alúmina activada. Estos catalizadores son adecuados y en algunas plantas han mostrado una vida activa de más de 12 años (Paskall y Sames, 1981).

En la figura N° 45 se puede observar un convertidor catalítico típico para una unidad de recuperación de azufre.

Dependiendo del contenido de H_2S en la alimentación y el número de reactores, la conversión total del H_2S a azufre elemental para una SRU Claus puede exceder del 95 %. El azufre es condensado y recuperado de las corrientes de gas una vez que dejan el reactor térmico y los reactores catalíticos. El primer convertidor catalítico opera al-

rededor de los 250°C de manera tal que se promueva la hidrólisis del COS y CS_2 . El 2^{do} convertidor usualmente opera justamente por encima del punto de rocío del azufre en fase vapor. Sin embargo, todavía puede condensar azufre en los poros catalíticos provocando que disminuya el desempeño del proceso Claus ya que se reduce el área superficial del catalizador. La reacción Claus (reacción N° 40) es exotérmica y por ello el equilibrio de la reacción se favorece a bajas temperaturas; por otro lado, las reacciones de hidrólisis se favorecen a alta temperatura, por esta razón el primer reactor catalítico opera a temperatura relativamente alta para promover estas reacciones, mientras que el segundo reactor opera a temperatura suficientemente baja como para evitar la condensación del azufre y mejorar la conversión del H_2S (Bahman, 2009).

Tong et al. en el año 1997 estudiaron el comportamiento de los convertidores catalíticos, y determinaron que las reacciones fundamentales que se toman en cuenta en este equipo son las mostradas en el set de reacciones siguiente.

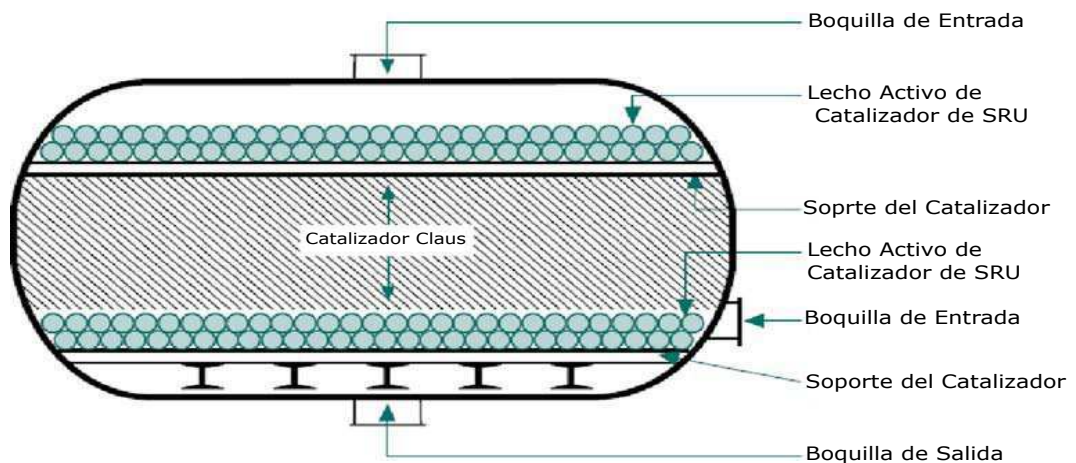
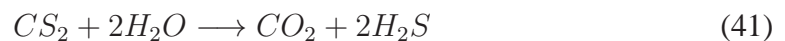
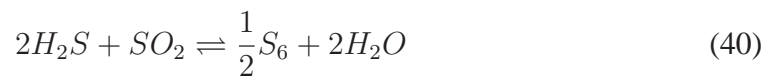


Figura N° 45. Esquema de los reactores catalíticos de una SRU (Bahman, 2009)

Las cinéticas de todas las reacciones involucradas en el proceso Claus, tanto para el reactor térmico como para la WHB y los reactores catalíticos son mostradas en la sección A.3.

A.2.5. Influencia de las limitaciones de difusión intrapartícula en los catalizadores

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero al final del proceso permanece sin cambio. Un proceso catalítico heterogéneo incluye más de una fase; generalmente el catalizador es un sólido, en tanto que reactivos y productos son líquidos o gaseosos. La reacción catalítica heterogénea ocurre en o muy cerca de la interfase entre el fluido y el sólido, debido a esto es esencial que el área interfacial sea grande para lograr una velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por una estructura interna porosa (es decir, el sólido contiene muchos poros finos, cuya superficie constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta).

Generalmente existen dos perspectivas de los catalizadores, una donde el catalizador es extruído y el tamaño de partícula es pequeño por lo que visualmente se perciben como un polvo fino, empleándolo principalmente con fines de laboratorio a nivel micro-molecular generalmente para determinar cinéticas de reacciones (cinéticas intrínsecas), y otros donde el esqueleto del catalizador tiene forma geométrica definida con tamaño de partícula más grande utilizado a nivel comercial. En el primer caso los efectos difusivos de la mezcla reaccionante son despreciables ya que todos los puntos en el interior de la superficie del catalizador son accesibles a la misma concentración.

En el otro caso, debido al tamaño de partícula del catalizador no toda la superficie catalítica queda accesible a la misma concentración; por lo tanto, la velocidad de reacción en distintos puntos de la partícula varía. Tomando en cuenta que un catalizador es un sólido poroso, existen una serie de pasos asociados a fenómenos de transferencia de masa los cuales deben seguir los reactantes para transformarse en productos, éstos se ilustran en la figura N° 46. El paso 2 y 6 son resistencias a la difusión de los componentes y para tomar en cuenta las variaciones en la velocidad de reacción en la partícula, se debe introducir un parámetro conocido como *Factor de Efectividad* (ver cálculo en el Apéndice B), el cual es el cociente de la velocidad de reacción total en la partícula y la velocidad de reacción en la superficie externa de del catalizador (Fogler, 2008a).

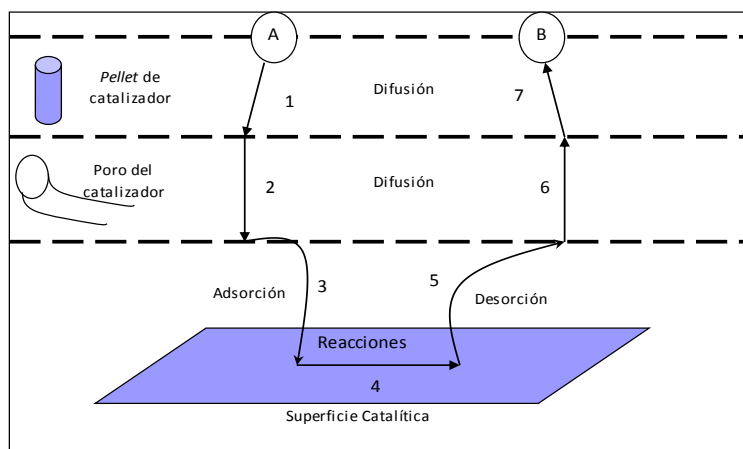


Figura N° 46. Pasos de una reacción catalítica heterogénea (Fogler, 2008a)

A.3. Cinéticas de las reacciones consideradas en el proceso Claus

En esta sección se presentan las cinéticas de todas las reacciones consideradas para la simulación de la planta Claus en estudio; sin embargo, antes de eso, se presenta en la figura N°47 el diagrama de proceso que representa la simulación de la planta mostrada en la figura N°13. Como se mencionó anteriormente el corazón de la planta Claus son sus reactores, tanto el térmico como los catalíticos y por ello es de vital importancia explicar la forma en que se abordó este proceso en cuanto a la simulación. Vale la pena recalcar que la etapa de reacción térmica en una planta real consta de dos cámaras de reacción y una caldera de recuperación de calor en las cuales ocurren diversas reacciones químicas. Teniendo en cuenta esto, para abstraer el concepto real y físico de la planta fue necesario simular el reactor térmico con tres reactores más el reactor que representa la caldera de recuperación de calor (WHB). Los primeros 3 reactores (03-A-50-01, PFR-100 y 03-R-50-01) representan las dos cámaras de reacción térmica. El primer reactor (03-A-50-01) representa la primera cámara y en él se llevan a cabo las reacciones mostradas en la tabla N°23, la segunda cámara se representa por el reactor (03-R-50-01) en el cual entra el gas de proceso proveniente de la primera cámara y se alimenta el gas ácido del bypass llevándose a cabo las reacciones mostradas en la tabla N°24. Ahora bien, en la vida real, la relación $\frac{H_2S}{SO_2}$ en el gas de cola es controlada por la cantidad de aire que ingresa a los reactores térmicos y esto debido a que así se puede oxidar más o menos H_2S que ingresa a la planta y de esta forma mantener la relación antes nombrada. Para observar este efecto real en la simulación es necesario indicar que en el reactor (03-R-50-01) se llevan a cabo las reacciones de oxidación que se presentan en la primera cámara; sin embargo, si en un sólo reactor en la simulación se colocan reacciones en exceso, este equipo limitaría el proceso ya que se necesitaría de mucho nivel de cómputo para representar muchas reacciones en un sólo reactor, entonces bien,

debido a que las reacciones de oxidación que se llevan a cabo en la primera cámara son mucho más rápidas que las reacciones que se llevan a cabo en la segunda cámara, es posible incorporar un nuevo reactor antes de la segunda cámara de manera que simule las reacciones de oxidación con el gas ácido proveniente por el bypass y así simular una segunda cámara sin limitaciones de cálculo, esta es la razón de la configuración de estos reactores térmicos en la simulación.

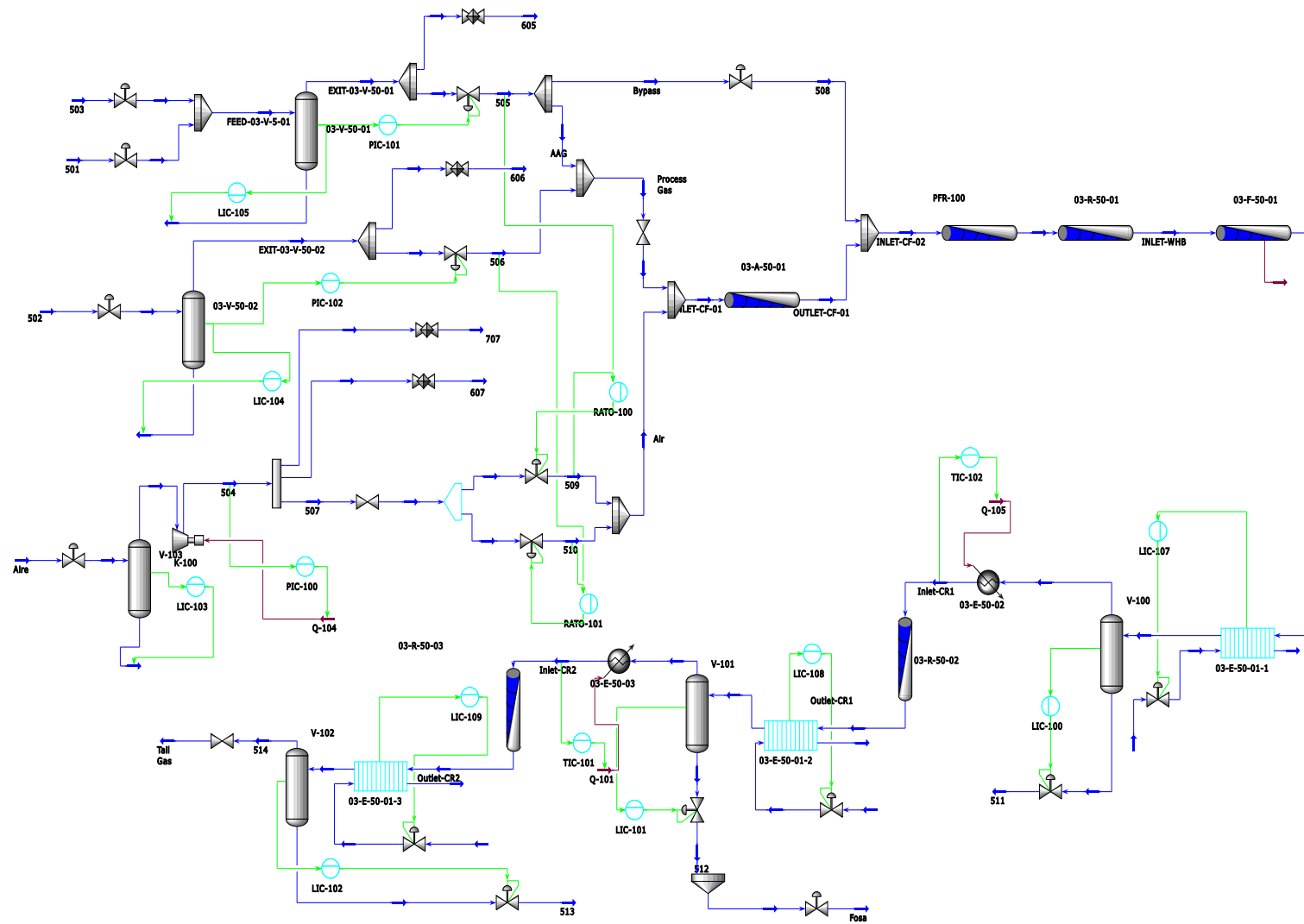


Figura N° 47. PFD de la planta Claus simulada

Una vez explicado la configuración del reactor térmico, a continuación se presentan a cabo las cinéticas de las reacciones que se llevan a cabo en estos equipos. Para el caso de la primera cámara de reacción se llevan a cabo principalmente las reacciones de oxidación que se muestran abajo (Jones et al., 2011).

Tabla N° 23. Reacciones y cinéticas que ocurren en la primera cámara térmica^a (Jones et al., 2011)

Reacción	Velocidad de Reacción $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} \right]$
$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$	$-r_{H_2S} = 14e^{\frac{-11,0}{R \cdot T}} P_{H_2S} P_{O_2}^{1,5}$
$NH_3 + \frac{3}{4}O_2 \longrightarrow \frac{3}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2$	$-r_{NH_3} = 4430e^{\frac{-40,0}{RT}} P_{NH_3} P_{O_2}^{0,75}$
$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$	$-r_{C_2} = 1,5 \cdot 10^{11} e^{\frac{-48,4}{RT}} C_{C_2}^{0,2} C_{O_2}^{1,3}$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$	$-r_{H_2} = 14 \cdot 10^6 e^{\frac{-30,0}{RT}} C_{H_2} C_{O_2}$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$	$-r_{CO} = 3,98 \cdot 10^{14} e^{\frac{-40,0}{RT}} C_{O_2}^{0,25} C_{H_2O}^{0,5} C_{CO}$

^aEnergías de Activación en $\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$ Presiones Parciales en $[atm]$ y Concentraciones en $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right]$

Por otro lado, en la segunda cámara y en la caldera de recuperación de calor debido a que no se disminuye la temperatura lo suficientemente rápido, Jones et al. indican que se llevan a cabo las reacciones mostradas en la tabla N° 24. En continuidad con las cinéticas de la planta Claus, por último queda las reacciones que ocurren en los reactores catalíticos donde se lleva a cabo la reacción Claus Catalítica y la hidrólisis de los componentes azufrados como el CO_S y el CS_2 ; todas estas reacciones se muestran en la tabla N°24.

Tabla N° 24. Reacciones y cinéticas que ocurren en la segunda cámara térmica, WHB^b y reactores catalíticos^c (Jones et al., 2011)

2 ^{da} Cámara Térmica y WHB	
Reacción	Velocidad de Reacción $\left[\frac{kmol}{m^3 \cdot s} \right]$
$H_2S + SO_2 + H_2 \rightleftharpoons S_2 + 2H_2O$	$-r_{H_2S} = 3,583 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-26,0}{R \cdot T}} \cdot \left(P_{H_2S} \cdot P_{SO_2} \cdot P_{H_2} - \frac{1}{K_{eq}} \cdot P_{S_2} \cdot P_{H_2O}^2 \right)$
$H_2S \rightleftharpoons \frac{1}{2}S_2 + H_2$	$-r_{H_2S} = 4430 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-40,0}{R \cdot T}} \cdot P_{NH_3} \cdot P_{O_2}^{0,75}$
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	$-r_{CO_2} = 1,5 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-48,4}{R \cdot T}} \cdot C_{C_2}^{0,2} \cdot C_{O_2}^{1,3}$
$CO + \frac{1}{2}S_2 \rightleftharpoons COS$	$-r_{CO} = 14 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-30,0}{R \cdot T}} \cdot C_{H_2} \cdot C_{O_2}$
$C_2H_6 + \frac{7}{2}S_2 \longrightarrow 3H_2S + 2CS_2$	$-r_{C_2} = 3,98 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{-40,0}{R \cdot T}} \cdot C_{O_2}^{0,25} \cdot C_{H_2O}^{0,5} \cdot C_{CO}$
^b Energías de Activación en $\left[\frac{kcal}{mol} \right]$ Presiones Parciales en $[atm]$ y Concentraciones en $\left[\frac{kmol}{m^3} \right]$	
Reactores Catalíticos	
Reacción	Velocidad de Reacción $\left[\frac{mol}{kgcat \cdot s} \right]$
$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}S_6 + 2H_2O$	$-r_{H_2S} = 5364 \cdot e^{\frac{-7,35}{R \cdot T}} \cdot \frac{\left(P_{H_2S} \cdot P_{SO_2}^{0,5} - \frac{1}{K_{eq}} \cdot P_{H_2O} \cdot P_{S_8}^{0,1875} \right)}{\left(1 + 1,140 \cdot e^{\frac{-0,6}{R \cdot T}} \cdot P_{H_2O} \right)^2}$
$CS_2 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2S$	$-r_{CS_2} = 19,75 \cdot e^{\frac{-9,658}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_{CS_2} \cdot P_{H_2O}}{\left(1 + 3,43 \cdot e^{\frac{-23,446}{RT}} \cdot P_{H_2O} \right)}$
$COS + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S$	$-r_{COS} = 2,3 \cdot e^{\frac{-6,0397}{R \cdot T}} \cdot \frac{P_{COS} \cdot P_{H_2O}}{\left(1 + 1,27 \cdot e^{\frac{-19,891}{RT}} \cdot P_{H_2O} \right)}$
^c Energías de Activación en $\left[\frac{kcal}{mol} \right]$ Presiones Parciales en $[atm]$ para Claus, $[kPa]$ para Hidrólisis	

Como se puede observar en la Tabla N°24 existen reacciones que son de equilibrio, por lo que es necesario determinar la expresión que representa dicha constante en dependencia de la temperatura, esto se presenta en la sección A.5.

