



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS ÓPTIMA DE REDES C-H-O A TRAVÉS DE
PROGRAMACIÓN MATEMÁTICA.**

TESIS presentada por:

I.Q. MARICRUZ JUÁREZ GARCÍA

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito parcial para obtener el grado de:**

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Dirigida por Dr. José María Ponce Ortega

Morelia, Mich.

Agosto, 2018

RESUMEN

Síntesis Óptima de Redes C-H-O a través de Programación Matemática

Por

Maricruz Juárez García

Septiembre del 2018

Maestro en Ciencias de Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. José María Ponce Ortega

Recientemente, las redes Carbono-Hidrógeno-Oxígeno se han propuesto como herramientas para integrar múltiples procesos, principalmente aquellos pertenecientes a la industria petroquímica, y otros procesos en cuyos inventarios estén presentes sustancias compuestas principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno. Siendo la introducción de las redes C-H-O tan reciente, los trabajos reportados se han basado en términos conceptuales del planteado del problema de síntesis y proponiendo métodos heurísticos para su solución. En el desarrollo de esta tesis se presentan dos enfoques de optimización basados en la programación matemática para diseñar redes C-H-O que integran corrientes de diferentes industrias para generar un eco-parque industrial. El propósito de estos métodos es determinar los objetivos para el uso mínimo de recursos frescos y la generación mínima de desechos. Los modelos matemáticos contemplan la satisfacción de las demandas de diferentes unidades de proceso de diferentes plantas, e incluye la instalación de nuevas instalaciones industriales para producir y usar la mayoría de las especies químicas involucradas, pero asegurando factibilidad económica. Se presenta un caso de estudio para mostrar la aplicabilidad de los enfoques propuestos.

Palabras Clave: Redes de Carbono-Hidrógeno-Oxígeno, Programación matemática, Optimización.

ABSTRACT

Recently, the Carbon-Hydrogen-Oxygen Networks have been proposed as tools to integrate multiple processes, mainly those belonging to the petrochemical industry, and other processes in whose inventories contain substances composed mainly of carbon, hydrogen and oxygen. Being the introduction of the C-H-O networks, the previous works have conceptualized the term, presented the problem of synthesizing them and proposed the first methods for the solution. In the development of this thesis, two optimization approaches based on mathematical programming are presented to design C-H-O networks that integrate streams from different industries to generate an eco-industrial park. The purpose of these methods is to determine the targets for the minimum use of fresh resources and the minimum waste generation. The mathematical models consider the satisfaction of the demands of different process units of different plants, and include the installation of new industrial facilities to produce and use most of the chemical species involved, but ensuring economic feasibility. A case study is presented to show the applicability of the proposed approaches.

Keywords: C-H-O networks; Optimization; Mathematical programming.

Contenido	
RESUMEN	I
ABSTRACT	II
Lista de Tablas	IV
Lista de Figuras	V
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.	4
III. HIPÓTESIS.	6
IV. OBJETIVOS	6
<i>Objetivo General.</i>	6
<i>Objetivos Específicos.</i>	6
V. MARCO TEÓRICO.	7
<i>Contexto</i>	7
<i>Eco-Parques Industriales</i>	9
<i>Redes CHO</i>	12
VI. METODOLOGÍA.	15
<i>Planteamiento del problema</i>	15
<i>Propuestas para la solución al problema de síntesis de redes C-H-O</i>	16
Método 1. Un enfoque Secuencial.....	16
Método 2. Un enfoque simultaneo	27
VII. CASO DE ESTUDIO	28
VIII. RESULTADOS	33
IX. CONCLUSIONES	41
X. PERSPECTIVAS Y TRABAJOS A FUTURO	43
XI. BIBLIOGRAFÍA.	44
XII. ANEXOS.	49
<i>Nomenclatura</i>	49
Índices.....	49
Parámetros	49
Variables binarias.	51
Variables.....	51

Lista de Tablas

Tabla 1. Costo de compra de las alimentaciones frescas.....	31
Tabla 2. Costo de venta de las especies químicas en la descarga.....	31
Tabla 3. Costo de instalación y capacidad de procesamiento de las nuevas plantas.	32

Lista de Figuras

Figura 1. Representación esquemática de una red C-H-O.	2
Figura 2. Implementación de la integración de procesos.	9
Figura 3. Representación básica de un eco-parque industrial en general.	10
Figura 4. Representación esquemática del problema de diseño de las redes C-H-O.	16
Figura 5. Síntesis de las Redes C-H-O a través de un enfoque secuencial.	17
Figura 6. Superestructura propuesta para el desarrollo del modelo de optimización.	26
Figura 7. Síntesis de las redes C-H-O a través de un enfoque simultaneo con un modelo MLP.	27
Figura 8. Caso de estudio (Flujos en kmol/h).	30
Figura 9. Solución para el enfoque secuencial obtenido en este trabajo y el reportado por El-Halwagi (2017).	33
Figura 10. Representación esquemática del problema para el escenario B1: baja capacidad.	35
Figura 11. Representación esquemática del problema en el escenario B2: media capacidad.	36

Figura 12. Representación esquemática del problema en el escenario B3: alta capacidad.	37
Figura 13. Comportamiento TAC para los diferentes escenarios analizados.....	38
Figura 14. Descarga de especies químicas permitidas de la red.....	39
Figura 15. Demandas de recursos frescos de la red.....	40

I. INTRODUCCIÓN

Dentro de la industria química los elementos Carbono, Hidrógeno y Oxígeno son constituyentes principales de un gran inventario de productos químicos, estos incluyen energéticos y combustible que en la actualidad poseen un gran valor económico, polímeros y sus precursores, alcoholes y solventes orgánicos, algunos productos terminados, otros como materia prima para la producción de productos más elaborados; todos con alto valor agregado.

A lo largo del desarrollo de la industria química, se han diseñado gran cantidad de tecnologías y desarrollado gran número de rutas químicas para la obtención de estos productos. Las metodologías propuestas dentro de la Ingeniería de Procesos para rediseñar esquemas de procesamiento como la integración másica, también pueden aplicarse a este conjunto de procesos y obtener así sistemas eficientes en el aspecto económico y ambiental, más aún, esta familia de procesos tienen características que propician hacer integración entre plantas, ya que algunos procesos preceden a otros, manejan las mismas especies químicas, corrientes provenientes de un proceso puede alimentar a otro, etc.

Recientemente se han propuesto las redes C-H-O como una herramienta que permite diseñar sistemas de procesamiento tipo eco-parque industrial, en el cual se procesan principalmente productos constituidos elementalmente por Carbono, Hidrógeno y Oxígeno. Las redes C-H-O se definen como un clúster de múltiples plantas con instalaciones centrales compartidas que son diseñadas para permitir el intercambio, conversión, separación, tratamiento, división, mezclado y distribución de corrientes que contienen compuestos C-H-O (ver Fig. 1)[1]. Estas redes permiten evaluar e identificar que productos

se pueden elaborar, el proceso de elaboración y los recursos necesarios para llevar a cabo el proceso, haciendo un uso óptimo de los recursos aportados por los procesos involucrados dentro de la red, de tal forma que se obtenga un beneficio económico global alto, minimizando simultáneamente el consumo de recursos frescos y la generación de desechos.

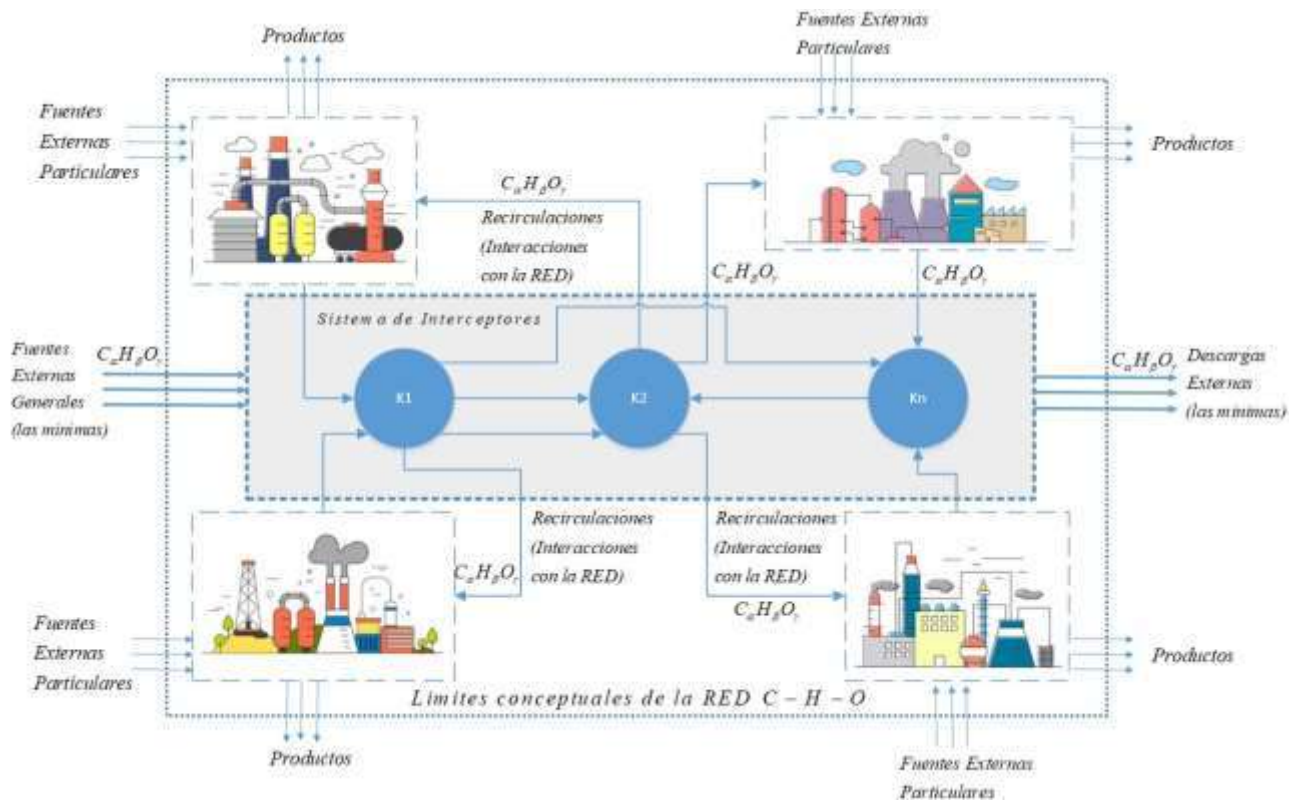


Figura 1. Representación esquemática de una red C-H-O.

La formulación de las redes C-H-O ofrece algunas características únicas en el entorno de las redes de integración másica:

- a) El uso de información y parámetros atómicos para determinar los objetivos del sistema multi-planta a través de un benchmarking multi-escala antes de un diseño detallado.

-
- b) El uso de la estequiometría de reacciones químicas y su incorporación para la reconciliación desde los objetivos determinados a una escala atómica hacia los objetivos de las especies químicas.
 - c) La introducción de una red de “intercepción” que incluye nuevas estructuras y elementos claves como reactores, equipos para operaciones de transferencia de calor, masa y/o momentum, y facilidades para la distribución de las corrientes y especies.

El problema de la síntesis de las redes C-H-O se ha abordado con diferentes enfoques sin llegar a utilizarse un método que garantice una solución óptima, y debido a la complejidad del problema de diseño, existe la necesidad de desarrollar métodos eficientes para su solución, por lo cual en esta tesis se propone el uso de un método de optimización formal desarrollando un modelo matemático de programación mixto-entero lineal para obtener la configuración óptima de las redes C-H-O.

II. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.

El uso adecuado de los recursos en la industria química y petroquímica ha sido objeto de varias investigaciones en las últimas décadas [2]–[4]. Esto es importante porque las materias primas representan uno de los costos más importantes en la industria química y petroquímica [5], [6] y su uso inadecuado aunado a reacciones químicas y procesos de separación ineficientes generan grandes cantidades de desechos [7].

Actualmente, en materia de diseño y síntesis de procesos químicos, se ha tenido una gran inclinación hacia el diseño y rediseño de procesos sustentables como una forma de ser competitivos en el campo de la industria química, y la integración másica y energética a través de redes de intercambio másico y térmico surgen como una herramienta para lograr este objetivo, donde los procesos tienen una mayor eficiencia en el uso de sus recursos, así como una disminución en la generación de desechos y consumo de materias primas menor.

Dentro de este contexto, los eco-parques industriales que surgen con la idea de la sinergia por parte un conjunto de plantas, ofrecen más oportunidades para implementar las metodologías de integración de procesos, partiendo de esta premisa, y para la clase de procesos industriales que en este trabajo se abordan, se pretende utilizar las redes C-H-O como una herramienta que nos permita visualizar la configuración potencial de un eco-parque industrial económicamente factible y ambientalmente aceptable, donde se use al máximo sus recurso disponibles haciendo uso de herramientas de optimización e integración de procesos.

Entonces, el problema que se plantea es encontrar un modelo de referencia para la síntesis de las redes C-H-O flexible y general a través de programación matemática para ser aplicado a cualquier caso de estudio.

III. HIPÓTESIS.

A través de un modelo formal de optimización para la síntesis óptima de las Redes C-H-O se obtendrá un sistema integrado donde se asegure el máximo aprovechamiento de los recursos disponibles en un Eco-Parque Industrial en las primeras etapas de diseño, siendo el sistema factible económicamente y ambientalmente aceptable.

