UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE ESTRATEGIAS AVANZADAS DE OPTIMIZACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE PROCESOS A PARTIR DE GAS PROVENIENTE DE RESERVORIOS NO CONVENCIONALES

HECTOR ALEJANDRO PEDROZO

Directoras

María Soledad Diaz

Sabrina Belén Rodríguez Reartes

BAHIA BLANCA ARGENTINA

2022

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la Planta Piloto de Ingeniería Química, dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 01 de abril de 2016 y el 1 de marzo de 2022, bajo la dirección de la Doctora María Soledad Diaz y de la Doctora Sabrina Belén Rodríguez Reartes.

Hector Alejandro Pedrozo

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 12/04/2022, mereciendo la calificación de 10 (diez).

Agradecimientos

Le agradezco a mi directora, la Doctora Soledad Diaz, por confiar en mí y darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente mediante la ejecución de los distintos proyectos que abordamos juntos.

A mi codirectora, la Doctora Belén Rodríguez, por impulsar el desarrollo de este trabajo de tesis, por escucharme, y estar allí buscando soluciones para salir adelante. La contención y motivación de Belén fueron muy importantes para mí.

Al Profesor Ignacio Grossmann, por el tiempo que nos dedica para abordar proyectos en conjunto. Sus charlas y consejos tuvieron un gran impacto para mejorar este trabajo de tesis.

Al Doctor Aldo Vecchietti, que me recibió tan bien en Santa Fe, me formó en matemática discreta, y me aconsejó en implementación de códigos. Al Doctor David Bernal, por las discusiones y sugerencias para abordar la optimización de problemas basados en modelos híbridos.

A los Doctores Carlos Schvezov y Mario Rosenberger por haberme introducido en la investigación científica.

A la Planta Piloto de Ingeniería Química (Plapiqui) por ofrecerme el soporte institucional para realizar este trabajo de tesis, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el apoyo económico.

A mi familia, Ma, Pa, Gabi, que supieron buscar soluciones para fortalecer los vínculos familiares. Desde mi decisión de residir en Bahía, Monte Hermoso se transformó en el lugar de las vacaciones familiares para compartir más tiempo conmigo. A mi papá que me brindo tantos recursos para seguir este proyecto de vida que elegí. A mi mamá que siempre estuvo allí para ayudarme y supo aceptar que quería seguir este camino. A mi hermana que siempre estuvo presente para escucharme.

Al grupo de procesos por acompañarme durante esta etapa de formación.

A mis compañeros de la salita que me recibieron tan cordialmente para comenzar el doctorado. A mis amigos de Plapiqui, que me invitaron a sus casas para compartir buenas comidas y charlas que hicieron de mi estadía en Bahía Blanca más placentera. En especial a Andrés, Franco, Charly, Cintia, Lucho, Mary, y Pau.

Al amor de mi vida por bancarme siempre, acompañarme en tantas idas y vuelta, esperarme y confiar que nuestros sentimientos son más fuertes que la distancia y cualquier otro obstáculo. Diana siempre me escucha, me hace de psicóloga, y me anima a seguir adelante.

Finalmente, quiero agradecer a Dios por bendecirme durante esta etapa de formación y darme la dicha de vivir esta experiencia.

Resumen

Este trabajo de Tesis aporta nuevas metodologías para abordar el diseño óptimo de plantas químicas mediante la formulación de modelos de programación matemática, que permiten abordar el estudio sistemático de tecnologías potenciales actuales, con el fin de establecer las alternativas que permiten maximizar el beneficio económico, atendiendo a la operación eficiente de la planta y a la reducción de las emisiones de dióxido de carbono. De este modo, esta Tesis contribuye al avance de la Ingeniería de Sistemas de Procesos (PSE), mediante la aplicación y desarrollo de estrategias de optimización.

En particular, se aplicaron y desarrollaron herramientas de PSE para el análisis, y la toma de decisiones vinculadas al diseño óptimo de plantas químicas basadas en distintos procesos tecnológicos que permiten valorizar los líquidos del gas natural y/o no convencional. Esta temática resulta de especial interés a partir del advenimiento de la explotación masiva de reservorios no convencionales de gas. En este contexto, Argentina se encuentra en una posición estratégica debido a la magnitud de sus recursos gasíferos no convencionales, y resulta esencial el estudio adecuado de procesos tecnológicos que permitan el aprovechamiento más eficiente del gas no convencional y su valorización, considerando que los líquidos del gas natural son excelentes materias primas para las industrias químicas, y pueden procesarse para obtener diversos productos, como olefinas. Para sintetizar estos productos se conocen diferentes procesos químicos, los cuales deben ser estudiados para determinar cuál es el más adecuado. Así, el objetivo general de esta tesis es el desarrollo y aplicación de estrategias avanzadas de programación matemática para la síntesis de procesos novedosos y de bajo impacto ambiental para la obtención de productos químicos, a partir de gas proveniente de reservorios convencionales y no convencionales.

En primer lugar, se propone un algoritmo novedoso para el diseño óptimo de plantas químicas utilizando modelos subrogados (SMs) lineales por partes en un esquema iterativo de optimización de superestructuras. Los SMs se generan a partir de simulaciones obtenidas con modelos rigurosos implementados en Aspen Plus y correlaciones de costos implementadas en MATLAB. Se utiliza una formulación basada en Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) para el ajuste de los coeficientes, desarrollada en el presente trabajo de tesis. A partir del problema de la superestructura, se formula un problema maestro de Programación Mixto-Entera Lineal (MILP) que se resuelve utilizando el algoritmo propuesto. Se utiliza como caso de estudio la producción de etileno a partir de etano mediante tecnologías convencionales y alternativas. Se obtiene que la tecnología de deshidrogenación oxidativa de etano utilizando bucle químico (CL ODH) es la solución óptima.

A continuación, se desarrolla en Aspen Plus un modelo riguroso del proceso de CL-ODH para la producción de etileno a partir de etano asociado a procesos que permiten la coproducción de metanol a partir de subproductos, considerando objetivos económicos (maximización del NPV) y evaluando también las emisiones de CO_2 del proceso global. Se utiliza el modo orientado a ecuaciones de Aspen Plus para mejorar la robustez del modelo y optimizar las condiciones de operación de la planta.

El diseño de plantas de coproducción de etileno y propileno a partir de los líquidos del gas natural es un problema relevante en la literatura bajo el contexto de la revolución del shale gas. En ese marco, se presenta una metodología novedosa para la formulación de problemas de diseño óptimo de plantas químicas como problemas de Programación Disyuntiva Generaliza (GDP), y se utiliza una implementación propia del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA) para su resolución en GAMS. Se formula una superestructura para el diseño de plantas de coproducción de etileno y propileno a partir de los líquidos del gas natural basada en modelos rigurosos, con el fin de determinar la combinación de tecnologías óptimas bajo diferentes escenarios de precios de las materias primas. Se emplea la representación de redes de estados y equipos para modelar las decisiones discretas asociadas con el diseño del tren de separación y las configuraciones alternativas del reactor de acetileno.

Finalmente, como la aplicación de modelos rigurosos en optimización puede resultar en problemas difíciles de resolver mediante los algoritmos matemáticos disponibles, se propone un algoritmo de optimización para resolver problemas formulados con Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) basados en modelos híbridos, que incluyen modelos basados en primeros principios y modelos subrogados (SMs). Los SMs incluyen funciones de regresión algebraica y funciones de base radial. El desempeño de la metodología propuesta se analiza mediante dos casos de estudio: un problema de síntesis de metanol y un problema de diseño óptimo de producción de propileno por medio del proceso de metátesis. Asimismo, se realiza un análisis de sensibilidad de la función objetivo con respecto al precio de la materia prima, y se aborda un problema de diseño e integración energética de manera simultánea.

Abstract

In this work, the optimal design of chemical plants is addressed through novel methods based on mathematical programming, which allow the systematic study of promising process technologies. The proposed methods provide a framework to maximize economic indicators, considering efficiency metrics of the plant, as well as carbon dioxide emissions. In this way, this work contributes to the progress of Process Systems Engineering (PSE) through the application and development of optimization strategies.

In particular, computer-aided tools were applied and developed for analysis and decision-making of the design of chemical plants, considering different processes to add value to natural gas liquids from unconventional reservoirs. This issue is of special interest due to the shale gas revolution. In this context, Argentina has a strategic position due to the national unconventional gas resources, and the thoughtful study of available technologies is essential to select the most efficient way of using of unconventional gas. In particular, natural gas liquids are excellent feedstock for chemical industries. Through the conversion of these raw materials, high value-added products can be obtained, such as olefins. To synthesize these products, different chemical processes have been developed, which must be analyzed to determine the most appropriate option. Thus, the general objective of this thesis is the development and application of advanced mathematical programming strategies for the process synthesis and design, with low environmental impact, to produce chemicals from conventional and unconventional gas.

First of all, a novel algorithm for the optimal design of chemical plants using piecewise linear surrogate models (SMs) in an iterative superstructure optimization framework is proposed. The SMs are generated from rigorous simulations with models implemented in Aspen Plus and cost correlations implemented in MATLAB. A formulation based on Generalized Disjunctive Programming (GDP), developed in this thesis work, is used for SMs coefficient fitting. From the superstructure problem, a master Mixed-Integer Linear Programming (MILP) problem is formulated and solved using the proposed algorithm. Ethane-based ethylene production using conventional and alternative technologies is used as a case study. As a result, the chemical looping oxidative dehydrogenation (CL-ODH) of ethane is the optimal solution.

Next, a rigorous model of the CL-ODH process for ethylene production from ethane, considering methanol co-production from by-products, is developed in Aspen Plus. The objective function is the Net Present Value (NPV) maximization, and CO_2 emissions of the global process are also estimated. Aspen Plus equation-oriented mode is used to improve model robustness and to optimize plant operating conditions.

The design of ethylene and propylene co-production plants from natural gas liquids is a relevant problem in the literature due to the shale gas revolution. In this framework, a novel approach is presented for the formulation of optimal design problems for chemical plants using Generalized Disjunctive Programming (GDP), and a custom implementation of the Logic-based Outer Approximation (L-bOA) algorithm in GAMS is employed to solve the problem. A superstructure is formulated for the design of ethylene and propylene co-production plants from natural gas liquids based on rigorous models, to determine the optimal scheme under different raw material price scenarios. The state-equipment network representation is used to model discrete decisions associated with the separation train design and alternative acetylene reactor configurations.

Finally, as the application of rigorous models in optimization can result in intractable problems, an optimization algorithm is proposed to generate and solve Generalized Disjunctive Programming (GDP) problems based on hybrid models, which include first principles models and surrogate models (SMs). The SMs include simple algebraic regression functions and radial basis functions. The performance of the proposed methodology is evaluated through two case studies: a methanol synthesis problem and a propylene production via metathesis optimal design problem. Besides, a sensitivity analysis of the objective function (NPV) is carried out with respect to the raw material price, and simultaneous optimization and heat integration is addressed.

Tabla de contenido

Capítulo 1: Introducción General 1

1.1 Árbol petroquímico 2

1.2 Situación mundial 4

1.3 Situación Argentina 5

1.4 Ingeniería de Sistemas de Procesos 10

1.5 Objetivos 14

1.5.1 Objetivo general 14

1.5.2 Objetivos específicos 14

1.6 Organización de la tesis 14

1.7 Referencias 15

Capítulo 2: Diseño óptimo de plantas de etileno a partir de shale gas mediante Programación Disyuntiva Generalizada y modelos subrogados 21

2.1 Introducción 21

2.2 Descripción del proceso 22

2.2.1 Vías de reacción para la producción de etileno 22

2.2.2 Descripción del tren de separación 27

2.2.3 Descripción de los servicios industriales 28

2.3 Modelado matemático 28

2.3.1 Superestructura 28

2.3.2 Balances de materia 31

2.3.3 Función objetivo 32

2.3.4 Modelos subrogados 34

2.3.5 Formulación de GDP para determinar los coeficientes de los SMs 38

2.4 MILP Maestro 40

2.5 Estrategia de solución 41

2.5.1 Detalles de implementación 43

2.6 Discusión de resultados 44

2.6.1 Resultados de la optimización de la superestructura para la producción de etileno 44
2.6.2 Consumo específico de energía 52
2.6.3 Emisiones de dióxido de carbono 53
2.6.4 Comparación entre la aproximación MILP y modelos rigurosos formulados en Aspen Plus 53
2.6.5 Desempeño computacional 59
2.7 Conclusiones 61
2.8 Nomenclatura 61
2.8.1 Índices 61
2.8.2 Conjuntos 62
2.8.3 Variables 62
2.8.4 Variables Booleanas 63
2.8.5 Parámetros 64
2.9 Referencias 65
Capítulo 3: Modelado riguroso y optimización de plantas de coproducción de etileno y metanol 71
3.1 Introducción 71
3.2 Descripción de los procesos propuestos 72
3.2.1 Planta con tecnología CL-ODH 73
3.2.2 Separación de dióxido de carbono 75
3.2.3 Unidad de Adsorción por Cambio de Presión (PSA) 77
3.2.4 Destilación criogénica 77
3.2.5 Sistema de vapor 79
3.2.6 Hidrogenación de dióxido de carbono 80
3.2.7 Metanol a partir de gas de síntesis 81
3.2.8 Purificación de metanol 82
3.3 Estrategia de solución 83

3.4 Resultados 84
3.4.1 Resultados económicos 85
3.4.2 Emisiones de dióxido de carbono 85
3.4.3 Distribución de productos 86
3.4.4 Reactor en bucle químico 90
3.4.5 Recuperación de CO_2 91
3.4.6 Síntesis de metanol 92
3.5 Conclusiones 93
3.6 Referencias 94
Capítulo 4: Diseño óptimo de plantas de coproducción de etileno y propileno utilizando Programación Disyuntiva Generalizada y redes de estados y equipos 99
4.1 Introducción 99
4.2 Descripción de procesos 101
4.2.1 Tecnologías consideradas para la conversión de alcanos 101
4.2.2 Tren de separación principal 102
4.2.3 Metátesis de olefinas 103
4.3 Metodología 103
4.3.1 Programación Disyuntiva Generalizada 103
4.3.2 Redes de estados y equipos 104
4.3.3 Algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica 108
4.4 Modelo matemático 109
4.4.1 Ecuaciones generales 109
4.4.2 Hornos de craqueo 110
4.4.3 Reactores de deshidrogenación de propano 113
4.4.4 Reactores de hidrogenación 114
4.4.5 Modelo de la sección de metátesis 116
4.4.6 Intercambiadores de calor 119
4.5 Utilidades 120

4.5.1 Separadores flash 121
4.5.2 Compresores 123
4.5.3 Bombas 123
4.5.4 Turboexpansor 124
4.5.5 Turbina de vapor 124
4.5.6 Mezcladores y divisores de corrientes 125
4.5.7 Columnas de destilación 125
4.5.8 Valor presente neto 126
4.6 Resultados 128
4.6.1 Caso de estudio 128
4.6.2 Estadísticas del modelo 129
4.6.3 Discusión de resultados 130
4.6.4 Resultados económicos 132
4.6.5 Análisis de condiciones de operación óptimas 133
4.7 Conclusiones 136
4.8 Nomenclatura del capítulo 137
4.8.1 Funciones 137
4.8.2 Variables 138
4.8.3 Variables Booleanas 139
4.8.4 Parámetros 140
4.8.5 Conjuntos 140
4.8.6 Índices 142
4.9 Referencias 142
Capítulo 5: Generación de modelos híbridos en Programación Disyuntiva Generalizada para la optimización de superestructuras 147
5.1 Introducción 147
5.2 Metodología 148
5.2.1 Generación inicial de los modelos subrogados 150

5.2.2 Etapa de exploración (muestreo adaptativo) 150

5.2.3 Etapa de explotación 151

5.2.4 Estrategia de solución 151

5.2.5 Integración de software 154

5.2.6 Optimización sin el uso de derivadas 155

5.2.7 Problema de diseño óptimo e integración energética en forma simultánea 156

5.3 Caso de estudio: síntesis de metanol 158

5.3.1 Descripción del problema 158

5.3.2 Resultados numéricos para el problema GDP con el modelo original 160

5.3.3 Resultados numéricos obtenidos con el algoritmo propuesto para generación de SMs y diseño óptimo de procesos mediante modelos híbridos formulados como problemas GDP 160

5.3.4 Aplicación de estrategias de optimización sin el uso de derivadas en las etapas de exploración y explotación durante la generación de los SMs 168

5.4 Caso de estudio 2: Producción de propileno por metátesis de olefinas 170

5.4.1 Descripción del problema 170

5.4.2 Tren de destilación 172

5.4.3 Diseño óptimo de plantas de propileno a partir de modelos rigurosos y Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) utilizando L-bOA 173

5.4.4 Diseño óptimo de plantas de propileno a partir de modelos híbridos y Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) utilizando L-bOA 174

5.4.5 Análisis de sensibilidad del NPV de una planta de producción de propileno con respecto al precio de etileno 179

5.5 Conclusiones 182

5.6 Nomenclatura 183

5.6.1 Funciones 183

5.6.2 Variables 183

5.6.3 Variables Booleanas 185

5.6.4 Parámetros 185
5.6.5 Conjuntos 186
5.6.6 Índices 186
5.7 Referencias 186
Capítulo 6: Conclusiones y trabajos futuros 189
6.1 Conclusiones generales 189
6.2 Conclusiones particulares 189
6.3 Recomendaciones de trabajos futuros 193
Anexo A: Descripción de los bloques de proceso del Capítulo 2 194
Anexo B: Correlaciones de costos 219
Anexo C: Ejemplos ilustrativos 223
Anexo D 225
Anexo E: Parámetros y descripción del Capítulo 4 228
Anexo F 232
Referencias de Anexos 236

Capítulo 1: Introducción General

El gas de esquisto (shale gas) se encuentra en formaciones de baja porosidad y escasa permeabilidad, por estas razones los hidrocarburos quedan atrapados en esta matriz, denominada no convencional. A los fines prácticos, en una formación convencional sólo es necesario el proceso de perforación para la extracción del gas, mientras que en una formación no convencional se requiere una estimulación artificial y procesos de recuperación especiales (Stevens, 2012). Dos tecnologías fueron claves para el aprovechamiento del shale gas. La primera es la perforación horizontal (Wutherich & Walker, 2012), y la segunda es la fractura hidráulica (fracking) (Hassett & Mathur, 2013). Esta última consiste en la inyección de agua, arena y químicos en el pozo a alta presión con el fin de fracturar la roca, aumentar la porosidad del medio, y así liberar los hidrocarburos.

Las implicaciones del desarrollo de estas tecnologías es la posibilidad de recuperar las inmensas cantidades de gas no convencional atrapadas en la matriz, cuya tarea se pensaba como poco práctica y no rentable (Wang et al., 2014). En la Tabla 1.1 se reportan las abundantes reservas de estos recursos en distintos países, donde se observa que Argentina se encuentra en la segunda posición, sólo superado por China. Para el año 2040, se proyecta que seis países generarán el 70 % de la producción mundial de shale gas, estos son Estados Unidos, China, Canadá, México, Argelia, y Argentina (U.S. Energy Information Administration, 2016).

Tabla 1.1: Shale gas técnicamente recuperable no probado (U.S. Energy Information Administration, 2015)

País	Reservas (trillones de pies cúbicos)
China	1115
Argentina	801
Argelia	707
Estados Unidos	623
Canadá	573
México	545
Australia	429
Sudáfrica	390
Rusia	284
Brasil	245
Emiratos Árabes	205

El gas de esquisto se compone de hidrocarburos livianos, principalmente por metano, etano, propano y butano (U.S. Energy Information Administration, 2012). El procesamiento de gas se basa en la separación del metano de los demás componentes, los cuales se denominan

líquidos del gas natural (natural gas liquid, NGL). Luego, cada componente puede ser utilizado como combustible o como materia prima de una industria química.

1.1 Árbol petroquímico

El árbol petroquímico es una representación de cómo se relacionan las materias primas y los productos químicos industriales (Fig. 1.1). Este esquema muestra las vías de síntesis convencionales utilizando tecnologías maduras y establecidas. En un escenario de mayor disponibilidad de gas, este árbol es una herramienta que ilustra las combinaciones de procesos comerciales posibles, y de esta manera asiste en la búsqueda de soluciones de compromiso entre la remuneración económica, el consumo de energía y la sustentabilidad ambiental. Determinar tales combinaciones de procesos es un desafío para el diseño y síntesis de procesos.

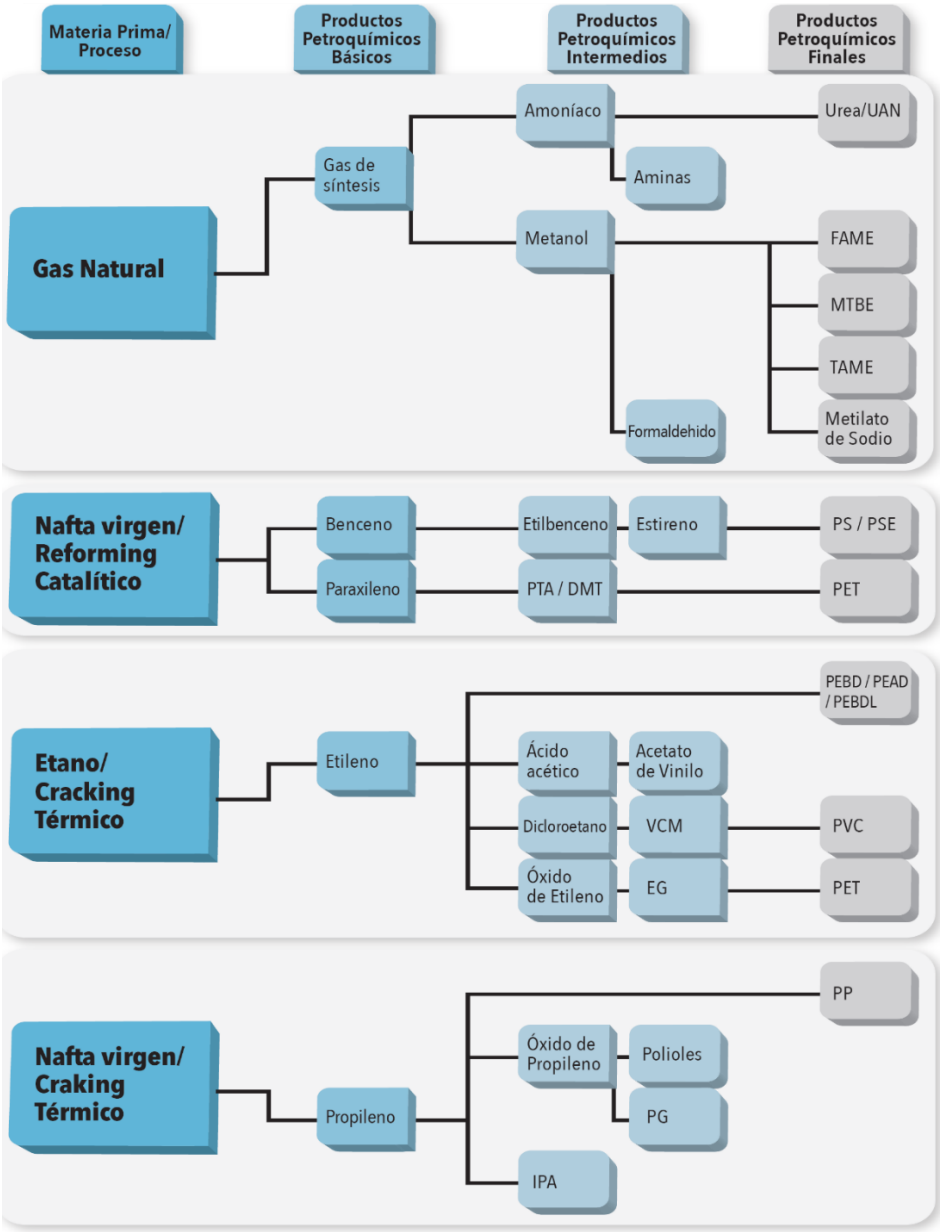

Figura 1.1: Árbol Petroquímico (Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014)

El árbol petroquímico se muestra fuertemente dependiente de químicos básicos e intermediarios. Más aún, se observa que estas materias básicas resultan sumamente versátiles, debido a que pueden convertirse en varios productos, por ejemplo, el etileno se puede convertir en distintas calidades de polietileno, ácido acético, óxido de etileno o dicloroetano (ver Fig. 1.1). Por esta razón, se fabrican en plantas de gran escala y su mercado es del tipo "commodity". Entre los químicos básicos se encuentran el gas de síntesis, olefinas (etileno, propileno, butadieno, etc.), y aromáticos (benceno, tolueno y xileno). Debido a gran escala de capacidad involucrada, el desarrollo de nuevos procesos para las materias básicas y su optimización representan avances significativos en aspectos económicos y ambientales.

La industria petroquímica es sumamente compleja debido a la cantidad de entidades que intervienen en los distintos eslabones de la cadena de producción. Así, resulta importante seleccionar una clasificación para analizar esta cadena productiva (árbol petroquímico). El Instituto Petroquímico Argentino (IPA) reconoce tres niveles diferentes en función a su posición dentro de la cadena:

- Productos básicos: se obtienen a partir de la transformación de gas de yacimiento y petróleo. Se clasifican principalmente en gas de síntesis (en distintas proporciones de monóxido de carbono e hidrógeno), olefinas (etileno, propileno, butileno y butadieno) y aromáticos (benceno, tolueno y xileno). Esta categoría se caracteriza por incluir un bajo número de compuestos.
- Productos intermedios: son sintetizados a partir de los productos básicos, para convertirlos posteriormente en productos finales.
- Productos de uso final: son vendidos a las industrias transformadoras finales. Esta categoría se encuentra conformada por una amplia variedad de productos, que depende de las demandas correspondientes. Esta incluye las distintas resinas plásticas y la urea.

En particular, las tecnologías involucradas para la síntesis de los productos básicos son complejas y sólo se encuentran desarrolladas por pocas empresas a nivel mundial. Los procesos correspondientes se caracterizan por ser de capital intensivo, procesos continuos, que presentan economía de escala y un alto grado de especificación en los bienes comercializados (Valverde, 2016).

Debido a los grandes volúmenes de producción involucrados, estas plantas se ubican cerca del abastecimiento de materia prima. Para disminuir los costos asociados al transporte y la logística, las plantas de productos intermedios y finales se instalan en la misma zona. Esto tiene como consecuencia el emplazamiento de estas fábricas en polos petroquímicos y esta es una de las características del sector petroquímico argentino.

En Bahía Blanca se encuentra el polo petroquímico más importante de Argentina. Lindantes al polo, hay dos plantas procesadoras de gas natural que separan etano, propano y butano mediante procesos criogénicos. En particular, el principal derivado del etano es etileno (ET), que es el producto petroquímico básico fundamental de la cadena petroquímica. Dentro del complejo, el principal destino del etileno es su polimerización directa para la producción de cuatro variedades de polímeros: polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), polietileno de baja densidad (PEBD), polietileno mejorado (EPE) y polietileno de alta densidad (PEAD). Dentro del mismo polo, existen plantas de cloruro de vinilo, y monómero de policloruro de vinilo (PVC).

El etileno también puede ser transformado a óxido de etileno (OE), que es la materia prima para producir etilenglicol (EG). A su vez, el EG es una de las materias primas para fabricar Politereftalato de Etileno (PET), cuya resina es de uso masivo en la industria de envases. Actualmente, el país no cuenta con plantas productoras de OE y EG (Valverde, 2016).

La otra olefina de gran importancia es el propileno, que se polimeriza para producir polipropileno. La demanda de esta resina plástica ha tenido un rápido crecimiento debido a sus múltiples aplicaciones finales en envases, juguetes y muebles, entre otras (Baker, 2018; Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014). Esta olefina es producida en el país principalmente como subproducto de la refinería, así su rendimiento suele competir con el de otros químicos de interés, eligiendo usualmente producir más de estos últimos. Por esta razón, en un escenario donde la demanda de propileno se encuentra en crecimiento, se vuelve atractiva la inversión en tecnologías de producción de esta olefina como producto principal (on purpuse technology). Esto representa un cambio de paradigma de la industria petroquímica a nivel mundial. Así, una de las tecnologías más prometedoras es la deshidrogenación de propano, la cual se encuentra desarrollada e implementada en otros países (Nawaz, 2015; Sattler et al., 2014).

1.2 Situación mundial

Históricamente, el sector petroquímico se forma en los distintos países con escalas apropiadas para abastecer mercados sectoriales o regionales. Sin embargo, en los últimos años los países asiáticos, motivados por la disponibilidad de materia prima más económica, han desarrollado empresas para competir a nivel mundial. Frente a este nuevo cambio de perspectiva, existen dos tipos de estrategias posibles para los demás países: expansión (como Estados Unidos y Brasil) y defensa económica (Europa Occidental).

Estados Unidos ha atravesado un cambio de paradigma en su industria debido a la disponibilidad de recursos hidrocarburíferos no convencionales, y al desarrollo de la tecnología para su extracción y aprovechamiento (Al-Douri et al., 2017; National Energy Technology

Laboratory, 2013). La valorización del shale gas mediante la separación de sus componentes produce etano a bajo costo, lo cual tiene como resultado la construcción y adaptación de hornos de craqueo para aprovechar este recurso. Actualmente, este país está llevando a cabo la mayor expansión de su historia en la producción de etileno. La producción de etano aumentó desde 0.95 millones de barriles por día en 2013 hasta 1.85 millones de barriles por día en 2021, y consecuentemente, la capacidad instalada para la producción etileno creció desde 27 millones de toneladas por año en 2013 hasta alrededor de 40 millones de toneladas por año en 2020 (U.S. Energy Information Administration, 2021). Además, debido a la disponibilidad de materia prima, se renueva el interés en las tecnologías de conversión de gases en líquidos combustibles (Siirola, 2014).

Por otro lado, en Brasil el desarrollo se encuentra traccionado por el crecimiento y consolidación de sus compañías nacionales Braskem y Petrobras. En particular, Braskem plantea una estrategia regional de expansión. Por un lado, modificó sus plantas del mercado interno que trabajan con nafta virgen, para procesar etano proveniente de Estados Unidos (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2016). Por otro lado, puso en marcha un proyecto en México en 2015: la planta Etileno XXI, que es un complejo integrado capaz de procesar 66000 barriles diarios de etano y producir 1.05 millones de toneladas por año de polietileno (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2016).

Para satisfacer la demanda futura mundial de etileno, se sugiere que se necesitará la instalación anual de cuatro a cinco hornos de craqueo. Como resultado, se espera que la producción de 2018 la producción de esta olefina (160 millones de t/a en 2018), incremente a 250 millones de toneladas por año para 2035 (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2018).

1.3 Situación Argentina

Las reservas de gas no convencional (shale gas) técnicamente recuperables de Argentina brindan oportunidades únicas para el desarrollo económico del país (Delpino & Diaz, 2014; Secretaría de Política Económica, 2018). En 2016 se realizaron avances significativos para aprovechar el potencial de estos recursos. La empresa Total puso en producción yacimientos offshore de gas y condensado en Vega Pléyade, cuyo proyecto contribuye al aumento de producción en 2016 y en los años siguientes. Esto permite mantener el nivel de producción operado desde Tierra del Fuego en 18 millones de metros cúbicos por día (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2016). Por otra parte, Pan American Energy posee un proyecto de inversiones por 1.400 millones de dólares, donde Lindero Atravesado en Neuquén (tight gas) es uno de los principales destinatarios de estos fondos (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2016). Entre junio del 2017 y junio del 2018, la producción nacional de gas de esquisto con pozos

horizontales ha crecido un 162 %, lo cual representa un aumento de la producción total de gas natural en un 8.2 % para el mismo periodo (Iguacel, 2018). En los próximos años se espera que la producción total de gas natural aumente en un 5 % interanual (Caratori et al., 2019). Frente a estos resultados, el Ministerio de Energía de la Nación se propone duplicar la producción de gas en los próximos años, lo que significa alcanzar 260 MMm^3 por día, de los cuales se podrían exportar 100 MMm^3 diarios (Iguacel, 2018). En una proyección más detallada, se toma como año base al 2018 con una producción de gas natural de 129 MMm^3/d, y se estima para 2030 una producción entre 211 y 258 MMm^3/d, considerando el escenario de exportar gas natural licuado (Caratori et al., 2019).

Con el fin de generar certidumbre a largo plazo en Argentina se articuló el Plan Gas IV. En este se define el precio del gas mediante licitaciones competitivas para el abastecimiento, tanto residencial como generación de energía (EconoJournal, 2021a). De esta forma, se busca fomentar las inversiones en el desarrollo de Vaca Muerta, satisfacer la demanda nacional de gas a través de los recursos nacionales, generar puestos de trabajos, y sustituir las importaciones de gas natural líquido (GNL). Si bien el consumo de GNL importado ha disminuido en los últimos años (ver. Fig. 1.2), el Plan Gas IV tiene como propósito reducir esta magnitud a cero.

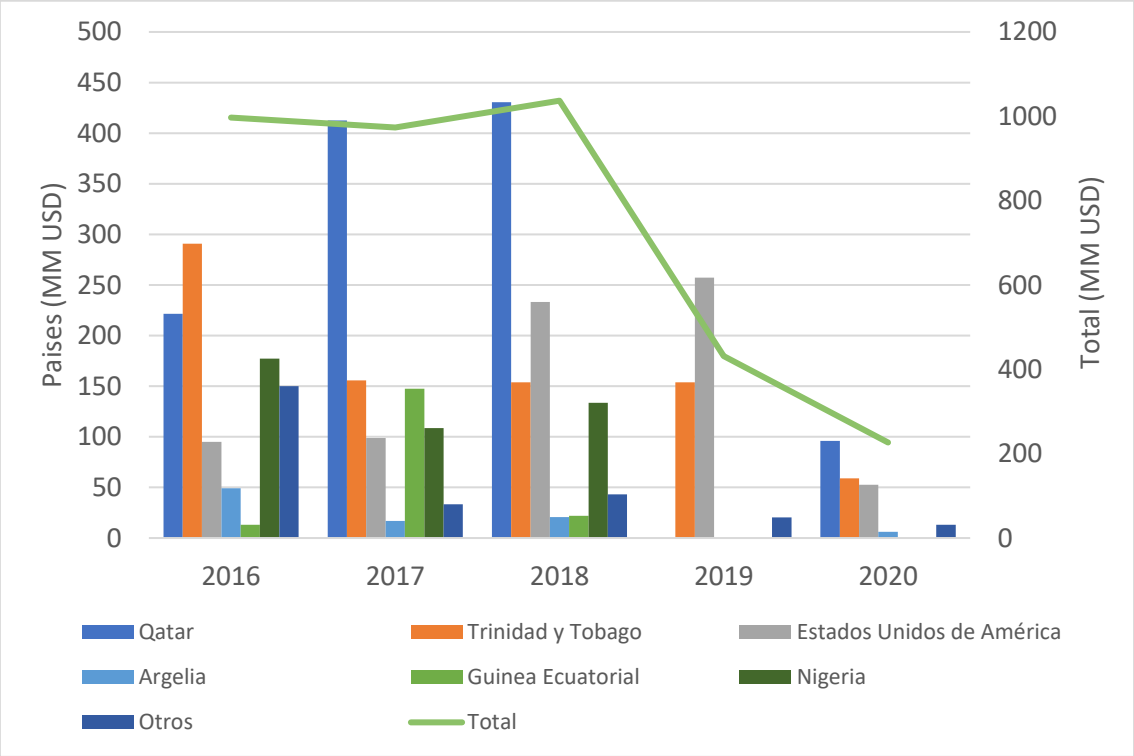

Figura 1.2: Importaciones argentinas de gas natural licuado(International Trade Centre, 2021).

En particular, la matriz energética de nuestro país se basa en gas natural; y en la actualidad se tiene un déficit de este, por lo que, en principio, el metano se utilizaría para satisfacer la demanda interna del mercado. Sin embargo, los NGLs son una materia prima

apropiada para la producción de petroquímicos de alto valor agregado. En la literatura se resalta la importancia de la evaluación de nuevos procesos a partir de NGLs para producir químicos de alto valor agregado, puntualizando la importancia del diseño, modelado y optimización para evaluar su implementación efectiva (Floudas et al., 2016).

Las principales fuerzas impulsoras para el desarrollo petroquímico de olefinas son la disponibilidad de recursos y el poder manufacturero (Ataefe & Bekerman, 2013). Así, frente a la futura disponibilidad de una alimentación apropiada, crece el interés en planificar mejoras en el sector productivo que permitan la valorización de estos recursos mediante ampliaciones de la capacidad instalada en las plantas actuales, o la instalación de nuevas líneas productivas no desarrolladas actualmente en Argentina. Además, la industria petroquímica nacional necesita crecer para satisfacer la demanda interna, en caso contrario se requerirá aumentar las importaciones asociadas con este rubro (EconoJournal, 2019).

En Argentina, debido a la dimensión de la escala preexistente y a su pertenencia mayoritaria a capitales extranjeros, la estrategia aparente es del tipo defensiva. En este marco, el sector ha sufrido pérdidas importantes debido a la escasez de materias primas en los últimos años, principalmente en épocas invernales. Así, la balanza comercial presenta valores negativos desde 2006, y durante tal año, se hizo más evidente la falta de materias primas. Como el sector es sumamente dependiente de estas alimentaciones, se obtuvo una disminución importante de la producción, mientras que el consumo continuó en crecimiento. Como resultado se presenta un déficit creciente en la balanza comercial del sector de US$ 2.149 millones en 2012, y se estima que de no realizar las inversiones correspondientes, se llegaría US$ 4.500 en 2025 (Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014). De acuerdo al informe del CIQyP, en diciembre 2020, la balanza comercial de los productos del sector alcanzó un déficit de 373 millones de dólares, un 51% menor al mismo mes de 2019 (EconoJournal, 2021b).

Sin embargo, es necesario tener en cuenta que Argentina presenta características coyunturales únicas para atravesar por un proceso de expansión en este sector. Por un lado, se encuentra fuera de la ruta de comercio de los países asiáticos, lo cual representa una primera defensa contra las nuevas plantas de escala mundial. Además, la re-estatización de la empresa nacional YPF brinda mayor libertad para la toma de decisiones y el planteamiento de una estrategia a mediano y largo plazo. De esta forma, nuestra industria petroquímica se podría fortalecer a través de la explotación de las importantes reservas de shale gas en los yacimientos que pertenecen a YPF.

Por otro lado, el país tiene los tres requisitos necesarios para la expansión del sector petroquímico: mercado, materia prima abundante, y plantas de tamaño internacional para ser competitivos (EconoJournal, 2019). Se presenta un escenario de demanda creciente en el sector

petroquímico. Tal situación conduce a una ampliación de la capacidad productiva interna o bien la importación de estos productos para satisfacer las necesidades del mercado. En 2014, la Cámara de la Industria Química y Petroquímica identificó a los productos críticos para el crecimiento, entre los cuales representan más del 90 % de la producción del sector (Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014):

- Ácido tereftálico
- Aminas
- Amoníaco
- UREA
- Etilenglicol
- Metanol
- Óxido de etileno
- Oxido de propileno
- Paraxileno (PX)
- Policloruro de vinilo y copolímeros
- Poliestireno
- Polietileno lineal, de baja y alta densidad
- Polipropileno y sus copolímeros
- Politereftalato de etileno

Así, la evaluación y posterior inversión en complejos integrados para la fabricación de estos productos representa un impacto positivo en el crecimiento económico del país. Según la Cámara de la Industria Química y Petroquímica, la capacidad instalada del sector debe crecer más 160 %, lo cual generará más 6000 puestos de trabajo directos, y 54000 de manera indirecta, produciendo un saldo comercial positivo de 2225 millones de dólares anuales en la balanza comercial del sector (Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014).

En un análisis posterior, se proyecta un aumento en la demanda de las resinas plásticas, que se encuentra principalmente traccionado por el polietileno, el polipropileno y el politerftalato de etileno (Valverde, 2016). Para poder satisfacer las necesidades de este mercado creciente, es necesario evaluar distintas alternativas tecnológicas y la posibilidad de plantas integradas con el objetivo de obtener el mayor rendimiento de las inversiones.

En el caso de polietileno, la empresa PBB Polisur SA, ubicada en Bahía Blanca, cuenta con una capacidad instalada de 660000 toneladas por año del polímero, en sus distintas variedades. Para satisfacer las necesidades de materia prima en esta planta, la misma empresa cuenta con una capacidad instalada de 700000 toneladas por año de etileno, a partir de etano.

Por otra parte, dentro del país existe una capacidad instalada de 320000 toneladas por año de polipropileno entre las plantas de Petroken SA en Ensenada y Petroquímica Cuyo SAIC en Mendoza. Como en Argentina el propileno sólo se produce principalmente como un subproducto del craqueo catalítico, su disponibilidad se encuentra limitada, provocando la necesidad de importación de la olefina. Así, se vuelve atractiva la idea de instalación de una planta de propileno como producto principal, cuya capacidad para satisfacer la demanda futura se estima en 500000 por año (Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014). Además, esta también representa una oportunidad de valorización del propano, cuyas exportaciones ascendieron desde 2016 a 2020 desde 443125 a 483002 toneladas; mientras que el valor por unidad bajó desde 419 a 271 dólares por tonelada durante el mismo período (International Trade Centre, 2021).

Este nuevo escenario con cambios en la demanda y precio en los hidrocarburos livianos representa un conjunto de nuevos desafíos científicos y tecnológicos. Además, la evaluación de procesos innovadores constituye un pilar fundamental para el aumento de la competitividad de la industria petroquímica. En general, el desarrollo tecnológico del sector petroquímico nacional se encuentra gobernado por cuatro macro-tendencias (Valverde, 2016):

- Modelado y optimización de procesos petroquímicos: se enfoca en el diseño de los procesos para buscar soluciones de compromiso entre un conjunto de múltiples objetivos. Se busca operar con un mayor rango de variación en la calidad de las materias, minimizar los productos fuera de especificación, utilizar menos energía, aumentar la conversión y rendimientos en el proceso, entre otros.
- Innovación en el diseño de reacciones utilizando nuevos tipos de catalizadores: la catálisis se considera la clave para el desarrollo de procesos competitivos, su incorporación representa mejores eficiencias energéticas, aumenta la selectividad y rendimientos de los productos. Esta se acompaña del desarrollo en ingeniería de las reacciones para evaluar distintas alternativas tecnológicas.
- Desarrollo de nuevos materiales: principalmente el uso de nanomateriales, cuya tecnología tiene el potencial de aumentar la eficiencia general de la industria e innovar en nuevas aplicaciones.
- Aprovechamiento y valorización de productos renovables mediante bio-refinerías.

Estas necesidades de crecimiento representan un conjunto de desafíos a superar. Una prospectiva tecnológica identifica las mayores dificultades a las cuales se enfrenta el sector (Valverde, 2016):

- Restricciones en el Know-how

- Restricciones de materias primas
- Altos montos de inversión
- Necesidad de economía de escala

Frente a esta situación, con el fin del desarrollo competitivo del sector petroquímico a mediano y largo plazo, se identifican tres pilares fundamentales (Valverde, 2016): i) desarrollar un marco institucional para la articulación sector público-privado-científico; ii) coordinar acciones de financiamiento; iii) favorecer la interacción y difusión de las acciones.

Esto implica el desarrollo de la investigación para el uso en la toma de decisiones. En este contexto, la academia dispone de múltiples herramientas que pueden ser aplicables en el crecimiento estratégico del sector. Dentro de la industria petroquímica, la interacción empresa-ciencia cuenta con antecedentes de resultados satisfactorios para ambas partes, en los que han participado centros de investigación, como es el caso de PLAPIQUI (Brignole, 2015; Gorenstein et al., 2018; Valverde, 2016).

1.4 Ingeniería de Sistemas de Procesos

Debido a la gran variedad de procesos tecnológicas disponibles en la bibliografía, realizar una comparación exhaustiva entre las distintas combinaciones es una metodología ineficiente para abordar la síntesis y el diseño óptimo de plantas petroquímicas. En este contexto, la aplicación de los métodos de la Ingeniería de Sistemas de Procesos (Process Systems Engineering, PSE) resulta efectiva para evaluar las potencialidades de las tecnologías disponibles, y la toma de decisiones de forma sistemática (Biegler et al., 1997).

El Profesor Takamatsu definió a PSE como un campo académico y tecnológico relacionado a las metodologías para la toma de decisiones en Ingeniería Química (Takamatsu, 1983). Tales metodologías deben indicar cómo planear, diseñar, operar, y controlar cualquier tipo de operación unitaria, procesos químicos y de producción, y las mismas plantas químicas. En este sentido, PSE debe contribuir a sintetizar cualquier tipo de sistema relacionado con la ingeniería química.

El campo de PSE estuvo por varios años bajo la denominación de diseño y control de procesos (Grossmann & Harjunkoski, 2019). El libro de T.J. Williams (Williams, 1961) destaca el potencial de las computadoras digitales como herramientas facilitadoras en las tareas de la ingeniería de procesos, constituyendo el precursor del término PSE. El término actual se encuentra por primera vez en el título del volumen 59 de la serie de simposios de Chemical Engineering Progress (CEP), editada por Huckaba y Monet (Huckaba & Monet, 1963), cuyo documento establece el interés del enfoque de sistemas para el diseño y operación de plantas químicas. Sin embargo, el término PSE se adoptó sólo después del primer simposio internacional

de Ingeniería de Sistemas de Procesos (1st International Symposium on Process Systems Engineering), organizado en Kyoto, Japón (Glavič, 2012).

El Profesor Roger Sargent identificó el origen del enfoque moderno de la ingeniería de sistemas en 1940s, a partir de los esfuerzos para aprovechar las capacidades de las nuevas computadoras digitales (Sargent, 2005). Estos dispositivos prometían resolver problemas bien formulados a través de algoritmos específicos sin la necesidad de intervención humana. Sargent también es el autor de uno de los artículos pioneros en PSE (Grossmann & Harjunkoski, 2019; Sargent, 1967), cuya prospectiva fue altamente acertada. Este trabajo marcó un camino para el desarrollo de las áreas de diseño de procesos y su integración con el control y la seguridad de los mismos. Abordó el desarrollo de modelos en estado estacionario y dinámicos, estrategias de cálculo, y métodos de optimización, mediante la colaboración con las áreas de sistemas de control, investigación operativa, análisis numérico, y ciencias de la computación. Estas ideas definieron una dirección para el progreso de PSE como área de investigación.

Por su parte el Profesor Stephanopoulos consideró que la esencia de PSE podría encontrarse en la patente de Ernest Solvay en 1861 (Stephanopoulos, 2009). Él sintetizó un proceso de producción de carbonato de calcio basado en amoníaco, mediante la interconexión de distintas operaciones de contacto gas-líquido, reacción con control de temperatura, y unidades de separación. Para esto, consideró aspectos de integración del sistema de procesos químicos e inventó nuevo equipamiento para integrar estas operaciones para la producción continua y en gran escala.

En el área de síntesis de procesos se desarrolló el concepto de superestructura a partir de los diagramas de procesos. Esta es una representación que incorpora todas las tecnologías que se consideran como alternativas para el diseño óptimo de una planta de producción (Grossmann, 1985). Al formular un problema de optimización matemática desde de una superestructura, se tienen variables discretas para representar la selección de las unidades de procesos y variables continuas asociadas a las condiciones de operación. En consecuencia, el problema de síntesis de procesos resulta ser de Programación Mixto Entera No Lineal (Mixed Integer Nonlinear Programming, MINLP). La solución de dicho problema determina las unidades a ser incluidas y su correspondiente conexión en el esquema óptimo, así como las magnitudes de las variables operativas.

El desarrollo del modelo de optimización está estrechamente relacionado con el desempeño computacional del mismo. Una mala formulación del problema puede resultar sumamente ineficiente o incluso presentar problemas de convergencia. En particular, el modelado de las decisiones discretas es clave para el desarrollo de un modelo eficiente. Por esta razón, Raman y Grossmann (Raman & Grossmann, 1994) han propuesto el uso de Programación

Disyuntiva Generalizada (Generalized Disjunctive Programming, GDP). Este enfoque facilita métodos sistemáticos para derivar ecuaciones de programación mixto entera a partir de disyunciones y proposiciones lógicas, que son formas flexibles e intuitivas para incorporar restricciones (Chen et al., 2020).

Dada la importancia de la síntesis de procesos, se ha avanzado significativamente en la formulación sistemática de superestructuras (Chen & Grossmann, 2017; Grossmann et al., 2000; Mencarelli et al., 2020). Friedler et al. (Friedler et al., 1992) han propuesto grafos de procesos (process graph, P-graph) para determinar esquemas factibles y generar superestructuras, y han establecido las bases matemáticas del método. Yeomans y Grossmann desarrollaron dos estrategias sistemáticas para representar superestructuras y derivar los modelos de optimización correspondientes como problemas GDP: red de estados y tareas (states task network, STN) y red de estados y equipos (states equipment network, SEN). El grafo de STN tiene como nodos a las tareas y a los estados, mientras que los equipos se asocian a las tareas. En su forma más común, un solo equipo se relaciona a cada tarea, y así la superestructura se asemeja a un diagrama de procesos con unidades condicionales (Mencarelli et al., 2020). Como desventaja, la representación resultante tiene gran cantidad de unidades de procesos asociadas, donde varias de ellas no serán seleccionadas en el esquema óptimo. Por su parte, el grafo de SEN tiene como nodos a los estados y a los equipos, mientras que las tareas se asignan a los equipos mediante decisiones discretas asociadas. Así, se puede preestablecer las unidades de procesos, y consecuentemente, se evitan problemas de singularidades relacionadas con equipos de flujo nulo. Este enfoque es particularmente útil para trabajar con modelos rigurosos en la síntesis de trenes de separación (Yeomans & Grossmann, 1999). Wu et al. (Wu et al., 2016) han propuesto reglas de conectividad para generar sistemáticamente las aristas del grafo que representa la superestructura. Para esto, los autores definen puertos (Ports) de entrada y salida como mezcladores y divisores de corriente en cada unidad. Recientemente, Ryu et al. (Ryu et al., 2020) han abordado la integración de redes de reacción, síntesis de trenes de separación y diseño de la red de intercambiadores de calor en la misma superestructura.

Los métodos de PSE han sido satisfactoriamente empleados para la síntesis y el diseño óptimo de plantas que emplean gas natural como alimentación. Martín y Grossmann (Martín & Grossmann, 2013) estudiaron la producción de hidrógeno y combustibles líquidos utilizando gas de esquisto (shale gas) y switchgrass como alimentación. Estos autores formularon una superestructura para seleccionar la mejor combinación entre las alimentaciones y las tecnologías disponibles. Onel et al. estudiaron el diseño óptimo de plantas para la producción de olefinas (Onel et al., 2016), y aromáticos (Niziolek et al., 2016), ambos basados en shale gas, empleando metanol como intermediario. Medrano et al. (Medrano et al., 2017) propusieron

una superestructura para la producción de metanol, incluyendo distintos procesos para la producción del gas de síntesis, y aplicaron estrategias de optimización multiobjetivo con fines económicos y ambientales. En su análisis, la curva de Pareto mostró que la oxidación parcial catalítica de metano es el óptimo económico, mientras que una combinación de reformado de metano con reformado seco resultó la solución más amigable con el medio ambiente. Li, Demirel & Hasan (Li et al., 2017) propusieron una nueva metodología de optimización de superestructuras para la síntesis e intensificación de procesos, y aplicaron este enfoque a la producción de metanol a partir de biogás.

La resolución de problemas de optimización de gran escala incluyendo modelos rigurosos de las unidades de procesos es un desafío importante. Este enfoque generalmente da como resultado un problema de optimización altamente no lineal sujeto a un sistema de ecuaciones de grandes dimensiones, que pueden presentar una multiplicidad de óptimos locales, donde solo la tarea de encontrar un punto inicial adecuado constituye un reto (Chen & Grossmann, 2017). En este contexto, se pueden emplear modelos subrogados (SM) para mejorar el desempeño computacional. Los SMs son modelos simplificados que se generan utilizando estrategias de Machine Learning (correlaciones empíricas y ajuste de parámetros), a partir de simulaciones rigurosas de estos procesos. De esta manera, pueden describir adecuadamente el comportamiento físico de los procesos. Los SMs permiten reducir el número de no linealidades del modelo, y a la vez los tiempos de CPU, en comparación con los modelos rigurosos correspondientes. El interés de la comunidad de PSE en el desarrollo de métodos eficientes para abordar la formulación y solución de problemas basados en SMs ha aumentado significativamente en los últimos años (Alizadeh et al., 2020; Bhosekar & Ierapetritou, 2018). De esta manera, es posible abordar problemas de mayor escala de forma más eficiente y robusta.

Por su parte, el desarrollo de estrategias para la integración energética también ha recibido una atención especial en la literatura (Furman & Sahinidis, 2002; Klemeš & Kravanja, 2013), para mejorar significativamente la economía y el desempeño ambiental de los procesos. En los modelos matemáticos de integración energética, se definen como corrientes calientes y frías a los flujos que requieren enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Las corrientes calientes pueden intercambiar calor con las frías para satisfacer sus necesidades energéticas, y reducir el consumo de servicios auxiliares. Para abordar este problema, Duran y Grossmann (Duran & Grossmann, 1986) formularon un modelo con una condición matemática del pinch para minimizar el consumo de servicios auxiliares. Dowling y Biegler (Dowling & Biegler, 2015) desarrollaron un marco de optimización que emplea modelos rigurosos e incluye integración energética, mediante una formulación NLP. Quirante et al. (Quirante et al., 2018) propusieron

formulaciones GDPs para abordar de manera simultánea la optimización e integración energética de procesos.

En esta tesis, se utiliza un enfoque de Ingeniería de Sistemas de Procesos (PSE) para abordar la valorización de shale gas, considerando como casos de estudio procesos para el aprovechamiento de los líquidos del gas natural.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

La mayor disponibilidad de gas no convencional genera la posibilidad del desarrollo industrial por medio de la valorización de esta materia prima. Debido a la existencia de múltiples vías de síntesis de productos a partir de gas, se deben evaluar diferentes alternativas de procesos y productos con el fin de determinar la estructura productiva que genere mayor beneficio en los escenarios socioeconómicos analizados.

El objetivo general de esta tesis es el desarrollo y la aplicación de estrategias avanzadas de programación matemática en la síntesis de procesos novedosos y de bajo impacto ambiental para la obtención de productos químicos, a partir de gas proveniente de reservorios convencionales y no convencionales.

1.5.2 Objetivos específicos

- Desarrollar algoritmos para la generación de modelos subrogados aplicables a problemas de optimización de gran escala, a partir de datos de alta confiabilidad
- Formular problemas de síntesis de procesos industriales que permitan generar productos de alto valor agregado, considerando nuevas vías de producción, basados en modelos rigurosos, modelos subrogados y/o modelos híbridos, como problemas de programación matemática mixto-entera
- Aplicar estrategias de integración energética para mejorar el desempeño económico y ambiental de los procesos en estudio
- Estimar las emisiones de CO_2 de los procesos para evaluar el desempeño ambiental de los mismos e identificar oportunidad de mejora
- Desarrollar estrategias de optimización específicas para abordar problemas de programación matemática de gran escala, utilizando formulaciones de programación matemática y/o Programación Disyuntiva Generalizada (GDP)

1.6 Organización de la tesis

Para cumplir con los objetivos propuestos dentro del marco de este trabajo de tesis, el presente manuscrito contiene seis capítulos.

En el Capítulo 1 se describe el contexto actual de disponibilidad de gas no convencional. Se detalla el árbol petroquímico para identificar productos de interés. Además, se introduce el potencial del enfoque de la Ingeniería de Sistemas de Procesos para abordar la síntesis y el diseño óptimo de procesos. Luego se establecen los objetivos de esta tesis.

En el Capítulo 2 se presenta una metodología novedosa para el diseño óptimo de plantas de etileno basados en modelos subrogados lineales. Los modelos subrogados se construyen y se refinan a partir de modelos rigurosos de las unidades y/o sectores involucrados, en cada iteración del algoritmo de optimización propuesto.

En el Capítulo 3 se proponen alternativas de procesos para valorizar subproductos de la producción de etileno. En particular se aborda la coproducción de etileno y metanol. Las plantas se modelan rigurosamente con el software Aspen Plus en el modo orientado de ecuaciones para optimizar las condiciones de operación.

En el Capítulo 4 se aborda el diseño óptimo de plantas de coproducción de etileno y propileno mediante la formulación de una superestructura en el marco de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP). Se emplea la representación de redes de estados y equipos para abordar el diseño de trenes de separación. Se implementa el algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (Logic-based Outer Approximation, L-bOA) en GAMS para resolver el problema formulado.

En el Capítulo 5 se propone un algoritmo de optimización para resolver problemas de optimización formulados como problemas de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) basados en modelos híbridos. Los modelos híbridos se componen de modelos basados en primeros principios y modelos subrogados (SMs). Los SMs incluyen funciones de regresión algebraica y funciones de base radial. El desempeño de la metodología propuesta se analiza mediante dos casos de estudio: un problema de síntesis de metanol (Chen & Grossmann, 2019; Türkay & Grossmann, 1996) y un problema de diseño óptimo de producción de propileno por medio del proceso de metátesis (Pedrozo et al., 2021). También se evalúa el desempeño de una estrategia de optimización sin el uso de derivadas (Derivative Free Optimization, DFO) para la síntesis de procesos. Asimismo, se realiza un análisis de sensibilidad de la función objetivo con respecto al precio de la materia prima, y se aborda un problema de diseño e integración energética de manera simultánea.

Finalmente, en el Capítulo 6 se recopilan las conclusiones principales y se proponen trabajos futuros derivados de los resultados más significativos.

1.7 Referencias

Al-Douri, A., Sengupta, D., El-Halwagi, M.M., 2017. Shale gas monetization – A review of

downstream processing to chemicals and fuels. J. Nat. Gas Sci. Eng. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.05.016

Alizadeh, R., Allen, J.K., Mistree, F., 2020. Managing computational complexity using surrogate models: a critical review. Res. Eng. Des. 31, 275–298. https://doi.org/10.1007/s00163-020-00336-7

Ataefe, M., Bekerman, F., 2013. PETROQUÍMICO Y PLÁSTICOS.

Baker, I., 2018. Polypropylene, in: Fifty Materials That Make the World. Springer, pp. 169–173.

Bhosekar, A., Ierapetritou, M., 2018. Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis, and optimization: A review. Comput. Chem. Eng. 250–267. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.09.017

Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W., 1997. Systematic methods for chemical process design, 1st Editio. ed. Prentice Hall, Old Tappan, New Jersey.

Biegler, L.T., Lang, Y., Lin, W., 2014. Multi-scale optimization for process systems engineering. Comput. Chem. Eng. 60, 17–30.

Brignole, E. A. 2015. La invención del PLAPIQUI.

Cámara de la Industria Química y Petroquímica (CIQyP), 2014. LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA ARGENTINA UNA VISIÓN DE SU PERFIL EN EL AÑO 2025.

Caratori, L., Mastronardi, J., Ministerio de Hacienda, 2019. Escenarios Energéticos 2030. https://doi.org/http://www.energia.gob.ar/contenidos/archivos/Reorganizacion/planeamiento/2019-11-14_SsPE-SGE_Documento_Escenarios_Energeticos_2030_ed2019_pub.pdf

Chen, Q., Bernal, D.E., Johnson, E.S., Kale, S., Bates, J., Siirola, J.D., Grossmann, I.E., 2020. Pyomo.GDP: an ecosystem for logic based modeling and optimization development. Online: http://egon.cheme.cmu.edu/Papers/Chen_pyomo_gdp_v6.pdf.

Chen, Q., Grossmann, I., 2019. Modern Modeling Paradigms Using Generalized Disjunctive Programming. Processes 7, 839. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/pr7110839

Chen, Q., Grossmann, I.E.E., 2017. Recent developments and challenges in optimization-based process synthesis. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 8, 249–283. https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-033546

Delpino, C., Diaz, M.S., 2014. Challenges and opportunities for chemical industry in argentina. Chem. Eng. Prog. 2, 51–56.

Dowling, A.W., Biegler, L.T., 2015. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. Comput. Chem. Eng. 72, 3–20.

Duran, M.A., Grossmann, I.E., 1986. Simultaneous optimization and heat integration of chemical processes. AIChE J. https://doi.org/10.1002/aic.690320114

EconoJournal, 2021a. ¿Para qué sirve realmente el Plan Gas 4? Una mirada optimista de largo plazo.

EconoJournal, 2021b. La industria petroquímica creció un 4% en 2020.

EconoJournal, 2019. La apuesta de la petroquímica para duplicar su producción de cara al 2025.

Floudas, C.A., Niziolek, A.M., Onel, O., Matthews, L.R., 2016. Multi-scale systems engineering for energy and the environment: Challenges and opportunities. AIChE J. 62, 602–623. https://doi.org/10.1002/aic.15151

Friedler, F., Tarjan, K., Huang, Y.W., Fan, L.T., 1992. GRAPH-THEORETIC APPROACH TO PROCESS SYNTHESIS: AXIOMS AND THEOREMS. Chem. Eng. Sci. 47, 1973–1988. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80315-4

Furman, K.C., Sahinidis, N. V, 2002. A critical review and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 2335–2370.

Glavič, P., 2012. Thirty years of international symposia on process systems engineering. Curr. Opin. Chem. Eng. 1, 421–429.

Gorenstein, S., Pasciaroni, C., Barbero, A., 2018. Complejos científico-tecnológicos en industrias maduras. El caso PLAPIQUI en Bahía Blanca. Territ. Y NUEVAS Tecnol. 219.

Grossmann, I.E., 1985. Mixed-integer programming approach for the synthesis of integrated process flowsheets. Comput. Chem. Eng. 9, 463–482.

Grossmann, I.E., Caballero, J.A., Yeomans, H., 2000. Advances in mathematical programming for the synthesis of process systems. Lat. Am. Appl. Res.

Grossmann, I.E., Harjunkoski, I., 2019. Process systems Engineering: Academic and industrial perspectives. Comput. Chem. Eng. 126, 474–484.

Hassett, K., Mathur, A., 2013. Benefits of hydraulic fracking, in: Oxford Energy Forum. Oxford Institute for Energy Studies.

Huckaba, C.E., Monet, G., 1963. Process systems engineering. American Institute of Chemical Engineers.

Iguacel, J., 2018. Pasado, presente y futuro de la energía en Argentina.

Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2018. Boletín Informativo IPA.

Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2016. BOLETIN INFORMATIVO IPA N° 81.

International Trade Centre, 2021. trademap [WWW Document]. URL www.trademap.org

Klemeš, J.J., Kravanja, Z., 2013. Forty years of heat integration: pinch analysis (PA) and mathematical programming (MP). Curr. Opin. Chem. Eng. 2, 461–474.

Li, J., Demirel, S.E., Hasan, M.M.F., 2017. Simultaneous Process Synthesis and Process Intensification using Building Blocks. Comput. Aided Chem. Eng. 39, 1171–1176. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50197-5

Martín, M., Grossmann, I.E., 2013. Optimal use of hybrid feedstock, switchgrass and shale gas for the simultaneous production of hydrogen and liquid fuels. Energy 55, 378–391.

Medrano, J.D., Ruiz-Femenia, R., Caballero, J.A., 2017. Multi-objective Optimization of a Methanol Synthesis Process Superstructure with Two-step Carbon Dioxide Consumption. Comput. Aided Chem. Eng. 39, 721–726. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50122-7

Mencarelli, L., Chen, Q., Pagot, A., Grossmann, I.E., 2020. A review on superstructure optimization approaches in process system engineering. Comput. Chem. Eng. 106808. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106808

National Energy Technology Laboratory, 2013. Modern Shale Gas Development in the United States: An Update.

Nawaz, Z., 2015. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review. Rev. Chem. Eng. 31, 413–436.

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, 1531–1556.

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, 3043–3063.

Pedrozo, H.A., Reartes, S.B.R., Vecchietti, A.R., Diaz, M.S., Grossmann, I.E., 2021. Optimal Design Of Ethylene And Propylene Coproduction Plants With Generalized Disjunctive Programming And State Equipment Network Models. Comput. Chem. Eng. 107295.

Quirante, N., Grossmann, I.E., Caballero, J.A., 2018. Disjunctive model for the simultaneous optimization and heat integration with unclassified streams and area estimation. Comput. Chem. Eng. 108, 217–231. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.09.013

Raman, R., Grossmann, I.E., 1994. Modelling and computational techniques for logic based integer programming. Comput. Chem. Eng. 18, 563–578.

Ryu, J., Kong, L., Pastore de Lima, A.E., Maravelias, C.T., 2020. A generalized superstructure-based framework for process synthesis. Comput. Chem. Eng. 133. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106653

Sargent, R., 2005. Process systems engineering: A retrospective view with questions for the future. Comput. Chem. Eng. 29, 1237–1241.

Sargent, R., 1967. Integrated Design and Optimization of Processes. Chem. Eng. Prog. 63, 71–78.

Sattler, J.J.H.B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B.M., 2014. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. Chem. Rev. 114, 10613–

10653.

Secretaría de Política Económica, 2018. INFORMES DE CADENAS DE VALOR.

Siirola, J.J., 2014. The impact of shale gas in the chemical industry. AIChE J. 60, 810–819. https://doi.org/10.1002/aic.14368

Stephanopoulos, G., 2009. Process systems engineering: from Solvay to the 21st century. A history of development, successes and prospects for the future, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 149–155.

Stevens, P., 2012. The shale gas revolution: Developments and changes. Chatham House London.

Takamatsu, T., 1983. The nature and role of process systems engineering. Comput. Chem. Eng. 7, 203–218.

Türkay, M., Grossmann, I.E., 1996. Logic-based MINLP algorithms for the optimal synthesis of process networks. Comput. Chem. Eng. 20, 959–978. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00219-7

U.S. Energy Information Administration, 2021. U.S. ethane production to grow, along with expanding domestic consumption and exports [WWW Document]. URL https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=48056#

U.S. Energy Information Administration, 2016. Shale gas production drives world natural gas production growth [WWW Document]. URL https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=27512

U.S. Energy Information Administration, 2015. World Shale Resource Assessments.

U.S. Energy Information Administration, 2012. What are natural gas liquids and how are they used? [WWW Document]. URL https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=5930#:~:text=Natural gas liquids (NGLs) are,all sectors of the economy. (accessed 3.15.21).

Valverde, R.G., 2016. PROSPECTIVA TECNOLÓGICA SECTORIAL DEL COMPLEJO QUIMICO-PETROQUIMICO.

Wang, Q., Chen, X., Jha, A.N., Rogers, H., 2014. Natural gas from shale formation - The evolution, evidences and challenges of shale gas revolution in United States. Renew. Sustain. Energy Rev. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.065

Williams, T.J., 1961. Systems engineering for the process industries. McGraw-Hill.

Wu, W., Henao, C.A., Maravelias, C.T., 2016. A superstructure representation, generation, and modeling framework for chemical process synthesis. AIChE J. 62, 3199–3214.

Wutherich, K., Walker, K.J., 2012. Designing completions in horizontal shale gas wells: perforation strategies, in: SPE Americas Unconventional Resources Conference. Society of

Petroleum Engineers.

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999. Nonlinear disjunctive programming models for the synthesis of heat integrated distillation sequences. Comput. Chem. Eng. 23, 1135–1151. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00279-3

Capítulo 2: Diseño óptimo de plantas de etileno a partir de shale gas mediante Programación Disyuntiva Generalizada y modelos subrogados

2.1 Introducción

Las metodologías de modelado y optimización son herramientas poderosas para abordar problemas de diseño de procesos y optimización a diferentes escalas (Gao & You, 2017). Díaz, Serrani, de Beistegui y Brignole (Diaz et al., 1995) y Díaz, Serrani, Bandoni y Brignole (Diaz et al., 1996) formulan un problema mixto entero no lineal (MINLP) para determinar el cuello de botella en plantas de procesamiento de gas natural para la extracción de etano. Díaz y Bandoni (Diaz & Bandoni, 1996) abordan la optimización operativa y estructural de una planta de etileno a base de etano mediante la formulación de un problema MINLP para una planta a gran escala, utilizando modelos basados en datos industriales.

En particular, la formulación de una superestructura para la síntesis de procesos es valiosa en el diseño de plantas químicas (Brendel et al., 2000; Drake & Manousiouthakis, 2002; Friedler et al., 1993, 1992; Rudd et al., 1973; Yeomans & Grossmann, 1999). Sin embargo, existen restricciones computacionales. El modelado riguroso de un diagrama de procesos, incluyendo la formulación detallada de cada unidad, generalmente conduce a un problema de Programación Mixto Entera No Lineal (Mixed-Integer Nonlinear Programming, MINLP) no convexo de gran escala (Trespalacios & Grossmann, 2014). En este caso, el problema matemático puede resultar intratable debido a su elevada complejidad.

Algunos autores han propuesto utilizar modelos subrogados para disminuir la complejidad del modelo matemático de optimización (Cozad et al., 2014; Henao & Maravelias, 2011; Pedrozo et al., 2021; Williams & Cremaschi, 2019). Estas estrategias incluyen la generación de correlaciones a partir de datos, obtenidos mediante simulaciones rigurosas (experimentos computacionales) o resultados experimentales. Bhosekar y Ierapetritou (Bhosekar & Ierapetritou, 2018) discuten los resultados más significativos del uso de este enfoque, mostrando el amplio dominio de aplicación que ha tenido en la predicción, optimización y análisis de factibilidad de procesos.

En relación a las innovaciones en tecnología química, cabe mencionar que el desarrollo de nuevos catalizadores y los avances en el diseño de reactores han promovido nuevos procesos para convertir shale gas y sus derivados en productos de alto valor agregado. La producción de etileno por deshidrogenación oxidativa de etano (ODH) se presenta como una alternativa prometedora. En el proceso ODH, el oxígeno se alimenta junto con una corriente de

hidrocarburos a un reactor catalítico (Cavani et al., 2007), donde la formación exotérmica de agua suministra calor y mejora el equilibrio termodinámico para la deshidrogenación de etano. Sin embargo, pueden producirse reacciones no deseadas como la formación de dióxido de carbono, reduciendo la selectividad a etileno.

Gong & You (Gong & You, 2018) estudian el diseño óptimo de un proceso integrado de separación de shale gas y su posterior transformación en productos químicos mediante la formulación de una superestructura, que incluye el craqueo con vapor (modelado con cinco ecuaciones cinéticas); deshidrogenación oxidativa; y deshidrogenación catalítica como alternativas. Sin embargo, Gong & You (Gong & You, 2018) no consideran el diseño de los ciclos de refrigeración y su integración con el tren de separación, que promueven un alto ahorro de energía en este sistema (Borralho, 2013).

En este capítulo, se propone un algoritmo novedoso para abordar la síntesis y el diseño óptimo de plantas de etileno mediante el refinamiento de modelos subrogados lineales por partes dentro de un procedimiento iterativo de optimización.

2.2 Descripción del proceso

2.2.1 Vías de reacción para la producción de etileno

El etileno se produce convencionalmente mediante craqueo con vapor (steam cracking, SC). Este proceso consiste en diluir una alimentación de hidrocarburos con vapor de agua, luego la mezcla ingresa a un horno donde las reacciones químicas se llevan a cabo a altas temperaturas, del orden de 850 °C. A esta temperatura, los enlaces químicos de los hidrocarburos se rompen dando origen a radicales libres, que promueven gran cantidad de reacciones en cadena. Sin embargo, para tiempos de residencia adecuados se tiene una alta selectividad hacia olefinas. A la salida del reactor, la mezcla se enfría para detener las reacciones no deseadas, y así, obtener rendimientos aceptables del producto de interés. Las materias primas para SC incluyen etano, propano, butanos y naftas. Ren et al. (Ren et al., 2008, 2006) han realizado una revisión exhaustiva sobre los distintos procesos para la producción de olefinas. En estos trabajos se expone una comparación, desde el punto de vista energético, de las vías de síntesis de olefinas a partir de distintas materias primas, donde se muestra que el proceso SC a partir de etano requiere la menor cantidad de energía específica.

A pesar del hecho de que SC es una tecnología madura y bien establecida, el estudio de este proceso continúa apuntando a lograr mayores rendimientos en el craqueo de etano. Caballero et al. (Caballero et al., 2015) han estudiado el perfil óptimo de calor en los hornos a través de la discretización con elementos finitos para maximizar el rendimiento de etileno. El rendimiento del proceso convencional de SC es de 55 wt% (Zimmermann & Walzl, 2009)

mientras que utilizando un perfil óptimo de flujo de calor se puede aumentar a 60 wt%. van Goethem et al. (van Goethem et al., 2010) han estudiado las principales limitaciones cinéticas en los rendimientos del craqueo de distintas alimentaciones, a través de un esquema de reacciones mecanísticas (SPYRO). En un trabajo posterior, los mismos autores aplican programación no lineal sobre el modelo desarrollado, considerando etano como alimentación, y reportan un rendimiento de etileno de 67 wt% (van Goethem et al., 2013).

Como aspecto negativo, SC es una tecnología que consume gran cantidad de energía, ya que su reacción principal (Ec. (2.1)) es endotérmica, y requiere el suministro de calor a altas temperaturas (Zimmermann & Walzl, 2009), generando importantes emisiones de CO_2 y NO_x. Esto ha promovido el desarrollo de procesos alternativos basados en reactores catalíticos para la producción de olefinas, con el objetivo de reducir el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero (Gao et al., 2019; International Energy Agency, 2013).

Entre estos desarrollos, la deshidrogenación oxidativa (oxidative dehidrogenation, ODH) de etano (Ec. (2.2)) presenta gran potencial debido a que las limitaciones termodinámicas de esta vía de reacción son eliminadas mediante la reacción del hidrógeno con el oxígeno, que produce agua y calor (Cavani et al., 2007). Así, esta última reacción exotérmica aporta la energía necesaria al proceso global.

$$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2 \tag{2.1}$$

$$C_2H_6 + 0.5\ O_2 \rightharpoonup C_2H_4 + H_2O \tag{2.2}$$

En ODH, el tipo de catalizador empleado y el diseño del reactor son los aspectos fundamentales que determinan la selectividad y el rendimiento de la reacción química de interés, resultando claves para el desarrollo de un proceso competitivo. Rodríguez et al. (Rodríguez et al., 2011) estudiaron la deshidrogenación oxidativa de etano en un reactor multitubular y en un reactor de membrana utilizando un catalizador de Ni-Nb-O soportado en anillos Raschig. Con el reactor de membrana se puede controlar el perfil de concentración de oxígeno, permitiendo aumentar la selectividad con respecto al reactor multitubular, y lograr una mayor producción de etileno.

Che-Galicia et al. (Che-Galicia et al., 2015) simularon el comportamiento de un reactor de lecho fijo industrial utilizando un catalizador multi-metálico de MoVTeNbO. Concluyeron que el modelo cinético permite describir los resultados experimentales y que es una tecnología prometedora para una planta petroquímica debido a la alta selectividad alcanzada (76-96 %).

Arnold et al. (Arnold et al., 2013) patentaron un proceso de ODH para la producción y separación de etileno a partir de etano, con un catalizador multi-metálico de la forma $Mo_aV_bNb_cY_dTe_eO_n$. En este trabajo se discute la importancia de los equipos vinculados a la purificación del etileno debido a que la corriente de salida del reactor contiene dióxido de

carbono y nitrógeno que deben ser posteriormente separados. Tales compuestos no están presentes en el proceso de craqueo con vapor (SC). Maffia et al. (Maffia et al., 2016) evaluaron el desempeño económico de este proceso de ODH, y remarcaron las diferencias que presenta el sistema de separación propuesto para ODH, en comparación con el correspondiente al proceso SC. Discriminaron el costo del producto en dos partes: el costo variable y la remuneración de capital. Sus análisis económicos mostraron que el costo del etileno mediante su proceso ODH es menor, y si se aplica optimización utilizando Aspen Plus, se tendría un escenario en el cual el costo del proceso ODH considerado es menor incluso que el costo de etileno en SC sin considerar la remuneración del capital, lo cual representa una mejora tecnológica.

El proceso de producción de etileno a partir de etano también se puede llevar a cabo mediante oxidación parcial catalítica (Catalytic Partial Oxidation, CPO), que consiste en la oxidación catalítica de un combustible de sacrificio que aporta el calor necesario para la reacción endotérmica de craqueo térmico no catalítico (Cimino et al., 2010; Donsì et al., 2005). Dicho proceso se lleva a cabo en reactores monolíticos con tiempos cortos de contacto y es catalizado por Pt y Pt-Sn soportado en Al_2O_3 (Bodke et al., 2000, 1999), o por Pt soportado en $LaMnO_3$ (Cimino et al., 2008). En esta tecnología se co-alimenta hidrógeno (combustible de sacrificio) y oxígeno, a la mezcla de etano para trabajar con alta selectividad, utilizando nitrógeno como gas inerte. Los autores reportan selectividades a etileno superiores a 80 %, con un rendimiento aproximado de 60 %. Esta tecnología emergente captó el interés de la empresa Dow, la cual desarrolló una patente en colaboración con el grupo de Schmidt (Bharadwaj et al., 2003). Un grupo de investigación de Shell (Lange et al., 2005) estima que esta tecnología tiene beneficios marginales sobre el proceso convencional SC. Cimino et al. (Cimino et al., 2010) compararon los costos de producción de CPO con los costos correspondientes al proceso SC, bajo dos escenarios de precio de etano. Concluyeron que el proceso CPO puede reducir el costo de producción de SC en un 13 %. Sin embargo, tal mejora no resultaría suficientemente atractiva para impulsar un cambio de tecnología (Lange et al., 2005).

Al emplear tecnologías alternativas a SC, la necesidad de un proceso adicional para la obtención de oxígeno puro puede compensar el beneficio obtenido en reemplazar los hornos de craqueo por otros reactores (Lange et al., 2005). Debido a esto, Neal et al. (Neal et al., 2016) propusieron una de las opciones más prometedoras (ver Fig. 2.1) que utiliza dos reactores conectados en un bucle químico (oxidative dehidrogenation with chemical looping, CL-ODH). En uno de los reactores se produce la deshidrogenación oxidativa de etano utilizando el oxígeno proveniente de un óxido mixto multi-metálico (MeO_x), Ec. (2.3), mientras que en el otro se regenera el óxido por reacción con aire (Ec. (2.4)). Estos autores reportaron rendimientos y selectividades que son comparables con los del proceso convencional SC, y resaltaron que el

proceso ODH es globalmente exotérmico, mientras que SC es altamente endotérmico. Haribal et al. (Haribal et al., 2017) simularon los procesos SC y CL-ODH mediante el software Aspen Plus. Utilizaron modelos "RStoic" para los reactores involucrados en el bucle químico y modelos "DSTWU" para las torres de destilación. Ambos procesos se compararon desde el punto de vista energético. Sus análisis muestran un consumo específico de energía significativamente menor en el proceso CL-ODH.

$$C_2H_6 + MeO_x \rightharpoonup C_2H_4 + H_2O + MeO_{x-1} \quad (2.3)$$

$$MeO_{x-1} + 0.5\ O_2 \rightharpoonup MeO_x \quad (2.4)$$

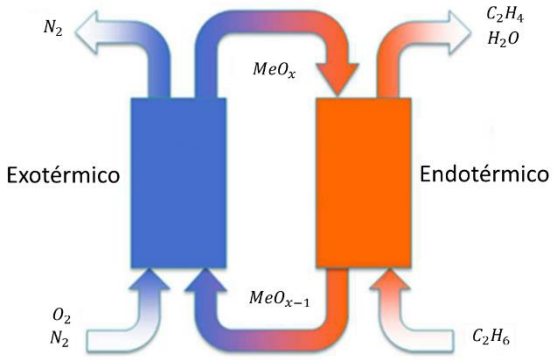

Figura 2.1: Reactores conectados en un bucle químico. MeO_x: óxido multi-metálico. Adaptada de Porrazzo et al. (Porrazzo et al., 2016)

Del análisis de la bibliografía, se evidencia el interés de la comunidad científica en la comparación del desempeño entre el proceso convencional SC y distintas alternativas de ODH, mediante el uso de simulaciones. Sin embargo, este problema aún no se abordó ampliamente desde el enfoque de la Ingeniería de Sistemas de Procesos (PSE), que permite la síntesis, el diseño y optimización de nuevas tecnologías.

Para determinar la topología y las condiciones de operación óptimos de una planta de etileno a partir de etano, se formula una superestructura. En esta superestructura, la decisión principal es la vía reactiva que se selecciona para transformar el etano en etileno. Además, la misma incluye las unidades correspondientes al tren de separación de los productos y a los servicios industriales involucrados.

Se consideran las siguientes vías de reacción:

- Craqueo con vapor (steam cracking, SC): es el proceso comercial de craqueo que tiene una conversión del 65 % y selectividad de 88 % (Zimmermann & Walzl, 2009).
- Craqueo con vapor de alto rendimiento (SCH): es el proceso de craqueo en las condiciones de operación reportadas por van Goethem et al. (van Goethem et al., 2013) con una temperatura de horno de 1200 K, para trabajar a alta conversión de 88 %, con una selectividad de 83 %.

- Deshidrogenación oxidativa con bucle químico (CL-ODH): utiliza dos reactores conectados en un bucle químico operando a una conversión de etano de 85 %, y una selectividad de 76 % (Haribal et al., 2017).
- Deshidrogenación oxidativa con bucle químico a baja conversión (CL-ODHL): utiliza dos reactores conectados en un bucle químico operando a una conversión de etano de 66 %, y una selectividad de 85 % (Haribal et al., 2017).
- Oxidación parcial catalítica a bajos tiempos de contacto (CPO1): en este proceso se co-alimenta hidrógeno con un catalizador Pt-Sn (Bodke et al., 2000).
- Oxidación parcial catalítica a bajos tiempos de contacto (CPO2): en este proceso no se co-alimenta hidrógeno y se emplea un catalizador Pt-Sn (Bodke et al., 2000).

La elección de las mencionadas vías de reacción, entre todas las reportadas en la literatura, se realizó considerando las conversiones, los rendimientos y las selectividades a etileno de los procesos alternativos y su comparación con la tecnología comercial actual (SC). En la Fig. 2.2 se muestra el rendimiento a etileno, conversión de etano y selectividad a etileno de las alternativas de procesos consideradas en este trabajo, y anteriormente mencionadas. Se observa que SCH presenta el mayor rendimiento y la mayor conversión, mientras que SC tiene la mayor selectividad. Por otro lado, las tecnologías alternativas (CL-ODH, CL-ODHL, CPO1) presentan tanto conversiones, rendimientos y selectividades a etileno que son comparables con el proceso de craqueo térmico. Este es el motivo por el cual estos procesos alternativos fueron considerados entre otras tecnologías potenciales (Gärtner et al., 2013).

Dado que los procesos de craqueo con vapor utilizan redes de intercambiadores de calor para la producción de vapor de súper alta presión, también se aplica integración energética a las tecnologías alternativas para ser comparables. De esta forma se proponen diseños de líneas de trasferencia de calor para las tecnologías CL-ODH, CL-ODHL, CPO1, y CPO2. Los detalles de los diseños propuestos se encuentran en el Anexo A.

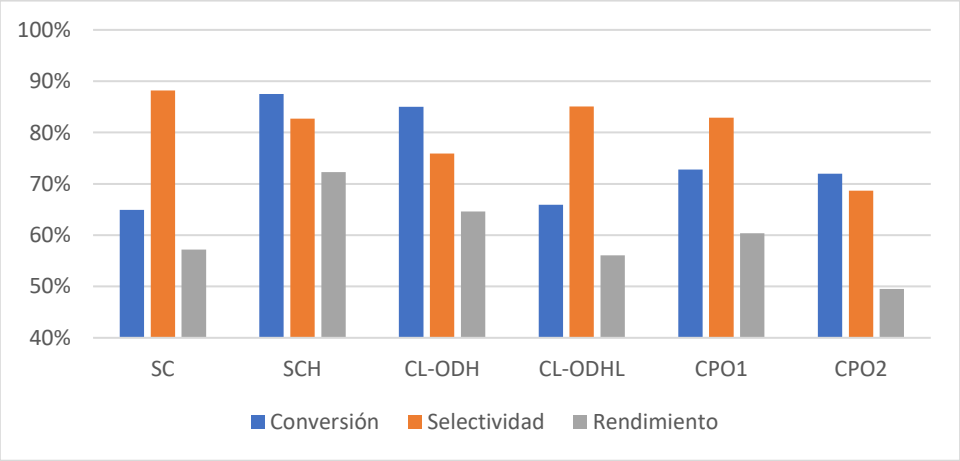

Figura 2.2: Conversión, rendimiento y selectividad en las vías de reacción consideradas

2.2.2 Descripción del tren de separación

En todas las vías de reacción, la corriente de salida del reactor se alimenta a procesos de acondicionamiento, y a un tren de separación. El proceso de compresión es uno de los más importantes dentro de la planta (Diaz & Bandoni, 1996), debido a la gran cantidad de energía que requiere. Este se compone de tres etapas de compresión que utilizan refrigeración intermedia con agua de enfriamiento. Debido al intercambio de calor y a la composición de la mezcla, se produce la condensación de agua entre etapas, la cual se elimina mediante separadores flash, previo al ingreso de la corriente en la siguiente etapa de compresión. La energía necesaria para los compresores proviene de una turbina a la que ingresa vapor de súper alta presión (alrededor de 100 bar) generado en los hornos de craqueo.

El esquema de separación de la planta se encuentra compuesto por un conjunto de torres de destilación: deetanizadora, demetanizadora, depropanizadora, splitter de etileno, splitter de propileno y debutanizadora. En general, hay distintas alternativas para la distribución de las torres de destilación: existen diseños que ubican primero la columna demetanizadora, otros primero la columna deetanizadora y otros en los que la corriente proveniente del compresor ingresa directamente a la columna de depropanizadora (Zimmermann & Walzl, 2009). En el presente Capítulo se utiliza el esquema de separación que ubica a la columna deetanizadora como primera etapa debido a que presenta mayor eficiencia energética en la producción de etileno a partir de etano (Murzin, 2015).

Para la separación de metano son necesarias temperaturas criogénicas menores a -100 °C, las cuales se pueden obtener en la caja fría a través de distintas estrategias (Zimmermann & Walzl, 2009), tales como: la descompresión de una corriente con un turbo-expansor, el agregado de un ciclo de refrigeración en cascada adicional con metano, la recirculación de parte de una corriente vaporizada al compresor principal, o la utilización de un ciclo con un refrigerante mixto que cubra todo el rango de temperatura. En este capítulo se incluye un turbo-expansor y la recirculación a compresores aguas arriba; considerando como variable de optimización a la presión de descarga del turbo-expansor.

En la caja fría se separa una corriente combustible que contiene hidrógeno, metano y monóxido de carbono producidos en el proceso. Esta corriente se puede alimentar a un ciclo de Adsorción por Cambio de Presión (Pressure Swing Adsorption, PSA) que permite recuperar hidrógeno con alta pureza como subproducto (Keller & Shahani, 2016). A la salida del PSA también se tiene una corriente rica en metano, la cual se utiliza como combustible para la producción de vapor de alta presión.

