



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CONTROL DE SISTEMAS

**ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN
MATEMÁTICA COMO HERRAMIENTAS PARA LA
PRODUCCION SUSTENTABLE DE ENERGÍA Y DE
PRODUCTOS QUÍMICOS**

FABIO ANTONIO GONZÁLEZ CASTAÑO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN CONTROL DE SISTEMAS

**ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN
MATEMÁTICA COMO HERRAMIENTAS PARA LA
PRODUCCION SUSTENTABLE DE ENERGÍA Y DE
PRODUCTOS QUÍMICOS**

FABIO ANTONIO GONZÁLEZ CASTAÑO

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2019

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de *Doctor en Control de Sistemas*, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la *Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI)*, dependiente del *Departamento de Ingeniería Química* y en el *Departamento de Ingeniería Eléctrica y de Computadoras* durante el período comprendido entre el *05/12/2016* y el *29/03/2019*, bajo la dirección de la *Dra. María Soledad Díaz, Investigadora Principal (CONICET)* y *Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química* y el *Dr. Alberto Bandoni, Investigador Superior (CONICET)* y *Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química*.

29/03/2019

FABIO ANTONIO GONZÁLEZ

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA Y DE COMPUTADORAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a quienes contribuyeron con sus aportes en la realización de esta tesis. En primer lugar, agradezco a Argentina por abrirme sus puertas para realizar mis estudios de posgrado. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el apoyo financiero que ha posibilitado el desarrollo de esta tesis. Y a cada uno de los integrantes de la Universidad Nacional del Sur y de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) que han facilitado el desarrollo de esta tesis.

A mis directores de tesis. Al Dr. Alberto Bandoni, por todas las enseñanzas que recibí de él en estos últimos años, por la oportunidad de desarrollar esta tesis y por transmitir su pasión por la ingeniería de procesos. A la Dra. María Soledad Díaz, que siempre estuvo dispuesta a solucionar desde la pregunta más trivial hasta mis grandes cuestionamientos, tanto académicos como personales. Por todo el apoyo que me brindó, por todo lo que aprendí de ella y por ser la gran artífice de esta tesis.

A los integrantes del grupo de Ingeniería de Procesos de PLAPIQUI, ya que su constante trabajo a lo largo de los años ha contribuido a la realización de esta tesis, y en especial a mis compañeros de oficina, Fede Andersen, Juancito Laiglecia y Lucho Catalá, por su constante apoyo y sobre todo por la gran amistad que, a pesar de los años y la distancia, aún continúa.

A mis amigos y socios, Juli y Ary, por llevar juntos a la práctica los conceptos teóricos de los procesos biotecnológicos a través de nuestro emprendimiento *Cerveza Artesanal Viento Sur*. Y nuestros socios *Ad Honorem*, Josefina y Nahuel, por tantos momentos compartidos. Y a todos los amigos que, con fortuna, la vida me ha dado, a los de Argentina, a los de Colombia y a los del resto mundo!

A Yamamoto Tsunetomo, George Orwell, Eduardo Galeano y Álvaro Mutis, por la inspiración literaria y la compañía en tantos cafés, noches, viajes, etc. De la misma forma quiero agradecer

a Thom Yorke, Gustavo Adrián, y en especial a Santi Balmes & Cía., que me acompañaron durante la escritura de esta tesis.

A mi familia, por todo su amor y apoyo a la distancia.

Y finalmente a Pachu, mi compañera de vida, por las charlas interminables, los momentos inigualables, los viajes continentales y transoceánicos, por su confianza, su apoyo y sobre todo por su amor incondicional.

RESUMEN

En la presente tesis se aborda el estudio y aplicación de herramientas de análisis de ciclo de vida y estrategias de programación matemática avanzada para la producción sustentable de energía y de productos químicos. En este sentido, se describen los principales enfoques de análisis de ciclo de vida y de optimización, como así también su integración en el marco de optimización multiobjetivo.

En primer lugar y aportando a la producción de biocombustibles, se lleva a cabo análisis de ciclo de vida de la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas*, que puede ser cultivado en zonas marginales, sin competencia con los cultivos para alimentación. Se aplica el método ReCiPe, que considera dieciocho categorías de impacto intermedias y tres categorías de punto final de daño. Se comparan escenarios de siembra óptimos para este cultivo energético (granja existente), sin requerimientos adicionales a la tierra, y escenarios posibles que requieren riego y el uso de fertilizantes, en el norte de Argentina.

A continuación, se aborda el análisis de ciclo de vida de derivados de combustibles fósiles. En la primera etapa se lleva a cabo un estudio sobre el sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural. El trabajo de esta tesis se completa con la optimización económica y ambiental de las operaciones de un complejo petroquímico a gran escala, basado en gas natural. El complejo incluye plantas de procesamiento de gas natural, de producción de etileno y diversos tipos de polietileno, de PVC, de amoníaco y urea. El problema se aborda mediante la formulación de problemas multiobjetivo multiperíodo, donde la función objetivo económica es el beneficio neto del complejo y la función objetivo ambiental es el potencial de calentamiento global. Se obtiene una curva Pareto y, posteriormente, se determinan los valores para las categorías intermedias de impacto y las categorías de punto final de daño para los casos de máximo beneficio neto y de mínimo potencial de calentamiento global. Se comparan

también los impactos de daño final entre los extremos de la curva Pareto. Los resultados muestran que cambios tales como el medio de transporte de algunos productos pueden introducir mejoras en el impacto ambiental, con pequeñas disminuciones del beneficio neto.

ABSTRACT

This thesis addresses the study and application of Life Cycle Analysis (LCA) and advanced Mathematical Programming for the sustainable production of energy and chemical products. In this sense, main LCA approaches are presented, as well as their integration with mathematical programming algorithms within a multiobjective optimization framework.

As a first step and focusing on biofuel production, an LCA study is carried out for biodiesel production based on *Jatropha curcas* oil in Argentina. This energy crop can be cultivated in marginal areas, not competing with food crops. The LCA method we apply is ReCiPe, which considers eighteen intermediate impact categories that are finally aggregated into three final damage categories. In this work, two scenarios are compared for a cradle to gate analysis, one considering optimal lands and climate for *Jatropha curcas* cultivation (an existing farm in the north of Argentina) and a hypothetical case requiring irrigation and the use of fertilizers.

The rest of this thesis work addresses LCA analysis on fossil fuel derivatives. First, LCA is performed on the cryogenic sector of a natural gas processing plant. The second step is the economic and environmental optimization of the operations of a large-scale petrochemical complex based on natural gas. The site includes natural gas processing plants, ethylene polyethylene, PVC, ammonia and urea plants. The problem is formulated as a multiobjective multiperiod optimization model where the economic objective function is the net benefit for the entire complex and the environmental one is the global warming potential (GWP). A Pareto curve is obtained, and the eighteen ReCiPe intermediate impact categories and the three end point damage categories are compared for both extremes of the Pareto curve. Numerical results show that small changes, such as transported amounts of products in the different transportation means, can provide significant decrease in GWP, with a slight decrease in the net benefit.

ÍNDICE

PREFACIO	i
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	vi
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción General.....	1
1.2 Objetivos de la Tesis	4
1.3 Estructura de la Tesis	5
1.4 Publicaciones y Congresos.....	10
2. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA MULTIOBJETIVO. ANTECEDENTES, PERSPECTIVAS, FORTALEZAS Y LIMITACIONES.	14
2.1 Análisis de Ciclo de Vida.....	14
2.1.1 Definición del Objetivo y Alcance del Estudio.....	18
2.1.2 Análisis del Inventario del Ciclo de Vida	19
2.1.3 Evaluación de Impactos del Ciclo de Vida	22
2.1.4 Interpretación del Análisis de Ciclo de Vida	29
2.1.5 Fortalezas del Análisis de Ciclo de Vida	30
2.1.6 Limitaciones del Análisis de Ciclo de Vida	32
2.2 Optimización Matemática Multiobjetivo	34
2.2.1 Optimalidad en Problemas de OM	41
2.2.2 Método ϵ -constraint o Método de las Restricciones	45
2.3 Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Matemática Multiobjetivo	47
2.4 Conclusiones	50
3. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES: <i>JATROPHA CURCAS</i> COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN SUSTENTABLE DE BIODIÉSEL.....	54
3.1 Introducción	56
3.2 Metodología	62
3.2.1 Objetivos y Definición del Alcance.	62
3.2.2 Unidad Funcional y Límites del Sistema.	62
3.2.3 Recopilación de Datos y Análisis de Inventario.	63
3.2.4 Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA).....	72
3.3 Resultados y Discusión	73
3.3.1 Análisis de la Contribución del Potencial de Calentamiento Global (GWP).....	73

3.3.2	Caracterización.....	76
3.3.3	Normalización	78
3.3.4	Cumplimiento de la Directiva de Energías Renovables de la Unión Europea.....	79
3.3.5	Discusión sobre Sustentabilidad.	80
3.4	Conclusiones	82
4.	ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN UNA PLANTA PROCESADORA DE GAS NATURAL	84
4.1	Introducción	85
4.2	Descripción de la Planta Procesadora de Gas Natural	90
4.2.1	Intercambiadores de Calor Criogénicos	92
4.2.2	Columna Demetanizadora	96
4.2.3	Turboexpansor.....	98
4.2.4	Separador de Alta Presión	100
4.3	Análisis de Ciclo de Vida de la Planta Procesadora de Gas Natural.....	101
4.3.1	Definición de Objetivo y Alcance	101
4.3.2	Inventario del Ciclo de Vida (LCI)	102
4.3.3	Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA).....	102
4.3.4	Interpretación del Análisis del Ciclo de Vida	102
4.4	Resultados Numéricos y Discusión.....	103
4.5	Conclusiones	110
5.	ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN MULTI OBJETIVO DE LA OPERACIÓN DE UN COMPLEJO PETROQUÍMICO.....	114
5.1	Introducción	115
5.2	Descripción del Complejo Petroquímico	120
5.2.1	Plantas de Procesamiento de Gas Natural	122
5.2.2	Plantas de Etileno	124
5.2.3	Plantas de Polietileno, VCM y PVC	125
5.2.4	Planta de Amoníaco y Urea.....	125
5.3	Metodología	125
5.3.1	Modelo Matemático	126
5.3.2	Análisis de Ciclo de Vida y Restricciones Ambientales	135
5.3.3	Funciones Objetivo	138
5.3.4	Problema de Optimización Multiobjetivo	140
5.4	Resultados Numéricos y Discusión.....	142
5.5	Conclusiones	151
5.6	Nomenclatura	152
6.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	159

6.1	Conclusiones Generales	159
6.2	Trabajos Futuros.....	164
6.2.1	Economía Circular.....	164
6.2.2	Análisis de Ciclo de Vida Social (SCLA, Social Life Cycle Assessment)	165
6.2.3	ACV y Análisis de Incertidumbre	165
6.2.4	ACV de Cadenas de Suministros para la Producción de Biodiésel.	166
REFERENCIAS.....		169

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En este primer capítulo se presenta una introducción general del tema tratado por esta tesis, se muestran los objetivos generales y particulares de este trabajo y se presenta la organización de la tesis.

1.1 Introducción General

La preocupación mundial por la degradación del medio ambiente ha llevado a una intensa presión por parte de las comunidades, los gobiernos, las ONG y la opinión pública en general, por los efectos de las actividades industriales sobre el entorno natural y sobre la sustentabilidad en el marco de un desarrollo global. El Acuerdo de París resolvió varios problemas que habían retrasado el progreso en la lucha contra el calentamiento global y la degradación del ambiente, acordando mantener el aumento de la temperatura promedio global por debajo de 2°C y generar esfuerzos para limitar el aumento de la temperatura global a 1,5°C (UNFCCC, 2015).

La construcción del Acuerdo de París es muy diferente al Protocolo de Kyoto, la distinción estricta entre países desarrollados y en desarrollo ha sido reemplazada por contribuciones individuales diferenciadas de cada país y por lo tanto, por un principio más general de compartir la carga. Por lo que el primer compromiso que tiene cada país (en especial los miembros del G20, del cual Argentina es parte) es definir individualmente Contribuciones Determinadas a Nivel Nacional (NDC, por sus siglas en inglés), que (i) representen una progresión más allá de la contribución nacional determinada actual y (ii) reflejen su mayor ambición posible, con responsabilidades comunes pero diferenciadas a la luz de las diversas circunstancias nacionales

(UNFCCC, 2015), es decir, que el esfuerzo se tiene que lograr no solo por parte del gobierno sino por los diferentes miembros de la sociedad. En este contexto, se deben tener herramientas y metodologías que permitan determinar con certeza los impactos ambientales asociados a cada actividad para de esta manera relacionarlos al primer compromiso del Acuerdo de París de determinar las NDC. De acuerdo con esto, el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y su relación en el contexto de Argentina como se mostrará a lo largo de esta tesis, se convierte en una herramienta de primera calidad para ayudar a cumplir estos compromisos.

De una manera más concreta, la industria química y la relacionada con la generación de energía ha estado permanentemente bajo la mira de la sociedad, debido a que es una de las mayores contaminantes del mundo. Sin embargo, la industria química es una constante proveedora de “commodities” para nuestra sociedad, aún cuando actualmente se están explorando opciones basadas en materias primas renovables. De modo que, aunque se vislumbra que el uso de los recursos no renovables necesariamente se limitará en el futuro, existen actualmente muchas razones para abordar problemas tales como la optimización de procesos, el ahorro de energía y la minimización del impacto ambiental de la industria química. Consecuentemente, el concepto de sustentabilidad tiene que ser incorporado al contexto de decisiones operativas en sistemas productivos existentes.

La metodología de análisis del ciclo de vida (ACV), que se detalla en el capítulo 2, es un método analítico bien establecido para cuantificar los impactos ambientales, que se ha aplicado principalmente a los productos. Existen muchas razones por las cuales una organización puede desear emprender un ACV. La razón más fundamental dentro del marco de la sustentabilidad es identificar oportunidades para mejorar el proceso y evaluar estas mejoras para comprender los impactos asociados con ellas. Por ejemplo, dentro de la industria de las impresoras, el papel se ha identificado como la principal fuente de impactos durante la vida útil de la impresora.

Los fabricantes de impresoras se han centrado en muchas formas de reducir el uso de papel, incluida la impresión automática en ambos lados del papel y la educación de los usuarios.

Durante los primeros años del ACV, la metodología se aplicó principalmente a los productos, pero la literatura reciente sugiere que también tiene potencial como herramienta de análisis y diseño de procesos (Burgess y Brennan, 2001; Gillani *et al.*, 2010). Simultáneamente, en el campo de la ingeniería de sistemas de procesos (PSE, por sus siglas en inglés), que trata del diseño, la operación, el control y la optimización de procesos mediante el desarrollo y aplicación de algoritmos matemáticos, la literatura también revela la necesidad de incluir consideraciones ambientales para desarrollar una industria más sostenible y destaca la oportunidad de adaptar la metodología de ACV a las herramientas de PSE (Allen y Shonnard, 2001; Grossmann *et al.*, 2004; Grossmann y Westerberg, 2000) y en especial para ser guía en la toma de decisiones de los gobiernos (Azapagic, 2018).

Aplicado a los procesos y productos químicos, el ACV ha demostrado que el rendimiento ambiental puede verse significativamente afectado por la forma en que se utilizan los productos (Mazor *et al.*, 2011; Achten *et al.*, 2008), cómo se eliminan (Franklin Associates Ltd, 2011; Van der Harst y Potting, 2013; Helling *et al.*, 2014), cómo son las operaciones en las plantas (Helling *et al.*, 2013; González-Castaño *et al.*, 2015, 2016b, 2018; Adolfsson y Rashid; 2016) y cómo afectan las opciones de materias primas (Luis *et al.*, 2009; Helling *et al.*, 2013, Beaver *et al.*, 2016, González-Castaño *et al.*, 2016c) entre otros. La información proporcionada por el ACV permite que los tomadores de decisiones comprendan mejor el impacto de sus decisiones en la resolución de desafíos relacionados con su sostenibilidad. Al tratar de cuantificar el uso de recursos y las cargas ambientales que se producen a lo largo del ciclo de vida, las cargas que deben ocurrir para que la sociedad utilice un producto, el ACV puede proporcionar una indicación de si un producto o proceso puede generar cargas ambientales reducidas en relación con otra opción, para las categorías ambientales específicas incluidas en el estudio. En los

estudios de ACV que se realizan a menudo en proyectos de ingeniería de procesos, el ACV suele tener un alcance a nivel de producto y las comparaciones a menudo se basan en una masa equivalente de material, en esta tesis se pretende llegar a niveles operativos proporcionando información al proyecto y ayudando a reducir las cargas ambientales de la sociedad.

Una característica importante del ACV, que se ha descuidado en la evaluación de muchos proyectos de tecnología química, es la necesidad de considerar múltiples dimensiones del desempeño de la sustentabilidad del proyecto (ISO, 2016a). Una fortaleza del ACV es, por lo tanto, la identificación de no solo los impactos ambientales sino de los beneficios del proyecto, como se estudia en esta tesis mediante técnicas de optimización multiobjetivo, para que se pueda tomar una decisión más informada con respecto a la selección de proyectos y tecnologías. Esta tesis intenta ofrecer una visión general de la integración de la metodología de ACV en el contexto de la industria química para la obtención de energía y productos químicos, y se enfoca en el uso de esta metodología para consideraciones ambientales relacionadas con la optimización de procesos. Al inicio de cada capítulo se mostrará la relación de cada estudio realizado y su relación con el contexto global de esta tesis.

1.2 Objetivos de la Tesis

A partir de lo mencionado en la sección anterior, se plantea el siguiente objetivo general de esta tesis:

- Estudio y aplicación de herramientas de análisis de ciclo de vida y estrategias de programación matemática avanzada para la producción sustentable de biocombustibles, energía y productos petroquímicos.

El objetivo general incluye los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de los principales enfoques de análisis de ciclo de vida y de optimización y su integración en el marco de optimización multiobjetivo.
- Análisis de ciclo de vida de la producción de biodiesel a partir de aceite de *Jatropha curcas*, cultivo energético de zonas marginales, sin competencia con alimentación.
- Análisis de ciclo de vida de la extracción de líquidos del gas natural (NGL) en una planta de turboexpansión.
- Optimización económica y ambiental de las operaciones de un complejo petroquímico a gran escala, basado en gas natural, mediante la formulación de problemas multiobjetivo multiperiodo, donde la función objetivo económica es el beneficio neto del complejo y la función objetivo ambiental es el potencial de calentamiento global. El complejo incluye plantas de procesamiento de gas natural, de producción de etileno y diversos tipos de polietileno, de PVC, de amoníaco y urea.

1.3 Estructura de la Tesis

La presente tesis se estructura en 6 capítulos y una sección de referencias bibliográficas como se describe a continuación.

CAPÍTULO 1. Introducción

Este primer capítulo está dividido esencialmente en cuatro secciones. La primera sección ya presentada realiza una introducción general y la justificación del tema estudiado en esta tesis. De igual manera en la segunda sección se indican los objetivos generales y específicos de la presente tesis. La tercera parte muestra la estructura y contenidos generales de la tesis y

finalmente, la cuarta sección resume los principales publicaciones que han surgido del desarrollo de esta.

CAPÍTULO 2. Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Matemática Multiobjetivo. Antecedentes, Perspectivas, Fortalezas y Limitaciones

En el capítulo 2, se presentan las técnicas de estudio utilizadas en la tesis, tales como el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) y la Optimización Matemática Multiobjetivo (OM) (Figura 1.1). Primero, se define el ACV y se describen sus principales elementos y luego, se presenta una breve reseña histórica y se detallan los pasos de la metodología. A continuación, se introduce el concepto de OM y los principales métodos para abordar el problema, estudiando específicamente el método denominado ϵ -constraint, también llamado método de las restricciones. Cabe destacar, que el capítulo no es solamente descriptivo, sino que incluye un análisis de los antecedentes, perspectivas futuras y limitaciones de las metodologías utilizadas.

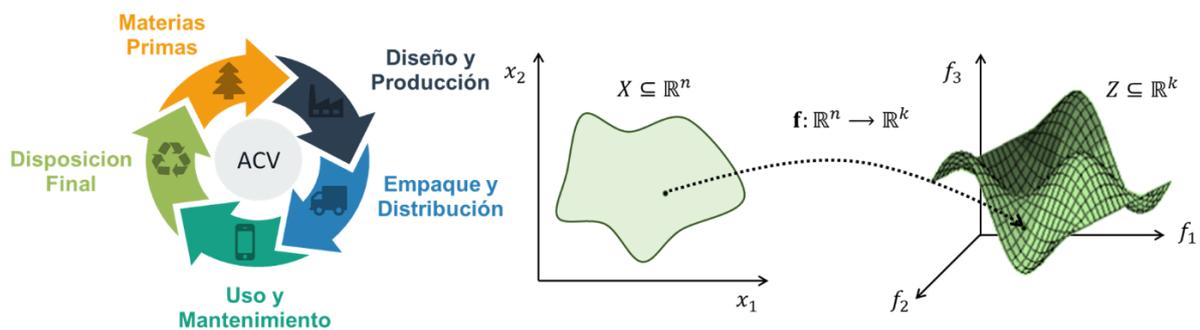


Figura 1.1 Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Multiobjetivo

CAPÍTULO 3. Análisis de Ciclo de Vida en la Producción de Biocombustibles: Jatropha Curcas como Materia Prima para la Producción Sustentable de Biodiésel

En el capítulo 3 se lleva a cabo un ACV para la producción de biocombustibles en Argentina, considerando específicamente como materia prima la planta euforbiácea *Jatropha curcas* para producir biodiésel. Se analizan las ventajas de la utilización de *Jatropha curcas* y los antecedentes relacionados.

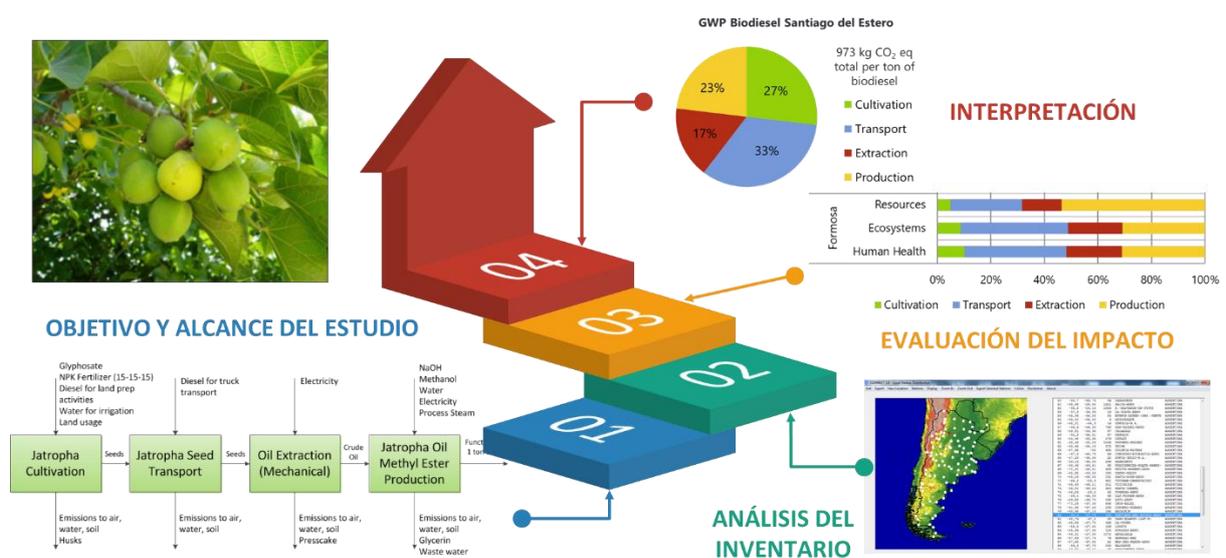


Figura 1.2 Análisis de Ciclo de Vida de *Jatropha Curcas*

A fines comparativos, se consideran dos escenarios de cultivo para evaluar las compensaciones ambientales entre las prácticas agrícolas y el tipo de uso de la tierra. El primero es una plantación de *Jatropha curcas* existente en la provincia de Formosa, mientras que el segundo es una plantación teórica en tierras marginales en la provincia de Santiago del Estero. El sistema estudiado incluye el cultivo de *Jatropha curcas*, el transporte de semillas, la extracción de aceite de *Jatropha curcas* y la transesterificación, como puede observarse en la Figura 1.2.

CAPÍTULO 4. Análisis de Ciclo de Vida en una Planta Procesadora de Gas Natural.

En el capítulo 4 se lleva a cabo un ACV relacionado con la producción de combustibles fósiles y productos químicos, en específico el caso de estudio de una planta procesadora de gas natural que utiliza procesos criogénicos de turboexpansión (Fig 1.3). El análisis de ciclo de vida se realiza para comprender el perfil ambiental y los puntos críticos de este proceso y poder utilizarlos para mejorar las condiciones operativas de los mismos.

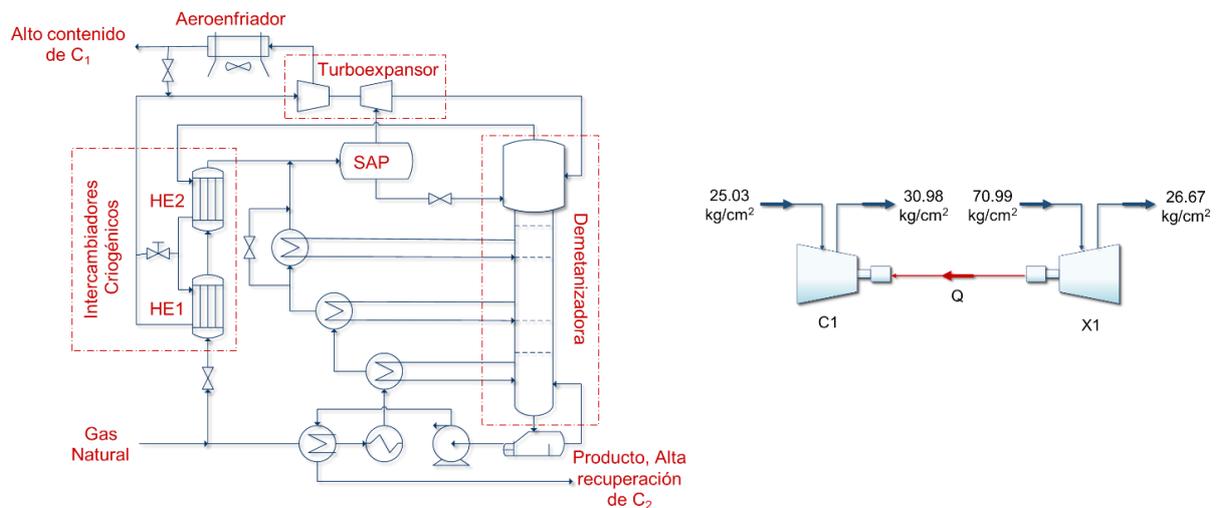


Figura 1.3 Análisis de Ciclo de Vida del Sector Criogénico de Separación en una Planta Procesadora de Gas Natural

La simulación de la planta procesadora de gas natural es ejecutada por el software libre DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) y se adquirieron las entradas y salidas necesarias para el inventario del ciclo de vida mediante múltiples fuentes que serán explicadas en las secciones 4.2 y 4.3. Una de las principales innovaciones de este estudio es que se realizó un análisis de sensibilidad como lo recomienda la norma ISO 14044 (ISO, 2016b) para la fase de interpretación del análisis de ciclo de vida, comparando el método ReCiPe con el método IMPACT 2002+ (Joliet *et al.*, 2003).

CAPÍTULO 5. Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Multiobjetivo de la Operación de un Complejo Petroquímico.

En el Capítulo 5, se aplican simultáneamente las técnicas presentadas en el Capítulo 2 de análisis de ciclo de vida y optimización multiobjetivo a las operaciones de un complejo petroquímico, a fin de maximizar las ganancias económicas y minimizar el impacto ambiental (Figura 1.4).

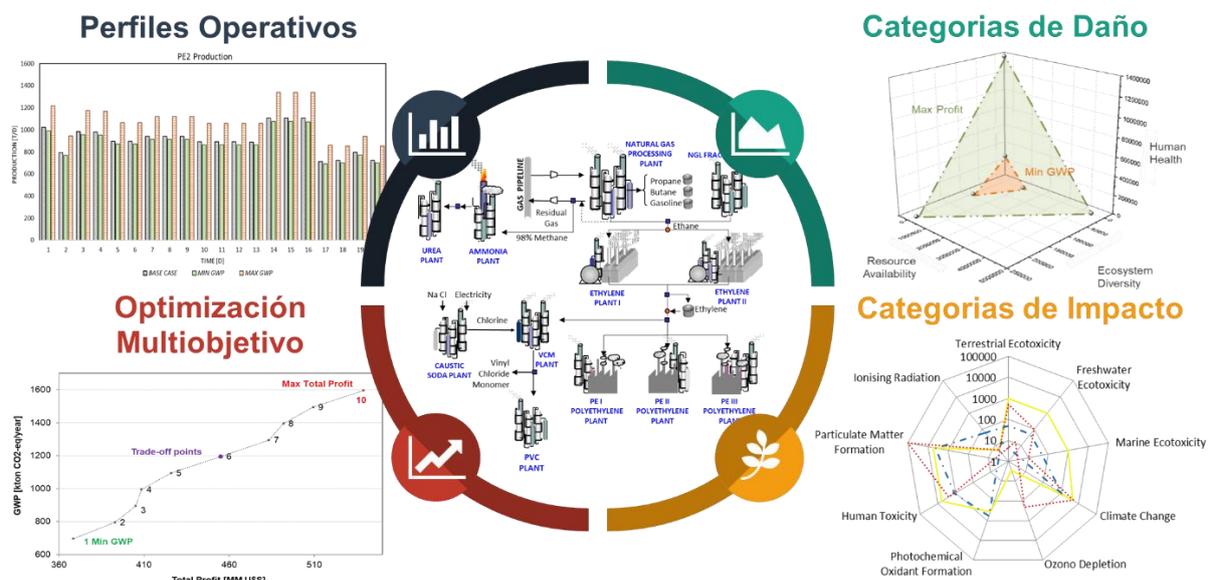


Figura 1.4 Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Multiobjetivo de un Complejo Petroquímico.

El complejo se representa a través de un modelo matemático de tipo multiperiodo mixto entero no lineal. Como métrica del impacto ambiental, se utiliza el potencial de calentamiento global. Como resultado se obtiene la curva Pareto que representa la relación de compromiso entre las distintas funciones objetivos, proveyendo información crucial para el proceso de toma de decisiones. Cabe destacar que al tratarse de un problema multiperiodo, se obtienen los perfiles temporales de los niveles de producción, inventario y cantidades transportadas de los distintos productos. Además, se obtienen las 18 categorías de impacto de punto medio y las tres de punto final del método ReCiPe para los casos extremos de minimización de impacto ambiental y maximización de beneficios económicos.

CAPÍTULO 6. Conclusiones y Trabajos Futuros

Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones generales del presente estudio y se discuten las líneas de investigación futuras. Estas líneas de investigación futuras están relacionadas directamente con cuatro áreas de investigación: (i) Economía Circular, (ii) ACV Social (SCLA, Social Life Cycle Assessment) (iii) Análisis de Incertidumbre y (iv) ACV de cadenas de suministros para la producción de biodiésel.

1.4 Publicaciones y Congresos

El desarrollo de la presente tesis ha permitido las siguientes publicaciones y participaciones en congresos nacionales e internacionales:

- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Diaz M.S., **2019**. Life Cycle Assessment (LCA) of an Integrated Cryogenic Process. *En proceso de redacción*.
- **González-Castaño, F. A.**, Beaver A., Diaz M.S., **2019**. Evaluation of *Jatropha Curcas* as a Sustainable Biodiesel Feedstock in Argentina using Life Cycle Assessment (LCA). *En proceso de redacción*.
- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Díaz, M. S., **2018**. Towards Economically and Environmentally Optimal Operations in Natural Gas Based Petrochemical Sites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 57 (17), 5999-6012. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04598. ISSN 0888-5885. American Chemical Society.
- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Díaz M. S., **2016**. Multi-Objective Optimisation in a Petrochemical Complex with LCA considerations. *Computer Aided Chemical Engineering*. 38, 1497-1502, ISSN: 1570-7946.

- Beaver, A., **González-Castaño, F. A.**, Diaz, M. S., **2016**. Life Cycle Analysis of *Jatropha Curcas* as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. *Chemical Engineering Transactions*. 50, 433-438 ISSN 2283-9216 DOI: 10.3303/CET1650073
- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Diaz, M. S., **2015**. Life cycle optimization for sustainable operations in a petrochemical complex. *Chemical Engineering Transactions*. 43, 1441-1446 ISSN 2283-9216 DOI: 10.3303/CET1543241
- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Diaz, M. S., **2017**. Towards sustainable operations in chemical plants. *ICOSSE '17. 6th International Congress on Sustainability Science & Engineering*. October 2-4, 2017. Gran Via Convention Center, Barcelona, Spain.
- **González-Castaño, F. A.**, Bandoni, A., Diaz, M. S., **2016**. Life Cycle Assessment and Multiobjective Optimization in a Natural Gas Based Petrochemical Complex. *16AIChE – 2016 AIChE Annual meeting*. 13-18 Nov. 2016, San Francisco, California, United States. (ISBN: 978-0-8169-1094-6).
- **González-Castaño, F. A.**, Beaver, A., Diaz, M.S., **2016**. Life Cycle Analysis and Optimization of *Jatropha Curcas* as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. *2nd RCN Conference on Pan American Biofuels & Bioenergy Sustainability*. Septiembre 2016, Buenos Aires, Argentina. (ISBN: 978-1-5108-1574-2).
- Beaver, A., **González-Castaño, F. A.**, Andersen, F., Diaz, M. S., **2015**. Evaluation of *Jatropha Curcas* As a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina Using Life Cycle Analysis (LCA). *15AIChE – 2015 AIChE Annual meeting*. 8-13 Nov. 2015, Salt Lake City, Utah, United States. (ISBN: 978-0-8169-1094-6).
- **González-Castaño, F. A.**, Diaz, M. S., Bandoni, A., **2013**. Análisis de Ciclo de Vida para la Minimización de Impactos Ambientales de un Complejo Petroquímico. *CAIQ2013 - VII Congreso Argentino de Ingeniería Química*. Rosario, Argentina, 20-23 Oct., 2013. ISSN: 1850-3500 (Libro) e ISSN: 1850-3519 (CD).

- **González-Castaño, F. A., 2013.** Planeamiento Operativo Sustentable de un Complejo Petroquímico Integrado Bajo Incertidumbre. *XIV Jornadas de Exposición de Temas de Investigación de Becarios y Tesistas del DIQ y PLAPIQUI*. Lugar: Bahía Blanca; Año: 2013.

2. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA MULTI OBJETIVO. ANTECEDENTES, PERSPECTIVAS, FORTALEZAS Y LIMITACIONES.

En este capítulo, se discuten las dos principales metodologías utilizadas en la tesis: Análisis de ciclo de vida (ACV) y Optimización Matemática Multiobjetivo (OM). Se realiza un análisis crítico de los antecedentes, perspectivas y limitaciones de ambos temas.

2.1 Análisis de Ciclo de Vida

El Análisis del Ciclo de Vida es una herramienta utilizada para evaluar los impactos ambientales y los recursos utilizados durante todo el ciclo de vida de un producto o de un proceso (Figura 2.1), desde la adquisición de la materia prima, las fases de diseño y producción, empaque y distribución, uso, mantenimiento y la gestión de los residuos (ISO, 2016a).

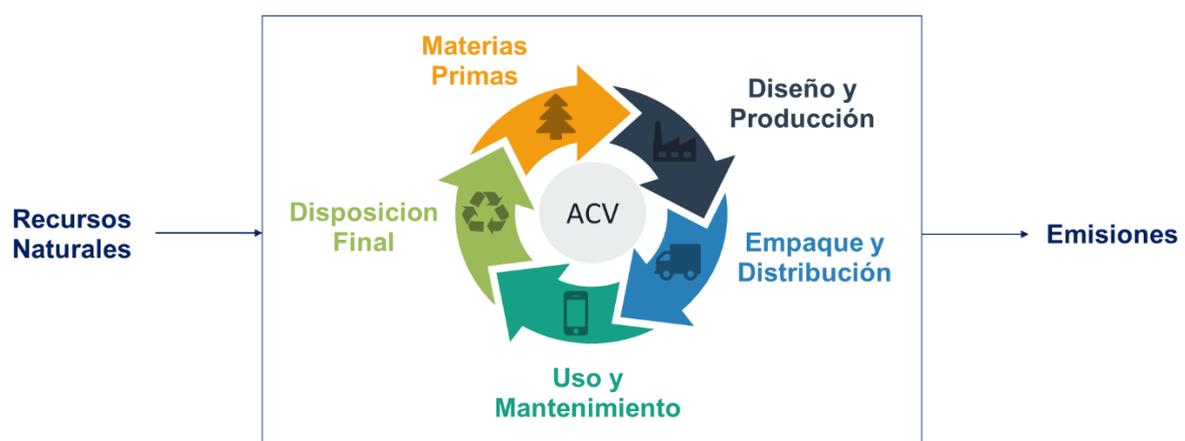


Figura 2.1 Análisis de Ciclo de Vida de un Producto o Proceso.

Antes que fuera conocida como Análisis de Ciclo de Vida, esta metodología recibió otras denominaciones como Ecobalance, Análisis de Recursos, Perfil Medioambiental, Análisis Medioambiental Integrado, etc. (Baumann y Tillman, 2004). La principal característica de esta herramienta es su enfoque holístico, es decir, que se basa en la idea de que todas las propiedades de un sistema no pueden ser determinadas o explicadas solo de manera individual por las partes que lo componen. Es necesaria la integración total de todos los aspectos que participan; de ahí el concepto de tener en cuenta todo el ciclo de vida del sistema.

Históricamente, el primer ACV fue en esencia un análisis del inventario del ciclo de vida y fue realizado en 1969 por Coca Cola Company, que estaba considerando fabricar y usar latas de metal o botellas de plástico para distribuir su producto. El tema causó polémica en la naciente comunidad ambiental, por lo que Coca Cola Company, acertadamente solicitó un estudio para considerar los impactos ambientales de varios empaques desde una perspectiva del ciclo de vida (Hunt y Franklin, 1996). Contemporáneamente, Ian Boustead también comenzó a considerar la "Ecobalanza" del embalaje en 1972 (Jensen *et al.*, 1997). Boustead continuó desarrollando el método y publicó el Manual de Análisis de Energía Industrial en 1979 (Boustead y Hancock, 1979). En el momento en que se realizaron estos estudios, las computadoras eran poco frecuentes y los datos necesarios para realizar un estudio eran inexistentes. De alguna manera, cada paso en la cadena de suministro tenía que ser documentado y sus efectos calculados. Aun así, la metodología proporcionó valor, las empresas y la US EPA (United States Environmental Protection Agency) de EE. UU., continuaron encargando estudios, pero el progreso fue lento.

A lo largo de la década de 1990, la Sociedad de Toxicología Ambiental y Química (SETAC) asumió un papel de liderazgo en el desarrollo de los estándares del ACV. Bajo la bandera de la SETAC, el análisis de ciclo de vida evolucionó para considerar muchos impactos ambientales y, en particular, los impactos relacionados con la toxicología. Durante esta década,

los profesionales e investigadores tanto de Norteamérica como de Europa trabajaron para desarrollar una serie de estándares de ACV para guiar a los profesionales en las mejores prácticas. El primer estándar, ISO 14040, se lanzó en 1997, seguido de varios otros (ISO 14040, 2016a). Éstos fueron reemplazados por la combinación de ISO 14040 y 14044 (ISO 14044, 2016b) en 2006. Los estándares mantienen el requisito de ser un documento de consenso, aunque varias áreas siguen siendo controversiales hasta la actualidad, incluso una de las discusiones es si es mejor modelar el mundo como está (ACV atribucional) o cómo éste cambiaría con el aumento o la disminución de la demanda de productos (ACV consecuente). Esto lleva a la discusión de cómo asignar los impactos cuando un proceso o flujo de producto crea más de una salida, como el hidrógeno y el oxígeno de la electrólisis o el material virgen y reciclado de un proceso de fabricación de plástico. En el Capítulo 4 se desarrollará esta controversia estudiando el ACV de una planta procesadora de gas natural.

En 2002, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) unió fuerzas con SETAC para formar la Iniciativa del Ciclo de Vida. Esta iniciativa continúa trabajando en temas como el desarrollo del método de evaluación de impacto y la facilitación del uso del ACV para los países en desarrollo y las pequeñas y medianas empresas. En este punto en el tiempo, los estudios de ACV empezaron a ser costosos, requiriendo muchos recursos y personas altamente calificadas.

De acuerdo con lo anterior, ISO 14040 (ISO, 2016a) e ISO 14044 (ISO, 2016b) establecen cuatro fases para realizar un ACV como se muestra en la Figura 2.2. El proceso comienza con la identificación de los objetivos y el alcance de éste, o la pregunta que se está tratando de responder con el ACV, definiendo la unidad funcional del sistema en estudio. Este paso es importante para evaluar sistemas con funciones equivalentes. Por ejemplo, al comparar el biodiésel con el diesel convencional, no sería apropiado comparar litro por litro o kilogramo por kilogramo porque tienen diferentes densidades de energía. En cambio, si la comparación

considera la unidad funcional denominada MJ (que considera calor o kilómetros de viaje), se vuelve apropiado el ACV. El segundo paso es realizar un análisis del inventario del ciclo de vida (Life Cycle Inventory Analysis – LCI). En este paso se efectúa un inventario de los datos de los recursos de entrada y salida, que afectan al producto en relación con el sistema en estudio y la unidad funcional.

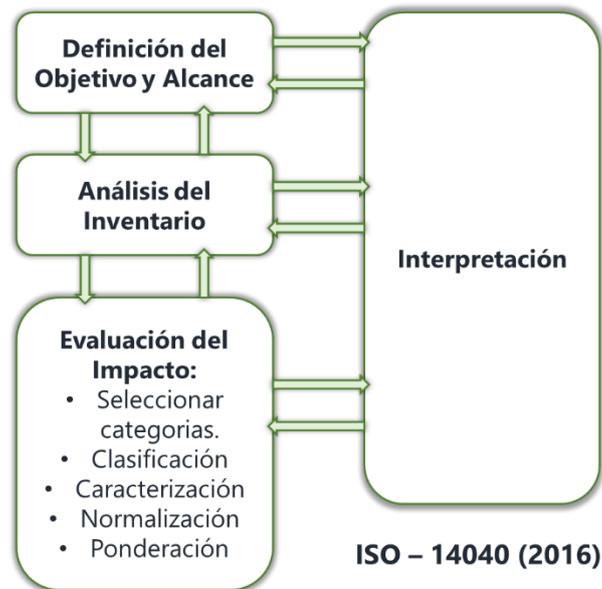


Figura 2.2 Etapas del Análisis de Ciclo de Vida (ISO, 2016a)

La tercera fase es conocida como la evaluación del impacto del ciclo de vida (Life Cycle Impact Assessment – LCIA). Está orientado a evaluar la magnitud e importancia de los resultados del inventario del ciclo de vida del producto a fin de comprender mejor su impacto ambiental. La última fase es la más importante: la interpretación. En la fase de interpretación, los profesionales identifican cómo las elecciones y suposiciones del modelo pueden afectar los resultados. Identifican puntos determinantes en la cadena de valor y recomendaciones para mejorar. Consideran cómo los cambios en la cadena de valor pueden afectar los resultados en el futuro e igualmente consideran si la calidad de los datos utilizados es lo suficientemente sólida como para tomar decisiones. En muchos casos, la fase de interpretación resulta en el

refinamiento de las otras tres fases. A continuación, se realiza un análisis crítico y descriptivo de cada una de estas fases.

2.1.1 Definición del Objetivo y Alcance del Estudio

En la etapa inicial de definición de objetivo y alcance del ACV, se describe la información general del proyecto. Se definen la problemática, objetivos y alcance del estudio. Es en este paso donde se define la unidad funcional y los flujos de referencia del estudio del ACV. La unidad funcional describe la cantidad del sistema de producción que se está investigando. Esta unidad funcional es la especificación en el ACV que permite comparar y analizar los productos o servicios (Rebitzer *et al.* 2004). En teoría, modelar un estudio de ACV debe abarcar todos los procesos en el ciclo de vida de un servicio o producto. Sin embargo, no es práctico considerar todos los procesos involucrados en un sistema de producción. Por esta razón, los límites del sistema estudiado también tienen que ser definidos.

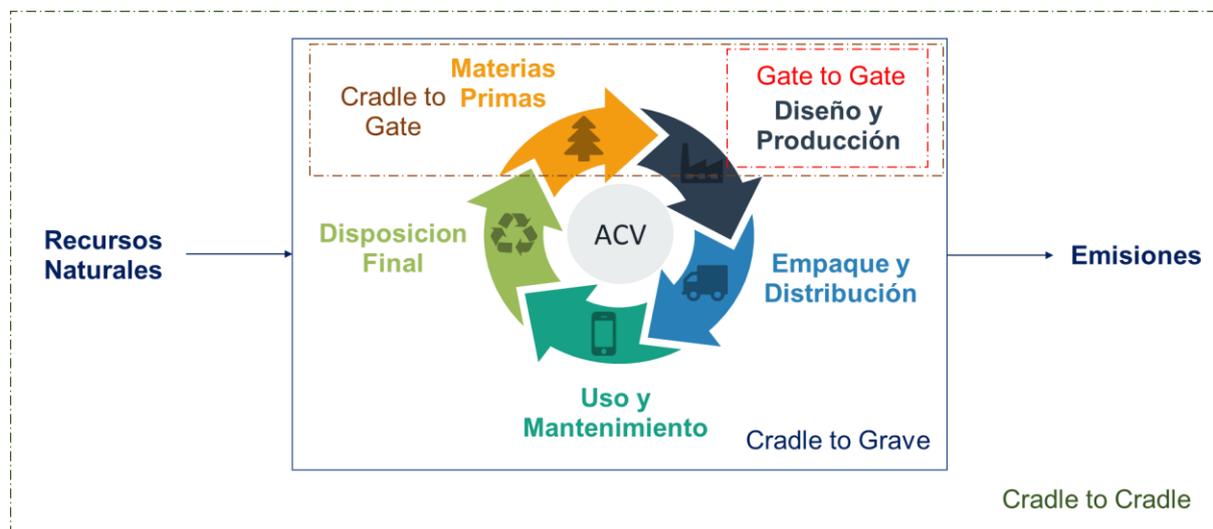


Figura 2.3 Límites del Sistema para un ACV

Cuando el ACV de un producto o proceso incluye todas las entradas/salidas de los procesos que participan a lo largo de su ciclo de vida, tales como la extracción de materias primas y el

procesado de los materiales necesarios para la manufactura de componentes, el uso del producto y finalmente su reciclaje y/o la gestión final, se le denomina comúnmente como de la cuna a la tumba (Cradle to Grave) como se muestra en la Figura 2.3. El transporte, almacenaje, distribución y otras actividades intermedias entre las fases del ciclo de vida también se incluyen cuando tienen la relevancia suficiente. Cuando el alcance del sistema se limita a las entradas/salidas desde que se obtienen las materias primas hasta que el producto se pone en el mercado (a la salida de la planta de fabricación/montaje), se le denomina como de la cuna a la puerta (Cradle to Gate). Y cuando solo se tienen en cuenta las entradas/salidas del sistema productivo (procesos de fabricación), se le llama de la puerta a la puerta (Gate to Gate). Un nuevo enfoque, basado en tener en cuenta que las corrientes de salida del fin de vida del sistema pueden ser valoradas como materias primas y/o entradas al mismo sistema o a otro, está teniendo un importante reconocimiento en los últimos años. A este tipo de enfoque en un ACV se le denomina como de la cuna a la cuna (Cradle to Cradle).

2.1.2 Análisis del Inventario del Ciclo de Vida

El análisis del inventario del ciclo de vida (ICV) implica la recopilación de los datos y procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas pertinentes de un sistema estudiado de producto y procesos como se muestra en la Figura 2.4. (ISO, 2016a).

En este paso, se establecen los diagramas de flujo, la recopilación de datos y la asignación de éstos. Las entradas y salidas del entorno que están correlacionadas con una unidad funcional se contabilizan (Guinée *et al.*, 2002). Este es el paso más laborioso: todos los flujos en el sistema estudiado se contabilizan con la mayor precisión y exactitud posibles, es decir, se contabilizan desde cientos a millones de servicios, productos, materias primas, procesos, etc.

Un claro ejemplo se encuentra en el Capítulo 5, donde se procesaron datos en un orden de magnitud de 10^6 .

