



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Azcapotzalco

Optimización y Síntesis de un Sistema de Distribución de Hidrógeno en una Refinería.

Maestría en Ingeniería de Procesos

Ing. César M. Morales Reyes

01/07/2019

Director de tesis:

Dr. Antonin Ponsich

Departamento de sistemas UAM-Azc

Co-Director de tesis:

Mtro. Adrián López Yáñez

Departamento de Energía UAM-Azc



Tesis de Maestría en Ingeniería de Procesos

**Optimización y síntesis de un sistema de distribución de hidrógeno en una
refinería.**

Ing. César Manuel Morales Reyes

Julio 2019

Resumen

El suministro de hidrógeno tiene un costo elevado en las refinerías y es muy demandado para producir combustibles que cumplan con las normas medio ambientales. La red de hidrógeno se ha convertido en un componente importante dentro de una refinería y es vital para que los sistemas que emplean hidrógeno, operen de manera económica y segura bajo condiciones de operación variables.

Este trabajo retoma e implementa un modelo mixto entero de programación no lineal (MINLP) para sintetizar la red de hidrógeno con un costo total anual mínimo propuesto en la literatura, que se basa en una superestructura que modela unidades clave de una red de hidrógeno en una refinería, dichas unidades son fuentes de hidrógeno y consumidores de hidrógeno. También, se incluyen unidades de acondicionamiento como enfriadores, compresores, válvulas y calentadores, permite correlaciones de costos y evita muchos términos bilineales.

Sin embargo, dada la presencia de términos bilineales en el modelo de programación matemática, genera múltiples soluciones óptimas locales por la no convexidad del conjunto solución. Por lo tanto, en este trabajo se implementa una técnica metaheurísticas de búsqueda conocida como técnica Multiarranque. Los resultados obtenidos son similares a los de la literatura especializada con optimización operacional y retrofit (problema de diseño que permite modificaciones estructurales e inversión de equipo) [6].

Abstract

The supply of hydrogen has a high cost in refineries and is very demanded to produce fuels that comply with environmental standards. The hydrogen network has become an important component within a refinery and it is vital for systems that use hydrogen to operate economically and safely under varying operating conditions.

This paper takes up and implements a mixed-integer non-linear programming (MINLP) to synthesize the hydrogen network with a minimum total annual cost proposed in the literature, which is based on a superstructure that models key units of a hydrogen network in a refinery, these units are hydrogen sources and hydrogen consumers. Also, it includes conditioning units such as coolers, compressors, valves and heaters, allows cost correlations and avoids many bilinear terms.

However, given the presence of bilinear terms in the mathematical programming model, it generates multiple optimal local solutions due to the non-convexity of the solution set. Therefore, in this work a metaheuristic search technique known as Multiarranque technique is implemented. The results obtained are similar to those of the specialized literature with operational optimization and retrofit (design problem that allows structural modifications and equipment investment) [6].

Agradecimientos

Comenzare este apartado dándole las gracias a mi familia, mis padres Lorenzo Morales Caballero y Jovita Reyes Moreno que siempre me han apoyado, creído y confiado en mí, aunque pasen los años siempre están conmigo. A mis hermanos Omar, Dalia y Víctor H. Morales Reyes.

Mi campeón Uri Jahzeel Morales Duarte por ser mi más grande motivo para no darme por vencido, te amo Hijo.

Mi gratitud, admiración y sobre todo paciencia para mis asesores y amigos. Dr. Antonin Ponsich, en serio muchas gracias por aguantarme todo este tiempo, por darme una oportunidad y voto de confianza, no sé qué viste, pero gracias de corazón por tu tiempo.

Mtro. Adrián López Yáñez, amigo que puedo decir que tu no sepas, te aprecio mucho y sin ti este trabajo no se hubiera realizado, llegaste cuando el osito tiro la toalla, en el momento indicado.

Amigo Mtro. Edmundo Martin Granillo, muchas gracias por facilitarnos el equipo para poder realizar nuestro trabajo, no sé qué hubiéramos hecho sin tu ayuda.

Agradezco a mis compañeros y amigos de maestría que me apoyaron y compartieron su tiempo dejando momentos agradables, de todos me llevo algo bueno; Edmundo, Víctor, Hugo, Tyreese, Lukas, Chavito, Leo, Lalo y Raúl.

Gracias a todas las personas que se cruzaron en mi camino durante este tiempo, personas maravillosas que me dejaron un aprendizaje enorme e invaluable, personas que creyeron en mí (José Luis, Sandy, Nefer) y que también dudaron, pero eso me ayudo para poder realizar este trabajo.

También deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Puebla coordinador de posgrado y el apoyo recibido por mi Alma mater la Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco.

Por último, quiero agradecer al CONACyT quien me otorgo una beca para poder financiar mis estudios de maestría. ¡Gracias a todos!

Cualli Tonalli
Ometeotl

Contenido

Resumen	3
Abstract.....	4
Agradecimientos	5
Índice de tablas.....	9
1. Introducción	10
1.1 Justificación.....	14
1.2 Objetivos	15
2. El hidrógeno en los procesos de refinación	17
2.1 Petróleo crudo	17
2.1.1 Características	18
2.2 La refinación del petróleo.....	19
2.3 Hidrógeno e Ingeniería Química	22
2.3.1 Gas de síntesis Producción y Aprovechamiento	23
2.4 El uso del hidrógeno en procesos de refinación.....	24
2.4.1 Requerimientos de hidrógeno en refinerías modernas.....	25
2.5 Fuentes de hidrógeno.....	26
2.6 Unidades de procesamiento	29
2.6.1 Hidrotratamiento	30
2.6.2 Química del hidrotratamiento.....	30
2.6.3 Hidrocraqueo.....	31
2.6.4 Química del hidrocraqueo.....	32
2.7 Unidades de purificación.....	33
2.7.1 Adsorción por oscilación de Presión (PSA)	34
2.7.2 Composición del gas que alimenta una PSA	34
2.8 Sumideros de gas combustible	35
3. Diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno en refinerías: conceptos básicos y antecedentes	36
3.1 Optimización y Síntesis de Procesos.....	36
3.1.1 Síntesis de Procesos	36
3.1.2 Optimización de Procesos	37
3.2 Programación Matemática	38
3.2.1 GAMS (General Algebraic Modelling System).....	39
3.3 Optimización del diseño de redes de distribución de hidrógeno.....	40
3.4 Trabajos relacionados	42
3.5 Técnica multi-arranque	48

4.	Planteamiento del problema de optimización	51
4.1	Descripción técnica del problema	51
4.2	Superestructura reducida.....	54
4.3	Formulación del modelo matemático	56
4.3.1	Balances de Flujo Molar	57
4.3.2	Presiones Y Temperaturas	60
4.3.3	Función Objetivo	63
4.4	Datos numéricos.....	65
5.	Experimentos numéricos y resultados obtenidos.....	69
5.1	Ejemplo I: Diseño sin PSA.....	69
5.1.1	Experimento 1: una ejecución de GAMS.....	69
5.1.2	Experimento 2: técnica multi-arranque	71
5.2	Ejemplo II: Diseño con PSA.....	74
6.	Conclusión.....	80
7.	Referencias.....	83
	APÉNDICE.....	87
	APÉNDICE A1. Intercambiadores de calor.....	87
	CASO I: $POUT_{p_p} > PIN_{q_q}$	87
	CASO II: $POUT_{p_p} < PIN_{q_q}$	89
	CASO III: $POUT_{p_p} = PIN_{q_q}$	91
	APÉNDICE A.2 Unidades de purificación <i>PSAn</i>	91
	APÉNDICE A.3 Simbología.....	94
	Conjuntos	94
	Parámetros	94
	Variables (positivas-negativas).....	96
	Variables positivas	96
	Variables binarias	97
	Cotas	97
	Abreviaturas.....	97
	APÉNDICE A.4	99
	Análisis dimensional de la función objetivo.....	99
	APÉNDICE A.5 Unidades de acondicionamiento	101

Índice de Figuras

Figura 1. IEEE (integración de energía, medio ambiente y economía) para la sustentabilidad.....	12
Figura 2. Esquema de un consumidor de hidrógeno.....	12
Figura 3. Esquema general del sistema de refinación.....	20
Figura 4. Destilación atmosférica del petróleo crudo y distribución de productos ...	21
Figura 5. Diagrama de una refinería moderna.....	25
Figura 6. Diagrama de reformado de vapor con CO ₂ absorbido	27
Figura 7. Reformado de vapor con PSA.....	28
Figura 8. Reacciones de Reformado.....	29
Figura 8(a). Deshidrogenación de naftenos de ciclohexano.....	29
Figura 8(b). Deshidrogenación de naftenos de ciclohexano.....	29
Figura 8(c). Deshidrogenación de parafinas.....	29
Figura 8(d). Deshidrociclación.....	29
Figura 9. Adsorción por oscilación de presión.....	35
Figura 10. Estructura en síntesis de procesos.....	39
Figura 11. Tipos de problemas en optimización.....	41
Figura 12. Ejemplo de superestructura.....	43
Figura 13. Curvas de calor compuestas para recuperación del calor de proceso...	45
Figura 14. Representación de la red HMP sin purificadores... ..	46
Figura 15. Superestructura del ejemplo de Hallale and Liu.....	47
Figura 16. Interconexión de red de hidrógeno en refinería de Teherán.....	48
Figura 17. Superestructura de fuentes de combustible y sumideros de combustible.....	50
Figura 18. Superestructura de una red de hidrógeno en una refinería.....	51
Figura 19. Configuraciones esquemáticas de una red de hidrógeno: (a) fuente de hidrógeno, (b) Unidad de Procesamiento, (c) Unidad de Purificación, (d) Sumidero de gas Combustible.....	54
Figura 20. Superestructura de la red de hidrógeno.....	58
Figura 21. Superestructura reducida para red de hidrógeno.....	59
Figura 22. Diseño sub-óptimo de red de H ₂ para el ejemplo 1, experimento I.....	74
Figura 23. Óptimos locales encontrados para el ejemplo 1 con la técnica multi-arranque.....	75
Figura 24. Diseño sub-óptimo de red de H ₂ para el ejemplo 1, experimento 2.....	80
Figura 25. Óptimos locales encontrados para el ejemplo II con técnica multi-arranque.....	79
Figura 26. Mejor resultado sub-óptimo de síntesis de red de H ₂ para ejemplo 2.....	81
Figura A1. Diagrama de la unidad de purificación n.....	94

Índice de tablas

Tabla 1. Tipos de petróleo crudo.....	18
Tabla 2. Gravedad °API y niveles de azufre presentes en algunos tipos de petróleo crudo	19
Tabla 3. Técnicas de Hidroconversión.....	30
Tabla 4. Alimentación típica y sus productos.....	33
Tabla 5. Composición del gas típico que alimenta una PSA.....	36
Tabla 6. Parámetros empleados para el costo de capital (CAPEX).....	69
Tabla 7. Parámetros empleados para el costo de operación (OPEX).....	69
Tabla 8. Parámetros empleados para los costos de operación (OPEX) y de capital (CAPEX) y rango de temperaturas.....	70
Tabla 9. Parámetros empleados en la alimentación a las unidades, se observa que las fuentes no tienen alimentación.....	70
Tabla 10. Parámetros empleados en los productos de las unidades, se observa que los sumideros no tienen productos.....	71
Tabla 11. Resultados obtenidos con el programa MINLP para el ejemplo 1 del experimento I.....	73
Tabla 12. Comparación de TAC ejemplo I.....	75
Tabla 13. Resultados obtenidos con la técnica multi-arranque para el ejemplo 1 del experimento II.....	76
Tabla 14. Resultados obtenidos con la técnica multi-arranque para el ejemplo 2 del experimento I.....	80
Tabla 15. Comparación de TAC ejemplo 2 con PSA y literatura con PSA.....	82

Acrónimos y símbolos

Símbolo	Descripción
CEPIP	Comité de Estudios del Posgrado en Ingeniería de Procesos
DCBI-A	División de Ciencias Básicas e Ingeniería Azcapotzalco
UAM-A	Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco
UEA	Unidad de Enseñanza Aprendizaje

1. Introducción

La industria de la refinación juega un rol importante en nuestras vidas ya que la mayoría de los vehículos de transporte funcionan con productos derivados del petróleo como gasolina, diésel, queroseno de turbina de aviación (ATK). La materia prima básica para las refinerías es petróleo o petróleo crudo, aunque en algunas áreas se incluyen aceites crudos sintéticos de otras fuentes (Gilsonite, arenas petrolíferas, etc.) y líquidos de gas natural en las materias primas de la refinería.

Desde 1980, los petróleos crudos cargados en las refinerías de EE.UU. se han vuelto más pesados (implicando un menor °API y una mayor gravedad específica (sp. Gr.) y tienen mayor contenido de azufre. Efectivamente, en 1980, la gravedad promedio del crudo era de 33.8 °API (sp. Gr. 0.856) y el contenido de azufre representaba un 0.89% másico. Para 2004, la gravedad había disminuido a 30.5 °API (sp. Gr. 0.874) mientras que el contenido de azufre había aumentado a un 1.42% en peso. Ambas propiedades requieren un procesamiento más severo y más costoso en las refinerías. Por otro lado, el precio del petróleo crudo es muy fluctuante (varía entre \$50 y \$100 dólares por barril), lo que años ha afectado a la industria de la refinación en los últimos, en diferentes maneras. Primero, se desarrolla el uso de combustibles no fósiles como biodiesel y alcoholes de fuentes vegetales. Asimismo, los métodos para procesar arena de alquitrán, gasificación de carbón y síntesis de combustibles mediante la tecnología Fischer-Trops (FT) fueron mejorados para aumentar sus rendimientos. Además, las políticas públicas realizan planes a largo plazo para ampliar el uso de fuentes de energía renovable. Sin embargo, los precios del petróleo siguen siendo una fuente barata de combustibles para el transporte y productos petroquímicos [5].

Por otro lado, las refinerías de petróleo tienen un gran potencial para afectar negativamente los entornos acuáticos, así como el aire y el suelo, durante su proceso de producción de combustibles. Debido a ese efecto y a las estrictas leyes medio ambientales, el sector petrolero se enfrenta a una creciente necesidad de reducir la generación de residuos y adecuar sus procesos para que los productos cumplan las especificaciones ambientales requeridas.

El hidrógeno es una materia prima principal en varios procesos de refinación. Se utiliza en procesos de hidrocraqueo para quitar exceso de subproductos pesados, en hidrotratamiento para la remoción de azufre, nitrógeno y conservación del catalizador. Estos procesos permiten tratar/reaccionar al petróleo y obtener combustibles más eficientes y limpios. Se proyecta que la industria mundial de la refinación de petróleo necesitará 14 trillones de pies cúbicos estándar (SCF) de hidrógeno entre 2010 y 2030 [23].

En una refinería, diferentes unidades producen hidrógeno, por ejemplo, los procesos de reformado catalítico continuo, reformado catalítico semi-regenerado y unidades de procesamiento de gas. Sin embargo, la demanda de hidrógeno en una refinería generalmente excede las cantidades que pueden suministrar estas unidades. Por lo tanto, muchas refinerías pueden producir hidrógeno mediante reformado de metano con vapor (SMR), reformado de nafta con vapor (SNR), oxidación parcial de gas natural (POX). Tal capacidad de hidrógeno in situ se ha expandido globalmente en un 59% entre 1982 y 2007, equivalente a una tasa de crecimiento promedio de 1.2% anual, hasta alcanzar el 64% en 2012 [24]. Se espera que este crecimiento en el consumo de hidrógeno continúe, ya que las restricciones en el contenido de aromáticos en gasolinas reducen la salida de hidrógeno en las unidades de reformado catalítico (CRU). Finalmente, además de producir más hidrógeno, una refinería también tiene la opción de recuperarlo como subproducto de corrientes con baja pureza.

La integración de energía, medio ambiente y economía (IEEE) son la clave para la sustentabilidad de un proceso productivo. Una red de distribución de hidrógeno diseñada con el enfoque de la IEE (Figura 1) puede permitir una operación más ecológica y más eficiente a través de la reducción de las emisiones derivadas de la quema y los ahorros sustanciales obtenidos de una mayor eficiencia del combustible, además de reducir el uso de combustible, el desperdicio y la contaminación.

Los beneficios de un diseño óptimo en la red de hidrógeno también pueden incluir márgenes de ganancia más altos, mayor calidad del producto y seguridad energética de la planta, e incluso operaciones más estables [46]. Estos beneficios complementan iniciativas corporativas populares, como la integración de masa y energía, políticas de cero residuos, desarrollo sustentable, recuperación del calor residual, utilización de gases de combustión y para lograr este objetivo, se toman decisiones complejas que apuntan al uso de técnicas avanzadas de optimización.

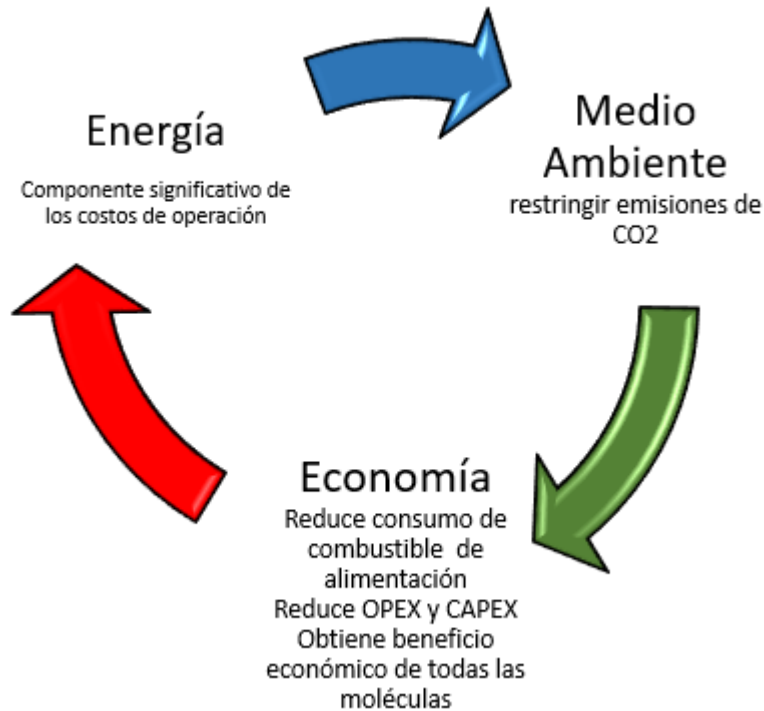


Figura 1. Desarrollo sustentable. IEEE (integración de energía, medio ambiente y economía) [46].

Una red de hidrógeno en una refinería típica consiste de fuentes de hidrógeno (H₂) y consumidores de H₂. Las fuentes son cualquier unidad de proceso que puede suministrar H₂ y los consumidores son las unidades que necesitan H₂ para su operación. En la Figura 2, se muestra un esquema típico de una red de fuentes y consumidores de hidrógeno.

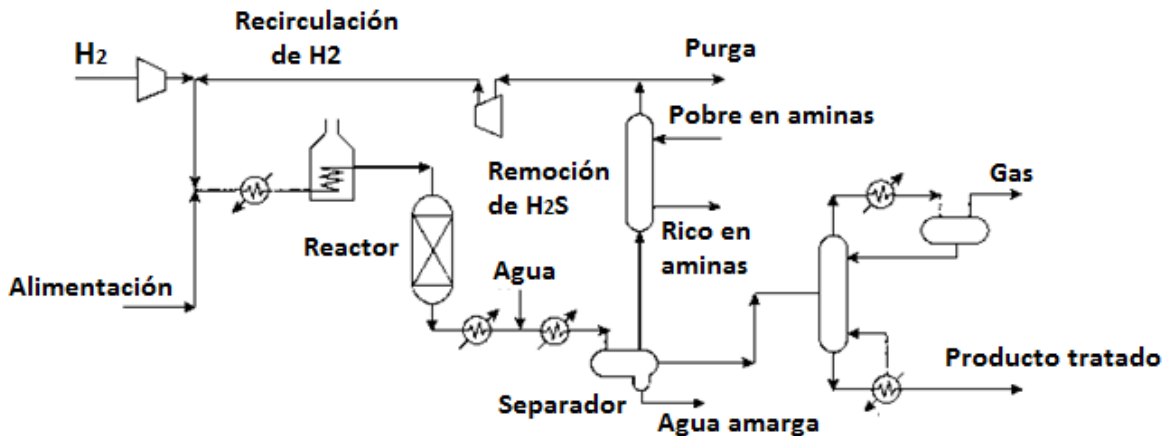


Figura 2. Esquema de un consumidor de hidrógeno (H₂) [14].

En el esquema anterior (Figura 2), una corriente de alimentación es mezclada con un gas rico en hidrógeno, que se calienta y alimenta al reactor de hidrot ratamiento o hidro craqueo. Parte del hidrógeno se consume en el reactor y se forman hidrocarburos ligeros y otros gases, mientras que el efluente del reactor se enfría y se envía a un separador de gas-líquido. El gas del separador se puede tratar en una unidad de amina para eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y parte de este se vuelve a comprimir y reciclar a la entrada del reactor. El resto de la corriente se purga para evitar la acumulación de contaminantes en el reciclaje. Esta corriente de purga puede usarse en otro lugar, pero a menudo se envía al sistema de combustible. A veces el producto líquido puede enviarse a otro separador de baja presión, donde se toma una corriente de gas de escape y por lo general se envía al sistema de gas combustible [25].

De esta manera, el costo del hidrógeno tiene un impacto directo en la operación de una refinería y las opciones de recuperación de corrientes residuales de hidrógeno que derivan de diversas fuentes con sus respectivas especificaciones, se toman en cuenta mediante una estrategia efectiva y óptima de administración de la mezcla, purificación, distribución, consumo y disponibilidad de corrientes de hidrógeno. De esta manera, es posible diseñar de forma sistemática una red de hidrógeno en una refinería [11].

En las últimas dos décadas se han propuesto en la literatura, diferentes enfoques para la síntesis y el diseño óptimo de una red de hidrógeno. Las estrategias se basan principalmente en los conceptos y metodologías de punto de pliegue (Pinch Point) y programación matemática para la integración de masa y energía [6]. El análisis de punto de pliegue es un enfoque en gran parte gráfico y secuencial que proporciona soluciones sobre objetivos termodinámicos y mínimo consumo de hidrógeno. Es una herramienta importante para el diseño óptimo de una red de hidrógeno, pero su capacidad para abordar objetivos económicos y operativos es limitada [11]. Por otro lado, la programación matemática es más versátil y permite síntesis simultáneas usando objetivos económicos. En general, esta estrategia se basa en la optimización de un proceso, utilizando como base una superestructura que integra todas las posibilidades de diseño.

En este trabajo, se emplea un modelo de programación matemática de la literatura [11] para el diseño óptimo de redes de hidrógeno en una refinería de petróleo. Se consideran unidades de origen (las que pueden suministrar hidrógeno) y destino (todas las que usan o consumen hidrógeno). Adicionalmente, la superestructura diseñada en este trabajo permite mejores opciones de síntesis e implementación de restricciones complejas. De esta manera, el problema de la asignación óptima de hidrógeno en una refinería de petróleo se formula como un problema de

programación no lineal mixta entera (MINLP). Se demostró empíricamente que, en general, este modelo produce soluciones de mejor calidad para posibles reutilizaciones y regeneraciones.

1.1 Justificación

El deterioro ambiental actual, resultando de la actividad industrial y de la explosión demográfica en los dos últimos siglos, pone a la sociedad actual en una situación en la que se deben replantear los procesos de producción bajo una óptica del máximo aprovechamiento de energía y recursos naturales. Como fue explicado, las tendencias en los procesos de refinación del petróleo están provocando una demanda mayor de hidrógeno. Las regulaciones ambientales y las exigencias sobre la calidad del producto cada vez más estrictas, así como la reducción del mercado para combustibles con un alto contenido de azufre y las ventajas en el precio de procesar crudos más pesados y amargos, han promovido en las refinerías de petróleo el aumento en la capacidad de hidrocraqueo y de hidrotratamiento.

Como consecuencia del aumento del consumo de hidrógeno y de su limitada generación (o disminución en su producción), muchas refinerías en todo el mundo se ven obligadas a establecer balances de hidrógeno restringidos. En una refinería existen procesos que consumen hidrógeno, procesos de producción de hidrógeno y unidades de purificación. Las interacciones entre estos elementos definen el comportamiento de la red de distribución de hidrógeno y establecen la demanda de hidrógeno de la refinería.