A.4. Diseño factorial

Cuando se presume que la influencia de un factor en la variable dependiente se puede ver comprometida por los niveles de los otros factores involucrados en el experimento se dice que hay interacción, este fenómeno es muy importante de identificar y de estudiar dentro del experimento puesto que la estimación de los parámetros del modelo se ve afectada en presencia de ello, el diseño factorial es una estructura experimental que permite incluir la interacción dentro del estudio, ya que al probar cada una de las combinaciones posibles entre los factores y sus respectivos niveles, se incluyen términos donde éstos se cruzan evidenciando matemáticamente el fenómeno de interacción.

La principal ventaja asociada a los experimentos factoriales, es que permiten estimar de forma independiente los efectos de un factor particular en diversos niveles de los otros factores, para las distintas combinaciones de tratamientos posibles.

si se tienen k factores con h niveles cada factor, el diseño factorial se logra con h^k tratamientos.

Un caso particular del diseño factorial es aquel donde se toman en cuenta tres factores A, B y C; conocido como *experimento con tres factores*. En este caso los factores A, B y C llevan asociado a, b y c niveles respectivamente, donde se plantea un diseño experimental completamente al azar con n réplicas del experimento para cada una de las a , b y c combinaciones de tratamientos.

De esta manera, el modelo matemático para los experimentos de tres factores, es el siguiente:

$$y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \epsilon_{ijkl} \quad (43)$$

Para todo $i = 1, 2, \dots, a$; $j = 1, 2, \dots, b$; $k = 1, 2, \dots, c$ y $l = 1, 2, \dots, n$. Los términos de la ecuación N° 43 corresponden a la siguiente notación:

- y_{ijkl} : respuesta observada en el i -ésimo nivel del factor A, j -ésimo nivel del factor B, k -ésimo nivel del factor C y en la l -ésima réplica.
- μ : efecto medio general o media total.
- α_i : efecto principal del i -ésimo nivel del factor A.
- β_j : efecto principal del j -ésimo nivel del factor B.

- γ_k : efecto principal del k -ésimo nivel del factor C.
- $(\alpha\beta)_{ij}$: efecto de la interacción del i -ésimo nivel del factor A y el j -ésimo nivel del factor B.
- $(\alpha\gamma)_{ik}$: efecto de interacción del j -ésimo nivel del factor B y del k -ésimo nivel del factor C.
- $(\alpha\beta\gamma)_{ijk}$: efecto de interacción del i -ésimo nivel del factor A, j -ésimo factor del nivel B y del k -ésimo nivel del factor C.
- ϵ_{ijkl} : desviación de la respuesta observada y_{ijkl} .

A.5. Constante de equilibrio de las reacciones químicas

En la siguiente sección del presente apéndice se presenta el desarrollo del cálculo elaborado para determinar las expresiones que representan las constantes de equilibrio para las diversas reacciones que lo ameritan (Smith et al., 2007).

Dado que la temperatura del estado estándar es la misma que la de la mezcla en equilibrio, los cambios en la propiedad estándar de la reacción, como ΔG° y ΔH° , varían con la temperatura de equilibrio. La dependencia de ΔG° con T se da por medio de la ecuación N° 44, que puede describirse como sigue:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (44)$$

Otra forma de expresar la ecuación N°44 es de la siguiente manera:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (45)$$

La ecuación N° 45 señala el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio y, por lo tanto, sobre la conversión de equilibrio. Si ΔH° se supone independiente de la de T , la integración de la ecuación N° 45 desde una temperatura particular T' hasta una temperatura arbitraria T conduce al resultado simple:

$$\ln \frac{K}{K'} = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (46)$$

Sin embargo, esta expresión es aproximada ya que no toma en cuenta el efecto de la temperatura sobre el ΔG° y el ΔH° . El desarrollo riguroso de la ecuación N° 44 se basa en la definición de la *Energía Libre de Gibbs* y de la definición de un cambio en la propiedad estándar de reacción, lo antes dicho se puede expresar con la siguiente ecuación.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (47)$$

Así, el calor estándar de reacción está relacionado con la temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \quad (48)$$

Por otro lado, la expresión que indica cómo depende de la temperatura el cambio de la entropía de reacción se puede representar como.

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (49)$$

Por lo antes mencionado, la expresión para determinar la variación de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura de forma *rigurosa*, es muy elaborada; sin embargo, las ecuaciones anteriores se pueden reorganizar como un factor K compuesto de tres términos, cada uno representando una contribución básica a su valor.

$$K = K_0 K_1 K_2 \quad (50)$$

El primer factor K_0 representa la constante de equilibrio a la temperatura de referencia T_0 :

$$K_0 \equiv \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\circ}{RT_0}\right) \quad (51)$$

El segundo factor K_1 es un multiplicador que proporciona el principal efecto de la temperatura, de forma que el producto $K_0 K_1$ es la constante de equilibrio a la temperatura T cuando el calor de reacción se supone independiente de la temperatura:

$$K_1 \equiv \exp\left[\frac{\Delta H_0^\circ}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right] \quad (52)$$

El tercer factor K_2 considera la influencia, mucho más pequeña, de la temperatura que resulta del cambio de ΔH° con la misma:

$$K_2 \equiv \exp\left(\frac{-1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}\right) \quad (53)$$

Para tomar en cuenta la ecuación de la constante de equilibrio en el simulador comercial utilizado para el desarrollo de la planta, es necesario tener una expresión de la misma en la forma de Arrhenius modificada, la cual es la forma en que el simulador acepta ingresar dicha ecuación, tal como se muestra abajo.

$$K_{eq} = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_0^\circ}{RT}\right) T^\beta \quad (54)$$

Para determinar dicha expresión fue necesario realizar un programa en *MatLab*, tal que facilite el desarrollo de una tabla que represente el valor de K_{eq} vs T para cada una de las reacciones de equilibrio y posterior a ello usar una herramienta del mismo software llamada *CurveFitting* para determinar el ajuste de los datos de la tabla que represente la ecuación N° 54.

El código de programación que se presenta más adelante tiene la siguiente filosofía. En primer lugar, existen 3 funciones de Matlab, una función principal y dos auxiliares que se utilizan en la principal. La función principal calcula la constante de equilibrio K_{eq} para un rango de temperaturas introducidos por el usuario en forma de Vector llamado T a través de los factores K_0 , K_1 , K_2 y K mencionados anteriormente. Las otras dos funciones corresponden al cálculo de las integrales presentes en el factor K_2 (ecuación N° 53) las cuales fueron denominadas *IDCPH* para la integral que aparece en la ecuación N° 48 e *IDCPS* para la integral que aparece en la ecuación N° 49, tal como se muestra a continuación.

$$K_2 \equiv \exp \left(\underbrace{\frac{-1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT}_{IDCPH} + \underbrace{\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T}}_{IDCPS} \right) \quad (55)$$

Teniendo en cuenta esto, se presenta la función principal para el cálculo de la constante de equilibrio.

```

1 function K=Keq(To,T,matriz)
2 R=8.314;
3 format shortg
4 DGo=sum(matriz(:,1).*matriz(:,7));
5 DHo=sum(matriz(:,1).*matriz(:,6));
6 DA=sum(matriz(:,1).*matriz(:,2));
7 DB=sum(matriz(:,1).*matriz(:,3));
8 DC=sum(matriz(:,1).*matriz(:,4));
9 DD=sum(matriz(:,1).*matriz(:,5));
10 Ko=exp(-DGo/(R*To));
11 K1=exp(DHo/(R*To)*(1-To./T));
12 K2=exp((-1./T).*IDCPH(To,T,DA,DB,DC,DD)+IDCPS(To,T,DA,DB,DC,DD));
13 K=Ko.*K1.*K2;

```

La primera columna de esa matriz debe contener los coeficientes estequiométricos (positivos para productos, negativos para reactivos) de los componentes presentes en la reacción a la que se le quiere determinar la K_{eq} (únicamente los componentes presentes en esa reacción, para todos los demás el coeficiente es cero). Dicho esto se presenta la función *IDCPH* en el siguiente código:

```

1 function sal=IDCPH(To,T,DA,DB,DC,DD)
2 Cp=@(x) DA+DB*x+DC*x.^2+DD*x.^-2;
3 n=length(T);
4 for i=1:n

```

```

5 sal(i)=quad(Cp,To,T(i));
6 end
7 salida=sal;

```

Fíjese en lo siguiente, para que el código sea aplicado con éxito, los coeficientes de la función de las capacidades caloríficas deben ser correspondientes con los coeficientes de una función como la que sigue.

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^{-2} \quad (56)$$

De lo contrario se debe cambiar la forma de la ecuación del C_p que aparece en las funciones de las integrales. Por último se presenta el código para la integral que aparece en la entropía, *IDCPS*.

```

1 function sal=IDCPS(To,T,DA,DB,DC,DD)
2 F=@(X) DA./X+DB+DC*X+DD*X.^-3;
3 n=length(T);
4 for i=1:n
5 salida(i)=quad(F,To,T(i));
6 end
7 sal=salida;

```

APÉNDICE B

B.1. Factor de efectividad de las reacciones catalíticas

El efecto de alguna limitación por transporte de masa entre las partículas de los pellets de un catalizador generalmente es expresado por un parámetro denominado “Factor de Efectividad”, η introducido por Thiele. El valor del factor de efectividad depende del módulo de Thiele, en general la aplicación del módulo de Thiele es adecuado solo para cinéticas de primer orden, reacciones irreversible y pellets catalítico isotérmico (Zagoruiko y Matros, 2002), este factor es definido como.

$$\phi = L_p \left[\frac{\text{Velocidad de reaccion a condiciones de superficie}}{D_{eff} C_s} \right]^{0,5} \quad (1)$$

Donde L_p es la dimensión característica para una partícula arbitraria definida por (Aris, 1957) como

$$L_p = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\text{Volumen de Particula}}{\text{Area Externa de la Particula}} \quad (2)$$

Para cinéticas de primer orden como la hidrólisis del CS_2 y COS , la ecuación N° 1 se puede reducir a

$$\phi_i = L_p \sqrt{k_i / D_{eff}} \quad (3)$$

Esta suposición de cinéticas de primer orden es válida para este caso ya que si se recuerda que la cinética para las reacciones de hidrólisis tienen la siguiente forma (Tong et al., 1997).

$$-R_i = \frac{k_i P_i P_{H_2O}}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (4)$$

Cuando el agua en el proceso excede el 4 % en mol la condición $K_{H_2O} P_{H_2O} \gg 1$ se satisface y la ecuación N° 4 se simplifica a una velocidad de reacción de pseudo-primer orden, de la forma.

$$-R_i = k'_i P_i P_{H_2O} \quad (5)$$

Donde $k'_i = k_i / K_{H_2O}$

Además de esto de esta manera (Razzaghi y Lana, 1984) estimó que el efecto térmico dentro de las partículas de catalizador Claus es despreciable y por tanto la temperatura dentro de los pellets catalíticos puede ser asumida constante, siendo esto así y por lo mencionado anteriormente se puede aplicar el concepto del módulo de Thiele para las reacciones de hidrólisis, de este modo en (Fogler, 2008b) se demuestra la deri-

vación de la expresión que indica la influencia del módulo de Thiele sobre el factor de efectividad, tal como la que sigue:

$$\eta_i = \frac{3}{\phi_i} \left(\frac{1}{\tanh \phi_i} - \frac{1}{\phi_i} \right) \quad (6)$$

Desafortunadamente para la reacción 40, (reacción Claus catalítica) la constante k de velocidad no está definida como una función de primer orden, por lo tanto el módulo de Thiele debe ser calculado de la siguiente ecuación diferencial para una esfera isotérmica como el pellet catalítico Claus (Razzaghi y Lana, 1984).

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{2}{y} \frac{d\psi}{dy} - 9\phi_{H_2S}^2 R_{r,H_2S} = 0 \quad (7)$$

Con las siguientes condiciones de frontera:

$$\psi|_{y=1} = 1 \text{ y } \psi|_{y=\frac{2r}{D_p}} = \frac{C_{rj}}{C_{Sj}}$$

Sin embargo, (Razzaghi y Lana, 1984) proponen un módulo de Thiele modificado basado en la isothermicidad del pellet, usando el criterio de MgGreavy-Cresswel, describiendo adecuadamente el factor de eficiencia a través del módulo de Thiele modificado.

$$\phi' = \frac{\phi_0}{\sqrt{1 - \frac{P_{H_2S}^*}{P_{H_2S}}}} \quad (8)$$

La expresión de arriba presenta un inconveniente, no es conveniente usarla directamente ya que se requiere el valor de la concentración de H_2S en el equilibrio, es por esto que (Razzaghi y Lana, 1984) propone una ecuación final, que conecta el módulo de Thiele con el factor de eficiencia.

Para resolver estos problemas se debe seguir la siguiente aproximación propuesta, la cual considera el producto de las concentraciones de las sustancias:

$$\prod = \prod_i P_i^{v_i} = \frac{P_{S_6}^{0,25} P_{H_2O}}{P_{H_2S} P_{SO_2}^{0,5}} \quad (9)$$

En el estado de equilibrio, $\prod = K_p$. Si se divide \prod por una relación de composiciones que arroje la constante K_p se obtendrá lo siguiente:

$$\frac{\prod}{K_p} = \frac{P_{S_6}^{0,25} P_{H_2O}}{P_{S_6}^{*0,25} P_{H_2O}} \frac{P_{H_2S}^* P_{SO_2}^{*0,25}}{P_{H_2S} P_{SO_2}^{0,5}} \quad (10)$$

El azufre tiene bajo coeficiente estequiométrico y es representado en la ecuación N°

9 con una baja potencia (0.25) así que dicha ecuación puede ser simplificada (siempre y cuando sobre la superficie externa del catalizador no sea igual a cero y se pueda aplicar la siguiente expresión).

$$\frac{P_{S_6}^{0,25}}{P_{S_6}^{*0,25}} \approx 1 \quad (11)$$

Además en condiciones de reacción típica el contenido de vapor de agua es usualmente alto ($> 20\%$) así que el cambio relativo de la concentración de agua debido a la reacción no es alto, por lo que puede ser aceptada la siguiente expresión.

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*} \approx 1 \quad (12)$$

Por otra parte, el proceso Claus usualmente se desempeña con la relación de concentración H_2S/SO_2 cerrada a la estequiometría, es decir:

$$P_{H_2S} \approx 2P_{SO_2} \quad (13)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones desde la 11 a la 13, la ecuación N° 10 se puede transformar a:

$$\frac{\Pi}{K_p} = \left(\frac{P_{H_2S}^*}{P_{H_2S}} \right)^{1,5} \quad (14)$$

Por lo tanto la ecuación N° 8 puede ser reescrita como:

$$\phi' = \frac{\phi_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\Pi}{K_p} \right)^{1,5}}} \quad (15)$$

Π puede ser fácilmente determinado de la composición del gas sobre la superficie externa del pellets catalítico de acuerdo a la ecuación N° 9. Para tomar en cuenta el orden de la reacción Claus sobre una reacción de primer orden, debemos considerar la ecuación para tal transformación, propuesta en (?).

$$\phi' = \phi \sqrt{\frac{m+1}{2}} \quad (16)$$

Aplicando la suposición de la ecuación N° 13 se puede proponer el valor de 1.5 para el orden de la velocidad de reacción Claus versus la concentración de SO_2 :

$$W \sim K_1 P_{H_2S} P_{SO_2}^{0,5} \sim 2K_1 P_{SO_2}^{0,5} \quad (17)$$

Así la ecuación N° 16 puede ser transformada a:

$$\phi = \phi' \sqrt{1,25} \quad (18)$$

Resultando que la ecuación para el módulo de Thiele modificado puede ser expresada como:

$$\phi = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{1,25W_{surf}}{P_{SO_2}^{surf} D_{SO_2}^{eff} \left(1 - \left(\frac{\Pi}{K_p}\right)^{1,5}\right)}} \quad (19)$$

Una vez tomados todas estas suposiciones se puede calcular el factor de efectividad η por la vía convencional según la ecuación N° 6.