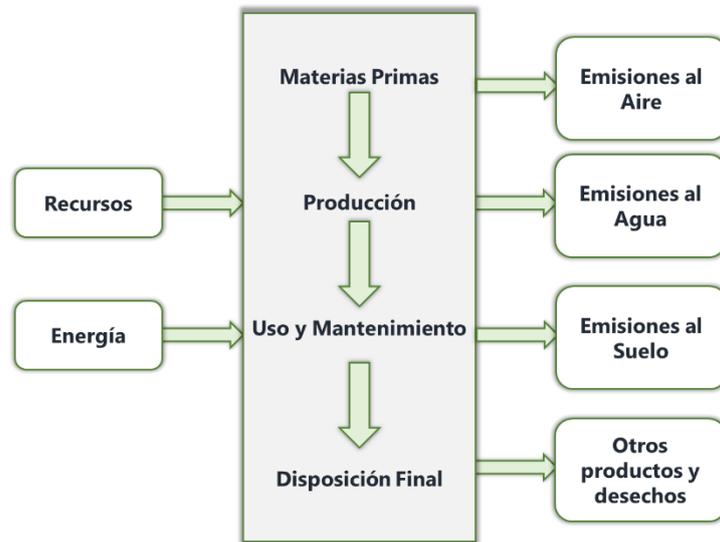


Figura 2.4 Análisis del Inventario del Ciclo de Vida (ISO, 2016b)

Actualmente, el método secuencial y la matriz son las dos técnicas generales para la resolución computacional del inventario de LCA (Heijungs y Suh 2002). El cálculo en el enfoque secuencial comienza con los procesos de la unidad funcional y pasa linealmente a través de la cadena de suministro para los procesos y productos requeridos. El enfoque matricial considera al ACV como un sistema de ecuaciones lineales (Ec. 2.1) que pueden resolverse mediante el álgebra lineal (Heijungs y Suh, 2002).

$$x = Ax + c \quad (2.1)$$

En esta formulación general, x representa la sustancia. La matriz A indica el intercambio entre procesos. Corresponde a una matriz con ceros en su diagonal. Los valores $a_{i,j}$ en la matriz incorporan la cantidad del proceso i (representada en la fila) necesaria para la producción de una unidad de salida del proceso j (representada en la columna) (Suh y Huppess, 2005). Finalmente, el vector x puede ser calculado por:

$$\mathbf{x} = (\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{c} \quad (2.2)$$

donde \mathbf{I} denota la matriz identidad. Los resultados del inventario \mathbf{d} se calculan luego mediante la multiplicación de \mathbf{x} por la matriz de relaciones ambientales \mathbf{B} (Ec. 2.3):

$$\mathbf{d} = \mathbf{B}\mathbf{x} \quad (2.3)$$

La matriz \mathbf{B} contiene los elementos $b_{k,i}$, que son emisiones directas o recursos naturales tomados por el proceso i . El vector resultante \mathbf{d} representa los flujos elementales vinculados al ICV de ciclo de vida estudiado.

2.1.2.1 Bases de Datos para el ACV

Las bases de datos para el ACV se desarrollaron para simplificar la recopilación de datos de forma adecuada y confiable para miles de procesos y productos. Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018), Gabi (Thinkstep, 2019), SimaPro (PRÉ-Consultants, 2018), ESU World food (ESU-Services Ltd, 2019), son ejemplos de bases de datos generales disponibles para su uso en el ACV, con bases de datos nacionales adicionales desarrolladas en varios países (Japón, EE. UU., Canadá, Alemania, Italia, Suiza y Suecia, entre otros. Rebitzer *et al.*, 2004). Ecoinvent v3.5 es la versión actual de Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018). Contiene miles de procesos en diferentes sectores económicos como manufactura, construcción, agricultura, ganadería y pesca, minería, etc. Se pueden dividir en diferentes sectores económicos según la Clasificación Industrial Internacional Uniforme (ISIC. United Nations, 2008) de todas las actividades económicas. Los datos en Ecoinvent están disponibles en dos formas diferentes: sistema (flujo de emisiones y recursos) y unidad (datos detallados por procesos). Además, los procesos múltiples se manejan en tres formas diferentes en Ecoinvent: (i) asignación, corte por clasificación (los subproductos se clasifican como reciclables), (ii) asignación en el punto de sustitución (subproductos que se consideran parte del sistema de producción de residuos) y (iii)

sustitución, consecuente, a largo plazo (subproductos manejados por la expansión del sistema). La calidad de los datos es establecida por el enfoque pedigrí (Pedigree Approach; Weidema y Wesnaes, 1996). Para más información se puede consultar Muller *et al.* (2016), quienes recientemente presentaron un interesante artículo para mostrar cómo se aplica el enfoque de calidad en la base de datos Ecoinvent v3 (Ecoinvent Center, 2018).

2.1.3 Evaluación de Impactos del Ciclo de Vida

La fase de Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICV) tiene como propósito evaluar cuán significativos son los impactos ambientales potenciales utilizando los resultados del ICV (ISO, 2016a). En general, este proceso implica la asociación de los datos de inventario con las categorías de impactos ambientales específicas y con los indicadores de esas categorías (ISO, 2016b). Los elementos de la fase de la EICV se muestran en la Figura 2.5.

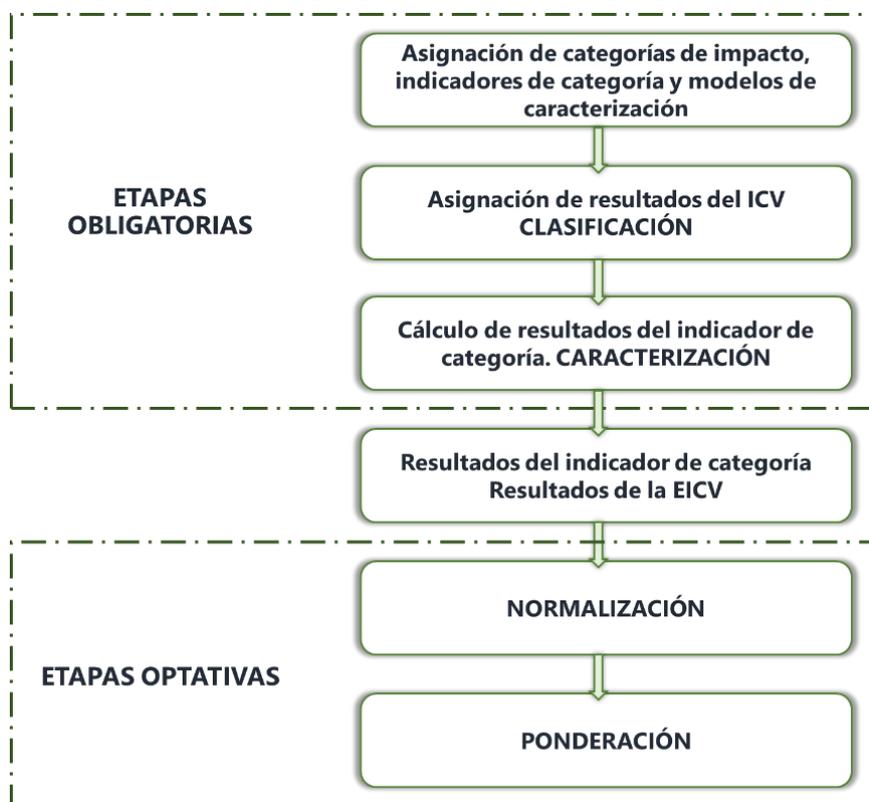


Figura 2.5 Elementos de la fase de la EICV (ISO, 2016b)

La EICV se basa en métodos y modelos para el cálculo de indicadores específicos asociados a las sustancias y categorías de impacto (Pennington *et al.*, 2004). Los indicadores de punto medio (como la acidificación, cambio climático, ecotoxicidad, etc.) representan un enfoque orientado a los problemas, mientras que los indicadores de punto final representan daños en áreas de protección (salud humana, calidad del ecosistema, agotamiento de recursos). Uno de los principios clave de la EICV es el uso de factores de caracterización (*FC*), es decir, constantes específicas para una determinada sustancia / impacto / proceso. Los *FC* se utilizan para el cálculo del impacto por la relación lineal simple entre el inventario de sustancias d_x y su *FC*:

$$\text{Impacto ambiental} = d_x \times FC_x \quad (2.4)$$

Se desarrollaron diferentes métodos para el cálculo de los factores de caracterización para diversas categorías de impacto, para evaluaciones de punto medio y punto final, por ejemplo, CML, Ecoindicator99, Impact2002 +, ReCiPe, etc. Estos métodos están disponibles con bases de datos y software de ACV. El método y el software utilizado en la presente tesis es explicado en la siguiente sección.

Pennington *et al.* (2004) mostraron las variables potenciales relacionadas a los factores de caracterización, en el caso de impactos en la salud humana y el medio ambiente natural, como se muestra en la ecuación 2.5.

$$FC(x, i, t) = \sum_j \left(\frac{\text{Incidencia}(x, i, t)}{\text{Emision}(x, i, t)} \right) \left(\frac{\text{Exposi}(x, i, t)}{\text{Incidencia}(x, i, t)} \right) \left(\frac{\text{Efecto}(x, i, t)}{\text{Exposi}(x, i, t)} \right) \quad (2.5)$$

$$FC(x, i, t) = \sum_j \left(\frac{\text{Efecto}(x, i, t)}{\text{Emision}(x, i, t)} \right)$$

En esta formulación general, x representa la sustancia, i la ubicación de la emisión, j la ubicación de la exposición y t es el período de tiempo durante el cual se tiene en cuenta la

contribución potencial al impacto. Sin embargo, en el ACV estas variables a menudo solo se consideran parcialmente o se ignoran (Pennington *et al.*, 2004). Este modelo, se extendió a los métodos de EICV para los efectos de toxicidad y ecotoxicidad. Los factores de caracterización del punto medio (FC_m) se calculan mediante la multiplicación de los factores de incidencia, exposición y efecto. Cuando el sistema de estudio es muy grande conviene utilizar un enfoque matricial.

$$FC_{m,x} = FI_x \times FX_x \times FE_x \quad (2.6)$$

Donde FI_x es la matriz de factores de incidencia, FX_x es la matriz del factor de exposición y FE_x es la matriz del factor de efectos. $FC_{m,x}$ es un vector en el que cada elemento FC_x representa el factor de caracterización del punto medio para la sustancia x . En todos los métodos de EICV, el tiempo y la ubicación de los diferentes mecanismos ambientales no se consideran, en cambio, estos factores se calculan en condiciones genéricas. Por ejemplo, la emisión continua para el factor de incidencia en el medio ambiente, los hábitos alimenticios promedio de una población para la exposición, las aproximaciones lineales de las curvas de dosis letales para el factor de efecto, etc. Los FC_m de punto medio a menudo se calculan con respecto a una sustancia o proceso de referencia (Ec. 2.7). Por ejemplo, en el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), el 1,4-diclorobenceno se utiliza como sustancia de referencia para las categorías de impacto de toxicidad y ecotoxicidad.

$$FC_{m,x}^{final} = FC_{m,x} / FC_{m,ref} \quad (2.7)$$

Los factores de caracterización de punto final (FC_f) también pueden calcularse incluyendo un factor de daño FD (Ec. 2.8). En el caso de la salud humana, la matriz de FD representa los años de vida que se ven perjudicados.

$$FC_{f,x} = FD_x \times FI_x \times FX_x \times FE_x \quad (2.8)$$

En la presente tesis se utilizará como metodología para la EICV el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017; Goedkoop *et al.*, 2008) que tiene 18 categorías de impacto, dentro de estas categorías el Potencial de Cambio Climático, a partir de ahora GWP (Por sus siglas en inglés) es una de las categorías de impacto más evaluadas e importantes. Por lo tanto, a continuación, se analiza cómo se evalúa el GWP.

La estructura del factor de caracterización considerado para el GWP es diferente del procedimiento de incidencia, emisión y efecto aplicado (Goedkoop *et al.*, 2008). El GWP tiene en cuenta el tiempo de residencia de las sustancias en la atmósfera y su forzamiento radiativo. El cálculo del impacto del cambio climático sigue el método propuesto por el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 2013). El forzamiento radiativo integrado de una sustancia fue elegido como indicador de impacto. Hasta ahora, el cálculo de los factores de caracterización necesitaba un horizonte de tiempo para ser especificado, debido también a la necesidad de definir algunos límites de integración. Los forzamientos radiativos FR_x ($W \cdot m^{-2}$) de una sustancia x se definen por:

$$FR_x = A_x \times c_x(t) \quad (2.9)$$

donde A_x es el forzamiento radiativo específico ($W \cdot m^{-2} \cdot kg^{-1}$), $c_x(t)$ es la concentración dependiente del tiempo de x después de una emisión de 1 kg. El factor de caracterización del punto medio utilizado para el cambio climático es el potencial de calentamiento global (GWP) como se muestra a continuación:

$$FC_{m,x} = GWP_x(HT) = \frac{\int_0^{HT} FR_x(t) dt}{\int_0^{HT} FR_{ref}(t) dt} \quad (2.10)$$

donde HT es el horizonte temporal (año) y ref es la sustancia de referencia, es decir, dióxido de carbono. El GWP se calcula para condiciones particulares, es decir, con una emisión de gases de efecto invernadero específicos para una sustancia determinada, en un momento

determinado, en un proceso determinado y la sustancia de referencia, a un horizonte de tiempo fijo para la integración. Las restantes categorías de impacto del método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017; Goedkoop *et al.*, 2008) se mencionan en la siguiente sección y su desarrollo se puede encontrar en el artículo realizado por Huijbregts *et al.* (2017).

2.1.3.1 Metodologías de Evaluación de Impacto de Ciclo de Vida

Como se mencionó en la sección anterior, mundialmente se han desarrollado diferentes métodos para el cálculo de los factores de caracterización, para diversas categorías de impacto, para evaluaciones de punto medio y punto final, como son, CML, Ecoindicator99, Impact2002, ReCiPe, etc. Estos métodos están disponibles en ciertas bases de datos y software de ACV. Por lo tanto, elegir la metodología adecuada, se convierte en una tarea no trivial. Hauschild *et al.* (2013) revisaron una gran cantidad de métodos de EICV para proporcionar prácticas recomendadas para los factores de caracterización de punto final y punto medio. Este trabajo llamó la atención de diferentes autoridades ambientales, que realizaron simultáneamente revisiones y pruebas en las diferentes metodologías de EICV, una de ellas a través de La Iniciativa de Huella Ambiental de Productos y Organizaciones (Product and Organisational Environmental Footprint Initiative; EC, 2013). Ésta última revisión proporcionó información sobre una serie de deficiencias de los modelos utilizados para derivar los factores de caracterización recomendados por Hauschild *et al.* (2013). La mayoría de los modelos tienen un enfoque continental, especialmente en Europa. Además, para muchas categorías de impacto a nivel de punto final, el mejor de los modelos no se consideraba lo suficientemente maduro como para recomendarlo.

Uno de los modelos mejor calificados por estos estudios y reconocidos por la comunidad científica es el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017; Goedkoop *et al.*, 2008) el cual fue el

elegido como el método de EICV de la presente tesis. De las fortalezas que tiene este modelo es la aplicación de buenos criterios para la selección de los indicadores de impacto. Por ejemplo, éstos deben poderse utilizar a escala global, deben reflejar el estado actual del arte en la ciencia, deben mantener la coherencia entre el modelado de diferentes categorías de impacto, particularmente relevantes para la toxicidad, etc.

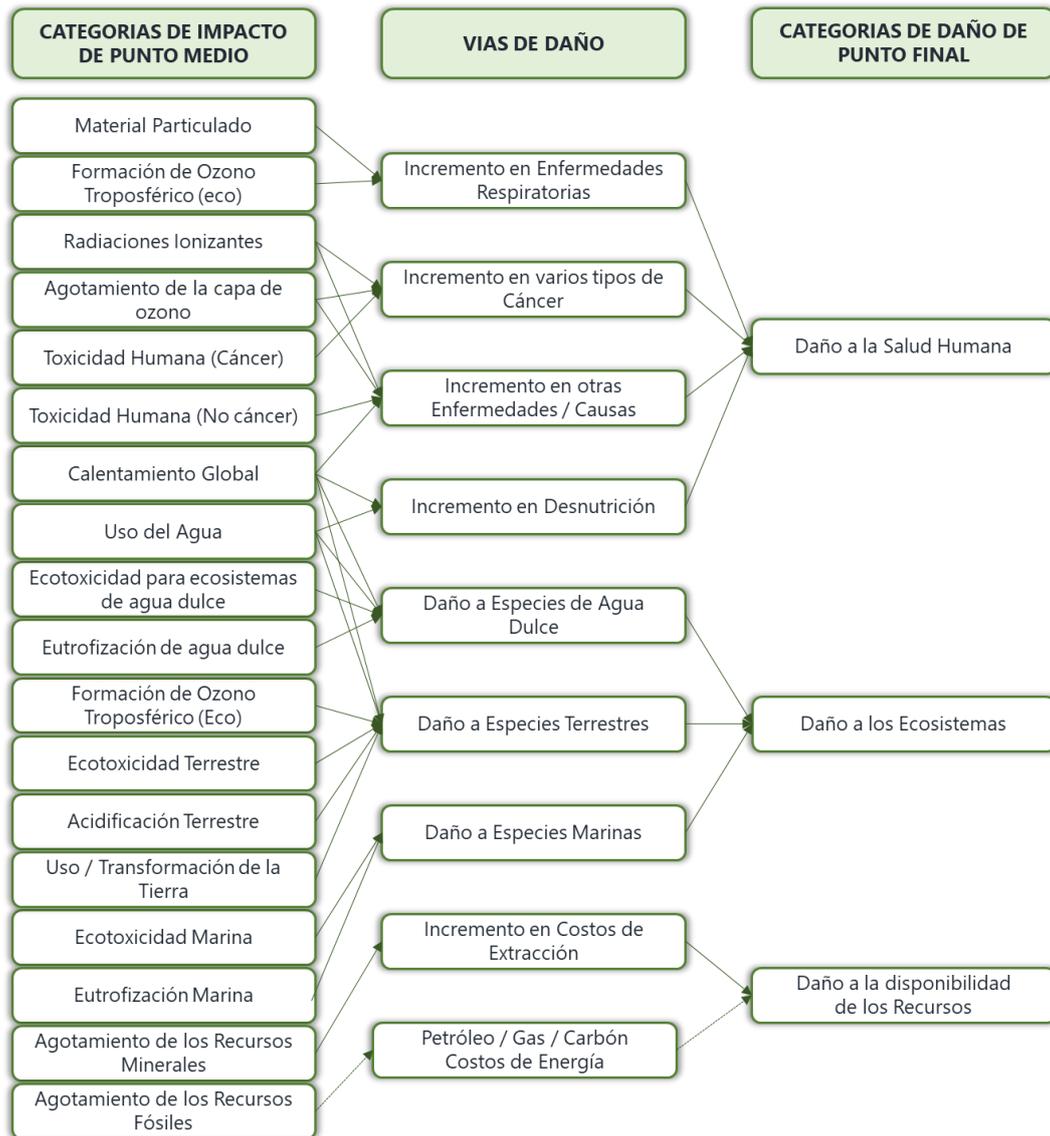


Figura 2.6 Descripción general de las categorías de impacto cubiertas en el método ReCiPe y su relación con las áreas de protección. (Huijbregts *et al.*, 2017)

ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017; Goedkoop *et al.*, 2008) implementa la salud humana, la calidad de los ecosistemas y la escasez de recursos como tres áreas de protección. Los factores

de caracterización de punto final, directamente relacionados con las áreas de protección, se derivaron de factores de caracterización de punto medio, incluyendo 18 categorías de impacto, como se muestra en la Figura 2.6. Las categorías de impacto y sus indicadores a nivel medio son resumidos en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Resumen de las categorías de impacto de punto medio e indicadores relacionados.

Categoría de Punto Medio	Indicador	FC _m	Unidad	Referencias Principales
Cambio Climático	Forzamiento radiativo	Potencial de Calentamiento Global (GWP)	kg CO ₂ -eq	IPCC, 2013; Joos <i>et al.</i> 2013
Agotamiento de la capa de ozono	Agotamiento del ozono estratosférico	Potencial de agotamiento de Ozono (ODP)	kg CFC-11 _{-eq}	WMO, 2011
Radiación ionizante	Incremento de dosis absorbida.	Potencial de Radiación Ionizante (IRP)	kBq Co-60 _{-eq}	Frischknecht <i>et al.</i> , 2000
Material Particulado	Aumento en la ingesta de PM _{2.5} en la población	Potencial de formación de material particulado (PMFP)	kg PM _{2.5} -eq	Van Zelm <i>et al.</i> , 2016
Formación de oxidantes fotoquímicos: ecosistemas terrestres	Aumento del ozono troposférico	Potencial de formación de oxidantes fotoquímicos: ecosistemas (EOFP)	kg NO _x -eq	Van Zelm <i>et al.</i> , 2016
Formación de oxidantes fotoquímicos: salud humana	Aumento en la ingesta de ozono troposférico en la población	Potencial de formación de oxidantes fotoquímicos: humanos (HOFP)	kg NO _x -eq	Van Zelm <i>et al.</i> , 2016
Acidificación terrestre	Aumento de protones en suelos naturales	Potencial de acidificación terrestre (TAP)	kg SO ₂ -eq	Roy <i>et al.</i> , 2014
Eutrofización de agua dulce	Aumento de fósforo en aguas dulces	Potencial de eutrofización de agua dulce (FEP)	kg P _{-eq}	Helmes <i>et al.</i> 2012
Toxicidad humana (Cáncer)	Aumento del riesgo de incidencia de enfermedades oncológicas	Potencial de toxicidad humana (HTPc)	kg 1,4-DCB _{-eq}	Van Zelm <i>et al.</i> , 2009

Categoría de Punto Medio	Indicador	FC _m	Unidad	Referencias Principales
Toxicidad humana (no cáncer)	Aumento del riesgo de incidencia de enfermedades no oncológicas	Potencial de toxicidad humana (HTPnc)	kg 1,4-DCB _{-eq}	Van Zelm <i>et al.</i> , 2009
Ecotoxicidad Terrestre	Incremento de riesgo ponderado en suelos naturales	Potencial de ecotoxicidad terrestre (TETP)	kg 1,4-DCB _{-eq}	Van Zelm <i>et al.</i> , 2009
Ecotoxicidad de sistemas de agua dulce	Incremento del riesgo ponderado en agua dulce	Potencial de ecotoxicidad de agua dulce (FETP)	kg 1,4-DCB _{-eq}	Van Zelm <i>et al.</i> , 2009
Ecotoxicidad Mariana	Incremento de riesgo ponderado en agua marina	Potencial de ecotoxicidad marina (METP)	kg 1,4-DCB _{-eq}	Van Zelm <i>et al.</i> , 2009
Uso de la Tierra	Ocupación y transformación de la tierra.	Potencial de ocupación de la tierra para agricultura (LOP)	m ² × año tierra de cultivo _{anual-eq}	De Baan <i>et al.</i> , 2013; Curran <i>et al.</i> , 2014.
Uso del Agua	Incremento en el consumo de agua	Potencial de consumo de agua (WCP)	m ³ agua _{-eq} consumida	Döll y Siebert, 2002; Hoekstra y Mekonnen, 2012
Agotamiento de los Recursos Minerales	Aumento en la extracción mineral	Excedente o Potencial (SOP)	kg Cu _{-eq}	Vieira <i>et al.</i> 2016a
Agotamiento de los Recursos Fósiles	Aumento en los costos de calefacción	Potencial de combustibles fósiles (FPP)	kg petróleo _{-eq}	Jungbluth y Frischknecht, 2010

2.1.4 Interpretación del Análisis de Ciclo de Vida

Comúnmente, un estudio de ACV se dedica a la comparación de escenarios que cumplen la misma función y/o al análisis comparativo de las partes constituyentes de un sistema de producto o procesos. Algunos aspectos pueden plantearse o realizarse durante la interpretación de un estudio de ACV: verificación de consistencia e integridad; Análisis de contribución y perturbación; Análisis de incertidumbre y sensibilidad; Conclusiones y recomendaciones (Guinée *et al.*, 2002).

2.1.5 Fortalezas del Análisis de Ciclo de Vida

El análisis de ciclo de vida tiene múltiples ventajas y aplicaciones, quizás la principal fortaleza es que tiene una metodología técnica reconocida internacionalmente por la ISO (International Standard Organization) generando así que los estudios realizados mediante esta metodología sean reconocidos a nivel global, respaldando de esta manera la toma de decisiones, destacando las oportunidades de eficiencia a lo largo de una cadena de valor.

Igualmente, el análisis de ciclo de vida proporciona una vista de diagnóstico de todos los procesos y sistemas involucrados en la fabricación de productos y su comercialización, proporcionando un mecanismo de "qué pasaría si" para optimizar el ciclo de vida del producto y minimizar las emisiones ambientales y energéticas a lo largo de la cadena de valor. Por otro lado, ayuda a identificar relaciones de compromisos y asegura que los cambios en una parte del proceso (o formulación de un producto) no den lugar a una huella más alta (o a un mayor uso de energía o más emisiones) en otra parte del proceso.

El análisis de ciclo de vida ayuda a optimizar las inversiones en investigación y desarrollo, así como a examinar una variedad de insumos, diseños o cambios en el proceso en el desarrollo de nuevos productos lo que ahorra tiempo y gastos antes de tomar una decisión final. También la comparación de dos sistemas de productos que realiza el análisis de ciclo de vida es un elemento básico de las evaluaciones comparativas tal como se define en las normas ISO 14040 (ISO, 2016a) y ayuda a realizar una evaluación comparativa de todos los procesos y productos involucrados fortaleciendo el crecimiento tecnológico.

La evaluación comparativa de las emisiones ambientales es un gran resultado de un ACV. Ya sea la cantidad de emisiones al aire que contribuyen al calentamiento global o las emisiones de GEI (Gases de Efecto Invernadero), los efluentes del agua, la cantidad de residuos sólidos generados después del uso del producto o el uso de energía en todo el producto. El concepto

de establecer un punto de referencia desde el cual medir las mejoras es una característica clave de un ACV.

El análisis de ciclo de vida sirve como metodología básica para las declaraciones de productos ambientales (DPA) conocidas en inglés como “Environmental Product Declaration, EPD”. Una DPA es una declaración que revela el desempeño ambiental de los productos y servicios durante el ciclo de vida, y también se conoce como declaración ambiental de Tipo III o etiqueta ecológica de Tipo III (ISO 14025, 2010). Donde las Reglas de Categoría de Producto (RCP) (en inglés, Product Category Rules, PCR) son un requisito previo para realizar una DPA. Una RCP se usa a menudo como una guía de cómo hacer para realizar evaluaciones del ciclo de vida para segmentos específicos del mercado, por lo tanto, el análisis de ciclo de vida es también un componente básico para las RCP. De forma similar, el análisis de ciclo de vida proporciona la base para una nueva generación de iniciativas de huellas ambientales, tales como estudios de huella de carbono, y de huella hídrica, que se centran en una categoría más específica que el alcance completo de un ACV.

En otros países, el análisis de ciclo de vida proporciona soporte y documentación para reclamaciones ambientales. En los EE. UU., por ejemplo, las “Guías verdes” de mercadeo ambiental de la Comisión Federal de Comercio (FTC, por sus siglas en inglés) fueron emitidas para ayudar a los mercadólogos a garantizar que las afirmaciones que hacen son verdaderas y están fundamentadas. El uso del ACV para proporcionar justificación bajo las Guías Verdes es una opción para la documentación (Federal Trade Commission, 2012).

Finalmente, entre las principales fortalezas del ACV, se encuentra que el ACV apoya en la gestión de establecer políticas públicas. Por ejemplo, el área de Gestión de Materiales Sustentables (Sustainable Materials Management, SMM) en los EE.UU., respaldado por agencias nacionales como la US EPA (United States Environmental Protection Agency, US

EPA) y agencias internacionales como la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos) adoptaron estándares para la gestión de materiales sustentables (US EPA, 2009), teniendo de base el ACV del producto para la toma de decisiones y para establecer clasificaciones relativas de materiales, productos y servicios consumidos en los EE.UU.

2.1.6 Limitaciones del Análisis de Ciclo de Vida

El análisis de ciclo de vida tiene múltiples fortalezas, sin embargo, es importante resaltar aquellos aspectos a mejorar o tener en cuenta en el momento de utilizar esta metodología para realizar un estudio o proyecto. Una de las principales limitaciones del ACV es que todavía no se han considerado una serie de impactos ambientalmente relevantes porque sus modelos no se han incorporado a los métodos. Algunos de estos impactos ambientales, aunque no los únicos, son los siguientes:

- Ruido
- Migración de especies
- Erosión
- Especies invasivas
- Agotamiento biótico (por ejemplo, sobrepesca)

Por otra parte, los datos del inventario del ciclo de vida siguen siendo un factor limitante en la realización de un ACV. Mientras que miles de procesos de fabricación han sido modelados, miles más no lo han sido aún. Aquellos que fueron modelados a menudo se lo ha hecho utilizando datos teóricos o bibliográficos. Así, la calidad de los datos limita la aplicabilidad de los resultados. Además, muchos procesos, como los procesos agrícolas, conllevan una incertidumbre inherente que solo comienza a incluirse en las evaluaciones. En el Capítulo 3 de la presente tesis, se estudia un proceso agrícola, que evalúa una materia prima

para la obtención de biocombustible. Como se expondrá más adelante, la búsqueda de datos teóricos o bibliográficos son tareas difíciles de abordar, por lo tanto, para intentar disminuir la incertidumbre en el análisis del inventario es recomendable conseguir la mayor cantidad de información del sistema en estudio, ya sea en bases de datos o en fuentes bibliográficas conocidas como se muestra en los Capítulos posteriores.

Un análisis de ciclo de vida mide las emisiones del inventario desde la cuna hasta un momento dado, e impactos como el calentamiento global y el agotamiento de los recursos, en una perspectiva holística del sistema de productos. No es una evaluación de riesgo químico que mide la exposición de una sustancia específica a los humanos. La evaluación de riesgos para la salud humana es un proceso de cinco pasos: (i) formulación del problema, (ii) identificación del peligro, (iii) evaluación de la exposición, (iv) caracterización del peligro y (v) caracterización o evaluación del riesgo. Los métodos basados en ACV actualmente no vinculan la ubicación y las emisiones con la exposición humana, por ejemplo, se supone que todas las exposiciones a lo largo del ciclo de vida de un producto ocurren en un momento y lugar y, por lo tanto, no predicen con precisión la toxicidad.

Otro de los principales inconvenientes que tiene el ACV está relacionado con el enfoque regional versus el global. En general, la información del análisis de ciclo de vida es específica de la región, principalmente debido a las diferencias en las fuentes de energía en diferentes países (Argentina vs. Francia vs. Japón) y cómo estas diferencias de energía a nivel regional pueden impactar los resultados de un estudio específico. Por ejemplo, los ACV en un sistema de productos en Alemania pueden producir resultados diferentes a los de un sistema similar producido en Colombia. Las fuentes principales para la generación de energía en Alemania son el carbón y las energías renovables, en cambio, la mayor parte de la energía de la red en Colombia es suministrada por energía hidroeléctrica. Esto implica que los impactos ambientales para productos similares fabricados en estos dos países pueden diferir

significativamente. Lo que crea la necesidad de realizar estudios locales, como los desarrollados en la presente tesis.

Finalmente, también es importante recordar el alcance de un ACV, porque se está intentando modelar cadenas de suministro complejas y unir las con cadenas de causa y efecto ambientales complejas. Lo que genera muchas incertidumbres asociadas con estos modelos, que se deben tener en cuenta para que el ACV sea útil para los tomadores de decisiones. Igualmente se debe reconocer que el ACV es una de las herramientas para ayudar a determinar, pero no para reemplazar lo siguiente: (i) datos del costo del ciclo de vida, por ejemplo, primer costo, costo de operación, etc., (ii) aspectos sociales de una decisión de producto, por ejemplo, deforestación, trabajo infantil, etc., (iii) cuestiones relacionadas con la responsabilidad empresarial del producto y (iv) algunas decisiones políticas, por ejemplo, el ACV no es una evaluación de salud o seguridad de un producto que es la base para una prohibición o restricción de éste.

2.2 Optimización Matemática Multiobjetivo

La programación matemática, también conocida como optimización matemática o simplemente optimización, es la selección de la mejor decisión u opción de entre un conjunto de alternativas factibles con respecto a algún criterio de desempeño, respetando las relaciones y límites que puedan condicionar tales decisiones (Dantzig, 1949). Cuando se enfrenta a un problema de optimización inicialmente se debe definir cuáles son los criterios (funciones objetivo) a optimizar. Si se quiere optimizar sólo un criterio, se denomina optimización mono-objetivo. Un ejemplo podría ser el diseño de una planta de tratamiento de aguas residuales, y el único criterio a considerar es su eficiencia en tratar la carga contaminante. En este ejemplo, la solución óptima es el diseño con mayor porcentaje de eficiencia en tratar cierto caudal de

contaminantes. Los problemas mono-objetivo están ampliamente estudiados en la literatura, y la gran mayoría de las investigaciones científicas relacionadas con optimización están dadas sobre problemas con una única función objetivo. Siguiendo con el ejemplo anterior, se podría querer minimizar el consumo energético de la planta así como maximizar la eficiencia en tratar los contaminantes. En este caso, el desafío del problema de optimización pasa por encontrar el conjunto de soluciones que optimizan ambos criterios a la vez, aquellos diseños de la planta que presentan la mayor eficiencia en remoción de los contaminantes, utilizando la menor cantidad de energía posible, o lo que es lo mismo, aquellos diseños más eficientes energéticamente.

Una representación compacta del problema de optimización es la siguiente:

$$\text{Maximizar } \{f(y): y \in Y, g(y) \leq 0, h(y) = 0\} \quad (2.11)$$

donde se busca maximizar la función objetivo $f(y)$ sujeta a las restricciones de desigualdad, $g(y) \leq 0$, y de igualdad, $h(y) = 0$, y las variables representadas por y pertenecen al conjunto Y , que es un subconjunto de \mathbb{R}^n , y define el dominio de las funciones g y h .

La formulación 2.11 se puede extender a problemas específicos, tales como problemas de optimización multiobjetivo, de programación estocástica y multinivel, entre otros. Dicha formulación es suficientemente general como para abarcar un amplio rango de problemas. Específicamente, en el área de ingeniería de procesos, esta formulación se adapta a problemas de diseño, donde la función objetivo generalmente está relacionada con aspectos económicos tales como ganancias, ingresos y costos, o con las características de un producto en términos de cantidad o calidad. Las restricciones del problema de optimización establecen la relación entre las condiciones operativas y otras variables del proceso. Por un lado, las restricciones de igualdad representan los balances de masa, los balances de energía, las relaciones termodinámicas, ecuaciones estequiométricas, dimensionamiento de equipos y ecuaciones de

rendimiento de las unidades de los procesos. Por otro lado, las restricciones de desigualdad son las especificaciones del proceso y generalmente incluyen las cotas en la eficiencia de las unidades o en la selectividad de un producto.

El conjunto de variables y incluye las variables del proceso, por ejemplo, temperatura, presión, caudales, composiciones o concentraciones de los distintos componentes, dimensión de los equipos, conversión, etc. El alcance de la formulación se puede extender si se considera que el conjunto de variables y puede dividirse en dos subconjuntos: uno con variables $y \in \mathbb{R}^n$ y el otro subconjunto con variables $w \in \mathbb{Z}$. Dando como resultado la siguiente formulación (Lima y Grossmann, 2015):

$$\max\{f(y, w): y \in \mathbb{R}^n, w \in \mathbb{Z}, g(y, w) \leq 0, h(y, w) = 0\} \quad (2.12)$$

El uso de variables enteras o binarias posibilita el modelado de una amplia gama de problemas que incluyen, por ejemplo, la selección de las unidades de procesos en un diagrama de flujo, la determinación de número de etapas en una columna de destilación, la asignación de tareas o recursos a las distintas unidades, las relaciones lógicas entre la existencia de unidades en un diagrama de flujo. Más detalles en aspectos del modelado con variables binarias y métodos de solución se pueden encontrar en Biegler *et al.* (1999).

Las formulaciones 2.11 y 2.12 son bastante generales y no proveen mucha información sobre la estructura del problema, lo que resulta muy importante para clasificarlos y así poder abordarlos. Por lo que, estas formulaciones se pueden clasificar en función del dominio de las variables y la relación entre las variables en las restricciones y la función objetivo con base en un análisis de la estructura matemática del problema. Los problemas de optimización se pueden clasificar como problemas de programación lineal (LP) si todas las variables pertenecen a \mathbb{R}^n y tanto la función objetivo como las restricciones son lineales. Se clasifican como problemas de programación no lineal (NLP), si todas las variables pertenecen a \mathbb{R}^n y hay por lo menos

una ecuación no lineal. Si además de variables continuas, el problema contiene variables enteras, entonces se trata de un problema de programación mixta entera lineal (MILP) o de programación mixta entera no lineal (MINLP), respectivamente.

Los problemas LP son los más fáciles de resolver. Actualmente, la gran eficiencia de los solvers LP y la capacidad computacional elevada, permite resolver rápidamente problemas LP de miles de ecuaciones y variables, haciéndolos muy confiables desde el punto de vista de la convergencia y el tiempo computacional. Los problemas no lineales (NLP y MINLP), se pueden subclasificar en convexos y no convexos, dependiendo de la convexidad de la función objetivo y la región factible. Esta clasificación es muy importante, ya que existen solvers específicos y técnicas de solución para cada tipo de problema, que resultará en soluciones locales o globales. Un estudio más completo sobre optimización no lineal puede encontrarse en Biegler *et al.* (1999), Bazaraa *et al.* (2006) y Edgar *et al.* (2001).

Los problemas MILP se han utilizado ampliamente en el área de ingeniería de procesos para abordar la optimización de cadenas de suministro y planeamiento de operaciones de procesos continuos y discontinuos, y en la optimización de modelos simplificados para diseño de procesos preliminares. Los modelos MILP proporcionan la flexibilidad del uso de variables binarias o enteras que son especialmente útiles en las siguientes situaciones. Primero, en modelos de planeamiento que posibilitan la asociación de tareas con los respectivos equipos y la asignación de tareas o productos a distintos intervalos de tiempo. Luego, en la síntesis de procesos descritos por modelos lineales posibilita, por ejemplo, definir la síntesis de secuencias de destilación, donde una variable binaria está asociada con una columna de destilación y el valor de esta variable binaria define la existencia de la columna en el diagrama de flujo (Biegler *et al.*, 1999). Los modelos MILP no son tan sencillos de formular y resolver como los modelos LP, ya que su complejidad y tiempo computacional de resolución puede incrementar exponencialmente con el número de variables binarias. El desarrollo de modelos

MILP eficientes es un área de investigación activa debido a las capacidades de los modelos MILP de representar la realidad y también debido a los desafíos para construir modelos MILP equivalentes en términos de solución pero más eficientes desde el punto de vista computacional (Lima y Grossmann, 2015). Los sistemas de modelado algebraico, avances en los solvers MILP basados en conceptos de la teoría de programación entera (Wolsey, 1998) y computadoras más eficientes han contribuido a una aplicación más amplia de modelos MILP (Lima y Grossmann, 2011).

Finalmente, la optimización de síntesis de procesos que involucran unidades con relaciones no lineales y requiere la selección de distintas unidades definen problemas del tipo MINLP. Este enfoque tiene en cuenta el tipo de decisiones del problema. Sin embargo, los problemas MINLP son muy difíciles de resolver, y, por lo tanto, el modelador puede recurrir a aproximaciones lineales a fin de definir un problema MILP sacrificando cierta exactitud del sistema real. En conclusión, hay una relación de compromiso entre el nivel de detalle deseado o requerido y la capacidad de resolver el problema a la hora de decidir el tipo de modelo a utilizar. Desde un punto de vista práctico, esta relación de compromiso está influenciada por el tamaño del modelo, la existencia de no linealidades y el número de variables enteras.

Cuando se optimiza más de un objetivo a la vez se denomina optimización multi-objetivo (OM). En este tipo de problemas, a diferencia de la optimización mono-objetivo donde la solución es generalmente única, la solución está compuesta por un conjunto de elementos óptimos, y normalmente se requiere la intervención de un tomador de decisiones (Decision Maker) para que seleccione una de ellas de acuerdo con diversos criterios. En estos casos no hay una solución general única, sino que es necesario determinar un conjunto de puntos que correspondan a las mejores soluciones, conocido como conjunto de Pareto

Los métodos disponibles para OM se pueden clasificar de diferentes maneras. Uno de ellos se basa en si se generan o no muchas soluciones óptimas de Pareto, y el papel del tomador de decisiones (TD) en la solución del problema de OM. Esta clasificación particular es adoptada por Miettinen (1998) y Diwekar (2003), y se muestra en la Figura 2.7. El TD puede ser uno o más individuos encargados de la tarea de seleccionar una de las soluciones Pareto-óptimas, en función de su experiencia y otras consideraciones no incluidas en el problema de OM. Como se muestra en la Figura 2.7, los métodos de OM se dividen primero en dos grupos principales: métodos generadores y métodos basados en preferencias. Como lo indican los nombres, los métodos generadores crean una o más soluciones óptimas de Pareto sin ninguna intervención del TD. Las soluciones obtenidas se entregan luego al TD para su selección. Por otro lado, los métodos basados en las preferencias utilizan las preferencias especificadas por el TD en alguna etapa para resolver el problema de OM.

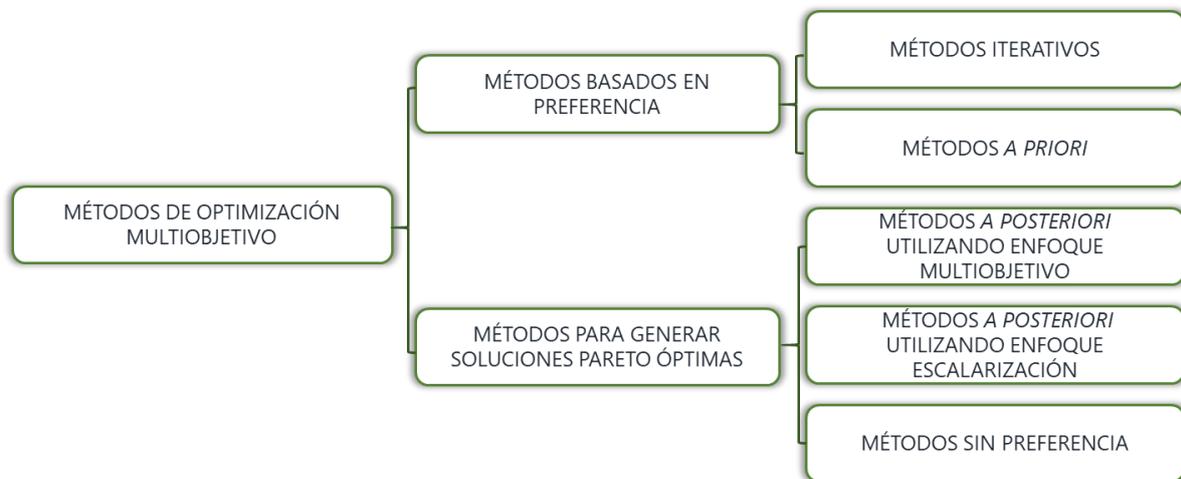


Figura 2.7 Clasificación de Métodos Multiobjetivos.

Los métodos de generación se dividen en tres subgrupos: métodos sin preferencia, métodos *a posteriori* que utilizan el enfoque de escalarización y métodos *a posteriori* que utilizan el enfoque multiobjetivo. Los métodos de no preferencia, como su nombre lo indica, no requieren la prioridad relativa de los objetivos de ningún tipo. Si bien un método en particular proporciona solo una solución Pareto-óptima, se pueden obtener algunas soluciones Pareto

óptimas utilizando diferentes métodos de no preferencia y, por lo tanto, diferentes métricas. Los métodos a posteriori que utilizan el enfoque de objetivos múltiples clasifican las soluciones de prueba basadas en valores objetivos y finalmente encuentran muchas soluciones Pareto-óptimas. En efecto, todos los métodos a posteriori proporcionan muchas soluciones óptimas de Pareto al TD, quienes posteriormente revisarán y seleccionarán una de ellas para su implementación. Por lo tanto, el papel del TD en estos métodos es después de encontrar las soluciones Pareto Óptimas, que justifican su nombre - métodos a posteriori. Las clasificaciones descritas en Miettinen (1998) y Diwekar (2003) tenían solo un subgrupo para los métodos a posteriori. Aquí, como se muestra en la Figura 2.7, se dividen en dos subgrupos: métodos a posteriori que utilizan el enfoque de escalarización y métodos a posteriori que utilizan el enfoque de objetivos múltiples, por dos razones. En primer lugar, los métodos de los dos subgrupos emplean diferentes enfoques para resolver los problemas de OM y, en segundo lugar, se han desarrollado y aplicado varios métodos de este tipo a muchas aplicaciones en los últimos años.

Los métodos basados en preferencias se han dividido en dos subgrupos: métodos a priori y métodos interactivos. En los métodos anteriores, las preferencias del TD se buscan e incluyen en la formulación inicial de un problema de optimización simple adecuado. Ejemplos de métodos a priori son los métodos de función de valor, ordenamiento lexicográfico y programación de objetivos. Los métodos interactivos, como su nombre lo indica, requieren interacción con el TD durante la solución del problema de OM. Después de una iteración de estos métodos, el TD revisa la(s) solución(es) óptima(s) de Pareto obtenida y articula, por ejemplo, el cambio adicional (mejoría, compromiso o ninguno) deseado en cada uno de los objetivos. Estas preferencias del TD se incorporan luego en la formulación y solución del problema de optimización en la siguiente iteración. Al final de las iteraciones, los métodos interactivos proporcionan una o varias soluciones óptimas de Pareto.

2.2.1 Optimalidad en Problemas de OM

Formalmente, un Problema de Optimización Multiobjetivo (POM) se define como:

$$\begin{array}{ll} \text{Minimizar} & \mathbf{f}(\mathbf{y}) = [f_1(\mathbf{y}), f_2(\mathbf{y}), \dots, f_k(\mathbf{y})]^T \\ \text{sujeto a} & \mathbf{y} \in Y \end{array} \quad (2.13)$$

El vector $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$ está formado por n variables de decisión que representan las cantidades a ser elegidas en el problema de optimización. El conjunto factible $Y \in \mathbb{R}^n$ está determinado por el conjunto de restricciones de igualdad y desigualdad. La función vectorial $\mathbf{f}: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^k$ está compuesta por k funciones objetivos escalares $f_i: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ ($i = 1, \dots, k; k \geq 2$). En la optimización multiobjetivo, los conjuntos \mathbb{R}^n y \mathbb{R}^k son los espacios de las variables de decisión y de la función objetivo, respectivamente. La imagen de Y bajo la función f es un subconjunto del espacio de la función objetivo, que se denomina el conjunto factible en el espacio de la función objetivo y se denota como $Z = \mathbf{f}(Y)$.

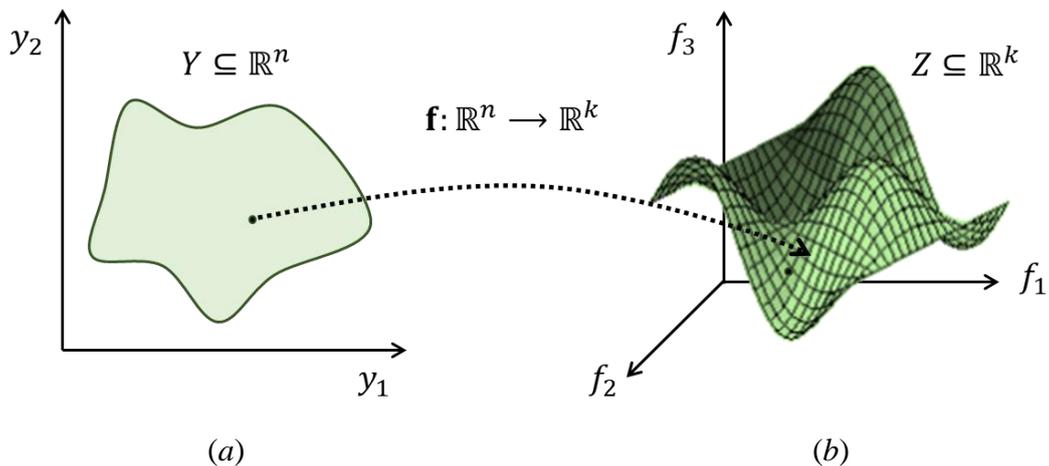


Figura 2.8. Espacios de búsqueda en Problemas de Optimización Multiobjetivo: (a) espacio de las variables de decisión; (b) espacio de la función objetivo.

A fin de definir precisamente la optimización multiobjetivo en la Ecuación 2.13, es necesario establecer el significado de la minimización en \mathbb{R}^k . Es decir, se debe definir cómo los vectores $\mathbf{f}(\mathbf{y}) \in \mathbb{R}^k$ se tienen que comparar para las distintas soluciones $\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$. En el

problema de optimización con un solo objetivo, se utiliza directamente la relación menor o igual (\leq) para comparar los valores de la función objetivo escalar. Utilizando esta relación, puede haber diferentes soluciones óptimas $\mathbf{y} \in Y$, pero únicamente un solo valor óptimo de $f_{min} = \min\{f_i(\mathbf{y})|\mathbf{y} \in Y\}$, para cada función f_i , ya que la relación \leq introduce un orden total en \mathbb{R} (por ejemplo, cada par de soluciones es comparable, por lo tanto se pueden ordenar desde la mejor hasta la peor). En cambio, en los problemas de optimización multiobjetivo, no hay un orden canónico en \mathbb{R}^k , por lo que se requieren definiciones más débiles de orden para comparar los vectores en \mathbb{R}^k .

