



Distribución de catalizadores en el reactor de hidrotreatmento de destilados medios, vía optimización multiobjetivo

Marlyn D. Cuadrado G.^{1*}, Hugo J. Lara U.², Elisa M. Verruschi P.³

¹ Universidad de Carabobo, Facultad experimental de Ciencias y Tecnología, Venezuela

² Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Decanato de Ciencias y Tecnología. Lara, Venezuela

³ Universidad Nacional Experimental Politécnica Antonio José de Sucre. CENIPRO. Lara, Venezuela

*Autor de correspondencia: mdcuadrado@uc.edu.ve

Recibido 10 Agosto 2012, Revisado 07 Diciembre 2012, Aceptado 16 Septiembre 2013

Resumen

Las regulaciones establecidas en los últimos años sobre el contenido de azufre en el gasóleo, motivó al estudio a nivel de diseño y distribución de catalizadores, en el reactor de hidrotreatmento de destilados medios, mediante la formulación de un modelo determinístico de Programación No Lineal Entera Mixta. La solución del modelo mostró una configuración óptima de lechos catalíticos por cada objetivo a cumplir. Sin embargo, la posibilidad de satisfacer los objetivos de manera simultánea impulsó a definir un modelo de Optimización Multiobjetivo donde se minimiza el costo del diseño del reactor, la cantidad de aromáticos azufrados y la cantidad de monoaromáticos y se maximiza la producción de naftenos. Para la obtención de soluciones no dominadas se utilizó el método de ϵ -restricciones aumentado implementado en GAMS, las cuales representan soluciones del frente de pareto y configuraciones óptimas del diseño y configuración del lecho catalítico del reactor, donde el tomador de decisiones puede escoger entre alguna de ellas, tomando en cuenta sus necesidades.

Palabras Claves: Catalizadores, Reactor de Hidrotreatmento, Programación No Lineal Entera Mixta, Optimización Multiobjetivo, Método de ϵ -restricciones aumentado.

Abstract

The regulations established in recent years about sulfur content in diesel, motivated studying catalyzers in middle distillate hidrotreating reactors, in terms of design and distribution, by developing a deterministic Mixed Integer Nonlinear Programming model. An optimal configuration of catalyzer's bed for each objective to be met was obtained with this model. However the possibility of satisfying the objectives simultaneously leads us to define a multiobjective model which minimizes the cost of reactor design, the amount of aromatic sulfur and the amount of monoaromatic; and maximizing the production of naphthenes. In order to obtain efficient solutions, the ϵ Augmented Constraints method implemented in GAMS was used, leading us to Pareto optimal solutions, which represent optimal configurations about design and catalytic bed, from where the desition maker can choose any of them, taking into account their immediate needs.

Keywords: Catalyzers, Hydrotreating reactor, Mixed Integer Nonlinear Programming, augmented ϵ - constraints method.

1. Introducción

Un reactor químico es un objeto tecnológico en cuyo interior tiene lugar una reacción química. En la industria petroquímica estas reacciones son de suma importancia, porque a través de ellas se obtiene la transformación de la materia prima, el petróleo. En la actualidad, el petróleo es la principal fuente de energía. Si tomamos como referencia las cifras de 2009, el consumo de petróleo se cuantificó, aproximadamente en 3985,2 Mtoe (miles toneladas equivalentes de petróleo), constituyendo el 32,8% del suministro de energía primaria mundial y superando en 11,9% a la segunda fuente de energía, como lo es, el gas natural (IEA, 2011).

En las refinerías se obtienen distintos productos derivados del petróleo, principalmente, el combustible. Para el año 2009, la producción de combustible representó el 85% del total de los productos de las refinerías de petróleo, donde el 34,4% fueron destilados medios, seguido de la gasolina con un 21% (IEA, 2011). El producto de mayor inquietud entre los destilados medios es el combustible diesel. En circunstancias normales, el Diesel es el destilado medio más difícil de producir debido a las regulaciones establecidas para la reducción del contenido de azufre y aromáticos. Con el fin de mantener la calidad del aire que respiramos. La Agencia para la Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos ha propuesto reglamentos que limitan el contenido de azufre al 0,05% en peso y el contenido de aromáticos al 20% volumétrico en dichos combustibles (EPA, 2005). Tales reglamentos exigen a las refinerías afrontar exigencias adicionales en materia del tratamiento de los combustibles Diesel.

El contenido de azufre, presente principalmente en el diesel en forma de dibenzotiofenos (aromáticos azufrados), es un elemento indeseable debido a la acción corrosiva de sus compuestos y por la formación de gases tóxicos SO_3 en la combustión. En presencia de agua, los SO_3 llevan a la formación de H_2SO_4 (ácido sulfúrico), uno de los elementos presentes en la formación de lluvia ácida. Además del contenido de azufre, el combustible diesel tiene un alto contenido de moléculas aromáticas (mono, di y tri-aromáticos), las cuales son muy estables debido a su estructura, de tal forma, que al llevarse a cabo la combustión, no reaccionan y son emitidas a la atmósfera por su alta volatilidad, aumentando la toxicidad del ambiente y

desmejorando la calidad del aire en la atmósfera.