APÉNDICE C

C.1. Código de entrenamiento de la red neuronal

A continuación se muestra el código usado para entrenar la red neuronal de predicción de concentración de H_2S y obtener los parámetros de la misma.

```
1 Datos=xlsread('Data_Para_Validacion.xlsx','Hoja2','B2:H1001');
2 A_H2S=Datos(:,(1:6));
3 B_H2S=Datos(:,7);
4 [En,Es5_3]=mapminmax(A_H2S);
5 [Fn,Fs5_3]=mapminmax(B_H2S);
6 Capas=[5,3];
7 net=newff(En,Fn,Capas,{'tansig','tansig','tansig'});
8 net.trainParam.epochs = 150;
9 net.trainParam.goal = 0.0001;
10 net = init(net);
11 net=train(net,En,Fn);
12 salida=sim(net,En);
13 genFunction(net,'RNA5_3_H2S','MatrixOnly','yes');
```

De forma análoga ocurre en la red neuronal para la predicción de la concentración de SO_2 .

```
1 Datos=xlsread('Data_Para_Validacion.xlsx','Hoja2','B2:I1001');
2 A_SO2=Datos(:,(1:6));
3 B_SO2=Datos(:,7);
4 [En,Es5_3]=mapminmax(A_SO2);
5 [Fn,Fs5_3]=mapminmax(B_SO2);
6 Capas=[5,3];
7 net=newff(En,Fn,Capas,{'tansig','tansig','tansig'});
8 net.trainParam.epochs = 150;
9 net.trainParam.goal = 0.0001;
10 net = init(net);
11 net=train(net,En,Fn);
12 salida=sim(net,En);
13 genFunction(net,'RNA5_3_SO2','MatrixOnly','yes');
```

C.2. Red neuronal en códigos de MatLab

En esta oportunidad se muestra la red neuronal para la concentración de H_2S .

```
1 function [y1] = RNA5_3_H2S(x1)
2 x1_step1_xoffset = [-1;-1;-1;-1;-1;-1];
3 x1_step1_gain = [1;1;1;1;1;1];
4 x1_step1_ymin = -1;
5
6 b1 =
    [-1.7063441262440839;-1.4853335486447439;-1.0008000198727764;...
```

```

7         0.551580738058153;2.3052103114311309];
8 IW1_1 = [0.77983218651641373 -0.98756555574937555
9         0.41758907714076343...
10        0.57839188112189899 -1.0688930723792447
11        -0.65712866634279576;...
12        0.61847764018839935 -1.1349533531282547 -0.55821957322256821...
13        0.57599475135910583 -0.71026214525183573
14        0.54338114248515512;...
15        -1.1692031913354932 -0.48227418897921387 0.10964905502337488...
16        0.75805816506289625 0.57814766111862381
17        -0.0047955267023011838;...
18        0.13953316939641064 0.95621173629737422 -1.0087189957317451...
19        -0.15937522995091707 -0.38981674288477869
20        -1.116556882781446;...
21        0.20116427938192238 0.41067780310837898 -0.26647417424308129...
22        -0.22195416895956938 0.79742091995077025 -0.76343762189485997];
23
24 b2 =
25 [-1.7978847543186862;0.063857499930014258;-1.7355838063089575];
26 LW2_1 = [0.32781547344733308 0.78370133297514666
27         0.96279526912279689...
28         0.54374007564276294 -0.97647004562717432;0.40025737257191962...
29         0.77066932034926983 -1.4483449364308236
30         0.0050149013307876685...
31         -1.0399600558194004;-0.87806503881451059 0.12741472525274333...
32         2.1275738175657297 0.10987137984306167 0.070698946834097692];
33
34 b3 = 0.091881282704645045;
35 LW3_2 = [0.44776443341808769 2.0352212631397135
36         -1.6827431949595084];
37
38 y1_step1_ymin = -1;
39 y1_step1_gain = 1;
40 y1_step1_xoffset = -1;
41 load net5_3
42 Q = size(x1,2);
43 xp = mapminmax('apply',x1,Es5_3);
44 a1 = tansig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*xp1);
45 a2 = tansig_apply(repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1);
46 a3 = tansig_apply(repmat(b3,1,Q) + LW3_2*a2);
47 y1 = mapminmax('reverse',a3,Fs5_3);
48 end
49 function a = tansig_apply(n)
50 a = 2 ./ (1 + exp(-2*n)) - 1;
51 end

```

Para el caso de la concentración de SO_2 se tiene:

```

1 function [y1] = RNA5_3_SO2(x1)
2 x1_step1_xoffset = [-1;-1;-1;-1;-1;-1];
3 x1_step1_gain = [1;1;1;1;1;1];

```

```

4  x1_step1_ymin = -1;
5
6  b1 =
7      [2.158193912990555; -2.0532615190483825; -0.94724904855211578; ...
8      0.62902105520234386; 2.1566082385108016];
9  IW1_1 = [-0.16284727147143624 -0.89827567794389829
10     -0.51558270869366662...
11     0.86225561416248719 -0.77088906820559655
12     -0.080738470818786032; ...
13     0.32244364051281216 0.4380541636950947 0.037557836693535858...
14     -0.18323698152603879 1.7002928946170952
15     0.043017104996794356; ...
16     0.98256822828093127 -0.57125074315021207
17     -0.65359313777278338...
18     0.45945494473186593 -1.29709781896444 -0.31240114354960646; ...
19     0.46569775469684882 -0.96976483319079454 0.2856000742095855...
20     0.63194605058344266 -0.82779827847401122
21     0.93787160098736555; ...
22     0.94627753028042327 -0.61099707416659177 0.88707852122155217...
23     0.23608225837729468 0.78025285725317484 -0.38414052684318417];
24
25  b2 = [1.6410280865462306; -0.62820318215588056; -1.8830556414881172];
26  LW2_1 = [-0.67177624565817495 0.16281655338964773
27     -2.4149970266307439...
28     0.51772984030495595 -0.34100137789892376; 0.95808966598487777...
29     0.93798815916386002 -0.53518066315484669
30     0.036014516575493774...
31     0.1906995003839696; -0.079537474090266069 1.2868942455580685...
32     -1.488590423717109 0.1053701516790473 0.89103268111895839];
33
34  b3 = 0.03862980910314405;
35  LW3_2 = [-1.7600016628171675 -0.88085819765069218
36     -1.9895275824354246];
37
38  y1_step1_ymin = -1;
39  y1_step1_gain = 1;
40  y1_step1_xoffset = -1;
41
42  load net5_3_SO2
43  Q = size(x1,2);
44  xp1 = mapminmax('apply',x1,Es5_3_SO2);
45  a1 = tansig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*xp1);
46  a2 = tansig_apply(repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1);
47  a3 = tansig_apply(repmat(b3,1,Q) + LW3_2*a2);
48  y1 = mapminmax('reverse',a3,Fs5_3_SO2);
49 end
50
51 function a = tansig_apply(n)
52 a = 2 ./ (1 + exp(-2*n)) - 1;
53 end

```

C.3. Código del analizador virtual, modelo NARX

Debido a que los mejores ajustes se lograron con los modelos No lineales ARX, estos fueron los modelos empíricos que se seleccionaron como analizador virtual.

Para el caso de la concentración de H_2S se tiene el siguiente código en MatLab

```
1 Data_entrada=xlsread('Data_aleatoria.xlsx','Hoja2','B3:G1001');
2 Data_salida_H2S=xlsread('Data_aleatoria.xlsx','Hoja2','H3:H1001');
3 Tiempo=xlsread('Data_aleatoria.xlsx','Hoja2','A3:A1001');
4 Data_entrada_Validacion=Data_entrada(ceil(size(Data_entrada,1)/2):...
5     size(Data_entrada),:);
6 Data_salida_Validacion_H2S=...
7 Data_salida_H2S(ceil(size(Data_salida_H2S,1)/2):size(Data_salida_H2S
8     ,1),:);
9 Tiempo_Validacion=Tiempo(ceil(length(Tiempo)/2):length(Tiempo));
10 n_salida=length(Data_salida_Validacion_H2S);
11 n_entrada=length(Data_entrada_Validacion);
12 yi=Data_salida_Validacion_H2S(1:4,1);u1=Data_entrada_Validacion((1:4)
13     ,1);
14 u2=Data_entrada_Validacion((1:4),2);u3=Data_entrada_Validacion((1:4)
15     ,3);
16 u4=Data_entrada_Validacion((1:4),4);u5=Data_entrada_Validacion((1:4)
17     ,5);
18 u6=Data_entrada_Validacion((1:4),6);y1=Data_salida_Validacion_H2S
19     (1:4,1);
20 y=y1;
21 load NL_241_H2S
22 for i=5:n_salida
23 x=[y1(i-1),y1(i-2),u1(i-1),u1(i-2),u1(i-3),u1(i-4),u2(i-1),u2(i-2)
24     ,...
25     u2(i-3),u2(i-4),u3(i-1),u3(i-2),u3(i-3),u3(i-4),u4(i-1),u4(i-2),u4(i-3)
26     ,...
27     u4(i-4),u5(i-1),u5(i-2),u5(i-3),u5(i-4),u6(i-1),u6(i-2),u6(i-3),u6(i-4)
28     ]];
29 y(i)=evaluate(NL_241_H2S,x);
30 y1(i)=y(i);
31 u1(i)=Data_entrada_Validacion(i,1);u2(i)=Data_entrada_Validacion(i,2)
32     ;
33 u3(i)=Data_entrada_Validacion(i,3);u4(i)=Data_entrada_Validacion(i,4)
34     ;
35 u5(i)=Data_entrada_Validacion(i,5);u6(i)=Data_entrada_Validacion(i,6)
36     ;
37 end
38 fit=goodnessOfFit(y,Data_salida_Validacion_H2S,'MSE');
39 fit_str=sprintf('%1.1e',fit*100);
40 Ajuste=strcat('Error=',fit_str,'%');
41 figure1 = figure;
42 axes1 = axes('Parent',figure1,'YGrid','on','XGrid','on');
43 box(axes1,'on');
44 hold(axes1,'on');
45 ylabel('%Molar_de_H_2S','FontWeight','bold');
```

```

35 xlabel('Tiempo_(s)', 'FontWeight', 'bold');
36 YMatrix1=horzcat(Data_salida_Validacion_H2S ,y);
37 plot1 = plot(Tiempo_Validacion ,YMatrix1);
38 set(plot1(1), 'DisplayName', 'Data_Simulada', 'Color', [1 0 0]);
39 set(plot1(2), 'DisplayName', 'Data_Estimada', 'Color', [0 0 1]);
40 legend1 = legend(axes1, 'show');
41 set(legend1, 'FontSize', 9);
42 annotation('figure1', 'textbox', ...
43 [0.83774963396779 0.675257731958762 0.06488579795022
44 0.042955326460481], ...
45 'String', 'Ajuste', ...
'FitBoxToText', 'off');

```

Caso de la concentración de SO_2

```

1 Data_entrada=xlsread('Data_aleatoria.xlsx', 'Hoja2', 'B3:G1001');
2 Data_salida_SO2=xlsread('Data_aleatoria.xlsx', 'Hoja2', 'I3:I1001');
3 Tiempo=xlsread('Data_aleatoria.xlsx', 'Hoja2', 'A3:A1001');
4 Data_entrada_Validacion=Data_entrada(1:size(Data_entrada),:);
5 Data_salida_Validacion_SO2=Data_salida_H2S(1:size(Data_salida_SO2,1)
6 ,:);
7 Tiempo_Validacion=Tiempo(1:length(Tiempo));
8 n_salida=length(Data_salida_Validacion_SO2);
9 n_entrada=length(Data_entrada_Validacion);
10 yi=Data_salida_Validacion_SO2(1:6,1);u1=Data_entrada_Validacion((1:6)
11 ,1);
12 u2=Data_entrada_Validacion((1:6),2);u3=Data_entrada_Validacion((1:6)
13 ,3);
14 u4=Data_entrada_Validacion((1:6),4);u5=Data_entrada_Validacion((1:6)
15 ,5);
16 u6=Data_entrada_Validacion((1:6),6);y1=Data_salida_Validacion_SO2
17 (1:6,1);
18 y=y1;
19 load NL_261_SO2
20 for i=7:n_salida
21 x=[y1(i-1),y1(i-2),u1(i-1),u1(i-2),u1(i-3),u1(i-4),...
22 u1(i-5),u1(i-6),u2(i-1),u2(i-2),u2(i-3),u2(i-4),u2(i-5),u2(i-6),u3(i-
23 1),...
24 u3(i-2),u3(i-3),u3(i-4),u3(i-5),u3(i-6),u4(i-1),u4(i-2),u4(i-3),u4(i-
25 4),...
26 u4(i-5),u4(i-6),u5(i-1),u5(i-2),u5(i-3),u5(i-4),u5(i-5),u5(i-6),u6(i-
27 1),...
28 u6(i-2),u6(i-3),u6(i-4),u6(i-5),u6(i-6)];
29 y(i)=evaluate(NL_461_SO2,x);y1(i)=y(i);u1(i)=Data_entrada_Validacion(
30 i,1);
31 u2(i)=Data_entrada_Validacion(i,2);u3(i)=Data_entrada_Validacion(i,3)
32 ;
33 u4(i)=Data_entrada_Validacion(i,4);u5(i)=Data_entrada_Validacion(i,5)
34 ;
35 u6(i)=Data_entrada_Validacion(i,6);
36 end
37 fit=goodnessOfFit(y,Data_salida_Validacion_SO2,'MSE');

```



```

27 fit_str=sprintf('%1.1e',(fit*100));
28 Ajuste=strcat('Error=',fit_str,'%');
29 figure1 = figure;
30 axes1 = axes('Parent',figure1,'YGrid','on','XGrid','on');
31 box(axes1,'on');
32 hold(axes1,'on');
33 ylabel('Molar_SO2','FontWeight','bold');
34 xlabel('Tiempo(s)','FontWeight','bold');
35 YMatrix1=horzcat(Data_salida_Validacion_SO2,y);
36 plot1 = plot(Tiempo_Validacion,YMatrix1);
37 set(plot1(1),'DisplayName','Data_Simulada','Color',[1 0 0]);
38 set(plot1(2),'DisplayName','Data_Estimada','Color',[0 0 1]);
39 legend1 = legend(axes1,'show');
40 set(legend1,'FontSize',9);
41 annotation(figure1,'textbox',...
42 [0.83774963396779 0.675257731958762 0.06488579795022
43 0.042955326460481],...
44 'String',Ajuste,...
45 'FitBoxToText','off');

```

APÉNDICE D

D.1. Parámetros del modelo polinómico no lineal

Como ya se mencionó el modelo polinómico no lineal está dado por la siguiente ecuación.

$$F(x) = (x - r)P \cdot L^T + a_1^T f((x - r)Q \cdot b_1 + c_1) + \dots + a_n^T f((x - r)Q \cdot b_n + c_n) + d \quad (1)$$

La dimensión de la matriz del sub-espacio no lineal Q y del sub-espacio Lineal P es 26×26 para el modelo que predice el H_2S mientras que para la predicción del SO_2 es 40×40 ; por lo tanto se tuvo que separar las matrices para poderlas reportar, por lo tanto las matrices que se utilizan en la ecuación N° 2, se determina de la siguiente manera.

$$Q = horzcat(Q_1, Q_2, Q_3, Q_4) \quad (2)$$

Donde la función *horzcat* concatena matrices Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 horizontalmente, obteniendo así la matriz 26×6 , este mismo procedimiento se le aplica a las matrices P_i . A continuación se muestran los parámetros de los modelos.

Caso: modelo de predicción de concentración de H_2S

$$r = \begin{bmatrix} 0,0858 & 0,0858 & 54,3088 & 54,3098 & 54,3140 & 54,3166 \dots \\ 21,0756 & 21,0757 & 21,0778 & 21,0804 & 114,4192 & 114,4235 \dots \\ 114,4333 & 114,4337 & 40,7203 & 40,7207 & 40,7291 & 40,7329 \dots \\ 7,4748 & 7,4748 & 7,4749 & 7,4749 & 2,8494 & 2,8494 \dots \\ 2,8494 & 2,8494 & & & & \end{bmatrix} \cdot 10^{-2}$$

$$c_n = [2,33 \quad -6,77 \quad -7,62 \quad -0,57 \quad 1,38 \quad 0,38 \quad 6,29 \quad -7,20 \quad -19,22 \quad 4,37]$$

$$L = \begin{bmatrix} -2,777e-5 & 1,832e-4 & -6,239e-6 & 8,548e-5 & 2,242e-5 \dots \\ 5,924e-5 & 3,189e-6 & 2,433e-6 & -1,654e-5 & 4,642e-5 \dots \\ -5,760e-5 & 1,467e-5 & 2,035e-5 & -6,342e-6 & -1,285e-5 \dots \\ -1,360e-5 & -9,533e-5 & -4,434e-4 & -1,387e-4 & 5,268e-6 \dots \\ -7,086e-5 & 5,267e-4 & 2,717e-3 & 1,150e-3 & 5,433e-5 \dots \\ 9,009e-5 & & & & \end{bmatrix}$$

$$b_n = \begin{bmatrix} 0,1747 & 2,2707 & 2,9644 & -0,1263 & 0,8098 \\ 0,3277 & 0,6221 & -1,2833 & -0,3812 & 1,4457 \\ 0,1728 & -1,1810 & 2,2583 & 0,0311 & 0,8094 \\ -0,3753 & 0,3154 & 3,5854 & 0,2558 & 0,8041 \\ 0,0998 & -1,1786 & -2,7815 & 0,0031 & 0,0496 \\ 0,2642 & -1,8024 & -1,1757 & -0,0651 & 0,3018 \\ 0,3636 & 1,2953 & 2,5667 & -0,1829 & 0,2426 \\ -0,0801 & 0,2183 & 0,9864 & -0,1533 & -0,0337 \\ 0,1144 & 0,6797 & 1,0820 & 0,0424 & 1,1892 \\ 0,0009 & 2,3374 & -2,2589 & 0,2441 & -0,0884 \\ 0,1203 & 1,0854 & 0,8389 & -0,2581 & 0,9115 \\ 0,1396 & 0,6596 & -0,0478 & 0,0010 & 1,2654 \\ 0,1342 & 0,1779 & 0,3142 & 0,1558 & -0,4255 \\ 0,0615 & -1,3171 & -0,3377 & -0,1530 & -1,2205 \\ 0,1370 & 0,2792 & 2,4958 & -0,0420 & -0,3162 \\ 0,0017 & 1,9369 & 0,5583 & 0,0356 & -0,3660 \\ 0,1559 & 1,3353 & -3,6022 & -0,1880 & 1,5693 \\ 0,2255 & -0,5678 & -1,0457 & -0,6245 & 1,3812 \\ 0,0649 & -1,8589 & -2,2124 & 0,1214 & 1,1889 \\ 0,2608 & 1,2008 & 0,0427 & 0,0780 & 0,2159 \\ 0,1696 & -0,5220 & 3,1083 & -0,1817 & -0,3510 \\ 0,1039 & -1,0517 & 1,2924 & -0,0032 & 0,5621 \\ 0,0395 & 0,8324 & -0,8601 & 0,0727 & 0,3165 \\ 0,1043 & -1,9152 & 0,6666 & -0,0451 & 0,0060 \\ 0,1144 & -1,5535 & -1,0458 & 0,1416 & -1,3217 \\ -0,1063 & 0,0694 & 0,2651 & -0,2284 & -0,5313 \end{bmatrix}$$

$$a_n = \begin{bmatrix} -0,1303 \\ 0,0149 \\ 0,0132 \\ -0,1231 \\ -0,0222 \\ 0,0673 \\ 0,0239 \\ 0,0163 \\ 0,0140 \\ -0,0328 \end{bmatrix} \cdot 10^{-3}$$