En OM, se adopta generalmente la relación de Pareto dominancia, originalmente propuesta por Francis Ysidro Edgeworthen en 1881, luego generalizada por Vilfredo Pareto en 1896. La relación Pareto Dominancia establece que un vector \mathbf{z}^1 Pareto domina al vector \mathbf{z}^2 , denotado $\mathbf{z}^1 \prec_{pareto} \mathbf{z}^2$, si y solo si se cumplen las siguientes dos condiciones:

$$\forall i \in \{1, \dots, k\}: z_i^1 \leq z_i^2 \tag{2.14}$$

$$\exists i \in \{1, \dots, k\}: z_i^1 < z_i^2 \tag{2.15}$$

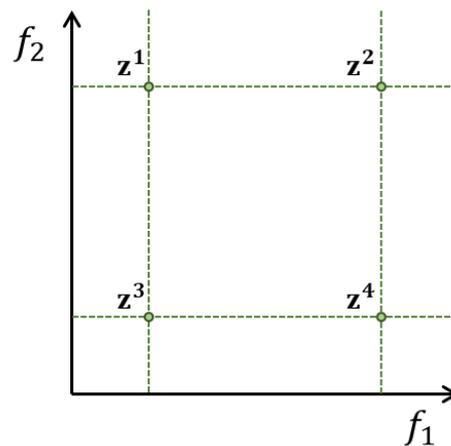


Figura 2.9. Ilustración del concepto relación de Pareto dominancia.

La Figura 2.9 ilustra la relación Pareto dominancia con un ejemplo de cuatro vectores 2-dimensionales. El vector \mathbf{z}^3 es estrictamente menor que \mathbf{z}^2 en ambos objetivos, por lo tanto

$\mathbf{z}^3 \prec_{pareto} \mathbf{z}^2$. El vector \mathbf{z}^3 también Pareto domina a \mathbf{z}^1 ya que con respecto a f_1 ambos vectores son iguales, pero en f_2 , \mathbf{z}^3 es estrictamente menor que \mathbf{z}^1 . El operador \prec_{pareto} no es de orden total, por lo que algunos elementos son incomparables como en el caso de \mathbf{z}^1 y \mathbf{z}^4 . Por ejemplo, $\mathbf{z}^1 \prec_{pareto} \mathbf{z}^4$ y $\mathbf{z}^4 \prec_{pareto} \mathbf{z}^1$. Similarmente, $\mathbf{z}^3 \prec_{pareto} \mathbf{z}^4$, $\mathbf{z}^1 \prec_{pareto} \mathbf{z}^2$, y $\mathbf{z}^4 \prec_{pareto} \mathbf{z}^2$.

Por lo tanto, para resolver un problema OM tenemos que encontrar las soluciones $\mathbf{y} \in Y$ cuya imagen $\mathbf{z} = \mathbf{f}(\mathbf{y})$ no son Pareto dominadas por ningún otro vector en la región factible. En el ejemplo mostrado en la Figura 2.9, ningún vector domina \mathbf{z}^3 , por lo tanto, se dice que \mathbf{z}^3 es no dominado.

Dos definiciones importantes en el estudio de OM son las de Optimalidad de Pareto y la Optimalidad de Pareto Débil. La primera establece que una solución $\mathbf{y}^* \in Y$ es Pareto óptima si no existe otra solución $\mathbf{y} \in Y$ tal que $\mathbf{f}(\mathbf{y}) \prec_{pareto} \mathbf{f}(\mathbf{y}^*)$. La segunda (Pareto Optimalidad Débil) establece que una solución $\mathbf{y}^* \in Y$ es Pareto óptima débil si no existe otra solución $\mathbf{y} \in Y$ tal que $\mathbf{f}(\mathbf{y}) < \mathbf{f}(\mathbf{y}^*)$ para todo $i = 1, \dots, k$. El conjunto de soluciones Pareto óptima y su imagen en el espacio de las funciones objetivos se define a continuación.

$$\mathcal{P}^* = \{\mathbf{y} \in Y \mid \nexists \mathbf{x} \in Y: \mathbf{f}(\mathbf{x}) \prec \mathbf{f}(\mathbf{y})\} \quad (2.16)$$

Y para un conjunto Pareto óptimo \mathcal{P}^* , la curva Pareto, $C\mathcal{P}^*$, se define como:

$$C\mathcal{P}^* = \{\mathbf{f}(\mathbf{y}) = (f_1(\mathbf{y}), \dots, f_k(\mathbf{y})) \mid \mathbf{y} \in \mathcal{P}^*\} \quad (2.17)$$

La Figura 2.10 ilustra el concepto del conjunto Pareto óptimo y su imagen en el espacio de las funciones objetivos, es decir, la curva Pareto. Los puntos más claros denotan los vectores Pareto óptimo. En el espacio de las variables, estos vectores son los vectores de decisión Pareto óptimos, mientras que, en el espacio de las funciones objetivo, se denominan vectores objetivo

Pareto óptimos. Como se muestra en la Figura 2.10, la curva Pareto solo se compone de los vectores no dominados.

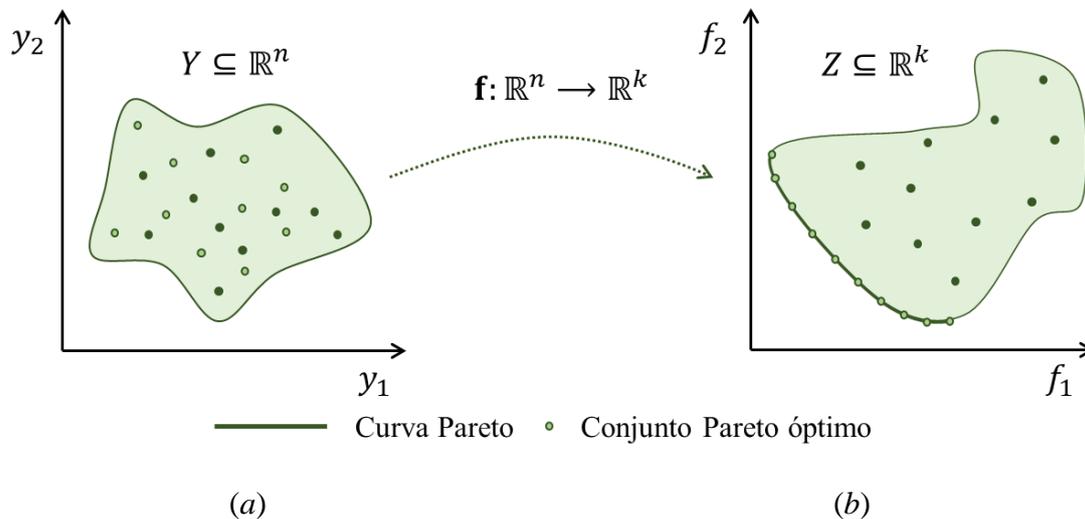


Figura 2.10. Interpretación gráfica del conjunto Pareto óptimo y la curva Pareto (su imagen). (a) Espacio de las variables de decisión. (b) Espacio de las funciones objetivo.

En algunas técnicas de optimización es útil conocer las cotas inferior y superior de la curva Pareto. El punto ideal que representa la cota inferior se define como $z_i^* = \min_{z \in Z} z_i$ para todo $i = 1, \dots, k$. A su vez, los límites superiores están definidos por el punto opuesto, dado por $z_i^{opuesto} = \max_{z \in Z} z_i$ para todo $i = 1, \dots, k$. Como se mencionó anteriormente, Pareto dominancia es la relación de preferencia más común utilizada en la optimización multiobjetivo. Sin embargo, es solo una de las posibles relaciones de preferencia disponibles. Otras relaciones de preferencia se pueden encontrar en Coello *et al.* (2007) y Figueira *et al.* (2005).

Algunos autores (Figueira *et al.*, 2005; Zitzler *et al.*, 2008) indicaron que, en general, un problema OM se puede definir completamente por $(Y, \mathbb{R}^k, \mathbf{f}, \mathcal{R})$, donde Y es el conjunto factible, \mathbb{R}^k es el espacio de las funciones objetivo, \mathbf{f} es el vector de la función objetivo, y \mathcal{R} es la relación de preferencia, que introduce un conjunto ordenado en \mathbb{R}^k .

2.2.2 Método ε -constraint o Método de las Restricciones

Existen múltiples métodos para realizar una OM, como se muestra en la Figura 2.7. Entre ellos el método ε -constraint es una de las técnicas de escalarización más conocidas para resolver problemas de optimización multiobjetivo y será la utilizada en el desarrollo de esta tesis. Otras técnicas se pueden encontrar en Miettinen (1998), Figueira et al. (2005), Ehrgott (2005) y Coello et al. (2007).

En el método ε -constraint uno de los objetivos es minimizado mientras que los otros se utilizan como restricciones del modelo acotadas por ciertos niveles aceptables ε_i . El problema multiobjetivo se transforma en el siguiente problema ε -constraint (restringido):

$$\begin{aligned} \text{Minimizar} \quad & f_l(\mathbf{y}) & (2.18) \\ \text{sujeto a} \quad & f_i(\mathbf{y}) \leq \varepsilon_i \quad \forall i = 1, \dots, k \quad i \neq l \\ & \mathbf{y} \in Y \end{aligned}$$

En la Figura 2.11 se ilustra la aplicación del método ε -constraint en un problema bi-objetivo. Se muestran los valores de f_1 para tres valores diferentes de ε_i y su respectivo valor óptimo de f_2 . Cabe destacar que para algunos valores de ε_i , la restricción impuesta puede o no estar activa. Por ejemplo, la restricción está activa para los valores ε_1 y ε_3 , mientras que para ε_2 permanece inactiva.

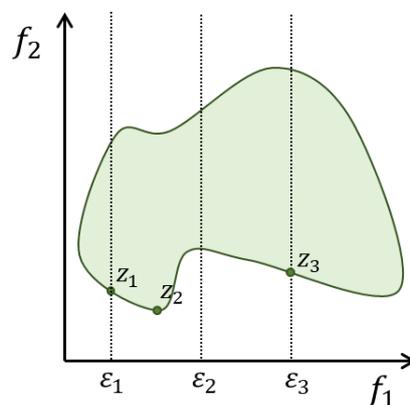


Figura 2.11. Ejemplo ilustrativo del método ε -constraint.

A fin de obtener la frontera o curva Pareto, es necesario resolver el problema de la Ecuación 2.18 utilizando diferentes valores de ε_i . En este proceso de optimización iterativo, el usuario debe proveer el rango de referencia de la función objetivo f_l . Además, se debe proveer el incremento para las restricciones impuesto por ε . Este incremento determina el número de soluciones Pareto óptimas a generar. En la Tabla 2.2, se muestra el pseudo código del proceso de optimización iterativo del método ε -constraint para el caso de dos funciones objetivos.

Tabla 2.2. Pseudo código del proceso de optimización iterativo utilizando el método ε -constraint.

Paso	Pseudo Código
Entrada	$f_1^{min}, f_1^{max} \in \mathbb{R}$: Cota inferior y superior para el objetivo f_1 . $\delta \in \mathbb{R}$: Incremento para la restricción ε .
1	$CP_{aprox} \leftarrow \emptyset$
2	$\varepsilon \leftarrow f_1^{max}$
3	lazo mientras $\varepsilon \geq f_1^{min}$ hacer
4	$\mathbf{y} \leftarrow \varepsilon - \text{minimizar}(\mathbf{f}, \varepsilon)$: Minimizar usando el problema (2.11)
5	$CP_{aprox} \leftarrow CP_{aprox} \cup \{\mathbf{y}\}$
7	$\varepsilon \leftarrow \varepsilon - \delta$
	fin lazo mientras
Salida	Devolver la aproximación de la curva Pareto CP_{aprox}

La optimalidad se garantiza por tres teoremas que fueron demostrados por Ehrgott (2005) y Miettinen (1998). El primer teorema indica que la solución óptima del problema ε -constraint/ ε -restringido (Ec. 2.18) es Pareto óptima débil, es decir, que no existe otra solución $\mathbf{y} \in Y$ tal que $\mathbf{f}(\mathbf{y}) < \mathbf{f}(\mathbf{y}^*)$ para todo $i = 1, \dots, k$. El segundo teorema indica que la solución $\mathbf{y}^* \in Y$ es Pareto óptima si y solo si $\varepsilon_i = f_i(\mathbf{y}^*)$ para todo $i = 1, \dots, k, i \neq l$, y \mathbf{y}^* es una solución óptima para el problema (Ec. 2.18) para todo $l = 1, \dots, k$. Y finalmente el tercer teorema indica que si \mathbf{y}^* es la única solución del problema (Ec. 2.18) para alguna $l = 1, \dots, k$, entonces \mathbf{y}^* es Pareto óptima.

Eh Gott (2005), remarcó que el segundo teorema solo proporciona un método para chequear la optimalidad Pareto en lugar de un método para encontrar soluciones Pareto óptimas ya que los valores de ε deben ser igual al vector no dominante $f(\mathbf{y}^*)$. Por lo tanto, solo para generar las soluciones Pareto óptimas, necesitamos resolver k problemas de optimización de un solo objetivo, o menos de k si obtenemos una solución óptima única en uno de los problemas. Una opción para evitar soluciones Pareto óptimas débiles es aplicar optimización lexicográfica al problema (Ec. 2.18). En otras palabras, si f_1 tiene soluciones óptimas múltiples, entonces se selecciona la mejor solución con respecto al objetivo f_2 , y así sucesivamente.

2.3 Análisis de Ciclo de Vida y Optimización Matemática Multiobjetivo

Como se mencionó en la sección 2.1 del presente documento el ACV es una metodología robusta que evalúa los impactos ambientales de productos y procesos. Sin embargo, evaluar sus resultados no siempre es sencillo. Cuando la toma de decisiones se debe llevar a cabo en situaciones complejas, se puede realizar un análisis de decisiones con la ayuda de la optimización matemática multiobjetivo, estudiada en la sección 2.2 del presente documento.

En el año 2012, Pieragostini *et al.*, realizaron una investigación exhaustiva acerca de las técnicas y herramientas de optimización de procesos basadas en ACV, enfocadas en el campo de la ingeniería de procesos. Este trabajo se vuelve interesante en la actualidad ya que se pueden comparar la rápida evolución del ACV y la optimización de procesos, 6 años después en 5 puntos esenciales del análisis realizado por ellos.

En el primer punto indicaron que el concepto de "la cuna a la puerta" para definir los límites del sistema es el enfoque más utilizado en la práctica, en lugar del enfoque de "de la cuna a la tumba". En la actualidad se sigue manteniendo esta tendencia (Bjørn y Hauschild, 2018) pero también ha nacido la tendencia Cradle to Cradle (C2C) o de la cuna a la cuna, la que ofrece

una visión positiva de un futuro, donde los productos se rediseñan radicalmente para ser beneficiosos para los seres humanos y el medio ambiente. La idea no es reducir los impactos negativos (como en el ACV), sino aumentar los impactos positivos, relacionando la economía circular y certificaciones C2C. Bjørn y Hauschild (2018) llegan a la conclusión de que se debe tener cuidado al combinar C2C y ACV, por ejemplo, utilizando ACV para evaluar productos inspirados en C2C.

En el segundo punto destacan que normalmente, la relación entre los datos de inventario y los indicadores de categoría de impacto se expresa de forma lineal por los factores de caracterización; entonces, los efectos sinérgicos de los contaminantes son desatendidos. Un año después Hauschild *et al.* (2013) llegaron a la misma conclusión y a través de La Iniciativa de Huella Ambiental de Productos y Organizaciones (Product and Organisational Environmental Footprint Initiative; EC, 2013) establecieron nuevas directivas para las categorías de impacto. En el tercero destacan que entre los métodos de EICV, el eco-indicador 99, que se basa en las categorías de punto final, es el más utilizado en la práctica. Una función de impacto ambiental única, resultante de la agregación de impactos ambientales, se formula como el objetivo ambiental en la mayoría de los casos analizados. En la actualidad esta tendencia ha cambiado, y como se mencionó anteriormente con La Iniciativa de Huella Ambiental de Productos y Organizaciones (Product and Organisational Environmental Footprint Initiative; EC, 2013) se replantearon los métodos de EICV, siendo el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017; Goedkoop *et al.*, 2008) el mejor calificado por estos estudios y reconocidos por la comunidad científica.

En el cuarto punto destacan al software SimaPro (PRé-Consultants., 2018), que se utiliza en esta tesis, como el software más utilizado para aplicaciones de ACV en la literatura analizada. Seto *et al.* (2016) y Heijungs (2017) reafirman esto, pero al mismo tiempo, indican la creciente tendencia a tener software especializados en procesos específicos, por ejemplo el

KCL-ECO 3.01, que es una herramienta desarrollada por Kesuslaboratorio - Centrallaboratorium Ab (KLC) en Finlandia, que solo se especializa en el ACV de la industria papelera.

Finalmente, en el quinto punto concluyen que la optimización multiobjetivo es el enfoque más utilizado para relacionar la ingeniería de procesos y el ACV, donde el método ε -constraint para generar el conjunto de Pareto es la técnica más aplicada, lo que se conserva en la actualidad. Sin embargo, hacen la observación que existe un interés renovado en formular una función de objetivo económico único en los marcos de optimización, favorecido por el desarrollo del software del análisis de costos del ciclo de vida (LCC, por sus siglas en inglés) y el progreso realizado en la evaluación de los costos de las externalidades ambientales.

Más recientemente Zanguelini *et al.* (2017) evaluaron la forma en que las técnicas de decisiones multicriterio (DMC) se aplican en el contexto del ACV para ayudar en la interpretación de los resultados. El objetivo fue investigar el marco de DMC y los cuatro pasos para realizar un ACV realizando una investigación en las bases de datos SCOPUS y Web of Science a través de un conjunto específico de palabras clave. Como resultado identificaron 109 artículos, los que mostraron que las DMC se usan en tres momentos diferentes en los pasos de ACV: (i) en la evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV) para analizar las compensaciones entre las categorías de impacto, las categorías de daño o la puntuación de ACV con otras dimensiones; (ii) en el paso del inventario del ciclo de vida (ICV), para interpretar aspectos del inventario (como la generación de desechos); (iii) y en el paso de definición del objetivo y alcance, para identificar categorías de impacto y aspectos del ICV. DMC también se utiliza para el desarrollo de AICV, para atribuir importancia a las categorías de impacto. En general, la triple dimensión de sustentabilidad (Ambiente, Sociedad, Economía) fue el uso más recurrente, seguida de las dimensiones Ambiental y Ecoeficiencia. Los criterios más comunes fueron el calentamiento global, la acidificación y la eutrofización en los temas ambientales, los

costos y las ganancias en los aspectos económicos y la creación de empleos y la seguridad laboral en los aspectos sociales. Los resultados han demostrado beneficios mutuos y un interés claro y creciente por parte de la comunidad científica en relación con DMC y ACV.

Zanguelini *et al.* (2017) sugiere que los temas específicos que se seguirán estudiando a futuro serán las DMC apoyando otras opciones metodológicas, como el enfoque de asignación de impactos específicos, es decir, obligar a las partes interesadas que verifiquen las condiciones geográficas para obtener significados más precisos para las categorías de impacto de manera que favorezcan la toma de decisiones. Y cuando los criterios económicos y sociales utilizados pueden contribuir, ejemplos son el Análisis de Costos del Ciclo de Vida (LCC) y al desarrollo de ACV social (LCSA).

2.4 Conclusiones

El ACV es una herramienta eficaz y potente. Es una métrica de sustentabilidad reconocida y armonizada internacionalmente que está bajo los auspicios de la ISO (International Standard Organization). Al igual que cualquier instrumento de análisis, las fortalezas y limitaciones de un ACV se debe entender en el contexto de maximizar su uso como una herramienta, para ayudar a lograr el objetivo de desarrollar tecnologías con menor impacto ambiental. Igualmente es importante el reconocimiento de otras herramientas como la optimización multiobjetivo para complementar los hallazgos de un ACV.

El análisis del ciclo de vida no es una herramienta estática, y habrá cambios en la metodología dados por los estándares de gestión ambiental ISO TC 207 (International Standard Organization, Environmental Management Division) que examinará los estándares actuales de la ISO 14040 (ISO, 2016a) y 14044 (ISO, 2016b). A medida que se examinan los nuevos temas, como los impactos sociales, el ACV abierto y el suministro de datos web, y las mejoras de la

metodología de evaluación de impacto bajo la norma ISO (International Standard Organization), es importante estar al tanto de estos cambios o mejoras potenciales. Por lo tanto, a medida que las bases de datos internacionales y otras fuentes de datos válidos de ACV revisados por pares están disponibles para su uso, es importante llevar a cabo los ACV de acuerdo con las normas ISO (International Standard Organization, Environmental), para garantizar la credibilidad y reconocer las diferencias regionales.

La evaluación de impacto es una parte compleja y gratificante del análisis de ciclo de vida. Al utilizar modelos y cálculos científicamente sólidos, la evaluación de impacto nos brinda información sobre los impactos relativos de los productos y procesos a lo largo de sus ciclos de vida y ayuda a evaluar las compensaciones. Si bien aún queda mucho por hacer, los métodos actuales proporcionan información importante sobre los impactos de cadenas de valor y sobre cómo podemos mejorarlos. Dado los puntos fuertes y las limitaciones de una evaluación del ciclo de vida, cada usuario debe determinar si un ACV se adapta a la necesidad de la tarea específica en cuestión.

Este capítulo también ha descrito una técnica para resolver problemas de optimización multiobjetivo utilizando la programación matemática. La elección del enfoque más apropiado a utilizar depende de la naturaleza del problema a resolver y de los recursos disponibles. Dado que las técnicas de programación matemática normalmente enfatizan el uso de técnicas interactivas, son adecuadas para problemas en los que quien toma las decisiones tiene un conocimiento considerable del problema para poder expresar sus preferencias con precisión.

La evolución temporal del estudio del ACV y las DMC demuestra un aumento sólido y constante en el número de artículos publicados siguiendo el mismo patrón que en otros campos relacionados con la sustentabilidad, como el propio ACV. La evolución, así como el tipo de investigación que se identificaron, indican un campo que tiene un interés creciente basado

principalmente en la necesidad de tener mejores decisiones en el sentido de sustentabilidad y la necesidad de considerar varias dimensiones para tomar las mejores decisiones posibles.

3. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES: *JATROPHA CURCAS* COMO MATERIA PRIMA PARA LA PRODUCCIÓN SUSTENTABLE DE BIODIÉSEL

Durante los últimos años, se han dedicado importantes esfuerzos de investigación para estudiar el impacto económico y ambiental de los biocombustibles, orientados principalmente al cuidado del ambiente y a la seguridad energética. El primero se origina en la mayor conciencia global sobre las consecuencias del uso indiscriminado de los combustibles tradicionales sobre el medioambiente, con lo que es de esperarse que a lo largo del tiempo se vea incrementado el porcentaje de participación en la matriz energética mundial de las fuentes renovables de energía. El segundo se origina de los riesgos económicos y políticos en la dependencia de fuentes de energía no renovables. (International Energy Agency, 2018)

En este contexto, en el presente capítulo se pretende utilizar el análisis de ciclo de vida para el estudio de la producción sustentable de biocombustibles en Argentina, con una materia prima específica: *Jatropha curcas*. Actualmente, la industria de biodiésel de Argentina depende del uso de la soja, de la cual se produce el 90% del biodiésel del país. Sin embargo, el biodiésel de soja tiene numerosos impactos ambientales y sociales negativos en Argentina. Por estas razones, *Jatropha curcas* está siendo estudiada globalmente como un cultivo alternativo. En este trabajo, se realiza un análisis de ciclo de vida (ACV) para la producción de biodiésel a partir de *Jatropha curcas* con datos específicos para el cultivo de ésta, en localizaciones específicas caracterizadas de Argentina.

El estudio se realizó de acuerdo con el marco definido por la norma ISO-14040 (International Standard Organization, 2016a) que incluye los siguientes pasos: (i) definición de

objetivos y alcance, (ii) análisis del inventario del ciclo de vida, (iii) evaluación del impacto del ciclo de vida y (iv) interpretación de los datos. Se utilizó el método de evaluación de impacto ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) para analizar los datos de inventario del sistema como se detalla en el Capítulo 2 de la presente tesis. El límite del sistema incluye los procesos de cultivo de semillas de *Jatropha curcas*, transporte de semillas, extracción de aceite y transesterificación. Se evalúan dos escenarios diferentes de cultivo para evaluar las compensaciones ambientales entre las prácticas agrícolas y el tipo de uso de la tierra. El primer escenario es una plantación de *Jatropha curcas* existente en la provincia de Formosa, mientras que el segundo escenario se basa en una plantación teórica en tierras marginales en la provincia de Santiago del Estero.

Los resultados muestran que el uso de tierras marginales con un mayor uso de fertilizantes e irrigación tiene un impacto ambiental ligeramente mayor en comparación con el uso de tierras fértiles con menores insumos agrícolas. Sin embargo, cuando se compara con los valores por defecto dados por la Directiva de Energías Renovables (RED) de la Unión Europea (European Parliament and Council of The European Union, 2009), el biodiésel a partir de *Jatropha curcas* de las tierras marginales muestra una reducción de kg CO_{2-eq} de hasta un 81% y un 58% respecto del diesel fósil y el biodiésel a base de soja, respectivamente. Se observa una reducción del 77% en kg CO_{2-eq} cuando se usan tierras fértiles e insumos agrícolas mínimos y una reducción del 21% para la producción general. Los resultados de la caracterización muestran un mayor impacto ambiental en todas las categorías para el escenario de tierra marginal, lo que sugiere que no hay beneficios ambientales derivados del uso marginal de la tierra.

Finalmente, este estudio demuestra que *Jatropha curcas* puede ser un cultivo alternativo ambientalmente sustentable para utilizarse como materia prima de biodiésel en Argentina, con beneficios adicionales según las prácticas agrícolas y el tipo de uso de la tierra que se realicen. Este estudio se ha llevado a cabo en colaboración con la Ingeniera Alexa Beaver, becaria

Fulbright de Carnegie Mellon University en la Universidad Nacional del Sur, en el grupo de Ingeniería de Procesos de PLAPIQUI (Planta Piloto de Ingeniería Química), bajo la dirección de la Dra. Soledad Díaz. Se contó también con la colaboración de expertos técnicos que brindaron su apoyo para la realización de este estudio: MSc. Ignacio Huerga del INTA; Ing. Adrian Morganti, anteriormente involucrado en la plantación de Formosa; y Dr. Fernando Mele de la Universidad Nacional de Tucumán.

3.1 Introducción

Las crecientes preocupaciones relacionadas con la seguridad energética y el cambio climático inicialmente provocaron interés e inversión en biocombustibles como una alternativa a los combustibles fósiles tradicionales, más amigables con el medio. Sin embargo, en los últimos años, se ha estudiado la sustentabilidad de éstos a largo plazo. Los biocombustibles han sido criticados principalmente por su posible competencia con las fuentes de alimentos, el uso intensivo de recursos, la reducción de la biodiversidad, los impactos directos e indirectos del cambio en el uso de la tierra y la reducción relativamente baja (o incluso en algunos casos con aumentos) en las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) (Keles *et al.*, 2018; Filimonau, 2018). Debido a que la sustentabilidad abarca los impactos ambientales, económicos y sociales, la reducción de GEI por sí sola no es suficiente para justificar el reemplazo de combustibles fósiles con biocombustibles. Por esta razón, se están desarrollando diferentes criterios de sustentabilidad (FAO, 2013) en un esfuerzo por garantizar la sustentabilidad de los biocombustibles. Estos criterios serán cada vez más importantes para el mercado global de biodiésel en los próximos años y de particular interés para países con mercados de biodiésel basados en exportaciones, como Argentina.

El impulso hacia la producción del biodiésel en Argentina comenzó en 2006, con la implementación de la Ley Nacional 26.190, que estableció un plan de energía renovable para el país, y la Ley Nacional 26.093, que ordenó la mezcla de biodiésel con diesel. En 2010 se promulgó un mandato de mezcla del 5%, y el porcentaje de mezcla de biodiésel aumentó gradualmente a 10% en 2014. Estas leyes de combinación respaldaron el rápido desarrollo y crecimiento de un mercado nacional de biodiésel en Argentina. La competitividad de los costos de la soja argentina finalmente posicionó al país como el principal exportador mundial de biodiésel. Las grandes empresas de toda Argentina invirtieron en biodiésel y comenzaron a integrar las instalaciones de producción de petróleo existentes en la cadena de suministro de biodiésel. La importante diferencia fiscal de exportación entre el biodiésel y los productos de soja crudos en Argentina también favoreció la producción de biodiésel (USDA, 2018).

Aunque la producción de biodiésel de soja aumentó rápidamente en Argentina, de igual manera aumentó la preocupación con respecto a su sustentabilidad. Estudios recientes muestran que la industria argentina de biodiésel se basa en un 90% en soja (Milazzo *et al.*, 2013), con la implicación asociada del cambio en el uso de la tierra para este cultivo. Aunque muchos de los campos dedicados al cultivo de la soja se han usado en la agricultura durante décadas, la mayor preocupación está relacionada con el uso futuro que podrán tener estas tierras (Muñoz y Hilbert, 2012). Los estudios han demostrado que es imposible alcanzar los objetivos de producción y exportación proyectados con biodiésel estrictamente a base de soja sin una deforestación significativa de las áreas forestales protegidas (Herrera *et al.*, 2013). El biodiésel de soja tiene otros impactos ambientales y sociales negativos en Argentina, incluida la práctica generalizada de monocultivo, que conduce a una falta de biodiversidad y erosión del suelo; el uso extensivo de soja modificada genéticamente y el posterior aumento del uso de pesticidas (Milazzo *et al.*, 2013). Debido a que los esquemas de certificación de sustentabilidad existentes se centran en

el cultivo de biomasa, el biodiésel argentino a base de soja se encuentra actualmente en riesgo de incumplimiento.

Un desafío actual es explorar materias primas alternativas para el biodiésel, como *Jatropha curcas* (Figura 3.1), que ha sido considerada como una "planta milagrosa" (Achten *et al.*, 2008). La *Jatropha curcas* tiene una larga lista de ventajas que incluyen una vida útil de 30 a 50 años, un alto contenido de aceite de hasta un 42% en la semilla, en comparación con el 14% para la soja y un rendimiento anual potencial de semillas secas entre 1.5 y 7.8 toneladas por hectárea (FAO, 2010). La *Jatropha curcas* también se puede intercalar con otras plantas, produce una matriz prensada rica en nutrientes, que se puede usar como fertilizante, y tiene una estructura profunda de la raíz que puede mejorar la calidad del suelo y prevenir la erosión. Otra característica importante es que *Jatropha curcas* puede crecer en suelos marginales y pobres en nutrientes, lo que reduce la competencia de la tierra entre la energía y los cultivos alimentarios (Achten *et al.*, 2008). Estos beneficios son los que despertaron el interés inicial y la inversión en este cultivo.



Figura 3.1 Cultivo de *Jatropha curcas* para Biodiésel.

Con el tiempo, sin embargo, la planta *Jatropha curcas* no ha demostrado las características tan promisorias que se mencionaron en un principio. En la India, por ejemplo, a pesar del hecho de que el gobierno proporcionó incentivos para que los pequeños agricultores plantaran

Jatropha curcas, la mayoría de los agricultores optaron por dejar de cultivar debido a resultados pocos satisfactorios. Se han reportado resultados similares para plantaciones en China y Sudáfrica (Kant y Wu, 2011). Este fracaso puede atribuirse al hecho de que la *Jatropha curcas* todavía se considera una planta silvestre con rendimientos impredecibles y es atacada por plagas, enfermedades y heladas como cualquier otro cultivo (Carrizo, 2011). Uno de los puntos negativos, es que, si bien la *Jatropha curcas* puede crecer en tierras marginales, en estas condiciones desfavorables, la planta no logra los rendimientos de semilla deseados. Prueksakorn y Gheewala (2008) sugieren que la *Jatropha curcas* cultivada en tierras marginales en el caso de Tailandia requirió el doble de energía para producir la misma cantidad de semillas que cuando se cultivaba en suelo fértil. Además, un estudio sobre canola en Argentina demuestra que el uso de tierras marginales para la producción de cultivos puede reducir los impactos del uso de la tierra, pero requiere más riego (Emmenegger *et al.*, 2011). Sin embargo, más recientemente Mazumdar *et al.* (2018) demostraron que, sobre la base del progreso en la investigación biológica junto con la nueva tecnología emergente, existen excelentes perspectivas para el avance de *Jatropha curcas* como cultivo bioenergético para uso en suelos marginales. Debido en primer lugar, al uso de bioagentes que incluyen microbios como biofertilizantes y bioplaguicidas ya que han mostrado resultados prometedores para enriquecer la fertilidad del suelo y para brindar protección contra el estrés biótico y abiótico, con los beneficios adicionales de reducir el costo de los insumos, mejorar la seguridad ambiental y la especificidad del objetivo. Y, en segundo lugar, debido a la disponibilidad de la secuencia del genoma completo, los sistemas de transformación eficientes y las líneas modificadas genéticamente de *Jatropha curcas*, ampliamente estudiados en los últimos años, que ofrecen oportunidades interesantes para desarrollar cultivos comerciales de élite con alto rendimiento junto con tolerancia al estrés biótico y abiótico.

La sustentabilidad del biodiesel a partir de *Jatropha curcas*, por lo tanto, depende en gran medida de la decisión sobre el uso de la tierra. Si, en última instancia, tiene sentido desde una perspectiva técnica y económica plantarla en suelos ricos en nutrientes, el beneficio de sustentabilidad del cultivo en comparación con el biodiésel a base de soja o incluso al diesel de petróleo puede, de hecho, disminuir. Teniendo todo esto en cuenta, se han completado estudios de impacto ambiental mediante el uso del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) para *Jatropha curcas* como materia prima de biodiésel en varios países, entre ellos India (Portugal-Pereira *et al.*, 2016) y Mali (Almeida *et al.*, 2014), pero nunca para el caso específico de Argentina. Debido a que los rendimientos dependen de las condiciones climáticas y del suelo regionales, los datos de un país no pueden simplemente extrapolarse a otro. Las condiciones locales, como las prácticas agrícolas comunes y la cadena de suministro y la logística, también pueden afectar el desempeño ambiental (Panichelli *et al.*, 2008). Sin análisis específicos de cultivos y regiones, muchos de los estándares de sustentabilidad existentes utilizarán los valores predeterminados disponibles. Por ejemplo, la Directiva de Energía Renovables (RED) de la Unión Europea (European Parliament and Council of The European Union, 2009) ha establecido el ahorro de emisiones de GEI por defecto para el biodiésel de soja en un 31%, por debajo del requisito mínimo actual del 35% y muy por debajo del mínimo futuro del 50%. Por esta razón, la generación de estudios como éste para proporcionar respaldo técnico para materias primas alternativas es fundamental.

Este estudio proporciona un primer paso hacia la determinación de la sustentabilidad de *Jatropha curcas* como materia prima de biodiésel en Argentina al completar un ACV específico para cada locación y cultivo. Debido al cambio de dueños en las plantaciones de *Jatropha curcas* en Argentina en los últimos años, los datos de rendimiento no han sido bien documentados o distribuidos. Los resultados presentados en esta tesis son los primeros de su tipo en compilar y utilizar datos de rendimiento y uso de la tierra específicos de Argentina. Por

este motivo, el objetivo principal es desarrollar el caso más representativo posible para este cultivo en Argentina utilizando datos de inventario muy específicos. El método de evaluación de impacto ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) se utilizó en base a su implementación exitosa en otros ACV de biodiésel y el detalle con el que maneja el cambio en el uso del suelo (Goedkoop *et al.*, 2008; Pieragostini *et al.*, 2014). El límite del sistema para este estudio incluye los procesos de cultivo y transporte de semillas de *Jatropha curcas*, extracción de aceite y transesterificación. Este trabajo también incluye el cambio en el uso de la tierra y el uso del agua, aspectos que a menudo se omiten debido a su complejidad y la falta de información disponible.

Se consideran dos escenarios de cultivo diferentes para evaluar las compensaciones ambientales entre el uso de tierras fértiles con una agricultura de bajos insumos en comparación con las tierras marginales con un alto uso de fertilizantes y riego. El primer escenario se basa en los datos de campo obtenidos para una plantación de *Jatropha curcas* existente en la Provincia de Formosa, Argentina, que forma parte de la fértil región del Chaco Noreste. El segundo escenario se basa en una plantación teórica en tierras marginales en la Provincia de Santiago del Estero. Los resultados del proceso general de producción de biodiésel para ambos escenarios también se comparan con los valores predeterminados por la Directiva de Energías Renovables (RED) de la Unión Europea (European Parliament and Council of The European Union, 2009) para el biodiésel a base de soja y el diesel fósil y determinar de esta manera la sustentabilidad ambiental de *Jatropha curcas* como materia prima de biodiésel y demostrar el cumplimiento de las normas existentes. (González-Castaño *et al.* 2016c; Beaver *et al.*, 2016; Beaver *et al.*, 2015)

3.2 Metodología

En este estudio, se utiliza el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) como herramienta para evaluar los impactos ambientales de la producción de biodiésel a base de *Jatropha curcas* en Argentina y comparar dos escenarios de cultivo planteados. El estudio se realizó de acuerdo con el marco definido en la norma ISO-14040 (International Standard Organization, 2016a) como se menciona en el Capítulo 2 de la presente tesis. Los requisitos para este estándar incluyen (i) la definición de objetivos y alcance, (ii) el análisis del inventario del ciclo de vida, (iii) la evaluación del impacto del ciclo de vida y (iv) la interpretación de los datos (ISO, 2016a).

3.2.1 Objetivos y Definición del Alcance.

El objetivo de este estudio es evaluar el impacto ambiental de la producción de biodiésel a base de *Jatropha curcas* en el caso específico de Argentina. El sistema estudiado incluye el cultivo, el transporte de semillas, la extracción de aceite crudo y la transesterificación. El estudio también evalúa dos escenarios de cultivo para evaluar las compensaciones ambientales entre el tipo de cambio de uso de la tierra y los insumos agrícolas.

3.2.2 Unidad Funcional y Límites del Sistema.

El límite del sistema para este estudio se indica en la Figura 3.2. El límite del sistema se define como "de la cuna a la puerta", ya que la evaluación finaliza con la producción de biodiésel de *Jatropha curcas* y no incluye el uso final de combustible.

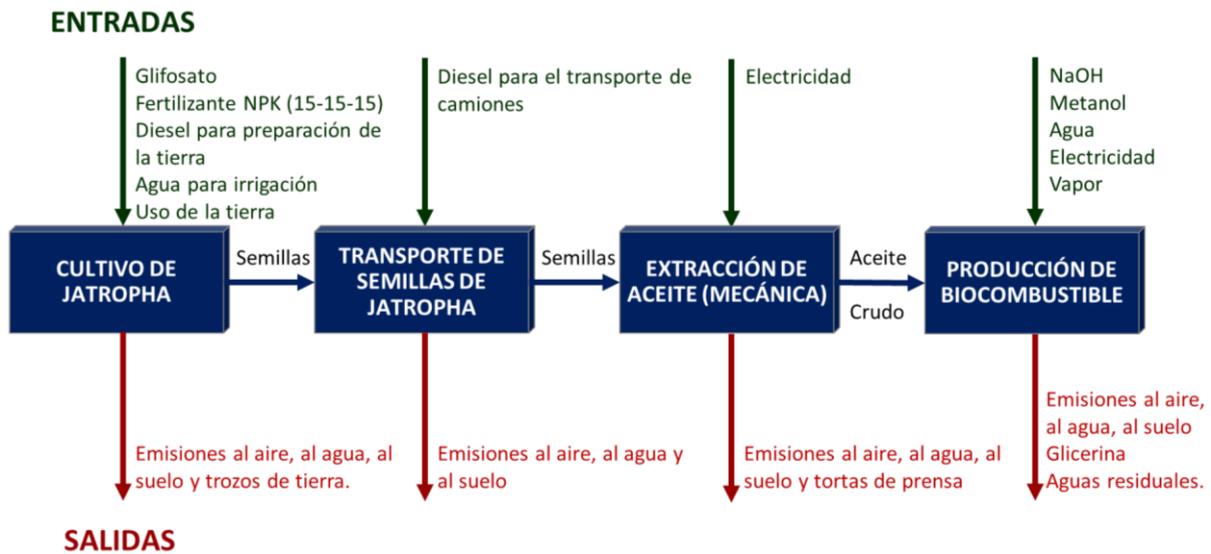


Figura 3.2 Unidad Funcional y límites del sistema del ACV de la producción de biocombustible a partir de *Jatropha curcas*.

Los procesos analizados incluyen: (i) cultivo de *Jatropha curcas*, (ii) transporte de semillas, (iii) extracción de aceite, (iv) producción de biodiésel a través de una reacción de transesterificación catalizada. La unidad funcional utilizada es 1 tonelada de biodiésel de *Jatropha curcas* producido.

3.2.3 Recopilación de Datos y Análisis de Inventario.

Los datos para este estudio se recopilaron a través de entrevistas, actas de congresos, publicaciones y procesos disponibles específicos de cultivos y países en la base de datos Ecoinvent versión 3.5 (Ecoinvent Center, 2018). En el caso en que los datos de Argentina y/o *Jatropha curcas* no estuvieran disponibles, los datos de otro país o cultivo con características similares se utilizaron y se indican como tales en las siguientes secciones.

3.2.3.1 Cultivo de *Jatropha curcas*

Se modelan dos escenarios para el cultivo de *Jatropha curcas* con el fin de explorar los impactos de las prácticas agrícolas y el tipo de uso de la tierra. El escenario de la provincia de Formosa se basa en una plantación existente que fue establecida en 2008 por un productor de biodiésel y que posteriormente cambió de manos entre dos o tres propietarios diferentes. El total es de 20 hectáreas de *Jatropha curcas* sembradas y el espacio entre plantas es de 4x2 m (densidad de plantas de 1.250 plantas por hectárea). Los rendimientos reportados para la plantación en el año 2014 fueron de aproximadamente 1.400 kg de semillas por hectárea. Este rendimiento también está alineado con los valores de la literatura predichos para la región (Trabucco *et al.*, 2010).

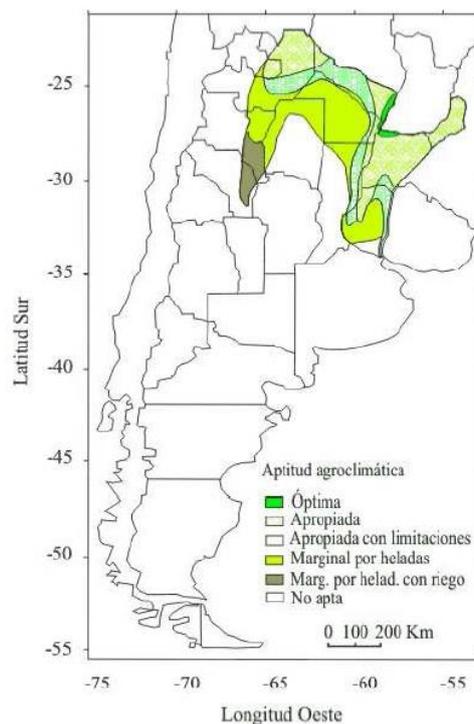


Figura 3.3 Aptitud agroclimática para *Jatropha curcas*, en base a un período de recurrencia de temperaturas -4°C de 1 vez cada 5 años. (Falasca y Bernabé, 2009)

No se utiliza riego, ya que Formosa como se muestra en la Figura 3.3 se ha caracterizado por tener aptitud óptima con respecto a la precipitación anual para el cultivo de *Jatropha curcas* basada en mapas de aptitud desarrollados para Argentina (Falasca y Bernabé, 2009). Aparte de

la preparación de campo inicial con un fertilizante NPK Triple 15, no se usa otro fertilizante adicional. Los requisitos iniciales de fertilizante para la plantación se determinaron según la cantidad mínima necesaria para la no eliminación de nutrientes de la fruta (Achten *et al.*, 2008). Se utilizan cantidades mínimas de glifosato según sea necesario para controlar plagas y enfermedades.

Un segundo escenario teórico para la Provincia de Santiago del Estero se usa para representar el cultivo de *Jatropha curcas* en tierras marginales, pero adecuadas para *Jatropha curcas*, utilizando riego y fertilizantes. Santiago del Estero fue seleccionada en base a los mapas agroclimáticos mencionados anteriormente. Para hacer una comparación válida, se asumió que el rendimiento de este escenario era el mismo que el de la provincia de Formosa con 1.400 kg de semillas por hectárea, asumiendo el supuesto de 151 kg/ha para cada nutriente en base a las recomendaciones de la literatura (FACT Foundation, 2010). Si bien se ha demostrado que tanto las cáscaras como la torta de semillas del proceso de producción de biodiésel de *Jatropha curcas* son muy ricas en nutrientes y, por lo tanto, son una fuente alternativa de fertilizantes, esta práctica aún no es ampliamente aceptada en Argentina. Para representar mejor las prácticas de cultivo actuales, también se usó el fertilizante NPK Triple 15 para este escenario. Santiago del Estero no exhibe condiciones óptimas de crecimiento con respecto a la precipitación anual; por lo tanto, se requiere riego para este escenario.

Los requisitos de riego se determinan utilizando los paquetes de software CLIMWAT (FAO, 2018a) y CROPWAT (FAO, 2018b). La base de datos de CLIMWAT (FAO, 2018a) incluye datos climáticos recopilados de 1971 a 2000 de estaciones instaladas en todo el mundo, como se muestra en la Figura 3.4. Los datos climáticos específicos para una estación de Santiago del Estero (-64.3, -27.76) se exportaron a la herramienta CROPWAT (FAO, 2018b) como se muestra en la Figura 3.5.

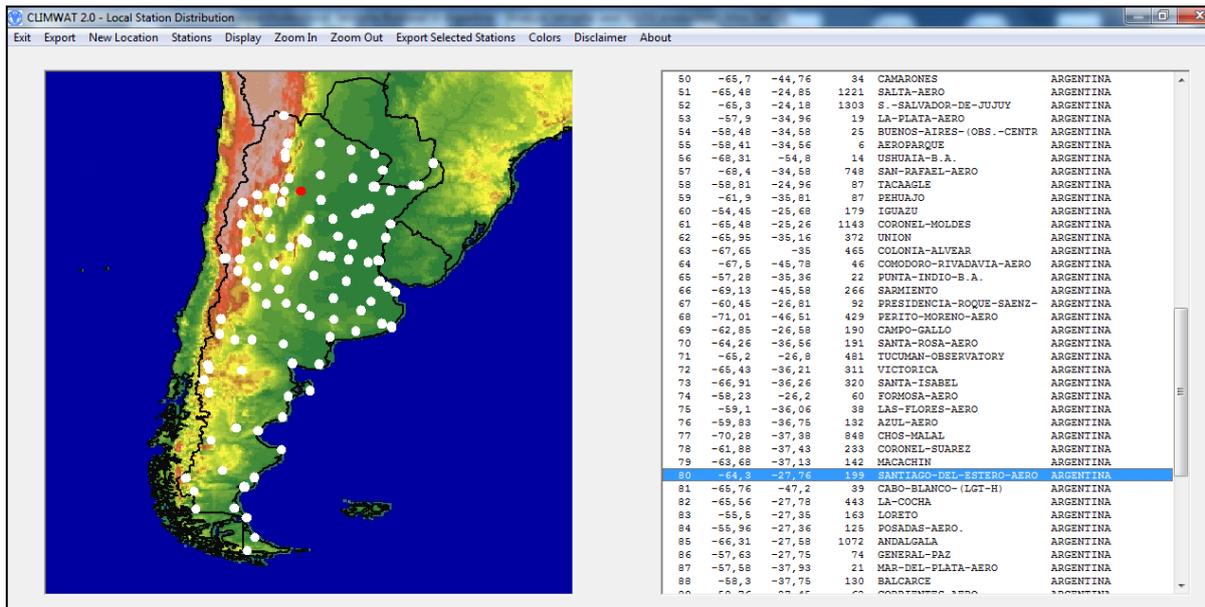


Figura 3.4 CLIMWAT (FAO, 2018a) Datos climáticos específicos para una estación de Santiago del Estero, Argentina (-64.3, -27.76).