Uno de los procesos desarrollados en la actualidad para la extracción de azufre y remoción de aromáticos en los destilados medios es el proceso de hidrotratamiento, este consiste en agregar hidrógeno al combustible, vía Hidrodesulfuración (HDS). Dicho proceso utiliza catalizadores muy activos, los cuales deben tener el efecto de favorecer la consecución de las regulaciones establecidas a un costo mínimo posible. Para lograr este objetivo, se han planteado diferentes vías como son, estudios a nivel del catalizador, de diseño y de proceso (Babich, 2003).

Un estudio a nivel de diseño y distribución de catalizadores, desarrolló una metodología que propone una configuración de lechos catalíticos para un reactor de hidrodesulfuración de destilados medios (Verruschi, 2008). En este, se definió un modelo determinístico de Programación No Lineal Entera Mixta (MINLP, por sus siglas en Inglés) que permite obtener la mejor distribución de dos tipos de lechos catalíticos, tal que estudie la existencia o no de la unidad y la selección de un tipo de catalizador, y genere como resultado la mejor combinación en el reactor y en el tamaño del equipo, minimizando la cantidad de aromáticos azufrados (caso más favorable) y el costo total anual y maximizando la cantidad de monoaromáticos (caso más desfavorable) y la producción de naftenos. La optimización de dicho modelo, se hizo para cada objetivo por separado, sin embargo, no se puede asegurar que el beneficio de alguno de los objetivos obtendrá un beneficio para los otros.

En este trabajo se propone la optimización simultánea de los objetivos, obteniendo así soluciones eficientes, tal que si mejora un objetivo, se desmejora al menos uno de los otros. (**Optimización Multiobjetivo**). En este trabajo se propone optimizar la distribución de catalizadores en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, minimizando la cantidad de aromáticos azufrados, la producción de monoaromáticos y el costo total anual y maximizando la producción de naftenos. Para esto fue propuesto un modelo multiobjetivo, el cual fue resuelto utilizando la idea del algoritmo de las ϵ -restricciones (ϵ -Constraint Method), pero tomando en cuenta las dificultades que se radican de dicho algoritmo, se hace uso de una mejora del algoritmo, conocida como el método de ϵ -restricciones aumentado (AUGMECON) (Mavrotas, 2006). El resto del artículo se presenta de la siguiente forma: La Sección 2 se dedica a la

fundamentación teórica relativa a la Optimización No Lineal Entera Mixta, a la optimización multiobjetivo y el método de ε -restricciones aumentado. En la Sección 3 se establece el modelo, en términos de datos, variables, restricciones y funciones objetivo. Luego, Sección 4 se presentan resultados numéricos que ilustran el enfoque, para culminar con la Sección 5 de conclusiones y trabajos futuros.

2. Fundamentos teóricos

Programación No lineal Entera Mixta

La formulación general para un problema MINLP puede ser enunciado como sigue (Floudas, 1995):

$$\begin{array}{ll}
 \text{Minimizar} & \\
 \mathbf{x}, \mathbf{y} & \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\
 \text{s.a} & \mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0, \\
 & \mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0 \\
 & x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \\
 & y \in Y \subseteq \mathbb{R}^q
 \end{array} \quad (2.1)$$

donde x representa un vector de n variables continuas, y representa un vector de q variables discretas, $\mathbf{h}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ denota las m restricciones de igualdad, $\mathbf{g}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 0$ son las p restricciones de desigualdad y $\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ la función objetivo.

La dificultad de estos modelos están asociadas con la naturaleza del problema, el dominio combinatorio (dominio de y), el cual hace que el modelo sea NP-completo y el dominio continuo (dominio de x), representado por las no linealidades del problema, lo cual implica la existencia potencial de soluciones locales múltiples (problema NP-difícil).

GAMS (General Algebraic Modeling System) (GAMS, 1998), es un sistema de modelado de alto nivel que resuelve problemas de programación matemática. Entre sus optimizadores se encuentra DICOPT (DIScrete and COntinuous OPTimizer) (Grossmann, 1998), que es un programa que resuelve problemas de Programación No Lineal Entera-Mixta. El algoritmo MINLP dentro de DICOPT resuelve una serie de subproblemas de Programación No lineal (NLP Non Linear Programming) y Programación Lineal Enteros (MIP, Integer Linear Programming) los cuales pueden ser resueltos usando cualquier resolutor para estos casos, disponibles en GAMS.

Optimización Multiobjetivo.

Podemos formular de manera general un problema con múltiples objetivos como sigue (Collette y Siarry, 2003)(Kalyanmoy, 2004):

$$\begin{array}{ll}
 \text{Minimizar} & \mathbf{f}(\mathbf{x}) \\
 \text{s.a} & \mathbf{g}(\mathbf{x}) \geq 0 \\
 & \mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0,
 \end{array} \quad (2.2)$$

donde $x \in \mathbb{R}^s \times \mathbb{Z}^q$, $f(x) \in \mathbb{R}^k$, $g(x) \in \mathbb{R}^m$ y $h(x) \in \mathbb{R}^p$.