$$d = 0,8580$$

$$Q_1 = \begin{bmatrix} -3,798e-08 & 5,0419e-08 & -1,1429e-08 & 5,5742e-08 & -5,321e-08 & 8,2313e-08 & -3,523e-09 \\ -6,2981e-08 & 3,0664e-08 & -1,5465e-08 & 4,0901e-08 & -1,1307e-07 & 5,2446e-08 & -1,5387e-08 \\ 0,0018311 & -0,0038469 & 0,006538 & -0,0090641 & -0,0010648 & 0,00093234 & -0,0025756 \\ 0,0038535 & -0,0045057 & -0,00069537 & 0,0083061 & -0,00060423 & -0,0009508 & 0,0033916 \\ 0,0044597 & 0,0014432 & -0,005723 & -0,0054896 & -0,00023524 & -0,0017709 & -0,0012507 \\ 0,0032169 & 0,0050395 & 0,0044653 & 0,00050263 & 0,0010343 & -4,8858e-05 & -0,0026661 \\ -7,2264e-05 & -6,5682e-05 & 0,00016133 & -0,00021918 & 0,0044787 & -0,010722 & 0,012193 \\ -1,7985e-05 & -0,00013852 & -0,00010843 & 0,0006732 & 0,010252 & -0,0072569 & -0,0057029 \\ 1,0905e-05 & 3,1822e-05 & -0,00031703 & -0,00062427 & 0,011039 & 0,0053126 & -0,0063324 \\ 1,8047e-05 & 0,00010731 & 0,00022602 & -4,6872e-05 & 0,006232 & 0,010156 & 0,012184 \\ 0,0052518 & -0,0094389 & 0,01072 & -0,0082681 & 0,0016561 & -0,0015242 & 0,0002758 \\ 0,0084823 & -0,0054443 & -0,0078422 & 0,014051 & 0,00050663 & 0,0026256 & -0,0029259 \\ 0,0083623 & 0,0066429 & -0,0053036 & -0,015482 & 1,9545e-05 & 0,00012515 & 0,0046411 \\ 0,0048309 & 0,008693 & 0,011695 & 0,012706 & -0,00012512 & -0,00070493 & -0,00097662 \\ -0,00010259 & -0,00023613 & -3,2219e-05 & 0,0010555 & 0,0099321 & -0,021515 & 0,024673 \\ -0,000136 & 0,0002046 & -0,0010638 & 0,00090401 & 0,020375 & -0,012179 & -0,014526 \\ -0,00019189 & 0,00038511 & 0,00029874 & -0,0020645 & 0,02097 & 0,012037 & -0,0098942 \\ -0,00023175 & -0,00014553 & 0,00061776 & 0,0016613 & 0,010641 & 0,019833 & 0,024322 \\ -2,6469e-06 & -1,7634e-05 & 3,2615e-05 & -3,2101e-05 & -4,617e-06 & -4,9369e-05 & 7,0472e-05 \\ 6,288e-06 & -2,2972e-05 & -1,5913e-05 & 4,6564e-05 & 2,3196e-05 & -4,3481e-05 & -3,7352e-05 \\ 1,1495e-05 & 4,0231e-06 & -2,8065e-05 & -5,3242e-05 & 3,9149e-05 & 5,3372e-06 & -3,8345e-05 \\ 8,6883e-06 & 1,7048e-05 & 2,1586e-05 & 1,5547e-05 & 2,9269e-05 & 4,3153e-05 & 4,8017e-05 \\ 2,0843e-06 & -5,3181e-06 & 1,289e-06 & 1,0275e-06 & 2,4583e-06 & -1,1684e-05 & 1,8607e-06 \\ 3,5556e-06 & -1,0491e-06 & -5,5664e-06 & 7,5111e-08 & 6,5126e-06 & -1,2516e-06 & -1,1891e-05 \\ 3,1583e-06 & 3,8296e-06 & 6,4599e-07 & -4,7305e-06 & 5,0419e-06 & 8,2985e-06 & 1,5111e-06 \\ 1,3594e-06 & 2,7888e-06 & 4,819e-06 & 7,2372e-06 & -1,2485e-06 & 6,9541e-06 & 6,2385e-06 \end{bmatrix}$$

$$Q_2 = \begin{bmatrix} 5,0775e-09 & -9,4989e-08 & 2,1004e-07 & -6,2487e-07 & 1,1911e-07 & 1,3995e-06 & -2,1775e-07 \\ -7,3572e-09 & -1,4447e-07 & 1,047e-07 & -6,3705e-07 & 1,6674e-07 & 1,9612e-06 & -3,5626e-07 \\ 0,0052222 & 0,032099 & -0,047397 & -0,0087717 & -0,038256 & -0,024535 & 0,025681 \\ -0,007139 & -0,026454 & -0,0015443 & -0,059399 & -0,052231 & -0,03165 & 0,0021657 \\ 0,0081078 & 0,024899 & 0,018289 & -0,066852 & 0,039638 & -0,022498 & -0,026994 \\ -0,0073725 & -0,024039 & -0,051848 & -0,015309 & 0,051754 & -0,010108 & -0,02467 \\ -0,0066847 & 0,010424 & -0,011076 & 5,516e-05 & -0,0050039 & 0,11137 & -0,13572 \\ 0,011762 & -0,0087263 & -0,0031 & -0,010389 & -0,014512 & 0,13746 & -0,034008 \\ -0,011997 & 0,0080602 & 0,0062265 & -0,016928 & 0,002484 & 0,10808 & 0,10243 \\ 0,0068962 & -0,0044496 & -0,0096947 & -0,0071598 & 0,01329 & 0,059417 & 0,14353 \\ 0,00082903 & -0,012331 & 0,028487 & 0,011267 & 0,029368 & 0,013658 & -0,012198 \\ -0,00069826 & 0,013231 & -0,01518 & 0,037207 & 0,013913 & 0,013686 & 0,0028721 \\ -0,0010446 & -0,013243 & 0,0062231 & 0,025679 & -0,032831 & 0,0086111 & 0,012736 \\ 0,0034498 & 0,015326 & 0,021693 & 0,0010172 & -0,014804 & 0,0030654 & 0,0092204 \\ -0,013168 & 0,0070198 & 0,00043186 & 0,0043907 & 0,0082758 & -0,061651 & 0,069057 \\ 0,025102 & -0,0074628 & -0,0039997 & 0,0077645 & -0,0025979 & -0,071114 & 0,014097 \\ -0,027007 & 0,0067329 & 0,006227 & 0,00267 & -0,0060652 & -0,056115 & -0,056991 \\ 0,018297 & -0,0011764 & -0,0010027 & -0,00028751 & -0,0013654 & -0,028466 & -0,073233 \\ -4,6381e-05 & 1,1554e-05 & 2,2676e-05 & 0,00017786 & 0,0001015 & 0,00015445 & 3,623e-05 \\ 7,1399e-05 & -2,1013e-05 & -3,6663e-05 & 0,00017563 & -8,6617e-05 & 0,00030206 & -0,0001919 \\ -8,2372e-05 & -1,1732e-08 & 4,5416e-05 & 5,5544e-05 & -0,00010651 & 0,00038295 & -0,00012449 \\ 3,7817e-05 & -2,8785e-05 & -7,9536e-05 & -7,5044e-06 & 7,2402e-05 & 0,00042078 & -0,0001337 \\ -9,4343e-07 & -1,6797e-05 & 5,8977e-06 & -4,3497e-06 & 1,1138e-05 & 9,2104e-05 & 5,1851e-05 \\ 2,0592e-06 & 8,5872e-06 & -7,5309e-06 & 3,0868e-06 & 1,3907e-05 & 8,0142e-05 & 4,5217e-05 \\ -7,9797e-06 & -1,2846e-05 & -1,4607e-05 & 1,0609e-06 & -6,7353e-06 & 8,2588e-05 & 2,1918e-05 \\ 1,022e-05 & 1,4787e-05 & 2,78e-05 & -1,5397e-05 & -2,5227e-05 & 8,5121e-05 & 1,7455e-05 \end{bmatrix}$$

$$Q_3 = \begin{bmatrix} -8,1422e-07 & -6,9271e-07 & -0,016382 & -0,17563 & -0,11359 & -0,0025818 & -0,094233 \\ -6,566e-07 & -6,3124e-07 & -0,024407 & -0,16874 & -0,1162 & -0,0065837 & -0,085095 \\ 0,019417 & -0,0058593 & -0,0016283 & 0,00088444 & -4,8748e-05 & 0,0079229 & 0,0092959 \\ -0,027983 & 0,013642 & -0,0077657 & -0,011129 & 0,0048999 & -0,027464 & -0,031928 \\ -0,00082127 & -0,026731 & -0,011109 & -0,024033 & 0,0094895 & -0,016762 & 0,02703 \\ 0,024015 & 0,022554 & 0,0062105 & -0,031098 & 0,0075116 & 0,035789 & -0,0030124 \\ -0,14083 & 0,039335 & 0,017449 & 0,01924 & -0,0076905 & 0,001249 & -0,01608 \\ 0,13789 & -0,12049 & 0,017951 & 0,0030439 & -0,00028637 & -0,028337 & -0,0002016 \\ 0,038596 & 0,17698 & 0,013317 & -0,017811 & 0,0064696 & -0,013432 & 0,0022509 \\ -0,12708 & -0,11951 & 0,00149 & -0,0042018 & 0,014343 & 0,013992 & 0,011626 \\ -0,0076082 & 0,0039278 & 0,0079168 & 0,026711 & -0,0004846 & 0,040092 & 0,028859 \\ 0,012894 & -0,0069744 & 0,008659 & 0,018231 & -0,0058596 & -0,022809 & -0,060953 \\ -0,0020702 & 0,012104 & 0,010528 & -0,00094855 & -0,0052832 & -0,042023 & 0,052744 \\ -0,010352 & -0,010973 & 0,0010223 & -0,016121 & 0,012527 & 0,025763 & -0,023336 \\ 0,071459 & -0,013791 & -0,0019526 & 0,019498 & -0,0012184 & 0,044505 & 0,045449 \\ -0,075268 & 0,056257 & -0,0017362 & 0,010496 & -0,0068497 & -0,021356 & -0,082185 \\ -0,01374 & -0,089368 & -0,00032685 & -0,0029037 & -0,0072522 & -0,044234 & 0,069492 \\ 0,063773 & 0,064146 & 0,0088684 & -0,033549 & 0,0045375 & 0,036416 & -0,03388 \\ 3,8971e-05 & -0,00014076 & -2,9647 & -12,2 & 1,6973 & -18,854 & -15,168 \\ -0,00022144 & 0,00021759 & -3,582 & -10,52 & 4,8708 & 6,7146 & 27,274 \\ 9,4909e-05 & -0,00024237 & -4,7491 & -1,6171 & 5,252 & 20,34 & -20,259 \\ 0,00020834 & 0,00034295 & -7,3567 & 11,656 & -0,3249 & -9,7262 & 5,9262 \\ 4,4791e-05 & -5,9803e-05 & -0,92475 & -1,1934 & -12,638 & 2,1443 & 0,39851 \\ -2,9708e-05 & 5,788e-05 & -1,0129 & -0,83054 & -13,077 & 2,3418 & 0,42623 \\ -4,9543e-05 & -7,8229e-05 & -1,0426 & -0,93576 & -13,547 & 1,4297 & -0,86684 \\ 3,0356e-06 & 3,3989e-06 & -0,41151 & -3,1406 & -14,51 & 2,3158 & -0,0051037 \end{bmatrix}$$

$$Q_4 = \begin{bmatrix} 7,9837 & 147,37 & 83,623 & 6,6722 & 13010 \\ 7,7585 & 146,72 & 84,566 & 7,2255 & -13030 \\ 0,0038062 & 0,0095283 & -0,020213 & 0,022685 & -0,00099986 \\ 0,0045023 & -0,0093293 & 0,014245 & -0,064808 & -0,0004718 \\ 0,010019 & -0,011054 & 0,0078241 & 0,068091 & 0,0021346 \\ -0,020215 & 0,013243 & -0,029452 & -0,038374 & -0,013143 \\ 0,0034959 & 0,012725 & -0,025849 & 0,0092818 & -0,0080229 \\ -0,002005 & -0,019076 & 0,049035 & -0,070902 & 0,008577 \\ 0,014051 & -0,010018 & 0,0083187 & 0,10359 & -0,0066161 \\ -0,002925 & 0,015156 & -0,032766 & -0,063211 & -0,019768 \\ -0,027962 & -0,017321 & 0,067664 & -0,035002 & 0,016177 \\ -0,026853 & 0,0083797 & -0,0039611 & 0,075769 & -0,0082727 \\ -0,0040487 & 0,030474 & -0,061192 & -0,026783 & -0,033684 \\ 0,07232 & -0,017291 & 0,0034976 & -0,0089096 & -0,045041 \\ -0,029772 & -0,018334 & 0,069087 & -0,028315 & 0,017358 \\ -0,024928 & 0,010724 & -0,015956 & 0,073659 & -0,01475 \\ -0,0077762 & 0,03051 & -0,06253 & -0,033786 & -0,028811 \\ 0,06458 & -0,016217 & -0,00066437 & -0,0035566 & -0,044598 \\ 4,355 & -1,8687 & -2,8097 & -6,9922 & -1,2699 \\ 2,1416 & -4,3225 & 6,5222 & 5,1543 & 4,7572 \\ -2,2474 & 0,22191 & -1,2966 & 0,41312 & 1,6562 \\ -10,833 & 6,2039 & -6,4049 & -1,3973 & 11,067 \\ 54,788 & 59,226 & -167,42 & 132,56 & -40,058 \\ 43,807 & -18,434 & 34,099 & -289,03 & -13,538 \\ 15,331 & -78,534 & 163,52 & 182,83 & 48,501 \\ -100,98 & 34,296 & -37,377 & -24,676 & 6,1011 \end{bmatrix}$$

$$P_1 = \begin{bmatrix} -3,798e-08 & 5,0419e-08 & -1,1429e-08 & 5,5742e-08 & -5,321e-08 & 8,2313e-08 & -3,523e-09 \\ -6,2981e-08 & 3,0664e-08 & -1,5465e-08 & 4,0901e-08 & -1,1307e-07 & 5,2446e-08 & -1,5387e-08 \\ 0,0018311 & -0,0038469 & 0,006538 & -0,0090641 & -0,0010648 & 0,00093234 & -0,0025756 \\ 0,0038535 & -0,0045057 & -0,00069537 & 0,0083061 & -0,00060423 & -0,0009508 & 0,0033916 \\ 0,0044597 & 0,0014432 & -0,005723 & -0,0054896 & -0,00023524 & -0,0017709 & -0,0012507 \\ 0,0032169 & 0,0050395 & 0,0044653 & 0,00050263 & 0,0010343 & -4,8858e-05 & -0,0026661 \\ -7,2264e-05 & -6,5682e-05 & 0,00016133 & -0,00021918 & 0,0044787 & -0,010722 & 0,012193 \\ -1,7985e-05 & -0,00013852 & -0,00010843 & 0,0006732 & 0,010252 & -0,0072569 & -0,0057029 \\ 1,0905e-05 & 3,1822e-05 & -0,00031703 & -0,00062427 & 0,011039 & 0,0053126 & -0,0063324 \\ 1,8047e-05 & 0,00010731 & 0,00022602 & -4,6872e-05 & 0,006232 & 0,010156 & 0,012184 \\ 0,0052518 & -0,0094389 & 0,01072 & -0,0082681 & 0,0016561 & -0,0015242 & 0,0002758 \\ 0,0084823 & -0,0054443 & -0,0078422 & 0,014051 & 0,00050663 & 0,0026256 & -0,0029259 \\ 0,0083623 & 0,0066429 & -0,0053036 & -0,015482 & 1,9545e-05 & 0,00012515 & 0,0046411 \\ 0,0048309 & 0,008693 & 0,011695 & 0,012706 & -0,00012512 & -0,00070493 & -0,00097662 \\ -0,00010259 & -0,00023613 & -3,2219e-05 & 0,0010555 & 0,0099321 & -0,021515 & 0,024673 \\ -0,000136 & 0,0002046 & -0,0010638 & 0,00090401 & 0,020375 & -0,012179 & -0,014526 \\ -0,00019189 & 0,00038511 & 0,00029874 & -0,0020645 & 0,02097 & 0,012037 & -0,0098942 \\ -0,00023175 & -0,00014553 & 0,00061776 & 0,0016613 & 0,010641 & 0,019833 & 0,024322 \\ -2,6469e-06 & -1,7634e-05 & 3,2615e-05 & -3,2101e-05 & -4,617e-06 & -4,9369e-05 & 7,0472e-05 \\ 6,288e-06 & -2,2972e-05 & -1,5913e-05 & 4,6564e-05 & 2,3196e-05 & -4,3481e-05 & -3,7352e-05 \\ 1,1495e-05 & 4,0231e-06 & -2,8065e-05 & -5,3242e-05 & 3,9149e-05 & 5,3372e-06 & -3,8345e-05 \\ 8,6883e-06 & 1,7048e-05 & 2,1586e-05 & 1,5547e-05 & 2,9269e-05 & 4,3153e-05 & 4,8017e-05 \\ 2,0843e-06 & -5,3181e-06 & 1,289e-06 & 1,0275e-06 & 2,4583e-06 & -1,1684e-05 & 1,8607e-06 \\ 3,5556e-06 & -1,0491e-06 & -5,5664e-06 & 7,5111e-08 & 6,5126e-06 & -1,2516e-06 & -1,1891e-05 \\ 3,1583e-06 & 3,8296e-06 & 6,4599e-07 & -4,7305e-06 & 5,0419e-06 & 8,2985e-06 & 1,5111e-06 \\ 1,3594e-06 & 2,7888e-06 & 4,819e-06 & 7,2372e-06 & -1,2485e-06 & 6,9541e-06 & 6,2385e-06 \end{bmatrix}$$