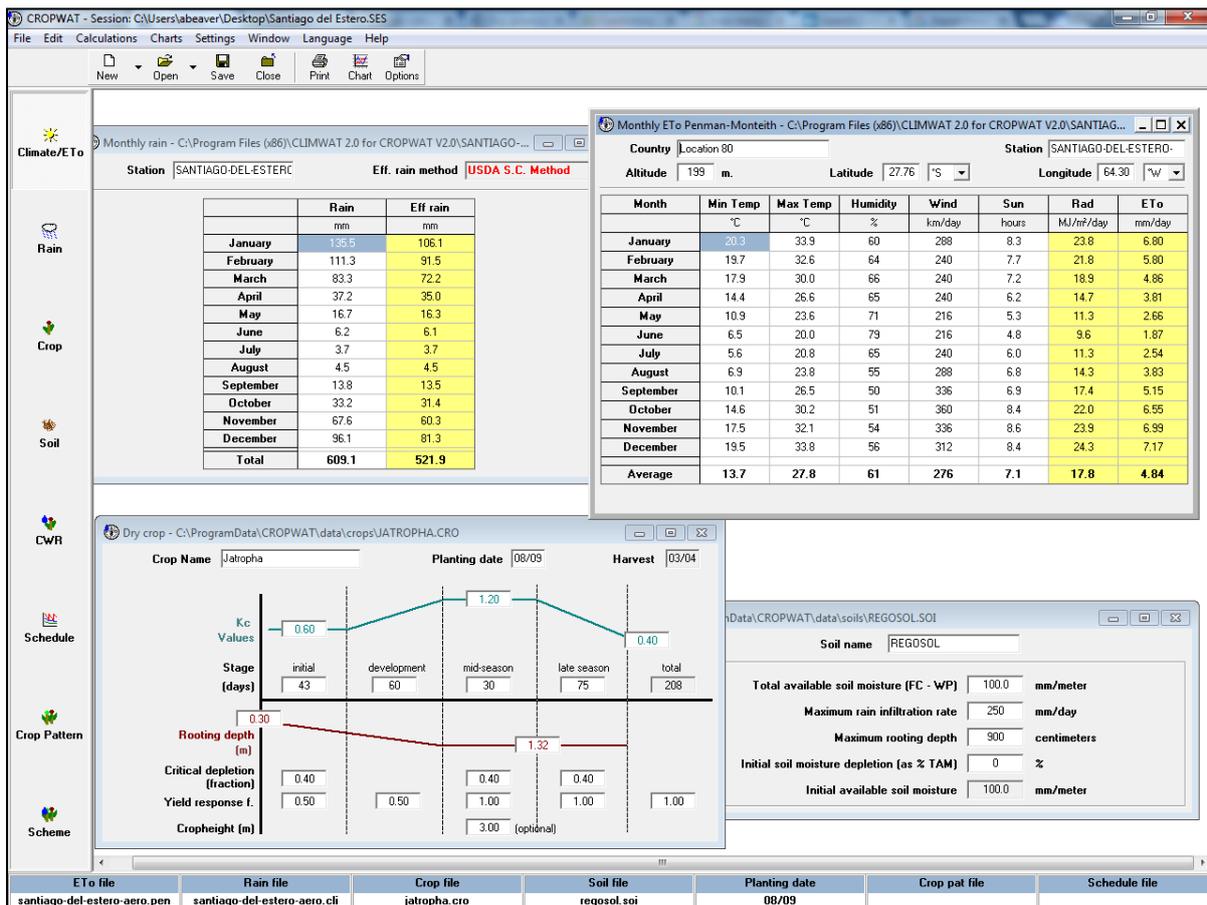


Figura 3.5 Requisito de riego anual para *Jatropha curcas* en la provincia de Santiago del Estero calculados por CROPWAT (FAO, 2018b).

El requisito de riego anual se calcula en función de los datos de precipitación, los perfiles de temperatura anuales, los parámetros de crecimiento del cultivo, como la profundidad de la raíz y el valor del coeficiente de cultivo (K_c) de la literatura, y los datos de calidad del suelo de la base de datos de suelos del mundo (Rajaona *et al.*, 2012). El resultado de este análisis muestra la alta necesidad de riego para el escenario específico del cultivo de *Jatropha curcas* en Santiago del Estero. El proceso de riego utilizado de la base de datos de Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018) para realizar el ACV es para Brasil, ya que no estaba disponible un proceso de riego específico para Argentina.

Las condiciones climáticas para los dos escenarios de cultivo en Argentina se muestran resumidas en la Tabla 3.1. Cabe destacar que se debe considerar un período de recurrencia de temperaturas mínimas de 1 vez cada 5 años (Falasca y Bernabé, 2009), que según la bibliografía causaría efecto letal en plantas jóvenes de *Jatropha curcas* (-4°C durante 6-8 horas) para considerar la región óptima, marginal o no apta.

Tabla 3.1. Condiciones climáticas para los dos escenarios de cultivo en Argentina.

Condiciones	Óptimas	Formosa	Santiago del Estero
Precipitación media efectiva (mm)	>900	1119.7	521.9
Temperatura media anual ($^{\circ}\text{C}$)	20-28	22.5	20.8
Tipo de suelo	Arcilloso o Arenoso	Arcilloso	Arenoso

En ambos escenarios, los requisitos de diesel para la preparación en el campo se tomaron de la literatura y los procesos disponibles de plantación, labranza, fertilización y riego en la base de datos de Ecoinvent versión 3.5 (Ecoinvent Center, 2018). Las emisiones al aire, al agua y al suelo por el uso de fertilizantes y glifosato se calcularon de acuerdo con las directrices del Nivel 1 del IPCC (2006) y el manual de Ecoinvent para emisiones directas (Ecoinvent Center, 2018).

3.2.3.2 Consideraciones de cambio en el uso del suelo

Es importante definir para el análisis de ciclo de vida cómo cambia el suelo por el cultivo de *Jatropha curcas*. El cambio directo en el uso de la tierra (dLUC) se describe como la transformación de un tipo de uso de la tierra a otro, que tiene lugar en una cobertura terrestre única y no conduce a un cambio en otro sistema. El cambio indirecto del uso de la tierra (iLUC), por otro lado, ocurre cuando una cierta transformación en el uso de la tierra induce cambios fuera de los límites del sistema (a menudo efectos globales) (Koellner et al., 2013). Si bien es importante considerar el uso indirecto de la tierra al evaluar la sustentabilidad a largo plazo de los biocombustibles, debido a que ésta es una evaluación específica del país, es apropiado considerar solo el dLUC.

En este ACV se incluyen dos tipos de cambios directos en el uso de la tierra: la ocupación de tierras y la transformación de tierras. La ocupación se define como el uso continuo del área de tierra para un cierto propósito controlado por el hombre. La transformación es el cambio irreversible en el propósito para el cual los humanos usan la tierra (Koellner *et al.*, 2013). *Jatropha curcas* se modela como un cultivo permanente, ya que después de la plantación inicial no se requiere más preparación en el campo, y las plantaciones se manejan en rotaciones de 20 años (Achten *et al.*, 2013). El escenario de Formosa se modela considerando prácticas agrícolas extensivas (de bajos insumos) y el de Santiago del Estero, intensivo (de altos insumos), basado en el uso de fertilizantes, pesticidas e irrigación. En la Tabla 3.2 se muestra el inventario de datos de insumos agrícolas para el cultivo de *Jatropha curcas* de 1 kg de semillas.

Por lo general, es poco común conocer el uso anterior exacto de la tierra al realizar una evaluación del ciclo de vida; sin embargo, en el caso de la plantación existente en Formosa, la información se obtuvo a través de entrevistas (Al Ing. Adrian Morganti, anteriormente

involucrado en la plantación de Formosa) para proporcionar una visión precisa del cambio en el uso de la tierra.

Tabla 3.2. Inventario de datos de insumos agrícolas para el cultivo de *Jatropha curcas* de 1 kg de semillas.

Entradas	Unidades	Formosa	Santiago del Estero	Referencia
Rendimiento Anual de Semillas	kg ha ⁻¹	1400	1400	Entrevistas
Distribución de plantas	m ²	4 x 2	4 x 2	Anales de congresos
Fertilizante NPK 15	kg	3.4022E-3	0.0359	Achten <i>et al.</i> , 2008; FACT Foundation, 2010
Glifosato	kg	1.2138E-4	1.2138E-4	Panichelli <i>et al.</i> , 2008
Diesel, preparación del suelo	kg	0.00914	0.00914	Ecoinvent Database
Diesel, irrigación	kg	-	4.46E-5	Ecoinvent Database
Agua, irrigación	m ³	-	4.127E-4	Calculado
Ocupación del suelo	m ² · año	7.14	7.14	Calculado
Suelo, transformación a	m ²	Cultivo permanente, sin riego, extensivo. 0.357	Cultivo permanente, con riego, intensivo 0.357	Calculado
Suelo, transformación desde	m ²	Cultivo permanente, sin riego, extensivo. 0.357	Cultivo permanente, con riego, intensivo 0.357	Calculado
Transporte, camión >20t, EURO5	ton km	Agricultura 0.735	Matorral 0.752	Andersen <i>et al.</i> , 2012

El tipo apropiado de uso de la tierra se seleccionó como "agricultura" para indicar que el área se usó previamente para la producción de cultivos y alguna ocupación de ganado. En el caso de Santiago del Estero, los mapas de cobertura de la tierra se usaron para ver los tipos de tierra dentro de la provincia (INTA, 2009). Gran parte de la tierra considerada como "marginal" es matorrales; por lo tanto, este tipo de uso de la tierra fue seleccionado para el caso de Santiago del Estero. La cantidad de tierra se calculó con base en el rendimiento y las ecuaciones de la literatura para la ocupación y transformación.

3.2.3.3 Transporte de Semillas

Los procesos de recolección y descortezado de las frutas de *Jatropha curcas* se realizan normalmente de forma manual y, por lo tanto, no se han incluido. Este trabajo se completa en la plantación y luego las semillas se transportan a las instalaciones de producción de biodiésel para someterse a extracción y transesterificación. El método de transporte de semillas es en camión, que es el medio de transporte más usado en Argentina para estos casos.

Debido a que el 90% de la capacidad de las instalaciones para la producción de biodiésel de Argentina está instalada en la provincia de Santa Fe, se usaron las distancias promedio entre las provincias de Formosa, Santiago del Estero y la provincia de Santa Fe (Andersen *et al.*, 2012). El tipo de camión fue modelado como EURO-5 basado en la calidad actual del combustible y los estándares de emisión de vehículos para Argentina (UNEP, 2014). Las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O del uso de combustible diesel para el transporte del producto se calcularon utilizando factores de emisión estándar para los inventarios de gases de efecto invernadero (EPA, 2018).

3.2.3.4 Extracción de Aceite

Actualmente existen dos métodos para la extracción de aceite de *Jatropha curcas* crudo: extracción con solvente y extracción mecánica. Si bien la extracción con solventes es común en la industria de la soja y puede proporcionar mayores rendimientos de aceite, solo es rentable en la producción a gran escala y tiene mayores impactos ambientales (Contran *et al.*, 2013). Como resultado, se utiliza normalmente extracción mecánica de aceite de *Jatropha curcas* en Argentina.

La eficiencia de recuperación de aceite para prensas de tornillo impulsadas por motor varía de 75 a 80% y se asume que es de 80% para este estudio (FAO, 2010). Los requisitos de energía

se determinaron según las especificaciones del producto para un modelo común de prensa de tornillo fabricado por una empresa con sede en Argentina, Global Extent SRL. Se utilizó un proceso de electricidad específico de Argentina de la base de datos de Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018).

Se asume que el contenido de aceite de la semilla es del 32% basado en un análisis completado para semillas de *Jatropha curcas* cultivadas y cosechadas en Argentina (Huerga *et al.*, 2010b). Si bien la torta prensada rica en nutrientes del proceso de extracción se puede utilizar como fertilizante, ésta no es todavía una práctica común en Argentina ni existe un mercado de productos básicos para este subproducto. Por lo tanto, para poder representar mejor la situación actual en Argentina, la torta de prensa se consideró un residuo orgánico en este estudio. En la Tabla 3.3 se muestra un resumen de estas entradas.

Tabla 3.3. Inventario de datos para los procesos de extracción y transesterificación del aceite.

Entradas	Unidad	Valor	Referencia
Extracción de Aceite			
Eficiencia Extracción de Aceite	%	75	FAO, 2010
Contenido de aceite en la semilla	%	32	Huerga <i>et al.</i> , 2010b
Capacidad de la prensa	kg semilla h ⁻¹	200	Especificaciones del producto
Poder de la prensa	kW	11	Especificaciones del producto
Electricidad	kWh t ⁻¹ semilla	55	Especificaciones del producto
Producción de Biodiésel			
Eficiencia en la transesterificación	%	90	Berchmans y Hirata, 2008
Electricidad	kWh t ⁻¹ aceite crudo	31	INTA
Procesos con Vapor	MJ t ⁻¹ aceite crudo	619	INTA
Hidróxido de Sodio (NaOH)	kg t ⁻¹ aceite crudo	14	Berchmans y Hirata, 2008
Metanol	kg t ⁻¹ aceite crudo	240	Berchmans y Hirata, 2008

3.2.3.5 Producción de Biodiésel

Estudios recientes sugieren la optimización de la producción de biodiésel a partir del aceite crudo de *Jatropha curcas* utilizando nuevos catalizadores y procesos integrados; sin embargo, el hidróxido de sodio y potasio siguen siendo los catalizadores más utilizados (Huerga *et al.*, 2014). Según la literatura, el contenido medio de ácidos grasos del aceite de *Jatropha curcas* crudo varía de 0.18 a 3.40% (Achten *et al.*, 2008). Estos valores también están de acuerdo con los estudios experimentales realizados para semillas cultivadas en Argentina. Un estudio realizado por el INTA (Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria) recomienda que el aceite con menos del 2% de ácido graso pueda someterse a una transesterificación sin pasos de neutralización y esterificación (Huerga *et al.*, 2010a). Por este motivo, se ha seleccionado una reacción de transesterificación con metanol e hidróxido de sodio con un rendimiento de éster metílico del 90% (Berchmans y Hirata, 2008).

3.2.4 Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA)

En esta tesis, se emplea el software SimaPro 8.5.2 (PRÉ-Consultants., 2018) para realizar la evaluación del análisis de ciclo de vida. La metodología de evaluación de impacto utilizada es ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) que utiliza una perspectiva de tipo jerárquica. Hay disponibles 18 categorías de punto medio, que luego corresponden a las tres categorías más amplias de daños a la salud humana, la calidad del ecosistema y los recursos, como se menciona en el Capítulo 2. La EICV se realizó para interpretar mejor los datos del inventario mediante la caracterización y la normalización. El ACV en este estudio es atribuible, ya que i) es específico del país y no considera los impactos globales fuera de este sistema de la cuna a la puerta, ii) no se implementó la expansión del sistema y iii) no se incluyeron las consideraciones económicas. Si bien se prefiere utilizar la expansión del sistema en lugar de la asignación, no

se utilizó en este estudio para desarrollar el modelo más representativo de *Jatropha curcas* en Argentina. Como tal, las cáscaras y la torta de prensa se consideraron residuos en este ACV. La asignación de masa se utilizó para considerar la glicerina producida a partir del proceso de transesterificación, ya que se considera un subproducto de alto valor. Además de esto, no se llevó a cabo un análisis de sensibilidad detallado basado en el hecho de que se realizó una comparación entre dos escenarios de cultivo y que el enfoque del estudio es utilizar los datos disponibles específicos de Argentina.

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Análisis de la Contribución del Potencial de Calentamiento Global (GWP)

El potencial de calentamiento global (GWP) está representado por la categoría de impacto de cambio climático utilizando la metodología ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008).

3.3.1.1 Cultivo de *Jatropha curcas*

El GWP para el proceso de cultivo en Formosa y Santiago del Estero es de 61 y 262 kg CO₂-eq por tonelada de biodiésel producido, respectivamente (Figura 3.6). Por lo tanto, se observa una reducción del 77% en kg de CO₂-eq cuando se usan tierras fértiles con bajos insumos agrícolas en comparación con las tierras marginales con altos insumos agrícolas. La categoría recursos naturales en este caso abarca los aportes de la ocupación y transformación de la tierra, el valor calórico bruto y la absorción de CO₂ de *Jatropha curcas*. Debido al uso mínimo de fertilizantes y la falta de riego en el caso de Formosa, la principal contribución al GWP general es la preparación del terreno (es decir, el impacto del combustible diesel asociado con las operaciones de siembra y labranza). En el caso de Santiago del Estero revela el impacto

ambiental negativo debido al aumento en el uso de fertilizantes y también una mayor contribución de GWP a los recursos naturales por el tipo de uso de la tierra seleccionado (agricultura con riego, extensiva).

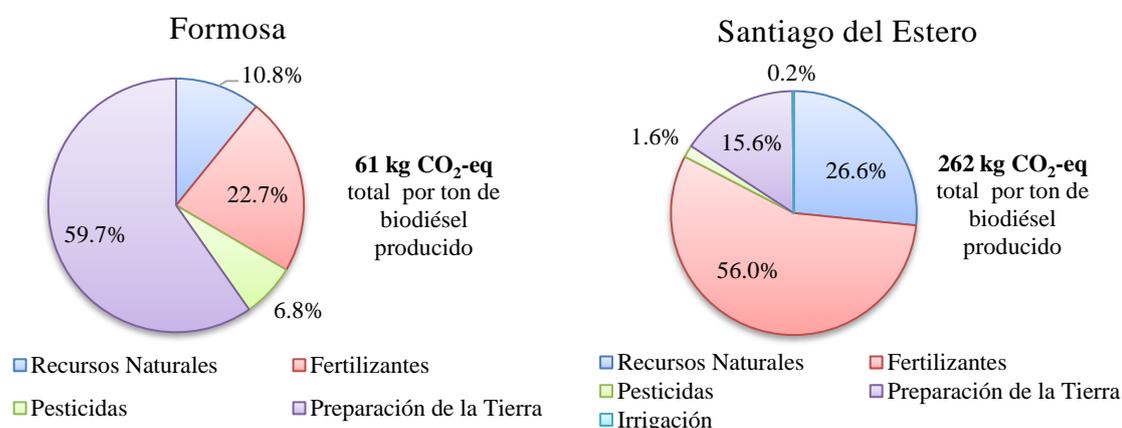


Figura 3.6 Análisis de contribución al potencial de calentamiento global (GWP) para dos escenarios de cultivo (a) Formosa y (b) Santiago del Estero

El riego constituye una contribución muy pequeña en el GWP para Santiago del Estero. Esto puede deberse al hecho de que muchos de los impactos negativos asociados con el riego ya se consideran en la categoría de Recursos Naturales, ya que el tipo de terreno se especificó como irrigado. Además, el requisito de riego calculado utilizando CROPWAT (FAO, 2018b) es relativamente pequeño cuando se compara al utilizado en los procesos de cultivo predeterminados en la base de datos Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018) para *Jatropha curcas*, globalmente es 0.0853 m³ y para la soja en Argentina es de 13.1 m³.

3.3.1.2 Proceso global de producción de biodiésel.

El GWP para el proceso global de producción de biodiésel para Formosa y Santiago del Estero es de 766 y 974 kg CO₂-eq por tonelada de biodiésel producido, respectivamente (Figura 3.7).

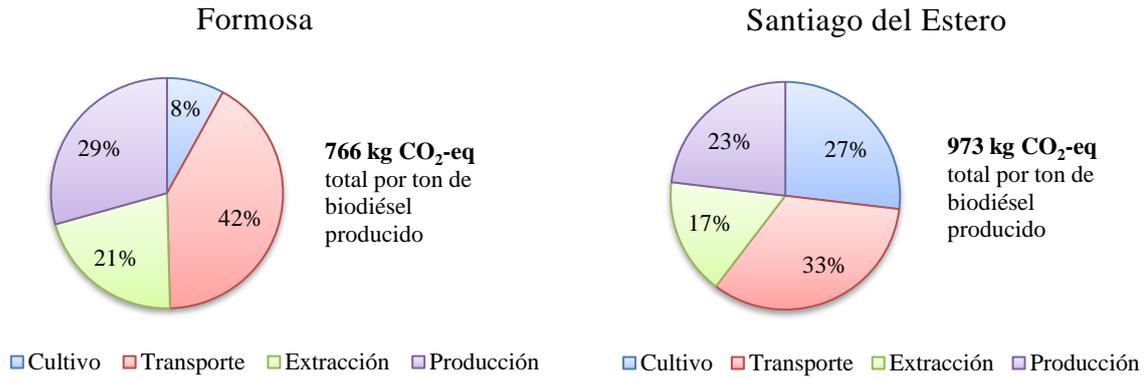


Figura 3.7 Análisis de contribución al potencial de calentamiento global (GWP) para los dos escenarios globales (a) Formosa y (b) Santiago del Estero

Para el proceso global de producción de biodiésel, se observa una reducción del 21% en kg de CO₂-eq para el caso de Formosa en comparación con el caso de Santiago del Estero. Debido a que los procesos de extracción y producción son idénticos para los dos escenarios, la diferencia en GWP proviene de los procesos de cultivo y transporte. La distancia de transporte es ligeramente menor en el caso de Formosa que en Santiago del Estero, pero el transporte todavía representa una gran contribución a GWP para el caso de Formosa debido a las emisiones por el uso del diesel. Como se esperaba, los dos procesos tienen impactos comparables con respecto a la extracción y la producción, ya que se asumió que el rendimiento era igual y los procesos creados en SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants., 2018) son idénticos. La Tabla 3.4 muestra un desglose de la contribución de GWP por etapa para cada escenario.

Tabla 3.4. Análisis de contribución al potencial de calentamiento global (GWP) para la producción general de biodiésel de *Jatropha curcas* para dos escenarios de cultivo en kg-CO₂ eq para 1 tonelada de biodiésel producido.

Etapa	Formosa	Santiago del Estero
Cultivo	61.22	261.75
Transporte	318.67	326.04
Extracción	161.17	161.17
Producción	224.96	224.96
Total	766.02	973.92

3.3.2 Caracterización

De acuerdo con la norma ISO-14040 (International Standard Organization, 2016a), se realizó la caracterización de los datos del inventario. El método ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) caracteriza el impacto ambiental en 18 categorías de impacto diferentes. La Figura 3.8 muestra una comparación de los dos escenarios de cultivo y la Figura 3.9 del proceso general de producción de biodiésel.

3.3.2.1 Cultivo de *Jatropha curcas*

La comparación muestra que, para todas las categorías de impacto, el escenario de cultivo de Santiago del Estero en tierras marginales con altos insumos agrícolas tiene un mayor impacto ambiental. Ambos escenarios de cultivo muestran un impacto ambiental positivo con respecto al agotamiento del agua. Esto puede deberse al hecho de que no se utilizan fuentes de agua naturales en este modelo, y toda el agua utilizada se incluye en el proceso de riego (o, en el caso de Formosa, no se incluye en absoluto).

De las 18 categorías de impacto de ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008), el escenario de Formosa demuestra un beneficio ambiental con respecto a la acidificación terrestre, la toxicidad humana y la formación de partículas, con una reducción porcentual en comparación con el escenario de Santiago del Estero del 87%, 83% y 80% respectivamente. Estos impactos más altos para el escenario de Santiago del Estero se deben en gran parte al mayor uso de fertilizantes y al posterior uso de diesel para las operaciones de fertilización.

El uso de matorrales, aunque se considera marginal, puede tener un mayor impacto en la biodiversidad más que en la siembra de cultivos en tierras previamente utilizadas para la agricultura.

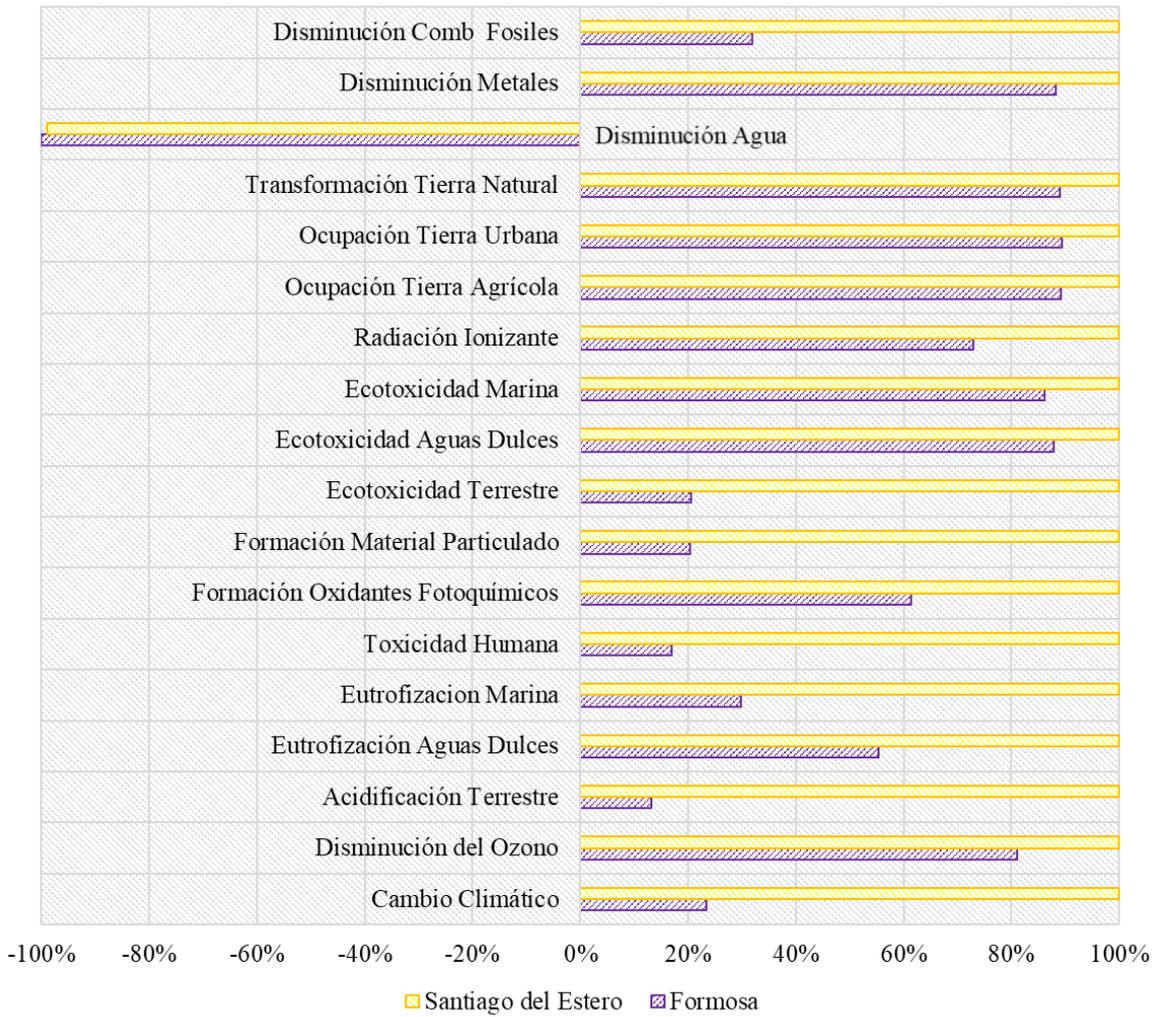


Figura 3.8 Resultados de las Categorías de Impacto Medio ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) de dos escenarios en la etapa de cultivo de *Jatropha curcas*.

3.3.2.2 Proceso global de producción de biodiésel

El escenario de Formosa demuestra el mayor beneficio ambiental en comparación con Santiago del Estero para el proceso global de producción de biodiésel en las categorías de Eutrofización Marina, Acidificación Terrestre y Ecotoxicidad Terrestre, con porcentajes de reducción de 54%, 53% y 45%, respectivamente.

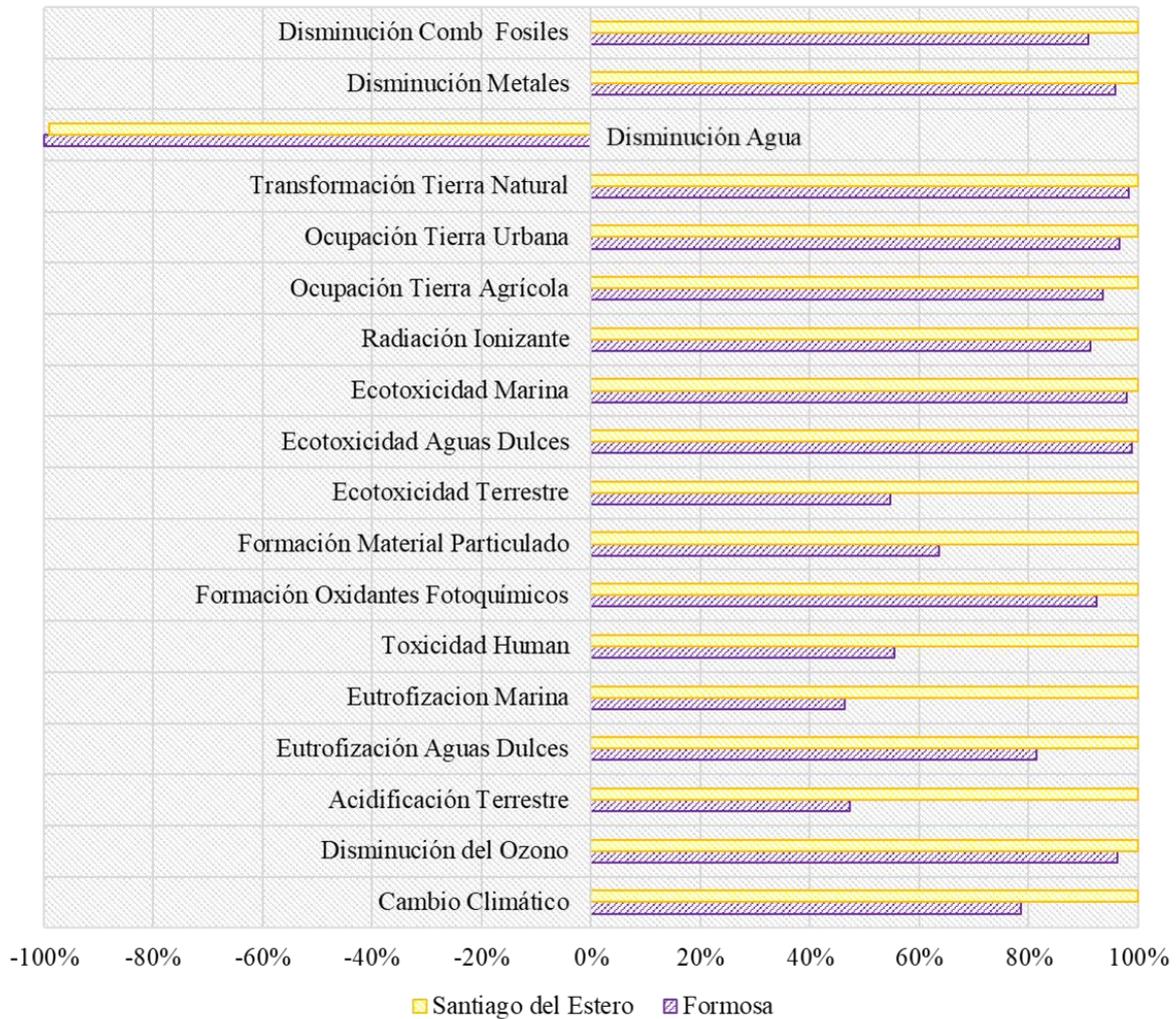


Figura 3.9 Resultados de las Categorías de Impacto Medio ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) de dos escenarios para todas las etapas estudiadas *Jatropha curcas*.

3.3.3 Normalización

También se realizó la normalización de los resultados de la evaluación de impacto. La normalización proporciona una forma de comparar valores con otros estudios y calcular la magnitud del impacto, para los valores de punto medio y punto final, en relación con una referencia dada. En el caso de este estudio, los valores se normalizaron frente a los factores de normalización disponibles para Europa. El método de puntuación única se utiliza para ver los daños en tres categorías de daños: recursos, salud humana y calidad del ecosistema. Los

resultados de puntaje único se convierten en puntos (Pt) para comparar más fácilmente los dos escenarios y compararlos con otros estudios.

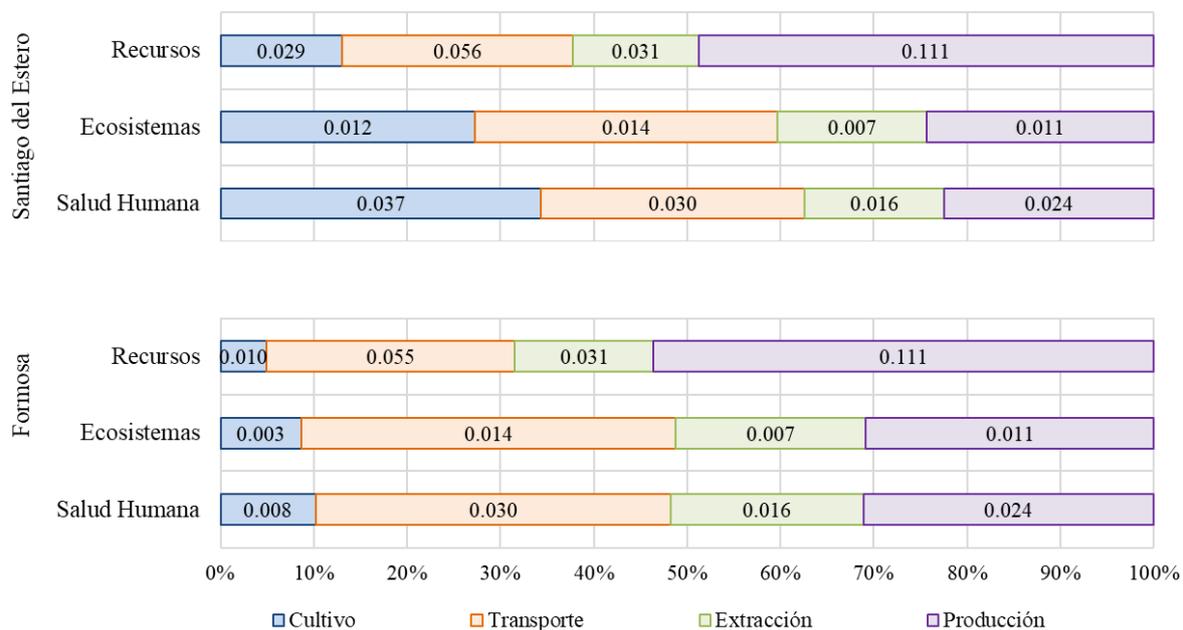


Figura 3.10 Resultados de las Categorías de Daño de Punto Final ReCiPe (Goedkoop *et al.*, 2008) de dos escenarios para todas las etapas estudiadas *Jatropha curcas*.

La contribución del proceso a los tres factores de daño, así como los valores puntuales, se puede ver en la Figura 3.10. Estos valores, cuando se comparan con otros estudios de ACV de biodiésel, son relativamente pequeños. Esto puede deberse al hecho de que los valores se están comparando con los de Europa. Los factores de normalización para América Latina no están disponibles actualmente, lo que destaca una brecha en la metodología actual de ACV para llevar a cabo evaluaciones específicas de la región.

3.3.4 Cumplimiento de la Directiva de Energías Renovables de la Unión Europea.

Para proporcionar más información sobre la sustentabilidad de *Jatropha curcas* como materia prima de biodiésel, los valores se comparan con los valores predeterminados por la Directiva de Energía Renovable de la UE (RED) (European Parliament and Council of The

European Union, 2009). Los valores predeterminados se han ajustado utilizando los datos de intensidad de carbono publicados para excluir apropiadamente el transporte y uso de combustible final y, por lo tanto, representan el valor para un límite del sistema de la cuna a la puerta. Con respecto a GWP, los resultados muestran una reducción del 81% y 75% en kg de CO₂-eq para Formosa y Santiago del Estero, respectivamente, en comparación con el valor predeterminado de UE RED para el combustible diesel. Cuando se compara con el biodiésel a base de soja, se muestra una reducción del 58% y del 46% en kg de CO₂-eq para Formosa y Santiago del Estero, respectivamente. Estos valores son prometedores para *Jatropha curcas* como una materia prima de biodiésel sustentable y compatible, ya que cumple con el requisito mínimo de reducción de GEI en comparación con los combustibles fósiles tradicionales del 50% que se lanzó en el 2018. Además, el biodiésel de *Jatropha curcas* no contribuiría a tope del 7% en biocombustibles a base de alimentos, que es una enmienda aprobada recientemente a EU RED en abril del 2015 (USDA, 2018).

3.3.5 Discusión sobre Sustentabilidad.

Los resultados de este ACV sugieren que puede no haber un beneficio ambiental al utilizar tierras marginales para el cultivo de *Jatropha curcas* si se utilizan fertilizantes e irrigación para lograr los rendimientos de semillas deseados. Otro estudio sobre la factibilidad de *Jatropha curcas* en tierras áridas y semiáridas lo respalda aún más (Achten *et al.*, 2013) lo que demuestra que, para las tierras cultivadas y manejadas, se podría obtener una reducción neta de emisiones de GEI con rendimientos anuales de semillas superiores a 0,8 toneladas por hectárea, lo que actualmente se puede lograr en Argentina. Sin embargo, la conversión de matorrales para el cultivo de *Jatropha curcas* requeriría rendimientos anuales de semillas de 3,5 a 3,9 toneladas por hectárea para pagar la deuda de carbono en un período de 30 años. Esto sugiere que, para

evitar las altas deudas de conversión del uso de la tierra, la *Jatropha curcas* debe cultivarse en tierras administradas (Achten *et al.*, 2013). Para confirmar esto, se debe realizar un análisis de sensibilidad para evaluar aún más el rendimiento de las semillas, ya que una evaluación del ciclo de vida del biodiésel basado en canola mostró que un mayor rendimiento de semillas en la producción de canola redujo significativamente el impacto ambiental de otros procesos, como la extracción de aceite y producción de biodiésel (Li y Mupondwa, 2014).

Como se mencionó anteriormente, los GEI es solo un aspecto de la sustentabilidad ambiental y, por lo tanto, no proporciona información suficiente para respaldar la sustitución del diesel fósil o el biodiésel a base de soja con biodiésel de *Jatropha curcas*. Según la RED de la UE, los biocombustibles también deben demostrar el cumplimiento con respecto al impacto en la biodiversidad. El biodiésel a base de *Jatropha curcas* puede demostrar el cumplimiento de los criterios de uso de la tierra de la EU RED, ya que la biomasa no se cultivó en tierras con un alto stock de carbono. Sin embargo, el vínculo entre el cambio de uso de la tierra y la biodiversidad es muy complejo y continúa siendo estudiado, ya que los impactos permanentes y el tiempo de recuperación del cambio de uso de la tierra aún no están claros (Taelman *et al.*, 2016).

Desde una perspectiva de sustentabilidad social, los estudios han demostrado que la *Jatropha curcas* puede ser más adecuada para granjas de tamaño pequeño a mediano en lugar de una producción a gran escala (Bryant y Romijn, 2014). Desde un punto de vista económico, puede ser difícil promocionar la *Jatropha curcas* como una opción económica en Argentina en comparación con la soja de precio competitivo, pero desde una perspectiva de sustentabilidad ambiental, puede ser la mejor opción a largo plazo.

Para seguir evaluando esto, Andersen *et al.*, (2012) han llevado a cabo un diseño y una optimización de la cadena de suministro de biodiésel en Argentina a través de la formulación

de un problema MILP (problema de programación lineal mixto entera) que tiene en cuenta la competencia de la tierra entre la soja, el girasol y la *Jatropha curcas*. Han demostrado que la solución económica óptima incluye un reemplazo gradual de los cultivos tradicionales por otros alternativos (*Jatropha curcas*) para producir la cantidad de biodiésel necesaria para satisfacer la demanda nacional e internacional. Andersen *et al.*, (2012) también han tenido en cuenta que la *Jatropha curcas* puede crecer en áreas marginales, por lo que las áreas sembradas actuales se extienden a las marginales, especialmente en regiones que no son productores tradicionales de petróleo, como Chaco, Santiago del Estero y Formosa. La ampliación del modelo para incluir una función de objetivo ambiental y restricciones forma parte de un trabajo en curso que, permitirá el análisis simultáneo de la sustentabilidad social y económica de la producción de biodiésel basado en *Jatropha curcas* y proporcionará más apoyo al proceso de toma de decisiones.

3.4 Conclusiones

El impacto ambiental de la producción de biodiésel de *Jatropha curcas* en Argentina se evaluó utilizando la metodología del ACV. Se consideraron dos escenarios de cultivo para evaluar las compensaciones entre el tipo de uso de la tierra y los insumos agrícolas. Se observa una reducción del 77% en kg de CO₂ equivalente cuando se usan tierras fértiles e insumos agrícolas mínimos y una reducción del 21% para la producción general. Los resultados de la caracterización muestran un mayor impacto ambiental en todas las categorías para el escenario marginal de la tierra, lo que sugiere que no hay beneficios ambientales derivados del uso marginal de la tierra. El biodiésel de *Jatropha curcas* demuestra una reducción en kg equivalente de CO₂ de hasta el 58% y el 81% en comparación con los valores por defecto para el biodiésel de soja y el diesel fósil, respectivamente.

4. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA EN UNA PLANTA PROCESADORA DE GAS NATURAL

En este Capítulo se realiza el análisis de ciclo de vida en el sector criogénico de una planta procesadora de gas natural basada en procesos de turboexpansión, mediante el uso del software SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants., 2018). El análisis de ciclo de vida se realiza para comprender el perfil ambiental y los puntos críticos de este proceso con el fin de utilizarlos en el diseño y desarrollo. La simulación de la planta procesadora de gas natural se lleva a cabo con el software libre DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) y se recopilaron las entradas y salidas necesarias para el inventario del ciclo de vida mediante múltiples fuentes que serán explicadas en las secciones 4.2 y 4.3 del presente capítulo. Al realizar el análisis de ciclo de vida y considerar los resultados obtenidos después de la caracterización y normalización de los datos del inventario, se concluye que la mayor parte del impacto ambiental está asociado a la columna demetanzadora, la cual tiene una contribución importante en relación con otras partes del sistema, como lo son el separador de alta presión (SAP), los turboexpansores y los intercambiadores de calor criogénicos.

El impacto ambiental del sistema también está influenciado por el contenido molar de dióxido de carbono en la corriente de entrada. Además, entre las 18 categorías de impacto investigadas en el método de evaluación de impacto ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), el agotamiento de fósiles, el cambio climático, la formación de material particulado, la disminución de los recursos hídricos, la toxicidad humana y el agotamiento de metales tienen la mayor contribución entre todas las cargas ambientales. Asimismo, como una de las principales innovaciones del presente estudio se realizó un análisis de sensibilidad como lo

recomienda la norma ISO 14044 (ISO, 2016b) para la fase de interpretación del análisis de ciclo de vida, comparando el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) con el método IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) mostrando que cambiar el método de evaluación de impacto del ciclo de vida de ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) a IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) no tiene un efecto significativo en los datos adquiridos, lo cual demuestra la confiabilidad en los resultados obtenidos.

4.1 Introducción

Las plantas de procesamiento de gas natural proveen etano como materia prima para las plantas de alquenos y productos petroquímicos. Deben presentar un alto rendimiento de etano y tener un mínimo de productos secundarios, así como cumplir con las restricciones ambientales de emisión de dióxido de carbono y de contenido máximo de dióxido de carbono en el gas residual que se reinyecta al gasoducto.

La tecnología ha evolucionado desde la absorción con aceite hasta los procesos criogénicos de turboexpansión. En los procesos de absorción a temperatura ambiente, el gas natural se pone en contacto con un aceite pobre en un absorbedor de alta presión. Se absorben preferentemente los hidrocarburos de mayor peso molecular, que luego se separan del aceite en una columna de baja presión. El proceso de absorción refrigerada con aceite opera a menores temperaturas y permite el empleo de aceites de menor peso molecular, con mayor recuperación de licuados del gas natural (etano y más pesados, NGL). Los procesos de absorción permiten una recuperación de hasta el 40% de etano del gas natural y fueron los más usados hasta 1970 (Wilkinson y Hudson, 1982).

La primera planta de expansión fue construida en 1963 y su diseño básico aún persiste, con pequeñas modificaciones, en la actualidad. La Figura 4.1 muestra el esquema básico de un

proceso de turboexpansión de una planta típica procesadora de gas natural, el sistema de estudio de este capítulo, siendo el proceso más eficiente para una alta recuperación de etano. En la sección 4.2, se presentan detalladamente cada uno de los sectores de este esquema.

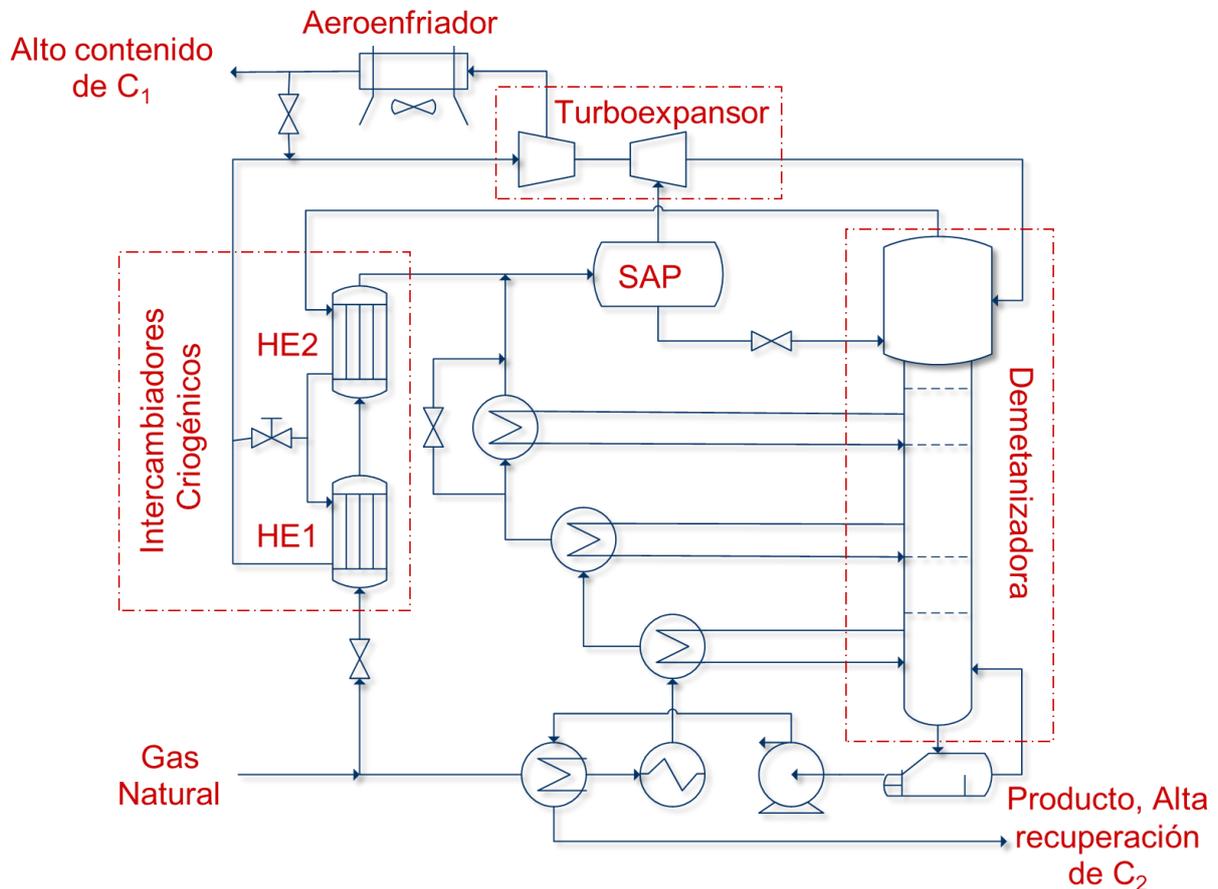


Figura 4.1 Esquema básico del sector criogénico en un proceso de turboexpansión.

En la década de los '80, se realizaron importantes esfuerzos en investigación y desarrollo para la determinación de condiciones óptimas de operación y esquemas más eficientes de proceso en plantas de turboexpansión. Se pueden destacar los estudios realizados por Wilkinson y Hudson (1982), donde se proponen diferentes diseños para mejorar la recuperación de etano sin la eliminación previa del dióxido de carbono de la corriente de entrada. Entre ellos, el proceso de turboexpansión en múltiples etapas, el proceso de gas subenfriado, el proceso de gas-líquido subenfriado y el proceso de líquido subenfriado. Wang (1985) lleva a cabo una búsqueda sistemática de condiciones operativas para una planta de

turboexpansión y determina que el mínimo consumo de energía se puede obtener mediante la combinación de turboexpansión y refrigeración externa. En especial, el grupo de ingeniería de procesos de PLAPIQUI (Planta Piloto de Ingeniería Química) ha estudiado ampliamente los procesos relacionados con el procesamiento de gas natural, desde la selección de diseños, combinación de tecnologías, análisis termodinámicos, hasta estudios de optimización dinámica, entre otros, y sus resultados son la base del presente estudio. Inicialmente, Bandoni *et al.* (1989) desarrollaron una metodología para la selección de diseños de plantas de gas natural, basada en el análisis energético del sector criogénico. Dicha metodología computa la mínima carga de refrigeración y la compara con una cota superior sobre la refrigeración que se puede obtener con trabajo de expansión. Asimismo, estos autores estudiaron la dependencia del esquema de proceso sobre la composición de la alimentación para determinar la tecnología apropiada en cada caso (combinaciones de turboexpansión, turboexpansión y refrigeración externa, expansión Joule-Thomson y refrigeración externa). Respecto a estos diseños alternativos, Fernández *et al.* (1991) analizaron el efecto del contenido de dióxido de carbono sobre el diseño del proceso.