IV. OBJETIVOS

Objetivo General.

- Proponer un modelo matemático general para la síntesis óptima de redes C-H-O en Eco-Parques Industriales mediante un método de optimización formal, que pueda ser usado como un modelo de referencia y punto de partida para el modelado más riguroso de las redes C-H-O.

Objetivos Específicos.

- Detallar un marco de referencia para las redes C-H-O y determinar su fundamento y características que sirven como la base para el desarrollo del método de síntesis y dar dirección a futuras aportaciones.
- Aplicar el modelo general en un caso de estudio y analizar los resultados para asegurar que el modelo tenga el desempeño esperado.
- Determinar las mejores políticas de interacción entre los elementos del Eco-Parque Industrial que se han integrado por medio de la red C-H-O.

V. MARCO TEÓRICO.

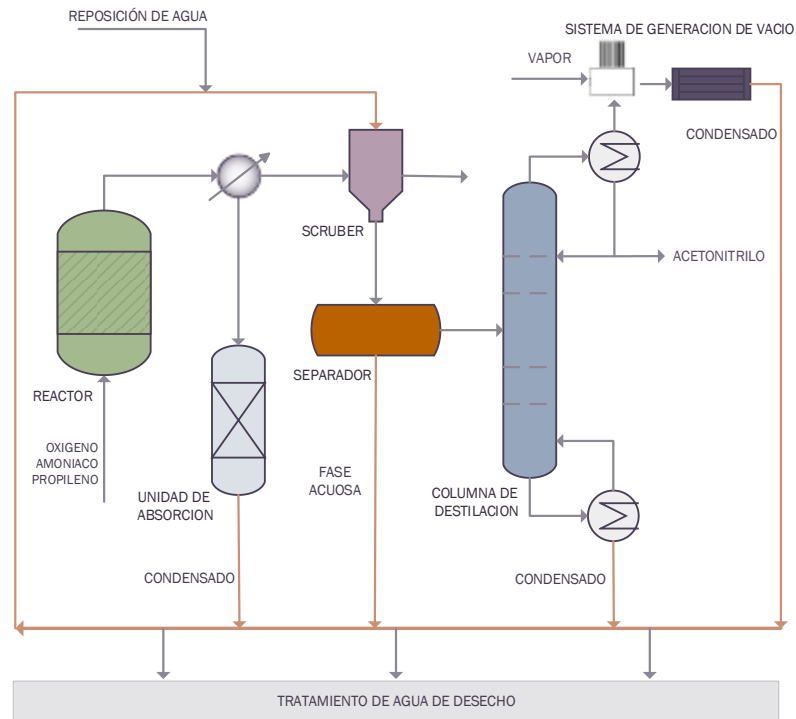
Contexto

Dentro del campo de la Ingeniería de Procesos se han propuesto metodologías que permiten rediseñar esquemas de procesamiento haciéndolos más competitivos a través de una evaluación de los recursos y tecnologías disponibles, y junto con la optimización de procesos, se determina el mejor uso de estos recursos a lo largo del proceso.

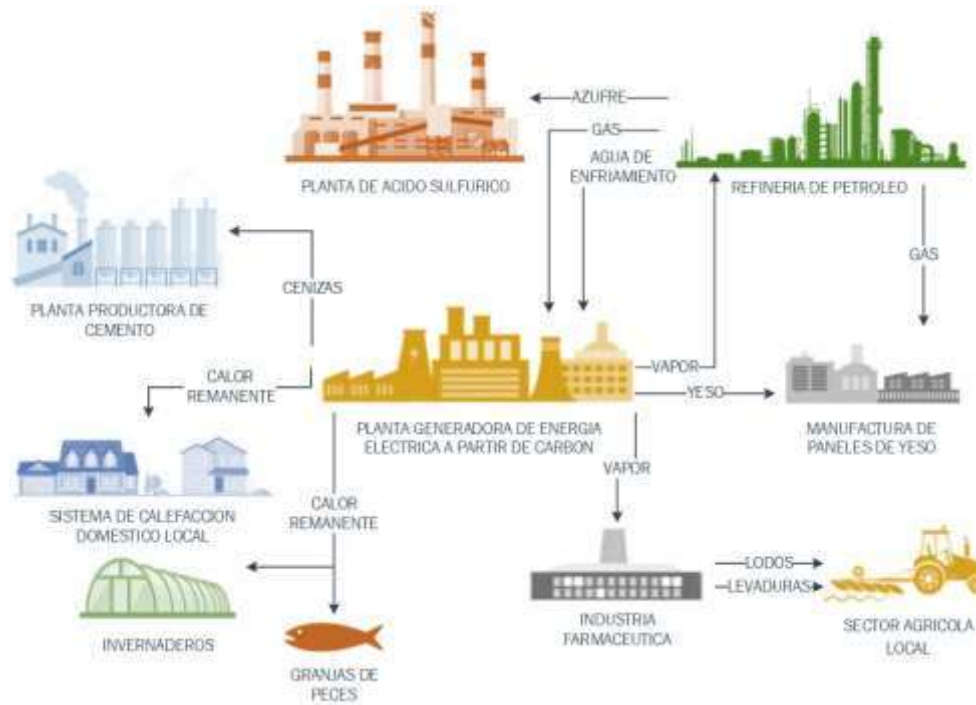
Dentro del contexto de conservación del medio ambiente, y sin ser su único objetivo, la integración de procesos se propone como una opción paralela a las metodologías antes desarrolladas para la prevención de contaminación, cuya suficiencia ahora se ve claramente rebasada por sus objetivos en la mitigación de contaminación al medio ambiente.

Las redes de intercambio másico evalúan las posibilidades de recircular corrientes enteras o fracciones de éstas a equipos y unidades de procesos en lugar de ser desechadas, de tal forma que satisfacen una porción o en su totalidad las necesidades de estos equipos y unidades en lugar de usar un cien por ciento de recursos frescos. Esto conlleva a una reducción en la generación de desechos [8], [9], e inherentemente una reducción en los costos variables del proceso por la compra de materias primas; es decir, hay una mejora simultánea en el desempeño económico y ambiental del procesos en general [10] (ver Figura 2a).

Las ideas que constituyen la Ingeniería de Procesos se enfocaron inicialmente a un sólo sitio o planta de procesamiento, [11] aplicables a un equipo individual de proceso, una línea de producción o el proceso entero. Sin embargo, los sistemas de procesamiento más complejos, como los constituidos por un conjunto de plantas, presentan oportunidades más atractivas para la implementación de estas ideas y métodos (ver Figura 2b).



- a) Reducción del uso de agua fresca en el proceso de producción de acetonitrilo usando integración másica.



b) Ejemplo típico de la integración multi-planta en un Eco-Parque Industrial

Figura 2. Implementación de la integración de procesos.

Un ejemplo de estos sistemas multi-sitio son los Eco-Parques Industriales compuestos por un conjunto de industrias y otras instalaciones ubicadas en un mismo lugar geográfico, entre las cuales se propone integrar sus recursos (máscicos, energéticos e inclusive humano) y desechos y compartir instalaciones de tratamiento [12] (ver Figura 2b).

Eco-Parques Industriales

Un EIP (Eco-Parque Industrial por sus siglas en inglés) es una comunidad de varias plantas de proceso o negocios en los cuales las empresas cooperan entre sí, estos no son necesariamente parte de la misma compañía u organización, los miembros de estos grupos comparten una infraestructura común diseñada para la interacción entre ellos a través del

intercambio de materiales, tratamiento y disposición de residuos, energía y otros recursos y servicios.

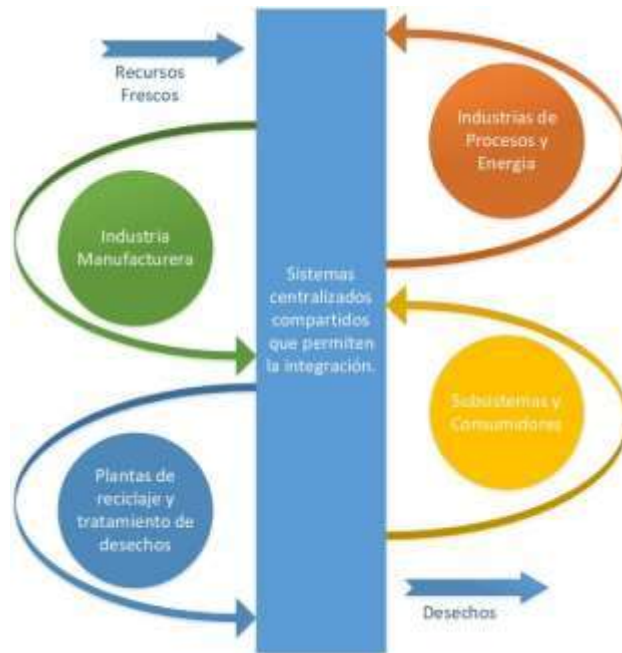


Figura 3. Representación básica de un eco-parque industrial en general.

Cuando las corrientes de subproductos, agua o energía cruzan los límites de batería abandonando un proceso e ingresan a otro proceso como una entrada, se da una conversión salida/entrada, lo cual produce la interacción entre procesos a través del intercambio en el parque. Entonces, una corriente que anteriormente se descargaba como desecho puede ahora traer beneficios económicos a través de su uso como un recurso para otro participante.

Los EIP se proponen como una estrategia para articular el trabajo conjunto de varias empresas de forma tal que se minimicen los impactos medioambientales del grupo y se obtengan mejores resultados económicos. Estos EIP al administrar en conjunto los recursos

de los participantes ofrecen ventajas sobre los beneficios que ofrece el modelo de trabajo individual; entre estas ventajas se encuentran un mejor desempeño, una reducción en el consumo de recursos, lo que se refleja en una reducción de los costos de producción, un beneficio económico y competitividad.

Los EIP presumen un número mayor de oportunidades de integración entre sus elementos, e incluso alrededor de las plantas principales se pueden instalar nuevas creando una especie de cadena de suministro compacta donde el proveedor y consumidor tienen una proximidad geográfica que es posible reducir los costos por transportación. El objetivo del EIP es aprovechar al máximo los recursos en conjunto, lo que implica redes complejas de reúso y reciclaje entre un gran número de corrientes y equipos de procesos a lo largo de todo el EIP, lo que hace que su diseño sea un problema complejo. Es necesario enfocar el problema de la síntesis de estos EIP desde el punto de vista de la optimización, y encontrar las mejores políticas de interacción de tal forma que sea atractivo para todos los participantes, ya que esta es una condición necesaria para que estos sistemas de procesamiento tengan éxito. Se han reportado varios enfoques para sintetizar redes de reciclaje y reúso en eco-parques industriales, incluyendo instalaciones y flujos compartidos [13] y se han reportado varios métodos matemáticos basados en programación matemática [14]–[16].

Además, se han extendido diferentes enfoques para incluir restricciones de propiedad en lugar de restricciones de composición [17]–[20], incorporando el efecto de los desechos en el medio ambiente [21], [22]. También se han reportado enfoques de optimización global [23]–[26]. Chew et al. (2009) propuso un método basado en la teoría de juegos para analizar la interacción entre los participantes en un EIP. Deng et al. (2015) propuso una estrategia para determinar los objetivos de síntesis para las redes de hidrógeno entre plantas

tomando en cuenta la reutilización/reciclaje directo y de purificación en un parque industrial petroquímico. Deng et al. (2014) propusieron un modelo matemático integral para la síntesis de la red de hidrógeno dentro de una refinería.

Redes CHO

En años más recientes se ha propuesto un caso especial de EIP que corresponden aquellos que manejan y procesan sustancias compuestas principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno. Hay un gran número de procesos químicos que pueden calificar como elementos de estos EIP's, el inventario de sustancias que se componen por estos tres átomos es enorme, los más reconocidos son energéticos e hidrocarburos derivados del petróleo, y otros que se generan a partir de gas natural en la rama de la petroquímica, solventes, alcoholes y ácidos, monómeros y polímeros, por mencionar algunos más. Todos estos productos tienen valor en el mercado suficiente como para hacer completamente rentables sus procesos de producción, pero también forman un grupo de procesos que tienen un gran impacto en el medio ambiente, lo que los hace objeto interesante de estudio y que puede ser abordado desde diferentes enfoques.

Noureldin y El-Halwagi (2015) introdujeron el concepto de redes C-H-O y describieron sus generalidades proporcionando un marco de referencia. Ellos definieron las redes C-H-O como un conjunto de plantas con instalaciones centrales compartidas que son diseñadas para permitir el intercambio, conversión, separación, tratamiento, división, mezclado y distribución de corrientes que contienen cualquier compuesto constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno principalmente, y que se puede denotar por la fórmula genérica

$C_\alpha H_\beta O_\gamma$, donde α , β y γ son los coeficientes atómicos en la fórmula molecular del compuesto para el carbono, hidrógeno y oxígeno respectivamente. Al mismo tiempo, proponen un método para determinar los objetivos de uso, producción y generación de desechos bajo los cuales funcionara el sistema multi-planta usando balances atómicos. Esta proposición es la base para los métodos desarrollados posteriormente, y parte de la aseveración de que la identificación de los déficits y excedentes de cada uno de los átomos, Carbono, Hidrógeno y Oxígeno, una vez traducidos a especies químicas representa la máxima integración en la red y por lo tanto el mínimo desperdicio en el uso de sus recurso.