$$P_2 = \begin{bmatrix} 5,0775e-09 & -9,4989e-08 & 2,1004e-07 & -6,2487e-07 & 1,1911e-07 & 1,3995e-06 & -2,1775e-07 \\ -7,3572e-09 & -1,4447e-07 & 1,047e-07 & -6,3705e-07 & 1,6674e-07 & 1,9612e-06 & -3,5626e-07 \\ 0,0052222 & 0,032099 & -0,047397 & -0,0087717 & -0,038256 & -0,024535 & 0,025681 \\ -0,007139 & -0,026454 & -0,0015443 & -0,059399 & -0,052231 & -0,03165 & 0,0021657 \\ 0,0081078 & 0,024899 & 0,018289 & -0,066852 & 0,039638 & -0,022498 & -0,026994 \\ -0,0073725 & -0,024039 & -0,051848 & -0,015309 & 0,051754 & -0,010108 & -0,02467 \\ -0,0066847 & 0,010424 & -0,011076 & 5,516e-05 & -0,0050039 & 0,11137 & -0,13572 \\ 0,011762 & -0,0087263 & -0,0031 & -0,010389 & -0,014512 & 0,13746 & -0,034008 \\ -0,011997 & 0,0080602 & 0,0062265 & -0,016928 & 0,002484 & 0,10808 & 0,10243 \\ 0,0068962 & -0,0044496 & -0,0096947 & -0,0071598 & 0,01329 & 0,059417 & 0,14353 \\ 0,00082903 & -0,012331 & 0,028487 & 0,011267 & 0,029368 & 0,013658 & -0,012198 \\ -0,00069826 & 0,013231 & -0,01518 & 0,037207 & 0,013913 & 0,013686 & 0,0028721 \\ -0,0010446 & -0,013243 & 0,0062231 & 0,025679 & -0,032831 & 0,0086111 & 0,012736 \\ 0,0034498 & 0,015326 & 0,021693 & 0,0010172 & -0,014804 & 0,0030654 & 0,0092204 \\ -0,013168 & 0,0070198 & 0,00043186 & 0,0043907 & 0,0082758 & -0,061651 & 0,069057 \\ 0,025102 & -0,0074628 & -0,0039997 & 0,0077645 & -0,0025979 & -0,071114 & 0,014097 \\ -0,027007 & 0,0067329 & 0,006227 & 0,00267 & -0,0060652 & -0,056115 & -0,056991 \\ 0,018297 & -0,0011764 & -0,0010027 & -0,00028751 & -0,0013654 & -0,028466 & -0,073233 \\ -4,6381e-05 & 1,1554e-05 & 2,2676e-05 & 0,00017786 & 0,0001015 & 0,00015445 & 3,623e-05 \\ 7,1399e-05 & -2,1013e-05 & -3,6663e-05 & 0,00017563 & -8,6617e-05 & 0,00030206 & -0,0001919 \\ -8,2372e-05 & -1,1732e-08 & 4,5416e-05 & 5,5544e-05 & -0,00010651 & 0,00038295 & -0,00012449 \\ 3,7817e-05 & -2,8785e-05 & -7,9536e-05 & -7,5044e-06 & 7,2402e-05 & 0,00042078 & -0,0001337 \\ -9,4343e-07 & -1,6797e-05 & 5,8977e-06 & -4,3497e-06 & 1,1138e-05 & 9,2104e-05 & 5,1851e-05 \\ 2,0592e-06 & 8,5872e-06 & -7,5309e-06 & 3,0868e-06 & 1,3907e-05 & 8,0142e-05 & 4,5217e-05 \\ -7,9797e-06 & -1,2846e-05 & -1,4607e-05 & 1,0609e-06 & -6,7353e-06 & 8,2588e-05 & 2,1918e-05 \\ 1,022e-05 & 1,4787e-05 & 2,78e-05 & -1,5397e-05 & -2,5227e-05 & 8,5121e-05 & 1,7455e-05 \end{bmatrix}$$

$$P_3 = \begin{bmatrix} -8,1422e-07 & -6,9271e-07 & -0,016382 & -0,17563 & -0,11359 & -0,0025818 & -0,094233 \\ -6,566e-07 & -6,3124e-07 & -0,024407 & -0,16874 & -0,1162 & -0,0065837 & -0,085095 \\ 0,019417 & -0,0058593 & -0,0016283 & 0,00088444 & -4,8748e-05 & 0,0079229 & 0,0092959 \\ -0,027983 & 0,013642 & -0,0077657 & -0,011129 & 0,0048999 & -0,027464 & -0,031928 \\ -0,00082127 & -0,026731 & -0,011109 & -0,024033 & 0,0094895 & -0,016762 & 0,02703 \\ 0,024015 & 0,022554 & 0,0062105 & -0,031098 & 0,0075116 & 0,035789 & -0,0030124 \\ -0,14083 & 0,039335 & 0,017449 & 0,01924 & -0,0076905 & 0,001249 & -0,01608 \\ 0,13789 & -0,12049 & 0,017951 & 0,0030439 & -0,00028637 & -0,028337 & -0,0002016 \\ 0,038596 & 0,17698 & 0,013317 & -0,017811 & 0,0064696 & -0,013432 & 0,0022509 \\ -0,12708 & -0,11951 & 0,00149 & -0,0042018 & 0,014343 & 0,013992 & 0,011626 \\ -0,0076082 & 0,0039278 & 0,0079168 & 0,026711 & -0,0004846 & 0,040092 & 0,028859 \\ 0,012894 & -0,0069744 & 0,008659 & 0,018231 & -0,0058596 & -0,022809 & -0,060953 \\ -0,0020702 & 0,012104 & 0,010528 & -0,00094855 & -0,0052832 & -0,042023 & 0,052744 \\ -0,010352 & -0,010973 & 0,0010223 & -0,016121 & 0,012527 & 0,025763 & -0,023336 \\ 0,071459 & -0,013791 & -0,0019526 & 0,019498 & -0,0012184 & 0,044505 & 0,045449 \\ -0,075268 & 0,056257 & -0,0017362 & 0,010496 & -0,0068497 & -0,021356 & -0,082185 \\ -0,01374 & -0,089368 & -0,00032685 & -0,0029037 & -0,0072522 & -0,044234 & 0,069492 \\ 0,063773 & 0,064146 & 0,0088684 & -0,033549 & 0,0045375 & 0,036416 & -0,03388 \\ 3,8971e-05 & -0,00014076 & -2,9647 & -12,2 & 1,6973 & -18,854 & -15,168 \\ -0,00022144 & 0,00021759 & -3,582 & -10,52 & 4,8708 & 6,7146 & 27,274 \\ 9,4909e-05 & -0,00024237 & -4,7491 & -1,6171 & 5,252 & 20,34 & -20,259 \\ 0,00020834 & 0,00034295 & -7,3567 & 11,656 & -0,3249 & -9,7262 & 5,9262 \\ 4,4791e-05 & -5,9803e-05 & -0,92475 & -1,1934 & -12,638 & 2,1443 & 0,39851 \\ -2,9708e-05 & 5,788e-05 & -1,0129 & -0,83054 & -13,077 & 2,3418 & 0,42623 \\ -4,9543e-05 & -7,8229e-05 & -1,0426 & -0,93576 & -13,547 & 1,4297 & -0,86684 \\ 3,0356e-06 & 3,3989e-06 & -0,41151 & -3,1406 & -14,51 & 2,3158 & -0,0051037 \end{bmatrix}$$

$$P_4 = \begin{bmatrix} 7,9837 & 147,37 & 83,623 & 6,6722 & 13010 \\ 7,7585 & 146,72 & 84,566 & 7,2255 & -13030 \\ 0,0038062 & 0,0095283 & -0,020213 & 0,022685 & -0,00099986 \\ 0,0045023 & -0,0093293 & 0,014245 & -0,064808 & -0,0004718 \\ 0,010019 & -0,011054 & 0,0078241 & 0,068091 & 0,0021346 \\ -0,020215 & 0,013243 & -0,029452 & -0,038374 & -0,013143 \\ 0,0034959 & 0,012725 & -0,025849 & 0,0092818 & -0,0080229 \\ -0,002005 & -0,019076 & 0,049035 & -0,070902 & 0,008577 \\ 0,014051 & -0,010018 & 0,0083187 & 0,10359 & -0,0066161 \\ -0,002925 & 0,015156 & -0,032766 & -0,063211 & -0,019768 \\ -0,027962 & -0,017321 & 0,067664 & -0,035002 & 0,016177 \\ -0,026853 & 0,0083797 & -0,0039611 & 0,075769 & -0,0082727 \\ -0,0040487 & 0,030474 & -0,061192 & -0,026783 & -0,033684 \\ 0,07232 & -0,017291 & 0,0034976 & -0,0089096 & -0,045041 \\ -0,029772 & -0,018334 & 0,069087 & -0,028315 & 0,017358 \\ -0,024928 & 0,010724 & -0,015956 & 0,073659 & -0,01475 \\ -0,0077762 & 0,03051 & -0,06253 & -0,033786 & -0,028811 \\ 0,06458 & -0,016217 & -0,00066437 & -0,0035566 & -0,044598 \\ 4,355 & -1,8687 & -2,8097 & -6,9922 & -1,2699 \\ 2,1416 & -4,3225 & 6,5222 & 5,1543 & 4,7572 \\ -2,2474 & 0,22191 & -1,2966 & 0,41312 & 1,6562 \\ -10,833 & 6,2039 & -6,4049 & -1,3973 & 11,067 \\ 54,788 & 59,226 & -167,42 & 132,56 & -40,058 \\ 43,807 & -18,434 & 34,099 & -289,03 & -13,538 \\ 15,331 & -78,534 & 163,52 & 182,83 & 48,501 \\ -100,98 & 34,296 & -37,377 & -24,676 & 6,1011 \end{bmatrix}$$

Caso: modelo de predicción de concentración de H_2S

$$r = \begin{bmatrix} 0,0004 & 0,0004 & 0,0004 & 0,0004 & 0,5431 \dots \\ 0,5430 & 0,5431 & 0,5431 & 0,5431 & 0,5431 \dots \\ 0,2108 & 0,2107 & 0,2107 & 0,2108 & 0,2108 \dots \\ 0,2108 & 1,1441 & 1,1441 & 1,1442 & 1,1442 \dots \\ 1,1443 & 1,1443 & 0,4072 & 0,4072 & 0,4072 \dots \\ 0,4073 & 0,4073 & 0,4073 & 0,0747 & 0,0747 \dots \\ 0,0747 & 0,0747 & 0,0747 & 0,0747 & 0,0285 \dots \\ 0,0285 & 0,0285 & 0,0285 & 0,0285 & 0,0285 \end{bmatrix} \cdot 10^3$$

$$L = \begin{bmatrix} -0,00015 & 1,1e-5 & 3,1e-5 & 9,1e-6 & -2,6e-5 \dots \\ 1,6e-5 & -1,4e-5 & 0,00017 & -0,00014 & 1,2e-5 \dots \\ -3,1e-5 & 1,7e-5 & -2,6e-5 & 2,9e-5 & -3,5e-5 \dots \\ 0,00016 & -5,5e-6 & 1,2e-6 & 2,2e-5 & -1,3e-5 \dots \\ -7,9e-6 & -3,4e-6 & -8,8e-6 & -8,6e-6 & 0,00046 \dots \\ 0,00027 & 0,00011 & 1,2e-5 & 5,5e-5 & 1,5e-5 \dots \\ -5,5e-6 & -3,7e-5 & -2,4e-5 & -0,002 & -0,00012 \dots \\ -2e-5 & -1,3e-5 & -0,00012 & -9,2e-6 & -1,3e-6 \end{bmatrix}$$

$$c_n = [4,41 \quad -2,60 \quad -1,41 \quad -0,81 \quad -0,69 \quad 0,21 \quad 0,60 \quad -1,43 \quad -2,53 \quad 4,81]$$

$$a_n = \begin{bmatrix} 0,0762 \\ 0,0061 \\ 0,2030 \\ 0,0066 \\ 0,0243 \\ 0,0018 \\ 0,0220 \\ -0,1465 \\ -0,0168 \\ -0,0112 \end{bmatrix} \cdot 10^{-3}$$

$$a_n = 0,4192$$

$$b_n = \begin{bmatrix} -0,016 & 0,495 & -0,057 & 0,429 & 0,147 & -0,505 & 0,058 & -0,095 & -0,027 & 1,163 \\ -0,162 & -0,361 & -0,098 & -0,505 & 0,024 & -0,8 & 0,083 & -0,123 & -0,301 & -0,138 \\ 0,245 & 0,856 & 0,277 & -0,182 & 0,168 & -0,99 & 0,056 & 0,359 & 0,28 & 0,601 \\ -0,196 & -0,65 & 0,12 & 0,035 & 0,181 & 0,165 & 0,07 & 0,123 & -0,435 & -0,388 \\ -0,059 & -0,066 & -0,12 & 0,078 & -0,036 & 0,24 & 0,068 & -0,146 & -0,187 & 0,359 \\ -0,098 & -0,268 & 0,226 & -0,102 & 0,06 & 0,138 & 0,102 & 0,274 & -0,183 & 0,442 \\ 0,186 & 0,808 & 0,125 & 0,031 & -0,014 & -1,948 & 0,055 & 0,156 & 0,479 & 0,002 \\ 0,212 & -0,474 & -0,069 & -0,136 & -0,057 & 0,66 & 0,037 & -0,085 & -0,073 & -0,101 \\ -0,091 & 0,194 & -0,179 & 0,126 & 0,028 & -0,457 & -0,063 & -0,227 & -0,03 & -0,46 \\ -0,102 & -0,262 & -0,063 & 0,094 & 0,053 & -0,939 & 0,206 & -0,076 & -0,165 & 0,01 \\ -0,097 & 0,25 & -0,033 & 0,023 & 0,08 & 0,387 & 0,006 & -0,033 & 0,014 & 0,169 \\ 0,212 & -0,197 & -0,17 & 0,043 & 0,117 & -1,837 & -0,022 & -0,21 & -0,064 & 0,161 \\ -0,198 & 0,127 & 0,158 & 0,106 & 0,055 & -1,122 & 0,198 & 0,175 & 0,006 & 0,261 \\ 0,058 & 0,027 & -0,017 & -0,148 & -0,02 & -0,645 & -0,03 & -0,007 & -0,049 & -0,18 \\ -0,082 & 0,205 & -0,041 & 0,128 & 0,022 & -0,496 & 0,156 & -0,044 & 0,045 & -0,019 \\ -0,018 & 0,006 & -0,062 & 0,19 & -0,103 & -0,025 & 0,023 & -0,078 & 0,16 & -0,38 \\ 0,182 & -0,093 & -0,104 & -0,4 & 0,04 & -1,112 & -0,079 & -0,115 & -0,097 & 0,239 \\ 0,091 & 0,127 & 0,065 & -0,165 & 0,021 & 0,031 & -0,03 & 0,076 & 0,073 & 0,265 \\ -0,014 & 0,25 & -0,043 & 0,117 & 0,019 & -0,635 & 0,078 & -0,051 & 0,115 & -0,112 \\ -0,004 & 0,235 & 0,046 & -0,069 & 0,072 & -1,004 & 0,052 & 0,048 & 0,055 & -0,063 \\ -0,024 & -0,209 & -0,037 & 0,222 & -0,035 & -0,206 & -0,114 & -0,062 & 0,007 & 0,413 \\ 0,102 & -0,166 & 0,012 & -0,057 & 0,168 & 1,675 & 0,004 & 0,017 & -0,177 & 0,194 \\ -0,025 & -0,004 & -0,037 & -0,353 & 0,15 & -1,305 & -0,068 & -0,031 & -0,047 & 0,406 \\ -0,013 & -0,083 & 0,095 & -0,045 & 0,202 & 1,37 & 0,008 & 0,113 & -0,191 & -0,447 \\ 0,236 & -0,278 & -0,002 & 0,109 & -0,024 & -0,075 & 0,056 & -0,002 & 0,008 & 0,226 \\ 0,195 & -0,167 & 0,096 & -0,265 & -0,004 & -0,168 & -0,169 & 0,138 & -0,23 & 0,2 \\ -0,132 & -0,132 & 0,015 & 0,239 & 0,019 & 0,254 & -0,079 & 0,01 & 0,12 & -0,141 \\ 0,18 & 0,154 & -0,003 & -0,149 & -0,006 & -0,954 & -0,105 & -0,002 & -0,034 & 0,146 \\ 0,058 & -0,064 & -0,04 & 0,048 & 0,082 & 0,149 & 0,05 & -0,059 & -0,048 & 0,211 \\ -0,079 & -0,259 & 0,026 & 0,022 & 0,194 & -0,768 & 0,023 & 0,023 & -0,206 & -0,179 \\ 0,029 & 0,039 & 0,136 & -0,05 & 0,159 & 0,439 & 0,08 & 0,192 & -0,214 & -0,002 \\ -0,055 & 0,298 & 0,027 & -0,235 & 0,129 & 0,474 & 0,013 & 0,041 & 0,028 & 0,231 \\ 0,02 & -0,301 & -0,002 & 0,213 & 0,049 & -0,128 & 0,071 & 0,001 & -0,143 & -0,306 \\ 0,235 & -0,173 & -0,017 & 0,269 & 0,138 & -0,422 & -0,032 & -0,026 & -0,176 & 0,088 \\ -0,08 & 0,112 & 0,028 & -0,022 & 0,065 & -1,727 & -0,056 & 0,035 & -0,148 & 0,028 \\ -0,067 & -0,079 & 0,202 & -0,183 & -0,108 & -0,267 & -0,015 & 0,235 & -0,064 & 0,159 \\ -0,067 & -0,115 & 0,076 & -0,222 & -0,114 & 0,155 & -0,049 & 0,076 & -0,125 & -0,452 \\ 0,17 & -0,703 & -0,06 & 0,081 & 0,15 & -0,655 & 0,183 & -0,066 & -0,352 & -0,377 \\ 0,024 & -0,261 & 0,011 & -0,014 & 0,119 & 1,443 & -0,015 & 0,029 & 0,032 & 0,16 \\ 0,142 & -0,002 & 0,134 & 0,262 & -0,077 & -1,586 & 0,081 & 0,16 & -0,046 & -0,128 \end{bmatrix}$$