Posteriormente, Díaz *et al.* (1995, 1996, 1997, 1998) estudiaron sistemáticamente el diseño y optimización en estado estacionario de plantas criogénicas de procesamiento de gas natural mediante el desarrollo del programa OPDIS (Díaz y Brignole, 1996). Los mismos autores, (Díaz *et al.*, 1999) realizaron un exhaustivo análisis sobre el efecto del modelo termodinámico sobre los resultados de la optimización de plantas de extracción de etano. La optimización de la planta se ha estudiado también en un ambiente distribuido (Vázquez *et al.*, 2002).

En el mismo año, Díaz *et al.* (2001a, 2001b) desarrollaron dos interesantes trabajos, en el primero (Díaz *et al.*, 2001a) estudiaron un modelo de optimización no lineal mixto entero (MINLP) para modificar una planta de extracción de etano para trabajar tanto en el modo de producción de etano como en el modo de rechazo de etano. En el segundo, Díaz *et al.* (2001b)

determinaron las condiciones óptimas en las plantas de extracción de etano con incertidumbre en la alimentación mediante la formulación de un modelo de programación no lineal bajo incertidumbre como un problema de optimización en dos niveles. Los autores consideran también diferentes objetivos de optimización, tanto maximización de la recuperación de etano como maximización de los beneficios. A partir de estos estudios, Diaz *et al.* (2002) analizaron la flexibilidad en una planta de procesamiento de gas natural a través de la integración de un simulador de procesos mediante la estrategia de flexibilidad del peor de los casos.

Desde el 2003, el grupo de ingeniería de procesos de PLAPIQUI, han estudiado cada sector de las plantas de procesamiento de gas natural desde un punto de vista de optimización dinámica. Para columnas de destilación, Diaz *et al.* (2003a) formularon un modelo riguroso de índice uno para éstas, teniendo en cuenta acumulación de energía en cada etapa de equilibrio y predicciones termodinámicas con una ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1980). Posteriormente, Diaz *et al.* (2003b) y Raghunathan *et al.* (2004) propusieron modelos de columnas donde se verifica la existencia de fases mediante la inclusión de ecuaciones adicionales que representan las condiciones de optimalidad local del problema interno de minimización de la energía libre de Gibbs en cada etapa.

En cuanto a los intercambiadores de calor criogénicos, Rodríguez *et al.* (2003) desarrollaron modelos para optimizar la respuesta transitoria de un intercambiador de calor de contraflujo, de único paso, de tipo de carcasa y tubo, en el que el fluido que circula en los tubos es gas residual y el fluido en la carcasa es gas natural. El modelo desarrollado permite la predicción del flujo óptimo de gas de enfriamiento (variable de optimización) para lograr un valor de temperatura de punto de ajuste en la corriente caliente (gas natural) en el intercambiador de calor de gas a gas a contracorriente. Posteriormente, Laiglecia *et al.* (2011) retomaron este modelo para el intercambiador de calor de contracorriente, de tipo de carcasa y

tubo, con cambio de fase. Este modelo se utiliza como base en este estudio y está detallado en la sección 4.2.2.

Rodríguez *et al.*, (2005) también estudiaron los rebullidores relacionados con el sector criogénico de separación de una planta procesadora de gas natural, para obtener los parámetros óptimos para un controlador del rebullidor, mediante un modelo de optimización dinámica, teniendo en cuenta el uso de una cantidad específica de exceso de aire para producir una combustión realista para eliminar productos de combustión incompleta. El problema de optimización es sujeto a ecuaciones diferenciales algebraicas (DAE).

Finalmente y de manera integrada con todos los sectores de las plantas procesadoras de gas natural, Rodríguez y Díaz (2006, 2007) presentaron resultados preliminares de la optimización dinámica del sector criogénico mediante un enfoque orientado a ecuaciones, que posteriormente, Rodríguez *et al.* (2010) y Laiglecia *et al.* (2010, 2012), mejoran desarrollando la optimización dinámica de las plantas de procesamiento de gas natural mediante el uso de los modelos de primeros principios y la discretización completa de las variables de control y estado. El problema de optimización incluyó modelos rigurosos para intercambiadores de calor criogénicos a contracorriente con cambio de fase parcial, tanques de separación, columnas de destilación y turboexpansores. Las predicciones termodinámicas se realizaron con una ecuación de estado cúbica. El sistema de ecuaciones algebraicas diferenciales parciales se transformó en ecuaciones algebraicas diferenciales ordinarias (DAE, por sus siglas en inglés) aplicando el método de Líneas para la coordenada espacial en intercambiadores de calor criogénicos. El problema de optimización resultante se resolvió aplicando colocación ortogonal en elementos finitos, y el problema de programación no lineal a gran escala (NLP) se resolvió con un método de Punto Interior, proporcionando perfiles temporales y espaciales de variables controladas y manipuladas, al mismo tiempo que cumplían las restricciones específicas asociadas a los procesos de extracción de etano.

Como se evidencia, el grupo de ingeniería de procesos de PLAPIQUI, han investigado de manera exhaustiva las plantas de procesamiento de gas natural y sus principales sectores, logrando configuraciones altamente integradas desde el punto de vista energético y de materia. Sin embargo, aun cuando estos procesos han sido estudiados desde el punto de vista energético, con altas sinergias, no se conoce de manera certera cuál y/o cuánto es su impacto ambiental, qué categorías de impacto tienen mayor afectación y/o cuáles son los procesos que mayor contribución tienen a esto. Por lo que resulta de gran interés utilizar el ACV como herramienta holística para este tipo de problemas, que presentan características comunes a otros sectores de la industria de procesos químicos.

4.2 Descripción de la Planta Procesadora de Gas Natural

En una planta procesadora de gas natural típica de turboexpansión (Fig 4.1 y Fig 4.2), el gas de alimentación se filtra, se comprime y se deshidrata para evitar la formación de hidratos. Luego del acondicionamiento, el gas se envía a dos o más trenes criogénicos en paralelo en los cuales se produce la demetanización. Los productos de fondo de las demetanizadoras se mezclan y se envían a un tren de separación convencional constituido por una deetanizadora, depropanizadora y debutanizadora. Luego de intercambiar calor con el gas de alimentación, el producto de tope de la demetanizadora se comprime y se inyecta al gasoducto.

El sector criogénico es la parte más importante de la planta y constituye el centro de los procesos de turboexpansión. En este sector, cuyo esquema básico se muestra en la Figura 4.1, una parte del gas de alimentación intercambia calor con el producto de tope de la demetanizadora en intercambiadores de calor criogénicos, y la otra parte intercambia calor a los rebullidores de fondo y laterales de la demetanizadora.

El producto de tope de la columna está formado principalmente por metano; el etano y los hidrocarburos más pesados constituyen la corriente de fondo. El dióxido de carbono, de volatilidad relativa intermedia entre metano y etano, distribuye entre tope y fondo. Debido a la presencia de este componente en el gas de alimentación, es necesario verificar que las condiciones de operación de la columna demetanzadora no produzcan la precipitación de dióxido de carbono en las etapas superiores. El producto de tope o gas residual enfría al gas de entrada y es luego recomprimido a la presión de la tubería y distribuido como gas para la venta. El producto de fondo de la demetanzadora puede ser fraccionado posteriormente para producir etano puro, propano, butanos y gasolina natural.

4.2.1 Intercambiadores de Calor Criogénicos

Los intercambiadores de calor son equipos que se utilizan para transferir energía de una corriente de proceso a otra. Hay una gran variedad de modelos de intercambiadores de calor disponibles comercialmente. De acuerdo con las condiciones de operación y los parámetros, por ejemplo, temperaturas, presión, estado de los fluidos, se selecciona un tipo particular de intercambiador de calor. La estructura geométrica y las dimensiones y los arreglos de los flujos afectan el desempeño térmico y el comportamiento transitorio de los intercambiadores de calor. Para cada tipo de intercambiador de calor, es necesario desarrollar un algoritmo de simulación especial, aunque puede ser similar al de otros tipos de intercambiadores de calor.

Los aspectos más importantes que se deben tener en cuenta para el diseño de intercambiadores de calor son la conductividad del material de la pared de los tubos y la compresibilidad de los fluidos, mientras que la configuración del flujo y la fuerza impulsora de temperatura tienen solo un pequeño efecto sobre la dinámica. Los equipos denominados de casco y tubo son adecuados para los procesos de transferencia de calor donde los caudales a

procesar o el calor a transferir son importantes. Este tipo de intercambiadores consta en general de un tubo de gran diámetro llamado casco o carcasa y en su interior se colocan varios tubos de intercambio como se muestra en la Figura 4.3.

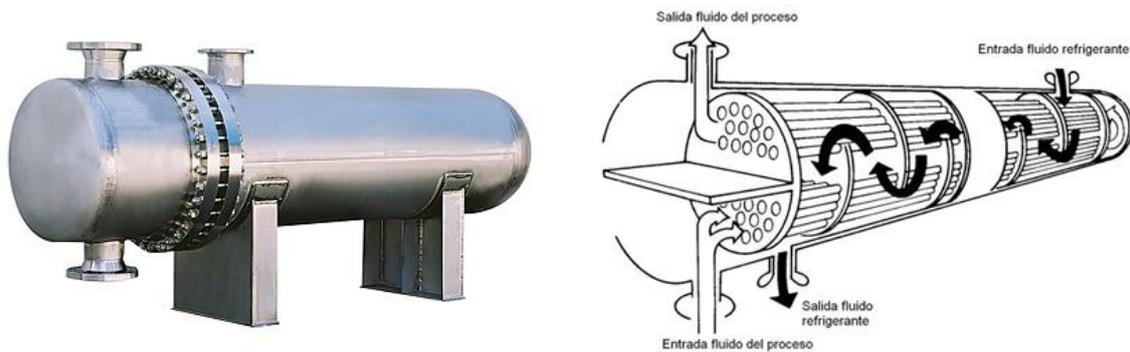


Figura 4.3 Intercambiador de Calor de Tubo y Casco (Tomado de Adolfsson y Rashid, 2016)

La ventaja de colocar numerosos tubos en el interior de la carcasa es que la caída de presión para cada tubo es igual a la caída de presión total del intercambiador, con un caudal significativamente menor en cada uno de los tubos. Esto disminuye el requerimiento energético para el transporte de fluidos. Por otro lado, el área disponible para la transferencia de calor es más grande que en los equipos de doble tubo, con lo que se maximiza la eficiencia en la transferencia de calor.

En esta tesis se utilizaron datos de los modelos desarrollados por Rodríguez *et al.* (2003) y Laiglecia *et al.* (2011) para intercambiadores de calor de carcasa y tubo, contracorriente, con y sin cambio de fase con un enfoque orientado a ecuaciones. En particular, se trata de intercambiadores con deflectores y un solo paso por los tubos y casco. El sistema estudiado cuenta con dos intercambiadores de calor de casco y tubo, en el primero se produce el calentamiento (HE1, primer intercambiador de calor) y condensación parcial en el segundo (HE2, segundo intercambiador) de una mezcla de gas natural que ingresa al sector criogénico

de la planta de procesamiento de gas natural. El sistema se muestra esquemáticamente en la Figura 4.4.

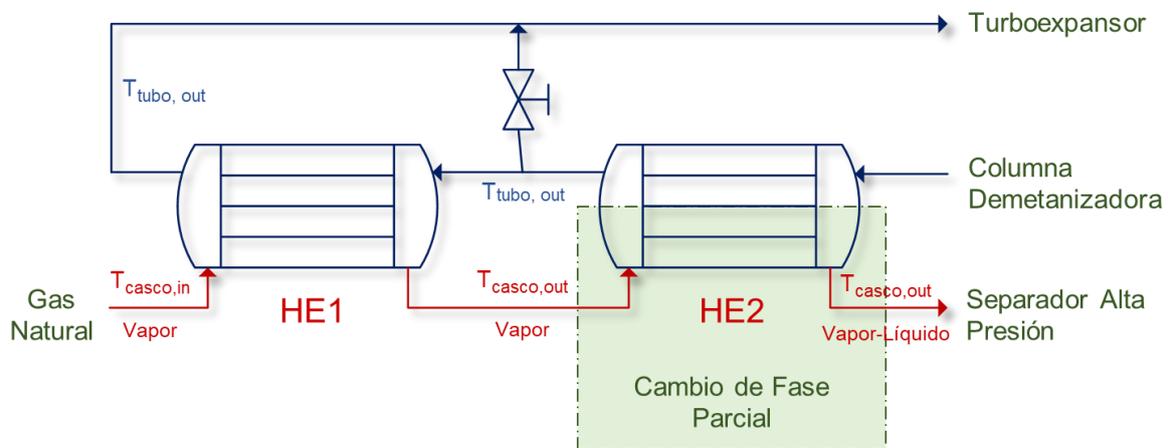


Figura 4.4 Esquema del Sistema de Intercambiador de Calor de Tubo y Casco Contracorriente.

El fluido frío, que es el gas de tope de la columna de demetanzación o gas residual, circula por los tubos de los intercambiadores e ingresa al segundo intercambiador criogénico, donde intercambia calor con el gas de alimentación que condensa parcialmente. En el primer intercambiador HE1, el gas natural circulante por el casco se enfría en contracorriente con el gas residual que sale del HE2. Como se puede ver en la Figura 4.4, existe una válvula a la salida del segundo intercambiador de calor, que permite redireccionar parte del gas residual sin intercambiar calor en HE1. De esta forma se controla la temperatura de salida del gas natural del sistema de intercambiadores criogénicos.

La Tabla 4.1 muestra las composiciones del gas natural alimentado al sector (fluido caliente, circula por la carcasa) y del gas residual y las Tablas 4.2 y 4.3 presentan la descripción de cada intercambiador.

Las condiciones de entrada de los fluidos al sistema de intercambiadores se presentan en la Tabla 4.4. El caudal de entrada reportado es el caudal total al sistema.

Tabla 4.1. Composición molar de los fluidos que intercambian calor

Componente	Gas Natural	Gas Residual
N ₂	0.0144	0.01554
CO ₂	0.0065	0.00440
CH ₄	0.9043	0.96746
C ₂ H ₆	0.0461	0.01175
C ₃ H ₈	0.0176	0.00031
ⁱ C ₄ H ₁₀	0.0033	7.70E-06
C ₄ H ₁₀	0.0044	3.34E-06
ⁱ C ₅ H ₁₂	0.0015	9.32E-08
C ₅ H ₁₂	0.0009	1.68E-08
C ₆ H ₁₄	0.0010	1.36E-09

Tabla 4.2 Descripción del intercambiador HE1.

Diámetro interno de carcasa (m)	0.928
Diámetro externo de los tubos, D ₀ (m) Nominal	0.01588 (5/8" BWG 16)
Arreglo	Δ (triangular)
Distancia entre centros de tubos, P _T (m)	0.0254
Número de tubos, N _T	1400
Número de pasos por los tubos, N _{TP}	1
Número de pasos por la carcasa, N _{TS}	1
Número de módulos en serie	3
Número de módulos en paralelo	4
Espaciado entre deflectores, L _B (m)	0.6096
Longitud de la carcasa, L _s (m)	1
Espaciado entre haz de tubos y carcasa, Δ _b (m)	0.006096
Espesor del deflector, t _b (m)	0.005
Porcentaje de corte del deflector (%)	40
Área de transferencia de calor por modulo (m ²)	851.06

Tabla 4.3 Descripción del intercambiador HE2 (presenta cambio de fase)

Diámetro interno de carcasa (m)	0.864
Diámetro externo de los tubos, D_0 (m) Nominal	0.01905 (3/4" BWG 16)
Arreglo	Δ (Triangular)
Distancia entre centros de tubos, P_T (m)	0.0238
Número de tubos, N_T	990
Número de pasos por los tubos, N_{Tp}	1
Número de pasos por la carcasa, N_{Ts}	1
Número de módulos en serie	1
Número de módulos en paralelo	2
Espaciado entre deflectores, L_B (m)	0.6096
Longitud de la carcasa, L_s (m)	1
Espaciado entre haz de tubos y carcasa, Δ_b (m)	0.006096
Espesor del deflector, t_b (m)	0.005
Porcentaje de corte del deflector (%)	40
Área de transferencia de calor por modulo (m^2)	722.11

Tabla 4.4 Condiciones de entrada al sistema de intercambiadores HE1 y HE2

	Gas natural	Gas residual
T entrada (K)	308.15	173.00
P entrada (atm)	55.90	18.00
F entrada (kmol/h)	12631.32	18048.00

4.2.2 Columna Demetanizadora

Las columnas de fraccionamiento son ampliamente utilizadas en las industrias de procesos químicos donde se deben destilar grandes cantidades de líquidos. La destilación es uno de los procesos de separación más comunes e intensivos en energía. La efectividad de la separación depende de la altura y el diámetro de la columna, la relación entre la altura de la columna y el diámetro, y el material que comprende la propia columna de destilación. En una planta química típica, representa aproximadamente el 40% del consumo total de energía. (Felder, 2005).

Los procesos en columnas de destilación constituyen una de las operaciones más difíciles en la industria química debido a su naturaleza, que implica cambios de fase, importantes demoras en el tiempo y una fuerte interacción entre las variables. Estos procesos dinámicos incluyen, entre otros, la puesta en marcha, parada, respuesta ante perturbaciones y cambios de puntos de operación. En esta tesis se utilizaron datos operativos obtenidos con los modelos de columnas desarrollados por Diaz *et al.* (2003b) y Raghunathan *et al.* (2004) donde se verifica la existencia de fases mediante la inclusión de ecuaciones adicionales que representan las condiciones de optimalidad local del problema interno de minimización de la energía libre de Gibbs en cada etapa. Los modelos incluyen las ecuaciones MESH (balances de masa y energía, ecuaciones de sumatoria de fracciones molares y correlaciones hidráulicas) y predicciones termodinámicas y de solubilidad de dióxido de carbono con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). La Tabla 5.2 muestra la descripción de la columna de despojo considerada, se puede encontrar más detalles en Diaz *et al.* (2003b) y Raghunathan *et al.* (2004).

Tabla 4.5 Descripción de la columna demetanizadora

Número de etapas	8
Tipo de plato	Perforado
Diámetro (m)	2.40
Área de orificio (m ²)	0.45
Espaciado entre platos (m)	0.65
Ancho de vertedero (m)	1.44
Alimentación	1 y 2

La recuperación de etano aumenta a bajas presiones de tope debido al aumento de la relación de expansión en el turboexpansor, lo que produce menores temperaturas que, a su vez favorecen la demetanización.

Tabla 4.6 Composición de gas natural

Componente	Caso A (%mol)	Caso B (%mol)
Nitrógeno	1.44	1.37
Dióxido de carbono	0.65	1.30
Metano	90.43	89.40
Etano	4.61	4.43
Propano	1.76	2.04
Butanos	0.77	0.96
Pentanos+	0.34	0.50

Para tener esto en cuenta en el ACV realizado y tener una adecuada interpretación de los resultados, se estudiaron dos mezclas reales de diferente contenido de dióxido de carbono, que se muestran en la Tabla 4.6. El Caso A, es una mezcla de bajo contenido de dióxido de carbono y el Caso B es una mezcla de alto contenido de dióxido de carbono. Los resultados de las dos simulaciones fueron realizados en DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) para el esquema de la planta de separación de gas natural mostrado en la Figura 4.2.

4.2.3 Turboexpansor

El turboexpansor constituye una parte fundamental de las plantas criogénicas de procesamiento de gas natural. El uso de turboexpansores en las plantas de procesamiento de gas natural comenzó en los años 60. En 1970, la mayor parte de las plantas de extracción de etano o propano ya los incluían en su diseño para incorporar las ventajas características de un expansor. La tendencia en la industria del procesamiento de gas continúa hacia un uso creciente de los turboexpansores para alcanzar las bajas temperaturas requeridas. En esta tesis se utilizaron datos operativos tomados de una planta en operación y de Rodríguez *et al.* (2006, 2007, 2010) y Laiglecia *et al.* (2012) (Figura 4.6).

Un turboexpansor recupera trabajo mecánico de la expansión de una corriente gaseosa. El proceso opera en forma isoentrópica en el caso ideal y produce un trabajo levemente menor al teórico en el caso real. En este proceso, la temperatura de la corriente disminuye y se produce condensación parcial de la mezcla gaseosa alimentada.

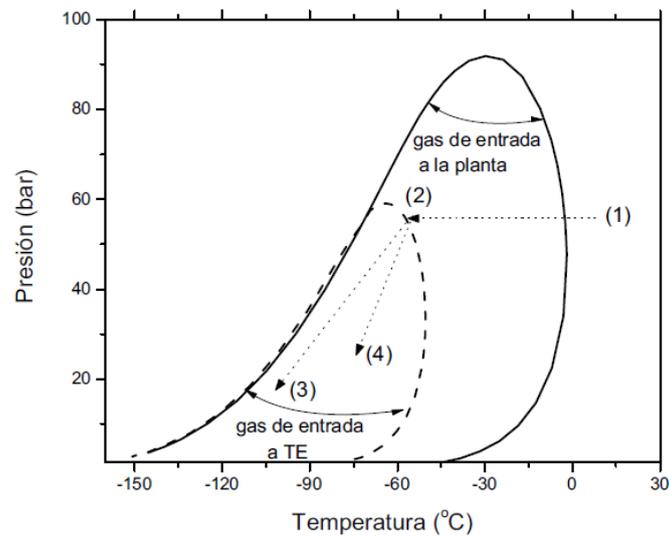


Figura 4.5 Diagrama P-T para el proceso de turboexpansión (Tomado de Rodríguez *et al.*, 2010)

La Figura 4.5 muestra un diagrama presión-temperatura para el proceso que se lleva a cabo en el turboexpansor. La curva sólida representa la envolvente de fase de una alimentación típica a la planta de procesamiento de gas. Al ingresar al sector criogénico, el gas se representa por el punto 1 en la Figura 4.5. A medida que se enfría en los intercambiadores criogénicos, su temperatura se mueve a lo largo de la línea punteada hacia el punto 2. En este punto, el gas ingresa al separador de alta presión, previo al turboexpansor, donde se separa la fracción condensada del vapor. Esta corriente de vapor tiene ahora su propia envolvente de fase, que se representa en la figura 4.5 con líneas de trazos. Al ingresar al turboexpansor, el gas está sobre la línea de puntos de rocío. A medida que el gas fluye a través del turboexpansor, su camino se muestra en la línea de puntos de 2 a 3. El punto 3 representa la salida del turboexpansor. Si el gas se expandiera sin realizar trabajo, el camino de la expansión sería del punto 2 al 4, una expansión Joule Thomson (isoentrópica). La temperatura y presión de salida serían mayores a

las obtenidas con el turboexpansor (expansión casi isoentrópica). En este ejemplo se ha considerado la presión en el punto 4 mayor que la obtenida por el flujo a través del turboexpansor (punto 3) porque se asume que, sin el turboexpansor funcionando tampoco funciona el compresor asociado y, por lo tanto, no es posible recomprimir el gas residual a la presión requerida solo con el recompresor. El turboexpansor simulado se muestra a continuación en la Figura 4.6.

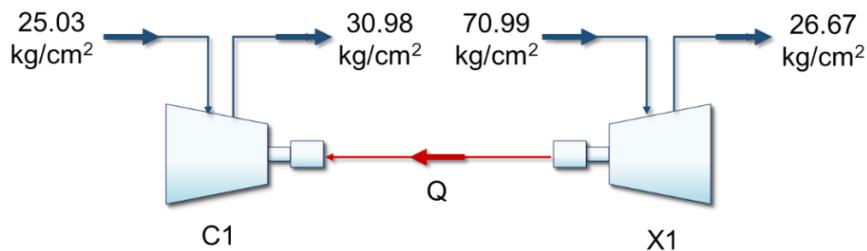


Figura 4.5 Esquema del Turboexpansor

4.2.4 Separador de Alta Presión

La mezcla de gas natural parcialmente condensada proveniente de los intercambiadores criogénicos que se muestran en la Figura 4.4, se alimenta a un tanque horizontal, donde se separa en una corriente de vapor que se expande luego en el turboexpansor y una corriente de líquido que, luego de expandirse se alimenta a través de una válvula al punto más bajo de alimentación de la columna de destilación, como se muestra en la Figura 4.6.

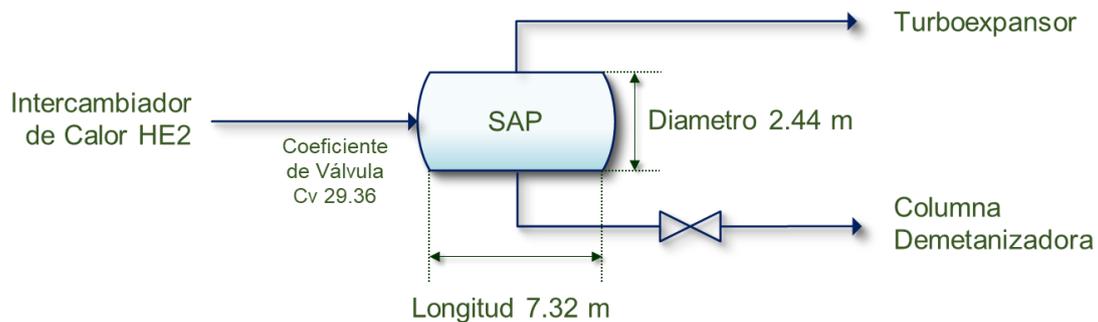


Figura 4.6 Esquema del Separador de Alta Presión

4.3 Análisis de Ciclo de Vida de la Planta Procesadora de Gas Natural

El ACV de la planta procesadora de gas natural que utiliza procesos criogénicos de turboexpansión se realiza mediante el uso del software SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants, 2018) y utilizando como método de EICV ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017). La etapa de interpretación del análisis de ciclo de vida se realiza comparando el método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) con el método IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003).

4.3.1 Definición de Objetivo y Alcance

El objetivo de este estudio es investigar el impacto ambiental asociado con la producción de etano, en el sector criogénico de una planta de procesamiento de gas natural en Argentina, para proporcionar una imagen completa del desempeño ambiental del sistema propuesto e identificar los puntos críticos del proceso que se utilizarán en el estudio de condiciones operativas óptimas. Se utiliza un enfoque de ACV desde la cuna hasta la puerta (cradle to gate), considerando la adquisición de materia prima, el transporte, la infraestructura, el material operativo y la energía necesaria para la extracción de etano del gas natural. La unidad funcional se define como 1 Ton de etano producido en la puerta (Gate) del sector criogénico. El límite del sistema incluye una unidad de turboexpansión, dos intercambiadores de calor criogénicos, una unidad de separación de alta presión, una columna demetanizadora y sus rebullidores laterales y de fondo, como se indica en el sección 4.2 y en la Figura 4.1. Las fases de uso y disposición de los productos no están incluidas en este estudio.

4.3.2 Inventario del Ciclo de Vida (LCI)

Los datos de inventario requeridos se obtienen de la simulación del sector criogénico de la planta procesadora de gas natural que se indica en la Figura 4.2., utilizando DWSIM v5.2 (Medeiros *et al.*, 2015), y los datos necesarios se obtuvieron de diversos estudios previos descritos en la sección 4.2. Los factores de impacto de cada proceso relacionado con cada material para cada una de las diferentes unidades, el transporte a través de ellas, la energía necesaria para la fabricación y la infraestructura para las seis unidades se obtienen de la base de datos Ecoinvent v3.5 (Ecoinvent Center, 2018).

4.3.3 Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA)

SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants., 2018) se utiliza junto con el método de evaluación de impacto ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) para calcular los impactos ambientales de los datos del inventario. ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) es un método de evaluación de impacto que considera las cargas ambientales tanto desde el punto de vista medio como desde el punto final. Incluye 18 categorías de impacto de punto medio como se muestra en la Figura 2.6 de esta tesis. Estas 18 categorías de impacto se agregan en tres categorías de impacto de daños de punto final, que incluyen la salud humana, los ecosistemas y los recursos.

4.3.4 Interpretación del Análisis del Ciclo de Vida

Según las normas ISO 14040 (ISO, 2016a) y 14044 (ISO, 2016b), la interpretación es el último paso en el análisis del ciclo de vida. Las normas ISO sugieren que en algunos casos un análisis de sensibilidad en los resultados obtenidos considerando cambios en suposiciones son una manera adecuada de interpretar los resultados, sin embargo, en la práctica son pocos los

estudios que realizan esta etapa en forma detallada. En este estudio, se consideraron dos cambios en el supuesto. Primero, en la EICV se cambia del método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) al método IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) para las categorías de daño. El método IMPACT 2002+ es un método que comprende cuatro métodos de EICV que incluyen IMPACT 2002, Eco-indicator 99, CML e IPCC. En segundo lugar, se estudiaron dos mezclas reales de diferente contenido de dióxido de carbono, que se muestran en la Tabla 4.6. El Caso A es una mezcla de bajo contenido de dióxido de carbono y el Caso B es una mezcla de alto contenido de dióxido de carbono.

Cabe destacar que el análisis de sensibilidad no es desde el punto de vista de ingeniería de procesos, donde el análisis de sensibilidad se utiliza para estudiar el efecto de la incertidumbre en los parámetros del modelo sobre los valores de las variables dependientes (Saltelli *et al.*, 2008) sino desde el punto de vista cualitativo dado por la norma ISO 14040 (ISO, 2016a) y 14044 (ISO, 2016b). Los resultados, la discusión y el análisis de sensibilidad del estudio se presentan en la siguiente sección, y luego se realiza la interpretación correspondiente.

4.4 Resultados Numéricos y Discusión

Los procesos criogénicos se caracterizan por ser altamente integrados desde el punto de vista energético y de materia, por presentar esquemas de proceso complejos, pequeñas fuerzas impulsoras para la transferencia de calor, altos requerimientos operacionales y, generalmente, alta pureza de producto. En la Figura 4.7 se muestran los resultados de la EICV de la planta procesadora de gas natural, con el método de evaluación de impacto de punto medio ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) para los dos casos estudiados.

La Figura 4.7 brinda información valiosa del ACV, nos proporciona información sobre cuánto aporta exactamente cada unidad estudiada de la planta en los impactos ambientales

mediante una metodología reconocida. Como se muestra innegablemente a partir de esta figura, la columna demetanzadora tiene la mayor contribución en todas las categorías de impacto, excepto en las categorías relacionadas con el uso del suelo, tales como ocupación de tierra urbana, ocupación de tierra natural y transformación de la tierra natural, donde tiene proporciones equitativas. Esto se debe a que estas últimas categorías se relacionan directamente con la locación donde se realiza el proyecto y no con el proceso que se desarrolla en este caso.

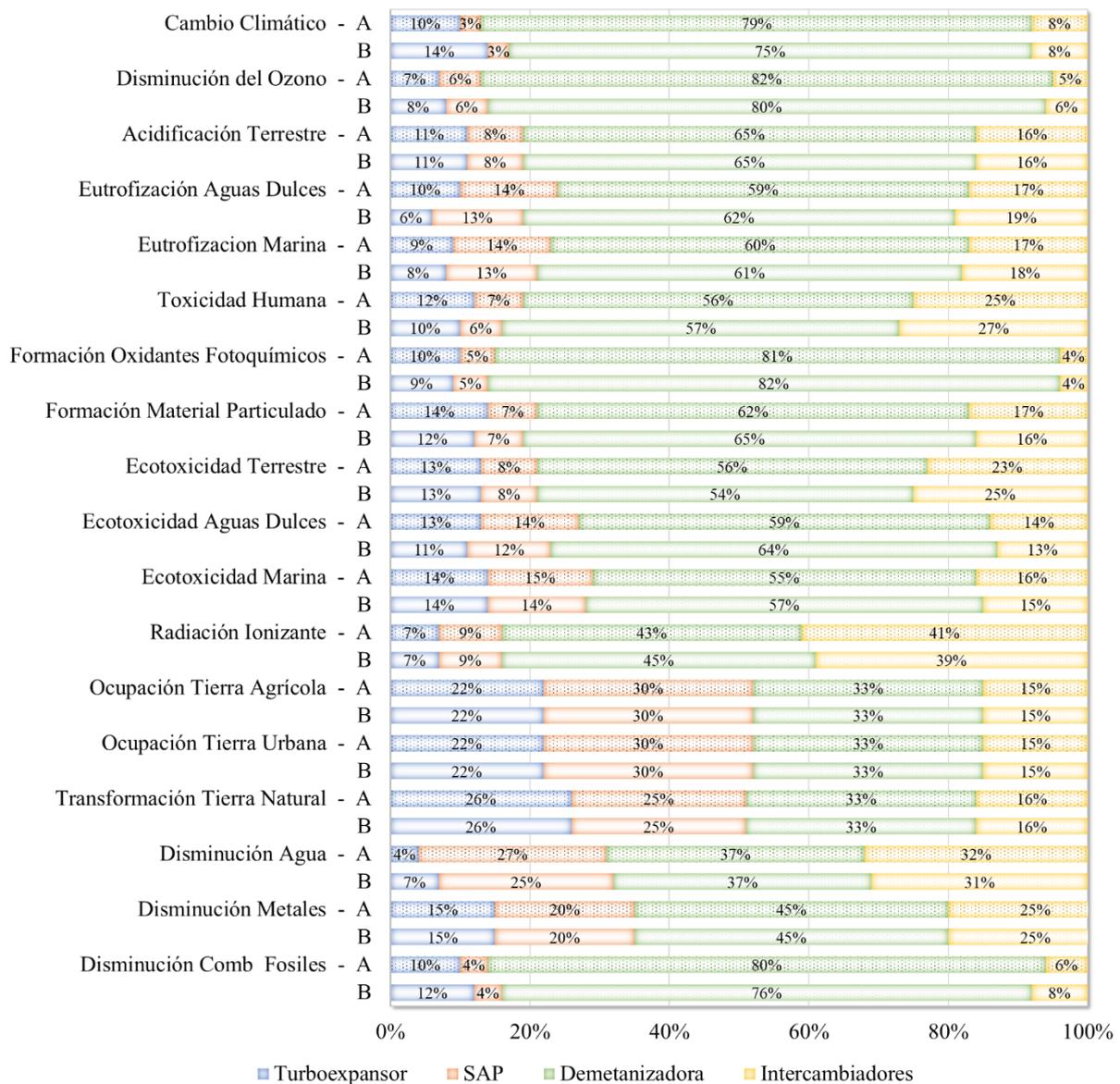


Figura 4.7 Resultados de las Categorías de Impacto Medio ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) de las dos alimentaciones para la planta procesadora de gas natural.

Una de las razones para que la columna demetanzadora presente la mayor proporción de impactos se debe a que el ACV, de acuerdo a los procesos totales y a estudios similares dados por Ecoinvent (Ecoinvent Center, 2018) impone la mayor interacción en el análisis holístico de la carga térmica de los rebullidores de fondo y laterales, y sus impactos a la columna demetanzadora y no a otras unidades, los factores de impacto relacionados con estos rebullidores no son conocidos ya que hacen parte de cálculos internos que utiliza SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants., 2018) de acuerdo a la simulación realizada.

Como se mencionó en la sección 4.2.2 para realizar una mejor interpretación de los resultados, se estudiaron dos alimentaciones a la planta procesadora de gas natural con diferente contenido de dióxido de carbono, como se muestra en la Tabla 4.6. El Caso A es una mezcla de bajo contenido de dióxido de carbono y el Caso B es una mezcla de alto contenido de dióxido de carbono. Las simulaciones de estos dos escenarios fueron realizadas en DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) e incluidos en el ACV. El caso A presenta una recuperación de etano del 76.32% mientras que el caso B presenta una menor recuperación de etano del 68.12%.

La Figura 4.7 muestra que la distribución de los impactos para las cuatro unidades seleccionadas son similares para las dos alimentaciones estudiadas, con diferencias en la mayoría de los casos entre 2 ~ 5 puntos porcentuales inicialmente esto puede conducir a la idea errónea de que las dos alimentaciones tienen los mismos o similares impacto ambientales, pero como se evidencia en la normalización (una de las etapas no obligatorias del ACV) en la Figura 4.8 los impactos de estos casos son diferentes y con proporciones significativas.

La Figura. 4.8 muestra que entre las 18 categorías de punto medio, solo seis categorías tienen impactos significativos y es en donde se deberían centrar los cambios en diseños y desarrollos de procesos para minimizar estos impactos. Estas categorías son el agotamiento de

fósiles, el cambio climático, la formación de material particulado, la disminución de los recursos hídricos, la toxicidad humana y el agotamiento de los metales.

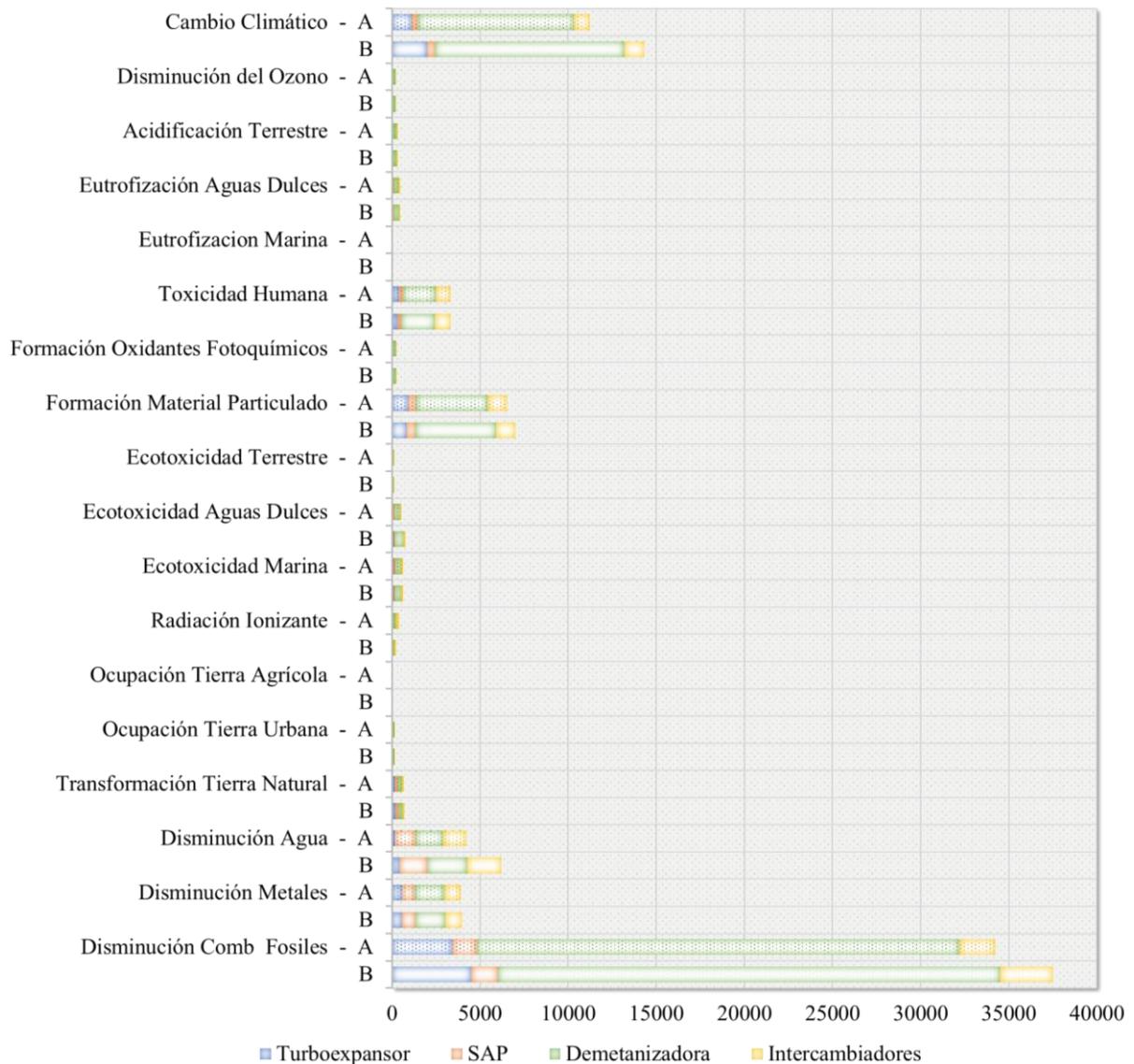


Figura 4.8 Normalización de las Categorías de Impacto Medio ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) de las dos alimentaciones para la planta procesadora de gas natural

En esta figura se puede evidenciar de una mejor manera la diferencia entre los dos casos estudiados para las seis categorías de impacto significativas, en cinco de ellas la mezcla de alto contenido de dióxido de carbono (Caso B) siempre genera más impactos ambientales, lo que permite concluir que las características de la corriente de entrada son importantes y afectan directamente el desempeño ambiental de la planta procesadora. Una posible solución a esto es acondicionar el flujo de entrada, mediante el uso de alguna tecnología que permita disminuir

la cantidad de dióxido de carbono en la corriente. Esto concuerda con los procesos en columnas de destilación que constituyen una de las operaciones más difíciles en la industria química debido a su naturaleza, que implica cambios de fase, importantes demoras en el tiempo y una fuerte interacción entre las variables.

En la fase de uso, las diferentes unidades están siendo utilizadas. Algunas unidades requieren más energía durante su fase de uso que otras, y deben tenerse en cuenta en el análisis, generalmente los intercambiadores de calor son unidades que no requieren energía por lo que a priori se asume que sus contribuciones a la carga ambiental son mínimas y muchas veces se asume como intrascendentes (Adolfsson y Rashid, 2016), pero como se evidencia en la Figura 4.7 y 4.8, sus contribuciones son significativas, haciendo que sea un escenario interesante para analizar. Los estudios de impacto ambiental de intercambiadores de calor son incipientes, el único ACV conocido fue el desarrollado por Adolfsson y Rashid (2016) en Suecia, donde estudian el uso de intercambiadores de calor de carcasa y tubo, sin cambio de fase, para transportar aceites y derivados de petróleo en un puerto. Expusieron que aunque los intercambiadores no son dispositivos electrónicos, lo que significa que no consumen ningún tipo de energía ni emiten emisiones durante la fase de uso, presentan impactos ambientales significativos desde un punto de vista integrado al ACV general, debido a las diferentes configuraciones y fluidos que se encuentran relacionados con ellos. Adolfsson y Rashid (2016) indicaron igualmente, la falta de información y datos representativos, aún en bases de datos como Ecoinvent. De forma similar, en este estudio se obtuvieron resultados análogos y el impacto ambiental asociado a esta unidad no es insignificante y tiene que ser interpretado desde las cualidades del ACV, es decir, el ACV es un estudio de tipo holístico por lo que asocia todos los procesos del ciclo de vida en sus diferentes fases a un solo punto, o a una sola unidad o a un solo proceso, en este caso los intercambiadores de calor reciben fluidos que han sido calentados/enfriados por varias fuentes de energía y varios procesos. La fase de uso para esta

evaluación será la energía que se necesita para calentar/enfriar la corriente que corre a través de los intercambiadores de calor para mantener los productos a la temperatura deseada.

Por otro lado, en el proceso de turboexpansión, pequeñas modificaciones estructurales permiten obtener notables mejoras en la recuperación de etano, dependiendo de la composición y presiones de los gasoductos. Al proponer cambiar de un estado de baja recuperación de etano a otro con mayor recuperación se genera una mejora en el desempeño ambiental de la planta procesadora de gas. Se sabe que estos cambios en las composiciones están relacionados con dos variables (Diaz *et al.*, 1995; Diaz *et al.*, 1997): presión de tope y carga térmica en el rebullidor de la columna de despojo. La recuperación de etano aumenta a bajas presiones de tope debido a que ello aumenta la relación de expansión en el turboexpansor, lo que permite alcanzar menores temperaturas que, a su vez favorecen la demetanización.

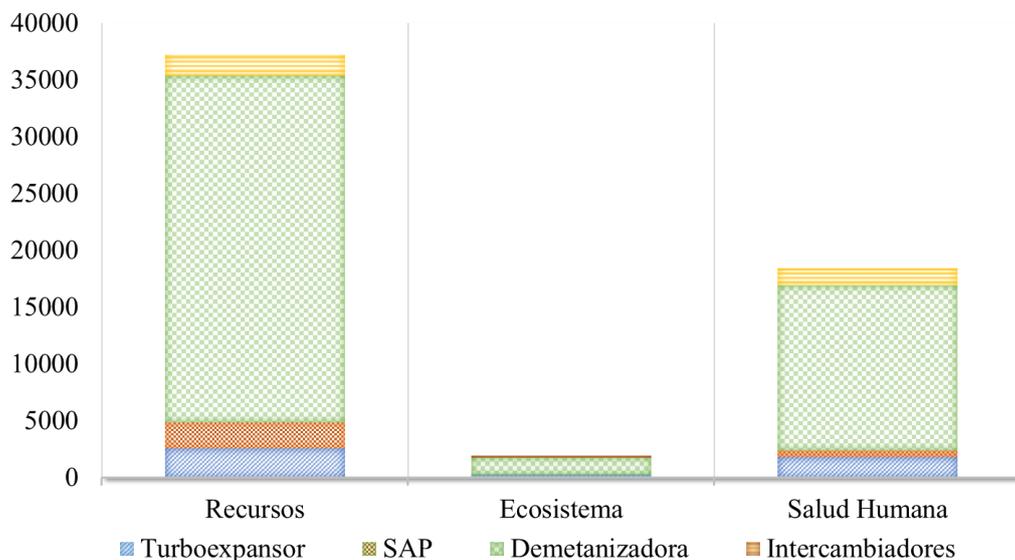


Figura 4.9 Resultados de las Categorías de Daño de ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) Alimentación A para la planta procesadora de gas natural

La Figura 4.9 muestra los resultados de la EICV de la planta procesadora de gas natural, con el método de evaluación de impacto de punto final ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) normalizado para los dos escenarios estudiados. La columna demetanzadora contribuye mayoritariamente en las tres categorías de impacto de daño de la salud humana, los ecosistemas

y los recursos. El diagrama normalizado muestra que el ACV de la planta procesadora de gas natural tiene los mayores impactos en los recursos y luego en la salud humana. El impacto en el ecosistema es insignificante en comparación con los impactos mencionados anteriormente.

Para realizar un análisis de sensibilidad e investigar el efecto del método de EICV en los resultados del ACV, se utiliza el método IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) en lugar del método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017). Las categorías de impacto de punto medio del método IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) incluyen carcinógenos, no carcinógenos, sustancias inorgánicas respiratorias, radiación ionizante, sustancias orgánicas respiratorias, agotamiento de la capa de ozono, ecotoxicidad acuática, ecotoxicidad terrestre, acidificación terrestre, ocupación de la tierra, acidificación acuática, eutrofización acuática, energía global no contaminable y extracción de minerales. De manera similar al método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) agrupa las categorías de impacto de punto medio en cuatro categorías de impacto de punto final de la siguiente manera: salud humana, calidad del ecosistema, cambio climático y recursos.

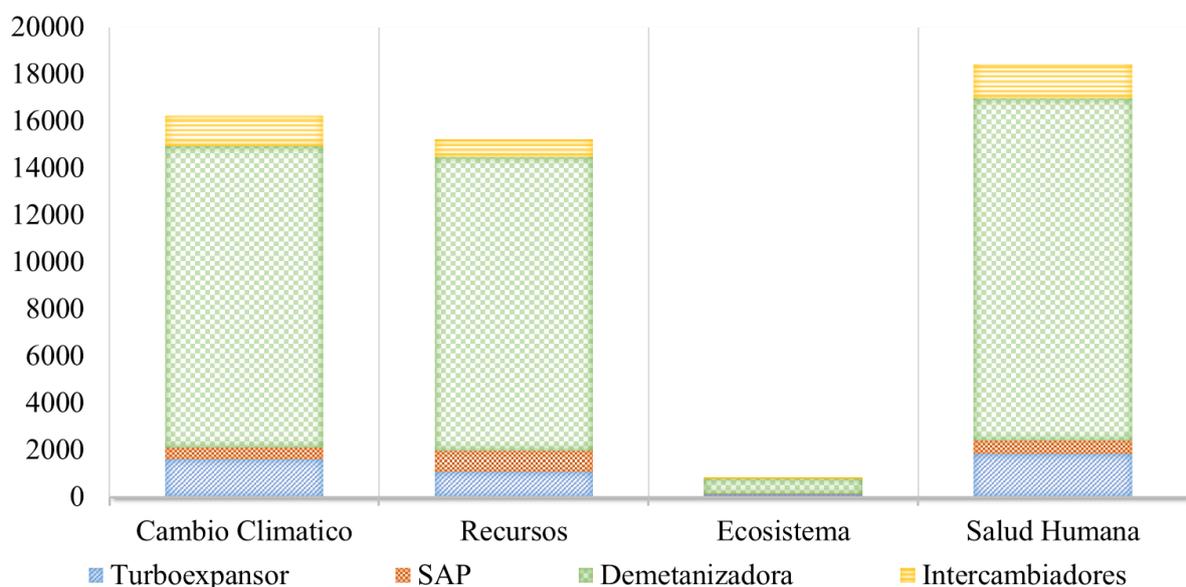


Figura 4.10 Resultados de las Categorías de Daño de IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) Alimentación A para la planta procesadora de gas natural

La Figura 4.10 muestra la caracterización de la separación de etano mediante el método EICV IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) de punto final normalizado. Como se ve en esta figura no se produjeron cambios significativos, y la columna demetanizadora contribuye enormemente a la mayoría de las categorías de daño de todo el sistema. De forma similar al método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), la salud humana y los recursos tienen mayor impacto en comparación con el impacto sobre la calidad del ecosistema. Por lo tanto, cambiar el método de EICV no afectó los resultados del estudio de ACV en el sistema de producción estudiado, y por lo tanto los resultados son confiables. Renou *et al.* (2008) llegaron a una conclusión similar donde el cambio de método de EICV no tuvo efectos significativos.