Otro equipo importante en el esquema de separación es el reactor de acetileno. En este reactor se hidrogena selectivamente el alquino para convertirlo en etileno (Mansoornejad et al.,

2008). Sin embargo, parte del etileno también se convierte a etano en esta etapa. Este reactor se alimenta con la corriente etano-etileno (Zimmermann & Walzl, 2009).

2.2.3 Descripción de los servicios industriales

Dentro de la planta se consideran dos ciclos de refrigeración, uno opera con propileno y el otro con etileno. El primero brinda cuatro servicios de refrigeración: a 19, 3, -16 y -40 °C. El segundo puede alcanzar menores temperaturas de -60 y -76 °C, a un mayor costo.

Para satisfacer los requerimientos energéticos de los compresores involucrados se utilizan turbinas con un sistema de vapor de alta presión. El proceso presenta bajos requerimientos de vapor de baja presión para calentamiento, por lo cual se utilizan turbinas del tipo condensables. Estas turbinas presentan la posibilidad de incorporación y extracción de vapor lateral. La turbina del compresor de gas principal opera con vapor de súper alta presión, y puede incorporarse o extraerse vapor de alta presión, según corresponda. Por otra parte, las demás turbinas se alimentan con vapor de alta presión y puede extraerse vapor de baja presión para calentamiento. En estos equipos se asume una eficiencia isentrópica de 0.8 y una eficiencia de transferencia de energía mecánica de 0.7.

El proceso requiere grandes caudales de agua de enfriamiento, por lo que se incluye una torre de enfriamiento para su producción (Queiroz et al., 2012). Se asume humedad relativa del 80 % y temperatura de 25 °C.

2.3 Modelado matemático

2.3.1 Superestructura

Las vías de reacción y el tren de separación se incluyen dentro de una superestructura, que se muestra en la Fig. 2.3. En esta representación utilizamos el concepto de bloque de proceso para agrupar las distintas partes de la planta. Un bloque de proceso es un conjunto de unidades de proceso donde se llevan a cabo varias tareas. Por ejemplo, en el bloque “reactor de acetileno” se incluyen dos reactores de hidrogenación, y tres intercambiadores de calor para acondicionar la mezcla a la entrada y a la salida del proceso. Cuando para un mismo bloque existen dos o más alternativas, denotamos a estas alternativas como subsistemas de planta. La representación propuesta permite una simplificación del problema matemático, tal como se desarrolla más adelante.

Como se obtienen diferentes composiciones a la salida del reactor para las distintas vías de reacción, se requieren diferentes esquemas de separación para purificar los productos. De esta forma, si en el reactor se produce dióxido de carbono será necesario incluir la “Eliminación de CO_2”. Si se produce la mezcla metil-acetileno-propadieno (MAPD) será necesario incluir una “hidrogenación de MAPD”. Si se producen compuestos con más de cuatro átomos de carbono

será necesaria una “debutanizadora”. En tanto que si se produce propano será necesario un “separador de C3”.

Se observa que algunos bloques tienen un número entre paréntesis seguido de su nombre, y se encuentran dentro de un rectángulo punteado (rojo). Esta nomenclatura indica que hay más de un subsistema de planta para esa operación, y se debe seleccionar exactamente una de ellas, con excepción del bloque de “PSA” (que podría no estar presente en la topología óptima). Un bloque de PSA se puede incluir en la planta, si la recuperación de hidrógeno contribuye a mejorar la función objetivo; pudiéndose seleccionar entre dos subsistemas de planta para esta operación.

En este Capítulo, B^{tot} corresponde al conjunto de todos los bloques de procesos de la Fig. 2.3. Denotamos por B al subconjunto de bloques de B^{tot} que se representan mediante modelos subrogados (rectángulos en la Fig. 2.3), es decir que se desarrolló un modelo subrogado (SM) para cada elemento de B. Se debe destacar que la “Eliminación de CO_2” y el “sistema de vapor” no se encuentran incluidos en B, ya que estos procesos se modelan con ecuaciones algebraicas. En el Anexo A se presenta una descripción detallada de cada bloque.

Se denota Q_i al conjunto de subsistemas de planta q contenidos en el bloque i. Los bloques “Mezcla inicial”, “Deetanizadora”, “Depropanizadora”, “Mezcla y compresión”, “Enfriamiento 2”, “Separador de C2” y “PSA” de la Fig. 2.3 poseen subsistemas de planta alternativos $q \epsilon Q_i$ (q_1 y q_2 dentro de los rectángulos de líneas punteadas), y a lo sumo una de ellas puede ser incluida en el esquema óptimo de la planta. Los demás bloques de procesos contienen sólo un sistema de planta (q_1). En el Anexo A, se brinda una descripción más detallada de estos subsistemas de planta.

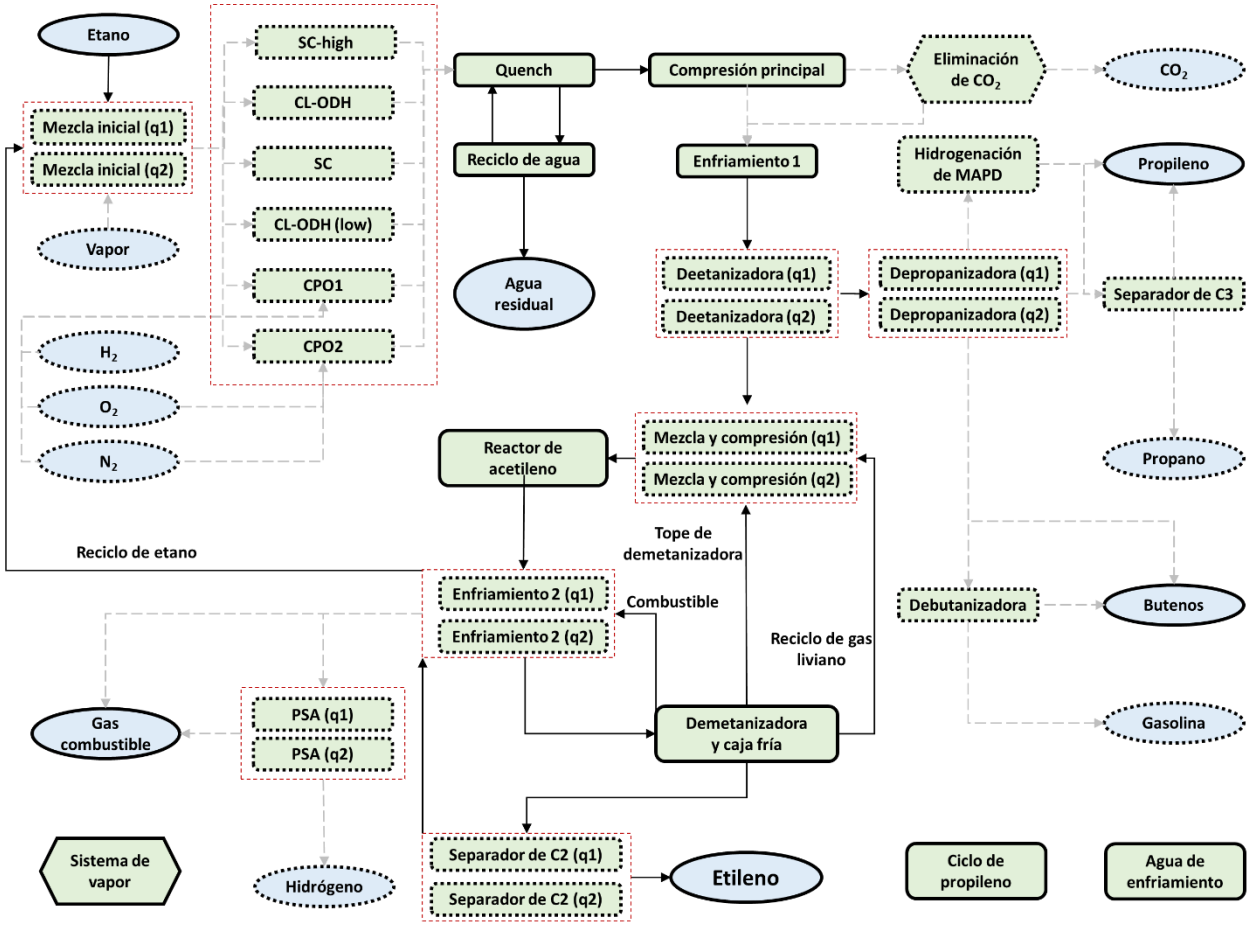

Figura 2.3: Superestructura para la producción de etileno: ▭ Bloque de proceso permanente modelado con SM; ▭ Bloque de proceso condicional modelado con SM; ⬭ Materia prima o producto permanente; ⬭ Materia prima o producto condicional; ⬡ Bloque de proceso permanente modelado con ecuaciones algebraicas; ⬡ Bloque de proceso condicional modelado con ecuaciones algebraicas; → Corriente de proceso permanente; ⇢ Corriente de proceso condicional

2.3.2 Balances de materia

Los balances de materia para las unidades no reactivas se formulan como sigue:

$$\sum_{j\epsilon BCI_i} F_{jis} = \sum_{j\epsilon BCO_i} F_{ijs} \qquad s \in S,\ i \in B^{bal} \tag{2.5}$$

donde F_{jis} es el flujo molar desde j hacia i para la especie química s; S es el conjunto total de especies químicas; B^{bal} es el subconjunto de B^{tot} que incluye las unidades no reactivas; BCI_i y BCO_i son subconjuntos de B^{tot} que son usados para definir las conexiones entre bloques de procesos.

$S = \{H_2, N_2, CO, O_2, CH_4, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_3H_4, C_4H_6, C_4H_8,$
$C_4H_{10}, C_4H_4, C_5H_{12}, C_5H_6, C_6H_6, H_2O, C_7H_8, C_8H_8, C_{10}H_8\}$

$B^{bal} = \{Mezcla\ inicial, Quench, Reciclo\ de\ agua, Compresor\ principal,$
$Eliminación\ de\ CO_2, Enfriamiento1, Deetanizadora, Mezcla\ y\ compresión,$
$Enfriamiento2, Demetanizadora, Separador\ de\ C_2, Depropanizadora,$
$Separador\ de\ C_3, Debutanizadora, PSA\}$

$BCI_i = \{j: i\ tiene\ un\ flujo\ de\ entrada\ desde\ j\}$

$BCO_i = \{j: i\ tiene\ un\ flujo\ de\ salida\ hacia\ j\}$

Los balances de átomos para las unidades reactivas se formulan de acuerdo a:

$$\sum_{s\in S}\sum_{j\epsilon BCI_i} F_{jis}\ atom_{sa} = \sum_{s\in S}\sum_{j\epsilon BCO_i} F_{ijs}\ atom_{sa} \qquad a \in A,\ i \in Rb \tag{2.6}$$

donde $atom_{sa}$ es el número de átomos a por molécula de la especie química s; A es el conjunto de átomos; Rb es el subconjunto de bloques que incluyen reacción química.

$A = \{C, H, O, N\}$

$Rb = \{SC, SCH, ODH, ODHL, CPO1, CPO2,$
$Reactor\ de\ acetileno, Hidrogenación\ de\ MAPD\}$

También incluimos ecuaciones relacionadas con los rendimientos de carbono:

$$\sum_{j\epsilon BCI_r} F_{jrC2}\ cy_{rs} atom_{s\,C} = \sum_{j\epsilon BCO_r} F_{rjs}\ atom_{s\,C} \qquad s \in S,\ r \in Rp \tag{2.7}$$

$Rp = \{SC, SCH, ODH, ODHL, CPO1, CPO2\}$

donde cy_{rs} es el rendimiento de carbono de la especie química s para la vía de reacción del bloque r (Tabla 2.1).

Cada vía de reacción requiere una co-alimentación específica:

$$COF_{rs} \sum_{j\epsilon BCI_r} F_{jrC2} = \sum_{j\epsilon BCI_r} F_{jrs} \qquad s \in S,\ r \in Rp \tag{2.8}$$

donde COF_{rs} es la relación entre la especie *s* y la alimentación de etano para la vía de reacción del bloque *r* (Tabla 2.2). Se debe resaltar que los procesos CL-ODH y CL-ODHL no requieren una alimentación adicional porque un óxido multi-metálico transportador aporta el oxígeno necesario para la reacción. Sin embargo, en el modelo incluimos una relación fija oxígeno-etano para representar el flujo neto de oxígeno que ingresa al sistema (para simplificar el modelado del transporte de oxígeno por medio del catalizador).

Tabla 2.1: Rendimientos de carbono para las vías de reacción consideradas

Componentes	SC[A]	SCH[B]	CL-ODH[C]	CL-ODHL[C]	CPO1[D]	CPO2[D]
CO	0.0%	0.0%	1.5%	0.5%	3.8%	12.0%
CH_4	2.7%	8.1%	6.0%	3.3%	4.3%	3.1%
CO_2	0.0%	0.0%	1.5%	0.5%	0.3%	4.3%
C_2H_2	0.9%	1.3%	0.2%	0.5%	1.5%	0.9%
C_2H_4	57.3%	72.3%	65.0%	56.1%	60.4%	49.5%
C_2H_6	35.1%	12.5%	15.0%	34.1%	27.2%	28.0%
C_3H_4	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_3H_6	1.0%	1.2%	2.4%	1.2%	0.9%	0.8%
C_3H_8	0.1%	0.0%	0.3%	0.1%	0.4%	0.4%
C_4H_4	0.0%	0.3%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_4H_6	1.8%	1.7%	2.4%	2.1%	0.0%	0.0%
C_4H_8	0.2%	0.0%	2.4%	0.2%	1.1%	0.9%
C_4H_{10}	0.2%	0.0%	0.0%	0.2%	0.2%	0.2%
C_5H_{12}	0.0%	0.0%	0.5%	0.6%	0.0%	0.0%
C_5H_6	0.3%	0.6%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
C_6H_6	0.3%	1.4%	2.4%	0.5%	0.0%	0.0%
C_7H_8	0.0%	0.0%	0.5%	0.1%	0.0%	0.0%
C_8H_8	0.0%	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
$C_{10}H_8$	0.1%	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

[A]obtenido de (Zimmermann & Walzl, 2009); [B]obtenido de (Van Goethem et al., 2013); [C]estimado a partir de (Haribal et al., 2017); [D]calculado a partir de (Bodke et al., 2000)

Tabla 2.2: Relación especie s-etano

Especies	SC[A]	SCH[B]	CL-ODH[C]	CL-ODHL[C]	CPO1[D]	CPO2[D]
H_2					1	
N_2					1.1	0.64
O_2			0.31	0.23	0.5	0.5
H_2O	0.5	0.5				

[A]obtenido de (Zimmermann & Walzl, 2009); [B]obtenido de (Van Goethem et al., 2013); [C]estimado a partir de (Haribal et al., 2017); [D]calculado a partir de (Bodke et al., 2000)

2.3.3 Función objetivo

En este capítulo, se busca maximizar el valor presente neto (net present value, NPV):

$$NPV = -CCTotal(1+\omega) + \frac{1}{\alpha}\, TIn \tag{2.9}$$

$$TIn = (REV - TCost)(1 - tax) \quad (2.10)$$

$$TCost = RMC + CCTotal\, CMa + CUt \quad (2.11)$$

donde NPV es el valor presente neto; $CCTotal$ es el costo de capital total; TIn es el ingreso total después de impuestos; REV es el ingreso total anual por la venta de productos; $TCost$ es el costo total anual; RMC es el costo total anual de materia prima; CUt es el costo total anual de utilidades; CMa es el factor para el cálculo del costo total de mantenimiento a partir del costo de capital (CMa = 0.045, (Onel et al., 2016)); tax es el impuesto sobre el beneficio neto (tax = 0.35); ω es el factor para el cálculo del costo del capital de trabajo a partir de la inversión (ω = 0.1, (Ulrich & Vasudevan, 2004)); y α es la anualidad, que se define según la Ec. (2.12).

$$\alpha = \frac{\theta(1+\theta)^{\tau}}{(1+\theta)^{\tau}-1} \quad (2.12)$$

La anualidad se calcula a partir de una tasa de interés (θ) del 15 %, y una vida total del proyecto de 15 años.

El costo total de capital se determina de la siguiente manera:

$$CCTotal = \beta\, \varphi \sum_{i \epsilon B^{tot}} Cs_i \quad (2.13)$$

donde Cs_i es el costo de capital del bloque i; β es el factor de impuestos y contingencias (β = 1.3); φ es el factor de instalaciones auxiliares (φ = 1.55).

El ingreso total por la venta de productos es calculado como sigue:

$$TPY\left(\sum_{i \epsilon Prod} prs_i \sum_{j \epsilon BCI_i} \sum_j F_{jis} mw_s\right) = REV \quad (2.14)$$

donde F_{jis} es el flujo molar de especies s desde j hacia el producto i (óvalo en Fig. 2.3), mw_s es la masa molecular de la especie s, prs_i es el precio de venta del producto i (Tabla 2.3), TPY es el tiempo de producción en un año (7920 h), y $Prod$ es el conjunto de los productos a la venta.

El costo total de materias primas se calcula como:

$$TPY\left(\sum_{i \epsilon Rawm} prr_i \sum_{j \epsilon BCO_i} \sum_j F_{ijs} mw_s + \sum_{i \epsilon B^{tot}} prr_i FHC_i mw_{C1} + MOC\ \frac{TSI}{PLF}\right) = RMC \quad (2.15)$$

donde prr_i es el costo de materia prima i (Tabla 2.4), FHC_i es el flujo molar de entrada de gas natural al bloque i, $Rawm$ es el conjunto de materias primas, MOC es el costo del óxido multi-metálico que se utiliza como catalizador en CL-ODH y CL-ODHL (ver Tabla 2.4), TSI es el inventario total del óxido multi-metálico en el reactor, y PLF es el tiempo medio de vida de la partícula (PLF = 2000 h).

El costo total de utilidades se determina como:

$$TPY(ELC + MKWC + WWC) = CUt \quad (2.16)$$

donde ELC es el costo total de electricidad por hora, $MKWC$ es el costo del agua de reposición por hora, y WWC es el costo total por el tratamiento de aguas residuales por hora. Los costos asociados a estos servicios se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.3: Precio de productos

Producto	Precio	Unidad	Referencia
Etileno	1.03	$/kg	[A]
Hidrógeno	1.76	$/kg	[B]
Propileno	0.83	$/kg	[A]
Propano	0.31	$/kg	[C]
Butenos	0.35	$/kg	[D]
Gasolina	0.90	$/kg	[D]
Co_2	5.12	$/t	[D]
Gas Combustible	2.76	$/GJ	

[A]("Platts Global Ethylene Price Index," 2017); [B](He & You, 2015); [C](*OPIS NGL forwards report. A daily report on NGL forward prices plus commentary*, 2017); [D](Onel et al., 2016)

Tabla 2.4: Costo de materias primas

Materia Prima	Costo	Unidad	Referencia
Etano	0.13	$/kg	[A]
Gas Natural	0.18	$/kg	[A]
Hidrógeno	1.76	$/kg	[B]
Oxígeno	0.05	$/lb	[C]
Óxido multi-metálico	10	$/kg	[D]

[A](*OPIS NGL forwards report. A daily report on NGL forward prices plus commentary*, 2017); [B](He & You, 2015); [C](Julián-Durán et al., 2014); [D](Ulrich & Vasudevan, 2004)

Tabla 2.5: Costo de utilidades

Utilidad	Costo	Unidad	Referencia
Electricidad	0.07	$/kWh	[A]
Agua	0.03	$/t	[A]
Tratamiento de aguas residuales	0.1	$/kg	[B]

[A](He & You, 2015); [B](Ulrich & Vasudevan, 2006)

2.3.4 Modelos subrogados

Debido a la gran cantidad de unidades de procesos que pueden estar presentes en la planta, el problema matemático puede incluir un gran número de ecuaciones y variables en su formulación, y resultar sumamente complejo. Además, las funciones involucradas en la descripción física de las unidades son altamente no-lineales. La combinación entre estos dos factores resulta en un problema de optimización altamente no-lineal sujeto a un gran número

de ecuaciones que puede presentar multiplicidad de óptimos locales, en el cual sólo la tarea de encontrar un punto inicial adecuado representa un desafío (Chen & Grossmann, 2017).

En este Capítulo se generan modelos subrogados (surrogate models, SMs) para describir el comportamiento físico de cada uno de los bloques de procesos a partir de simulaciones rigurosas de estos equipos en Aspen Plus. Los SMs son modelos simplificados que permiten capturar el comportamiento del sistema a través de estrategias de Machine Learning, mediante correlaciones empíricas y ajuste de parámetros.

Los SMs representan una aproximación algebraica de la caja negra que requiere bajos tiempos de CPU para cada evaluación de la función. Las etapas de generación de un modelo subrogado son (Biegler et al., 2014):

- Elección de un diseño de experimentos
- Elección de un modelo algebraico para representar los datos
- Selección de un criterio para ajustar los datos

La etapa que recibe más atención en la literatura es la selección de la función algebraica, en este aspecto se ha buscado el desarrollo de modelos que presenten mayor exactitud. En general, la mayor parte de las funciones determinísticas consideran que el error producido entre el valor verdadero y la aproximación del modelo subrogado sigue una distribución normal con media cero. Sin embargo, estos errores no son independientes, dependen de la magnitud de la variable asociada. La interpolación de Kriging (Krige, 1951) toma en cuenta esta consideración para desarrollar una forma funcional que permite estimar el error de una variable, y mejorar los resultados. Caballero y Grossmann (Caballero & Grossmann, 2008) desarrollan una metodología aplicando SM en base a este modelo algebraico para abordar el problema de optimización de un diagrama de proceso (Flowsheet). Henao y Maravelias (Henao & Maravelias, 2011) utilizan redes neuronales debido a su gran capacidad de ajuste para desarrollar modelos subrogados a partir de simulaciones rigurosas en Aspen Plus®. Proponen un esquema de optimización con actualización de los límites de las variables de entrada. Aplican la metodología para la optimización de problemas con decisiones discretas. Quirante y Caballero (Quirante & Caballero, 2016) abordan el problema de optimización a gran escala de una planta de tratamiento de agua ácida, a través del desarrollo de modelos subrogados tipo Kriging mediante simulaciones rigurosas con Aspen-Hysys®. En este trabajo se utiliza una estrategia de optimización basada en la literatura (Biegler et al., 2014) que garantiza la convergencia hacia un óptimo local dentro de la tolerancia del error numérico presente en el modelo. Kim y Boukouvala (2020) desarrollaron un procedimiento de optimización basado en SMs para resolver problemas MINLP, haciendo foco en evitar la relajación de variables binarias.

Zhang et al. (Zhang et al., 2016) plantean una metodología de construcción de modelos subrogados lineales por partes, separando el dominio de la función en politopos convexos. Cuando éstos se implementan en el problema de optimización, como los modelos son lineales, es posible obtener el óptimo global. Sin embargo, la construcción de modelos lineales por partes es un problema cuyo tiempo de CPU crece en forma exponencial con la cantidad de variables independientes y las divisiones del dominio. Yang et al. (Yang et al., 2017, 2016) desarrollaron un algoritmo para construir SM lineales por partes mediante particiones del dominio que dependen del rango de una única variable, el cual genera SM con buenas aproximaciones, pero el dominio queda divido en mayor cantidad de regiones y necesita ajustar mayor número de coeficientes. Amaldi et al. (Amaldi et al., 2016) muestran una formulación MILP y un algoritmo heurístico para abordar el problema de gran escala en tiempos de CPU razonables, utilizando hiperplanos para la partición del dominio.

En este capítulo, se ha adoptado una metodología similar a la descripta en la bibliografía (Henao & Maravelias, 2011) para la selección de las variables de entrada en el modelo. Se seleccionan las variables dentro del proceso y sus rangos correspondientes de variación. Posteriormente, se utiliza un muestreo tipo hipercubo latino (Latin Hypercube Sampling, LHS) para el conjunto de variables seleccionadas, debido a que éste presenta mejores resultados que otras metodologías para la misma cantidad de datos. Así se obtiene un conjunto de simulaciones rigurosas a realizar para construir el modelo subrogado. Tales simulaciones se llevan a cabo en el simulador comercial Aspen Plus. Los modelos subrogados (SM) se utilizan para representar el comportamiento físico de una unidad de procesos o un subsistema de planta (Henao & Maravelias, 2011). La estructura de los subsistemas de planta se encuentra fija, reduciendo así el número de conexiones entre las variables.

Se desarrollan modelos rigurosos en Aspen Plus para las unidades de procesos y los subsistemas de planta. Se seleccionan las principales variables independientes (v_i) para cada bloque, en base a la literatura (Henao & Maravelias, 2011), la experiencia del grupo con el modelado de plantas de etileno (Diaz & Bandoni, 1996; Schulz et al., 2000), y en análisis de sensibilidad realizados en Aspen Plus. Para cada variable, se especifican los límites inferiores y superiores (2.17.1), definiendo así la región factible del modelo subrogado ($[v_i^l, v_i^u]$), como se muestra en (2.17.2). Las variables dependientes (w_i) se calculan mediante simulaciones rigurosas (2.17.3).

$$v_i = \{v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iN}\},\ v_i^l = \{v_{i1}^l, v_{i2}^l, \dots, v_{iN}^l\},\ v_i^u = \{v_{i1}^u, v_{i2}^u, \dots, v_{iN}^l\} \quad (2.17.1)$$

$$[v_i^l, v_i^u] = \{v_i \in \mathbb{R}^n : v_{in}^l \leq v_{in} \leq v_{in}^u\ (n = 1,2, \dots, N)\} \quad (2.17.2)$$

$$w_i = \{w_{i1}, w_{i2}, \dots, w_{iM}\} \quad (2.17.3)$$

donde v_{in} son las componentes del vector de entrada v_i, y w_{im} son las componentes del vector de salida w_i.

El dominio de las variables independientes $[v_i^l, v_i^u]$ de cada bloque debe garantizar la existencia de la región factible para todas las posibles composiciones de salida del reactor. Dado que el modelo de optimización incluye tanto restricciones explicitas como implícitas, se podrían obtener soluciones no factibles en caso de una selección no apropiada de cotas (Li et al., 2017). Para abordar estas dificultades, se definen las cotas $\dot{v}_{ir}^l, \dot{v}_{ir}^u$ para las variables independientes en cada bloque i cuando la vía de reacción r está activa. En este trabajo, se estiman estas cotas resolviendo balances de masa, Ecs. (2.5)-(2.8), para cada vía de reacción a una capacidad de producción de etileno fija. De esta forma, la región factible total se define como se muestra a continuación:

$$\cup_{r\in Rp}\left[\dot{v}_{ir}^l, \dot{v}_{ir}^u\right] = [v_i^l, v_i^u] \;\; i \in B \tag{2.18}$$

A partir de la región definida en (2.18) se realiza un muestreo utilizando la metodología del hipercubo latino (Latin Hypercube Sampling, LHS) para seleccionar valores de las variables independientes y realizar simulaciones rigurosas en distintas condiciones de operación. LHS ha demostrado ser un método eficiente para construir modelos subrogados (Biegler et al., 2014; Henao & Maravelias, 2011). LHS se lleva a cabo a través de la función de generación de datos *lhsdesign()* en Matlab.

Cada combinación de variables determinada por LHS se utiliza para realizar simulaciones rigurosas en Aspen Plus, y así obtener el conjunto de variables de salida correspondiente. De esta forma, se generan conjuntos de datos para desarrollar funciones de mapeo entre las variables de entrada (v_i) y de salida (w_i) para diferentes bloques de procesos. En este trabajo se utilizan funciones lineales por partes como modelo algebraico para representar los datos. Esta aproximación ha mostrado gran capacidad de predicción (Yang et al., 2017, 2016), que es comparable con métodos convencionales tales como redes neuronales y funciones "kriging". Además, este enfoque permite sustituir funciones desconocidas (simulaciones) y no lineales por un conjunto de funciones lineales. Estos modelos subrogados (SM) se pueden formular a partir de disyunciones, como se muestra en (2.19).

$$\vee_{k\in K_{iqm}, q\in Q_i}\begin{bmatrix} Y_{iqmk} \\ w_{im} = b_{iqmk}^T v_i + b_{0iqmk} \\ \bar{v}_{iqmk}^l \le v_i \le \bar{v}_{iqmk}^u \end{bmatrix} \;\; m \in M_i, \; i \in B \tag{2.19}$$

donde Q_i es el conjunto de subsistemas de planta q para el bloque i; K_{iqm} es el conjunto de subespacios k para estimar la m-ésima variable de salida w_{im}, dentro del subsistema de planta q, para el bloque i; Y_{iqmk} es la variable Booleana que es verdadera si el subespacio variable k es

seleccionado, y falso en caso contrario; b_{iqmk}^{T} es el vector de coeficientes lineales; b_{0iqmk} es el término independiente; $\bar{v}_{iqmk}^{l}$ y $\bar{v}_{iqmk}^{u}$ son las cotas inferiores y superiores para el vector de entrada v_i, respectivamente.

Las variables dependientes w_{im} también incluyen variables de dimensionamiento, que se emplean para la estimación del costo de capital asociado al bloque i. Denotamos z_{il} al vector de variables de entrada para estimar el costo de capital de la l-ésima unidad de proceso en el bloque i. Se incluyen ecuaciones de conexión para relacionar las variables w_{im} y z_{il}. Se formulan modelos subrogados lineales por partes para calcular el costo de capital de las unidades de procesos, a partir de correlaciones no lineales (Klara, 2007; Towler & Sinnott, 2012; Ulrich & Vasudevan, 2004), como se muestra en la disyunción (2.20). El Anexo B presenta una descripción detallada de los modelos de costo de capital.

$$\bigvee_{k\in K'_{il}} \begin{bmatrix} YE_{ilk} \\ g_{il} = b'^{T}_{ilk} z_{il} + b'_{0ilk} \\ \bar{z}^{L}_{ilk} \le z_{il} \le \bar{z}^{U}_{ilk} \end{bmatrix} \quad l \in L_i,\ i \in B \tag{2.20}$$

donde YE_{ilk} es la variable booleana que es verdadera si el subespacio k es seleccionado para estimar el costo de capital de la unidad l para el bloque i, g_{il} es el costo de capital de la unidad l, b'^{T}_{ilk} es el vector de coeficientes lineales, y b'_{0ilk} es el coeficiente independiente.

Las disyunciones (2.19)-(2.20) se reformulan como restricciones mixto enteras lineales (MILP) aplicando el método de la cáscara convexa para cada disyunción, obteniendo así el "multiple choice model" para funciones lineales por partes (Balakrishnan & Graves, 1989). Esta formulación es localmente ideal, lo que significa que todos los vértices del modelo LP relajado son soluciones enteras (Croxton et al., 2003). Adicionalmente, el correspondiente número de ecuaciones y variables de esta formulación no depende del número de vértices del poliedro que describe el dominio de la función (Vielma et al., 2010). Ésta es una ventaja cuando existe un número alto de variables de entrada, ya que el número de vértices aumenta exponencialmente con el número de variables.

2.3.5 Formulación de GDP para determinar los coeficientes de los SMs

Para generar los coeficientes de los modelos subrogados lineales por partes se propone un modelo matemático lineal con una formulación de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP), que se denomina PWLA (Piecewise Linear Approximation) y se muestra en la Ec. (2.21). Este modelo se utiliza para determinar los coeficientes de regresión para cada variable de salida de cada bloque y los puntos de quiebre. Se resuelve un problema de optimización para cada variable w_{im} donde $m \epsilon M_i$, $i \epsilon B$.

Las Ecs. (2.21.1)-(2.21.6) muestran la formulación de PWLA. Los parámetros del modelo son: el vector de entrada para la muestra t ($\hat{v}_{iqnt}$); el respectivo valor de salida ($\hat{w}_{iqmt}$); y el peso

asignado a cada punto de muestreo. Las variables continuas en este problema son: los coeficientes de regresión en cada subespacio k (b_{iqmk}^{T}, b_{0iqmk}); el residuo para el punto t en el espacio k (er_{iqmkt}); el residuo absoluto para el punto de muestro t (e_{iqmt}); el punto de quiebre del elemento de partición óptimo (P_{iqm}); y el valor de los elementos de partición del punto de muestro t (vc_{iqmt}). La variable Booleana YK_{iqmkt} es verdadera si el punto de muestro t se asigna al espacio k, y falso en caso contrario; YP_{iqmn} es verdadera si la n-ésima componente del vector de entrada se selecciona como elemento de partición.

La formulación matemática divide la región factible en dos subespacios y se resuelve iterativamente en un esquema de optimización para mejorar la capacidad predictiva de los modelos subrogados (ver Fig. 2.4). La Ec. (2.21.1) es la función objetivo planteada como la minimización de la suma de los errores absolutos. La expresión (2.21.2) determina el residuo er_{iqmkt}. La disyunción (2.21.3) tiene dos términos y restricciones para asignar el residuo del punto de muestreo t a un único subespacio k, mientras se fuerza a que el valor predicho del punto de muestro t en el subespacio k ($\hat{w}_{iqmt} - er_{iqmkt}$) se encuentre dentro de los valores mínimos y máximos de $\hat{w}_{iqmt}$. La disyunción (2.21.4) selecciona el elemento de partición entre las componentes del vector de entrada, y restringe el valor del punto de quiebre al intervalo definido por las cotas inferiores y superiores del elemento seleccionado.

PWLA:
$$\min Z_{iqm} = \sum_{t \in T_{iqm}} p_t e_{iqmt} \tag{2.21.1}$$

$$er_{iqmkt} = \hat{w}_{iqmt} - (b_{iqmk}^{T} \hat{v}_{iqt} + b_{0iqmk}) \quad t \in T_{iqm},\ k \in \{1,2\} \tag{2.21.2}$$

$$\begin{bmatrix} YK_{iqm1t} \\ e_{iqmt} \geq er_{iqm1t} \\ e_{iqmt} \geq -er_{iqm1t} \\ \hat{w}_{iqmt} - er_{iqm1t} \geq \min\limits_{t \in T_{iqm}} \hat{w}_{iqmt} \\ \hat{w}_{iqmt} - er_{iqm1t} \leq \max\limits_{t \in T_{iqm}} \hat{w}_{iqmt} \\ vc_{iqmt} \geq P_{iqm} + \epsilon \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} YK_{iqm2t} \\ e_{iqmt} \geq er_{iqm2t} \\ e_{iqmt} \geq -er_{iqm2t} \\ \hat{w}_{iqmt} - er_{iqm2t} \geq \min\limits_{t} \hat{w}_{iqmt} \\ \hat{w}_{iqmt} - er_{iqm2t} \leq \max\limits_{t} \hat{w}_{iqmt} \\ vc_{iqmt} \leq P_{iqm} \end{bmatrix} \quad t \in T_{iqm} \tag{2.21.3}$$

$$\vee_{n \in N_i} \begin{bmatrix} YP_{iqmn} \\ \hat{v}_{iqnt} = vc_{iqmt} \quad t \in T_{iqm} \\ \hat{v}_{iqn}^{L} \leq P_{iqm} \leq \hat{v}_{iqn}^{U} \end{bmatrix} \tag{2.21.4}$$

$$\underline{\vee}_{k \in \{1,2\}} YK_{iqmkt} \quad t \in T_{iqm} \tag{2.21.5}$$

$$\underline{\vee}_{n \in N_i} YP_{iqmn} \tag{2.21.6}$$

Estos problemas GDP lineales se reformulan como problemas de Programación Mixto Entera Lineal (MILP) utilizando el método de la cáscara convexa. Se construyen problemas análogos para estimar los costos de capital g_{il} para cada elemento l de cada bloque i.

Los modelos subrogados lineales por partes se incluyen en la formulación del MILP maestro para el diseño óptimo de una planta de producción de etileno, tal como se describe en la Sección 2.4.

2.4 MILP Maestro

Con el fin de obtener el esquema óptimo de la planta de etileno a partir de la superestructura propuesta (ver Fig. 2.3) se plantea un problema de optimización. En este problema se utilizan funciones lineales por partes para: a) modelar funciones desconocidas (cuyos valores surgen de los resultados de simulaciones rigurosas con Aspen Plus); b) representar funciones no lineales de costos de equipos. La formulación matemática de este problema se muestra a continuación.

MILP maestro (2.22):

$$max\ NPV = c^T x - \sum_{l \in L_i, i \in B} d_{il} g_{il}$$

$$\left[\begin{matrix} YA_i \\ YB_{iq} \\ Y_{iqmk} \\ b_{iqmk}^T v_i + b_{0iqmk} = w_{im} \\ \bar{v}_{iqmk}^L \le v_i \le \bar{v}_{iqmk}^U \end{matrix}\ m \in M_i\right] \vee \left[\begin{matrix} \neg YA_i \\ w_{im} = 0 \\ v_i = 0 \end{matrix}\ m \in M_i\right] i \in B \quad \text{Disyunciones de subsistemas de planta}$$

$$\vee_{k \in K'_{il}} \left[\begin{matrix} YE_{ilk} \\ b'^T_{ilk} z_{il} + b'_{0ilk} = g_{il} \\ \bar{z}_{ilk}^L \le z_{il} \le \bar{z}_{ilk}^U \end{matrix}\right] \ l \in L_i,\ i \in B \quad \text{Costos de capital}$$

$$\Omega_{topología}(YA, YB, Y) = True \quad \text{Relaciones lógicas}$$

$$A_1 x + A_2 y \le a_1 \quad \text{Ecuaciones lineales}$$

$$A_3 x = A_4 v_i \ \ i \in B$$
$$A_5 x = A_6 z_{il} \ \ l \in L_i, i \in B$$
$$a_2^T x = w_{im} \ \ m \in M_i, i \in B \quad \text{Ecuaciones de conexión}$$

$$x \in \mathbb{R}^n,\ y \in \{0,1\}^m, YA_i = \{True,\ False\}\ \ i \in B, YB_{iq} = \{True,\ False\}\ \ q \in Q_i, i \in B$$

$$v_i \in \mathbb{R}^{N_i}\ \ i \in B; w_{im} \in \mathbb{R}\ \ m \in M_i, i \in B; z_{il} \in \mathbb{R}^{N_{il}}, g_{il} \in \mathbb{R}\ \ l \in L_i, i \in B$$

$$Y_{iqmk} \in \{True, False\}\ k \in K_{iqm,} m \in M_i, q \in Q_i, i \in B;$$

$$YE_{ilk} \in \{True, False\}\ k \in K'_{il}, l \in L_i,\ i \in B$$

En este problema la función a maximizar es el valor presente neto (NPV). La primera restricción es una disyunción embebida debido a que tiene tres niveles de decisiones jerárquicos: primero se selecciona si existe el bloque de proceso, si este existe se selecciona el subsistema de planta, y con este subsistema de planta se seleccionan las partes lineales k (de las funciones lineales por partes) necesarias para estimar cada variable de salida w_{im}. En la segunda disyunción se seleccionan las partes lineales k (de las funciones lineales por partes)

necesarias para estimar los costos de capital g_{il}. La función $\Omega_{topología}$ indica conexiones lógicas entre bloques y subsistemas de plantas en la superestructura. Finalmente, las últimas tres restricciones son ecuaciones lineales para conectar variables. De esta forma, se obtiene un modelo de optimización que resulta mixto-entero lineal (MILP), el cual puede resolverse mediante métodos robustos y eficientes de solución ya existentes (Geißler et al., 2012; Klotz & Newman, 2013).

2.5 Estrategia de solución

Como ya se mencionó, en el enfoque de solución propuesto en este trabajo de tesis se aproximan funciones no lineales por medio de funciones lineales por partes para obtener el diseño óptimo de una planta. Las aproximaciones lineales pueden brindar estimaciones deficientes en el entorno de la solución óptima (es decir que resultan aproximaciones poco exactas del comportamiento real no-lineal del sistema), y podrían no representar adecuadamente la solución actual. Por tal motivo, se propuso un procedimiento iterativo para mejorar las aproximaciones lineales por partes en un entorno a la solución óptima, el cual se basa en generar modelos subrogados que incorporen partes adicionales a las funciones lineales, mejorando la descripción del sistema real. Cabe destacar que la estrategia de solución ha sido propuesta y desarrollada en el marco de esta tesis.

En primer lugar, se define un criterio de convergencia para establecer cuándo las predicciones de los modelos lineales por partes son suficientemente buenas, y cuándo resulta necesario que estos modelos sean refinados. En este trabajo, se comprueban los criterios de convergencia (2.23.1) y (2.23.2).

$$\max_{m\in M_i, YB_{iq}\in\{True\}} \left|\frac{f_{iqm}(v_i{}^*)-w_{im}{}^*}{f_{im}(v_i{}^{*t})}\right| \leq \epsilon \qquad (2.23.1)$$

$$\max_{l\in L_i,\, i\in B} \left|\frac{fe_{il}(z_{il}{}^*)-g_{il}{}^*}{fe_{il}(z_{il}{}^*)}\right| \leq \epsilon \qquad (2.23.2)$$

donde f_{iqm} es una función escalar desconocida para calcular w_{im} a partir de v_i (variables de salida y entrada de simulaciones rigurosas en Aspen Plus respectivamente); fe_{il} es una función no lineal para estimar el costo g_{il} con las variables de diseño z_{il}; $v_i{}^*, w_{im}{}^*, z_{il}{}^*, g_{il}{}^*$ son los valores óptimos de las variables en la presente iteración; y ϵ es una tolerancia relativa.

Los modelos lineales por partes que no cumplan con la tolerancia propuesta para los criterios (2.23.1) o (2.23.2) deben ser refinados. El proceso de refinamiento se aplica únicamente a la parte lineal seleccionada en la iteración presente. Esto significa que si Y_{iqmk^*} es verdadera en la solución óptima, y el modelo para f_{iqm} falla en cumplir (2.23.1), entonces solo la función de la parte lineal k^* será mejorada. El refinamiento correspondiente se realiza re-muestreando en el dominio correspondiente a k^* para dividirlo en dos partes lineales. Al principio tal dominio

se representa con una parte lineal, y a medida que avanza el proceso de refinamiento se representa con un número creciente de partes lineales. De esta manera, se obtiene una mejor aproximación de la función real.

El algoritmo completo se representa en la Fig. 2.4, y se describe a continuación:

1. Se definen los vectores de cotas de las variables para generar los modelos lineales por partes iniciales en Excel.
2. Desde Matlab, se importan estas cotas, y se realiza un muestro del tipo hipercubo latino para generar la información de entrada. Con estos datos se realizan simulaciones rigurosas en Aspen Plus para obtener las variables de salida w_{im}; y se realizan evaluaciones de las funciones de costos para obtener g_{il}. Este paso se ejecuta para generar cada modelo.
3. Con esta información se generan los coeficientes de las funciones lineales por partes, mediante la resolución de problemas de optimización en GAMS. En la primera iteración del algoritmo, sólo se generan dos partes lineales para cada función.
4. Se importan los coeficientes de las funciones lineales obtenidos para formular el problema MILP maestro que se resuelve para obtener los valores óptimos de las variables $v_i{}^*, w_{im}{}^*, z_{il}{}^*, g_{il}{}^*$.
5. Empleando estos valores óptimos, se realizan las simulaciones rigurosas en Aspen Plus y las evaluaciones de las funciones de costos.
6. En Matlab, se verifican los criterios de convergencia (2.23.1) y (2.23.2). En caso positivo, se ha hallado la solución del problema. En caso contrario, para cada modelo lineal por partes que no cumpla con alguno de estos criterios, se lleva a cabo el proceso de refinamiento con el fin de mejorar la aproximación en un entorno de los valores óptimos presentes. Con los modelos refinados, se vuelve al punto 4.

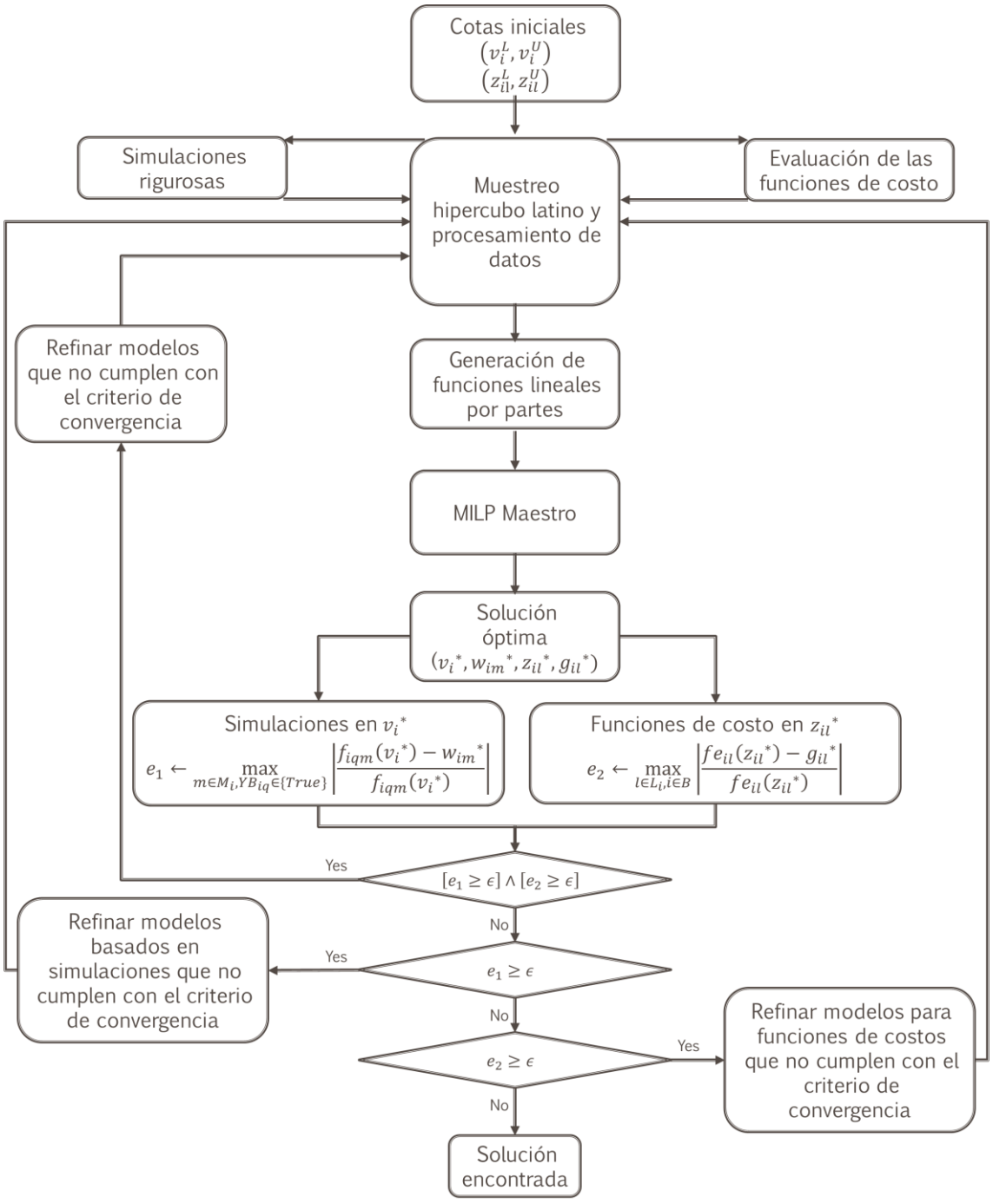

Figura 2.4: Diagrama de flujo del algoritmo propuesto

2.5.1 Detalles de implementación

Debido al gran número de simulaciones requeridas para construir los modelos lineales por partes, la generación de los datos de entrada y su transferencia se ha automatizado, como muestra la Fig. 2.5. Matlab se utiliza como plataforma central para el procesamiento de datos, incluyendo la generación de puntos de muestreo a través del método hipercubo latino, y la integración con los otros programas. Los puntos de muestreo se introducen en Aspen Plus a través de Visual Basic (VBA) en Excel (Fontalvo, 2014). Una vez que se realiza la simulación de

Aspen Plus, las variables de salida se recolectan mediante una macro en VBA y se transfieren a Matlab. Cabe señalar que no se simula la planta completa de etileno en Aspen Plus en este procedimiento, sino cada uno de los subsistemas de la planta (ver Fig. 2.3) bajo diferentes combinaciones de variables de entrada para construir los SMs correspondientes. Además, se implementan correlaciones de costos como funciones de Matlab, para obtener los costos asociados a las combinaciones de las variables de dimensionamiento muestreadas. Una vez que se obtienen las variables de entrada y salida, se transfieren a GAMS desde Matlab (a través de las utilidades GDXMRW (Ferris et al., 2011)) para resolver el problema PWLA (2.21). De esta manera, se generan los coeficientes de los SMs lineales por partes para cada variable de salida. Los coeficientes de los modelos lineales se procesan en Matlab y se transfieren a GAMS nuevamente mediante una hoja de cálculo de Excel para formular una superestructura representada por el problema MILP maestro (2.22). El MILP maestro también se ejecuta desde Matlab a través de GDXMRW. Posteriormente, el resultado óptimo actual se escribe en un archivo de Excel que es leído por Matlab, donde se verifican los criterios de convergencia (2.23).

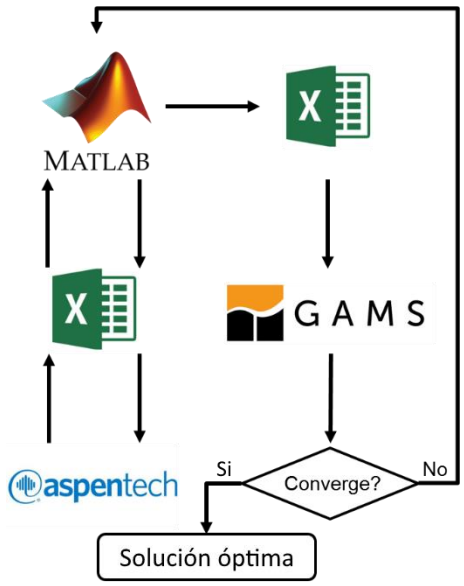

Figura 2.5: Conexión de software

2.6 Discusión de resultados

2.6.1 Resultados de la optimización de la superestructura para la producción de etileno

En esta Sección se presentan los resultados obtenidos para el diseño óptimo de una planta de producción de etileno a partir de etano, empleando diferentes tecnologías, según se muestra en la superestructura de la Fig. 2.3. A continuación, se muestran los resultados más relevantes, así como una comparación de la solución óptima con un caso base. Como caso base

se optimizó la tecnología comercial de craqueo con vapor (SC). Los resultados incluyen la producción total de la planta, consumos de energía y emisiones de dióxido de carbono.

La solución óptima, que presenta el mayor valor presente neto (NPV), es la tecnología de deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH). Los principales indicadores económicos se muestran en la Tabla 2.6 para la solución óptima (CL-ODH) y para el caso base (SC). Se observa que CL-ODH mejora el valor presente neto respecto de SC en un 12 %.

A pesar de que CL-ODH tiene menores ingresos por la venta de productos (principalmente por su baja producción de hidrógeno), presenta un mayor ingreso después de impuestos debido a su menor costo de producción. Por otro lado, CL-ODH es un proceso exotérmico, que consume hidrógeno para proporcionar calor y desplazar el equilibrio termodinámico para producir etileno. De esta manera, la reacción no requiere un suministro de energía, y adicionalmente se obtiene una corriente de gas combustible como subproducto.

También se calculó el período de recupero (payback) para la solución óptima y el caso base, cuyos valores se muestran en la Tabla 2.6. Se observa que CL-ODH tiene un valor ligeramente menor que SC, y ambos períodos de recupero son menores a 3 años.

El costo de producción de etileno (ethylene production cost, EPC) es otro indicador importante considerado en la literatura (Cimino et al., 2010; Gaffney & Mason, 2017; Lange et al., 2005; Maffia et al., 2016). Para calcular este indicador se formuló un problema adicional de optimización incluyendo una restricción de NPV igual a 0, y la función objetivo considerada fue la minimización del EPC. Los resultados de estos problemas de optimación se muestran en la última fila de la Tabla 2.6 para la solución óptima y el caso base. El costo de producción de etileno estimado (449.2 $/t) presenta una diferencia menor al 1 % respecto al valor reportado en la bibliografía (Cimino et al., 2010) para un escenario similar de costos de etano. Los presentes resultados numéricos indican que CL-ODH tiene un margen de 69 $/t o alrededor del 15 % con respecto al proceso convencional (SC). De acuerdo con trabajos anteriores (Lange et al., 2005), esta diferencia no es suficiente para justificar un cambio de tecnología debido a los márgenes de error de las estimaciones utilizadas en esos estudios. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizaron métodos de diseño de equipamiento y correlaciones de estimación de costos más precisas, y se obtuvo un margen similar al de la bibliografía (Lange et al., 2005). Por lo tanto el presente estudio indica ventajas económicas de un proceso de deshidrogenación oxidativa más confiables sobre la tecnología convencional de craqueo con vapor.

Tabla 2.6: Indicadores económicos

	CL-ODH	SC
Valor Presente Neto (MM$)*	1241.78	1108.78
Inversión (MM$)*	513.77	577.69
Ingresos por ventas (MM$/año)*	592.76	598.18
Costos (MM$/año)*	117.34	139.27
Ganancias netas (MM$/año)*	309.02	298.29
Payback (años)*	2.29	2.75
Costo de producción de Etileno ($/tonelada)	379.8	449.2

*Precio de etileno: 1030 $/ tonelada

La Fig. 2.6 muestra el esquema óptimo que contiene los bloques seleccionados y sus interconecciones. En este esquema, se muestra la alimentación de etano y las corrientes de productos (etileno y subproductos). A pesar de que CL-ODH requiere mayor cantidad de etano debido a su menor rendimiento global (71.2 wt%), respecto de la tecnología convencional (82 wt%), CL-ODH tiene una mayor ganancia neta después de impuestos debido principalmente a su eficiencia energética. SC es un proceso endotérmico que consume gas natural para mantener los hornos reactivos a alta temperatura, lo cual representa un elevado costo. Por otro lado, CL-ODH utiliza un diseño novedoso de reactor, para llevar a cabo un proceso globalmente exotérmico que consume hidrógeno (proveniente de la deshidrogenación de etano) para suministrar la energía que requiere la formación de etileno y favorecer el desplazamiento del equilibrio termodinámico. Además, CL-ODH opera a alta conversión sin la necesidad de la incorporación de oxígeno, de combustible de sacrificio o de dilución con especies inertes. De esta manera, se requiere menor energía en la purificación de los productos finales. Estos factores contribuyen significativamente a la eficiencia energética del proceso. Como resultado, no se emplea abastecimiento adicional de metano, más aún, se obtiene una corriente de combustible residual en el proceso global.

La Fig. 2.6 también muestra que se incluye una unidad PSA (Pressure Swing Adsorption) para recuperar hidrógeno de alta pureza, que se comercializa como subproducto, contribuyendo de manera significativa a los ingresos por ventas. Así, los ingresos aumentan con el porcentaje de H_2 recuperado, pero en tal caso se requiere mayor trabajo de compresión para la corriente que ingresa a la sección PSA, y para la corriente de producto de H_2. Por consiguiente, se selecciona un 89 % de recuperación de hidrógeno (mol/mol) en la solución óptima.

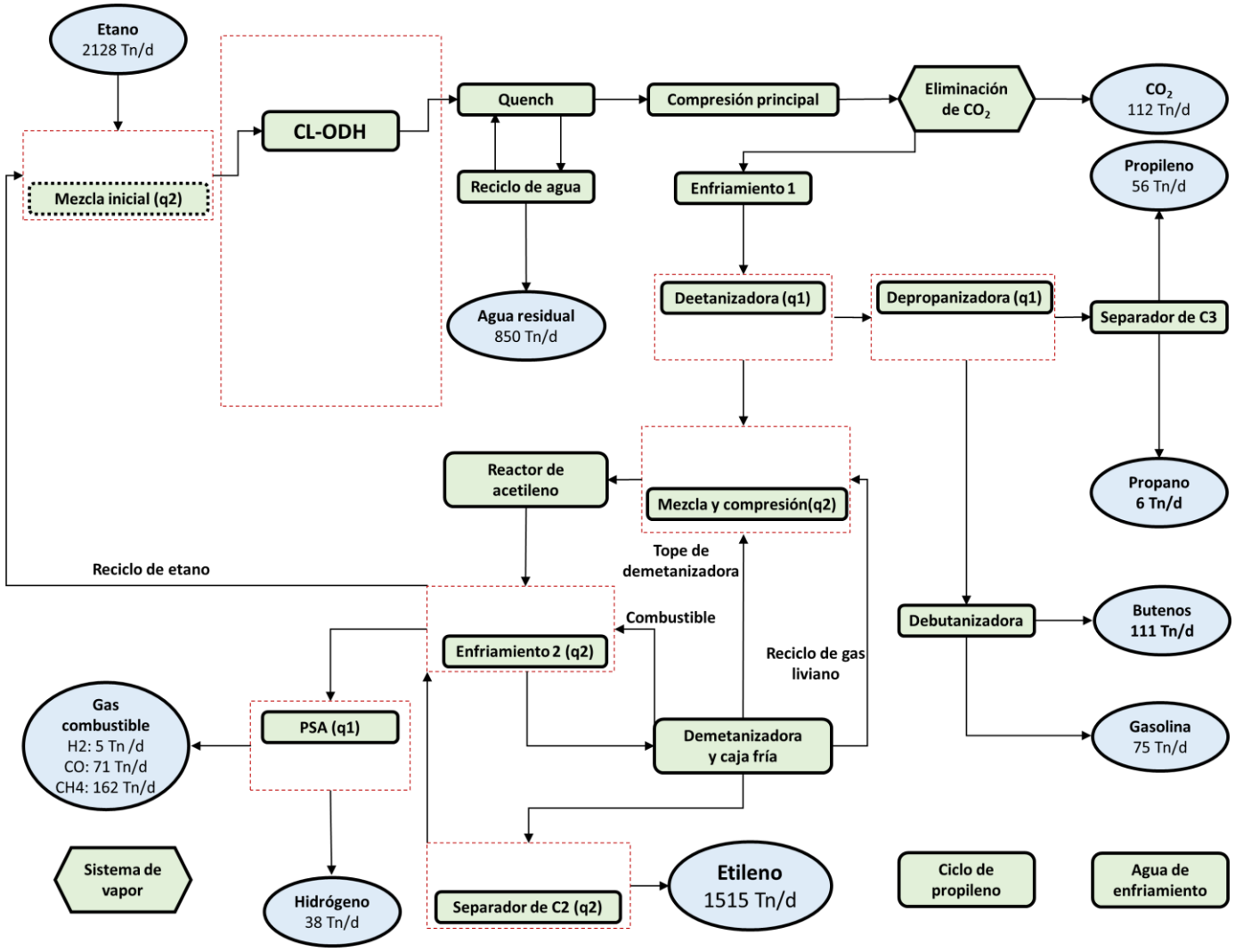

Figura 2.6: Esquema óptimo del proceso (basado en CL-ODH)

Un aspecto asociado al proceso CL-ODH es la generación de CO_2 como subproducto, resultando en pérdidas de rendimiento de etileno, y requiriendo equipos adicionales para su separación. Sin embargo, estos costos adicionales se compensan con los mencionados puntos favorables de esta tecnología.

Por otra parte, en la planta se genera una corriente de gas combustible (metano, monóxido de carbono e hidrógeno), a la salida de la sección PSA. Una parte de esta corriente se utiliza para satisfacer la demanda de energía en la caldera, mientras que el resto se considera como un subproducto que se comercializa en función de su capacidad calorífica.

La Fig. 2.7 muestra el diseño óptimo del sistema de vapor, donde se observan los principales consumos de energía en la planta. Estos resultados incluyen la disponibilidad de vapor de súper alta presión (super high pressure steam, SHPS) y la demanda de vapor de alta presión (high pressure steam, HPS) para abastecer de energía a los compresores. También se muestran los requerimientos de vapor de baja presión (low pressure steam, LPS) para calefacción, que se obtienen a partir de extracciones laterales en las turbinas.

Los resultados numéricos muestran que se generan 15.83 kg/s de SHPS (111 bar) en la línea de transferencia de calor dentro del bloque CL-ODH, y se alimentan a la turbina TR1, que impulsa el compresor principal. Sin embargo, el contenido energético de este vapor es mayor a la demanda del compresor principal, por consiguiente, se incluye una extracción lateral de HPS (51 bar) de 4.79 kg/s para su posterior expansión en otras turbinas. El consumo energético de TR1 es el mayor en la planta (12357 kW), y considerando un factor de eficiencia mecánica de 0.80, se obtiene el requerimiento energético real del compresor principal (9886 kW).

También se genera HPS en la caldera, con un flujo másico de 32.54 kg/s. Este vapor se mezcla con la extracción lateral de TR1, así se obtiene un total de 37.33 kg/s de HPS para abastecer a la planta. El HPS se distribuye en las demás turbinas para satisfacer la demanda de los compresores.

El vapor de baja presión (LPS) se obtiene de la extracción lateral de TR3, así como de las corrientes de salida de TR5 y TR6. El LPS se utiliza para suministrar 13888 kW de servicios de calefacción, y precalentar el agua de alimentación a la caldera y la línea de transferencia de calor. Nótese que no se seleccionó la generación de vapor de media presión.

El esquema óptimo incluye turbinas de condensación (TR1, TR2, TR3 y TR4). La caldera opera con combustible gaseoso proveniente exclusivamente de la planta, no requiriéndose así una corriente adicional de gas natural.

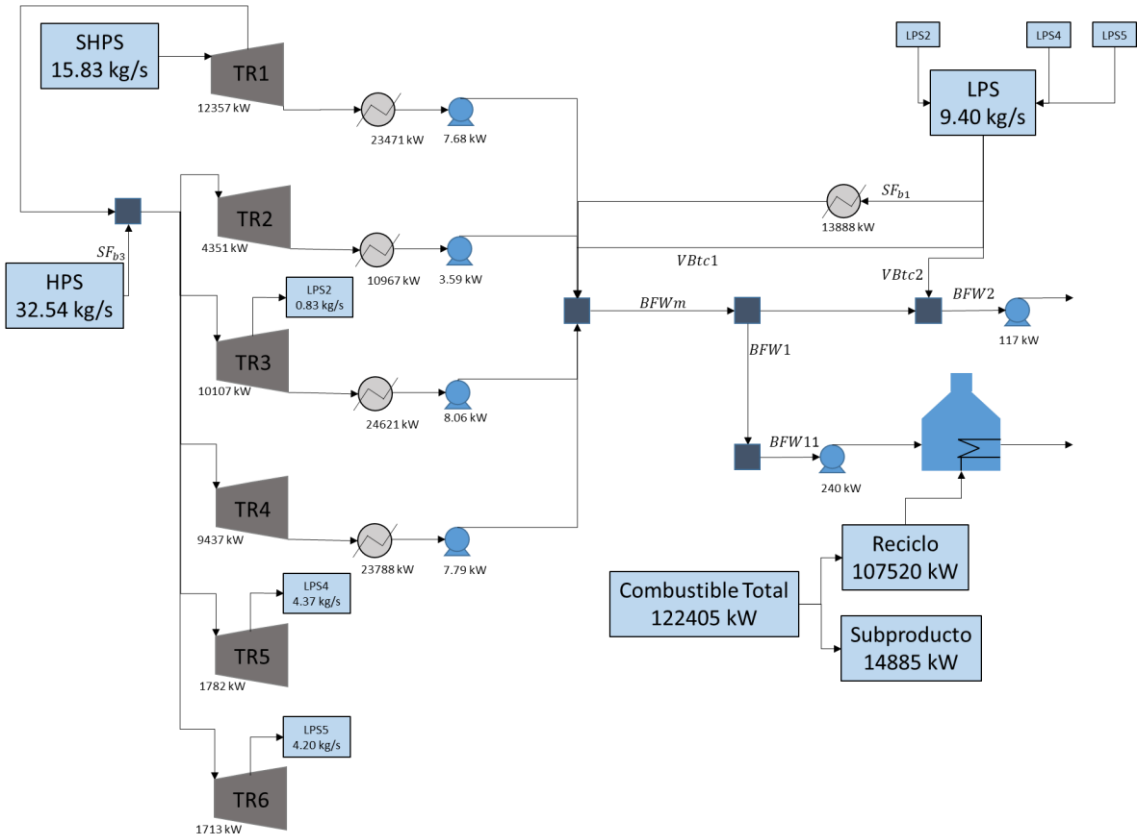

Figura 2.7: Resultados principales del sistema de vapor

Los resultados correspondientes al diseño de las columnas de destilación se muestran en la Tabla 2.7. Se observa que el mayor diámetro se presenta en el separador de C2. Este resultado se relaciona con la alta relación de reflujo necesaria para alcanzar la especificación de pureza del etileno (99.9 %). En este caso, los requerimientos del condensador y del rehervidor no son mostrados debido a la configuración de bomba de calor utilizada en esta columna.

Tabla 2.7: Resultados relevantes de las columnas de destilación

	Diámetro(m)	Etapas	Temperatura(°C)		Presión(bar)		Consumos(kW)	
			Tope	Fondo	Tope	Fondo	Tope	Fondo
Deetanizadora	2.5	48	-57.0	67.1	12.2[a]	12.5[a]	-2550	2244
Demetanizadora	1.8	45[c]	-72.0	-41.9	12.2[a]	12.5[a]	-[B]	2744
Depropanizadora	0.9	54	24.9	96.7	12.3[a]	12.5[a]	-1100	1198
Debutanizadora	1.1	43	43.5	127.9	5.0[c]	5.3[c]	-1907	1797
Separador de C2	3.7	98	-73.3	-39.7	4.0[c]	8.0[c]	-[D]	-[D]
Separador de C3	1.1	338[c]	37.9	50.0	15.9[c]	17.4[c]	-1665	1842

[A] Caída de presión fija; [B]no aplica; [C]valor fijo; [D]integrado en una configuración de bomba de calor

La deetanizadora tiene una temperatura de tope de -57 °C, y se utiliza el ciclo de propileno para su condensador. Su rehervidor opera a 67.1 °C, alimentado con vapor de baja

presión. Respecto a la separación de gases livianos, la recuperación de metano se lleva a cabo en un separador flash, usando un turbo-expansor para alcanzar las temperaturas criogénicas necesarias para tal proceso. La configuración deetanizadora primera permite operar a menor presión la demetanizadora, reduciendo así la demanda de su rehervidor. Por otro lado, se utiliza vapor de baja presión para satisfacer los requerimientos energéticos de los rehervidores de la deetanizadora, depropanizadora y debutanizadora.

La Tabla 2.8 muestra el desglose de los costos de capital para la solución óptima, para cada bloque de proceso de la Fig. 2.6. El reactor de bucle químico seleccionado en la solución óptima representa la mayor contribución a la inversión (81.05 MM$), siendo el reactor y el regenerador los equipos más costosos. El proceso convencional de craqueo con vapor (SC), que incluye 6 hornos, presenta un costo capital de 83.55 MM$, por lo tanto, se logra una pequeña disminución del costo asociado al sistema de reacción para la tecnología óptima de CL-ODH. El segundo costo de capital más importante es el compresor principal (36.85 MM$). Sin embargo, como CL-ODH opera a alta conversión y baja producción de hidrógeno, se requiere comparativamente menor capital que en SC (disminución del 33 %).

Tabla 2.8: Costo de capital para cada bloque de procesos presente en el esquema óptimo

Unidad	Inversión (MM $)	Unidad	Inversión (MM $)
Mezcla inicial	0.32	Depropanizadora	0.88
Quench	1.56	Debutanizadora	0.50
Compresión principal	36.85	Enfriamiento 2	1.44
Enfriamiento 1	0.62	Separador C3	2.71
Deetanizadora	3.37	Reactor CL-ODH	81.05
Mezcla y compresión	12.12	Ciclo de propileno	30.76
Reactor de acetileno	8.33	Sistema de vapor	24.26
Demetanizadora y caja fría	4.78	Agua de enfriamiento	5.33
Separador de C2	31.49	Reciclo de agua	1.16
Eliminación de CO_2	5.11		

Estos resultados muestran que la tecnología óptima presenta una disminución en el costo de capital cuando se la compara con el proceso convencional, lo cual concuerda con estudios previos de la literatura (EcoCatalytic, 2015). Además de los ahorros relacionados con los reactores para producir etileno, se obtiene una disminución en el costo de capital del tren de separación necesario en la planta, principalmente por el bajo reciclo de etano y baja producción de hidrógeno.

Debido a la incertidumbre que se tiene en la estimación del costo de capital, se realiza un análisis de sensibilidad del NPV con respecto a la inversión, tal como se muestra en la Fig. 2.8. Se observa que si el error en el costo de capital asociado a la tecnología CL-ODH asciende al 24 % (635 MM$), su NPV se iguala al correspondiente del proceso convencional.

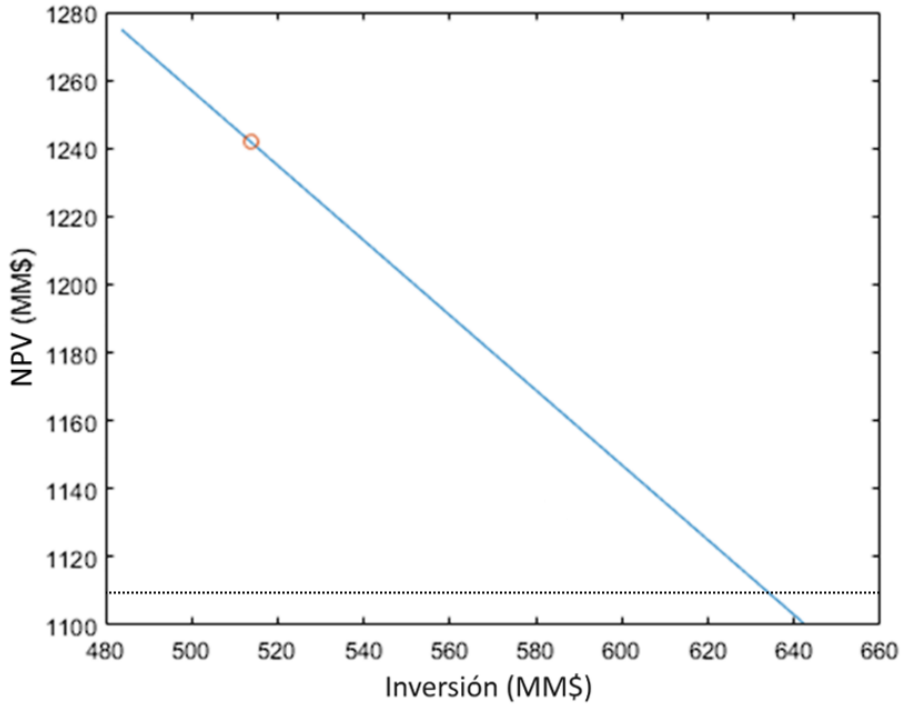

Figura 2.8: Efecto del costo de capital en el NPV de CL-ODH. Punto: Solución óptima. Línea punteada: NPV del proceso SC

El desglose de los beneficios por la venta de los productos del proceso CL-ODH se muestran en la Tabla 2.9, considerando los precios de la Tabla 2.3. El etileno representa aproximadamente el 87 % de los ingresos totales.

En el proceso de CL-ODH, el resultado de la optimización selecciona la presencia de una unidad PSA para recuperar hidrógeno de alta pureza como subproducto. Consecuentemente, el hidrógeno representa la segunda mayor contribución a los beneficios, con 4 % del total.

Se observa que en esta planta existe una producción neta de combustible, pero su contribución a los beneficios resulta poco significativa (0.03 %). Esta corriente gaseosa tiene una concentración alta de monóxido de carbono y metano, por lo que eventualmente podría ser alimentada a un reformador para producir hidrógeno o gas de síntesis, que son productos más valiosos (Basini & Guarinoni, 2013). Alternativas de valorización se exploran en el Capítulo 3.

Además, se observa que se recupera el dióxido de carbono producido. Esta recuperación no es motivada por su valor de venta, que es insignificante como se observa en la Tabla 2.9. La eliminación del CO_2 de la corriente de proceso es una operación obligatoria precedente a las separaciones criogénicas ya que puede formar sólidos a bajas temperaturas (Zimmermann &

Walzl, 2009). Esta operación implica un aumento de costos de capital y operativos (Cullinane & Rochelle, 2004).

Tabla 2.9: Beneficios por la venta de productos

Producto	Ingreso (MM$/año)
C_2H_4	517.27
H_2	22.45
Gasolina de pirólisis	22.42
C_3H_6	15.70
Butenos	12.99
C_3H_8	0.58
Gas combustible	1.17
CO_2	0.19

2.6.2 Consumo específico de energía

El consumo específico de energía (Specific Energy Consumption, SEC) se calcula en base a las definiciones dadas en la literatura (Blok & Nieuwlaar, 2016; Ren et al., 2006), donde se define como la suma del combustible, vapor y electricidad en términos primarios que se requieren en las unidades de procesos, es decir, las diferentes formas de energía se convierten a la misma base térmica. En esta tesis se utiliza el poder calorífico superior como base térmica. La energía eléctrica se convierte a energía térmica usando un factor de 0.4.

En el proceso convencional de craqueo con vapor se calcula un valor de 22.1 GJ/t etileno, que concuerda con el rango reportado en la literatura de 17-21 GJ/t etileno (Ren et al., 2006). Nuestra estimación es ligeramente mayor al límite superior, cuyo resultado podría deberse a la inclusión de la recuperación de hidrógeno y su posterior purificación. Por otra parte, en la solución óptima se calcula un valor de 6.37 GJ/t, lo que representa ahorros energéticos del 71 % respecto a SC.

Debido a que SC produce mayor cantidad de hidrógeno como subproducto, comparado a CL-ODH, se realiza un análisis energético adicional en un escenario sin recuperación de hidrógeno. En este caso, SC consume el hidrógeno como combustible en los hornos y se requiere menor cantidad de gas natural adicional. El consumo de combustible específico de SC se estima en 7.43 GJ/t, y el consumo específico de electricidad es 0.36 GJ/t (base térmica). Por otro lado, CL-ODH no requiere gas natural para cubrir su demanda energética, más aún, sin recuperación de hidrógeno produce mayor cantidad de combustible gaseoso. Así, CL-ODH presenta un consumo de electricidad específica de 0.24 GJ/t (base térmica), resultando en un 33 % menor

respecto a SC. Además, presenta una producción específica de combustible gaseoso de 5.03 GJ/t, lo cual representa una ventaja cualitativa respecto a SC, ya que en este último se tiene un consumo neto de combustible.

2.6.3 Emisiones de dióxido de carbono

En ambos procesos, CL-ODH y SC, también se calcularon las emisiones de dióxido de carbono. Estas emisiones son el resultado de satisfacer la demanda energética del proceso, donde se utilizan combustibles fósiles (Julián-Durán et al., 2014; Ren et al., 2006). Se considera un factor de 0.782 kg de CO_2/kWh (Julián-Durán et al., 2014) para las emisiones asociadas al consumo de electricidad.

Las emisiones de CO_2 referentes a SC se estiman en 918 kg CO_2/t etileno, que concuerda con los resultados reportados en la literatura de 1000-1200 kg CO_2/t etileno. El valor estimado es ligeramente menor a la cota inferior, lo cual podría atribuirse a que en la planta sólo se recupera el 90.5 % de hidrógeno, y el resto se quema en los hornos de craqueo. Como la combustión del hidrógeno no produce emisiones de dióxido de carbono, éstas disminuyen. En el caso del proceso CL-ODH, se calcula un valor de 349 kg CO_2/ t etileno. Este resultado representa una reducción de 62 % con a respecto a SC.

Nuevamente se realiza un análisis adicional en un escenario sin recuperación de hidrógeno. En este caso, las emisiones de ambos procesos resultan menores ya que el hidrógeno se utiliza como combustible. Las emisiones asociadas a SC son de 405 kg CO_2/ t etileno, que son comparables con resultados disponibles en la literatura (Ren et al., 2008) de 470 kg CO_2/ t etileno. Por otra parte, las emisiones asociadas a CL-ODH han resultado 218 kg CO_2/t etileno, sin recuperación de hidrógeno.

2.6.4 Comparación entre la aproximación MILP y modelos rigurosos formulados en Aspen Plus

Con el fin de evaluar el desempeño de los modelos subrogados obtenidos con la metodología propuesta, se implementó el esquema óptimo (obtenido con GAMS) en Aspen Plus. En este software se implementaron los bloques de procesos como jerarquías y se establecieron las conexiones pertinentes. Como este proceso tiene gran cantidad de reciclos, su resolución mediante la estrategia secuencial modular convencional resulta ineficiente. Por esta razón se utilizó el modo orientado a ecuaciones (Equation Oriented, EO) para resolver la correspondiente simulación (Aspen Technology, 2011). Más detalles sobre esta estrategia de resolución se abarcan en el próximo capítulo.

Se utilizan grupos de especificaciones (Specs Groups en Aspen Plus) para satisfacer las restricciones del proceso, y las correlaciones de costos se implementan como modelos de

usuario, con el fin de calcular el NPV en Aspen Plus. Las variables de operación, tales como las presiones de las columnas, temperaturas de intercambiadores, y presiones de salida de los compresores se fijan en los valores óptimos, obtenidos al resolver el problema MILP. De esta manera, se formula el modelo en Aspen Plus para realizar las simulaciones rigurosas (AP-S), que se comparan con los correspondientes al problema MILP (ver Tabla 2.10). Adicionalmente, se realiza una optimización del proceso planteado dentro de Aspen Plus en el modo orientado a ecuaciones (AP-O). Las variables de optimización incluyen temperaturas de intercambiadores, presiones de salida de compresores, y la función objetivo es maximizar el valor presente neto.

La Tabla 2.10 muestra una comparación de los principales resultados económicos obtenidos con el modelo MILP, AP-S, y AP-O, para una planta con capacidad de 500 kilo-tonelada/año de etileno. Se observa que las diferencias entre el modelo MILP y AP-S son menores a 0.62 %, y el error relativo en la función objetivo es de 0.2 %. Por otra parte, el NPV de AP-O incrementa en un 0.7 %, con respecto al valor obtenido con AP-S.

Tabla 2.10: Resultados económicos

Indicadores económicos	MILP	AP-S	error relativo	AP-O
Ingresos (MM$/año)	592.76	591.95	0.14%	592.25
Materia Prima (MM$/año)	92.96	92.83	0.14%	92.91
Utilidades (MM$/año)	1.27	1.26	0.62%	1.25
Inversión (MM$)	513.78	513.81	0.01%	507.36
NPV (MM$)	1241.79	1239.17	0.21%	1248.25

La Tabla 2.11 muestra un desglose de los costos de capital para los bloques de procesos. Se observa que el máximo error relativo es menor al 5 %, correspondiente a la deetanizadora, y demetanizadora y caja fría. Debido a la compensación entre los errores por exceso y por defecto, se obtiene una estimación apropiada del costo de capital total, con un error menor al 0.1 %.

Tabla 2.11: Comparación de costos de capital de bloques de procesos

Costo de capital (MM$)	MILP	AP-S	error relativo	AP-O
Mezcla inicial	0.32	0.31	2.62%	0.31
CL-ODH	81.05	80.64	0.51%	80.71
Quench	1.56	1.57	0.60%	1.57
Compresión principal	36.85	36.67	0.49%	35.52
Enfriamiento 1	0.62	0.65	4.59%	0.65
Deetanizadora	3.37	3.21	4.89%	3.16
Mezcla y compresión	12.12	12.31	1.53%	13.78
Reactor de acetileno	8.33	8.22	1.36%	8.05
Enfriamiento 2	1.44	1.44	0.43%	1.77
Demetanizadora y caja fría	4.80	5.04	4.89%	4.42
Separador de C2	31.49	31.74	0.77%	30.66
Depropanizadora	0.88	0.85	3.81%	0.84
Separador C3	2.71	2.78	2.63%	2.78
Debutanizadora	0.50	0.51	1.48%	0.51
Reciclo de agua	1.16	1.20	3.45%	2.00
PSA	12.38	12.43	0.40%	12.10
Agua de enfriamiento	5.33	5.22	2.08%	5.33
Ciclo de propileno	30.77	31.30	1.70%	29.39
Sistema de vapor	24.26	23.90	1.52%	23.09
Eliminación de CO_2	5.11	5.21	1.93%	5.22

En la Tabla 2.12, se comparan los resultados correspondientes a los ingresos, materias primas, y utilidades. Se observa que los errores relativos son menores al 5 %, y el valor del gas combustible presenta la mayor desviación. Este resultado puede atribuirse al hecho que este combustible se separa en la planta, y una parte se utiliza para satisfacer los requerimientos energéticos. Cuando un modelo subrogado subestima el consumo energético, resulta en un error significativo en la disponibilidad de gas para la venta, en el modelo MILP. Este hecho muestra la necesidad de contar con modelos subrogados de alta precisión. Así, el error relativo total de los ingresos es menor al 0.2 %, como muestra la Tabla 2.10.

Tabla 2.12: Desglose de ingresos, materias primas, y utilidades.

Ingresos (MM$/año)	**MILP**	**AP-S**	**error relativo**	**AP-O**
Etileno	517.27	517.29	0.00%	517.27
Hidrógeno	22.45	21.89	2.55%	21.74
Propileno	15.70	15.63	0.42%	15.65
Propano	0.58	0.58	0.27%	0.58
Butenos	12.99	12.92	0.53%	12.93
Gasolina de pirólisis	22.42	22.32	0.42%	22.35
Gas combustible	1.17	1.13	4.11%	1.54
Dióxido de carbono	0.19	0.19	0.42%	0.18
Materias primas (MM$/año)	**MILP**	**AP-S**	**error relativo**	**AP-O**
Etano	92.73	92.60	0.14%	92.68
Catalizador CL-ODH	0.23	0.23	0.27%	0.23
Utilidades (MM$/año)	**MILP**	**AP-S**	**error relativo**	**AP-O**
Electricidad	0.94	0.93	0.83%	0.92
Agua residual	0.02	0.02	0.72%	0.02
Agua de reposición	0.04	0.04	2.02%	0.05
Recuperación de CO_2	0.27	0.27	0.42%	0.27

Para comparar resultados no-económicos de los modelos MILP, AP-S y AP-O, que representan la planta completa, se presenta un análisis para el bloque de la demetanizadora y caja fría. En particular, se selecciona este bloque debido a su comportamiento altamente no lineal (ver Fig. 2.9), y que presenta los mayores errores relativos. Se comparan los resultados numéricos del bloque de la demetanizadora para los modelos MILP, AP-S y AP-O. En este bloque, la corriente de entrada se separa en cuatro corrientes: tope y fondo de demetanizadora, gas combustible y reciclo de gas liviano. Los modelos subrogados lineales estiman tres de estas corrientes, y la restante se calcula a partir de los balances de materia.

Los flujos de materia dentro del bloque de la demetanizadora se muestran en las Tabla 2.13 para el modelo MILP. Las Tablas 2.14 y 2.15 reportan los resultados correspondientes a AP-S y AP-O, respectivamente. Para cada modelo (MILP, AP-S, y AP-O), se aplican restricciones de pureza en las corrientes separadas: el fondo de demetanizadora debe tener un contenido máximo de 200 ppm de metano, y el gas combustible debe tener una concentración máxima de 3500 ppm de etileno. Estas restricciones están presentes en todos los modelos (MILP, AP-S y AP-O).

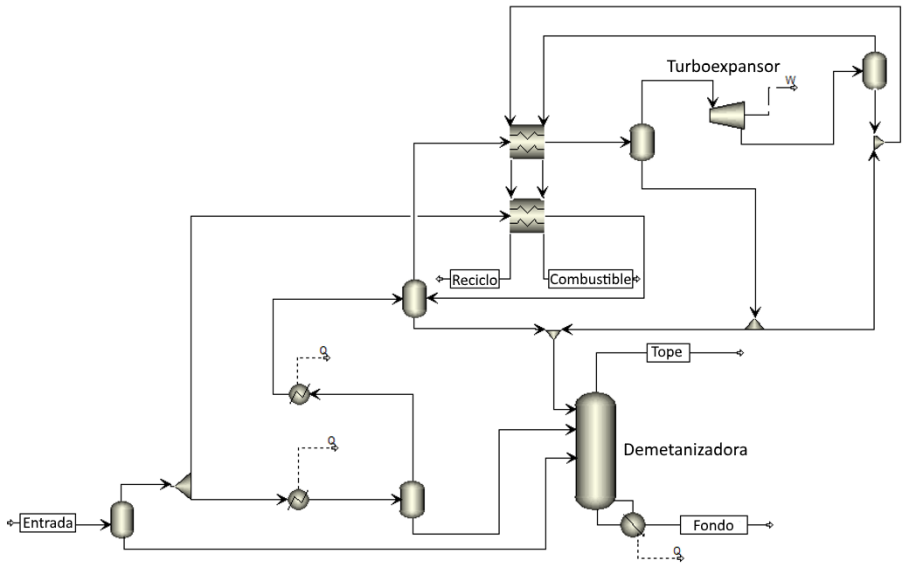

Figura 2.9: Esquema de demetanizadora y caja fría implementado en Aspen Plus

Las Tablas 2.13 y 2.14 muestran una correspondencia adecuada entre los resultados de MILP y AP-S para las corrientes de procesos asociadas al bloque demetanizadora. Las principales discrepancias se encuentran en el flujo molar de metano en la corriente de entrada (10 %), el tope de la demetanizadora (12 %) y el reciclo de gas liviano (17 %). Estas diferencias se asocian con la acumulación de errores de los modelos subrogados de toda la planta al estimar los flujos de estas corrientes. El reciclo liviano se condensa a baja presión para suministrar frigorías y es recirculado a compresores aguas arriba, resultando en una predicción sensible a errores de las demás corrientes de proceso.

Las principales variables de optimización son la presión de la corriente de entrada y la presión de descarga del turbo-expansor. Una presión de entrada alta incrementa los flujos de condensado desde los separadores flash a la columna. El destilado y el reciclo de gas liviano disminuyen, y es posible incrementar el trabajo proporcionado por el turbo-expansor. Sin embargo, una presión de entrada alta significa un mayor trabajo en los compresores aguas arriba. Además, una presión baja de descarga para el turbo-expansor, y por consiguiente baja temperatura de descarga, permite reducir las frigorías necesarias para alcanzar las temperaturas criogénicas requeridas para cumplir con la especificación de etileno en el gas combustible (3500 ppm). Esta corriente combustible se alimenta al bloque PSA, donde se favorece la recuperación de hidrógeno con presiones altas.

Con respecto al modelo de optimización, se observa que la presión de entrada para AP-O es diferente de AP-S. Una mayor presión para la corriente de entrada permite una disminución en el reciclo de las corrientes separadas, y esta estrategia se utiliza en la solución optimizada con Aspen Plus. También, la presión de salida del turbo-expansor es mayor en AP-O (6 %), con

condiciones de operación que permiten ahorros de energía en los compresores del bloque PSA, y aún satisfacen las restricciones de recuperación de etileno en la caja fría.