$$Q_1 = \begin{bmatrix} -3,3e-8 & 5,9e-9 & 1,1e-8 & 5,7e-9 & -1,7e-8 & 1,9e-8 & -2e-8 & 2,3e-7 \\ -3e-8 & 7,3e-9 & 1,2e-8 & 6,2e-9 & -1,8e-8 & 2,1e-8 & -1,8e-8 & 2,3e-7 \\ -2,7e-8 & 6,8e-9 & 1,3e-8 & 7,2e-9 & -1,8e-8 & 2,2e-8 & -1,3e-8 & 2,2e-7 \\ -2,5e-8 & 5,5e-9 & 1,2e-8 & 7,3e-9 & -1,8e-8 & 2,2e-8 & -7,8e-9 & 2,2e-7 \\ -0,0011 & -0,0022 & 0,0033 & -0,0053 & -0,0068 & -0,0078 & -6,6e-5 & -0,00032 \\ -0,0025 & -0,004 & 0,0034 & -0,00052 & 0,0043 & 0,0079 & -0,00054 & -0,0011 \\ -0,0033 & -0,0028 & -0,0022 & 0,005 & 0,00087 & -0,0073 & 0,0015 & -0,00062 \\ -0,0035 & 0,00064 & -0,0045 & -0,0021 & -0,0052 & 0,0056 & 0,00049 & 0,00015 \\ -0,0033 & 0,0035 & 0,00044 & -0,0039 & 0,0062 & -0,0027 & 0,00062 & 0,00061 \\ -0,0022 & 0,0034 & 0,0042 & 0,004 & -0,0026 & -0,0013 & -0,0011 & 0,00031 \\ 4,9e-5 & 5e-5 & 0,00012 & -4,2e-5 & -0,00037 & 0,00043 & 0,0063 & -0,00017 \\ 5,7e-5 & -6,4e-5 & 0,0001 & 3,1e-5 & 0,00028 & 0,0013 & 0,0087 & 0,0053 \\ 5,2e-5 & -6,4e-5 & -9,3e-5 & 0,00022 & 4e-5 & -0,00054 & 0,0042 & 0,011 \\ 2,4e-5 & -1e-5 & -0,00014 & -0,00015 & -0,00029 & 0,00039 & -0,0039 & 0,011 \\ 5,4e-6 & 5,7e-5 & -1,4e-5 & -0,00014 & 0,0006 & -0,00048 & -0,0088 & 0,0055 \\ 1,7e-5 & 8,1e-5 & 4,4e-5 & 0,00023 & -0,0001 & -0,00044 & -0,007 & 0,00018 \\ -0,0033 & -0,0061 & 0,0079 & -0,0091 & -0,0089 & -0,005 & 0,0011 & 0,0012 \\ -0,0057 & -0,0079 & 0,0032 & 0,0045 & 0,011 & 0,01 & -0,0011 & 0,001 \\ -0,0069 & -0,0034 & -0,0074 & 0,0065 & -0,006 & -0,014 & 0,00028 & 0,00086 \\ -0,007 & 0,0037 & -0,0063 & -0,008 & -0,0028 & 0,015 & -0,0018 & -0,00019 \\ -0,0059 & 0,0076 & 0,0045 & -0,0023 & 0,01 & -0,013 & 0,0014 & -5,1e-5 \\ -0,0033 & 0,0053 & 0,0074 & 0,0097 & -0,011 & 0,0098 & -0,00054 & 0,00047 \\ 6,8e-5 & 5,9e-5 & 0,00036 & 0,00018 & -6,9e-5 & 0,0025 & 0,012 & 0,00045 \\ 0,00019 & 3,3e-5 & -0,00025 & 0,0008 & 0,00092 & 0,0016 & 0,016 & 0,011 \\ 0,00023 & 0,00016 & -0,00042 & -0,00012 & -0,0012 & -0,001 & 0,0068 & 0,021 \\ 0,00019 & 0,00015 & 0,00012 & -0,00073 & 0,00064 & 0,0015 & -0,009 & 0,02 \\ 0,00018 & 3,9e-5 & 0,00031 & 0,00053 & 0,0009 & -0,0023 & -0,018 & 0,0092 \\ 0,00023 & -0,0001 & -0,00021 & 0,00046 & -0,001 & 0,00094 & -0,013 & -0,00071 \\ 4,1e-6 & -4,5e-6 & 1,6e-5 & -2,7e-5 & -3,2e-5 & -1,8e-5 & 1,8e-5 & -2,2e-5 \\ -1,2e-7 & -1,6e-5 & 1,6e-5 & 3,8e-6 & 3,5e-5 & 3,9e-5 & 3,6e-5 & -3,1e-6 \\ -3,6e-6 & -1,5e-5 & -1,2e-5 & 2,4e-5 & -1,1e-5 & -4,7e-5 & 3,7e-5 & 2,7e-5 \\ -6,4e-6 & -2,7e-6 & -2,2e-5 & -1,9e-5 & -1,5e-5 & 4,5e-5 & -1,6e-6 & 3,8e-5 \\ -8,2e-6 & 9,8e-6 & 1,2e-6 & -1,8e-5 & 3,9e-5 & -4,4e-5 & -2,4e-5 & 2,4e-5 \\ -6e-6 & 9,6e-6 & 1,5e-5 & 1,8e-5 & -1,8e-5 & 7,3e-6 & -3,4e-5 & 2,2e-6 \\ -5,4e-7 & -4,1e-6 & 3,6e-6 & -2,4e-6 & 2,7e-7 & 2,5e-6 & 9,4e-6 & -3,8e-6 \\ -1,7e-6 & -4,2e-6 & -9,2e-7 & 3,4e-6 & 3,6e-6 & -5,8e-7 & 8,9e-6 & 3e-6 \\ -2,5e-6 & -1,2e-6 & -4,7e-6 & -2,8e-7 & -3,4e-6 & -2,3e-6 & 2e-6 & 6,8e-6 \\ -2,8e-6 & 2,2e-6 & -1,7e-6 & -4,5e-6 & 3,2e-6 & 1,8e-6 & -6e-6 & 4,3e-6 \\ -2,2e-6 & 3,2e-6 & 2,9e-6 & 1,3e-6 & 2e-6 & -5e-6 & -7,8e-6 & -1,3e-6 \\ -8,4e-7 & 1,7e-6 & 2,2e-6 & 4e-6 & -5,1e-6 & 6,2e-6 & -4,4e-6 & -4,7e-6 \end{bmatrix}$$

$$Q_2 = \begin{bmatrix} -2,2e-7 & 2,4e-8 & -6,9e-8 & 4,3e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,1e-7 & 1,6e-6 \\ -2,2e-7 & 2,2e-8 & -6,9e-8 & 4,4e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,2e-7 & 1,5e-6 \\ -2,2e-7 & 2,3e-8 & -6,9e-8 & 4,4e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,3e-7 & 1,5e-6 \\ -2,2e-7 & 2,1e-8 & -6,9e-8 & 4,3e-8 & -1e-7 & 1,5e-7 & -3,3e-7 & 1,5e-6 \\ 0,0015 & 0,0013 & 0,0032 & 0,0048 & -0,026 & -0,036 & -0,043 & -0,017 \\ -0,00076 & -0,0025 & -0,0041 & -0,0067 & 0,022 & 0,015 & -0,018 & -0,049 \\ -0,001 & 8,9e-5 & 0,0037 & 0,0083 & -0,023 & -0,0016 & 0,035 & -0,035 \\ 0,00074 & 0,0023 & -0,00037 & -0,0088 & 0,022 & -0,018 & -0,025 & -0,031 \\ 0,002 & -0,00079 & -0,0024 & 0,0079 & -0,018 & 0,028 & 0,0024 & -0,047 \\ 0,00025 & -0,0027 & 0,0034 & -0,0068 & 0,015 & -0,037 & 0,05 & -0,023 \\ -0,01 & -0,01 & -0,008 & -0,0039 & -0,0091 & -0,0091 & -0,0083 & -0,0029 \\ -0,0069 & 0,0036 & 0,01 & 0,0075 & 0,0084 & 0,0021 & -0,0066 & -0,011 \\ 0,0029 & 0,0079 & -0,005 & -0,01 & -0,0084 & 0,0008 & 0,0081 & -0,0093 \\ 0,0033 & -0,0079 & -0,0056 & 0,01 & 0,0072 & -0,0062 & -0,0034 & -0,0064 \\ -0,0061 & -0,0042 & 0,011 & -0,0077 & -0,0062 & 0,0073 & -0,0039 & -0,01 \\ -0,01 & 0,01 & -0,008 & 0,0041 & 0,0034 & -0,0066 & 0,0096 & -0,0081 \\ -0,0023 & 0,00011 & 0,00064 & 0,00049 & 0,0091 & 0,019 & 0,028 & 0,016 \\ 0,0023 & 0,0031 & 0,00024 & -0,00058 & -0,01 & -0,017 & -0,0058 & 0,025 \\ -0,00087 & -0,0035 & -0,0032 & 2,2e-5 & 0,011 & 0,013 & -0,012 & 0,014 \\ -0,0011 & 9,8e-5 & 0,0041 & 0,001 & -0,012 & -0,0029 & 0,019 & 0,019 \\ -0,002 & 0,0021 & -0,0027 & -0,0021 & 0,011 & -0,0054 & -0,016 & 0,023 \\ 0,0018 & 0,00068 & 0,00016 & 0,0039 & -0,011 & 0,018 & -0,019 & 0,0045 \\ -0,021 & -0,02 & -0,016 & -0,0076 & -0,0071 & -0,0015 & 0,0029 & 0,0037 \\ -0,012 & 0,0098 & 0,022 & 0,016 & 0,0082 & -0,0014 & -0,0038 & 0,0026 \\ 0,0063 & 0,014 & -0,013 & -0,022 & -0,0082 & 0,003 & 0,0028 & 0,0023 \\ 0,006 & -0,017 & -0,0081 & 0,023 & 0,0067 & -0,0058 & 0,00044 & 0,0044 \\ -0,013 & -0,0066 & 0,021 & -0,019 & -0,0057 & 0,0055 & -0,0058 & 0,0026 \\ -0,019 & 0,021 & -0,017 & 0,013 & 0,0013 & -0,0018 & -0,0012 & -0,0013 \\ -4,1e-5 & -6,2e-5 & -5,1e-5 & -2,7e-5 & -1,9e-5 & 1,3e-5 & 3,5e-5 & 0,00015 \\ -2,8e-5 & 1,8e-5 & 6,4e-5 & 4,7e-5 & 2,4e-5 & -2,2e-5 & -4,2e-5 & 0,00012 \\ 1,4e-5 & 3,9e-5 & -3,3e-5 & -6,7e-5 & -1,3e-5 & 2,9e-5 & 3e-5 & 0,0001 \\ 3,3e-5 & -3,8e-5 & -2,3e-5 & 6,6e-5 & 1,7e-5 & -3,8e-5 & 7e-6 & 0,00011 \\ -1,4e-5 & -3,4e-5 & 5,7e-5 & -6,3e-5 & -8,1e-7 & 2,1e-5 & -5,8e-5 & 5,7e-5 \\ -4,1e-5 & 4,1e-5 & -3,7e-5 & 2,4e-5 & 2e-5 & -5e-5 & 7,2e-5 & -4,1e-5 \\ -5,7e-6 & -4,9e-6 & 9,6e-7 & -1,1e-6 & 1,3e-5 & 1,1e-5 & 1,4e-5 & -4e-6 \\ 3,8e-6 & 7,2e-6 & 6,4e-6 & 8,5e-7 & -8,2e-6 & -9e-6 & 1,2e-5 & 2e-6 \\ 8,7e-6 & -1,8e-6 & -6,3e-6 & -5,3e-6 & 1,3e-5 & -3,7e-6 & -3,5e-6 & -3e-6 \\ 3,4e-6 & -8,4e-6 & 5,5e-6 & 4,3e-6 & -6,4e-6 & 3,6e-6 & 1,4e-5 & -7,1e-6 \\ -5e-6 & 3e-6 & 3,8e-6 & -7,3e-6 & 1e-5 & -1,3e-5 & 8,2e-6 & -4,6e-6 \\ -1,2e-6 & 8,9e-6 & -5e-6 & 8,7e-6 & -8,2e-6 & 2,3e-5 & -2,4e-5 & -4,2e-6 \end{bmatrix}$$

$$Q_3 = \begin{bmatrix} -8,2e-8 & 9,9e-9 & 1,5e-6 & -9,2e-7 & -5,8e-7 & -1,8e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,3e-8 & -6,1e-10 & 1,7e-6 & -1e-6 & -6,1e-7 & -1,9e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,5e-8 & -1,3e-8 & 1,8e-6 & -1,1e-6 & -6,6e-7 & -2,1e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,9e-8 & -2,6e-8 & 1,9e-6 & -1,2e-6 & -7,1e-7 & -2,4e-7 & -7,5e-7 & -5,4e-7 \\ -0,026 & -0,0042 & 0,021 & 0,018 & -0,022 & 0,018 & 0,0076 & 0,0026 \\ -0,041 & -0,044 & 0,029 & 0,013 & 0,0022 & -0,028 & -0,014 & -0,0048 \\ 0,038 & -0,053 & 0,024 & -0,0065 & 0,027 & -9e-6 & 0,021 & 0,014 \\ 0,067 & 0,018 & 0,016 & -0,025 & 0,0092 & 0,021 & -0,0089 & -0,024 \\ -0,0049 & 0,061 & 0,0096 & -0,028 & -0,02 & 0,0024 & -0,017 & 0,023 \\ -0,03 & 0,025 & 0,0038 & -0,017 & -0,022 & -0,021 & 0,022 & -0,0097 \\ -0,003 & 0,0019 & -0,097 & -0,09 & 0,12 & -0,12 & -0,066 & -0,0026 \\ -0,012 & -0,0058 & -0,13 & -0,063 & 0,012 & 0,13 & 0,12 & 0,047 \\ 0,0018 & -0,014 & -0,11 & 0,016 & -0,11 & 0,032 & -0,12 & -0,12 \\ 0,017 & -0,0019 & -0,079 & 0,098 & -0,07 & -0,09 & 0,0084 & 0,16 \\ 0,0046 & 0,014 & -0,044 & 0,13 & 0,064 & -0,048 & 0,12 & -0,13 \\ -0,0079 & 0,009 & -0,013 & 0,1 & 0,12 & 0,11 & -0,12 & 0,054 \\ 0,021 & 0,0066 & -0,012 & -0,0096 & 0,01 & -0,0065 & -0,0046 & -0,0019 \\ 0,011 & 0,029 & -0,013 & -0,0041 & -0,0046 & 0,013 & 0,0066 & 0,0037 \\ -0,032 & 0,018 & -0,0097 & 0,0052 & -0,012 & -0,0032 & -0,0087 & -0,0072 \\ -0,025 & -0,022 & -0,0065 & 0,012 & -0,0009 & -0,0083 & 0,0047 & 0,012 \\ 0,015 & -0,028 & -0,0038 & 0,011 & 0,01 & 0,00059 & 0,0062 & -0,011 \\ 0,0088 & -0,0047 & -0,0013 & 0,0055 & 0,0086 & 0,0091 & -0,01 & 0,0054 \\ 0,0072 & 0,0039 & 0,055 & 0,046 & -0,064 & 0,062 & 0,029 & -0,0029 \\ -0,0025 & 0,0078 & 0,066 & 0,029 & -0,0039 & -0,068 & -0,062 & -0,017 \\ -0,0078 & 0,00083 & 0,058 & -0,012 & 0,058 & -0,014 & 0,067 & 0,055 \\ -0,0022 & -0,0062 & 0,04 & -0,053 & 0,036 & 0,048 & -0,012 & -0,081 \\ 0,0029 & -0,0046 & 0,022 & -0,067 & -0,037 & 0,022 & -0,055 & 0,07 \\ 0,00027 & -0,0011 & 0,0051 & -0,051 & -0,061 & -0,059 & 0,059 & -0,031 \\ 7,1e-5 & 0,00012 & -0,0002 & 0,00019 & 0,00012 & 9,2e-5 & 9,8e-5 & 6,9e-5 \\ -0,00012 & 0,00011 & -0,00031 & 1,4e-5 & 0,00027 & -0,00015 & -0,00023 & -0,00012 \\ -0,00017 & -7,5e-5 & -0,00038 & -3,8e-5 & 0,00013 & 0,00011 & 0,00016 & 0,00024 \\ -6,5e-7 & -0,00017 & -0,00045 & -3e-6 & -3,3e-5 & 1,3e-5 & -5,9e-5 & -0,00028 \\ 6,6e-5 & -8,2e-5 & -0,00043 & 0,00015 & -0,00012 & -1,2e-5 & -1,5e-5 & 0,00027 \\ -6e-5 & 3,2e-6 & -0,00042 & 0,0002 & -0,00013 & -0,00023 & 0,00032 & -0,00016 \\ 2,8e-6 & 3,5e-6 & -0,0001 & 8,2e-5 & 1,5e-6 & 5,9e-5 & 4,8e-5 & 2,9e-5 \\ 2,4e-6 & 7e-6 & -9e-5 & 8,9e-5 & 6,1e-6 & -1,4e-5 & -4,9e-5 & -3,7e-5 \\ -1,1e-5 & 4,8e-6 & -8,9e-5 & 8e-5 & 4,3e-5 & -1,8e-5 & 2,6e-5 & 7,9e-5 \\ -1,4e-5 & -9,4e-6 & -9e-5 & 6,4e-5 & 4,5e-5 & 2,3e-5 & 4,2e-5 & -5,9e-5 \\ 3,9e-6 & -1,5e-5 & -9,1e-5 & 6,2e-5 & 2,1e-5 & 4,5e-5 & -5e-5 & 4,5e-5 \\ 2,4e-5 & -3,1e-6 & -7,4e-5 & 7,2e-5 & 6,4e-7 & 9,5e-7 & 1,7e-5 & -7,8e-6 \end{bmatrix}$$