Se plantean la necesidad de una infraestructura común entre los procesos y se denomina intersección de la red, ésta infraestructura es un sistema de interceptores que tienen como propósito proporcionar a las corrientes de proceso las propiedades y condiciones necesarias para que el intercambio sea factible. Estos equipos deben proporcionar la temperatura, presión, entalpía, composición, flujo (entre otros), requeridos a través de operaciones unitarias en equipos como divisores de flujo, intercambiadores de calor, hornos, equipos de separación y purificación, compresores, bombas, y más. Esta intercepción, a su vez contempla los procesos unitarios, rutas químicas, que se precisan para la conversión de los recursos disponibles en su forma actual a las especies necesarias en la red.

Posteriormente, El-Halwagi (2017) plantea un método algebraico para la síntesis de las redes C-H-O que sirve como punto de partida para el desarrollo de métodos más formales, y aporta una exposición más detallada del uso de los balances atómicos para hacer un targeting atómico en la primera etapa de un método que asemeja un *benchmarking* (comparación referencial) a diferentes escalas de diseño de la red.

Topolski et al. (2018) proponen un método más formal con un enfoque de programación matemática, ellos involucran procesos de reacción nuevos que se consideran en la intercepción de la red como nuevos elementos del EIP, es decir nuevas plantas de procesamiento, y describen la interacción de los elementos existentes de la red con las nuevas plantas como una relación “ancla-inquilino”. Utilizan un targeting a diferentes escalas como estrategia para seleccionar nuevas instalaciones "inquilinos" para mejorar el rendimiento de las instalaciones actuales "anclas" formulando un modelo de optimización.

En general, el problema de diseño de las redes C-H-O consiste en encontrar una configuración óptima de las plantas que conforman el EIP, ya sean plantas existentes o nuevas instalaciones, así como la distribución de todas las corrientes involucradas en la integración de acuerdo a objetivos específicos.

VI. METODOLOGÍA.

Para el desarrollo de esta Tesis, en primer lugar se plantea el problema a resolver que involucra la síntesis óptima de las redes C-H-O, y a continuación se presentan las propuestas de solución al problema.

Planteamiento del problema

Dado un conjunto de Plantas de procesamiento de hidrocarburos existentes (P_1, P_2, \dots, P_n) localizadas en un mismo lugar, cada una tiene un conjunto de productos, subproductos o corrientes de desecho que se consideran como fuentes internas de la red (i_1, i_2, \dots, i_n), así como unidades de proceso que requieren corrientes másicas con cierta composición que se consideran como *sinks* (j_1, j_2, \dots, j_n). Las fuentes internas aportan y los *sinks* requieren ciertas especies químicas que contienen elementos Carbono, Hidrógeno y Oxígeno. Se propone la posible instalación de un nuevo conjunto de plantas químicas (P^{New}_1, P^{New}_n) que procesan químicamente las fuentes internas (conversión química) y un nuevo grupo de instalaciones y equipos de proceso compartidos entre las plantas del EIP, llamadas interceptores (k_1, k_2, \dots, k_n) usados para tratar las fuentes internas (calentamiento, enfriamiento, compresión, etc.) según sea requerido para satisfacer las demandas de los *sinks* al mismo tiempo que se utilice al máximo los recursos actuales. Fuentes frescas externas a la red (F_1, F_2, \dots, F_n) pueden utilizarse para satisfacer adicionalmente los requerimientos del EIP, mientras que se tienen corrientes salientes de la red (D_1, D_2, D_n) que según sus cualidades se clasifican en desechos o productos con algún valor agregado (ver Fig. 4).

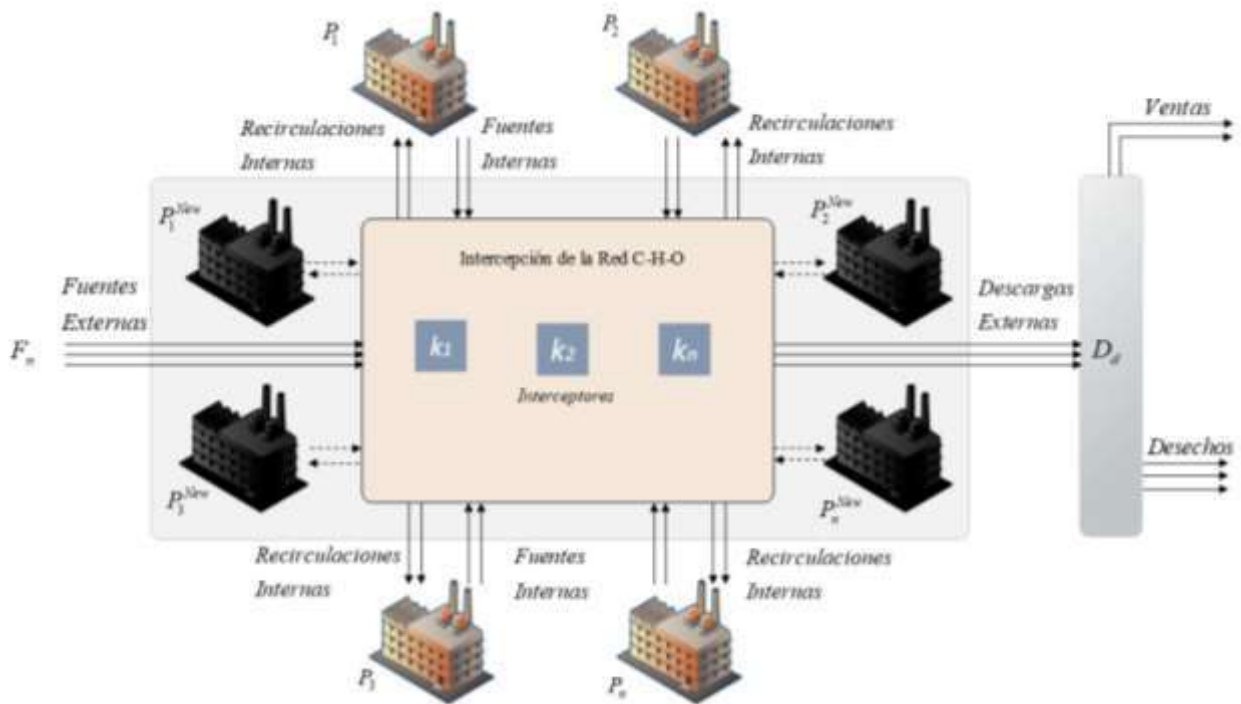


Figura 4. Representación esquemática del problema de diseño de las redes C-H-O.

Propuestas para la solución al problema de síntesis de redes C-H-O

Se proponen dos métodos para abordar el problema de la síntesis de las Redes C-H-O, ambos métodos son desarrollados usando herramientas de optimización y se describen a continuación.

Método 1. Un enfoque Secuencial

Este enfoque se compone de dos etapas, cada una se plantea como un problema de optimización (ver **Figura 5**). En la primera etapa, nivel átomo-especie, se determinan los objetivos de uso mínimo de recursos frescos y descargas de la red conforme una función

objetivo económica a partir de un modelo de programación lineal (LP), las ecuaciones que conforman este modelo son balances en base atómica, para luego ser reconciliadas en especies químicas. En la segunda etapa, nivel multi-planta, se utiliza programación disyuntiva para generar un modelo Mixto-Entero Lineal (MILP) que sirva para determinar la configuración de la red, una variable binaria modela la necesidad de instalar una nueva planta de proceso. Los resultados de los flujos frescos demandados y descargas obtenidos en la primera etapa son parámetros para esta segunda etapa, la configuración de la red que se obtenga debe ser la que represente el menor costo total anual.

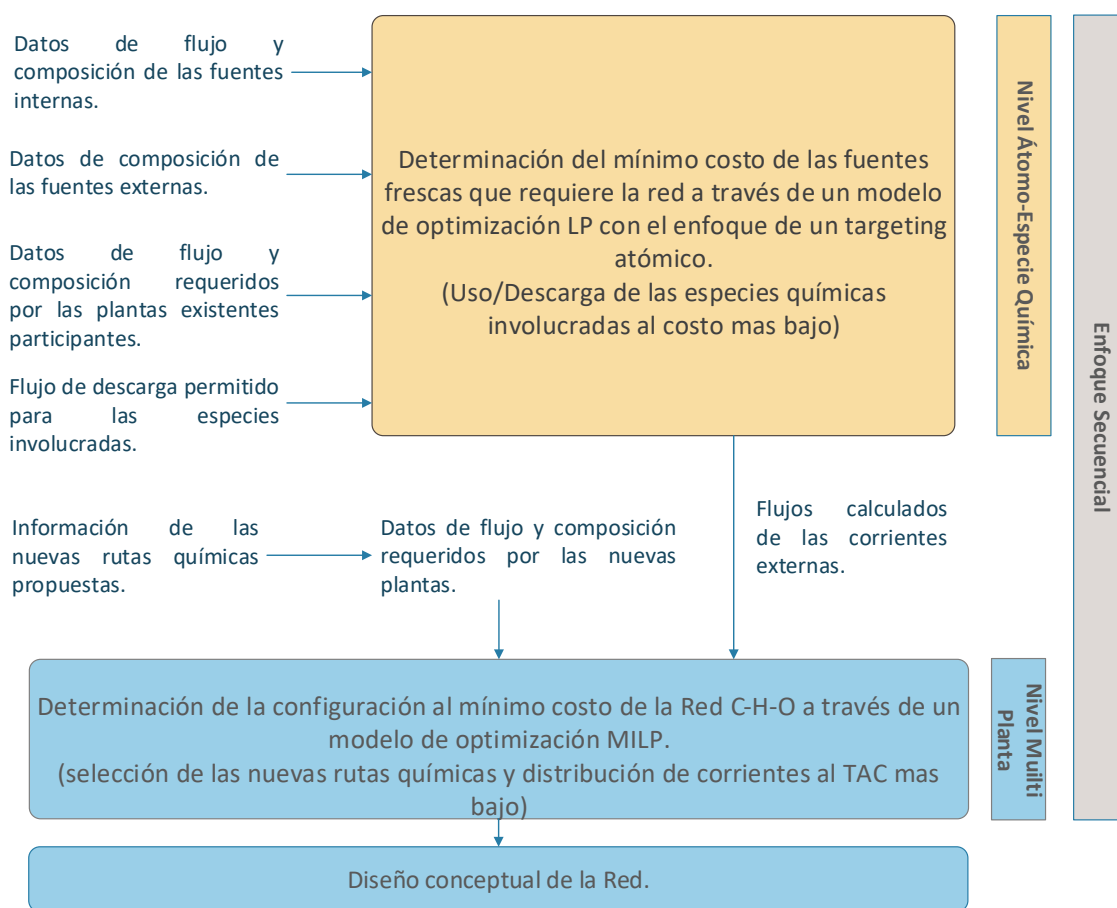


Figura 5. Síntesis de las Redes C-H-O a través de un enfoque secuencial.

Este método secuencial implica los siguientes modelos matemáticos:

Nivel Átomo-Especie

Con la composición de las fuentes internas (y_{s,i,p_1}^{source}) y el flujo másico correspondiente (

F_{i,p_1}^{source}), así como el peso molecular (PM_s), se determina el flujo molar de las especies

químicas (W_{s,i,p_1}) en las fuentes internas como sigue:

$$W_{s,i,p_1} = \frac{F_{i,p_1}^{source} * y_{s,i,p_1}^{source}}{PM_s}, \quad \forall s, i, p_1 \quad (1)$$

Después, se determinan los flujos atómicos para el carbono ($A_{i,p_1}^{IntSource-C}$), hidrógeno (

$A_{i,p_1}^{IntSource-H}$), y oxígeno ($A_{i,p_1}^{IntSource-O}$) presentes en cada fuente interna, de acuerdo al

coeficiente estequiométrico de las diferentes especies (α_s para el carbono, β_s para el

hidrógeno y γ_s oxígeno) y los flujos molares (W_{s,i,p_1}):

$$A_{i,p_1}^{IntSource-C} = \sum_s \alpha_s W_{s,i,p_1}, \quad \forall i, p_1 \quad (2)$$

$$A_{i,p_1}^{IntSource-H} = \sum_s \beta_s W_{s,i,p_1}, \quad \forall i, p_1 \quad (3)$$

$$A_{i,p_1}^{IntSource-O} = \sum_s \gamma_s W_{s,i,p_1}, \quad \forall i, p_1 \quad (4)$$

A continuación el flujo total atómico de carbono, hidrógeno y oxígeno para las diferentes plantas se determina con las siguientes relaciones:

$$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-C}} = \sum_i A_{i,p_1}^{\text{IntSource-C}}, \quad \forall p_1 \quad (5)$$

$$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-H}} = \sum_i A_{i,p_1}^{\text{IntSource-H}}, \quad \forall p_1 \quad (6)$$

$$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-O}} = \sum_i A_{i,p_1}^{\text{IntSource-O}}, \quad \forall p_1 \quad (7)$$

Con el flujo (F_{k,p_1}^{sink}) y la composición ($y_{s,k,p_1}^{\text{sink}}$) de la demanda de cada *sink* y con el peso molecular, se determina el flujo molar de cada especie para cada *sink* de las diferentes plantas (G_{s,k,p_1}) como sigue:

$$G_{s,k,p_1} = \frac{F_{k,p_1}^{\text{sink}} * y_{s,k,p_1}^{\text{sink}}}{PM_s}, \quad \forall s, k, p_1 \quad (8)$$