Tabla 2.13: Flujos de materia en la demetanizadora para el modelo MILP

Especies (kmol/h)	Flujo de entrada	Corriente de tope	Corriente de fondo	Combustible	Reciclo de gas
H_2	945.74	38.33	0.00	898.00	9.40
CO	146.68	25.52	0.00	105.46	15.71
CH_4	1318.96	566.61	0.56	421.27	330.51
C_2H_4	2893.23	348.66	2260.41	5.00	279.16
C_2H_4	615.33	28.78	560.42	0.00	26.13
Temperatura (°C)	-38.37	-71.97	-41.92	-52.00	-52.00
Presión (bar)	28.76	12.24	12.55	12.1	8.20

Tabla 2.14: Flujos de materia en la demetanizadora para el modelo AP-S

Especies (kmol/h)	Flujo de entrada	Corriente de tope	Corriente de fondo	Combustible	Reciclo de gas
H_2	939.08	36.94	0.00	891.72	10.42
CO	148.40	26.33	0.00	105.02	17.05
CH_4	1468.10	640.83	0.56	419.50	407.21
C_2H_4	2863.41	322.25	2258.30	3.30	279.56
C_2H_4	606.19	28.10	551.32	0.04	26.73
Temperatura (°C)	-38.17	-77.02	-41.89	-52.00	-52.00
Presión (bar)	28.76	12.24	12.55	12.1	8.96

Tabla 2.15: Flujos de materia en la demetanizadora para el modelo AP-O

Especies (kmol/h)	Flujo de entrada	Corriente de tope	Corriente de fondo	Combustible	Reciclo de gas
H_2	945.26	45.16	0.00	892.77	7.33
CO	145.68	28.64	0.00	105.14	10.89
CH_4	1266.42	598.47	0.56	420.00	247.38
C_2H_4	2868.11	392.83	2259.31	4.98	210.99
C_2H_4	602.22	31.47	551.96	0.07	18.72
Temperatura (°C)	-38.25	-74.80	-43.40	-52.00	-52.00
Presión (bar)	31.93	11.67	11.97	12.80	8.02

La Tabla 2.16 muestra el desglose de los trabajos de compresores para cada modelo (MILP, AP-S y AP-O). Para cada compresor, se observan errores relativos del modelo MILP con respecto a AP-S inferiores al 5%. El error relativo para la demanda total de energía de los compresores es inferior al 1% entre los resultados de los modelos MILP y AP-S.

Tabla 2.16: Trabajo neto de los compresores

Trabajo neto (kW)	MILP	AP-S	AP-O
Compresor principal	9886	9844	9505
Mezcla y compresión	3481	3522	4006
Separador de C2	8086	8231	7911
Ciclo de propileno	7550	7759	7214
Agua de enfriamiento	1426	1444	1487
PSA	1371	1306	1179
Total	31798	32106	31302

Como resultado de la simulación rigurosa en Aspen Plus, se obtiene un NPV igual a 1239.17 MM$. Se observa una diferencia en la función objetivo respecto de la aproximación MILP menor a 0.25 %. Además, los errores relativos en la estimación de los costos de capital fueron menores al 5 % para todas las unidades consideradas. Por otro lado, se obtuvo que el valor presente neto de la optimización en Aspen Plus fue de 1248.2 MM$, lo que implica una mejora de 0.7 % del resultado de AP-S y un 0.5 % respecto de la aproximación MILP. Estos últimos resultados permiten afirmar que el enfoque propuesto para la obtención de esquema óptimo de producción de la planta etileno resulta apropiado y podría ser empleado en la solución de otros problemas de diseño.

2.6.5 Desempeño computacional

El modelo MILP fue implementado en GAMS, y resuelto con CPLEX considerando un GAP relativo de 0.01. El primer MILP maestro tiene 26804 restricciones, 20808 variables continuas, y 1800 variables discretas, mientras que el último MILP maestro tiene 30017 restricciones, 24263 variables continuas, y 2042 variables discretas (11 iteraciones). Los modelos se resolvieron con un procesador Intel(R) Core(TM) i7–4790 CPU @3.60GHz con 8 GB RAM.

El algoritmo de solución propuesto (Fig. 2.4) requiere once iteraciones para obtener la solución óptima. En cada iteración, se refinan los modelos subrogados para obtener mejores estimaciones. La Fig. 2.10 muestra la evolución de la función objetivo a medida que avanzan las iteraciones. Cabe destacar la discrepancia significativa en el NPV en la primera iteración, debido

a la inexactitud de los SMs iniciales. En las siguientes iteraciones, el NPV no cambia significativamente, y permanece entre 1240 y 1250 (MM $).

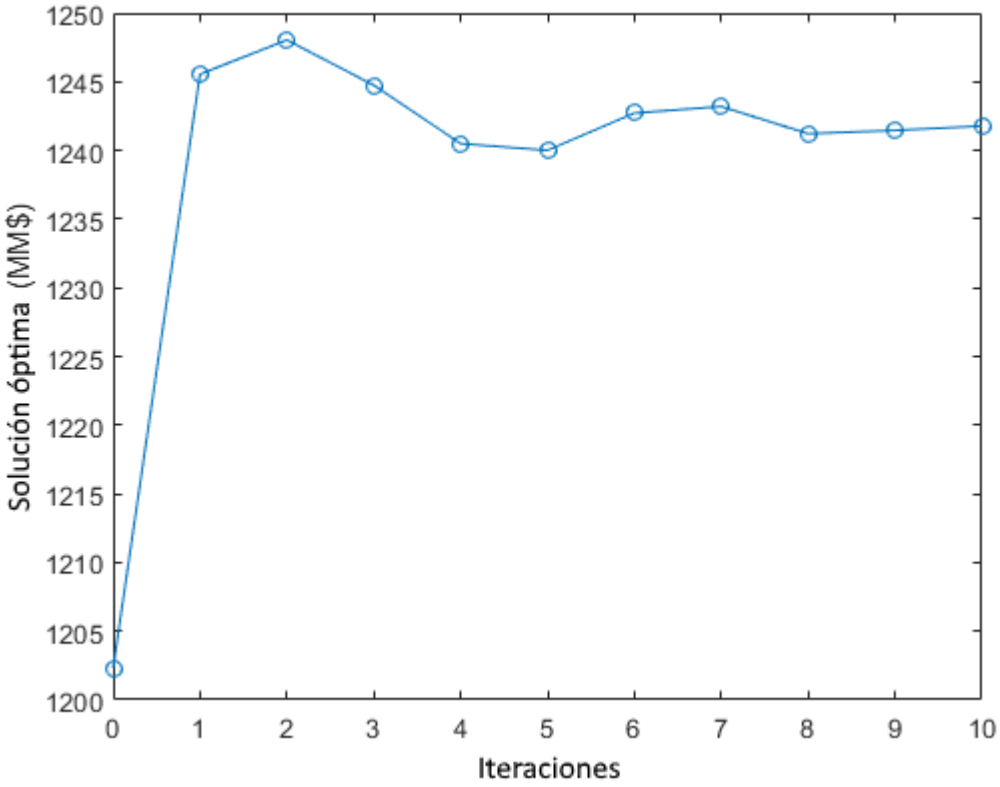

Figura 2.10: Evolución de la solución óptima durante el algoritmo

La Tabla 2.17 muestra que el tiempo de CPU aumenta a medida que avanzan las iteraciones, así como el tamaño de los problemas MILP maestros, debido al proceso de refinación sucesivo para los SMs, que incluyen más subespacios (y, en consecuencia, más variables binarias). En cada iteración, el tiempo de CPU requerido para resolver el MILP maestro permanece por debajo de 0.5 h, y el tiempo total de CPU para obtener la solución óptima es de aproximadamente 6.5 h. El último incluye el tiempo para resolver los problemas MILP maestros, tomar muestras para refinar los SMs, ejecutar simulaciones rigurosas y evaluaciones de funciones, y ejecutar los problemas PWLA para ajustar los coeficientes de regresión.

Tabla 2.17: Tiempo de CPU para resolver los MILPs maestros en cada iteración

Iteraciones	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Tiempo de CPU (s)	187	439	866	814	1549	1232	938	1128	1026	977	1561

2.7 Conclusiones

En este Capítulo se propone un procedimiento novedoso para optimizar el diseño de una planta de etileno a base de etano mediante el refinamiento de modelos subrogados (SM) lineales por partes. Se utiliza una metodología de muestreo tipo hipercubo latino para generar diferentes combinaciones de variables de entrada. Los modelos subrogados lineales por partes se obtienen resolviendo problemas GDP basados en datos a partir de simulaciones rigurosas de equipos y/o secciones de planta en Aspen Plus y correlaciones de costos de capital no lineales. Se formula un problema MILP maestro para el diseño óptimo de plantas de etileno, incluyendo diversas alternativas de procesos, y basado en modelos subrogados, balances de masa adicionales y ecuaciones económicas. Se propone un esquema de optimización y un criterio de convergencia basado en el máximo error relativo. Si no se cumple la condición de convergencia, se agregan subespacios adicionales a los SMs en las iteraciones posteriores hasta satisfacer la condición. El algoritmo propuesto se ha automatizado para construir y actualizar los SMs e incluir códigos para el intercambio de datos entre diferentes plataformas de software (MATLAB, Aspen Plus, Excel y GAMS).

En el caso de estudio, se formula una superestructura que incluye seis tecnologías diferentes para la producción de etileno. De estas alternativas, se selecciona la deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH) como el esquema óptimo. Se analizan los resultados, y se compara esta tecnología con el craqueo con vapor (SC). Se encuentra que CL-ODH mejora el valor presente neto en un 12% sobre SC, y el costo de producción de etileno en CL-ODH es aproximadamente un 15% menor que el obtenido en SC. Además, los resultados del consumo específico de energía muestran que CL-ODH es más eficiente energéticamente. Y el cálculo de las emisiones de CO_2 indica que CL-ODH tiene una contribución a los gases de efecto invernadero un 62 % menor que el proceso SC.

Finalmente, se validan los resultados del diseño óptimo obtenido con el algoritmo propuesto mediante la comparación con simulaciones rigurosas del esquema óptimo en Aspen Plus, obteniéndose un error menor al 1% en la función objetivo. Los resultados numéricos muestran que el uso de SM lineales dentro de un esquema de refinación es una herramienta poderosa para la toma de decisiones en la selección de tecnologías de producción.

2.8 Nomenclatura

2.8.1 Índices

a: Índice de átomos

i, j: Índice de bloques de procesos

k: Índice de partes lineales en una función

l: Índice de unidades de procesos

m: Índice de variables de salida

q: Índice de subsistemas de planta

r: Índice de unidades reactivas

s: Índice de especies

t: Índice de puntos de muestreo

2.8.2 Conjuntos

A: Conjuntos de átomos

B^{bal}: conjuntos de unidades no reactivas

B^{CC}: Conjunto de bloques con costo de capital asociado

B^{tot}: Conjuntos de todos los bloques

BCI_i: Subconjunto de bloques que ingresan a i

BCO_i: Subconjunto de bloques que parten desde i

B: Conjunto de bloques de procesos con modelos subrogados asociados

K_{iqm}: Conjunto de partes lineales para modelar la variable de salida m, con el subsistema q, en i

K'_{il}: Conjunto de partes lineales para estimar el costo de la unidad l, en i

L_i: Conjunto de unidades de procesos en i

M_i: Conjunto variables de salida en i

Q_i: Conjunto de subsistemas de planta en i

$Prod$: Conjunto de productos

$Rawm$: Conjunto de materias primas

Rb: Subconjunto de bloques con reacción química

Rp: Vías de reacción para la producción de etileno

S: Conjunto de especies químicas

T_{iqm}: Conjunto de puntos de muestreo para construir el SM para estimar la variable de salida m, en el subsistema de planta q, para el bloque i

2.8.3 Variables

$CCTotal$: Costo de capital total

Cs_i: Costo de capital para el bloque i

CUt: Costo total anual de utilidades

e_{iqmt}: Residuo absoluto del punto de muestreo t para la m-ésima variable de salida del subsistema de planta q, para el bloque i

ELC: Costo de electricidad por hora

er_{iqmkt}: Residuo estimado para la variable de salida del punto de muestreo t en el subespacio k, del m-ésimo componente del vector de salida en el subsistema de planta q, para el bloque i.

F_{ijs}: Flujo molar desde el bloque i al bloque j para la especie química s

FHC_i: Flujo molar de entrada de gas natural al bloque i

g_{il}: Costo de capital de la unidad l en el bloque i

$MKWC$: Costo total del agua de reposición

NPV: Valor presente neto

P_{iqm}: Punto de quiebre del elemento de partición óptimo para la variable de salida m, dentro del subsistema de planta q, para el bloque i

REV: Ingresos

RMC: Costo de materias primas

$TCost$: Costo total anual

TIn: Ganancias después de impuestos

TSI: Inventario total de sólido

vc_{iqmt}: Valor de la variable de partición del punto de muestreo t para la m-ésima componente del vector de salida dentro del subsistema de planta q, para el bloque i

v_i: Vector de variables de entrada al bloque i

w_{im}: Variable de salida m en el bloque i

WWC: costo total por el tratamiento de aguas residuales

z_{il}: Vector de variable de diseño para calcular el costo de capital asociado a la unidad l en el bloque i

2.8.4 Variables Booleanas

Y_{iqmk}: Variable booleana que es verdadera si se selecciona la parte lineal k para predecir w_{im} en el subsistema de planta q

YA_i: Variable booleana que es verdadera si el bloque i está presente en la planta, y falsa en caso contrario

YB_{iq}: Variable booleana que es verdadera si el subsistema de planta q es seleccionado en el bloque i, y falsa en caso contrario

YE_{ilk}: Variable booleana que es verdadera si se selecciona la parte lineal k para predecir g_{il} en el bloque i

YK_{iqmkt}: Variable booleana que es verdadera si el punto de muestreo t se asigna al subespacio k, y falso en caso contrario

YP_{iqmn}: Variable booleana que es verdadera si la n-ésima componente del vector de entrada se selecciona como elemento de partición, y falso en caso contrario.

2.8.5 Parámetros

$atom_{sa}$: número de átomos a por molécula de especie química s

b_{iqmk}^{T}, b_{0iqmk}: Vector de coeficiente y término independiente de la parte lineal k, para estimar la variable m, con el subsistema de planta q, en el bloque i

b'^{T}_{ilk}, b'_{0ilk}: Vector de coeficiente y término independiente de la parte lineal k, para estimar el costo de capital de la unidad l, en el bloque i

CMa: Factor para calcular el costo de mantenimiento a partir del costo de capital

COF_{rs}: Relación de co-alimentación entre la especie química s y etano para la vía de reacción r

cy_{rs}: Rendimiento de carbono para para especie s en la via de reacción r

MOC: Costo del óxido multi-metálico

mw_s: Masa molecular de la especie s

p_t: peso asignado al punto de muestreo t

PLF: tiempo de vida de la partícula

prr_i: Costo de la materia prima i

prs_i: Precio del producto i

tax: impuesto sobre el beneficio neto

TPY: Horas de producción por año

v_i^l, v_i^u: Cotas inferiors y superiores de las variables relevantes para el SM del bloque i

$\dot{v}_{ir}^l, \dot{v}_{ir}^u$: Cotas inferiores y superiores de las variables del bloque i cuando la vía de reacción r se encuentra activa

$\hat{v}_{iqn}^L, \hat{v}_{iqn}^U$: Cotas inferiores y superiores del n-ésima componente del vector de entrada para el subsistema de planta q, para el bloque i

$\hat{v}_{iqnt}$: Valor del punto de muestreo t para la n-ésima componente del subsistema de planta q, para el bloque i

$\hat{w}_{iqmt}$: Valor del punto de muestreo t para la m-ésima componente del vector de salida del subsistema de planta q, para el bloque i

$\bar{v}_{iqmk}^L, \bar{v}_{iqmk}^U$: Vector de cotas inferiores y superiores de la parte lineal k, para estimar la variable m, con el subsistema de planta q, en el bloque i

$\bar{z}_{ilk}^L, \bar{z}_{ilk}^U$: Vector de cotas inferiores y superiores de la parte lineal k, para estimar el costo de capital de la unidad l, en el bloque i

2.8.5.1 Letras griegas

α: anualidad

β: Factor de impuestos y contingencias

φ: Factor de instalaciones auxiliares

θ: tasa de interés

τ : Tiempo de vida del proyecto

ω: Factor para calcular el capital de trabajo a partir del costo de capital

2.9 Referencias

Amaldi, E., Coniglio, S., Taccari, L., 2016. Discrete optimization methods to fit piecewise affine models to data points. Comput. Oper. Res. https://doi.org/10.1016/j.cor.2016.05.001

Arnold, S.C., Gaffney, A.M., Song, R., Yeh, C.Y., 2013. Process for producing ethylene via oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane.

Aspen Technology, 2011. Getting Started Using Equation Oriented Modeling.

Balakrishnan, A., Graves, S.C., 1989. A composite algorithm for a concave-cost network flow problem. Networks 19, 175–202.

Basini, L.E., Guarinoni, A., 2013. Short contact time catalytic partial oxidation (SCT-CPO) for synthesis gas processes and olefins production. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 17023–17037. https://doi.org/10.1021/ie402463m

Bharadwaj, S.S., Maj, J.J., Siddall, J.H., Bearden, M.D., Murchison, C.B., Lazaruk, G.E., 2003. Autothermal process for the production of olefins.

Bhosekar, A., Ierapetritou, M., 2018. Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis, and optimization: A review. Comput. Chem. Eng. 250–267. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.09.017

Biegler, L.T., Lang, Y., Lin, W., 2014. Multi-scale optimization for process systems engineering. Comput. Chem. Eng. 60, 17–30.

Blok, K., Nieuwlaar, E., 2016. Introduction to energy analysis, 2nd Editio. ed. Taylor & Francis, Abingdon.

Bodke, A.S., Henning, D., Schmidt, L.D., Bharadwaj, S.S., Maj, J.J., Siddall, J., 2000. Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Millisecond Contact Times: Effect of H_2 Addition. J. Catal. 191, 62–74. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2802

Bodke, A.S., Olschki, D.A., Schmidt, L.D., Ranzi, E., 1999. High selectivities to ethylene by partial oxidation of ethane. Science (80-.). 285, 712–715.

Borralho, F.J.O., 2013. Detailed Modelling and Optimisation of an Ethylene Plant. Master's thesis, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Brendel, M.H., Friedler, F., Fan, L.T., 2000. Combinatorial foundation for logical formulation in process network synthesis. Comput. Chem. Eng. 24, 1859–1864. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00569-X

Caballero, D.Y., Biegler, L.T., Guirardello, R., 2015. Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Process to Produce Ethylene. Comput. Aided Chem. Eng. 37, 917–922. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50148-1

Caballero, J.A., Grossmann, I.E., 2008. An algorithm for the use of surrogate models in modular flowsheet optimization. AIChE J. 54, 2633–2650. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.11579

Cavani, F., Ballarini, N., Cericola, A., 2007. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? Catal. Today 127, 113–131. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.009

Che-Galicia, G., Ruiz-Martínez, R.S., López-Isunza, F., Castillo-Araiza, C.O., 2015. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO2 catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. Chem. Eng. J. 280, 682–694.

Chen, Q., Grossmann, I.E.E., 2017. Recent developments and challenges in optimization-based process synthesis. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 8, 249–283. https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-033546

Cimino, S., Dons, F., Russo, G., Sanfilippo, D., 2010. Olefins production by catalytic partial oxidation of ethane and propane over Pt/LaMnO3 catalyst, in: Catalysis Today. pp. 310–314. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.066

Cimino, S., Donsì, F., Russo, G., Sanfilippo, D., 2008. Optimization of ethylene production via catalytic partial oxidation of ethane on Pt–LaMnO 3 catalyst. Catal. Letters 122, 228–237.

Cozad, A., Sahinidis, N. V, Miller, D.C., 2014. Learning surrogate models for simulation-based optimization. AIChE J. 60, 2211–2227. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.14418

Croxton, K.L., Gendron, B., Magnanti, T.L., 2003. A comparison of mixed-integer programming models for nonconvex piecewise linear cost minimization problems. Manage. Sci. 49, 1268–1273.

Cullinane, J.T., Rochelle, G.T., 2004. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. Chem. Eng. Sci. 59, 3619–3630.

Diaz, M.S., Bandoni, J.A., 1996. A mixed integer optimization strategy for a large scale chemical plant in operation. Comput. Chem. Eng. 20, 531–545.

Diaz, S., Serrani, A., Bandoni, A., Brignole, E.A., 1996. A study on the capital and operating alternatives in an ethane extraction plant. Comput. Chem. Eng. https://doi.org/10.1016/0098-1354(96)00255-4

Diaz, S., Serrani, A., Beistegui, R. de, Brignole, E.A., 1995. A MINLP strategy for the debottlenecking problem in an ethane extraction plant. Comput. Chem. Eng. https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)87034-2

Donsì, F., Williams, K.A., Schmidt, L.D., 2005. A multistep surface mechanism for ethane oxidative dehydrogenation on Pt-and Pt/Sn-coated monoliths. Ind. Eng. Chem. Res. 44, 3453–3470.

Drake, J.E., Manousiouthakis, V., 2002. IDEAS approach to process network synthesis: minimum plate area for complex distillation networks with fixed utility cost. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4984–4992.

EcoCatalytic, 2015. Technology for Large Scale Olefin Production [WWW Document]. URL http://bio2electric.com/technology-for-large-scale-olefin-production/ (accessed 2.15.18).

Ferris, M.C., Jain, R., Dirkse, S., 2011. Gdxmrw: Interfacing gams and matlab. Online http//www. gams. com/dd/docs/tools/gdxmrw. pdf.

Fontalvo, J., 2014. Using user models in Matlab® within the Aspen Plus® interface with an Excel® link. Ing. e Investig. 34, 39–43.

Friedler, F., Tarjan, K., Huang, Y.W., Fan, L.T., 1993. Graph-theoretic approach to process synthesis: Polynomial algorithm for maximal structure generation. Comput. Chem. Eng. 17, 929–942. https://doi.org/10.1016/0098-1354(93)80074-W

Friedler, F., Tarjan, K., Huang, Y.W., Fan, L.T., 1992. GRAPH-THEORETIC APPROACH TO PROCESS SYNTHESIS: AXIOMS AND THEOREMS. Chem. Eng. Sci. 47, 1973–1988. https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80315-4

Gaffney, A.M., Mason, O.M., 2017. Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst. Catal. Today 285, 159–165. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.020

Gao, J., You, F., 2017. Design and optimization of shale gas energy systems: Overview, research challenges, and future directions. Comput. Chem. Eng. 106, 699–718. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.01.032

Gao, Y., Neal, L., Ding, D., Wu, W., Baroi, C., Gaffney, A.M., Li, F., 2019. Recent Advances in Intensified Ethylene Production - A Review. ACS Catal. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b02922

Gärtner, C.A., van Veen, A.C., Lercher, J.A., 2013. Oxidative dehydrogenation of ethane: common principles and mechanistic aspects. ChemCatChem 5, 3196–3217.

Geißler, B., Martin, A., Morsi, A., Schewe, L., 2012. Using Piecewise Linear Functions for Solving MINLP s, in: Mixed Integer Nonlinear Programming. Springer, pp. 287–314.

Gong, J., You, F., 2018. A new superstructure optimization paradigm for process synthesis with

product distribution optimization: Application to an integrated shale gas processing and chemical manufacturing process. AIChE J. 64, 123–143. https://doi.org/10.1002/aic.15882

Haribal, V.P., Neal, L.M., Li, F., 2017. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis. Energy 119, 1024–1035. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.039

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.

Henao, C.A., Maravelias, C.T., 2011. Surrogate-based superstructure optimization framework. AIChE J. 57, 1216–1232. https://doi.org/10.1002/aic.12341

International Energy Agency, 2013. Technology Roadmap: Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes [WWW Document]. URL http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Chemical_Roadmap_2013_Final_WEB.pdf

Julián-Durán, L.M., Ortiz-Espinoza, A.P., El-Halwagi, M.M., Jiménez-Gutiérrez, A., 2014. Techno-Economic Assessment and Environmental Impact of Shale Gas Alternatives to Methanol. ACS Sustain. Chem. Eng. 2, 2338–2344. https://doi.org/10.1021/sc500330g

Keller, T., Shahani, G., 2016. PSA technology: beyond hydrogen purification. Chem. Eng. 123, 50.

Klara, J.M., 2007. Chemical-Looping Process in a Coal-to-Liquids, Independent Assessment of the potential of the OSU Chemical Looping Concept, US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. DOE/NETL-2008/1307.

Klotz, E., Newman, A.M., 2013. Practical guidelines for solving difficult mixed integer linear programs. Surv. Oper. Res. Manag. Sci. 18, 18–32.

Krige, D.G., 1951. A statistical approach to some mine valuation and allied problems on the Witwatersrand: By DG Krige.

Lange, J.-P., Schoonebeek, R.J., Mercera, P.D.L., Van Breukelen, F.W., 2005. Oxycracking of hydrocarbons: chemistry, technology and economic potential. Appl. Catal. A Gen. 283, 243–253.

Li, J., Demirel, S.E., Hasan, M.M.F., 2017. Simultaneous Process Synthesis and Process Intensification using Building Blocks. Comput. Aided Chem. Eng. 39, 1171–1176. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50197-5

Maffia, G.J., Gaffney, A.M., Mason, O.M., 2016. Techno-Economic Analysis of Oxidative Dehydrogenation Options. Top. Catal. 59, 1573–1579. https://doi.org/10.1007/s11244-016-0677-9

Mansoornejad, B., Mostoufi, N., Jalali-Farahani, F., 2008. A hybrid GA–SQP optimization

technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions. Comput. Chem. Eng. 32, 1447–1455.

Murzin, D.Y., 2015. Chemical Reaction Technology, 1st Editio. ed. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, Berlin.

Neal, L.M., Yusuf, S., Sofranko, J.A., Li, F., 2016. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: A Chemical Looping Approach. Energy Technol. 4, 1200–1208. https://doi.org/10.1002/ente.201600074

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, 3043–3063.

OPIS NGL Forwards Report. A Daily Report on NGL Forward Prices plus Commentary, 2017.

Pedrozo, H.A., Reartes, S.B.R., Bernal, D.E., Vecchietti, A.R., Díaz, M.S., Grossmann, I.E., 2021. Hybrid model generation for superstructure optimization with Generalized Disjunctive Programming. Comput. Chem. Eng. 154, 107473.

PLATTS GLOBAL ETHYLENE PRICE INDEX [WWW Document], 2017. URL https://www.platts.com/news-feature/2014/petrochemicals/pgpi/ethylene (accessed 9.25.17).

Porrazzo, R., White, G., Ocone, R., 2016. Techno-economic investigation of a chemical looping combustion based power plant. Faraday Discuss. 192, 437–457.

Queiroz, J.A., Rodrigues, V.M.S., Matos, H.A., Martins, F.G., 2012. Modeling of existing cooling towers in ASPEN PLUS using an equilibrium stage method. Energy Convers. Manag. 64, 473–481.

Quirante, N., Caballero, J.A., 2016. Large scale optimization of a sour water stripping plant using surrogate models. Comput. Chem. Eng. 92, 143–162.

Ren, T., Patel, M., Blok, K., 2006. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. Energy 31, 425–451.

Ren, T., Patel, M.K., Blok, K., 2008. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO_2 emissions and production costs. Energy 33, 817–833. https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.01.002

Rodríguez, M.L., Ardissone, D.E., López, E., Pedernera, M.N., Borio, D.O., 2011. Reactor designs for ethylene production via ethane oxidative dehydrogenation: Comparison of performance, in: Industrial and Engineering Chemistry Research. pp. 2690–2697. https://doi.org/10.1021/ie100738q

Rudd, D.F., Powers, G.J., Siirola, J.J., 1973. Process synthesis. Prentice-Hall.

Schulz, E., Diaz, S., Bandoni, A., 2000. Interaction between process plant operation and cracking furnaces maintenance policy in an ethylene plant. Comput. Aided Chem. Eng.

https://doi.org/10.1016/S1570-7946(00)80083-8

Towler, G., Sinnott, R.K., 2012. Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design. Elsevier.

Trespalacios, F., Grossmann, I.E., 2014. Review of Mixed-Integer Nonlinear and Generalized Disjunctive Programming Methods. Chemie Ing. Tech. 86, 991–1012.

Ulrich, G.D., Vasudevan, P.T., 2006. How to estimate utility costs. Chem. Eng 113, 66–69.

Ulrich, G.D., Vasudevan, P.T., 2004. Chemical engineering: process design and economics; a practical guide, 2nd Editio. ed. Process Publ., New Hampshire.

van Goethem, M.W.M., Barendregt, S., Grievink, J., Moulijn, J.A., Verheijen, P.J.T., 2010. Model-based, thermo-physical optimisation for high olefin yield in steam cracking reactors. Chem. Eng. Res. Des. 88, 1305–1319. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.02.003

van Goethem, M.W.M., Barendregt, S., Grievink, J., Verheijen, P.J.T., Dente, M., Ranzi, E., 2013. A kinetic modelling study of ethane cracking for optimal ethylene yield. Chem. Eng. Res. Des. 91, 1106–1110. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.01.006

Vielma, J.P., Ahmed, S., Nemhauser, G., 2010. Mixed-integer models for nonseparable piecewise-linear optimization: Unifying framework and extensions. Oper. Res. 58, 303–315.

Williams, B.A., Cremaschi, S., 2019. Surrogate model selection for design space approximation and surrogatebased optimization, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 353–358.

Yang, L., Liu, S., Tsoka, S., Papageorgiou, L.G., 2017. A regression tree approach using mathematical programming. Expert Syst. Appl. 78, 347–357.

Yang, L., Liu, S., Tsoka, S., Papageorgiou, L.G., 2016. Mathematical programming for piecewise linear regression analysis. Expert Syst. Appl. 44, 156–167. https://doi.org/10.1016/j.eswa.2015.08.034

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis. Comput. Chem. Eng. 23, 709–731. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00003-4

Zhang, Q., Grossmann, I.E., Sundaramoorthy, A., Pinto, J.M., 2016. Data-driven construction of Convex Region Surrogate models. Optim. Eng. 17, 289–332. https://doi.org/10.1007/s11081-015-9288-8

Zimmermann, H., Walzl, R., 2009. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ethylene. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Capítulo 3: Modelado riguroso y optimización de plantas de coproducción de etileno y metanol

3.1 Introducción

En el Capítulo 2, la optimización de una superestructura que incluye seis tecnologías diferentes para la producción de etileno permitió identificar que el proceso de deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH) presenta mayor rentabilidad económica y mejor desempeño ambiental que la tecnología comercial de pirólisis para la producción de etileno. Sin embargo, los márgenes de beneficios estimados pueden no ser suficientemente atractivos para justificar un cambio de tecnología debido a los errores asociados a los modelos empleados, principalmente las correlaciones de costo (Lange et al., 2005).

Este hecho motiva la exploración de nuevas estrategias para mejorar el desempeño económico de la planta. En particular, se abordan alternativas de coproducción de etileno, mediante el proceso CL-ODH, y metanol. En la literatura se ha mostrado en diversos estudios cómo la coproducción de químicos de interés mejora los indicadores económicos de las plantas químicas. Vlysidis et al. (Vlysidis et al., 2011) muestran que la valorización de glicerol mediante su transformación en ácido succínico mejora en un 60 % los beneficios de una planta de biodiesel. García Prieto et al. (García Prieto et al., 2017) formulan una superestructura para diseñar una biorrefinería basada en algas que produce biocombustibles, astaxantina y polihidroxibutirato. Gunukula et al. (Gunukula et al., 2018) diseñan una biorrefinería basada en la vía de reacción de desoxigenación térmica para producir combustibles y bioproductos. Concluyen que esta estrategia de coproducción facilita la sostenibilidad de plantas químicas basadas en materias primas renovables. Basini & Guarinoni (Basini & Guarinoni, 2013) proponen la coproducción de olefinas y gas de síntesis por medio de procesos de oxidación parcial catalítica, mostrando que esta integración puede mejorar los márgenes económicos. En este contexto, se aborda en esta tesis la integración de producción de etileno utilizando la tecnología de CL-ODH con la producción de metanol para mejorar el desempeño económico global de la planta.

En el Capítulo 2 se obtuvo que los subproductos de CL-ODH incluyen dióxido de carbono, hidrógeno purificado y una corriente combustible principalmente integrada por metano, dióxido de carbono e hidrógeno, los cuales cobran relevancia desde puntos de vista económicos y medioambientales. Estos subproductos pueden transformarse en metanol mediante la hidrogenación de dióxido de carbono bajo condiciones operativas adecuadas (Anicic et al., 2014; Jiang et al., 2020; Wernicke et al., 2014). De esta forma, se obtiene un producto de mayor valor

agregado, se reducen las dificultades asociadas con el almacenamiento y transporte de gases, y se valoriza el dióxido de carbono capturado en la planta, y consecuentemente, se mejora el perfil ambiental del proceso.

3.2 Descripción de los procesos propuestos

Se estudian tres alternativas de coproducción para el proceso de producción de etileno mediante deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH), con el fin de mejorar la economía de este último:

- Purificación de hidrógeno con un PSA (Pressure Swing Adsorption). Esta opción es la solución óptima encontrada en el Capítulo 2, que se utiliza como caso base a fines comparativos (ET_H2).
- Producción de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno que proviene de la unidad PSA (ET_MT1).
- Producción de metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis que proviene de una separación criogénica (ET_MT2).

La superestructura de la Fig. 3.1 representa las alternativas consideradas. La primera opción (ET_H2) es el proceso de CL-ODH con recuperación de hidrógeno mediante una unidad PSA, sin producción de metanol. La segunda opción (ET_MT1) integra producción de metanol al proceso CL-ODH, con el fin de valorizar el hidrógeno y el dióxido de carbono que se producen en la planta. Estos subproductos son acondicionados y alimentados a un proceso de hidrogenación de CO_2 desarrollado por Lurgi (Wernicke et al., 2014) (representado en la Fig. 3.1 como "Síntesis de Metanol (1)"). En la tercera opción se omite el uso de una unidad PSA, y se procesa la corriente combustible (proveniente de la caja fría) con una separación criogénica para recuperar tanto el hidrógeno como el monóxido de carbono de dicha corriente, obteniendo así gas de síntesis que se mezcla con la corriente de dióxido de carbono para producir metanol por medio del proceso convencional (Ott et al., 2012) (representado en la Fig. 3.1 como "Síntesis de Metanol (2)"). Esto significa que se consideran dos formas de tratar a la corriente combustible. Se puede utilizar una unidad PSA para separar hidrógeno, y obtener una corriente gaseosa residual principalmente compuesta de monóxido de carbono y metano; cuya alternativa se toma en ET_H2 y ET_MT1. Asimismo, se puede utilizar destilación criogénica para separar gas de síntesis y metano (Darde et al., 2015); esta opción se utiliza en ET_MT2.

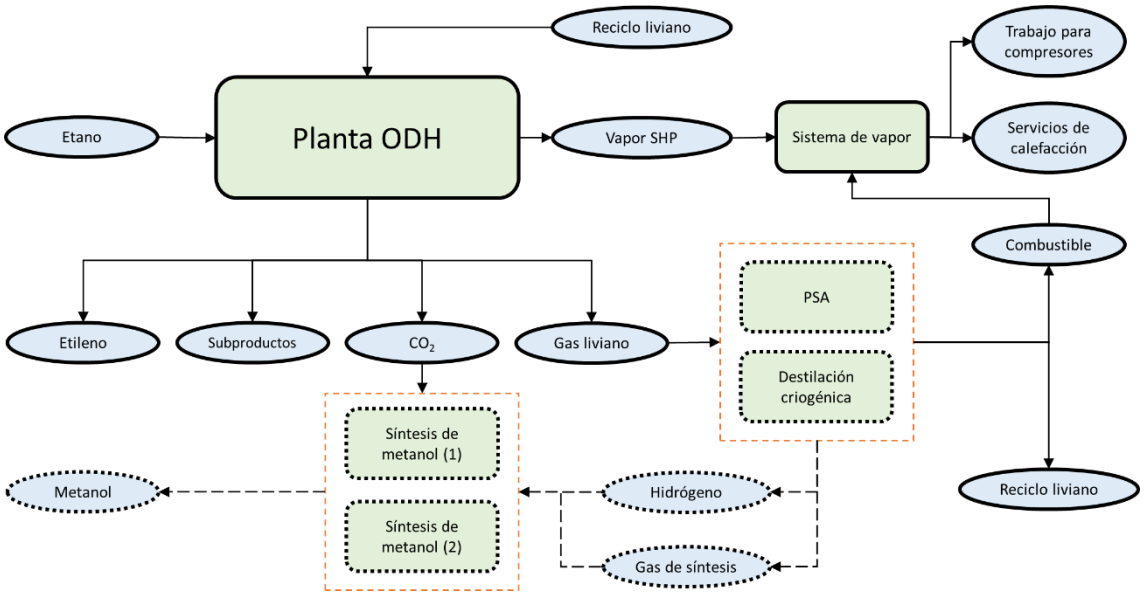

Figura 3.1: Superestructura propuesta para la coproducción de etileno y metanol

3.2.1 Planta con tecnología CL-ODH

El proceso de deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH) se muestra en la Fig. 3.2. Como en el Capítulo 2 ya se abordó este proceso, los detalles sobre el reactor se proporcionan en la Sección 2.2.1, y una descripción del tren de separación se brinda en la Sección 2.2.2.

A diferencia de las simplificaciones consideradas en el Capítulo 2, en este Capítulo, se incluyen modelos rigurosos también para la eliminación de dióxido de carbono y la remoción de agua. Se requiere un proceso de absorción para recuperar el 90-95 % de CO_2 en la corriente principal (proveninte del reactor de etileno), seguido de un lavado cáustico para eliminar las trazas remanentes. El dióxido de carbono forma sólidos a las bajas temperaturas que se alcanzan en la caja fría, por lo tanto su concentración debe reducirce a menos de 0.2 ppm para evitar este fenómeno (Zimmermann & Walzl, 2009). Tal eliminación no se puede alcanzar con un absorbedor solamente, así resulta necesario el lavado cáustico.

Además, se debe eliminar el agua de la corriente principal del proceso para evitar la formación de hielo e hidratos que ocurren a bajas temperaturas. En este Capítulo, se utiliza una operación de lavado con tri-etilenglicol (TEG) para la deshidratación, y la simulación del proceso se realiza siguiendo el procedimiento descripto en la literatura (An et al., 2018). De esta forma, el contenido de H_2O en la corriente del proceso se reduce por debajo de 2.5 ppm.

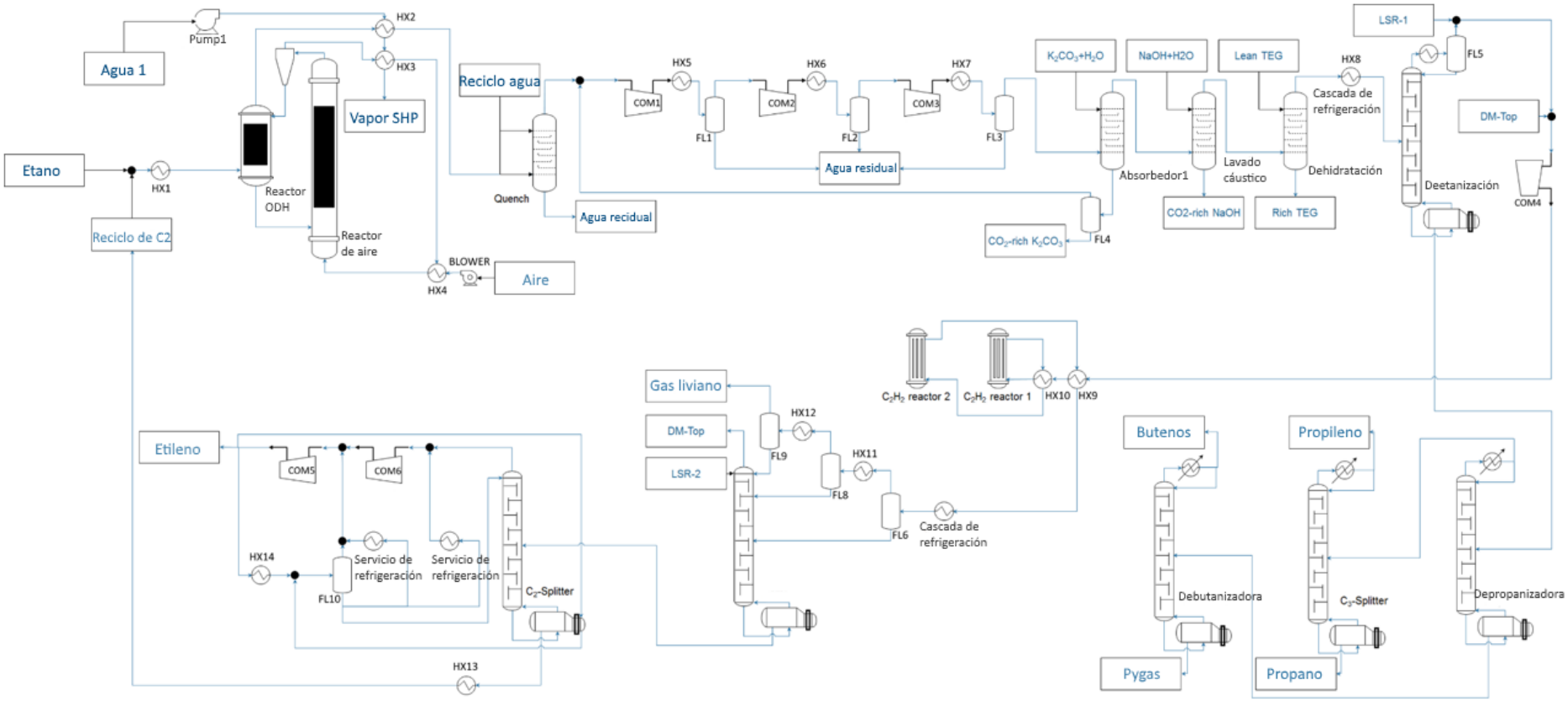

Figura 3.2: Diagrama de procesos para la planta CL-ODH

3.2.2 Separación de dióxido de carbono

La recuperación de dióxido de carbono es un aspecto importante en este Capítulo. A diferencia del proceso convencional de craqueo con vapor, en el proceso de CL-ODH se producen cantidades significativas de CO_2 (rendimiento de carbono igual a 1.5 %). Como consecuencia, se requieren procesos adicionales para la remoción de esta especie química de la corriente principal del proceso, previo al ingreso del tren de separación.

Arnold et al. (Arnold et al., 2013) discuten la posible ubicación del sector de separación de CO_2, proponiendo realizar tal proceso antes o después de la etapa de compresión principal. En general, la eficiencia de la recuperación del dióxido de carbono aumenta con la presión de la corriente, por lo que ubicar esta operación antes del compresor sólo se justificaría si se tiene una alta concentración de CO_2 en la mezcla (mayor a 20 % vol./vol.).

Por otra parte, para la separación de este componente existen distintas tecnologías desarrolladas como: la absorción química en un solvente líquido, la adsorción en un sólido, separación mediante el uso de membranas, y destilación criogénica (Gao et al., 2020; Leung et al., 2014; Osman et al., 2020). De acuerdo a los datos revisados en la literatura disponible, no existen procesos de CL-ODH operando a escala industrial hasta el momento. Esto genera incertidumbre sobre la selección de la mejor tecnología para la remoción de CO_2 de la mezcla a la salida del reactor, y un estudio riguroso de este aspecto se encuentra fuera del alcance de esta tesis. La literatura se ha enfocado principalmente en la recuperación de CO_2 de corrientes de gas natural (Yeo et al., 2012), gas de síntesis y de gases de combustión (Feron, 2016). El caso más similar al proceso en cuestión corresponde a la producción de óxido de etileno, donde se recupera CO_2 de una mezcla rica en etileno; y para su separación se utiliza una solución de carbonato de potasio con piperazina como promotor para realizar la absorción química del CO_2 (Cullinane & Rochelle, 2004; Peschel et al., 2012). Este solvente ha sido empleado por varios años en diversos procesos industriales, y presenta beneficios sobre las aminas, tales como menor consumo de energía para su regeneración, baja toxicidad, poca volatilidad, bajo costo, y bajo impacto ambiental (Feron, 2016). En base a esta información, se utiliza absorción química con carbonato de potasio con piperazina como promotor.

En el modelo del proceso de captura de CO_2 se considera la absorción química de los gases en el disolvente y las reacciones químicas de la solución de carbonato de potasio, que se describen en la literatura (Cullinane & Rochelle, 2004; Peschel et al., 2012). Estas reacciones se implementan en Aspen Plus para simular equilibrios químicos en las columnas de absorción y regeneración. Se utilizan modelos "RadFrac" para cada columna, y se consideran dos y tres etapas de equilibrio para el absorbedor y el regenerador, respectivamente.

La recuperación de CO_2 puede restringir la producción de metanol. Como el dióxido de carbono es un subproducto, su disponibilidad depende de la capacidad de la planta de etileno, la cual se encuentra fija en este caso de estudio (500000 t/año). Entonces se incluye un segundo absorbedor para secuestrar CO_2 desde los gases de combustión generados por el sistema de vapor. De esta manera, es posible controlar la alimentación de CO_2 al reactor, y las emisiones de la planta disminuyen. En resumen, se utiliza un segundo absorbedor en la recuperación de CO_2 cuando se produce metanol.

Dado que la absorción química con carbonato de potasio también se puede utilizar para recuperar CO_2 de los gases de combustión (Ochedi et al., 2020), se incluye un esquema de intensificación de procesos donde ambas unidades de absorción comparten el mismo regenerador. La captura de CO_2 utilizando configuraciones con dos absorbedores y un regenerador se han abordado en la literatura (Gao & Rochelle, 2022; M. Montañés et al., 2017; Nguyen & Wong, 2021). La Fig. 3.3 muestra el diagrama de procesos propuesto para la recuperación de CO_2, que incluye dos absorbedores. Se debe notar que el Absorbedor 1 se muestra en la Fig. 3.2, mientras que la Fig. 3.3 muestra el tratamiento de la corriente rica en CO_2 proveniente del Absorbedor 1. En la Fig. 3.3 también se observa que se incluyen etapas de compresión con el fin de lograr una presión adecuada para el almacenamiento y transporte del CO_2 o para la producción de metanol. En el último caso, los compuestos orgánicos volátiles de la corriente de CO_2 deben eliminarse, debido a que las trazas de tales especies se acumulan en el reactor de metanol que requiere de un alto caudal de reciclo. Por lo tanto, se incluyó un tratamiento catalítico para la purificación de CO_2, donde se empleó un modelo "RStoic" considerando el rendimiento reportado en la literatura (Van der Vaart et al., 1991).

Cabe mencionar que el esquema que emplea un solo Absorbedor resulta igual al diagrama de la Fig. 3.3, sin el Absorbedor 2 ni el tratamiento catalítico.

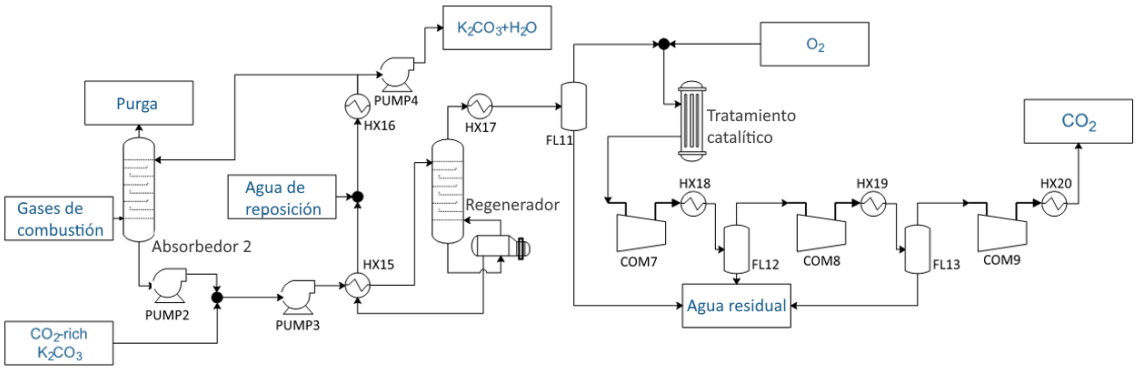

Figura 3.3: Diagrama de procesos para la recuperación de CO_2

3.2.3 Unidad de Adsorción por Cambio de Presión (PSA)

La corriente gaseosa procedente del tope de FL9 (ver Fig. 3.2) se puede procesar en una caja fría seguida por un PSA, como se muestra en la Fig. 3.4. En la caja fría se recupera principalmente etileno. Se considera una restricción de pureza de un máximo de 3500 ppm de etileno para la corriente de salida de la caja fría (tope de FL15). Para separar el etileno del metano, se requieren temperaturas criogénicas, que se pueden lograr a través de un turboexpansor. La presión de descarga del turboexpansor es una variable de optimización dentro del modelo.

El hidrógeno se purifica mediante un sistema de PSA, que puede recuperar hasta el 90% de H_2 en la corriente de proceso con alta pureza (Keller & Shahani, 2016). El modelo Aspen Plus para este bloque incluye especificaciones de diseño para calcular la recuperación de hidrógeno a través de las correlaciones propuestas por Knaebel (Deng et al., 2017; Knaebel, 1999). Estas se implementan a través de bloques calculadores en Aspen Plus.

Se consideran dos opciones para el hidrógeno producido en la planta: a) puede venderse como un subproducto o b) puede emplearse para la producción de metanol. La presión de la corriente de hidrógeno para la venta debe aumentarse a 60 bar, un valor adecuado para el transporte en tuberías de largo alcance (He & You, 2015). Asimismo, para la producción de metanol, también se requiere acondicionar el flujo de H_2 a alta presión, siendo esta una variable de optimización.

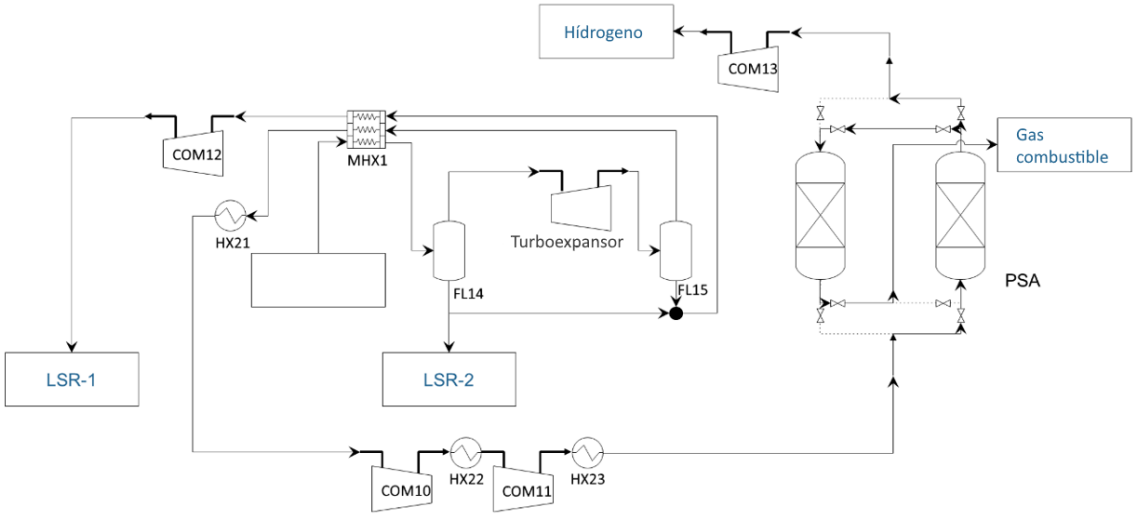

Figura 3.4: Caja fría integrada con PSA

3.2.4 Destilación criogénica

La corriente gaseosa procedente del tope de FL9 (ver Fig. 3.1) también se puede procesar mediante destilación criogénica (ver Fig. 3.5). Este proceso recupera hidrógeno y

monóxido de carbono (gas de síntesis) de la corriente de entrada. El gas de síntesis se utiliza para mejorar la producción de metanol.

El diseño propuesto para esta separación se base en procesos para la separación de CO/CH_4, que se describen en la literatura (Johnson et al., 2017; Shenoy, 1980). Como primera etapa, la corriente de gas liviano se alimenta a una columna de lavado para recuperar etileno. La corriente de tope de esta columna debe cumplir con una especificación de pureza de 3500 ppm. Esta operación se modela con una columna "PetroFrac" en Aspen Plus. La corriente de tope de la columna de lavado se procesa en una secuencia de unidades de enfriamiento y separadores flash para obtener las corrientes líquidas que se alimentan a la columna que separa CO/CH_4. Como esta última unidad opera a menor presión, las alimentaciones líquidas atraviesan expansiones adiabáticas, y generan frigorías que contribuyen a la separación. El separador de CO/CH_4 también se simula con un modelo "PetroFrac". El metano se recupera en la corriente de fondo, y una fracción de esta se recircula a la "columna de lavado", aportando las frigorías necesarias para la separación en esta unidad. La corriente de tope de la columna CO/ CH_4 se mezcla con un reciclo de los separadores FL17, FL18 y FL19, y el flujo resultante se comprime a 41 bar en COM14, y se integra en una configuración tipo bomba de calor para recuperar energía en el rehervidor, generando así un servicio de enfriamiento en el proceso. Por lo tanto, la corriente de vapor de FL20 se condensa parcialmente en el rehervidor, y se envía a FL16. Se considera un comportamiento politrópico con una eficiencia del 80 % en los modelos Aspen Plus para los compresores COM14 y COM15.

Además, se incluye un turbo expansor para lograr temperaturas criogénicas (aproximadamente -170 ºC) para separar el gas de síntesis del metano en FL19. Este se modela como un compresor en modo turbina en Aspen Plus con una eficiencia isentrópica del 72 %.

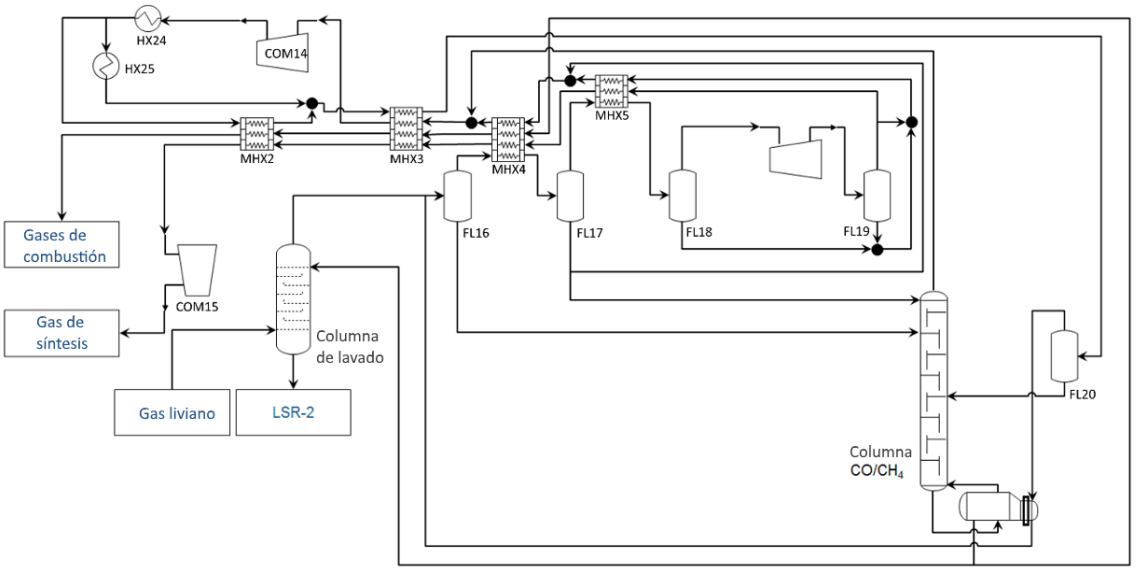

Figura 3.5: Destilación criogénica

3.2.5 Sistema de vapor

El sistema de vapor consiste en ciclos Rankine que permiten transformar energía térmica de los combustibles en energía mecánica para impulsar los compresores de la planta. Este sistema se muestra en la Fig. 3.6. Se incluyen el conjunto de turbinas TU1-TU7 para generar trabajo, el conjunto de intercambiador de calor HX26-HX31 para condensar el vapor de vacío, el conjunto de bombas PUMP6-PUMP12 para aumentar la presión de las corrientes de líquido, y la caldera y la línea de transferencia de calor (en la Fig. 3.2) para generar vapor a alta presión (HP) y súper alta presión (SHP), respectivamente. En este bloque, también se generan los servicios de vapor de baja presión (LP) para calefacción en las distintas unidades de la planta. Para cada grupo de compresores hay una turbina de vapor asociada, que se alimenta con vapor de súper alta presión (111 bar) en el caso del compresor principal, y con vapor de alta presión (51 bar) para el resto de las turbinas. Hay cinco turbinas de condensación, que producen vapor con una fracción de vapor (VF) de 0.91; y dos turbinas que producen vapor a baja presión para calefacción. Además, TU2 presenta una extracción lateral de vapor a baja presión para satisfacer los servicios de calefacción en la planta. Si se produce metanol, TU3 puede tener una inyección lateral de vapor de presión media, proveniente de los reactores de CH_3OH. Para estas unidades, se utilizan modelos de compresor en modo de turbina con una eficiencia isentrópica del 72 %.

Las corrientes de combustible se envían a la caldera de vapor, que se modela con un reactor "RStoic". El gas de purga proveniente de la síntesis de metanol también se puede utilizar como combustible, y si se requiere combustible adicional, se puede comprar gas natural.

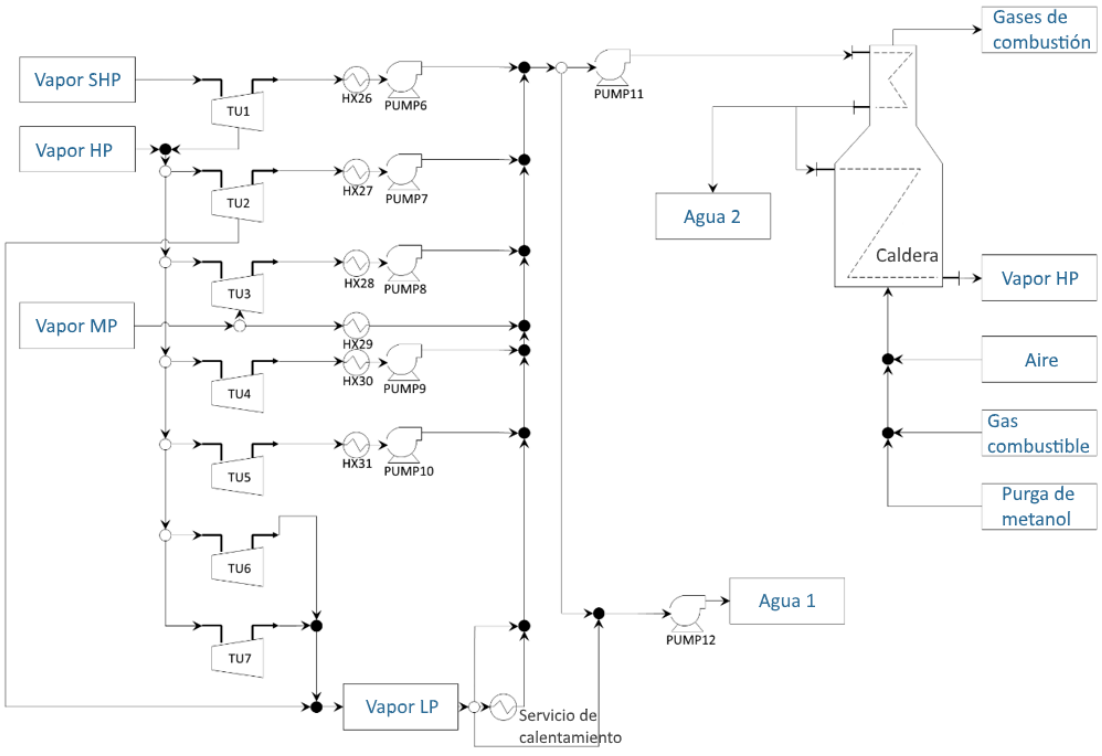

Figura 3.6: Sistema de vapor

3.2.6 Hidrogenación de dióxido de carbono

La síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono es una tecnología prometedora para el desarrollo de procesos más sustentables y el uso responsable de los recursos fósiles (Wernicke et al., 2014). La hidrogenación de CO_2 para producir metanol no es una idea novedosa. Ya en 1960, en la búsqueda de ajustar la relación H_2/CO para producir el alcohol, se descubrió que el agregado de CO_2 favorecía la síntesis del producto deseado (Wernicke et al., 2014). Desde entonces, se ha investigado activamente este proceso. En Japón, se busca desarrollar catalizadores específicos, dilucidar los mecanismos de reacción, y determinar las condiciones operativas en una planta a escala piloto (Saito, 1998; Saito et al., 2000; Toyir et al., 2009; Ushikoshi et al., 2000). El proceso también llamó la atención de compañías tales como Lurgi y Mitsui químicos, las cuales tienen sus propios proyectos de investigación para determinar la factibilidad del proceso y detectar posibles problemas de producción a escala industrial (Gronemann et al., 2010).

En general, las reacciones que tienen lugar para la producción de metanol son las siguientes:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad \Delta H_{R(298K,50bar)} = -90.7\ kJ/mol \tag{3.1}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad \Delta H_{R(298K,50bar)} = -40.9\ kJ/mol \tag{3.2}$$

Además, la reacción de “water-gas-shift” (WGS) ocurre en el medio:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad \Delta H_{R(298K,50bar)} = -42\ kJ/mol \tag{3.3}$$

Las reacciones de (3.1) y (3.2) son exotérmicas e implican una disminución en el volumen. La reacción (3.3) también es exotérmica. En consecuencia, la termodinámica indica que la producción de metanol se ve favorecida a altas presiones y bajas temperaturas, ya que la conversión máxima se determina por las concentraciones de equilibrio.

La Fig. 3.7 muestra el diagrama de flujo para la síntesis de metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno. Este esquema fue propuesto por Lurgi (Wernicke et al., 2014), y emplea dos reactores de metanol, porque los esquemas con un reactor presentan baja producción del alcohol (Anicic et al., 2014). Si bien se genera metanol en el primer reactor, su función principal es aumentar la concentración de CO en la mezcla, es decir se produce la reacción inversa a WGS (3.3). De esta manera, en el segundo reactor se puede alcanzar una alta producción de metanol. Las corrientes de salida de ambos reactores se procesan en un separador flash para recuperar una corriente líquida con alta concentración de metanol, y una corriente gaseosa que se divide para purgar una proporción de esta (y eliminar los inertes), y recircular el resto al segundo reactor. Se considera que ambos reactores son isotérmicos y se utilizan los modelos Aspen Plus "RPlug". El modelo cinético propuesto por Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) se

emplea para describir el mecanismo de reacción, y los parámetros del modelo se obtienen de la literatura (Bussche & Froment, 1996; Chen et al., 2011). En este modelo sólo se consideran dos reacciones independientes, en particular (3.2) y (3.3).

Un segundo separador flash se utiliza para la recuperación de vapor de media presión. Agua saturada a 33 bar se utiliza como refrigerante del reactor, y el calor de la reacción exotérmica genera vapor a tal presión. Conviene notar que el primer reactor produce una cantidad relativamente baja de vapor, ya que predomina la reacción endotérmica inversa a WGS (3.3), mientras que el segundo reactor produce una cantidad significativa de vapor ya que la reacción exotérmica de hidrogenación de CO_2 se extiende ampliamente.

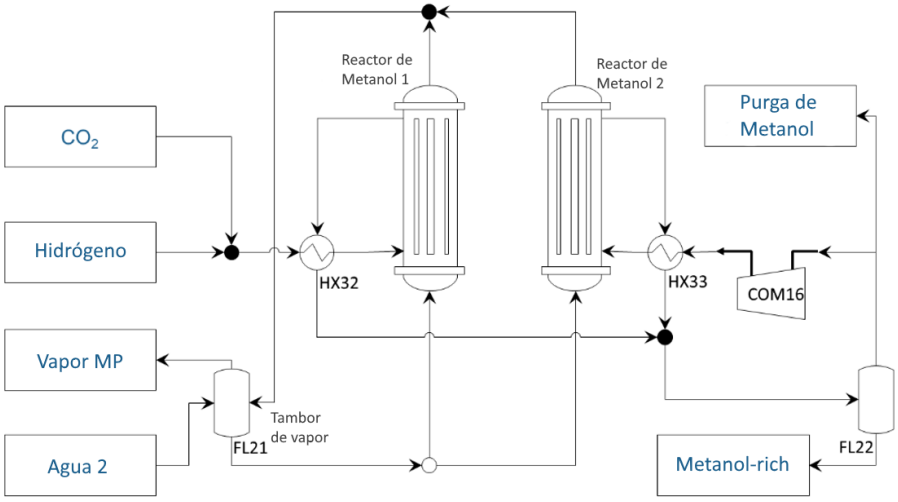

Figura 3.7: Síntesis de metanol (1) a partir de CO_2 y H_2

3.2.7 Metanol a partir de gas de síntesis

También se incluye la opción de utilizar el proceso convencional para producir metanol a partir de gas de síntesis. La Fig. 3.8 muestra el diagrama de flujo correspondiente al sistema de reacción, utilizando como materias primas dióxido de carbono y gas de síntesis. Para este caso, también se considera un reactor isotérmico con el modelo "RPlug" y se emplea la cinética Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para describir el mecanismo de reacción (Bussche & Froment, 1996; Chen et al., 2011). Nuevamente, en este modelo sólo se consideran las dos reacciones independientes (3.2) y (3.3).

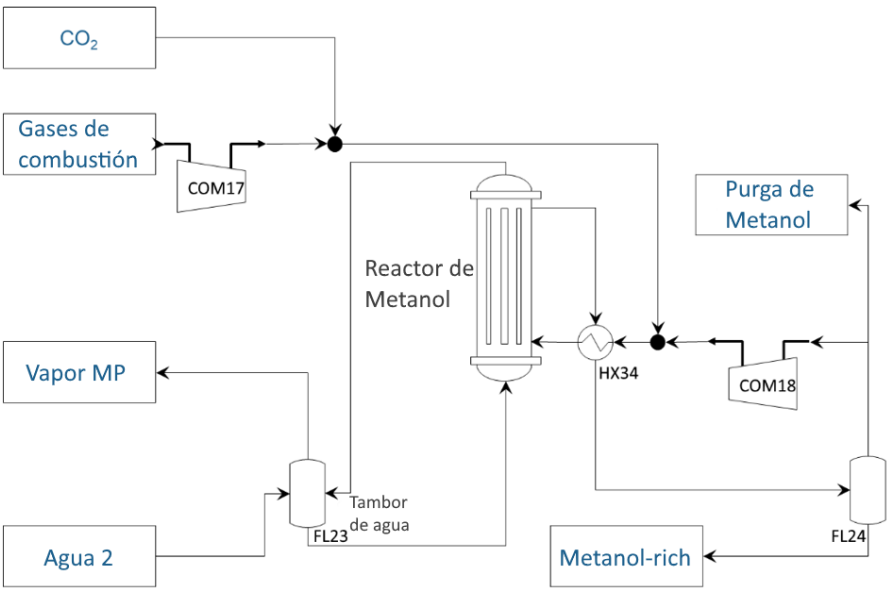

Figura 3.8: Metanol a partir de gas de síntesis y dióxido de carbono

3.2.8 Purificación de metanol

La corriente rica en metanol obtenida en los reactores contiene gases livianos disueltos (principalmente CO_2) y líquidos más pesados (agua). Es necesario remover tales impurezas mediante un tren de separación para alcanzar las especificaciones del producto para la venta. La Fig. 3.9 muestra el diagrama de flujo para la destilación de metanol convencional. La corriente de entrada se alimenta a un separador flash, donde experimenta una despresurización, liberando así parte de los gases disueltos. La corriente líquida de salida se alimenta a un tren de separación. La columna “topping” separa las especies ligeras, que se reciclan a la sección donde se recupera CO_2. La columna “refining” separa el agua para lograr una corriente de metanol de alta pureza en la parte superior. Se utilizan modelos "RadFrac" para las columnas, y se incluyen especificaciones de diseño para lograr una corriente de metanol de grado AA, cuyo contenido máximo de agua es 0.1% en peso (Ott et al., 2012).

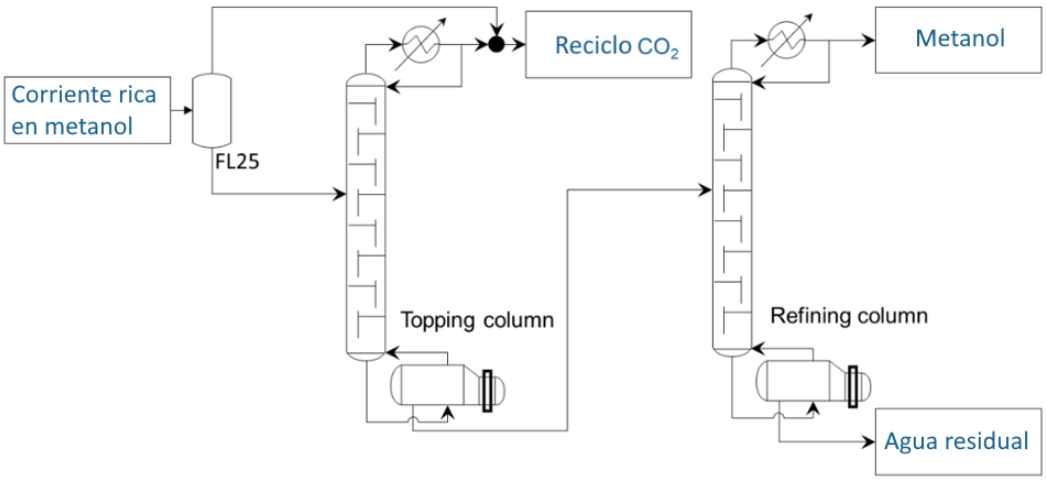

Figura 3.9: Purificación de metanol

3.3 Estrategia de solución

La estrategia de solución estándar en el software Aspen Plus es secuencial modular (SM). En esta estrategia se resuelve cada unidad de proceso en la planta secuencialmente. De esta forma, a partir de las condiciones de las corrientes de entrada, se determinan los correspondientes flujos de salida en los equipos. En caso de reciclos, se requieren iteraciones internas para alcanzar la convergencia de tales reciclos.

En este caso, los diagramas de procesos resultantes tienen gran cantidad de reciclos, varias especificaciones de diseño e integración de calor. Debido a estas características, la estrategia de solución convencional SM en Aspen Plus resulta inadecuada. Este enfoque es aún menos eficiente cuando se desea optimizar las condiciones de operación del proceso.

En este contexto, modo orientado a ecuaciones (EO) resulta más apropiado (Aspen Technology, 2011). El modo EO permite resolver problemas de gran escala en forma eficiente y robusta. Se ha empleado en la literatura para abordar problemas como simulaciones de procesos complejos (Gao et al., 2015; Jara et al., 2005; Mansouri et al., 2015), diseños óptimos (Mevawala et al., 2019; Sadrameli & Goswami, 2007), determinación de cuellos de botella (Putra, 2016) y optimización en tiempo real (Rejowski Jr et al., 2009). Como desventaja en esta estrategia, se requiere contar con buenos puntos iniciales, que dependen del problema específico a resolver.

Por estos motivos, el software Aspen Plus toma ventaja de las fortalezas de los métodos SM y EO. En primer lugar, el diagrama de flujos se corre en el modo SM con el fin de inicializar las variables y ecuaciones del problema. El punto inicial generado no necesariamente tiene que ser una solución factible. Luego, se sincroniza el modelo al modo EO con los valores de las variables iniciales para crear un sistema de ecuaciones no lineales de gran dimensión que incluye todas las ecuaciones relacionadas con las unidades de procesos, ecuaciones de conexión, y especificaciones de diseño. En este enfoque, todas las variables y ecuaciones del modelo se resuelven simultáneamente mediante la aplicación de un método tipo Newton (Biegler et al., 1997; Dowling & Biegler, 2015). Específicamente, en el caso de un problema de optimización, el problema resultante se resuelve mediante Programación Cuadrática Sucesiva (Successive Quadratic Programming, SQP) para buscar simultáneamente una solución factible y óptima.

Además, en el modo EO, se incluyen los llamados “grupos de especificaciones” (Spec Groups) para satisfacer las restricciones del proceso, que representan una implementación significantemente diferente de la utilizada en el modo SM. En Aspen Plus, para cada unidad existen grados de libertad (variables a especificar), y variables calculadas (determinadas por ecuaciones a partir de los grados de libertad). Un grupo de especificación implica cambiar una

variable considerada como calculada en el modo SM a grado de libertad del problema; de esta forma se especifican las restricciones del proceso de manera más eficiente. Por ejemplo, en principio la alimentación de etano es un grado de libertad a especificar y la capacidad de producción de etileno es una variable calculada. Se incluye un grupo de especificación donde se intercambian la dependencia de estas variables, de manera que se fija la producción de etileno en la planta, mientras que se calcula la alimentación de etano necesaria para obtener tal cantidad de producto. Las restricciones asociadas con la pureza de los productos finales también se implementan de esta manera, especificando límites superiores para las impurezas presentes en las corrientes de producto.

Por otra parte, se seleccionan variables de optimización entre las variables especificadas en los specs groups (grupos de especificación). Para esto, dentro del grupo de especificación, tal variable pasa de ser "constant" a "optimized" y se debe especificar su rango de variación. Es decir, en modo simulación se debe fijar un valor para esa variable, pero cuando se sincroniza a modo optimización, el algoritmo determina el valor óptimo. Las variables de optimización incluyen temperaturas de los intercambiadores de calor, presiones de salida de compresores, y flujos de gas recuperado.

La función objetivo en este problema es el valor presente neto (NPV), como se describe en la Sección 2.3.3. Esta función se implementa a través de bloques calculadores en Aspen Plus. Además, para el cálculo de los costos de capital, también se implementan las correlaciones de costos descriptas en el Anexo B, en bloques calculadores.

3.4 Resultados

En esta sección se modelaron las tres alternativas que se presentan en la superestructura de la Fig. 3.1, como tres procesos en Aspen Plus (como se describió previamente), y los mismos se optimizaron utilizando el modo orientado a ecuaciones de dicho programa. Los modelos obtenidos para ET_H2, ET_MT1 y ET_MT2 tienen alrededor de 69000, 76000 y 81000 variables, respectivamente, como se detalla en la Tabla 3.1. Los experimentos computacionales fueron realizados en una computadora Intel(R) Core(TM) i7–4790 CPU @3.60GHz con 8 GB RAM.

Tabla 3.1: Estadísticas de los modelos en Aspen Plus para la coproducción de etileno con los productos alternativos analizados. ET_H2 (H_2 con PSA). ET_MT1 (CH_3OH a partir de H_2 y CO_2). ET_MT2 (CH_3OH a partir de CO_2 y gas de síntesis)

	ET_H2	ET_MT1	ET_MT2
Número de ecuaciones	67977	74299	79173
Número de variables	69419	75929	80905

3.4.1 Resultados económicos

Los principales resultados económicos se muestran en la Tabla 3.2 para las tres tecnologías de producción de etileno mediante deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH) propuestas. La mejor alternativa resultó ser la que incluye coproducción de metanol con dióxido de carbono y gas de síntesis proveniente de una destilación criogénica (ET_MT2), con un valor presente neto (NPV) que mejora el NPV del caso base (proceso CL-ODH con producción de H_2, ET_H2) en 2.1 % y supera el NPV del proceso convencional SC en 15 % (ver Tabla 3.2). El esquema óptimo incluye los procesos que se muestran en detalle en las Figs. 3.2, 3.3, 3.5, 3.6, 3.8, y 3.9.

Como se observa en la Tabla 3.2, ET_MT2 presenta los mayores beneficios por venta debido principalmente a la producción de metanol, lo cual justifica los mayores costos de inversión, respecto del caso base.

ET_MT1 tiene un NPV menor en un 0.7 % con respecto a ET_H2. Este resultado indica que las corrientes gaseosas de hidrógeno y dióxido de carbono pueden transformarse en un producto líquido como es el metanol, que es más sencillo de manipular, manteniendo beneficios económicos similares.

Otro indicador económico importante es el costo de producción de etileno (EPC), el cual se define como el precio de etileno que hace que el valor presente neto sea nulo. El EPC de la opción más rentable (ET_MT2) es 365.2 $/t. En el Capítulo 2 se estimó un CPE de 449.2 $/t para el proceso convencional de craqueo térmico (SC). Este resultado indica que la coproducción de etileno con metanol vía gas de síntesis (ET_MT2) tiene un CPE menor en un 19 % con respecto a SC.

Tabla 3.2: Principales indicadores económicos para la coproducción de etileno con los productos alternativos analizados. ET_H2 (H_2 con PSA). ET_MT1 (CH_3OH a partir de H_2 y CO_2). ET_MT2 (CH_3OH a partir de CO_2 y gas de síntesis)

	ET_H2	ET_MT1	ET_MT2
Ingresos por ventas (MM$/año)	592.76	603.05	607.66
Costos de materias primas (MM$/año)	93.87	93.97	93.88
Costo de utilidades (MM$/año)	2.63	2.82	2.83
Inversión (MM$)	504.72	541.54	528.27
Valor presente neto (MM$)	1244.66	1235.85	1270.56

3.4.2 Emisiones de dióxido de carbono

Los resultados referentes a las emisiones de dióxido de carbono se muestran en la Tabla 3.3 para los procesos analizados en esta sección. Se debe notar que se hace un análisis de la puerta a la puerta de la planta. Las emisiones de CO_2 se calculan considerando el uso de combustible y del consumo de electricidad, cuya generación emplea combustibles fósiles. Se

consideró un factor de 0.782 kg CO_2/kWh (Julián-Durán et al., 2014) para estimar las emisiones provenientes del uso de energía eléctrica. La estimación se implementó en bloques calculadores en Aspen Plus, y el detalle del cálculo se presentó en la Sección 2.6.2.

Los resultados de la Tabla 3.3 muestran que ET_MT1 presenta las menores emisiones (130760 t/año), debido principalmente a que captura mayor cantidad de CO_2 desde los gases de combustión (66120 t/día) frente a ET_MT2 (44670 t/día). Cabe destacar que ET_MT1 y ET_MT2 reducen las emisiones de CO_2 correspondientes a ET_H2 en un 24 % y 13 %, respectivamente.

Se produce una corriente de dióxido de carbono que se secuestra en el proceso en ET_H2. Si esta corriente no tiene un uso final o un adecuado almacenamiento, podría ser purgada a la atmósfera, lo que representa potenciales emisiones de CO_2 (35850 t/año para ET_H2), más allá de los límites de la planta. De la misma manera, ET_H2 y ET_MT1 producen una corriente de combustible residual para la venta. Cuando esta se utilice, liberará dióxido de carbono a la atmósfera (39580 t/año para ET_H2 y 29270 t/año para ET_MT1), por lo que representa otra fuente de emisión potencial, fuera de los límites de la planta.

Un método común para comparar las emisiones de CO_2 consiste en expresarlas por unidad de producto generado. Como el principal producto es el etileno, éste se elige como referencia. Las emisiones específicas del proceso más rentable (ET_MT2) son 299 kg CO_2/t ET, mientras que en el Capítulo 2 se obtuvo un valor de 918 kg CO_2/t ET para el proceso convencional de craqueo con vapor. Estos cálculos indican que ET_MT2 reduce las emisiones respecto de SC en un 67 %. Considerando el proceso que tiene menores emisiones de CO_2 (ET_MT1), se obtiene una reducción de 71 % con respecto a SC.

Tabla 3.3: Emisiones de CO_2 para los distintos procesos

	ET_H2	**ET_MT1**	**ET_MT2**
Emisiones de CO_2 (t/año)	172940	130760	149990
CO_2 secuestrado desde la corriente principal de proceso (t/año)	35850	35850	35850
CO_2 secuestrado desde los gases de combustión (t/año)	-	66120	44670
CO_2 empleado en la producción de metanol (t/año)	-	101970	80520
Emisiones de CO_2 por el uso de la corriente combustible (t/año)	39580	29270	0.00

3.4.3 Distribución de productos

En esta sección se detallan las cantidades generadas de productos y subproductos para cada tecnología de coproducción. A fines comparativos, la capacidad de producción de etileno se fija en 500000 toneladas por año para cada proceso. Como el modelo de reactor CL-ODH está

basado en rendimientos fijos (modelo “RStoic”) obtenidos de la literatura (Haribal et al., 2017), la producción de propileno, propano, butanos y gasolina de pirólisis (pygas) son iguales para las diferentes alternativas de proceso.

3.4.3.1 *Productos en coproducción de etileno e hidrógeno (ET_H2)*

La Fig. 3.10 muestra la distribución de los productos para una planta CL-ODH con producción de hidrógeno (ET_H2). En este caso, se produce hidrógeno a un flujo másico de 38 t/día a través de la unidad PSA, y dióxido de carbono con un flujo de 110 t/d, siendo este último un subproducto no deseado de la reacción ODH.

En el sistema de vapor, se expande vapor de súper alta presión (111 bar) y de alta presión (51 bar) para impulsar los compresores de la planta, mientras que se produce vapor de baja presión para calefaccionar distintas unidades de procesos. El principal combustible utilizado en la caldera es el gas residual (principalmente CH_4) que se obtiene mediante un sistema PSA. Como el gas residual contiene más energía térmica que la requerida en el proceso, no resulta necesaria la compra de gas natural adicional, y una parte del gas residual se puede vender por su poder calorífico. Sin embargo, su contribución a los ingresos resulta despreciable. Este gas combustible se compone de metano (68 % en masa), monóxido de carbono (30 % en masa) e hidrógeno (2 % en masa). Así, resulta atractiva la incorporación de procesos adicionales para valorizar esta corriente combustible.

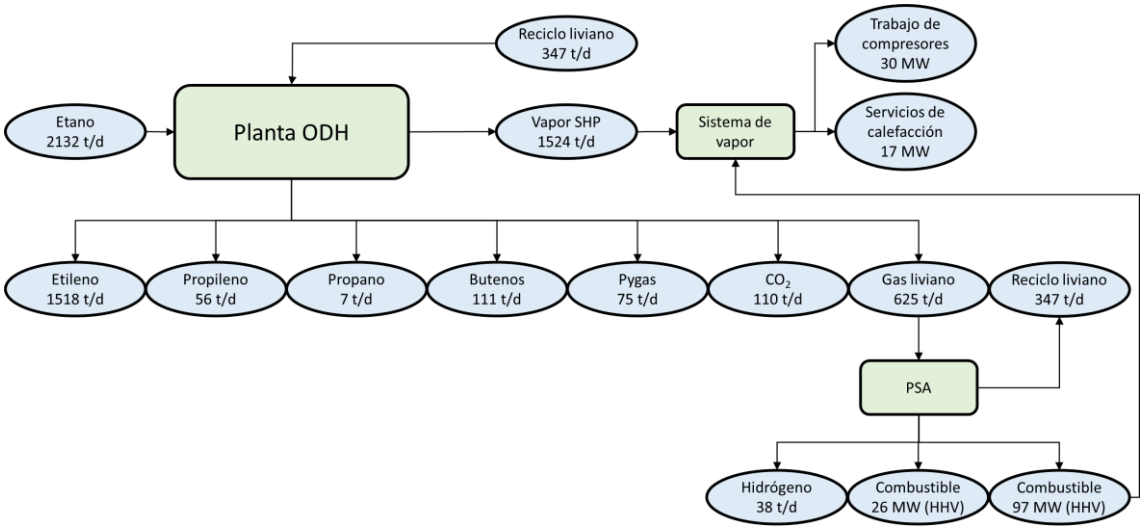

Figura 3.10: Resultados de la planta CL-ODH con producción hidrógeno a partir de un PSA (ET_H2)

3.4.3.2 *Productos en coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono e hidrógeno (ET_MT1)*

La Fig. 3.11 muestra la capacidad de producción de los químicos de interés (etileno y metanol) y de los subproductos para una planta CL-ODH que incluye hidrogenación de dióxido

de carbono para producir metanol (ET_MT1). Se observa que esta configuración produce mayores cantidades de hidrógeno que ET_H2 (42 t/día vs. 38 t/día). Este resultado se atribuye a que el gas de purga de la producción de metanol se alimenta a un sistema PSA para recuperar hidrógeno. Además, se muestra que la producción de CO_2 es mayor que en el proceso ET_H2, ya que el proceso de recuperación de este gas en ET_MT1 incluye un absorbedor adicional para recuperar CO_2 de los gases de combustión (ver Sección 3.2.2 y Fig. 3.2 y 3.3). De esta forma, el hidrógeno y el dióxido de carbono con la pureza requerida se alimentan al sector de síntesis de metanol (1) (ver Fig. 3.7) para producir 200 t/día de metanol.

Respecto a los resultados del sistema de vapor, el consumo de energía, el trabajo de compresión, y los servicios de calefacción son mayores en ET_MT1 que para el proceso ET_H2. La energía requerida por los compresores aumenta ya que se requiere CO_2 a alta presión para la producción de metanol, y se incluye un compresor adicional en el bloque de síntesis de metanol para recomprimir una corriente de reciclo (COM 16 en Fig. 3.7). Por otro lado, los servicios de calefacción del proceso ET_MT1 duplican el valor obtenido en ET_H2, ya que hay mayores demandas de energía en la recuperación de CO_2, principalmente asociadas al rehervidor del regenerador. Se debe notar que ET_H2 incluye sólo un proceso de absorción para la corriente rica en etileno, mientras que ET_MT1 incluye además un absorber para secuestrar CO_2 desde los gases de combustión. Además, se deben suministrar servicios de calefacción adicionales en la destilación de metanol.

Aunque el proceso ET_MT1 tiene mayores requerimientos de energía que ET_H2, todavía se tiene un excedente disponible de gas combustible para la venta en función a su poder calorífico. Su producción es menor que en el caso de ET_H2, y los ingresos asociados son poco significativos.

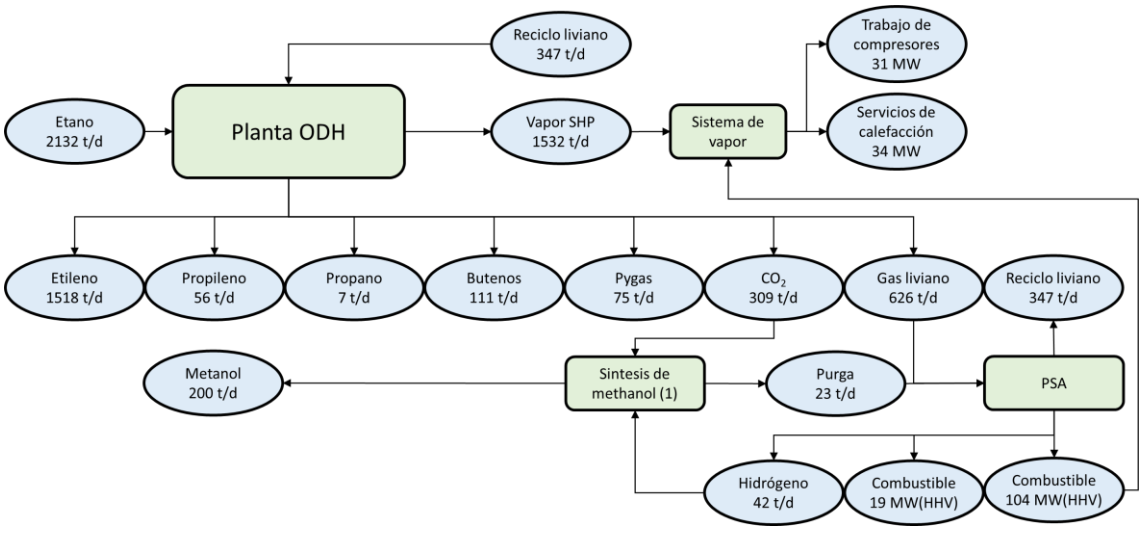

Figura 3.11: Resultados de la planta CL-ODH con producción de metanol a partir de hidrogenación de dióxido de carbono (ET_MT1)

3.4.3.3 *Productos en coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis (ET_MT2)*

La Fig. 3.12 muestra los flujos másicos de una planta CL-ODH con coproducción de etileno y metanol, este último a partir de gas de síntesis y dióxido de carbono (proceso ET_MT2). Mediante un proceso de destilación criogénica, esta alternativa de planta separa gas de síntesis con una composición molar de 90/9/1 H_2/CO/CH_4. La corriente de gas de síntesis se envía a síntesis de metanol (2) (ver Fig. 3.8).