En el análisis y diseño de un sistema de distribución de hidrógeno en régimen permanente, nuevo o existente, se debe buscar un suministro mínimo de hidrógeno requerido por el sistema que redundará en mejoras económicas (costos mínimos o utilidades máximas) y/o para el medio ambiente.

Por lo tanto, en este trabajo se implementa un modelo de programación mixto entero no lineal (MINLP), que incorpora unidades de acondicionamiento y purificación (PSA), usando como base el modelo M de A. Jagannath et. al. [11]. Junto con diferentes restricciones, tales como balances de flujo en los divisores posteriores a las fuentes, en los mezcladores que están antes de las unidades tanto de procesamiento como de purificación y en los divisores que están después de los mismos, y en los mezcladores que anteceden a los sumideros de gas combustible, considerando la pureza de las fuentes y los sumideros. El objetivo es minimizar los costos totales, incluyendo gastos de operación (OPEX) y gastos de capital (CAPEX).

Esta propuesta está basada en la siguiente hipótesis de investigación:

El análisis numérico del consumo de hidrógeno para un sistema de distribución en una refinería permite ahorros operacionales y de inversión, adicionalmente puede ayudar a obtener mejoras ambientales.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Estudiar estrategias mediante modelos de Programación Matemática para el análisis y diseño de sistemas de distribución de hidrógeno en una refinería.

Este objetivo se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

1. Desarrollar un diseño de red de distribución de hidrógeno en una refinería, mediante el conocimiento de soluciones tipo o mediante el conocimiento de tecnologías relacionadas a soluciones tipo o implementando estrategias de solución particulares mediante modelos.
2. Considerar (1) la minimización de la cantidad de hidrógeno contenida en el gas de desecho de una refinería, mediante revisión de tecnologías de purificación, etc.; (2) estrategias de sustentabilidad y/o eficiencia energética.
3. Enfocar la investigación al desarrollo de herramientas de síntesis y diseño que buscan favorecer el análisis científico para alcanzar una solución sustentable.
4. Implementar el modelo para la síntesis de un sistema de distribución de hidrógeno en una refinería mediante procedimientos lógicos matemáticos (variables, parámetros, restricciones y relaciones matemáticas) en algún paquete de Programación Matemática (GAMS o similar). Lo anterior se verá reflejado en una superestructura asociada al modelo matemático.
5. Realizar experimentos computacionales para resolver al menos dos ejemplos académicos.
6. Eventualmente, aplicar la metodología desarrollada al caso de estudio de una refinería real.

Después de esta introducción, el resto de esta tesis se organiza como se indica a continuación. En un segundo capítulo, se presentan los conceptos básicos relacionados con el funcionamiento de las refinerías y la importancia del hidrógeno en refinerías, así como las unidades claves para modelar una refinería. En el capítulo 3 se presenta el problema diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno en refinerías, que implica la definición de conceptos básicos de optimización. En el capítulo 4, se proporciona la formulación del problema como un modelo de Programación Matemática, mientras que el capítulo 5 describe los experimentos computacionales realizados sobre dos casos de estudio académicos. Finalmente, algunas conclusiones y perspectivas de trabajo se introducen en el capítulo 6.

2. El hidrógeno en los procesos de refinación

En este capítulo, se revisan las características principales de los hidrocarburos y de los procesos de refinación, insistiendo sobre la utilidad del hidrógeno en dichos procesos. Posteriormente, se explica el interés de diseñar redes de distribución de hidrógeno en las mismas refinerías, de acuerdo a la estrategia de integración industrial. En esta perspectiva, el capítulo concluye presentando las diferentes clases de unidades clave (que producen, consumen o regeneran hidrógeno).

2.1 Petróleo crudo

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que comúnmente se encuentran en la naturaleza en forma de una mezcla homogénea llamada petróleo. La explotación del petróleo para comercializar hidrocarburos y sus derivados es una actividad económica muy importante ya que éstos son usados como combustibles y son la base de la industria petroquímica.

El petróleo crudo tal como se obtiene es un material con un valor relativamente bajo, ya que raramente es usado directamente en su estado natural. Sin embargo, puede ser refinado y adicionalmente procesado para obtener cualquier número de productos, cuyo valor agregado es considerablemente mayor que el petróleo original [1]. En las refinerías, se obtienen productos terminados que derivan del petróleo.

Cada tipo de crudo es único y es una mezcla compleja de miles de componentes, la mayoría de ellos siendo hidrocarburos (componentes orgánicos compuestos por átomos de hidrógeno y carbono).

Asimismo, se puede encontrar no sólo carbono e hidrógeno, sino también pequeñas cantidades de otros elementos, en particular azufre, nitrógeno y ciertos metales como vanadio, níquel, etc. El petróleo crudo está compuesto por la molécula de hidrocarburo más pequeña y simple, el metano (CH_4), pero también puede incluir hasta las moléculas más grandes y complejas que contienen 50 o más átomos de carbono [2]. Se puede citar, por ejemplo, la parafina, los aromáticos y los naftenos, que son componentes naturales del petróleo crudo, y también se producen mediante varias operaciones de refinación.

Cuanto más pesado (más denso) es el crudo, más alta es su proporción C/H. Debido a los procesos químicos involucrados, cuánto mayor es la proporción de C/H del crudo, más intenso y costoso es el proceso de refinación que se requiere para producir determinados volúmenes de gasolina y combustibles destilados [4].

2.1.1 Características

La valoración de los costos de refinación del petróleo crudo requiere una descripción completa del crudo y sus componentes, incluida la calificación de sus propiedades. Sin embargo, existen dos propiedades que son especialmente útiles para clasificar y comparar rápidamente los petróleos crudos: la gravedad *API* (densidad) y el contenido de azufre.

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad. Los crudos más livianos tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel. Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden utilizar en combustibles industriales pesados, asfaltos y otros productos pesados; o procesarla en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para transporte.

En la industria de la refinación, la densidad de un crudo se expresa generalmente en términos de gravedad *API*, que varía en forma inversa a la densidad (es decir, cuánto más liviano es el material, más alto es el valor de la gravedad *API*) [4].

Por otro lado, entre los heteroelementos presentes en el petróleo crudo, el azufre es el que más afecta el proceso de refinación por los siguientes motivos:

- Los niveles altos de azufre en el flujo de refinación pueden contaminar los catalizadores que aceleran las reacciones químicas.
- Provoca corrosión en el equipo de refinería.
- El azufre de los combustibles para vehículos automotores ocasiona la emisión de compuestos de azufre indeseables.

La Tabla 1 muestra un esquema para clasificar los tipos de petróleo crudo en base a su gravedad *API* y contenido de azufre.

Tabla 1. Tipos de petróleo crudo [4].

Clasificación de petróleo crudo	Rango de propiedades	
	Gravedad (°API)	Azufre (%p)
Ligero dulce	35-60	0-0.5
Ligero amargo	35-60	>0.5
Medio amargo	26-35	0-1.1
Medio amargo	26-35	>1.1
Pesado dulce	10-26	0-1.1
Pesado amargo	10-26	>1.1

En la Tabla 2 se enumeran algunos tipos importantes de crudo que se comercializan en el mundo y su clasificación según la gravedad API y contenido de azufre de cada uno de estos petróleos crudos [4].

Tabla 2. Gravedad °API y niveles de azufre presentes en algunos tipos de petróleo crudo [4].

Petróleo crudo	País de origen	Clasificación de petróleo crudo	propiedades	
			Gravedad (°API)	Azufre (%p)
Brent	U.K.	Ligero dulce	40	0.5
West Texas Intermediate	U.S.A	Ligero dulce	39.8	0.3
Arabian Extra Lt. Export	Saudí Arabia	Ligero amargo	38.1	1.1
Daqing	China	Medio medio amargo	33	0.1
Forcados Export	Nigeria	Medio medio amargo	29.5	0.2
Arabian Light Export	Saudí Arabia	Medio amargo	34	1.9
Kuwait Export Blend	Kuwait	Medio amargo	30.9	2.5
Marlim Export	Brasil	Pesado dulce	20.1	0.7
Cano Limon	Colombia	Pesado dulce	25.2	0.9
Oriente Export	Ecuador	Pesado amargo	25	1.4
Maya Heavy Export	México	Pesado amargo	21.3	3.4

2.2 La refinación del petróleo

La refinación del petróleo es un proceso único y fundamental de la cadena de suministros del petróleo, ya que el crudo, por sí mismo, no tiene uso. Por eso, se debe someter a un proceso de conversión, de energía primaria a secundaria. Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se le aplica al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles, y además adecuar sus características a las necesidades de la sociedad. Las refinerías son plantas de producción de gran densidad de capital, con sistemas de procesamiento extremadamente complejos. En ellas se convierte el petróleo crudo y otros flujos de entrada en docenas de subproductos refinados.

Las refinerías de petróleo consumen grandes cantidades de hidrógeno, para tratar los productos intermediarios y obtener combustibles más limpios y eficientes, mientras se cumplen con regulaciones ambientales cada vez más exigentes [5].

El diseño y operación de una refinería, usualmente comienza considerando la disponibilidad de fuentes de hidrógeno, que puede tener diferentes orígenes. Efectivamente, el hidrógeno también es un subproducto y una fuente de materia prima importante del proceso de hidrogenación en el refinado del petróleo. En la figura 3 se muestra un esquema general del sistema de refinación.

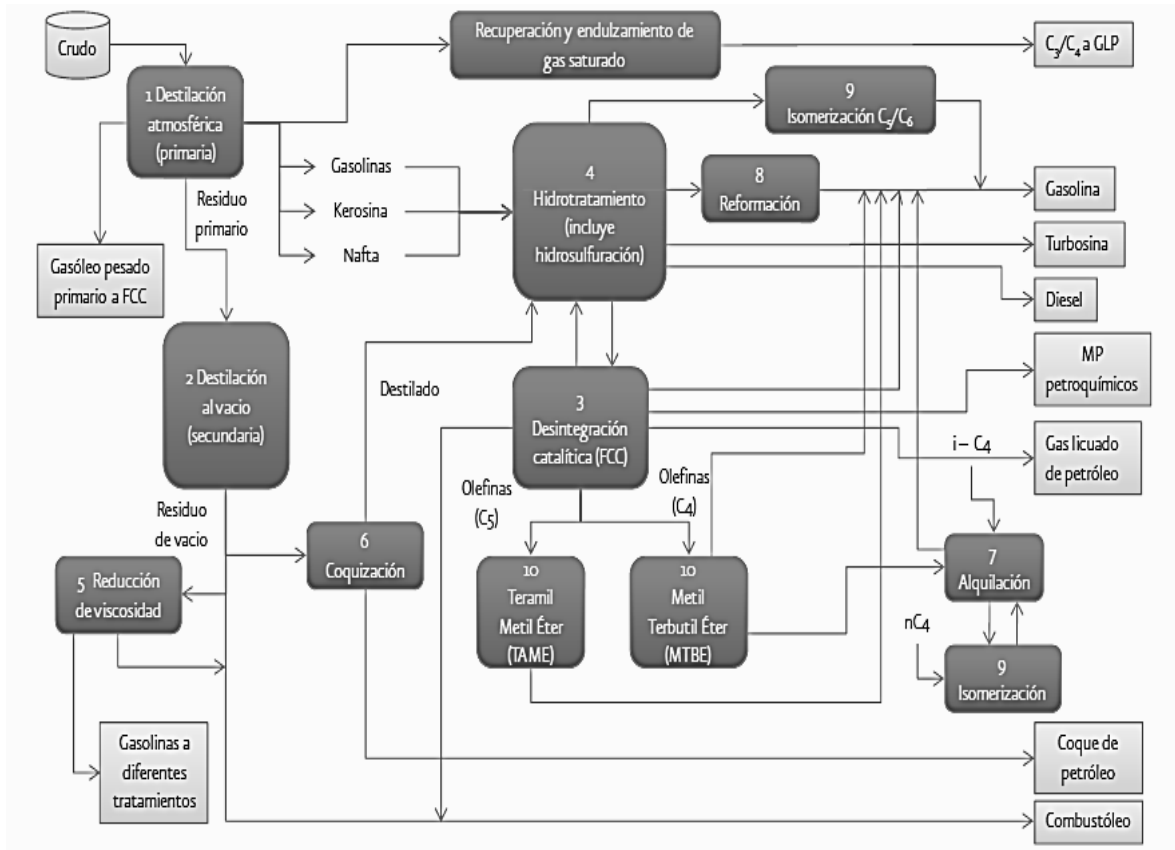


Figura 3. Esquema general del sistema de refinación [1].

El crudo extraído, se trata con productos químicos y calor para eliminar el agua y los elementos sólidos y se separa el gas natural. Por otra parte, el hidrógeno se utiliza ampliamente como un reactivo para los procesos de refinación, por ende, el uso eficiente de éste en una refinería puede ofrecer beneficios económicos significativos ya que es un recurso valioso.

Antes de comenzar el proceso de refinación, el crudo pasa por un proceso de desalado que consiste en adicionar agua dulce como diluyente para retirar el exceso de sal en el crudo y de esta manera, no genere problemas operativos (tajonamiento, disminución de flujo, reducción de transferencia de calor o envenenamiento del catalizador). Posteriormente, el proceso inicia en la torre de

destilación atmosférica o primaria, en la cual el crudo se somete a presión atmosférica obteniéndose gasolina primaria, kerosina ligera, turbosina, gasóleo ligero primario, gasóleo pesado primario y residuos, como se muestra en la figura 4.

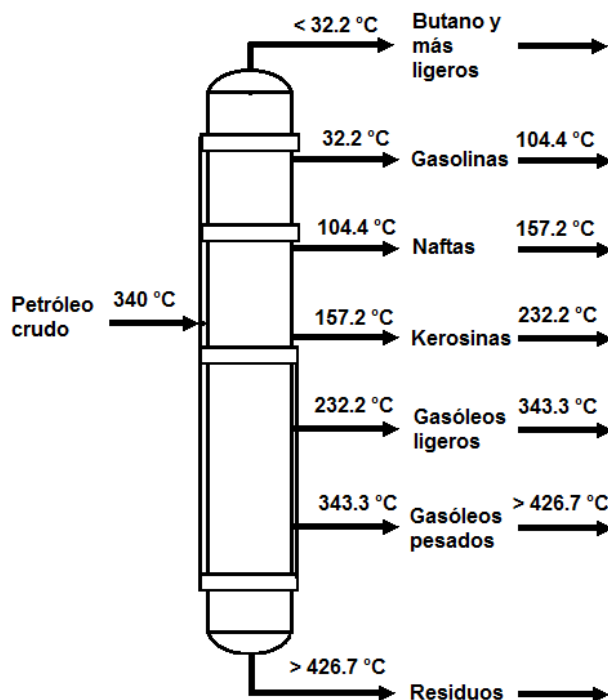


Figura 4. Destilación atmosférica del petróleo crudo y distribución de productos [6].

Estos residuos son procesados en la sección de alto vacío donde se obtiene gasóleo ligero, gasóleo pesado y residuo. La gasolina primaria se alimenta a unidades de procesamiento (hidrodesulfuradora) que son las encargadas de eliminar el azufre, para posteriormente entrar a la planta reformadora y obtener gasolina. Esta planta elimina además compuestos nitrogenados y contaminantes metálicos, produciendo una mezcla de pentanos e isopentanos que son los que alimentan a la planta de isómeros para obtener butano, propano, pentano e isopentanos. Las corrientes intermedias (gasóleo ligero primario, turbosina y kerosina) de la torre atmosférica se envían a la hidrodesulfuradora, donde se eliminan compuestos de azufre. Al salir, se dirigen hacia la fraccionadora donde, mediante destilación, se les separa en turbosina, kerosina y diésel.

Los gasóleos obtenidos se envían a la planta de desintegración catalítica, en la que se rompe su estructura molecular, produciendo gasolina de alto octano, aceite ligero, propano-propileno y butano-butileno, productos básicos para la producción de gas licuado de baja presión y propileno para uso en la petroquímica. El residuo se divide en dos corrientes. Una de ellas se envía a la planta reductora de viscosidad

o hidrodesulfuradora de residuales para la producción de combustóleo y la otra parte a la planta preparadora de asfalto [6].

2.3 Hidrógeno e Ingeniería Química

El hidrógeno es una molécula muy importante debido al gran número de aplicaciones en sectores tan diversos como la industria química, refino (refinación de petróleo), metalurgia, vidrio, electrónica, entre otros. Puede ser producido a partir de diversos procesamientos catalíticos de hidrocarburos, alcohol y biocombustibles oxigenados. También se puede obtener directamente a partir del agua, la cual es la fuente más abundante de hidrógeno, mediante un proceso de electrolisis, ciclos termoquímicos (usando calor nuclear), o la separación foto catalítica.

El hidrógeno es un insumo de gran interés para la industria química, ya que tiene aplicaciones importantes, por ejemplo, reacciones de adición, procesos de hidrogenación o como agente reductor. A continuación, se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa:

- Síntesis de amoníaco: el amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre nitrógeno e hidrógeno.
- Procesos de refinería: los procesos de hidrogenación en refinerías tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. También pueden eliminarse elementos indeseados como azufre, nitrógeno y metales de forma simultánea.
- Tratamiento de carbón: mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno a diferentes condiciones de presión y temperatura, pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante procesos de hidrogenación, hidropirolisis, y gasificación hidrogenante.
- Aprovechamiento del gas de síntesis: la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina gas de síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.
- Síntesis orgánica: en química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios.
- Síntesis inorgánica: el hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxalmina, etc.

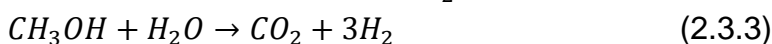
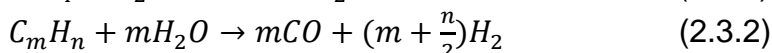
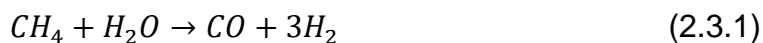
Como se mencionó anteriormente, el hidrógeno es un recurso caro que se utiliza ampliamente en las diferentes operaciones de una refinería de petróleo crudo. Entre las más importantes está el hidrot ratamiento usado con la finalidad de eliminar impurezas como azufre, nitrógeno y metales, así como la hidrogenación de compuestos aromáticos, y el hidro craqueo para la ruptura de cadenas largas en otras de menor tamaño y de mayor valor añadido [18].

2.3.1 Gas de síntesis Producción y Aprovechamiento

La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por hidrógeno y monóxido de carbono. Esta mezcla de gases se denomina gas de síntesis, debido a su empleo en la síntesis de productos químicos especiales, por ejemplo, metanol, Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas, metano, etileno. En el caso de hidrocarburos líquidos, gaseosos, alcoholes y materia prima de hidratos de carbono, existe un gran número de opciones para la producción de hidrógeno. Algunos procesos de síntesis son: reformado con vapor, oxidación parcial y el reformado autotérmico o vapor oxidativo de reformado. Por otro lado, cuando se emplea materia prima sólida, tal como el carbón, coque de petróleo, o biomasa, hay varios procesos que implican la gasificación de vapor endotérmica y reacción de oxidación exotérmica para proporcionar el calor in situ y así sostener el proceso de reacción [17].

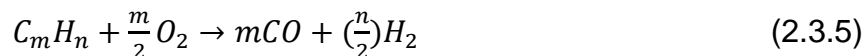
A continuación, se presentan las posibles reacciones de producción de hidrógeno y gas de síntesis en diferentes etapas de procesamiento. Tales reacciones implican a cuatro combustibles representativos: gas natural (CH_4), gas licuado de propano (LPG) para aplicaciones estacionarias, combustibles de hidrocarburos líquidos (C_mH_n), metanol (MeOH) y otros alcoholes para aplicaciones móviles y gasificación del carbón. Tiene aplicaciones industriales a gran escala para la producción de hidrógeno y gas de síntesis. La mayoría de las reacciones (Ec. 2.3.1-2.3.14 y 2.3.19-2.3.21) requieren de catalizadores y procesos específicos.

- Reformado de vapor:

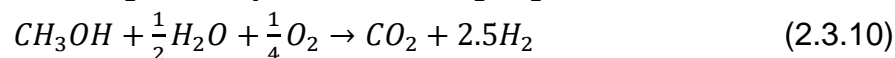
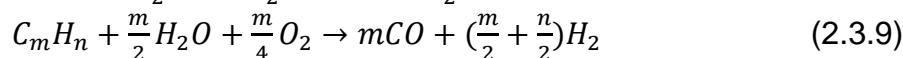
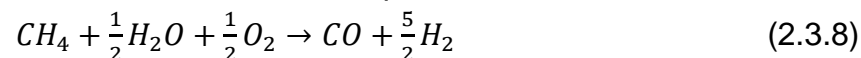


- Oxidación parcial:





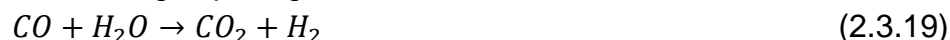
- Reformado autotérmico o reformado de vapor oxidativo:



- Gasificación de carbón (carbón, coque):



- Desplazamiento de gas por agua:



- Oxidación selectiva de CO:



2.4 El uso del hidrógeno en procesos de refinación

Durante los últimos años, cada vez son más las regulaciones ambientales que demandan combustibles de mejor calidad y la disminución del alto contenido de azufre en el petróleo crudo y petróleo pesado. Estos requerimientos implican un aumento significativo en el consumo de hidrógeno. Por lo tanto, el costo asociado se convierte en el segundo mayor después del costo del petróleo crudo en las refinerías [6] [7].

En específico, el hidrógeno es necesario para el proceso de conversión de fracciones de petróleo pesados en productos más ligeros y para la eliminación de azufre, nitrógeno y metales que se encuentran en el petróleo. Por lo tanto, la demanda de hidrógeno en refinerías depende de la calidad del crudo procesado, ya que cuando es más pesado requiere una mayor demanda de hidrógeno; y las estrictas especificaciones de calidad en los productos [18].

2.4.1 Requerimientos de hidrógeno en refinerías modernas

En una refinería, el hidrógeno es un recurso valioso, pero también es simultáneamente un subproducto y una fuente de materia prima del proceso de refinado de petróleo [3]. Es un insumo esencial para la operación de una refinería en la producción de combustibles más limpios y menos pesados y como alimentación en otras operaciones de procesamiento de hidrocarburos, como se muestra en la figura 5 [8]. El incremento en la demanda de hidrógeno ha sido una tendencia constante, debido a que el petróleo crudo es cada vez más pesado y en muchas refinerías se requiere mayor cantidad para la obtención de rendimientos altos.

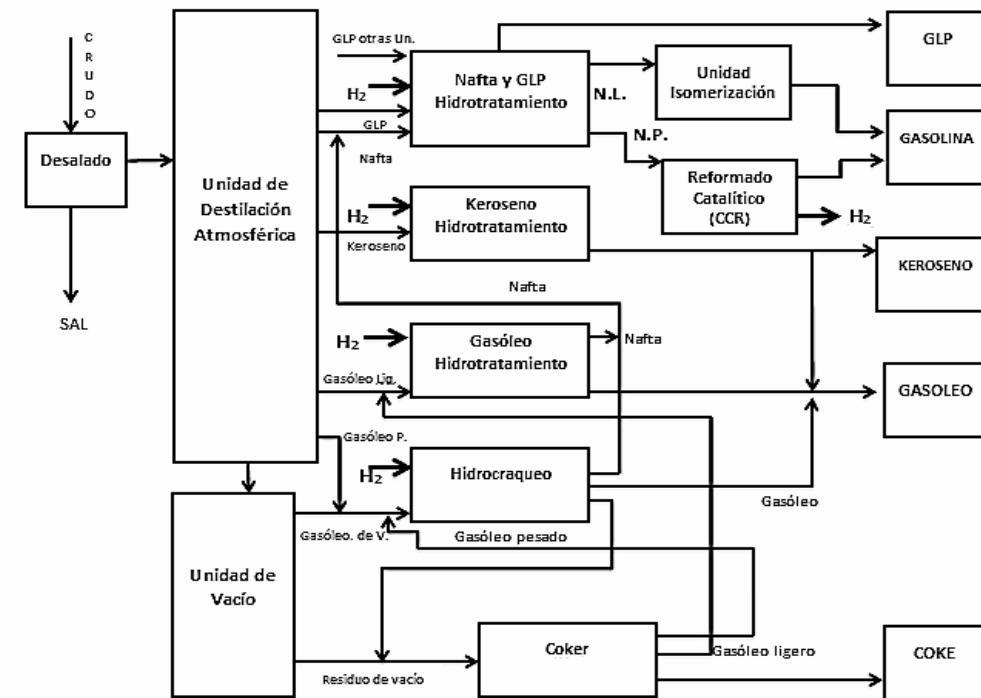


Figura 5. Diagrama de una refinería moderna.