El modelo 2.2 muestra una función objetivo vectorial donde cada componente es un objetivo a cumplir. Podemos suponer sin pérdida de generalidad que los diferentes objetivos son de minimización, ya que si alguno es de maximización, podemos equivalentemente minimizar la misma función multiplicada por -1 . Usualmente los objetivos son contradictorios. Informalmente, dos objetivos son contradictorios cuando el decremento de uno de ellos representa el incremento del otro.

Definiremos el conjunto de soluciones factibles $D_f \subset \mathbb{R}^n$ como los puntos que satisfacen las restricciones del modelo 2.2, y el conjunto de funciones objetivos $Z_f = f(D_f) \subseteq \mathbb{R}^k$ al conjunto imagen de D_f .

Optimalidad en el caso multiobjetivo no puede generalizarse directamente de optimización clásica, porque no existe relación de orden en los valores de la función objetivo.

Para ilustrar, si $k = 1$ (un solo objetivo) tenemos $f(x) \in \mathbb{R}$ y cualquier par de puntos factibles $x^1, x^2 \in D_f$ pueden ser comparados y una de las siguientes afirmaciones es verdadera: $f(x^1) < f(x^2)$ ó $f(x^2) < f(x^1)$ ó $f(x^1) = f(x^2)$.

Para $k > 1$, dados $u, v \in D_f$ y $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^k$, tenemos:

$f(u) = f(v)$ si y solo si $f_i(u) = f_i(v), \forall i \in \{1, \dots, k\}$.
 $f(u) \leq f(v)$ si y solo si $f_i(u) \leq f_i(v), \forall i \in \{1, \dots, k\}$.
 $f(u) < f(v)$ si y solo si $f_i(u) < f_i(v), \forall i \in \{1, \dots, k\}$
y $f_i(u) < f_i(v)$, para algún $i \in \{1, \dots, k\}$

Dos vectores $x^1, x^2 \in D_f$ pueden verificar sólo una de las siguientes condiciones: $f(x^1) < f(x^2)$ y $f(x^1) > f(x^2)$ ó $f(x^1) \not\leq f(x^2)$ y $f(x^1) \not\geq f(x^2)$.

Definición 2. (Soluciones no dominadas, Conjunto de Pareto y Frente de Pareto): Dado $x \in D_f$, se dice que x es no dominado respecto a $A \subset D_f$ si

y sólo si $\forall a \in A, x \triangleleft a$ y $x \sim a$. Se denomina D_P al subconjunto de D_f de puntos no dominados o soluciones eficientes. D_P es llamado Conjunto de Pareto. $AZ^* \subset Z_f$ tal que $Z^* = f(D_P)$ se le denomina frente de Pareto.

En la Figura 1 se representa el espacio objetivo Z_f y el frente de Pareto Z^* , para un problema de minimización de dos objetivos. Dos puntos característicos

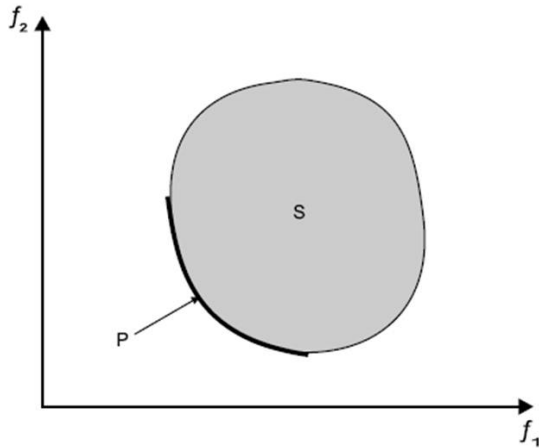


Figura 1. Espacio objetivo y frente de Pareto

asociados con el frente de Pareto son; El Punto Ideal, que es obtenido por minimización de cada función objetivo por separado y el Punto “Nadir”, que corresponde al peor valor obtenido por cada función objetivo cuando el conjunto solución es restringido al frente de Pareto. El punto ideal es usado en gran parte de métodos de optimización como un punto de referencia. El punto “Nadir” se usa para restringir el espacio de búsqueda en métodos de optimización interactivos. Estas dos definiciones son ilustradas en la Figura 2.