El ACV realizado es susceptible de mejoras en el proceso de turboexpansión, pequeñas modificaciones estructurales permiten obtener mayores rendimientos en la recuperación de etano, dependiendo de la composición y presiones de gasoductos, generando procesos alternativos de turboexpansión. Este estudio solo abordó la configuración básica de turboexpansión, con buenos resultados, sin considerar nuevas tecnologías como los procesos de expansión en múltiples etapas, de gas subenfriado, de gas-líquido subenfriado, de demetanización en dos etapas y de gas subenfriado con reflujo de gas residual.

4.5 Conclusiones

En este capítulo, se analiza el desempeño ambiental de procesos criogénicos de extracción de etano de gas natural basado en un proceso básico de turboexpansión de acuerdo con las normas ISO 14040 (2016a) y 14044 (2016b). El objetivo del estudio fue investigar el perfil ambiental y los puntos críticos en el procesamiento del gas natural para utilizarlos en el diseño y desarrollo de nuevos procesos o cambios en las condiciones operativas existentes. La implementación del ACV se realizó a través del software SimaPro 8.5.2 (PRé-Consultants.,

2018). Los datos de inventario se obtuvieron mediante la simulación de procesos realizados en DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) y la base de datos Ecoinvent v3.5 (Ecoinvent Center, 2018). ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) se aplicó como método de EICV para traducir los datos de inventario a las cargas ambientales y las categorías de impacto de punto medio y final.

El ACV realizado indica que la columna demetanzadora contribuyó significativamente en la mayoría de las categorías de impacto en relación con otras unidades del sistema. Además, entre las 18 categorías de impacto investigadas en el método de evaluación de impacto ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), el agotamiento de fósiles, el cambio climático (salud humana), la formación de partículas, el cambio climático (ecosistema), la toxicidad humana y el agotamiento de metales tuvieron la mayor contribución en todas las cargas ambientales. Conjuntamente, el análisis de sensibilidad mostró que cambiar el método de evaluación del impacto del ciclo de vida de ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) a IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) no tuvo un efecto significativo en los resultados obtenidos y, por lo tanto, los resultados son confiables. Además, al estudiar los dos casos propuestos para la corriente de alimentación, indicó una mejor manera de interpretar los resultados y evidenciar cómo mejorar los impactos ambientales. En este sentido, para mejorar el desempeño ambiental de la separación de etano, se debe considerar particularmente el contenido de dióxido de carbono en la entrada y se debe aplicar un mecanismo para intentar disminuir esta fracción. El uso de fuentes de energía renovable como energía eólica, biomasa y solar puede ser útil para reducir los impactos energéticos impuestos por el sistema. Cambios en la estructura y diseño de los rebullidores de fondo y laterales de la columna demetanzadora pueden ayudar a reducir la energía requerida y son una opción secundaria que podría aplicarse para mejorar el desempeño ambiental.

Finalmente, se analiza el desempeño ambiental de procesos criogénicos de extracción de etano de gas natural basado en un proceso básico de turboexpansión, sin embargo la metodología empleada puede extenderse fácilmente para el estudio de los procesos alternativos

de turboexpansión debido a que se han estudiado todas las unidades que conforman estos procesos.

5. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA Y OPTIMIZACIÓN MULTI OBJETIVO DE LA OPERACIÓN DE UN COMPLEJO PETROQUÍMICO

En este capítulo, se realiza el análisis de ciclo de vida de un complejo petroquímico basado en gas natural. Se formula un problema de optimización multiobjetivo para la maximización del beneficio económico y minimización del impacto ambiental en las operaciones de dicho sistema. El modelo matemático del complejo petroquímico incluye modelos lineales y no-lineales simplificados de cada planta de procesos que lo integran, en términos de un conjunto de variables claves tales como niveles de producción, consumo de servicios, entregas intermitentes, perfiles en los niveles de inventario y distribución de productos.

El modelo matemático resultante es un problema de programación no lineal mixto entero multiobjetivo (MINLP) y multiperiodo. El mismo se implementó en GAMS (GAMS Development Corporation, 2018). El modelo MINLP tiene dos funciones objetivo y se resuelve por el método ϵ -constraint method, ya descrito en el Capítulo 2 de la presente tesis. La curva Pareto obtenida muestra la relación de compromiso entre los aspectos económicos y ambientales de la operación sustentable del complejo petroquímico estudiado.

El objetivo ambiental se desarrolló mediante el uso del indicador ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), el cual se utiliza para realizar el análisis de ciclo de vida mediante sus 18 indicadores de impacto de punto medio (mid-points) y sus tres indicadores de punto final (end-points), los cuales ayudan a analizar con mayor detalle los aspectos ambientales correspondientes al complejo petroquímico en estudio.

Los resultados obtenidos muestran la influencia de la distribución de la materia prima procesada y de los productos intermedios entre las plantas, así como de la distribución de los medios de transporte de éstos en el desempeño ambiental.

5.1 Introducción

La industria petroquímica es una constante proveedora de “commodities” para nuestra sociedad, aun cuando actualmente se están explorando opciones basadas en materias primas renovables. De modo que, aunque se vislumbre que el uso de recursos no renovables necesariamente se limitará en el futuro, existen actualmente muchas razones para abordar problemas tales como la optimización de procesos, el ahorro de energía y la minimización del impacto ambiental de la industria petroquímica por lo tanto, el concepto de sustentabilidad es incorporado al contexto de decisiones operativas en sistemas productivos existentes.

En las últimas décadas se ha dedicado mucho esfuerzo en optimizar los procesos de producción y el rendimiento económico. Sahinidis *et al.* (1989) propusieron un problema de programación lineal mixto entera (MILP) para la selección y expansión óptima de plantas químicas, abordando diferentes demandas y precios en una planificación a largo plazo. Posteriormente, Turkay *et al.* (1998) aplicaron enfoques basados en lógica propuestos por Turkay y Grossmann (1996) para resolver un problema MILP para la optimización total de un complejo petroquímico. Bok *et al.* (2000) propusieron una estrategia de descomposición en dos niveles, para la solución de un modelo MILP multiperiodo para cadenas de suministros de procesos continuos. Jackson y Grossmann (2003) propusieron técnicas de descomposición Lagrangiana para la solución de un problema de programación no lineal (NLP) relacionando la planificación de la producción, el transporte y las ventas en varios sitios de una empresa química. Schulz *et al.* (2005) propusieron un modelo de optimización multiperiodo integrado,

de tipo mixto entero no lineal (MINLP), para la cadena de suministro de un complejo petroquímico existente a gran escala, con una resolución temporal corta. Este modelo matemático tiene en cuenta la producción, la oferta y la entrega del producto de manera multimodal.

Más recientemente, algunos autores han abordado el modelado y la optimización de la industria del gas y la cadena de suministros, impulsados por la creciente disponibilidad de shale gas (Siirola, 2014). Entre ellos, Cafaro y Grossmann (2014) abordaron el diseño, la planificación a largo plazo y el desarrollo de la red de cadena de suministros de shale gas como un problema MINLP. He y You (2015) estudiaron la producción de etileno bajo incertidumbre a partir de shale gas y bioetanol mediante simulaciones en el simulador de procesos comercial Aspen HYSYS y utilizando técnicas de optimización estocástica. Onet *et al.* (2016) y Niziolek *et al.* (2016) estudiaron el diseño óptimo de plantas para la producción de olefinas y para la producción de aromáticos, respectivamente, mediante el uso de programación matemática.

Por otro lado, la aplicación de optimización matemática multiobjetivo a la industria petroquímica fue desarrollada inicialmente por Sophos *et al.* (1980) maximizando la disponibilidad del intercambio termodinámico y minimizando la pérdida de trabajo y el consumo de materias primas. Estos autores resolvieron el problema de optimización bi-objetivo utilizando tanto el enfoque de función de único objetivo ponderado como el método ϵ -constraint. Sin embargo, en la literatura no hay estudios que relacionen directamente la sustentabilidad mediante indicadores ambientales tales como el Eco-Indicator 99 (PRé-Consultants, 2000) o ReCiPe 2016 (Huijbregts *et al.*, 2017) y las operaciones en un problema de optimización multiobjetivo en la industria química y petroquímica, lo que hace que este trabajo se vuelva relevante.

En este contexto, los primeros acercamientos entre sustentabilidad y operaciones de sistemas fueron dados gracias al análisis de ciclo de vida, que se usó como una herramienta descriptiva para evaluar el desempeño ambiental al determinar las principales fuentes de impacto en un proceso o producto. Azapagic y Clift (1999) propusieron por primera vez la integración del ACV con la optimización matemática multiobjetivo en un problema de programación lineal (LP) solamente, como una herramienta eficaz para expandir las capacidades de uso del ACV. Desde otra perspectiva, la inclusión de un único objetivo ambiental en un problema MILP fue desarrollada inicialmente por Al-Sharrah *et al.* (2001) para la producción y la planeación en la industria petroquímica, pero este único objetivo ambiental era determinado únicamente por el índice de toxicidad de los productos químicos involucrados. Posteriormente, Hugo y Pistikopoulos (2005) propusieron la aplicación de optimización multiobjetivo a la planificación y diseño a largo plazo de cadenas de suministros, donde la función bi-objetivo es la maximización del valor presente neto y la minimización del impacto ambiental utilizando un eco-indicador por primera vez. Similarmente, Eliceche *et al.* (2007) incluyeron las herramientas del ACV en la optimización de la planta de servicios de un complejo petroquímico a gran escala, como un problema MINLP, pero el objetivo ambiental de este problema solo tiene en cuenta siete categorías de impacto ambiental, entre ellas: potencial de calentamiento global, acidificación, oxidación fotoquímica, agotamiento de la capa de ozono, toxicidad humana, ecotoxicidad y eutrofización.

Gebreslassie *et al.* (2009) aplicaron optimización multiobjetivo para incluir el análisis de ciclo de vida al diseño de sistemas de refrigeración por absorción. Más recientemente, Gebreslassie *et al.* (2013) abordaron la optimización del diseño y operaciones de una biorrefinería de hidrocarburos, teniendo también en cuenta funciones objetivo económicas y ambientales, formulando problemas de programación no lineal multiobjetivo (mNLP). Guillén-Gosálbez *et al.* (2010) abordaron el diseño de cadenas de suministro de hidrógeno para

vehículos considerando las funciones de objetivo económicas y ambientales. El problema de diseño se formuló como un MILP bi-objetivo, que simultáneamente optimizó la minimización del costo y del impacto ambiental. El impacto ambiental se midió por contribuciones al índice de cambio climático por la operación de la red de hidrógeno (a través de su factor de caracterización, potencial de calentamiento global). Similarmente, Guillén-Gosálbez y Grossmann (2009, 2010) propusieron el uso de programación matemática para minimizar el impacto de ACV, introduciendo como elemento primordial la optimización robusta. Pieragostini *et al.* (2012) proporcionaron una extensa revisión sobre el estado del arte de la optimización multiobjetivo en procesos químicos que incluye alguno de los trabajos mencionados anteriormente.

Más recientemente, Sabio *et al.* (2014) llevaron a cabo un estudio de optimización multiobjetivo, económica y ambiental en una red de procesos industriales, incluyendo la incertidumbre en los datos de entrada en el ACV, relacionada con la materia prima principal. Sin embargo, como ellos lo mencionan en sus conclusiones, no analizan la importancia relativa de diferentes métricas ambientales y tampoco identifican métricas ambientales que se puedan omitir en el análisis realizado. Tampoco estudian el desempeño económico y ambiental en otros escenarios plausibles, por ejemplo, en los cambios de la demanda de productos, costos, etc.

Zhang *et al.* (2014) abordaron la optimización de la cadena de suministro dentro de un marco multiobjetivo, utilizando el costo, las emisiones de GEI y el tiempo de entrega como indicadores de rendimiento y lo aplicaron a un caso industrial concreto. Yang y You (2017) compararon la producción de etileno y propileno a partir de shale gas rico en GNL y nafta, evaluando el desempeño económico y ambiental, sobre la base del modelado de procesos y la simulación con Aspen HYSYS para tres diseños de procesos.

González-Castaño *et al.* (2015) propusieron un modelo MINLP multiperiodo para la optimización multiobjetivo de un complejo petroquímico, teniendo en cuenta los modelos de entrada-salida lineales para cada planta en el complejo, utilizando el Eco-Indicator 99 (PRé-Consultants, 2000) como métrica ambiental para determinar el impacto ambiental. Mas recientemente, González-Castaño *et al.* (2016b) propusieron modelos más detallados para las plantas en el clúster industrial y aplicaron modelos de daños, mediante el uso del indicador ReCiPe 2016 (Huijbregts *et al.*, 2017) para la estimación del impacto ambiental. En un artículo más reciente, González-Castaño *et al.* (2018) utilizando nuevamente ReCiPe 2016 (Huijbregts *et al.*, 2017) como indicador, extendieron el alcance de los modelos matemáticos de las plantas del complejo petroquímico bajo estudio y presentaron herramientas para decidir la producción, las condiciones de operación, la distribución y el nivel de inventario, del complejo petroquímico teniendo en cuenta las consideraciones ambientales. Este estudio es la base para el presente capítulo.

En este capítulo, se propone un modelo de optimización multiobjetivo multiperiodo para las operaciones de un complejo petroquímico a gran escala, considerando objetivos tanto económicos como ambientales. En nuestro conocimiento, es la primera vez que se optimizan simultáneamente para ambos objetivos las operaciones de un complejo petroquímico integrado completo, incluyendo los modelos de unidades de proceso, el almacenamiento y el transporte de materias primas/productos, lo que se optimiza simultáneamente para ambos objetivos. Se analizan en detalle las contribuciones a las 18 categorías de impacto de punto medio de ReCiPe 2016 (Huijbregts *et al.*, 2017) para el complejo petroquímico, que también es una novedad de esta tesis.

El complejo petroquímico comprende dos plantas de procesamiento de gas natural, dos plantas de etileno, una planta de soda cáustica y cloro, una planta de cloruro de vinilo, una planta de cloruro de polivinilo, tres plantas de polietileno y una planta de amoníaco y urea. Se

derivaron modelos matemáticos no lineales para la mayoría de las plantas, basados en modelos existentes rigurosos estandarizados con los datos reales de las plantas. Los modelos simplificados consideran las variaciones en la producción incluyendo variables clave de operación de la planta, como la temperatura y la presión en unidades de separación. Los datos de rendimiento disponibles para las transformaciones químicas y el consumo de servicios se utilizan para modelar el resto del complejo petroquímico.

Las funciones objetivo son la maximización del beneficio neto total y minimización del potencial de calentamiento global (GWP, el factor de caracterización para la categoría de impacto del cambio climático y una de las categorías de punto medio de ReCiPe). Las restricciones están dadas por balances de masa y energía, límites en las demandas de productos, capacidades de equipos y limitaciones en el almacenamiento de productos intermedios y finales de los tanques. Además, existen restricciones sobre la distribución de productos finales (por barco, tren o camión), así como sobre las capacidades de los tanques de almacenamiento. La métrica ambiental se obtiene de ReCiPe 2016 (Huijbregts *et al.*, 2017) siguiendo las etapas del análisis de ciclo de vida. El problema de optimización resultante es de tipo MINLP (problema de programación no lineal mixto entera) multiperiodo y el modelo se implementó en GAMS 25.1.3 (GAMS Development Corporation, 2019). El caso de GWP mínimo y el caso de beneficio máximo se comparan también en términos de las categorías de daños por impacto de punto final.

5.2 Descripción del Complejo Petroquímico

En este trabajo, se estudia un complejo petroquímico a gran escala que incluye plantas de procesamiento de gas natural para extracción de etano del gas natural; plantas de etileno; tres plantas de polietileno; plantas de cloruro de vinilo (monómero) y cloruro de polivinilo;

En ambas plantas de gas natural, el metano se vuelve a comprimir a la presión del gasoducto y se entrega principalmente como gas de consumo domiciliario, mientras que una corriente lateral se utiliza como materia prima para la producción de amoníaco dentro del complejo. El etano puro, el propano, el butano y la gasolina son productos de las plantas de gas natural. El etileno se produce en dos plantas de etileno por craqueo con vapor. El etileno es un elemento fundamental para la síntesis de productos químicos y productos intermedios a granel, como polietilenos, óxido de etileno, 1,2-dicloroetano, cloruro de vinilo monómero (VCM). Hay tres plantas de polietileno, una planta de VCM y una planta de cloruro de polivinilo (PVC), así como una planta de hidróxido de sodio. La planta de amoníaco produce amoníaco que, a su vez, se utiliza como materia prima para la producción de urea.

5.2.1 Plantas de Procesamiento de Gas Natural

Las plantas de procesamiento de gas natural se basan en turboexpansión (TE), que constituye la tecnología más eficiente para obtener una alta recuperación de etano debido a que se obtienen temperaturas criogénicas, las cuales favorecen una eficiente demetanización. En una planta típica de extracción de etano por TE, el gas de entrada se filtra y se comprime. Luego se enfría en aroenfriadores y se deshidrata para evitar la formación de hielo e hidratos en las etapas posteriores del proceso. Después del acondicionamiento, la corriente de alimentación se envía a trenes criogénicos paralelos para llevar a cabo la demetanización. Los productos del fondo de las demetanzadoras se mezclan y se envían a un tren de separación convencional para obtener etano puro, propano, butanos y gasolina natural. El producto de tope de las demetanzadoras (gas residual) intercambia calor con el gas de alimentación al sector criogénico y posteriormente se comprime y se inyecta al gasoducto.

El sector criogénico es la parte central de los procesos de turboexpansión. En un proceso de turboexpansión básico, el gas alimentado al sector criogénico se enfría por intercambio calórico con la corriente de tope de la demetanzadora y con las corrientes de los intercambiadores de fondo y laterales de la demetanzadora. La corriente de gas parcialmente condensada se envía a un separador de alta presión (SAP). El vapor se expande a través de un turboexpansor para obtener las bajas temperaturas requeridas para una alta recuperación de etano y luego se alimenta a la parte superior de la columna demetanzadora. El líquido del separador de alta presión ingresa a la demetanzadora en su punto de alimentación más bajo. El dióxido de carbono y el etano se distribuyen entre las corrientes de tope y fondo. Los hidrocarburos más pesados se obtienen como producto de fondo (NGL).

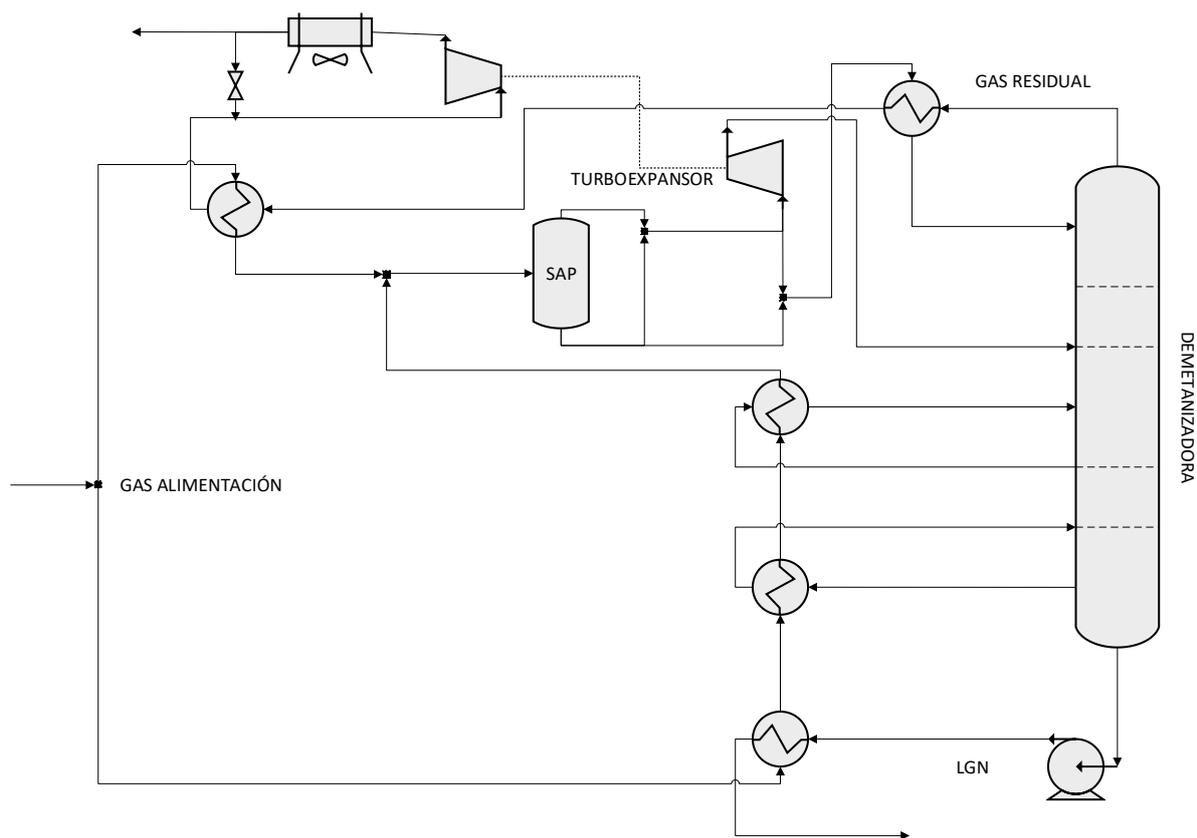


Figura 5.2 Diagrama de flujo simplificado del sector criogénico de TE de una planta. Proceso de gas subenfriado

La Figura 5.2 muestra el sector criogénico de un proceso de turboexpansión de Gas Subenfriado. En esta modificación del esquema de TE básico, una fracción del vapor del

separador de alta presión se condensa y subenfria mediante intercambio de calor con el gas residual que proviene de la demetanizadora. El vapor que se expande a través del turboexpansor se alimenta a una etapa intermedia de la columna. El líquido subenfriado se evapora y puede alimentarse directamente a la parte superior de la columna de la demetanizadora, como reflujo, lo que mejora la recuperación de etano. La corriente líquida del separador de alta presión puede alimentarse a una etapa inferior de la demetanizadora o mezclarse con la corriente líquida subenfriada y alimentarse a la etapa superior. Diaz *et al.* (1995, 1997) integraron modelos rigurosos de procesos de TE dentro de una superestructura para determinar el esquema óptimo para diferentes mezclas de gas natural. Dentro del complejo, NGI tiene dos trenes de TE básicos y un tren de Gas Subenfriado, mientras que NGII tiene ambos trenes con una tecnología de Gas Subenfriado. La composición del gas de alimentación se ha considerado como constante para cada planta.

5.2.2 Plantas de Etileno

Ambas plantas de etileno están basadas en craqueo con vapor, siendo EPII una planta que utiliza tecnología más reciente. El craqueo de etano se produce en varios hornos en paralelo y su alimentación también incluye una corriente de reciclaje de etano. En este proceso, los componentes principales de la corriente de salida de los hornos son hidrógeno, metano, acetileno, etileno, etano, propileno, propano, butanos, butileno y pentanos. Esta corriente se comprime en un compresor de gas craqueado y el acetileno se hidrogena a etileno antes de ingresar al tren de separación.

La primera columna en el tren de separación es la demetanizadora, cuya corriente de tope es gas residual que se utiliza, en este esquema, como gas combustible en los hornos, y la corriente de fondo se fracciona para obtener etileno, etano, propano, propileno, butanos y

gasolinas. La corriente de etano de la columna de etano-etileno se recircula parcialmente a los hornos de craqueo.

5.2.3 Plantas de Polietileno, VCM y PVC

El etileno es la materia prima para las plantas de polietileno (PEI, PEII, PEIII) y una planta de cloruro de vinilo monómero (VCM), cuyo producto es materia prima para una planta de cloruro de polivinilo (PVC).

5.2.4 Planta de Amoníaco y Urea

La planta de amoníaco utiliza metano y aire como materias primas para producir nitrógeno e hidrógeno, que son reactivos para la síntesis de amoníaco. Los procesos principales incluyen la eliminación de azufre por hidrogenación catalítica (y la adsorción y eliminación de sulfuro de hidrógeno); reformado catalítico con vapor para obtener hidrógeno y monóxido de carbono; conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono e hidrógeno. El dióxido de carbono se elimina de la corriente del proceso mediante el tratamiento con aminas. Finalmente, el hidrógeno puro se obtiene en la etapa de metanización catalítica y se envía como materia prima al reactor de síntesis de amoníaco (proceso de Haber-Bosch). El dióxido de carbono se usa posteriormente en el proceso de producción de urea.

5.3 Metodología

En este trabajo, consideramos las demandas y especificaciones dadas para los siguientes productos finales en el complejo petroquímico descrito en la sección anterior: propano, propileno, butano, pentano, etileno, tres tipos de polietilenos (PE1, PE2, PE3), VCM, PVC,

hidróxido de sodio, amoníaco, urea; así como datos económicos y ambientales de todo el complejo. El objetivo es determinar las condiciones operativas óptimas, teniendo en cuenta la planificación de la producción (tasas de producción, condiciones operativas), las respuestas a las demandas, la distribución del producto, la gestión del nivel de inventario y la evaluación del impacto del ciclo de vida.

En este capítulo, se formula un problema de programación no lineal mixto entera (MINLP), en el que las variables continuas corresponden a las condiciones operativas, los flujos de masa y las composiciones, el consumo de energía y las métricas de rendimiento económico y ambiental. Se han incluido variables binarias para representar la entrega intermitente de productos por barco. Las principales ecuaciones incluyen balances de masa en unidades de proceso o sectores, correlaciones para unidades de proceso y consumo de servicios auxiliares.

5.3.1 Modelo Matemático

5.3.1.1 Plantas de Procesamiento de Gas Natural

El caudal de gas de alimentación a cada planta de procesamiento de gas natural es variable y los flujos individuales se calculan como

$$f_{i,j}^t = F_i^t x_{i,j} \quad i = NGI, NGII; \quad \forall j; \quad t = 1 \dots H \quad (5.1)$$

Utilizamos correlaciones lineales (Ec. 5.2) para la recuperación de etano ($\eta_{i,C_2H_6}^t$) y dióxido de carbono (η_{i,CO_2}^t) en la corriente de fondo de la demetanzadora, en función de las principales variables operativas en el sector criogénico (temperatura de operación en el tanque de separación de alta presión y presión de tope de la columna). Estas correlaciones se basan en simulaciones con un modelo de planta riguroso hecho a medida que se ajustó con datos de

planta (Diaz *et al.*, 1997) para condiciones similares a los puntos operativos del caso base (Shulz *et al.*, 2005).

$$\eta_{i,j}^t = a_{i,j}T_i^t + b_{i,j}P_i^t + c_{i,j}; a_{i,j}b_{i,j} < 0; i = NGI, NGII; j = CO_2, C_2H_6; t = 1 \dots H \quad (5.2)$$

Los flujos de producto ($f o_{i,j}^t$) se calculan como

$$f o_{i,j}^t = \eta_{i,j}^t \cdot f i_{i,j}^t \quad i = NGI, NGII; j = CO_2, C_2H_6; t = 1 \dots H \quad (5.3)$$

donde $f i_{i,j}^t$ es el caudal de entrada.

Asumimos una recuperación del 100% para propano, butanos, pentanos y hexano. La corriente de tope de la demetanzadora (compuesta de metano y nitrógeno) se calcula como la diferencia entre la corriente de gas de alimentación y la corriente de fondo.

Balances de masa en mezcladores y divisores de corrientes

Los balances de masa en cada divisor de corriente multicomponente s se calculan como

$$\sum_{out \in S_{out}} f sp_{out,s,j}^t = f sp_{in,s,j}^t \quad \forall j; \forall s \in S; t = 1 \dots H \quad (5.4)$$

$$\sum_{out \in S_{out}} F sp_{out,s}^t = F sp_{in,s}^t \quad \forall s \in S; t = 1 \dots H \quad (5.5)$$

$$\sum_j x sp_{s,j}^t = 1 \quad \forall s \in S; t = 1 \dots H \quad (5.6)$$

$$f sp_{out,s,j}^t = F sp_{out,s}^t x sp_{s,j}^t \quad \forall j; \forall s \in S; \forall out \in S_{out}; t = 1 \dots H \quad (5.7)$$

$$f sp_{in,s,j}^t = F sp_{in,s}^t x sp_{s,j}^t \quad \forall j; \forall s \in S; t = 1 \dots H \quad (5.8)$$

donde S_{out} es el conjunto de corrientes de salida y el componente j representa dióxido de carbono, etano, propano, butanos, pentanos y hexano.

Los balances de masa en los mezcladores se modelan como

$$\sum_{in \in S_{in}} f m x_{in,m,j}^t = f m x_{out,m,j}^t \quad \forall j; \forall m; t = 1 \dots H \quad (5.9)$$

$$\sum_{in \in S_{in}} F m x_{in,m}^t = F m x_{out,m}^t \quad \forall j; \forall m; t = 1 \dots H \quad (5.10)$$

donde S_{in} es el conjunto de corrientes de entrada al mezclador m . En NGII, la corriente inferior de la demetanizadora (NGL) se transporta por un poliducto hasta la planta de fraccionamiento de NGL, lo que requiere varias estaciones de bombeo.

Balances de masa en los tanques de almacenamiento de multicomponentes

En la planta de gas natural NGII, hay tanques de almacenamiento de multicomponentes que almacenan el NGL que llega por el poliducto. Los balances de masas son los siguientes:

$$v_{k,j}^t = v_{k,j}^o + \sum_{n=1}^t f v_{in,k,j}^n - \sum_{n=1}^t f v_{out,k,j}^n \quad \forall j; \forall k; t = 1 \dots H \quad (5.11)$$

Las ecuaciones 5.12 a 5.15 determinan que la composición dentro del tanque sea igual a la composición de la corriente de salida. Se imponen los límites inferiores y superiores para la capacidad de los tanques.

$$V_k^t = \sum_j v_{k,j}^t \quad \forall k; t = 1 \dots H \quad (5.12)$$

$$v_{k,j}^t = V_{k,j}^t x v_{k,j}^t \quad \forall k; \forall j; t = 1 \dots H \quad (5.13)$$

$$F v_{out k}^t = \sum_j f v_{out k,j}^t \quad \forall k; t = 1 \dots H \quad (5.14)$$

$$f v_{out k,j}^t = F v_{out k}^t x v_{out k,j}^t \quad \forall j; \forall k; t = 1 \dots H \quad (5.15)$$

$$V_k^L \leq V_k^t \leq V_k^U \quad \forall k; t = 1 \dots H \quad (5.16)$$

Consumo de Energía

El consumo de energía principal está asociado con los compresores, que son impulsados por turbinas de gas. En NGI, se requiere compresión del gas de entrada (de 33 a 60 bar) y recompresión a la presión de la tubería (de aproximadamente 18 a 33 bar). En NGII, que está junto a los pozos de gas, solo se requiere compresión a la presión del gasoducto para el gas residual (principalmente metano, 90% del gas de entrada) y se requieren importantes requisitos de bombeo a lo largo del poliducto de NGL de 600 km. Los modelos lineales para el consumo de gas en las turbinas compresoras de la planta se derivan de simulaciones rigurosas realizadas por Diaz *et al.* (1997), que también incluyen modelos de compresores, en función del caudal de gas natural. Los requisitos de electricidad para el bombeo también se calculan con modelos lineales.

Después de la eliminación del dióxido de carbono, el etano de ambas plantas de procesamiento de gas natural (NGI y NGII) se entrega a través de etanoductos, a ambas plantas de etileno (EPI y EPII); es decir, NGI y NGII pueden alimentar EPI y/o EPII. El propano, el butano y la gasolina se almacenan en tanques de un solo producto y se entregan de forma intermitente por barco, que se modela con variables binarias como lo proponen Lee *et al.* (1996) y Schulz *et al.* (2005):

$$\sum_t ya_v^t = 1 \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.17)$$

$$\sum_t yd_v^t = 1 \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.18)$$

$$\sum_y t ya_v^t = TA_v \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.19)$$

$$\sum_y t yd_v^t = TD_v \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.20)$$

$$TD_v - TA_v \geq tv_v^{min} \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.21)$$

$$TD_v - TA_v \leq tv_v^{max} \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.22)$$

$$xw_v^t = \sum_{n=1}^t ya_v^n - yd_v^n \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+}; t = 1 \dots H \quad (5.23)$$

$$Fvv_{out,v}^t \leq Fvv_{out,v}^{tU} xw_v^t \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+}; t = 1 \dots H \quad (5.24)$$

$$Fvv_{out,v}^t \geq Fvv_{out,v}^{tL} xw_v^t \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+}; t = 1 \dots H \quad (5.25)$$

$$demv_v \geq \sum_t Fvv_{out,v}^t \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.26)$$

$$deltav_v = demv_v - \sum_t Fvv_{out,v}^t \quad v = vc_3, vc_4, vc_{5+} \quad (5.27)$$

donde ya_v^t y yd_v^t son variables binarias (igual a uno en el período de tiempo t cuando el barco v comienza o termina de cargarse, respectivamente); TA_v y TD_v , corresponden al tiempo de carga inicial y final; xw_v^t es una variable discreta que es igual a 1 si el barco v está cargando su producto en el tiempo t y 0 de lo contrario; $demv_v$ corresponde a la capacidad del barco; y $deltav_v$ se utiliza en la función objetivo para penalizar el incumplimiento de la capacidad del barco. Una descripción detallada de las ecuaciones se puede encontrar en Schulz *et al.* (2005).

5.3.1.2 Plantas de Etileno

Basados en Schulz *et al.* (2005), se han incluido correlaciones no lineales para calcular la producción de los hornos ($ffo_{i,h,j}^t$), la corriente de recirculación de etano (fr_{ij}^t), presión de entrada del horno ($Pfi_{h,i}^t$), y modelos simplificados para las columnas de destilación en el tren de separación, que son funciones de las principales variables de optimización de la planta: relación de dilución de vapor a hidrocarburo (Rd_i^t), conversión de etano en cada horno ($Conv_{i,h}^t$), presión de succión del compresor de gas craqueado ($P_{CGC_i}^t$), así como la tasa de flujo de alimentación de etano total más la corriente de recirculación de etano, Ffi_i^t y la relación etileno/etano en la entrada del tren de separación, Rel_i^t .

Producción en los hornos.

$$ffo_{i,h,j}^t = \alpha_{0,i} + \alpha_{1,i}Ffi_i^t + \alpha_{2,i}Rd_i^t + \alpha_{3,i}Pfi_i^t + \alpha_{4,i}Conv_{i,h}^t \quad (5.28)$$

$$i = EPI, EPPII$$

$$j = H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12},$$

$$\forall h; \quad t = 1 \dots H$$

$$ffo_{i,h,j}^t = Ffi_i^t(1 - Conv_{i,h}^t), \quad i = EPI, EPPII; j = C_2H_6, \forall h; t = 1 \dots H \quad (5.29)$$

Flujos molares en la entrada del tren de separación.

$$ffsp_{i,h,j}^t = ffo_{i,h,C_2H_2}^t + ffo_{i,h,C_2H_4}^t + Free_i^t \quad (5.30)$$

$$i = EPI, EPPII; j = C_2H_4, \forall h; t = 1 \dots H$$

donde $Free_i^t$ es una corriente de reciclaje de etileno, que se calcula como

$$Free_i^t = \beta_{1,i} + \beta_{2,i} \sum_j fvsp_{i,h,j}^t + \beta_{3,i}P_{CGC_i}^t + \beta_{4,i}Rel_i^{-1} \quad (5.31)$$

$$i = EPI, EPPII; \quad t = 1 \dots H$$

$$ffsp_{i,h,j}^t * (1 - S_{2,i}) = ffo_{i,h,C_2H_6}^t, \quad i = EPI, EP II; j = C_2H_6, \forall h; t = 1 \dots H \quad (5.32)$$

Relación etileno/etano en la entrada o en el tren de separación

$$Rel_i^t * ffsp_{i,h,C_2H_6}^t = ffsp_{i,h,C_2H_4}^t, \quad i = EPI, EP II; \forall h; t = 1 \dots H \quad (5.33)$$

Corriente de recirculación de etano

$$fr_{ij}^t = ffsp_{i,h,j}^t * (1 - S_{2,i}) * (1 - S_{4,i}) * S_{6,i} * S_{7,i} \quad (5.34)$$

$$i = EPI, EP II; j = C_2H_6, \forall h; t = 1 \dots H$$

$$fr_{iC_2H_4}^t = \gamma_{1,i} + \gamma_{2,i} \sum_j ffsp_{i,h,j}^t + \gamma_{3,i} Rel^{-1} + \gamma_{4,i} Rel^{-2} \quad (5.35)$$

$$i = EPI, EP II; \forall h; t = 1 \dots H$$

$$fr_{iC_3H_6}^t = \delta_{1,i} + \delta_{2,i} \sum_j ffsp_{i,h,j}^t + \delta_{3,i} P_{CGC_i}^t + \delta_{4,i} Rel^{-1} + \delta_{5,i} Rel^{-2} \quad (5.36)$$

$$i = EPI, EP II; \forall h; t = 1 \dots H$$

Presión de entrada en hornos

$$Pfi_{h,i}^t = \varepsilon_{1,i} + \varepsilon_{2,i} Ffi_i^t + \varepsilon_{3,i} Rdi_i^t + \varepsilon_{4,i} P_{CGC_i}^t + \varepsilon_{5,i} Conv_{i,h}^t + \varepsilon_{6,i} Rug_{i,h}^t \quad (5.37)$$

$$i = EPI, EP II; t = 1 \dots H$$

donde $Rug_{i,h}^t$ significa rugosidad y tiene en cuenta la deposición de carbón dentro de los tubos en el horno h , calculada como

$$Rug_{h,i}^t = \vartheta_{1,i} + \vartheta_{2,i} t \quad (5.38)$$

El caudal de etileno en los gases de combustión (pérdida de etileno) se calcula como

$$fft_{u,i,C_2H_4}^t = \exp(\rho_{1,i} + \rho_{2,i} \sum_j ffsp_{i,h,j}^t + \rho_{3,i} Rel^{-1.5} + \rho_{4,i} \log(P_{CGC_i}^t)) \quad (5.39)$$

$$i = EPI, EP II; u = 1; t = 1 \dots H$$

Los flujos de los componentes en las corrientes superiores ($fft_{u,i,j}^t$) e inferiores ($fb_{u,i,j}^t$) de las diferentes unidades u del tren de separación se calculan a través de balances de masa y factores de separación ($S_{u,i}$) como se muestra a continuación

$$fft_{u,i,j}^t = f(S_{u,i}) \quad i = EPI, EPII; \forall j \neq C2H4, \forall u \neq 1; t = 1 \dots H \quad (5.40)$$

$$fb_{u,i,j}^t = f(S_{u,i}) \quad i = EPI, EPII; \forall j, \forall u; t = 1 \dots H \quad (5.41)$$

Estas correlaciones se obtuvieron en base a simulaciones rigurosas del proceso de craqueo con vapor en EPI (Schulz *et al.*, 2005). Las correlaciones para la segunda planta predicen mayores niveles de producción con mayor eficiencia, ya que el proceso de craqueo con vapor EPII es una tecnología más moderna. También se incluyen balances de masa para mezcladores, divisores de corriente, y materias primas y tanques de productos. Las correlaciones lineales se han derivado de simulaciones rigurosas de planta para el gas combustible requerido para hornos (ambas plantas), calderas (solo EPI) y requisitos de electricidad, como una función del caudal de etano.

5.3.1.3 Plantas de Polietileno, VCM y PVC.

Se han incluido modelos lineales de entrada-salida basados en la información de la literatura, de la siguiente manera:

$$ffpol_i^t = \varphi_i f i_i^t \quad i = PE1, PE2, PE3; t = 1 \dots H \quad (5.42)$$

donde φ_i es 0.0272, 0.0275 y 0.0273 (ton de polietileno/kmol de etileno), respectivamente para las plantas de polietileno (Schulz *et al.*, 2005). Se incluyen balances de masa para el almacenamiento de polietilenos y se agregan penalizaciones en la función de objetivo económico cuando los niveles de inventario no cumplen con los objetivos de almacenamiento

dados. Las ecuaciones adicionales hacen que las ventas no puedan exceder la demanda diaria prevista.

$$ffp_i^t = \mu_i f i_i^t \quad i = Naoh, EDC, VCM, PVC; t = 1 \dots H \quad (5.43)$$

donde μ_i es 0.0573, 0.0093, 0.0087 y 0.0653 (t producto/ t etileno) (Schulz *et al.*, 2005), para las plantas de soda caustica, EDC (dicloruro de etilo), VCM (cloruro de vinilo monómero) y PVC (cloruro de polivinilo), respectivamente. El consumo de servicios para estas plantas se toma de Schulz *et al.* (2005) y se muestra en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Coeficientes de consumo de servicios para plantas en el complejo petroquímico.

Plantas	Gas Natural (MNm ³ /ton producto)	Agua (m ³ /ton producto)	Electricidad (MWh/ton producto)
Cl- Na	0.0552		1.2791
VCM	0.1416	4.4404	0.2063
PVC	-		0.3571
Urea + Amoníaco	0.0002	4.1001	15.4672
Polietileno	0.0183	9.7333	0.3783

5.3.1.4 Plantas de Amoníaco y Urea

Se han incluido balances de masa para los tanques de almacenamiento y correlaciones lineales para ambas plantas en función del consumo de gas natural (Schulz *et al.*, 2005).

$$ffa_i^t = \tau_i f i_i^t \quad i = Amoniaco, Urea; t = 1 \dots H \quad (5.44)$$

donde τ_i es 0.2329 y 0.9506 (producto kmol/metanol kmol) para amoníaco y urea, respectivamente. La urea y el amoníaco se transportan en forma discontinua por barco, que se ha modelado con variables binarias, con las Ecs. 5.17–5.27. La entrega del producto por ferrocarril y camiones se considera como continua. El consumo de servicios se muestra en la Tabla 5.1.

5.3.2 Análisis de Ciclo de Vida y Restricciones Ambientales

El impacto ambiental del complejo petroquímico en estudio se realiza siguiendo los principios del Análisis de Ciclo de Vida (ACV), determinados en la norma ISO-14040 (International Standard Organization, 2016a) como se menciona en el Capítulo 2 de la tesis. En este capítulo, el ACV se integra a las herramientas de optimización, como lo proponen algunos autores (Pieragostini *et al.*, 2012; Grossmann y Guillen-Gosálbez, 2010; Sabio *et al.*, 2014; Limleamthong y Guillen-Gosalbez, 2017). El objetivo es optimizar simultáneamente el nivel de producción, las condiciones de operación y la gestión del nivel de inventario del complejo petroquímico y los medios de distribución del producto, así como el impacto ambiental asociado. Los pasos principales como se menciona en el Capítulo 2 para realizar el ACV son (a) la definición del objetivo y el alcance, (b) inventario del ciclo de vida (LCI), (c) evaluación del impacto del ciclo de vida (LCIA) y (d) la interpretación del ciclo de vida.

a. Definición de objetivo y alcance

El objetivo es determinar el ACV en la operación de un complejo petroquímico desde la "cuna a la puerta", incluidas todas las etapas desde la extracción de gas natural hasta la entrega del producto a una distancia fija (500 km) del complejo. La unidad funcional del LCA es la producción, en términos de toneladas de productos generados.

b. Inventario del Ciclo de Vida (LCI)

El inventario del ciclo de vida incluye las emisiones al aire, al agua y al suelo asociadas con los productos químicos, que están relacionados con los requisitos de las materias primas,

los servicios (vapor y electricidad), las emisiones asociadas con cada unidad de proceso en el complejo y con el transporte de materias primas y productos. Las entradas del ICV para cada producto químico asociado con cada categoría se obtienen de las bases de datos ambientales como se menciona en el capítulo 2 de la presente tesis.

c. Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA)

Las contribuciones a los impactos ambientales se calculan utilizando un modelo de evaluación de daños, basado en el LCI de las emisiones. En este trabajo, utilizamos ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), que considera 18 categorías de impacto de punto medio. Estas categorías de impacto se agregan, después de la normalización, en tres categorías de impacto de punto final (daño a la salud humana, daño a la calidad del ecosistema y daño a la disponibilidad de recursos). Los factores de daño, que relacionan los resultados del ACV y las categorías de impacto, están dados por los modelos de daño específicos disponibles de cada categoría (Huijbregts *et al.*, 2017). En particular, una de las categorías del punto medio en ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) es el cambio climático y su factor de caracterización es el potencial de calentamiento global (GWP), el cual es el indicador que utilizamos como función objetivo ambiental.

d. Interpretación del Análisis del Ciclo de Vida

Los resultados de la optimización económica y ambiental permiten realizar análisis y recomendaciones para la toma de decisiones. Se realiza la interpretación del ACV en la sección 5.4 del presente capítulo.

5.3.2.1 Restricciones Ambientales

Se tienen en cuenta los siguientes componentes (j) dentro del complejo petroquímico: dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, metano, etano, propano, butanos, pentanos, hexano, etileno, propileno, butileno, tres clases de polietileno, hidrógeno, acetileno, cloruro de vinilo monómero, cloruro de polivinilo, hidróxido de sodio, amoníaco y urea.

Restricciones del análisis del inventario (LCI)

Las entradas del inventario del ACV asociadas con cada producto químico j , en el flujo de referencia de cada actividad cat ($LCIE_{j,cat}$), se obtienen de diferentes bases de datos ambientales (Solomon *et al.*, 2007; Ecoinvent Center, 2018; PRé-Consultants, 2018) como se menciona en el Capítulo 2. Por lo tanto, el inventario del ciclo de vida de cada producto químico LCI_j se calcula como la suma de todas las categorías (cat)

$$LCI_j = \sum_{cat} LCIE_{j,cat} F_{j,cat} T_{op} \quad \forall j, cat \in (RM, vapor, elec, process, trans) \quad (5.45)$$

donde $F_{j,cat}$, que se calcula a través de las ecuaciones de masa y energía, representa el caudal másico de la sustancia química j en la materia prima transportada (si existe); metros cúbicos totales de vapor consumidos por j ; kWh de electricidad consumida por j ; emisiones en kilogramos relacionadas con j en las unidades de proceso del complejo petroquímico y el caudal másico total del producto químico j transportado, respectivamente. Para relacionar efectivamente el análisis de inventario con las operaciones del complejo petroquímico, se incluye el parámetro T_{op} que corresponde al total de horas de funcionamiento.

Restricciones de la Evaluación del Impacto del Ciclo de Vida (LCIA)

La información del LCI se traduce en categorías de impacto ambiental aplicando un modelo de evaluación de daños (Huijbregts *et al.*, 2017) mediante las siguientes ecuaciones:

$$IMP_c = \sum_j LCI_j \phi_{j,c} \quad (5.46)$$

donde IMP_c corresponde a los impactos en cada una de las 18 categorías de impacto de punto medio de acuerdo con ReCiPe, (Huijbregts *et al.*, 2017), que se calcula en base al LCI para cada especie química y el factor de daño correspondiente ($\phi_{j,c}$) que traduce las emisiones de la especie química j a la categoría de daño correspondiente. Los factores de daño de cada tipo de emisiones se obtienen de diferentes bases de datos ambientales (Solomon *et al.*, 2007; Ecoinvent Center, 2018; PRé-Consultants, 2018). El daño en cada categoría de impacto de punto final (DAM_d) se calcula como

$$DAM_d = \sum_{c \in CD(d)} \eta IMP_c \quad \forall d = DHH, DED, DRA \quad (5.47)$$

donde η es el factor de normalización correspondiente y DHH, DED y DRA representan daños a la salud humana, a la diversidad de los ecosistemas y a la disponibilidad de recursos, respectivamente.

5.3.3 Funciones Objetivo

Función Objetivo Económica

La función objetivo económica es la maximización de la ganancia neta a lo largo del horizonte temporal, definida como la diferencia entre los ingresos por ventas de productos y costos. Los costos incluyen: costos de operación, costos de materia prima, costos de inventario

del tanque y penalizaciones asociadas con demandas (capacidades de envío) y objetivos de inventario no cumplidos.

$$\begin{aligned} \text{Profit} = & \text{ingresos por ventas} - \text{costos de materia prima} & (5.48) \\ & - \text{costos operativos} - C_{inv} - C_{IO} - C_{dem} \end{aligned}$$

Los costos de inventario de los tanque C_{inv} (etano, propano, butano, gasolina, amoníaco y etileno) se calculan a través de la regla trapezoidal aplicada a cada intervalo de tiempo. El almacenamiento de urea también se maneja de esta manera. Se han incluido penalizaciones por desviaciones de los objetivos de inventario para polietilenos (C_{IO}) y por no cumplir con la demanda prevista (o capacidad de los buques), C_{dem} , para los productos restantes.