El monóxido de carbono presente en el gas de síntesis representa una fuente adicional de carbono para la producción de metanol. De esta manera, en el proceso ET_MT2 se requiere menor cantidad de CO_2 que en el proceso ET_MT1. Además, el proceso ET_MT2 permite incrementar la producción de metanol en un 9% respecto a ET_MT1, ya que el CO contribuye a la producción de metanol.

Los servicios de calefacción del proceso ET_MT2 aumentan un 5 % con respecto a los de ET_MT1. Aunque la demanda de energía para la recuperación de CO_2 es un 17% menor, la destilación de metanol presenta una demanda adicional de energía de un 8%. Además, el trabajo total de los compresores aumenta un 8% en la planta ET_MT2. Este resultado se debe principalmente a la mayor energía requerida en los compresores ubicados en el sector de destilación criogénica (ver Fig. 3.5).

En esta alternativa de planta, se requiere una alimentación de metano adicional para satisfacer las demandas de energía del proceso, del orden de 1 MW.

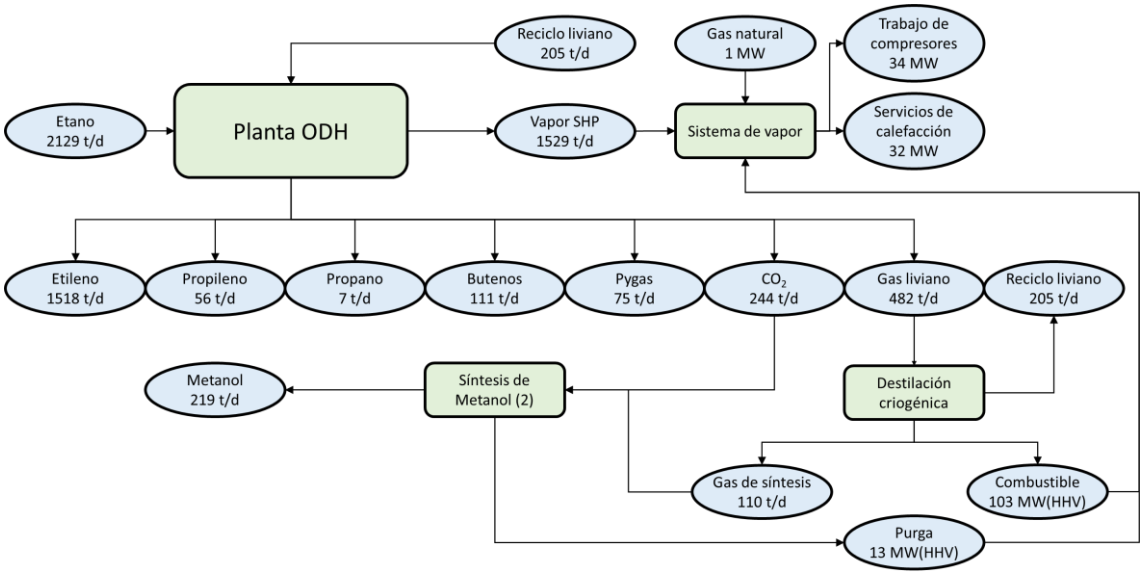

Figura 3.12: Resultados de la planta CL-ODH con producción de metanol a partir de gas de síntesis (ET_MT2)

3.4.4 Reactor en bucle químico

En la Fig. 3.13 se muestran los resultados principales relacionados con el diseño óptimo del reactor en bucle químico para deshidrogenación oxidativa de etano. Las condiciones óptimas de operación para la producción de etileno corresponden a la planta ET_MT2. El flujo másico total de etano alimentado al reactor es 2529 t/día, mientras que el flujo másico total de salida de la corriente rica en etileno es 3407 t/d. La diferencia entre estos dos flujos corresponde a una alimentación neta de oxígeno, que se incorpora a partir del óxido multi-metálico que circula en el reactor de bucle químico (ver Fig. 3.13).

En este caso, las presiones de operación de ambos reactores se consideran variables de optimización. Cuando la presión de operación es baja, se requiere un mayor trabajo de compresión en la corriente de salida del reactor, mientras que cuando se opera a una presión alta, se requiere mayor energía en el compresor de aire. En este caso, ambos reactores operan a la misma presión, cuyo valor óptimo es 1.8 bar para ambos reactores. Conviene notar que la conversión y las selectividades de las reacciones ODH se consideraron como valores fijos, por lo tanto, un modelo más riguroso de este reactor podría resultar en una solución de compromiso diferente ya que la presión del reactor también podría afectar los rendimientos de los productos de manera apreciable.

La reacción global de ODH es exotérmica, por lo que se dispone de energía térmica a alta temperatura. Esta energía se utiliza para precalentar las corrientes de alimentación y generar vapor de súper alta presión. Por esta razón, se lleva a cabo una integración energética completa como se observa en la Fig. 3.13.

Además, se dimensionan los reactores de bucle químico, conformado por el reactor de ODH y el reactor de aire. A partir de estas magnitudes se estima el costo mediante bloques calculadores en Aspen Plus. Los detalles correspondientes al dimensionamiento y las correlaciones de costos se muestran en el Anexo D. El volumen del reactor ODH es de 18 m^3, con un lecho catalítico de 806 kg. El volumen del reactor de aire (regenerador) es de 208 m^3, con un lecho catalítico de 5117 kg. Se estima un costo de capital de 10.01 y 63.30 MM $ para los reactores de ODH y de aire, respectivamente. En consecuencia, el costo total del reactor de bucle químico representa el 27 % del costo total instalado de la planta (que no considera contingencias y honorarios, ni las instalaciones auxiliares).

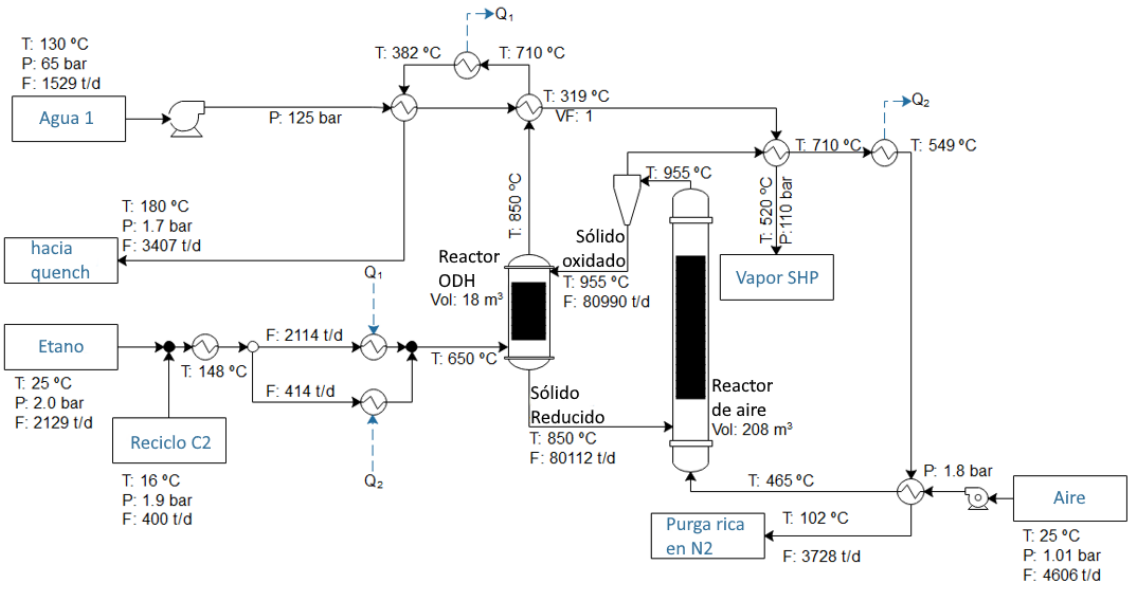

Figura 3.13: Condiciones de operación óptimas para el reactor CL-ODH en la coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis (ET_MT2)

3.4.5 Recuperación de CO_2

En la Fig. 3.14 se muestran los resultados más relevantes del sistema de recuperación de CO_2 para la planta ET_MT2. Estos resultados incluyen el contenido total aparente de CO_2 en las corrientes líquidas (w_{CO2}, que incluye CO_2 disuelto, HCO_3^-, y CO_2 asociado a piperazinas) y la fracción molar en las corrientes gaseosas(x_{CO2}).

Se observa que el absorbedor 1 recupera el 98% del dióxido de carbono de la corriente de proceso que contiene etileno. En este caso, se impone un límite superior en la composición de CO_2 para la corriente de procesos en 500 ppm, para su posterior tratamiento con NaOH.

El absorbedor 2 recupera el 24% de CO_2 de los gases de combustión. Conviene notar que este estudio no incluye restricciones que consideren impuestos a las emisiones de CO_2.

La temperatura máxima del absorbedor 2 es mayor que la del absorbedor 1 debido a las características de los gases de combustión. Estos gases provienen de la caldera, donde se considera un 10% de exceso de aire, y su presión es prácticamente la atmosférica. Además, tiene un punto de rocío de 61 ºC. En estas condiciones, el agua de los gases de combustión se condensa parcialmente e ingresa al sistema. En consecuencia, la corriente de tope del regenerador se enfría para condensar agua, que se remueve del sistema.

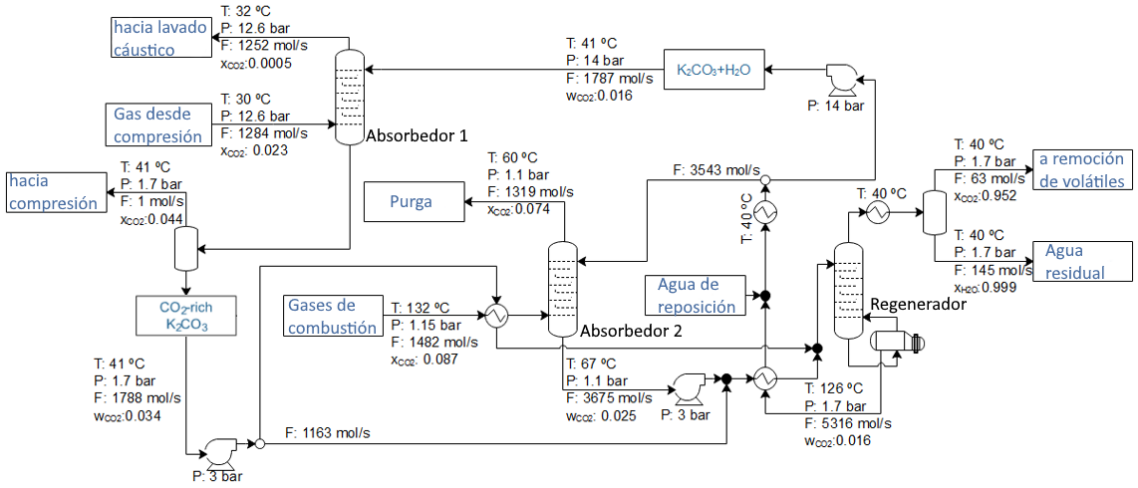

Figura 3.14: Condiciones de operación óptimas en la recuperación de CO_2 para en la coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis (ET_MT2)

Se estiman diámetros de 2.68, 5.95 y 2.41 m para el absorbedor 1, el absorbedor 2 y el regenerador, respectivamente. El absorbedor 2 presenta el mayor diámetro debido a que opera a presión atmosférica y por la magnitud del caudal de los gases de combustión que procesa. El costo de capital asociado con la recuperación de CO_2 es de 13.1 MM $, donde se separan 63 mol/s de CO_2. Este costo de inversión incluye unidades de procesos para la compresión de CO_2 y el tratamiento catalítico de los compuestos orgánicos volátiles. En el proceso ET_H2, el costo de capital asociado con la recuperación de CO_2 es de 6.1 MM $, y se recuperan 29 mol/s de CO_2.

3.4.6 Síntesis de metanol

En la Fig. 3.15 se muestran las condiciones óptimas para la producción de metanol en la tecnología de coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis (ET_MT2). En este reactor, se generan 85 mol/s de metanol, a partir de una alimentación al reactor de 1823 mol/s de gas de síntesis. La conversión de CO_2 por paso es del 23%. Dado que los compuestos inertes se acumulan en el sistema de reacción, se necesita purgar parte de la corriente de reciclo. Si se purga un porcentaje bajo de la corriente, la presión parcial de los inertes aumenta, y como consecuencia, disminuye la producción de metanol y aumenta el trabajo de compresión en el reciclo. Sin embargo, el gas de síntesis no reaccionado no se recupera de la corriente de purga, por lo que existe una solución de compromiso. Los resultados óptimos indican que el caudal de la corriente de purga es un 3% de la corriente de reciclo.

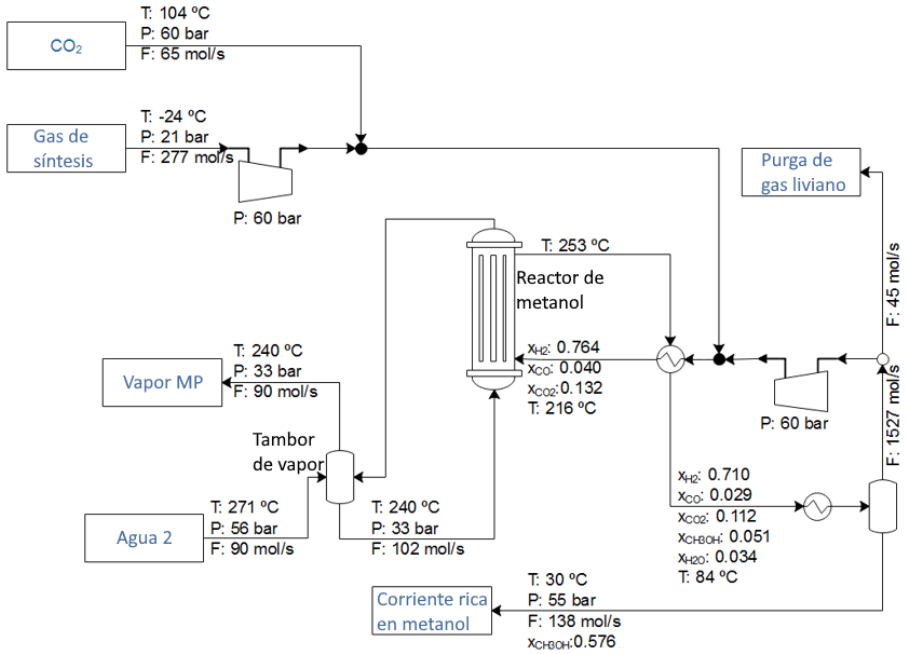

Figura 3.15: Condiciones de operación óptimas en síntesis de metanol 2 para la coproducción de etileno y metanol a partir de dióxido de carbono y gas de síntesis

Se utiliza una corriente de agua saturada a 33 bar como refrigerante para la reacción de síntesis exotérmica de metanol. De esta manera, se generan 90 mol/s de vapor de media presión, que se utilizan para alimentar una turbina, y posteriormente, proporcionar servicios de calefacción en la planta.

El costo de capital asociado con la síntesis de metanol es de 9.07 MM $. Este valor incluye el compresor para la corriente de reciclo, y para la corriente de alimentación de gas de síntesis, pero no incluye la columna de destilación para purificar los productos finales.

3.5 Conclusiones

En este Capítulo, se proponen tres alternativas de coproducción de etileno y productos de interés, aguas debajo de un reactor de deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico (CL-ODH), que es la tecnología óptima determinada en el Capítulo 2. Estas alternativas se modelan y optimizan en el modo orientado a ecuaciones de Aspen Plus. Se emplean modelos rigurosos para calcular los requerimientos energéticos de los procesos necesarios para alcanzar la pureza del etileno comercial y los subproductos correspondientes.

Como primera alternativa se estudia, la coproducción de etileno e hidrógeno (ET_H2, caso base). Luego, se estudian alternativas adicionales para valorizar subproductos gaseosos, tales como hidrógeno, dióxido de carbono y gas de síntesis. En la segunda alternativa, se produce metanol a partir de CO_2 e H_2, mediante el uso de una configuración de dos reactores para la síntesis de metanol y un sistema de PSA para la recuperación de hidrógeno (ET_MT1). En la

tercera alternativa, se utiliza la síntesis convencional de metanol, y se incluye una separación criogénica para recuperar el gas de síntesis del proceso (ET_MT2). Estas últimas dos opciones utilizan una fracción de CO_2 recuperada a partir de los gases de combustión.

Los resultados numéricos muestran que el proceso ET_MT2 es la alternativa óptima, ya que mejora tanto el beneficio económico como el desempeño ambiental, respecto del caso base ET_H2. A pesar de que ET_MT2 incluye una separación criogénica, que tiene una gran demanda de energía, puede producir más metanol para su venta, con respecto a ET_MT1. Además, es importante tener en cuenta que el proceso ET_MT2 genera un producto valioso, como metanol, a partir de CO_2, que proviene de la reacción de CL-ODH como un producto indeseado y de los gases de combustión de la caldera.

Los resultados numéricos indican que ET_MT2 tiene ventajas con respecto al proceso convencional de craqueo con vapor (SC) en la producción de etileno, cuyos indicadores económicos se estimaron en el Capítulo 2. Con respecto al desempeño económico, los resultados muestran que el costo de producción de etileno asociado a ET_MT2 es menor en un 19 % con respecto a la tecnología de SC. Asimismo, el valor neto presente de ET_MT2 supera en un 15 % al calculado para el proceso de SC. Desde el punto de vista ambiental, ET_MT2 tiene el potencial de reducir las emisiones de CO_2 en un 67 % comparado con el proceso SC.

3.6 Referencias

An, J., Na, J., Lee, U., Han, C., 2018. Design of carbon dioxide dehydration process using derivative-free superstructure optimization. Chem. Eng. Res. Des. 129, 344–355. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.028

Anicic, B., Trop, P., Goricanec, D., 2014. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. Energy 77, 279–289. https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.069

Arnold, S.C., Gaffney, A.M., Song, R., Yeh, C.Y., 2013. Process for producing ethylene via oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane.

Aspen Technology, 2011. Getting Started Using Equation Oriented Modeling.

Basini, L.E., Guarinoni, A., 2013. Short contact time catalytic partial oxidation (SCT-CPO) for synthesis gas processes and olefins production. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 17023–17037. https://doi.org/10.1021/ie402463m

Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W., 1997. Systematic Methods of Chemical Process Design, New Jersey. Prentice Hall PTR.

Bussche, K.M. Vanden, Froment, G.F., 1996. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al2O3Catalyst. J.

Catal. 161, 1–10.

Chen, L., Jiang, Q., Song, Z., Posarac, D., 2011. Optimization of methanol yield from a Lurgi reactor. Chem. Eng. Technol. 34, 817–822.

Cullinane, J.T., Rochelle, G.T., 2004. Carbon dioxide absorption with aqueous potassium carbonate promoted by piperazine. Chem. Eng. Sci. 59, 3619–3630.

Darde, A., Haik-Beraud, N., Hernandez, A., Teixeira, G., 2015. Method for separating a mixture of carbon monoxide, methane, hydrogen and optionally nitrogen by cryogenic distillation.

Dowling, A.W., Biegler, L.T., 2015. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. Comput. Chem. Eng. 72, 3–20.

Feron, P., 2016. Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide, 1st Editio. ed. Woodhead Publishing, Sawston.

Gao, N., Zhai, C., Sun, W., Zhang, X., 2015. Equation oriented method for Rectisol wash modeling and analysis. Chinese J. Chem. Eng. 23, 1530–1535.

Gao, T., Rochelle, G.T., 2022. Creative absorber design and optimization for CO_2 capture with aqueous piperazine. Int. J. Greenh. Gas Control 113, 103534. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2021.103534

Gao, W., Liang, S., Wang, R., Jiang, Q., Zhang, Y., Zheng, Q., Xie, B., Toe, C.Y., Zhu, X., Wang, J., 2020. Industrial carbon dioxide capture and utilization: state of the art and future challenges. Chem. Soc. Rev. 49, 8584–8686.

García Prieto, C. V, Ramos, F.D., Estrada, V., Villar, M.A., Diaz, M.S., 2017. Optimization of an integrated algae-based biorefinery for the production of biodiesel, astaxanthin and PHB. Energy 139, 1159–1172.

Gronemann, V., Liebner, W., Zanno, P. di, di Pontzen, F., Rothaemel, M., 2010. CO_2 based Methanol ready for industrial Scale. Nitrogen+ Syngas 308, 36–39.

Gunukula, S., Klein, S.J.W., Pendse, H.P., DeSisto, W.J., Wheeler, M.C., 2018. Techno-economic analysis of thermal deoxygenation based biorefineries for the coproduction of fuels and chemicals. Appl. Energy 214, 16–23.

Haribal, V.P., Neal, L.M., Li, F., 2017. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis. Energy 119, 1024–1035. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.039

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.

Jara, J.A., Garea, A., Irabien, J.A., 2005. Simulation of-Xylene Oxidation into Phthalic Anhydride: Rigorous Multitubular Catalytic Reactor Modelling and Exportation into the Process

Flowsheet, in: European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE)–15, L. Puigjaner and A. Espuna (Editors), Elsevier Science BV.

Jiang, X., Nie, X., Guo, X., Song, C., Chen, J.G., 2020. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. Chem. Rev. 120, 7984–8034. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723

Johnson, N., Baltrusaitis, J., Luyben, W.L., 2017. Design and control of a cryogenic multi-stage compression refrigeration process. Chem. Eng. Res. Des. 121, 360–367. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.018

Julián-Durán, L.M., Ortiz-Espinoza, A.P., El-Halwagi, M.M., Jiménez-Gutiérrez, A., 2014. Techno-Economic Assessment and Environmental Impact of Shale Gas Alternatives to Methanol. ACS Sustain. Chem. Eng. 2, 2338–2344. https://doi.org/10.1021/sc500330g

Keller, T., Shahani, G., 2016. PSA technology: beyond hydrogen purification. Chem. Eng. 123, 50.

Knaebel, K.S., 1999. The basics of adsorber design. Chem. Eng. 106, 92–103.

Lange, J.-P., Schoonebeek, R.J., Mercera, P.D.L., Van Breukelen, F.W., 2005. Oxycracking of hydrocarbons: chemistry, technology and economic potential. Appl. Catal. A Gen. 283, 243–253.

Leung, D.Y.C., Caramanna, G., Maroto-Valer, M.M., 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. Renew. Sustain. Energy Rev. 39, 426–443.

M. Montañés, R., GarÐarsdóttir, S.Ó., Normann, F., Johnsson, F., Nord, L.O., 2017. Demonstrating load-change transient performance of a commercial-scale natural gas combined cycle power plant with post-combustion CO_2 capture. Int. J. Greenh. Gas Control 63, 158–174. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.05.011

Mansouri, R., Boukholda, I., Bourouis, M., Bellagi, A., 2015. Modelling and testing the performance of a commercial ammonia/water absorption chiller using Aspen-Plus platform. Energy 93, 2374–2383.

Mevawala, C., Jiang, Y., Bhattacharyya, D., 2019. Techno-economic optimization of shale gas to dimethyl ether production processes via direct and indirect synthesis routes. Appl. Energy 238, 119–134.

Nguyen, H.L.Q., Wong, D.S.-H., 2021. Integration of rich and lean vapor recompression configurations for aqueous ammonia-based CO_2 capture process. Chem. Eng. Res. Des. 169, 86–96. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.020

Ochedi, F.O., Yu, J., Yu, H., Liu, Y., Hussain, A., 2020. Carbon dioxide capture using liquid absorption methods: a review. Environ. Chem. Lett. 1–33.

Osman, A.I., Hefny, M., Maksoud, M.I.A.A., Elgarahy, A.M., Rooney, D.W., 2020. Recent advances

in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. Environ. Chem. Lett. 1–53.

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D.B., Weiss, G., Witte, C., 2012. Methanol. Ullmann's Encycl. Ind. Chem.

Peschel, A., Jörke, A., Sundmacher, K., Freund, H., 2012. Optimal reaction concept and plant wide optimization of the ethylene oxide process. Chem. Eng. J. 207, 656–674.

Putra, Z.A., 2016. Use of Process Simulation for Plant Debottlenecking. Indones. J. Sci. Technol. 1, 74–81.

Rejowski Jr, R., Shah, V., Fontenot, C.E., de Tarso, P., Santos, V.E.N., 2009. Sustain activities for real-time optimization models of ethylene plants, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 351–356.

Sadrameli, S.M., Goswami, D.Y., 2007. Optimum operating conditions for a combined power and cooling thermodynamic cycle. Appl. Energy 84, 254–265.

Saito, M., 1998. R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO_2 and H_2. Catal. Surv. from Asia 2, 175–184.

Saito, M., Takeuchi, M., Fujitani, T., Toyir, J., Luo, S., Wu, J., Mabuse, H., Ushikoshi, K., Mori, K., Watanabe, T., 2000. Advances in joint research between NIRE and RITE for developing a novel technology for methanol synthesis from CO_2 and H_2. Appl. Organomet. Chem. 14, 763–772.

Shenoy, T.A., 1980. Cryogenic process for separating synthesis gas.

Toyir, J., Miloua, R., Elkadri, N.E., Nawdali, M., Toufik, H., Miloua, F., Saito, M., 2009. Sustainable process for the production of methanol from CO_2 and H_2 using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst. Phys. Procedia 2, 1075–1079.

Ushikoshi, K., Mori, K., Kubota, T., Watanabe, T., Saito, M., 2000. Methanol synthesis from CO_2 and H_2 in a bench-scale test plant. Appl. Organomet. Chem. 14, 819–825.

Van der Vaart, D.R., Vatavuk, W.M., Wehe, A.H., 1991. The cost estimation of thermal and catalytic incinerators for the control of VOCs. J. Air Waste Manage. Assoc. 41, 497–501.

Vlysidis, A., Binns, M., Webb, C., Theodoropoulos, C., 2011. A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals. Energy 36, 4671–4683.

Wernicke, H.-J., Plass, L., Schmidt, F., 2014. Methanol generation, in: Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Springer, pp. 51–301.

Yeo, Z.Y., Chew, T.L., Zhu, P.W., Mohamed, A.R., Chai, S.-P., 2012. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review. J. Nat. Gas Chem. 21, 282–298.

Zimmermann, H., Walzl, R., 2009. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ethylene. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Capítulo 4: Diseño óptimo de plantas de coproducción de etileno y propileno utilizando Programación Disyuntiva Generalizada y redes de estados y equipos

4.1 Introducción

La revolución promovida por la explotación de los reservorios de shale gas ha resultado en una mayor disponibilidad de líquidos del gas natural (natural gas liquids, NGLs), que son excelentes alimentaciones para industrias químicas. En particular, hay ventajas económicas cuando se utilizan NGLs para la producción de olefinas en lugar de naftas (Siirola, 2014). En consecuencia, actualmente existe una tendencia a modificar hornos de craqueo para operar con etano (Gu et al., 2020; Jenkins, 2012), incluso en países que importan NGLs (U.S. Energy Information Administration, 2019). Este cambio de alimentación resulta en una disminución de la producción de propileno ya que la selectividad a esta olefina es mayor en el craqueo de nafta, comparado con el craqueo de etano. Además, la demanda de propileno continúa creciendo principalmente por el consumo de polipropileno (Baker, 2018; Rodríguez-Vallejo et al., 2020). La combinación de ambos factores pone en manifiesto la necesidad de desarrollar tecnologías específicas para la producción de propileno (Lavrenov et al., 2015).

Se han propuesto diferentes procesos alternativos para producir propileno a partir de materias primas petroquímicas y químicos intermedios, tales como metanol a olefinas (Tian et al., 2015), metanol a propileno (Ali et al., 2019; Koempel & Liebner, 2007), metátesis de olefinas (Mol, 2004), deshidrogenación de propano (Nawaz, 2015), y craqueo catalítico en lecho fluido (Akah & Al-Ghrami, 2015). Entre estas alternativas, la deshidrogenación de propano y la metátesis de olefinas son tecnologías particularmente interesantes ya que podrían utilizarse, en conjunto con el craqueo con vapor de etano, para coproducir etileno y propileno eficientemente.

En la búsqueda de nuevos diseños de plantas químicas para la producción de olefinas, las herramientas de programación matemática constituyen un poderoso soporte para la toma de decisiones. Diaz y Bandoni (Diaz & Bandoni, 1996) formularon un problema mixto entero no lineal (mixed integer no linear problema, MINLP) para optimizar las condiciones de operación de una planta de etileno a partir de etano. Lee et al. (Lee et al., 2003) propusieron una superestructura basada en la representación en red de estados y tareas (Yeomans & Grossmann, 1999a), y determinaron el esquema óptimo que minimiza el costo de separar una mezcla de olefinas dada. Onel, Niziolek, & Floudas (Onel et al., 2016) abordaron la producción de olefinas a partir de gas natural, via metanol. Gong & You (Gong & You, 2018) estudiaron el diseño óptimo

de un proceso integrado para la separación de shale gas y la manufactura de productos químicos mediante la formulación de una superestructura, incluyendo craqueo con vapor de etano, procesos de deshidrogenación oxidativa, y deshidrogenación catalítica como tecnologías alternativas. La optimización simultánea de redes de reacción y sistemas de separación ha sido abordada recientemente en la literatura (Kong & Maravelias, 2020a; Ryu et al., 2020). Pedrozo et al. (Pedrozo et al., 2020) han propuesto un algoritmo para el diseño óptimo de plantas de etileno basado en el uso de modelos subrogados lineales por partes.

De acuerdo a los datos relevados, el diseño de plantas de olefinas incluyendo las tecnologías de deshidrogenación de propano y metátesis de olefinas como alternativas no se había abordado en la literatura hasta la realización del presente trabajo de tesis. Asimismo, la optimización de superestructuras de procesos químicos se realiza frecuentemente empleando modelos simplificados (shortcut models) para las columnas de destilación (Kong & Maravelias, 2020b; Narváez-García et al., 2017). Sin embargo, aunque estas aproximaciones permiten simplificar el modelo de optimización, pueden introducir errores significativos cuando son comparadas con modelos rigurosos basados en balances de masa y energía, relaciones de equilibrio de fases, y sumatoria de fracciones molares (MESH) (Dowling & Biegler, 2015), y en consecuencia, la estimación del desempeño económico del proceso puede resultar deficiente.

En este Capítulo, se propone incorporar dentro de una superestructura diferentes tecnologías para una planta de olefinas aplicando la representación de redes de estados y equipos (state equipment network, SEN) (Yeomans & Grossmann, 1999a), y modelos rigurosos (MESH) para las columnas de destilación. De esta manera, se toma en cuenta la importancia del tren de separación en el proceso. Se consideran el craqueo con vapor de etano, de propano, la deshidrogenación de propano, y la metátesis de olefinas como potenciales tecnologías para la producción de etileno y propileno. El modelo se formula como un problema de Programación Disyuntiva Generalizada (Generalized Disjunctive Programming, GDP), que se resuelve con una implementación propia del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (logic-based outer approximation, L-bOA). Los resultados numéricos aportan una perspectiva valiosa para el análisis de plantas de olefinas integradas, ya que se analizan distintos escenarios de precios considerando materias primas y costos de utilidades de Estados Unidos, la Unión Europea, Rusia, y Argentina. Además, se aplica integración energética a la configuración óptima obtenida para cada escenario de precios, y así, se evalúa el potencial beneficio económico del ahorro energético.

4.2 Descripción de procesos

En esta sección se aborda el diseño óptimo para la producción de etileno y propileno con una capacidad de planta 500000 t/año para cada olefina. En la Fig. 4.1 se representa de forma simplificada las alternativas de procesos consideradas en este trabajo para la coproducción de etileno y propileno. Las materias primas que se consideran son etano y propano. La planta entera consiste principalmente de tres partes diferentes: conversión de alcanos, tren de purificación, y metátesis de olefinas.

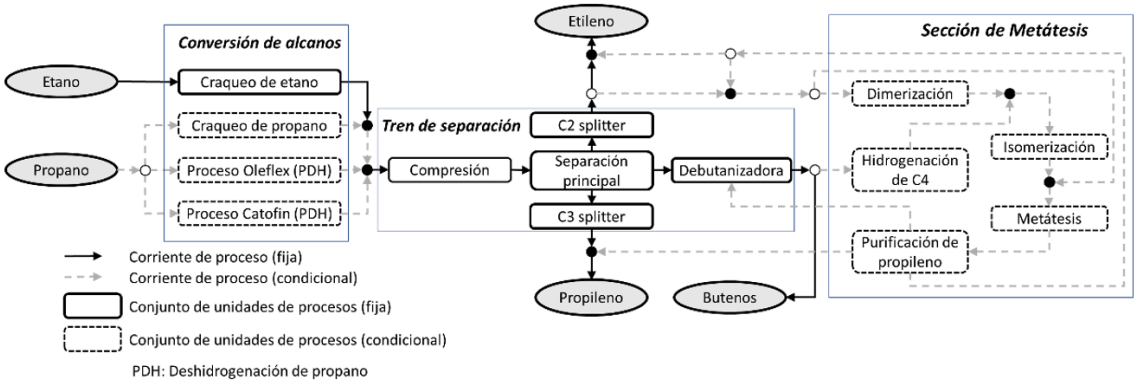

Figura 4.1: Superestructura simplificada de alternativas de procesos para la coproducción de etileno y propileno

4.2.1 Tecnologías consideradas para la conversión de alcanos

Tecnologías para la conversión de etano: A pesar de que en el Capítulo 2 se estudió cómo el proceso de deshidrogenación oxidativa con bucle químico puede mejorar la rentabilidad en la producción de etileno, en este Capítulo se orienta el estudio de tecnologías para producir propileno que se puedan acoplar al proceso convencional de craqueo con vapor. Por esta razón, sólo se considera al proceso convencional como vía reactiva para producir etileno a partir de etano.

Tecnologías para la conversión de propano: Se considera tres vías reactivas diferentes para procesar la posible alimentación de propano. La primera consiste en el craqueo térmico de propano, que produce principalmente etileno (Zimmermann & Walzl, 2009), aunque la selectividad a esta olefina es menor en comparación al craqueo de etano. Se requieren sofisticados hornos de craqueo que operan a altas temperaturas, como en el craqueo de etano. La segunda es la deshidrogenación de propano llamada UOP Oleflex (Onel et al., 2016), que ha sido probada satisfactoriamente a nivel comercial, y emplea un catalizador basado en Pt−Sn/Al_2O_3, que es altamente activo y estable. Tiene una selectividad hacia propileno de 85 % y una conversión por paso del 36 %. Este proceso consta de cuatro reactores de flujo radial de lecho móvil con intercambiadores de calor entre etapas, que permiten la producción continua de propileno y la regeneración del catalizador (Chin et al., 2011). Estas características

contribuyen a la reducción de los costos asociadas a la reacción química. Por otro lado, se co-alimenta hidrógeno con el propano para desacelerar la desactivación del catalizador que se produce mediante la formación de coque (Zangeneh et al., 2013). Este último requisito incrementa el flujo volumétrico a procesar en el tren de separación, aumentando los costos relacionados con esta sección.

La última opción considerada es una deshidrogenación de propileno denominada proceso Catofin (Onel et al., 2016), también probada a escala industrial, y su selectividad hacia propileno es alrededor del 88 %, con una conversión por paso de 40 %. Utiliza un catalizador basado en Cr/Al_2O_3.

Estas tecnologías de deshidrogenación de propano fueron tomadas en cuenta debido a que han sido las más comercializadas en los últimos años (Lavrenov et al., 2015).

4.2.2 Tren de separación principal

Debido al hecho de que las corrientes de salida de los diferentes reactores para la conversión de etano y propano incluyen prácticamente las mismas especies químicas, estas corrientes pueden ser mezcladas para ser procesadas en un único tren de separación que permita obtener los productos finales purificados. Así, esta estrategia resulta en una intensificación de procesos.

Las principales características del tren de purificación en una planta de etileno se explicaron en el Capítulo 2, y se encuentran descriptas en la literatura (Zimmermann & Walzl, 2009). Este se compone de una torre de quench para disminuir la temperatura de la corriente de salida del reactor, un conjunto de etapas de compresión para incrementar la presión de la mezcla, un reactor de acetileno, y una secuencia de columnas de destilación para realizar las separaciones correspondientes. Existen varios diseños posibles del tren de separación que permiten lograr ahorros energéticos, y así, una mejora de la economía del proceso. La mejor opción depende de la composición de la mezcla de entrada, y el esquema de separación es etiquetado mayormente por el corte de la primera columna. Así, los principales diseños incluyen primero demetanizadora, primero deetanizadora, y primero depropanizadora. Sin embargo, para abordar sistemáticamente el problema de diseño, en este Capítulo se utiliza el enfoque de redes de estados y equipos (Yeomans & Grossmann, 1999a). Esta representación nos permite considerar todas las posibles configuraciones para purificar los subproductos, y seleccionar la mejor entre ellas.

Los separadores de C2 y C3 purifican los productos principales, etileno y propileno, respectivamente, y el etano y el propano separados se recirculan a "conversión de alcano" (ver Fig. 4.1). La columna debutanizadora produce una corriente de buteno que se puede vender o

alimentar a la “sección de Metátesis”. Además, se obtiene gasolina de pirólisis de la parte inferior de esta última columna, pero con el fin de simplificar la Fig. 4.1, se omitió este detalle.

4.2.3 Metátesis de olefinas

Un proceso alternativo para la producción de propileno es la metátesis de etileno y 2-buteno. Esta tecnología utiliza catalizadores heterogéneos de WO_3/SiO_2 (Jiang et al., 2016). La principal ventaja de esta vía reactiva es que la corriente de salida del reactor no contiene ni etano, ni propano; de esta forma no se requieren grandes columnas separadoras con decenas de etapas, y se ahorra energía en la purificación de los productos finales (Mol, 2004). Esto significa que se tiene una potencial disminución en los costos fijos y variables en la etapa de purificación. Sin embargo, se requiere el uso de columnas diferentes a las empleadas en el tren de separación principal. Por esta razón, la corriente de salida del reactor de metátesis no se procesa en el tren de separación principal (descripto anteriormente); los productos obtenidos en este reactor se alimentan a equipos adicionales que se incluyen en esta parte de la planta.

Las materias primas son el etileno y la mezcla de butenos. Como la mezcla de butenos proviene de la conversión de etano y propano, esta contiene vinil acetileno, butileno, y diferentes isómeros de 1-buteno. Entonces, esta materia prima se alimenta primero a un reactor de hidrogenación selectiva para eliminar los dienos y eninos. Luego, la mezcla se alimenta a un reactor de isomerización para incrementar la composición de trans-2-buteno. Posteriormente, la corriente de etileno y los butenos se mezclan y se calientan hasta la temperatura de reacción (Jiang et al., 2016). La corriente resultante se alimenta a un reactor catalítico de lecho fijo, donde tiene lugar la reacción de metátesis. La corriente de salida de este reactor es una mezcla de etileno, propileno y C_4^+. Esta mezcla se separa en una secuencia de columnas de destilación. El etileno se puede recircular en el proceso de metátesis o mezclarse con el etileno para la venta. El propileno se mezcla con la corriente de propileno para la venta. La corriente de C_4^+ se recircula a la columna debutanizadora del tren de separación principal. Además, existe la posibilidad de incluir un reactor de dimerización para convertir el etileno en una mezcla de butenos, la cual también se alimenta al reactor de isomerización. Esto permite mayor flexibilidad en la producción de propileno por esta vía (Metzger et al., 2016).

4.3 Metodología

4.3.1 Programación Disyuntiva Generalizada

Se formula un problema de optimización de una superestructura para el diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno. Se representa la superestructura con un modelo de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) (Chen et al., 2018; Pedrozo et al., 2020; Trespalacios & Grossmann, 2014; Vecchietti & Grossmann, 2000), donde la presencia de las

unidades de procesos se asocia a variables Booleanas. Su formulación general se expresa de la siguiente forma

(P-GDP):

$$max\ NPV = f(x)$$

$$s.t.\ g(x) \leq 0$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ h_u(x) \leq 0 \\ A_u x \leq b \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ B_u x = 0 \end{bmatrix} u \epsilon Ud$$

$$\bigvee_{t \epsilon Ta_u} \begin{bmatrix} YT_{u,t} \\ C_{u,t} x = 0 \end{bmatrix} u \epsilon USEN$$

$$\Omega(Y_u, YT_{u,t}) = True$$

$$x \epsilon X \subseteq \mathbb{R}^n$$

$$Y_u \epsilon \{Verdadero, Falso\}\ u \epsilon Ud$$

$$YT_{u,t} \epsilon \{Verdadero, Falso\}\ t \epsilon Ta_u\ u \epsilon USEN$$

La función objetivo es maximizar el valor presente neto (net present value, NPV), sujeto a restricciones generales, disyunciones para las unidades de procesos, disyunciones para la red de estados y equipos (SEN) asociadas al orden de las columnas de separación, y restricciones lógicas. Y_u es la variable Booleana que es verdadera si la unidad u es seleccionada, y falsa en caso contrario; $YT_{u,t}$ es la variable Booleana que es verdadera si la tarea t se realiza en la unidad u, y falsa en caso contrario; y x son las variables continuas que incluyen los flujos de materia, presiones y temperatura de operación, flujos de entalpía, variables internas de las unidades y costos de capital; Ud es el subconjunto de unidades condicionales; $USEN$ es el conjunto de unidades que pueden realizar diferentes tareas; y Ta_u es el conjunto de tareas que se pueden realizar en la unidad u.

El problema GDP resultante es sumamente complejo debido a su tamaño y cantidad de términos no lineales. Para resolver este problema, en esta tesis se implementó el algoritmo L-bOA (Chen et al., 2018; Türkay & Grossmann, 1996; Vecchietti & Grossmann, 2000) en el ambiente de programación GAMS (Rosenthal, 2014), como se detalla en la Sección 4.3.3.

4.3.2 Redes de estados y equipos

Se utiliza el enfoque de redes de estados y equipos (state-equipment network, SEN) para modelar los potenciales trenes de separación, así como las configuraciones alternativas del reactor de acetileno. El diseño del tren de separación principal es crítico para la economía del proceso. Debido a la característica combinatorial de la red, la complejidad del problema se incrementa drásticamente con el número de unidades y tareas incluidas en la superestructura. Yeomans & Grossmann (Yeomans & Grossmann, 1999a, 1999b) propusieron el enfoque SEN para abordar sistemáticamente este problema. Los mismos autores también propusieron el

enfoque de redes de tareas y estados (state-task network, STN) (Yeomans & Grossmann, 1999a). Como el enfoque SEN requiere menos unidades de procesos, se obtiene un problema de menor tamaño comparado con la metodología STN; y SEN es más adecuado para el uso de modelos rigurosos en columnas de destilación (Yeomans & Grossmann, 2000). Asimismo, en la representación SEN, las unidades de procesos posibles siempre están presentes debido a que el número de columnas depende de la cantidad de componentes a ser separados. En consecuencia, el número de flujos y variables de dimensionamiento forzados a ser nulo se reduce, así como potenciales problemas de singularidad numérica (Kocis & Grossmann, 1989; Türkay & Grossmann, 1996). En SEN, los estados alimentados y producidos en las unidades dependen de las tareas potenciales que puede realizar cada equipo. En esta tesis, la asignación de tareas se basa en la localización del corte de la mezcla para las columnas (Novak et al., 1996; Yeomans & Grossmann, 1999b). Mientras este enfoque es más complejo desde el punto de vista combinatorio que el SEN basado en el número de componentes propuesto en la literatura (Yeomans & Grossmann, 1999a), tiene el potencial de mejorar el desempeño computacional durante el proceso de optimización ya que presenta menor variación en las propiedades físicas entre las tareas discretas (Mencarelli et al., 2020).

En la representación de la superestructura se incluyen unidades (u) que pueden corresponder a unidades de procesos, materias primas, productos, o estados, como se muestra en la Fig. 4.2. Así, $F_{u1,u,j}$ y $x_{u1,u,j}$ son los flujos y las fracciones molares del componente j para la corriente de procesos que parte desde $u1$ hacia u, respectivamente. $T_{u1,u}$, $P_{u1,u}$, y $H_{u1,u}$ corresponden a la temperatura, presión y entalpía de la corriente de proceso que parte desde $u1$ hacia u. Para simplificar, la temperatura de la corriente que sale desde la unidad u se define como la variable Tu_u, mientras que Q_u y W_u son la demanda de energía y el trabajo asociado a la unidad u, respectivamente. Las fases de las corrientes son predeterminadas, con excepción de las corrientes relacionadas con estados. Como el cálculo de la entalpía de componente puro depende de su fase, $Hj_{p,u,j}$ es la entalpía específica en la fase p del componente j evaluado a la temperatura de la corriente de proceso que parte desde u. De esta forma, $xv_{u,j}$ y $xl_{u,j}$ son las fracciones molares de vapor y líquido para el componente j de la corriente que parte desde u, respectivamente. En relación a variables económicas, CC_u es el costo de capital asociado a la unidad de proceso u.

Los estados (Ust) se utilizan para modelar decisiones discretas relacionadas al sistema de separación (ver Fig. 4.2). Divisores y mezcladores de corrientes con un solo flujo de entrada y salida distinto de cero se modelan con ecuaciones lineales para eliminar términos no convexos

(Kocis & Grossmann, 1989). Estas unidades son consideradas como estados y nos referimos a ellas como divisores-SEN y mezcladores-SEN.

Las tres columnas candidatas a ser la primera y el reactor de acetileno se muestran en la Fig. 4.2, donde se presentan explícitamente las conexiones de la red de estados y equipos. Estos estados son definidos por la presencia de grupos de componentes, que son los siguientes: H_2 (hidrógeno), C_1 (metano); C_2 (etano y etileno); C_2^a (etano, etileno, y acetileno); C_3 (componentes con 3 átomos de carbono), y C_4^+ (componentes con 4 o más átomos de carbono).

Como se muestra en la Fig. 4.2, las interconexiones entre unidades son variables y se encuentran sujetas a decisiones discretas, como se describe a continuación. El reactor de acetileno también se encuentra dentro de la representación SEN. Sin embargo, sólo se consideran configuraciones donde este reactor está al inicio del tren, ya que son las más eficientes desde el punto de vista energético (Zimmermann & Walzl, 2009). En consecuencia, las especies H_2, C_1 y C_2^a deben estar presentes en la corriente de alimentación al reactor de acetileno.

Considerando que cada unidad puede realizar solo una tarea, la Fig. 4.2 muestra que cada estado tiene a lo sumo un flujo de entrada y un flujo de salida distinto de cero. Además, se considera que los flujos molares, temperaturas, presiones y entalpías de las corrientes que no forman parte del esquema óptimo son nulas. Así, los estados incluyen las siguientes ecuaciones

$$\sum_{u1\epsilon UI_u} T_{u1,u} = \sum_{u2\epsilon UO_u} T_{u,u2} \quad u\epsilon Ust \tag{4.1.1}$$

$$\sum_{u1\epsilon UI_u} P_{u1,u} = \sum_{u2\epsilon UO_u} P_{u,u2} \quad u\epsilon Ust \tag{4.1.2}$$

$$\sum_{u1\epsilon UI_u} H_{u1,u} = \sum_{u2\epsilon UO_u} H_{u,u2} \quad u\epsilon Ust \tag{4.1.3}$$

donde UI_u y UO_u son subconjuntos de unidades que definen las conexiones entre ellas

$UI_u = \{u1: u\ tiene\ un\ flujo\ de\ entrada\ desde\ u1\}$

$UO_u = \{u2: u\ tiene\ un\ flujo\ de\ salida\ hacia\ u2\}$

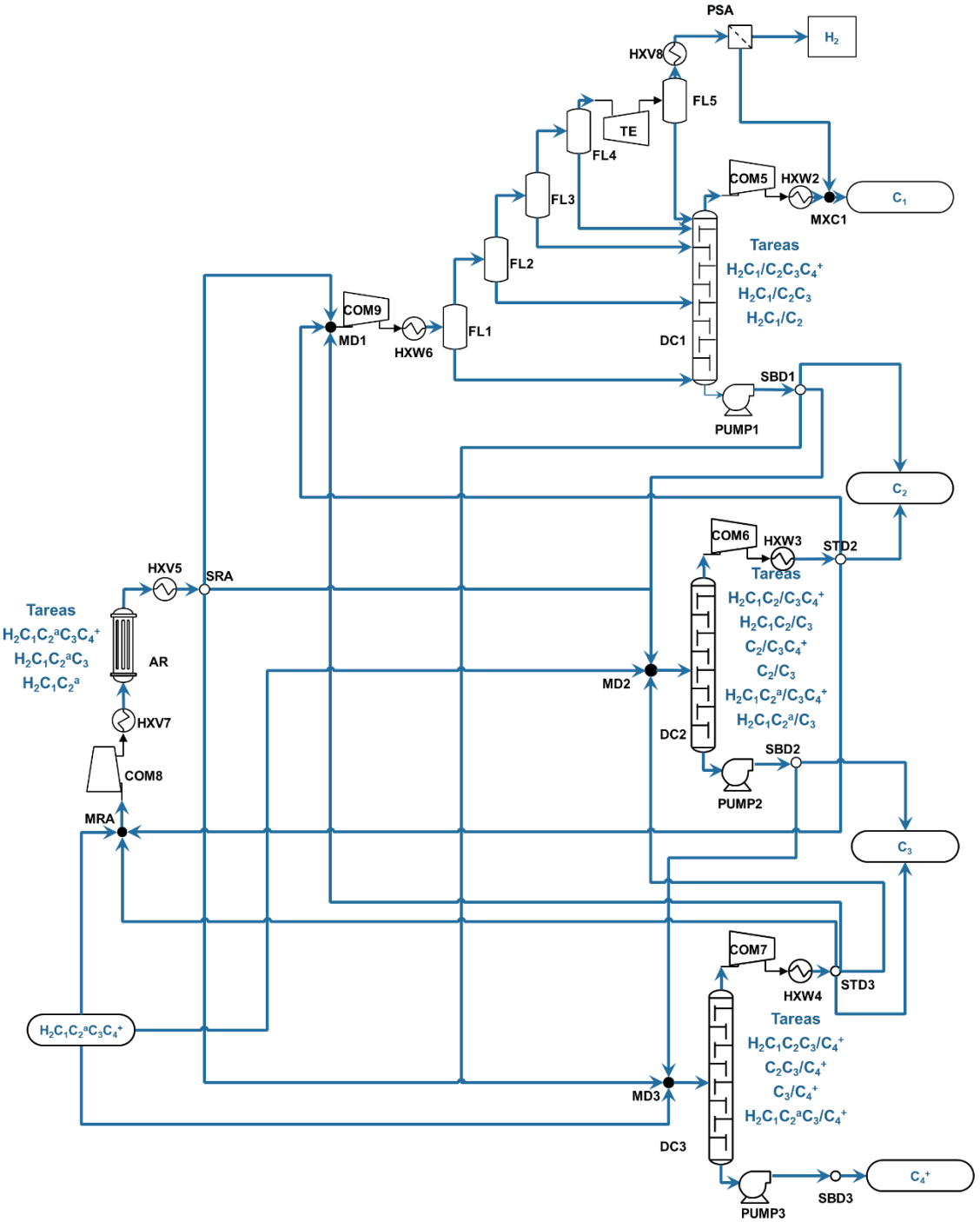

Figura 4.2: Red de estados y equipos para el tren de separación principal. H_2 (hidrógeno); C_1 (metano); C_2 (etano y etileno); C_2^a (etano, etileno, y acetileno); C_3 (componentes con 3 átomos de carbono), y C_4^+ (componentes con 4 o más átomos de carbono)

En relación a las disyunciones asociadas con la representación SEN, se incluye la asignación de estados basada en la selección de tareas en las unidades. La formulación correspondiente es la siguiente:

$$\bigvee_{t\epsilon Ta_u}\begin{bmatrix} YT_{u,t} & \\ F_{u1,u\prime,j} = F_{u\prime,u2,j} & j\epsilon J \\ T_{u1,u\prime} = T_{u\prime,u2} & u1\epsilon Us^{in}_{u\prime,u,t} \\ P_{u1,u\prime} = P_{u\prime,u2} & u2\epsilon UO_{u\prime} \\ H_{u1,u\prime} = H_{u\prime,u2} & u'\epsilon Uis_u \\ F_{u\prime,u2,j} = F_{u1,u\prime,j} & j\epsilon J \\ T_{u\prime,u2} = T_{u1,u\prime} & u1\epsilon UI_{u\prime} \\ P_{u\prime,u2} = P_{u1,u\prime} & u2\epsilon Us^{out}_{u,u\prime,t} \\ H_{u\prime,u2} = H_{u1,u\prime} & u'\epsilon Uos_u \end{bmatrix} u\epsilon USEN \tag{4.2}$$

$$USEN = \{DC1, DC2, DC3, AR, DC7, DC8\}$$

donde $Us^{in}_{u\prime,u,t}$ es el estado que se alimenta a través del mezclador-SEN u' y se procesa en la unidad u cuando la tarea t es seleccionada; $Us^{out}_{u,u\prime,t}$ es el estado que sale desde el divisor u' y es producido en la unidad u cuando la tarea t es seleccionada; Uis_u es el subconjunto de mezcladores-SEN que alimentan a la unidad de procesos u; Uos_u es el conjunto de divisores-SEN que entregan una corriente de salida procedente de la unidad u.

Las Ecs. (4.3.1)-(4.3.5) se incluyen para asegurar la consistencia de tareas en las columnas (Yeomans & Grossmann, 2000). Las Ecs. (4.3.1) y (4.3.4) fuerzan a que los estados iniciales se alimenten a una sola unidad, mientras que las Ecs. (4.3.2) y (4.3.3) permiten sólo una fuente para los estados C_2 y C_3, respectivamente. La Ec. (4.3.5) es un "OR" exclusivo de las tareas realizadas en una unidad de procesos.

$$YT_{DC2,C_1C_2^a/C_3C_4} \veebar YT_{DC3,C_1C_2^aC_3/C_4} \veebar YT_{C2H,C_1C_2^xC_3C_4} \tag{4.3.1}$$

$$YT_{DC1,C_1/C_2} \veebar YT_{DC2,C_2/C_3C_4} \veebar YT_{DC2,C_2/C_3} \tag{4.3.2}$$

$$YT_{DC3,C_3/C_4} \veebar YT_{DC2,C_1C_2/C_3} \veebar YT_{DC2,C_2/C_3} \veebar YT_{DC2,C_1C_2^a/C_3} \tag{4.3.3}$$

$$YT_{DC7,C_2/C_3C_4} \veebar YT_{DC8,C_2C_3/C_4} \tag{4.3.4}$$

$$\underline{\bigvee}_{t\epsilon Ta_u} YT_{u,t} \quad u\epsilon USEN \tag{4.3.5}$$

4.3.3 Algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica

El algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (Logic-based Outer Approximation, L-bOA) se aplica para resolver problemas GDP complejos. Este explota la estructura lógica para evitar dificultades numéricas asociadas con flujos nulos que surgen cuando los nodos o las corrientes desaparecen en problemas de síntesis no lineales.

En esta tesis, se implementó la estrategia L-bOA en GAMS ya que este algoritmo no se encuentra disponible en las últimas versiones del software comercial LOGMIP. El algoritmo L-bOA (Türkay & Grossmann, 1996, Vecchietti & Grossmann, 2000, Chen et al., 2018) se muestra en la Fig. 4.3. En principio, se realiza una etapa de cubrimiento (set covering) donde se resuelve un subconjunto de problemas de Programación No Lineales (Nonlinear Programming, NLPs), cuyas soluciones proveen puntos para obtener linealizaciones para todas las restricciones no lineales involucradas en las disyunciones del modelo GDP no lineal original. El valor más bajo de

estos subproblemas NLP es en una cota superior (z1) para el problema GDP original, en un caso de minimización. En la siguiente etapa del algoritmo se genera un modelo GDP lineal, que luego se reformula a través del método Big-M como un modelo de Programación Mixto Entero Lineal (MILP). En la formulación del MILP se utiliza la estrategia de relajación de ecuaciones y la función de penalidad aumentada. La solución de este MILP proporciona una estimación de la topología óptima. Esta información se transfiere al problema GDP no lineal para fijar las variables Booleanas en la potencial topología óptima y resolver el subproblema NLP reducido, cuya función objetivo se denomina z2. Se utiliza el criterio de convergencia NLP worsening: si el valor de z2 es mayor que z1, la solución óptima fue encontrada en z1 (caso de minimización); en caso contrario la cota superior se actualiza a z2 y se agregan nuevas linealizaciones y cortes enteros al problema GDP lineal, y el proceso iterativo continua.

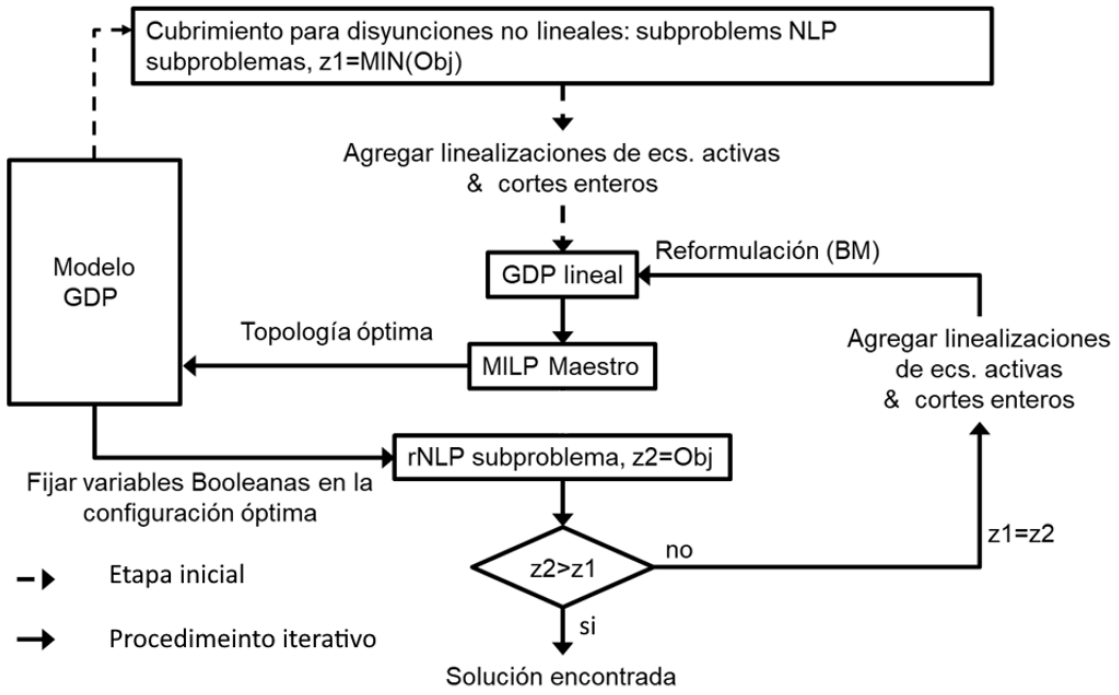

Figura 4.3: Algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica

4.4 Modelo matemático

La superestructura propuesta incluye modelos rigurosos para diferentes tipos de reactores, intercambiadores de calor, separadores flash, un turboexpansor, compresores, bombas, mezcladores y divisores de corrientes, columnas de destilación y estados. Los modelos de las unidades de procesos se describen en esta sección.

4.4.1 Ecuaciones generales

Los balances de materia para las unidades de procesos se formulan a continuación:

$$\sum_{u1\epsilon UI_u} F_{u1,u,j} = \sum_{u2\epsilon UO_u} F_{u,u2,j} \qquad j\epsilon J, u\epsilon U \backslash Uex \tag{4.4}$$

donde U es el conjunto de unidades, y Uex es el conjunto de unidades excluidas del balance (4.4), que incluye reactores, materias primas, y productos. UI_u y UO_u se definen en la Sección 4.3.2.

Los balances de presión se formulan de la siguiente manera:

$$P_{u1,u} \leq P_{u,u2} \quad u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, u\epsilon U\backslash(Upc \cup Ust) \tag{4.5.1}$$

$$P_{u1,u} \geq P_{u,u2} \quad u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, u\epsilon\{Upc \cup Ust\} \tag{4.5.2}$$

donde Upc es el conjunto de unidades de cambio de presión, que incluyen compresores y bombas; y Ust es el conjunto de estados. En casos particulares, como en los hornos reactivos y en el reactor de deshidrogenación de propano, se fija una caída de presión en u, que se denota como DPu_u.

Los balances de calor para los reactores (Ur), los intercambiadores (Uhx) y los separadores flash ($Uves$) son:

$$Q_u = \sum_{u2\epsilon UO_u} H_{u,u2} - \sum_{u1\epsilon UI_u} H_{u1,u} \quad u\epsilon\{Ur \cup Uhx \cup Uves\} \tag{4.6}$$

La entalpía de vapor y líquido de los componentes puros se calculan con las Ecs. (4.7.1) y (4.7.2), respectivamente, y son polinomios de bajo grado obtenidos en esta tesis a partir de datos de la base DIPPR (Wilding et al., 1998) para un intervalo estrecho de temperaturas asociadas a las condiciones del proceso.

$$f_j^{VAP}(Tu_u) = H_j^0 + \sum_{i=1}^{4} \frac{cf_{CP,j,i}}{i}(Tu_u{}^i - Tref^i) \tag{4.7.1}$$

$$f_j^{LIQ}(Tu_u) = \sum_{i=1}^{5} cf_{HL,j,i} Tu_u{}^{i-1} \tag{4.7.2}$$

donde $cf_{CP,j,i}$ y $cf_{HL,j,i}$ son parámetros, y H_j^0 es la entalpía del componente j evaluada a la temperatura de referencia $Tref$. Las presiones parciales del componente puro se calculan con la ecuación extendida de Antoine (Green & Perry, 2007):

$$f_j^{pvap}(Tu_u) = cf_{AN,j,1} + \frac{cf_{AN,j,2}}{Tu_u} + cf_{AN,j,3} Log(Tu_u) + cf_{AN,j,4} Tu_u{}^{cf_{AN,j,5}} \tag{4.8}$$

donde $cf_{AN,j,\mathrm{i}}$ son parámetros de los componentes.

El volumen molar líquido de componentes puros se calcula a través de una función polinómica obtenida en esta tesis a partir de datos de la base DIPPR (Wilding et al., 1998) (ver Anexo E):

$$f_j^b(Tu_u) = \sum_{i=1}^{4} cf_{VL,j,i} \cdot Tu_u{}^{i-1} \tag{4.9}$$

4.4.2 Hornos de craqueo

Los hornos de craqueo se modelan como una combinación de unidades para considerar el craqueo térmico de alcanos dentro de los tubos, la combustión de gas natural fuera de los tubos, el precalentamiento de la alimentación, y la integración para la producción de vapor de súper-alta presión (SHP-steam).

Se identifican dos etapas reactivas en el horno, la primera (Usc) describe la reacción endotérmica de craqueo dentro de los tubos, mientras que la segunda describe la reacción de combustión fuera de los tubos (Ucb_u). Como ambas secciones tienen corrientes de salida gaseosas, se incluyen ecuaciones para calcular la entalpía de vapor de la corriente de salida (Ec.(4.7.1)) y la demanda de energía (Ec.(4.6)). Se debe notar que la combustión suministra el calor para la reacción endotérmica de craqueo dentro de los tubos. Por lo tanto, en el modelo existe una asignación uno a uno entre las unidades Ucb_u y Usc, que se representa mediante la Ec. (4.10).

$$Q_u + Q_{u1} = 0 \qquad u1 \epsilon Ucb_u, u \epsilon Usc \tag{4.10}$$

Los hornos de craqueo se modelan con la disyunción (4.11), donde Qf_u es el calor total intercambiado en el horno; y $Ucbo_{u3}$ es el subconjunto de unidades que incluye los intercambiadores por los que salen los gases de combustión producidos en $u3$; $SCF1 - SCF6$ son los hornos de craqueo de etano, y $SCF7 - SCF10$ son los hornos de craqueo de propano (ver Fig. 4.4). En relación a las reacciones dentro de los tubos, los hornos reactivos pueden emplear etano o propano como materia prima; así, Jr_u se define como el conjunto de reacciones que incluye la especie reactiva en la unidad u. Las reacciones de craqueo se modelan con rendimientos de carbono ($CY_{u,j1,j}$), donde el parámetro $CY_{u,j1,j}$ es el rendimiento de carbono del componente j desde el componente reactivo $j1$ en la unidad u, y se obtiene a partir de rendimientos másicos reportados en la literatura (Zimmermann & Walzl, 2009). También se incluyen balances de átomos, donde el parámetro $At_{j,a}$ es el número de átomos a en el componente j. Asimismo, $Fi_{j1,j}$ y Hi_{j1} son variables auxiliares incluidas para asegurar la misma alimentación a los hornos que procesan la misma materia prima. Se asume combustión completa empleando un 10 % de aire en exceso. Las etapas no reactivas corresponden a una red de intercambiadores de calor de fase vapor dentro del horno, incluyendo calentamiento de la alimentación y la línea de transferencia de calor para generar vapor de súper alta presión, y se modelan a través de disyunciones que se presentan en la Sección 4.4.7.

Como los hornos de craqueo incluyen varias unidades adicionales a los mismos hornos (Fig. 4.4), la selección de un horno implica la selección de unidades asociadas. Así, se incluyen ecuaciones lógicas para tomar en cuenta estas restricciones. Por ejemplo, la selección del primer horno ($SCF1$), que opera con etano, involucra la selección de la cámara de combustión $CB1$, el precalentador $HXP1$, el sobrecalentador $HXD1$, la línea de transferencia de calor $HXQ1$, y el precalentador de agua $HXS1$, cuya existencia se modela a través de las expresiones lógicas mostradas en (4.12).

$$\left[\begin{array}{ll} Y_u & \\ F_{u1,u,j1}At_{j1,C}CY_{u,j1,j} + At_{j,C}\left(F_{u1,u,j} - F_{u,u2,j}\right) = 0 \; j\epsilon J, j1\epsilon Jr_u & \text{Rendimiento de carbono} \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u1,u,j}At_{j,a} = \sum_{j\epsilon J} F_{u,u2,j}At_{j,a} \quad a\epsilon AT & \text{Balances de átomos} \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}\left(T_{u,u2}\right) \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u,j}F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \end{array}\right\} & \text{Ecuaciones de entalpía} \\ P_{u,u2} = P_{u1,u} - DPu_u & \text{Balance de presión} \\ \left.\begin{array}{c} F_{u1,u,j} = Fi_{j1,j} \; j\epsilon J, j1\epsilon Jr_u \\ H_{u1,u} = Hi_{j1} \; j\epsilon J, j1\epsilon Jr_u \end{array}\right\} & \text{División inicial} \\ \left.\begin{array}{c} \sum_{j\epsilon J} F_{u4,u3,j}At_{j,C} = F_{u3,u5,CO_2} \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u4,u3,j}At_{j,H} = F_{u3,u5,H_2O} \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u4,u3,j}At_{j,O} = \sum_{j\epsilon J} F_{u3,u5,j}At_{j,O} \\ F_{u4,u3,N_2} = F_{u3,u5,N_2} \\ 0.1\left(F_{u1,u,O_2} - F_{u,u2,O_2}\right) = F_{u,u2,O_2} \end{array}\right\} & \text{Balance de átomos en la combustión} \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{VAP,u5,j} = f_j^{VAP}\left(Tu_{u3}\right) \\ H_{u3,u5} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u5,j}F_{u3,u5,j} \\ Tu_{u3} = T_{u3,u5} \end{array}\right\} & \text{Ecs. de entalpía en la cámara de combustión} \\ \left.\begin{array}{c} Qf_u = H_{u4,u3} - H_{u6,FlueGas} \;\; u6\epsilon Ucbo_{u3} \\ CC_u = g^f\left(Qf_u\right) \end{array}\right\} & \text{Costo de Capital} \end{array}\right] \vee \left[\begin{array}{c} \neg Y_u \\ F_{u1,u,j} = 0 \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ H_{u1,u} = 0 \\ H_{u,u2} = 0 \\ F_{u4,u3,j} = 0 \\ F_{u3,u5,j} = 0 \\ H_{u4,u3} = 0 \\ H_{u3,u5} = 0 \\ CC_u = 0 \end{array}\right]$$

$$u5\epsilon UO_{u3}, u4\epsilon UI_{u3}, u3\epsilon Ucb_u, u2\epsilon UO_u, u1\epsilon UI_u, u\epsilon Usc \qquad (4.11)$$

$$Usc = \{SCF1, SCF2, SCF3, SCF4, SCF5, SCF6, SCF7, SCF8, SCF9, SCF10\}$$

$$Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{CB1};\; Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXP1}; Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXD1};\; Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXS1};\; Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXQ1} \qquad (4.12)$$

Se incluyen ecuaciones análogas a (4.12) para el resto de los hornos de craqueo, y estas relaciones lógicas se transforman en restricciones enteras siguiendo el procedimiento de lógica proposicional para llevarlas a su forma conjuntiva normal (Raman & Grossmann, 1991).

Asimismo, hay soluciones simétricas ya que no hay diferencia entre los hornos que procesan la misma mezcla de alcanos. Por esta razón, se incluyen restricciones para eliminar simetrías con las Ecs. (4.13.1) y (4.13.2) para los hornos de etano y propano, respectivamente.

$$Y_{SCF2} \Rightarrow Y_{SCF1};\; Y_{SCF3} \Rightarrow Y_{SCF2}; Y_{SCF4} \Rightarrow Y_{SCF3};\; Y_{SCF5} \Rightarrow Y_{SCF4};\; Y_{SCF6} \Rightarrow Y_{SCF5} \qquad (4.13.1)$$

$$Y_{SCF8} \Rightarrow Y_{SCF7}; Y_{SCF9} \Rightarrow Y_{SCF8};\; Y_{SCF10} \Rightarrow Y_{SCF9} \qquad (4.13.2)$$

La selección del primer horno para procesar etano ($SCF1$) implica la presencia de unidades relacionadas a la alimentación de etano, por lo que se incluyen las ecuaciones lógicas (4.14.1), que implican la presencia de los intercambiadores de calor $HXV1$, $HXV3$, los mezcladores $MX1$ y $MX3$, y el divisor $SP1$. De la misma forma, la selección del primer horno que procesa propano ($SCF7$) involucra las ecuaciones lógicas mostradas en (4.14.2), que implican la presencia del mezclador $MX4$ y el divisor $SP5$

$$Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXV1};\ Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{HXV3};\ Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{MX1};\ Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{MX3};\ Y_{SCF1} \Leftrightarrow Y_{SP1} \quad (4.14.1)$$

$$Y_{SCF7} \Leftrightarrow Y_{MX4};\ Y_{SCF7} \Leftrightarrow Y_{SP5} \quad (4.14.2)$$

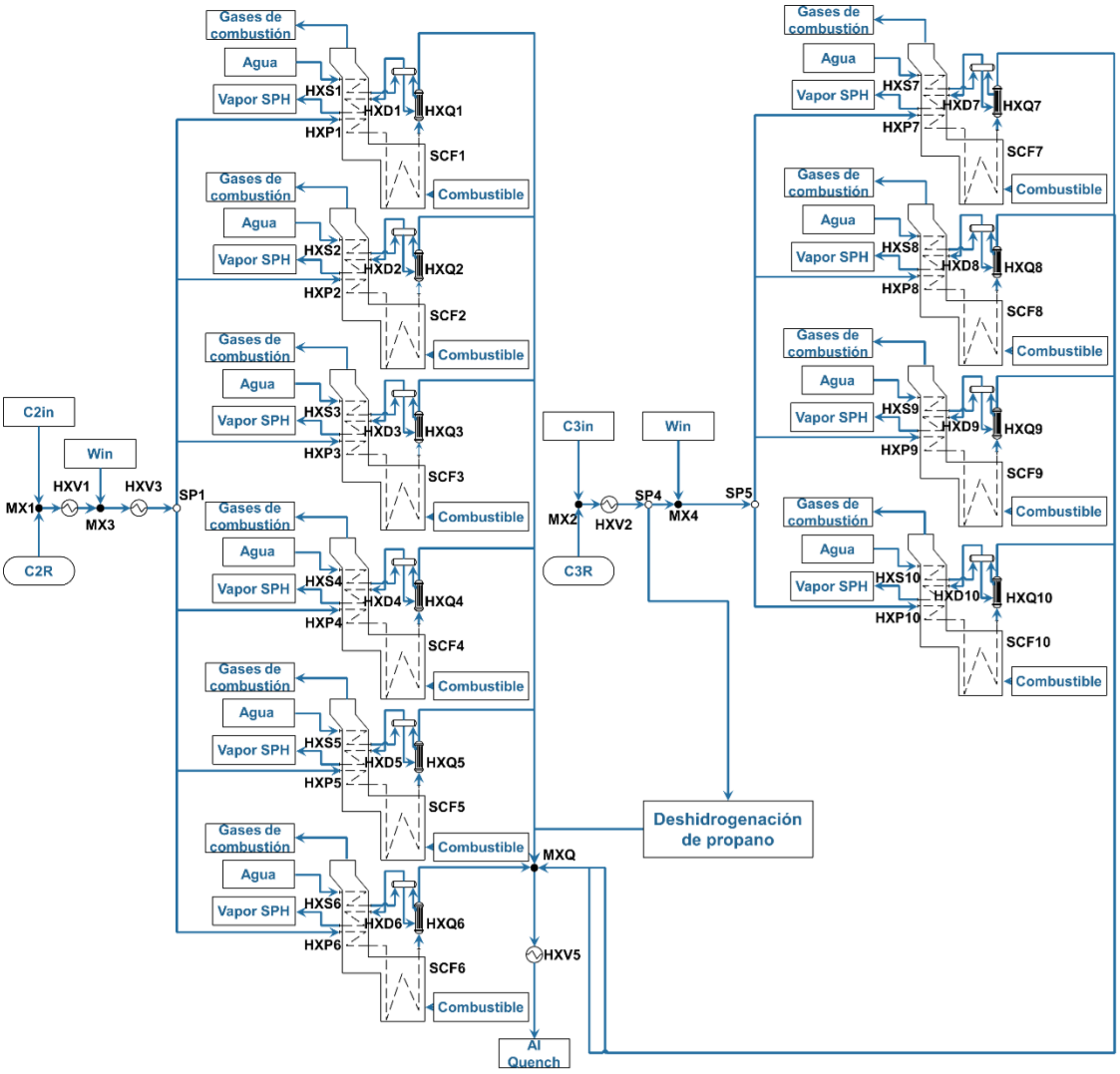

Figura 4.4: Hornos de craqueo de etano y propano. C2in (etano). C3 (propano). C2R (Reciclo de etano). SHP (súper-alta presión)

La capacidad de producción de los hornos es una variable de diseño ya que el etileno se utiliza para satisfacer una demanda dada de mercado (500000 toneladas por año), pero también puede ser transformado en propileno dentro de la planta para cubrir una demanda fija (500000 toneladas por año). Así, también aparecen decisiones discretas en el número de hornos a ser incluidos en el proceso.

4.4.3 Reactores de deshidrogenación de propano

Los reactores para la deshidrogenación de propano se modelan aplicando rendimientos de carbono, que se obtienen de la literatura (Chin et al., 2011) y (Węgrzyniak et al., 2017), para los procesos Oleflex y Catofin, respectivamente. Se debe notar que, en caso de incluir una unidad de deshidrogenación de propano en la planta, se puede seleccionar sólo una tecnología, como se muestra en la Fig. 4.5. En este caso, se tiene una disyunción embebida. El primer nivel de

decisión es la selección de una unidad de deshidrogenación de propano, mientras que el segundo nivel es la selección de una tecnología específica, Oleflex o Catofin, que tiene diferentes selectividades de productos y costos de capital. Además, el proceso Oleflex requiere co-alimentación de hidrógeno.

$$\left[\begin{array}{l} Y_{PDH} \\ \left[\begin{array}{c} Z_{PDC} \\ 3\,F_{u1,PDH,C_3H_8} CY_{PDC,C_3H_8,j} + \\ At_{j,C}\left(F_{u1,PDH,j} - F_{PDH,u2,j}\right) = 0\ j\epsilon J \\ F_{H2,MX5,H_2} = 0 \\ CC_{PDH} = g^{PDC}\left(F_{PDH,u2,C_3H_8}\right) \end{array}\right] \vee \left[\begin{array}{c} Z_{PDO} \\ 3\,F_{u1,PDH,C_3H_8} CY_{PDO,C_3H_8,j} + \\ At_{j,C}\left(F_{u1,PDH,j} - F_{PDH,u2,j}\right) = 0\ j\epsilon J \\ F_{H2,MX5,H_2} = 0.82\,F_{SP4,MX5,C_3H_8} \\ CC_{PDH} = g^{PDO}\left(F_{PDH,u2,C_3H_8}\right) \end{array}\right] \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u1,PDH,j} At_{j,a} = \sum_{j\epsilon J} F_{PDH,u2,j} At_{j,a} \quad a\epsilon AT \quad \textit{Balance átomos} \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{VAP,PDH,j} = f_j^{VAP}\left(T_{PDH,u2}\right) \\ H_{PDH,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,PDH,j} F_{PDH,u2,j} \\ Tu_{PDH} = T_{PDH,u2} \end{array}\right\} \\ P_{PDH,u2} = P_{u1,PDH} - DPu_{PDH} \\ u2\epsilon UO_{PDH}, u1\epsilon UI_{PDH} \end{array}\right] \vee \left[\begin{array}{c} \neg Y_{PDH} \\ F_{u1,PDH,j} = 0 \\ F_{PDH,u2,j} = 0 \\ H_{u1,PDH} = 0 \\ H_{PDH,u2} = 0 \\ CC_{PDH} = 0 \end{array}\right] \quad (4.15)$$

Rendimiento de C y costo de capital

Ecs. de entalpía

Balance de presión

Se derivan relaciones lógicas a partir de las disyunciones anidadas:

$$Z_{PDC} \veebar Z_{PDO};\ Z_{PDC} \vee Z_{PDO} \Leftrightarrow Y_{PDH};\ Y_{PDH} \Leftrightarrow Y_{MX5}; Y_{PDH} \Leftrightarrow Y_{HXV4}; Y_{PDH} \Leftrightarrow Y_{HXV6} \quad (4.16)$$

donde Z_{PDC} y Z_{PDO} son variables Booleanas asociadas con la selección de la deshidrogenación de propano a través del proceso Catofin y Oleflex, respectivamente.

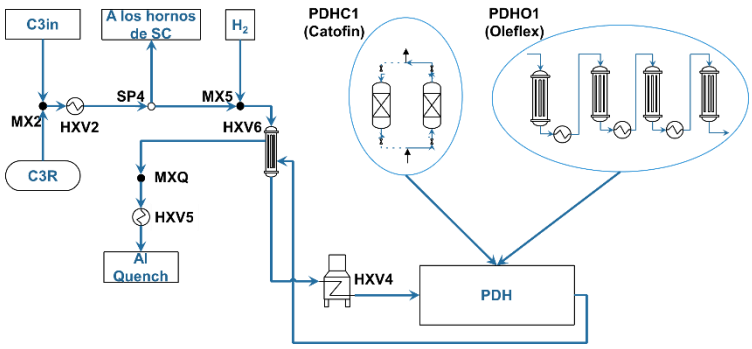

Figura 4.5: Alternativas para la deshidrogenación de propano (PDC1 y PDO1)

4.4.4 Reactores de hidrogenación

4.4.4.1 Reactor de hidrogenación de acetileno

En esta tesis se consideran configuraciones en las que el reactor de hidrogenación de acetileno (AR) se encuentra previo a la etapa de remoción de compuestos livianos debido a sus ventajas operativas (Zimmermann & Walzl, 2009). Estas configuraciones permiten eliminar la alimentación auxiliar de hidrógeno, reducen la pérdida de actividad en el catalizador, y permiten la operación a bajas presiones del separador de etileno ya que no requieren la separación de compuestos livianos (hidrógeno).

Como se mencionó en la sección 4.3.2, el reactor (AR) se incluye dentro de la red de estados y equipos (ver Fig. 4.2). En esta tesis, se desarrolló un modelo subrogado para este reactor en ALAMO (Cozad et al., 2014), basado en un modelo riguroso descripto en la literatura (Mansoornejad et al., 2008), que se implementó en Aspen Plus, también en el marco de esta tesis. De esta forma, la conversión de etileno ($XV_{C_2H_4}$) se calcula a partir de la Ec. (4.17.1). Las variables relevantes de este modelo subrogado son la fracción molar de acetileno en la corriente de entrada (x_{HXV7,AR,C_2H_2}, calculada con la Ec. (4.17.2)), y la conversión de acetileno ($XV_{C_2H_2}$, calculada con la Ec. (4.17.3)). El modelo de esta unidad incluye balances de átomos (Ec. (4.17.4)) para los componentes reactivos involucrados en las reacciones de hidrogenación, balances de materia para las especies inertes (4.17.5), y ecuaciones para calcular la entalpía de vapor de la corriente de salida (4.17.6) y (4.17.7). La Ec. (4.17.8) es una ecuación de conexión, y el costo de capital se calcula con la Ec. (4.17.9).

$$XV_{C_2H_4} = f^{XE}\left(x_{HXV7,AR,C_2H_2}, XV_{C_2H_2}\right) \tag{4.17.1}$$

$$x_{u1,AR,C_2H_2} \sum_{j1\epsilon J} F_{u1,AR,j1} = F_{u1,AR,j} \quad j\epsilon J, u1\epsilon UI_{AR} \tag{4.17.2}$$

$$F_{u1,AR,j}\left(1 - XV_j\right) = F_{AR,u2,j} \quad u1\epsilon UI_{AR}, u2\epsilon UO_{AR}, j\epsilon\{C_2H_2, C_2H_4\} \tag{4.17.3}$$

$$\sum_{j\epsilon\{H_2,C_2H_2,C_2H_4,C_2H_6\}}\left(F_{u1,AR,j}At_{j,a} - F_{AR,u2,j}At_{j,a}\right) = 0 \quad u1\epsilon UI_{AR}, u2\epsilon UO_{AR}, a\epsilon\{C,H\} \tag{4.17.4}$$

$$\sum_{u1\epsilon UI_{AR}} F_{u1,AR,j} = \sum_{u2\epsilon UO_{AR}} F_{AR,u2,j} \quad j\epsilon J\backslash\{H_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6\} \tag{4.17.5}$$

$$Hj_{VAP,AR,j} = f_j^{VAP}\left(T_{AR,u2}\right) \quad u2\epsilon UO_{AR} \tag{4.17.6}$$

$$H_{AR,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,AR,j}F_{AR,u2,j} \quad u2\epsilon UO_{AR} \tag{4.17.7}$$

$$Tu_{AR} = T_{AR,u2} \quad u2\epsilon UO_{AR} \tag{4.17.8}$$

$$CC_{AR} = g^{AR}\left(F_{u1,AR,C_2H_2}\right) \quad u1\epsilon UI_{AR} \tag{4.17.9}$$

4.4.4.2 Reactor de hidrogenación de metil-acetileno y propadieno (MAPD)

Para eliminar los compuestos metil-acetileno y propadieno (MAPD) se requiere una hidrogenación catalítica del corte C3 ($C3H$). En esta tesis, se formula un modelo riguroso basado en la bibliografía (Qian et al., 2015) en Aspen Plus para representar este reactor de hidrogenación. Los resultados numéricos obtenidos con este modelo muestran que la selectividad hacia propileno es suficientemente alta para asumir que toda la mezcla MAPD se convierte en la olefina (Ecs. (4.18.1) y (4.18.2)). La Ec. (4.18.3) calcula el flujo de hidrógeno requerido en esta unidad, y la Ec. (4.18.4) es un balance de materia para las especies inertes en la reacción. Además, como la reacción de hidrogenación tiene lugar en fase líquida, se asume que la corriente de salida se encuentra en su punto de burbuja. Para considerar estas condiciones de la mezcla, se incluyen las Ecs. (4.18.5)-(4.18.11), donde $Lp_{u,j}$ es el logaritmo de la presión de vapor del componente j en la unidad u, que se calcula a partir de la ecuación extendida de Antoine (4.18.8)(Green & Perry, 2007).

$$\sum_{u1\epsilon UI_u}\left(F_{u1,C3H,C_3H_4}+F_{u1,C3H,C_3H_6}\right)=\sum_{u2\epsilon UO_u}F_{C3H,u2,C_3H_6} \quad (4.18.1)$$

$$F_{C3H,u2,C_3H_4}=0 \quad u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.2)$$

$$H2C_{C3H}=F_{u1,C3H,C_3H_4} \quad u1\epsilon UI_{C3H} \quad (4.18.3)$$

$$\sum_{u1\epsilon UI_u}F_{u1,C3H,j}=\sum_{u2\epsilon UO_u}F_{C3H,u2,j} \quad j\epsilon J\backslash\{C_3H_4,C_3H_6\} \quad (4.18.4)$$

$$Hj_{LIQ,C3H,u2,j}=f_j^{LIQ}(Tu_{C3H})\ j\epsilon J, u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.5)$$

$$H_{C3H,u2}=\sum_{j\epsilon J}Hj_{LIQ,C3H,j}F_{C3H,u2,j} \quad u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.6)$$

$$Tu_{C3H}=T_{C3H,u2} \quad u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.7)$$

$$Lp_{C3H,j}=f_j^{pvap}(Tu_u) \quad j\epsilon J \quad (4.18.8)$$

$$xl_{C3H,j}\sum_{j1\epsilon J}F_{u1,C3H,j1}=F_{u1,C3H,j} \quad j\epsilon J, u1\epsilon UI_{C3H} \quad (4.18.9)$$

$$\sum_{j\epsilon J}exp(Lp_{C3H,j})\,xl_{C3H,j}=P_{C3H,u2} \quad u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.10)$$

$$CC_{C3H}=g^{C3H}\left(F_{C3H,u2,j}\right) \quad u2\epsilon UO_{C3H} \quad (4.18.11)$$

4.4.5 Modelo de la sección de metátesis

En la sección de metátesis, se produce propileno a través de etileno y una mezcla de butenos (Mazoyer et al., 2013). El proceso entero se muestra en la Fig. 4.6, que incluye la dimerización, la hidrogenación de C4, isomerización, y el reactor de metátesis, así como dos columnas para la purificación del producto. A continuación, se proporciona una descripción detallada de los modelos matemáticos formulados.