El flujo atómico de carbono ($A_{k,p_1}^{\text{Demand-C}}$), hidrógeno ($A_{k,p_1}^{\text{Demand-H}}$) y oxígeno ($A_{k,p_1}^{\text{Demand-O}}$) demandado por cada *sink* en cada una de las plantas se determina considerando al coeficiente estequiométrico para cada especie (α_s , β_s y γ_s) y el flujo molar (G_{s,k,p_1}) como sigue:

$$A_{k,p_1}^{\text{Demand-C}} = \sum_s \alpha_s G_{s,k,p_1}, \quad \forall k, p_1 \quad (9)$$

$$A_{k,p_1}^{\text{Demand-H}} = \sum_s \beta_s G_{s,k,p_1}, \quad \forall k, p_1 \quad (10)$$

$$A_{k,p_1}^{\text{Demand-O}} = \sum_s \gamma_s G_{s,k,p_1}, \quad \forall k, p_1$$

(11)

El flujo atómico total que demanda cada planta es la suma de las demandas de todos los *sink*:

$$A_{p_1}^{\text{Demand-C}} = \sum_k A_{k,p_1}^{\text{Demand-C}}, \quad \forall p_1 \quad (12)$$

$$A_{p_1}^{\text{Demand-H}} = \sum_k A_{k,p_1}^{\text{Demand-H}}, \quad \forall p_1 \quad (13)$$

$$A_{p_1}^{\text{Demand-O}} = \sum_k A_{k,p_1}^{\text{Demand-O}}, \quad \forall p_1 \quad (14)$$

El flujo de las corrientes frescas (F_r^{fresh}) por el coeficiente estequiométrico promedio de las especies presentes en la corriente (α_r para el carbono, β_r para el hidrógeno, y γ_r para el oxígeno) es igual al flujo total de cada átomo en las corrientes frescas externas que junto con los flujos atómicos totales de las fuentes internar debe satisfacer las demandas atómicas de todos los *sinks* de la red y balancear la descarga.

$$\sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-C}} + \sum_r \alpha_r F_r^{\text{fresh}} = \sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{Demand-C}} + \sum_{p_1} D_{p_1}^{\text{Discharge-C}} \quad (15)$$

$$\sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-H}} + \sum_r \beta_r F_r^{\text{fresh}} = \sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{Demand-H}} + \sum_{p_1} D_{p_1}^{\text{Discharge-H}} \quad (16)$$

$$\sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-O}} + \sum_r \gamma_r F_r^{\text{fresh}} = \sum_{p_1} A_{p_1}^{\text{Demand-O}} + \sum_{p_1} D_{p_1}^{\text{Discharge-O}} \quad (17)$$

Las restricciones para la descarga de especies de la red se establecen como sigue:

La descarga total de cada átomo ($D_{p_1}^{\text{Discharge-C}}$, $D_{p_1}^{\text{Discharge-H}}$ y $D_{p_1}^{\text{Discharge-O}}$) en una planta es igual al flujo de descarga de una especie química (D_{s,p_1}) por su coeficiente estequiométrico:

$$D_{p_1}^{\text{Discharge-C}} = \sum_s \alpha_s D_{s,p_1}, \quad \forall p_1 \quad (18)$$

$$D_{p_1}^{\text{Discharge-H}} = \sum_s \beta_s D_{s,p_1}, \quad \forall p_1 \quad (19)$$

$$D_{p_1}^{Discharge-O} = \sum_s \gamma_s D_{s,p_1}, \quad \forall p_1 \quad (20)$$

Y la suma de la descarga de una especie de todas las plantas debe ser menor al máximo permitido (D_s^{Max}):

$$\sum_{p_1} D_{s,p_1} \leq D_s^{Max}, \quad \forall s \quad (21)$$

El costo asociado con el consumo de recursos frescos se minimiza a través de la siguiente función objetivo:

$$\min \text{costFF} = \sum_r F_r^{fresh} Cost_r \quad (22)$$

Nivel Multi-Planta

Una vez que el flujo óptimo de corrientes frescas (F_r^{fresh}) ha sido determinado, el siguiente paso es encontrar la configuración óptima de toda la red, que incluye la disposición de las corrientes frescas y fuentes internas a lo largo de la red, la evaluación de los beneficios que obtendría la red si nuevas plantas de procesamiento fueran instaladas y así como la selección de estas entre un conjunto de propuestas.

La superestructura presentada en la **Figura 6** es usada para desarrollar el modelo de optimización para la segunda etapa, en la superestructura se presentan tanto las plantas existentes como las posibles nuevas plantas, las cuales tienen tanto fuentes internas para ofrecer a la red como sinks que demandan recursos de la misma. Las fuentes internas pueden tener dos objetivos, satisfacer parte o todas las demandas de las plantas existentes o ser segregadas a las posibles nuevas plantas para ser transformadas en otras corrientes con

las especies químicas necesarias para cumplir con los objetivos establecidos en la primera etapa del método. Las nuevas plantas a instalar cuentan también con los dos tipos de corrientes: fuentes internas y demandas que también deben satisfacerse, pero también nuevas descargas. Además, las corrientes frescas externas se usan para satisfacer las necesidades de todas las plantas tomando en cuenta su costo. Entonces, el modelo de optimización debe determinar el sistema integrado que satisfaga las demandas de las diferentes plantas con la función objetivo donde se debe maximizar el beneficio económico. Basado en esta superestructura, el modelo se plantea como sigue:

Primero se debe determinar los flujos de las especies en las fuentes frescas ($F_s^{fresh-species}$) con el flujo total de las fuentes externas (F_r^{fresh}) y su composición ($\varphi_{r,s}$):

$$F_s^{fresh-species} = \sum_r \varphi_{r,s} \cdot F_r^{fresh}, \quad \forall s \quad (23)$$

El flujo de las especies en las fuentes internas de las diferentes plantas ($F_{s,p}^{source-species}$) puede determinarse tomando en cuenta el flujo total de las fuentes internas ($F_{i,p}^{source}$) y su composición ($\omega_{i,s,p}$):

$$F_{s,p}^{source-species} = \sum_i \omega_{i,s,p} \cdot F_{i,p}^{source}, \quad \forall s, p \quad (24)$$

Las especies de las fuentes frescas ($F_s^{fresh-species}$) pueden ser segregadas y enviadas a las diferentes plantas ($f_{s,p}^{fresh-species}$):

$$F_s^{fresh-species} = \sum_p f_{s,p}^{fresh-species}, \quad \forall s \quad (25)$$

Las especies en las diferentes fuentes internas ($F_{s,p}^{source-species}$) pueden ser enviadas a las diferentes plantas ($f_{s,p,pp}^{source-species}$) o ser descargadas de la red ($f_{s,p}^{source-species-waste}$):

$$F_{s,p}^{source-species} = \sum_{pp} f_{s,p,pp}^{source-species} + f_{s,p}^{source-species-waste}, \quad \forall s, p \quad (26)$$

Después, el flujo de las especies para cada planta ($F_{s,pp}^{sink-species}$) se calcula con los flujos que se requieren en los sinks de las diferentes plantas ($F_{k,s,pp}^{sink}$) y la composición requerida ($\tau_{k,s,pp}$):

$$F_{s,pp}^{sink-species} = \sum_k \tau_{k,s,pp} \cdot F_{k,s,pp}^{sink}, \quad \forall s, pp \quad (27)$$

Las demandas de las especies en una planta ($F_{s,pp}^{sink-species}$) pueden satisfacerse con especies segregadas de otras plantas ($f_{s,p,pp}^{source-species}$) o de las fuentes frescas ($f_{s,pp}^{fresh-species}$):

$$F_{s,pp}^{sink-species} = \sum_p f_{s,p,pp}^{source-species} + f_{s,pp}^{fresh-species}, \quad \forall s, pp \quad (28)$$

La descarga total de las especies ($W_s^{species}$) es la suma de las descargas de todas las plantas ($f_{s,p}^{source-species-waste}$):

$$W_s^{species} = \sum_p f_{s,p}^{source-species-waste}, \quad \forall s \quad (29)$$

La siguiente disyunción es usada para determinar la existencia de las nuevas plantas a través de la variable binaria ($z_{p2}^{New-Plant}$). De esta forma, cuando una planta nueva es necesaria en la red, es decir si existe (la variable binaria es uno), las nuevas fuentes y las

demandas para los nuevos sinks son consideradas, así como el costo asociado y el *Profit*. Cuando una planta nueva no es necesaria (es decir la variable binaria es cero), las corrientes asociadas y las demandas de sus sinks son cero al igual que el costo y el *Profit*.

$$\left[\begin{array}{l} z_{p2}^{New-Plant} \\ F_{i,p2}^{source} = F_{i,p2}^{source-given}, \quad \forall i \\ F_{k,p2}^{sink} = F_{k,p2}^{sink-given}, \quad \forall j \\ CostPlant_{p2} = CostPlant_{p2}^{given} \\ ProfitPlant_{p2} = ProfitPlant_{p2}^{var} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{l} \neg z_{p2}^{New-Plant} \\ F_{i,p2}^{source} = 0, \quad \forall i \\ F_{k,p2}^{sink} = 0, \quad \forall j \\ CostPlant_{p2} = 0 \\ ProfitPlant_{p2} = 0 \end{array} \right], \quad \forall p_2 \quad (30)$$

La disyunción anterior se reformula como sigue:

$$F_{i,p2}^{source} = F_{i,p2}^{source-given} \cdot z_{p2}^{New-Plant}, \quad \forall i, p_2 \quad (31)$$

$$F_{k,p2}^{sink} = F_{k,p2}^{sink-given} \cdot z_{p2}^{New-Plant}, \quad \forall k, p_2 \quad (32)$$

$$CostPlant_{p2} = CostPlant_{p2}^{given} \cdot z_{p2}^{New-Plant}, \quad \forall p_2 \quad (33)$$

Las corrientes de son descargadas al medio ambiente se dividen en dos, por un lado aquellas que representan un beneficio económico a la red, es decir las que se pueden considerar como productos con un valor agregado, y por otro lado las que representan un costo por ser tratadas o desechadas. De esta forma asociando un costo de venta o un costo de descarga podemos modelar los costos/beneficios a la red:

$$ProfitPlant_{p2} = \sum_s f_{s,p}^{source-species-waste} \cdot SellCost_s, \quad \forall s, p \quad (34)$$

$$DischargeCost_p = \sum_s f_{s,p}^{source-species-waste} \cdot DisCost_s, \quad \forall s, p \quad (35)$$

La función objetivo consiste en minimizar el costo total anual (TAC), el cual toma en cuenta el costo de los recursos frescos, el ingreso por la venta de productos de las nuevas y su costo de instalación, así como el costo de las descargas de todas las plantas:

$$\min TAC = \left(\sum_r uc_r^{fresh} \cdot F_r^{fresh} - \sum_{p2} ProfitPlant_{p2} + \sum_p DischargeCost_p \right) \square H_y + \left(\sum_{p2} CostPlant_{p2} \right) \square k_f \quad (36)$$

Este método lleva a una solución aceptable, cada etapa garantiza una solución óptima por separado, sin embargo, como la primera solución fija los valores de los flujos de las alimentaciones frescas, esto restringe la solución del segundo modelo, si estos flujos se dejan como variables el problema se hace más flexible y la región de búsqueda para la solución se incrementa, y los valores asignados a estas variables pueden favorecer la minimización del costo de la red. Esta es la razón por la cual un enfoque simultáneo se describe a continuación.

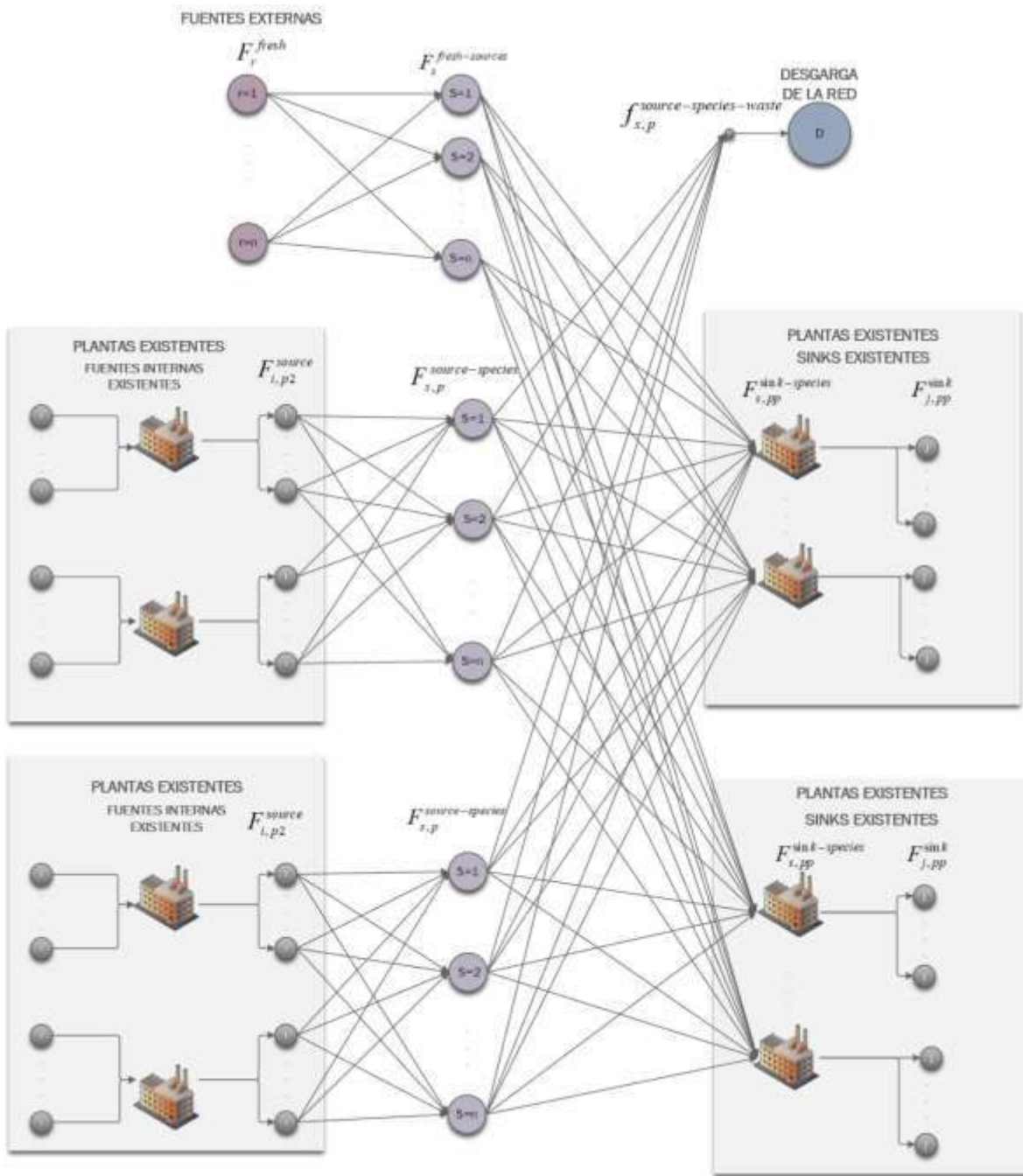


Figura 6. Superestructura propuesta para el desarrollo del modelo de optimización.