Función Objetivo Ambiental

De las 18 categorías de impacto de punto medio, seleccionamos el factor de caracterización para el cambio climático, el potencial de calentamiento global (GWP) como la métrica ambiental dentro del problema de optimización.

$$GWP = \sum_j LCI_j \phi_{j,CO_2} \quad (5.49)$$

donde $\phi_{j,C}$ relaciona el impacto de una cierta masa de un producto químico j con el impacto del calentamiento global de una determinada masa de dióxido de carbono (cuyo GWP está estandarizado a 1). El potencial de calentamiento global (GWP) se calcula como la suma de GWP de cada fuente de emisión en un horizonte de tiempo específico. Huijbregts *et al.* (2017) recomienda un horizonte de 100 años.

5.3.4 Problema de Optimización Multiobjetivo

El problema MINLP multiobjetivo multiperiodo, que determina el funcionamiento óptimo del complejo petroquímico considerando el desempeño económico y la función objetivo de impacto ambiental, se formula como sigue:

$$\max_x \text{ Total Profit} \quad \min_x \text{ GWP} \quad (5.50)$$

s. t.

Modelos de las Plantas

Balace de Masa en las Unidades, Mezcladores, Divisores de corriente

Correlaciones para servicios

Almacenamiento único y multicomponente

Entregas intermitentes y continuas

Restricciones del análisis del inventario (LCI)

Restricciones de la Evaluación del Análisis del Ciclo de Vida

$$F_{iL} \leq \text{Flujos} \leq F_{iU}$$

$$V_{iL} \leq \text{Volumenes} \leq V_{iU}$$

$$x_{iL} \leq \text{Variables Operativas} \leq x_{iU}$$

$$y \in \{0,1\}$$

cuya formulación general de programación matemática es

$$\max z_1 = \text{Profit} \quad (5.51)$$

$$\min z_2 = \text{GWP}$$

s. t.

$$h(x, y) = 0$$

$$g(x, y) \leq 0$$

$$x \in \mathfrak{R}^n; y \in \{0,1\}$$

Para resolver este problema de optimización bi-objetivo, se utiliza el método de las restricciones (Guillen-Gosalbez y Grossmann, 2009) en inglés conocido como el método ε -constraint, el cual es explicado en el Capítulo 2. El mismo se desarrolla resolviendo una serie de problemas MINLP multiperíodo de objetivo único cuya función objetivo es la maximización de ganancias y GWP es la ε -restricción. La solución de este problema está dada por un Pareto, que representa la compensación óptima entre los objetivos. Los extremos de la curva Pareto se obtienen optimizando cada objetivo escalar individual por separado. Esto proporciona los límites inferior y superior del intervalo ε . Este intervalo luego se divide en un número dado de subintervalos, para lo cual la serie de problemas de objetivos individuales se resuelven de la siguiente manera:

$$\max z_1 = \text{Profit} \tag{5.52}$$

s. t.

$$GWP \leq \varepsilon$$

$$\varepsilon_L \leq \varepsilon \leq \varepsilon_U$$

$$h(x, y) = 0$$

$$g(x, y) \leq 0$$

$$x \in \mathcal{R}^n; y \in \{0,1\}$$

Además, para obtener puntos iniciales válidos para los problemas MINLP, se formularon modelos lineales mixto enteros (MILP) aproximados aplicando técnicas de linealización a ecuaciones bilineales, mediante sobre y subestimadores lineales (McCormick, 1976), como se describe en Schulz *et al.* (2005).

5.4 Resultados Numéricos y Discusión

Incluir ACV en la optimización bi-objetivo de un complejo petroquímico provee un marco adecuado para identificar oportunidades de mejoras económicas y ambientales de forma rigurosa y sistemática. En la Tabla 2 se presenta la composición del gas alimentado a las plantas de gas natural NGI y NGII, respectivamente. Se trata de una mezcla pobre de gas natural en ambas plantas, es decir, con bajo contenido de etano, y corresponde al gas natural proveniente de los pozos de Argentina (sin shale gas).

Los modelos multiperiodo MINLP con un solo objetivo cuentan con 17.946 ecuaciones, 12.135 variables continuas y 200 variables binarias. El mismo se formula en GAMS 25.1.3. (GAMS Development Corporation, 2019) y se resuelve con DICOPT (Grossmann *et al.*, 2002) el cual a su vez utiliza CONOPT (Drud, 1996) y CPLEX (IBM, 2011).

Tabla 2. Composición del gas natural alimentado a la planta de procesamiento en base molar.

Componente	Planta de Gas Natural I	Planta de Gas Natural II
Dióxido de Carbono	0.0065	0.0212
Nitrógeno	0.0144	0.0082
Metano	0.9043	0.9032
Etano	0.0461	0.0381
Propano	0.0176	0.0161
Hidrocarburos Pesados	0.0111	0.0132

A fin de obtener un punto inicial válido para cada MINLP, se formularon modelos MILP aproximados mediante la linealización de los términos bilineales y el reemplazo de otros pocos términos no lineales por linealizaciones de Taylor. La solución de estos modelos se encontró para valores de prácticamente cero en el parámetro de optimalidad alcanzado por DICOPT (optimality gap), lo cual requirió disponer de muy buenos puntos iniciales. Si consideramos

por ejemplo el caso de maximización de ganancia, el gap relativo entre la solución del modelo MILP aproximado y el modelo MINLP es 0.041, con un tiempo computacional de 13.05 s y 283.59 s, respectivamente.

Como primer paso, simulamos un caso base considerando las demandas de los productos finales como dato. Luego, resolvemos el problema multiperiodo cuya función objetivo es la maximización de la ganancia económica durante un horizonte de tiempo de 20 días, sin incluir cotas en el Potencial de Calentamiento Global (GWP). En este caso, se obtiene un incremento del 27% en las ganancias con respecto al caso base, al procesar mayores cantidades en las plantas cuya tecnología es más reciente (NGII y EPII). A continuación, se minimiza el GWP como función objetivo ambiental sujeto al modelo previamente descrito.

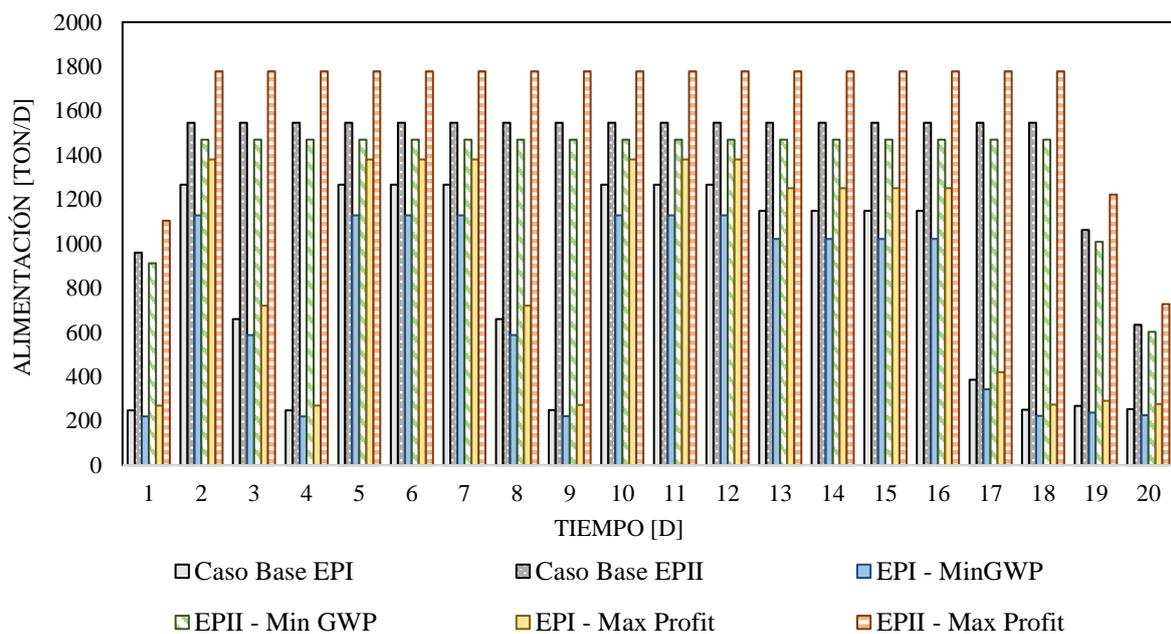


Figura 5.3. Perfil de los caudales de alimentación de etano para ambas plantas de etileno (EPI y EPII) para el caso base, el GWP mínimo y la ganancia máxima.

En las Figuras 5.3 a 5.7, se observan los principales perfiles de producción para los siguientes casos: base, maximización de ganancias y minimización del GWP. La Figura 5.3 muestra el caudal alimentado de etano a ambas plantas de etileno (EPI y EPII). Para todos los

casos, el caudal de gas alimentado disminuye en los últimos cuatro días del horizonte de tiempo, siguiendo las demandas variables que se impusieron para analizar la respuesta del sistema. Particularmente redujimos los requerimientos de la planta PE1 un 50% durante la última parte del horizonte de tiempo, como puede observarse en la Figura 5.4.

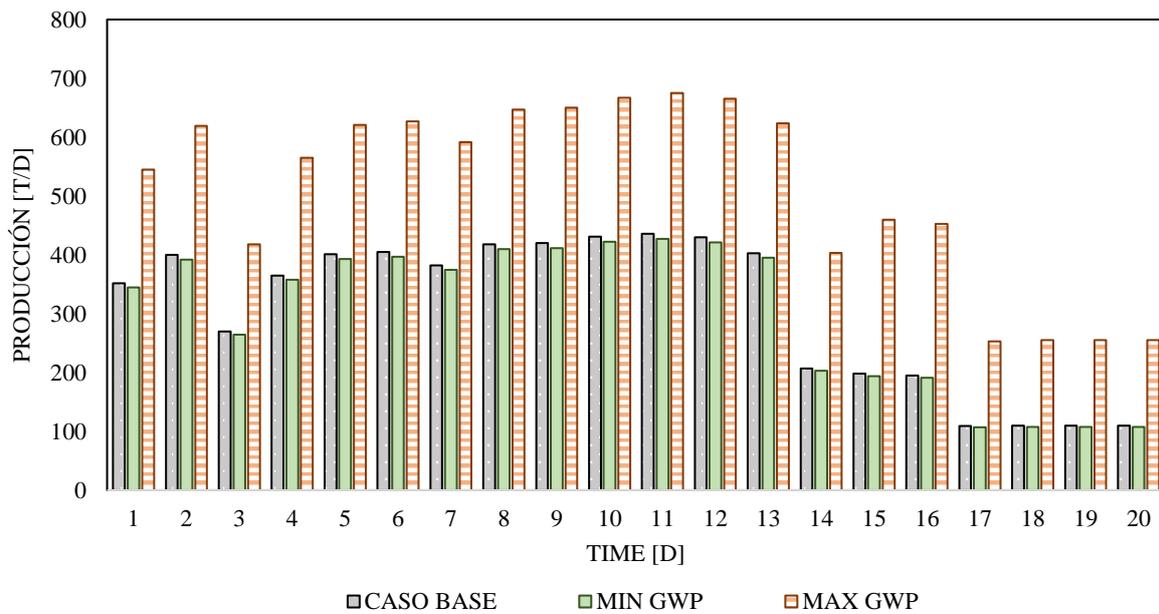


Figura 5.4. Perfil de la tasa de producción de la planta PE1.

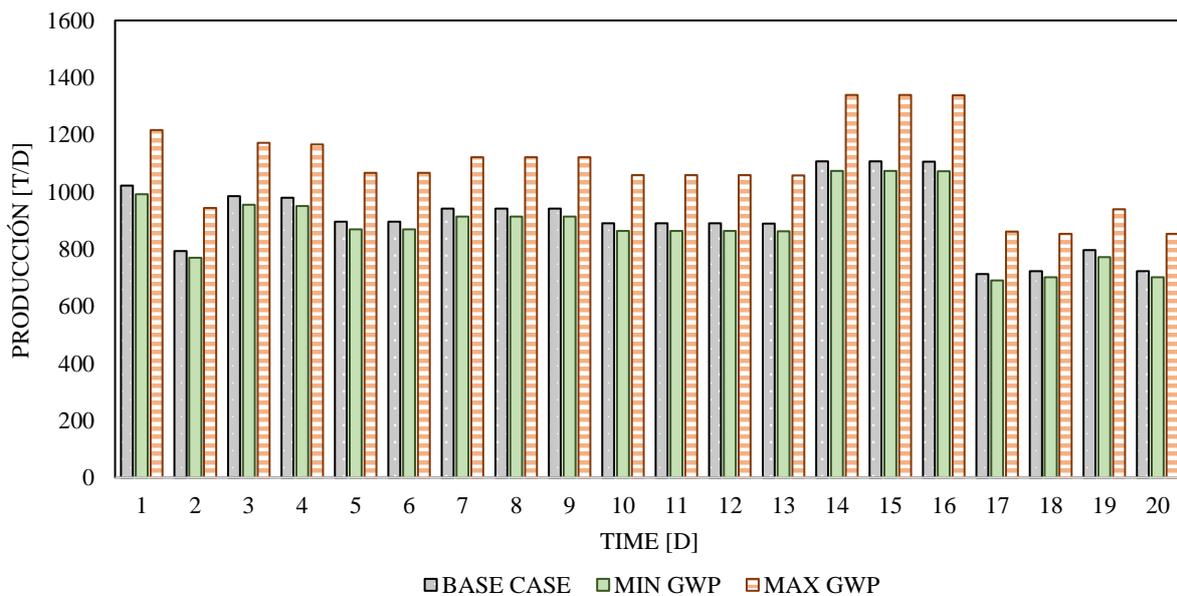


Figura 5.5. Perfil de la tasa de producción de la planta PE2.

La Figura 5.3 también muestra que tanto en el caso de minimización de GWP como el de maximización de ganancias, la fracción de etano procesada en EPII es 2% mayor que en el caso base (63 a 65%), esto se debe a la mayor eficiencia de EPII y a los requerimientos mínimos de producción de EPI. Por otro lado, en las Figuras 5.4 y 5.5 se pueden observar los perfiles de producción para las dos plantas de polietileno. Como se mencionó anteriormente, se consideró demandas variables en el tiempo para ambas plantas, que corresponden con la producción obtenida para el caso de minimización de GWP.

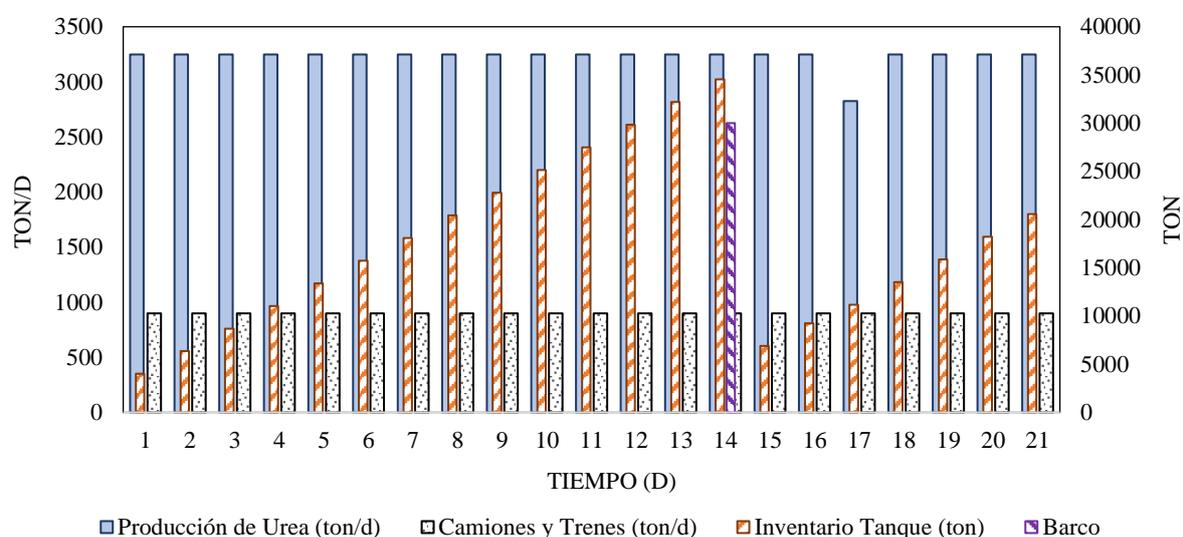


Figura 5.6. Producción de la planta de urea, tasa de transporte de urea por ferrocarril, camiones y barco, y niveles de inventario en el óptimo económico.

Las Figuras 5.6 y 5.7 muestran los perfiles de producción de urea, los niveles de inventario de urea y la cantidad de urea transportada mediante trenes, camiones y barcos, para los casos de maximización de beneficios netos y minimización de impacto ambiental, respectivamente. Cabe destacar que las diferencias principales entre los casos extremos analizados radican en los medios de transporte seleccionados. Para realizar una comparación apropiada, consideramos una distancia fija de 500 km para transportar los productos finales mediante trenes, camiones o barcos. El transporte mediante camiones, a pesar de ser costoso, es ampliamente utilizado en Argentina. Específicamente, se consideró camiones tipo diésel

EURO4 con una capacidad mayor a 20 toneladas y tipo diésel 200 ppm; trenes como motor tipo diésel EURO3 y barcos con motor EURO5. En el caso de mínimo GWP, se obtiene una reducción del 84% en la cantidad de urea transportada por trenes y camiones, de 900 ton/d a 145 ton/d, y el correspondiente incremento en la cantidad de urea transportada en barcos. Este hecho también se puede ver en estas cifras, con una llegada del barco al día 14 en beneficio máximo y al día 11 en casos de GWP mínimo. Una situación similar ocurre con el transporte de amoníaco, ya que el transporte diario en camiones se reduce de 30 a 20 ton/d en el caso mínimo de GWP.

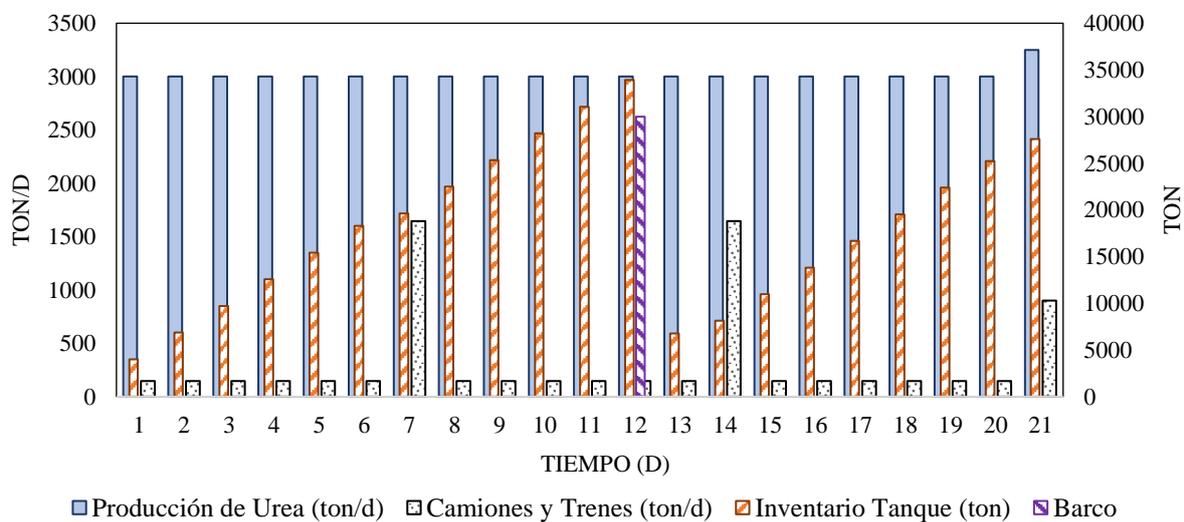


Figura 5.7. Producción de la planta de urea, caudales de urea transportados por ferrocarril, camiones y barco, y niveles de inventario para minimizar el GWP

La materia prima (gas natural) se transporta por gasoductos desde los pozos a las plantas. NGII está ubicada junto a los pozos y NGI está a 600 km de distancia de la mayoría de los pozos y está emplazada cercana al complejo petroquímico. En el caso de NGII, dado que la demetanización se realiza junto a los pozos, consideramos tres ductos que transportan materia prima al complejo, un gasoducto para metano (aproximadamente 90% de gas natural); un poliducto para NGL (es decir, se requiere compresión para metano y bombeo para NGL a lo largo de 600 km) y dos etanoductos cortos para transportar etano desde NGI y NGII a las

plantas de etileno. Para NGI, consideramos cuatro gasoductos para gas natural y un etanoducto hacia el complejo. Además, el uso de bombas para el transporte por poliducto de líquidos proporciona mayores contribuciones al impacto ambiental, en comparación con los compresores. Esto se explica el hecho que NGII, que es de una tecnología más reciente, tiene una contribución al GWP 40% mayor que NGI . Por lo tanto, en el caso de GWP mínimo, hay una disminución del 13% en el gas natural que se procesa en esta planta, en comparación con el caso de beneficios netos máximos.

La curva Pareto muestra la compensación óptima (trade-off) en las operaciones del complejo petroquímico y cada punto Pareto representa condiciones de operación óptimas del complejo petroquímico con una combinación única entre la ganancia total y el GWP. Para trazar la curva de Pareto (Figura 5.8) y para un análisis posterior, la producción acumulada a lo largo del horizonte de 20 días se convierte a una base anual.

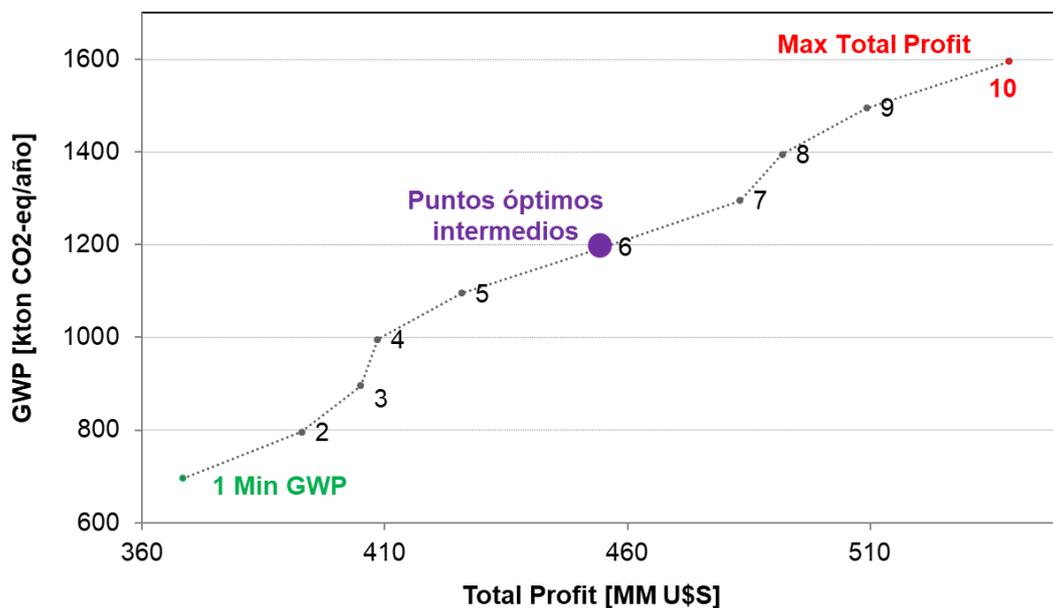


Figura 5.8 Curva Pareto para el Complejo Petroquímico

El punto 10 en la curva de Pareto corresponde a beneficios netos máximos, mientras que el punto 1 representa el caso de GWP mínimo. Se han considerado ocho intervalos ϵ para obtener puntos óptimos intermedios. Se puede ver que el caso base considerado está entre los

puntos cuatro y cinco en la curva de Pareto. Se puede obtener una reducción del 34% en el GWP en el caso de mínimo GWP, con una reducción del beneficio del 9.5%. La comparación con el beneficio máximo extremo de la curva Pareto muestra que hay un aumento del 27% con respecto al caso base, con un aumento asociado del 53% en el GWP.

Las Figuras 5.9 muestran las 18 categorías de impacto ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) de punto medio asociadas a las emisiones relacionadas con todos los procesos que tienen lugar en el complejo petroquímico, materia prima (gas natural), servicios necesarios (vapor y electricidad) y transporte (materia prima y productos). Estos valores se calcularon con SimaPro (PRé-Consultants, 2018) normalizado y ponderado, para el caso de minimización del GWP.

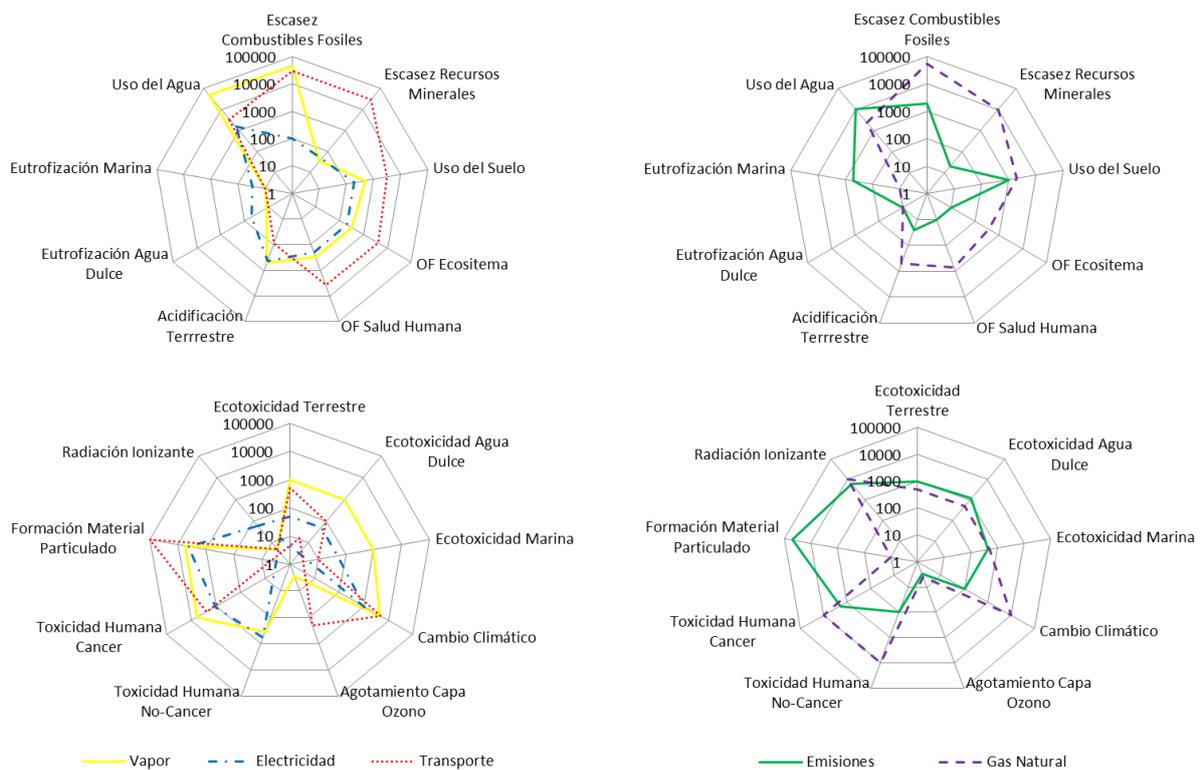


Figura 5.9 Categorías de impacto de punto medio ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) del Complejo Petroquímico

La Figura 5.9 muestra el impacto producido por las emisiones asociadas con la extracción de gas natural (línea discontinua) y las unidades de proceso en el complejo petroquímico (línea continua). Como se puede observar, el mayor aporte de los procesos relacionados con el gas

natural es a la categoría de impacto de agotamiento de los combustibles fósiles, seguidos de las categorías de impacto del cambio climático, la toxicidad humana, la formación de oxidantes fotoquímicos y la radiación ionizante.

En cuanto a los procesos que generan emisiones, contribuyen principalmente a la categoría de impacto de formación de material particulado, seguido por el agotamiento del agua y la radiación ionizante. Las contribuciones a las categorías de impacto de punto medio por generación de vapor y electricidad y transporte se muestran en la Figura 5.9. Se puede observar que la mayor contribución (100.000) se obtiene por las emisiones relacionadas con el transporte (línea de puntos) en la categoría de formación de materia particulado. Este hecho se debe a las tecnologías de transporte (tren, diésel EURO III; camión, EURO IV, tamaño mayor a 20 toneladas y diésel con 200 ppm de azufre; barco: diésel EURO V), cuyo contenido de azufre está directamente relacionado con el material particulado PM₁₀.

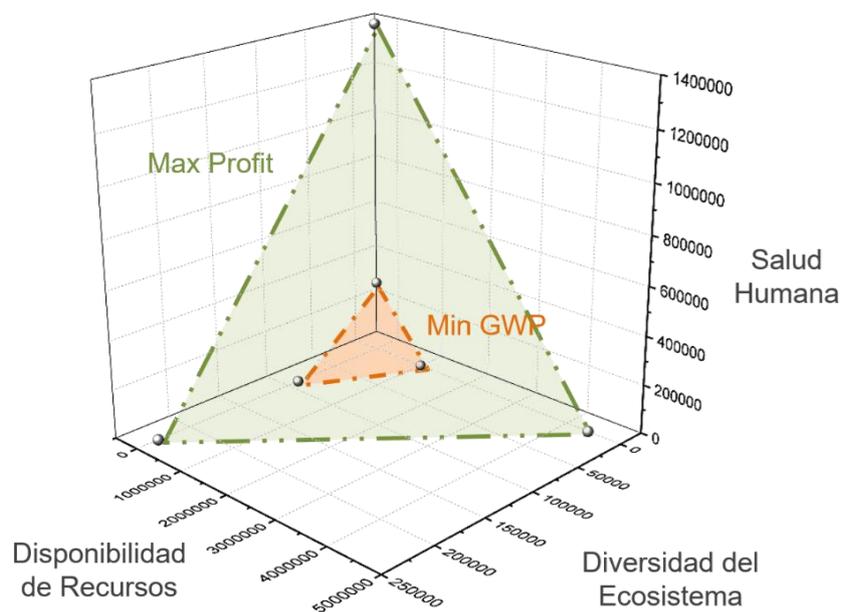


Figura 5.10 Categorías de daño de punto final ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) para obtener el máximo beneficio (triángulo externo) y el mínimo GWP (triángulo interno)

El transporte también tiene importantes contribuciones al agotamiento de los combustibles fósiles, el agotamiento de los recursos minerales, el cambio climático, la

transformación de las tierras agrícolas y la ocupación de las tierras urbanas. Las emisiones relacionadas con la generación de electricidad requerida (línea punteada) afectan principalmente la formación de partículas, el cambio climático y la formación de oxidantes fotoquímicos.

Finalmente, las emisiones asociadas con la generación de vapor (línea continua amarilla) contribuyen principalmente al agotamiento de los combustibles fósiles y al agotamiento del agua, seguidos por el cambio climático. Estos gráficos, que proporcionan una visión integral de las principales contribuciones de las emisiones asociadas con el complejo petroquímico a las categorías de impacto, también muestran que la selección del cambio climático (a través de su factor de caracterización, GWP) como la función objetivo apropiada para representar el impacto ambiental del complejo.

En ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), las 18 categorías de impacto de punto medio se agregan en tres categorías de daño de punto final: daño a la disponibilidad de recursos (RA), daño a la diversidad del ecosistema (ED) y daño a la salud humana (HH). La Figura 5.10 muestra una comparación de estas tres categorías de punto final, después de la normalización y la ponderación, para ambos extremos de la curva de Pareto. Es decir, mínimo GWP y máximo beneficio. Cabe señalar que la mayor contribución al daño en el caso de máximo beneficio neto se encuentra en la disponibilidad de recursos, con 4.223.000, que logra una disminución del 75% en el caso de GWP mínimo (965.000). Con respecto a las contribuciones al daño a la salud humana, son 1.396.000 en beneficio máximo y pueden reducirse a 323.250 en el mínimo GWP. Finalmente, las contribuciones de impacto del complejo petroquímico más bajo son daños a la diversidad del ecosistema, que van desde 211.000 a 87.000.

5.5 Conclusiones

En este capítulo, se han formulado modelos MINLP multiperiodo para la optimización simultánea de objetivos económicos y ambientales en las operaciones de un complejo petroquímico en Argentina. El modelo tiene en cuenta los balances de masa, las correlaciones de equipos, las ecuaciones de consumo de energía, las ecuaciones económicas y las restricciones de impacto ambiental del ciclo de vida. Tradicionalmente, la evaluación del ciclo de vida se ha aplicado sistemáticamente con buenos resultados. Además, la inclusión de información detallada del proceso dentro de los modelos matemáticos proporciona una mejor comprensión del comportamiento ambiental.

En este estudio, los resultados numéricos proporcionan perfiles de consumo de materia prima y producción de productos para las plantas, las principales variables de operación, los niveles de inventario, el consumo de vapor y electricidad para demandas dadas del producto final y los medios de transporte de los productos para un horizonte de tiempo dado, así como el correspondiente beneficio económico y ambiental (representado con GWP) para cada punto de la curva Pareto.

Los resultados numéricos sugieren cambios en las operaciones de la planta y medios de transporte para que los productos finales reduzcan el GWP, lo que proporciona una disminución del 34% en el GWP para el caso de GWP mínimo, con respecto al caso base, con una disminución asociada en las ganancias del 9.5%. La curva Pareto proporciona un conjunto de combinaciones óptimas.

Al extender los resultados numéricos a una base anual, también realizamos una comparación de las contribuciones de las emisiones relacionadas con la materia prima, la generación de vapor y electricidad, las unidades de proceso y el transporte a cada una de las 18 categorías de impacto de punto medio en ReCiPe (Huijbregts *et al.* 2017) para el caso de GWP

mínimo. Esta comparación mostró que la mayor contribución al impacto ambiental corresponde al transporte en la categoría de impacto de la formación de material particulado.

En conclusión, podemos señalar que el análisis de ciclo de vida y la optimización matemática multiobjetivo da beneficios asociados con las operaciones de un complejo petroquímico completo y constituyen una herramienta útil para decidir la producción, las condiciones de operación, la distribución y el nivel de inventario, teniendo en cuenta consideraciones ambientales.

5.6 Nomenclatura

a. Índices

d = Factores de Daño (DHH, DED, DRA)

i = Plantas (Plantas de Gas Natural: *NGI* y *NGII*, Plantas de Etileno: *EPI* y *EPII*)

in = Corriente de entrada a un tanque, mezclador o divisor

j = Componentes

k = Tanques intermedios

h = Hornos

m = Mezcladores

out = Corriente de salida de tanque, mezclador o separador

$poly$ = Polietilenos (*PE1*, *PE2*, *PE3*)

s = Divisor

S_{out} / S_{in} = Conjunto de corrientes de salida / entrada.

t, m = Intervalos de tiempo (de 1 a H)

v = Tanques y barcos para propano (vc_3), butano (vc_4), gasolina (vc_{5+}), amoníaco (vc_{NH_3}) o urea (v_{urea}).

b. Parámetros

$a_{i,j}$ (K^{-1}), $b_{i,j}$ (bar^{-1}) y $c_{i,j}$ = Coeficientes de correlación para la recuperación del componente j en la planta de gas natural i .

$demv_v$ = Capacidad del barco v .

$Fvv_{out,v}^{tL} / Fvv_{out,v}^{tU}$ = Velocidad de transferencia mínima / máxima de propano, butano o gasolina del tanque v al barco v en el período t ($kmol / d$).

$LCIE_{j,cat}$ = Inventario de emisiones del ciclo de vida del componente j por unidad funcional asociada con la categoría de fuente de emisiones cat .

$S_{u,i}$ = Factor de separación en la unidad u en el tren de separación en la planta i .

TA_v = Período cuando el barco v comienza a cargar su producto (d).

T_{op} = Horas totales de operación.

tv_v^{min} / tv_v^{max} = Duración de carga mínima / máxima (d).

$v_{k,j}^0$ = Número inicial de moles del componente j en el tanque k ($kmol$).

V_k^L / V_k^U = Niveles mínimos / máximos en tanque intermedio k ($kmol$).

V_k^0 = Número inicial de moles en el tanque k (solo un componente) ($kmol$).

$xi_{i,j}$ = Fracción molar de entrada del componente j en la planta i ($i=NGI, NGII$).

$\alpha_{wi}, \beta_{wi}, \gamma_{wi}, \delta_{wi}, \varepsilon_{wi}, \rho_{wi}, \nu_{wi}$ = Coeficientes de correlaciones para plantas de etileno. (i = EPI, EPII).

φ_i = Coeficientes de correlaciones para plantas de polietileno. (i = PE1, PE2, PE3)

μ_i = Coeficientes de correlaciones para plantas de PVC. (i = NaOH, EDC, VCM, PVC)

τ_i = Coeficientes de correlaciones para plantas de amoníaco y urea. (i = NH_3 , Urea)

$\phi_{j,c}$ = Factor de Daño

c. Variables Binarias

ya_v^t = Denota cuando el barco v comienza a cargar su producto.

yd_v^t = Denota cuando el barco v termina de cargar su producto.

d. Variables Continuas

$Conv_{i,h}^t$ = Conversión de etano en el horno h en el periodo t

DAM_d = Daños en cada categoría de impacto de punto final d .

$deltav_v$ = Déficit en la capacidad del barco v .

$fb_{u,i,j}^t$ = Caudal molar del componente j en la corriente inferior de la unidad u en la planta i en el período t

$F_{j,cat}$ = Caudal de masa del producto químico j en materia prima transportada relacionada con j en unidades de proceso.

ffa_i^t = Producción en la planta i (i = NH_3 , Urea) en el período t (kmol / d)

Ffi_i^t = Carga total de los hornos en la planta i en el período t (kmol / d)

$ffo_{i,h,j}^t$ = Producción del componente j en el horno h en la planta i en el período t (kmol / d)

ffp_i^t = Producción en la planta i ($i = \text{NaOH, EDC, VCM, PVC}$) en el período t (kmol / d)

$ffpol_i^t$ = Producción de polietileno en planta i ($i = \text{PE1, PE2, PE3}$) en el período t (kmol / d)

$ffsp_{i,h,j}^t$ = Caudal molar del componente j en la entrada del tren de separación en la planta i en el período t .

$fft_{u,i,j}^t$ = Caudal molar del componente j en la corriente superior de la unidad u en la planta i en el período t .

$fi_{i,j}^t$ = Caudal molar de entrada del componente j en la planta i en el período t (kmol / d)

Fi_i^t = Caudal total molar de entrada en la planta i en el período t (kmol / d)

$fmxi_{in,m,j}^t / fmxi_{out,m,j}^t$ = Caudal molar de entrada / salida del componente j en el mezclador m en el período t (kmol / d).

$Fmxi_{in,m}^t / Fmxi_{out,m}^t$ = Caudal total molar de entrada / salida en el mezclador m en el período t (kmol/d)

$fo_{i,j}^t$ = Caudal molar de salida del componente j en la planta i en el período t (kmol/d)

fr_{ij}^t = Caudal de componente j en la corriente de reciclaje de etano en la planta i ($i = \text{EPI, EPII}$) en el período t (kmol/d)

$Free_i^t$ = Recirculación de etileno en la planta i ($i = \text{EPI, EPII}$) en el período t (kmol / d)

$fspi_{in,s,j}^t / fspi_{out,s,j}^t$ = Caudal molar de entrada/salida del componente j en el divisor s en el período t (kmol/d)

$Fsp_{in,s}^t / Fsp_{out,s}^t$ = Caudal molar de entrada/salida del componente j en el divisor s en el período t (kmol / d)

$fv_{in,k,j}^t / fv_{out,k,j}^t$ = Caudal molar de entrada/salida del componente j en el tanque intermedio k en el período t (kmol / d)

$Fv_{in,k}^t / Fv_{out,k}^t$ = Caudal molar total de entrada/salida en el tanque intermedio k en el período t (kmol / d)

$Fvv_{in,v}^t / Fvv_{out,v}^t$ = Caudal molar de entrada/salida para el envío discontinuo del producto v (solo un componente en la corriente) en el tanque v en el período t (kmol/d)

GWP = Potencial de calentamiento global en kton CO₂ eq/año.

IMP_c = Impactos en cada una de las dieciocho categorías de impacto de punto medio en ReCiPe

LCl_j = Inventario de emisiones del ciclo de vida entrada del componente j asociado con cada fuente de emisión.

Pfi_{h,i}^t = Horno h en planta i presión de entrada en el período t (bar)

P_{CGC_i}^t = Presión de succión del compresor de gas craqueado en la planta i en el período t

Rd_i^t = Relación de dilución de hidrocarburos con vapor en la planta i en el período t

Rel_i^t = Relación etileno/etano en la entrada del tren de separación en la planta i en el período t

TD_v = Periodo en que el barco v termina de cargar su producto.

v_{k,j}^t = Moles del componente j en el tanque intermedio k en el período t (kmol)

V_k^t = Número total de moles en el tanque intermedio k en el período t (kmol)

xsp_{s,j}^t = Fracción molar del componente j en el divisor s en el período t

$xv_{k,j}^t$ = Fracción molar del componente j en el tanque intermedio k en el período t

$xw_v^t = 0 - 1$ Variable continua para indicar si el barco v está cargando su producto en el momento t

$\eta_{i,j}^t$ = Recuperación del componente j en la corriente inferior del demetanzador en la planta i en el período t

6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

En este capítulo, se presentan las conclusiones generales de la tesis, haciendo un análisis transversal a lo largo de los Capítulos. Adicionalmente en el presente Capítulo se presentan posibles trabajos futuros en cuatro áreas de investigación: (i) Economía Circular, (ii) Análisis de Ciclo de Vida Social (SCLA, Social Life Cycle Assessment) (iii) Análisis de Incertidumbre y (iv) ACV de cadenas de suministros para la producción de biodiésel.

6.1 Conclusiones Generales

Una contribución importante de la presente tesis es que la metodología desarrollada puede ser extendida a otras aplicaciones en el sector energético y a la ingeniería de procesos en general. Extendiendo los límites más allá de los impuestos por el proceso en general, a límites que incluyen consideraciones ambientales en el contexto del ciclo de vida de un producto o un proceso. La evaluación de los impactos ambientales fue por lo tanto utilizada para la selección de condiciones operativas, de diseño de procesos y para la selección de materias primas adecuadas, más allá de las reportadas en la literatura. Se expuso además que la optimización matemática multiobjetivo permite la consideración simultánea de objetivos ambientales y económicos. Siendo una aproximación original que conduce a importantes mejoras operativas y de diseño en procesos industriales.

En el capítulo 2 de la presente tesis se introducen las metodologías aplicadas en los subsiguientes capítulos. Primero se define el ACV como una herramienta para evaluar impactos ambientales a lo largo de todo el ciclo de vida de un producto o proceso, cuyo enfoque es

holístico. Luego se presentan las fases para realizar un ACV, tales como la definición del objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación de impacto y la interpretación de los resultados. En la fase de evaluación de impacto, se profundiza en el cálculo de los factores de caracterización, específicamente en el cálculo del GWP, correspondiente a una de las 18 categorías de impacto del método ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017). La selección de la metodología no es una tarea trivial y en este caso se eligió ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) por tener buenos criterios de selección de los indicadores de impacto. La fase de interpretación de los resultados es crucial en el ACV, ya que se verifican la consistencia e integridad de los resultados. Esta fase incluye análisis comparativos de las partes constituyentes de un sistema de producto o procesos. También puede incluir análisis de contribución y perturbación, así como análisis de incertidumbre y sensibilidad.

Posteriormente se analizan las limitaciones y fortalezas del ACV. Siendo las principales fortalezas: (i) ayudar a realizar una evaluación comparativa de todos los procesos y productos involucrados fortaleciendo el crecimiento de tecnologías más amigables con el medioambiente; (ii) apoyar la gestión del establecimiento de políticas públicas. Por otro lado, una de las mayores limitaciones del ACV es que no se discrimina la exposición temporal y espacial, limitando así la precisión de los cálculos de toxicidad. Cabe destacar que aún no se han desarrollado indicadores para todos los posibles impactos ambientales (ruido, migración de especies, erosión, etc.), y tampoco se cuenta con los datos de inventario de todos los procesos de fabricación. Además, al ser el ACV específico para cada región, no es fácil extrapolar o adaptar los datos a cada situación en particular. Por esta razón, se trata de una metodología que está en constante desarrollo y es de fundamental importancia mantenerse actualizado.

La segunda técnica presentada es la optimización matemática en términos generales y luego se profundiza específicamente en la optimización multiobjetivo, que se aplica posteriormente en el Capítulo 5. En estos problemas se optimiza simultáneamente más de un objetivo. Para el

caso de estudio, éstos corresponden a la maximización de los beneficios netos y la minimización del impacto ambiental, caracterizada por el indicador de punto medio GWP. Para resolver un problema MO, hay varios enfoques tales como métodos generadores y métodos basados en preferencias definidas por un tomador de decisiones. El método de las restricciones es uno de los más populares para la resolución de problemas MO y corresponde a la clasificación de métodos generadores. La idea básica es optimizar uno de los objetivos, mientras que los otros se consideran como restricciones del modelo acotadas por distintos valores de ϵ_i . Se obtiene como resultado una curva Pareto de relaciones de compromiso óptimas de los distintos objetivos que asisten al proceso de toma de decisiones.

En el Capítulo 3, se llevó a cabo un análisis de ciclo de vida de la producción de biocombustibles. Específicamente se estudió la producción de biodiésel derivado de *Jatropha curcas*. Una de las características principales de esta planta es su capacidad de crecer en terrenos marginales, lo que hace que su producción no compite con la alimentación humana. Sin embargo, para alcanzar el mismo rendimiento que se obtiene de plantas cultivadas en terrenos fértiles, es necesario el uso de fertilizantes e irrigación. Por esta razón se realizó el ACV en dos escenarios de cultivo distintos. Primero, se consideró una plantación de *Jatropha curcas* existente en la provincia de Formosa, correspondiente a un terreno fértil. Se planteó un segundo escenario teórico localizado en la provincia de Santiago del Estero, cuyas tierras se clasifican como marginales y requieren tanto del uso de fertilizantes como de irrigación. Una novedad de este estudio es que es el primero de su tipo en compilar y utilizar datos de rendimiento y uso de la tierra específicos de Argentina. Al analizar los dos escenarios de cultivo de *Jatropha curcas*, se concluyó que el escenario de cultivo en tierras fértiles genera el menor impacto ambiental. Las principales diferencias entre el caso de Formosa y Santiago del Estero están relacionadas con el cultivo, obteniendo un GWP mucho mayor para este último debido al uso de fertilizantes y de recursos naturales (que incluyen la irrigación). Cabe destacar que

para (casi) todas las categorías de impacto de punto medio en el proceso de cultivo, la mayor contribución está dada para el caso de Santiago del Estero, obteniendo el caso de Formosa más del 80% de reducción para las categorías acidificación terrestre, toxicidad humana y formación de material particulado. Esto puede explicarse por el uso de fertilizantes y diésel en el caso del terreno marginal de Santiago del Estero.

Luego, comparando los resultados del ACV de la producción de diésel fósil y biodiésel basado en soja, se concluyó que la producción de biodiésel basado en *Jatropha curcas* genera un impacto mucho menor, con reducciones de al menos 75% y 46% en kg de CO₂-eq, respectivamente. Estos valores son realmente prometedores para *Jatropha curcas* como una materia prima de biodiésel sustentable y compatible, cumpliendo con el requisito mínimo de reducción de GEI en comparación con los combustibles fósiles tradicionales.

En el capítulo 4, se analiza el desempeño ambiental de procesos criogénicos de extracción de etano de gas natural basado en un proceso básico de turboexpansión. El objetivo del estudio fue investigar el perfil ambiental y los puntos críticos en el procesamiento del gas natural para utilizarlos en el diseño y desarrollo de este proceso. Los datos de inventario se obtuvieron mediante la simulación de procesos realizados en DWSIM (Medeiros *et al.*, 2015) y la base de datos Ecoinvent v3.5 (Ecoinvent Center, 2018). ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) se aplicó como método de EICV para traducir los datos de inventario a las cargas ambientales y las categorías de impacto de punto medio y final.

El ACV realizado indica que la columna demetanzadora contribuyó significativamente en la mayoría de las categorías de impacto en relación con otras unidades del sistema. Además, entre las 18 categorías de impacto investigadas en el método de evaluación de impacto ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017), el agotamiento de fósiles, el cambio climático (salud humana), la formación de material particulado, el cambio climático (ecosistema), la toxicidad humana y el

agotamiento de metales tuvieron la mayor contribución en todas las cargas ambientales. Conjuntamente, se realizó un análisis de sensibilidad que mostró que cambiar el método de evaluación del impacto del ciclo de vida de ReCiPe (Huijbregts *et al.*, 2017) a IMPACT 2002+ (Jolliet *et al.*, 2003) no tuvo un efecto significativo en los resultados adquiridos y, por lo tanto, los resultados son confiables. Además, al estudiar los dos casos propuestos para la corriente de alimentación, se indicó una mejor manera de interpretar los resultados y evidenciar disminución de los impactos ambientales.