$$Q_4 = \begin{bmatrix} 0,043 & 0,083 & 0,057 & 0,006 & 0,052 & 0,023 & -0,0064 & -0,72 \\ 0,045 & 0,083 & 0,053 & 0,0055 & 0,052 & 0,024 & -0,0068 & -1 \\ 0,046 & 0,083 & 0,048 & 0,0053 & 0,054 & 0,025 & -0,0072 & -1,3 \\ 0,047 & 0,084 & 0,043 & 0,0051 & 0,055 & 0,025 & -0,0079 & -1,6 \\ -0,0021 & -0,0025 & -0,00048 & 0,0049 & 0,006 & 0,0076 & -0,0067 & -0,0024 \\ -0,004 & -0,011 & 0,0041 & -0,012 & -0,025 & -0,026 & 0,02 & -0,00028 \\ -0,006 & -0,017 & 0,0073 & -0,025 & -0,012 & 0,012 & -0,028 & -0,0026 \\ -0,011 & -0,015 & 0,009 & -0,0066 & 0,028 & 0,021 & 0,023 & -0,0097 \\ -0,012 & -0,014 & 0,0079 & 0,019 & 0,014 & -0,03 & -0,0081 & -0,0096 \\ 0,0037 & -0,023 & 0,0024 & 0,026 & -0,032 & 0,0092 & -0,0037 & 0,016 \\ 0,012 & 0,021 & -0,0095 & 0,01 & -0,0013 & -0,0059 & 0,016 & 0,01 \\ 0,017 & 0,012 & -0,0022 & -0,014 & -0,019 & -0,013 & -0,0098 & 0,013 \\ 0,014 & $6,3e-5$ & 0,00063 & -0,031 & -0,0089 & 0,0085 & 0,0066 & 0,0029 \\ 0,017 & -0,0093 & 0,0061 & -0,016 & 0,027 & 0,005 & -0,0064 & -0,0014 \\ 0,014 & -0,011 & 0,008 & 0,015 & 0,015 & -0,0077 & 0,0062 & -0,0096 \\ 0,004 & 0,0067 & 0,0085 & 0,019 & -0,0092 & -0,0053 & -0,0068 & 0,00041 \\ 0,0068 & 0,017 & -0,0015 & 0,028 & 0,033 & 0,03 & -0,014 & 0,02 \\ 0,0052 & 0,016 & -0,0036 & 0,011 & -0,02 & -0,049 & 0,041 & 0,016 \\ 0,0063 & 0,012 & -0,0034 & -0,017 & -0,033 & 0,014 & -0,056 & 0,015 \\ 0,0078 & 0,004 & -0,0011 & -0,03 & 0,013 & 0,031 & 0,051 & 0,0079 \\ 0,0092 & -0,0073 & -0,00098 & -0,012 & 0,037 & -0,046 & -0,031 & -0,0097 \\ 0,00026 & -0,011 & 0,0053 & 0,017 & -0,021 & 0,024 & 0,012 & -0,063 \\ -0,0017 & 0,0069 & -0,0012 & 0,028 & 0,037 & 0,039 & -0,029 & 0,016 \\ -0,0055 & 0,0069 & -0,004 & 0,012 & -0,024 & -0,056 & 0,061 & 0,012 \\ -0,0033 & 0,0049 & -0,0042 & -0,014 & -0,033 & 0,015 & -0,079 & 0,015 \\ -0,004 & -0,00023 & -0,0039 & -0,026 & 0,011 & 0,04 & 0,072 & 0,0047 \\ -0,0031 & -0,0095 & -0,0043 & -0,012 & 0,038 & -0,058 & -0,044 & -0,0092 \\ 0,0048 & -0,031 & -0,0023 & 0,021 & -0,033 & 0,032 & 0,017 & -0,055 \\ -2,3 & -7,4 & 1,6 & -14 & -15 & -15 & 8,1 & -3,1 \\ -2,6 & -8,2 & 3,3 & -7,8 & 7,2 & 20 & -19 & -0,72 \\ -2,9 & -7,1 & 3,4 & 6,4 & 16 & -2,5 & 24 & -1,7 \\ -3,2 & -3,7 & 2,4 & 14 & -3,7 & -16 & -21 & -1,1 \\ -4,1 & 2,2 & 2 & 7,8 & -17 & 20 & 11 & 1,7 \\ -6,2 & 11 & 1 & -7,5 & 8,2 & -6,4 & -2,5 & 7,1 \\ -0,72 & -1,1 & -9 & 0,39 & 0,74 & 0,59 & -0,36 & -40 \\ -0,78 & -0,83 & -9,1 & 0,79 & 0,66 & 1,1 & 0,027 & -36 \\ -0,86 & -0,59 & -9,3 & 0,41 & 0,021 & -0,37 & 0,51 & -24 \\ -0,95 & -0,48 & -9,5 & -0,24 & -0,097 & 0,48 & -0,77 & -11 \\ -0,98 & -0,61 & -9,6 & -0,45 & 0,78 & 0,96 & 0,6 & 11 \\ -0,48 & -2,4 & -10 & 0,86 & -0,015 & 0,062 & 0,13 & 89 \end{bmatrix}$$

$$Q_5 = \begin{bmatrix} -0,49 & -130 & -10 & -2,1 & -2 & -5900 & -120000 & -610000 \\ -0,026 & -130 & -10 & -1,7 & -1,9 & -2000 & 120000 & 1800000 \\ 0,42 & -120 & -10 & -1,4 & -1,8 & 2000 & 130000 & -1700000 \\ 0,82 & -120 & -10 & -1,1 & -1,6 & 6000 & -120000 & 550000 \\ 0,011 & -0,0023 & 0,018 & 0,02 & 0,014 & -0,0073 & 0,00099 & 0,0018 \\ -0,0039 & -0,0044 & -0,017 & -0,047 & -0,046 & 0,0029 & 0,011 & 0,018 \\ 0,0073 & -0,0065 & -0,011 & 0,026 & 0,069 & -0,0046 & -0,0017 & -0,02 \\ -0,00047 & -0,0054 & 0,0084 & 0,023 & -0,07 & -0,0029 & -0,0023 & -0,0022 \\ -0,0081 & -0,007 & 0,012 & -0,047 & 0,048 & 0,0016 & 0,0045 & -0,0046 \\ 0,022 & -0,005 & -0,025 & 0,034 & -0,02 & 0,0021 & -0,01 & -0,0064 \\ 0,013 & 0,003 & 0,03 & 0,018 & -0,0058 & -0,003 & -0,0055 & 0,0032 \\ -0,015 & 0,0052 & -0,04 & -0,074 & -0,034 & 0,013 & 0,014 & 0,018 \\ -0,0013 & 0,0023 & -0,0077 & 0,068 & 0,079 & -0,0033 & -0,0032 & 0,012 \\ -0,014 & 0,00071 & 0,032 & 0,0024 & -0,099 & 0,0034 & 0,013 & 0,0056 \\ -0,013 & 0,00046 & 0,016 & -0,061 & 0,085 & 0,0032 & 0,0043 & -0,019 \\ 0,019 & 0,0025 & -0,03 & 0,049 & -0,044 & 0,0022 & -0,015 & -0,0035 \\ -0,041 & 0,0094 & -0,06 & -0,032 & -0,019 & 0,021 & 0,031 & -0,0055 \\ -0,031 & 0,0015 & 0,018 & 0,06 & 0,046 & 0,013 & 0,015 & -0,017 \\ 0,0086 & -0,0012 & 0,078 & 0,0047 & -0,048 & 0,0052 & 0,0036 & 0,013 \\ 0,051 & 0,0028 & 0,026 & -0,062 & 0,039 & -0,0053 & -0,014 & -0,0068 \\ 0,049 & 0,0078 & -0,054 & 0,016 & -0,018 & -0,015 & -0,031 & -0,0028 \\ -0,042 & 0,0034 & -0,0054 & 0,012 & 0,0026 & -0,02 & -0,042 & -0,0013 \\ -0,042 & 0,0076 & -0,064 & -0,031 & -0,0098 & 0,017 & 0,033 & -0,0069 \\ -0,027 & -0,002 & 0,026 & 0,069 & 0,038 & 0,007 & 0,016 & -0,001 \\ 0,013 & -0,0044 & 0,078 & -0,0094 & -0,046 & 0,0025 & 0,014 & 0,017 \\ 0,058 & 0,00069 & 0,021 & -0,052 & 0,045 & -0,01 & -0,012 & -0,015 \\ 0,055 & 0,0051 & -0,055 & 0,015 & -0,029 & -0,018 & -0,021 & 0,0058 \\ -0,038 & 0,0019 & -0,0088 & 0,0097 & 0,0098 & -0,022 & -0,033 & -0,0072 \\ 2 & -2 & 1,6 & -6 & -4,5 & -0,0035 & -5,6 & -0,023 \\ -0,97 & -0,71 & -8,3 & 0,19 & 7 & 0,64 & -3,3 & -4,1 \\ -4,8 & -0,96 & -1,4 & 7,7 & -5,4 & 1,2 & -1 & 1,9 \\ -5,6 & -1,6 & 5,6 & -5 & 2,2 & 2,4 & 2,8 & 3,6 \\ 2,8 & -1,2 & 2 & 2,9 & 2,3 & 1,8 & 0,12 & 0,019 \\ 13 & -0,095 & -2,6 & 0,33 & -2,8 & 2,2 & 9,3 & 0,93 \\ 110 & -9 & 150 & 120 & 77 & -55 & -60 & 24 \\ 53 & 7,4 & -61 & -210 & -200 & -15 & 5,2 & 150 \\ -16 & 10 & -190 & 29 & 240 & -11 & 11 & -130 \\ -95 & 0,85 & -22 & 200 & -210 & 7,5 & 6,9 & -62 \\ -110 & -9,9 & 140 & -150 & 110 & 31 & 41 & 12 \\ 67 & -3,5 & -27 & 18 & -20 & 28 & 7 & 2,8 \end{bmatrix}$$

$$P_1 = \begin{bmatrix} -3,3e-8 & 5,9e-9 & 1,1e-8 & 5,7e-9 & -1,7e-8 & 1,9e-8 & -2e-8 & 2,3e-7 \\ -3e-8 & 7,3e-9 & 1,2e-8 & 6,2e-9 & -1,8e-8 & 2,1e-8 & -1,8e-8 & 2,3e-7 \\ -2,7e-8 & 6,8e-9 & 1,3e-8 & 7,2e-9 & -1,8e-8 & 2,2e-8 & -1,3e-8 & 2,2e-7 \\ -2,5e-8 & 5,5e-9 & 1,2e-8 & 7,3e-9 & -1,8e-8 & 2,2e-8 & -7,8e-9 & 2,2e-7 \\ -0,0011 & -0,0022 & 0,0033 & -0,0053 & -0,0068 & -0,0078 & -6,6e-5 & -0,00032 \\ -0,0025 & -0,004 & 0,0034 & -0,00052 & 0,0043 & 0,0079 & -0,00054 & -0,0011 \\ -0,0033 & -0,0028 & -0,0022 & 0,005 & 0,00087 & -0,0073 & 0,0015 & -0,00062 \\ -0,0035 & 0,00064 & -0,0045 & -0,0021 & -0,0052 & 0,0056 & 0,00049 & 0,00015 \\ -0,0033 & 0,0035 & 0,00044 & -0,0039 & 0,0062 & -0,0027 & 0,00062 & 0,00061 \\ -0,0022 & 0,0034 & 0,0042 & 0,004 & -0,0026 & -0,0013 & -0,0011 & 0,00031 \\ 4,9e-5 & 5e-5 & 0,00012 & -4,2e-5 & -0,00037 & 0,00043 & 0,0063 & -0,00017 \\ 5,7e-5 & -6,4e-5 & 0,0001 & 3,1e-5 & 0,00028 & 0,0013 & 0,0087 & 0,0053 \\ 5,2e-5 & -6,4e-5 & -9,3e-5 & 0,00022 & 4e-5 & -0,00054 & 0,0042 & 0,011 \\ 2,4e-5 & -1e-5 & -0,00014 & -0,00015 & -0,00029 & 0,00039 & -0,0039 & 0,011 \\ 5,4e-6 & 5,7e-5 & -1,4e-5 & -0,00014 & 0,0006 & -0,00048 & -0,0088 & 0,0055 \\ 1,7e-5 & 8,1e-5 & 4,4e-5 & 0,00023 & -0,0001 & -0,00044 & -0,007 & 0,00018 \\ -0,0033 & -0,0061 & 0,0079 & -0,0091 & -0,0089 & -0,005 & 0,0011 & 0,0012 \\ -0,0057 & -0,0079 & 0,0032 & 0,0045 & 0,011 & 0,01 & -0,0011 & 0,001 \\ -0,0069 & -0,0034 & -0,0074 & 0,0065 & -0,006 & -0,014 & 0,00028 & 0,00086 \\ -0,007 & 0,0037 & -0,0063 & -0,008 & -0,0028 & 0,015 & -0,0018 & -0,00019 \\ -0,0059 & 0,0076 & 0,0045 & -0,0023 & 0,01 & -0,013 & 0,0014 & -5,1e-5 \\ -0,0033 & 0,0053 & 0,0074 & 0,0097 & -0,011 & 0,0098 & -0,00054 & 0,00047 \\ 6,8e-5 & 5,9e-5 & 0,00036 & 0,00018 & -6,9e-5 & 0,0025 & 0,012 & 0,00045 \\ 0,00019 & 3,3e-5 & -0,00025 & 0,0008 & 0,00092 & 0,0016 & 0,016 & 0,011 \\ 0,00023 & 0,00016 & -0,00042 & -0,00012 & -0,0012 & -0,001 & 0,0068 & 0,021 \\ 0,00019 & 0,00015 & 0,00012 & -0,00073 & 0,00064 & 0,0015 & -0,009 & 0,02 \\ 0,00018 & 3,9e-5 & 0,00031 & 0,00053 & 0,0009 & -0,0023 & -0,018 & 0,0092 \\ 0,00023 & -0,0001 & -0,00021 & 0,00046 & -0,001 & 0,00094 & -0,013 & -0,00071 \\ 4,1e-6 & -4,5e-6 & 1,6e-5 & -2,7e-5 & -3,2e-5 & -1,8e-5 & 1,8e-5 & -2,2e-5 \\ -1,2e-7 & -1,6e-5 & 1,6e-5 & 3,8e-6 & 3,5e-5 & 3,9e-5 & 3,6e-5 & -3,1e-6 \\ -3,6e-6 & -1,5e-5 & -1,2e-5 & 2,4e-5 & -1,1e-5 & -4,7e-5 & 3,7e-5 & 2,7e-5 \\ -6,4e-6 & -2,7e-6 & -2,2e-5 & -1,9e-5 & -1,5e-5 & 4,5e-5 & -1,6e-6 & 3,8e-5 \\ -8,2e-6 & 9,8e-6 & 1,2e-6 & -1,8e-5 & 3,9e-5 & -4,4e-5 & -2,4e-5 & 2,4e-5 \\ -6e-6 & 9,6e-6 & 1,5e-5 & 1,8e-5 & -1,8e-5 & 7,3e-6 & -3,4e-5 & 2,2e-6 \\ -5,4e-7 & -4,1e-6 & 3,6e-6 & -2,4e-6 & 2,7e-7 & 2,5e-6 & 9,4e-6 & -3,8e-6 \\ -1,7e-6 & -4,2e-6 & -9,2e-7 & 3,4e-6 & 3,6e-6 & -5,8e-7 & 8,9e-6 & 3e-6 \\ -2,5e-6 & -1,2e-6 & -4,7e-6 & -2,8e-7 & -3,4e-6 & -2,3e-6 & 2e-6 & 6,8e-6 \\ -2,8e-6 & 2,2e-6 & -1,7e-6 & -4,5e-6 & 3,2e-6 & 1,8e-6 & -6e-6 & 4,3e-6 \\ -2,2e-6 & 3,2e-6 & 2,9e-6 & 1,3e-6 & 2e-6 & -5e-6 & -7,8e-6 & -1,3e-6 \\ -8,4e-7 & 1,7e-6 & 2,2e-6 & 4e-6 & -5,1e-6 & 6,2e-6 & -4,4e-6 & -4,7e-6 \end{bmatrix}$$

$$P_2 = \begin{bmatrix} -2,2e-7 & 2,4e-8 & -6,9e-8 & 4,3e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,1e-7 & 1,6e-6 \\ -2,2e-7 & 2,2e-8 & -6,9e-8 & 4,4e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,2e-7 & 1,5e-6 \\ -2,2e-7 & 2,3e-8 & -6,9e-8 & 4,4e-8 & -1e-7 & 1,6e-7 & -3,3e-7 & 1,5e-6 \\ -2,2e-7 & 2,1e-8 & -6,9e-8 & 4,3e-8 & -1e-7 & 1,5e-7 & -3,3e-7 & 1,5e-6 \\ 0,0015 & 0,0013 & 0,0032 & 0,0048 & -0,026 & -0,036 & -0,043 & -0,017 \\ -0,00076 & -0,0025 & -0,0041 & -0,0067 & 0,022 & 0,015 & -0,018 & -0,049 \\ -0,001 & 8,9e-5 & 0,0037 & 0,0083 & -0,023 & -0,0016 & 0,035 & -0,035 \\ 0,00074 & 0,0023 & -0,00037 & -0,0088 & 0,022 & -0,018 & -0,025 & -0,031 \\ 0,002 & -0,00079 & -0,0024 & 0,0079 & -0,018 & 0,028 & 0,0024 & -0,047 \\ 0,00025 & -0,0027 & 0,0034 & -0,0068 & 0,015 & -0,037 & 0,05 & -0,023 \\ -0,01 & -0,01 & -0,008 & -0,0039 & -0,0091 & -0,0091 & -0,0083 & -0,029 \\ -0,0069 & 0,0036 & 0,01 & 0,0075 & 0,0084 & 0,0021 & -0,0066 & -0,011 \\ 0,0029 & 0,0079 & -0,005 & -0,01 & -0,0084 & 0,0008 & 0,0081 & -0,0093 \\ 0,0033 & -0,0079 & -0,0056 & 0,01 & 0,0072 & -0,0062 & -0,0034 & -0,0064 \\ -0,0061 & -0,0042 & 0,011 & -0,0077 & -0,0062 & 0,0073 & -0,0039 & -0,01 \\ -0,01 & 0,01 & -0,008 & 0,0041 & 0,0034 & -0,0066 & 0,0096 & -0,0081 \\ -0,0023 & 0,00011 & 0,00064 & 0,00049 & 0,0091 & 0,019 & 0,028 & 0,016 \\ 0,0023 & 0,0031 & 0,00024 & -0,00058 & -0,01 & -0,017 & -0,0058 & 0,025 \\ -0,00087 & -0,0035 & -0,0032 & 2,2e-5 & 0,011 & 0,013 & -0,012 & 0,014 \\ -0,0011 & 9,8e-5 & 0,0041 & 0,001 & -0,012 & -0,0029 & 0,019 & 0,019 \\ -0,002 & 0,0021 & -0,0027 & -0,0021 & 0,011 & -0,0054 & -0,016 & 0,023 \\ 0,0018 & 0,00068 & 0,00016 & 0,0039 & -0,011 & 0,018 & -0,019 & 0,0045 \\ -0,021 & -0,02 & -0,016 & -0,0076 & -0,0071 & -0,0015 & 0,0029 & 0,0037 \\ -0,012 & 0,0098 & 0,022 & 0,016 & 0,0082 & -0,0014 & -0,0038 & 0,0026 \\ 0,0063 & 0,014 & -0,013 & -0,022 & -0,0082 & 0,003 & 0,0028 & 0,0023 \\ 0,006 & -0,017 & -0,0081 & 0,023 & 0,0067 & -0,0058 & 0,00044 & 0,0044 \\ -0,013 & -0,0066 & 0,021 & -0,019 & -0,0057 & 0,0055 & -0,0058 & 0,0026 \\ -0,019 & 0,021 & -0,017 & 0,013 & 0,0013 & -0,0018 & -0,0012 & -0,0013 \\ -4,1e-5 & -6,2e-5 & -5,1e-5 & -2,7e-5 & -1,9e-5 & 1,3e-5 & 3,5e-5 & 0,00015 \\ -2,8e-5 & 1,8e-5 & 6,4e-5 & 4,7e-5 & 2,4e-5 & -2,2e-5 & -4,2e-5 & 0,00012 \\ 1,4e-5 & 3,9e-5 & -3,3e-5 & -6,7e-5 & -1,3e-5 & 2,9e-5 & 3e-5 & 0,0001 \\ 3,3e-5 & -3,8e-5 & -2,3e-5 & 6,6e-5 & 1,7e-5 & -3,8e-5 & 7e-6 & 0,00011 \\ -1,4e-5 & -3,4e-5 & 5,7e-5 & -6,3e-5 & -8,1e-7 & 2,1e-5 & -5,8e-5 & 5,7e-5 \\ -4,1e-5 & 4,1e-5 & -3,7e-5 & 2,4e-5 & 2e-5 & -5e-5 & 7,2e-5 & -4,1e-5 \\ -5,7e-6 & -4,9e-6 & 9,6e-7 & -1,1e-6 & 1,3e-5 & 1,1e-5 & 1,4e-5 & -4e-6 \\ 3,8e-6 & 7,2e-6 & 6,4e-6 & 8,5e-7 & -8,2e-6 & -9e-6 & 1,2e-5 & 2e-6 \\ 8,7e-6 & -1,8e-6 & -6,3e-6 & -5,3e-6 & 1,3e-5 & -3,7e-6 & -3,5e-6 & -3e-6 \\ 3,4e-6 & -8,4e-6 & 5,5e-6 & 4,3e-6 & -6,4e-6 & 3,6e-6 & 1,4e-5 & -7,1e-6 \\ -5e-6 & 3e-6 & 3,8e-6 & -7,3e-6 & 1e-5 & -1,3e-5 & 8,2e-6 & -4,6e-6 \\ -1,2e-6 & 8,9e-6 & -5e-6 & 8,7e-6 & -8,2e-6 & 2,3e-5 & -2,4e-5 & -4,2e-6 \end{bmatrix}$$