Método de ϵ -Restricciones Aumentado (AUGMECON)

La idea del método ϵ -restricciones consiste en construir un problema de optimización donde las funciones objetivos, excepto una, se usan como restricciones limitadas por un nivel ϵ . La función objetivo sobrante, que puede ser escogida aleatoriamente, se usa como función objetivo del problema resultante. La dificultad del método radica en determinación del rango de ϵ para cada una de las funciones objetivos sobre el Conjunto de Pareto y la garantía de que la solución obtenida sea una solución no dominada. El método AUGMECON, se encarga de resolver estas

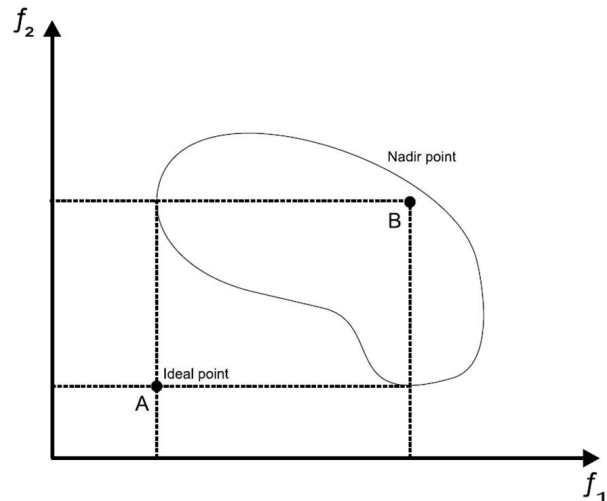


Figura 2. Representación del punto ideal y el punto “Nadir”.

dificultades (Mavrotas, 2006). El nuevo problema se convierte en:

$$\begin{aligned}
 &Max. f_1(x) - \delta \sum_{j=1}^{k-1} s_j \\
 &s.a \quad (2.3) \\
 &f_j(\mathbf{x}) + s_j = \epsilon_j \quad \forall 1 \leq j \leq k-1, j \neq k, \\
 &\mathbf{h}(\mathbf{x}) = 0 \\
 &\mathbf{g}(\mathbf{x}) \leq 0
 \end{aligned}$$

El cálculo del rango de las funciones objetivos sobre el Conjunto de Pareto presenta dificultades para ser definido. Mientras que el extremo inferior del rango es dado por el punto ideal, el extremo superior es definido por el punto Nadir, el cual, no es tarea trivial. El enfoque más común para calcular este valor es mediante la tabla de pagos (Payoff Table). La tabla de pagos es un arreglo que contiene información de los valores óptimos individuales de las funciones objetivos. El valor “Nadir” usualmente se aproxima como el mínimo de la columna correspondiente. Sin embargo, es necesario estar seguros de que las soluciones obtenidas de la optimización individual de las funciones objetivos son soluciones no dominadas. Con el fin de superar esta ambigüedad el método AUGMECON, propone el uso de optimización lexicográfica para cada función objetivo con el fin de construir la tabla de pagos con soluciones no dominadas.

Otro punto de atención es que se garantiza que las soluciones óptimas del problema mostrado en 2.3

sean no dominadas sólo si las $k - 1$ restricciones asociadas a las funciones objetivo son activas. Con el fin de superar esta ambigüedad AUGMECON transforma las restricciones de funciones objetivos a igualdad por incorporación explícita de variables de holgura. Al mismo tiempo, la suma de estas variables son usadas como un segundo término (con menos prioridad) en la función objetivo forzando al programa a producir solo soluciones no dominadas.

Una implementación de este método, desarrollada en GAMS, está disponible en (<http://www.gams.com/modlib/libhtml/epscm.htm>).

3. Desarrollo de la Investigación

Modelo de Distribución de Catalizadores

El modelo de programación matemática, definido por Verruschi, E. (2008), permite obtener una configuración óptima de dos tipos de lechos catalíticos en un reactor de flujo pistón, modelado como N reactores mezcla completa en serie para un modo de operación. El sistema reactivo contempla reacciones series-paralelas. La superestructura consta de N unidades, representadas en el modelo por dos conjuntos de variables discretas, las cuales entran en la categoría de variables binarias. El primer grupo permite decidir la existencia de la unidad, y el segundo grupo, permite decidir la selección de un tipo de catalizador por unidad. Esto genera como resultado la mejor combinación de catalizadores y el tamaño del equipo. Este tipo de modelo cae en la categoría de MINLP.

El modelo matemático para la distribución de catalizadores en el reactor de hidrotratamiento de destilados medios, es el siguiente:

■ Conjuntos:

$C = \{F_i \forall i = 1, \dots, 8.\}$ Tipos de Corrientes.

$C_s = \{F_i \forall i = 1, \dots, 8.\}$ Tipos de Corrientes de salida del sistema. ($C_s = C$)

$K = \{DIBZTHIO, H2, CHXBNZ, BIPHENYL, H2S, BICHXL, PARAF.\}$ Compuestos.

$U = \{R_i \forall i = 0, \dots, 7.\}$ Unidades del sistema.

$U_e = \{R_i \forall i = 0, \dots, 7.\}$ Unidades de entrada del sistema. ($U_e = U$)

$U_s = \{R_i \forall i = 0, \dots, 7.\}$ Unidades de salida del sistema.

$T = \{CoMo, NiMo.\}$ Tipos de catalizadores

$R = \{1, 2, 3.\}$ Reacciones químicas. $C_e U =$

$\{(i, j) \in S_1 : S_1 \subseteq C \times U_e\}$. Corrientes que entran a los lechos catalíticos de las unidades y cambian por moles.