En el Capítulo 5, se abordó el problema de optimización multiobjetivo, con la finalidad de maximizar el beneficio económico y minimizar el impacto ambiental simultáneamente de las operaciones de un complejo petroquímico existente. El modelo del complejo incluye los balances de masa, los niveles de inventario, el transporte mediante barcos, trenes y camiones, las demandas, de todos los productos en las distintas plantas, así como el consumo energético de los procesos que se llevan a cabo, las correlaciones de los equipos y el modelo de costos. Para resolver este problema se utilizó el método de ϵ -constraint, cuyos casos extremos son la maximización de las ganancias y la minimización de impacto ambiental. La métrica del impacto ambiental considerada fue el potencial de calentamiento global, que es el factor de caracterización de la categoría de impacto de punto medio cambio climático (una de las 18 categorías de impacto de punto medio del método ReCiPe). La curva Pareto resultante permitió analizar la relación entre estos objetivos opuestos e identificar que la mayor contribución al impacto ambiental está relacionada con las decisiones de distribución de los productos finales. Para cada punto de la curva, se obtuvieron los perfiles temporales de las variables operativas y las contribuciones a las categorías de impacto de punto medio y de punto final. La solución obtenida del problema abordado proporciona herramientas indispensables para asistir el proceso de toma de decisiones para alcanzar los objetivos económicos y ambientales deseados.

6.2 Trabajos Futuros

El presente trabajo aporta novedosamente al estudio del ACV y de la OM, sin embargo, aún hay aspectos que abordar para consolidar esta metodología. Se vislumbran como trabajos futuros cuatro áreas de investigación: (i) Economía Circular, (ii) Análisis de Ciclo de Vida Social (SCLA, Social Life Cycle Assessment) (iii) Análisis de Incertidumbre y (iv) ACV de cadenas de suministros para la producción de biodiésel.

6.2.1 Economía Circular.

El concepto de economía circular (EC) concibe un sistema de producción y consumo con pérdidas mínimas de materiales y energía a través de métodos extensos de reutilización, reciclaje y recuperación (European Environment Agency, 2014) y está siendo crecientemente abordado en Europa y Estados Unidos. Tanto el reciclaje de residuos, como un diseño ecológico amigable con el reciclaje, son componentes de la EC. Sin embargo, en estudios anteriores, la evaluación del ciclo de vida ha demostrado que los ciclos cerrados no siempre son favorables desde un punto de vista ambiental (Laner y Rechberger, 2007; Humbert *et al.*, 2009; Geyer *et al.*, 2015). Pero, las iniciativas políticas se centran en el camino hacia la EC sin el uso de la evaluación del ciclo de vida (ACV) para evaluar las acciones y los objetivos. El ACV, como se ha discutido ampliamente en esta tesis, es una herramienta integral para evaluar los impactos ambientales de los productos, los tratamientos al final de la vida y también las economías a nivel de la sociedad. Por lo tanto, el ACV es una herramienta adecuada para evaluar el desempeño ambiental de los diseños de productos circulares, pero también los cambios a gran escala, por ejemplo, el movimiento hacia una economía más circular. El objetivo final para reducir los impactos ambientales es común a ACV y al concepto de EC. Sin embargo, en la literatura no existen muchos casos estudiados que relacionen estas dos grandes

áreas, por lo que se vislumbra como un área de interés para el grupo de ingeniería de procesos de PLAPIQUI.

6.2.2 Análisis de Ciclo de Vida Social (SCLA, Social Life Cycle Assessment)

El análisis de ciclo de vida social (SLCA) es una metodología que tiene como objetivo evaluar los impactos sociales y socioeconómicos de los productos o procesos. Su objetivo es complementar el ACV y análisis de costos del ciclo de vida (LCC) en el desarrollo de la evaluación de la sostenibilidad del ciclo de vida (LCSA) (Valdivia *et al.*, 2011). Aunque en continuo desarrollo, ACV y LCC pueden considerarse métodos consolidados (Swarr *et al.* 2011), no es el caso para SLCA que, a pesar de los pasos significativos que se han tomado, incluida la disponibilidad de pautas para SLCA (Benoît y Mazijn, 2009), aún enfrenta una serie de desafíos metodológicos, incluida la adaptación del método a el marco de pensamiento del ciclo de vida (p. ej., enlace con la unidad funcional), el establecimiento de los límites del sistema, la definición y selección de los criterios e indicadores de evaluación, y la definición de los métodos de evaluación de impacto. Por lo que es un área en desarrollo en la que podemos contribuir con futuros trabajos y de esta manera complementar los estudios ya realizados.

6.2.3 ACV y Análisis de Incertidumbre

El ACV, como se desarrolló en esta tesis, es una muy buena herramienta para evaluar aspectos ambientales de un producto o proceso. Sin embargo, el uso del ACV como una herramienta de apoyo a la decisión puede verse obstaculizado por las numerosas incertidumbres incluidas en el cálculo, así como por el hecho de que los resultados no pueden verificarse, validarse o confirmarse debido a muchas limitaciones (técnicas, conceptuales, legales, etc.) (Oreskes *et al.*, 1994). La sospecha de la manipulación de la elección del modelo

y las conclusiones contradictorias que pueden surgir de los estudios de ACV. Por lo tanto, la confiabilidad del ACV debe mejorarse para ganar credibilidad y evitar decisiones erróneas. Es necesario abordar las incertidumbres dentro del modelo y en los resultados para lograr estos objetivos. Aunque las normas ISO 14040/44 (2016a, 2016b) recomiendan realizar análisis de sensibilidad e incertidumbre, especialmente para ACV comparativos, y aunque algunas Reglas de Categoría de Producto (PCR) requieren un análisis de sensibilidad, estas prácticas aún no están generalizadas. De acuerdo con esto, el análisis de incertidumbre es un área en desarrollo en la que podemos contribuir con futuros trabajos y de esta manera complementar los estudios ya realizados

6.2.4 ACV de Cadenas de Suministros para la Producción de Biodiésel.

Como se discutió en el Capítulo 3, desde un punto de vista económico, puede ser difícil promocionar la *Jatropha curcas* como una opción económica en Argentina en comparación con la soja de precio competitivo, pero desde una perspectiva de sustentabilidad ambiental, puede ser la mejor opción a largo plazo. Para seguir evaluando esto, Andersen *et al.* (2012) ha llevado a cabo un diseño y una optimización de la cadena de suministro de biodiésel en Argentina a través de la formulación de un problema MILP (Problema de Programación Lineal Mixto Entera) que tiene en cuenta la competencia de la tierra entre la soja, el girasol y la *Jatropha curcas*. Estos autores han demostrado que la solución económica óptima incluye un reemplazo gradual de los cultivos tradicionales por otros alternativos (*Jatropha curcas*) para producir la cantidad de biodiésel necesaria para satisfacer la demanda nacional e internacional. Andersen *et al.* (2012) también ha tenido en cuenta que la *Jatropha curcas* puede crecer en áreas marginales, por lo que las áreas sembradas actuales se extienden a las marginales,

especialmente en regiones que no son productores tradicionales de petróleo, como Chaco, Santiago del Estero y Formosa.

Este modelo se está ampliando actualmente para incluir una función de objetivo ambiental y restricciones. Esto permitirá el análisis simultáneo de la sustentabilidad social y económica de la producción de biodiésel a base de *Jatropha curcas* para proporcionar más apoyo en la toma de decisiones.

REFERENCIAS

A

- Achten, W. M. J., Verchot, L., Franken, Y. J., Mathijs, E., Singh, V. P., Aerts, R., Muys, B., **2008**. *Jatropha* bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*. 32, 1063-1084.
- Achten, W. M. J., Trabucco, A., Maes, W. H., Verchot, L. V., Aerts, R., Mathijs, E., Vantomme, P., Singh, V. P., Muys, B., **2013**. Global greenhouse gas implications of land conversion to biofuels crop cultivation in arid and semi-arid lands – Lessons learned from *Jatropha*. *Journal of Arid Environments*. 98, 135-145.
- Adolfsson, M., Rashid, S. **2016**. Life Cycle Assessment and Life Cycle Cost of Heat Exchangers A Case for Inter Terminals Sweden AB Located in Port of Gothenburg. Master's thesis in Industrial Ecology. Chalmers University of Technology. Göteborg, Sweden.
- Allen, D. T., Shonnard, D.R., **2001**. Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. *AIChE J* 47(9): 1906–1910
- Almeida, J., Moonen, P., Soto, I., Achten, W. M. J., Muys, B., **2014**. Effect of farming system and yield in the life cycle assesment of *Jatropha*-based bioenergy in Mali. *Energy for Sustainable Development*. 23, 258-265.
- Al-Sharrah, G. K., Alatiqi, I., Elkamel, A., Alper, E., **2001**. Planning an Integrated Petrochemical Industry with an Environmental Objective. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2103–2111.

Andersen, F., Iturmendi, F., Espinosa, S., Diaz, M. S., **2012**. Optimal design and planning of biodiésel supply chain with land competition. *Computers and Chemical Engineering*. 47, 170-182.

Azapagic, A., Clift, R., **1999**. The application of life cycle assessment to process optimization. *Comput. Chem. Eng.* 23, 1509–1526.

Azapagic, A., **2018**. Environmental Systems Analysis en Handbook of Environmental Engineering. *John Wiley & Sons, Inc.*

B

Bandoni, J., Eliceche, A., Mabe, G., Brignole, E., **1989**. Synthesis and Optimization of Ethane Recovery Process. *Comput. Chem. Eng.* 13, 587-594.

Baumann, H., Tillman, A. M., **2004**. The Hitch Hiker's Guide to LCA: An Orientation in Life Cycle Assessment Methodology and Application. Lund: Studentlitteratur.

Bazaraa, M., Sherali, H., Shetty, C.M., **2006**. Nonlinear Programming: Theory and Algorithms, 3rd edn. *John Wiley & Sons*, Hoboken, NJ.

Beaver A., González-Castaño F. A., Andersen F., Diaz M. S., **2015**. Evaluation of *Jatropha Curcas* As a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina Using Life Cycle Analysis (LCA). 15AIChE – 2015 AIChE Annual meeting. 8-13 Nov. 2015, Salt Lake City, Utah, United States. (ISBN: 978-0-8169-1094-6).

Beaver A., González-Castaño F. A., Diaz M. S., **2016**. Life Cycle Analysis of *Jatropha Curcas* as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. *Chemical Engineering Transactions*. 50, 433-438 ISSN 2283-9216 DOI: 10.3303/CET1650073

- Berchmans, H. J., Hirata, S., **2008**. Biodiésel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*. 99, 1716-1721.
- Benoît, C., Mazijn, B., **2009**. Guidelines for social life cycle assessment of products. UNEP/SETAC.
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E., Westerberg, A. W., **1999**. Systematic Methods of Chemical Process Design. *Prentice-Hall PTR*, Upper Saddle River, NJ.
- Bjørn, A., Hauschild, M. Z., **2018**. Life Cycle Assessment: Theory and Practice. Cradle to Cradle and LCA. *Springer*. p. 605-631.
- Bryant, S. T., Romijn, H. A., **2014**. Not quite the end for *Jatropha*? Assessing the financial viability of biodiésel production from *Jatropha* in Tanzania. *Energy for Sustainable Development*. 23, 212-219.
- Bok, J., Grossmann, I. E., Park, S., **2000**. Supply Chain Optimisation in Continuous Flexible Process Networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1279–1290.
- Boustead, I., Hancock, G. F., **1979**. Handbook of Industrial Energy Analysis. *Ellis Horwood Ltd and John Wiley & Sons*. Chichester New York. USA
- Burgess, A. A., Brennan, D. J., **2001**. Application of life cycle assessment to chemical processes. *Chem Eng Sci*. 56(8): 2589–2604.

C

- Carrizo, A. S., **2011**. Estado de desarrollo del cultivo de *Jatropha* en Argentina. *II Seminario Internacional de Jatropha*, 22-23 March 2011. INTA EEA Salta, Argentina.
- Cafaro, D., Grossmann, I. E., **2014**. Strategic Planning, Design, and Development of the Shale Gas Supply Chain Network. *AIChE J.* 60, 2122–2142.

Coello Coello, C. A., Lamont, G. B., Van Veldhuizen, D. A., **2007**. Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems. Second edn. *Springer*, New York, 2007.

Contran, N., Chessa, L., Lubino, M., Bellavite, D., Roggero, P. P., Enne, G., **2013**. State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: From sowing to biodiésel and by-products. *Industrial Crops and Products*. 42, 202-215.

Curran, M., Hellweg, S., Beck, J. **2014**. Is there any empirical support for biodiversity offset policy? *Ecol Appl*. 24:617–632.

D

Dantzig, G. B., **1949**. Programming in a Linear Structure. Report of the September 9, 1948 meeting in Madison, *Econometrica* 17, 73–74.

De Baan, L., Alkemade, R., Köllner, T., **2013**. Land use impacts on biodiversity in LCA: A global approach. *Int J Life Cycle Assess*. 18:1216–1230

Diaz, M. S., Brignole, E. A., **1996**. Simulator and Optimizer for Natural Gas Plants, OPDIS User Guide. Planta Piloto de Ingeniería Química. Bahía Blanca, Argentina.

Diaz, M. S., Serrani, A., de Beistegui, R., Brignole, E., **1995**. An MINLP Strategy for the Debottlenecking problem in an Ethane Extraction Plant. *Comput. Chem. Eng.* 19, 175–180.

Diaz, M. S., Serrani, A., Bandoni, A. Brignole, E. A., **1996**. A Study on the Capital and Operating Alternatives in an Ethane Extraction Plant. *Computers and Chemical Engineering*. 20s, 1499-1504.

Diaz, M. S., Serrani, A., Bandoni, A., Brignole, E. A., **1997**. Automatic Design and Optimization of Natural Gas Plants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 2715–2724.

- Diaz, M. S., Serrani, A., Bandoni, A., Brignole, E. A., **1998**. Simulator and Optimizer for Natural Gas Plants. *Latin American Applied Research*. 28, (1,2), 123-128.
- Diaz, M. S., Zabaloy, M., Brignole, E. A., **1999**. Thermodynamic Model Effect on the Design And Optimization of Natural Gas Plants. *Proceedings 78th Gas Processors Association Annual Convention*. pp. 38-45, Nashville, Tennessee, USA.
- Diaz, M. S., Urlic, L., Bandoni, A., Brignole, E.A., **2001a**. Retrofit of natural gas turboexpansion plants to work in dual mode. *Latin American Applied Research*. 31, 4, 325-330.
- Diaz, M. S., Bandoni, A., Brignole E. A., **2001b**. Optimal Operation Under Feed Uncertainties of Alternative Cryogenic Plant Designs. *Pres'01, 4th Conference on Process Integration, Modelling, and Optimization for Energy Saving and Pollution reduction*. Florence, Italy.
- Diaz, M. S., Bandoni, A., Brignole, E. A. **2002**. Flexibility study on a dual mode natural gas plant in operation. *Chemical Engineering Communications*. 189, 5, 623- 641.
- Diaz, M. S., Tonelli, S., Bandoni, A., Biegler, L.T. **2003a**. Dynamic optimization for switching between steady states in cryogenic plants. *Foundations of Computer Aided Process Operations*. 4, 601-604.
- Diaz, M. S., Raghunathan, A., Biegler, L.T. **2003b**. Dynamic Optimization of a Cryogenic Distillation Column Using Complementarity Constraints. 449d, *AIChE Annual Meeting, Advances in Optimization I*. Nov. 16-19, 20 pp. Omnipress. San Francisco, USA.
- Diwekar, U. M., **2003**. Introduction to Applied Optimization. Kluwer Academic Publishers. Norwell, Mass.

Döll, P., Siebert, S., **2002**. Global modelling of irrigation water requirements. *Water Resour Res.* 38:1037

Drud, A., **1996**. CONOPT -A System for Large Scale Nonlinear Optimization. Reference Manual for CONOPT Subroutine Library; ARKI Consulting and Development A/S: Bagsvaerd, Denmark.

E

Ecoinvent Center, **2018**. A Competence Centre of ETH, PSI, Empa and ART. Ecoinvent Data, version 3.5. Ultimo acceso Agosto 2018.

Edgar, T., Himmelblau, D., Lasdon, L., **2001**. Optimization of Chemical Processes. *McGraw-Hill*, New York.

Edgeworth, F. Y., **1881**. Mathematical Physics. P. Keagan.

Ehrgott, M., **2005**. Multicriteria Optimization. second edn. *Springer*, Berlin.

Eliceche, A. M., Corvalan, S. M., Martinez, P., **2007**. Environmental life cycle impact as a tool for process optimization of a utility plant. *Comput. Chem. Eng.* 31 (5–6), 648–656.

Emmenegger, M. F., Pfister, S., Koehler, A., de Giovanetti, L., Arena, A. P., Zah, R., **2011**. Taking into account water use impacts in the LCA of biofuels: an Argentinean case study. *International Journal of Life Cycle Assessment.* 16, 869-877.

Environmental Protection Agency (EPA), **2018**. Emission Factors for Greenhouse Gas Inventories. 9 Marzo 2018. Disponible en: https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/emission-factors_mar_2018_0.pdf

Environmental Protection Agency (EPA), **2019**. <https://www.epa.gov/saferchoice/design-environment-life-cycle-assessments>.

ESU-Services Ltd., **2019**. ESU World Food LCA Database <http://esu-services.ch/data/fooddata>.

European Commission (EC), **2013**. Commission recommendation of 9 April 2013 on the use of common methods to measure and communicate the life cycle environmental performance of products and organisations. 56:1–210

European Environment Agency, **2014**. Signals: well-being and the environment— building a resource-efficient and circular economy in Europe Luxembourg. Publications Office of the European Union. Copenhagen, Denmark

European Parliament and Council of The European Union, **2009**. Directive 2009/28/EC On the promotion of the use of energy from renewable sources. *Official Journal of the European Union*, L140/52. Brussels.

F

Falasca, S., Bernabé, M., **2009**. Aptitud agroclimática argentina para el cultivo de *Jatropha curcas* L. *XVI Congresso Brasileiro de Agrometeorologia*. 22-25 September 2009. Belo Horizonte, Brasil.

Federal Trade Commission, **2012**. 16 CFR Part 260 Guides for the Use of Environmental Marketing Claims. *Federal Register*. Vol. 77, No. 197. October 11, 2012.

Fernández, L., Bandoni, J. A., Eliceche, A. M., Brignole, E. A., **1991**. Optimization of Ethane Extraction Plants from Natural Gas Containing Carbon Dioxide. *Gas Sep. Purif.* 5, 229-234.

Figueira, J., Greco, S., Ehrgott, M., **2005**. Multiple Criteria Decision Analysis: State of the Art Surveys. *Springer Verlag*. Boston, Dordrecht, London.

Franklin Associates Ltd., **2011**. Life Cycle Inventory of Foam Polystyrene, Paper-Based, and PLA Foodservice Products. *Franklin Associates: Prairie Village, KS*.

Frischknecht, R., Braunschweig, A., Hofstetter, P., Suter, P., **2000**. Human health damages due to ionising radiation in life cycle impact assessment. *Environmental Impact Asses Rev.* 20:159–189.

Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nations, **2010**. *Jatropha: a smallholder bioenergy crop. Integrated Crop Management 8*. Rome, Italy.

Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nations, **2013**. Biofuels and the sustainability challenge: A global assessment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks. Rome, Italy.

Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nations, **2018a**. CLIMWAT 2.0. <http://www.fao.org/land-water/databases-and-software/climwat-for-cropwat/en/>. Rome, Italy.

Food and Agricultural Organization (FAO) of the United Nations, **2018b**. CROPWAT 8.0. <http://www.fao.org/land-water/databases-and-software/cropwat/en/>. Rome, Italy.

Filimonau, V., **2018**. Historical Perspectives on Biofuels. *Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier Inc. Amsterdam, Netherlands.

Fuels from Agriculture in Communal Technology (FACT) Foundation, **2010**. *Jatropha handbook*, Eindhoven: FACT Foundation.

G

GAMS Development Corporation, **2018**. General Algebraic Modeling System (GAMS) Release 25.1.3. Washington, DC, USA.

Gebreslassie, B. H., Guillen-Gosalbez, G., Jimenez, L., Boer, D., **2009**. Design of environmentally conscious absorption cooling systems via multi-objective optimization and life cycle assessment. *Appl. Energy*. 86 (9), 1712–1722.

Gebreslassie, B. H., Slivinsky, M., Wang, B., You, F., **2013**. Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking. *Comput. Chem. Eng.* 50, 71–91.

Geyer, R., Kuczynski, B., Zink, T., Henderson, A. **2015**. Common misconceptions about recycling. *J Ind Ecol.* 20(5):1010–1017.

Gillani, S.T., Belaud, J-P., Sablayrolles, C., Vignoles, M., Le Lann, J-M., **2010**. Review of life cycle assessment in agro-chemical processes. *Chem Prod Process Model.* 5(1): 1–26

Goedkoop, M. J., Heijungs, R., Huijbregts, M., De Schryver, A., Struijs, J., Van Zelm, R., **2008**. ReCiPe 2008, A life cycle impact assessment method which comprises harmonised category indicators at the midpoint and the endpoint level; First edition Report I: Characterisation; 6 January 2009, <http://www.lcia-recipe.net>

González-Castaño F.A., **2013a**. Planeamiento Operativo Sustentable de un Complejo Petroquímico Integrado Bajo Incertidumbre. *XIV Jornadas de Exposición de Temas de Investigación de Becarios y Tesistas del DIQ y PLAPIQUI*. Lugar: Bahía Blanca; Año: 2013.

González-Castaño F. A., Diaz M. S., Bandoni A., **2013b**. Análisis de Ciclo de Vida para la Minimización de Impactos Ambientales de un Complejo Petroquímico. *CAIQ2013* -

VII Congreso Argentino de Ingeniería Química. Rosario, Argentina, 20-23 Oct., 2013.

ISSN: 1850-3500 (Libro) e ISSN: 1850-3519 (CD).

Gonzalez-Castaño, A., Bandoni, A., Diaz, M. S., **2015**. Life cycle optimization for sustainable operations in a petrochemical complex. *Chem. Eng. Trans.* 43, 1441–1446.

González-Castaño, A., Bandoni, A., Diaz, M. S., **2016a**. Life Cycle Assessment and Multiobjective Optimization in a Natural Gas Based Petrochemical Complex. 16AIChE – 2016 AIChE Annual meeting. 13-18 Nov. 2016, San Francisco, California, United States. (ISBN: 978-0-8169-1094-6).

González-Castaño, A., Bandoni, A., Diaz, M. S., **2016b**. Multi-Objective Optimisation in a Petrochemical Complex with LCA considerations. *Comput.-Aided Chem. Eng.* 38, 1497–1502.

González-Castaño, A., Beaver, A., Diaz, M. S., **2016c**. Life Cycle Analysis and Optimization of *Jatropha Curcas* as a Sustainable Biodiésel Feedstock in Argentina. *2nd RCN Conference on Pan American Biofuels & Bioenergy Sustainability*. Septiembre 2016, Buenos Aires, Argentina. (ISBN: 978-1-5108-1574-2).

González-Castaño, A., Bandoni, A., Diaz, M. S., **2018**. Toward Economically and Environmentally Optimal Operations in Natural Gas Based Petrochemical Sites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 5999–6012.

Grossmann, I. E., Chen, B., Arthur, W. W., **2004**. Challenges in the new millennium: product discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment. *Comp Chem Eng.* 29(1):29–39

Grossmann, I. E., Guillen-Gosalbez, G., **2010**. Scope for the application of mathematical programming techniques in the synthesis and planning of sustainable processes. *Comput. Chem. Eng.* 34 (9), 1365–1376.

Grossmann, I. E., Viswanathan, J., Vecchiotti, A., Raman, R., Kalvelagen, E., **2002**. DICOPT: A Discrete Continuous Optimization Package Engineering Research Design Center: Carnegie Mellon University, Pittsburgh, and GAMS Development Corporation, Washington, DC.

Grossmann, I. E., Westerberg, A. W., **2000**. Research challenges in process systems engineering. *AIChE J.* 46(9): 1700–1703.

Guillen-Gosalbez, G., Grossmann, I. E., **2009**. Optimal design and planning of sustainable chemical supply chains under uncertainty. *AIChE J.* 55, 99–121.

Guillen-Gosalbez, G., Mele, F., Grossmann, I. E., **2010**. A bi-criterion optimization approach for the design and planning of hydrogen supply chains for vehicle use. *AIChE J.* 56, 650–667.

Guinée, J. B., Gorrae, M., Heijungs, R., Huppes, G., Kleijn, R., Koning, A., van de Oers, L., Wegener, A., Suh, S., Udo de Haes, H. A., de Bruijn, H., van Duin, R., Huijbregts, M. A. J., **2002**. Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO standards. I: LCA in perspective. IIa: Guide. IIb: Operational annex. III: Scientific background. *Kluwer Academic Publishers*. Dordrecht, Netherland.

H

Hauschild, M. Z., Goedkoop, M., Guinee, J., Heijungs, R., Huijbregts, M., Joliet, O., Margni, M., De Schryver, A., Humbert, S., Laurent, A., Sala, S., Pant, R., **2013**. Identifying best

existing practice for characterization modeling in life cycle impact assessment. *Int J Life Cycle Assess.* 18:683–697.

He, C., You, F., **2015**. Toward more cost-effective and greener chemicals production from shale gas by integrating with bioethanol dehydration: Novel process design and simulation-based optimization. *AIChE J.* 61, 1209–1232.

Heijungs, R., Suh, S., **2002**. The Computational Structure of Life Cycle Assessment. *Kluwer Academic Publisher*. Dordrecht, Netherlands.

Heijungs, R., **2017**. On criteria for the evaluation of life cycle assessment software. *Int J Life Cycle Assess.* 22: 1475. <https://doi.org/10.1007/s11367-017-1358-z>

Helling, R. K., Parenti, V., **2013**. Life Cycle Assessment: ENER-ICE, a New Polyurethane Foam Technology for the Cold Appliance Industry; ISO 14044 Public Report; The Dow Chemical Company: Midland, MI.

May 2013.

Helling, R. K., Girotti, C., Vairo, G., Zhang, H., **2014**. It's the End that Matters: A Case Study of New Foam Blowing Technology. *In Life Cycle Assessment XIV: Proceedings, San Francisco, American Center for Life Cycle Assessment*. Vashon, WA.

Helmes, R. J. K., Huijbregts, M. A. J., Henderson, A. D., Jolliet, O., **2012**. Spatially explicit fate factors of phosphorous emissions to freshwater at the global scale. *Int J Life Cycle Assess.* 17:646–654.

Herrera, L. P., Panigatti, J. L., Barral, M. P., Blanco, D. E., **2013**. Biocombustibles en Argentina: Impactos de la producción de soja sobre los humedales y el agua. Fundación Humedales/Wetlands International. Buenos Aires, Argentina.

- Hoekstra, A. Y., Mekonnen, M. M., **2012**. The water footprint of humanity. *PNAS*. 109:3232–3237
- Huerga, I., Carrizo, A., Brizuela, G., Querini, C., **2010a**. Producción de Biodiésel con Aceite de *Jatropha curcas*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Documento BC-INF.18-10. November 2010. Argentina.
- Huerga, I., Carrizo, A., Brizuela, G., Querini, C., **2010b**. Contenido y calidad de aceite obtenido de semillas de *Jatropha curcas* cosechadas en Argentina. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA). Documento BC-INF.20-10. November 2010. Argentina.
- Huerga, I., Zanuttini M. S., Gross, M., Querini, C., **2014**. Biodiésel production from *Jatropha curcas*: Integrated process optimization. *Energy Conversion and Management*. 80, 1-9.
- Hugo, A., Pistikopoulos, E. N., **2005**. Environmentally conscious longrange planning and design of supply chain networks. *J. Cleaner Prod.* 13, 1471–1491.
- Huijbregts, M. A. J., Steinmann Z. J. N., Elshout, P. M. F., Stam, G., Verones, F., Vieira, M. D. M., Hollander, A., Van Zelm, R., **2017**. ReCiPe2016: A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. RIVM Report 2016-0104a. Bilthoven, The Netherlands.
- Humbert, S., Rossi, V., Margni, M., **2009**. Life cycle assessment of two baby food packaging alternatives: glass jars vs. plastic pots. *Int J Life Cycle Assess.* 14:95–106
- Hunt, R. G., Franklin, W. E., **1996**. LCA – how it came about. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 1 (1), 4–7.

I

IBM., **2011**. IBM ILOG CPLEX: High-performance mathematical programming solver for linear programming, mixed integer programming, and quadratic programming. <http://www-01.ibm.com/software/integration/optimization/cplex/>.

Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA), **2009**. Proyecto Especifico (PNECO1643): Monitoreo de la cobertura y el uso del suelo a partir de sensores remotos, Resultados 2006-2009. Programa nacional de ecorregiones, Octubre 2009. Disponible: http://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-informe_tecnico_lccs.pdf

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), **2006**. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. Chapter 11: N₂O Emissions from Managed Soils, and CO₂ Emissions from Lime and Urea Application. IPCC/OECD/IEA. Paris, France.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), **2013**. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

International Energy Agency, **2018**. World Energy Outlook 2018. IEA/OECD Publications. Paris, France.

International Standard Organization (ISO), **2010**. ISO-14025: Etiquetas y declaraciones ambientales — Declaraciones ambientales tipo III — Principios y procedimientos. Geneva, Switzerland.

International Standard Organization (ISO), **2016a**. ISO-14040: Environmental Management-Life Cycle Assessment-Principles and Frame Work. Geneva, Switzerland.

International Standard Organization (ISO), **2016b**. ISO-14044: Environmental management -- Life cycle assessment -- Requirements and guidelines. Geneva, Switzerland.

J

Jackson, J. R., Grossmann, I. E., **2003**. Temporal Decomposition Scheme for Nonlinear Multisite Production Planning and Distribution Models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (13), 3045–3055.

Jensen, A. A., Hoffman, L., Moller, B. T., Schmidt, A., **1997**. Life cycle assessment: a guide to approaches, experiences and information sources. *European Environmental Agency*, Copenhagen.

Jolliet, O., Margni, M., Charles, R., Humbert, S., Payet, J., Rebitzer, G., Rosenbaum, R., **2003**. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment*. 8: 324 - 330.

Joos, F., Roth, R., Fuglestvedt, J. S., Peters, G. P., Enting, I. G., Von Bloh, W., Brovkin, V., Burke, E. J., Eby, M., Edwards, N. R., Friedrich, T., Frölicher, T. L., Halloran, P. R., Holden, P. B., Jones, C., Kleinen, T., Mackenzie, F. T., Matsumoto, K., Meinshausen, M., Plattner, G-K., Reisinger, A., Segschneider, J., Shaffer, G., Steinacher, M., Strassmann, K., Tanaka, K., Timmermann, A., Weaver, A. J. **2013**. Carbon dioxide and climate impulse response functions for the computation of greenhouse gas metrics: a multi-model analysis. *Atmos Chem Phys*. 13:2793–2825.

Jungbluth, N., Frischknecht, R., **2010**. Cumulative energy demand. In: Hirschler R, Weidema B (eds) Implementation of life cycle impact assessment methods. *Ecoinvent centre*. St Gallen, pp. 33–40

K

Kant, P., Wu, S., **2011**. The extraordinary collapse of *Jatropha* as a global biofuels. *Environmental Science and Technology*. 45, 7114-7225.

Keles, D., Choumert-Nkolo, J., Combes Motel, P., Nazindigouba Kéré, E., **2018**. Does the expansion of biofuels encroach on the forest?. *Journal of Forest Economics*. 33, 75–82.

Koellner, T., de Baan, L., Beck, T., Brandao, M., Civit, B., Goedkoop, M., Margni, M., Milà i Canals, L., Müller-Wenk, R., Weidema, B., Wittstock, B., **2013**. Principles for life cycle inventories of land use on a global scale. *International Journal of Life Cycle Assessment* 18, 1203-1215.

L

Laiglecia, J. I., Rodríguez, M., Hoch, P. M., Diaz, M. S., **2010**. Dynamic optimization of an intensive energetically integrated large-scale process. *Computer Aided Chemical Engineering*. 28, 469-474.

Laiglecia, J. I., Hoch, P. M., Diaz, M. S., **2011**. Dynamic optimization of countercurrent heat exchangers with phase change. *Chemical Engineering Greetings to Prof. Pierucci*. 185-192.

Laiglecia, J. I., Lopez-Negrete, R., Diaz, M. S., Biegler, L. T., **2012**. A simultaneous Dynamic optimization approach for natural gas processing plants. *Foundations of Computer Aided Process Operations*. Savannah, Georgia, USA.

Laner, D., Rechberger, H., **2007**. Treatment of cooling appliances: interrelations between environmental protection, resource conservation, and recovery rates. *Resour Conserv Recycl*. 52:136–155

- Lee, H., Pinto, J. M., Grossmann, I. E., Park, S., **1996**. Mixed-Integer Linear Programming Model for Refinery Short-Term Scheduling of Crude Oil Unloading with Inventory Management. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (5), 1630–1641.
- Li, X., Mupondwa, E., **2014**. Life cycle assessment of camelina oil derived biodiesel and jet fuel in the Canadian Prairies. *Science of the Total Environment.* 481, 17-26.
- Lima, R. M., Grossmann, I. E., **2011**. Computational advances in solving mixed integer linear programming problems. *In Chemical Engineering Greetings to Prof. Sauro Pierucci. AIDIC*, Milano, Italy, pp. 151–160.
- Lima, R. M., Grossmann, I. E., **2015**. Algebraic Modeling and Optimization. En: Introduction to Software for Chemical Engineering. Martín Martín, M., ed., *CRC Press Taylor and Francis Group*, Boca Raton, London, New York, 455-479.
- Limleamthong, P., Guillen-Gosalbez, G., **2017**. Rigorous analysis of Pareto fronts in sustainability studies based on bilevel optimization: Application to the redesign of the UK electricity mix. *J. Cleaner Prod.* 164, 1602–1613.
- Luis, P., Dauriat, A., Gnansounou, E., **2009**. Life Cycle Assessment of Soybean-Based Biodiesel in Argentina for Export. *Int. J. Life Cycle Assess.* 14, 144–159.

M

- Mazor, M., Mutton, J., Russell, D., Keoleian, G., **2011**. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions Reduction From Rigid Thermal Insulation Use in Buildings. *J. Ind. Ecol.* 15, 284–299.
- Medeiros, D., Reichert, G., León, G., **2015**. DWSIM – Open Source Process Simulator Version 3.5 Build 5800. Programa de computadora. Disponible libre en <http://sourceforge.net/projects/dwsim/>.

McCormick, G. P., **1976**. Computability of Global Solutions to Factorable Nonconvex Programs: Part I-Convex Underestimating Problems. *Math. Program.* 10, 147–175.

Miettinen, K. M., **1998**. Nonlinear Multiobjective Optimization. *Kluwer Academic Publishers*. Boston, Massachusetts, USA.

Milazzo, M. F., Spina, F., Cavallaro, S., Bart, J. C. J., **2013**. Sustainable soy biodiésel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, 806-852.

Muller, S., Lesage, P., Citroth, A. Mutel, C., Weidema, B. P., Samson, R., **2016**. The application of the edigree approach to the distributions foreseen in Ecoinvent v3. *Int J Life Cycle Assess.* 21: 1327.

Muñoz, L., Hilbert, J. A., **2012**. Biocombustibles: El avance de la certificación de sustentabilidad en la Argentina. Proyecto Global Biopact Report, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA).

Moreno Ruiz E., Valsasina L., Brunner, F., Symeonidis A., FitzGerald D., Treyer, K., Bourgault G., Wernet G., **2018**. Documentation of changes implemented in ecoinvent database v3.5. Ecoinvent, Zürich, Switzerland.

N

Nemeck, T., Schnetzer, J., **2011**. Methods of assessment of direct field emissions for LCIs of agricultural production systems. Ecoinvent Data, version 3.5. Ultimo acceso Agosto 2018.

Niziolek, A. M., Onel, O., Floudas, C. A., **2016**. Production of benzene, toluene, and xylenes from natural gas via methanol: Process synthesis and global optimization. *AIChE J.* 62 (5), 1531–1556.

O

Onel, O., Niziolek, A. M., Floudas, C. A., **2016**. Optimal production of light olefins from natural gas via the methanol intermediate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (11), 3043–3063.

Oreskes, N., Shrader-Frechette, K., Belitz, K., **1994**. Verification, validation, and confirmation of numerical models in the earth sciences. *Science*. 263(5147):641–646

P

Panichelli, L., Dauriat, A., Gnansounou, E., **2008**. Life cycle assessment of soybean-based biodiésel in Argentina for export. *International Journal of Life Cycle Assessment*. 14, 144–159.

Pareto, V., **1896**. Cours D'Economie Politique. F. Rouge.

Pennington, D. W., Potting, J., Finnveden, G., Lindeijer, E., Jolliet, O., Rydberg, T., Rebitzer, G. **2004**. Life cycle assessment Part 2: Current impact assessment practice. *Environment international*. 30(5), 721-739.

Piemonte, V., Di Paola, L., Russo, V., **2014**. An LCA study on feedstocks and processes for biofuels production. *Chem. Eng. Trans.* 37, 517–522.

Pieragostini, C., Mussati, M. C., Aguirre, P., **2012**. On process optimization considering LCA methodology. *J. Environ. Manage.* 96 (1), 43–54.

Pieragostini, C., Aguirre, P., Mussati, M. C., **2014**. Life cycle assessment of corn-based ethanol production in Argentina. *Science of the Total Environment*. 472, 212-225.

Portugal-Pereira, J., Nakatani, J., Kurisu, K., Hanaki, K., **2016**. Life cycle assessment of conventional and optimised *Jatropha* biodiésel fuels. *Renewable Energy*. 86, 585-593.

PRé-Consultants., **2000**. The Eco-indicator 99: A damage oriented method for life cycle impact assessment. In Methodology Report and Manual for Designers; PRé-Consultants: Amersfoort, the Netherlands.

PRé-Consultants., **2018**. SimaPro 8.5.2. <http://www.presustainability.com/simapro>.

Prueksakorn, K., Gheewala, S. H., **2008**. Full Chain Energy Analysis of Biodiésel from *Jatropha curcas* L. in Thailand. *Environmental Science and Technology*. 42, 3388-3393.

R

Raghunathan, A., Diaz, M. S., Biegler, L. T., **2004**. An MPEC Formulation for Dynamic Optimization of Distillation Operations. *Computers and Chemical Engineering*. 28, 2037-2052.

Rajaona, A. M., Sutter, N., Asch, F., **2012**. Potential of Waste Water Use for *Jatropha* Cultivation in Arid Environments. *Agriculture*. 2, 376-392.

Rebitzer, G., Ekvall, T., Frischknecht, R., Hunkeler, D., Norris, G., Rydberg, T., Schmidt, W. P., Suh, S., Weidema, B. P., Pennington, D. W., **2004**. Life cycle assessment: Part 1: Framework, goal and scope definition, inventory analysis, and applications. *Environment international*. 30(5), 701-720.

Reinhardt, G., Becker, K., Chaudhary, D. R., Chikara, J., von Falkenstein, E., Francis, G., Gärtner, S. O., Gandhi, M. R., Ghosh, A., Ghosh, P. K., Makkar, H. P. S., Münch, J., Patolia, J. S., Reddy, M. P., Rettenmaier, N., Upadhyay, S. C., **2008**. Basic Data for *Jatropha* Production and Use: Updated Version. Institute for Energy and Environmental Research. Heidelberg, Alemania.

Renou, S., Thomas, J., Aoustin, E., Pons, M., **2008**. Influence of impact assessment methods in wastewater treatment LCA, *J. Clean. Prod.* 16 (10) 1098–1105.

Rodríguez, M., Diaz, M. S., Bandoni, A. **2003**. Dynamic Optimization with a Simultaneous Method: Application to a Heat Exchanger. *Mecánica Computacional*. 23, 1828-1840.

Rodríguez, M., Diaz, M. S., Bandoni, A. **2005**. Boiler Controller Design Using Dynamic Optimisation. *Chemical Engineering Transactions*. 6, 657-662.

Rodríguez, M., Diaz, M. S., **2006**. Large-Scale Dynamic Optimization of an Integrated Cryogenic Process. *Computer Aided Chemical Engineering*. 21, 1477-1482.

Rodríguez, M., Diaz, M. S., **2007**. Dynamic Modelling And Optimisation Of Cryogenic Systems. *Applied Thermal Engineering*. 27, 1182-1190.

Rodríguez, M., Laiglecia, J. I., Hoch, P. M., Diaz, M. S., **2010**. Dynamic optimization of an intensive energetically integrated large-scale process. *Computer Aided Chemical Engineering*. Vol 28, pp 469-474, ISSN 1570-7946.

Roy, P. O., Huijbregts, M., Deschenes, L., Margni, M., **2012**. Spatially differentiated atmospheric source-receptor relationships for nitrogen oxides, sulfur oxides and ammonia emissions at the global scale for life cycle impact assessment. *Atmos Environ*. 62:74–81.

S

Sabio, N., Pozo, C., Guillen-Gosalbez, G., Jimenez, L., Karuppiah, R., Vasudevan, V., Sawaya, N., Farrell, J. T., **2014**. Multiobjective Optimization Under Uncertainty of the Economic and Life-Cycle Environmental Performance of Industrial Processes. *AIChE J.* 60 (6), 2098.

- Sahinidis, N. V., Grossmann, I. E., Fornari, R. E., Chathrathi, M., **1989**. Optimization model for long range planning in the chemical industry. *Comput. Chem. Eng.*, 13, 1049–1063.
- Saltelli, A., Ratto, M., Andres, T., Campolongo, F., Cariboni, J., Gatelli, D., Saisana, M., Tarantola, S., **2008**. Global Sensitivity Analysis. *The Primer*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Schulz, E., Diaz, S., Bandoni, A., **2005**. Supply Chain Optimisation of Large-Scale Continuous Processes. *Comput. Chem. Eng.* 29, 1305–1316.
- Seto, K. E., Panesar, D. K., Churchill, C. J., **2016**. Criteria for the evaluation of life cycle assessment software packages and life cycle inventory data with application to concrete. *Int J Life Cycle Assess.* doi: 10.1007/s11367-016-1060-6
- Siirola, J. J. **2014**. The impact of shale gas in the chemical industry. *AIChE J.* 60 (3), 810–819.
- Soave, G., **1980**. Rigorous and simplified procedures for determining the pure component parameters in the Redlich-Kwong-Soave equation of state. *Chemical Engineering Science.* 35 (8), pp. 1725-1730.
- Sociedad de Toxicología Ambiental y Química (SETAC), **s.f.** <https://www.setac.org/>
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., **2007**. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Technical Report; Intergovernmental Panel on Climate Change: Cambridge, United Kingdom.
- Sophos, A., Rotstein, E., Stephanopoulos, G., **1980**. Multiobjective Analysis in Modeling the Petrochemical Industry. *Chem. Eng. Sci.* 35, 2415–2426.
- Suh, S., Huppes, G., 2005. Methods for life cycle inventory of a product. *Journal of Cleaner Production.* 13(7), 687-697.

Swarr, T.E., Hunkeler, D., Klöpffer, W., Pesonen, H-L., Ciroth, A., Brent, A. C., Pagan, R.,
2011. Environmental life-cycle costing: a code of practice. *Int J Life Cycle Assess.*
16:389–391

T

Taelman, S. E., Schaubroeck, T., De Meester, S., Boone, L., Dewulf, J., **2016.** Accounting for
land use in life cycle assessment: The value of NPP as a proxy indicator to assess land
use impacts on ecosystems. *Science of the Total Environment.* 550, 143-156.

Thinkstep., **2019.** GaBi ts 8.7. <http://www.gabi-software.com/>.

Trabucco, A., Achten, W. M. J., Bowe, C., Aerts, R., van Orshoven, J., Norgroves, L., Muys,
B., **2010.** Global mapping of *Jatropha curcas* yield based on response of fitness to
present and future climate. *GCB Bioenergy.* 2, 139-151.

Turkay, M., Asakura, T., Fujita, K., Hui, C. W., Natori, Y., **1998.** Total Site Optimization of a
Petrochemical Complex. *Foundations of Computer-Aided Processing Operations*,
AIChE Symposium Series 320; Pekny, J. F., Blau, G., Eds.; American Institute of
Chemical Engineers, 185–189.

Turkay, M., Grossmann, I. E., **1996.** Disjunctive Programming Techniques for the
Optimization for Process Systems with Discontinuous Investment Costs – Multiple
Size Regions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2611–2623.

U

United Nations Environment Programme (UNEP), **2014.** Status of Fuel Quality and Vehicle
Emission Standards Latin America and the Caribbean. Disponible en:

http://www.unep.org/transport/pcfV/PDF/Maps_Matrices/LAC/matrix/LAC_FuelsVeh_Feb2014.pdf. Nairobi, Kenia.

United Nations Environment Programme (UNEP), **s.f.** <http://web.unep.org/>.

United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), **2015**. The Paris Agreement. En: <https://unfccc.int/process/the-paris-agreement/what-is-the-paris-agreement>

United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), **2018**. National Inventory Submissions 2018, National Greenhouse Gas Inventory (NIRs) and Common Reporting Format (CRF). Disponible en: <https://unfccc.int/process/transparency-and-reporting/reporting-and-review-under-the-convention/greenhouse-gas-inventories-annex-i-parties/national-inventory-submissions-2018> Ultimo acceso Agosto 2018

United Nations (UN), **2008**. International Standard Industrial Classification of All Economic Activities (ISIC), Rev. 4. United Nations, New York.

United Nations (UN), **2018**. United Nations Commodity Statistics Database, <https://comtrade.un.org/data>. Ultimo acceso, Agosto 2018

United States Department of Agriculture (USDA), **2018**. Argentina Biofuels Annual Report 2018. Disponible en <https://www.fas.usda.gov/data/argentina-biofuels-annual-2>.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), **s.f.** <https://www.epa.gov/>.

United States Environmental Protection Agency (US EPA), **2009**. Sustainable Materials Management: The Road Ahead Relative Ranking of Materials, Products, and Services Consumed in the U.S. Using Selected Environmental Criteria Technical Support Document. Washington, DC. USA.

V

- Valdivia, S., Ugaya, C. M. L., Sonnemann, G., Hildenbrand, J., **2011**. Towards a life cycle sustainability assessment: making informed choices on products. UNEP/SETAC, Paris.
- Van der Harst, E., Potting, J., **2013**. A Critical Comparison of Ten Disposable Cup LCAs. *Environ. Imp. Assess. Rev.* 43, 86–96.
- Van Zelm, R., Huijbregts, M. A. J., Van de Meent, D., **2009**. USES-LCA 2.0: A global nested multi-media fate, exposure and effects model. *Int J Life Cycle Assess.* 14(30):282–284.
- Van Zelm, R., Preiss, P., Van Goethem, T., Van Dingenen, R., Huijbregts, M. A. J., **2016**. Regionalized life cycle impact assessment of air pollution on the global scale: damage to human health and vegetation. *Atmos Environ.* 134:129–137.
- Vazquez, G., Diaz, M. S., Brignole, N., Bandoni, A. **2002**. Optimization of Industrial Problems Using Parallel Processing Under Distributed Environment. *Chemical Engineering Communications.* 189, 5, 642-656.
- Vieira, M.D.M, Ponsioen, T.C., Goedkoop, M., Huijbregts, M.A.J., **2016**. Surplus ore potential as a scarcity indicator for resource extraction. *J Indus Ecol.* doi:10.1111/jiec.12444

W

- Weidema, B. P., Wesnaes, M. S., **1996**. Data quality management for life cycle inventories— an example of using data quality indicators. *Journal of Cleaner Production.* 4 (3-4), 167-174.
- Wang, W. B., **1985**. Optimization of expander plants. Ph.D. Thesis, Tulsa University, Tulsa, UK, 1985.

Wilkinson, J., Hudson, H., **1982**. Turboexpander Plant Designs Can Provide High Ethane Recoveries without Inlet CO₂ Removal. *Oil Gas J.* 80 (18), 281.

Wolsey, L., **1998**. Integer Programming. *Wiley*, Hoboken, NJ.

World Meteorological Organization (WMO), **2011**. Scientific assessment of ozone depletion: 2010. Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.52. Geneva, Italy

Y

Yang, M., You, F., **2017**. Comparative Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethylene and Propylene Manufacturing from Wet Shale Gas and Naphtha. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (14), 4038–4951.

Z

Zhang, Q., Shah, N., Wassick, J., Helling, R., van Egenschot, P., **2014**. Sustainable supply chain optimization: An industrial case study. *Comput. Ind. Eng.* 74, 68–83.

Zitzler, E., Knowles, J., Thiele, L., **2008**. Quality Assessment of Pareto Set Approximations. *Multiobjective Optimization. Interactive and Evolutionary Approaches*, 373–404. Berlin, Germany.