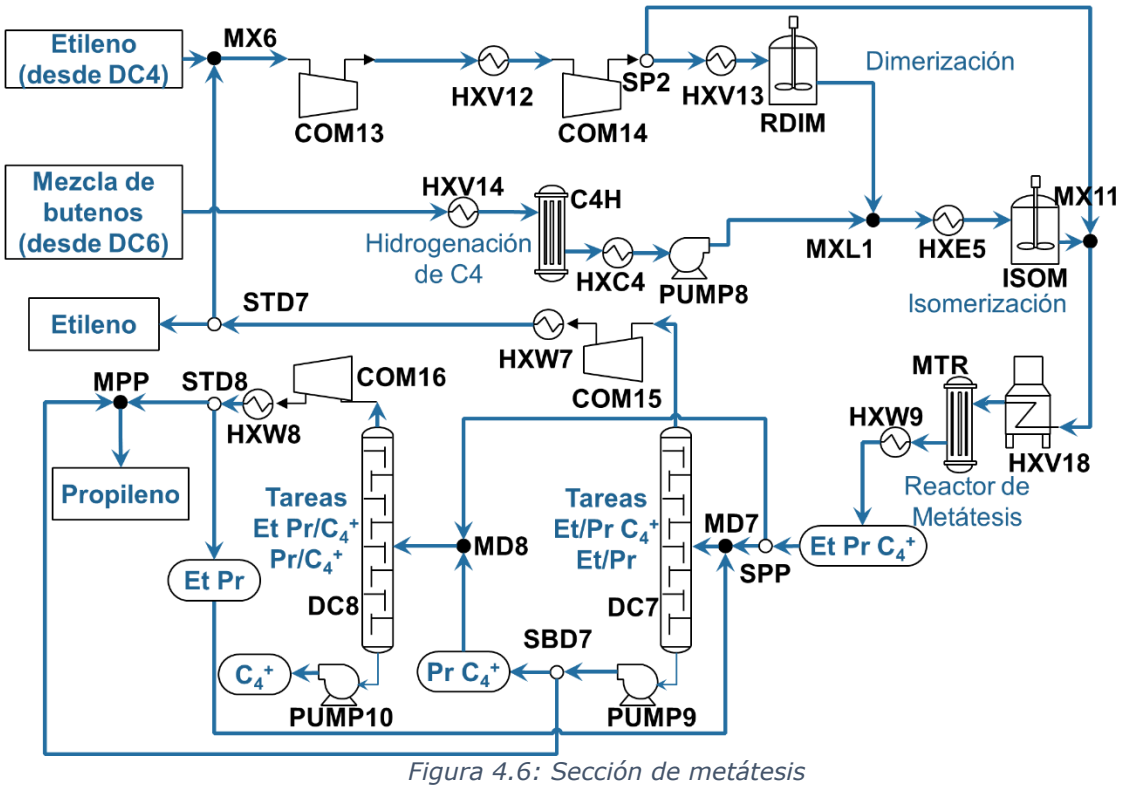

Figura 4.6: Sección de metátesis

4.4.5.1 Reactor de dimerización

En esta tesis, se formula el modelo del reactor de dimerización ($RDIM$) en base a los rendimientos de carbono de las especies reactivas reportadas en la literatura (Forestière et al., 2009), y balances de materia para las especies inertes, en el ambiente GAMS. Como este reactor opera en el punto de burbuja de la mezcla de salida, el modelo incluye ecuaciones similares al proceso de hidrogenación de C3 para el cálculo correspondiente. Se incluye la disyunción (4.19).

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ \left(F_{u1,u,j} - F_{u,u2,j}\right)At_{j,C} + 2\,CY_{u,C_2H_4,j}F_{u1,u,C_2H_4} = 0 \;\; j\epsilon JDr \\ F_{u1,u,j} = F_{u,u2,j} \;\; j\epsilon J \backslash JDr \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{LIQ,u,j} = f_j^{LIQ}(Tu_u) \;\; j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{LIQ,u,j}F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \end{array}\right\} \\ \left.\begin{array}{c} x_{u1,u,j}\sum_{j1\epsilon J} F_{u1,u,j1} = F_{u1,u,j} \;\; j\epsilon J \\ \sum_{j\epsilon J} exp(Lp_{u,j})\,x_{u1,u,j} = P_{u,u2} \\ Lp_{u,j} = f_j^{pvap}(Tu_u) \end{array}\right\} \\ CC_u = g^{RDIM}\left(F_{u1,u,j}, Tu_u\right) \end{bmatrix} \begin{array}{l} \textit{Rendimiento de C} \\ \textit{Balances de inertes} \\ \\ \textit{Ecs. de entalpía} \\ \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ Q_u = 0 \\ CC_u = 0 \end{bmatrix} \\ \textit{Ecs. de punto de burbuja} \\ \\ \textit{Costo de capital} \end{array}$$

$$u2\epsilon UO_u, u1\epsilon UI_u, u\epsilon\{RDIM\} \qquad (4.19)$$

$$JDr = \{C_2H_4, 1\text{-}C_4H_8, C_6H_{12}\}$$

Hay restricciones lógicas a tener en cuenta para la etapa de precalentamiento ($HXV13$), ya que su presencia en la planta depende del reactor de dimerización ($RDIM$). Además, la selección de $RDIM$ está condicionada a la existencia del reactor de metátesis (MTR), como se muestra en la Ec. (4.20):

$$Y_{RDIM} \Leftrightarrow Y_{HXV13}; Y_{RDIM} \Rightarrow Y_{MTR} \qquad (4.20)$$

4.4.5.2 Reactor de hidrogenación de C4

La hidrogenación del corte de C4 se modela en GAMS empleando rendimientos de carbono reportados en la literatura (Koeppel et al., 1994). Se asume la conversión total de los compuestos dienos y eninos (JRb) en butenos y oligómeros (JPb). Se incluye la siguiente disyunción para representar la potencial presencia del reactor de hidrogenación de C4:

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ \left.\begin{array}{c} \left(F_{u1,u,j} - F_{u,u2,j}\right)At_{j,C} + \sum_{j1\epsilon JRb} CY_{u,j1,j}F_{u1,u,j1}At_{j1,C} = 0 \;\; j\epsilon JPb \\ F_{u,u2,j} = 0 \;\; j\epsilon JRb \end{array}\right\} \\ 2\;H2C_u = \sum_{j\epsilon J} At_{j,H}\left(F_{u,u2,j} - F_{u1,u,j}\right) \\ F_{u1,u,j} = F_{u,u2,j} \quad j\epsilon J\backslash\{JRb \cup JPb\} \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}\left(T_{u,u2}\right) \;\; j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u,j}F_{u,u2,j} \end{array}\right\} \textit{Ecs. de entalpía} \\ CC_u = g^{C4H}\left(F_{u1,u,j}\right) \quad \textit{Costo de capital} \end{bmatrix} \begin{array}{l} \textit{Rendimiento de átomos} \\ \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ H_{u,u2} = 0 \\ CC_u = 0 \end{bmatrix} \\ \textit{Balances de inertes} \end{array}$$

$$u2\epsilon UO_u, u1\epsilon UI_u, u\epsilon\{C4H\} \qquad (4.21)$$

$$JRb = \{C_4H_4, C_4H_6\}$$
$$JPb = \{1\text{-}C_4H_8, cis\text{-}2\text{-}C_4H_8, C_6H_{12}\}$$

4.4.5.3 Reactores de isomerización y metátesis

Los reactores de isomerización (ISO) y de metátesis (MTR) se formulan en GAMS con ecuaciones similares, y se asume que sus productos de reacción se encuentran en equilibrio (Ecs. (4.22) y (4.23)). Se utilizan los datos reportados en la literatura (Jiang et al., 2016) para obtener correlaciones para el logaritmo natural de las constantes de equilibrio de las reacciones r en la unidad u ($KTeq_{u,r}$). En las Ecs. (4.22) y (4.23), el conjunto de reacciones r contiene tres elementos. La reacción 1 corresponde a la isomerización de 1-buteno a trans-2-buteno, la reacción 2 es la isomerización de cis-2-buteno a trans-2-buteno, y la reacción 3 es la metátesis de etileno y trans-2-buteno a propileno. Se debe notar que las reacciones 1 y 2 ocurren en el reactor de isomerización, mientras que en el reactor de metátesis tienen lugar las tres reacciones. Considerando que las constantes de equilibrio se escriben en base a fracciones molares, y que el número de moles permanece constante en estas reacciones, las restricciones de equilibrio pueden reformularse con ecuaciones lineales de $Ftl_{u,u2,j}$, que son transformaciones logarítmicas de los flujos molares de salida de las especies reactivas (JIr en el reactor de isomerización y JMr en el reactor de metátesis). De esta manera, se reduce el número de términos no lineales en el modelo. Además, en el caso de metátesis, las selectividades hacia alquenos de 5 y 6 átomos de carbono se consideran usando parámetros MTS_j, que son tomados de la literatura (Jiang et al., 2016).

De esta forma, la potencial presencia de los reactores de isomerización y metátesis se modelan mediante las disyunciones (4.22) y (4.23), respectivamente.

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ \left.\begin{array}{c} KTeq_{u,r} = f_r^k(Tu_u)\ r\epsilon\{1,2\} \\ KTeq_{u,1} = Ftl_{u,u2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8} - Ftl_{u,u2,1\text{-}C_4H_8} \\ KTeq_{u,2} = Ftl_{u,u2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8} - Ftl_{u,u2,cis\text{-}2\text{-}C_4H_8} \\ exp(Ftl_{u,u2,j}) = F_{u,u2,j}\ \ j\epsilon JIr \end{array}\right\} \text{Ecs. de equilibrio} \\ \left.\begin{array}{c} \sum_{j\epsilon J} F_{u1,u,j} At_{j,a} = \sum_{j\epsilon J} F_{u,u2,j} At_{j,a}\ \ a\epsilon\{C,H\} \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u1,u,j} = \sum_{j\epsilon J} F_{u,u2,j} \\ F_{u1,u,j} = F_{u,u2,j}\ \ j\epsilon J \backslash JIr \end{array}\right\} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ H_{u,u2} = 0 \\ CC_u = 0 \end{bmatrix} u2\epsilon UO_u, u1\epsilon UI_u, u\epsilon\{ISO\} \quad \text{Balances de átomos, moles e inertes} \\ \left.\begin{array}{c} Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}(T_{u,u2}) \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u,j} F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \end{array}\right\} \text{Ecs. de entalpía} \\ CC_u = g^{ISO}(F_{u,u2,j}) \quad \text{Costo de capital} \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

$$JIr = \{1\text{-}C_4H_8, trans\text{-}2\text{-}C_4H_8, cis\text{-}2\text{-}C_4H_8\}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ \left.\begin{matrix} KTeq_{u,r} = f_r^k(Tu_u)\ r\epsilon\{1,2,3\} \\ KTeq_{u,1} = Ftl_{u,u2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8} - Ftl_{u,u2,1\text{-}C_4H_8} \\ KTeq_{u,2} = Ftl_{u,u2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8} - Ftl_{u,u2,cis\text{-}2\text{-}C_4H_8} \\ KTeq_{u,3} = 2Ftl_{u,u2,C_3H_6} - Ftl_{u,u2,C_2H_4} - Ftl_{u,u2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8} \\ \exp(Ftl_{u,u2,j}) = F_{u,u2,j}\ \ j\epsilon JMr\backslash\{C_5H_{10}, C_6H_{12}\} \end{matrix}\right\} \text{Ecs. de equilibrio} \\ \left.\begin{matrix} \sum_{j\epsilon JMr} F_{u1,u,j}At_{j,a} = \sum_{j\epsilon JMr} F_{u,u2,j}At_{j,a}\ \ a\epsilon\{C,H\} \\ \sum_{j\epsilon J} F_{u1,u,j} = \sum_{j\epsilon J} F_{u,u2,j} \\ F_{u1,u,j} = F_{u,u2,j}\ \ j\epsilon J\backslash JMr \end{matrix}\right\} \text{Balances de átomos, moles e inertes} \\ \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ H_{u,u2} = 0 \\ CC_u = 0 \end{bmatrix} \\ \left.\begin{matrix} F_{u,u2,C_3H_6} - F_{u1,u,C_3H_6} + F_{u,u2,C_5H_{10}} + F_{u,u2,C_6H_{12}} = \frac{F_{u,u2,C_5H_{10}}}{MTS_{C_5H_{10}}} \\ F_{u,u2,C_3H_6} - F_{u1,u,C_3H_6} + F_{u,u2,C_5H_{10}} + F_{u,u2,C_6H_{12}} = \frac{F_{u,u2,C_6H_{12}}}{MTS_{C_6H_{12}}} \end{matrix}\right\} \text{Subproductos} \\ \left.\begin{matrix} Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}(T_{u,u2}) \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u,j}F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \end{matrix}\right\} \text{Ecs. de entalpía} \\ CC_u = g^{MTR}(F_{u,u2,j}, Tu_u) \text{ Costo de capital} \end{bmatrix}$$

$$u2\epsilon UO_u, u1\epsilon UI_u, u\epsilon\{MTR\} \quad (4.23)$$

$$JMr = \{C_2H_4, C_3H_6, 1\text{-}C_4H_8, trans\text{-}2\text{-}C_4H_8, cis\text{-}2\text{-}C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12}\}$$

El reactor de metátesis es fundamental para la sección de metátesis. Si esta unidad no existe en la planta, la sección entera no es seleccionada. Por esta razón, se incluye la siguiente ecuación lógica

$$Y_{MTR} \Leftrightarrow Y_u\ u\epsilon Umt \quad (4.24)$$

$Umt = \{MX6, SP2, HXV14, C4H, HXC4, MXL1, HXE5, ISOM, MX11, HXV18, HXW9, DC7, DC8, SP3\}$ donde $MX6$ y $MX11$ son mezcladores de vapor, $SP2$ y $SP3$ son divisores, $HXV14$, $HXV18$ y $HXW9$ son intercambiadores de calor de fase vapor, $HXC4$ es un intercambiador de calor de condensación, $HXE5$ es intercambiador de calor con cambio de fase, $C4H$ es el reactor de hidrogenación del corte C4, $ISOM$ es el reactor de isomerización, $DC7$ y $DC8$ corresponden a la deetilenizadora y depropanizadora, respectivamente.

4.4.6 Intercambiadores de calor

Debido a la predeterminación de fases se consideran tres tipos de intercambiadores de calor. El primero opera sin cambio de fase para corrientes de vapor ($Uhxv$) y líquido ($Uhxl$). El cálculo de entalpía de salida se lleva a cabo usando las Ecs. (4.7.1) o (4.7.2) según corresponda. La existencia de este tipo de intercambiador se modela con las disyunciones mostradas en (4.25)

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Hj_{p,u,j} = f_j^p(Tu_u)\ j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{p,u,j}F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ Q_u = 0 \\ T_{u1,u} = T_{u,u2} \end{bmatrix} u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, p\epsilon P_u, u\epsilon\{Uhxv \cup Uhxl\} \quad (4.25)$$

Respecto de intercambiadores que presentan cambio de fase, se consideran dos tipos. El primero ($Uhxc$) tiene una corriente de vapor como entrada, y produce un líquido en su punto de burbuja (condensación). El otro tipo de intercambiador ($Uhxe$) produce una corriente de vapor en su punto de rocío a partir de una corriente líquida (evaporación). El índice p indica la fase (vapor o líquido) de una corriente de salida, y el índice m se refiere al cambio de fase, condensación (CON) o evaporación (EVA). La potencial existencia de estas unidades se modela a partir de la disyunción (4.26.1). En tanto que las Ecs. (4.26.2) y (4.26.3) definen la presión para los casos de condensación (f^{CON}) y evaporación (f^{EVA}), respectivamente.

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Hj_{p,u,j} = f_j^p(Tu_u)\ j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{p,u,j} F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \\ Lp_{u,j} = f_j^{pvap}(Tu_u)\ j\epsilon J \\ x_{u,u2,j} \sum_{j1\epsilon J} F_{u,u2,j1} = F_{u,u2,j}\ \ j\epsilon J \\ P_{u,u2} = f^m\left(Lp_{u,j}, x_{u,u2,j}\ \ j\epsilon J\right) \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ Q_u = 0 \\ T_{u1,u} = T_{u,u2} \end{bmatrix} u2\epsilon UO_u, p\epsilon P_u, m\epsilon M_u, u\epsilon\{Uhxc \cup Uhxe\} \quad (4.26.1)$$

$$f^{CON}\left(Lp_{u,j}, x_{u,u2,j}\ \ j\epsilon J\right) = \sum_{j\epsilon J} exp(Lp_{u,j})\, x_{u,u2,j} \quad (4.26.2)$$

$$f^{EVA}\left(Lp_{u,j}, x_{u,u2,j}\right) = 1/\sum_{j\epsilon J} exp(-Lp_{u,j})\, x_{u,u2,j} \quad (4.26.3)$$

Entre los intercambiadores que operan sin cambio de fase, para las corrientes de vapor ($Uhxw$), existen equipos donde podría ocurrir cambio de fase por las condiciones termodinámicas sin ser detectado por el modelo. En estos casos, se agregan restricciones adicionales para asegurar que la presión de operación es menor al punto de rocío de la mezcla. Estas son particularmente útiles para los procesos criogénicos, donde varias corrientes de vapor se enfrían hasta cerca de su temperatura de rocío. La disyunción correspondiente se muestra en (4.27).

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}(Tu_u)\ \ j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{VAP,u,j} F_{u,u2,j} \\ Tu_u = T_{u,u2} \\ Lp_{u,j} = f_j^{pvap}(Tu_u)\ j\epsilon J \\ x_{u1,u,j} \sum_{j1\epsilon J} F_{u1,u,j1} = F_{u1,u,j}\ \ j\epsilon J \\ f^{EVA}\left(Lp_{u,j}, x_{u1,u,j}\right) \geq P_{u,u2} \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ Q_u = 0 \\ T_{u1,u} = T_{u,u2} \end{bmatrix} u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, u\epsilon Uhxw \quad (4.27)$$

4.5 Utilidades

En general, los reactores, intercambiadores de calor, y separadores flash utilizan utilidades para satisfacer sus requerimientos energéticos. En estos casos, las disyunciones (4.28) y (4.29) se emplean para calcular los costos asociados al enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Las correlaciones f^{cu} y f^{hu} se basan en la literatura (Ulrich & Vasudevan, 2006).

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Tu_u - Tut_u \geq \Delta t_m \\ CcUt_u = f^{cu}(Tu_u, Q_u) \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ CcUt_u = 0 \end{bmatrix} \quad u \epsilon Ucu \tag{4.28}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ -Tu_u + Tut_u \geq \Delta t_m \\ ChUt_u = f^{hu}(Tu_u, Q_u) \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ ChUt_u = 0 \end{bmatrix} \quad u \epsilon Uhu \tag{4.29}$$

donde Δt_m es la mínima diferencia de temperatura que se impone; Tut_u es la temperatura de la utilidad; $CcUt_u$ y $ChUt_u$ son los costos de enfriamiento y calentamiento, respectivamente; Ucu y Uhu son los subconjuntos de unidades que requieren utilidades de enfriamiento y calentamiento, respectivamente.

Cuando las corrientes de procesos se integran, se incluye la Ec. (4.30):

$$Q_u + Q_{u1} = 0 \qquad (u, u1) \epsilon Uqm \tag{4.30}$$

donde Uqm es el conjunto de pares de unidades que intercambian calor.

4.5.1 Separadores flash

Los separadores flash están asociados a la columna demetanizadora y al compresor de gas craqueado. En esta tesis, se han formulado dos tipos de unidades flash. El primero se caracteriza por alcanzar el equilibrio líquido-vapor (comportamiento ideal para ambas fases), mientras que el segundo se emplea para mezclas que contienen agua (modelo de Maxwell Bonnell (Maxwell & Bonnell, 1957)) .

Para las unidades flash en equilibrio líquido-vapor, se asume comportamiento ideal para ambas fases. Las Ecs. (4.31.1)-(4.31.4) determinan la entalpía de la corriente. Las Ecs. (4.31.5) y (4.31.6) determinan la misma temperatura y presión para las corrientes de salida. La Ec. (4.31.7) calcula el logaritmo de la presión de vapor a través de la ecuación de Antoine (4.8). La Ec. (4.31.8) es el criterio de isofugacidad considerando comportamiento ideal. Las Ecs. (4.31.9) y (4.31.10) determinan las fracciones de componente líquido y vapor. La Ec. (4.31.11) es un balance de materia, mientras que (4.31.12) y (4.31.13) son ecuaciones de conexión. La Ecs. (4.31.14)-(4.31.20) se utilizan para el dimensionamiento del equipo, la correlación (4.31.21) estima el costo de capital asociado con el separador flash.

$$Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}(Tu_u) \quad j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.1}$$

$$H_{u,u2} = \sum_{j \epsilon J} Hj_{VAP,u,j} F_{u,u2,j} \quad u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.2}$$

$$Hj_{LIQ,u,j} = f_j^{LIQ}(Tu_u) \quad j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.3}$$

$$H_{u,u2} = \sum_{j \epsilon J} Hj_{LIQ,u,j} F_{u,u2,j} \quad u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.4}$$

$$Tu_u = T_{u,u2} \quad u2 \epsilon UO_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.5}$$

$$P_{u,u1} = P_{u,u2} \quad u1 \epsilon UV_u, u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.6}$$

$$Lp_{u,j} = f_j^{pvap}(Tu_u) \; j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.7}$$

$$xv_{u,j} P_{u,u2} = xl_{u,j} \, exp(Lp_{u,j}) \quad j \epsilon J, u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.8}$$

$$xl_{u,j} \sum_{j1 \epsilon J} Stl_{u,j1} = Stl_{u,j} \quad j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.9}$$

$$xv_{u,j} \sum_{j1 \epsilon J} Stv_{u,j1} = Stv_{u,j} \quad j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.10}$$

$$Stv_{u,j} + Stl_{u,j} = \sum_{j \epsilon J} F_{u1,u,j} \quad j \epsilon J, u1 \epsilon UI_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.11}$$

$$F_{u,u2,j} = Stv_{u,j} \quad j \epsilon J, u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.12}$$

$$F_{u,u2,j} = Stl_{u,j} \quad j \epsilon J, u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.13}$$

$$Vl_u = \sum_{j \epsilon J} F_{u,u2,j} \, Vlj_{u,j} \; u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.14}$$

$$Vlj_{u,j} = f_j^b(Tu_u) \;\; j \epsilon J, u \epsilon Ufl \tag{4.31.15}$$

$$Vv_u P_{u,u2} = Tu_u R \;\; u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.16}$$

$$MWv_u = \sum_{j \epsilon J} xv_{u,j} MW_j \;\; u \epsilon Ufl \tag{4.31.17}$$

$$MWl_u = \sum_{j \epsilon J} xl_{u,j} MW_j \;\; u \epsilon Ufl \tag{4.31.18}$$

$$usg_u = K_{sb} \left(\frac{Vl_u MWl_u - Vv_u MWv_u}{Vv_u MWv_u} \right)^{0.5} \;\; u \epsilon Ufl \tag{4.31.19}$$

$$Diam_u = \left(\frac{4 \, Vv_u \sum_{j \epsilon J} F_{u,u2,j}}{\pi \; 0.8 \; usg_u} \right)^{0.5} \;\; u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufl \tag{4.31.20}$$

$$CC_u = g^{ve}(Diam_u) \;\; u \epsilon Ufl \tag{4.31.21}$$

donde $Stl_{u,j}$ y $Stv_{u,j}$ son el flujo molar de líquido y vapor de la especie j, respectivamente; UV_u y UL_u son los subconjuntos de unidades a las cuales se envían las corrientes de salida de vapor y líquido desde la unidad u, respectivamente; $Vlj_{u,j}$ es el volumen de líquido de la especie j evaluada a la temperatura de salida de la unidad u; Vl_u y Vv_u son los volúmenes molares de líquido y vapor de las corrientes de salida desde la unidad u, respectivamente; MWl_u y MWv_u corresponden a la masa molecular ponderada de las corrientes de salida líquida y vapor desde la unidad u, respectivamente; usg_u es la velocidad del flujo de vapor; $Diam_u$ es el diámetro de la unidad u. En relación a los parámetros del modelo, MW_j es la masa molecular del componente j; K_{sb} es la constante de Souders-Brown.

En los separadores que contienen agua en su alimentación (Ufw), la corriente líquida se compone principalmente de agua, así se asume que este es el único componente en la corriente líquida. Estas unidades se emplean para representar la torre de quench, que contiene seis etapas, y los separadores en el compresor de gas craqueado. Se utilizan las Ecs. (4.31.1)-(4.31.5) para el cálculo de entalpias en los flujos de salida, la Ec. (4.31.6) para el balance de presión y ecuaciones similares a (4.31.14)-(4.31.21) para el dimensionamiento y el cálculo del costo de capital. Además, se utilizan las siguientes expresiones para determinar el equilibrio de agua en el sistema.

$$Lp_{u,H_2O} = f^w(Tu_u) \qquad u \epsilon Ufw \tag{4.31.22}$$

$$xv_{u,H_2O} P_{u,u2} = exp\left(Lp_{u,H_2O}\right) \;\; u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufw \tag{4.31.22}$$

$$xv_{u,H_2O} \sum_{j1 \epsilon J} F_{u,u2,j1} = F_{u,u2,H_2O} \;\; u2 \epsilon UV_u, u \epsilon Ufw \tag{4.31.23}$$

$$F_{u,u2,j} = 0 \qquad j \epsilon J \backslash \{H_2O\}, u2 \epsilon UL_u, u \epsilon Ufw \tag{4.31.24}$$

donde f^w es una función polinomial para calcular la presión parcial del agua, y fue obtenida mediante el ajuste de datos producidos por el modelo de Maxwell Bonnell (Maxwell & Bonnell, 1957).

4.5.2 Compresores

El comportamiento físico de los compresores centrífugos se modela en GAMS empleando las ecuaciones de la literatura (Smith & Van Ness, 1987). Se incluye el balance global de energía, Ec. (4.32). La disyunción (4.33) representa la potencial existencia de un compresor en la planta. En dicha disyunción, "*Ecs. de entalpía"* calcula la entalpía de la corriente de salida; "*Entalpía específica"* define una temperatura promedio ($Tcom_u$) para calcular el calor específico promedio de la mezcla (Cpm_u); "*Cálculo de trabajo"* define la relación de presión (PR_u) y la relación entre la constante de gas y el calor específico promedio de la mezcla (eg_u) para calcular el trabajo del compresor (W_u); g^c estima el costo de capital asociado con el compresor.

$$-W_u = \sum_{u2 \epsilon UO_u} H_{u,u2} - \sum_{u1 \epsilon UI_u} H_{u1,u} \quad u \epsilon Ucomp \tag{4.32}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Hj_{VAP,u,j} = f_j^{VAP}(Tu_u) \;\; j \epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j \epsilon J} Hj_{VAP,u,j} F_{u,u2,j} \\ 2\,Tcom_u = T_{u1,u} + T_{u1,u} {PR_u}^{eg_u} \\ Cp_{u,j} = f_j^c(Tcom_u)\; j \epsilon J \\ Cpm_u \sum_{j \epsilon J} F_{u1,u,j} = \sum_{j \epsilon J} Cp_{u,j} F_{u1,u,j} \\ P_{u,u2} = P_{u1,u} PR_u \\ {eg_u}^{-1} = \frac{10\; Cpm_u}{R} \\ W_u = -\sum_{j \epsilon J} F_{u1,u,j} \frac{Cpm_u T_{u1,u}}{\eta_u} ({PR_u}^{eg_u} - 1) \\ CC_u = g^c(W_u) \end{bmatrix} \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{matrix} \begin{matrix} \\ \textit{Ecs. de entalpía} \\ \textit{Calor específico} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \textit{Cálculo de trabajo} \\ \\ \textit{Estimación de capital} \end{matrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ W_u = 0 \\ CC_u = 0 \\ P_{u,u2} = P_{u1,u} \\ T_{u,u2} = T_{u1,u} \end{bmatrix} u1 \epsilon UI_u, u2 \epsilon UO_u, u \epsilon Ucomp \tag{4.33}$$

donde R es la constante de gas; η_u es la eficiencia isentrópica de la unidad u; W_u es el trabajo de la unidad u; Cpm_u es el calor específico promedio; $Tcom_u$ es la temperatura promedio de la corriente de salida de la unidad u; $Cp_{u,j}$ es el calor específico del componente j; PR_u es la relación entre la presión de salida y entrada.

4.5.3 Bombas

El balance global de energía en las bombas ($Upump$) se muestra en la Ec. (4.34.1). El incremento de temperatura en estas unidades se considera despreciable (Ec. (4.34.2)). La disyunción (4.35) contiene el resto de las ecuaciones para esta unidad en el caso de incluirse, donde se calcula el trabajo (W_u) de la unidad a partir del volumen molar promedio de la corriente de entrada (Vl_u) y el incremento de presión.

$$-W_u = \sum_{u2 \epsilon UO_u} H_{u,u2} - \sum_{u1 \epsilon UI_u} H_{u1,u} \;\; u \epsilon Upump \tag{4.34.1}$$

$$T_{u,u2} = T_{u1,u} \tag{4.34.2}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ -W_u = 0.1\, Vl_u \frac{(P_{u,u2}-P_{u1,u})}{\eta_u} \\ Vl_u = \sum_{j\epsilon J} F_{u,u1,j}\, Vlj_{u,j} \\ Vlj_{u,j} = f_j^b(Tu_u)\ \ j\epsilon J \\ CC_u = g^{pump}(W_u) \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ W_u = 0 \\ CC_u = 0 \\ P_{u,u2} = P_{u1,u} \end{bmatrix} \ u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, u\epsilon Upump \quad (4.35)$$

4.5.4 Turboexpansor

En el turboexpansor (TE), una corriente de gas se expande y se condensa parcialmente para alcanzar bajas temperaturas, generando trabajo de eje asociado a un "booster" para satisfacer la demanda en otros equipos. En esta tesis, se modela a través de las Ecs. (4.36.1)-(4.36.3) para el balance de energía y el cálculo de entalpía; las Ecs. (4.36.4)-(4.36.10) son incluidas para calcular el calor específico medio, el trabajo isoentrópico y el trabajo real; y las Ecs. (4.36.11)-(4.36.15) se incluyen para el cálculo del equilibrio de fases. Además, la correlación (4.36.16) estima el costo de capital de la unidad.

$$-W_{TE} = \sum_{u2\epsilon UO_{TE}} H_{TE,u2} - \sum_{u1\epsilon UI_{TE}} H_{u1,TE} \quad (4.36.1)$$

$$Hj_{VAP,TE,j} = f_j^{VAP}(Tiso_{TE})\ \ j\epsilon J \quad (4.36.2)$$

$$Hj_{LIQ,TE,j} = f_j^{LIQ}(Tiso_{TE})\ \ j\epsilon J \quad (4.36.3)$$

$$\sum_{j\epsilon J} F_{u1,TE,j}\left(\frac{R}{10} log(PR_{TE}) + Cpm_{TE}\, log\left(\frac{T_{u1,TE}}{Tiso_{TE}}\right)\right) = \sum_{j\epsilon J} Stl_{TE,j} \frac{(Hj_{LIQ,TE,j}-Hj_{VAP,TE,j})}{Tiso_{TE}}\ \ u1\epsilon UI_{TE} \quad (4.36.4)$$

$$P_{TE,u2} = P_{u1,TE} PR_{TE}\ \ u1\epsilon UI_{TE}, u2\epsilon UO_{TE} \quad (4.36.5)$$

$$eg_{TE}{}^{-1} = \frac{10\ Cpm_{TE}}{R} \quad (4.36.6)$$

$$Cpm_{TE} \sum_{j\epsilon J} F_{u1,TE,j} = \sum_{j\epsilon J} Cp_{TE,j} F_{u1,TE,j}\ \ \ u1\epsilon UI_{TE} \quad (4.36.7)$$

$$Cp_{TE,j} = f_j^c(Tcom_{TE}) \quad (4.36.8)$$

$$2\ Tcom_{TE} = T_{u1,TE} + T_{u1,TE} PR_{TE}{}^{eg_{TE}}\ \ u1\epsilon UI_{TE} \quad (4.36.9)$$

$$-\frac{W_{TE}}{\eta_{TE}} = \sum_{j\epsilon J}\left(Stl_{TE,j} Hj_{LIQ,TE,j} + Stv_{TE,j} Hj_{VAP,TE,j}\right) - \sum_{u1\epsilon UI_{TE}} H_{u1,TE}\ \ u1\epsilon UI_{TE} \quad (4.36.10)$$

$$Stv_{TE,j} + Stl_{TE,j} = \sum_{j\epsilon J} F_{u1,TE,j}\ \ \ j\epsilon J, u1\epsilon UI_{TE} \quad (4.36.11)$$

$$Lp_{TE,j} = f_j^{pvap}(Tu_{TE})\ j\epsilon J \quad (4.36.12)$$

$$xl_{TE,j} \sum_{j1\epsilon J} Stl_{TE,j1} = Stl_{TE,j}\ \ j\epsilon J \quad (4.36.13)$$

$$xv_{TE,j} \sum_{j1\epsilon J} Stv_{TE,j1} = Stv_{TE,j}\ \ j\epsilon J \quad (4.36.14)$$

$$xl_{TE,j} P_{TE,u2} = xv_{TE,j}\, exp(Lp_{TE,j})\ \ \ j\epsilon J, u2\epsilon UO_{TE} \quad (4.36.15)$$

$$CC_{TE} = g^{TE}(W_{TE}) \quad (4.36.16)$$

4.5.5 Turbina de vapor

Se utiliza una turbina de vapor para generar energía a partir de vapor de súper alta presión proveniente de los hornos de craqueo. Se utilizan ecuaciones análogas a Ecs. (4.36.1)-(4.36.16) para el modelado de la unidad.

4.5.6 Mezcladores y divisores de corrientes

Se consideran dos tipos de mezcladores debido a que las fases están predefinidas. Todos los mezcladores incluyen el balance de energía (Ec. (4.37)). La potencial existencia de los mezcladores (Umx) se modela con la disyunción (4.38), donde la entalpía de salida se calcula dependiendo de la fase en la que se encuentra la mezcla.

$$\sum_{u1\epsilon UI_u} H_{u1,u} = \sum_{u2\epsilon UO_u} H_{u,u2} \tag{4.37}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ Hj_{p,u,j} = f_j^p(T_{u,u2}) \;\; j\epsilon J \\ H_{u,u2} = \sum_{j\epsilon J} Hj_{p,u,j} F_{u,u2,j} \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \\ H_{u,u2} = T_{u,u2} \end{bmatrix} u2\epsilon UO_u, p\epsilon P_u, u\epsilon Umx \tag{4.38}$$

La existencia de divisores (Usp) se modela mediante la disyunción

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ F_{u1,u,j} Rsp_{u,u2} = F_{u,u2,j} \quad j\epsilon J \\ H_{u1,u} Rsp_{u,u2} = H_{u,u2} \\ \sum_{u2\epsilon UO_u} Rsp_{u,u2} = 1 \\ T_{u1,u} = T_{u,u2} \\ P_{u1,u} = P_{u,u2} \end{bmatrix} \vee \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \;\; j\epsilon J \\ H_{u,u2} = 0 \end{bmatrix} u1\epsilon UI_u, u2\epsilon UO_u, u\epsilon Usp \tag{4.39}$$

donde $Rsp_{u,u2}$ es la relación de separación de la corriente que va desde u hacia $u2$.

En la superestructura también se incluyen divisores disyuntivos (Uds) (Kocis & Grossmann, 1989). Este tipo de divisor tiene una sola corriente de salida y corresponde a situaciones en que, de varios posibles destinos para la misma, sólo se selecciona uno. Esto permite formular el modelo del divisor con ecuaciones lineales, como se muestra en la disyunción (4.40).

$$\vee_{u2\epsilon UO_u} \begin{bmatrix} Y_{u2} \\ F_{u1,u,j} = F_{u,u2,j}\; j\epsilon J \\ T_{u1,u} = T_{u,u2} \\ P_{u1,u} = P_{u,u2} \\ H_{u1,u} = H_{u,u2} \end{bmatrix} u1\epsilon UI_u, u\epsilon Uds \tag{4.40}$$

4.5.7 Columnas de destilación

Las columnas de destilación (Udc) se modelan con un enfoque riguroso (Biegler et al., 1997; Viswanathan & Grossmann, 1993), y su potencial presencia en el esquema óptimo se formula mediante la disyunción (4.41). En esta disyunción, "*Ecs. alimentación*" asigna flujos ($DF_{u1,u,n,j}$) y entalpía ($DH_{u1,u,n}$) de entrada a la etapa de separación n, siendo el número de elementos del conjunto de etapas de separación (NS_u) un número fijo para cada columna u, y el conjunto NFe_u contiene pares $(u1, n)$ tales que la corriente desde $u1$ a la columna u ingresa en su etapa n. En este modelo se formulan balances de materia basados en el flujo molar de componentes para reducir el número de términos no lineales en el modelo. Así los balances de materia incluyen los flujos molares de componentes en fase líquida ($Dfl_{u,n,j}$) y en fase vapor

($Dfv_{u,n,j}$) en cada etapa n. Se incluyen también los balances correspondientes para condensadores (CD_u) y rehervidores (RB_u).

$$
\left[\begin{array}{c}
Y_u \\
\left.\begin{array}{c} F_{u1,u,j} = DF_{u1,u,n,j} \quad j\epsilon J, (u1,n)\epsilon NFe_u \\ H_{u1,u} = DH_{u1,u,n} \quad (u1,n)\epsilon NFe_u \end{array}\right\} \text{Ecs. alimentación} \\
\left.\begin{array}{c} \sum_{(u1,n)\epsilon NFe_u} DF_{u1,u,n,j} + Dfl_{u,n-1,j} + Dfv_{u,n+1,j} = \\ Dfl_{u,n,j} + Dfv_{u,n,j} \quad j\epsilon J, n\epsilon NS_u \\ Dfv_{u,n+1,j} = Dfl_{u,n,j} + Dfv_{u,n,j} \quad j\epsilon J, n\epsilon CD_u \\ Dfl_{u,n-1,j} = Dfl_{u,n,j} + Dfv_{u,n,j} \quad j\epsilon J, n\epsilon RB_u \end{array}\right\} \text{Balances de materia} \\
\left.\begin{array}{c} DL_{u,n} = DV_{u,n} DR_{u,n} \;\; n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \\ Dfv_{u,n,j} DR_{u,n} DCp_{u,n} = \\ Dfl_{u,n,j} exp\,(DLp_{u,n,j}) \quad j\epsilon J, n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \end{array}\right\} \text{Ecs. de equilibrio} \\
\left.\begin{array}{c} \sum_{j\epsilon J} Dfv_{u,n,j} = DV_{u,n} \;\; n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \\ \sum_{j\epsilon J} Dfl_{u,n,j} = DL_{u,n} \;\; n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \end{array}\right\} \text{Ecs. de suma} \\
\left.\begin{array}{c} \sum_{(u1,n)\epsilon NFe_u} DH_{u1,u,n} + Dhl_{u,n-1} + Dhv_{u,n+1} = \\ Dhl_{u,n} + Dhv_{u,n} \quad j\epsilon J, n\epsilon NS_u \\ Dhv_{u,n+1} - Qcd_u = Dhl_{u,n} + Dhv_{u,n} \quad j\epsilon J, n\epsilon CD_u \\ Dhl_{u,n-1} + Qrb_u = Dhl_{u,n} + Dhv_{u,n} \quad j\epsilon J, n\epsilon RB_u \\ Dhv_{u,n} = \sum_{j\epsilon J} Dhvc_{u,n,j} Dfv_{u,n,j} \quad n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \\ Dhl_{u,n} = \sum_{j\epsilon J} Dhlc_{u,n,j} Dfl_{u,n,j} \quad n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \end{array}\right\} \text{Balances de entalpía} \\
\left.\begin{array}{c} DCp_{u,n-1} - 2\,DCp_{u,n} + DCp_{u,n+1} = 0 \quad j\epsilon J, n\epsilon NS_u \\ P_{u,u1} \le P_{u,u2} \;\; u1\epsilon UV_u, u2\epsilon UL_u \end{array}\right\} \text{Ecs. de presión} \\
\left.\begin{array}{c} Dhvc_{u,n,j} = f_j^{VAP}(DCt_{u,n}) \quad j\epsilon J, n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \\ Dhlc_{u,n,j} = f_j^{LIQ}(DCt_{u,n}) \quad j\epsilon J, n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \\ DLp_{u,n,j} = f_j^{pvap}(DCt_{u,n}) \quad j\epsilon J, n\epsilon\{NS_u \cup CD_u \cup RB_u\} \end{array}\right\} \text{Cálculo de propiedades} \\
DCt_{u,n} \le DCt_{u,n-1} \quad n\epsilon NS_u \quad \text{Perfil de temperatura} \\
\left.\begin{array}{c} Dfv_{u,n,j} = F_{u,u2,j}\; j\epsilon J, n\epsilon CD_u, u2\epsilon UV_u \\ Dhv_{u,n} = H_{u,u2}\; n\epsilon CD_u, u2\epsilon UV_u \\ DCt_{u,n} = T_{u,u2}\; n\epsilon CD_u, u2\epsilon UV_u \\ DCp_{u,n} = P_{u,u2}\; n\epsilon CD_u, u2\epsilon UV_u \end{array}\right\} \text{Ecs. de conexión del tope} \\
\left.\begin{array}{c} Dfl_{u,n,j} = F_{u,u2,j}\; j\epsilon J, n\epsilon RB_u, u2\epsilon UL_u \\ Dhl_{u,n} = H_{u,u2}\; n\epsilon RB_u, u2\epsilon UL_u \\ DCt_{u,n} = T_{u,u2}\; n\epsilon RB_u, u2\epsilon UL_u \\ DCp_{u,n} = P_{u,u2}\; n\epsilon CD_u, u2\epsilon UV_u \end{array}\right\} \text{Ecs. de conexión del fondo} \\
\left.\begin{array}{c} CcUt_u = f^{cu}(DCt_{u,n}, Qc_u) \quad n\epsilon CD_u \\ ChUt_u = f^{hu}(DCt_{u,n}, Qh_u) \quad n\epsilon RB_u \end{array}\right\} \text{Cálculo de utilidades} \\
CC_u = g^{DC}(Dfl_{u,n,j}, Dfv_{u,n,j}, DCp_{u,n}, DCt_{u,n}) \quad \text{Costo de capital}
\end{array}\right]
\vee \left[\begin{array}{c} \neg Y_u \\ F_{u,u2,j} = 0 \;\; j\epsilon J, u2\epsilon UO_u \\ H_{u,u2} = 0 \;\; u2\epsilon UO_u \end{array}\right] u\epsilon Udc \quad (4.41)
$$

"Ecs. de equilibrio" calcula la relación ($DR_{u,n}$) entre el flujo total de líquido ($DL_{u,n}$) y vapor ($DV_{u,n}$) en la unidad u en la etapa n, y representa el criterio de isofugacidad basado en la temperatura ($DCt_{u,n}$) y la presión ($DCp_{u,n}$) en la etapa n. Se considera comportamiento termodinámico ideal de la mezcla, es decir, ley de gases ideales para la fase vapor y ley de Raoult para la fase líquida. El logaritmo natural de la presión parcial ($DLp_{u,n,j}$) viene dado por la ecuación extendida de Antoine (Ec.(4.8)) (Green & Perry, 2007). Las fracciones molares en fase vapor y líquida de cada componente se calculan como $Dfv_{u,n,j} DR_{u,n}/DL_{u,n}$ y $Dfl_{u,n,j}/DR_{u,n} DV_{u,n}$, respectivamente, ya que $DR_{u,n}$ es la relación del flujo molar total de líquido sobre

flujo molar total de vapor en la etapa n. Esta formulación de la condición de equilibrio reduce los términos no lineales en el modelo y evita introducir propiedades físicas con alta variabilidad y difíciles de escalar, por ejemplo, las presiones parciales. También se incluyen las ecuaciones de suma para la fase vapor y líquida en el modelo.

En relación a los balances de entalpía en las etapas de separación, en el condensador y el rehervidor, Qc_u y Qh_u corresponden a los requerimientos del condensador y el rehervidor, respectivamente. Se considera mezcla ideal para calcular la entalpía del líquido ($Dhl_{u,n}$) y el vapor ($Dhv_{u,n}$). Se impone un perfil de presión a través de "*Ecs. de presión*". *"Cálculo de propiedades"* incluye ecuaciones para determinar las entalpías de componentes puros (en fase vapor y líquida), y el logaritmo de la presión parcial. *"Perfil de temperatura"* incluye restricciones que imponen un aumento de temperatura desde el condensador al rehervidor (para asegurar el comportamiento físico correcto en este perfil). Mientras que estas restricciones pueden ser redundantes en el subproblema NLP, no lo son para el caso del problema maestro MILP. Se consideran ecuaciones de conexión para las variables de las corrientes de tope y fondo. "*Cálculo de utilidades"* incluyen ecuaciones para la estimación de costos de servicios de enfriamiento en el condensador y calefacción en el rehervidor. Finalmente, el costo de capital asociado con la columna de destilación u se estima a partir de la función g^{DC}.

4.5.8 Valor Presente Neto

Los beneficios por la venta de productos, costos por materias primas, y electricidad se calculan mediante las siguientes ecuaciones.

$$Rev_u = Price_u HPY \sum_{u1 \epsilon UI_u, j \epsilon J} MW_j F_{u1,u,j} \qquad u \epsilon Upd \tag{4.42.1}$$

$$CRM_u = Price_u HPY \sum_{u1 \epsilon UI_u, j \epsilon J} MW_j F_{u1,u,j} \qquad u \epsilon Urm \tag{4.42.2}$$

$$ElecT = \left(-W_{TE} - \sum_{u \epsilon Comp} W_u - \sum_{u \epsilon Pump} W_u\right) PriceE \cdot HPY \tag{4.42.3}$$

donde MW_j es la masa molecular del componente j; $Price_u$ corresponde al precio del producto o de la materia prima de la unidad u; y $PriceE$ es el costo de electricidad. Rev_u y CRM_u son los beneficios y los costos anuales, respectivamente; y $ElecT$ es el costo anual de electricidad.

El costo de inversión ($CInv$), el costo total de utilidades (CTS) y el ingreso neto (TIn) se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$CInv = \xi \beta \varphi \sum_{u \epsilon CCU} CC_u \tag{4.43.1}$$

$$CTS = \sum_{u \epsilon UT} (CcUt_u + ChUt_u) + ElecT \tag{4.43.2}$$

$$TIn = \left(\sum_{u \epsilon Prod} Rev_u - \sum_{u \epsilon Prod} CRM_u - CTS - \gamma\ CInv\right)(1 - tax) \tag{4.43.3}$$

donde β es el factor de contingencia y honorarios (β = 1.3); φ es el factor de instalaciones auxiliares (φ = 1.55); ξ es el factor de corrección por la localización de la planta (1.23 para Argentina, y 1 para el resto del mundo); tax es el impuesto sobre beneficios netos (tax = 0.35);

y γ es el factor de mantenimiento y operación (γ = 0.045). CCU es el conjunto de unidades que tienen un costo de capital asociado en el diagrama de procesos.

La función objetivo es maximizar el valor presente neto (NPV), que se calcula como:

$$NPV = -CInv(1+\omega) + \frac{TIn}{\alpha} \quad (4.44.1)$$

$$\alpha = \frac{\theta(1+\theta)^{\tau}}{(1+\theta)^{\tau}-1} \quad (4.44.2)$$

donde ω es la fracción de capital de trabajo respecto al costo de inversión (ω=0.1); y α es la anualidad que se calcula para una tasa de interés del 15 % y un tiempo de vida del proyecto de 15 años.

4.6 Resultados

4.6.1 Caso de estudio

En este Capítulo, el modelo presentado en las secciones anteriores se emplea para el diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno de 500000 t/año de capacidad para cada una de estas olefinas. Para el análisis, se consideran cuatro escenarios de precios correspondientes a distintos mercados (ver Tabla 4.1): Estados Unidos (USA), Unión Europea (EU), Rusia, y Argentina. Esta información de precios se obtuvo a partir del trabajo de Boulamanti y Moya (Boulamanti & Moya, 2017), con excepción de los datos de Argentina. Estos últimos resultan relevantes para nuestro país debido a las perspectivas alentadoras para la explotación de nuestras reservas de shale gas (Delpino & Diaz, 2014; U.S. Energy Information Administration, 2013). Así, para Argentina, los precios correspondientes a etano, propano, y gasolina de pirólisis se obtienen del informe de Cohen (Cohen, 2019); el precio de electricidad de la página GlobalPetrolPrices.com (GlobalPetrolPrices.com, 2019); y el costo de gas natural/shale gas a partir del trabajo de Charles (Charles, 2019). Por la falta de información asociada al precio de hidrógeno, se asume un valor de 500 EUR/t basado en los valores de la literatura (Boulamanti & Moya, 2017). Respecto de los productos principales, se consideran precios globales para el etileno y el propileno (Boulamanti & Moya, 2017).

Tabla 4.1: Escenarios de precios

	UNIDADES	USA	EU	RUSIA	ARGENTINA
Gas natural	EUR/t	149	443	114	157
Etano	EUR/t	146	612	297	350
Propano	EUR/t	394	612	550	295
Hidrógeno	EUR/t	367	1344	466	500
Gasolina de pirólisis	EUR/t	774	789	679	395
Electricidad	EUR/MWh	35	85	39	56
Etileno	EUR/t	973	973	973	973
Propileno	EUR/t	1030	1030	1030	1030

Cabe señalar las diferencias importantes en los costos de materias primas de los distintos escenarios, por ejemplo, los precios de etano y propano para USA son 146 y 394 EUR/t, respectivamente, mientras que en la EU el costo es de 612 EUR/t para cada uno.

Como se mencionó previamente, el algoritmo L-bOA comienza por una etapa de cubrimiento que selecciona un conjunto de subproblemas NLP a resolver para generar linealizaciones de todas las ecuaciones no lineales en el modelo. En este caso particular es posible seleccionar un problema NLP que incluye todos los términos no lineales (ver esquema se muestra en la Tabla 4.2), para formular el primer problema Maestro. Esto es debido al uso del enfoque de estados y equipos en la formulación de la superestructura. Cabe señalar que este NLP inicial incluye todos los hornos de craqueo (para ambas alimentaciones, etano y propano), la deshidrogenación de propano y la sección de metátesis. Además, el esquema de separación para el primer NLP es demetanizadora primero, y corresponde a las tareas mostradas en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Esquema inicial de procesos

Equipo	**DC1**	**DC2**	**DC3**	**AR**	**DC7**	**DC8**
Tarea	$H_2C_1/C_2C_3\ C_4^+$	$C_2/C_3\ C_4^+$	C_3/C_4^+	$H_2C_1C_2^x\ C_3\ C_4^+$	Et/Pr	Et Pr/C_4^+

4.6.2 Estadísticas del modelo

El modelo de diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno, formulado con un enfoque GDP, se implementó en GAMS 24.2.3 (Rosenthal, 2014), en una computadora Intel(R) Core(TM) i7–4790 CPU @3.60GHz y 8 GB RAM. Como se explicó anteriormente, el problema completo se descompone en subproblemas NLP reducidos y MILP maestros, los cuales se resuelven con CONOPT (Drud, 1994) y Cplex (IBM Corp. & IBM, 2009), respectivamente. Las estadísticas del modelo para los distintos escenarios de precios se muestran en las Tablas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 para USA, EU, Rusia y Argentina, respectivamente. En dichas tablas, se resalta el subproblema NLP correspondiente a la solución óptima.

Tabla 4.3: Iteraciones del algoritmo de L-bOA (Estados Unidos)

Iteración/ Subproblema	**Objetivo (MM$)**	**Variables Binarias**	**Variables Continuas**	**Restricciones**	**Tiempo de CPU (s)**
NLP 1 (CONOPT, cubrimiento)	1376	-	38608	38868	479
Master MILP 1 (CPLEX)	2413	147	86375	71805	8650
NLP 2 (CONOPT)	2132	-	36880	37578	1105
Master MILP 2 (CPLEX)	1050	147	131282	115033	21458
NLP 3 (CONOPT)	1992	-	37456	37976	1169

Tabla 4.4: Iteraciones del algoritmo de L-bOA (Unión Europea)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Variables Binarias	Variables Continuas	Restricciones	Tiempo de CPU (s)
NLP 1 (CONOPT, cubrimiento)	-669	-	38608	38868	307
Master MILP 1 (CPLEX)	336	147	86375	71805	1591
NLP 2 (CONOPT)	-36	-	31550	32196	567
Master MILP 2 (CPLEX)	-2654	147	125356	106406	31459
NLP 3 (CONOPT)	-178	-	37179	37771	1372

Tabla 4.5: Iteraciones del algoritmo de L-bOA (Rusia)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Variables Binarias	Variables Continuas	Restricciones	Tiempo de CPU (s)
NLP 1 (CONOPT, cubrimiento)	682	-	38608	38868	667
Master MILP 1 (CPLEX)	1531	147	86375	71805	4700
NLP 2 (CONOPT)	1479	-	36864	37561	952
Master MILP 2 (CPLEX)	594	147	131178	114995	30937
NLP 3 (CONOPT)	1370	-	37222	37803	1343

Tabla 4.6: Iteraciones del algoritmo de L-bOA (Argentina)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Variables Binarias	Variables Continuas	Restricciones	Tiempo de CPU (s)
NLP 1 (CONOPT, cubrimiento)	806	-	38608	38868	299
master MILP 1 (CPLEX)	1604	147	86375	71805	3670
NLP 2 (CONOPT)	1414	-	31669	32311	877
master MILP 2 (CPLEX)	-307	147	125562	106641	12110
NLP 3 (CONOPT)	1372	-	31685	32394	526

4.6.3 Discusión de resultados

A continuación, se analizan los valores óptimos obtenidos para los distintos escenarios de precios. La Tabla 4.7 muestra las decisiones discretas más importantes que se determinan para los cuatro escenarios de precios.

Tabla 4.7: Esquema óptimo para los diferentes escenarios de precios

	Rusia	Estados Unidos	Unión Europea	Argentina
Horno de etano	4	4	1	1
Horno de propano	-	-	1	1
Deshidrogenación de propano basada en Pt	-	-	-	-
Deshidrogenación de propano basada en Cr	-	-	X	X
Dimerización de etileno	X	X	-	-
Metátesis olefinas	X	X	-	-
Demetanizadora	H_2C_1/C_2	H_2C_1/C_2	H_2C_1/C_2	H_2C_1/C_2
Deetanizadora	$H_2C_1C_2^a/C_3C_4^+$	$H_2C_1C_2^a/C_3C_4^+$	$H_2C_1C_2^a/C_3$	$H_2C_1C_2^a/C_3$
Depropanizadora	C_3/C_4	C_3/C_4	$H_2C_1C_2^aC_3/C_4^+$	$H_2C_1C_2^aC_3/C_4^+$
Reactor de acetileno	$H_2C_1C_2^x$	$H_2C_1C_2^x$	$H_2C_1C_2^x$	$H_2C_1C_2^x$
Deetilenizadora	Et/Pr	Et/Pr	-	-
Depropilenizadora	Et Pr/C_4^+	Et Pr/C_4^+	-	-

4.6.3.1 Topología óptima para Estados Unidos y Rusia

Se observa que la topología óptima para los casos de Estados Unidos (USA) y Rusia es la misma, incluyendo cuatro hornos para el craqueo con vapor de etano y la existencia de una sección de metátesis para la producción de propileno. El propano no se utiliza como materia prima, debido a su alto costo respecto del costo de etano en estos mercados (2.7 y 1.9 veces para USA y Rusia, respectivamente). Por lo tanto, se produce etileno adicional a partir del craqueo térmico de etano para su posterior transformación en propileno a través de la dimerización de etileno y la metátesis de olefinas. Con respecto a la sección de separación, se selecciona una configuración de deetanizadora primero como la solución óptima, y la hidrogenación de acetileno se lleva a cabo después de la columna deetanizadora. Este resultado es debido a que la corriente de tope de la deetanizadora contiene principalmente hidrógeno, metano, etano, etileno, y acetileno. Las fracciones molares de etileno y acetileno son las variables más importantes para el reactor de acetileno. Estas fracciones molares aumentan después de la deetanización y, en consecuencia, el proceso de hidrogenación es más selectivo a la eliminación de acetileno. Dentro de la sección de metátesis, la corriente de salida del reactor se envía a la depropilenizadora, es decir, primero se realiza el corte entre propileno y los butenos de la mezcla. Esta decisión puede deberse a las condiciones de alta temperatura que tiene la mezcla a la salida del reactor. Por esta razón, se selecciona separar primero los compuestos más pesados (C_4^+).

4.6.3.2 Topología óptima para la Unión Europea y Argentina

Los escenarios de precios de la Unión Europea (EU) y Argentina arrojan la misma configuración óptima, que es diferente a la que se analizó en los otros mercados. Los precios de etano y propano son los mismos en EU, y el costo del etano es un 16 % más elevado que el costo de propano en Argentina. La solución óptima incluye un horno de craqueo con vapor para etano y uno para propano. Una unidad de deshidrogenación de propano con catálisis basada en Cr se incluye en la planta. Esta tecnología puede resultar en menores costos que el proceso basado en catálisis con Pt, ya que no requiere una co-alimentación de hidrógeno que incrementa la demanda de energía en la sección de compresión especialmente. En el esquema óptimo, no se selecciona el proceso de metátesis de olefinas para estos escenarios de precios. Con respecto al tren de separación, se selecciona una configuración de depropanizadora primero. Esta decisión puede ser debida al alto contenido de compuestos pesados en la corriente de salida del reactor (33.2 % de C_3^+), en comparación al esquema que selecciona sólo craqueo de etano (1.3 % de C_3^+ en el esquema óptimo de USA y Rusia). Además, como en el caso previo, la hidrogenación de acetileno se ubica después de la deetanización.

4.6.4 Resultados económicos

Los principales indicadores económicos se muestran en la Tabla 4.8 para los diferentes escenarios de precios. Los resultados económicos muestran que la planta de coproducción de etileno y propileno es rentable en tres de los cuatro escenarios de precios para una capacidad de planta dada de 500000 t/y de etileno y 500000 t/y de propileno. En el escenario de EU, se determina un valor presente neto levemente negativo, principalmente debido al alto costo de las materias primas. Este resultado concuerda con la información de la literatura (Boulamanti & Moya, 2017), donde los costos de producción de las olefinas se calculan incluyendo los ingresos por venta de subproductos. Los resultados de USA y Rusia son similares, debido a que la planta tiene la misma topología óptima. Sin embargo, el escenario de USA presenta el mayor NPV (2132 MM$), siendo un 31 % superior al de Rusia, debido al menor costo de materias primas (el precio de etano es un 51 % menor en USA).

En el caso de la Unión Europea (EU), los indicadores económicos no son aceptables para la planta bajo el escenario de precios globales considerado para las olefinas. Sin embargo, se debe notar que no se realizó integración energética en el presente análisis. En la última parte de esta sección, se analizarán los distintos escenarios considerando integración energética al esquema óptimo.

El escenario de precios en Argentina presenta un NPV positivo (1414 MM$), 34 % menor que en USA, resaltando el potencial económico de producir olefinas en nuestro país, con una tecnología de procesos diferente. A pesar del hecho de que el esquema óptimo es el mismo en ambos, Unión Europea y Argentina, la inversión asociada en este país es mayor que la correspondiente a la EU, debido al factor de corrección ξ usado para Argentina (1.23), sugerido por el IPA (Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2018).

Además, una comparación entre producir propileno a través del proceso de metátesis, y a través de la deshidrogenación de propano indica que la primera alternativa requiere una mayor inversión, por ejemplo, el costo de capital de la planta para la EU es un 23 % menor que en el caso de USA. La metátesis de olefinas requiere una mayor producción de etileno para su posterior conversión en propileno. Por esa razón, la planta de USA produce un 95 % más etileno que la de la EU. La planta de USA, a diferencia de la planta en la EU, incluye unidades para la hidrogenación de C4, dimerización, isomerización, y la reacción de metátesis, y un tren de separación adicional para purificar el propileno. Sin embargo, este incremento de inversión permite aprovechar el bajo costo de etano para producir ambas olefinas.

Tabla 4.8: Resultados económicos de los diferentes escenarios de precio

	Rusia	Estados Unidos	Unión Europea	Argentina
Valor Presente Neto (MM$)	1479	2132	-36	1414
Inversión (MM$)	1086	1089	840	1001
Beneficios (MM$/año)	1246	1241	1397	1255
Costo de materias primas (MM$/año)	477	275	1015	506
Ingreso neto (MM$/año)	457	570	152	430

Finalmente, se evalúa la potencial mejora económica de aplicar simultáneamente optimización e integración energética en la configuración óptima para cada escenario de precios. Se consideran utilidades múltiples (Duran & Grossmann, 1986), y se utilizan aproximaciones suaves para representar operadores max, y así evitar discontinuidades en el modelo (Dowling & Biegler, 2015). En este caso particular, se considera una utilidad de calentamiento y cuatro servicios de enfriamiento. De esta manera, se formula el correspondiente problema de programación matemática para realizar la optimización e integración energética para cada escenario de precios.

Los resultados numéricos (ver Tabla 4.9) muestran que el NPV del escenario europeo y argentino mejoran significativamente cuando se considera integración energética entre corrientes de procesos; e incluso permite que la planta de olefinas sea rentable en la EU. Asimismo, la aplicación de integración energética al esquema óptimo mejora el NPV en los escenarios de USA y Rusia en un 3 %, aproximadamente. Como los costos de las utilidades dependen del precio del gas natural (Ulrich & Vasudevan, 2006), este pequeño aumento en la función objetivo puede estar asociado al bajo precio de gas natural en estos países.

Tabla 4.9:Valor presente neto del esquema óptimo con integración energética

	Rusia	Estados Unidos	Unión Europea	Argentina
NPV en el esquema óptimo después de la integración (MM$)	1526	2199	190	1715
Incremento respecto al caso base (%)	3.2	3.1	627.8	21.3

4.6.5 Análisis de condiciones de operación óptimas

4.6.5.1 Escenario de precios de Estados Unidos

En esta sección se describe el diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno para el escenario de precios correspondiente al mercado en USA (ver Fig. 4.7). La alimentación de etano total a los hornos de craqueo es 5632 t/d, que incluye la alimentación fresca de etano y el reciclo de etano. Se utilizan cuatro hornos de craqueo en el esquema óptimo. La alimentación de etano se distribuye igualmente entre los hornos, ya que estos tienen la misma dimensión (125 MW). En cada horno, la alimentación se precalienta a 597 °C, y la reacción de producción de etileno tiene lugar a 827 °C. Como combustible para cada horno se emplea

una corriente de gas natural de 249 t/d, y se adiciona aire con un 10 % de exceso. La integración energética permite recuperar calor en la zona convectiva del horno para generar 7108 t/d de vapor de súper-alta presión (110 bar), considerando la contribución de todos los hornos. Cuando este vapor se expande en una turbina, se generan 67 MW de energía, que principalmente se utiliza para impulsar el compresor de gas craqueado (el más importante de toda la planta).

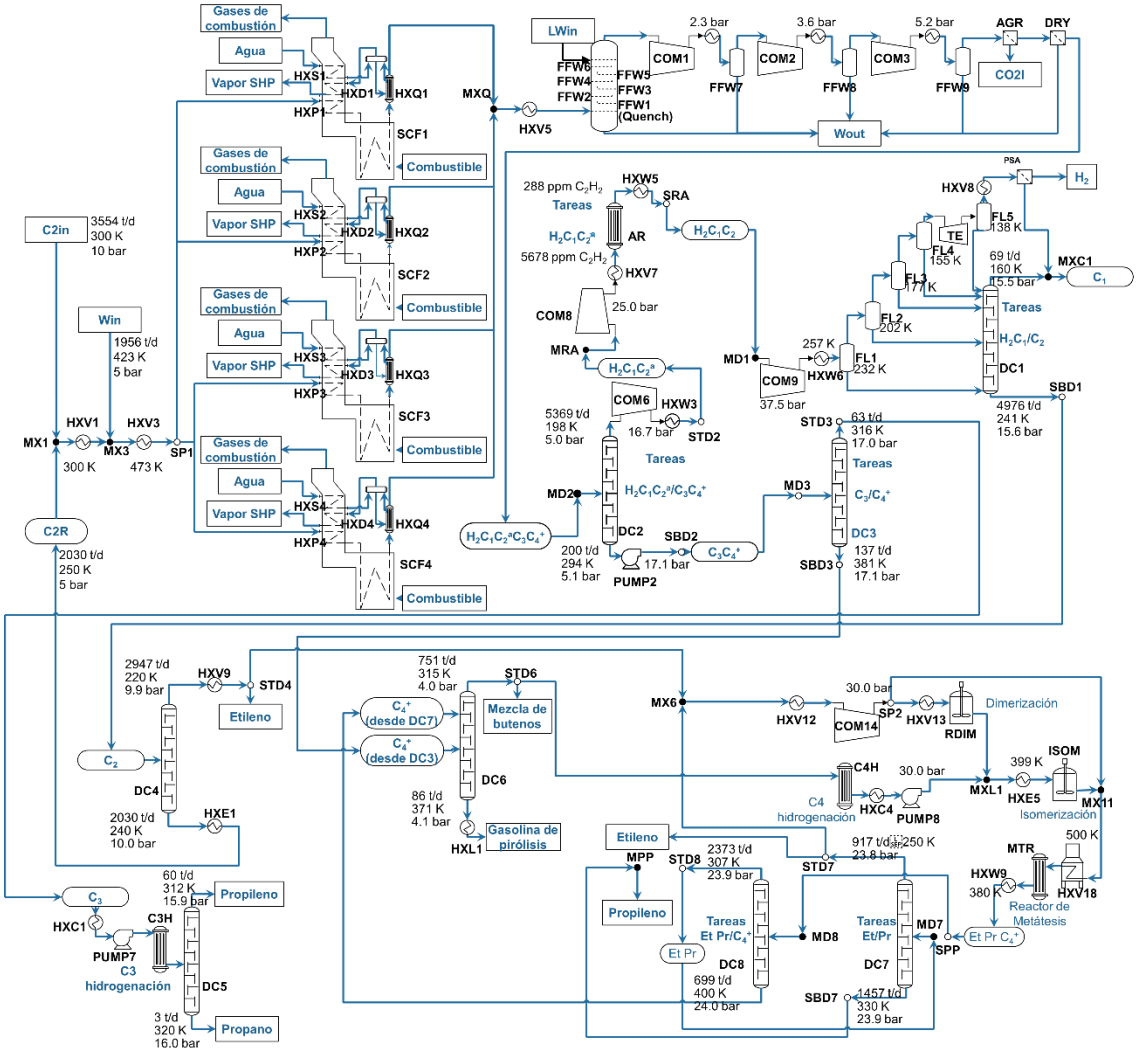

Figura 4.7: Diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno para el escenario de precios en Estados Unidos

El tren de separación tiene una configuración en la cual la primera columna es la deetanizadora. La corriente de tope de esta columna se envía al reactor de acetileno, mientras que la corriente de fondo se envía a la columna depropanizadora. El reactor de hidrogenación de acetileno tiene una conversión total del 95 % para el C_2H_2 y el consumo de hidrógeno es de 8 t/d (proveniente del horno de craqueo). La corriente de salida del reactor de hidrogenación se comprime y pasa por sucesivas etapas de enfriamiento/separadores flash para luego ser alimentada a un turboexpansor, donde se alcanzan temperaturas criogénicas requeridas para recuperar una corriente rica en hidrógeno, que se purifica posteriormente en un proceso PSA

(Pressure Swing Adsorption), para obtener 199 t/d de H_2, lo cual representa un 86 % del hidrógeno producido en los hornos de craqueo con vapor. Las corrientes líquidas de salida de los separadores flash se alimentan a la columna demetanizadora (ver Fig. 4.7).

En la sección de metátesis, se alimentan 2350 t/d de etileno, del cual el 99 % proviene de la corriente de tope del separador de etano-etileno. Una parte importante del etileno se convierte en 1-buteno a través del proceso de dimerización (50 %), representando el 66 % de las olefinas de 4 carbonos que se alimentan al reactor de metátesis (el resto de las olefinas de 4 carbonos proviene del reactor de hidrogenación de C4). En la corriente que ingresa al reactor de metátesis, la relación molar etileno/butenos es de 2.14, y su temperatura de entrada es 500 K. Este reactor opera adiabáticamente para producir 1457 t/d de propileno, que representa un 96.2 % de la producción requerida de esta olefina.

4.6.5.2 Escenario de precios de Argentina

En esta sección se discute el diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno para el escenario de precios correspondiente al mercado en Argentina (ver Fig. 4.8). En el diseño óptimo se requieren 638 t/d de etano, y 3309 t/d de propano como materias primas. El etano se procesa en un horno de craqueo con vapor de 102 MW. Considerando el reciclo de etano, este horno procesa una alimentación de 1144 t/d para producir 611 t/d de etileno, representando un 40 % de la producción total requerida.

La alimentación de propano se une al reciclo de propano (38.7 %) proveniente del separador propano-propileno. En el esquema óptimo un 58 % se procesa en el horno de craqueo con vapor, mientras que el resto se alimenta a una unidad de deshidrogenación catalítica. El horno de craqueo térmico emplea una alimentación de 3120 t/d de propano, y demanda 158 MW. En la hidrogenación catalítica, se selecciona el proceso Catofin, que utiliza un catalizador en base Cr, para producir 1146 t/d de propileno, que representa el 76 % de la producción total requerida.

Los hornos de craqueo térmico se integran con un sistema de transferencia de calor para recuperar energía y producir vapor de alta presión. Este vapor se expande en una turbina para producir 43 MW, que se utilizan en la planta para satisfacer su demanda de energía.

Para este diseño, se utiliza una configuración que presenta una columna de depropanizadora al principio del tren de separación, en lugar de ubicar la columna deetanizadora al inicio del tren. Además, se observa que esta primera etapa de separación opera a una mayor presión (9.3 bar en tope), respecto al diseño de planta para Estados Unidos (5.2 bar en tope). Este incremento de presión significa un aumento en la demanda de energía del compresor principal y en los requerimientos energéticos del condensador y del rehervidor de la

columna. Sin embargo, dicho aumento permite disminuir la temperatura de tope en la columna, y así, poder utilizar un servicio de enfriamiento de menor costo. Asimismo, al aumentar la presión de operación de la columna, se reduce el diámetro de diseño de la misma, y consecuentemente, los costos de capital asociados. Estos resultados muestran cómo el modelo GDP propuesto permite considerar estos compromisos en el diseño óptimo, y su variación en función de los escenarios de precios.

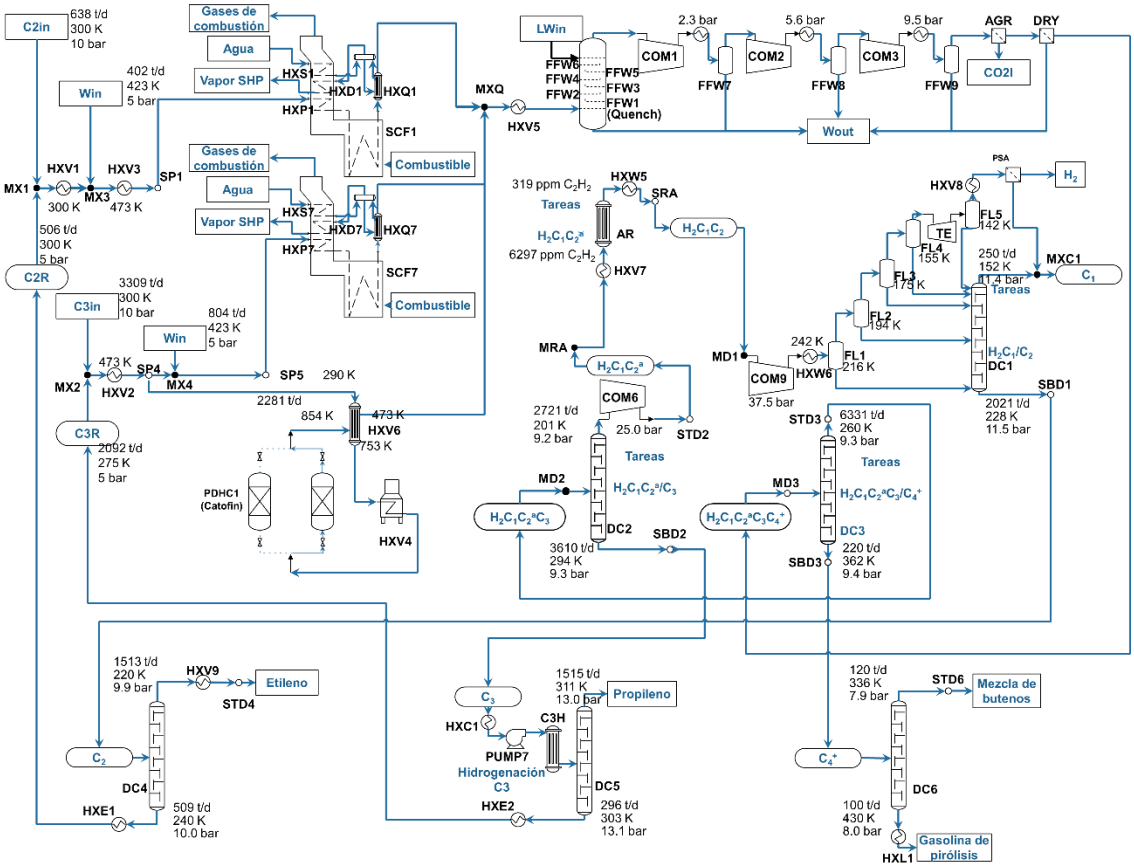

Figura 4.8: Diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno para el escenario de precios en Argentina

4.7 Conclusiones

En este Capítulo se ha formulado una superestructura para determinar el diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno. Este es un problema relevante debido a las ventajas de utilizar líquidos del gas natural/shale gas (NGLs) para la producción de olefinas en el contexto de la revolución del shale gas. El uso de esta materia prima en lugar de naftas, principalmente en USA, ha generado una disminución en la producción de propileno, lo cual impulsa el empleo de nuevas tecnologías para producir esta olefina. En este Capítulo, se formulan modelos rigurosos para las unidades de procesos más relevantes, incluyendo columnas de destilación, compresores, turboexpansores, y otros equipos. Es importante notar que el modelado riguroso de unidades no es frecuente en la literatura para problemas de

optimización de gran escala, como el que se analiza en este Capítulo. Se formula la superestructura con un modelo de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP), donde la presencia de equipos se asocia con variables Booleanas. La función objetivo es la maximización del valor presente neto (NPV), sujeto a ecuaciones generales, disyunciones para las potenciales unidades de procesos, disyunciones para la representación de las redes de estados y equipos (SEN) asociadas a las columnas de destilación y a las configuraciones alternativas del reactor de acetileno, así como ecuaciones lógicas. Como resultado se obtiene un modelo GDP de gran escala. Este problema se resuelve mediante una implementación del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA) en GAMS. En los casos de estudio, se considera una capacidad de planta de 500000 t/año de etileno y 500000 t/año de propileno. La superestructura incluye hornos de craqueo para etano y propano, deshidrogenación de propano, y metátesis de olefinas como potenciales tecnologías para la producción de etileno y propileno, así como potenciales procesos de PSA. Se analizan diferentes escenarios de precios, considerando los costos de materia prima de cuatro mercados: USA, Unión Europea, Rusia, y Argentina. Se consideran precios globales de etileno y propileno.

Los resultados numéricos muestran que los precios de etano y propano son los factores más influyentes para la rentabilidad del proceso y la determinación de la configuración óptima. La combinación de craqueo térmico de etano, metátesis de olefinas, y dimerización de etileno es la opción óptima es escenarios donde los costos de etano son bajos, en relación a los de propano (USA y Rusia). En cambio, la combinación de craqueo térmico de etano y propano, junto con la deshidrogenación de propano es la solución óptima cuando los costos de etano y propano son similares (EU y Argentina). Es importante destacar que la formulación GDP permite identificar en forma robusta y eficiente distintos diseños óptimos de planta en función de los mercados analizados. Finalmente, para el esquema óptimo de cada escenario de precios, se formula un problema no lineal para llevar a cabo optimización e integración energética simultáneamente, lo cual permite determinar las demandas mínimas de servicios auxiliares externos de calentamiento y enfriamiento requeridos. La inclusión de integración energética en el esquema óptimo mejora los NPV de USA y Rusia en un 3 %, el NPV de Argentina en un 21 %, y el NPV para la planta en la EU se hace positivo.

4.8 Nomenclatura del capítulo

4.8.1 Funciones

f_j^c: Función polinomial para calcular el calor específico de componente puro j

f^{CON}: Función para calcular el punto de burbuja de la mezcla

f^{cu}: Correlación para estimar los costos de utilidades de refrigeración

f^{EVA}: Función para calcular el punto de rocío de la mezcla

f^{hu}: Correlación para estimar los costos de utilidades de calentamiento

f_r^k: Ecuación de Van 't Hoff para calcular la constante de equilibrio de la reacción r

f_j^{LIQ}: Función polinomial para calcular la entalpía de líquido del componente puro j

f_j^{pvap}: Ecuación extendida de Antoine para calcular la presión parcial del componente puro j

f_j^{VAP}: Función polinomial para calcular la entalpía de vapor del componente puro j

f^{XE}: Modelo subrogado para calcular las pérdidas de etileno en el reactor de acetileno

g^u: Correlación de costo de la unidad u

4.8.2 Variables

CC_u: Costo de capital asociado a la unidad u

$CcUt_u$: Costo de la utilidad de enfriamiento asociado a la unidad u

$ChUt_u$: Costo de la utilidad de calentamiento asociado a la unidad u

$CInv$: Costo de inversión

$Cp_{u,j}$: Calor específico del componente puro j en la unidad u

Cpm_u: Calor específico promedio en la unidad u

CRM_u: Costos asociados a la materia prima u

CTS: Costo total de servicios

DPu_u: Caída de presión en la unidad u

$DR_{u,n}$: Relación líquido vapor en la etapa n de la columna u

$DV_{u,n}$: Flujo de vapor desde la etapa n en la columna u

eg_u: Relación entre la constante de gases y el calor específico medio

$ElecT$: Costo anual de electricidad

$F_{u1,u,j}$: Flujo molar del componente j en la corriente de procesos que va desde $u1$ a u

$Fi_{j1,j}$: Flujo molar del componente j que ingresa al horno de craqueo operando con la materia prima $j1$

$Ftl_{u,u2,j}$: Transformación logarítmica del flujo molar del componente reactivo j

$H_{u1,u}$: Entalpía de la corriente de procesos que va desde $u1$ a u

Hi_{j1}: Entalpía de la corriente de procesos que se alimenta al horno de craqueo operando con la materia prima $j1$

$Hj_{p,u,j}$: Entalpía específica del componente j en fase p a la temperatura de salida de u

$H2C_u$: Flujo de hidrógeno que se alimenta a la unidad u

$KTeq_{u,r}$: Logaritmo natural de la constante de equilibrio de la reacción r en la unidad u

$Lp_{u,j}$: Logaritmo natural de la presión parcial de vapor del componente j a la temperatura de salida de u

$P_{u1,u}$: Presión de la corriente de procesos que va desde $u1$ a u

PR_u: Relación de presión en la unidad u

Q_u: Calor requerido en la unidad u

Qc_u: Demanda del condensador en la columna u

Qf_u : Calor total intercambiado en el horno u

Qh_u: Demanda del rehervidor en la columna u

Rev_u: Beneficios anuales por ventas del producto u

$Rsp_{u,u2}$: Fracción en el divisor de corriente que va desde u a $u2$

$Stl_{u,j}$: Flujo líquido de salida del componente j en la unidad u

$Stv_{u,j}$: Flujo de salida de vapor del j en la unidad u

$T_{u1,u}$: Temperatura de la corriente de procesos que va desde $u1$ a u

$Tcom_u$: Temperatura promedio en el compresor u

TIn: Beneficios totales

$Tiso_u$: Temperatura isoentrópica en u

Tu_u: Temperatura de salida de la unidad u

usg_u: Velocidad del flujo de vapor en la unidad u

$Vlj_{u,j}$: Volumen líquido molar del componente j a la temperatura de salida de u

Vl_u: Volumen molar líquido de la corriente que sale desde u

Vv_u: Volumen molar de vapor de la corriente que sale desde u

W_u: Trabajo relacionado a la unidad u

$x_{u1,u,j}$: Fracción molar del componente j para la corriente de procesos desde $u1$ a u

$xl_{u,j}$: Fracción molar del componente j en la corriente líquida que sale desde u

XV_j: Conversión del componente j

$xv_{u,j}$: Fracción molar del componente j en la corriente de vapor que sale desde u

4.8.3 Variables Booleanas

Y_u: Variables Booleana que es verdadera si la unidad u es seleccionada

$YT_{u,t}$: Variables Booleana que es verdadera si la tarea t es seleccionada en la unidad u y falsa en caso contrario

Z_{PDC}: Variables Booleana que es verdadera si el proceso Catofin es seleccionado para la deshidrogenación de propano

Z_{PDO}: Variables Booleana que es verdadera si el proceso Oleflex es seleccionado para la deshidrogenación de propano

4.8.4 Parámetros

$At_{j,a}$: Número de átomos en el componente j

$cf_{AN,j,i}$: Coeficientes de la ecuación extendida de Antoine para el componente j

$cf_{CP,j,i}$: Coeficientes polinomiales para calcular el calor específico del componente j

$cf_{HL,j,i}$ Coeficientes polinomiales para calcular la entalpía de líquido

$cf_{VL,j,i}$: Coeficientes polinomiales para calcular el volumen de líquido

$CY_{u,j1,j}$: Rendimiento de carbono de j a partir del componente reactivo $j1$ en la unidad u

H_j^0: Entalpía del componente j a la temperatura de referencia

HPY: Horas de trabajo por año

K_{sb}: Constante de Souders-Brown

MTS_j: Selectividades hacia alquenos de 5 y 6 carbono en el reactor de metátesis

MW_j: Masa molecular del componente j

$PriceE$: Precio de electricidad

$Price_u$: Precio del producto o materia prima

R: Constante de gases ideales

$Tref$: Temperatura de referencia

4.8.4.1 Letras griegas

α: Anualidad

β: Factor de contingencia y honorarios

φ: Factor de construcciones auxiliares

γ: Fracción del costo de mantenimiento

η_u: Eficiencia isoentrópica de la unidad u

ξ: factor de corrección del costo de capital por localización de la planta

θ: Tasa de interés

σ: Impuesto sobre beneficios netos

τ: Vida total del proyecto

ω: Fracción del capital de trabajo

4.8.5 Conjuntos

AT: átomos

CCU: unidades con costo de capital asociado

CD_u: Etapa del condensador en la columna u

J: Componentes

JDr: Componentes reactivos en la dimerización

JIr: Componentes reactivos en la isomerización

JMr: Componentes reactivos en la metátesis

JPb: Productos de la hidrogenación de C4 (butenos y oligómeros)

JRb: Dienos y eninos de 4 carbonos

Jr_u: Componentes reactivos en la unidad u

NFe_u: pares $(u1, n)$ tal que la corriente desde $u1$ a la columna u ingresa en la etapa n

NS_u: Etapas de separación en la columna de destilación u

RB_u: Etapa del rehervidor en la columna u

Ta_u: Tareas que puede realizar la unidad u

U: Unidades

Ucb_u: Cámara de combustión asociada a la unidad u

$Ucomp$: Compresores

Ucu: Unidades que requieren utilidades de enfriamiento

Ud: Unidades condicionales

Udc: Columnas de destilación

Uds: Divisores disyuntivos

Uex: Unidades excluidas del balance de materia

Ufl: Unidades flash

Uhu: Unidades que requieren utilidades de calentamiento

Uhx: Intercambiadores de calor

$Uhxc$: intercambiadores de calor de condensación

$Uhxe$: Intercambiadores de calor de evaporación

$Uhxl$: Intercambiadores de calor de fase líquida

$Uhxv$: Intercambiadores de calor de fase vapor

$Uhxw$: Intercambiadores de calor de fase vapor con restricción de cambio de fase

Uis_u: seudo mezcladores que alimentan a la unidad u

UI_u: Unidades que tienen una corriente de salida hacia u

UL_u: Unidades que reciben una corriente líquida desde u

Umt: Conjunto de unidades que se incluyen en caso de seleccionar al proceso de metátesis

Umx: mezcladores

UO_u: Unidades que tienen una corriente de entrada desde u

Uos_u: Seudo-divisores que entregan una corriente de salida proveniente de u

Upc: Bombas y compresores

Upd: Productos

Uqm: Pares de unidades que intercambian calor

Ur: Unidades reactivas

Urm: Materias primas

$Us^{in}_{u',u,t}$: Estado alimentado a través de u' y procesado en u cuando se selecciona la tarea t

$Us^{out}_{u,u',t}$: Estado suministrado a través de u' y producido en u cuando se selecciona la tarea t

Usc: Unidades que describen las reacciones de craqueo térmico

$USEN$: Unidades que pueden realizar diferentes tareas

Usp: Divisores

Ust: Estados

UV_u: Unidades que reciben una corriente de vapor desde u

$Uves$: Separadores flash

4.8.6 Índices

j: índice de componentes

m: índice de cambio de fase

p: índice de fases

r: índice de reacciones

t: índice de tareas

u: índice de unidades

4.9 Referencias

Akah, A., Al-Ghrami, M., 2015. Maximizing propylene production via FCC technology. Appl. Petrochemical Res. 5, 377–392.

Ali, M.A., Ahmed, S., Al-Baghli, N., Malaibari, Z., Abutaleb, A., Yousef, A., 2019. A Comprehensive Review Covering Conventional and Structured Catalysis for Methanol to Propylene Conversion. Catal. Letters 149, 3395–3424. https://doi.org/10.1007/s10562-019-02914-4

Baker, I., 2018. Polypropylene, in: Fifty Materials That Make the World. Springer, pp. 169–173.

Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W., 1997. Systematic Methods of Chemical Process Design, New Jersey. Prentice Hall PTR.

Boulamanti, A., Moya, J.A., 2017. Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins. Renew. Sustain. Energy Rev. 68, 1205–1212. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.021

Charles, N., 2019. Total eyes shale oil for growth in Argentina on concern of low gas prices [WWW Document]. URL https://www.spglobal.com/platts/en/market-insights/latest-news/oil/092719-total-eyes-shale-oil-for-growth-in-argentina-on-concern-of-low-gas-

prices (accessed 2.1.20).

Chen, Q., Johnson, E.S., Siirola, J.D., Grossmann, I.E., 2018. Pyomo. gdp: Disjunctive models in python, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 889–894.

Chin, S.Y., Radzi, S.N.R., Maharon, I.H., Shafawi, M.A., 2011. Kinetic model and simulation analysis for propane dehydrogenation in an industrial moving bed reactor. World Acad. Sci. Eng. Technol. 52, 183–189.