$C_s U = \{(i, j) \in S_2 : S_2 \subseteq C_s \times U_s\}$. Corrientes que salen a los lechos catalíticos de las unidades y cambian por moles.

■ Parámetros:

Fko_k = Flujo molar inicial del compuesto k ($kmol/h$).

PMk_k = Pesos molares del compuesto k ($kg/kmol$).

KA_t = Constante de absorción de tipo de catalizador t .

$Temn$ = Temperatura mínima del sistema.

$Temx$ = Temperatura máxima del sistema.

vlo = Cota inferior para la velocidad (m/h).

vup = Cota superior para la velocidad (m/h).

$Taolo$ = Cota inferior del tiempo espacial (h).

$Taoup$ = Cota superior del tiempo espacial (h).

LD = Relación entre la longitud y el diámetro (L/D).

$Lmax$ = Longitud máxima del reactor (m).

$Lmin$ = Longitud mínima del reactor (m).

NR = Número máximo de reactores.

Ko_{rt} = Parámetro cinético de la reacción química r por tipo de catalizador t .

EaR_{rt} = Parámetro cinético de la reacción química r por tipo de catalizador t .

$Gamao_{krt}$ = Parámetro estequiométrico del compuesto k de cada reacción química r por tipo de catalizador t .

C_t = Costo del tanque que forma el reactor ($\$/m^3$).

C_t = Costo del catalizador t ($\$/m^3$).

AMR = Amortización del reactor.

AMC = Amortización del catalizador.

CH_2 = Costo del Hidrógeno ($\$/MSCF$).

■ Variables de decisión:

Rkc_{ukrt} = Cantidad de moles transformados en la unidad u por cada compuesto k por la reacción química r por tipo de catalizador t ($kmol/h$).

Rk_{uk} = Cantidad de moles separados en unidad u por cada compuesto k ($kmol/h$).

Ql_c = Cantidad de caudal volumétrico en cada corriente c (m^3/h).

Tem = Temperatura de la unidad u por tipo de

catalizador t .

Cck_{ck} = Concentración de cada compuesto k por cada corriente c ($kmol/m^3$).

Cu_{uk} = Concentración en la unidad de salida u por cada compuesto k , $\forall u \in U_s$ ($kmol/m^3$).

Fk_{ck} = Cantidad de flujo molar del compuesto k por cada corriente c ($kmol/h$).

F_c = Cantidad de flujo molar total de la corriente c ($kmol/h$).

$Fmck_{ck}$ = Cantidad de flujo másico del compuesto k por cada corriente c (kg/h).

Fm_c = Cantidad de flujo másico por cada corriente c (kg/h).

rho_c = Densidad de corriente c (kg/m^3).

Vu = Volumen de la unidad u (m^3).

L_u = Longitud de la unidad u (m).

Tao_u = Tiempo de residencia de la unidad u (h).

S = Área transversal de la unidad (m^2).

D = Diámetro del reactor (m^2).

LU = Longitud del reactor (m).

N_k = Flujo no procesado de cada compuesto k ($kmol/h$).

$$yc_{ut} = \begin{cases} 1 & \text{si unidad } u \text{ utiliza catalizador } t \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

$$ye_u = \begin{cases} 1 & \text{si existe la unidad } u \\ 0 & \text{en otro caso.} \end{cases}$$

$$yc_{ut}, ye_u \in \{0, 1\}.$$

$$Rkc_{ukrt}, Rk_{uk} \in \mathbb{R},$$

$$Ql_c, Tem_{ut}, Cck_{ck}, Cu_{uk}, Fk_{ck}, F_c, Fmck_{ck},$$

$$Fm_c, rho_c, Vu, L_u, Tao_u, S, L, LU \in \mathbb{R}^+.$$

■ **Restricciones**

Cálculo de moles transformados en la reacción de hidrodesulfuración)

$$\begin{aligned} & Rkc_{uk'1't} + KAt \cdot Rkc_{uk'1't} \cdot Cu_{u'}H2S' \\ & - Gamao_{k'1't} \cdot Ko_{1't} \cdot Tao_u \cdot Cu_{u'}DBZT' \\ & \cdot Cu_{u'}H2' \cdot \exp\left(\frac{EaR_{1't}}{Tem}\right) = 0 \\ & \forall u \in U_e, \forall k \in K, \forall t \in T, \forall r \in R \end{aligned} \tag{3.1}$$

(Cálculo de moles transformados en la reacción de hidrogenación del monoaromático)

$$\begin{aligned} & Rkc_{uk'2't} - Gamao_{k'2't} \cdot Ko_{2't} \cdot Tao_u \\ & \cdot Cu_{u'}CHXBNZ' \cdot Cu_{u'}H2' \cdot \exp\left(\frac{EaR_{2't}}{Tem}\right) = 0 \\ & \forall u \in U_e, \forall k \in K, \forall t \in T, \forall r \in R \end{aligned} \tag{3.2}$$