El consumo de hidrógeno es el resultado de la reacción química de hidrógeno con fracciones de petróleo, que va desde la nafta hasta residuos de vacío en los siguientes procesos [5].

- En el hidrot ratamiento, el consumo de hidrógeno oscila entre 0.6 kg (1.32 libras) por tonelada (2.204 libras) de destilados ligeros y 10 kg (22 libras) por tonelada para destilados de vacío.
- La hidroconversión y el hidrocraqueo son procesos empleados para obtener productos ligeros a partir de gasóleos y materias primas pesadas. El consumo depende de la calidad de la alimentación y oscila entre 15 y 35 kg (33 y 37 libras) de H_2 por tonelada alimentada.

Estos procesos requieren de hidrógeno de alta pureza (más de 99% de pureza) y de altas presiones para cumplir con los requerimientos operativos y económicos. Sin embargo, estos mismos procesos tienen corrientes de salida cuyo hidrógeno puede recuperarse a pesar de su baja concentración, o bien existen procesos que producen hidrógeno. Por lo tanto, en el marco de los esfuerzos realizados en las últimas décadas para el desarrollo de estrategias de integración industrial¹.

Las necesidades de hidrógeno en las refinerías pueden cumplirse mediante una adecuada distribución de hidrógeno disponible en la misma refinería [7]. Bajo esta perspectiva, el consumo de hidrógeno se puede ver como una red de distribución, ya que existen puntos donde se produce, procesa, purifica y consume. De esta manera los procesos se integran para minimizar la cantidad hidrógeno externo requerido por la red, manteniendo por otro lado, cantidades mínimas de hidrógeno en la quema.

En la siguiente sección se presentan los elementos clave que constituyen una red de distribución de hidrógeno en una refinería: fuentes de hidrógeno, unidades de procesamiento, unidades de purificación y sumideros.

2.5 Fuentes de hidrógeno

Las fuentes de hidrógeno son unidades “origen”, que pueden suministrar hidrógeno a la red asociada en el proceso de producción/refinación. En una refinería, existen varias unidades de este tipo (reformado catalítico continuo, reformado catalítico semiregenerado y unidades procesadoras de gas) que producen corrientes de hidrógeno. Sin embargo, la demanda de hidrógeno en una refinería, normalmente excede lo que estas unidades pueden suministrar. Por lo tanto, muchas refinerías pueden producir in situ su hidrógeno usando reformado con vapor de metano (SMR), reformado con vapor de nafta (SNR) o la oxidación parcial de gas natural (POX) [9].

La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos ligeros se puede hacer a través de dos esquemas de proceso. El esquema antiguo implica las siguientes etapas:

¹ La integración industrial es el conjunto de estrategias que favorecen el reusó, el reciclado y la regeneración de los recursos (agua, energía, hidrógeno) en algún proceso productivo. Este concepto se desarrolla por analogía con los ecosistemas naturales, en los que los desechos de algún organismo sirven de insumo por otros organismos, de manera que se minimizan los recursos (los productos residuales) tomados del (arrojados al) medio ambiente.

- Reformado de vapor para producir gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.
- Conversión de CO a CO₂ con vapor. Este proceso se hace en dos etapas, convertidor de desplazamiento de alta temperatura (HTSC) y convertidor de desplazamiento de baja temperatura (LTSC).
- El gas rico en hidrógeno se purifica mediante una unidad de eliminación de CO₂ en carbonato de potasio caliente o solución de amina que absorbe el CO₂.
- Un productor de metano (metanador) convierte el CO restante y CO₂ en metano y agua.

El rango final de pureza de hidrógeno obtenido con este proceso está entre el 95 y 98%. La figura 6 muestra el diagrama de proceso.

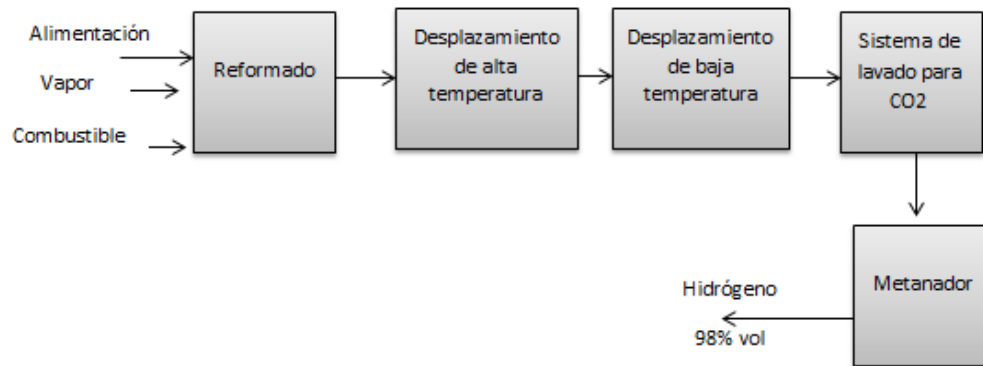


Figura 6. Diagrama de reformado de vapor con CO₂ absorbido [5].

En cambio, el esquema actual de proceso, difiere del esquema anterior en las tecnologías de remoción de CO₂. Los pasos involucrados en este esquema son los siguientes:

- Reformado de vapor para producir gas de síntesis, una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono.
- Conversión de CO a CO₂ con vapor. Esto se hace en un convertidor de desplazamiento de una sola etapa.
- Una unidad de adsorción por oscilación de presión (PSA) es usada para separar selectivamente el CO₂ a través de membranas, purificando así la corriente de gas en un producto rico en hidrógeno.

En este caso, el gas tiene una concentración final de hidrógeno de 99%. Cabe mencionar que la alta pureza obtenida es deseada ya que beneficia a las unidades de hidrotratamiento al aumentar la presión parcial de hidrógeno, disminuir el flujo de

reciclo y los costos de compresión, y finalmente incrementar la vida del catalizador. La figura 7 muestra el diagrama del proceso.

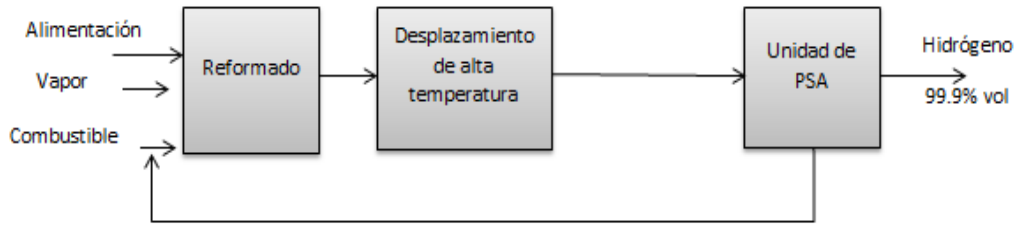


Figura 7. Reformado de vapor con PSA [5].

El proceso de reformado mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina, modificando su estructura molecular. Cuando se lleva a cabo mediante calor, se le conoce como reformado térmico, mientras que la asistida mediante un catalizador, se denota como reformado catalítico. Este proceso consiste en la transformación de hidrocarburos (C7-C10) con bajo octanaje a compuestos aromáticos e isoparafinas que tengan un alto octanaje. Este proceso es altamente endotérmico (requiere grandes cantidades de energía) y se puede operar en dos modos: un modo de alta intensidad para producir principalmente compuestos aromáticos (80-90 %vol) y un modo de intensidad media para producir gasolina de alto octanaje (70% de compuestos aromáticos). De esta manera, se obtienen naftas de alta calidad, gasóleo y gases útiles para la industria a partir de un aceite pesado [5]. Un subproducto de este proceso es el hidrógeno que se utiliza en el hidrotreamiento de las propias naftas, keroseno y gasóleo, como se ilustra en la Figura 8:

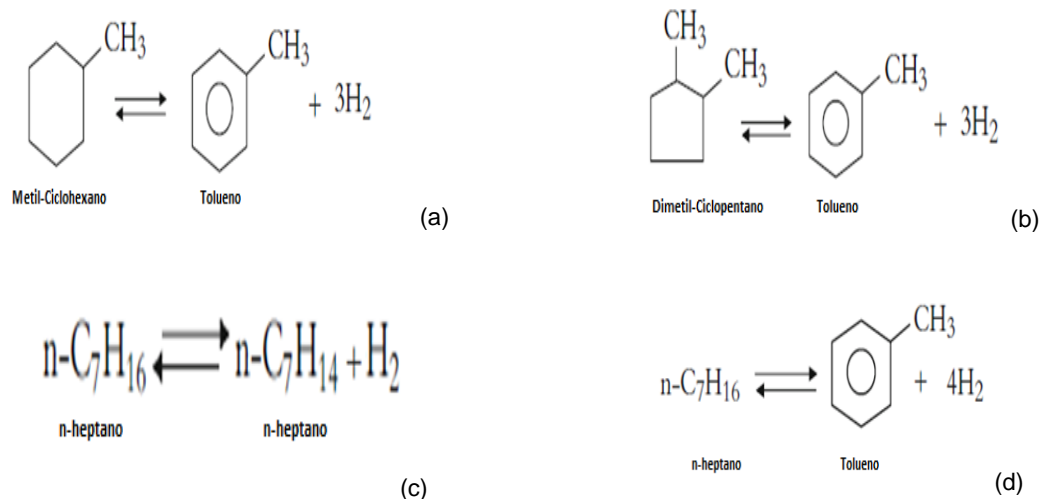


Figura 8. Reacciones de reformado: **(a)** Deshidrogenación de naftenos de Ciclohexano, **(b)** Deshidrogenación de naftenos de Ciclopentanos, **(c)** Deshidrogenación de parafinas (d) Deshidrociclación [5]

2.6 Unidades de procesamiento

Una unidad de procesamiento es cualquier unidad que necesita hidrógeno como un reactivo, con el fin de elaborar productos más amigables con el medio ambiente (todos los procesos en el cual el hidrocarburo reacciona con hidrógeno). Estas unidades son usadas para eliminar azufre, nitrógeno e impurezas metálicas. El hidrógeno se utiliza en los procesos de hidroconversión, hidrotratamiento, hidrocrackeo y la hidrogenación. En el caso de la hidroconversión, el proceso depende del tipo de materia prima y los productos deseados, como se muestra en la Tabla 3 [5].

Tabla 3. Técnicas de Hidroconversión [5].

Alimentación	Producto	Tipo de proceso	Impureza removida
Nafta	Alimentación de reformado LPG	Hidrotratamiento	S
		Hidrocrackeo	
Gasóleo atmosférico	Diésel Jet Fuel	Hidrotratamiento	S, aromáticos
		Hidrocrackeo leve	S, aromáticos
gasóleo de vacío	Nafta	Hidrocrackeo	S
	Gasolina baja en azufre (LSFO)	Hidrotratamiento	
	Alimentación de FCC	Hidrotratamiento	S, N, metales
	Diésel	Hidrotratamiento,	S, aromáticos
	Keroseno/Jet	Hidrocrackeo	S, aromáticos S, aromáticos S, N, aromáticos
	Nafta	Hidrotratamiento	
Aceite lubricante	Hidrotratamiento		
Residuo	LSFO	Hidrotratamiento	S
	Materia prima de FCC	Hidrotratamiento	S, N, CCR y metales
	Materia prima de coque	Hidrotratamiento	S, CCR, metales
	Diésel	Hidrocrackeo	

El hidrocrackeo e hidrotratamiento son los procesos que consumen más hidrógeno en una refinería, son usados ampliamente para mejorar combustibles pesados, obtener productos valiosos y remover sulfuro y nitrógeno. Su modo operativo consiste en poner en contacto las corrientes de hidrógeno con un catalizador a temperaturas cercanas a 350 °C. En estas unidades se llevan a cabo reacciones químicas complejas, liberando gases relativamente ricos en hidrógeno [9]. A continuación, se describen estos dos procesos.

2.6.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento cumple las siguientes funciones:

1. Remover impurezas, tales como azufre, nitrógeno y oxígeno para el control de una especificación de producto final o para el procesamiento posterior de la alimentación (nafta de alimentación de reformado y alimentación de FCC).
2. Remover metales generalmente de un reactor catalítico, cuando los compuestos organometálicos se hidrogenan y se descomponen en los poros del catalizador (por ejemplo, la desulfuración de residuo atmosférico, SDRA).
3. Saturación de olefinas y sus compuestos inestables.

2.6.2 Química del hidrotratamiento

El petróleo contiene fracciones de elementos contaminantes tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y cloro, los cuales pueden ser removidos por hidrotratamiento, el cual también puede ser usado para transformar compuestos insaturados a los correspondientes hidrocarburos saturados. A veces es usado para proteger el catalizador de metales y compuestos organometálicos. Las reacciones de hidrotratamiento pueden ser clasificadas como sigue:

- Desulfuración:

a) Mercaptanos:



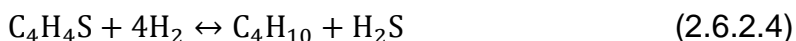
b) Sulfuros:



c) Di sulfuros:



d) Tiofenos:

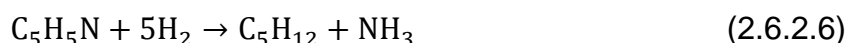


- Desnitrogenación:

a) Pirrol:

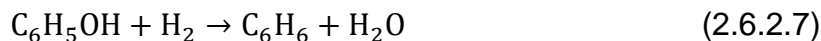


b) Piridina:

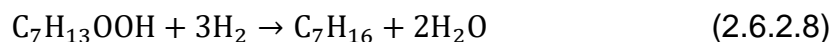


- Desoxidación:

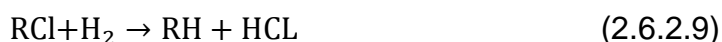
a) Fenol:



b) Peróxidos:



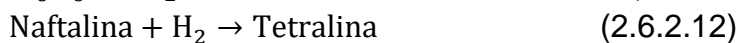
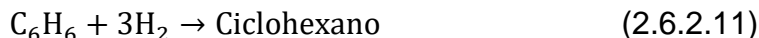
- Hidrogenación de cloruros:



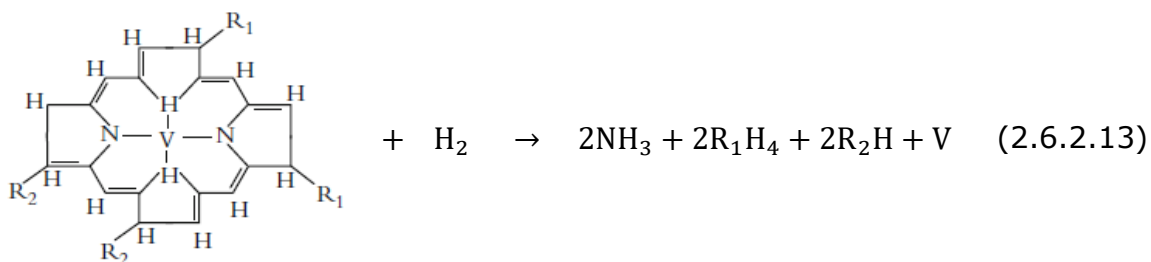
- Hidrogenación de olefinas:



- Hidrogenación de aromáticos:



- Hidrogenación de compuestos organometálicos y deposición de metales:



2.6.3 Hidrocraqueo

El hidrocraqueo es un proceso de hidrogenación catalítica en el que las materias primas de alto peso molecular se hidrogenan en productos de menor peso molecular. El catalizador que se usa en el hidrocraqueo es bifuncional. Se compone de una parte metálica que promueve la hidrogenación y una parte ácida que promueve el craqueo. La hidrogenación elimina las impurezas tales como azufre,

nitrógeno y metales; y rompe los enlaces. Los productos insaturados resultantes se hidrogenan en compuestos estables [5].

El hidrocraqueo juega un rol importante ya que es uno de los principales procesos de conversión en una refinería. Es principalmente usado para producir destilados medios de bajo contenido de azufre tales como el keroseno y diésel. Recientemente se ha usado para eliminar la cera por desparafinado catalítico y para eliminación de aromáticos por saturación de hidrógeno. Esto se ha aplicado a plantas de aceites de lubricación y está sustituyendo gradualmente el antiguo desparafinado con disolventes y la extracción de aromáticos con solventes.

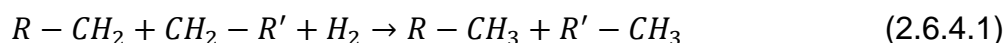
La alimentación principal para las plantas de hidrocraqueo es el gasóleo de vacío, sin embargo, una gran variedad de productos puede ser usados como se muestra en la Tabla 4. El tipo de alimentación tiene una importante influencia en el producto final.

Tabla 4. Alimentación típica y sus productos [5].

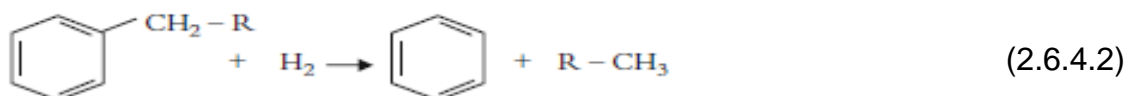
Alimentación	Productos
Keroseno	Nafta
Diésel de destilación directa	Nafta y/o jet fuel
Gasóleo atmosférico	Nafta, jet fuel, y/o diésel
Gasóleo de vacío	Nafta, jet fuel, diésel, lubricante
FCC LCO	Nafta
FCC HCO	Nafta y/o destilados
Coque LCO	Nafta y/o destilados
Coque HCO	Nafta y/o destilados
Aceite desasfaltado	Alimentación a planta de olefinas

2.6.4 Química del hidrocraqueo

- Hidrocraqueo de alcanos



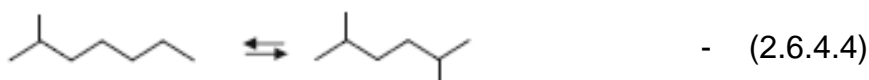
- Hidrodesalquilación



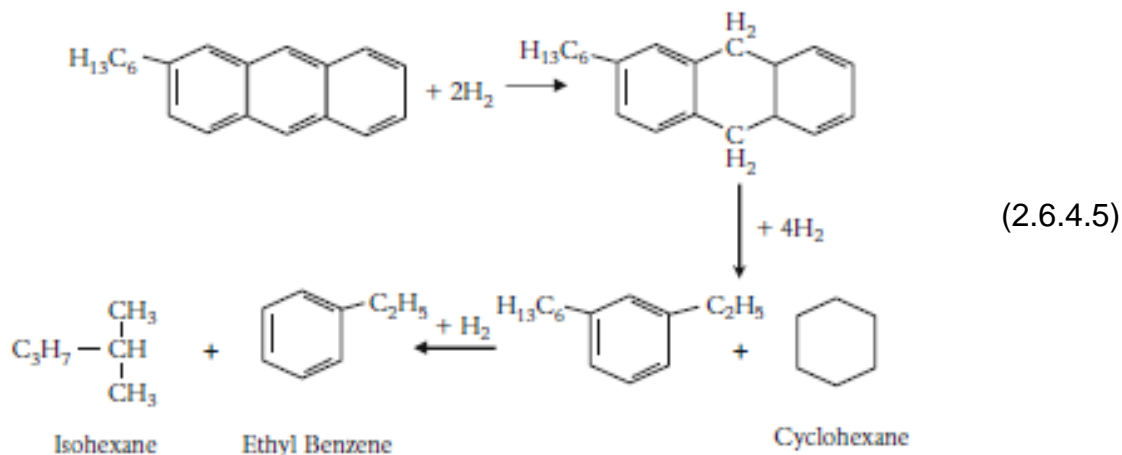
- Apertura de anillo



- Hidroisomerización



- Hidrocrackeo de aromáticos polinucleares



2.7 Unidades de purificación

Esta clase de unidades purifican corrientes de hidrógeno de baja pureza a corrientes de alta pureza. Las unidades de purificación más comunes en una refinería usan técnicas tales como adsorción por oscilación de presión (PSA) (ver Figura 9 [18]), separación por membrana (SM) o separación criogénica [10]. A continuación, se describen las unidades de purificación PSA, utilizadas en el marco de esta tesis.

2.7.1 Adsorción por oscilación de Presión (PSA)

La técnica de adsorción por oscilación de presión (PSA) se ha convertido en la tecnología de punta en la industria química y petroquímica, ya que genera un hidrógeno de alta pureza a partir de una mezcla de gases que contiene del 60% a 90% en moles de hidrógeno. Más del 85% de las unidades actuales que producen hidrógeno a nivel mundial utilizan la tecnología de PSA. Un proceso de PSA consiste en tratar las impurezas de hidrógeno que contienen mezclas de gas de alimentación. Estas mezclas se adsorben selectivamente en un micro-mesoporoso y adsorbente sólido (zeolitas, carbones activados, geles de sílice y alúmina), a una presión relativamente alta. El proceso consiste en poner en contacto el gas de alimentación con el sólido adsorbente en una columna empacutada, con el fin de producir hidrógeno de alta pureza. Los componentes adsorbidos son desorbidos desde el sólido mediante la reducción de sus presiones parciales en fase gaseosa superpuesta dentro de la columna de modo que el adsorbente pueda ser reutilizado [18].

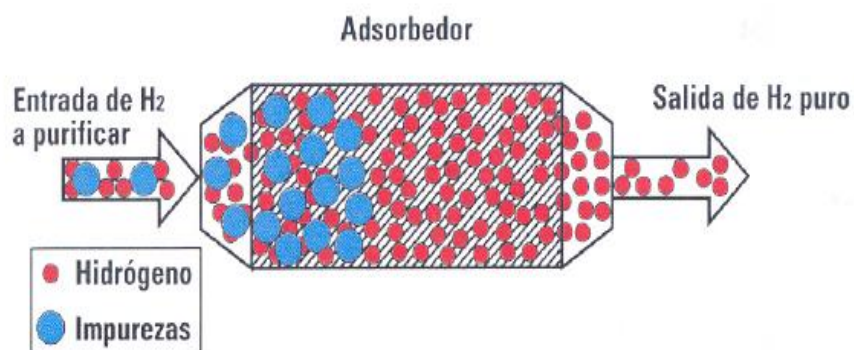


Figura 9. Adsorción por oscilación de presión (PSA) [18].

2.7.2 Composición del gas que alimenta una PSA

En la Tabla 5 se muestran las dos corrientes de gas de alimentación más comunes que se utilizan para esta aplicación:

- i) Gas residual del Reformado de vapor de metano (SMROG).
- ii) Gas residual de refinerías (ROG).

Estos gases de alimentación están generalmente disponibles a presiones de 4-30 atm y una temperatura de 21-38 °C y son saturados con agua [18].

Tabla 5. Composición del gas típico que alimenta una PSA. [18]

Gas (ROG)	Composición %	Gas(SMROG)	Composición %
Hidrógeno (H ₂)	65-90	Hidrógeno (H ₂)	70-80
Metano (CH ₄)	3-20	Metano (CH ₄)	3-6
Etano (C ₂ H ₆)	4-8	Dióxido de carbono (CO ₂)	15-25
Propano (C ₃ H ₈)	1-3	Monóxido de carbono (CO)	1-3
C ₄ más hidrocarburos	<0.5	Nitrógeno (N ₂)	trazas

2.8 Sumideros de gas combustible

Los sumideros o depósitos de gas combustible son unidades de una refinería que pueden consumir o disponer de gas con algún contenido de combustible, sirve como destino para cualquier corriente no utilizada en la red. Los consumidores habituales son las turbinas, calderas, hornos, incineradores y las bengalas. Las calderas, turbinas, y hornos pueden producir calor, vapor de agua y energía, mientras que las bengalas e incineradores sólo queman el combustible. Una corriente de gas residual que contiene el hidrógeno no recuperado y todas las impurezas del gas de alimentación se producen a una presión de 1.1 a 1.7 atm. Este flujo de residuos se usa normalmente en aplicaciones de combustión.

Una vez planteado el marco del proyecto, es decir la importancia de las redes de distribución de hidrógeno en refinerías y sus elementos constitutivos, el capítulo siguiente describe las bases del diseño óptimo de tales redes y presenta los trabajos relacionados en la literatura dedicada a esta temática.

3. Diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno en refinerías: conceptos básicos y antecedentes

En este capítulo, se describe la importancia de las redes de distribución de hidrógeno en refinerías, y cómo su diseño se puede formular como un problema de optimización, en general difícil. Por lo tanto, también se introducen aquí conceptos básicos de optimización y las herramientas clásicas utilizadas en la Ingeniería de Procesos.