$$P_3 = \begin{bmatrix} -8,2e-8 & 9,9e-9 & 1,5e-6 & -9,2e-7 & -5,8e-7 & -1,8e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,3e-8 & -6,1e-10 & 1,7e-6 & -1e-6 & -6,1e-7 & -1,9e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,5e-8 & -1,3e-8 & 1,8e-6 & -1,1e-6 & -6,6e-7 & -2,1e-7 & -7,7e-7 & -5,4e-7 \\ -8,9e-8 & -2,6e-8 & 1,9e-6 & -1,2e-6 & -7,1e-7 & -2,4e-7 & -7,5e-7 & -5,4e-7 \\ -0,026 & -0,0042 & 0,021 & 0,018 & -0,022 & 0,018 & 0,0076 & 0,0026 \\ -0,041 & -0,044 & 0,029 & 0,013 & 0,022 & -0,028 & -0,014 & -0,0048 \\ 0,038 & -0,053 & 0,024 & -0,0065 & 0,027 & -9e-6 & 0,021 & 0,014 \\ 0,067 & 0,018 & 0,016 & -0,025 & 0,0092 & 0,021 & -0,0089 & -0,024 \\ -0,0049 & 0,061 & 0,0096 & -0,028 & -0,02 & 0,0024 & -0,017 & 0,023 \\ -0,03 & 0,025 & 0,0038 & -0,017 & -0,022 & -0,021 & 0,022 & -0,0097 \\ -0,003 & 0,0019 & -0,097 & -0,09 & 0,12 & -0,12 & -0,066 & -0,0026 \\ -0,012 & -0,0058 & -0,13 & -0,063 & 0,012 & 0,13 & 0,12 & 0,047 \\ 0,0018 & -0,014 & -0,11 & 0,016 & -0,11 & 0,032 & -0,12 & -0,12 \\ 0,017 & -0,0019 & -0,079 & 0,098 & -0,07 & -0,09 & 0,0084 & 0,16 \\ 0,0046 & 0,014 & -0,044 & 0,13 & 0,064 & -0,048 & 0,12 & -0,13 \\ -0,0079 & 0,009 & -0,013 & 0,1 & 0,12 & 0,11 & -0,12 & 0,054 \\ 0,021 & 0,0066 & -0,012 & -0,0096 & 0,01 & -0,0065 & -0,0046 & -0,0019 \\ 0,011 & 0,029 & -0,013 & -0,0041 & -0,0046 & 0,013 & 0,0066 & 0,0037 \\ -0,032 & 0,018 & -0,0097 & 0,0052 & -0,012 & -0,0032 & -0,0087 & -0,0072 \\ -0,025 & -0,022 & -0,0065 & 0,012 & -0,0009 & -0,0083 & 0,0047 & 0,012 \\ 0,015 & -0,028 & -0,0038 & 0,011 & 0,01 & 0,00059 & 0,0062 & -0,011 \\ 0,0088 & -0,0047 & -0,0013 & 0,0055 & 0,0086 & 0,0091 & -0,01 & 0,0054 \\ 0,0072 & 0,0039 & 0,055 & 0,046 & -0,064 & 0,062 & 0,029 & -0,0029 \\ -0,0025 & 0,0078 & 0,066 & 0,029 & -0,0039 & -0,068 & -0,062 & -0,017 \\ -0,0078 & 0,00083 & 0,058 & -0,012 & 0,058 & -0,014 & 0,067 & 0,055 \\ -0,0022 & -0,0062 & 0,04 & -0,053 & 0,036 & 0,048 & -0,012 & -0,081 \\ 0,0029 & -0,0046 & 0,022 & -0,067 & -0,037 & 0,022 & -0,055 & 0,07 \\ 0,00027 & -0,0011 & 0,0051 & -0,051 & -0,061 & -0,059 & 0,059 & -0,031 \\ 7,1e-5 & 0,00012 & -0,0002 & 0,00019 & 0,00012 & 9,2e-5 & 9,8e-5 & 6,9e-5 \\ -0,00012 & 0,00011 & -0,00031 & 1,4e-5 & 0,00027 & -0,00015 & -0,00023 & -0,00012 \\ -0,00017 & -7,5e-5 & -0,00038 & -3,8e-5 & 0,00013 & 0,00011 & 0,00016 & 0,00024 \\ -6,5e-7 & -0,00017 & -0,00045 & -3e-6 & -3,3e-5 & 1,3e-5 & -5,9e-5 & -0,00028 \\ 6,6e-5 & -8,2e-5 & -0,00043 & 0,00015 & -0,00012 & -1,2e-5 & -1,5e-5 & 0,00027 \\ -6e-5 & 3,2e-6 & -0,00042 & 0,0002 & -0,00013 & -0,00023 & 0,00032 & -0,00016 \\ 2,8e-6 & 3,5e-6 & -0,0001 & 8,2e-5 & 1,5e-6 & 5,9e-5 & 4,8e-5 & 2,9e-5 \\ 2,4e-6 & 7e-6 & -9e-5 & 8,9e-5 & 6,1e-6 & -1,4e-5 & -4,9e-5 & -3,7e-5 \\ -1,1e-5 & 4,8e-6 & -8,9e-5 & 8e-5 & 4,3e-5 & -1,8e-5 & 2,6e-5 & 7,9e-5 \\ -1,4e-5 & -9,4e-6 & -9e-5 & 6,4e-5 & 4,5e-5 & 2,3e-5 & 4,2e-5 & -5,9e-5 \\ 3,9e-6 & -1,5e-5 & -9,1e-5 & 6,2e-5 & 2,1e-5 & 4,5e-5 & -5e-5 & 4,5e-5 \\ 2,4e-5 & -3,1e-6 & -7,4e-5 & 7,2e-5 & 6,4e-7 & 9,5e-7 & 1,7e-5 & -7,8e-6 \end{bmatrix}$$

$$P_4 = \begin{bmatrix} 0,043 & 0,083 & 0,057 & 0,006 & 0,052 & 0,023 & -0,0064 & -0,72 \\ 0,045 & 0,083 & 0,053 & 0,0055 & 0,052 & 0,024 & -0,0068 & -1 \\ 0,046 & 0,083 & 0,048 & 0,0053 & 0,054 & 0,025 & -0,0072 & -1,3 \\ 0,047 & 0,084 & 0,043 & 0,0051 & 0,055 & 0,025 & -0,0079 & -1,6 \\ -0,0021 & -0,0025 & -0,00048 & 0,0049 & 0,006 & 0,0076 & -0,0067 & -0,0024 \\ -0,004 & -0,011 & 0,0041 & -0,012 & -0,025 & -0,026 & 0,02 & -0,00028 \\ -0,006 & -0,017 & 0,0073 & -0,025 & -0,012 & 0,012 & -0,028 & -0,0026 \\ -0,011 & -0,015 & 0,009 & -0,0066 & 0,028 & 0,021 & 0,023 & -0,0097 \\ -0,012 & -0,014 & 0,0079 & 0,019 & 0,014 & -0,03 & -0,0081 & -0,0096 \\ 0,0037 & -0,023 & 0,0024 & 0,026 & -0,032 & 0,0092 & -0,0037 & 0,016 \\ 0,012 & 0,021 & -0,0095 & 0,01 & -0,0013 & -0,0059 & 0,016 & 0,01 \\ 0,017 & 0,012 & -0,0022 & -0,014 & -0,019 & -0,013 & -0,0098 & 0,013 \\ 0,014 & $6,3e-5$ & 0,00063 & -0,031 & -0,0089 & 0,0085 & 0,0066 & 0,0029 \\ 0,017 & -0,0093 & 0,0061 & -0,016 & 0,027 & 0,005 & -0,0064 & -0,0014 \\ 0,014 & -0,011 & 0,008 & 0,015 & 0,015 & -0,0077 & 0,0062 & -0,0096 \\ 0,004 & 0,0067 & 0,0085 & 0,019 & -0,0092 & -0,0053 & -0,0068 & 0,00041 \\ 0,0068 & 0,017 & -0,0015 & 0,028 & 0,033 & 0,03 & -0,014 & 0,02 \\ 0,0052 & 0,016 & -0,0036 & 0,011 & -0,02 & -0,049 & 0,041 & 0,016 \\ 0,0063 & 0,012 & -0,0034 & -0,017 & -0,033 & 0,014 & -0,056 & 0,015 \\ 0,0078 & 0,004 & -0,0011 & -0,03 & 0,013 & 0,031 & 0,051 & 0,0079 \\ 0,0092 & -0,0073 & -0,00098 & -0,012 & 0,037 & -0,046 & -0,031 & -0,0097 \\ 0,00026 & -0,011 & 0,0053 & 0,017 & -0,021 & 0,024 & 0,012 & -0,063 \\ -0,0017 & 0,0069 & -0,0012 & 0,028 & 0,037 & 0,039 & -0,029 & 0,016 \\ -0,0055 & 0,0069 & -0,004 & 0,012 & -0,024 & -0,056 & 0,061 & 0,012 \\ -0,0033 & 0,0049 & -0,0042 & -0,014 & -0,033 & 0,015 & -0,079 & 0,015 \\ -0,004 & -0,00023 & -0,0039 & -0,026 & 0,011 & 0,04 & 0,072 & 0,0047 \\ -0,0031 & -0,0095 & -0,0043 & -0,012 & 0,038 & -0,058 & -0,044 & -0,0092 \\ 0,0048 & -0,031 & -0,0023 & 0,021 & -0,033 & 0,032 & 0,017 & -0,055 \\ -2,3 & -7,4 & 1,6 & -14 & -15 & -15 & 8,1 & -3,1 \\ -2,6 & -8,2 & 3,3 & -7,8 & 7,2 & 20 & -19 & -0,72 \\ -2,9 & -7,1 & 3,4 & 6,4 & 16 & -2,5 & 24 & -1,7 \\ -3,2 & -3,7 & 2,4 & 14 & -3,7 & -16 & -21 & -1,1 \\ -4,1 & 2,2 & 2 & 7,8 & -17 & 20 & 11 & 1,7 \\ -6,2 & 11 & 1 & -7,5 & 8,2 & -6,4 & -2,5 & 7,1 \\ -0,72 & -1,1 & -9 & 0,39 & 0,74 & 0,59 & -0,36 & -40 \\ -0,78 & -0,83 & -9,1 & 0,79 & 0,66 & 1,1 & 0,027 & -36 \\ -0,86 & -0,59 & -9,3 & 0,41 & 0,021 & -0,37 & 0,51 & -24 \\ -0,95 & -0,48 & -9,5 & -0,24 & -0,097 & 0,48 & -0,77 & -11 \\ -0,98 & -0,61 & -9,6 & -0,45 & 0,78 & 0,96 & 0,6 & 11 \\ -0,48 & -2,4 & -10 & 0,86 & -0,015 & 0,062 & 0,13 & 89 \end{bmatrix}$$

$$P_5 = \begin{bmatrix} -0,49 & -130 & -10 & -2,1 & -2 & -5900 & -120000 & -610000 \\ -0,026 & -130 & -10 & -1,7 & -1,9 & -2000 & 120000 & 1800000 \\ 0,42 & -120 & -10 & -1,4 & -1,8 & 2000 & 130000 & -1700000 \\ 0,82 & -120 & -10 & -1,1 & -1,6 & 6000 & -120000 & 550000 \\ 0,011 & -0,0023 & 0,018 & 0,02 & 0,014 & -0,0073 & 0,00099 & 0,0018 \\ -0,0039 & -0,0044 & -0,017 & -0,047 & -0,046 & 0,0029 & 0,011 & 0,018 \\ 0,0073 & -0,0065 & -0,011 & 0,026 & 0,069 & -0,0046 & -0,0017 & -0,02 \\ -0,00047 & -0,0054 & 0,0084 & 0,023 & -0,07 & -0,0029 & -0,0023 & -0,0022 \\ -0,0081 & -0,007 & 0,012 & -0,047 & 0,048 & 0,0016 & 0,0045 & -0,0046 \\ 0,022 & -0,005 & -0,025 & 0,034 & -0,02 & 0,0021 & -0,01 & -0,0064 \\ 0,013 & 0,003 & 0,03 & 0,018 & -0,0058 & -0,003 & -0,0055 & 0,0032 \\ -0,015 & 0,0052 & -0,04 & -0,074 & -0,034 & 0,013 & 0,014 & 0,018 \\ -0,0013 & 0,0023 & -0,0077 & 0,068 & 0,079 & -0,0033 & -0,0032 & 0,012 \\ -0,014 & 0,00071 & 0,032 & 0,0024 & -0,099 & 0,0034 & 0,013 & 0,0056 \\ -0,013 & 0,00046 & 0,016 & -0,061 & 0,085 & 0,0032 & 0,0043 & -0,019 \\ 0,019 & 0,0025 & -0,03 & 0,049 & -0,044 & 0,0022 & -0,015 & -0,0035 \\ -0,041 & 0,0094 & -0,06 & -0,032 & -0,019 & 0,021 & 0,031 & -0,0055 \\ -0,031 & 0,0015 & 0,018 & 0,06 & 0,046 & 0,013 & 0,015 & -0,017 \\ 0,0086 & -0,0012 & 0,078 & 0,0047 & -0,048 & 0,0052 & 0,0036 & 0,013 \\ 0,051 & 0,0028 & 0,026 & -0,062 & 0,039 & -0,0053 & -0,014 & -0,0068 \\ 0,049 & 0,0078 & -0,054 & 0,016 & -0,018 & -0,015 & -0,031 & -0,0028 \\ -0,042 & 0,0034 & -0,0054 & 0,012 & 0,0026 & -0,02 & -0,042 & -0,0013 \\ -0,042 & 0,0076 & -0,064 & -0,031 & -0,0098 & 0,017 & 0,033 & -0,0069 \\ -0,027 & -0,002 & 0,026 & 0,069 & 0,038 & 0,007 & 0,016 & -0,001 \\ 0,013 & -0,0044 & 0,078 & -0,0094 & -0,046 & 0,0025 & 0,014 & 0,017 \\ 0,058 & 0,00069 & 0,021 & -0,052 & 0,045 & -0,01 & -0,012 & -0,015 \\ 0,055 & 0,0051 & -0,055 & 0,015 & -0,029 & -0,018 & -0,021 & 0,0058 \\ -0,038 & 0,0019 & -0,0088 & 0,0097 & 0,0098 & -0,022 & -0,033 & -0,0072 \\ 2 & -2 & 1,6 & -6 & -4,5 & -0,0035 & -5,6 & -0,023 \\ -0,97 & -0,71 & -8,3 & 0,19 & 7 & 0,64 & -3,3 & -4,1 \\ -4,8 & -0,96 & -1,4 & 7,7 & -5,4 & 1,2 & -1 & 1,9 \\ -5,6 & -1,6 & 5,6 & -5 & 2,2 & 2,4 & 2,8 & 3,6 \\ 2,8 & -1,2 & 2 & 2,9 & 2,3 & 1,8 & 0,12 & 0,019 \\ 13 & -0,095 & -2,6 & 0,33 & -2,8 & 2,2 & 9,3 & 0,93 \\ 110 & -9 & 150 & 120 & 77 & -55 & -60 & 24 \\ 53 & 7,4 & -61 & -210 & -200 & -15 & 5,2 & 150 \\ -16 & 10 & -190 & 29 & 240 & -11 & 11 & -130 \\ -95 & 0,85 & -22 & 200 & -210 & 7,5 & 6,9 & -62 \\ -110 & -9,9 & 140 & -150 & 110 & 31 & 41 & 12 \\ 67 & -3,5 & -27 & 18 & -20 & 28 & 7 & 2,8 \end{bmatrix}$$