(Cálculo de moles transformados en la reacción de hidrogenación de diaromático)

$$\begin{aligned} & Rkc_{uk'3't} - Gamao_{k'3't} \cdot Ko_{3't} \cdot Tao_u \\ & \cdot Cu_{u'}BIFHENYL' \cdot Cu_{u'}H3' \cdot \exp\left(\frac{EaR_{3't}}{Tem}\right) = 0 \\ & \forall u \in U_e, \forall k \in K, \forall t \in T, \forall r \in R \end{aligned} \tag{3.3}$$

(Separación de los moles transformados de cada compuesto)

$$\begin{aligned} & Rk_{uk} - \sum_{t \in T} \sum_{r \in R} Rkc_{ukrt} ycut = 0 \\ & \forall u \in U_e, \forall k \in K \end{aligned} \tag{3.4}$$

(Cálculo de las concentraciones de cada compuesto)

$$\begin{aligned} & \sum_{c \in C,U} Cck_{ck} - \sum_{c \in C,U} Cck_{ck} - \\ & \sum_{c \in C,U} Rk_{uk} = 0 \forall k \in K \end{aligned} \tag{3.5}$$

(Cálculo del flujo molar total de cada corriente)

$$F_c - \sum_{k \in K} Fk_{ck} = 0 \forall c \in C \tag{3.6}$$

(Cálculo del caudal volumétrico de cada corriente)

$$\begin{aligned} & rho_c \cdot Ql_c - \sum_{k \in K} PMk_k Fk_{ck} = 0 \\ & \forall c \in C \end{aligned} \tag{3.7}$$

(Cálculo de los flujos molares de cada corriente)

$$Fk_{ck} - Ql_c \cdot Cck_{ck} = 0 \quad \forall c \in C, \forall k \in K \quad (3.8)$$

(Existencia de la unidad y de los tipos de catalizadores empleados)

$$\sum_{t \in T} y_{cut} - ye_u = 0 \quad \forall u \in U \quad (3.9)$$

(Cálculo de las concentraciones de cada compuesto en la salida de cada unidad)

$$Cu_{uk} - \sum_{c \in CsU} Cck_{ck} = 0 \quad \forall k \in K \quad (3.10)$$

(Cálculo de los flujos másicos de cada compuesto por cada corriente)

$$Fmck_{ck} - PMk_k Fk_{ck} = 0 \quad \forall c \in C, \forall k \in K \quad (3.11)$$

(Cálculo del flujo másico total)

$$Fmc - \sum_{k \in K} Fmck_{ck} = 0 \quad \forall c \in C \quad (3.12)$$

(Balance de materia total)

$$\sum_{c \in CsU} Fmc - \sum_{c \in CeU} Fmc = 0 \quad (3.13)$$

(Cálculo del tiempo espacial de cada unidad)

$$Taou \cdot \sum_{c \in CsU} Ql_c - V_u = 0 \quad \forall u \in U \quad (3.14)$$

(Cotas del tiempo espacial total)

$$Taolo \leq \sum_{u \in U} Taou \leq Taoup \quad (3.15)$$

(Cálculo del volumen de cada unidad existente)

$$V_u - L_u \cdot S \cdot ye_u = 0 \quad \forall u \in U \quad (3.16)$$

(Cálculo del área transversal de la unidad en función del caudal de cada corriente y las cotas de las velocidades)

$$\frac{\sum_{c \in CsU} Ql_c}{vlo} \leq S \leq \frac{\sum_{c \in CsU} Ql_c}{vup} \quad (3.17)$$

(Cálculo del flujo molar que es desviado de la alimentación de la primera unidad)

$$N_k + Fk_{r_0^k} - Fko_k = 0 \quad (3.18)$$

(Las unidades no existentes son colocadas al final del reactor)

$$ye_u - yeu - 1 \leq 0 \quad (3.19)$$

(Existencia de al menos una unidad)

$$\sum_{u \in U} ye_{u-1} \geq 0 \quad (3.20)$$

(Diámetro del reactor en función del área transversal)

$$D - \sqrt{\frac{4S}{\pi}} = 0 \quad (3.21)$$

(Longitud del reactor en función de la reacción L/D)

$$\sum_{u \in U} Lu \cdot ye_u - LD \cdot D = 0 \quad (3.22)$$

(Cotas del tiempo espacial total)

$$Lmin \leq \sum_{u \in U} Lu \cdot ye_u \leq Lmax \quad (3.23)$$

(Cota inferior para el diámetro del reactor)

$$D \geq 2,65 \quad (3.24)$$

(La cantidad de monoaromáticos a la salida del reactor debe ser menor o igual al doble que alimenta al sistema)

$$Fk_{F_8''CHXBNZ'} - 2 \cdot Fk_{F_0''CHXBNZ'} \leq 0 \quad (3.25)$$

(La cantidad de aromático azufrado a la salida del reactor debe ser menor o igual al 40%)

$$Fk_{F_8''DIBZTHIO'} - 0,4 \cdot Fk_{F_8''DIBZTHIO'} \leq 0 \quad (3.26)$$

■ Funciones objetivos:

1. (Minimizar la cantidad de aromático azufrado)

$$\min z = Fk_{F_8DIBZTHIO} \quad (3.27)$$

2. (Maximizar la producción de monoaromático)

$$\max z = Fk_{F_8CHXBNZ} \quad (3.28)$$

3. (Maximizar la producción de naftenos)

$$\max z = Fk_{F_8BICHXL} \quad (3.29)$$

4. (Minimizar el coste total anual (CTA))

$$\min CTA = C_{inv} + C_{op} \quad (3.30)$$

Donde

$$C_{inv} = AMR(Ct \cdot D^{1,05} \cdot L^{0,81} \cdot yeu)$$

$$+ AMC((C_{NiMo} \sum_{u \in U} V_u \cdot y_{CuNiMo}) + (C_{CoMo} \sum_{u \in U} V_u \cdot y_{CuCoMo}))$$

$$C_{op} = CH_2 \cdot Fmck_{F_8, H_2}$$

■ Cotas sobre las variables:

$$Fk_{F_0k} = Fko(k) \quad (3.31)$$

$$Tem_n \leq Tem_{ut} \leq Tem_x \quad (3.32)$$

$$596,642 \leq rho_{F_0} \leq 569,642 \quad (3.33)$$

$$Lu \geq Lmax/NR \quad (3.34)$$

$$10 \leq rho_c \leq 900 \quad (3.35)$$

$$D \leq 10^{-5} \quad (3.36)$$

Los parámetros del modelo mostrado en la Ecuaciones (3.1-3.36) son datos determinístico, por tanto, cae en la clasificación de modelos determinísticos.

Modelo multiobjetivo

El modelo multiobjetivo desarrollado en este trabajo tiene los mismos conjuntos, parámetros, variables y restricciones del modelo de Distribución de catalizadores en el reactor de hidrotreatmento de destilados medios (Verruschi, 2008), presentado en la Sección 3.1. La diferencia radica en la definición de la función objetivo. El modelo Multiobjetivo se presenta a continuación:

$$\text{Maximizar } \mathbf{Z} = (z_1, z_2, z_3, z_4)$$

Donde

$$z_1 = -CTA$$

$$z_2 = Fk_{F_8BICHXL} \quad (3.37)$$

$$z_3 = -Fk_{F_8CHXBNZ}$$

$$z_4 = -Fk_{F_8DIBZT}$$

sujeto a las restricciones presentadas en las Ecuaciones (3.1-3.22) y las cotas para las variables presentes en las Ecuaciones (3.33-3.36).

Nótese que $-z_1$ corresponde al costo total del reactor, z_2 la producción de naftenos, $-z_3$ la cantidad de monoaromáticos y $-z_4$ la cantidad de aromáticos azufrados.

4. Resultados y Discusión

El modelo 3.37 fue resuelto usando el método AUGMECON implementado por Mavrotas (2006). Donde $-z_1$ se tomó como la función objetivo del modelo de ε -restricciones y las funciones objetivos z_2, z_3, z_4 tomadas como restricciones del problema en un nivel $\varepsilon_i \forall i = 2, 3, 4$. La tabla obtenida mediante el método AUGMECON, se muestra en el Cuadro 1.

Tabla 1.Tabla de Pagos
Valores de cada función

opt.	z_1	z_2	z_3	z_4
z_1	96506530	43,75344387	39,49352206	3,56946875
z_2	108234700	44,62121650	39,32848028	2,56358259
z_3	99287010	43,41236289	32,80999655	6,03534422
z_4	115497300	44,46555374	43,88431342	1,66776603

El rango de variación de los $\varepsilon_i = 2, 3, 4$ para las restricciones de funciones objetivos es el siguiente:

$$\varepsilon_2 \in [43,41236289; 44,62121650]$$

$$\varepsilon_3 \in [43,88431342; 32,80999655]$$

$$\varepsilon_4 \in [6,03534422; 1,66776603]$$

Los valores mínimos del rango de variación fueron obtenidos por los valores diagonales del Cuadro 1, estos son los valores mínimos de los objetivos individuales. Los valores máximos del rango de variación es el mayor valor entre las columnas respectivas al objetivo que define. La corrida para este caso se realizó para 40 puntos que dividen cada uno de los rangos de variación. Para el problema MINLP se utilizó el resolvidor DICOPT y para los subproblemas NLP y MIP, SNOPT y CPLEX, respectivamente. Todos disponibles en GAMS. El tiempo de ejecución para hallar las soluciones del modelo fue de 2,55hr aproximadamente.

El Cuadro 2 muestra los valores objetivo de cuatro soluciones no dominadas. Estas representan de manera global decisiones de diseño cuando se consideran los cuatro objetivos. Se le ofrece entonces al tomador de decisiones una gama de posibilidades que le permiten disponer de mayor información para decidir sobre las alternativas óptimas.