3.1 Optimización y Síntesis de Procesos

La ingeniería consiste en una serie de actividades bien establecidas, que incluyen el análisis, diseño, fabricación, ventas, investigación y desarrollo de sistemas. El proceso de diseño y fabricación de sistemas se ha desarrollado durante siglos ya que siempre se busca mejorar los sistemas existentes [45].

El diseño de un sistema puede formularse como un problema de optimización en el que se busca el mejor valor posible de algún criterio de desempeño o rendimiento, mientras se satisfacen los demás requisitos formulados como restricciones. Para resolver estos problemas complejos, se han desarrollado muchos métodos numéricos de optimización, generales o diseñados para una aplicación específica.

3.1.1 Síntesis de Procesos

La síntesis, o diseño conceptual, de procesos se refiere a la identificación de la mejor estructura de diagramas de flujo (sistema de proceso) para realizar una tarea determinada, por ejemplo, la transformación de materia prima en productos. Una tarea generalmente se puede dividir en sub tareas (subsistemas de procesos), como reacción, separación e integración de calor. Estos a su vez se pueden dividir en rutas de procesamiento alternativas en el nivel de operaciones de la unidad [47]. Las rutas de procesamiento en este estudio consisten en las fuentes, unidades de procesamiento, unidades de purificación y sumideros de gas combustible con sus respectivas interconexiones.

La mayor dificultad en la síntesis de procesos es que debido a la gran cantidad de alternativas, el problema se vuelve combinatorio y se estima que existen en el orden de 10^4 a 10^9 formas diferentes de lograr el mismo objetivo para un problema de procesamiento químico [48]. La síntesis tiene un área muy amplia que incluye el diseño de plantas de procesamiento, síntesis de redes, sistemas de separación, redes de intercambio térmico y planificación de operaciones por lotes y de múltiples períodos. También se emplea para identificar la mejor estructura de diagramas de

flujo (sistema de procesos) para realizar una tarea determinada, generalmente esta tarea se puede dividir en sub tareas como subsistemas de proceso [44].

El objetivo de la síntesis de procesos es optimizar la estructura lógica de un proceso químico, específicamente la secuencia de pasos, origen y destino de corrientes de reciclo. Por lo tanto, para la síntesis de procesos se deben de conocer tanto las entradas como las salidas. Además, se requiere revisar la estructura, parámetros y diagrama de flujo para el diseño “retrofit” de una planta existente; o bien, crear un diagrama de flujo si se trata de un diseño “grassroot” de una planta nueva (ver la figura 10) [36].

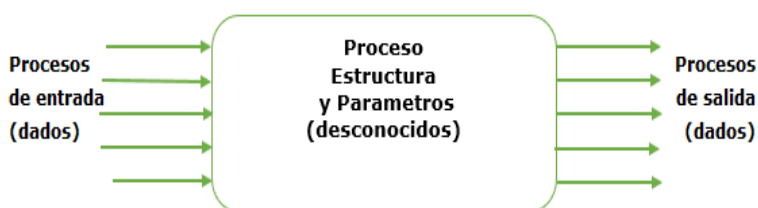


Figura 10. Estructura en síntesis de procesos [36].

3.1.2 Optimización de Procesos

La optimización es una herramienta ampliamente utilizada en la síntesis de procesos. Involucra la selección de la mejor solución de entre un conjunto de soluciones, identificando los grados de libertad relevantes y cuantificando sobre el criterio de desempeño usando para ello, una función objetivo, la cual será minimizada o maximizada [36].

Los problemas comunes de ingeniería química, tienen muchas alternativas de solución y las técnicas de optimización sirven para determinar eficientemente la mejor solución de un conjunto de soluciones, mediante métodos cuantitativos. En general, la dificultad del sistema estudiado (y, eventualmente, del modelo matemático utilizado para representarlo) implican procedimientos de resolución complejos y computacionalmente costosos.

Una estrategia de resolución introducida a principios de los años 1970 y particularmente utilizada para los problemas de integración energética (diseño de redes de intercambiadores de calor) es el análisis de punto de pliegue (Pinch point Analysis). El primer concepto clave del análisis Pinch es establecer objetivos de energía. Los objetivos para la reducción del consumo energético, han sido una parte clave de los esquemas de monitoreo durante muchos años. Son objetivos

termodinámicos que demuestran lo que el proceso es inherentemente capaz de lograr si los sistemas de recuperación de calor, calefacción y enfriamiento están diseñados correctamente [35].

Una de las principales ventajas de utilizar el análisis Pinch es la habilidad para establecer objetivos económicos de energía y capital para procesos individuales o para todo el sitio de producción previo a su diseño [19]. Las técnicas para la integración de hidrógeno se basan en una analogía con la recuperación de calor. La idea fundamental del análisis Pinch es utilizar el exceso de calor en las corrientes calientes para intercambiarlo con las corrientes frías y minimizar el uso de los servicios de calentamiento con vapor y enfriamiento de agua. Una desventaja de usar punto de pliegue (análisis Pinch) es que no se pueden contemplar todos los aspectos económicos, presiones, recirculaciones, reciclaje, etc., ya que, al ser un método gráfico, se vuelve difícil la implementación de múltiples corrientes. Además, por ser un método gráfico, no es fácil aplicarlo de manera repetida a diferentes contextos de aplicación. Por lo tanto, en este proyecto se utiliza la programación matemática para resolver el problema de diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno en refinerías. La siguiente subsección presenta las diferentes técnicas de modelado y optimización.

3.2 Programación Matemática

La programación matemática trata de la formulación, solución y análisis de problemas de optimización. En un primer tiempo, esta metodología implica la formulación de un modelo matemático representando el sistema de interés. La complejidad del modelo formulado depende principalmente de la naturaleza de las variables involucradas (continuas o discretas) y de las características de las funciones (linealidad, continuidad, derivabilidad, etc.) [37]. La Figura 11 ilustra las diferentes clases de programas que pueden establecerse de acuerdo a estas dos fuentes de complejidad.

Posteriormente, se aplica un algoritmo de resolución adaptado a la naturaleza del programa obtenido de la etapa anterior. Los algoritmos de Programación Matemática siempre garantizan la obtención un óptimo local, y de un óptimo global bajo ciertas condiciones. Prácticamente, la mayoría de estos algoritmos están implementados en paquetes comerciales, junto con una herramienta encargada de interpretar un modelo matemático descrito en algún lenguaje de programación (por ejemplo, Gurobi Optimizer) y que eventualmente dispone de su propio editor de modelos, similar a un ambiente de programación clásico: IBM ILOG-CPLEX, GAMS (este último descrito en detalle al final de esta sección). Cabe mencionar que, durante las últimas décadas, se ha logrado un progreso significativo en el desarrollo de algoritmos exactos capaces de resolver eficientemente una gran variedad de

problemas. Actualmente, las dos fuentes de complejidad que ponen en jaque a los métodos de solución clásicos de Programación Matemática, son el aspecto combinatorio de ciertos problemas (tiempos de cómputo prohibitivos) y la existencia de óptimos locales de calidad variable (cuando el problema es no-lineal, en ciertos casos sólo se puede garantizar la optimalidad local de la solución arrojada) [36]. Finalmente, el análisis de la solución de un problema de optimización puede incluir herramientas gráficas, numéricas, regularmente asistidas por computadora.

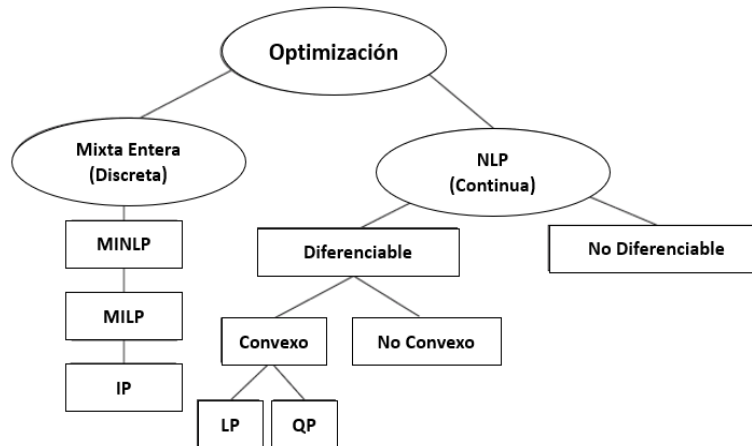


Figura 11. Tipos de problemas de optimización [38].

A continuación, se describe detalladamente el sistema computacional GAMS, el cual es empleado en el marco de esta tesis. Este sistema es utilizado ampliamente para la solución de problemas de optimización en Ingeniería de Procesos.

3.2.1 GAMS (General Algebraic Modelling System)

La formulación y solución de los principales tipos de problemas de programación matemática se pueden implementar en el sistema GAMS. Este paquete comercial, comprende una interfaz que requiere que el modelo matemático a resolver sea expresado explícitamente en forma algebraica. Por otro lado, GAMS cuenta con una biblioteca de solvers, es decir herramientas computacionales implementando algoritmos de Programación Matemática para la resolución de los programas modelados, implementados e interpretados [22]. Los algoritmos disponibles cubren una gama amplia de tipos de problemas que pueden ser resueltos, desde Programación Lineal (PL) hasta algoritmos de optimización global para programación no-lineal entera mixta (MINLP).

Particularmente de interés en esta tesis, el módulo DICOPT++ (solver MINLP) fue desarrollado por J. Viswanathan e I. Grossmann, de la universidad Carnegie Mellon.

Este programa se basa en las extensiones del algoritmo de aproximación externa y estrategias específicas de relajación (sobre variables enteras). DICOPT++ construye de manera iterada una serie de subproblemas de tipo NLP (obtenido fijando las variables enteras) y MILP (linealizando las restricciones y fijando las variables continuas). Estos subproblemas se resuelven por otros módulos (solvers) de GAMS, adaptados a estos problemas (en el caso de este trabajo, se usa CPLEX para el subproblema entero mixto, y CONOPT para el subproblema continuo no lineal). El modo operativo de DICOPT++ le permite garantizar la optimalidad global del problema, en caso de que el espacio factible sea convexo (en caso contrario, sólo se garantiza la optimalidad local).

3.3 Optimización del diseño de redes de distribución de hidrógeno

El objetivo del diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno consiste en determinar los flujos de hidrógeno entre los diferentes elementos de la refinería (fuentes, unidades de procesamiento y sumideros) y las posibles unidades de purificación, cuya existencia no está determinada y que dependerá de los requerimientos de pureza en la red, de tal manera que se minimice el costo total de la red así diseñada.

En general, el establecimiento del modelo pasa por el diseño de una superestructura, que consiste en un diagrama de proceso que incluye todas las interconexiones posibles entre fuentes, sumideros, unidades de procesamiento y con los posibles equipos de purificación. Cada nodo de la gráfica correspondiente tiene sus especificaciones, que pueden incluir ecuaciones que representan los fenómenos físico-químicos dentro de los equipos. Una superestructura hipotética se proporciona en la Figura 12, donde se aprecian fuentes (SR) y sumideros (SK), etc.

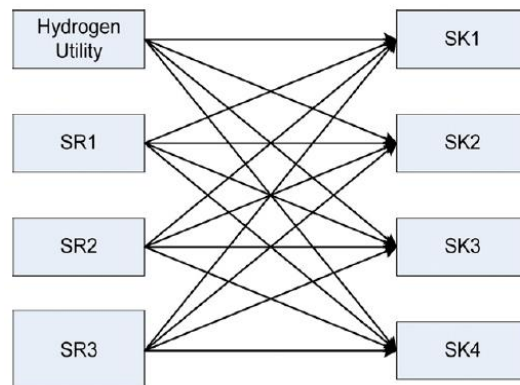


Figura 12. Ejemplo de superestructura.

La superestructura puede ser modelada matemáticamente con la siguiente formulación:

$$\begin{aligned}
 & \min_{x,y} f(x, y) \\
 & \text{s. t. } h(x, y) = 0 \\
 & \quad g(x, y) \leq 0 \quad (3.3.1) \\
 & \quad x \in X \subset \mathbb{R}^n \\
 & \quad y \in Y = \{0,1\}^l
 \end{aligned}$$

Donde x es un vector de n variables de decisión continuas ($x_1, x_2 \dots, x_n$), que pueden representar flujos, temperaturas, presiones, composición de las corrientes de proceso y tamaño de las unidades de proceso. Estas variables reales están generalmente acotadas (restricciones de caja en un espacio de búsqueda X). y es un vector de l variables binarias ($y_1, y_2 \dots, y_l$) que denotan la potencial existencia de las unidades de proceso o de los flujos entre los elementos del proceso. Por ejemplo, para la unidad de proceso i , $y_i = 1$ indica que la unidad existe, mientras que $y_i = 0$ indica que no se incluye esta unidad en el diagrama de proceso. $f(x, y)$ es la función objetivo, que adopta valores reales y representa el criterio de desempeño, mediante una medida técnico-económica asociada al costo total del proceso. $h(x, y)$ es un vector de m restricciones de igualdad, que pueden denotar los balances de masa general, por componentes, balance de energía, relaciones de equilibrio en todos los nodos de la gráfica asociada a la superestructura. Finalmente, $g(x, y)$ es un vector de p restricciones de desigualdad, que generalmente corresponden a especificaciones de diseño, restricciones de viabilidad y cotas sobre algunas variables del modelo (por ejemplo, sobre las características de un flujo de entrada a un sumidero: temperatura, presión, concentración en hidrógeno, etc.).

Si la mayoría de estudios usa estas superestructuras como marco de trabajo, los trabajos difieren sobre la naturaleza de las variables y las características de las funciones involucradas en la función objetivo f y las restricciones g y h . Los estudios más simplificados trabajan con variables reales y los Programas Lineales correspondientes pueden resolverse eficientemente de forma óptima global. Al contrario, la presencia de variables binarias puede causar un efecto combinatorio que lleva a tiempos CPU de resolución altos. Por otro lado, los balances de masa parciales, así como las ecuaciones, reflejan el funcionamiento de las operaciones unitarias de transformación que pueden implicar términos no-lineales y conjuntos solución no-convexos, que hacen difícil la determinación de una solución óptima global. El modelo de interés en este trabajo, descrito en la sección siguiente, define un problema de tipo MINLP, que combina estas dos fuentes de dificultad.

En la sección siguiente, se presenta una selección de trabajos relacionados con el tema de diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno mediante superestructuras, disponibles en la literatura especializada.

3.4 Trabajos relacionados

Como fue mencionado anteriormente, la gestión y manejo del hidrógeno se vuelve más importante en las refinerías y complejos petroquímicos actuales, como fuente de energía limpia y renovable, mientras que las especificaciones para producir combustibles limpios se han ajustado progresivamente a través de legislaciones para la protección del ambiente. Esta problemática ha generado un esfuerzo particular de la comunidad de Ingeniería de Procesos en las últimas décadas por encontrar tecnologías viables y modelos de Programación Matemática que implementen estrategias de integración de procesos para diseñar procesos de costo mínimo y con la menor generación posible de contaminantes en los combustibles derivados del petróleo. A continuación, se presentan algunos trabajos del estado del arte relevantes para el desarrollo de esta tesis.

Towler et al. [20] introducen una técnica de visualización gráfica de la disponibilidad y distribución de los recursos de hidrógeno, que proporciona información sobre el diseño y las operaciones de la refinería. Esta estrategia fue inspirada de una analogía entre la optimización de la red de intercambiadores de calor (Pinch point Analysis) y la red de hidrógeno.

En las gráficas, el costo marginal del hidrógeno agregado se asemeja a las curvas de calor compuestas para redes de intercambiadores (ver figura 13).

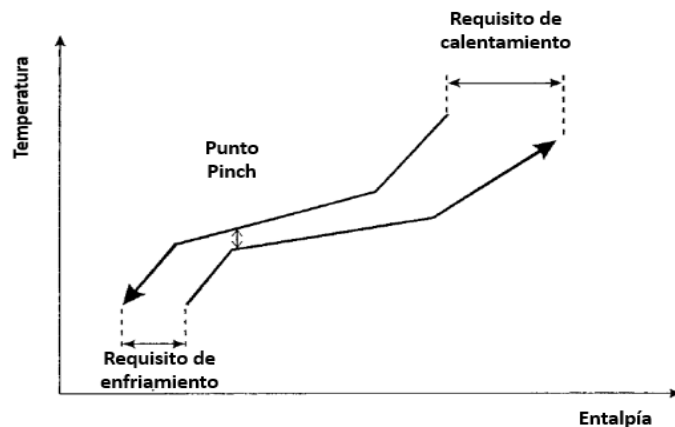


Figura 13. Curvas de calor compuestas para recuperación del calor de proceso [21].

En el mismo orden de ideas, Alves y Towler [16], proponen un método sistemático para el análisis de sistemas de distribución de hidrógeno basado en el concepto de excedente de hidrógeno. Este método establece objetivos para el caudal mínimo de hidrógeno fresco requerido para la refinería antes de cualquier diseño del sistema, focalizando la cantidad mínima de consumo de hidrógeno mediante análisis Pinch para todo el sistema de hidrógeno.

En un trabajo posterior, los mismos autores desarrollan un enfoque basado en programación lineal (LP) para minimizar el hidrógeno fresco requerido de una planta de hidrógeno externa. Sin embargo, la metodología obtuvo resultados poco realistas, ya que no incluía consideraciones de presión [16].

Liao et al. [28] proponen un modelo matemático para el concepto de análisis Pinch al demostrar formulaciones equivalentes simplificadas. Los autores obtienen condiciones óptimas para resolver problemas por este método y proponen un enfoque más preciso y eficiente que otras estrategias similares. Este esquema se le conoce como problema de manejo de hidrógeno (HMP) sin purificadores, como se muestra en la figura 14 [29].

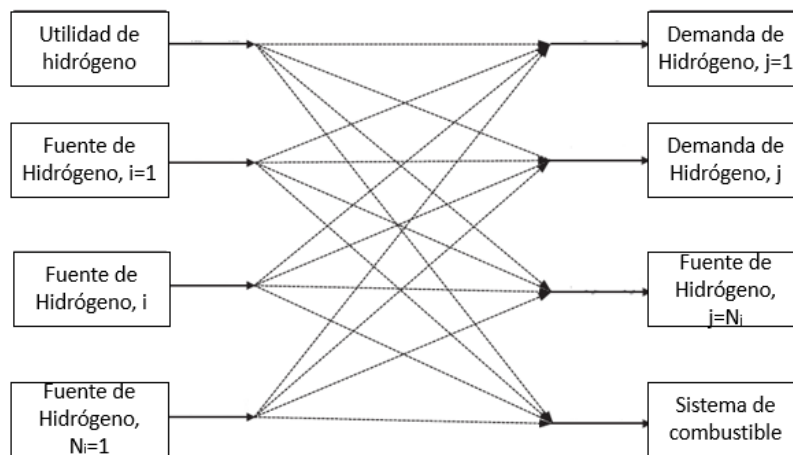


Figura 14. Representación de la red HMP sin purificadores [29].

Uno de los primeros enfoques basados en superestructuras fue propuesto por Hallale y Liu [25], quienes implementaron una estrategia matemática de solución eficiente para una red de hidrógeno en una refinería. Este trabajo evidencia los inconvenientes del análisis Pinch e introduce un modelo matemático, incluyendo el uso de purificadores y compresores en una red existente para mejorar la recuperación de hidrógeno. La superestructura utilizada se presenta en la Figura 15. El modelo se diseña en dos versiones, uno de programación no lineal (NPL) y otro de programación no lineal mixta entera (MINLP) y se resuelven con un sistema computacional comercial. Las principales ventajas del modelo propuesto, son que puede manejar las restricciones de presión y tomar en cuenta los equipos existentes (retrofit). Por lo tanto, es más adecuado para modelar los procesos reales actuales.

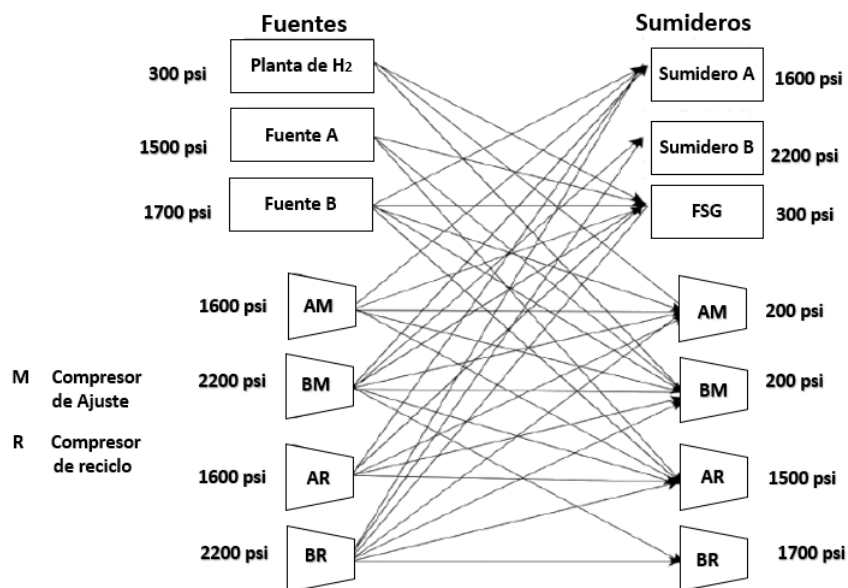


Figura 15. Superestructura de el ejemplo de Hallale and Liu [25].

Zhang et al. [30] desarrollan una estrategia de optimización simultánea para una refinería mediante la integración de la red pública de distribución de hidrógeno y el procesamiento de la refinería, evidenciando las fuertes interacciones entre ellos. De manera similar, Liu y Zhang [12] proponen una metodología sistemática para seleccionar los purificadores apropiados y aumentar la pureza del hidrógeno alimentado a la red y minimizar el costo total anualizado (TAC) del sistema. Para resolver el modelo resultante de programación no lineal mixta entera (MINLP), los autores introducen cotas de buena calidad y utilizan relajaciones de los términos bilineales para obtener una solución óptima global.

Fonseca et al. [14] abordan el problema de la distribución real de hidrógeno en la refinería de Oporto de la red GALP Energía, utilizando un método de programación lineal (LP) que combina el enfoque conceptual con programación matemática.

Khajehpour et al. [15] introducen un nuevo modelo MINLP para la red de hidrógeno de una refinería usando un enfoque de superestructura reducida. Su enfoque reduce la no-convexidad de la formulación, además de reducir el tiempo de cómputo con respecto a las superestructuras originales. La metodología propuesta es aplicada con los datos reales de una refinería en Teherán (Irán), demostrando que ahorros significativos pueden obtenerse. La superestructura correspondiente se enseña en la Figura 16.

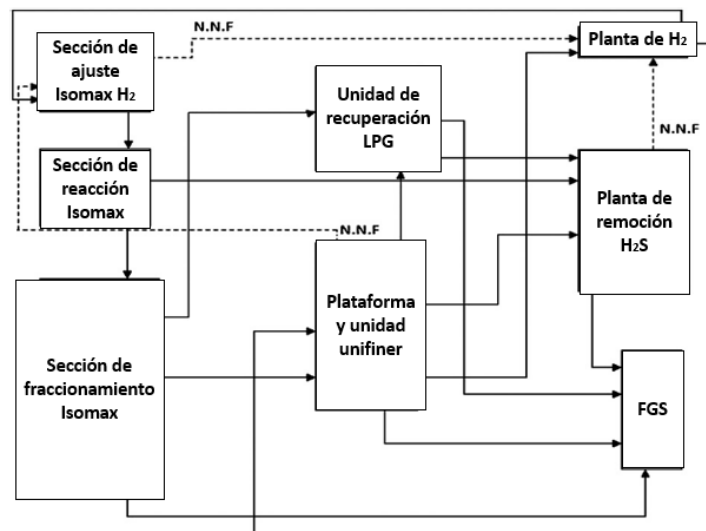


Figura 16. Interconexión de red de hidrógeno en refinería de Teherán [15].

Liao et al. [31] abordan un problema retrofit para una refinería en China, incluyendo purificadores en un modelo que minimiza el costo total anual (TAC), que incluye el costo operativo (OPEX: costo de hidrógeno, compresión y combustible) y el costo capital (CAPEX: costo de las unidades PSA, instalación solo para tubería nueva). Además, los autores comparan algunos escenarios de retrofit en su modelo de superestructura.