Método 2. Un enfoque simultáneo

Este enfoque determina la configuración óptima de un eco-parque industrial en una sola etapa. Debido a la formulación del modelo, usando las ecuaciones (23) a (35) es posible obtener una solución óptima en un sólo paso, ver **Figura 7**, la cual incluye determinar los requerimientos mínimos de recursos frescos, descargas mínimas al medio ambiente y la selección de las nuevas plantas de proceso que mejoran el funcionamiento del EIP así como la distribución de corrientes.

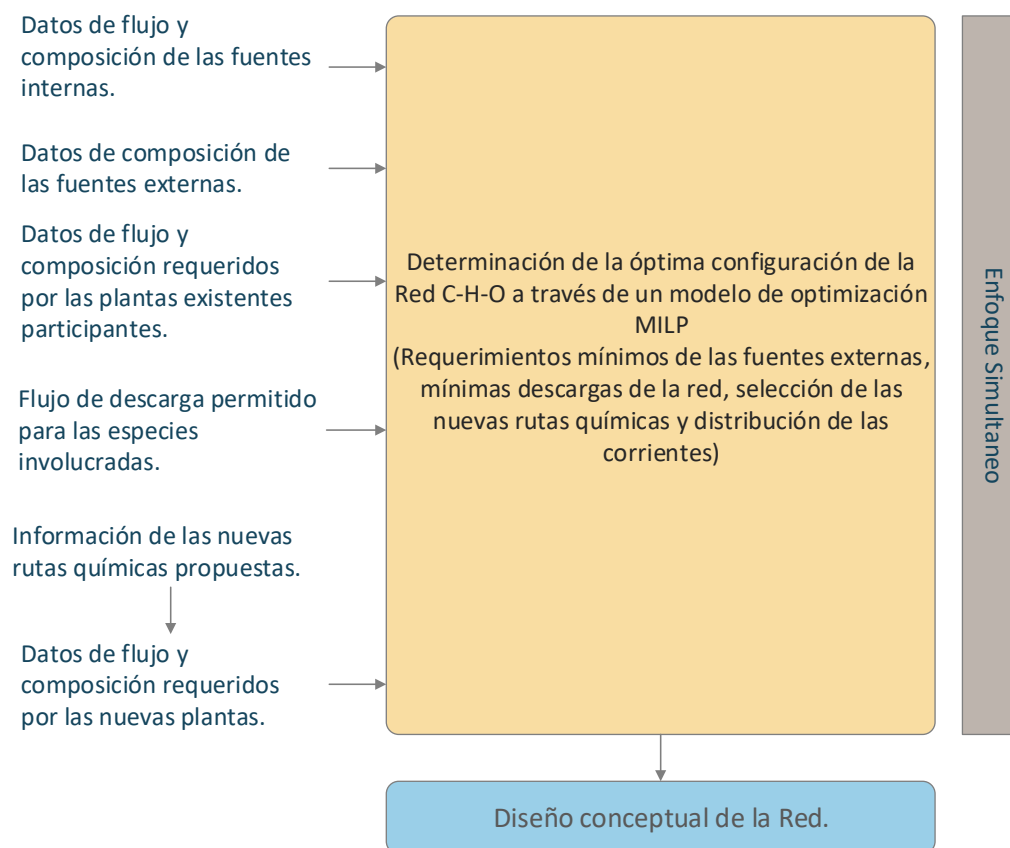
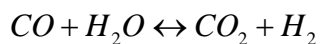
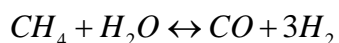
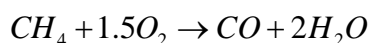


Figura 7. Síntesis de las redes C-H-O a través de un enfoque simultáneo con un modelo MILP.

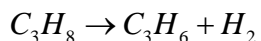
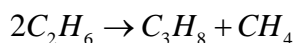
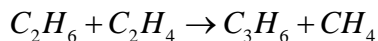
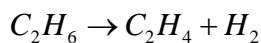
VII. CASO DE ESTUDIO

El caso de estudio seleccionado para la implementación de las propuestas de solución ha sido estudiado con anterioridad [31] y se muestra esquemáticamente en la **Figura 8**. En este caso se propone satisfacer las demandas de metanol de una planta productora de propileno (MTP) y las demandas de ácido acético de una planta productora de acetato de vinilo (VAM) a partir de las corrientes de desecho del conjunto de plantas existentes (GTL, Etileno, PDH) y con las materias primas disponibles.

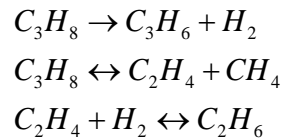
El proceso Gas-to-Liquid (GLT) tiene como objetivo convertir químicamente el gas a hidrocarburos de cadena larga que por lo general estarán en el rango de los combustibles de transporte líquidos. Este proceso se compone principalmente de tres pasos: reformación de gas natural con vapor de agua para producir gas de síntesis (CO y H_2), seguido de una reacción Fischer-Tropsch (FT) y finalmente mejora de los productos utilizando craqueo e hidro craqueo [32] En la primera etapa del proceso, una de las tecnologías más usadas es la reformación auto-térmica (ATR) del gas natural para obtener gas de síntesis como sigue:



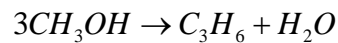
Un proceso de producción de etileno por medio del craqueo del etano. Este proceso descrito de forma simple, consiste en alimentar etano pre tratado (dulce) a un horno de craqueo dentro del cual se llevan a cabo las siguientes reacciones primarias y secundarias [33]:



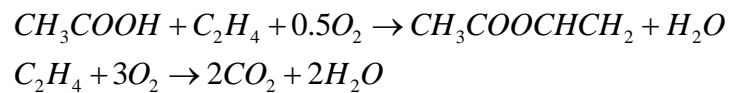
Proceso de deshidrogenación del propano (PDH), el cual se lleva a cabo en un reactor catalítico donde tiene lugar la reacción primaria y otras reacciones secundarias como sigue [34]:



Producción de propileno a partir de metanol (MTP), en el cual el metanol es deshidratado primero a éter dimetílico en un pre-reactor adiabático, luego el efluente es enviado a un reactor donde se convierte en más del 99% y cuyo principal producto es propileno [35] [36]. Se sigue la siguiente reacción primaria global



La producción de monómero de acetato de vinilo (VAM), que se basa en la reacción de ácido acético (AA) con etileno y oxígeno. Las siguientes son las reacciones primarias y secundarias:



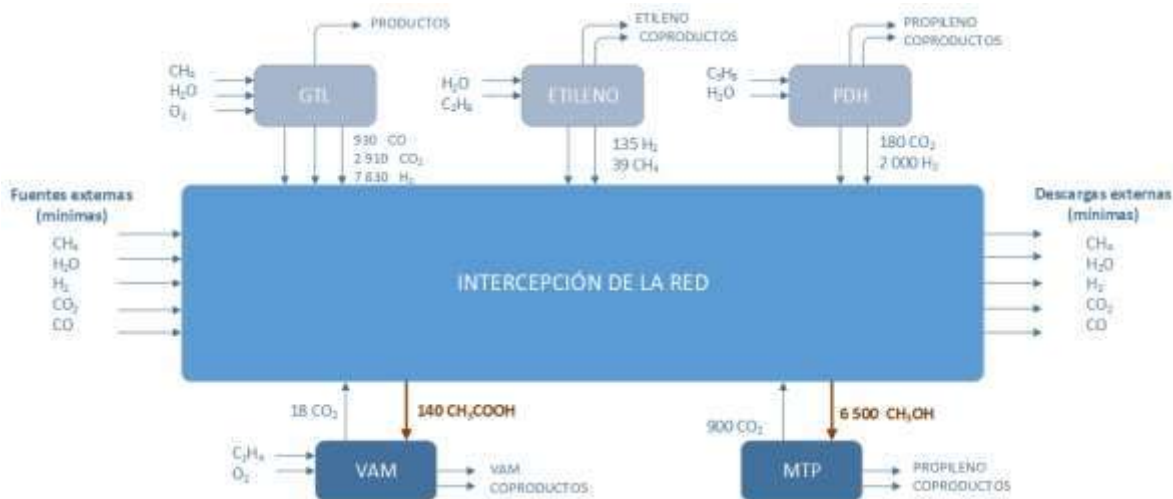


Figura 8. Caso de estudio (Flujos en kmol/h)

Se proponen el siguiente conjunto de rutas químicas para la producción de metanol y ácido acético, también algunas rutas para la obtención de hidrógeno a partir de los recursos disponibles en la red.

Síntesis de metanol a partir de *syngas*



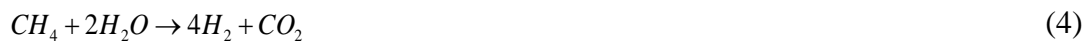
Síntesis de metanol a partir de hidrógeno y dióxido de carbono



Reformación del metano con vapor



Reformación del metano con vapor



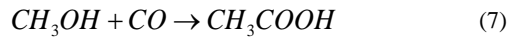
Reformación del metano en seco



Water gas shift reaction



Carbonilación del metanol para producir ácido acético



La información de las tecnologías anteriores se detalla a continuación:

Los costos de compra y venta de las especies químicas involucradas para el caso de estudio se muestran en la **Tabla 1** y **Tabla 2** [37] [38]

Tabla 1. Costo de compra de las alimentaciones frescas.

Especie	(USD/kmol)
CO	0.5
CO ₂	0.00059
H ₂	1.25
CH ₄	2.5
H ₂ O	0.0005
Ácido acético	28.8
Metanol	7.616

Tabla 2. Costo de venta de las especies químicas en la descarga.

Especie	(USD/kmol)
CO	0
CO ₂	0
H ₂	1.25
CH ₄	2.5
Ácido acético	27.8
Metanol	6.616
H ₂ O	0

Los tamaños propuestos para las nuevas plantas así como el costo fijo de instalación asociado a las mismas se muestra en la **Tabla 3** [39]-[41].

Tabla 3. Costo de instalación y capacidad de procesamiento de las nuevas plantas.

	Baja Capacidad		Media Capacidad		Alta-Capacidad	
Tecnología	Capacidad (ton/d)	Costo fijo de Instalación (10 ⁸ USD)	Capacidad (ton/d)	Costo fijo de Instalación (10 ⁸ USD)	Capacidad (ton/d)	Costo fijo de Instalación (10 ⁸ USD)
1	1200	2.3	1500	2.64	1682	2.875
2	1200	2.3	1500	2.64	1682	2.875
3	24	1.8	30	2.07	34	2.25
4	24	1.8	30	2.07	34	2.25
5	24	1.8	30	2.07	34	2.25
6	24	1.8	30	2.07	34	2.25
7	200	1.5	252	1.72	283	1.87

Los costos de las plantas asociados a las descargas se evalúan en relación solo a las emisiones de dióxido de carbono, y estas se cuantifican como un análogo al el incentivo por tonelada de CO₂ no emitida, en este caso como como un impuesto que se agrega al costo del sistema, y toma un valor de 12 USD/ Ton.

VIII. RESULTADOS

Los resultados serán analizados bajo dos escenarios, el primero escenario A muestra los resultados de la primera etapa del enfoque secuencial, mientras que el escenario B muestra los resultados del enfoque simultaneo, el cual a su vez será subdividido en tres escenarios, donde para cada uno se utilizan diferentes capacidades de procesamiento para las nuevas plantas (ver **Tabla 3**).