Cohen, 2019. Argentina – Equity Research [WWW Document]. URL https://cohenmediamanager.prod.ingecloud.com/Handlers/BaseStreamer.ashx?id=i5823 (accessed 8.1.20).

Cozad, A., Sahinidis, N. V, Miller, D.C., 2014. Learning surrogate models for simulation-based optimization. AIChE J. 60, 2211–2227. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.14418

Delpino, C., Diaz, M.S., 2014. Challenges and opportunities for chemical industry in argentina. Chem. Eng. Prog. 2, 51–56.

Diaz, M.S., Bandoni, J.A., 1996. A mixed integer optimization strategy for a large scale chemical plant in operation. Comput. Chem. Eng. 20, 531–545.

Dowling, A.W., Biegler, L.T., 2015. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. Comput. Chem. Eng. 72, 3–20.

Drud, A.S., 1994. CONOPT—a large-scale GRG code. ORSA J. Comput. 6, 207–216.

Duran, M.A., Grossmann, I.E., 1986. Simultaneous optimization and heat integration of chemical processes. AIChE J. https://doi.org/10.1002/aic.690320114

Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H., Saussine, L., 2009. Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts. Oil Gas Sci. Technol. l'IFP 64, 649–667.

GlobalPetrolPrices.com, 2019. Argentina electricity prices [WWW Document]. URL https://www.globalpetrolprices.com/Argentina/electricity_prices/ (accessed 4.1.20).

Gong, J., You, F., 2018. A new superstructure optimization paradigm for process synthesis with product distribution optimization: Application to an integrated shale gas processing and chemical manufacturing process. AIChE J. 64, 123–143. https://doi.org/10.1002/aic.15882

Green, D.W., Perry, R.H., 2007. Perry's Chemical, Perrys' chemical engineers' handbook. https://doi.org/10.1036/0071511245

Gu, H., Li, J., Mu, P., Zhu, Q., 2020. Improving the Operational Efficiency of Ethylene Cracking Integrated with Refining by Molecular Management. Ind. Eng. Chem. Res. 59, 13160–13174. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01705

IBM Corp., IBM, 2009. V12. 1: User's Manual for CPLEX. Int. Bus. Mach. Corp. 12, 481.

Instituto Petroquímico Argentino (IPA), 2018. Boletín Informativo IPA.

Jenkins, S., 2012. Shale gas ushers in ethylene feed shifts: growth in North American ethane

cracking has wider effects for the CPI, while some companies look to harness methane for ethylene. Chem. Eng. 119, 17–20.

Jiang, W., Huang, R., Li, P., Feng, S., Zhou, G., Yu, C., Zhou, H., Xu, C., Xu, Q., 2016. Metathesis and isomerization of n-butene and ethylene over WO3/SiO2 and MgO catalysts: Thermodynamic and experimental analysis. Appl. Catal. A Gen. 517, 227–235.

Kocis, G.R., Grossmann, I.E., 1989. A modelling and decomposition strategy for the minlp optimization of process flowsheets. Comput. Chem. Eng. 13, 797–819. https://doi.org/10.1016/0098-1354(89)85053-7

Koempel, H., Liebner, W., 2007. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation, in: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, pp. 261–267.

Koeppel, R.A., Wehrli, J.T., Wainwright, M.S., Trimma, D.L., Cant, N.W., 1994. Selective hydrogenation of C4-alkynes over a copper on silica catalyst. Appl. Catal. A Gen. 120, 163–177.

Kong, L., Maravelias, C.T., 2020a. Expanding the scope of distillation network synthesis using superstructure-based methods. Comput. Chem. Eng. 133. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106650

Kong, L., Maravelias, C.T., 2020b. Generalized short-cut distillation column modeling for superstructure-based process synthesis. AIChE J. 66. https://doi.org/10.1002/aic.16809

Lavrenov, A. V, Saifulina, L.F., Buluchevskii, E.A., Bogdanets, E.N., 2015. Propylene production technology: today and tomorrow. Catal. Ind. 7, 175–187.

Lee, S., Logsdon, J.S., Foral, M.J., Grossmann, I.E., 2003. Superstructure optimization of the olefin separation process, in: Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, pp. 191–196.

Mansoornejad, B., Mostoufi, N., Jalali-Farahani, F., 2008. A hybrid GA–SQP optimization technique for determination of kinetic parameters of hydrogenation reactions. Comput. Chem. Eng. 32, 1447–1455.

Maxwell, J.B., Bonnell, L.S., 1957. Derivation and precision of a new vapor pressure correlation for petroleum hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. 49, 1187–1196.

Mazoyer, E., Szeto, K.C., Merle, N., Norsic, S., Boyron, O., Basset, J.-M., Taoufik, M., Nicholas, C.P., 2013. Study of ethylene/2-butene cross-metathesis over WH/Al2O3 for propylene production: Effect of the temperature and reactant ratios on the productivity and deactivation. J. Catal. 301, 1–7.

Mencarelli, L., Chen, Q., Pagot, A., Grossmann, I.E., 2020. A review on superstructure optimization approaches in process system engineering. Comput. Chem. Eng. 106808. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106808

Metzger, E.D., Brozek, C.K., Comito, R.J., Dincă, M., 2016. Selective dimerization of ethylene to

1-butene with a porous catalyst. ACS Cent. Sci. 2, 148–153.

Mol, J.C., 2004. Industrial applications of olefin metathesis. J. Mol. Catal. A Chem. 213, 39–45.

Narváez-García, A., Zavala-Loría, J.C., Ruiz-Marín, A., Canedo-López, Y., 2017. Short-Cut Methods for Multicomponent Batch Distillation. Distill. Innov. Appl. Model. 31.

Nawaz, Z., 2015. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: a comprehensive review. Rev. Chem. Eng. 31, 413–436.

Novak, Z., Kravanja, Z., Grossmann, I.E., 1996. Simultaneous synthesis of distillation sequences in overall process schemes using an improved MINLP approach. Comput. Chem. Eng. https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00240-5

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, 3043–3063.

Pedrozo, H.A., Rodriguez Reartes, S.B., Chen, Q., Diaz, M.S., Grossmann, I.E., 2020. Surrogate-model based MILP for the optimal design of ethylene production from shale gas. Comput. Chem. Eng. 141. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107015

Qian, X., Jia, S., Luo, Y., Yuan, X., Yu, K.-T., 2015. Selective hydrogenation and separation of C3 stream by thermally coupled reactive distillation. Chem. Eng. Res. Des. 99, 176–184.

Raman, R., Grossmann, I.E., 1991. Relation between MILP modelling and logical inference for chemical process synthesis. Comput. Chem. Eng. https://doi.org/10.1016/0098-1354(91)87007-V

Rodríguez-Vallejo, D.F., Guillén-Gosálbez, G., Chachuat, B., 2020. What Is the True Cost of Producing Propylene from Methanol? The Role of Externalities. ACS Sustain. Chem. Eng. 8, 3072–3081. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05516

Rosenthal, R.E., 2014. GAMS—A User's Guide. GAMS Development Corporation: Washington, DC.

Ryu, J., Kong, L., Pastore de Lima, A.E., Maravelias, C.T., 2020. A generalized superstructure-based framework for process synthesis. Comput. Chem. Eng. 133. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2019.106653

Siirola, J.J., 2014. The impact of shale gas in the chemical industry. AIChE J. 60, 810–819. https://doi.org/10.1002/aic.14368

Smith, J.M., Van Ness, H.C., 1987. Introduction to chemical engineering thermodynamics, 4th ed. ed. McGraw-Hill, New York.

Tian, P., Wei, Y., Ye, M., Liu, Z., 2015. Methanol to olefins (MTO): from fundamentals to commercialization. Acs Catal. 5, 1922–1938.

Trespalacios, F., Grossmann, I.E., 2014. Review of Mixed-Integer Nonlinear and Generalized Disjunctive Programming Methods. Chemie Ing. Tech. 86, 991–1012.

Türkay, M., Grossmann, I.E., 1996. Logic-based MINLP algorithms for the optimal synthesis of process networks. Comput. Chem. Eng. 20, 959–978. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00219-7

U.S. Energy Information Administration, 2019. The United States expands its role as world's leading ethane exporter [WWW Document]. URL https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=38232 (accessed 11.1.19).

U.S. Energy Information Administration, 2013. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States [WWW Document]. URL www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/ (accessed 6.1.13).

Ulrich, G.D., Vasudevan, P.T., 2006. How to estimate utility costs. Chem. Eng 113, 66–69.

Vecchietti, A., Grossmann, I.E., 2000. Modeling issues and implementation of language for disjunctive programming. Comput. Chem. Eng. 24, 2143-2155. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00582-2

Viswanathan, J., Grossmann, I.E., 1993. Optimal feed locations and number of trays for distillation columns with multiple feeds. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2942–2949. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie00023a069

Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Węgrzynowicz, A., Michorczyk, B., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P., 2017. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane. Nanomaterials 7, 249.

Wilding, W.V., Rowley, R.L., Oscarson, J.L., 1998. DIPPR® Project 801 evaluated process design data. Fluid Phase Equilib. 150, 413–420.

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 2000. Disjunctive programming models for the optimal design of distillation columns and separation sequences. Ind. Eng. Chem. Res. 39, 1637–1648.

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999a. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis. Comput. Chem. Eng. 23, 709–731. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00003-4

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999b. Nonlinear disjunctive programming models for the synthesis of heat integrated distillation sequences. Comput. Chem. Eng. 23, 1135–1151. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00279-3

Zangeneh, F.T., Taeb, A., Gholivand, K., Sahebdelfar, S., 2013. Kinetic study of propane dehydrogenation and catalyst deactivation over Pt-Sn/Al2O3 catalyst. J. Energy Chem. 22, 726–732.

Zimmermann, H., Walzl, R., 2009. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ethylene. John Wiley & Sons, Inc., New York.

Capítulo 5: Generación de modelos híbridos en Programación Disyuntiva Generalizada para la optimización de superestructuras

5.1 Introducción

El modelo riguroso de un diagrama de procesos, incluyendo una formulación detallada de cada unidad, resulta generalmente en un problema mixto entero no lineal (MINLP) de gran escala. Debido a que las formulaciones MINLP son de complejidad no polinómica (NP-hard) (Sahinidis, 2019), los desarrolladores de modelos deben emplear estrategias de solución especiales basadas en los conocimientos del sistema en estudio. En este contexto, el enfoque de Programación Disyuntiva Generalizada (Generalized Disjunctive Programming, GDP) constituye una forma más intuitiva de formular un problema de optimización matemática introduciendo información específica del proceso a través de disyunciones y proposiciones lógicas. Además, las formulaciones GDP pueden resolverse utilizando estrategias poderosas de descomposición, como el algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (Logic-based Outer Approximation algorithm, L-bOA) (Chen et al., 2020; Türkay & Grossmann, 1996; Vecchietti & Grossmann, 1999).

En ciertas aplicaciones, la forma analítica de la función objetivo o de algunas restricciones no se encuentran disponibles en forma explícita ya que se obtienen por medio de simulaciones, códigos externos, o experimentos de laboratorio (Bajaj et al., 2018). Cuando el problema matemático incluye restricciones explícitas e implícitas, nos referimos a este problema como híbrido o de caja gris.

Una estrategia que permite formular modelos híbridos es el empleo de modelos subrogados (surrogate models, SM), para representar las funciones implícitas. Esta técnica consiste en construir funciones sencillas a partir de datos de entrada y salida (Bhosekar & Ierapetritou, 2018; Kim & Boukouvala, 2020), y ha sido implementada satisfactoriamente para abordar problemas de problemas de diseño óptimo de procesos (Caballero & Grossmann, 2008; Henao & Maravelias, 2011; Pedrozo et al., 2020). Además, los modelos subrogados se pueden utilizar para reemplazar modelos rigurosos de unidades de procesos en problemas no convexos de gran escala. De esta forma, se puede reducir el número de ecuaciones y la complejidad del problema. La aproximación de no linealidades y no convexidades es un desafío significativo en el enfoque de SM, por lo que las funciones base comúnmente son no lineales. Hay dos clases de funciones base. La primera incluye modelos de regresión con funciones algebraicas simples como polinomios y bilinealidades. Estas son adecuadas para problemas de optimización, pero

es posible que no representen con exactitud funciones altamente no lineales. La segunda clase de funciones base incluye funciones de interpolación, como las funciones de base radial (Radial Basis Function, RBF) (Hardy, 1971) y Kriging (Krige, 1951). En estas funciones, los datos se pueden representar exactamente, con la penalidad de aumentar el número de parámetros e introducir términos no convexos.

Cozad et al. (Cozad et al., 2014) desarrollaron un software de aprendizaje automático de modelos algebraicos para optimización (Automated Learning of Algebraic Models for Optimization, ALAMO), que permite construir modelos subrogados sencillos basados en regresión, como funciones lineales, polinomiales, racionales, así como funciones de base radial, utilizando estrategias de optimización global para obtener los tipos de funciones a incluir (decisiones discretas) y estimar los parámetros correspondientes (variables continuas). Wilson y Sahinidis (Wilson & Sahinidis, 2017) estudiaron las opciones de regresión con restricciones en ALAMO, y demostraron la eficiencia del muestreo a través de la maximización de errores (Error Maximization Sampling, EMS) como estrategia de exploración. Boukouvala y Floudas (Boukouvala & Floudas, 2017) desarrollaron algoritmos para la optimización global de problemas computacionales de caja gris restringidos (Algorithms for Global Optimization of coNstrAined grey-box compUTational problems, ARGONAUT), para resolver problemas que incluyen restricciones con forma algebraica explícita e implícita. Una característica especial de ARGONAUT es la selección de funciones base para los SMs, que pueden ser funciones de interpolación o de regresión.

En este Capítulo, se propone un nuevo procedimiento para generar modelos subrogados basados en funciones de regresión y de interpolación con el objetivo de mejorar el desempeño de dichos modelos dentro de un esquema de optimización. Estos SMs se complementan con modelos basados en primeros principios para generar modelos híbridos que representan el comportamiento de las unidades de procesos, en problemas de diseño óptimo de plantas de procesos químicos, formulados en un marco de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP). Los modelos GDP híbridos resultantes se resuelven mediante un procedimiento iterativo de optimización. El desempeño del algoritmo propuesto se analiza mediante dos casos de estudio: un problema de síntesis de metanol, y el diseño de una planta de producción de propileno por medio de la metátesis de olefinas.

5.2 Metodología

El objetivo de este Capítulo es desarrollar un procedimiento novedoso para generar modelos híbridos para el diseño óptimo de plantas químicas. Para ello se representan unidades

de procesos por medio de modelos basados en primeros principios y modelos subrogados (SM), incorporados dentro de una superestructura.

Se proponen SMs basados en funciones de regresión simples y funciones interpolantes. Por un lado, se obtienen modelos de baja complejidad a través de funciones base simples, que son efectivas para el uso en optimización (Wilson & Sahinidis, 2017). Por otro lado, las funciones interpolantes pueden representar cualquier comportamiento, dando respuestas exactas en los puntos de interpolación (Chen et al., 2014). En particular, se emplean funciones de base radial Gaussianas (Gaussian Radial Basis Functions, GRBFs) debido a su desempeño satisfactorio en esquemas de optimización (Amouzgar & Strömberg, 2017; McDonald et al., 2007). Dado que se requiere una buena aproximación del modelo original en la región factible, las funciones interpolantes son apropiadas para ajustar los residuos de las funciones de regresión, sin cambiar apreciablemente las predicciones del modelo lejos de los puntos de interpolación. Las GRBFs presentan estas características, y los coeficientes de las GRBFs se obtienen mediante la solución de sistemas de ecuaciones lineales.

En este Capítulo, los modelos subrogados se generan basados en la siguiente función:

$$h^s(v) = \sum_{i=1}^{N} c_i h_i^a(v) + \sum_{i'=1}^{M} w_{i'} e^{-\gamma \|v - vs_{i'}\|_2^2} \tag{5.1}$$

donde v son las variables de entrada en el modelo subrogado; c_i y $w_{i'}$ son los parámetros del modelo a determinar; N es el número de funciones algebraicas; M es el número de puntos de interpolación; γ es el factor de forma de las GRBFs; vs_i, son los puntos de interpolación; y $h_i^a(v)$ son las funciones de regresión algebraicas simples.

Los modelos basados en primeros principios y subrogados se incluyen como restricciones del problema de diseño óptimo, cuya formulación GDP se muestra a continuación:

$$min\, f(x) \tag{5.2.1}$$

$$g(x) \leq 0 \tag{5.2.2}$$

$$g^s(x) \leq 0 \tag{5.2.3}$$

$$\bigvee_{k \in K_j} \begin{bmatrix} Y_{jk} \\ h_{jk}(x) \leq 0 \\ h_{jk}^s(x) \leq 0 \end{bmatrix} \quad j \in J \tag{5.2.4}$$

$$x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \tag{5.2.5}$$

$$Y_{jk} \in \{True, False\}^m \tag{5.2.6}$$

donde $f(x)$ es la función objetivo en (5.2.1), $g(x)$ es el conjunto de restricciones lineales y no lineales que representan primeros principios en (5.2.2), y $g^s(x)$ corresponde a los modelos subrogados en (5.2.3). En relación a las disyunciones lógicas (5.2.4), Y_{jk} es la variable Booleana asociada con el término k-th de la disyunción j-th, $h_{jk}(x)$ son restricciones algebraicas y $h_{jk}^s(x)$ son modelos subrogados.

Para resolver el problema GDP se aplica el algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA). Esta estrategia se ha descripto en detalle en la Sección 4.3.3 del Capítulo 4 de esta Tesis.

5.2.1 Generación inicial de los modelos subrogados

En este Capítulo, como primer paso se generan las funciones de regresión algebraica con el software ALAMO (Cozad et al., 2014). Este modelo inicial se obtiene basado en funciones de baja complejidad, que incluyen monomios lineales, cuadráticos, y cúbicos, bilinealidades simples y cuadráticas, y un término constante. Se utiliza el criterio de información de Bayes (Bayesian Information Criterion, BIC) como métrica de ajuste (Wilson & Sahinidis, 2017). Una vez que los modelos subrogados basados en funciones de regresión algebraica son generados, se analizan los errores relativos para decidir si debe aplicarse una primera etapa de refinamiento. Se calculan los errores relativos de los datos de muestreo, y los puntos con errores mayores a una tolerancia dada (ε_0) se incluyen como puntos de interpolación para generar funciones de base radial Gaussianas (Gaussian Radial Basis Functions, GRBFs). Se debe notar que los residuos se ajustan con GRBFs; de esta manera el SM es exacto en los puntos de interpolación.

5.2.2 Etapa de exploración (muestreo adaptativo)

Con el objetivo de mejorar el desempeño global del modelo subrogado inicial, se lleva a cabo un muestreo adaptativo que determina las regiones del dominio donde se requiere un mayor refinamiento. En esta etapa se formulan problemas de optimización a través de la estrategia de muestreo mediante la maximización de errores (Error Maximization Sampling, EMS) (Cozad et al., 2014; Wilson & Sahinidis, 2017), cuya formulación es:

$$max \left(\frac{h^r(v)-h^s(v)}{h^r(v)}\right)^2 \tag{5.3.1}$$

$$g^r(v) \leq 0 \tag{5.3.2}$$

$$v^L \leq v \leq v^U \tag{5.3.3}$$

donde $h^r(v)$ es el dato experimental o modelo riguroso para determinar la variable de salida, y $g^r(v)$ son las restricciones del modelo riguroso. EMS es un problema de programación matemática que permite identificar las regiones del dominio donde se requiere refinamiento. Se debe notar que en el problema (5.3), las ecuaciones algebraicas del modelo riguroso se asumen explícitas. Sin embargo, en caso de que el modelo fuera de caja negra, se podría utilizar un método de optimización sin el uso de derivadas (Derivative Free Optimization, DFO) (Rios & Sahinidis, 2013), como se aborda en la Sección 5.2.6. Además, en este trabajo, se resuelve el problema (5.3) a optimalidad local. La técnica de muestreo adaptativo se extiende a SMs multivariables ya que a partir del mismo vector de variables de entrada se estiman diferentes

variables de salida. Por ejemplo, las variables de entrada para las columnas de destilación son los flujos molares de los componentes y la entalpía específica de la corriente de entrada, y la presión del tope de la columna, desde los cuales se construyen funciones subrogadas para el costo de capital, el requerimiento energético del rehervidor, las temperaturas de tope y fondo de la columna (cuatro funciones subrogadas, como muestran las Ecs. (5.7.1)-(5.7.4)). EMS se aplica a cada función subrogada.

5.2.3 Etapa de explotación

Cuando se resuelve un problema GDP por medio del algoritmo L-bOA, algunos subproblemas NLP pueden resultar no factibles debido a la baja exactitud de los modelos subrogados en regiones claves del dominio de las variables de entrada (Kim & Boukouvala, 2020). El modelo verdadero de la unidad también puede ser no factible cuando se evalúa en la solución de un subproblema NLP. En ambos casos, se deben buscar puntos de muestreo factibles para explotar tal región, y consecuentemente, mejorar el desempeño de los modelos subrogados. Entonces, se formula un problema de optimización para minimizar el cuadrado de la norma euclidiana de la diferencia entre la solución del subproblema NLP (v^*) y las variables de entrada del modelo subrogado (v) que satisfacen las restricciones del modelo original de la unidad de procesos:

$$min \|v^* - v\|_2^2 \tag{5.4.1}$$

$$g^r(v) \leq 0 \tag{5.4.2}$$

$$v^L \leq v \leq v^U \tag{5.4.3}$$

Se debe notar que v^* son parámetros para el problema (5.4) ya que sus valores son soluciones provenientes de los subproblemas NLP. La solución del Problema (5.4) proporciona un punto factible que se incluye en el conjunto de entrenamiento, y de esta forma, permite la explotación de la región en caso de problemas no factibles.

5.2.4 Estrategia de solución

En este Capítulo se propone el procedimiento iterativo para resolver problemas de diseño óptimos basados en modelos híbridos, que se muestra en la Fig. 5.1. El procedimiento incluye la formulación y refinamiento de los SMs (mediante las etapas de exploración y explotación), y la resolución del problema de diseño óptimo, formulado como GDP. A continuación, se brinda una descripción de este procedimiento:

1. Se seleccionan las cotas de las variables de entrada para cada modelo subrogado.
2. Se generan datos iniciales con la metodología de muestreo de hipercubo latino (Latin Hypercube sampling, LHS) para realizar evaluaciones del modelo original y calcular las variables de salida para construir los modelos subrogados.

3. Filtrados de datos: algunas evaluaciones pueden resultar no factibles cuando el modelo original tiene restricciones, entonces se aplica un filtrado de datos para descartar los puntos de muestreo no factibles (Boukouvala & Floudas, 2017).
4. Generación inicial de modelos subrogados (surrogate model, SM)
    4.1. Generación de SM con funciones de regresión algebraicas simples mediante el software ALAMO
    4.2. Evaluación de los errores para determinar puntos de muestreo que el modelo inicial no logra representar adecuadamente, para los cuales los errores son mayores a una tolerancia dada (ε_0)
    4.3. Refinación de SM con GRBFs en cada punto de muestreo detectado en 4.2
5. Etapa de exploración
    5.1. Muestreo mediante una estrategia de maximización de errores (EMS): Determinación de los puntos donde los SMs tienen baja exactitud dentro de la región factible. Los problemas EMS se resuelven para cada variable de salida de cada modelo subrogado respectivamente.
    5.2. Los SMs se actualizan nuevamente con las GRBFs en los puntos de muestreo detectados en 5.1.
    5.3. Se verifica que el error determinado en EMS sea menor que una tolerancia dada (ε_1) (criterio de convergencia). En caso que no se satisfaga esta condición, se vuelve a 5.1.
6. Se resuelve el problema de diseño óptimo de procesos, formulado como un GDP, utilizando el algoritmo L-bOA
7. Etapa de explotación
    7.1. Cada subproblema NLP del GDP proporciona una solución factible para el dominio de interés. El paso siguiente consiste en evaluar el modelo riguroso de cada unidad de procesos representada por un SM en el GDP, en la solución de cada subproblema NLP. En caso de que el modelo riguroso sea factible y con baja exactitud, se incluye la solución del subproblema NLP al correspondiente conjunto de entrenamiento. En caso de que el modelo riguroso de la unidad de procesos sea no factible, se resuelve un problema de factibilidad (5.4) para obtener la solución más cercana a la solución del subproblema NLP, para incluirla en el correspondiente conjunto de entrenamiento. De esta manera, la estrategia de solución se beneficia del algoritmo L-bOA por medio del testeo y, eventualmente, inclusión de las soluciones de los subproblemas NLP.
    7.2. Criterio de convergencia: el error relativo de cada variable de salida, de cada modelo subrogado, evaluada en cada solución factible de un subproblema NLP debe ser menor a una tolerancia dada (ε_2) para terminar el procedimiento iterativo. Si no se satisface,

se vuelve a la etapa de exploración (paso 5). De esta manera, el número de iteraciones principales del algoritmo es igual al número de veces que se resuelve el problema GDP.

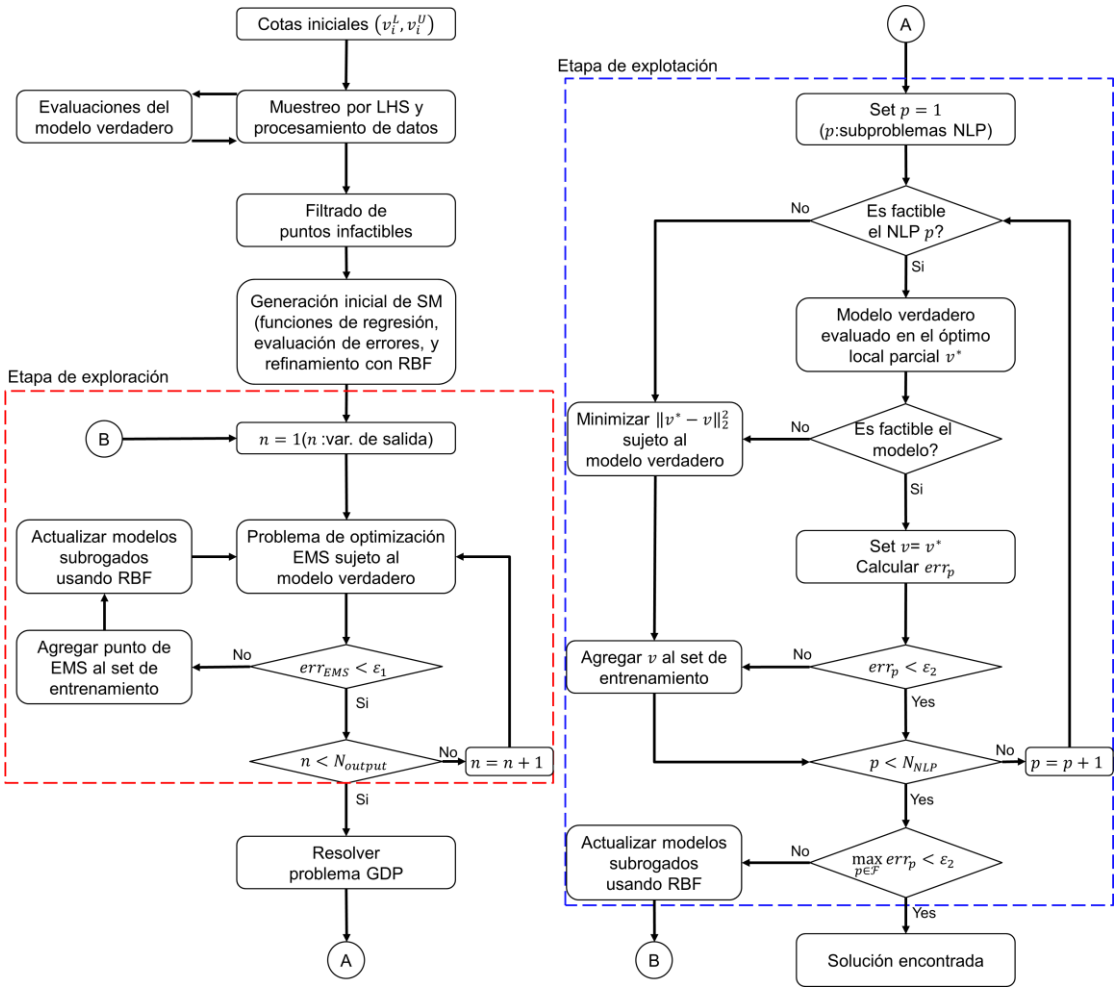

Figura 5.1: Marco iterativo integrado de generación de modelos subrogados y optimización de superestructuras

5.2.4.1 Estrategias de solución alternativas

En esta Sección, el algoritmo descripto de la Fig. 5.1 se modifica para comparar su desempeño con otras estrategias de generación de SM, considerando que: a) sólo se utilizan funciones de regresión algebraicas, y b) sólo se utilizan funciones de base radial Gaussianas.

En el primer caso, para resolver los problemas de diseño óptimo, se utilizan SM construidos exclusivamente con funciones de regresión algebraica en ALAMO, es decir, en la etapa de exploración y explotación, donde se actualiza el modelo subrogado, también se utiliza ALAMO dentro del esquema iterativo (Fig. 5.1) para generar nuevas funciones de regresión algebraicas. Se debe notar que la incorporación de nuevos puntos de muestreo durante las etapas de exploración y explotación implica resolver problemas de programación matemática adicionales a optimización global, incluyendo el conjunto de entrenamiento completo. De esta

manera, el problema aumenta tanto su complejidad, como su requerimiento computacional, con el avance de las iteraciones.

En el segundo caso, los SMs se generan sólo con GRBFs. La estrategia de la Fig. 5.1 se modifica para aplicar GRBFs en el ajuste inicial también. Los coeficientes de GRBFs se determinan resolviendo sistemas de ecuaciones lineales en Matlab. En este caso, aun cuando la generación de los SMs sea de menor complejidad que en el caso a), aumenta la no linealidad de los mismos, lo cual puede afectar la robustez y la eficiencia en la resolución del problema GDP.

5.2.5 Integración de software

En el algoritmo representado en la Fig. 5.1 se utilizan diferentes herramientas computacionales. El algoritmo principal se programa en Matlab (R2016a) ya que este programa permite el procesamiento y la transferencia de datos a ALAMO (Versión 20.10.21) y GAMS (32.2.0). Matlab también permite la generación de datos mediante la metodología de muestreo del hipercubo latino (Latin Hypercube Sampling, LHS), y tiene estrategias para resolver sistemas de ecuaciones lineales, mediante la solución de las cuales se determinan los coeficientes de GRBFs.

En ALAMO se construyen modelos subrogados debido a su capacidad de seleccionar funciones base de baja complejidad para ajustar los datos de muestreo. Para ejecutar ALAMO desde Matlab, se programó la escritura automática de un archivo ".alm" que contiene las posibles funciones base, y los datos de entrada y salida. Este archivo se ejecuta en ALAMO a través de la ventana de comandos de Windows desde Matlab. La opción "trace" se utiliza para generar un resumen de los resultados, desde donde se lee la forma de la función y se transfiere a Matlab.

En el algoritmo propuesto en este Capítulo, se resuelven cuatro tipos de problemas de programación matemática en GAMS, como se muestra en la Fig. 5.2: 1) modelos para las unidades de procesos que se corren para generar el muestreo inicial y verificar cada solución de los subproblemas NLPs; 2) muestreo con maximización de errores (EMS) (5.3) en la etapa de exploración; 3) problemas de factibilidad (5.4), que se formulan cuando las soluciones de los subproblemas NLP resultan no factibles en la etapa de explotación; 4) problemas de diseño óptimo, formulado como GDP (5.2). Para cada uno de éstos, se generan desde Matlab archivos ".gms". Se utiliza la herramienta GDXMRW para escribir archivos ".gdx" adicionales, que contienen los coeficientes de las GRBFs, para ejecutar los problemas de programación matemática desde Matlab, y para cargar los resultados de interés. Esta implementación se lleva a cabo en una computadora Intel(R) Core(TM) i7–4790 CPU @3.60GHz con 8 GB RAM.

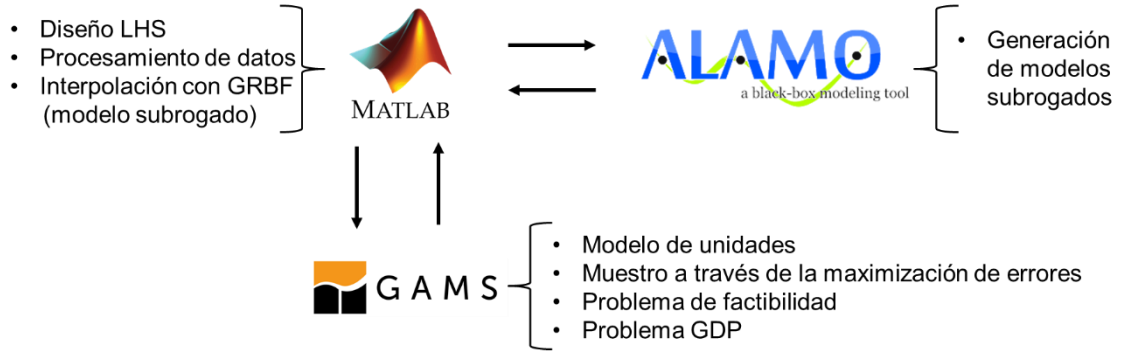

Figura 5.2: Integración de software para la implementación del procedimiento integrado de generación de modelos subrogados y optimización de superestructuras

5.2.6 Optimización sin el uso de derivadas

En la estrategia de optimización de la Sección 5.2.4, se propone un algoritmo de optimización utilizando modelos híbridos que reemplazan a modelos rigurosos de ciertas unidades de procesos. Se debe notar que se considera que las formas algebraicas de esos modelos rigurosos se encuentran disponibles para las etapas de exploración y explotación, y así se formulan problemas NLP en dichas etapas que se resuelven en GAMS mediante el solver CONOPT. Sin embargo, esta suposición no es siempre válida, por ejemplo, cuando el modelo riguroso se encuentra en un simulador.

Debido a lo anterior, en esta Sección se abordan estrategias de optimización sin el uso de derivadas (Derivative Free Optimization, DFO) (Zhao et al., 2021) en las etapas de exploración y explotación. Estas estrategias sólo requieren evaluaciones de la función objetivo para la búsqueda de la solución óptima. Son de especial utilidad cuando las derivadas, de las restricciones o la función objetivo, no están disponibles, su estimación no es confiable, o requiere gran cantidad de recursos, por ejemplo, cuando la función objetivo demanda alto tiempo de CPU o presenta ruido numérico (Rios & Sahinidis, 2013).

En particular, se utiliza el algoritmo de optimización limitada por aproximación cuadrática (Bound Optimization BY Quadratic Approximation, BOBYQA), desarrollado por Powell (Powell, 2009). Este método consiste en establecer cotas iniciales para una región de confianza radial, y un número de evaluaciones de la función para interpolar un polinomio cuadrático. En este Capítulo, se utiliza este método a través del paquete proporcionado por Ragonneau y Zhang (Ragonneau & Zhang, 2020), que permite ejecutar el algoritmo BOBYQA implementado en Fortran a través de MATLAB. La Fig. 5.3 muestra la integración de software para este caso.

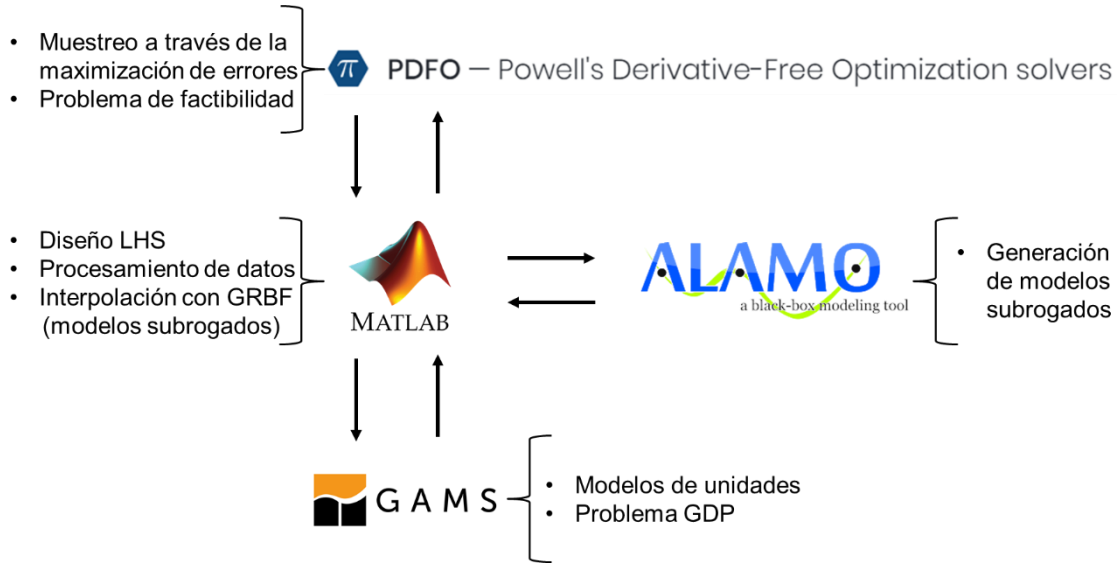

Figura 5.3: Integración de software para la implementación del procedimiento integrado de generación de modelos subrogados y optimización de superestructuras, considerando estrategias DFO en las etapas de exploración y explotación

5.2.7 Problema de diseño óptimo e integración energética en forma simultánea

Otro aspecto novedoso de esta tesis consiste en el empleo de modelos híbridos con su potencial integración energética, en el marco del problema de diseño óptimo de procesos y generación de modelos subrogados (ver Fig. 5.1). Este problema consiste en encontrar el diseño óptimo, a la vez que se generan los SMs, en forma simultánea con la integración energética (determinación de mínimos servicios auxiliares). De esta manera, se considera el efecto de las temperaturas de operación en los equipos para favorecer la recuperación de energía, y así, mejorar la función objetivo.

En los modelos matemáticos de integración energética, se definen como corrientes calientes y frías a los flujos que requieren enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Las corrientes calientes pueden intercambiar calor con las frías para satisfacer sus necesidades energéticas y disminuir el consumo de servicios auxiliares.

Para abordar este problema, Duran y Grossmann (Duran & Grossmann, 1986) formularon un modelo con una condición matemática del pinch para minimizar el consumo de servicios auxiliares. En principio, la formulación incluye operadores *max* para calcular la cantidad de energía disponible por encima del candidato al pinch. Como estos operadores *max* generan discontinuidades en el modelo, se pueden reemplazar por aproximaciones suaves de los mismos (Dowling & Biegler, 2015). De esta forma se obtiene una formulación NLP para la optimización de procesos y la integración energética de manera simultánea.

Según nuestros conocimientos, esta formulación NLP (Dowling & Biegler, 2015) no ha sido integrada con problemas de optimización estructural. Dicha integración representa desafíos debido a la complejidad del problema resultante. El número de variables y no linealidades

incrementa significativamente debido a las ecuaciones de integración energética. Además, se tienen unidades de procesos condicionales, que tienen asociadas variables discretas.

Por estas razones, el uso de modelos híbridos para reemplazar unidades de procesos tiene un rol destacado en este tipo de problemas. Esta estrategia tiene el potencial de reducir la dificultad del problema de optimización resultante. Asimismo, el uso de formulaciones GDP y del algoritmo L-bOA contribuyen a mejorar las propiedades de convergencia del problema de optimización.

En esta Sección se propone una formulación para abordar la optimización estructural de procesos (y generación de SMs) e integración energética de manera simultánea, como se muestra en el problema (5.5), que constituye el GDP que se resuelve en el esquema iterativo de la Fig. 5.1. Se busca maximizar el valor presente neto (NPV), sujeto a las restricciones del problema de diseño óptimo (Ec. (5.5.2)). Se utilizan disyunciones para las unidades condicionales, como se muestra en la Ec. (5.5.3), y se emplea la representación de redes de estados y equipos para las etapas de separación (Ec. (5.5.4)).

En la disyunción (5.5.5), $YH_{i,p}$ es la variable Booleana que es verdadera si la corriente caliente i y el candidato al pinch p se seleccionan en la planta, y falsa en caso contrario. Esta disyunción se utiliza para incluir en el modelo el cálculo riguroso de $QA_{i,p}^{H}$, que es el contenido de calor total por encima del candidato al pinch p de la corriente caliente i. De la misma manera, en la disyunción (5.5.6), si k y p se seleccionan en la planta, $YC_{k,p}$ es verdadera y se incluye en el modelo el cálculo riguroso de $QA_{k,p}^{C}$ (contenido de calor total por encima del candidato al pinch p de la corriente fría k). Se debe notar que, debido a las características del problema, las variables $QA_{i,p}^{H}$ y $QA_{k,p}^{C}$ aumentan la complejidad combinatoria a medida que aumenta el número de corrientes en la integración. Así, las disyunciones (5.5.5) y (5.5.6) resultan especialmente útiles para reducir el número de no linealidades en los subproblemas NLP del algoritmo L-bOA.

Las Ecs. (5.5.7) y (5.5.8) son asignaciones de los candidatos al pinch para las corrientes calientes y frías, respectivamente. QHP_p es la demanda del servicio de calentamiento externo para el candidato p, y se calcula mediante la Ec. (5.5.9). La condición matemática para localizar el pinch se muestra en la Ec. (5.5.10), y la demanda del servicio de enfriamiento externo se determina con el balance energía (5.5.11). Además, se incluyen relaciones lógicas para las variables Booleanas (Ec. (5.5.12)).

$$max\ NPV = f(x) \tag{5.5.1}$$

$$s.t.\ g(x) \leq 0 \tag{5.5.2}$$

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ h_u(x) \leq 0 \\ A_u x \leq b \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ B_u x = 0 \end{bmatrix} u \in Ud \tag{5.5.3}$$

$$\bigvee_{t \epsilon T a_u} \begin{bmatrix} YT_{u,t} \\ C_{u,t} x = 0 \end{bmatrix} u \in USEN \tag{5.5.4}$$

$$\begin{bmatrix} YH_{i,p} \\ QA_{i,p}^H = \frac{F_i}{2}\left(\sqrt{\left(T_i^{in} - T_p\right)^2 + \epsilon} - \sqrt{\left(T_i^{out} - T_p\right)^2 + \epsilon} + T_i^{in} - T_i^{out}\right) \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg YH_{i,p} \\ QA_{i,p}^H = 0 \end{bmatrix} i \in H, p \in P \tag{5.5.5}$$

$$\begin{bmatrix} YC_{k,p} \\ QA_{k,p}^C = \frac{f_k}{2}\left(\sqrt{\left(t_k^{out} - T_p\right)^2 + \epsilon} - \sqrt{\left(t_k^{in} - T_p\right)^2 + \epsilon} + t_k^{out} - t_k^{in}\right) \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg YC_{k,p} \\ QA_{k,p}^C = 0 \end{bmatrix} k \in C, p \in P \tag{5.5.6}$$

$$T_p = T_p^{in} \quad p \in H \tag{5.5.7}$$

$$T_p = t_p^{in} + \Delta T_{min} \;\; p \in C \tag{5.5.8}$$

$$QHP_p = \sum_{k \in C} QA_{k,p}^C - \sum_{k \in H} QA_{i,p}^H \quad p \in P \tag{5.5.9}$$

$$Q_H \geq QHP_p \;\; p \in P \tag{5.5.10}$$

$$Q_C = Q_H + \sum_{i \in H} F_i (T_i^{in} - T_i^{out}) - \sum_{k \in C} f_k (t_k^{out} - t_k^{in}) \tag{5.5.11}$$

$$\Omega\left(Y_u, YT_{u,t}, YH_{i,p}, YC_{k,p}\right) = True \tag{5.5.12}$$

$$x \in X \subseteq \mathbb{R}^n; Y_u \in \{True, False\}\, u \epsilon Ud; YT_{u,t} \in \{True, False\}\, t \in Ta_u\, u \in USEN$$

$$YH_{i,p} \in \{True, False\}\, i \in H,\; p \in P; YC_{k,p} \in \{True, False\}\, k \in C,\; p \in P$$

5.3 Caso de estudio: síntesis de metanol

5.3.1 Descripción del problema

El primer caso de estudio considerado para evaluar el desempeño de la estrategia de optimización propuesta (Fig. 5.1) es un problema de síntesis de metanol tomado de la literatura (Chen & Grossmann, 2019; Türkay & Grossmann, 1996). El diagrama de procesos correspondiente se muestra en la Fig. 5.4. Las decisiones discretas principales se relacionan con la selección de la corriente de alimentación (1 o 2), que puede ser acondicionada en una (3) o dos etapas de compresión (4, 5 y 6). La conversión de metanol se puede realizar en un reactor de bajo costo que opera a baja conversión (9), o en un reactor de mayor costo que puede alcanzar conversiones más altas (10). Finalmente, la corriente de reciclo se puede recomprimir en una (16) o dos etapas (17, 18 y 19). La función objetivo a maximizar es el beneficio neto. El modelo completo de síntesis de metanol se presenta en el Anexo F.

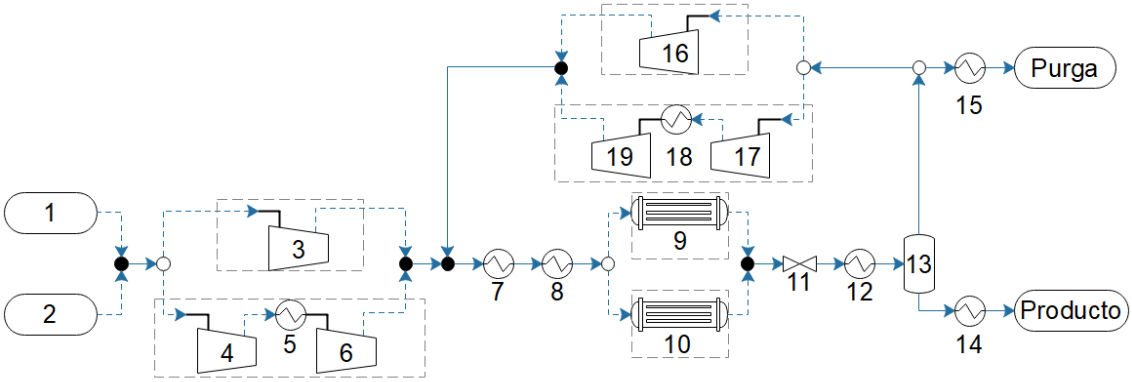

Figura 5.4: Superestructura para el problema de síntesis óptima de metanol

5.3.1.1 Formulación original del modelo del reactor

En este ejemplo, se estudian los modelos originales de los reactores (9 y 10) ya que éstos se reemplazan en la estrategia propuesta en esta tesis por modelos subrogados, para calcular la conversión en el modelo híbrido. El modelo original del reactor se escribe de la siguiente forma

$$r_u = \chi_u \cdot f_{u,H_2}^{in} \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.1}$$

$$\chi_u^{eq} = 0.415\left(1 - \left(\frac{26.25e^{-\frac{18}{T_u^{out}}}}{P_u^{out^2}}\right)\right) \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.2}$$

$$\chi_9 FT_9^{in} = \chi_9^{eq}(1 - e^{-5})\left(f_{9,H_2}^{in} + f_{9,CO}^{in} + f_{9,CH_3OH}^{in}\right) \tag{5.6.3}$$

$$\chi_{10} FT_{10}^{in} = \chi_{10}^{eq}(1 - e^{-10})\left(f_{10,H_2}^{in} + f_{10,CO}^{in} + f_{10,CH_3OH}^{in}\right) \tag{5.6.4}$$

$$(FT_u^{in}T_u^{in} - FT_u^{out}T_u^{out})(35.0) = 0.01\Delta H_{rxn} r_u \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.5}$$

$$f_{u,H_2}^{out} = f_{u,H_2}^{in} - r_u \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.6}$$

$$f_{u,CO}^{out} = f_{u,CO}^{in} - 0.5r_u \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.7}$$

$$f_{u,CH_3OH}^{out} = f_{u,CH_3OH}^{in} + 0.5r_u \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.8}$$

$$f_{u,CH_4}^{out} = f_{u,CH_4}^{in} \quad u \in \{9,10\} \tag{5.6.9}$$

donde FT_u^{in} y FT_u^{out} son los flujos totales de entrada y salida de la unidad u; $f_{u,j}^{in}$ y $f_{u,j}^{out}$ son los flujos molares del componente j de entrada y salida de la unidad u; T_u^{in} y T_u^{out} son las temperaturas de entrada y salida de la corriente de salida de la unidad u; P_u^{out} es la presión de la corriente de salida de la unidad u; χ_u es la conversión; χ_u^{eq} es la conversión de equilibrio; y ΔH_{rxn} es el calor de reacción (parámetro).

En este Capítulo, se generan modelos subrogados que reemplazan a las Ecs. (5.6.1)-(5.6.4). El consumo de hidrógeno del reactor (r_u) se calcula basado en los flujos molares de entrada (f_{u,H_2}^{in}, $f_{u,CO}^{in}$, f_{u,CH_4}^{in} y f_{u,CH_3OH}^{in}), temperatura de salida (T_u^{out}), y presión de operación (P_u^{out}), como variables de entrada. Así se obtiene el modelo subrogado (5.6.10). El modelo híbrido para los reactores se formula con las Ecs. (5.6.5)-(5.6.10).

$$r_u = h_u^s\left(f_{u,H_2}^{in}, f_{u,CO}^{in}, f_{u,CH_4}^{in}, f_{u,CH_3OH}^{in}, T_u^{out}, P_u^{out}\right)\ u \in \{9,10\} \quad (5.6.10)$$

5.3.2 Resultados numéricos para el problema GDP con el modelo original

Los resultados numéricos del modelo original para el problema de síntesis de metanol formulado como un GDP (Ecs. (5.6.1) – (5.6.9)) se muestran en la Tabla 5.1. Como se emplea una implementación propia del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA), se realiza un cubrimiento que incluye dos subproblemas NLP para inicializar todas las ecuaciones no lineales, y así, recolectar los datos necesarios para la formulación apropiada del problema maestro MILP. El subproblema NLP 1 incluye la alimentación 1, dos etapas de compresión para esta corriente (unidades 4, 5 y 6), el reactor 10, y dos etapas de compresión (unidades 17, 18 y 19) para la corriente de reciclo. Mientras, el segundo subproblema NLP considera la corriente de alimentación 2, el compresor 3, el reactor 9 y el compresor 19 (ver Fig. 5.4). Al aplicar el algoritmo L-bOA, después de resolver el primer problema maestro MILP, se formula el tercer subproblema NLP, que en este caso particular resulta la solución óptima. Como se utiliza el criterio de convergencia de "NLP worsening", el algoritmo L-bOA converge en tres iteraciones principales (se resuelven 4 subproblemas NLP). El valor óptimo del beneficio es 1840 M$/año, y la configuración óptima incluye la alimentación 2, dos etapas de compresión (unidades 4, 5 y 6), el reactor 9, y el compresor 16 para la corriente de reciclo (ver Fig. 5.4). Los resultados numéricos obtenidos se corresponden con los reportados en la literatura (Türkay & Grossmann, 1996).

Tabla 5.1: Iteraciones del algoritmo de L-bOA (GDP original)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (M$/año)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	-750.52	0.125	380	310	-
NLP 2 (CONOPT)	1645.52	0.063	363	310	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	1156.87	0.140	690	449	17
NLP 3 (CONOPT)	1840.08	0.063	373	310	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	-26734.16	0.125	742	533	17
NLP 4 (CONOPT)	1194.47	0.079	373	310	-

5.3.3 Resultados numéricos obtenidos con el algoritmo propuesto para generación de SMs y diseño óptimo de procesos mediante modelos híbridos formulados como problemas GDP

En esta sección se resuelve el problema de diseño óptimo con el modelo híbrido descripto por las Ecs. (5.6.5)-(5.6.10), como un problema GDP dentro del algoritmo propuesto (ver Fig. 5.1), y sus alternativas (Sección 5.4.1). Debido a la componente aleatoria en la metodología de muestreo de hipercubo latino (LHS), el caso de estudio se resuelve diez veces

usando diferentes puntos de muestreo iniciales (obtenidos por LHS), y luego se analiza cada caso. En todas las corridas se obtiene el esquema de la solución óptima, con variaciones en la función objetivo menores al 0.24 %, respecto de la solución con el GDP original.

La comparación se enfoca en el número de iteraciones y el tiempo de CPU requerido en cada paso principal en el algoritmo propuesto (ajuste inicial, exploración, explotación y problema GDP).

5.3.3.1 Resolución del problema de síntesis de metanol con la generación y refinación de SMs basados en funciones de regresión algebraica (ALAMO)

La Fig. 5.5 muestra los resultados de la optimización del problema de síntesis de metanol partiendo de diez diseños de experimentos LHS diferentes, cuando los SMs se generan con funciones algebraicas simples en ALAMO. Se debe notar que en este caso los SMs no incluyen GRBFs. El número total de iteraciones principales se encuentra entre 1 y 4. Cuando el problema se resuelve en una iteración (corrida 2 de la Fig. 5.5), los SMs después de la etapa de exploración ya son suficientemente exactos para satisfacer el criterio de convergencia sin la necesidad de la etapa de explotación (mayor refinamiento).

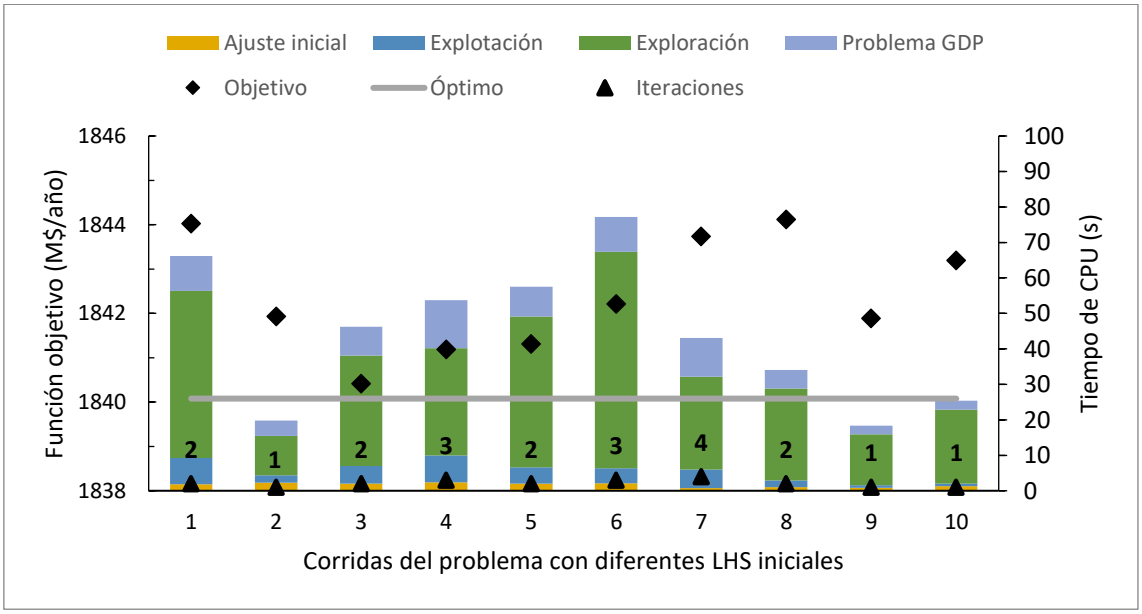

Figura 5.5: Problema de síntesis de metanol restringido por el modelo hibrido con SMs generados exclusivamente a partir de funciones algebraicas simples (ALAMO)

En relación a la función objetivo, los resultados numéricos muestran que este método sobreestima ligeramente el beneficio de la planta en cada caso, siendo el mayor error de 0.22 % (el valor medio de la función objetivo es 1842.4 M$). Los tiempos de CPU también se muestran en la Fig. 5.5, y se desglosan en pasos principales: ajuste inicial, etapa de explotación, etapa de exploración, y solución de GDPs. El tiempo de CPU varía entre 18 y 77 s, y su media es 42 s. La etapa de mayor demanda computacional es la exploración (alrededor de 70 % del tiempo total),

que requiere 11 iteraciones en promedio para satisfacer el criterio de convergencia. Este resultado incluye resolver los problemas EMS y actualizar el modelo utilizando ALAMO, que involucra la resolución de problemas adicionales de optimización global (como se explica en la Sección 5.2.4.1). El tiempo de CPU para realizar el ajuste inicial es despreciable (1-2 s).

5.3.3.2 Resolución del problema de síntesis de metanol con la generación y refinación de SMs con funciones de base radial Gaussianas (GRBFs)

Los resultados numéricos correspondientes al caso de síntesis de metanol cuando sólo se utilizan modelos subrogados basados en GRBFs se muestran en la Fig. 5.6. El problema de síntesis se resuelve diez veces utilizando diferentes diseños de experimentos LHS. En el 60 % de los casos, se requieren tres iteraciones principales para satisfacer el criterio de convergencia. La función objetivo se encuentra entre 1836 y 1842 M$/año, que corresponde a subestimaciones y sobrestimaciones de la función objetivo, con respecto al valor del problema original (1840 M$/año), y la media es 1840.0 M$/año. El error relativo en el peor caso es 0.24 %.

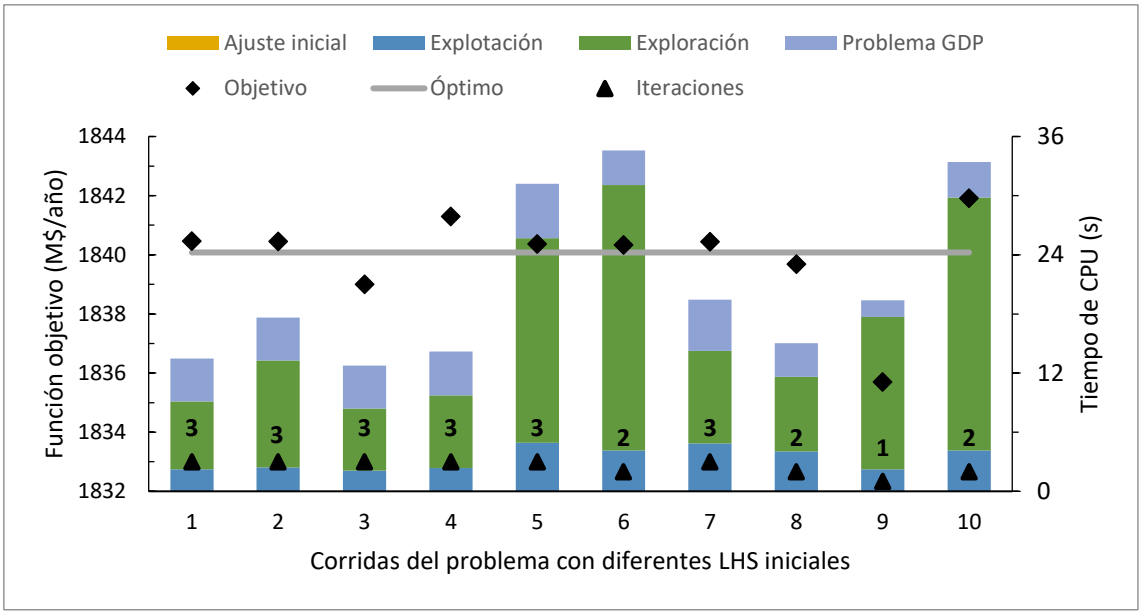

Figura 5.6: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando modelos subrogados basados en GRBFs

Con respecto a la distribución de los tiempos de cómputo, la Fig. 5.6 también muestra el desglose correspondiente. El tiempo total varía entre 13 y 35 s, lo cual sugiere que esta estrategia de solución puede ser más eficiente que la descripta en 5.3.3.1. El tiempo requerido para el ajuste inicial de las GRBFs es despreciable (no se distingue en la Fig. 5.6) ya que corresponde sólo a la resolución de un sistema de ecuaciones lineales para determinar los coeficientes de dichas funciones. La exploración es la etapa de mayor requerimiento computacional, representando un 61 % del tiempo total de cómputo, y en promedio, se requieren 18 iteraciones para satisfacer la tolerancia (ε_1). Sin embargo, el tiempo de CPU es

menor que el requerido en el caso de usar funciones de regresión algebraicas para la formulación de SMs (ver Fig. 5.5), debido a que la actualización de las funciones interpolantes GRBFs se lleva a cabo resolviendo sistemas de ecuaciones lineales en Matlab, en lugar de problemas de optimización global. El tiempo de CPU asociado a la obtención de las soluciones de los problemas GDP incrementa con el número de iteraciones principales, ya que en cada iteración principal se resuelve un GDP.

5.3.3.3 *Resolución del problema de síntesis de metanol con la generación de SMS basados en funciones algebraicas simples (ALAMO) y refinación con GRBFs*

En esta Sección se presentan los resultados correspondientes a la resolución del problema de síntesis de metanol con modelos híbridos cuyos SMs se generan mediante la formulación general (Ec. (5.1)), en el marco iterativo descripto en la Fig. 5.1. La Fig. 5.7 muestra los principales resultados numéricos. El tamaño de muestra inicial considerado es de 100 puntos. El número de iteraciones principales varía entre dos y cuatro. El error relativo máximo de la función objetivo es 0.11 %, sugiriendo que éste es un método robusto para abordar el problema de síntesis.

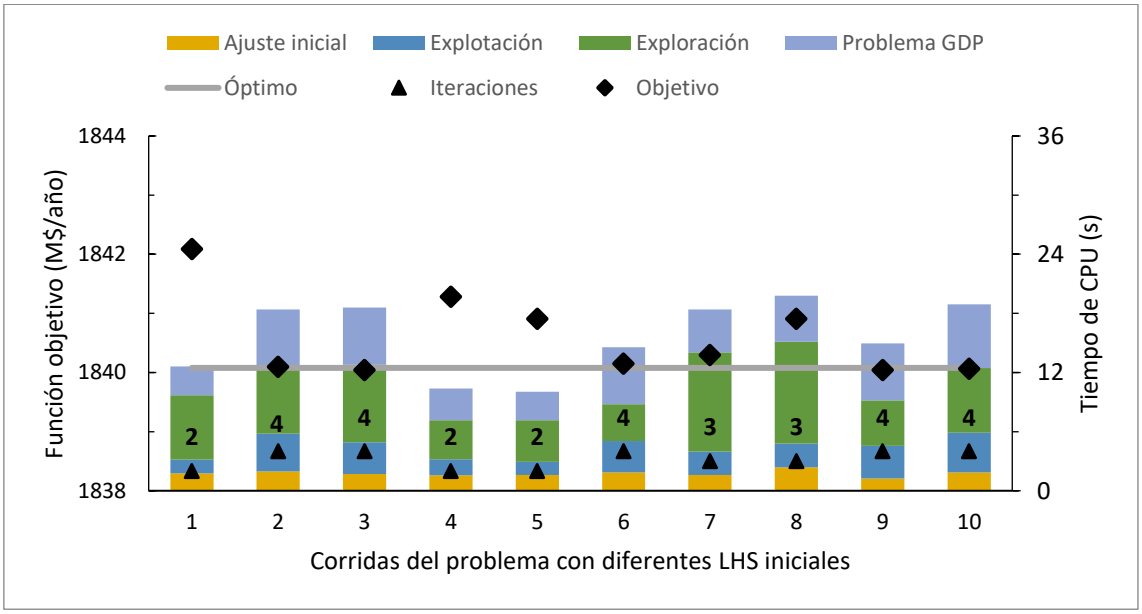

Figura 5.7: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando SMs basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (100 puntos de muestreo inicial)

Este enfoque resulta más eficiente que los dos anteriores (descriptos en 5.3.3.1 y 5.3.3.2), requiriendo en promedio 16 s por corrida del problema; que significa disminuciones de tiempo de cómputo de 26 % y 49 %, con respecto a usar sólo GRBFs o funciones de regresión algebraica, respectivamente. Este resultado se asocia principalmente al ahorro de tiempo en el muestreo adaptativo. Como el ajuste inicial se realiza usando funciones de base algebraica simples, el número de iteraciones en la etapa de exploración (16 en promedio) es usualmente

menor que en el caso en el que se usan SMs basados sólo en GRBF. Además, en este enfoque, el número de puntos de interpolación es menor que en el descripto en 5.3.3.2, ya que en esta estrategia combinada (Fig. 5.1), el ajuste inicial se realiza a través de funciones algebraicas simples y sólo se añaden GRBFs en las etapas de exploración y explotación.

5.3.3.4 Evaluación del efecto del tamaño de muestra inicial sobre la solución del problema de síntesis de metanol

En esta Sección, se realiza la evaluación del efecto del tamaño de muestra inicial sobre el desempeño del algoritmo propuesto, resolviendo el caso de estudio utilizando distintos tamaños de muestra inicial en la metodología de LHS. Como esta técnica de muestreo tiene asociada una componente aleatoria, se varía el número de puntos de muestreo para analizar el comportamiento de las soluciones con el algoritmo de la Fig. 5.1. Este análisis se realiza utilizando modelos subrogados basados en funciones de regresión y GRBFs, con la estrategia de solución mostrada en la Fig. 5.1.

La Fig. 5.8 muestra los resultados obtenidos cuando se utilizan 10 puntos de muestreo inicial para cada LHS y el problema de síntesis de metanol se resuelve diez veces. Estos resultados se comparan con los obtenidos en la Fig. 5.7 (100 puntos iniciales). Se observa un aumento en el número de iteraciones principales necesarias para alcanzar la convergencia del problema. En dos corridas se requieren hasta ocho iteraciones principales, mientras que con 100 puntos (Fig. 5.7) se emplean cuatro iteraciones en los casos de peor desempeño. Esto tiene como consecuencia un aumento en el tiempo CPU total, que es 22 s en promedio (mientras que, con 100 puntos, el tiempo total de CPU promedio es 16 s). Además, la Fig. 5.8 muestra que se requieren bajos tiempos de CPU en el ajuste inicial (0.9 s vs. 1.8 s en promedio). Este hecho se debe a que el problema de programación matemática es de bajas dimensiones para este tamaño de muestra. Por otra parte, el tiempo de CPU dedicado a la etapa de exploración incrementa (9.8 s vs. 6.5 s en promedio), debido a que se requiere mayor exploración para generar un modelo suficientemente bueno en todo el dominio.

Para continuar con el análisis, en la Fig. 5.9 se presentan los resultados correspondientes al problema de síntesis de metanol, utilizando 1000 puntos en el conjunto de muestreo inicial. Los resultados numéricos se comparan con los mostrados en la Fig. 5.7 (100 puntos iniciales). En este caso se observa que generalmente se requieren dos iteraciones principales para resolver el problema (50 % de las corridas). Se obtiene una baja disminución en el tiempo total de CPU promedio (15 s vs. 16 s en promedio). Respecto al tiempo de ajuste inicial, se tiene un aumento del 57 % (2.8 s vs. 1.8 s en promedio), y esta etapa representa una contribución promedio del 21 %. En relación a la exploración, se obtiene una mejora del 29 % (4.6 s vs. 6.5 s en promedio),

ya que el modelo basado en funciones de regresión contiene más información de todo el dominio, y por lo tanto se requieren menos pasos de exploración.

Comparando los valores de función objetivo obtenidos en los distintos casos, se observa que se obtienen buenas aproximaciones al óptimo, independientemente del tamaño de muestra inicial. Cabe destacar que en todos los casos se encuentra el esquema óptimo, que coincide con el del GDP original. Estos resultados indican la eficiencia de las etapas de explotación para refinar los modelos subrogados en entornos donde potencialmente se encuentra la solución óptima.

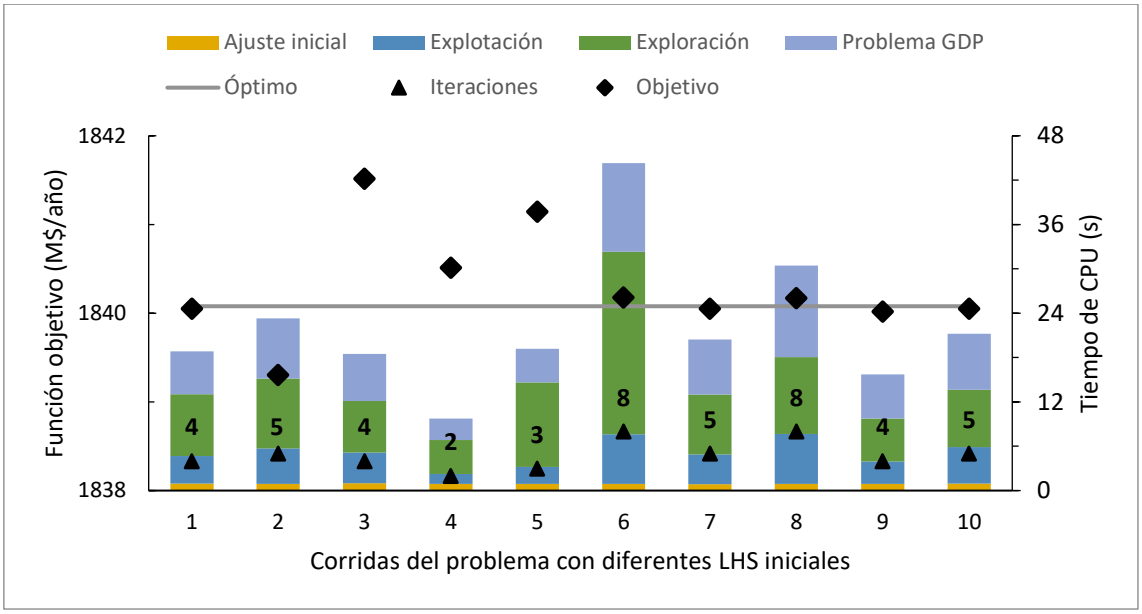

Figura 5.8: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando SMs basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (10 puntos de muestreo inicial)

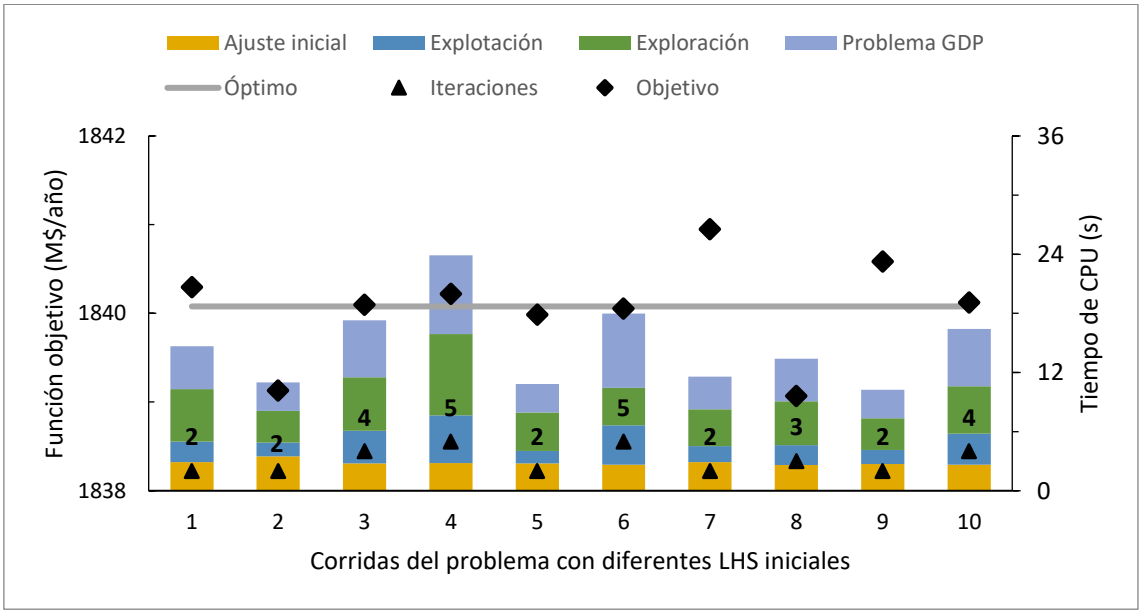

Figura 5.9: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando SMs basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (1000 puntos de muestreo inicial)

5.3.3.5 *Comparación entre los resultados numéricos del problema GDP con los modelos originales y del problema GDP con modelos híbridos*

Para comparar resultados numéricos del problema de síntesis de metanol resuelto con el GDP original y por medio del algoritmo propuesto, se considera representativo el último GDP (el cuarto) de la décima corrida en la Fig. 5.7. La Tabla 5.2 muestra los valores de la función objetivo y el número de variables en cada iteración. Se utiliza el mismo conjunto de cubrimiento descripto en la Sección 5.3.2 para definir el NLP 1 y NLP 2 para el caso de estudio de síntesis de metanol. Como con el modelo original, el esquema óptimo se encuentra en el NLP 3 (ver Sección 5.3.2). El esquema óptimo encontrado es el mismo que se obtiene con el GDP original. Además, el valor de la función objetivo obtenida con el procedimiento propuesto tiene un error relativo de 0.002 % con respecto a la solución del GDP original (1840.05 vs. 1840.08). Adicionalmente, y debido a la etapa de refinamiento con los subproblemas NLP, los errores relativos de los NLP 1 y NLP 2 (comparados con el modelo original) son 0.02 % y 0.04 %, respectivamente.

Tabla 5.2: Iteraciones del algoritmo de L-bOA para el cuarto GDP de la décima corrida en la Fig. 5.7 (GDP híbrido)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (M$/año)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	-750.70	0.078	378	310	-
NLP 2 (CONOPT)	1646.17	0.047	361	310	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	1159.21	0.265	682	451	17
NLP 3 (CONOPT)	1840.05	0.031	371	310	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	428.62	0.156	730	521	17
NLP 4 (CONOPT)	1540.76	0.047	368	310	-

En relación a los valores óptimos de las variables del SM para el reactor 9, se muestra una comparación en la Tabla 5.3. Se puede notar que los errores relativos son despreciables en las variables de entrada ya que el mayor de ellos es 0.04 % para el flujo de entrada de metano, con respecto al GDP resuelto con el modelo original.

Tabla 5.3: Comparación de los valores óptimos para las variables del SM del reactor 9

Variables del SM	Modelo Original	Modelo Subrogado	error relativo
$f_{9,H_2}^{in}(kmol/s)$	6.789	6.789	0.00%
$f_{9,CO}^{in}(kmol/s)$	1.034	1.034	0.00%
$f_{9,CH_3OH}^{in}(kmol/s)$	4.486	4.487	0.02%
$f_{9,CH_4}^{in}(kmol/s)$	4.463	4.465	0.04%
$T_9^{out}(100K)$	4.553	4.553	0.00%
$P_9^{out}(MPa)$	13.817	13.819	0.01%
$r_9(kmol/s)$	2.043	2.045	0.10%

Para las variables de salida, el error relativo es mayor que en el caso de las variables de entrada, pero aún es poco significativo (0.10 %).

5.3.3.6 *Contribución de las funciones algebraicas simples y GRBFs en los SMs*

Para evaluar la contribución de las funciones algebraicas simples y las GRBFs sobre las variables de salida de los SMs, en esta sección se considera el SM para el consumo de hidrógeno del reactor 9 del ejemplo de síntesis de metanol (Ec. (5.6.10)). Para esto, se generó una muestra inicial de 100 puntos por medio de LHS, de los cuales 90 puntos fueron factibles (se descartan 10 por ser simulaciones no factibles). ALAMO se utiliza para construir modelos subrogados iniciales con funciones algebraicas simples, utilizando las funciones base descriptas en la Sección 5.2.1, incluyendo 44 términos. En la Fig. 5.10 se presentan los errores relativos de los SM iniciales en los puntos de muestreo, considerando un valor del 3 % como tolerancia ε_0 para el refinamiento inicial con GRBFs. Se observa que cuatro puntos de muestreo presentan errores relativos mayores a la tolerancia fijada, por lo tanto, estos puntos se incluyen en el conjunto de puntos de interpolación de las funciones de base radial Gaussianas (cuatro términos).

Se debe notar que la tolerancia no siempre se alcanza utilizando sólo funciones de regresión algebraica. Por otro lado, abordar este problema sólo con funciones de interpolación genera una función sumamente compleja con noventa términos para este caso. El enfoque propuesto permite satisfacer la tolerancia dada con una combinación de funciones base más simples y resulta más apropiada para el uso en optimización, comparado con utilizar sólo funciones de interpolación.

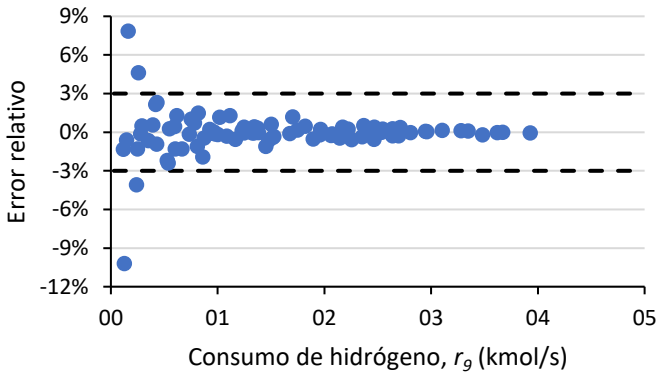

Figura 5.10: Errores relativos de los SMs iniciales del reactor 9 (usando sólo funciones de regresión algebraica) en los puntos de muestreo

Para evaluar el peso de cada clase de funciones base en el modelo subrogado generado con la Ec. (5.1), se construyen gráficos en 3D para el SM del reactor 9, que calcula el consumo de hidrógeno en el reactor. Con respecto a las variables de entrada, y con el fin de graficar en tres dimensiones, se fijan los flujos molares de los componentes en los valores mostrados en la Tabla 5.3, mientras que la temperatura y la presión se consideran variables. En las Figs. 5.11a y

5.11b, se muestra la contribución de las funciones de regresión algebraica y GRBFs a la variable de salida (consumo de hidrógeno), respectivamente. La Fig. 5.11b muestra que la máxima contribución "en valor absoluto" al SM de GRBFs es de 0.025 kmol/s, lo cual representa una contribución menor al 2 % de la correspondiente al aporte debido a funciones de regresión algebraica. La Fig. 5.12 muestra el modelo subrogado propuesto, que resulta de la suma de las funciones algebraicas simples (Fig. 5.11a) y GRBFs (Fig. 5.11b). Se observa que la topología del modelo subrogado generado con ALAMO se mantiene, mientras que las GRBFs refinan partes especiales del dominio donde la exactitud no es suficiente (ver las curvas de nivel).

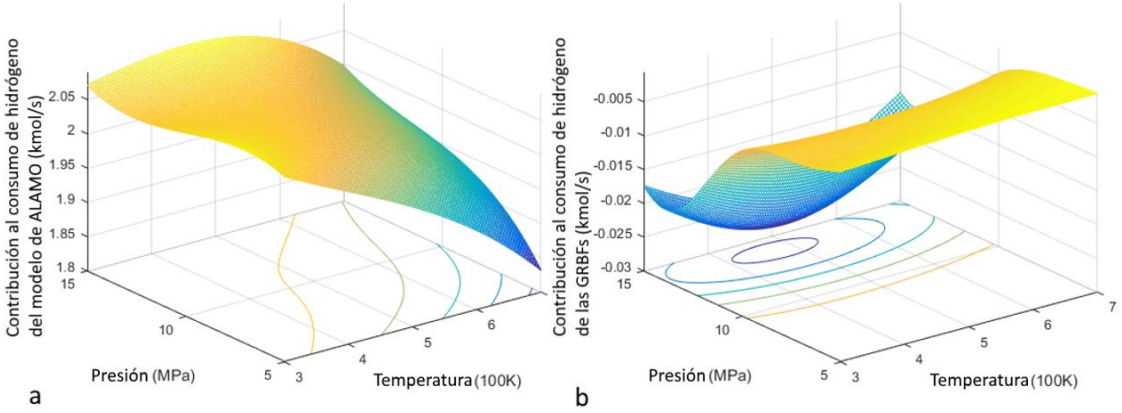

Figura 5.11: Contribuciones de las funciones que constituyen el SM para el reactor 9. a) contribuciones de funciones de regresión algebraica simple (ALAMO). b) contribuciones de GRBFs después de las etapas de exploración y explotación

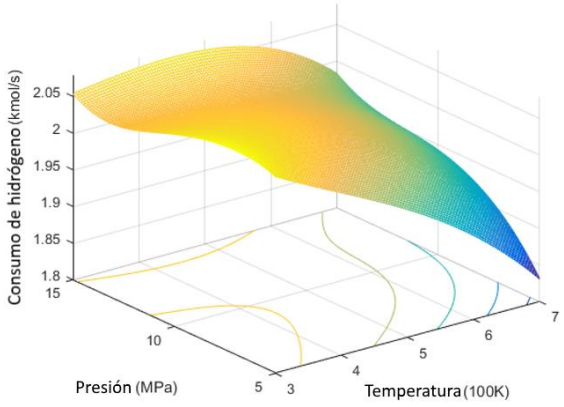

Figura 5.12: SM para el reactor 9 basado en funciones de regresión y GRBFs

5.3.4 Aplicación de estrategias de optimización sin el uso de derivadas en las etapas de exploración y explotación durante la generación de los SMs

El problema de síntesis de metanol también se aborda mediante estrategias de solución sin el uso de derivadas (DFO). Como se abordó anteriormente, el problema se resuelve utilizando diez conjuntos de datos iniciales para considerar la componente aleatoria en el muestreo.

La Fig. 5.13 muestra los resultados de problema de síntesis óptima de metanol cuando se utilizan 100 puntos de muestreo iniciales. Se observa que el método propuesto selecciona el esquema de procesos óptimo en cada corrida, y el error en la función objetivo siempre es inferior al 0.2 % con respecto a la solución óptima del modelo original. El algoritmo satisface el criterio de convergencia en dos iteraciones en el 70 % de los casos. Así, los SMs se refinan sólo una vez alrededor de la solución óptima durante la etapa de explotación para alcanzar la tolerancia deseada (1 %). Los casos menos eficientes requieren cuatro iteraciones para alcanzar el criterio de convergencia (casos 6 y 7). La Fig. 5.13 también muestra la distribución de tiempos de cómputo de las principales etapas del algoritmo. En promedio se requieren 11.9 minutos totales, y la principal contribución al costo computacional la constituyen las etapas de exploración y explotación. Estos resultados se relacionan con el uso de solvers DFO (BOBYQA) en estas etapas de refinación. Resolver cada problema de optimización mediante estrategias DFO demanda 40 s aproximadamente. Por esta razón, se tiene un aumento significativo de tiempo de CPU en comparación con el caso de utilizar solver NLPs (CONOPT) para estas etapas (16 s vs. 11.9 min).

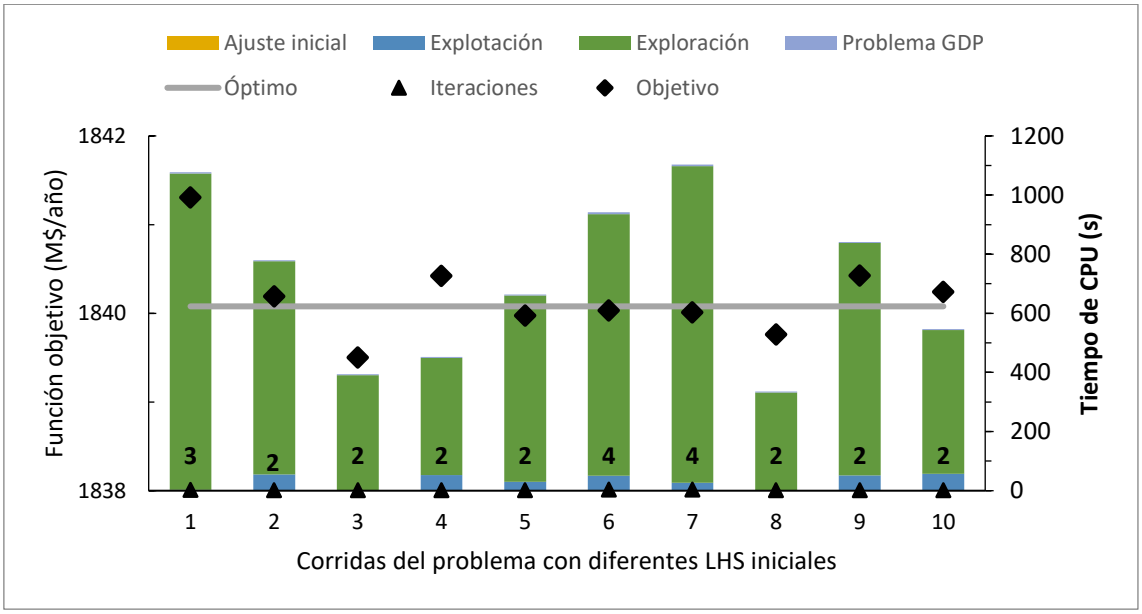

Figura 5.13: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando modelos subrogados basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (100 puntos de muestreo inicial), con estrategias DFO

Con el objetivo de evaluar la influencia de la calidad del modelo inicial sobre el desempeño del algoritmo propuesto, se resuelve el problema utilizando 1000 puntos de muestreo iniciales. La Fig. 5.14 muestra los resultados correspondientes. Nuevamente, se observa la robustez del método, ya que siempre se obtiene el esquema óptimo correcto, con errores relativos porcentuales menores al 0.2 % en la función objetivo con respecto al GDP con el modelo original. El 50 % de las corridas convergen en una iteración, es decir, el modelo refinado proveniente de la primera etapa de exploración resulta suficientemente exacto,

entonces no se requieren agregar puntos en la etapa de explotación. En los casos menos eficientes se requieren cuatro iteraciones (casos 1 y 3). Estos resultados sugieren que no se puede garantizar la calidad de los SMs iniciales. Incluso cuando se selecciona un gran número de puntos iniciales, se puede requerir refinación adicional para alcanzar la exactitud fijada para los SMs. En relación al tiempo de cómputo, se observa una mejora significativa del desempeño del método, demandando 2.5 min en promedio. Nuevamente, las etapas de exploración y explotación aportan las principales contribuciones al tiempo de cómputo, mientras que los tiempos de CPU asociados a las etapas de ajuste inicial y resolución del modelo GDP (basado en modelos híbridos) no son significativos y no se distinguen en el gráfico debido a la escala. Al comparar esta estrategia con el caso de resolver problemas NLP en las etapas de exploración y explotación (ver Sección 5.3.3.4), se observa un aumento significativo en el tiempo de CPU promedio, es decir, 15 s frente a 2.5 min.