Kumar et al. [9] estudian el problema de la distribución óptima de una red de hidrógeno en una refinería mediante diferentes modelos de programación lineal (LP), no lineal (NLP), lineal mixta entera (MILP) y no lineal mixta entera (MINLP). Los objetivos tomados en cuenta son el costo total anualizado y las utilidades marginales. Los resultados obtenidos permiten comparar las configuraciones obtenidas de acuerdo a la complejidad del modelo considerado.

Elkamel et al. [26] desarrollan un modelo nuevo para una red de hidrógeno en una refinería con consideraciones de retrofit que permiten la integración de nuevos compresores y unidades de purificación. Además, el modelo incluye variables de decisión relacionadas con la planificación general de la refinería y resuelve simultáneamente los problemas de diseño de la red de hidrógeno y de planificación operativa de la refinería. El problema resultante es complejo, ya que el modelo incorpora descripciones detalladas de las unidades de proceso, purificación y de acondicionamiento (compresores), con comportamientos a menudo no-lineales. Se resuelven diferentes casos de estudio mediante esta estrategia y se proporcionan los costos totales anualizados para diferentes escenarios de planificación.

Yunqiang et al. [6] introducen un modelo que minimiza el costo total anual (TAC) incluyendo los costos de operación (OPEX) y costos de capital (CAPEX), e incluye restricciones sobre los caudales y presión de los equipos nuevos y existentes durante el periodo de recuperación. Usando un método de linealización, la formulación MINLP se aproxima a un problema de programación lineal mixta entera (MILP) que se resuelve eficientemente para obtener una calidad aceptable de la solución. Sus experimentos computacionales abordan sistemas de distribución de hidrógeno complejos y de altas dimensiones, en los cuales la metodología propuesta permite obtener mejoras económicas significativas en comparación con diseños existentes. Jia y Zhang [32] toman en cuenta componentes distintos al hidrógeno, como el metano, en su modelo de programación no lineal (NLP) para la red de hidrógeno.

Jiao et al. [33] adoptan un enfoque de optimización multiobjetivo para el diseño de redes de hidrógeno, también desarrollan un modelo MINLP multi-período para la programación de las operaciones de producción y distribución de hidrógeno en una refinería. Se demuestra que las soluciones encontradas permiten garantizar un funcionamiento estable, reducir los costos operativos y proporcionar estrategias para una gestión eficiente del hidrógeno en una refinería. Comparan sus resultados con el estudio anterior de Li et al. [34].

Jhaveri N. et al. [13] desarrollaron Cinco modelos de programación matemática para optimizar la distribución de hidrógeno, donde incluyen diferentes funciones de costo capital.

Recientemente, A. Jagannath y A. Almansoori [10] proponen un modelo matemático para el diseño de redes de distribución de hidrógeno bajo incertidumbre, incorporando diferentes escenarios de ocurrencia de los parámetros inciertos y proponiendo alternativas de síntesis con una superestructura. Además, los autores desarrollan una estrategia de solución eficiente para encontrar el óptimo global del problema mixto no-lineal resultante con la relajación de los términos bilineales. Esta estrategia exhibe ahorros de tiempo de cómputo significativos en comparación con otros enfoques de optimización global, basados en algoritmos convencionales de ramificación y acotamiento.

También, Jagannath et al. [10] formularon un modelo de programación estocástica en dos etapas, multi-período, para diseñar y operar una red de gas combustible (FGN) que se adapta a todos los modos de operación y optimiza la utilidad del sistema. En la figura 17 se muestra la superestructura de un FGN. Los resultados muestran que el modelo propuesto produce una FGN robusta ante diferentes escenarios de los parámetros inciertos y reduce los costos de capital en

comparación con modelos anteriores. Además, los mismos autores examinan varias estrategias para minimizar las quemas y las sanciones ambientales en la operación de una refinería [27].

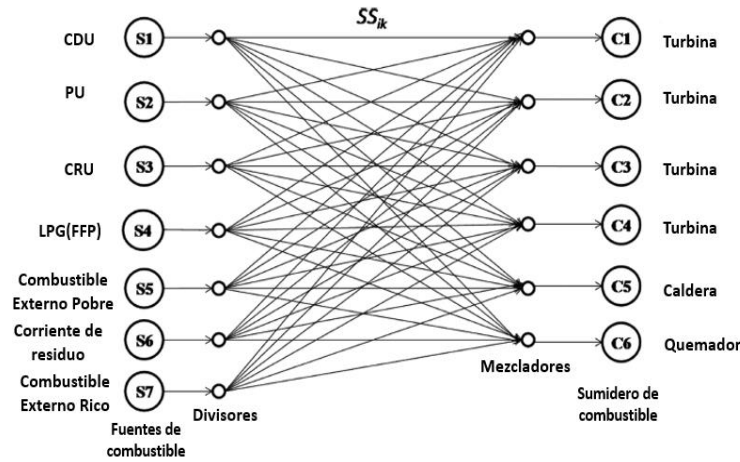


Figura 17. Superestructura de fuentes de combustible y sumideros de combustible [27].

Cabe mencionar que el trabajo desarrollado en esta tesis, reutiliza la investigación de Jagannath et al. [11], en la que se modelan las unidades clave de una red de hidrógeno en una refinería, mediante una superestructura mejorada como se ilustra en la Figura 18. Resulta un problema de tipo MINLP más simple que formulaciones anteriores, para obtener la red de distribución de un costo total anual (TAC). Aun así, el modelo integra la consideración de compresores, formulaciones matemáticas realistas de los costos, representa los efectos de temperatura y toma en cuenta las propiedades de cada corriente, especificaciones sobre el gas combustible, etc. La metodología fue aplicada para diseño grassroot de refinerías, así como para problemas de retrofit, retomando diferentes ejemplos de la literatura especializada.

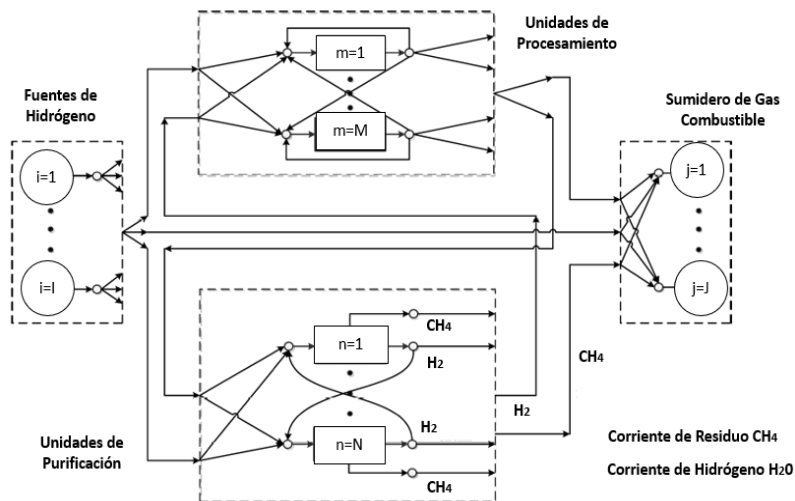


Figura 18. Superestructura de una red de Hidrógeno en una refinería [11].

En el trabajo desarrollado en [11], los autores también proponen un esquema de resolución eficiente basado en relaciones lineales específicas. En el trabajo presentado en esta tesis, se propone una estrategia multi-arranque, que es una técnica común en optimización no-lineal, fácil de implementar y aun no aplicada para el problema de interés en este proyecto. Este capítulo se concluye con la presentación de esta estrategia.

3.5 Técnica multi-arranque

Los problemas con una función objetivo y restricciones convexas poseen una región de solución factible convexa [41], en la que cualquier solución óptima local es también un óptimo global. Por lo tanto, una vez que se ha determinado el valor de la función objetivo para una solución óptima local, se sabe que este es el mejor valor posible para dicho problema. En cambio, en los problemas de optimización no convexa, en los que la función objetivo o cualquiera de las restricciones son no lineales o poseen términos bilineales, pueden existir una gran cantidad de óptimos locales con valores distintos de la función objetivo. A veces, un óptimo local puede tener una calidad muy inferior a la de la solución óptima global o incluso a la de otros óptimos locales. Para poder demostrar la optimalidad global de una solución a un problema NLP no convexo, se puede requerir un tiempo de cómputo prohibitivo [39].

Para abordar este tipo de problemas, existen algoritmos de búsqueda local como gradiente reducido generalizado (GRG) o programación cuadrática secuencial (SQP). El objetivo de estos algoritmos es obtener una solución óptima local en los alrededores de un cierto punto de arranque, garantizando que la solución obtenida es la mejor en una vecindad de esta. Por otro lado, existen procesos de búsqueda estocásticos, el más simple siendo la búsqueda aleatoria [40]. Otras técnicas más sofisticadas se basan en heurísticas (conjunto de técnicas o métodos empíricos para resolver un problema) o en metaheurísticas para guiar el proceso de búsqueda en el espacio de solución, intentando encontrar soluciones de alta calidad o cercanas al óptimo global en tiempos de cómputo razonables (por ejemplo, algoritmos genéticos, optimización por enjambres de partículas). Una desventaja de estos métodos es que no garantizan ni la optimalidad local de las soluciones arrojadas, y que su desempeño depende de la sintonización adecuada de sus parámetros operativos.

En este trabajo, se aplica la técnica multi-arranque, que es un algoritmo iterativo que consta de dos fases en cada una de sus iteraciones. En la primera, se construye una solución (ya sea de forma aleatoria o por algún procedimiento heurístico) y en

un segundo tiempo, se mejora la solución inicial mediante la aplicación de un método de búsqueda (ver algoritmo).

```

Inicializar la mejor solución
Hacer  $i = 1$ 
Mientras (condición de parada)
  Fase 1 (Generación)
    Construir solución  $X_i$ 
  Fase 2 (búsqueda)
    Aplicar método de búsqueda para
    mejorar  $X_i$ , obteniendo  $X'_i$ 
  si ( $X'_i$  mejora  $X_i$ )
    Actualizar la mejor solución
  Hacer  $i = i + 1$ 
Arrojar la mejor solución

```

En algunas aplicaciones, la fase 1 se limita a la generación aleatoria de soluciones, mientras que en otros se emplean métodos de construcción que considera las características del problema de optimización. En la fase 2, el método de búsqueda utilizado depende de las características del problema de optimización considerado (algoritmos de descenso simple, búsqueda local, etc.) [41]. Una cuestión a considerar es si el método de búsqueda de la segunda fase debe aplicarse a todos los puntos generados o solo a un subconjunto de dichos puntos. Los métodos multi-arranque han sido utilizados, principalmente, para resolver dos tipos de problemas de optimización que implican la posible existencia de óptimos locales: los problemas no lineales (NLP) y los problemas combinatorios [42].

El algoritmo multi-arranque más básico que se puede considerar es aquél en el que las soluciones iniciales se generan al azar en el espacio de búsqueda del problema. Este procedimiento puede ser muy ineficiente puesto que se pueden generar muchos puntos cercanos entre sí, de modo que al aplicarles el procedimiento de búsqueda se obtiene repetidamente el mismo óptimo local [41]. Existen propuestas para contrarrestar estas desventajas, como el método Multi-Level Single Linkage (MLSL), debido a Rinnoy et al. [43]: se genera una muestra aleatoria de n puntos en el espacio de soluciones, se evalúan y se ordenan de acuerdo a su función objetivo. Sólo se aplica el procedimiento de búsqueda a una proporción q del total ($0 < q < 1$), en el orden establecido previamente de las soluciones y descartando las soluciones iniciales que cumplan una de las siguientes condiciones:

1. La solución está muy cerca de otro punto al que previamente quedo aplicado el proceso de búsqueda.
2. La solución está muy cerca de la frontera del espacio de soluciones.

3. La solución está muy cerca de un óptimo local obtenido anteriormente.

Pero, en muchos trabajos, el método multi-arranque es un procedimiento utilizado como referencia para medir la eficacia de otro método, heurístico o metaheurístico [43].

4. Planteamiento del problema de optimización

Primero, este capítulo presenta la configuración técnica de una refinería, para después explicar cómo esta configuración puede representarse mediante una superestructura. El modelo matemático resultante, retomado del desarrollado por Jagannath et al. [11], se introduce al final del capítulo.

4.1 Descripción técnica del problema

El sistema de distribución de hidrógeno en una refinería involucra diferentes tipos de unidades, como se ilustra en la figura 19.

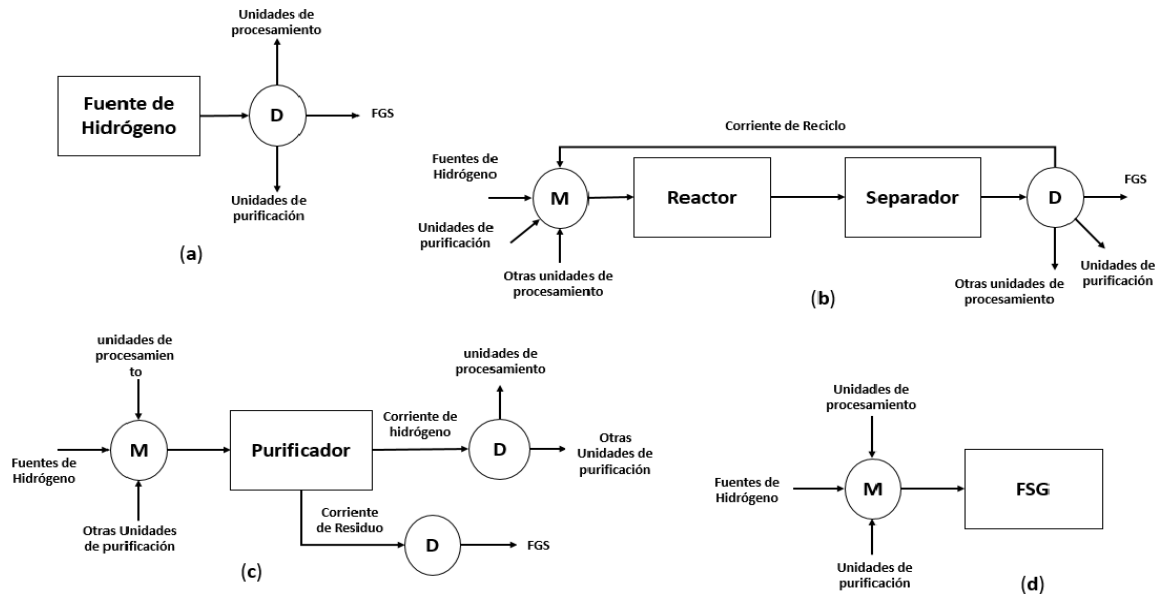


Figura 19. Configuraciones esquemáticas de una red de hidrógeno: (a) fuente de hidrógeno, (b) Unidad de Procesamiento, (c) Unidad de Purificación, (d) Sumidero o depósitos. M: mezcladores, D: divisores [11].

Una fuente es cualquier unidad que suministre hidrógeno a la red. Si, en primer lugar, una refinería puede importar hidrógeno de un proveedor externo, también puede tener unidades de reformado de metano con vapor (SMR), reformado de naftas con vapor (SNR), oxidación parcial de gases (POX) o reformado catalítico (CRU). Cada fuente se caracteriza por un flujo, una pureza (concentración de hidrógeno), presión y temperatura. Además, se conoce el costo unitario de esta corriente de hidrógeno. Este tipo de unidades puede suministrar gas a cualquiera de las unidades de procesamiento, purificación y sumideros (ver Figura 19a).

Por otro lado, una unidad de procesamiento es cualquier unidad que necesita hidrógeno como reactivo: hidrotratadoras, hidrocraqueadores, isomerizadores y saturadores de olefinas son algunos ejemplos de tales unidades en una refinería. Al llegar el hidrógeno a cualquier unidad de procesamiento, se forma una corriente de alimentación al reactor y ahí reacciona en diferentes subproductos. El separador

recupera el hidrógeno sin reaccionar o que no se usó a la salida del reactor como una corriente de hidrógeno. El hidrógeno viene de cualquier unidad que actué como origen y la unidad de procesamiento puede proporcionar hidrógeno a cualquier otra unidad menos a las fuentes (ver Figura 19b).

Una unidad de purificación aumenta la pureza de hidrógeno en una corriente. La purificación más común en una refinería es la adsorción por oscilación de presión (PSA), membrana de separación (SM) o separación criogénica. Las PSA sólo tienen dos corrientes de salida, una rica en hidrógeno que puede alimentar a cualquier unidad de procesamiento al 99% de pureza y/o hacia otra unidad PSA (menos a ella misma), y una corriente pobre de hidrógeno que va al sumidero de gas combustible (ver Figura 19c).

Finalmente, un depósito o sumidero de gas combustible, se define como cualquier unidad que pueden consumir o disponer de un gas con un cierto contenido de combustible. Estas unidades sirven como destino para muchas corrientes que no se utilizan en la red (entre los más comunes: turbinas, calderas, hornos, incineradores y bengalas)

Para interconectar las diferentes unidades que conforman la superestructura del proceso de distribución de hidrógeno en una refinería, se emplean las líneas de transferencia que representan tuberías por donde se transporta la corriente del gas. La transferencia se realiza de una unidad de origen (que puede ser una fuente, o una unidad de procesamiento o de purificación) a una unidad de destino (sumideros, unidades de procesamiento o de purificación) en la red.

Adicionalmente, las líneas de transferencia pueden incluir unidades de acondicionamiento, cuyo propósito es llevar las corrientes de proceso a sus condiciones deseadas de presión y temperatura. Se consideran cuatro unidades de acondicionamiento: las válvulas y compresores que permiten cambiar la presión; mientras que los calentadores y los enfriadores permiten modificar la temperatura a los niveles deseados. Dado que las temperaturas y presiones de diferentes unidades pueden variar significativamente en una refinería, las unidades de acondicionamiento son esenciales para cumplir con dichos requisitos en el flujo de alimentación de varias unidades. Dado que las líneas de transferencia entre las unidades de la red, así como sus unidades de acondicionamiento asociadas, generan gastos significativos de capital (CAPEX) y operacionales (OPEX), estos aspectos no pueden ser ignorados en una optimización económica realista [27].

Tomando en cuenta la descripción anterior, el problema de diseño óptimo de redes de distribución de hidrógeno en refinerías puede formularse de la siguiente manera. Considerando que se conoce:

1. Las I fuentes de hidrógeno ($i= 1, 2, \dots, I$) con sus respectivos flujo, pureza, presión y temperaturas.
2. Las M unidades de procesamiento ($m= 1, 2, \dots, M$) con sus respectivos flujo, presión, temperatura mínima y contenido mínimo de hidrógeno requeridos en la alimentación del reactor; la conversión de paso de hidrógeno y las temperaturas y purezas en las corrientes de salida de hidrógeno.
3. Las N unidades de purificación ($n= 1, 2, \dots, N$) con presiones conocidas, rangos de flujo, temperatura y pureza en el flujo de alimentación del separador; presiones, temperaturas, rango de flujo, hidrógeno recuperado y pureza de hidrógeno en la corriente rica en hidrógeno; temperaturas y presiones para las corrientes residuales.
4. Los J sumideros de gas combustible ($j= 1, 2, \dots, J$) con los requerimientos de temperaturas y presiones conocidas, así como rangos sobre los flujo, pureza y calidad (densidad, contaminantes y poder calorífico) en la alimentación del consumidor.
5. Los datos relacionados con los costos de capital (CAPEX) y de operación (OPEX) para las tuberías, PSA y las unidades de acondicionamiento.
6. Los datos relacionados con los costos de operación (OPEX) para las unidades de purificación y con la rentabilidad económica del uso de hidrógeno en cada sumidero de gas combustible.

El problema consiste en determinar la cantidad de hidrógeno externo requerida por la refinería, la estructura de la red de hidrógeno (con sus flujos, purezas, temperaturas y presiones en todos los puntos y unidades) y la existencia, tipos, y funciones de los equipos, unidades de acondicionamiento y líneas de transferencia, con el objetivo de minimizar el costo total anual (TAC) de la red de hidrógeno, que incluye la contribución de tres componentes:

1. El CAPEX anualizado, incluyendo los costos de capital de todas las unidades de acondicionamiento, unidades de purificación y líneas de transferencia
2. El OPEX anual, incluyendo los costos de hidrógeno suministrado y los costos de operación de las unidades de purificación, sumideros de gas combustible y unidades de acondicionamiento.
3. Los costos y ahorros obtenidos mediante el reusó de corrientes en los sumideros de gas combustible.

Además, se toman en cuenta las siguientes hipótesis:

1. La fracción de pureza que no es hidrógeno en cada corriente, es agrupada en un solo componente: metano. El dióxido de carbono, etano, nitrógeno, y

otros hidrocarburos ligeros, son ejemplos de componentes que no son hidrógeno.

2. No existe incertidumbre.
3. Todos los procesos de compresión son adiabáticos y en una sola etapa, sin restricciones en su temperatura de entrada y salida.
4. Todas las expansiones son de tipo Joule-Thompson (J-T) por medio de válvulas; no existe expansión en turbinas.
5. Hay cero caídas de presión a través de calentadores, enfriadores y líneas de transferencia.
6. Cada corriente de la red tiene una línea de transferencia y sus respectivas unidades de acondicionamiento.

4.2 Superestructura reducida

La figura 20 nos muestra la superestructura reducida para la red de hidrógeno en una refinería, propuesta por Jagannath A., et al. [11]. En la simulación del proceso de una red de hidrógeno, las fuentes pueden alimentar a cualquier unidad de procesamiento, purificación y sumidero a través de las corrientes $M+N+J$. Las unidades de procesamiento pueden alimentar a cualquier otra unidad de procesamiento (incluyéndose a sí misma), purificación y sumidero a través de las corrientes $M+N+J$. La corriente rica en hidrógeno de una unidad de purificación puede alimentar a las unidades de procesamiento y a otras unidades de purificación distintas a sí misma, a través de las corrientes N . La corriente de residuos (pobre en hidrógeno) de una unidad de purificación alimenta a los sumideros, a través de las corrientes N . Por lo tanto, una unidad de procesamiento puede recibir $I+M+N$ corrientes, una unidad de purificación puede recibir $I+M+N$ corrientes y un sumidero de gas puede recibir $I+M+N$ corrientes.

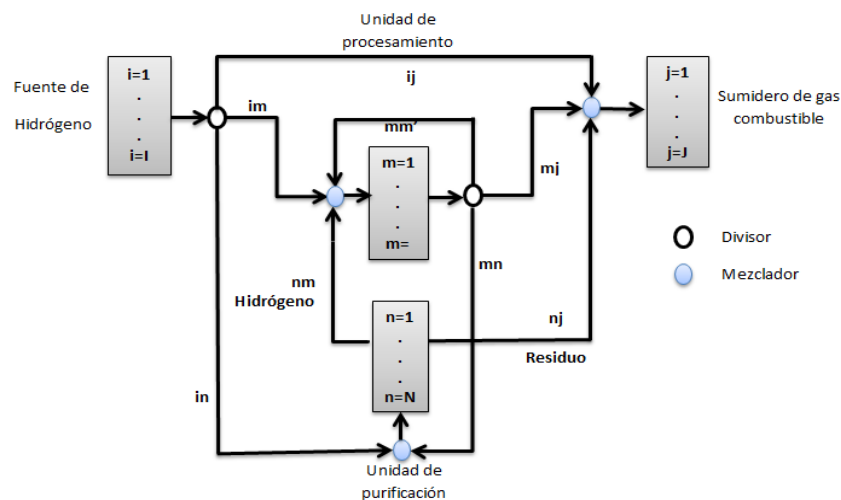


Figura 20. Superestructura de la red de hidrógeno en refinería [11].

Todas las interconexiones son líneas de transferencia. Una línea de transferencia puede tener a lo más solo dos tipos de unidades de acondicionamiento: un enfriador o un calentador, y un compresor o una válvula, cuya posición relativa a través de la línea de transferencia es muy importante [27]. De esta manera, en una línea no puede existir una válvula y un compresor o un calentador y un enfriador de manera simultánea. Por lo tanto, su secuencia es inmaterial y se coloca el compresor después de una válvula, el enfriador se coloca antes de la válvula para enfriar la corriente y reducir el consumo de energía del compresor. Finalmente, el calentador se coloca después del compresor para ajustar su temperatura final. Por lo tanto, la secuencia de los equipos de acondicionamiento en una línea de transferencia es: enfriador, válvula, compresor y calentador (ver Apéndice A.5).

En la zona A (recuadro punteado) de la superestructura presentada en la Fig. 21, se muestran las fuentes de hidrógeno $i \in I$, las corrientes Fi_i tienen una pureza z_i , y condiciones de presión y temperatura de salida $POUT_i$ y $TOUT_i$. Las fuentes pueden alimentar a las unidades de proceso $Ff_{i,m}$, unidades de purificación de hidrógeno $FS_{i,n}$, y los sumideros $Fij_{i,j}$.