Se observa en el Cuadro 3 que las configuraciones de las cuatro soluciones no dominadas son diferentes. Las soluciones 3 y 4 ofrecen un reactor con lechos

Tabla 2. Soluciones no Dominadas

Nro. Solución	Crit1	Crit2	Crit3	Crit4
1	6012061	226,1800	0	6,04
2	96506530	43,75	41,26	2,92
3	96708180	43,81	39,43	3,44
4	96859020	43,83	38,6	3,63

catalíticos balanceados entre CoMo y NiMo, mientras que las 1 y 2 favorecen uno de los lechos.

Tabla 3. Resultados respecto al lecho catalítico y dimensiones

Variables	1	2	3	4
Y_{e_u}	7	7	7	7
$Y_{c_{ut}}$	1 NiMo 6 CoMo	NiMo	4 NiMo 3 CoMo	3 NiMo 4 CoMo
Longitud (m/u)	1,22	1,1357	1,1357	1,1357
Diámetro(m)	2,65	2,65	2,65	2,65

Cualquiera que sea la solución escogida, es una buena representación del diseño del reactor y la distribución de catalizadores, ya que las soluciones no dominadas son los valores óptimos para el problema. Queda de manos del experto escoger la que mejor se adecue a la realidad y limitaciones existentes con respecto a materia prima y catalizadores disponibles para cumplir el objetivo real.

5. Conclusiones y Trabajo Futuros

El presente trabajo fue motivado por la necesidad de establecer un sistema de apoyo a la toma de decisiones que integran las diferentes funciones objetivo, en el diseño de un reactor de destilados medios con mezcla de catalizadores CoMo y NiMo.

Se expuso el desarrollo multiobjetivo del problema de distribución de catalizadores para el caso determinístico y se resolvió mediante una técnica escalar de solución de problemas de este tipo, la cual es, el método de ε -restricciones aumentado (AUGMECON). El modelo planteado por Verruschi representa el reactor de hidrotreatmento de destilados medios como una discretización del mismo, en el cual se quiere obtener una configuración óptima del lecho catalítico con dos tipos de catalizadores más usados. Esto debido a que se quiere cumplir con las exigencias de protección ambiental de manera que se reduzca el

contenido de sulfurados y aromáticos en el gasóleo.

El modelo multiobjetivo define la función objetivo como un vector, donde sus componentes son los objetivos individuales que se desean alcanzar, esto con el fin de determinar soluciones que satisfagan los objetivos de manera simultánea. Las componentes del vector función objetivo representan para el problema modelado; el costo del diseño del reactor, la producción de naftenos, la cantidad de monoaromáticos y la cantidad de aromáticos azufrados. Se minimizó para la primera, tercera y cuarta, y maximizó la segunda componente.

Para la solución del modelo multiobjetivo, se estableció el rango de variación de los parámetros ε de las restricciones objetivos, mediante la tabla de pagos. Para la resolución de los modelos generados, fue necesario el uso de herramientas de GAMS que resuelve MINLP, como lo es DICOPT. Como solución del problema final se obtuvieron soluciones del frente de Pareto que en el espacio solución muestran configuraciones para el lecho catalítico en el reactor de destilados medios, donde el tomador de decisiones puede escoger entre alguna de ellas tomando en cuenta sus necesidades inmediatas.

Entre los trabajos futuros se plantea resolver el modelo multiobjetivo para la distribución de catalizadores tomando en cuenta la incertidumbre en uno de sus parámetros. Otra idea es desarrollar algoritmos de código libre para la resolución de modelos MINLP y modelos multiobjetivos MINLP. Por último se recomienda resolver el modelo multiobjetivo con técnicas multiobjetivos, donde el costo computacional en términos del tiempo de ejecución disminuya. Por ejemplo, usar técnicas heurísticas y/o de lógica difusa (fuzzy logic).

6. Agradecimientos

Este trabajo fue patrocinado en parte por CNPq-Brasil, bajo el proyecto Prosul, y por CDCHT-UCLA-Venezuela, bajo el proyecto 023-CT-2009. También se contó con el apoyo de CENIPRO-UNEXPO.

7. Bibliografía

Collette, Y. y Siarry, P. (2003). "Multiobjective Optimization: Principles and Case Studies", School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University.

Babich I. y Moulijn J., (2003). "Science y Technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review" *Fuel*, 82, 607-631.

Floudas C., (1995), "Nonlinear and Mixed-Integer Optimization. Fundamentals and applications". Oxford University Press. GAMS, (1998). Manual del Usuario.

Grossmann, E. et al., (2004). "DICOPT: A Discrete Continuous Optimization Package", Manual de Usuario. GAMS Development Corporation. International Energy Agency (IEA). OECD/IEA. "Key World Energy STATISTICS 2011" (2011), 1-82.

Kalyanmoy, D. (2004). "Multi-objective Optimization using Evolutionary Algorithms", Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology, Kanpur, India.

Mavrotas, G. (2006). "Generation of efficient solutions in Multiobjective Mathematical Programming problems using GAMS". Tech. rep. School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens.

Verruschi E. (2008). "Optimización de la Distribución de Catalizadores en Hidrotratamiento de Destilados Medios". Tesis de Doctorado Presentado ante la Universidad Politécnica de Madrid para optar el Título de Doctor.