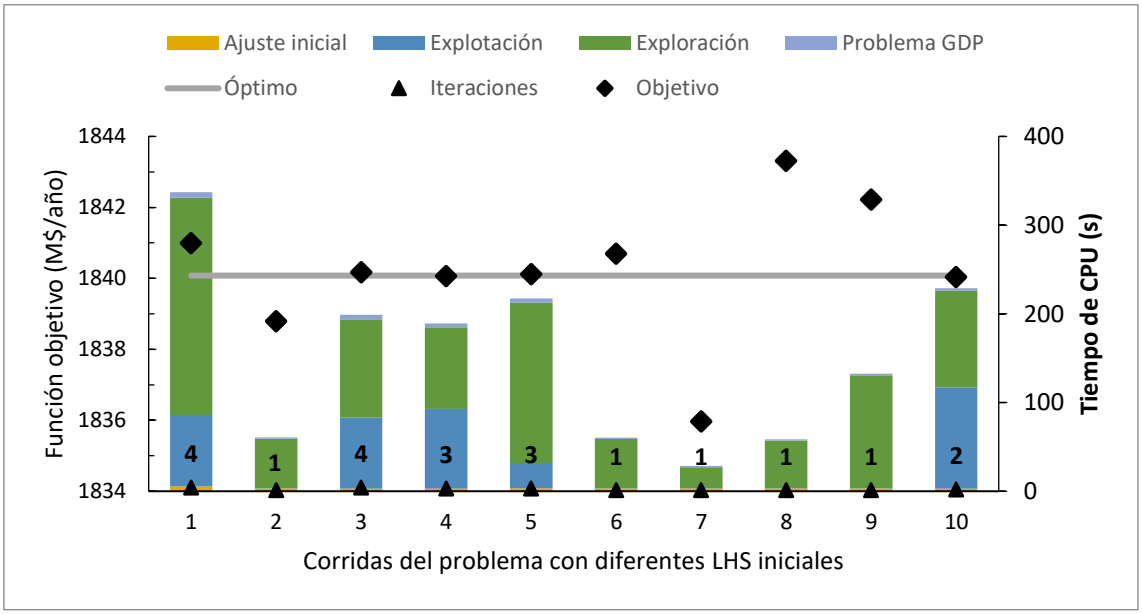

Figura 5.14: Problema de síntesis de metanol restringido por el problema híbrido usando modelos subrogados basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (1000 puntos de muestreo inicial), con estrategias DFO

5.4 Caso de estudio 2: Producción de propileno por metátesis de olefinas

5.4.1 Descripción del problema

Como segundo caso de estudio, se considera el diseño óptimo de una planta de producción de propileno por metátesis de olefinas, cuya superestructura se muestra en la Fig. 5.13. Las alimentaciones disponibles son etileno y una mezcla de butenos (que incluye butenos, butadieno, etil-acetileno, y butano). Los compresores C1, C2, y C3 son unidades condicionales que pueden ser incluidas en el diseño óptimo. Una fracción de la corriente de etileno puede ser enviada al proceso de dimerización (RDIM) para producir 1-buteno. El resto

de la corriente de etileno se envía al reactor de metátesis. La corriente de butenos se alimenta al reactor de hidrogenación (C4H) para convertir el butadieno y el etil-acetileno en butenos. Luego, la corriente de butenos se procesa en un reactor de isomerización (ISOM) para incrementar el contenido de trans-2-buteno. La corriente de salida del reactor de isomerización se alimenta al reactor de metátesis (MTR), donde tiene lugar la producción de propileno. La mezcla de olefinas se purifica en un tren de separación para obtener etileno, propileno, y C_4^+. Con el fin de determinar la secuencia óptima de las columnas, se utiliza una representación de estados y equipos (state equipment network, SEN) para formular una superestructura, considerando la asignación de tareas en las unidades, y de esta manera, establecer el orden en la purificación del propileno producto (Mencarelli et al., 2020; Pedrozo et al., 2021; Yeomans & Grossmann, 1999). En la superestructura SEN, se incluye una deetilenizadora (DC1), y una depropilenizadora (DC2). El producto principal es el propileno, mientras el etileno, que se obtiene en la corriente de tope de DC1, se recircula. La corriente de fondo de DC2 también contiene olefinas de cinco y seis átomos de carbono, que posteriormente se separan en DC3. La corriente de fondo de esta columna se comercializa como subproducto (C_5^+), mientras que la corriente de tope se recircula. La corriente de tope de DC3 puede estar muy concentrada en butanos ya que el contenido de la entrada de esta especie es de 10 % molar, y es inerte en el proceso. Por los tanto, una fracción de esta corriente se comercializa como subproducto (butano). La función objetivo es maximizar el valor presente neto (NPV). Una descripción detallada de los modelos de las unidades de procesos se brinda en el Capítulo 4 de esta tesis.

En este Capítulo, se utilizan modelos híbridos (para reemplazar los modelos rigurosos de las columnas) en la sección correspondiente al tren de separación. La información de costos y el escenario de precios considerado se muestra en la Tabla 5.4 (Boulamanti & Moya, 2017).

Tabla 5.4: Costos de materias primas y precios de productos (Boulamanti & Moya, 2017)

	Unidades	ESTADOS UNIDOS
Gas Natural	$/t	174
Etileno	$/t	1138
Butenos	$/t	978
Hidrógeno	$/t	429
Electricidad	$/MWh	41
Propileno	$/t	1205
Butanos	$/t	550
C_5^+	$/t	906

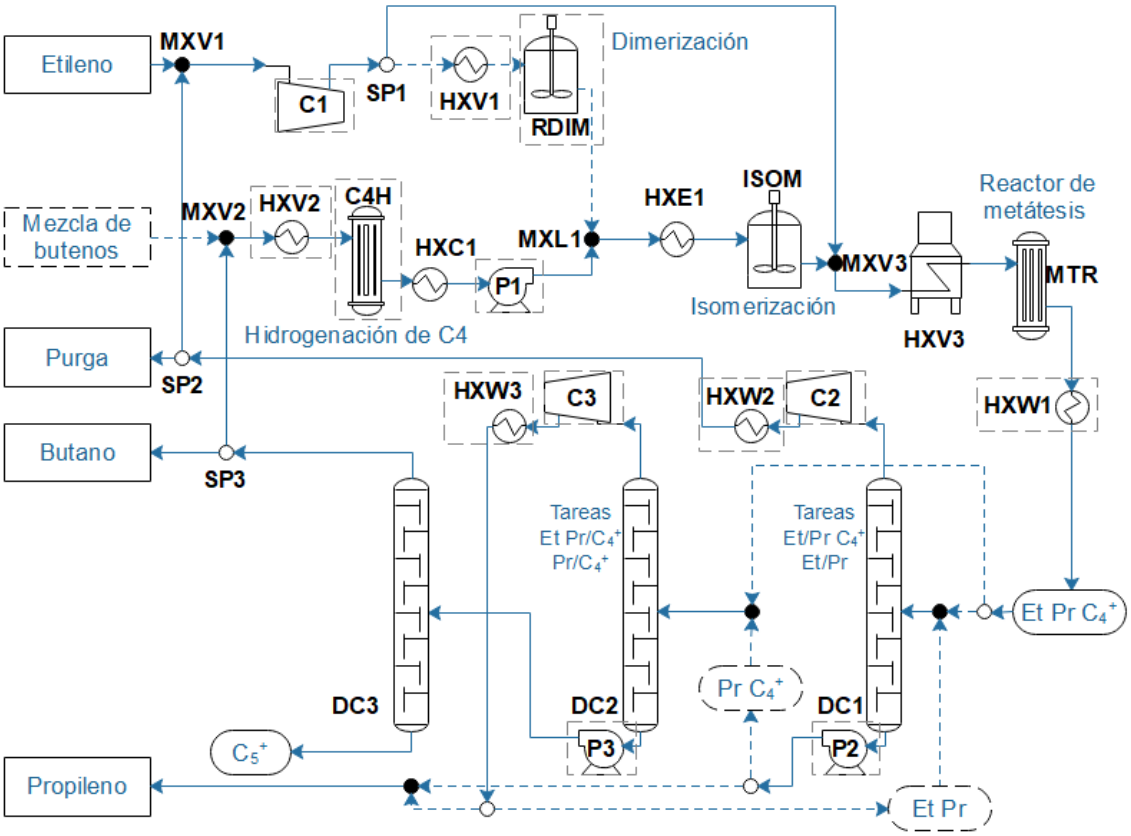

Figura 5.15: Superestructura del proceso de metátesis de olefinas

5.4.2 Tren de destilación

En esta sección se formulan modelos rigurosos de columnas de destilación, a partir de los cuales se generan modelos híbridos de las mismas, que se incluyen en la superestructura en la sección de metátesis.

5.4.2.1 Modelos rigurosos de las columnas

Como primer paso, en esta sección se formulan modelos rigurosos para representar las columnas de destilación (Biegler et al., 1997; Raghunathan et al., 2004; Viswanathan & Grossmann, 1993), cuya descripción se presentó en la Sección 4.5.7. Basado en estos modelos, se generan modelos híbridos para reducir la complejidad del problema de optimización.

5.4.2.2 Modelos híbridos de las columnas

En este trabajo, se generan modelos híbridos para describir el comportamiento de las columnas de destilación. Las variables de entrada cada modelo subrogado son los flujos molares, y la entalpía específica para la corriente de alimentación y la presión de tope de la columna. Los modelos subrogados tienen la forma general de la Ec. (5.1) y se emplean para calcular el costo de capital del equipamiento, la demanda del rehervidor, y las temperaturas de tope y fondo (Ecs. (5.7.1)-(5.7.4)). Se asumen separaciones totales entre componentes, así como caída de presión de 1 bar en las columnas. La Ec. (5.7.5) define la entalpía específica (Hs_u) de la corriente

de entrada y la Ec. (5.7.6) es un balance de energía, que permite determinar el requerimiento térmico del condensador. Las Ecs. (5.7.7) y (5.7.8) calculan la entalpía de las corrientes de tope y fondo, respectivamente, a partir de los flujos de salida y las temperaturas correspondientes.

$$CC_u = h_1^s\left(f_{u,j}^{in}, Hs_u, P_u^{top}\right)\ u \in Udc \tag{5.7.1}$$

$$Q_u^{reb} = h_2^s\left(f_{u,j}^{in}, Hs_u, P_u^{top}\right)\ u \in Udc \tag{5.7.2}$$

$$T_u^{top} = h_3^s\left(f_{u,j}^{in}, Hs_u, P_u^{top}\right)\ u \in Udc \tag{5.7.3}$$

$$T_u^{bottom} = h_4^s\left(f_{u,j}^{in}, Hs_u, P_u^{top}\right)\ u \in Udc \tag{5.7.4}$$

$$Hs_u = 10^3\ H_u^{in} / \sum_{j\in J} f_{u,j}^{in}\ \ u \in Udc \tag{5.7.5}$$

$$H_u^{in} - Q_u^{cond} + Q_u^{reb} = H_u^{top} + H_u^{bottom}\ u \in Udc \tag{5.7.6}$$

$$H_u^{top} = \sum_{j\in J} f_{u,j}^{top}\left(H_j^0 + \sum_{i=1}^{4} \frac{c_{j,i}^{CP}}{i}\left(\left(T_u^{top}\right)^i - (T^{ref})^i\right)\right)\ u \in Udc \tag{5.7.7}$$

$$H_u^{bottom} = \sum_{j\in J} f_{u,j}^{bottom}\left(\sum_{i=1}^{5} c_{j,i}^{HL}\left(T_u^{bottom}\right)^{i-1}\right) \quad u \in Udc \tag{5.7.8}$$

5.4.3 Diseño óptimo de plantas de propileno a partir de modelos rigurosos y Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) utilizando L-bOA

En esta sección se utiliza el algoritmo L-bOA para resolver el problema de diseño óptimo de plantas de propileno, formulado como GDP, basado en modelos rigurosos de las unidades de procesos. En esta metodología se requiere generar un cubrimiento (set covering) para generar puntos con el fin de generar linealizaciones de todas las ecuaciones no lineales existentes en el modelo. En el caso de estudio considerado en esta sección es posible seleccionar una configuración inicial que incluye todas las unidades de procesos, para inicializar todas las ecuaciones no lineales que permiten la formulación del primer MILP maestro, y por lo tanto, es suficiente resolver un solo subproblema NLP en la etapa de cubrimiento. Los resultados numéricos y las estadísticas de los subproblemas se muestran en la Tabla 5.5. En el segundo subproblema NLP se determina un valor óptimo de 126 MM$, requiriendo 176 s de tiempo de cómputo. Los subproblemas NLP tienen alrededor de 6300 restricciones.

El esquema óptimo se muestra en la Fig. 5.16. Se seleccionan ambas corrientes de alimentación, el etileno y la mezcla de butenos. En particular, la dimerización de etileno no se selecciona en el esquema óptimo, probablemente debido al alto precio de etileno. Sólo el compresor C2 se selecciona para recomprimir la corriente que sale por el tope de DC1. En relación al esquema de separación, la columna depropilenizadora (DC2) se selecciona como la primera etapa, y la deetilenizadora se alimenta con la corriente de tope de DC2. Este esquema del tren de separación puede estar asociado a la alta temperatura de la corriente de salida del reactor de metátesis (506 K).

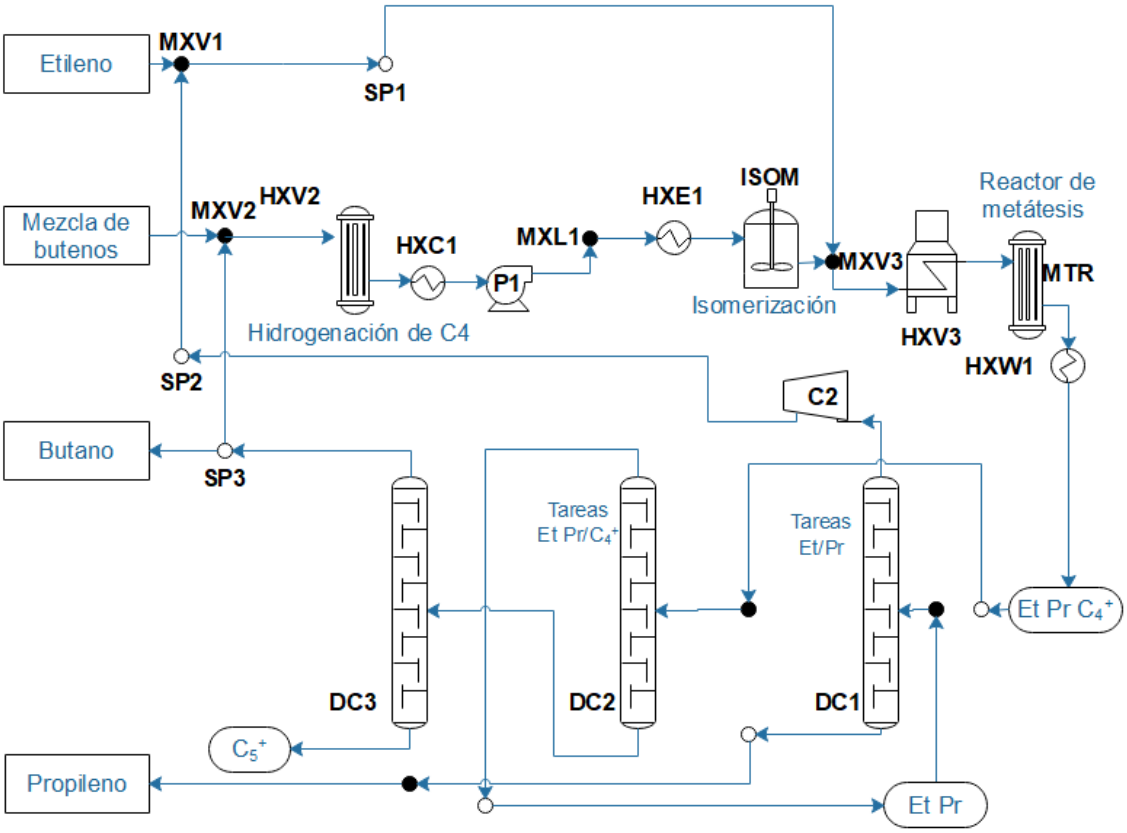

Figura 5.16: Esquema óptimo para la producción de propileno a partir de la metátesis de olefinas

Tabla 5.5: Iteraciones del algoritmo L-bOA para el modelo riguroso de la planta de producción de propileno

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	85.63	6.56	6547	6303	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	170.67	8.23	12615	14758	34
NLP 2 (CONOPT)	125.77	60.00	6395	6154	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	146.68	54.14	20644	22861	34
NLP 3 (CONOPT)	123.34	46.73	6390	6148	-

5.4.4 Diseño óptimo de plantas de propileno a partir de modelos híbridos y Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) utilizando L-bOA

5.4.4.1 Desempeño del modelo híbrido con diferentes diseños de experimentos LHS

En esta sección, el problema de producción de propileno se resuelve diez veces con diferentes diseños LHS iniciales para evaluar el desempeño computacional de la estrategia de solución propuesto. La Fig. 5.17 muestra los resultados correspondientes y el esquema óptimo es el mismo que se determina con el modelo riguroso, en todos los casos (ver Sección 5.4.3). Esto resalta la robustez de la estrategia de solución propuesta. Considerando 1000 puntos de muestreo iniciales, el algoritmo requiere tres iteraciones principales (resolver 3 problemas GDP)

para satisfacer el criterio de convergencia en cuatro corridas, y en el caso menos favorable (9na corrida), se requieren 19 iteraciones. Se observa que las etapas de refinamiento permiten encontrar la solución óptima en todos los casos. En relación a la función objetivo, la estrategia de solución propuesta sobreestima ligeramente su valor hasta en 1.1 % (en el caso menos favorable) con respecto a la solución obtenida del GDP que emplea el modelo riguroso del proceso. La Fig. 5.17 también muestra el desglose de los requerimientos de tiempos computacionales para las diez corridas. El promedio del tiempo de CPU es de 16 minutos, y el muestreo adaptativo es la etapa de mayor requerimiento computacional (74-81 %). Para la generación de puntos de muestreo iniciales (1000 puntos) se requieren 22 minutos en promedio (no mostrado en Fig. 5.17).

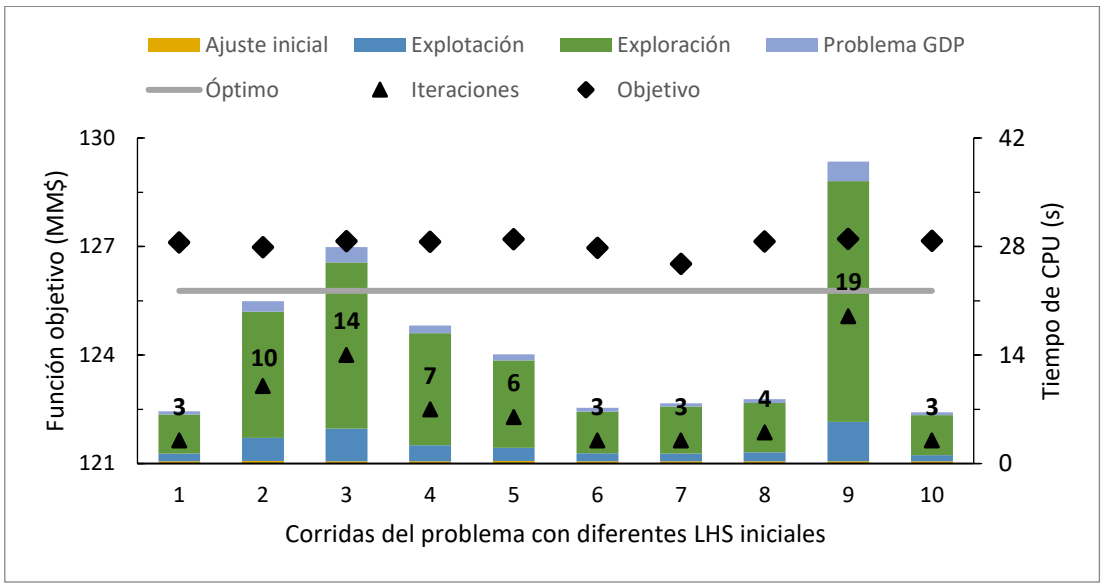

Figura 5.17: Problema de producción de propileno formulado como GDP híbrido usando modelos subrogados basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs (1000 puntos de muestreo para cada LHS inicial)

Para evaluar el impacto del tamaño de la muestra inicial, el problema también se resuelve utilizando diseños LHS con 2000 puntos, y los resultados se muestran en la Fig. 5.18 para diez corridas. En este caso, se requieren tres iteraciones principales en cinco corridas, mientras que en el caso más desfavorable se emplearon diez iteraciones. En relación a la función objetivo, se obtienen valores similares a los mostrados en la Fig. 5.17, donde se emplearon tamaños de muestra inicial de 1000 puntos. Se obtiene una ligera sobreestimación de la solución óptima (alrededor de 1 % en el caso menos favorable). La distribución del tiempo de CPU también se muestra en la Fig. 5.18, con una media de 11 minutos, representando una reducción de 27 % con respecto al caso que emplea 1000 puntos de muestreo inicial. Sin embargo, el tiempo de CPU asociado a la generación de datos incrementa un 63 % (no mostrado en Fig. 5.18).

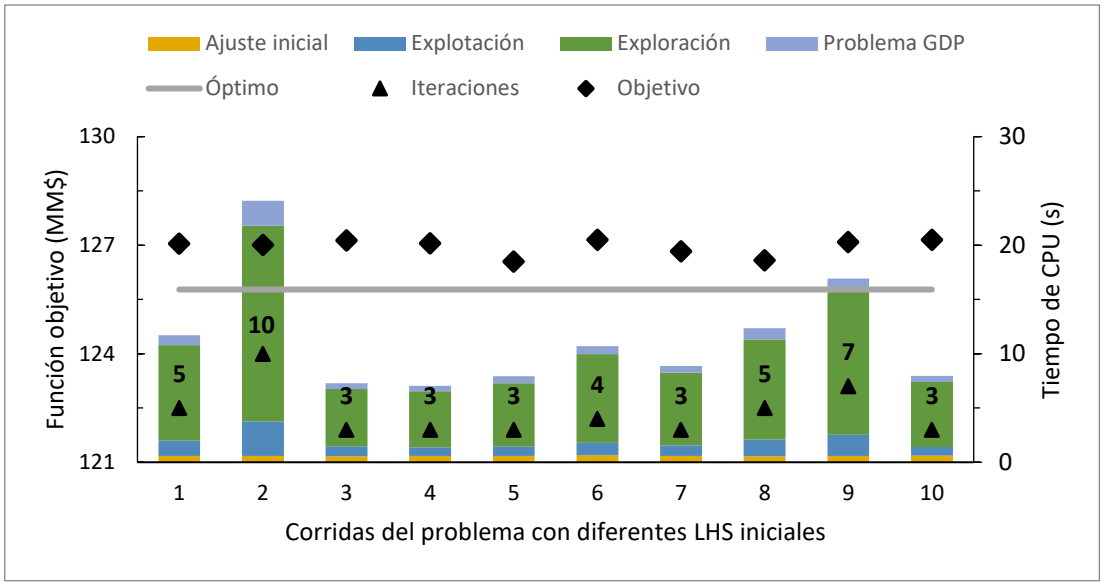

Figura 5.18: Problema de producción de propileno formulado como GDP híbrido usando modelos subrogados basados en funciones de regresión algebraica y GRBFs resuelto 10 veces (2000 puntos de muestreo para cada LHS inicial)

5.4.4.2 Comparación de resultados para el diseño óptimo de plantas de propileno obtenidos con un GDP basado en un modelo riguroso de proceso y con el algoritmo propuesto

En esta sección, se reportan el detalle de las iteraciones del GDP para el problema de diseño óptimo de la planta de producción de propileno, utilizando el modelo híbrido, y una comparación de las variables principales obtenidas con el modelo riguroso.

La Tabla 5.6 muestra las iteraciones para el último GDP de la Fig. 5.17 (10ma corrida), que presenta una de las mayores discrepancias en la función objetivo, respecto al modelo riguroso (1.1 %). El esquema óptimo corresponde al mismo que se encuentra con el GDP restringido con el modelo riguroso.

Tabla 5.6: Iteraciones del algoritmo de L-bOA para la resolución del GDP basado en un modelo híbrido de la planta de producción de propileno (último GDP en la corrida 10, Fig.5.17)

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	87.36	1.68	1522	1423	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	172.00	0.27	2568	2740	34
NLP 2 (CONOPT)	127.15	3.32	1379	1282	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	147.82	0.42	3472	3703	34
NLP 3 (CONOPT)	126.01	3.24	1379	1282	-

Se obtiene una importante reducción en el número de ecuaciones con el uso de modelos híbridos (1522 vs. 6547 para el NLP 1, 1379 vs 6395 para el NLP 2; 2568 vs 12615 para el MILP maestro 1, y 3472 vs. 20644 para el MILP maestro 2). Consecuentemente, el tiempo total de CPU para resolver el GDP basado en el modelo híbrido es 9 s, mientras que el GDP basado en el

modelo riguroso requiere 176 s. Estos resultados resaltan que el procedimiento propuesto tiene la capacidad de reducir la complejidad del problema GDP, mientras que mantiene una buena exactitud.

Además, se compararon los valores óptimos obtenidos para las variables de entrada y salida con ambos GDPs. La Tabla 5.7 muestra una comparación de las principales variables de la deetilenizadora, donde la mayor diferencia relativa se obtiene en el flujo molar de etileno (6.85 %). Como el flujo de alimentación de etileno es el mismo en ambos modelos, esta diferencia se asocia a una mayor conversión de etileno en el reactor de metátesis, determinada por en el GDP híbrido (24 %), respecto al modelo riguroso (23 %). Una diferencia de 0.07 % se obtiene en el flujo molar de propileno, que es el producto principal y la capacidad de planta está definida por su producción. Como la columna DC1 se ubica después de DC2, los flujos molares de los compuestos C_4^+ ($f^{in}_{DC1,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8}$,$f^{in}_{DC1,cis\text{-}2\text{-}C_4H_8}$,$f^{in}_{DC1,1\text{-}C_4H_8}$,$f^{in}_{DC1,C_4H_{10}}$, $f^{in}_{DC1,C_5H_{10}}$, $f^{in}_{DC1,C_6H_{12}}$) son despreciables. En relación a las variables de salida del modelo subrogado en el diseño óptimo, se presentan diferencias relativas en el costo de capital y la demanda del rehervidor que son menores al 5 %, y pueden ser asociadas al bajo flujo molar de etileno que se alimenta a DC1 en el modelo híbrido. Las temperaturas de las corrientes de salida de tope y fondo presentan una buena concordancia (diferencia relativa menor al 0.1 %).

Tabla 5.7: Comparación de las variables relacionadas con el modelo subrogado de DC1 (deetilenizadora) y las correspondientes obtenidas con el modelo riguroso en la solución óptima de los correspondientes GDPs

Variables	Modelo Riguroso	Modelo Subrogado	Diferencia Relativa
$f^{in}_{DC1,C_2H_4}(mol/s)$	677.44	631.05	6.85%
$f^{in}_{DC1,C_3H_6}(mol/s)$	417.04	416.74	0.07%
$Hs_{DC1}(kJ/mol)$	40.29	39.81	1.19%
$P^{top}_{DC1}(bar)$	24.00	24.00	0.00%
$CC_{DC1}(\$MM)$	4.92	4.82	2.17%
$Q^{reb}_{DC1}(MW)$	4.15	3.95	4.81%
$T^{top}_{DC1}(K)$	250.00	250.16	0.06%
$T^{bottom}_{DC1}(K)$	332.39	332.25	0.04%

También se reporta una comparación para las variables del modelo de la depropilenizadora (DC2) en la Tabla 5.8. Los flujos de entrada de C_4^+ presentan errores relativos de 5-7 %. Como la corriente de entrada de la mezcla de butenos es virtualmente la misma en ambos modelos, estos errores se asocian con una mayor relación de división en SP3 (0.84) (Fig. 5.13), para la corriente de reciclo en el modelo híbrido, comparado con dicha relación en el modelo riguroso (0.83). Como la corriente de alimentación a la columna DC2 en el SM es superior, respecto al resultado del GDP basado en el modelo riguroso, la demanda del rehervidor

presenta una diferencia relativa del 11 %. Como en el caso de la columna DC1, las predicciones de las temperaturas de las corrientes de tope y fondo tienen diferencias relativas menores a 0.07 %.

Tabla 5.8: Comparación de las variables relacionadas con el modelo subrogado de DC2 (depropilenizadora) y las correspondientes obtenidas con el modelo riguroso en la solución óptima de los correspondientes GDPs

Variables	Modelo Riguroso	Modelo Subrogado	Diferencia Relativa
$f^{in}_{DC2,C_2H_4}(mol/s)$	677.44	631.05	6.85%
$f^{in}_{DC2,C_3H_6}(mol/s)$	417.04	416.74	0.07%
$f^{in}_{DC2,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	23.48	25.18	7.20%
$f^{in}_{DC2,cis\text{-}2\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	13.81	14.81	7.21%
$f^{in}_{DC2,1\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	6.93	7.43	7.23%
$f^{in}_{DC2,C_4H_{10}}(mol/s)$	158.34	166.13	4.92%
$f^{in}_{DC2,C_5H_{10}}(mol/s)$	9.40	9.22	1.84%
$f^{in}_{DC2,C_6H_{12}}(mol/s)$	5.04	5.04	0.02%
$Hs_{DC2}(kJ/mol)$	22.28	21.49	3.55%
$P^{top}_{DC2}(bar)$	25.00	25.00	0.00%
$CC_{DC2}(\$MM)$	5.63	5.68	0.85%
$Q^{reb}_{DC2}(MW)$	5.33	4.74	11.04%
$T^{top}_{DC2}(K)$	299.88	301.40	0.51%
$T^{bottom}_{DC2}(K)$	404.72	404.44	0.07%

La Tabla 5.9 muestra la comparación de los resultados numéricos para las variables de entrada y salida del modelo de la columna debutanizadora, obtenidos por medio de los modelos GDP híbrido y riguroso. Como los balances de materia se cumplen, las diferencias relativas en los flujos molares de los componentes son similares a las obtenidas en el caso previo. Se debe notar que este proceso presenta grandes relaciones de reciclo en ambas alimentaciones, el etileno y la mezcla de butenos; y esta característica puede ser un amplificador de las discrepancias.

En general, se observa una buena concordancia entre ambos modelos, y la diferencia relativa en la función objetivo es del 1 %. En caso que esta exactitud no sea suficiente, se podrían reducir las tolerancias para mejorar la calidad de la estimación a expensas de aumentar el tiempo de CPU.

Tabla 5.9: Comparación de las variables relacionadas con el modelo subrogado de DC3 (debutanizadora) y las correspondientes obtenidas con el modelo riguroso en la solución óptima de los correspondientes GDPs

Variables	Modelo Riguroso	Modelo Subrogado	Diferencia Relativa
$f^{in}_{DC3,trans\text{-}2\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	23.48	25.18	7.22%
$f^{in}_{DC3,cis\text{-}2\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	13.81	14.18	2.64%
$f^{in}_{DC3,1\text{-}C_4H_8}(mol/s)$	6.91	7.43	7.52%
$f^{in}_{DC3,C_4H_{10}}(mol/s)$	158.29	166.13	4.95%
$f^{in}_{DC3,C_5H_{10}}(mol/s)$	9.40	9.22	1.84%
$f^{in}_{DC3,C_6H_{12}}(mol/s)$	5.04	5.04	0.02%
$Hs_{DC3}(kJ/mol)$	-101.19	-101.30	0.11%
$P^{top}_{DC3}(bar)$	6.12	5.73	6.26%
$CC_{DC3}(\$MM)$	2.97	3.05	2.76%
$Q^{reb}_{DC3}(MW)$	4.24	4.33	2.17%
$T^{top}_{DC3}(K)$	331.58	328.99	0.78%
$T^{bottom}_{DC3}(K)$	391.20	388.66	0.65%

5.4.5 Análisis de sensibilidad del NPV de una planta de producción de propileno con respecto al precio de etileno

En esta sección se analiza el efecto del precio de etileno, materia prima que constituye uno de los factores más importantes, en el valor presente neto (NPV) de una planta de producción de propileno, a través de un análisis de sensibilidad, como se muestra en la Fig. 5.19. El NPV disminuye a medida que aumenta el precio de etileno. Hay un cambio de configuración óptima de la tecnología A hacia la B (se muestra en letras negras para el modelo riguroso en la Fig. 5.19). El proceso B corresponde al que se muestra en la Fig. 5.16. El proceso A utiliza sólo etileno como materia prima, e incluye el proceso de dimerización de etileno (RDIM), la etapa de precalentamiento (HXV1) y no utiliza la mezcla de butenos como materia prima; no incluye el proceso de hidrogenación de C4 (C4H) y selecciona una configuración del tren de separación con la columna depropilenizadora al inicio. El cambio de configuración de A hacia B se asocia con un incremento en el costo de etileno (mayor a 1000 $/t). Se debe notar que el GDP sujeto al modelo riguroso determina configuraciones alternativas que parecen ser soluciones subóptimas, quizás debido a la alta no linealidad y no convexidad del modelo. El proceso A^1 incluye el compresor C3 para la corriente de tope de DC2. El proceso A^2 incluye, adicionalmente C3 y el intercambiador HXW3. Por otro lado, la tecnología B^1 selecciona una configuración deetilenizadora primero, que es la única diferencia con respecto a B. La Fig. 5.19 también muestra el número de subproblemas NLP no factibles en el algoritmo L-bOA para cada escenario de precios. El modelo riguroso para la producción de propileno a través de la metátesis de olefinas es de gran escala y altamente no lineal, y los subproblemas NLP no convergen en varios casos. En particular, en el primer (600 $/t)

y el cuarto escenario de precios (900 $/t), hay ocho y nueve subproblemas NLP no factibles, respectivamente.

Este análisis de sensibilidad se realiza también empleando el algoritmo propuesto en este Capítulo para el problema de diseño óptimo, formulado en base a modelos híbridos. En este caso, se construye un modelo híbrido, y en lugar de resolver un solo problema GDP para un escenario de precios dado como se muestra en la Fig. 5.1, se resuelven los nueve problemas GDP en cada iteración principal (con el mismo modelo híbrido), uno por cada escenario de precios. Esto significa que se corre el análisis de sensibilidad completo. De esta forma, las soluciones de todos los subproblemas NLP de todos los GDPs correspondientes a los escenarios de precios se explotan simultáneamente en el algoritmo para refinar los modelos subrogados y construir un nuevo modelo híbrido para la siguiente iteración del algoritmo propuesto. Es de destacar que los GDP híbridos no presentan subproblemas NLP no factibles, lo cual muestra que este es un enfoque más robusto desde el punto de vista numérico, con respecto al uso del modelo riguroso. Además, el modelo híbrido es computacionalmente más eficiente que el modelo riguroso. Se requirieron 40.7 min para obtener soluciones exactas para todos los escenarios de precio, mientras que los GDPs basados en modelos rigurosos requieren 60.4 min. Finalmente, se debe notar que las funciones objetivo obtenidas con el modelo riguroso e híbrido son coincidentes.

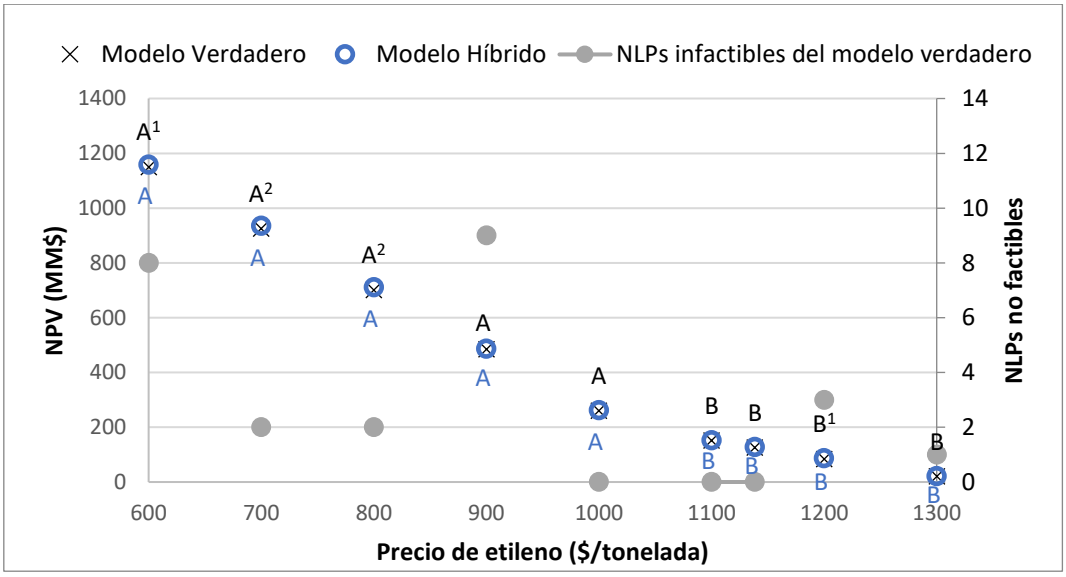

Figura 5.19: Sensibilidad del valor presente neto (NPV) con respecto al precio de etileno para las configuraciones óptimas obtenidas con el GDP basado en el modelo riguroso y el GDP basado en el modelo híbrido. A: Configuración donde sólo se utiliza etileno como alimentación. B: Configuración donde se utiliza etileno y mezcla de butenos en la alimentación

5.4.5.1 *Diseño óptimo de plantas de propileno mediante la generación de modelos híbridos incluyendo la integración energética de manera simultánea*

En esta sección se aplica la estrategia de solución propuesta para la generación y solución de GDPs basados en modelos híbridos al problema de optimización e integración energética de manera simultánea, tal como se detalló en la Sección 5.2.7.

En principio, se analizan los resultados de incluir integración energética al modelo riguroso (determinación de mínimos servicios auxiliares). Las estadísticas del modelo matemático resultante se muestran en la Tabla 5.10. En el primer subproblema NLP se observa que tanto las restricciones como el número de variables incrementan levemente (6 %), en comparación con el modelo sin integración. Mientras que en el primer MILP, se aprecia que las variables binarias aumentan significativamente de 34 a 297 (800 %). Este hecho se debe principalmente al uso de disyunciones para modelar los calores $QA_{i,p}^{H}$ y $QA_{j,p}^{C}$. Debido a la formulación propuesta para el problema de optimización e integración energética simultánea, se puede determinar la convergencia de este problema incluso utilizando el modelo riguroso. Estos resultados permiten un caso base para comparar con los resultados del modelo híbrido. La solución óptima se obtiene en el segundo NLP, mejorando en un 7 % con respecto al GDP basado en modelos rigurosos sin integración.

Tabla 5.10: Iteraciones del algoritmo de L-bOA para el GDP basado en modelos rigurosos de la planta de producción de propileno con integración energética

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	98.89	42.8	6965	6726	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	202.42	10.6	14442	16003	297
NLP 2 (CONOPT)	134.20	80.1	6778	6547	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	53.32	61.7	22717	24360	297
NLP 3 (CONOPT)	134.19	76.2	6796	6564	-

Las estadísticas correspondientes al modelo híbrido se muestran en la Tabla 5.11. Cabe mencionar que los resultados del modelo híbrido corresponden a la última iteración del algoritmo iterativo. Se observa una reducción de alrededor del 73 % en las variables continuas y restricciones de los subproblemas NLP, con respecto al modelo riguroso. Esto significa que esta estrategia logra reducir la complejidad del problema GDP de manera significativa, mientras que proporciona una solución de alta exactitud. La solución óptima se encuentra en la segunda iteración del algoritmo, con un error relativo menor al 0.3 %, y el esquema óptimo es el mismo que se obtiene con el modelo riguroso. En relación al desempeño computacional, el modelo

híbrido requiere 3 iteraciones principales del algoritmo propuesto y 14.4 min de tiempo de cómputo.

Tabla 5.11: Iteraciones del algoritmo de L-bOA para el GDP basado en modelos híbridos de la planta de producción de propileno con integración energética

Iteración/ Subproblema	Objetivo (MM$)	Tiempo de CPU (s)	Restricciones	Variables Continuas	Variables Binarias
NLP 1 (CONOPT)	100.66	1.6	1936	1842	-
MILP maestro 1 (CPLEX)	175.60	0.4	4402	3993	297
NLP 2 (CONOPT)	134.58	14.1	1767	1680	-
MILP maestro 2 (CPLEX)	126.29	0.3	5610	5266	297
NLP 3 (CONOPT)	134.57	16.3	1796	1706	-

En relación a los resultados de la integración energética, la Fig. 5.20 muestra las gráficas entalpía-temperatura para las soluciones de los GDPs basados en modelos rigurosos e híbridos, considerando una diferencia de temperatura mínima de 5 K. Se observa que ambas curvas son coincidentes, mostrando nuevamente la potencialidad del método propuesto. En la Fig. 5.20, para una temperatura de alrededor de 320 K, las curvas de las corrientes calientes y frías parecen estar superpuestas, sin embargo, se cumple la diferencia de temperatura mínima impuesta.

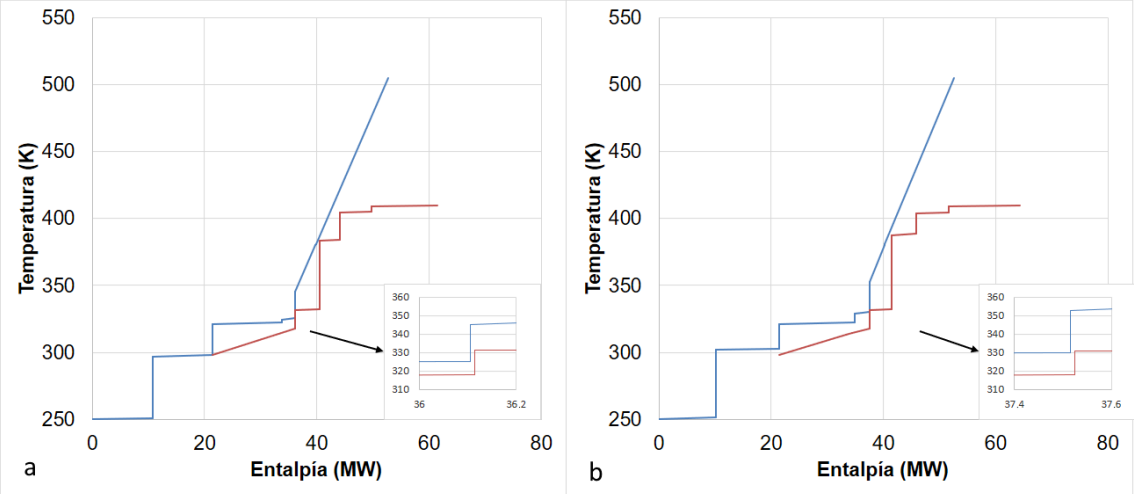

Figura 5.20: Curvas entalpía-temperatura para la integración energética efectuada de manera simultánea con el diseño óptimo de una planta de propileno. a) GDP basado en el modelo riguroso. b) GDP basado en el modelo híbrido

5.5 Conclusiones

En este trabajo, se ha propuesto un nuevo procedimiento iterativo para la resolución de modelos híbridos de optimización de superestructuras. Para construir estos modelos, se aplica la metodología de muestreo de hipercubo latino para la generación de datos, seguido de un ajuste inicial con un modelo de baja complejidad basado en funciones de regresión. Para refinar el modelo en las zonas donde el desempeño del modelo inicial no es suficientemente bueno, se

adicionan funciones de base radial Gaussianas (GRBFs) a través de una técnica de muestreo adaptativo (etapa de exploración). Las GRBFs permiten refinar el modelo debido a que el comportamiento de las variables queda principalmente descripto por las funciones algebraicas simples.

Se formula un problema de diseño óptimo de una superestructura como un problema de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP), y se lo resuelve con una implementación personalizada en GAMS del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA). Se realiza un procedimiento iterativo para continuar refinando el modelo subrogado (SM) con GRBF (etapa de explotación) por medio de la información de la solución de L-bOA, hasta satisfacer un criterio de convergencia.

Se consideran dos casos de estudio: un proceso de síntesis de metanol y el diseño de una planta de producción de propileno a través de metátesis de olefinas. En cada caso de estudio, se resuelve el GDP basado en modelos rigurosos, y luego el GDP basado en los modelos híbridos generados por medio de la metodología propuesta. En todos los casos, se determina el mismo esquema de procesos con ambos enfoques, y se obtienen diferencias relativas en la función objetivo menores al 1 %. Se realiza un análisis de sensibilidad para el valor presente neto (NPV) de la planta de producción de propileno con respecto al precio de la materia prima (etileno). Este análisis refuerza la conclusión de que la metodología propuesta es un enfoque robusto para abordar problemas de diseño óptimo, altamente no lineal, y de gran escala.

5.6 Nomenclatura

5.6.1 Funciones

g^r: Restricciones del modelo verdadero

g^s: Modelo subrogado no condicional

h_i^a: Función algebraica simple i que pertenece a un modelo subrogado

h^r: Modelo verdadero

h^s: Modelo subrogado condicional incluido en el término disyuntivo

5.6.2 Variables

CC_u: Costo de capital de la columna

CC_u: Costo de capital de la unidad u

$CcUt_u$: Utilidad de refrigeración de la unidad u

$ChUt_u$: Utilidad de calentamiento de la unidad u

$DCp_{u,n}$: Presión en la etapa n

$DCt_{u,n}$: Temperatura en la etapa n de la columna u

$DF_{u,n,j}$: Flujo de entrada a la columna u en la etapa n del componente j

$DH_{u,n}$: Flujo de entalpía de entrada a la columna u en la etapa n

$DL_{u,n}$: Flujo total molar de líquido en la etapa n de la columna u

$DLp_{u,n,j}$: Logaritmo de la presión de vapor del componente puro j en la etapa n

$DR_{u,n}$: Relación líquido-vapor en la etapa n de la columna u

$DV_{u,n}$: Flujo total molar de vapor en la etapa n de la columna u

$Dfl_{u,n,j}$: Flujo molar de líquido del componente j en la etapa n de la columna u

$Dfv_{u,n,j}$: Flujo molar de vapor del componente j en la etapa n de la columna u

$Dhl_{u,n}$: Flujo de entalpía de líquido de la etapa n

$Dhlc_{u,n,j}$: Entalpía de líquido del componente j en la etapa n

$Dhv_{u,n}$: Flujo de entalpía de vapor de la etapa n

$Dhvc_{u,n,j}$: Entalpía de vapor del componente j en la etapa n

$f_{u,j}^{bottom}$: Flujo molar de fondo del componente j en columna u

$f_{u,j}^{in}$: Flujo molar de entrada del componente j a la unidad u

$f_{u,j}^{out}$: Flujo molar de salida del componente j desde la unidad u

$f_{u,j}^{top}$: Flujo molar de tope del componente j en columna u

FT_u^{in}: Flujo de entrada total a la unidad u

FT_u^{out}: Flujo de salida total de la unidad u

Hs_u: Entalpía específica de la corriente de entrada a la columna u

H_u^{bottom}: Entalpía total de la corriente de fondo de la columna u

H_u^{in}: Entalpía total de la corriente de entrada a la columna u

H_u^{top}: Entalpía total de la corriente de tope de la columna u

Q_u^{cond}: Demanda del condensador

Q_u^{reb}: Demanda del rehervidor

$QA_{k,p}^{C}$: calor total por encima del candidato pinch p de la corriente fría k

$QA_{i,p}^{H}$: calor total por encima del candidato pinch p de la corriente caliente i

QHP_p: demanda de la utilidad de calentamiento para el candidato p

P_u^{bottom}: Presión de fondo de la columna u

P_u^{out}: Presión de salida desde la unidad u

P_u^{top}: Presión de tope de la columna u

r_u: Consumo de hidrógeno del reactor u

T^{bottom}: Temperatura en el fondo de la columna

T^{top}: Temperatura en el tope de la columna

T_p: Temperatura del candidato al pinch p

T_u^{bottom}: Temperatura de fondo de la columna u

T_i^{in}: Temperatura de entrada de la corriente caliente i

T_u^{in}: Temperatura de la corriente de entrada a la unidad u

T_i^{out}: Temperatura de salida de la corriente caliente i

T_u^{out}: Temperatura de la corriente de salida desde la unidad u

T_u^{top}: Temperatura de tope de la columna u

t_k^{in}: Temperatura de entrada de la corriente fría i

t_k^{out}: Temperatura de salida de la corriente fría i

v: Variables de entrada del modelo subrogado

5.6.2.1 *Letras griegas*

χ_u: Conversión de la unidad u

χ_u^{eq}: Conversión de equilibrio de la unidad u

5.6.3 Variables Booleanas

Y_{jk}: Variable Booleana que es verdadera si el k-th término de la j-th disyunción se selecciona, y falsa en caso contrario

Y_u: Variable Booleana que es verdadera si se selecciona la unidad u

$YC_{k,p}$: Variable Booleana que es verdadera si k y p se seleccionan en la planta

$YH_{i,p}$: Variable Booleana que es verdadera si i y p se seleccionan en la planta

$YT_{u,t}$: Variable Booleana que es verdadera si la tarea t se asigna a la unidad u

5.6.4 Parámetros

c_i: Coeficiente del modelo subrogado simple

H_j^0: Entalpía del componente j evaluado a la temperatura de referencia

N_{input}: N° de variables de entrada en el modelo subrogado

T^{ref}: Temperatura de referencia

vs_i: Punto de interpolación

v_i^*: i-th variable de entrada de la solución del subproblema NLP híbrido

v^L, v^U: Cotas paralas variables de entrada del modelo subrogado

w_i: Peso de la función de interpolación GRBF

ΔH_{rxn}: Calor de reacción

ΔT_{min}: Diferencia mínima de temperatura

5.6.4.1 *Letras griegas*

γ: factor de forma en GRBF

5.6.5 Conjuntos

C: Conjunto de corrientes frías

J: Conjunto de componentes

H: Conjunto de Corrientes calientes

U: Conjunto de unidades

Udc: Conjunto de columnas

5.6.6 Índices

i: corrientes calientes

j: índice de componentes

k: corrientes frías

n: etapas en la columna

p: candidato al pinch

r: reacciones

t: tareas

u: índice de unidades

5.7 Referencias

Amouzgar, K., Strömberg, N., 2017. Radial basis functions as surrogate models with a priori bias in comparison with a posteriori bias. Struct. Multidiscip. Optim. https://doi.org/10.1007/s00158-016-1569-0

Bajaj, I., Iyer, S.S., Faruque Hasan, M.M., 2018. A trust region-based two phase algorithm for constrained black-box and grey-box optimization with infeasible initial point. Comput. Chem. Eng. 116, 306–321. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.12.011

Bhosekar, A., Ierapetritou, M., 2018. Advances in surrogate based modeling, feasibility analysis, and optimization: A review. Comput. Chem. Eng. 250–267. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.09.017

Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W., 1997. Systematic Methods of Chemical Process Design, New Jersey. Prentice Hall PTR.

Boukouvala, F., Floudas, C.A., 2017. ARGONAUT: AlgoRithms for Global Optimization of coNstrAined grey-box compUTational problems. Optim. Lett. 11, 895–913. https://doi.org/10.1007/s11590-016-1028-2

Boulamanti, A., Moya, J.A., 2017. Production costs of the chemical industry in the EU and other countries: Ammonia, methanol and light olefins. Renew. Sustain. Energy Rev. 68, 1205–1212. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.02.021

Caballero, J.A., Grossmann, I.E., 2008. An algorithm for the use of surrogate models in modular

flowsheet optimization. AIChE J. 54, 2633–2650. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.11579

Chen, Q., Bernal, D.E., Johnson, E.S., Kale, S., Bates, J., Siirola, J.D., Grossmann, I.E., 2020. Pyomo. GDP: an ecosystem for logic based modeling and optimization development. Online: http://egon.cheme.cmu.edu/Papers/Chen_pyomo_gdp_v6.pdf.

Chen, Q., Grossmann, I., 2019. Modern Modeling Paradigms Using Generalized Disjunctive Programming. Processes 7, 839. https://doi.org/https://doi.org/10.3390/pr7110839

Chen, W., Fu, Z.J., Chen, C.S., 2014. Recent advances in radial basis function collocation methods, in: SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. https://doi.org/10.1007/978-3-642-39572-7

Cozad, A., Sahinidis, N. V, Miller, D.C., 2014. Learning surrogate models for simulation-based optimization. AIChE J. 60, 2211–2227. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.14418

Dowling, A.W., Biegler, L.T., 2015. A framework for efficient large scale equation-oriented flowsheet optimization. Comput. Chem. Eng. 72, 3–20.

Duran, M.A., Grossmann, I.E., 1986. Simultaneous optimization and heat integration of chemical processes. AIChE J. https://doi.org/10.1002/aic.690320114

Hardy, R.L., 1971. Multiquadric equations of topography and other irregular surfaces. J. Geophys. Res. 76, 1905–1915.

Henao, C.A., Maravelias, C.T., 2011. Surrogate-based superstructure optimization framework. AIChE J. 57, 1216–1232. https://doi.org/10.1002/aic.12341

Kim, S.H., Boukouvala, F., 2020. Surrogate-Based Optimization for Mixed-Integer Nonlinear Problems. Comput. Chem. Eng. 106847. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106847

Krige, D.G., 1951. A statistical approach to some mine valuation and allied problems on the Witwatersrand: By DG Krige.

McDonald, D.B., Grantham, W.J., Tabor, W.L., Murphy, M.J., 2007. Global and local optimization using radial basis function response surface models. Appl. Math. Model. https://doi.org/10.1016/j.apm.2006.08.008

Mencarelli, L., Chen, Q., Pagot, A., Grossmann, I.E., 2020. A review on superstructure optimization approaches in process system engineering. Comput. Chem. Eng. 106808. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.106808

Pedrozo, H.A., Reartes, S.B.R., Vecchietti, A.R., Diaz, M.S., Grossmann, I.E., 2021. Optimal Design Of Ethylene And Propylene Coproduction Plants With Generalized Disjunctive Programming And State Equipment Network Models. Comput. Chem. Eng. 107295.

Pedrozo, H.A., Rodriguez Reartes, S.B., Chen, Q., Diaz, M.S., Grossmann, I.E., 2020. Surrogate-

model based MILP for the optimal design of ethylene production from shale gas. Comput. Chem. Eng. 141. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107015

Powell, M.J.D., 2009. The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives. Cambridge NA Rep. NA2009/06, Univ. Cambridge, Cambridge 26–46.

Raghunathan, A.U., Soledad Diaz, M., Biegler, L.T., 2004. An MPEC formulation for dynamic optimization of distillation operations. Comput. Chem. Eng. 28, 2037–2052. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.03.015

Ragonneau, T.M., Zhang, Z., 2020. PDFO: Cross-Platform Interfaces for Powell's Derivative-Free Optimization Solvers (v1.0). Zenodo. https://doi.org/https://doi.org/10.5281/zenodo.3887569

Rios, L.M., Sahinidis, N. V, 2013. Derivative-free optimization: a review of algorithms and comparison of software implementations. J. Glob. Optim. 56, 1247–1293. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10898-012-9951-y

Sahinidis, N. V, 2019. Mixed-integer nonlinear programming 2018. Optim. Eng. 20, 301–306. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11081-019-09438-1

Türkay, M., Grossmann, I.E., 1996. Logic-based MINLP algorithms for the optimal synthesis of process networks. Comput. Chem. Eng. 20, 959–978. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0098-1354(95)00219-7

Vecchietti, A., Grossmann, I.E., 1999. LOGMIP: A disjunctive 0-1 non-linear optimizer for process system models, in: Computers and Chemical Engineering. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00293-2

Viswanathan, J., Grossmann, I.E., 1993. Optimal feed locations and number of trays for distillation columns with multiple feeds. Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2942–2949. https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie00023a069

Wilson, Z.T., Sahinidis, N. V, 2017. The ALAMO approach to machine learning. Comput. Chem. Eng. 106, 785–795. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.010

Yeomans, H., Grossmann, I.E., 1999. A systematic modeling framework of superstructure optimization in process synthesis. Comput. Chem. Eng. 23, 709–731. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00003-4

Zhao, F., Grossmann, I.E., García-Muñoz, S., Stamatis, S.D., 2021. Flexibility index of black-box models with parameter uncertainty through derivative-free optimization. AIChE J. 67, e17189.

Capítulo 6: Conclusiones y trabajos futuros

En este Capítulo se destacan las principales contribuciones de la presente tesis doctoral y se proponen posibles líneas de trabajos futuros derivadas de los avances más significativos.

6.1 Conclusiones generales

Bajo el marco de esta tesis, se ha contribuido al avance de la Ingeniería de Sistemas de Procesos (PSE), mediante la aplicación y desarrollo de estrategias de optimización. Este trabajo aporta nuevas metodologías para abordar el diseño óptimo de plantas químicas mediante la formulación de modelos de programación matemática, con el objetivo de realizar un estudio sistemático de tecnologías potenciales que existen en la actualidad. En particular, se aplicaron estas metodologías para la valorización de los líquidos del gas natural y/o no convencional.

Se han propuesto algoritmos para la generación de modelos subrogados lineales por partes y no lineales. Estas estrategias establecen un marco para el modelado sistemático de unidades de procesos mediante funciones algebraicas más sencillas que los modelos originales. De esta manera, los modelos de optimización resultantes presentan un menor número de ecuaciones y no linealidades que los correspondientes modelos rigurosos, pero mantienen alta exactitud alrededor de la solución óptima. Asimismo, se ha generado una plataforma integrada que permite automatizar la interacción entre diferentes programas, como Matlab, Excel, Aspen Plus, ALAMO, y GAMS. La aplicación de los modelos subrogados se ha implementado en formulaciones de Programación Disyuntiva Generalizada (GDP), y se han propuesto estrategias de solución robustas para explotar eficientemente la estructura de los problemas de programación matemática.

En relación a la producción de etileno, en esta tesis se ha demostrado que existen desarrollos tecnológicos con el potencial de competir con tecnologías maduras y establecidas. En particular, la deshidrogenación oxidativa de etano con bucle químico podría mejorar indicadores económicos y ambientales, en comparación al proceso comercial de craqueo con vapor. Respecto de la producción de propileno, se ha mostrado que la manufactura de esta olefina es rentable en nuestro país mediante la tecnología de deshidrogenación catalítica de propano. Es importante notar que la producción de propileno en el país se encuentra por debajo del consumo interno, mientras que se exporta propano en barcos.

6.2 Conclusiones particulares

En el Capítulo 2 se propone un algoritmo para el diseño óptimo de plantas químicas mediante el refinamiento de modelos subrogados lineales por partes dentro de un marco iterativo. Los modelos lineales por partes se obtienen resolviendo un problema de Programación Disyuntiva Generalizada (Generalized Disjunctive Programming, GDP) basado en datos

obtenidos con simulaciones rigurosas de unidades de procesos en el software Aspen Plus y correlaciones de costos de capital no lineales. El algoritmo propuesto se ha automatizado integrando MATLAB, Aspen Plus, Excel y GAMS. Se formula un problema MILP maestro para determinar la configuración óptima y las condiciones de operación en la planta. En el marco del algoritmo propuesto, se incorporan subespacios adicionales a los modelos subrogados, que permiten refinarlos, a medida que avanzan las iteraciones hasta satisfacer el criterio de convergencia. El procedimiento propuesto se aplica a la producción de etileno a partir de etano, incluyendo el craqueo con vapor convencional y nuevas tecnologías de producción de etileno, entre las que se encuentra el proceso de deshidrogenación oxidativa con bucle químico (CL-ODH). La solución óptima incluye reactores de procesos, el tren de separación y el suministro de servicios de calentamiento y refrigeración, que son componentes críticos de la planta. La función objetivo del problema MILP maestro es maximizar el valor presente neto (net present value, NPV). Los siguientes puntos destacan la novedad científica de este Capítulo:

• Los modelos subrogados están formulados en base a modelos rigurosos de unidades de proceso (Aspen Plus) y correlaciones de costos no lineales. Sobre esta base, se propone un procedimiento para refinar modelos subrogados lineales por partes, que permite mejorar la calidad de los modelos satisfactoriamente.

• Se desarrolla una nueva formulación GDP para determinar los coeficientes de funciones lineales por partes multivariables basada en disyunciones. Esta formulación permite encontrar de manera simultánea los coeficientes y el punto de partición de las funciones.

• Se propone una estrategia de solución basada en resolver una secuencia de MILPs para abordar el problema de diseño óptimo, en el marco general del algoritmo mediante el cual se generan y refinan los modelos subrogados. Esta estrategia permite obtener resultados con error relativos del orden del 1 % en la función objetivo, comparado con la resolución basada en modelos rigurosos.

• Las tecnologías de producción de etileno incluyen procesos térmicos y catalíticos, basados en datos experimentales ya publicados. En la superestructura formulada se incluyen seis tecnologías diferentes de producción de etileno, las cuales no habían sido consideradas simultáneamente como alternativas de diseño en la literatura. Se obtiene que el proceso CL-ODH tiene potencial para competir con la tecnología comercial de craqueo con vapor (SC), ya que es seleccionada como la tecnología optima con un NPV mayor en un 12 %, con respecto al NPV de SC.

• Se presenta el cálculo y análisis de la energía específica y las emisiones de dióxido de carbono del proceso óptimo, así como una comparación con el proceso SC basado en modelos

rigurosos. Este análisis muestra que la tecnología CL-ODH tiene no sólo un mejor desempeño económico, sino también un mejor perfil ambiental que el proceso SC (de).

En el Capítulo 3, se implementan modelos rigurosos de producción de etileno y coproducción de metanol en software Aspen Plus. Un aspecto novedoso de esta tesis es el empleo del modo orientado a ecuaciones en Aspen Plus para optimizar las condiciones de operación de los procesos, considerando objetivos económicos (maximización del NPV), evaluando también las emisiones de CO_2. El uso de este enfoque en Aspen Plus no es frecuente en la literatura y permite resolver problemas complejos de gran escala, en forma altamente más eficiente que la estrategia convencional secuencial modular. En primer lugar, se implementa la tecnología óptima de producción de etileno a partir de etano, obtenida en el Capítulo 2, y se modela rigurosamente a través del proceso de deshidrogenación oxidativa con bucle químico (CL-ODH), incluyendo su tren de separación y los servicios auxiliares. Este modelo riguroso permite aumentar la certidumbre de los resultados obtenidos para esta tecnología en el Capítulo 2. Otros modelos implementados en Aspen Plus incluyen la coproducción de etileno y metanol a partir del dióxido de carbono e hidrógeno que se generan en la planta mediante la hidrogenación de CO_2, y la alternativa de recuperar monóxido de carbono para producir metanol por medio de la tecnología convencional. Dentro de estas alternativas, se exploran diseños novedosos integrados para recuperar CO_2 de la corriente principal de procesos y de los gases de combustión, que permiten aumentar el NPV y, a la vez reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Asimismo, se estudia una integración innovadora para recuperar CO en la caja fría del proceso principal, y de esta manera, se puede utilizar el proceso convencional de síntesis de metanol en la planta.

En el Capítulo 4, se presenta una metodología novedosa para la formulación de problemas de diseño óptimo de plantas químicas como problemas de Programación Disyuntiva Generaliza (GDP), y se utiliza una implementación propia del algoritmo de Aproximaciones Exteriores basadas en Lógica (L-bOA) en el entorno GAMS como estrategia de solución. La formulación GDP resulta sumamente intuitiva para el modelado de la superestructura y permite el uso de la estrategia de descomposición L-bOA, que genera subproblemas NLPs con mejor desempeño computacional debido a la eliminación de unidades con flujo nulo. Además, se utiliza la representación de red de estados y equipos (SEN) para modelar las decisiones discretas asociadas con la ubicación de las columnas en el tren de destilación, así como configuraciones alternativas del reactor de acetileno. Otro aspecto novedoso de esta tesis es que, según nuestros conocimientos, la representación SEN no ha sido usada para sistemas de separación y reacción de manera simultánea. Se utiliza un enfoque modular en GAMS para formular modelos rigurosos para columnas de destilación, compresores, turboexpansores, recipientes y varias unidades de

equipos de proceso. Este marco resulta compacto, flexible y extensible. También se resalta que la inclusión de modelos rigurosos en la formulación de superestructuras constituye un desafío debido al alto número de no linealidades que presentan los modelos resultantes. En este Capítulo, se formula una superestructura para abordar un problema de diseño óptimo de una planta de coproducción de etileno y propileno. Dada la reducción del rendimiento de propileno en los hornos de craqueo por cambios de alimentación (etano en lugar de naftas), este es un problema relevante en la literatura. Se consideran como alternativas tecnológicas al craqueo con vapor de etano y propano, procesos de deshidrogenación de propano y metátesis de olefinas. Estas tecnologías son robustas y han sido probadas a escala industrial, pero las combinaciones e integración de estas no se han abordado ampliamente en la literatura. La función objetivo es maximizar el valor presente neto, y se analizan cuatro escenarios de precios internacionales de costos de materias primas y utilidades, considerando precios globales del etileno y el propileno. De esta forma, se aborda el impacto de la localización de la planta en el esquema óptimo. Los resultados numéricos muestran que la combinación de craqueo con vapor de etano, metátesis de olefinas y dimerización de etileno es la configuración más rentable en escenarios de bajo precio de etano comparado con el costo de propano, como en Estados Unidos y Rusia. En cambio, la combinación de craqueo con vapor de etano y propano junto con deshidrogenación de propano es la solución óptima cuando el precio de propano es del orden del precio del etano, como en escenario de precios de la Unión Europea y Argentina.

En el Capítulo 5 se propone un procedimiento novedoso para generar modelos híbridos (HM) dentro de un marco de optimización y resolver problemas de diseño óptimo de proceso químicos, de manera simultánea. Los HM se basan en primeros principios y en modelos subrogados (SM), y representan unidades de procesos dentro de una superestructura. Los SMs iniciales se generan con modelos de regresión algebraica simple y se refinan agregando funciones de base radial gaussianas (GRBF). Como los modelos simples son más apropiados para optimización y GRBF permite capturar formas altamente no lineales, esta combinación toma las ventajas de cada tipo de función. Se utilizan tres etapas de refinación: en los SMs iniciales, en la etapa de exploración del dominio y, luego de resolver el problema de diseño óptimo, en la etapa de explotación en los candidatos al óptimo, hasta que se cumpla un criterio de convergencia. Los problemas se formulan con Programación Disyuntiva Generalizada (GDP) y se resuelven con el algoritmo L-bOA, de manera automatizada en un marco de optimización.

Como casos de estudio, se aborda la síntesis de metanol y el diseño de una planta de producción de propileno por medio del proceso de metátesis. En comparación con el diseño óptimo basado en modelos rigurosos, se obtiene el mismo esquema óptimo utilizando los modelos híbridos, mientras que la función objetivo presenta diferencias relativas del 1 %. Esta

estrategia de solución permite obtener soluciones de alta exactitud, mientras que reduce la complejidad computacional de los problemas GDP resultantes. Un análisis de sensibilidad muestra que la estrategia propuesta redujo el tiempo de cómputo en un 33%.

6.3 Recomendaciones de trabajos futuros

Los métodos desarrollados en esta tesis brindan un marco para abordar estudios sistemáticos y asistir en la toma de decisiones, que en esta tesis se aplica a la selección de tecnologías de producción para la valorización de los recursos hidrocarburíferos. Los algoritmos implementados y las estrategias de optimización propuestas permiten formular modelos más robustos y tienen el potencial de reducir la complejidad de los problemas de optimización, constituyendo una base para abordar problemas de dimensiones mayores.

Como trabajo futuro, se propone la formulación de problemas de optimización multiobjetivo para considerar el desempeño ambiental y social de las plantas, además de los indicadores económicos. La optimización multiobjetivo permite analizar soluciones de compromiso entre estos objetivos en el diseño óptimo del proceso.

En este trabajo de tesis se abordó la coproducción de etileno y propileno, que son químicos intermediarios claves. El paso siguiente debería considerar productos químicos de mayor valor agregado relevantes para el mercado argentino y/o el mercado internacional. Como se describió en el Capítulo 1, el país debería ampliar su capacidad productiva de otros químicos importantes, tales como óxido de etileno y etilenglicol. En este contexto, se deberían aplicar estrategias de optimización para el diseño óptimo de plantas de producción integrada que generen estos productos. En particular, puede ser de interés estudiar el impacto económico que tiene integrar la producción de estos derivados de etileno con una planta de coproducción de olefinas, cuyo estudio se abordó en el Capítulo 4.

Un aspecto a considerar sería la inclusión de incertidumbre en variables tales como demanda, disponibilidad de materia prima, precios, entre otras, en los procesos considerados, lo cual se facilita mediante el uso de modelo subrogados y modelos híbridos.

Anexo A: Descripción de los bloques de proceso del Capítulo 2

En esta sección se realiza una descripción detallada de cada bloque de proceso que se considera en la superestructura de la Fig. 2.3. Se describe la importancia del bloque para la planta, se muestra el modelo riguroso implementado en Aspen Plus, y se describen las variables de entrada y salida consideras en cada uno de los casos.

A.1 Craqueo con vapor

En la Fig. A.1 se muestra el proceso implementado en Aspen Plus para el proceso SC. Este incluye dos modelos de reactores: un "RStoic" con los rendimientos de la Tabla 2.1 para el proceso SC o SCH según corresponda, y otro "RStoic" para simular la reacción de combustión de gas en el horno, entre ambos equipos se intercambia calor para alimentar la reacción endotérmica de la producción de etileno. Para cada uno de los reactores se fija la temperatura de salida de la mezcla reactiva. Por otra parte, si aumenta la temperatura de salida del horno de los gases de combustión, existe más calor disponible a recuperar en la chimenea.

Posteriormente, los gases de combustión pasan a la chimenea donde intercambia calor para precalentar la alimentación de hidrocarburos y para generar vapor de super alta presión, el cual suministra energía a los compresores de la planta. El perfil de temperatura que se utiliza en el modelo es el reportado en la bibliografía (Sadrameli, 2015). Se consideran dos corrientes combustibles que se alimentan al horno: una corriente combustible que se separa en el proceso; y gas natural adicional que se compra para satisfacer las necesidades energéticas del proceso.

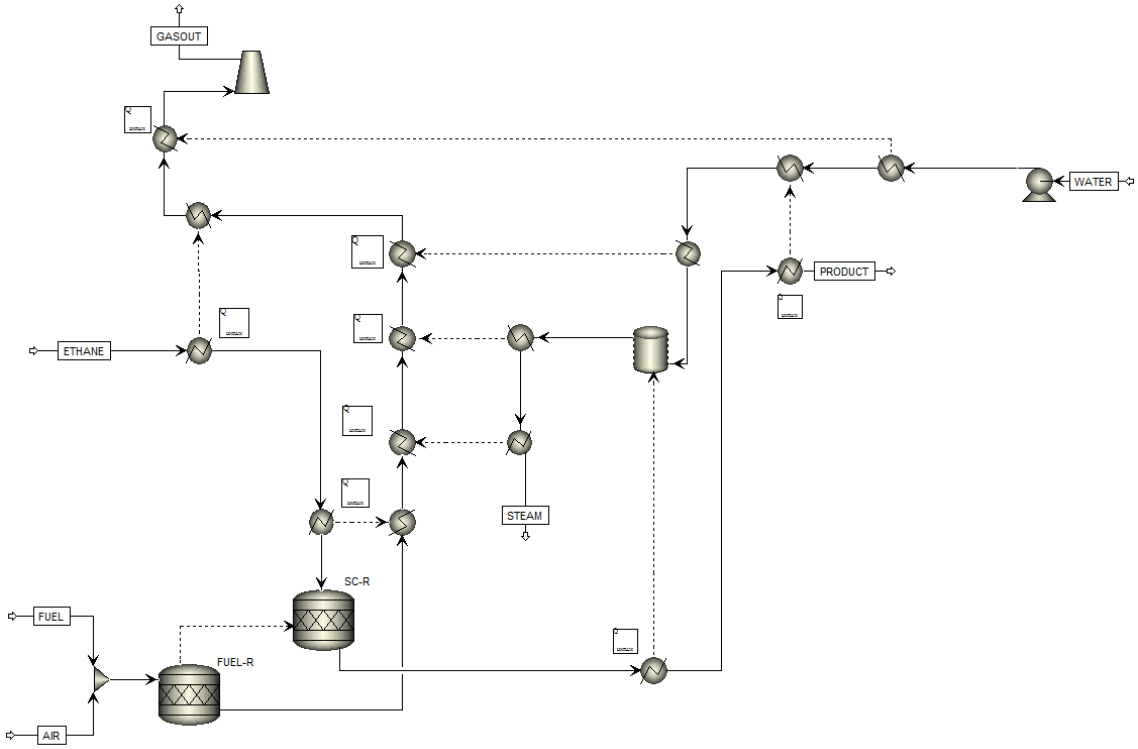

Figura 3.1: Bloque de craqueo con vapor de etano en Aspen Plus

A.1.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de etano
- Flujo molar de hidrógeno recirculado como combustible
- Flujo molar de metano recirculado como combustible
- Temperatura de salida del horno de los gases de combustión

A.1.2 Variables de salida

- Trabajo neto de la bomba
- Trabajo neto del ventilador
- Área de los intercambiadores
- Flujo másico del vapor de súper alta presión generado
- Flujo molar de gas natural adicional para cumplir con los requerimientos del horno
- Flujo volumétrico de salida del recipiente de agua para enfriamiento indirecto

A.1.3 Costo de capital

- Costo de la bomba
- Costo de los intercambiadores
- Costo del ventilador
- Costo del separador flash
- Costo del horno

A.2 Deshidrogenación oxidativa de etano en bucle químico

En la Fig. A.2 se muestra el modelo que se implementa en Aspen plus para simular al proceso de deshidrogenación oxidativa de etano en bucle químico. Figura 3.3En el bucle químico se produce la reacción de ODH donde el oxígeno es aportado por un óxido metálico mixto. Se utilizan los rendimientos de carbono para los procesos de CL-ODH y CL-ODHL mostrados en la Tabla 2.1, y estos se toman de la bibliografía (Haribal et al., 2017), donde se utiliza como catalizador MnO_x-MgO. El reactor de deshidrogenación oxidativa y el regenerador se simulan por medio de modelos "RStoic", utilizando dichos rendimientos. Ambos equipos se consideran adiabáticos y el bucle químico resultante es integrado con un sistema de producción de vapor de súper alta presión a través de una línea de transferencia de calor considerando, para el intercambio de calor del agua, las temperaturas reportadas en la bibliografía (Sadrameli, 2015). Además, este proceso también es integrado para cumplir condiciones de precalentamiento en la alimentación que ingresa al reactor y el aire que se alimenta al regenerador. En particular, el gas que sale del regenerador no contiene agua ni otro material condensable, lo que permite un mayor aprovechamiento de la energía.

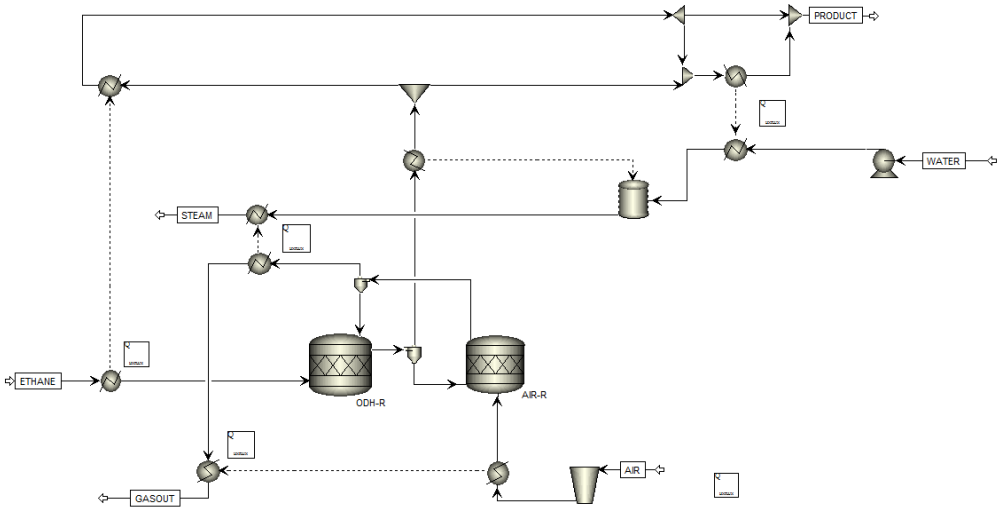

Figura 3.2: Bloque de deshidrogenación oxidativa de etano en bucle químico

A.2.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de etano

A.2.2 Variables de salida

- Trabajo neto de la bomba
- Área de los intercambiadores
- Flujo másico del vapor de súper alta presión generado
- Flujo volumétrico de salida del recipiente de agua para enfriamiento indirecto

- Flujo volumétrico de salida del reactor
- Flujo volumétrico de salida del regenerador

A.2.3 Costos de capital

- Costo de la bomba
- Costo de los intercambiadores
- Costo del separador flash
- Costo del reactor
- Costo del regenerador

A.3 Oxidación parcial catalítica

En este proceso se emplean modelos “RStoic” para ambas opciones de oxidación parcial catalítica, que consideran operación con hidrógeno (CPO) y operación sin hidrógeno (CPO2), mediante los rendimientos de la Tabla 2.1. En la Fig. A.3 se muestra el modelo que se implementa en Aspen Plus para simular ambas opciones de procesos. Se tiene como entrada un flujo molar de etano que se distribuye entre ambas condiciones de operación posible, en función de la cantidad de etano que ingresa a cada reactor se determinan los flujos molares de la co-alimentación de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En el proceso CPO se alimenta etano, hidrógeno y oxígeno en proporción 2:2:1, y en tanto que en el proceso CPO2 se alimenta etano y oxígeno en proporción 2:1; en ambos casos se alimenta nitrógeno para alcanzar una dilución de 30 % (Bodke et al., 2000). En el proceso CPO se tiene un consumo neto de hidrógeno, mientras que el proceso CPO2 tiene producción de hidrógeno, entonces se considera la posibilidad de distribuir la alimentación de etano entre ambas opciones. Este proceso también es integrado con un sistema de producción de vapor de súper alta presión a través de una línea de transferencia de calor.

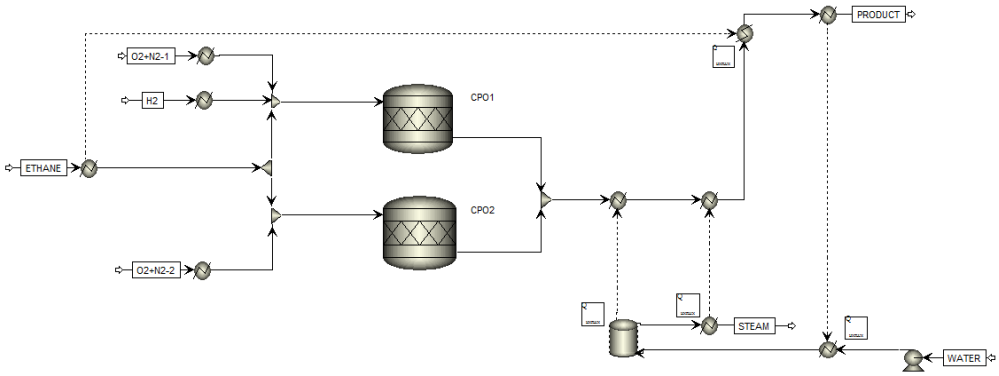

Figura 3.3: Bloque de oxidación parcial catalítica en implementado en Aspen Plus

A.3.1 Variables de entrada

- Flujo molar total de entrada de etano

- Flujo molar de etano a CPO1

A.3.2 Variables de salida

- Trabajo neto de la bomba
- Área de los intercambiadores
- Flujo másico del vapor de súper alta presión generado
- Flujo volumétrico de salida del recipiente de agua para enfriamiento indirecto
- Flujo volumétrico de salida del reactor
- Requerimientos energéticos para precalentar las co-alimentaciones

A.3.3 Costos de capital

- Costo de la bomba
- Costo de los intercambiadores
- Costo del separador flash
- Costo de los reactores

A.4 Mezcla inicial

Las dos opciones para el bloque del pre-acondicionamiento de la alimentación implementadas en Aspen Plus se muestran en la Fig. A.4. En este caso se tienen dos posibles opciones de bloques, las cuales difieren en el agregado, o no, de vapor a la corriente de etano que ingresa al reactor para la síntesis de etileno. En caso de utilizar la tecnología de SC o SCH, es necesario mezclar vapor con la alimentación de hidrocarburos que ingresa al reactor, la mezcla entre ambos componentes se lleva a cabo en un separador flash, lo que implica el agregado de un equipo adicional al subsistema de planta.

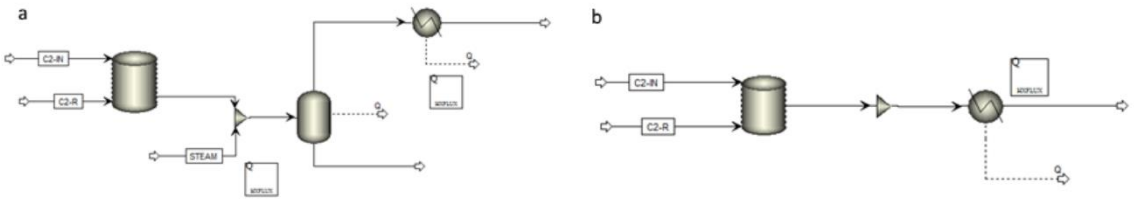

Figura 3.4: Opciones para el bloque de pre-acondicionamiento de la mezcla inicial implementadas en Aspen Plus

A.4.1 Variables de entrada

- Flujo molar de etano de cada corriente de entrada
- Temperatura de cada corriente de entrada
- Presión de cada corriente de entrada

A.4.2 Variables de salida

- Requerimiento de calefacción en intercambiadores

- Flujo volumétrico de salida del separador flash
- Densidad del flujo de vapor de salida del separador flash
- Área de intercambiadores

A.4.3 Costos de capital

- Costo de intercambiadores
- Costo de separador flash

A.5 Quench

El proceso de quench implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.5. Este proceso permite disminuir la temperatura de la mezcla de hidrocarburos antes del ingreso en la etapa de compresión. En la columna de quench, la corriente de alimentación tiene contacto directo con un gran caudal de agua, lo que disminuye la temperatura y condensa parte del vapor de agua de la corriente de proceso proveniente de la reacción química. La torre de quench se simula en una columna "RadFrac" sin condensador ni rehervidor, considerando equilibrio de tres fases (vapor, líquido y agua libre) en cada una de las etapas, utilizando el modelo termodinámico de Maxwell-Bonnell.

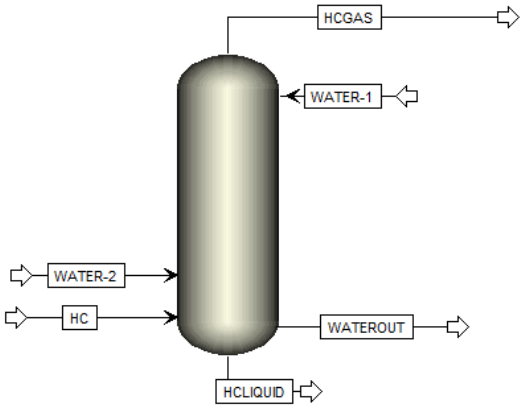

Figura 3.5: Bloque de quench

A.5.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Temperatura del tope de la columna
- Temperatura del fondo de la columna
- Temperatura del caudal de agua que ingresa por el fondo
- Presión del caudal de agua que ingresa por el tope

A.5.2 Variables de Salida

- Diámetro de la columna

- Flujo molar de agua de entrada por tope
- Flujo molar de agua de entrada por fondo
- Flujo molar de agua de salida por fondo

A.5.3 Costos de Capital

- Costo de la columna

A.6 Reciclo de agua

El proceso de reciclo de agua implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.6. En este bloque ingresa el flujo molar de agua separado en la columna de quench, una parte de este se recircula y el resto se envía al bloque de tratamiento de agua. El agua se recircula a la columna de quench, parte ingresa por el tope, y parte por el fondo.

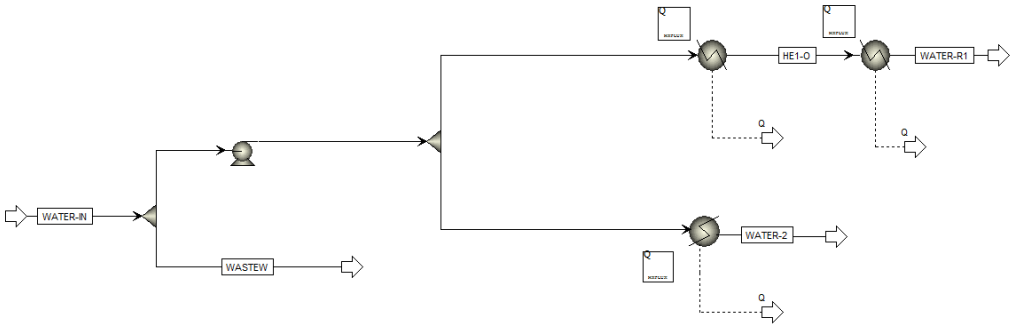

Figura 3.6: Bloque de reciclo de agua

A.6.1 Variables de entrada

- Flujo molar de agua de salida por el fondo de la columna
- Temperatura del tope de la columna
- Temperatura del fondo de la columna
- Temperatura del caudal de agua que ingresa por el fondo
- Presión del caudal de agua que ingresa por el tope

A.6.2 Variables de Salida

- Requerimientos energéticos para enfriamiento
- Trabajo neto de la bomba
- Área de los intercambiadores

A.6.3 Costos de Capital

- Costo de la bomba
- Costo de intercambiadores

A.7 Compresión principal

El proceso de compresión principal implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.7. Este es uno de los procesos más importantes dentro de la planta debido a la gran cantidad de energía que involucra y se compone de tres etapas de compresión con refrigeración intermedia con agua de enfriamiento. Debido al intercambio de calor y a la composición de la mezcla, se tiene la condensación de agua entre etapas, la cual se elimina mediante separadores flash, previo al ingreso de la corriente en la siguiente etapa de compresión. La energía necesaria para los compresores proviene de una turbina que utiliza vapor de súper alta presión generado en la línea de transferencia de calor.

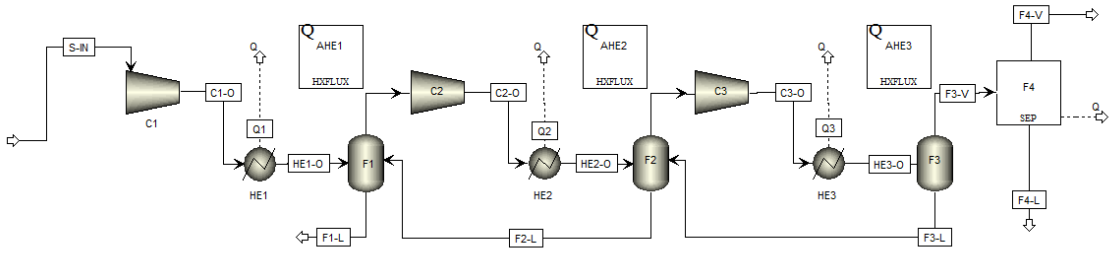

Figura 3.7: Bloque de compresión principal implementado en Aspen Plus

A.7.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de descarga de cada compresor
- Temperatura de salida de cada intercambiador

A.7.2 Variables de Salida

- Requerimiento energético de cada intercambiador
- Trabajo neto de cada compresor
- Flujo volumétrico de salida de cada separador flash
- Densidad de vapor y líquido de cada separador flash
- Área de intercambiadores

A.7.3 Costos de Capital

- Costo de compresores
- Costo de separador flash
- Costo de intercambiadores
- Costo de turbina para compresores

A.8 Enfriamiento 1

El modelo en Aspen Plus del bloque de Enfriamiento 1 se muestra en la Fig. A.8. En esta etapa se realiza un enfriamiento en cascada utilizando diferentes servicios de refrigeración que proporciona el ciclo de propileno. Así, la corriente de proceso se enfría en secuencia con propileno que evapora a 19, 3 y -16 ºC.