De manera similar, en la zona B (ver Fig. 21), se muestran las unidades de proceso $m \in M$, las corrientes de entrada FP_m tienen una pureza x_m , y condiciones de presión y temperatura $PINm_m$ y $TINm_m$. Las corrientes de salida G_m tienen una pureza y_m , y sus condiciones de presión y temperatura son $POUTm_m$ y $TOUTm_m$. Las unidades de proceso pueden ser alimentadas a partir de las fuentes ($Ff_{i,m}$), unidades de purificación de hidrógeno $RNM_{n,m}$, y de otras unidades de proceso $GM_{m',m}$, inclusive de sí misma $GM_{m,m}$. Por otro lado, las unidades de procesamiento también pueden alimentar a las unidades de purificación $GN_{m,n}$ y a los sumideros $GJ_{m,j}$.

En la zona C (ver Fig. 1), se muestran las unidades de purificación $n \in N$, la corriente de entrada FN_n tiene una pureza yin_n , y se conforma con las corrientes que derivan de las unidades de proceso m ($GN_{m,n}$) de las fuentes i ($FS_{i,n}$), sus condiciones de presión y temperatura $PINn_n$ y $TINn_n$. Por otro lado, las corrientes de salida son dos, la primera es una corriente rica en hidrógeno y se divide en dos fracciones de flujo que alimentan a las unidades m ($RNM_{n,m}$) y otra que alimenta a las unidades de purificación $RNP_{n,n}$. La pureza de ambas corrientes es ypn_n y sus condiciones de presión y temperatura $POUTn_n$ y $TOUTn_n$. A diferencia de las unidades de proceso, en este caso no se admite una retroalimentación directa de una unidad a sí misma, ya que no tendría sentido contaminar una corriente purificada en su misma unidad de origen. Sin embargo, una unidad de purificación puede alimentar a otras unidades de purificación. La segunda corriente $Enj_{n,j}$, es pobre en hidrógeno yrn_n (pureza residual) y alimenta a los sumideros j y sus condiciones de presión y temperatura $POUTnj_n$ y $TOUTnj_n$.

Finalmente, en la zona D (ver Fig. 21), se muestran los depósitos de combustible $j \in J$. Los sumideros j son alimentados por las corrientes $FSINK_j$ y tienen purezas x_{jj} , sus condiciones de presión y temperatura son PIN_{jj} y TIN_{jj} . Estas corrientes están conformadas con los flujos que derivan de las unidades de proceso m ($GJ_{m,j}$), fuentes i ($Fij_{i,j}$) y unidades de purificación n ($Enj_{n,j}$).

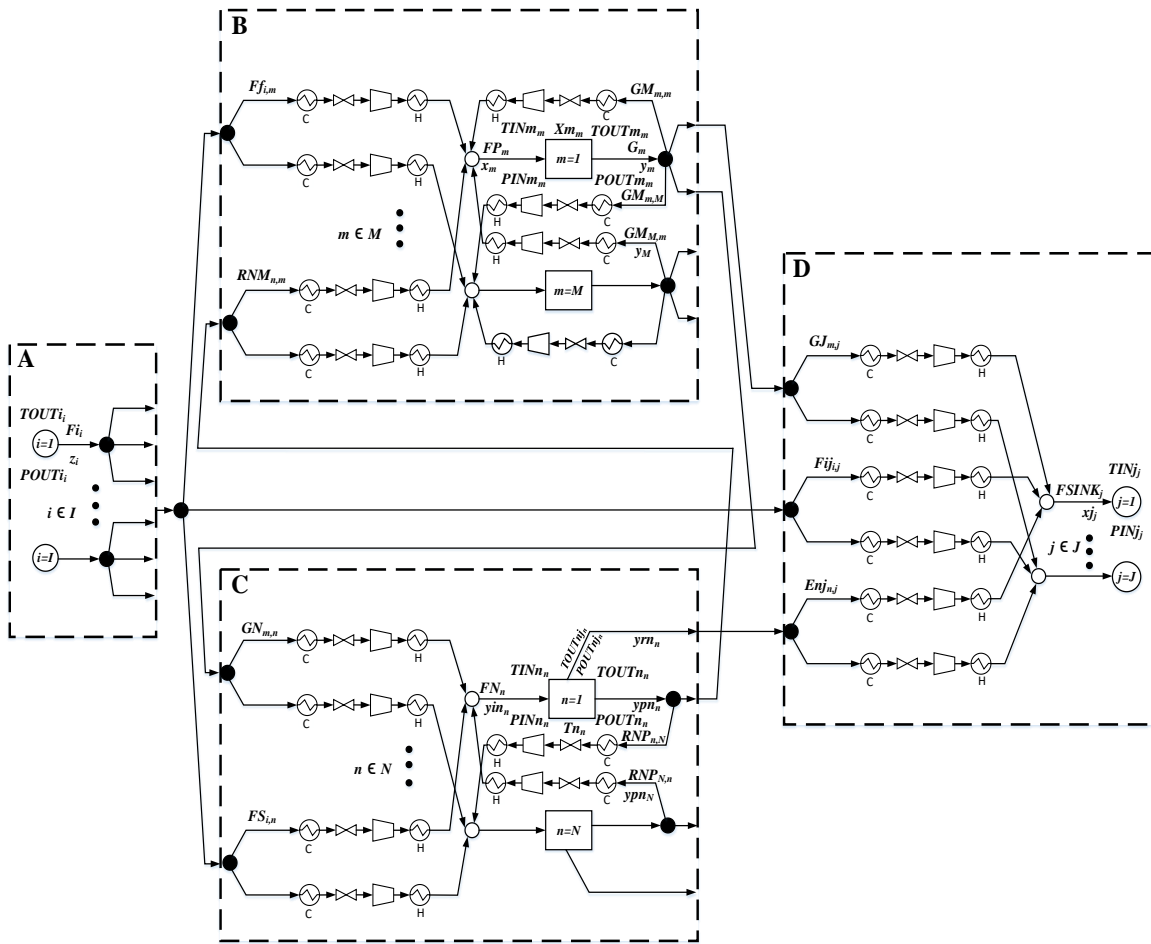


Figura 21. Superestructura reducida para red de hidrógeno.

4.3 Formulación del modelo matemático

Como fue mencionado antes, el modelo de programación matemática consiste de los conjuntos $i = \{1, 2, \dots, I\}$, fuentes; $m = \{1, 2, \dots, M\}$, unidades de proceso; $n = \{1, 2, \dots, N\}$, unidades de purificación y $j = \{1, 2, \dots, J\}$ sumideros o depósitos de gas combustible [11].

4.3.1 Balances de Flujo Molar

Se asume que todas las corrientes son flujos molares ($\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$) y las purezas son fracciones molares de hidrógeno ($\text{kmol}_{\text{H}_2}\cdot\text{kmol}^{-1}_{\text{Total}}$). Se Introducen las siguientes notaciones para una fuente de hidrógeno $i = 1, 2, \dots, I$:

- F_{i_i} , flujo neto que deriva de una fuente i ; para una fuente con suministro fijo se establece $F_{i_i}^L = F_{i_i} = F_{i_i}^U$, y para una fuente (por ejemplo, un proveedor externo) con suministro flexible, asignamos los límites adecuados según la disponibilidad de hidrógeno ($F_{i_i}^L \leq F_{i_i} \leq F_{i_i}^U$).
- z_i , fracción molar conocida de hidrógeno.
- $F_{ij_{i,j}}$, flujo desde la fuente i hasta el sumidero de gas combustible j .
- $F_{f_{i,m}}$, flujo desde la fuente i a la unidad de procesamiento m .
- $F_{S_{i,n}}$, flujo de la fuente i a la unidad de purificación n .
- F_{SINK_j} , flujo total que ingresa al sumidero j ($F_{SINK_j}^L \leq F_{SINK_j} \leq F_{SINK_j}^U$).
- $F_{P_m}^L$, flujo mínimo conocido de alimentación que se requiere en la unidad de procesamiento m .
- F_{N_n} , flujo total que entra en la unidad de purificación n ($F_{N_n}^L \leq F_{N_n} \leq F_{N_n}^U$).

El balance de masa en los divisores (●) que esta después de la fuente i (O) es (ver Fig. 21):

$$F_{i_i} = \sum_{m=1}^M F_{f_{i,m}} + \sum_{n=1}^N F_{S_{i,n}} + \sum_{j=1}^J F_{ij_{i,j}} \quad i \in I \quad (4.3.1)$$

Para una unidad de procesamiento $m = 1, 2, \dots, M$, se define lo siguiente:

- G_m , flujo molar que sale de la unidad de procesamiento.
- $GM_{m,m'}$, flujo molar desde la unidad de procesamiento m a otra unidad de procesamiento m' .
- $RNM_{n,m}$, flujo molar desde la unidad de purificación n a la unidad de procesamiento m .
- $GJ_{m,j}$ flujo desde la unidad de procesamiento m al sumidero de gas combustible j .
- $GN_{m,n}$ flujo desde la unidad de procesamiento m a la unidad de purificación n .
- Xm_m , conversión conocida de H_2 por paso en el reactor.
- x_m , fracción mol de H_2 conocida en la alimentación del reactor.
- y_m , fracción molar conocida de H_2 en la corriente de salida.
- ypn_n , fracción molar conocida de H_2 en la corriente rica en hidrógeno de la unidad de purificación n .

Así, los balances de masa total y de hidrógeno en el mezclador (o) de alimentación en la unidad de procesamiento m (□) son (ver Fig. 21):

$$FP_m = \sum_{i=1}^I Ff_{i,m} + \sum_{n=1}^N RNM_{n,m} + \sum_{m'=1}^M GM_{m',m} \quad m \in M \quad (4.3.2)$$

$$x_m FP_m = \sum_{i=1}^I z_i Ff_{i,m} + \sum_{n=1}^N ypn_n RNM_{n,m} + \sum_{m'=1}^M y_{m'} GM_{m',m} \quad m \in M \quad (4.3.3)$$

El balance de hidrógeno a través de la unidad de procesamiento m nos da (ver Fig. 21):

$$Xm_m = \frac{x_m FP_m - y_m G_m}{x_m FP_m} \quad m \in M \quad (4.3.4)$$

y en el divisor (●) de salida después de la unidad de proceso m nos da

$$G_m = \sum_{m'=1}^M GM_{m,m'} + \sum_{n=1}^N GN_{m,n} + \sum_{j=1}^J Gj_{m,j} \quad m \in M \quad (4.3.5)$$

Para cada unidad de purificación $n = 1, 2, \dots, N$, definimos lo siguiente:

- $RNP_{n'n}$, flujo de una unidad de purificación n' a la unidad de purificación n .
- $Enj_{n,j}$, flujo de la corriente de residuos n al sumidero de gas combustible j .
- Tn_n , recuperación conocida de hidrógeno en la unidad de purificación n .
- yrn_n , fracción molar de hidrógeno en la corriente de residuos de la unidad de purificación n .

Las unidades de purificación pueden recibir alimentaciones de las unidades de procesamiento, fuentes de hidrógeno y otras unidades de purificación. Es poco probable que reciba hidrógeno purificado de otra unidad de purificación, ya que eso significaría volver a mezclar con su alimentación de hidrógeno de menor pureza. Sin embargo, si una unidad de purificación requiere una alimentación con cierta pureza mínima o implica una segunda etapa, entonces tal alimentación tendría sentido. Cada unidad de purificación tiene dos flujos de productos, a saber, un flujo rico en hidrógeno y un flujo pobre en hidrógeno. La corriente rica en hidrógeno (producto) se envía a las unidades de procesamiento y otras unidades de purificación en la red, mientras que la corriente pobre en hidrógeno (residuo) se envía a los sumideros de gas combustible.

Los balances de masa total y de hidrógeno en el divisor que esta antes de la unidad de purificación (□) se escriben (ver Apéndice A2, ecuaciones A2.1 y A2.2):

$$u_n FN_n = \sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n',n} \quad n \in N \quad (4.3.6)$$

$$u_n yin_n FN_n = \sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \quad n \in N \quad (4.3.7)$$

Las ecuaciones siguientes describen los Balances de masa total y de hidrógeno antes del mezclador de alimentación a la unidad de purificación y después del divisor posterior de la misma unidad (ver Apéndice A2, ecuaciones A2.3 y A2.4):

$$\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n',n} = \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} + \sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \quad (4.3.8)$$

$$n \in N$$

$$\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} =$$

$$yrn_n \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} + ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad (4.3.9)$$

$$n \in N$$

La recuperación de hidrógeno en la unidad de purificación n (ver Apéndice A2, Ecuación A2.5) se expresa:

$$Tn_n \left(\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \right) =$$

$$ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad (4.3.10)$$

$$n \in N$$

Residuo de hidrógeno en la unidad de purificación n (ver Apéndice A2, ecuaciones A2.7 – A2.10):

$$Tn_n yrn_n \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} = (1 - Tn_n) ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad n \in N \quad (4.3.11)$$

Un análisis más detallado de las ecuaciones (4.3.6)–(4.3.11) se presenta en el Apéndice A.2.

Para cada sumidero de combustible $j = 1, 2, \dots, J$, definimos lo siguiente:

- $FSINK_j$, flujo de alimentación en el sumidero j ($FSINK_j^L \leq FSINK_j \leq FSINK_j^U$).
- xj_j , fracción molar de hidrógeno en la alimentación ($xj_j^L \leq xj_j \leq xj_j^U$).

Entonces, las ecuaciones de balance total y de hidrógeno en el mezclador antes del sumidero (O) de combustible j son:

$$FSINK_j = \sum_{n=1}^N Enj_{n,j} + \sum_{m=1}^M GJ_{m,j} + \sum_{i=1}^I Fij_{i,j} \quad j \in J \quad (4.3.12)$$

$$x_j^j FSINK_j = \sum_{i=1}^I z_i Fij_{i,j} + \sum_{m=1}^M y_m GJ_{m,j} + \sum_{n=1}^N yrn_n Enj_{n,j} \quad j \in J \quad (4.3.13)$$

4.3.2 Presiones Y Temperaturas

Las presiones y temperaturas de las corrientes en una red de hidrógeno varían y deben modelarse adecuadamente. En este trabajo no se consideran los cambios que ocurren dentro de las unidades, pero si se abordan aquellos que ocurren a lo largo de las líneas de transferencia por medio de la instalación apropiada de unidades de acondicionamiento. Como todas las líneas de transferencia en la red tienen la misma estructura de unidades de acondicionamiento (ver Fig.21), se pueden formular estas restricciones para una línea de transferencia genérica $SSpq_{pq}$ que transporta el gas desde una unidad de origen p ($p = 1, 2, \dots, P$) a una unidad de destino q ($q = 1, 2, \dots, Q$). Por lo tanto, $TOUTp_p$ y $POUTp_p$ se definen como la temperatura y presión de salida conocidas a partir de una unidad p , y $TINq_q$ y $PINq_q$ se definen como la temperatura y presión de entrada (conocidas) en una unidad q . La temperatura y la presión de una corriente de transferencia pueden cambiar a lo largo de $SSpq_{pq}$ debido a las unidades de acondicionamiento. En Hasan et al. [27] y Jagannath et al. [11], se modela la temperatura ($T_{pq}^L \leq TOUTp_p \leq T_{pq}^U$ y $T_{pq}^L \leq TINq_q \leq T_{pq}^U$) a lo largo de $SSpq_{pq}$ en términos de $H \equiv FCT$, donde F es el flujo de gas, T es la temperatura, y C es el calor específico constante. Usando este enfoque, se escriben las siguientes ecuaciones para todas las $SSpq_{pq}$.

- Balance de energía a lo largo de una $SSpq_{pq}$ en el caso cuando $POUTp_p > PINq_q$, lo cual indica que se debe instalar una válvula (V).

$$\Delta Hpq_{p,q}^H - \Delta Hpq_{p,q}^C = \begin{cases} Fpq_{p,q} Cp_p \left[(TINq_q - \mu_p PINq_q) - (TOUTp_p - \mu_p POUTp_p) \right] & \text{si } (POUTp_p > PINq_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.14)

- Balance de energía a lo largo de una $SSpq_{pq}$ en el caso cuando $POUTp_p < PINq_q$, lo cual indica que se debe instalar un compresor (B).

$$\Delta H p q_{p,q}^H = \begin{cases} F p q_{p,q} C p_p \left[T I N q_q - \left(T O U T p_p - \frac{\Delta H p q_{p,q}^C}{F_{p,q} C p_p} \right) \left(1 + \frac{1}{\eta} \left(\left(\frac{P I N q_q}{P O U T p_p} \right)^{n C p_p} - 1 \right) \right) \right] & \text{si } (P O U T p_p < P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.15)

- Balance de energía a lo largo de una $S S p q_{p,q}$ en el caso cuando $P O U T p_p = P I N q_q$, lo cual indica que no es necesario instalar válvula (V) o compresores (B).

$$\Delta H p q_{p,q}^H - \Delta H p q_{p,q}^C = \begin{cases} F p q_{p,q} C p_p (T I N q_q - T O U T p_p) & \text{si } (P O U T p_p = P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.16)

- Cota sobre la temperatura cuando $P O U T p_p > P I N q_q$.

$$T_{p,q}^L \leq \begin{cases} T I N q_q & \text{si } (P O U T p_p > P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.17)

- Cota sobre la temperatura cuando $P O U T p_p \leq P I N q_q$.

$$T_{p,q}^L \leq \begin{cases} T I N q_q \left(1 + \frac{1}{\eta} \left(\left(\frac{P I N q_q}{P O U T p_p} \right)^{n C p_p} - 1 \right) \right)^{-1} & \text{si } (P O U T p_p \leq P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.18)

- Ecuación para el cálculo del cambio energético en una válvula (V) (caso $P O U T p_p > P I N q_q$).

$$\Delta H p q_{p,q}^V = \begin{cases} \mu p_p F p q_{p,q} C p_p (P O U T p_p - P I N q_q) & \text{si } (P O U T p_p > P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases}$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

(4.3.19)

- Ecuación para el cálculo del cambio energético en un compresor (B) ($POUTp_p < PINq_q$).

$$\Delta H p q_{p,q}^B = \begin{cases} \frac{(F p q_{p,q} C p_p T O U T p_p - \Delta H_{p,q}^C)}{\eta} \left[\left(\frac{P I N q_q}{P O U T p_p} \right)^{n C p_p} - 1 \right] & \text{si } (P O U T p_p < P I N q_q) \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4.3.20)$$

$p \in P$
 $q \in Q$

Recuerde que el origen p puede ser el producto (salida) de una fuente i , el producto de una unidad de proceso m o el producto de una unidad de purificación n , pero no un sumidero j . Por otro lado, un destino q puede ser la alimentación (entrada) de una unidad de proceso m , la alimentación de una unidad de purificación n , o la alimentación a un sumidero j , pero no una fuente i . Un análisis más detallado de las ecuaciones (4.3.14), (4.3.15) y (4.3.16) se presenta en el Apéndice A.1.

Cuando los flujos provenientes de diferentes unidades se mezclan para formar la alimentación de la unidad q , las ecuaciones (14.3.4), (4.3.15), (4.3.16), (4.3.19) y (4.3.20) aseguran que la mezcla se produzca a la presión de entrada $PINq_q$. Sin embargo, la alimentación también debe tener la temperatura requerida de entrada $TINq_q$. Para asegurar esto, usamos la siguiente restricción:

$$T I N q_q \sum_{p=1}^P C p_p F p q_{p,q} = \sum_{p=1}^P H I N p q_{p,q} \quad q \in Q \quad (4.3.21)$$

Mediante el empleo de variables binarias se determina la existencia de las unidades de purificación PSAn mediante la siguiente expresión en las ecuaciones (4.3.6) y (4.3.7):

$$u_n = \begin{cases} 1 & \text{si debe existir una PSAn} \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad n \in N$$

Para la existencia de las líneas de transferencia $SSpqq$, se utiliza la variable binaria $vpqq$.

$$F p q_{p,q} = v p q_{p,q} F p q_{p,q} \quad p \in P, q \in Q \quad (4.3.22)$$

La existencia de los calentadores y enfriadores se controla mediante las variables binarias $hpqq$ y $cpqq$, respectivamente. Solo uno de los dos equipos puede existir en una misma línea de transferencia $SSpqq$ y en la Ecuación (4.3.23) se presenta la expresión matemática para dicha tarea:

$$h p q_{p,q} + c p q_{p,q} \leq v p q_{p,q} \quad p \in P, q \in Q \quad (4.3.23)$$

4.3.3 Función Objetivo

El *TAC* (Costo total anualizado) es el objetivo a minimizar para el modelo de síntesis de redes utilizado. El *TAC* Incluye: (1) costo de los suministros de hidrógeno; (2) *CAPEX* total (gasto de capital) y *OPEX* (gasto de operación) para unidades de purificación, líneas de transferencia y unidades de acondicionamiento; y (3) *OPEX* para los beneficios de alimentar con fracciones de flujo residuales a los sumideros de gas combustible [11]. Además, asumimos lo siguiente:

- (1) El costo del hidrógeno de la fuente i es p_i , que normalmente es positivo para los productores de hidrógeno en uso y los proveedores externos de hidrógeno y cero para los productores de hidrógeno dentro de la planta, como la unidad de reformado catalítico. La red puede o no consumir todo el gas disponible de una fuente.
- (2) Las unidades de procesamiento no tienen costos que sean significativos para la red de hidrógeno, porque ya existen y operan a tasas fijas.
- (3) Para calcular el *CAPEX* y *OPEX* de diferentes unidades de la red, definimos una dimensión característica para cada unidad. Esta dimensión es la velocidad de alimentación para las unidades de purificación y líneas de transferencia, $\Delta H_{pq}^V / (\mu p_p / C p_p)$ (esencialmente el producto de flujo y caída de presión) para válvulas, ΔH_{pq}^B para compresores, ΔH_{pq}^C para enfriadores y ΔH_{pq}^H para calentadores.
- (4) El *CAPEX* de todas las unidades tiene componentes fijos y dependientes del tamaño. Los últimos obedecen las correlaciones de la ley de potencia con las dimensiones características. Si ya existe una unidad de purificación, entonces sus coeficientes de costo son cero. Lo mismo se aplica a todos los sumideros de gas combustible, ya que también existen.
- (5) El *OPEX* para unidades de purificación, líneas de transferencia, compresores, válvulas, calentadores y enfriadores varía linealmente con sus dimensiones características.
- (6) El *OPEX* de los sumideros de gas combustible tiene dos partes. El primero es el costo del funcionamiento del sumidero, que es una función lineal del flujo total. Esto es cero para los sumideros que producen energía, como la turbina de gas, la caldera y el calentador, etc., pero es positivo para los sumideros de desecho, como las bengalas o los incineradores. El segundo es el valor económico o el excedente de ingresos generado por el sumidero. Este es

negativo para los sumideros, como la caldera, la turbina y el calentador, y es una función lineal del flujo de hidrógeno (en comparación con el flujo total) dentro del sumidero.

(7) El *TAC* de la red de hidrógeno viene dado por:

$$TAC = AF(CAPEX) + OP(OPEX) \quad (4.3.24)$$

donde *OP* representa las horas de operación de la refinería en un año y *AF* es el factor de anualización.