Escenario A. Resultados para la primera etapa del enfoque secuencial

Bajo este escenario, se implementa la primera etapa del enfoque secuencial, el modelo de optimización para esta etapa a nivel átomo-especie (ecuaciones 1-22), se codifica en el software GAMS. La **Figura 9** presenta los resultados para el mismo problema reportado por El-Halwagi (2017) mediante un targeting atómico algebraico y el obtenido con el enfoque propuesto.

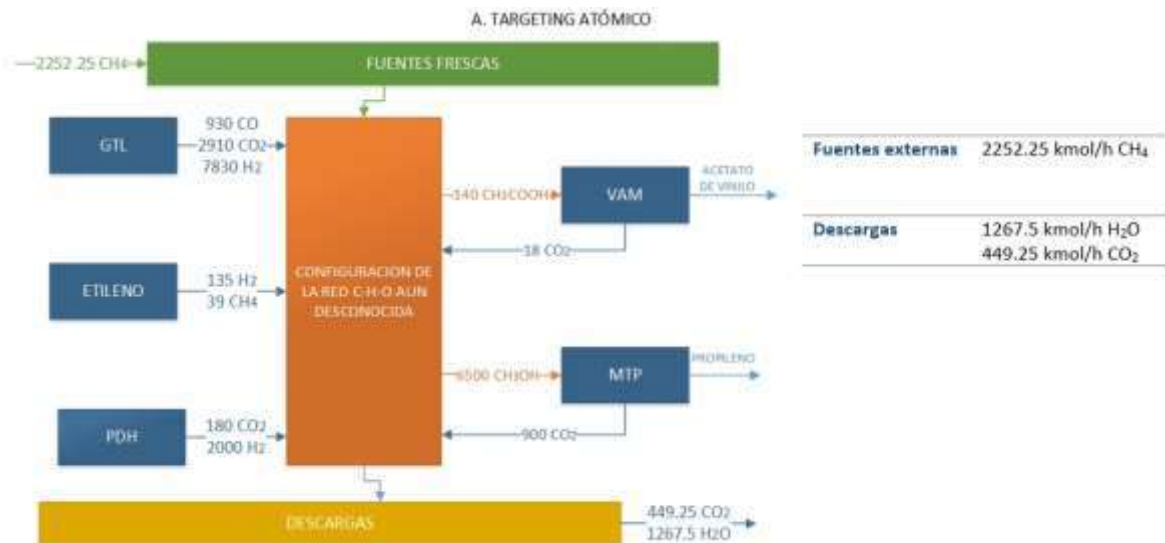


Figura 9. Solución para el enfoque secuencial obtenido en este trabajo y el reportado por El-Halwagi (2017).

Los resultados obtenidos por medio del targeting atómico algebraico indican que si se suministra una corriente externa de 2252,25 kmol / h de metano, la red puede satisfacer los requerimientos de 140 kmol / h de ácido acético y 6500 kmol / h de metanol que se requieren en el sistema existente, además se determina que la descarga de cada especie química: 1267.5 kmol / h de H₂O y 449.25 kmol / h de CO₂. Sin embargo, este método simplificado provee la solución de un sistema de ecuaciones algebraicas para el caso especial de tener tres corrientes de alimentación nuevas y tres corrientes de descarga. Debido a que solo hay tres ecuaciones de balance atómico, el targeting algebraico se puede usar para identificar objetivos para tres especies químicas. El modelo de optimización del método secuencial aquí desarrollado puede utilizarse para resolver cualquier cantidad de especies y minimizar no sólo los flujos de los recursos frescos y corrientes de desecho, sino también los costos asociados a estas corrientes. Además, el enfoque propuesto también puede adaptarse a cualquier cantidad de restricciones. Para este caso de estudio, utilizando la misma restricción sobre la descarga máxima de CO₂ dada por El-Halwagi (2017), los resultados son equivalentes y se presentan en la **Figura 9**. No obstante, si esta restricción cambia, por ejemplo si el flujo permitido de las descargas aumenta, los resultados son diferentes, en este caso se acepta más monóxido de carbono y la demanda de metano disminuye, obedeciendo siempre a la función objetivo económica.

Escenario B. Resultados para el enfoque simultáneo

El modelo se codificó en el software GAMS y se resolvió para los tres escenarios diferentes que se consideraron, cada uno con un tamaño diferente para las nuevas plantas químicas: pequeño, mediano y grande (ver **Tabla 3**). La **Figura 10** muestra los resultados para el escenario B1, que corresponde a una baja capacidad para las nuevas plantas. En la solución

óptima para este escenario, se requiere una nueva planta de Carbonilación de metanol para producir ácido acético, también se requieren dos nuevas plantas para producir metanol (a partir de CO₂ y de gas de síntesis), para satisfacer la demanda de la planta de ácido acético; el metano que no se usa se puede vender. Aun con el metanol producido en estas dos nuevas plantas es necesario alimentar el 54% de metanol fresco.

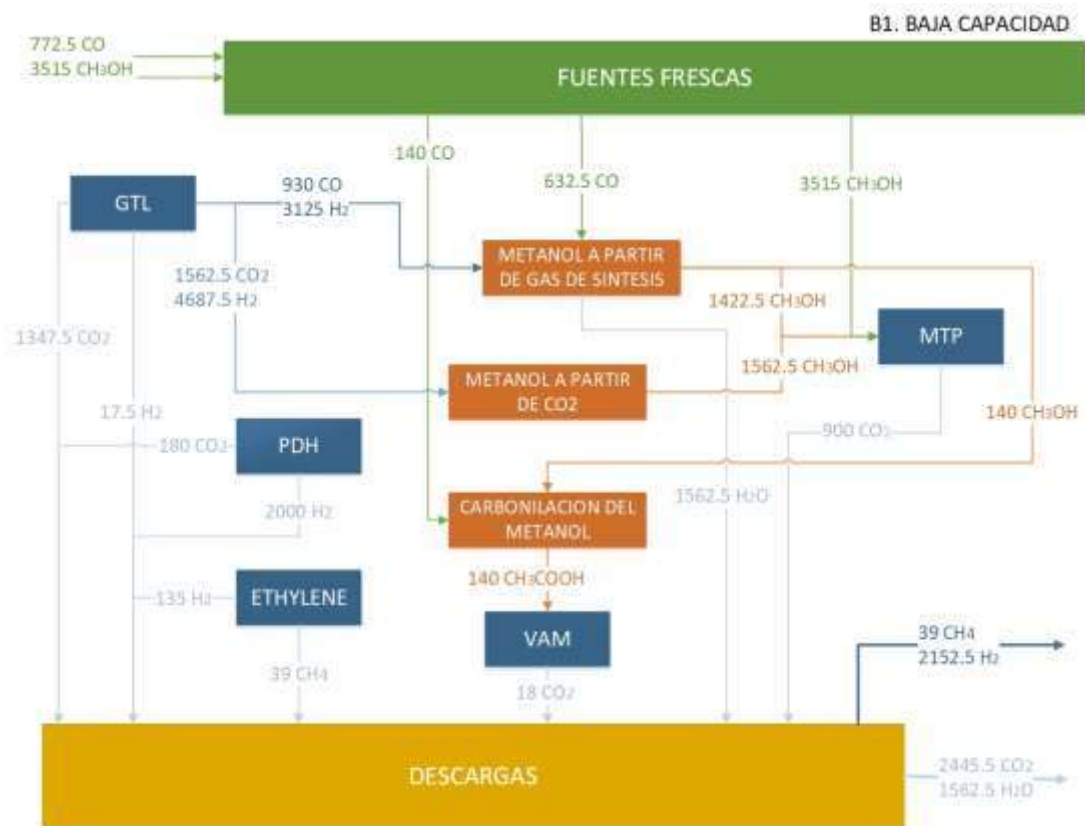


Figura 10. Representación esquemática del problema para el escenario B1: baja capacidad.

La **Figura 11** muestra la representación esquemática de la solución en el escenario B2, para una capacidad media para las nuevas plantas químicas. En este caso, se necesitan las mismas plantas nuevas para la solución del escenario B1 (carbonilación de metanol y producción de metanol a partir de CO₂ y gas de síntesis), sin embargo, la mayor capacidad

de estas dos nuevas plantas permite disminuir la demanda de metanol fresco al 42.5% y la producción extra de ácido acético permite vender un 20% de la producción total, esto disminuye el *TAC* incluso si el costo de instalación asociado a las nuevas plantas es mayor.

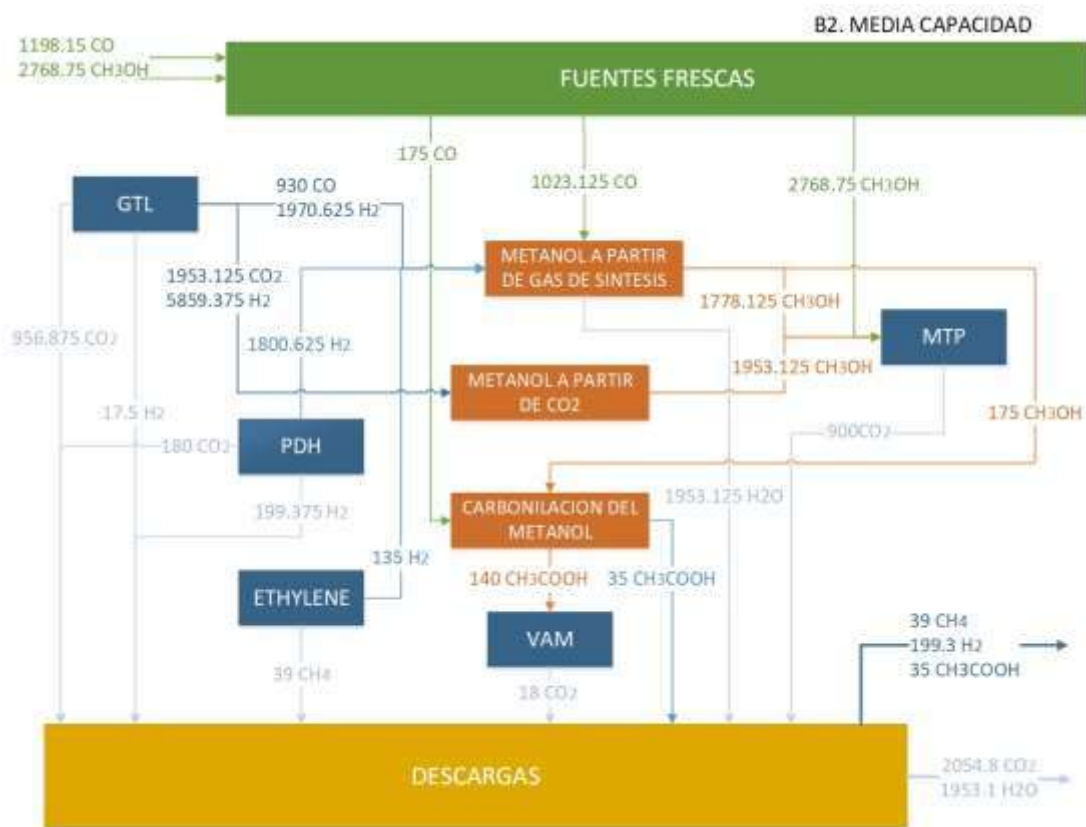


Figura 11. Representación esquemática del problema en el escenario B2: media capacidad.

La **Figura 12** muestra la solución para el Escenario B3 con alta capacidad para nuevas plantas químicas. En este caso, se necesitan las mismas tres nuevas plantas (Carbonilación de metanol y metanol a partir de CO₂ y gas de síntesis), y la producción en exceso de ácido acético en la planta de Carbonilación es del 29%. Las dos plantas para la producción de metanol permiten reducir el metanol fresco hasta en un 35.7%, por lo que el *TAC* disminuye significativamente.

En este escenario se tiene el mejor valor para la función objetivo, sin embargo en este punto de operación, los recursos de hidrógeno inicialmente disponibles en la red son insuficientes para cubrir la demanda de las nuevas plantas para la producción de metanol, es necesario entonces analizar que el objetivo incipiente de la red era, en un principio, satisfacer las demandas de dos plantas por medio del uso apropiado de los recursos ya existentes, y disminuir consumos externos, entonces se debe tomar una decisión en función de esto o replantear objetivos.