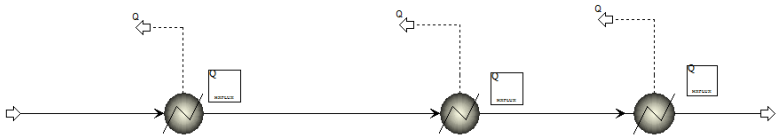

Figura 3.8: Bloque de Enfriamiento 1 implementado en Aspen Plus

A.8.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión del flujo molar de entrada

A.8.2 Variables de Salida

- Requerimiento energético de cada intercambiador
- Área de intercambiadores

A.8.3 Costos de Capital

- Costo de intercambiadores

A.9 Deetanizadora

Las opciones para el bloque de la columna deetanizadora implementadas en Aspen Plus se muestran en la Fig. A.9. En este caso se tienen dos opciones de bloque, las cuales difieren en el servicio de refrigeración que utilizan en el tope de la columna: en bloque de la Fig. A.9a se utiliza etileno que evapora a -60 °C, y en el bloque de la Fig. A.9b se utiliza etileno que evapora a -76 °C. Además, la alimentación es enfriada en un intercambiador de calor con propileno que evapora a -40 °C, y el bloque de la Fig. A.9b tiene una etapa adicional de enfriamiento con etileno que evapora a -60 °C.

En esta columna se utiliza un modelo riguroso “PetroFrac” para llevar a cabo la simulación. Los componentes claves son el etano y el propileno; para cada uno de ellos se incluyen restricciones de pureza a través de “Design Specs”. Debido a que la ubicación del plato de alimentación tiene influencia en los requerimientos energéticos de la columna, en la simulación se realiza un análisis de sensibilidad de esta variable y se seleccionan los menores requerimientos energéticos obtenidos del análisis.

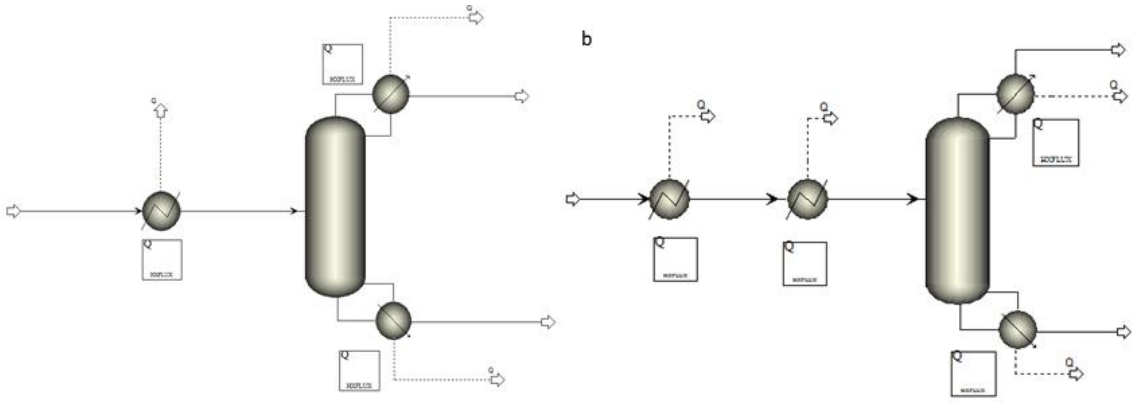

Figura 3.9: Opciones para el bloque de la columna deetanizadora implementadas en Aspen Plus

A.9.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de alimentación
- Temperatura de salida del intercambiador de calor que precede a la columna
- Número de etapas de separación

A.9.2 Variables de Salida

- Temperaturas del tope y fondo de la columna
- Carga del rehervidor
- Carga del condensador
- Diámetro de la columna
- Área de los intercambiadores
- Flujo volumétrico de salida del tope de la columna
- Densidad del vapor y del líquido en el tope de la columna
- Requerimientos energéticos de los intercambiadores

A.9.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo del separador flash
- Costo de intercambiadores

A.10 Depropanizadora

El bloque para la columna depropanizadora implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.10. En este bloque también se presentan dos posibilidades, pero ambas incluyen los mismos equipos, la diferencia se encuentra en la selección de los componentes claves: en una opción se considera propano y 1-buteno como componentes claves; mientras que en la otra opción se considera propadieno y butadieno como componentes claves. Esta última opción se

incluye debido a que en el proceso SCH considerado no se producen ni propano ni 1-buteno (ver Tabla 2.1).

En esta columna se utiliza un modelo riguroso “PetroFrac” para realizar las simulaciones, y se establecen restricciones de pureza de los componentes claves a través de “Design Specs”. Como la ubicación del plato de alimentación presenta influencia significativa en los requerimientos energéticos de la columna, se realiza un análisis de sensibilidad del consumo del condensador con respecto al plato de alimentación, y se selecciona la opción correspondiente al menor consumo energético.

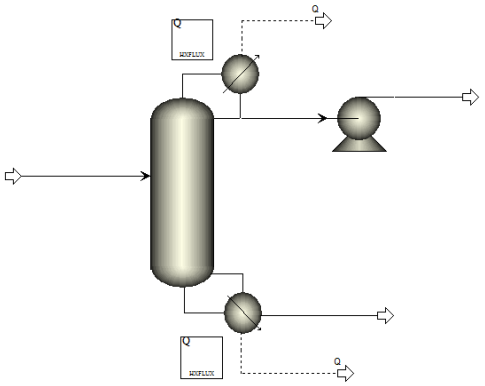

Figura 3.10: Bloque de la columna depropanizadora implementada en Aspen Plus

A.10.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de alimentación
- Número de etapas de separación

A.10.2 Variables de Salida

- Temperaturas del tope y fondo de la columna
- Carga del rehervidor
- Carga del condensador
- Diámetro de la columna
- Área de los intercambiadores
- Flujo volumétrico de salida del tope de la columna
- Densidad del vapor y del líquido en el tope de la columna
- Trabajo neto de la bomba

A.10.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo del separador flash
- Costo de intercambiadores

- Costo de la bomba

A.11 Hidrogenación de MAPD

El bloque del proceso de hidrogenación de la mezcla metil-acetileno-propadieno implementado en Aspen Plus se muestra la Fig. A.11. En este se utiliza un modelo “RPlug” para simular el proceso con las cinéticas de reacción que se reportan en la bibliografía (Qian et al., 2015). Se utilizan restricciones mediante “Design Specs” para cumplir con tolerancias en la concentración de salida de MAPD, manipulando la longitud del reactor y el flujo de entrada de hidrógeno.

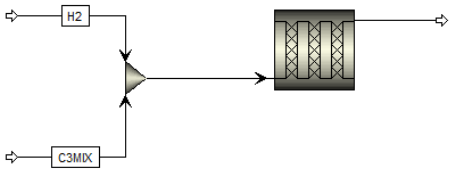

Figura 3.11: Bloque de hidrogenación MAPD implementado en Aspen Plus

A.11.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de alimentación

A.11.2 Variables de Salida

- Flujo de entrada de hidrógeno
- Flujo de salida de cada especie química
- Longitud del reactor

A.11.3 Costos de Capital

- Costo del reactor

A.12 Separador de C3

El bloque del proceso de separación de propileno y propano implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.12. Se utiliza un modelo riguroso “PetroFrac” para simular esta operación, y se introducen “Design Specs” para cumplir con las especificaciones de pureza de los productos de salida.

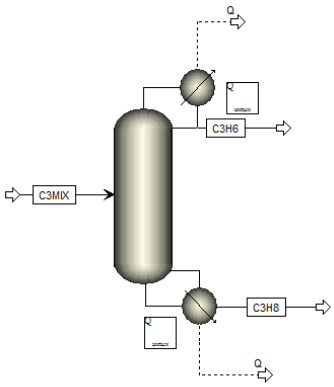

Figura 3.12: Bloque de separador de C3 (propileno y propano) implementado en Aspen Plus

A.12.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química

A.12.2 Variables de Salida

- Requerimientos energéticos del rehervidor y el condensador
- Diámetro de la columna
- Área de intercambiadores

A.12.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo del intercambiador

A.13 Debutanizadora

En la Fig. A.13 se muestra el bloque de la debutanizadora en Aspen Plus. Este utiliza un modelo “PetroFrac” para simular la separación, y se establecen restricciones de pureza de los componentes clave a través de “Design Specs”, los cuales son butadieno y benceno. Como la ubicación del plato de alimentación presenta influencia significativa en los requerimientos energéticos de la columna, se realiza un análisis de sensibilidad del consumo del condensador con respecto al plato de alimentación, y se selecciona la opción correspondiente al menor consumo energético.

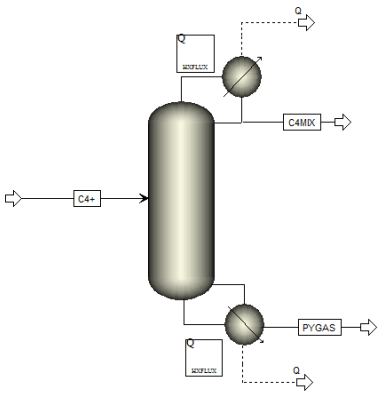

Figura 3.13: Bloque para la debutanizadora

A.13.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de alimentación
- Numero de etapas de platos

A.13.2 Variables de Salida

- Temperaturas del tope y fondo de la columna
- Carga del rehervidor
- Carga del condensador
- Diámetro de la columna
- Área de los intercambiadores
- Flujo volumétrico de salida del tope de la columna
- Densidad del vapor y el líquido en el tope de la columna
- Trabajo neto de la bomba
- Flujos molares de salida en el tope de los componentes que tienen volatilidades intermedias a los componentes claves: C_4H_4, C_5H_{10} y C_5H_6.

A.13.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo del separador flash
- Costo de intercambiadores

A.14 Mezcla y compresión

El bloque de compresión previa al reactor de acetileno implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.14. Este proceso comprende la mezcla y compresión de la corriente de tope de la columna deetanizadora y de dos corrientes de reciclo provenientes de la demetanizadora. En este proceso además se puede utilizar el trabajo generado por la turboexpansión en la caja

fría (Fig. A.14a), en tal caso se requiere un compresor adicional. Esta es la diferencia entre los dos subsistemas de plantas para este bloque.

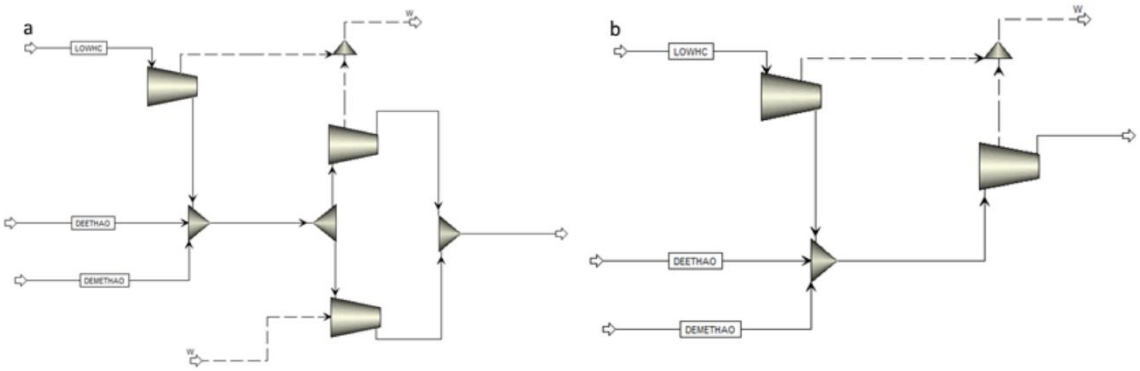

Figura 3.14: Bloque para de mezcla y compresión (previas al reactor de acetileno) implementadas en Aspen Plus

A.14.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química y de cada corriente
- Presión de cada corriente de entrada
- Temperatura de cada corriente de entrada
- Trabajo generado por la turboexpansión
- Presión de la corriente de salida

A.14.2 Variables de Salida

- Trabajo neto de cada compresor
- Temperatura de la corriente de salida

A.14.3 Costos de Capital

- Costo de los compresores
- Costo de la turbina

A.15 Reactor de acetileno

En la Fig. A.15 se muestra el proceso implementado en Aspen Plus que representa al denominado bloque del reactor de acetileno. En el reactor de acetileno se hidrogena selectivamente este alquino para convertirlo en etileno; sin embargo, parte del etileno también se convierte a etano en esta etapa. Para este proceso se utilizan reactores “RStoic”, el primero se refrigera con agua de enfriamiento y el segundo se considera adiabático debido a que la cantidad de calor liberada es baja. Se aplica integración energética a este proceso para compensar las necesidades de calentamiento de la corriente de entrada al reactor y enfriamiento de la corriente de salida.

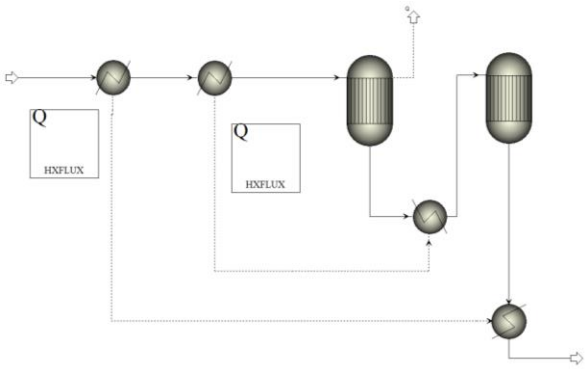

Figura 3.15: Bloque del reactor de acetileno implementado en Aspen Plus

A.15.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de entrada
- Temperatura de la corriente de entrada

A.15.2 Variables de Salida

- Temperatura de la corriente de salida
- Área de los intercambiadores de calor

A.15.3 Costos de Capital

- Costo del reactor
- Costo de los intercambiadores

A.16 Enfriamiento 2

Hay dos subsistemas de planta alternativos para este bloque en la superestructura, como muestra la Fig. A.16. Estos incluyen redes de intercambio de calor para recuperar frigorías del reciclo de etano (proveniente del separador de C2); así como de la corriente combustible obtenida en la caja fría. La corriente de etano que ingresa a este bloque se condensa y se recicla. Las correspondientes temperaturas y condiciones de presión dependen de la vía de reacción para la producción de etileno.

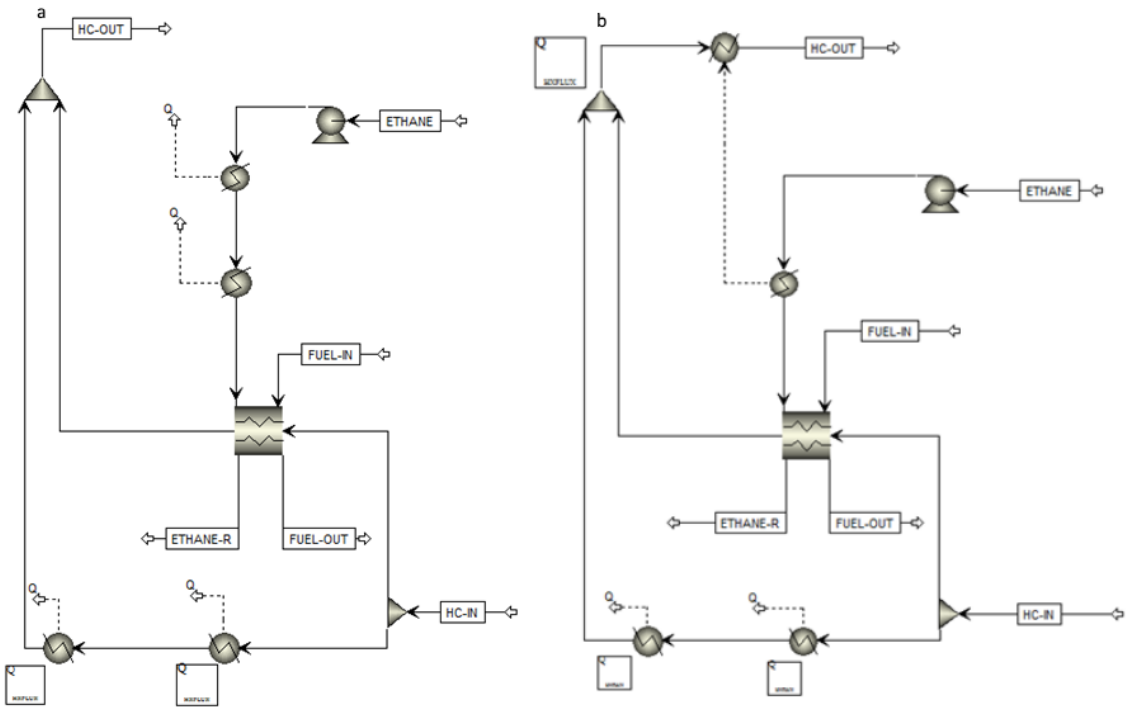

Figura 3.16: Opciones para el bloque de "Enfriamiento 2" implementado en Aspen Plus

A.16.1 Variables de entrada

- Flujos molares de entrada de cada especie química
- Presión de las corrientes de entrada
- Temperatura de las corrientes entrada

A.16.2 Variables de salida

- Temperatura de salida de las corrientes
- Área de intercambiadores de calor
- Trabajo neto de la bomba
- Requerimiento de enfriamiento adicionales
- Calor sensible del etano reciclado
- Calor latente del etano reciclado

A.16.3 Costos de capitales

- Costo de la bomba
- Costos de los intercambiadores de calor
- Costo de los intercambiadores de calor compactos

A.17 Demetanizadora y caja fría

El bloque para la columna demetanizadora y la caja fría implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.17. En esta columna se utiliza un modelo riguroso "PetroFrac" para llevar a cabo la simulación. Se considera sólo un componente clave, el metano, para el cual se incluye

una restricción de pureza en la corriente que se recupera por fondo a través de “Design Specs”. En este caso se tienen tres alimentaciones a la columna, lo que representa una mayor complejidad para aplicar análisis de sensibilidad del plato de alimentación, y se asume que las corrientes se alimentan a etapas fijas. El calor sensible del reciclo de etano (QC2) se recupera en esta sección para enfriar parte de la corriente de alimentación a la columna.

Para la separación de gases combustibles son necesarias temperaturas criogénicas menores a -100 ºC, las cuales se obtienen en la caja fría a través de la descompresión de una corriente con un turbo-expansor. En esta operación es posible controlar la cantidad de etileno que se pierde en la corriente combustible separada.

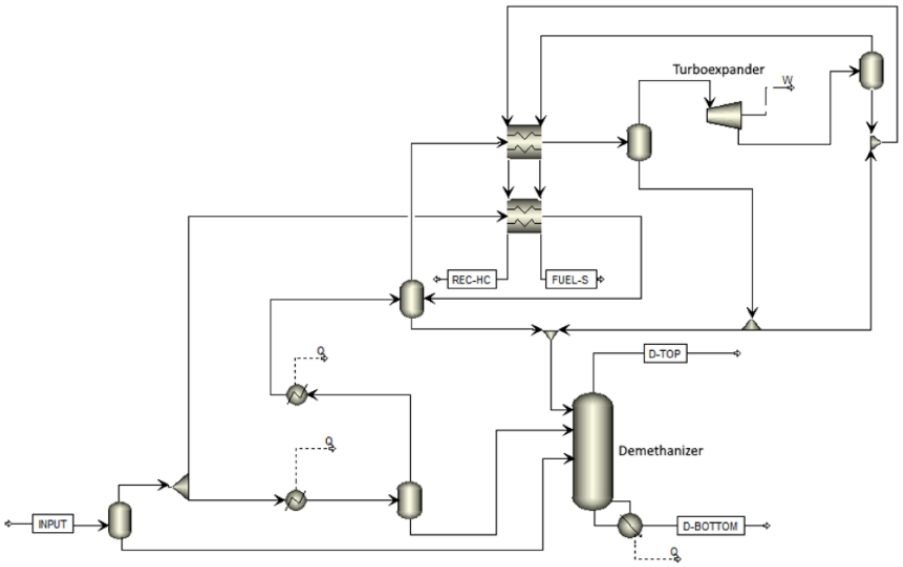

Figura 3.17: Bloque para la columna demetanizadora y la caja fría implementado en Aspen Plus

A.17.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Presión de la corriente de entrada
- Temperatura de la corriente de entrada
- Temperatura de entrada al turbo-expansor
- Presión de salida del turbo-expansor
- Presión de operación de la columna demetanizadora
- Calor sensible de flujo de etano recirculado

A.17.2 Variables de Salida

- Requerimiento de energía de los intercambiadores
- Requerimiento energético del rehervidor
- Flujo por fondo de etileno y etano

- Flujos molares de la corriente combustible separada (FUEL-S)
- Flujos molares de la corriente recirculada de hidrocarburos (REC-HC)
- Temperatura de las corrientes del tope y de fondo de la columna
- Trabajo neto recuperado en el turbo-expansor
- Flujo volumétrico de salida de cada separador flash
- Densidad de vapor y líquido de cada separador flash
- Área de intercambiadores

A.17.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo de los compresores
- Costo de los separadores flash
- Costo de los intercambiadores de calor compactos

A.18 Separador de C2

Hay dos configuraciones alternativas para el separador de C2, como se muestra en la Fig. A.18. El ciclo de refrigeración de etileno se encuentra integrado en una configuración de bomba de calor (Zimmermann & Walzl, 2009) debido a la gran demanda energética que presenta esta columna. En el subsistema de planta de la Fig. A.18a se requiere un servicio de etileno a -76 °C, mientras que en la configuración de la Fig. A.18b se tiene un excedente disponible a esta temperatura.

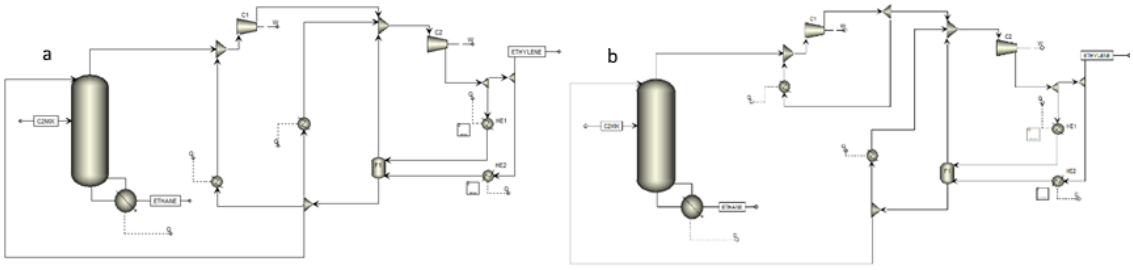

Figura 3.18: Opciones para el bloque para el separador de C2 y ciclo de etileno implementadas en Aspen Plus

A.18.1 Variables de entrada

- Flujo molar de entrada de cada especie química
- Temperatura de la corriente de entrada
- Número de etapas
- Abastecimiento energético de refrigerante a -76
- Abastecimiento energético de refrigerante a -60
- Energía de vaporización de etano recuperada

A.18.2 Variables de Salida

- Diámetro de la columna
- Área de los intercambiadores
- Trabajo neto de los compresores
- Flujo volumétrico de salida de cada separador flash
- Requerimiento energético de los intercambiadores
- Flujo molar de etileno por tope
- Flujo molar de etano por tope

A.18.3 Costos de Capital

- Costo de la columna
- Costo de los intercambiadores
- Costo de los separadores flash
- Costo de los compresores
- Costo de la turbina

A.19 Adsorción por cambio de presión (PSA)

El modelo en Aspen Plus para la recuperación de hidrógeno con una unidad de adsorción por cambio de presión (PSA) se muestra en la Fig. A.19. Este proceso incluye unidades de separación y compresores. Se implementan modelos "shortcut", incluyendo una serie de intercambiadores de calor, compresores, y separadores, donde se tiene en cuenta el modelo propuesto por Knaebel (Deng et al., 2017; Knaebel, 1999) para calcular la recuperación de hidrógeno

$$R_{H_2} = (1-\theta)(1-\frac{P_L}{P_H}\frac{1}{y_{H_2}^{in}}) \quad \text{(A1)}$$

donde R_{H_2} es la relación de recuperación de hidrógeno; P_H y P_L son las presiones absolutas alta y baja en el ciclo del PSA, respectivamente; $y_{H_2}^{in}$ es la concentración de hidrógeno en la corriente de entrada y θ es la selectividad del adsorbente, que se asume igual a 0.05 (Deng et al., 2017). P_L se considera igual a 1.1 bar, y P_H es una variable de optimización. Esta ecuación se incluye dentro de un calculador en el simulador y se consideran especificaciones de diseño para satisfacer tal relación.

Hay dos posibles configuraciones como muestra la Fig. A.19. En la primera (Fig. A.19.a) se recupera H_2 para su comercialización, donde la presión de salida en la tercera etapa de compresión (C3) es 61 bar, una presión adecuada para el transporte en tuberías (He & You, 2015). En el segundo caso, el hidrógeno se utiliza dentro de la plata, como en la tecnología CPO1.

En tal escenario, se utiliza un turbo-expansor para recuperar trabajo de compresión y frigorías de la corriente de hidrógeno.

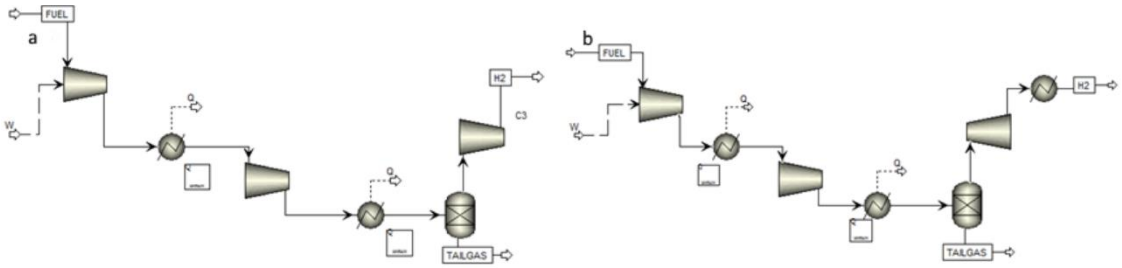

Figura 3.19: Bloque de PSA implementado en Aspen Plus

A.19.1 Variables de entrada

- Flujo de entrada de cada especie química
- Temperatura de entrada
- Presión de entrada
- Presión de salida de la segunda etapa de compresión (C2)
- Trabajo neto generado en el turbo expansor de la caja fría

A.19.2 Variables de salida

- Trabajo neto de cada compresor
- Flujo molar de hidrógeno recuperado
- Trabajo neto del turbo-expansor
- Requerimientos energéticos de los intercambiadores de calor

A.19.3 Costos de capital

- Costo del PSA
- Costo de los intercambiadores
- Costo de los compresores
- Costo de la turbina impulsora
- Costo del turboexpansor

A.20 Agua de enfriamiento

El proceso de producción de etileno requiere grandes caudales de agua de enfriamiento. El equipo necesario para su producción se simula utilizando una columna “RadFrac” tal como recomienda la bibliografía (Queiroz et al., 2012). Se considera una humedad relativa del 80 % y temperatura de 25 ºC en el ambiente. Debido a la demanda de energía que implica el bombeo de agua en la planta, se utiliza una turbina para brindar energía a esta bomba. El bloque implementado en Aspen Plus se muestra en la Fig. A.20.

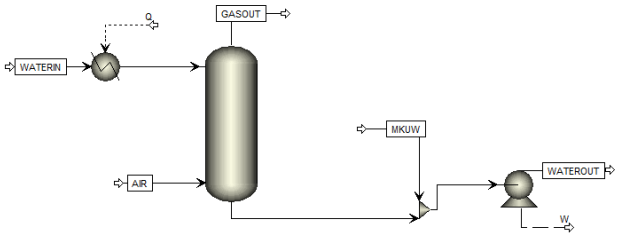

Figura 3.20: Bloque de agua de enfriamiento implementado en Aspen Plus

A.20.1 Variables de entrada

- Abastecimiento energético de enfriamiento con agua

A.20.2 Variables de Salida

- Flujo másico de agua en el sistema (CW-IN)
- Flujo másico de agua de entrada (MKUW)
- Trabajo neto de la bomba

A.20.3 Costos de Capital

- Costo de la torre de enfriamiento
- Costo de la bomba
- Costo de la turbina

A.21 Ciclo de propileno

El bloque implementado en Aspen Plus para el ciclo de refrigeración de propileno se muestra en la Fig. A.21. Se considera que este ciclo de refrigeración brinda servicios a cuatro temperaturas diferentes: 19, 3, -16 y -40 ºC, tal como se describe en la bibliografía (Yan, 2000). Además, este ciclo se integra con el rehervidor de la demetanizadora (HER1) para recuperar frigorías a la salida del primer compresor (C1). Se considera que este conjunto de compresores es alimentado mediante energía mecánica que se produce en una turbina de vapor.

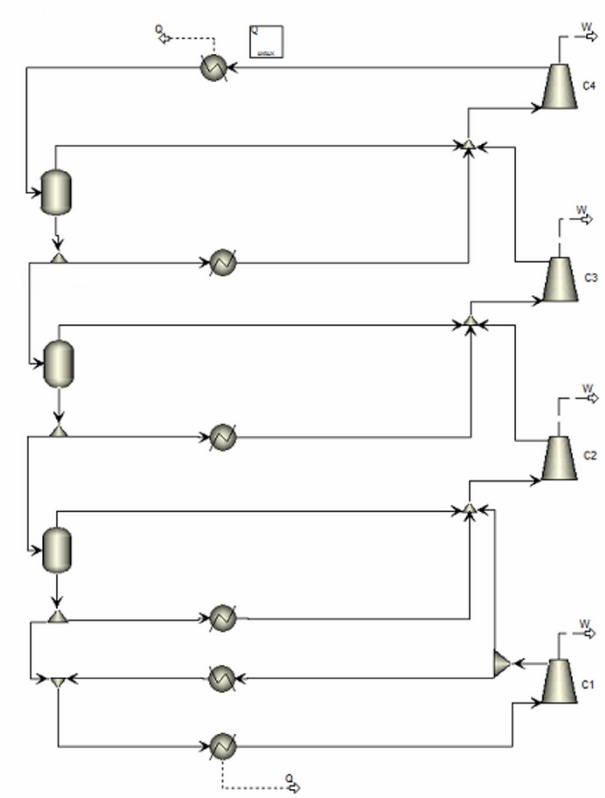

Figura 3.21: Bloque para el ciclo de refrigeración con propileno implementado en Aspen Plus

A.21.1 Variables de entrada

- Abastecimiento energético de enfriamiento a -40 ºC
- Abastecimiento energético de enfriamiento a -16 ºC
- Abastecimiento energético de enfriamiento a 3 ºC
- Abastecimiento energético de enfriamiento a 19 ºC
- Frigorías recuperadas en el rehervidor de la demetanizadora

A.21.2 Variables de Salida

- Trabajo neto de los compresores
- Flujo volumétrico de salida de cada separador flash
- Requerimiento de enfriamiento con agua (HER)
- Área de intercambiador de enfriamiento con agua (HU)

A.21.3 Costos de Capital

- Costo de compresores
- Costo de separadores flash
- Costo de turbina

A.22 Sistema de vapor

El diagrama de proceso para el sistema de vapor que se implementó en GAMS se muestra en la Fig. A.22. Este sistema incluye seis turbinas, y sus referencias se presentan en la Tabla A.1. Cada turbina puede tener a lo sumo una extracción lateral como servicio de calefacción, con vapor de baja presión a 6 bar (LP1, LP2, LP3, LP4, LP5) o de media presión a 11 bar (MP1, MP2, MP3, MP4, MP5). Las variables binarias se asocian con la extracción de vapor de baja (y_{b1u}) y media presión (y_{b2u}). Cada turbina puede producir una mezcla con condensado, donde se aprovecha más la energía del vapor, pero se requieren intercambiadores de calor y bombas en tal caso. Se podría requerir más de un intercambiador de condensación a la salida de la turbina por el límite superior del área en este equipo. Por lo tanto, se utilizan variables binarias para modelar la existencia de estas unidades (yt_{uq}).

El vapor de súper alta presión (111 bar) se genera en el reactor de etileno. El vapor de alta presión (51 bar) se produce en una caldera, cuya existencia se encuentra asociada a una variable binaria. La caldera utiliza el combustible generado en la planta (principalmente metano producido como subproducto en la producción de etileno), y si es necesario gas natural adicional, como fuente de energía.

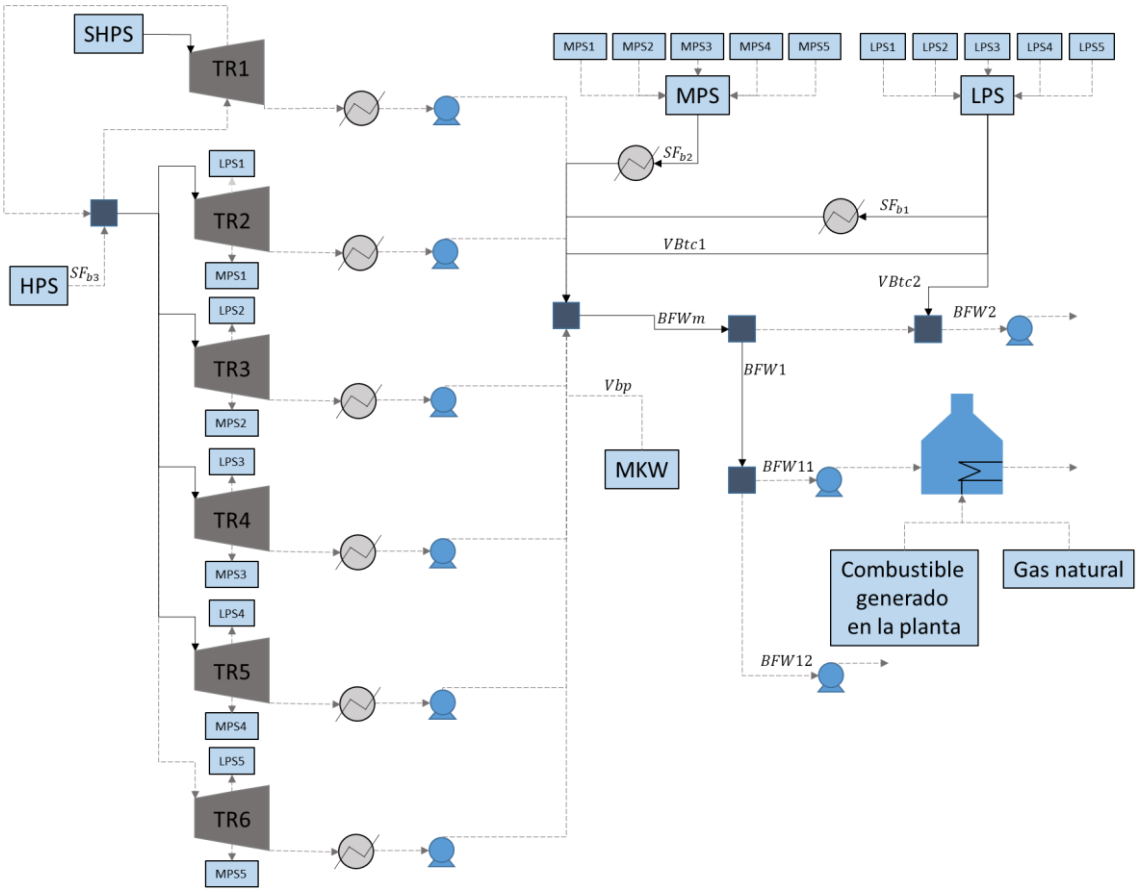

Figura 3.22: Sistema de vapor implementado en GAMS. SHPS: vapor de súper alta presión; HPS: vapor de alta presión; MPS: Vapor de media presión; LPS: Vapor de baja presión; MKW: Agua de reposición

Tabla 3.1: Referencia de turbinas

Turbine	Block
TR1	Compresión principal
TR2	Mezcla y compresión
TR3	Separador de C2
TR4	Ciclo de propileno
TR5	Agua de enfriamiento
TR6	PSA

Anexo B: Correlaciones de costos

B.1 Unidades de planta general

B.1.1 Intercambiadores de calor

El costo de los intercambiadores de calor de coraza y tubos instalados se calcula mediante la siguiente ecuación (Diaz et al., 2009):

$$CCost_{HE} = (3653.64 + 377.04\ area^{0.79534})(5.7555 + 0.0213\ pres^{0.84909})\frac{CEPCI2017}{400} \quad \text{(B1)}$$

donde *area* es el área de intercambio de calor (m^2) y *pres* a la presión en los tubos (atm).

B.1.2 Intercambiadores de calor compactos

El costo de los intercambiados de calor compactos instalados se calcula mediante la siguiente ecuación (Ulrich & Vasudevan, 2004):

$$CCost_{CHE} = 10^{0.8181\ Log_{10}(\ area)+2.4507}\frac{CEPCI\ 2017}{400}F_{BM} \quad \text{(B2)}$$

donde F_{BM} es el factor de instalación

B.1.3 Separador flash

El costo del separador flash se estima utilizando la siguiente ecuación (Institut Français du Pétrole, 1981):

$$V_{cost} = (s_{cost} + ac_{cost})\frac{CEPCI2017}{182.1}f_t\ f_p \quad \text{(B3)}$$

donde s_{cost} es el costo del recipiente; ac_{cost} corresponde al costo de los accesorios; f_t es un factor del tanque; y f_p es un factor de corrección de presión. s_{cost} y ac_{cost} se calculan mediante las siguientes expresiones (García Prieto et al., 2017).

$$s_{cost} = (98.04098 - 95.99045\ D^{0.00436})Mass\ f_m\ f_e \quad \text{(B4)}$$

$$ac_{cost} = 1861.42108 + 199.90278\ Mass^{0.42652} \quad \text{(B5)}$$

donde $Mass$ es la masa del material utilizado para cada unidad (kg); D es el diámetro del separador; f_m es el factor del material; y f_e es el factor de corrección por espesor. El diámetro de los separadores flash se calcula considerando un punto de inundación del 80 %:

$$D = \left(\frac{4\ m_v}{\pi\ \rho_v\ 0.8\ u_{s,g}}\right)^{0.5} \quad \text{(B6)}$$

donde m_v es el máximo flujo másico de vapor; ρ_v es la densidad de vapor; y $u_{s,g}$ es la velocidad del flujo de vapor, la cual se calcula por medio de la ecuación de Souders-Brown:

$$u_{s,g} = K_{sb}\left(\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}\right)^{0.5} \quad \text{(B7)}$$

donde ρ_l es la densidad del líquido; y K_{sb} es la constante de Souders-Brown.

La altura de los separadores (H) se estima como se recomienda en la literatura (Ulrich & Vasudevan, 2004), asumiendo $H = 5\ D$; y el espesor (tw) se calcula en base a Towler & Sinnott (Towler & Sinnott, 2012):

$$tw = \frac{1.1\ P\ D}{2\ ST - 1.2\ P} \tag{B8}$$

donde P es la presión del recipiente; y ST es la tensión máxima admisible del material. Luego, $Mass$ es calculado de la siguiente forma:

$$Mass = \pi \cdot tw\ (D \cdot H + D^2)\ \rho_m \tag{B9}$$

donde ρ_m es la densidad del material.

B.1.4 Torre de destilación

El costo instalado de la torre de destilación se calcula mediante la siguiente expresión (Towler & Sinnott, 2012):

$$CCost_{DC} = (tr_{cost}\ NS + kr_{cost} + cv_{cost})\ \frac{CEPCI\ 2017}{400} \tag{B10}$$

donde NS es el número de etapas; tr_{cost} es el costo del plato; kr_{cost} es el costo del rehervidor; y cv_{cost} es el costo del separador flash. Estos costos se estiman mediante las siguientes ecuaciones:

$$tr_{cost} = 130 + 440\ D^{1.8} \tag{B11}$$

$$kr_{cost} = (29000 + 400\ akr^{0.9})\ F_{BM} \tag{B12}$$

$$cv_{cost} = (-10000 + 600\ Mass^{0.6})\ F_{BM} \tag{B13}$$

donde akr es el área del rehervidor.

B.1.5 Bomba

El costo de las bombas centrífugas instaladas se calcula de la siguiente manera (Ulrich & Vasudevan, 2004):

$$CCost_{PUMP} = 10^{0.4763\ Log_{10}(work_P) + 3.4222}\ \frac{CEPCI\ 2017}{400} F_{BM} \tag{B14}$$

donde $work_P$ es la potencia requerida (kW). El costo del motor eléctrico se encuentra incluido en esta correlación.

B.1.6 Turbina

El costo de las turbinas de vapor instaladas; que impulsan los compresores, se calcula con la Ec. (B15) (Ulrich & Vasudevan, 2004):

$$CCost_{TURB} = 10^{0.4648\ Log_{10}(work) + 3.6629}\ \frac{CEPCI\ 2017}{400} F_{BM} \tag{B15}$$

donde $work$ es la potencia requerida (kW).

B.1.7 Compresores

El costo de los compresores instalados se calcula mediante la siguiente expresión (Ulrich & Vasudevan, 2004):

$$CCost_{COMP} = 10^{0.9342\ Log_{10}(\ e_1 work)+3.0527}\ \frac{CEPCI\ 2017}{400} F_{BM} \tag{B16}$$

donde e_1 es la eficiencia mecánica

B.2 Unidades de planta especiales

B.2.1 Reactor de acetileno

El costo de inversión requerido para el reactor de acetileno se calcula mediante la Ec. (B17) (Onel et al., 2016):

$$CCost_{AR} = 5.13 \cdot 10^6 \left(\frac{m_{ac}}{0.031}\right)^{0.67} \frac{CEPCI\ 2017}{556.8} \tag{B17}$$

donde m_{ac} es el flujo másico de acetileno en la corriente de entrada (kg/s); $5.13 \cdot 10^6$ es el costo de referencia, y 0.031 kg/s es la capacidad de referencia.

B.2.2 Adsorción por cambio de presión (PSA)

El costo de inversión del PSA se calcula mediante la Ec. (B18) (Onel et al., 2016):

$$CCost_{PSA} = 7.79 \cdot 10^6 \left(\frac{F_{tg}}{0.29}\right)^{0.65} \frac{CEPCI\ 2017}{556.8} \tag{B18}$$

donde F_{tg} es el flujo molar del gas de purga (kmol/s); $7.79 \cdot 10^6$ es el costo de referencia del equipo, y 0.29 kmol/s es el flujo molar de referencia del gas de purga.

B.2.3 Eliminación de CO_2

El costo de capital y operación asociado a la remoción de CO_2 se estima en base a las siguientes expresiones (Rochelle, 2009):

$$CCost_{AGR} = 45037 \cdot F_{CO_2} \frac{CEPCI\ 2017}{500} \tag{B19}$$

$$OCost_{AGR} = 2549 \cdot F_{CO_2} \frac{CEPCI\ 2017}{500} \tag{B20}$$

donde F_{CO_2} es el flujo molar de dióxido de carbono removido, y $OCost_{AGR}$ es el costo operativo anual asociado.

B.2.4 Torre de enfriamiento

El costo de la torre de enfriamiento instalada se estima mediante la Ec. (B21) (Ulrich & Vasudevan, 2004):

$$CCost_{CT} = 10^{0.7641\ Log_{10}(\ qw)+6.0726}\ \frac{CEPCI\ 2017}{315} \tag{B21}$$

donde qw es el flujo volumétrico de agua.

B.2.5 Caldera

El costo de instalación de la caldera se calcula mediante la siguiente expresión (Ulrich & Vasudevan, 2004)

$$CCost_{BO} = 10^{0.8298\ Log_{10}(\ steam)+5.2234}\ \frac{CEPCI\ 2017}{315} F_{BM} \quad \text{(B22)}$$

donde $steam$ es el flujo másico del vapor de alta presión (51 bar)

Anexo C: Ejemplos ilustrativos

Para ilustrar el algoritmo propuesto en la Fig. 2.4, se resuelve un problema de síntesis de procesos con costos fijos (ver Fig. C.1) (Kocis & Grossmann, 1987).

Este problema consiste en producir C a partir de las materias primas A y/o B, y la función objetivo es maximizar los beneficios. La formulación matemática del problema de síntesis tomada de la literatura (Kocis & Grossmann, 1987) es la siguiente

$$min\ 3.5y' + y'' + 1.5y'' + 7.0b' + b'' + 1.2b''' + 1.8a - 11.0c \tag{C.1}$$

$$s.t.\ b'' - ln(1 - a'') = 0 \tag{C.2}$$

$$b''' - 1.2\ ln(1 - a''') = 0 \tag{C.3}$$

$$c - 0.9b = 0 \tag{C.4}$$

$$-b + b' + b'' + b''' = 0 \tag{C.5}$$

$$a + a'' + a''' = 0 \tag{C.6}$$

$$b - 5y' \leq 0 \tag{C.7}$$

$$a'' - 5y'' \leq 0 \tag{C.8}$$

$$a''' - 5y''' \leq 0 \tag{C.9}$$

$$c \leq 1 \tag{C.10}$$

$$b'' \leq 5 \tag{C.11}$$

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

$$a, a'', a''', b, b', b'', b''', c \geq 0$$

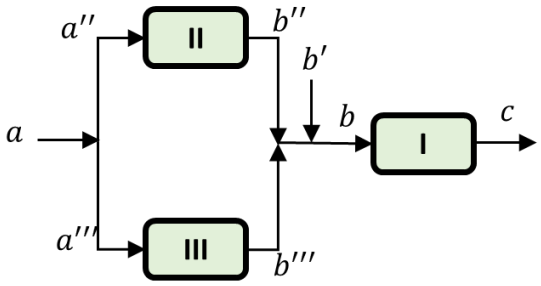

Figura C.1: Superestructura de una red de procesos con costos fijos (Kocis & Grossmann, 1987)

Este problema tiene dos restricciones no lineales relacionadas con la producción de B a partir de A, que son (C.2) y (C.3). La ecuación no lineal (C.2) se reemplaza por un modelo subrogado (SM) lineal por partes. Después, este SM se sustituye utilizando la reformulación de la cáscara convexa mostrada a continuación en (C.12)

$$b'' = \sum_{k \in K''} x b_k''$$

$$a'' = \sum_{k \in K''} x a_k''$$

$$xb_k'' = cf_k'' xa_k'' + cf_{0,k}'' w_k'' \qquad k \in K''$$
$$\underline{xa}_k'' w_k'' \leq xa_k'' \qquad k \in K''$$
$$xa_k'' \leq \overline{xa}_k'' w_k'' \qquad k \in K'' \tag{C.12}$$
$$\sum_{k \in K''} w_k'' \leq 1$$
$$w_k'' \in \{0,1\}$$
$$b'', a'', xa_k'', xb_k'' \geq 0$$

donde xa_k'' & xb_k'' son variables desagregadas relativas a a'' y b'', respectivamente; w_k'' son variables binarias que son verdaderas si el subespacio k se selecciona para estimar las correspondientes variables (b''), y falsas en caso contrario; cf_k'' son coeficientes lineales de los subespacios k; $cf_{0,k}''$ son términos independientes de los subespacios k; $\underline{xa}_k''$ son límites inferiores para el subespacio k; y $\overline{xa}_k''$ son límites superiores para las variables de entrada en el subespacio k. La segunda ecuación no lineal (C3) se reformula de manera análoga.

La Tabla C.1 muestra los detalles computacionales de las iteraciones parciales del algoritmo propuesto. Se requieren cuatro iteraciones para lograr la convergencia del algoritmo y obtener una función objetivo de 1.9239. Cuando el presente ejemplo se resuelve con el solver BARON (Sahinidis & Tawarmalani, 2004), el óptimo global es 1.9234. Esto significa que el método propuesto presenta un error en la función objetivo de 0.04 %.

Tabla C.1: Resultados del ejemplo ilustrativo

Iteración	Error relativo en Ec. (C.2)	N° de subespacios en Ec. (C.2)	Error relativo en Ec. (C.3)	N° De subespacios en Ec. (C.3)	Función Objetivo
0	0.0450	2	0.0000	2	1.9768
1	0.0000	3	0.0226	2	1.8248
2	0.0000	3	0.0039	3	1.9392
3	0.0000	3	0.0002	4	1.9239

Anexo D

En esta sección se explica el procedimiento de cálculo para estimar las dimensiones de los reactores conectados en bucle químico, que contiene dos reactores. En el primero se lleva a cabo a la deshidrogenación oxidativa de etano donde el oxígeno es aportado por un óxido multi-metálico. En el otro reactor, aquí llamado elevador (riser), se opera mediante transporte neumático para la regeneración del catalizador con aire (Porrazzo et al., 2016).

D.1 Cálculo del inventario de sólido y la tasa de recirculación de sólidos

El grado de conversión se calcula como:

$$X = \frac{m - m_r}{m_o - m_r} \tag{D1}$$

donde X es la conversión del portador de oxígeno; m es la masa del portador de oxígeno después de la reacción, m_o es la masa del portador de oxígeno totalmente oxidado; m_r es la masa del portador de oxígeno totalmente reducido. El estado de oxidación del portador de oxígeno se caracteriza por la conversión másica (ω), que se define mediante la Ec. (D2):

$$\omega = \frac{m}{m_o} \tag{D2}$$

La expresión relacionada con la conversión y el tiempo se formula como (Zafar et al., 2007):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\tau} \tag{D3}$$

donde τ es el tiempo para la conversión completa de la partícula. La Ec. (D.3) se puede expresar en términos de la conversión másica como se muestra en la Ec. (D.4)

$$\frac{m_o - m_r}{m_o}\frac{1}{\tau} = \frac{d\omega}{dt} \tag{D4}$$

El inventario de sólidos (m_{bed}) y la tasa de recirculación de sólidos (m_{sol}) se estiman por medio de las Ecs. (D5) y (D6) (Fan, 2011), respectivamente, las cuales se combinan para obtener la Ec. (D7)

$$m_{bed} = \frac{\omega\, m_{oc}}{\frac{d\omega}{dt}} \tag{D5}$$

$$m_{sol} = \frac{\omega\, m_{oc}}{\Delta\omega} \tag{D6}$$

$$m_{bed}\frac{d\omega}{dt} = m_{sol}\Delta\omega \tag{D7}$$

donde m_{oc} es la masa de oxígeno estequiométrico.

D.2 Ecuaciones para calcular el volumen del reactor elevador

El flujo de sólidos (J_s) y el área del elevador (A_{ris}) se calculan mediante las Ecs. (D8) y (D9), respectivamente.

$$J_s = \frac{m_{sol,ris}}{A_{ris}} \tag{D8}$$

$$A_{ris} = \frac{F_{gas}}{\rho\, U_g} \tag{D9}$$

donde F_{gas} es el flujo másico del gas; ρ es la densidad del gas; y U_g es la velocidad superficial del gas. El flujo de sólidos se relaciona con la velocidad superficial del gas y la fracción de sólidos como muestra la Ec. (D10)

$$J_s = \left(\frac{U_g}{1-\varepsilon_s} - U_{se}\right) \rho_p\, \varepsilon_s \tag{D10}$$

donde U_{se} es la velocidad crítica a la cual se produce un arrastre significativo; ρ_p es la densidad de la partícula y ε_s es la fracción de sólidos. U_{se} se determina mediante la siguientes correlaciones (Bi & Grace, 1995):

$$Re_{se} = 1.53\, Ar^{0.5} \tag{D11}$$

$$Re_{se} = \frac{\rho\, U_{se}\, dp}{\mu} \tag{D12}$$

$$Ar = \frac{\rho(\rho_s - \rho) g\, dp^3}{\mu^2} \tag{D13}$$

donde μ es la viscosidad; y g es la constante de aceleración gravitacional.

A partir de la Ec. (D10) se calcula la fracción de sólidos, y luego el volumen del elevador se estima mediante la Ec. (D14)

$$Vol_{ris} = \frac{m_{bed,ris}}{\rho_p\ \varepsilon_s} \tag{D14}$$

D.2.1 Parámetros del modelo

La velocidad del gas superficial se encuentra en el rango de 5-10 m/s (Fan, 2011), por lo que en este trabajo se asume un valor de 8 m/s. Además, se considera un diámetro de partícula de 200 μm.

La composición del catalizador se muestra en la Tabla D.1 (Haribal et al., 2017). Se asume que las partículas ingresan en un estado de oxidación total al reactor de etileno, e ingresan al elevador con una conversión másica de 98.7%.

El tiempo τ para la conversión total de las partículas en el elevador es considerado igual a 6 segundos, en base a la literatura (Zafar et al., 2007), y se utiliza un 20 % exceso de aire en el elevador.

Tabla D.1: Composición del catalizador

	Fracción en peso		
Componente	**Totalmente oxidado**	**Totalmente reducido**	**Después de la reacción CL-ODH**
Mn_3O_4	20.82%	0.00%	2.85%
MnO	0.00%	19.65%	16.96%
MgO	79.18%	80.35%	80.19%

D.3 Ecuación para el dimensionamiento del reactor de etileno

El volumen del reactor se calcula mediante la definición de la velocidad espacial por hora de gas (gas hourly space velocity, SV):

$$SV = \frac{m_{feed}}{Vol_{odh}\,\rho_{feed}} \tag{D15}$$

donde m_{feed} es el flujo másico de la alimentación al reactor de etileno cuya composición es mayormente etano; ρ_{feed} es la densidad de la corriente de alimentación; y V_{odh} el en volumen del reactor de etileno.

En este trabajo se considera un valor de SV igual a 4500 h^{-1}(Neal et al., 2016).

D.4 Costo variable

El costo anual del portador de oxígeno se calcula mediante la expresión (Porrazzo et al., 2016):

$$Costo\ de\ reposición = Costo\ del\ óxido\ \frac{Inventario\ de\ sólidos\ totales}{tiempo\ de\ vida\ de\ la\ partícula}$$

El tiempo de vida de la partícula es el tiempo medio de uso del portador de oxígeno. La estimación de este parámetro presenta alta incertidumbre ya que es sensible al proceso de manufactura (Johansson et al., 2006). El tiempo de vida reportado para portadores en base a Mn se encuentra entre 2600 horas (Abad et al., 2006) a 11000 horas (Costa et al., 2017). En este trabajo se asume un tiempo de vida de 2000 horas, resultando un valor altamente conservativo.

D.5 Estimación del costo de los reactores

La correlación de costo para los reactores conectados en bucle químico considerada en este trabajo es la siguiente (Klara, 2007):

$$RC_i = 2.52 \cdot 1.612 \cdot 10^7 \left(\frac{Vol_i}{180}\right)^{0.75} \frac{CEPCI\ 2017}{CEPCI\ 2000} \tag{D16}$$

donde RC_i es el costo del reactor i. Para estos reactores se utiliza un factor de 2.52 para tener en cuenta los costos directos (compra del equipo, instalación, instrumentación y control, tuberías, sistema eléctrico, construcciones, instalaciones de servicios, y espacio) y los costos indirectos (ingeniería y supervisión, impuestos, pago al constructor). Este factor se obtiene sumando los porcentajes individuales correspondientes a los cotos directos e indirectos que se reportan en la literatura (Porrazzo et al., 2016).

Anexo E: Parámetros y descripción del Capítulo 4

E.1 Datos de la conversión de alcanos

La Tabla E.1 muestra los rendimientos de carbono utilizados en la conversión de alcanos correspondiente al Capítulo 4. Los rendimientos de etano y propano se derivan de los rendimientos en masa reportados en la literatura (Zimmermann & Walzl, 2009). Los rendimientos de carbono para la deshidrogenación de propano se obtienen a partir de los datos reportados en (Chin et al., 2011) y (Węgrzyniak et al., 2017), para los procesos Oleflex (PDO) y Catofin (PDC), respectivamente.

Tabla E.1: Rendimientos de carbono en la conversión de alcanos

Componente	Etano SC	Propano SC	PDO	PDC
CO_2	0.0%	0.0%		
CH_4	2.7%	20.5%	2.7%	0.6%
C_2H_2	0.9%	0.9%	0.0%	0.0%
C_2H_4	57.3%	40.4%	0.2%	1.1%
C_2H_6	-	1.9%	2.2%	0.7%
C_3H_4	0.0%	1.0%	0.0%	0.0%
C_3H_6	1.0%	16.0%	31.5%	38.3%
C_3H_8	0.1%	-	-	-
C_4H_4	0.1%	0.1%		
C_4H_6	1.8%	3.3%		
1-C_4H_8	0.2%	1.1%		
C_4H_{10}	0.2%	0.1%		
C_6H_6	0.6%	3.9%	0.1%	
C_5H_{10}	0.1%	0.3%		
C_6H_{12}	0.1%	0.3%		

E.2 Propiedades de componentes puros

En esta tesis, se utiliza la ecuación extendida de Antoine para estimar los parámetros de componentes puros, como se explica en la Sección 4.4.1. Los coeficientes de la Ec. (4.8) se muestran en la Tabla E.2 para los componentes considerados en el problema GDP.

En relación a los polinomios de bajo grado para calcular las entalpías (Ec. (4.7.1) y Ec. (4.7.2)), las Tablas E.3 y E.4 muestran los parámetros considerados para el cálculo de las entalpías de componentes puros en fase vapor y líquida, respectivamente. Se debe notar que los datos presentados en la Tabla E.3 también se utilizan para calcular el calor específico cuando este valor es requerido. Para el cálculo del volumen de líquido, la Tabla E.5 incluye los coeficientes de los polinomios para estimar esta propiedad de compuestos puros, de acuerdo con la Ec. (4.9).

Tabla E.2: Coeficientes de la ecuación extendida de Antoine para calcular los logaritmos de la presión de vapor

Componente	$cf_{AN,j,1}$	$cf_{AN,j,2}$	$cf_{AN,j,3}$	$cf_{AN,j,4}$	$cf_{AN,j,5}$
H_2	9.6E+00	-1.0E-01	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
CH_4	4.6E+00	-9.3E+02	8.0E-01	-1.2E-06	2.0E+00
C_2H_4	3.4E+01	-2.3E+03	-4.0E+00	1.0E-05	2.0E+00
C_2H_6	3.2E+01	-2.5E+03	-3.7E+00	8.3E-06	2.0E+00
C_2H_2	6.2E+00	-2.0E+03	8.2E-01	-3.4E-06	2.0E+00
CO_2	-1.3E+00	-1.8E+03	2.1E+00	-6.9E-06	2.0E+00
C_3H_6	3.2E+01	-3.1E+03	-3.4E+00	1.0E-16	6.0E+00
C_3H_8	4.8E+01	-3.5E+03	-6.1E+00	1.1E-05	2.0E+00
C_3H_4	4.6E+01	-3.7E+03	-5.6E+00	6.5E-06	2.0E+00
C_6H_6	7.2E+01	-6.5E+03	-9.2E+00	7.0E-06	2.0E+00
C_4H_6	6.4E+01	-4.6E+03	-8.5E+00	1.2E-05	2.0E+00
***TRANS*-2-C_4H_8**	6.0E+01	-4.6E+03	-7.9E+00	1.1E-05	2.0E+00
***CIS*-2-C_4H_8**	6.1E+01	-4.7E+03	-8.0E+00	1.0E-05	2.0E+00
1-C_4H_8	4.0E+01	-4.0E+03	-4.5E+00	4.9E-17	6.0E+00
C_4H_{10}	5.5E+01	-4.4E+03	-7.0E+00	9.5E-06	2.0E+00
C_4H_4	4.4E+01	-4.4E+03	-5.0E+00	2.0E-17	6.0E+00
C_5H_{10}	6.6E+01	-5.4E+03	-8.6E+00	9.2E-06	2.0E+00
C_6H_{12}	6.9E+01	-6.1E+03	-8.9E+00	7.6E-06	2.0E+00
H_2O	6.2E+01	-7.3E+03	-7.3E+00	4.2E-06	2.0E+00

Tabla E.3: Parámetros para calcular la entalpía de vapor de componentes puros (kJ/mol) y el calor específico (kJ/mol/K)

COMPONENTE	H_j^0	$cf_{CP,j,1}$	$cf_{CP,j,2}$	$cf_{CP,j,3}$	$cf_{CP,j,4}$
H_2	0.0E+00	2.5E-02	2.3E-05	-3.9E-08	2.2E-11
CH_4	-7.5E+01	3.3E-02	-2.7E-05	1.5E-07	-8.9E-11
C_2H_4	5.3E+01	1.4E-02	9.5E-05	2.3E-08	-3.9E-11
C_2H_6	-8.4E+01	2.6E-02	5.9E-05	1.5E-07	-1.2E-10
C_2H_2	2.3E+02	1.9E-02	1.1E-04	-9.4E-08	3.0E-11
CO_2	-3.9E+02	1.5E-02	1.0E-04	-1.1E-07	5.1E-11
C_3H_6	2.0E+01	1.4E-02	1.9E-04	-4.3E-08	-1.1E-11
C_3H_8	-1.0E+02	2.5E-02	1.3E-04	1.5E-07	-1.4E-10
C_3H_4	1.9E+02	2.0E-02	1.4E-04	-1.1E-08	-3.5E-11
C_6H_6	8.3E+01	-1.6E-02	3.7E-04	-8.4E-08	-6.6E-11
C_4H_6	1.1E+02	-1.7E-02	4.1E-04	-3.1E-07	9.2E-11
***TRANS*-2-C_4H_8**	-1.1E+01	4.4E-02	9.8E-05	2.3E-07	-1.9E-10
***CIS*-2-C_4H_8**	-7.4E+00	3.0E-02	1.3E-04	2.1E-07	-1.8E-10
1-C_4H_8	-5.0E-01	1.4E-02	2.6E-04	-3.4E-08	-4.6E-11
C_4H_{10}	-1.3E+02	3.6E-02	1.8E-04	1.9E-07	-1.8E-10
C_4H_4	3.0E+02	1.4E-02	2.5E-04	-1.6E-07	4.1E-11
C_5H_{10}	-3.1E+01	-7.4E-04	4.2E-04	-2.1E-07	2.3E-11
C_6H_{12}	-5.4E+01	-1.1E-02	5.8E-04	-3.8E-07	1.0E-10
H_2O	-2.4E+02	3.4E-02	-1.0E-05	3.2E-08	-1.5E-11

Tabla E.4: Parámetros para calcular la entalpía de líquido de componentes puros (kJ/mol)

COMPONENTE	$cf_{HL,j,1}$	$cf_{HL,j,2}$	$cf_{HL,j,3}$	$cf_{HL,j,4}$	$cf_{HL,j,5}$
H_2	-1.1E+01	5.1E-02	-1.8E-04	3.9E-07	-2.8E-10
CH_4	-1.1E+02	2.5E-01	-9.9E-04	1.8E-06	-1.1E-09
C_2H_4	1.6E+01	1.3E-01	-1.4E-04	-1.4E-07	3.1E-10
C_2H_6	-1.2E+02	3.0E-02	4.3E-04	-1.2E-06	1.0E-09
C_2H_2	2.0E+02	-1.9E-02	7.1E-04	-1.9E-06	1.5E-09
CO_2	-4.3E+02	-1.1E-02	6.7E-04	-1.8E-06	1.4E-09
C_3H_6	7.5E-01	-2.6E-01	1.7E-03	-3.4E-06	2.3E-09
C_3H_8	-1.3E+02	-2.2E-01	1.6E-03	-3.2E-06	2.2E-09
C_3H_4	1.7E+02	-2.5E-01	1.6E-03	-3.1E-06	2.0E-09
C_6H_6	-1.6E+00	4.2E-01	-1.7E-03	3.9E-06	-2.8E-09
C_4H_6	7.8E+01	-1.8E-01	1.2E-03	-1.9E-06	1.0E-09
***TRANS*-2-C_4H_8**	-5.2E+01	-1.2E-01	1.0E-03	-1.6E-06	8.8E-10
***CIS*-2-C_4H_8**	-4.8E+01	-8.9E-02	8.0E-04	-1.2E-06	5.4E-10
1-C_4H_8	-3.4E+01	-1.8E-01	1.3E-03	-2.1E-06	1.2E-09
C_4H_{10}	-1.7E+02	-1.2E-01	1.1E-03	-1.7E-06	9.5E-10
C_4H_4	2.6E+02	-3.0E-02	4.1E-04	-3.2E-07	-8.5E-11
C_5H_{10}	-1.0E+02	1.8E-01	-5.0E-04	1.6E-06	-1.5E-09
C_6H_{12}	-1.5E+02	4.3E-01	-1.6E-03	4.0E-06	-3.1E-09
H_2O	-3.1E+02	1.5E-02	4.6E-04	-1.2E-06	1.0E-09

Tabla E.5: Parámetros para calcular el volumen de líquido de componentes puros (kJ/mol)

COMPONENTE	$cf_{VL,j,1}$	$cf_{VL,j,2}$	$cf_{VL,j,3}$	$cf_{VL,j,4}$
H_2	1.4E-02	6.8E-05	-6.6E-07	1.1E-09
CH_4	-2.0E-01	3.2E-03	-1.3E-05	1.6E-08
C_2H_4	1.8E-01	-2.3E-03	1.2E-05	-1.8E-08
C_2H_6	2.8E-01	-3.5E-03	1.7E-05	-2.3E-08
C_2H_2	2.3E-01	-2.9E-03	1.4E-05	-1.9E-08
CO_2	1.9E-01	-2.4E-03	1.1E-05	-1.6E-08
C_3H_6	8.5E-02	-3.1E-04	7.2E-07	1.3E-09
C_3H_8	5.7E-02	1.9E-04	-1.6E-06	4.8E-09
C_3H_4	-5.8E-02	1.6E-03	-7.6E-06	1.2E-08
C_6H_6	7.0E-02	6.9E-05	-1.9E-07	5.5E-10
C_4H_6	2.5E-02	6.1E-04	-2.8E-06	5.0E-09
***TRANS*-2-C_4H_8**	3.2E-02	5.7E-04	-2.6E-06	4.7E-09
***CIS*-2-C_4H_8**	3.8E-02	4.6E-04	-2.1E-06	3.9E-09
1-C_4H_8	1.7E-02	8.1E-04	-3.8E-06	6.5E-09
C_4H_{10}	3.0E-02	6.9E-04	-3.2E-06	5.7E-09
C_4H_4	4.2E-02	2.8E-04	-1.2E-06	2.4E-09
C_5H_{10}	-4.0E-01	5.0E-03	-1.6E-05	1.9E-08
C_6H_{12}	-4.0E-02	1.5E-03	-5.0E-06	6.2E-09
H_2O	1.6E-02	8.6E-06	-1.3E-08	6.0E-11

E.3 Datos de la sección de metátesis

En el modelo del reactor de dimerización, se considera 80 % de conversión de etileno, con selectividades de 93 % y 7 % para los butenos y oligómeros, respectivamente, en base a los datos reportados por (Forestière et al., 2009). En la hidrogenación de C4, hay dos especies reactivas: C_4H_4 y C_4H_6. Se asume conversión total de estas especies en base a datos de la literatura (Koeppel et al., 1994). Los rendimientos de carbono de 1-C_4H_8, *cis*-2-C_4H_8, y C_6H_{12} a partir del componente reactivo C_4H_4 son 34.5 %, 8.5 %, y 57 %, respectivamente. Los rendimientos de carbono de 1-C_4H_8 y *cis*-2-C_4H_8 a partir de C_4H_6 son 65 % y 35 %, respectivamente.

Para modelar las reacción de isomerización y metátesis se utilizan las siguientes expresiones para calcular las constantes de equilibrio de las reacciones (Jiang et al., 2016):

$$KTeq_{u,1} = \frac{1299.6}{Tu_u} - 1.348 \; u\epsilon\{ISO, MTR\} \quad \text{(E1)}$$

$$KTeq_{u,2} = \frac{350.25}{Tu_u} - 0.1614 \; u\epsilon\{ISO, MTR\} \quad \text{(E2)}$$

$$KTeq_{u,3} = \frac{156.13}{Tu_u} + 2.0832 \; u\epsilon\{MTR\} \quad \text{(E3)}$$

E.4 Columnas de destilación

En cada columna de destilación, el número de etapas y la etapa de alimentación se consideran fijas. La Tabla E.6 muestra los valores considerados para cada columna en la superestructura. Se observa que la columna demetanizadora (DC1) presenta varias etapas de alimentación ya que tiene diferentes corrientes de entrada desde los separadores flash, como se muestra en la Fig. 4.2. La columna debutanizadora (DC6) puede tener más de una etapa de alimentación, una proveniente desde la columna depropanizadora (DC3), y una alimentación proveniente de la columna depropilenizadora (DC8), en caso de que exista la Sección de metátesis en la planta.

Tabla E.6: Parámetros de las columnas de destilación

Columnas de destilación	Nº de etapa	Etapa de Alimentación
DC1	40	3, 4, 5, 16
DC2	40	10
DC3	40	15
DC4	90	50
DC5	150	82
DC6	30	14, 24
DC7	40	23
DC8	40	11

Anexo F

F.1 Modelo de síntesis de metanol

En este Anexo se presenta el modelo de síntesis de metanol utilizado como caso de estudio en el Capítulo 5. Las Ecs. (F1) y (F2) son las igualdades entre las sumas de flujos molares de los componentes ($f_{u,j}^{in}, f_{u,j}^{out}$) y el flujo total ($FT_u^{in}, FT_u^{out}$) para las corrientes de entrada y salida de la unidad u, respectivamente. La Ec. (F3) es un balance de masa para las unidades no reactivas, y las Ecs. (F4)-(F6) son ecuaciones de conexión, incluyendo temperaturas (T_u^{in}, T_u^{out}) y presiones (P_u^{in}, P_u^{out}).

$$\sum_{j\in J} f_{u,j}^{in} = FT_u^{in} \quad u \in U \tag{F1}$$

$$\sum_{j\in J} f_{u,j}^{out} = FT_u^{out} \quad u \in U \tag{F2}$$

$$f_{u,j}^{in} = f_{u,j}^{out} \; j \in J, u \in U\backslash\{9,10,13\} \tag{F3}$$

$$f_{u_1,j}^{out} = f_{u_2,j}^{in} \quad j \in J, (u_1,u_2) \in UC \tag{F4}$$

$$T_{u1}^{out} = T_{u_2}^{in} \; (u_1,u_2) \in UC \tag{F5}$$

$$P_{u1}^{out} = P_{u_2}^{in} \; (u_1,u_2) \in UC \tag{F6}$$

$$UC = \{(4,5),(5,6),(7,8),(11,12),(12,13),(17,18),(18,19)\}$$

donde U es el conjunto de unidades; J es el conjunto de componentes; UC es el conjunto de par de unidades conectadas entre sí.

Las Ecs. (F7)-(F9) describen el estado de la mezcla que se alimenta al intercambiador de calor 7.

$$f_{3,j}^{out} + f_{6,j}^{out} + f_{16,j}^{out} + f_{19,j}^{out} = f_{7,j}^{in} \tag{F7}$$

$$H_3^{out} + H_6^{out} + H_{16}^{out} + H_{19}^{out} = CpT_7^{in}FT_7^{in} \tag{F8}$$

$$P_7^{in} \leq P_u^{out} \; u \in \{3,6,16,19\} \tag{F9}$$

donde H_u^{out} es el flujo de entalpía de salida de la unidad u; Cp es el calor específico de la mezcla.

La disyunción (F.10) modela a la selección de la alimentación de entrada.

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ f_{1,H_2}^{in} = 0.6FT_1^{in} \\ f_{1,CO}^{in} = 0.25FT_1^{in} \\ f_{1,CH_4}^{in} = 0.15FT_1^{in} \\ f_{1,j}^{out} = f_{3,j}^{in} + f_{4,j}^{in} \\ P_3^{in} = P_1^{out} \\ T_3^{in} = T_1^{out} \\ P_4^{in} = P_1^{out} \\ T_4^{in} = T_1^{out} \\ z_1 = -795.6FT_1^{in} \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} Y_2 \\ f_{2,H_2}^{in} = 0.65FT_2^{in} \\ f_{2,CO}^{in} = 0.30FT_2^{in} \\ f_{2,CH_4}^{in} = 0.05FT_2^{in} \\ f_{2,j}^{out} = f_{3,j}^{in} + f_{4,j}^{in} \\ P_3^{in} = P_2^{out} \\ T_3^{in} = T_2^{out} \\ P_4^{in} = P_2^{out} \\ T_4^{in} = T_2^{out} \\ z_1 = -1009.8FT_2^{in} \end{bmatrix} \tag{F10}$$

La disyunción (F11) modela a la existencia potencial de los compresores de la planta:

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ T_u^{out} = T_u^{in} PR_u^t \\ PR_u^t = \left(\frac{P_u^{out}}{P_u^{in}}\right)^{0.23077} \\ EL_u = \frac{0.72(PR_u^t - 1) T_u^{in} FT_u^{in}}{1.7308} \\ H_u^{out} = T_u^{out} FT_u^{out} Cp \\ CEQ_u = 25 \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ FT_u^{in} = 0 \\ EL_u = 0 \\ H_u^{out} = 0 \end{bmatrix} u \in \{3,4,6,16,17,19\} \quad \text{(F11)}$$

donde PR_u^t es la relación entre temperaturas; EL_u es el consume de electricidad del compressor u; CEQ_u es el costo de capital de la unidad u.

Los intercambiadores de calor de enfriamiento se modelan con la disyunción (F12), donde QC_u es el requerimiento de servicios externos de enfriamiento para la unidad u.

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ QC_u = 0.0306(T_u^{in} FT_u^{in} - T_u^{out} FT_u^{out}) C_p \\ P_u^{out} = P_u^{in} \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ QC_u = 0 \\ T_u^{out} = T_u^{in} \\ P_u^{out} = P_u^{in} \end{bmatrix} u \in \{5,7,12,18\} \quad \text{(F12)}$$

La posible existencia de los intercambiadores de calor de calentamiento se modela mediante la disyunción (F13), donde QH_u es el requerimiento de servicios externos de calentamiento para la unidad u.

$$\begin{bmatrix} Y_u \\ QH_u = 0.0306(-T_u^{in} FT_u^{in} + T_u^{out} FT_u^{out}) C_p \\ P_u^{out} = P_u^{in} \end{bmatrix} \veebar \begin{bmatrix} \neg Y_u \\ QH_u = 0 \\ T_u^{out} = T_u^{in} \\ P_u^{out} = P_u^{in} \end{bmatrix} u \in \{8,14,15\} \quad \text{(F13)}$$

La potencial existencia de los reactores se modela mediante la disyunción (F.14):

$$
\begin{bmatrix}
Y_9 \\
r_9 = \chi_9 \cdot f_{9,H_2}^{in} \\
\chi_9^{eq} = 0.415\left(1 - \left(\frac{26.25e^{-\frac{18}{T_9^{out}}}}{{P_9^{out}}^2}\right)\right) \\
\chi_9 FT_9^{in} = \chi_9^{eq}(1 - e^{-5})\left(f_{9,H_2}^{in} + f_{9,CO}^{in} + f_{9,CH_3OH}^{in}\right) \\
\left(FT_9^{in}T_9^{in} - FT_9^{out}T_9^{out}\right)C_p = 0.01\Delta H_{rxn} r_9 \\
f_{9,H_2}^{out} = f_{9,H_2}^{in} - r_9 \\
f_{9,CO}^{out} = f_{9,CO}^{in} - 0.5r_9 \\
f_{9,CH_3OH}^{out} = f_{9,CH_3OH}^{in} + 0.5r_9 \\
f_{9,CH_4}^{out} = f_{9,CH_4}^{in} \\
f_{8,j}^{out} = f_{9,j}^{in}\ j \in J \\
f_{9,j}^{out} = f_{11,j}^{in}\ j \in J \\
T_8^{out} = T_9^{in} \\
T_9^{out} = T_{11}^{in} \\
P_8^{out} = P_{10}^{in} \\
P_{10}^{out} = P_{11}^{in} \\
CEQ_9 = 100 \\
CVOL = 500
\end{bmatrix} \veebar
$$

$$
\begin{bmatrix}
Y_{10} \\
r_{10} = \chi_{10} \cdot f_{10,H_2}^{in} \\
\chi_{10}^{eq} = 0.415\left(1 - \left(\frac{26.25e^{-\frac{18}{T_{10}^{out}}}}{{P_{10}^{out}}^2}\right)\right) \\
\chi_{10} FT_{10}^{in} = \chi_{10}^{eq}(1 - e^{-10})\left(f_{10,H_2}^{in} + f_{10,CO}^{in} + f_{10,CH_3OH}^{in}\right) \\
\left(FT_{10}^{in}T_{10}^{in} - FT_{10}^{out}T_{10}^{out}\right)(35.0) = 0.01\Delta H_{rxn} r_{10} \\
f_{10,H_2}^{out} = f_{10,H_2}^{in} - r_{10} \\
f_{10,CO}^{out} = f_{10,CO}^{in} - 0.5r_{10} \\
f_{10,CH_3OH}^{out} = f_{10,CH_3OH}^{in} + 0.5r_{10} \\
f_{10,CH_4}^{out} = f_{10,CH_4}^{in} \\
f_{8,j}^{out} = f_{10,j}^{in}\ j \in J \\
f_{10,j}^{out} = f_{11,j}^{in}\ j \in J \\
CEQ_{10} = 250 \\
CVOL = 1000
\end{bmatrix} \tag{F14}
$$

Las Ecs. (F.15) y (F.16) describen la expansión adiabática en la válvula 11.

$$\frac{T_{11}^{out}}{{P_{11}^{out}}^{0.23077}} = \frac{T_{11}^{in}}{{P_{11}^{in}}^{0.23077}} \tag{F15}$$

$$P_{10}^{in} \geq P_{10}^{out} \tag{F16}$$

El comportamiento del separador flash 13 se describe mediante las Ecs. (F17)-(F23). La Ec. (F17) modela la presión de vapor de los componentes (vp_j) utilizando la ecuación de Antoine. Las Ecs. (F18)-(F20) determinan la fracción (respecto de la alimentación) de cada componente en la fase vapor (efl_j). La Ec. (F21) representa la condición de equilibrio, la Ec. (F22) determina la distribución de los componentes, mientras que la Ec. (F23) representa al balance de masa para

la unidad. Las Ecs. (F24)-(F32) son ecuaciones de conexión. La Ec. (F33) representa al balance de masa para los divisores de corrientes entre las unidades 15, 16, y 17, mientras que la Ec. (F34) representa la relación de división para la purga de la corriente.

$$Log\left(7500.6168\ vp_j\right) = ant_j^a - \frac{ant_j^b}{100T_{13}^{out} - ant_j^c} \quad j \in J \tag{F17}$$

$$efl_{H_2}(efl_{CO}\ vp_{H_2} + (1 - efl_{CO})vp_{CO}) = \ vp_{H_2} efl_{CO} \tag{F18}$$

$$efl_{H_2}(efl_{CH_3OH}\ vp_{H_2} + \left(1 - efl_{CH_3OH}\right)vp_{CH_3OH}) = \ vp_{H_2} efl_{CH_3OH} \tag{F19}$$

$$efl_{H_2}(efl_{CH_4}\ vp_{H_2} + \left(1 - efl_{CH_4}\right)vp_{CH_4}) = \ vp_{H_2} efl_{CH_4} \tag{F20}$$

$$P_{13}^{in} \sum_{j \in J} f_{13,j}^{Lout} = \sum_{j \in J} vp_j f_{13,j}^{Lout} \tag{F21}$$

$$efl_{H_2} f_{13,j}^{in} = f_{13,j}^{Lout} \quad j \in J \tag{F22}$$

$$f_{13,j}^{in} = f_{13,j}^{Lout} + f_{13,j}^{Vout} \quad j \in J \tag{F23}$$

$$P_{13}^{in} = P_{13}^{Vout} \tag{F24}$$

$$P_{13}^{in} = P_{13}^{Lout} \tag{F25}$$

$$T_{13}^{in} = T_{13}^{Vout} \tag{F26}$$

$$T_{13}^{in} = T_{13}^{Lout} \tag{F27}$$

$$P_{13}^{Lout} = P_{14}^{in} \tag{F28}$$

$$T_{13}^{Lout} = T_{14}^{in} \tag{F29}$$

$$f_{13,j}^{Lout} = f_{14,j}^{in} \ j \in J \tag{F30}$$

$$P_{13}^{Vout} = P_u^{in} \quad u \in \{15,16,17\} \tag{F31}$$

$$T_{13}^{Vout} = T_u^{in} \ u \in \{15,16,17\} \tag{F32}$$

$$f_{13,j}^{Vout} = f_{15,j}^{in} + f_{16,j}^{in} + f_{17,j}^{in} \ j \in J \tag{F33}$$

$$RSf_{13,j}^{Vout} = f_{15,j}^{in} \ j \in J \tag{F34}$$

La Ec. (F35) permite formular la restricción de pureza para el producto final, y la función objetivo se muestra en la Ec. (F36).

$$f_{14,CH_3OH}^{out} \geq 0.9 FT_{14}^{out} \tag{F35}$$

$$Profit = z1 + 7650FT_{14}^{out} + 642.6FT_{15}^{out} - \ 700 \sum_{u \in \{5,7,12,18\}} QC_u - 8000 \sum_{u \in \{8,14,15\}} QH_u - 175 \sum_{u \in \{3,4,6,16,17,19\}} EL_u - \sum_{u \in U} CEQ_u - CVOL \tag{F.36}$$

Referencias de Anexos

Abad, A., Mattisson, T., Lyngfelt, A., Rydén, M., 2006. Chemical-looping combustion in a 300W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier. Fuel 85, 1174–1185.

Bi, H.T., Grace, J.R., 1995. Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport. Int. J. Multiph. Flow 21, 1229–1236.

Bodke, A.S., Henning, D., Schmidt, L.D., Bharadwaj, S.S., Maj, J.J., Siddall, J., 2000. Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Millisecond Contact Times: Effect of H2 Addition. J. Catal. 191, 62–74. https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2802

Chin, S.Y., Radzi, S.N.R., Maharon, I.H., Shafawi, M.A., 2011. Kinetic model and simulation analysis for propane dehydrogenation in an industrial moving bed reactor. World Acad. Sci. Eng. Technol. 52, 183–189.

Costa, T.R., Gayán, P., Abad, A., García-Labiano, F., de Diego, L.F., Melo, D.M.A., Adánez, J., 2017. Promising Impregnated Mn-based Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Gaseous Fuels. Energy Procedia 114, 334–343.

Deng, C., Zhou, Y., Jiang, W., Feng, X., 2017. Optimal design of inter-plant hydrogen network with purification reuse/recycle. Int. J. Hydrogen Energy 42, 19984–20002.

Diaz, M.S., Espinosa, S., Brignole, E.A., 2009. Model-based cost minimization in noncatalytic biodiesel production plants. Energy & Fuels 23, 5587–5595.

Fan, L.-S., 2011. Chemical looping systems for fossil energy conversions. John Wiley & Sons.

Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H., Saussine, L., 2009. Oligomerization of monoolefins by homogeneous catalysts. Oil Gas Sci. Technol. l'IFP 64, 649–667.

García Prieto, C. V, Ramos, F.D., Estrada, V., Villar, M.A., Diaz, M.S., 2017. Optimization of an integrated algae-based biorefinery for the production of biodiesel, astaxanthin and PHB. Energy 139, 1159–1172.

Haribal, V.P., Neal, L.M., Li, F., 2017. Oxidative dehydrogenation of ethane under a cyclic redox scheme – Process simulations and analysis. Energy 119, 1024–1035. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.039

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.

Institut Français du Pétrole, 1981. Manual of Economics Analysis of Chemical Processes. McGraw-Hill, New York.

Jiang, W., Huang, R., Li, P., Feng, S., Zhou, G., Yu, C., Zhou, H., Xu, C., Xu, Q., 2016. Metathesis

and isomerization of n-butene and ethylene over WO_3/SiO_2 and MgO catalysts: Thermodynamic and experimental analysis. Appl. Catal. A Gen. 517, 227–235.

Johansson, M., Mattisson, T., Lyngfelt, A., 2006. Investigation of Mn3O4 with stabilized ZrO2 for chemical-looping combustion. Chem. Eng. Res. Des. 84, 807–818.

Klara, J.M., 2007. Chemical-Looping Process in a Coal-to-Liquids, Independent Assessment of the potential of the OSU Chemical Looping Concept, US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. DOE/NETL-2008/1307.

Knaebel, K.S., 1999. The basics of adsorber design. Chem. Eng. 106, 92–103.

Kocis, G.R., Grossmann, I.E., 1987. Relaxation Strategy for the Structural Optimization of Process Flow Sheets. Ind. Eng. Chem. Res. https://doi.org/10.1021/ie00069a026

Koeppel, R.A., Wehrli, J.T., Wainwright, M.S., Trimma, D.L., Cant, N.W., 1994. Selective hydrogenation of C4-alkynes over a copper on silica catalyst. Appl. Catal. A Gen. 120, 163–177.

Neal, L.M., Yusuf, S., Sofranko, J.A., Li, F., 2016. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: A Chemical Looping Approach. Energy Technol. 4, 1200–1208. https://doi.org/10.1002/ente.201600074

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, 3043–3063.

Porrazzo, R., White, G., Ocone, R., 2016. Techno-economic investigation of a chemical looping combustion based power plant. Faraday Discuss. 192, 437–457.

Qian, X., Jia, S., Luo, Y., Yuan, X., Yu, K.-T., 2015. Selective hydrogenation and separation of C3 stream by thermally coupled reactive distillation. Chem. Eng. Res. Des. 99, 176–184.

Queiroz, J.A., Rodrigues, V.M.S., Matos, H.A., Martins, F.G., 2012. Modeling of existing cooling towers in ASPEN PLUS using an equilibrium stage method. Energy Convers. Manag. 64, 473–481.

Rochelle, G.T., 2009. Amine scrubbing for CO_2 capture. Science (80-.). 325, 1652–1654.

Sadrameli, S.M., 2015. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. Fuel 140, 102–115.

Sahinidis, N., Tawarmalani, M., 2004. BARON: The GAMS Solver Manual. GAMS Dev. Corp. Washington, DC 9–20.

Towler, G., Sinnott, R.K., 2012. Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design. Elsevier.

Ulrich, G.D., Vasudevan, P.T., 2004. Chemical engineering: process design and economics; a practical guide, 2nd Editio. ed. Process Publ., New Hampshire.

Węgrzyniak, A., Jarczewski, S., Węgrzynowicz, A., Michorczyk, B., Kuśtrowski, P., Michorczyk, P.,

2017. Catalytic behavior of chromium oxide supported on nanocasting-prepared mesoporous alumina in dehydrogenation of propane. Nanomaterials 7, 249.

Yan, M., 2000. Simulation and optimization of an ethylene plant.

Zafar, Q., Abad, A., Mattisson, T., Gevert, B., Strand, M., 2007. Reduction and oxidation kinetics of Mn 3 O 4/Mg–ZrO 2 oxygen carrier particles for chemical-looping combustion. Chem. Eng. Sci. 62, 6556–6567.

Zimmermann, H., Walzl, R., 2009. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ethylene. John Wiley & Sons, Inc., New York.