Estas diferentes condiciones se ven reflejadas en la función objetivo siguiente (ver Ecuación 25):

En la función objetivo, el primer término del *CAPEX* se refiere a unidades de purificación y el segundo a todas las líneas de transferencia y sus unidades de acondicionamiento. El primer término del *OPEX* es el costo del hidrógeno de varias fuentes y el costo de operación de las unidades de purificación, mientras que el segundo es el costo de operación de los sumideros de gas combustible. El tercer término representa el *OPEX* de todas las líneas de transferencia y sus unidades de acondicionamiento.

$$\begin{aligned}
CAT = AF & \left[\begin{aligned} & \sum_{n=1}^N a_n u_n + \sum_{n=1}^N b_n \left(\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N RNP_{n',n} \right)^{d_n} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q vpq_{p,q} a_{p,q}^T + b_{p,q}^T (F_{p,q})^{d_{p,q}^T} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ \begin{aligned} & vpq_{p,q} a_{p,q}^V + b_{p,q}^V \left(\frac{\Delta Hpq_{p,q}^V}{|\mu p_p| Cp_p} \right)^{d_{p,q}^V} \quad \text{if } (POUTp_p > PINq_q) \\ & 0 \quad \text{en otro caso} \end{aligned} \right\} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ \begin{aligned} & vpq_{p,q} a_{p,q}^B + (b_{p,q}^B \Delta Hpq_{p,q}^B)^{d_{p,q}^B} \quad \text{if } (POUTp_p < PINq_q) \\ & 0 \quad \text{en otro caso} \end{aligned} \right\} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q hpq_{p,q} a_{p,q}^H + b_{p,q}^H (\Delta Hpq_{p,q}^H)^{d_{p,q}^H} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q cpq_{p,q} a_{p,q}^C + b_{p,q}^C (\Delta Hpq_{p,q}^C)^{d_{p,q}^C} \end{aligned} \right] \quad (4.3.25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + OPS \left[\begin{aligned} & \sum_{i=1}^I p_i Fi_i + \sum_{n=1}^N o_n \left(\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N RNP_{n',n} \right) \\ & + \sum_{j=1}^J \gamma_j FSINK_j - \sum_{j=1}^J \beta_j \left(\sum_{i=1}^I z_i Fij_{i,j} + \sum_{m=1}^M y_m GJ_{m,j} + \sum_{n=1}^N yrn_n Enj_{n,j} \right) \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left(o_{p,q}^T F_{p,q} + o_{p,q}^V \frac{\Delta Hpq_{p,q}^V}{|\mu p_p| Cp_p} \right) \end{aligned} \right] \\
& + OPPh \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (o_{p,q}^B \Delta H_{p,q}^B + o_{p,q}^H \Delta Hpq_{p,q}^H + o_{p,q}^C \Delta Hpq_{p,q}^C) \right]
\end{aligned}$$

4.4 Datos numéricos

En las Tabla 6 y Tabla 7, se resumen los parámetros de costos para el cálculo del CAPEX y del OPEX (Ecuación 4.3.25).

Tabla 6. Parámetros empleados para el costo de capital (CAPEX).

CAPEX			
EQUIPAMIENTO	PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Enfriador	$a_{p,q}^C$	(K\$)	53
	$b_{p,q}^C$	(K\$/kW)	0.069
	$d_{p,q}^C$		0.8
Válvula	$a_{p,q}^V$	(K\$)	0.01
	$b_{p,q}^V$	(K\$-s/kmol-psia)	0.0001803
	$d_{p,q}^V$		1
Compresor	$a_{p,q}^B$	(K\$)	8.4
	$b_{p,q}^B$	(K\$/kW)	3.1
	$d_{p,q}^B$		0.6
Calentador	$a_{p,q}^H$	(K\$)	53
	$b_{p,q}^H$	(K\$/kW)	0.069
	$d_{p,q}^H$		0.8
Tubería	$a_{p,q}^T$	(K\$)	0.06
	$b_{p,q}^T$	(K\$)	1
	$d_{p,q}^T$		0.6
Unidades de Purificación n	a_n	(K\$)	503.8
	b_n	(K\$/kmol-s)	4.817
	d_n		1

Tabla 7. Parámetros empleados para el costo de operación (OPEX).

OPEX			
CORRIENTE/ OPERACIÓN	PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Enfriador	$o_{p,q}^C$	(k\$/kWh)	0.00001
Válvula	$o_{p,q}^V$	(k\$/kmol-psia)	0.000001
Compresor	$o_{p,q}^B$	(k\$/kWh)	0.00003
Calentador	$o_{p,q}^H$	(k\$/kWh)	0.00001
Tubería	$o_{p,q}^T$	(k\$/kmol)	0.000000012
Purificación n	o_n	(k\$/kmol)	0.0000005
Hidrógeno	p_i	(k\$/kmol)	0.0017
Quema/Incineración	γ_i	(k\$/kmol)	0.000004
Ingresos excedentes	β_i	(k\$/kJ)	0.001

En la Tabla 8 se presentan los factores de tiempo de operación por año OP_h y OP_s , en horas y segundos respectivamente. El factor de anualización AF , así como el rango de temperatura mínima, T_{pq}^L y máxima, T_{pq}^H empleado en el diseño de red de hidrógeno.

Tabla 8. Parámetros empleados para los costos de operación (OPEX) y de capital (CAPEX) y rango de temperaturas.

FACTORES			
	PARÁMETRO	UNIDADES	VALOR
Factor de anualización	AF	año ⁻¹	0.1
Tiempo de operación de la planta por año	OPh	hr·año ⁻¹	8760
	OPs	s·año ⁻¹	31536000
Temperatura máxima	$T_{p,q}^H$	K	1000
Temperatura mínima	$T_{p,q}^L$	K	250

Como se mencionó antes, las unidades origen $p = \{1, 2, \dots, P\}$ son unidades que pueden suministrar hidrógeno a otras unidades, (conjuntos I, M y N), mientras que las unidades destino $q = \{1, 2, \dots, Q\}$ son todas las unidades que reciben hidrógeno a partir de otras unidades (conjuntos M, N y J). Por lo tanto, los conjuntos P y Q comparten elementos de los subconjuntos M y N . En la Tabla 9 se presentan los parámetros de flujo, pureza, temperatura, presión y conversión en las alimentaciones.

Tabla 9. Parámetros empleados en la alimentación a las unidades, se observa que las fuentes no tienen alimentación.

Unidad	Destino	Índice	ALIMENTACIÓN				
			Flujo	Pureza	Temp.	Pres.	Conv.
			kmol/s	%	K	Psia	%
-	-	-	FP_m^L	x_m	$TINm_m$	$PINm_m$	Xm_m
HC	q	m=1	≥1.159	86.7	-	2000	39.88
GOHT	q	m=2	≥1.027	83.6	-	500	39.99
DHT	q	m=3	≥0.486	82.6	-	600	40.02
RHT	q	m=4	≥0.155	74.9	-	500	40.02
NHT	q	m=5	≥0.071	72.7	-	300	40.03
-	-	-	FN_n^U	yn_n	$TINn_n$	$PINn_n$	Tn_n^*
PSA1	q	n=1	≤ 1.387	-	300	300	90
PSA2	q	n=2	≤ 1.387	-	300	300	90
PSA3	q	n=3	≤ 1.387	-	300	300	90
-	-	-	$FSINK_j^U$	xj_j^L	$TINj_j$	$PINj_j$	-
FL	q	j=1	≤ 1.387	0	310	180	-
GT	q	j=2	≤ 1.387	≥ 20	320	250	-

Tn_n^* =Recuperación de H₂; **Temp.**=Temperatura; **Pres.**= presión; **Conv.**= Conversión

En la Tabla 10 se presentan los parámetros de pureza, presión, temperatura, coeficiente Joule-Thompson (J.T.), calor específico (C.E.) e índice adiabático en los productos de cada unidad.

Tabla 10. Parámetros empleados en los productos de las unidades, se observa que los sumideros no tienen productos.

Unidades	Origen	Índice	PRODUCTO					
			Pureza	Pres.	Temp.	J.T.	C.E.	I. A.
			(%)	(psia)	(K)	(K/psia)	(kJ/kmol-K)	-
			z_i	$POUT_i$	$TOUT_i$	μ_i	C_{pi}	nC_{pi}
HP	<i>p</i>	i=1	-	300	300	0.0007	28.66	0.294
CR	<i>p</i>	i=2	-	300	300	0.0047	30.26	0.283
-	-	-	y_m	$POUT_m$	$TOUT_m$	μ_m	C_{pm}	nC_{pm}
HC	<i>p</i>	m=1	80	1200	300	0.0031	31.04	0.297
GOHT	<i>p</i>	m=2	75	350	300	0.005	30.75	0.279
DHT	<i>p</i>	m=3	75	400	300	0.0051	30.81	0.281
RHT	<i>p</i>	m=4	70	350	300	0.0071	31.2	0.28
NHT	<i>p</i>	m=5	65	200	300	0.009	31.42	0.274
-	-	-	yp_n	$POUT_n$	$TOUT_n$	μ_n	C_{pn}	nC_{pn}
PSA1	<i>p</i>	n=1	99	300	300	0.0007	28.66	0.294
PSA2	<i>p</i>	n=2	99	300	300	0.0007	28.66	0.294
PSA3	<i>p</i>	n=3	99	300	300	0.0007	28.66	0.294
-	-	-	yr_n	$POUT_{nj}$	$TOUT_{nj}$	μ_{nj}	C_{pnj}	nC_{pnj}
PSA1	<i>p</i>	n=1	0 - 50	180	280	0.0077	32.37	0.271
PSA2	<i>p</i>	n=2	0 - 50	180	280	0.0077	32.37	0.271
PSA3	<i>p</i>	n=3	0 - 50	180	280	0.0077	32.37	0.271

Temp.=Temperatura; **Pres.**=presión, **J.T.** =Joule Thompson; **C.E.** = capacidad calorífica; **I.A.** = índice adiabático

Finalmente, el modelo para la síntesis de redes de hidrógeno en refinerías, que consiste en las restricciones (4.3.1) – (4.3.23) con la ecuación (4.3.25) como el objetivo a minimizar, se formula como un problema de tipo MINLP. El modelo es no lineal y no convexo, ya que sus restricciones contienen términos bilineales. Por lo tanto, al emplear algún algoritmo de Programación Matemática embebido en un paquete comercial, no habrá garantía sobre la optimalidad global de las soluciones arrojadas. Lo anterior justifica el uso de una técnica de tipo multi-arranque, para promover la determinación de varios óptimos locales y, eventualmente, el global.

5. Experimentos numéricos y resultados obtenidos

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para dos ejemplos de estudio disponibles en la literatura [11], [12], a fin de demostrar la versatilidad del modelo de programación matemática presentado en el capítulo anterior, posteriormente implementado en GAMS 23.3. Además, se compara la solución arrojada con una ejecución del solver con la obtenida al aplicar la estrategia multi-arranque.

5.1 Ejemplo I: Diseño sin PSA

Con el fin de validar progresivamente el modelo matemático, este primer ejemplo contempla una superestructura simplificada, ya que no incluye unidades de purificación de hidrógeno (PSA), es decir, $N = \emptyset$. Además, sólo se contempla un depósito de corrientes residuales FL ($J=1$), la disponibilidad y pureza de H_2 en las fuentes es $1.109 \text{ kmol}\cdot\text{s}^{-1}$ y 99% para la fuente HP, y $0.199 \text{ kmol}\cdot\text{s}^{-1}$ y 80% para la fuente CR. En el resto de este capítulo, los experimentos computacionales fueron realizados en una computadora personal con las siguientes características: procesador core i7 y memoria ram de 16 gb.

5.1.1 Experimento 1: una ejecución de GAMS

Para este problema sencillo, GAMS converge a una solución óptima en un tiempo CPU menor a un segundo. Este óptimo local se describe en la Tabla 11, que resume las características de las corrientes de H_2 obtenidas en la red diseñada con el modelo MINLP. Además, la Fig. 22 muestra la configuración seleccionada, ilustrando todas las conexiones existentes entre las fuentes de H_2 y las unidades de proceso, así como aquellas existentes entre una unidad de proceso y otras. También se presenta la configuración de todas las unidades de acondicionamiento instaladas para las líneas de transferencia (corrientes).

Se puede observar que las corrientes que interconectan a las fuentes con los sumideros y a las unidades de proceso con los sumideros, desaparecen en el diseño óptimo, es decir, no existen residuos que puedan ser enviados a los depósitos de H_2 . Por otro lado, la fuente HP ($i=1$) alimenta a las unidades de proceso HC ($m=1$), GOHT ($m=2$) y DHT ($m=3$) y la fuente CR ($i=2$) alimenta también a la unidad GOHT. Las unidades de proceso se interconectan entre sí para cumplir con las purezas de H_2 en las alimentaciones. Por ejemplo, en el caso de HC, una fracción del flujo que deriva de dicha unidad alimenta a GOHT y otra fracción del flujo alimenta a RHT ($m=4$). Todas las unidades de proceso, a excepción de la unidad HC, tienen corrientes de recirculación hacia ellas mismas y al menos una de las unidades retroalimenta a otra unidad distinta.

Tabla 11. Resultados obtenidos con el programa MINLP para el ejemplo 1 del experimento I.
El TAC = 73058.26 k\$·año⁻¹.

(p, q)	*	**	***	$F_{i,m}$	$POUT_{pp}$	PIN_{qq}	$\Delta H_{pq}^B_{p,q}$	$\Delta H_{pq}^V_{p,q}$	$TOUT_{pp}$	TIN_{qq}	$\Delta H_{pq}^H_{p,q}$	$\Delta H_{pq}^C_{p,q}$
(i, m)	-	-	-	Kmol/s	psia	psia	kW	kW	K	K	kW	kW
(1, 1)	1	0	1	0.565	300	2000	4389.5	0	300	542.96	0	455.2
(1, 2)	1	0	0	0.219	300	500	407.39	0	300	364.89	0	0
(1, 3)	1	1	0	0.172	300	600	446.35	0	300	440.43	246.2	0
(2, 2)	1	1	0	0.032	300	500	59.53	0	300	364.89	2.537	0
(m, m)	-	-	-	$GM_{m,m}$	-	-	-	-	-	-	-	-
(1, 2)	1	1	0	0.683	1200	500	0	46.03	300	364.89	1422.4	0
(1, 4)	1	1	0	0.072	1200	500	0	4.84	300	345.09	105.3	0
(2, 1)	1	0	1	0.594	350	2000	4507.3	0	300	542.96	0	69.5
(2, 2)	1	1	0	0.093	350	500	119.44	0	300	364.89	66.1	0
(3, 3)	1	1	0	0.27	400	600	401.34	0	300	440.43	768.45	0
(3, 4)	1	1	0	0.008	400	500	6.607	0	300	345.09	4.92	0
(3, 5)	1	1	0	0.042	400	300	0	0.666	300	346.98	62.02	0
(4, 4)	1	1	0	0.075	350	500	98.173	0	300	345.09	7.2	0
(4, 5)	1	1	0	0.025	350	300	0	0.272	300	346.98	36.3	0
(5, 3)	1	0	0	0.044	200	600	192.3	0	300	440.43	0	0
(5, 5)	1	0	0	0.004	200	300	5.966	0	300	346.98	0	0

p = Unidad origen; q = Unidad destino; i = Fuentes de H_2 ; m = Unidades de proceso; * = vp_{pq} (segunda columna); ** = $hp_{p,q}$; *** = $cp_{p,q}$.

Se observa en la Fig. 22 que no existen sumideros de H_2 residual (como se mencionó antes) y que cada una de las unidades de proceso ceden el hidrógeno que no es consumido a otras unidades de proceso, de tal manera que disminuye el consumo de H_2 fresco de las fuentes. Efectivamente, éste es el término que representa el mayor costo en la función objetivo ($\sum p_i F_{i,i}$).

El costo total anualizado de este diseño de red es 73,058.26 k\$·año⁻¹. Pero cabe recordar que, dada la existencia de términos bilineales en el modelo MINLP (ver ecuaciones 4.3.12, 4.3.13 y 4.3.21), es posible que existan diferentes óptimos locales. Como ya fue mencionado, la diferencia (en función objetivo) de dichos óptimos locales puede resultar significativa, por lo que es razonable preguntarse si es posible encontrar óptimos locales de mejor calidad al actual.

Para esta ejecución, no se especificó ninguna inicialización a GAMS que, por default, inicializa las variables reales en el centro de su intervalo de variación y fija las variables binarias en 1. Es razonable pensar que, con una inicialización diferente, otra solución localmente óptima podría ser producida. Por lo tanto, en la siguiente subsección se presenta la aplicación del método multi-arranque presentado en el capítulo anterior.

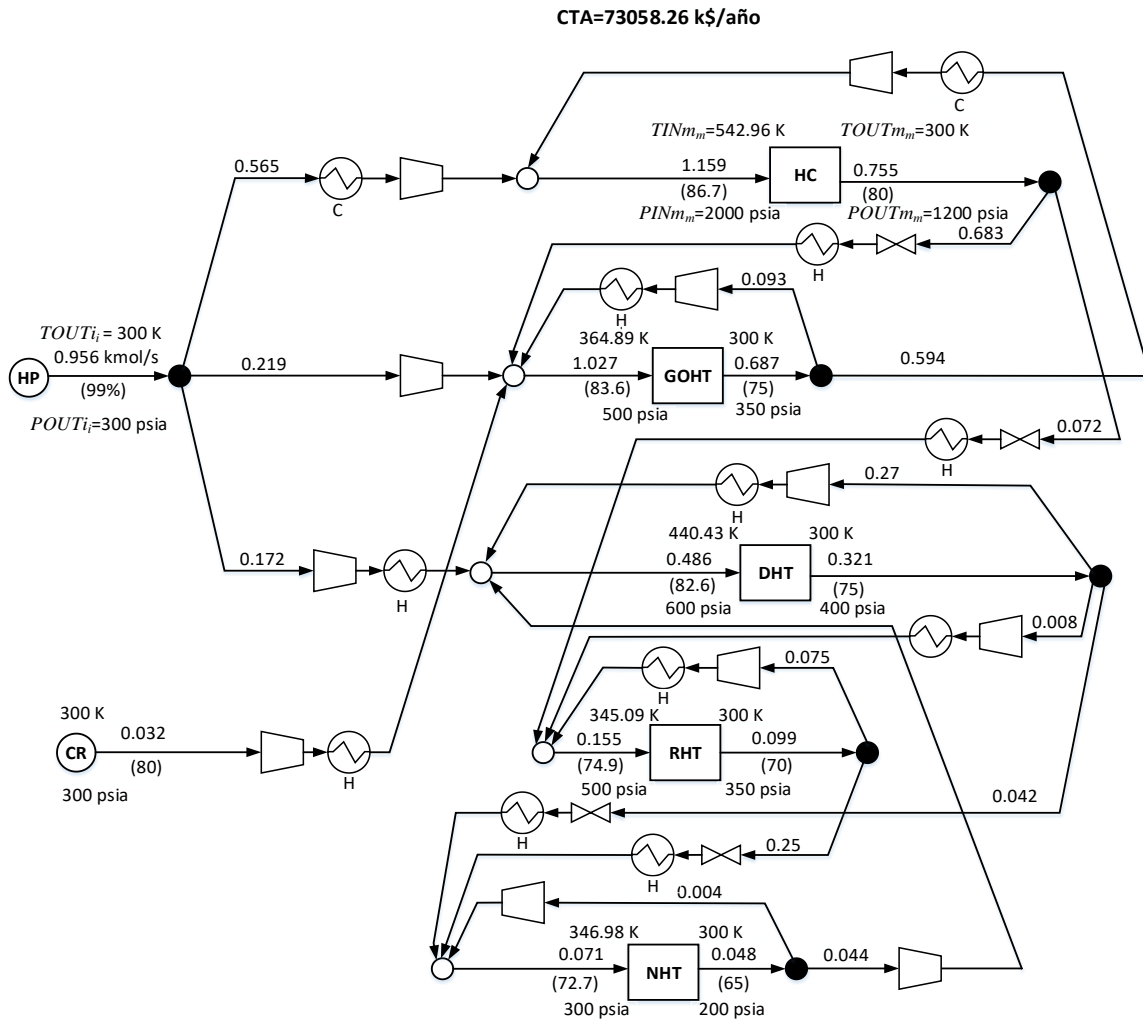


Figura 22. Diseño sub-óptimo de red de H₂ para el ejemplo 1 del Experimento I.

5.1.2 Experimento 2: técnica multi-arranque

En esta etapa, se generan 2000 inicializaciones aleatorias (es decir, fijando las variables reales en algún valor uniforme entre sus cotas, mientras que las variables binarias se fijan en 0 o 1 con probabilidad 0.5) y se ejecuta GAMS cada vez. Al final, se reporta la lista de los 2000 óptimos locales encontrados. Cabe mencionar que este procedimiento es posible debido a los tiempos computacionales razonables para la solución de un solo problema MINLP. Para las 2000 ejecuciones, el tiempo CPU total fue un poco mayor a 16 minutos.

En la Fig. 23, se presenta la distribución de las soluciones obtenidas. Se observa que la mayoría de los óptimos locales determinados se encuentra en el rango de

55,000 a 60,000 k\$·año⁻¹. La mejor configuración encontrada tiene un TAC de 55,638.05 k\$·año⁻¹, pero en promedio sobre las 2000 soluciones, el costo es igual a 59091.76 k\$·año⁻¹ (la desviación estándar de 4741.31 k\$·año⁻¹). Efectivamente, existen algunas soluciones (como la que se encontró en el experimento anterior) que tienen un costo muy elevado (alrededor de 73,000 k\$·año⁻¹), lo que representa un incremento de más de 30% con respecto al mejor óptimo local encontrado (del que se podría pensar que es el óptimo global). Finalmente, para comparar estos resultados con los encontrados en [11], la tabla 12 con el TAC de literatura y los realizados para los experimentos uno y dos.

Tabla 12. Comparación de TAC ejemplo I.

Ejemplos	TAC (k\$·año ⁻¹)
Literatura	53,643.956
Ejecución de GAMS	73,058.26
Multiarranque	55,638.05

Se puede observar que el ejemplo de literatura y Multiarranque dan un TAC con poca variación en comparación con el experimento ejecutado con GAMS, ya que nuestra red arroja una cantidad significativa de unidades de intercambio térmico, mismas que en el ejemplo de la literatura no son consideradas las que tienen que ver con las fuentes y unidades de proceso; y entre una unidad de proceso y otra.

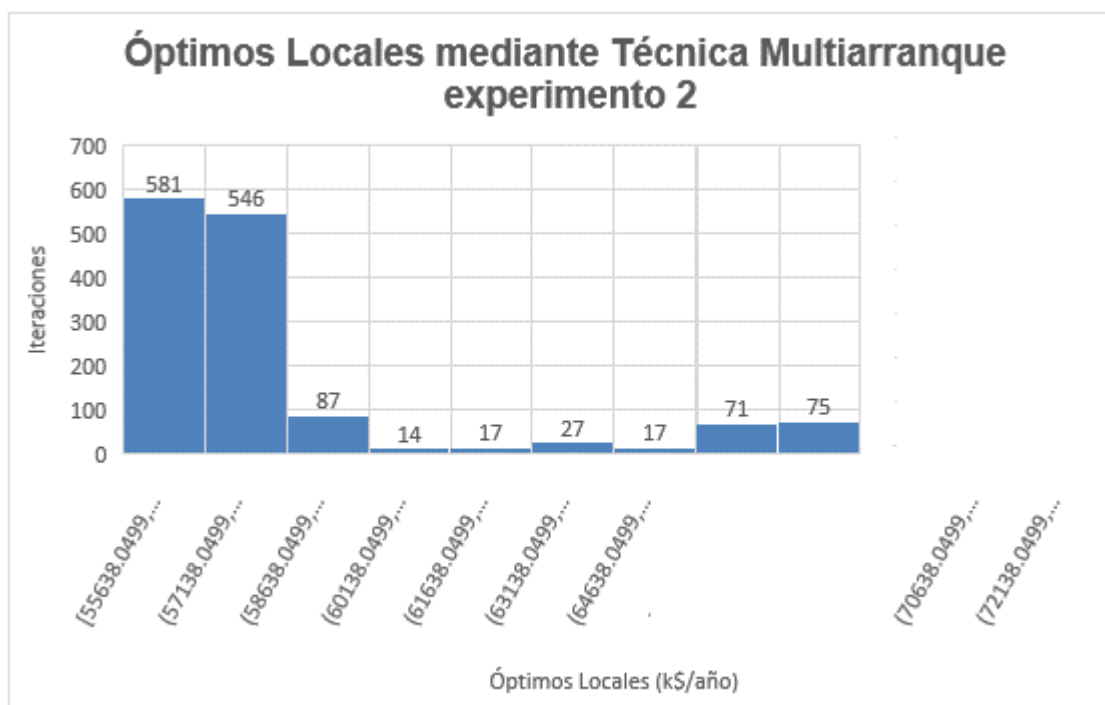


Figura 23. Óptimos locales encontrados para el ejemplo I con la técnica multi-arranque.

Ahora, se describen en detalle las características de la mejor solución encontrada, con un TAC de 55638.05 k\$·año⁻¹, en la Tabla 13 y en la Fig. 24. Se observa que, con respecto a la configuración identificada en el primer experimento, las corrientes que conectan a las fuentes con los sumideros desaparecen. Además, existen dos fracciones de flujo que derivan de las unidades de proceso GOHT ($m=2$) y NHT ($m=5$) respectivamente y alimentan al sumidero FL ($j=1$), es decir, existen residuos que puedan ser enviados a los depósitos de gas combustible y así obtener una ganancia.