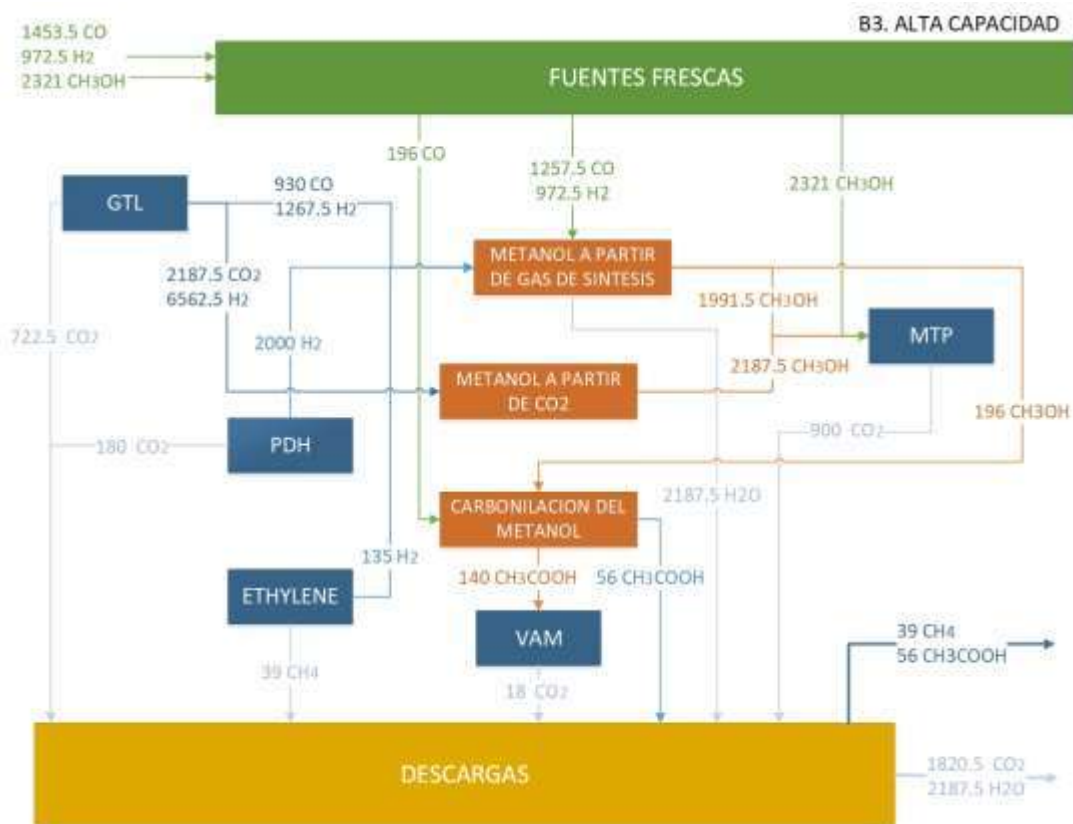


Figura 12. Representación esquemática del problema en el escenario B3: alta capacidad.

Ahora es necesario comparar los resultados obtenidos con el método anterior con el caso en el que no se instala ninguna planta nueva, este caso se define como *Solución del Caso Base*,

con el objetivo de comparar las soluciones con respecto al TAC, la solución del caso base será considerada como punto de referencia donde su TAC toma el valor del 100% a partir de esta referencia el TAC para los tres casos (B1, B2 y B3) serán calculados (ver **Figura 13**). Se puede apreciar como bajo los tres escenarios que se plantearon, el TAC es menor que para la solución del caso base, siendo la solución que contempla las plantas nuevas de mayor capacidad de procesamiento la que representa el menor costo total anual.

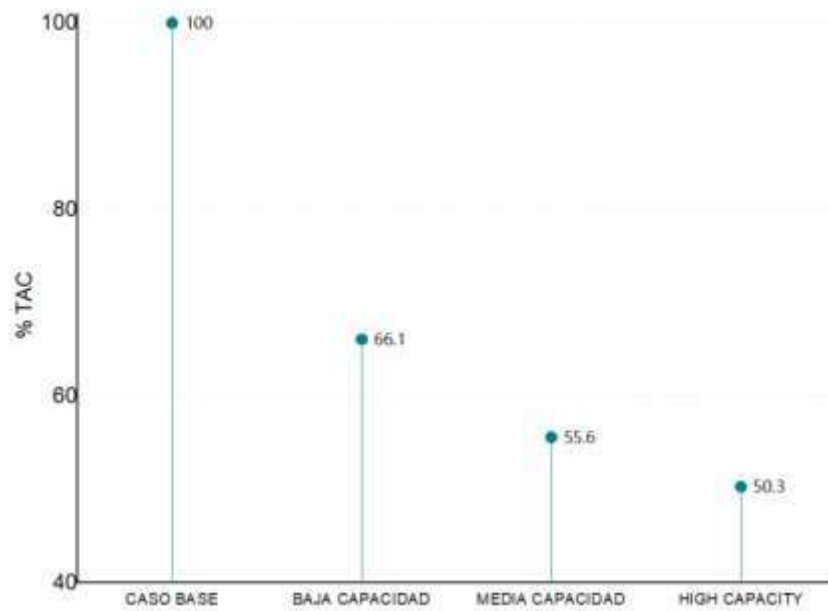


Figura 13. Comportamiento TAC para los diferentes escenarios analizados

Otros aspectos a comparar son el uso y descargas que representa cada una de las soluciones que se presentan. La **Figura 14** muestra la cantidad de emisiones de CO₂ y descargas de agua desde la red, la reducción de las emisiones de CO₂ en más del 50% desde el caso base hasta el escenario B3, sin embargo las descargas de agua aumentan considerablemente, por

lo que es importante evaluar una alternativa para tratar esta agua o seleccionar una solución intermedia.

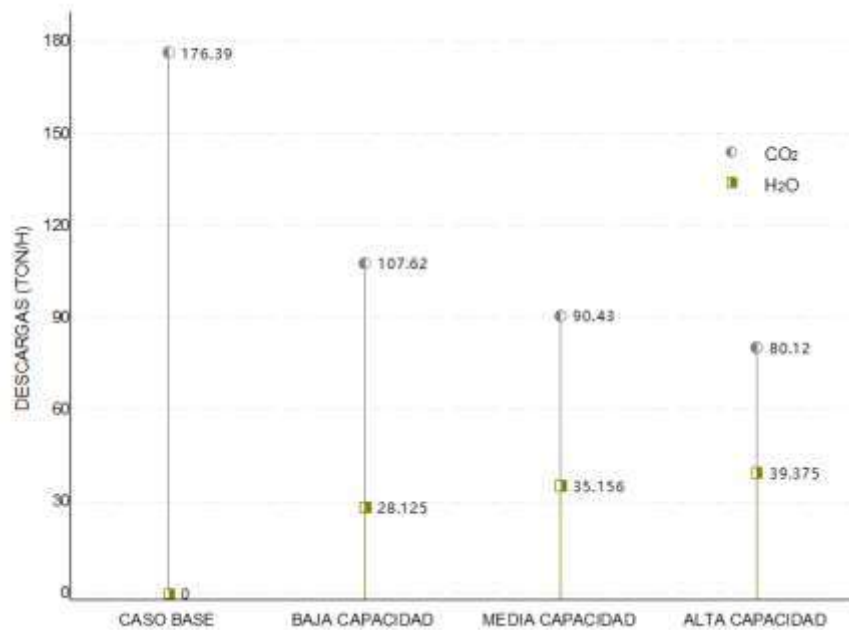


Figura 14. Descarga de especies químicas permitidas de la red.

La **Figura 15** muestra las demandas de recursos frescos de la red, los puntos por encima de cero son demandas actuales, y los puntos debajo son recursos que ya no son útiles en la red y pueden venderse. La reducción más importante es el metanol fresco necesario, la demanda de CO tiene un aumento importante, y en el caso del hidrógeno se tiene un aprovechamiento del recurso disponible.

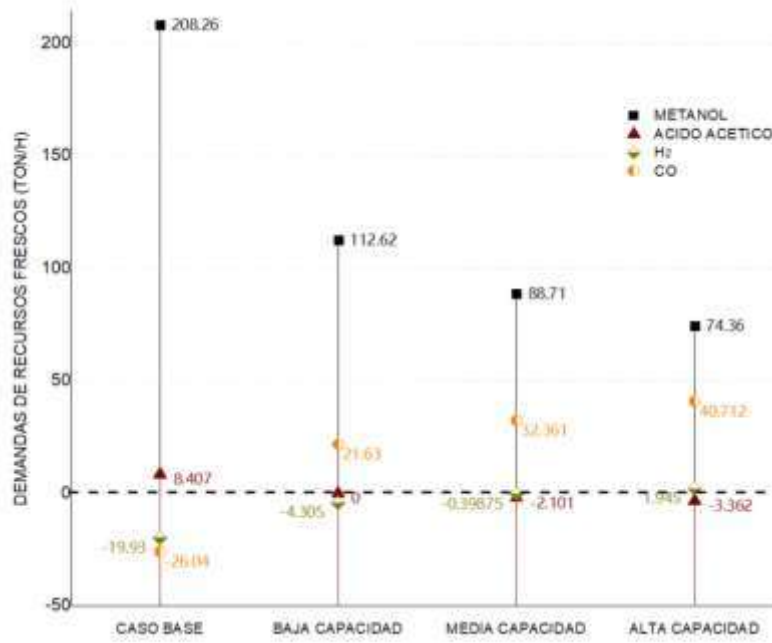


Figura 15. Demandas de recursos frescos de la red.

IX. CONCLUSIONES

El objeto de estudio de esta Tesis es un concepto de reciente introducción y con escasos precedentes, no más que aquellos en los que se define y exponen sus principales características, plantean y describen el problema y los primeros intentos de resolución que han sido desarrollados. La filosofía que acompaña las redes C-H-O es tal vez el principal mérito hasta ahora en este tema. El alcance de este trabajo debe entenderse en este sentido, en primer lugar se intenta dar una exposición detallada de todas las ideas que rodean el concepto de redes C-H-O y contextualizarlas en la integración de procesos como redes de integración másica y como una herramienta para el diseño de sistemas de procesamiento complejos y mejorados. En segundo lugar retomar el problema del diseño de estas redes para después proponer métodos formales para su solución que sean más funcionales que los propuestos con anterioridad.

Los dos métodos presentados se basan en programación matemática. El enfoque simultáneo permite determinar los recursos frescos necesarios y los objetivos de descarga mínimas de la red a través de un modelo de programación mixto entero lineal, propone y evalúa diferentes vías químicas para la transformación de una especie química a otra y permite analizar diferentes arreglos de distribución de las corrientes a lo largo de la red; proporciona una solución global para el sistema, rápida y sistemática, y la principal ventaja que ofrece este enfoque es la capacidad de agregar muchas restricciones y funciones objetivo diferentes.

El enfoque secuencial, divide el problema en dos pasos, el primer paso utiliza como base el targeting atómico reportado en bibliografía para encontrar los flujos mínimos de las alimentaciones frescas y descargas reformulado a través de un modelo de programación

lineal y con una función objetivo económica, el segundo paso se resuelve con el modelo ajustado del enfoque simultáneo. Este enfoque presenta la ventaja sobre el enfoque simultáneo que el targeting atómico permite encontrar flujos mínimos con el uso máximo de los átomos que transitan en la red; también presenta la probable desventaja que utilizando la solución del primer problema para alimentar el segundo modelo, ambos pasos presentaran una solución óptima individual que puede no ser la óptima general.

Los resultados que arrojan los modelos formulados permiten crear un panorama con bajo nivel de detalle, o un diseño conceptual de la red, donde se han identificado los objetivos y requerimientos del sistema. También estos resultados son útiles para el análisis del sistema porque nos dictan si la implementación de la red es factible y el costo que representaría.

Los modelos presentados son simples, pero claramente efectivos y pueden servir como base para elaborar modelos más rigurosos e integrales, y desarrollar una herramienta que proporcione muchos más parámetros para iniciar el diseño detallado de la red.

X. PERSPECTIVAS Y TRABAJOS A FUTURO

Las redes C-H-O se encuentran en las primeras etapas de desarrollo y su trascendencia está inherentemente ligada al valor de futuras aportaciones y al desarrollo de herramientas prácticas y novedosas que se implican en el desarrollo de un concepto reciente de ésta clase.

Los trabajos presentados hasta la fecha son básicos y pueden retomarse desde distintos enfoques y encausarse bajo distintos propósitos, su fundamento puede ser la base de un amplio panorama. Aquí se proponen dos líneas a seguir para un trabajo posterior.

Puesto que las redes C-H-O se aplican a un conjunto de plantas es necesario asegurar no solo un beneficio económico global sino también un beneficio a nivel individual, una extensión interesante de este trabajo en particular puede ser hacer un análisis usando las metodologías para los procesos *multi-stakeholder*.

Para el modelo aquí presentado la cuestión ambiental se trató por medio de restricciones que se tradujeron en costos de tal forma que la función objetivo es solo económica, una mejora al modelo es tener un modelo con múltiples objetivos, aunque en este punto temprano de desarrollo se sugiere económico y ambiental.

También como ya se mencionó el modelo se puede hacer tan riguroso como se desee, hacer un modelado más preciso de los procesos reactivos y de la red de intersección, usar restricciones de presión, composición, temperatura y entalpía para asegurar el intercambio efectivo inter planta. Incluso se puede incluir simultáneamente la integración energética al modelo propuesto.

XI. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] M. M. B. Noureldin and M. M. El-Halwagi, “Synthesis of C-H-O Symbiosis Networks,” *AIChE J.*, vol. 61, no. 4, pp. 1242–1262, 2015.
- [2] J. J. Alves and G. P. Towler, “Analysis of Refinery Hydrogen Distribution Systems,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 23, pp. 5759–5769, Nov. 2002.
- [3] M. M. F. Hasan, I. A. Karimi, and C. M. Avison, “Preliminary Synthesis of Fuel Gas Networks to Conserve Energy and Preserve the Environment,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 12, pp. 7414–7427, Jun. 2011.
- [4] D. C. Y. Foo, V. Kazantzi, M. M. El-Halwagi, and Z. Abdul Manan, “Surplus diagram and cascade analysis technique for targeting property-based material reuse network,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 2626–2642, 2006.
- [5] J. J. Klemeš, P. S. Varbanov, and Z. Kravanja, “Recent developments in Process Integration,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 10, pp. 2037–2053, Oct. 2013.
- [6] A. Jiménez-Gutiérrez, J. Lona-Ramírez, J. M. Ponce-Ortega, and M. El-Halwagi, “An MINLP model for the simultaneous integration of energy, mass and properties in water networks,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 71, pp. 52–66, 2014.
- [7] M. Bahy Noureldin and M. M. El-Halwagi, “Interval-based targeting for pollution prevention via mass integration,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 23, no. 10, pp. 1527–1543, 1999.
- [8] M. M. El-Halwagi, “Pollution prevention through process integration,” *Clean Prod. Process.*, vol. 1, no. 1, pp. 5–19, 1998.
- [9] S. Bandyopadhyay, “Source composite curve for waste reduction,” *Chem. Eng. J.*, vol. 125, no. 2, pp. 99–110, Dec. 2006.
- [10] R. F. Dunn and G. E. Bush, “Using process integration technology for CLEANER production,” *J. Clean. Prod.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–23, 2001.

-
- [11] I. E. Grossmann and G. Guillén-Gosálbez, "Scope for the application of mathematical programming techniques in the synthesis and planning of sustainable processes," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 1365–1376, 2010.
- [12] M. R. Chertow, "INDUSTRIAL SYMBIOSIS: Literature and Taxonomy," *Annu. Rev. Energy Environ.*, vol. 25, no. 1, pp. 313–337, Nov. 2000.
- [13] E. A. Lowe, "Creating by-product resource exchanges: Strategies for eco-industrial parks," *J. Clean. Prod.*, vol. 5, no. 1, pp. 57–65, 1997.
- [14] K. B. Aviso, R. R. Tan, and A. B. Culaba, "Designing eco-industrial water exchange networks using fuzzy mathematical programming," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 12, no. 4, pp. 353–363, 2010.
- [15] C.-L. Chen, S.-W. Hung, and J.-Y. Lee, "Design of inter-plant water network with central and decentralized water mains," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 9, pp. 1522–1531, 2010.
- [16] Z. W. Liao, J. T. Wu, B. B. Jiang, J. D. Wang, and Y. R. Yang, "Design Methodology for Flexible Multiple Plant Water Networks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 14, pp. 4954–4963, Jul. 2007.
- [17] P. J. María, H. A. Carolina, E. Mahmoud, and J. Arturo, "A property-based optimization of direct recycle networks and wastewater treatment processes," *AIChE J.*, vol. 55, no. 9, pp. 2329–2344, Jul. 2009.
- [18] L. E. M. and E. M. M., "Design and integration of eco-industrial parks for managing water resources," *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, no. 2, pp. 265–272, May 2009.
- [19] D. C. Y. Foo, V. Kazantzi, M. M. El-Halwagi, and Z. Abdul Manan, "Surplus diagram and cascade analysis technique for targeting property-based material reuse network," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 2626–2642, Apr. 2006.
- [20] R. Eusiel, P. J. María, S. Medardo, E. M. M., and P. Viet, "Global optimization in property-based interplant water integration," *AIChE J.*, vol. 59, no. 3, pp. 813–833,

Jun. 2012.

- [21] L. F. Lira-Barragán, J. M. Ponce-Ortega, F. Nápoles-Rivera, M. Serna-González, and M. M. El-Halwagi, “Incorporating Property-Based Water Networks and Surrounding Watersheds in Site Selection of Industrial Facilities,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 1, pp. 91–107, Jan. 2013.
- [22] D. C. López-Díaz, L. F. Lira-Barragán, E. Rubio-Castro, J. M. Ponce-Ortega, and M. M. El-Halwagi, “Synthesis of Eco-Industrial Parks Interacting with a Surrounding Watershed,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 7, pp. 1564–1578, Jul. 2015.
- [23] E. Rubio-Castro, J. M. Ponce-Ortega, F. Nápoles-Rivera, M. M. El-Halwagi, M. Serna-González, and A. Jiménez-Gutiérrez, “Water Integration of Eco-Industrial Parks Using a Global Optimization Approach,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 20, pp. 9945–9960, Oct. 2010.
- [24] E. Rubio-Castro, J. M. Ponce-Ortega, M. Serna-González, A. Jiménez-Gutiérrez, and M. M. El-Halwagi, “A global optimal formulation for the water integration in eco-industrial parks considering multiple pollutants,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 8, pp. 1558–1574, 2011.
- [25] M. Boix, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, and S. Domenech, “Optimization methods applied to the design of eco-industrial parks: a literature review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 87, pp. 303–317, 2015.
- [26] M. Boix, L. Montastruc, L. Pibouleau, C. Azzaro-Pantel, and S. Domenech, “Industrial water management by multiobjective optimization: from individual to collective solution through eco-industrial parks,” *J. Clean. Prod.*, vol. 22, no. 1, pp. 85–97, 2012.
- [27] I. M. L. Chew, R. R. Tan, D. C. Y. Foo, and A. S. F. Chiu, “Game theory approach to the analysis of inter-plant water integration in an eco-industrial park,” *J. Clean. Prod.*, vol. 17, no. 18, pp. 1611–1619, 2009.
- [28] C. Deng, Y. Zhou, C.-L. Chen, and X. Feng, “Systematic approach for targeting

-
- interplant hydrogen networks,” *Energy*, vol. 90, pp. 68–88, 2015.
- [29] C. Deng, H. Pan, Y. Li, Y. Zhou, and X. Feng, “Comparative analysis of different scenarios for the synthesis of refinery hydrogen network,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, no. 2, pp. 1162–1179, 2014.
- [30] K. Topolski, M. M. B. Noureldin, F. T. Eljack, and M. M. El-Halwagi, “An anchor-tenant approach to the synthesis of carbon-hydrogen-oxygen symbiosis networks,” *Comput. Chem. Eng.*, 2018.
- [31] M. M. El-Halwagi, “A Shortcut Approach to the Multi-scale Atomic Targeting and Design of C–H–O Symbiosis Networks,” *Process Integr. Optim. Sustain.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–13, 2017.
- [32] B. Bao, M. M. El-Halwagi, and N. O. Elbashir, “Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 7, pp. 703–713, 2010.
- [33] S. Kamrava, K. J. Gabriel, M. M. El-Halwagi, and F. T. Eljack, “Managing abnormal operation through process integration and cogeneration systems,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 1, pp. 119–128, 2015.
- [34] E. V. Shelepova, A. A. Vedyagin, I. V. Mishakov, and A. S. Noskov, “Mathematical modeling of the propane dehydrogenation process in the catalytic membrane reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 176–177, pp. 151–157, Dec. 2011.
- [35] H. Koempel and W. Liebner, “Lurgi’s Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialisation,” in *Natural Gas Conversion VIII*, vol. 167, F. Bellot Noronha, M. Schmal, and E. B. T.-S. in S. S. and C. Falabella Sousa-Aguiar, Eds. Elsevier, 2007, pp. 261–267.
- [36] S. Jasper and M. M. El-Halwagi, “A Techno-Economic Comparison between Two Methanol-to-Propylene Processes,” *Processes*, vol. 3, no. 3, 2015.
- [37] U.S. Energy Information Administration. EIA. Independent Statics and Analysis. (2018) <https://www.eia.gov/naturalgas/weekly/> Accessed 22 May 2018.
-

-
- [38] Petróleos Mexicanos *PEMEX* 2018
<http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/AnuarioEstadistico.aspx>
(Accessed 05 April 2018).
- [39] National Research Council and National Academy of Engineering. 2004. The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/10922>.
- [40] Air Liquide Engineering & Construction https://www.engineering-airliquide.com/sites/activity_eandc/files/2017/11/22/air-liquide-e-c-methanol-and-derivatives-september-2017.pdf (Accessed 04 April 2018)
- [41] Intratec Solutions (2017), Acetic Acid Production from Methanol - Cost Analysis - Acetic Acid E21A. Intratec Solutions, Houston TX.

XII. ANEXOS.

Nomenclatura

Índices

r	<i>alimentación fresca</i>
i	<i>fuentes interna</i>
k	<i>sink</i>
p, pp	<i>Plantas</i> $p \in p_1 \cup p_2$
p_1	<i>plantas existentes</i>
p_2	<i>nuevas plantas</i>
s	<i>especie química</i>

Parámetros

α_s	Coefficiente atómico para el carbono en la especie química “s”
β_s	Coefficiente atómico para el hidrógeno en la especie química “s”
γ_s	Coefficiente atómico para el oxígeno en la especie química “s”
α_r	Coefficiente atómico para el carbono en la alimentación fresca “r” (en la mezcla)
β_r	Coefficiente atómico para el hidrógeno en la alimentación fresca “r” (en la mezcla)
γ_r	Coefficiente atómico para el oxígeno en la alimentación fresca “r” (en la mezcla)
$\varphi_{r,s}$	Fración molar de la especie “s” en la alimentación fresca “r”
$\omega_{i,s,p}$	Fración molar de la especie “s” en las fuentes internas de cada planta.

$\tau_{k,s,pp}$	Fracción molar de la especie “s” que se requiere en los <i>sinks</i> “k” de cada planta
$A_{k,p_1}^{\text{Demand-C}}$	Flujo atómico de carbono necesario en el <i>sink</i> “k en las plantas existentes
$A_{k,p_1}^{\text{Demand-H}}$	Flujo atómico de hidrógeno necesario en el <i>sink</i> “k en las plantas existentes
$A_{k,p_1}^{\text{Demand-O}}$	Flujo atómico de oxígeno necesario en el <i>sink</i> “k en las plantas existentes
$A_{p_1}^{\text{Demand-C}}$	Flujo atómico total de carbono necesario en la planta existente p1.
$A_{p_1}^{\text{Demand-H}}$	Flujo atómico total de hidrógeno necesario en la planta existente p1.
$A_{p_1}^{\text{Demand-O}}$	Flujo atómico total de oxígeno necesario en la planta existente p1.
$A_{i,p_1}^{\text{IntSource-C}}$	Flujo atómico de carbono en las fuentes internas de las plantas
$A_{i,p_1}^{\text{IntSource-H}}$	Flujo atómico total de hidrógeno necesario en la planta existente p1.
$A_{i,p_1}^{\text{IntSource-O}}$	Flujo atómico total de oxígeno necesario en la planta existente p1.
$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-C}}$	Flujo atómico total de carbono proveniente de cada planta existente
$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-H}}$	Flujo atómico total de hidrógeno proveniente de cada planta existente
$A_{p_1}^{\text{IntSource-Plant-O}}$	Flujo atómico total de oxígeno proveniente de cada planta existente
$Cost_r$	Costo unitario de la alimentación fresca “r”
$CostPlant_{p_2}^{\text{given}}$	Costo fijo de instalación de las nuevas plantas.
D_s^{Max}	Máxima descarga permitida de la especie “s”.

F_{i,p_1}^{source} Flujo másico de las fuentes internas de las plantas existentes.

F_{k,p_1}^{sink} Flujo másico que demanda cada sink.

$F_{i,p_2}^{source-given}$ Flujo molar de las fuentes internas de las nuevas plantas.

G_{s,k,p_1} Flujo Molar que demanda cada sink.

H_y Horas de operación por año.

k_f Factor de anualización

PM_s Peso molecular de la especie química “s”

$SellCost_s$ Costo unitario de la especie “s”.

uc_r^{fresh} Costo unitario de las alimentaciones frescas.

W_{s,i,p_1} Flujo molar de las fuentes internas.

y_{s,i,p_1}^{source} Composición de las fuentes internas.

y_{s,k,p_1}^{sink} Composición de las corrientes demandadas en los sinks.

Variables binarias.

$z_{p_2}^{New-Plant}$ Existencia de las nuevas plantas.

Variables

$CostPlant_{p_2}$ Costo de instalación para las nuevas plantas seleccionadas.

$cost_{FF}$	Costo total por la compra de alimentaciones frescas.
$DischargeCost_p$	Costo por el total de las descargas de una planta.
$DisCost_s$	Costo unitario de descarga de la especie s .
$D_{P_1}^{Discharge-C}$	Flujo atómico total de carbono en las corrientes de descarga de las plantas existentes.
$D_{P_1}^{Discharge-H}$	Flujo atómico total de hidrógeno en las corrientes de descarga de las plantas existentes.
$D_{P_1}^{Discharge-O}$	Flujo atómico total de oxígeno en las corrientes de descarga de las plantas existentes.
D_{s,P_1}	Flujo molar total de la especie “ s ” en las corrientes de descarga de las plantas existentes.
$f_{s,p}^{fresh-species}$	Corrientes segregadas de las alimentaciones frescas hacia las plantas.
$f_{s,p,pp}^{source-species}$	Corrientes segregadas de las fuentes internas hacia las plantas.
$f_{s,p}^{source-species-waste}$	Corrientes segregadas de las fuentes internas hacia la descarga de la red.
F_r^{fresh}	Flujo molar de las corrientes de alimentación fresca.
$F_s^{fresh-species}$	Flujo molar de la especie “ s ” en todas las corrientes de alimentación fresca.
$F_{i,p}^{source}$	Flujo molar de las fuentes internas de las plantas.
$F_{s,pp}^{sink-species}$	Flujo molar de la especie “ s ” requerida en las plantas “PP”.

$F_{k,s,pp}^{sink}$	Flujo molar de la especie “s” requerido en cada sink “k” de las plantas “PP”
$F_{s,p}^{source-species}$	Flujo molar de la especie “s” aportada por una planta a través de todas de sus fuentes internas.
$ProfitPlant_{p2}$	Ganancia de las nuevas plantas.
TAC	Costo total anual de la red.
$W_s^{species}$	Flujo molar de la especie “s” en el desecho total de la red.