Por otro lado, la fuente HP ($i=1$) alimenta a las unidades de proceso HC ($m=1$), GOHT, DHT ($m=3$) y NHT, y la fuente CR ($i=2$) alimenta a la unidad DHT y RHT ($m=4$). Todas las unidades de proceso tienen corrientes de recirculación hacia sí misma y al menos una de dichas unidades retroalimenta a otra unidad distinta, a excepción de GOHT y NHT, las cuales, como se explicó anteriormente, envían sus fracciones de flujo a FL. Además, en este caso, sólo los flujos (1,3), (2,4) y (5,5) no tienen intercambiador de calor.

Tabla 13. Resultados obtenidos con la técnica multi-arranque para el ejemplo 1 del experimento 2.
El TAC = 55638.05 k\$·año⁻¹.

(p, q)	*	**	***	$F_{i,m}$	$POUT_p$	PIN_q	$\Delta H_{pq}^B_{p,q}$	$\Delta H_{pq}^V_{p,q}$	$TOUT_p$	TIN_q	$\Delta H_{pq}^H_{p,q}$	$\Delta H_{pq}^C_{p,q}$
(i, m)	-	-	-	Kmol/s	psia	psia	kW	kW	K	K	kW	kW
(1, 1)	1	0	1	0.409	300	2000	3175.144	0	300	542.96	0	329.254
(1, 2)	1	0	1	0.368	300	500	647.266	0	300	345.09	0	171.682
(1, 3)	1	0	0	0.127	300	600	330.123	0	300	390.52	0	0
(1, 5)	1	1	0	0.013	300	300	0	0	300	346.98	17.607	0
(2, 3)	1	1	0	0.123	300	600	322.911	0	300	390.52	14.124	0
(2, 4)	1	0	0	0.076	300	500	143.038	0	300	362.24	0	0
(m, m)	-	-	-	$GM_{m,m}$	-	-	-	-	-	-	-	-
(1, 1)	1	1	0	0.75	1200	2000	1524.522	0	300	542.96	4133.9	0
(1, 3)	1	1	0	0.005	1200	600	0	0.28	300	390.52	13.898	0
(2, 2)	1	1	0	0.569	350	500	730.651	0	300	345.09	58.022	0
(3, 2)	1	1	0	0.09	400	500	71.797	0	300	345.09	53.506	0
(3, 3)	1	1	0	0.231	400	600	342.685	0	300	390.52	301.1	0
(4, 4)	1	1	0	0.079	350	500	103.613	0	300	362.24	49.888	0
(4, 5)	1	1	0	0.02	350	300	0	0.226	300	346.98	30.17	0
(5, 5)	1	0	0	0.037	200	300	55.355	0	300	346.98	0	0
(m, j)	-	-	-	$GJ_{m,j}$	-	-	-	-	-	-	-	-
(2, 1)	1	1	0	0.118	350	180	0	3.089	300	310	11828	0
(5, 1)	1	1	0	0.01	200	180	0	0.057	300	310	971.56	0

* = $vp_{p,q}$ (segunda columna); ** = $hp_{p,q}$ (tercera columna), *** = $cp_{p,q}$ (cuarta columna).

En la Fig. 24, se observa que cada una de las unidades de proceso tienen instalado un compresor y un calentador, a excepción de la unidad NHT, la cual solo emplea un compresor. Cabe mencionar que en cada interconexión solo existen dos equipos de acondicionamiento (compresor o válvula y calentador o enfriador). De la misma manera que en la solución anterior, las unidades de proceso ceden el hidrógeno no consumido a otras unidades de proceso y a los sumideros, para reducir el consumo

de H₂ fresco y además se obtiene un beneficio por la recuperación de H₂ en los sumideros. De esta manera, con los resultados obtenidos, se sintetiza el diseño topológico de la red de H₂.

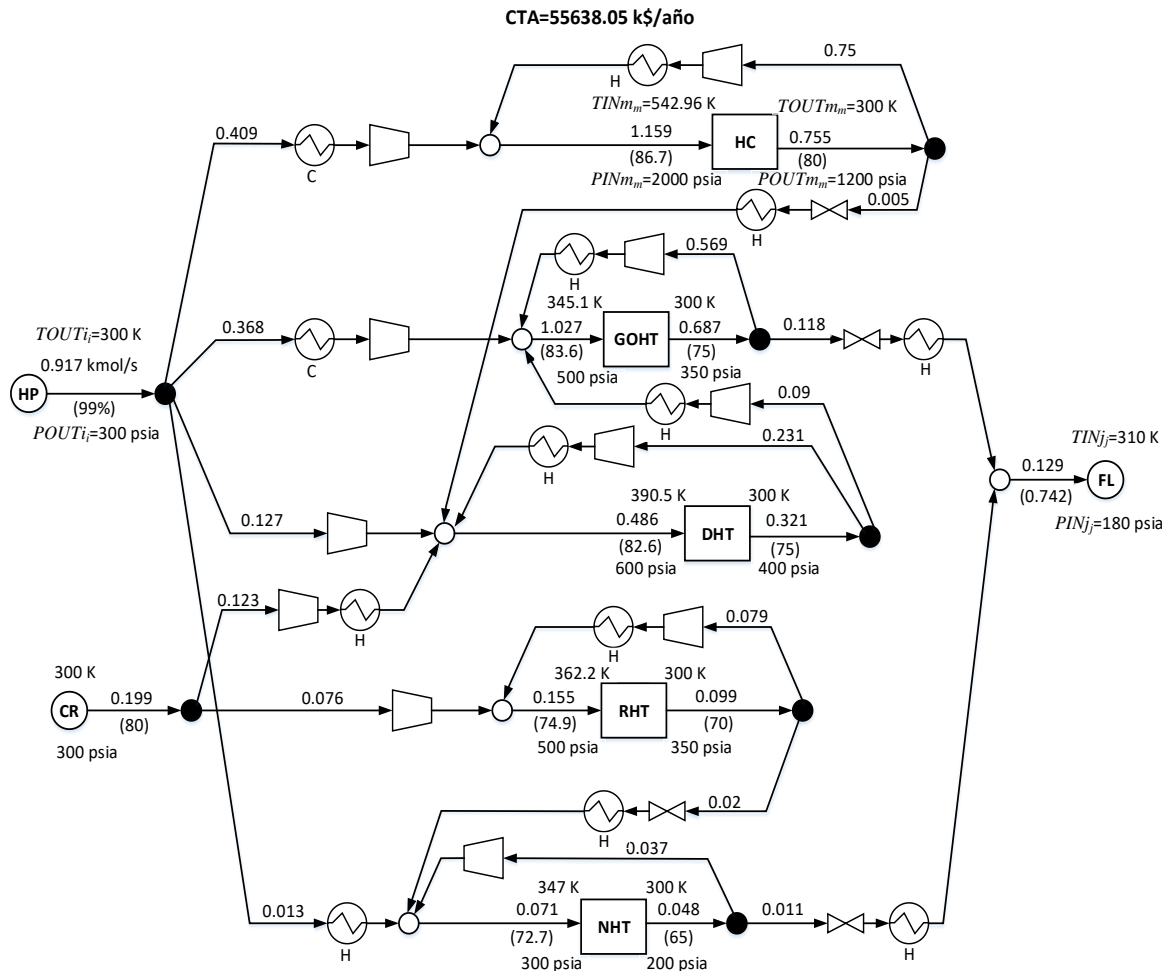


Figura 24. Diseño sub-óptimo de red de H₂ para el ejemplo I del experimento 2.

5.2 Ejemplo II: Diseño con PSA

En este ejemplo, se incluyen las unidades PSA_n con tres elementos $n = \{1, 2, 3\}$ y en lugar de usar un sumidero de H₂ como en el Ejemplo I, se emplean dos ($j = \{1, 2\}$) y se especifica una pureza mínima de entrada para el sumidero GT ($j=2$). En las Tablas 9 y 10, se presentan las especificaciones tanto para las unidades de purificación como para los sumideros. Con lo anterior, se presenta un ejemplo en donde se cambia la pureza de H₂ en las fuentes (HP y CR) para mostrar la funcionalidad de las unidades PSA_n. Efectivamente, como se observó en el Ejemplo I (Experimento 1), con las concentraciones especificadas para cada unidad de proceso y fuentes de H₂, se logra cumplir con los balances sin la necesidad de

purificar las corrientes. Esto se debe, por ejemplo, a que la fuente HP tiene una pureza del 99% y la pureza más alta que requiere una unidad de proceso es 86.7% para HC, con $m=1$. Por lo tanto, en este ejemplo la disponibilidad y pureza de H_2 en las fuentes es $4.109 \text{ kmol}\cdot\text{s}^{-1}$ y 37% para la fuente HP, y $0.199 \text{ kmol}\cdot\text{s}^{-1}$ y 36% para la fuente CR. Se observa que las purezas propuestas en las fuentes son considerablemente menores y la disponibilidad de hidrógeno se aumentó para la fuente HP, en contraste con el Ejemplo I. Entonces, el término relacionado con el

costo de hidrógeno externo $\left(\sum_{i=1}^I p_i F_i \right)$, se modificó en la función objetivo (Ecuación

4.3.25) al multiplicarlo por la pureza z_i para penalizar la baja calidad de la fuente,

dando como resultado: $\sum_{i=1}^I z_i p_i F_i$.

Además, se hace una simplificación al no emplear variables binarias para los intercambiadores de calor (hpq_{pq} y cpq_{pq}) y también se elimina la variable para el enfriador ($\Delta Hpq_{pq}^C=0$) en todo el modelo. Simultáneamente, a la variable ΔHpq_{pq}^H se le deja libre de signo (irrestringida). Por lo tanto, cuando el resultado de ΔHpq_{pq}^H tiene un valor positivo, se trata de un calentador y cuando da un valor negativo, se trata de un enfriador. Finalmente, los términos independientes de los costos CAPEX (a_{pq}^H) de los intercambiadores de calor se adicionan de manera manual al TAC, al final del proceso de optimización.

En este ejemplo, se presenta directamente las soluciones obtenidas al aplicar la estrategia multi-arranque. También se realizaron 2000 ejecuciones de GAMS para el mismo modelo, con inicializaciones aleatoriamente generadas. En la Fig. 25, se presenta la distribución de los costos de las soluciones producidas, Se observa que una mayoría de soluciones se encuentra en el rango de 60,000 a 83,000 $\text{k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$. La mejor solución encontrada tiene un TAC de 60,655.74 $\text{k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$ mientras que el costo promedio es de 66988.105 $\text{k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$ (desviación estándar de 6097.2941 $\text{k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$) y la peor solución encontrada vale 82,718.59 $\text{k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$. La diferencia entre la mejor y peor solución encontrada representa un incremento de costo mayor al 35%. Esto comprueba la efectividad del método multi-arranque, ya que se evita proponer los óptimos locales de peor calidad como diseño final.

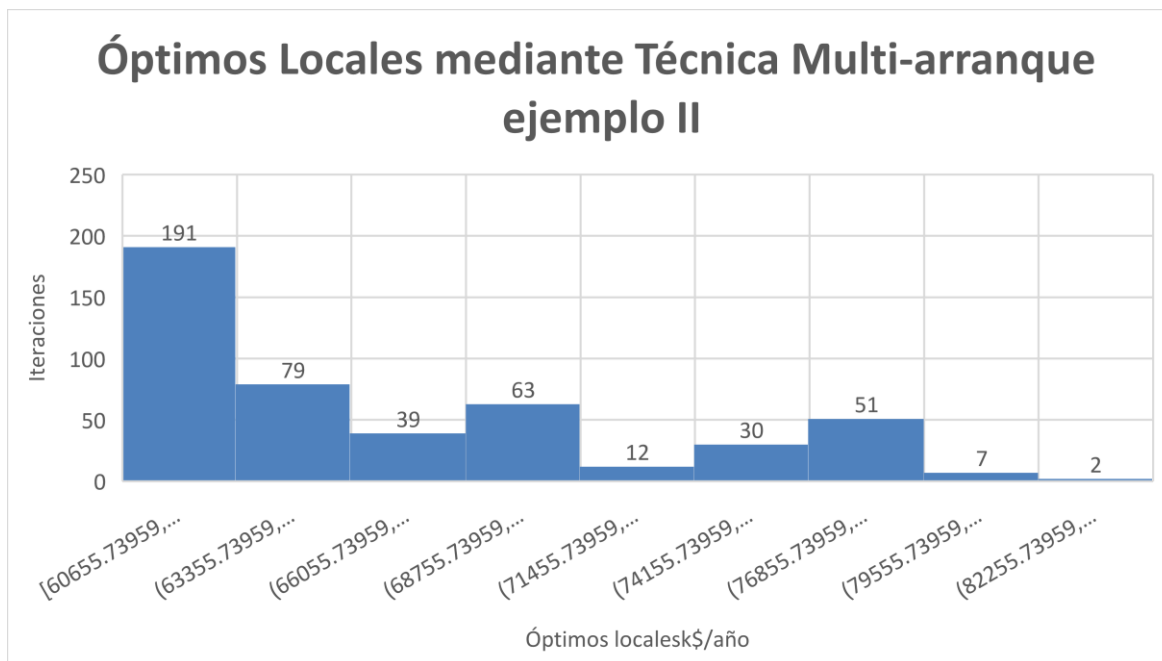


Figura 25. Óptimos locales encontrados para el ejemplo II con la técnica multi-arranque.

En la Tabla 14 y en la Fig. 26, se presentan las características del mejor óptimo local ($TAC = 60655.74 \text{ k}\$ \cdot \text{año}^{-1}$) encontrado con la técnica multi-arranque. A diferencia de los resultados presentados anteriormente, en este caso existen corrientes para cada una de las posibilidades de flujo de gas (de fuentes hacia procesamiento, PSAn y sumideros, recirculaciones entre unidades de procesamiento y de purificación, entre procesamiento y purificación y de ambos hacia los sumideros). Las tres unidades PSAn entran en funcionamiento y alimentan a los sumideros (FL ($j=1$) y GT ($j=2$)) con sus respectivas corrientes residuales. Por otra parte, la unidad de proceso NHT ($m=5$) y la fuente CR ($i=2$) alimenta al sumidero GT ($j=2$), ya que, para esta unidad de gas residual, se impone una cota inferior de pureza, $x_{j=2}^L = 20\%$. La fuente HP ($i=1$) alimenta a las tres unidades PSAn para aumentar la pureza y después alimentar a todas las unidades de proceso. Solas las unidades HC ($m=1$), GOHT ($m=2$) tienen corrientes de recirculación hacia sí misma. Por otro lado, RHT ($m=4$) es la única unidad que retroalimenta a la unidad PSA1 ($n=1$) y las unidades de purificación restantes sólo reciben corrientes de gas a partir de las fuentes.

Para calcular el costo total, el término independiente de los intercambiadores de calor es $a_{pq}^H = 53 \text{ k}\$$ y existen 20 en el diseño de red, lo cual da como resultado al multiplicar por el factor de anualización AF:

$$\text{costo} = AF \left(a_{p,q}^H \right) (\text{numero de unidades}) = \left(0.1 \frac{1}{\text{año}} \right) (53 \text{ k}\$) (20) = 106 \frac{\text{k}\$}{\text{año}}$$

Por lo tanto, el costo total es igual a 60761.74 k\$·año⁻¹, lo cual representa un aumento en el TAC de apenas 0.17%.

Tabla 14. Resultados obtenidos con la técnica multi-arranque para el ejemplo 2 del experimento I.
El TAC = 60761.74 k\$·año⁻¹.

(p, q)	*	z_i	x_m	$Ff_{i,m}$	$POUT_{pp}$	PIN_{qq}	$\Delta H_{pq}^B_{p,q}$	$\Delta H_{pq}^V_{p,q}$	$TOUT_{pp}$	TIN_{qq}	$\Delta H_{pq}^H_{p,q}$
(i, m)	-	%	%	kmol/s	psia	psia	kW	kW	K	K	kW
(1, 4)	1	37	74.9	0.062	300	500	114.8	0	300	250	-203.34
(1, 5)	1	37	72.7	0.03	300	300	0	0	300	250	-43.591
(i, n)	-	z_i	y_{in}	$FS_{i,n}$	-	-	-	-	-	-	-
(1, 1)	1	37	77.5	0.361	300	300	0	0	300	300	0
(1, 2)	1	37	37	1.387	300	300	0	0	300	300	0
(1, 3)	1	37	37	1.387	300	300	0	0	300	300	0
(i, j)	-	z_i	x_{j_i}	$Fij_{i,j}$	-	-	-	-	-	-	-
(2, 2)	1	36	20	0.158	300	250	0	1.122	300	320	96.569
(m, m)	-	y_m	x_m	$GM_{m,m}$	-	-	-	-	-	-	-
(1, 1)	1	80	86.7	0.755	1200	2000	1534	0	300	250	-2706.4
(2, 1)	1	75	86.7	0.004	350	2000	29.5	0	300	250	-35.399
(2, 2)	1	75	83.6	0.345	350	500	443	0	300	250	-973.26
(2, 3)	1	75	82.6	0.338	350	600	673.9	0	300	250	-1193.9
(3, 2)	1	75	83.6	0.321	400	500	255.6	0	300	250	-750.13
(m, n)	-	y_m	y_{in}	$GN_{m,n}$	-	-	-	-	-	-	-
(4, 1)	1	70	77.5	0.099	350	300	0	1.102	300	300	1.102
(m, j)	-	y_m	x_{j_i}	$GJ_{m,j}$	-	-	-	-	-	-	-
(5, 2)	1	65	20	0.048	200	250	37.72	0	300	320	-7.796
(n, n)	-	y_{pn}	y_{in}	$RNP_{n,n}$	-	-	-	-	-	-	-
(2, 1)	1	100	77.5	0.369	300	300	0	0	300	300	0
(3, 1)	1	100	77.5	0.314	300	300	0	0	300	300	0
(n, m)	-	y_{pn}	x_m	$RNM_{n,m}$	-	-	-	-	-	-	-
(1, 1)	1	99.5	86.7	0.4	300	2000	3429	0	300	250	-4002.2
(1, 2)	1	99.5	83.6	0.361	300	500	671.5	0	300	250	-1188.9
(1, 5)	1	99.5	72.7	0.041	300	300	0	0	300	250	-58.152
(2, 4)	1	100	74.9	0.093	300	500	173.4	0	300	250	-307.04
(3, 3)	1	100	82.6	0.148	300	600	383.3	0	300	250	-594.99
(n, j)	-	y_{rn}	x_{j_i}	$Enj_{n,j}$	-	-	-	-	-	-	-
(1, 2)	1	25.9	20	0.342	180	250	383.7	0	280	320	58.52
(2, 1)	1	5.5	5.5	0.853	180	180	0	0	280	310	828.469
(2, 2)	1	5.5	20	0.072	180	250	80.89	0	280	320	12.338
(3, 1)	1	5.5	5.5	0.534	180	180	0	0	280	310	518.447
(3, 2)	1	5.5	20	0.391	180	250	439.6	0	280	320	67.041

* = v_{pq} (segunda columna)

En la Fig. 26, se observa que la unidad de purificación PSA1 ($n=1$) recibe corrientes de la fuente HP ($i=1$), de las dos unidades de purificación, PSA2 ($n=2$) y PSA3 ($n=3$), así como de la unidad RHT ($m=4$). Por otro lado, el producto rico en hidrógeno que deriva de la PSA1 alimenta a las unidades de proceso HC ($m=1$), GOHT ($m=2$), y NHT ($m=5$) que, a su vez, alimenta directamente junto con la fuente CR ($i=2$), al depósito (GT).

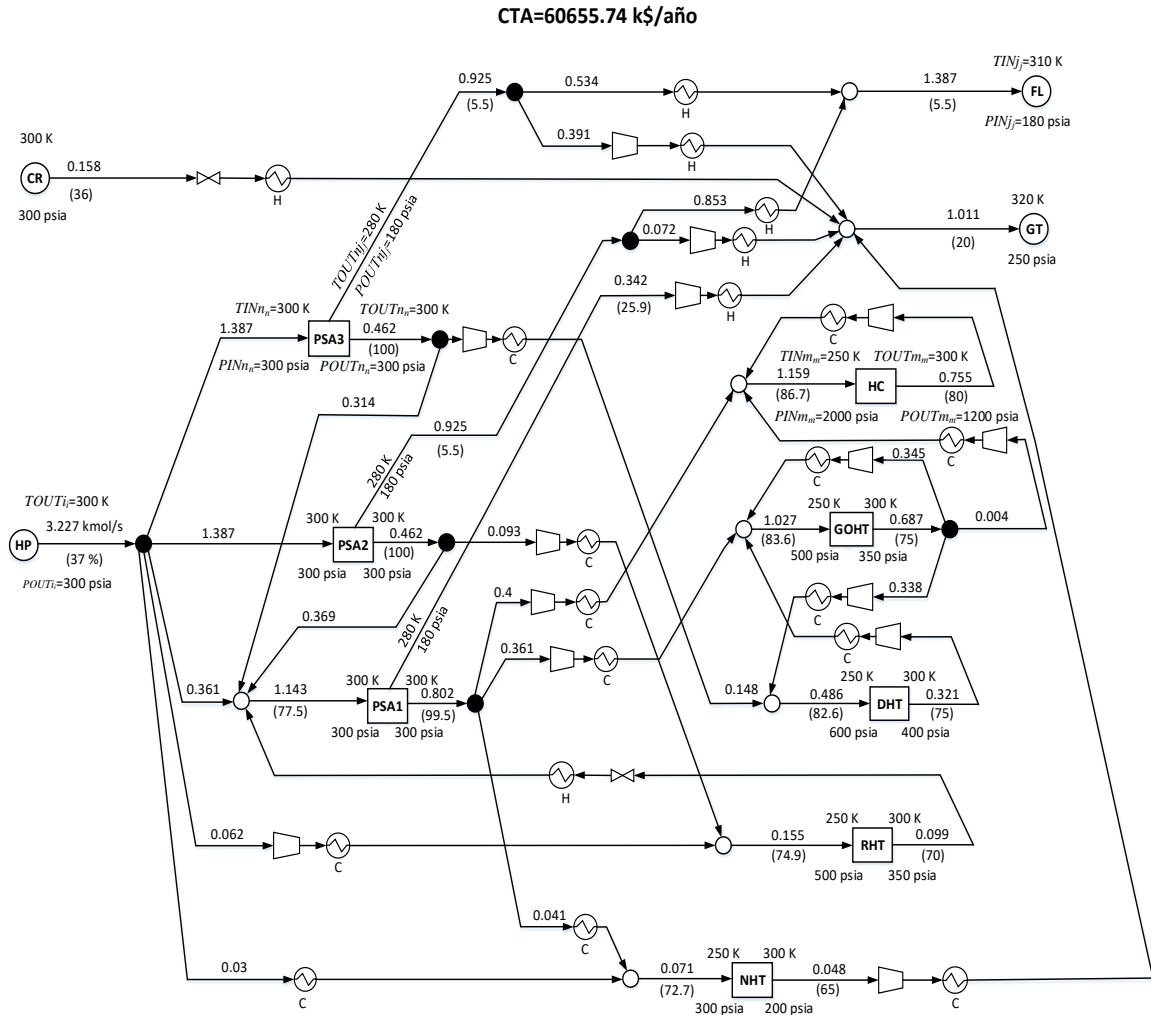


Figura 26. Mejor resultado sub-óptimo de la síntesis de la red de H₂ para el ejemplo 2.

Para concluir el ejemplo dos, hacemos una comparación con el ejemplo de la literatura [11].

Tabla 15. Comparación de TAC ejemplo 2 con PSA y literatura con PSA.

Ejemplos con PSA	TAC (k\$·año ⁻¹)
Literatura	48919.532
Multiarraque	60761.74

Podemos observar que el Ejemplo II para nuestro experimento con PSA usando técnica Multiarranque, varia ya que nuestra red arroja una cantidad significativa de unidades de intercambio térmico, mismas que en el ejemplo de la literatura no son consideradas las que tienen que ver con las fuentes y unidades de proceso; y entre una unidad de proceso y otra. Además, adicional a esto, el consumo de hidrógeno externo aumenta, ya que la pureza se disminuyó considerablemente y es el termino en la función objetivo que más influye en el costo. Por tal motivo, hay una diferencia de casi el 19% (ver tabla 15).

6. Conclusión

El hidrógeno es un recurso valioso en la industria de la refinación. Es indispensable en varias operaciones, asociadas principalmente con el hidrocraqueo y el hidrotratamiento de los productos del petróleo. Aunque la totalidad de este hidrógeno requerido puede ser comprado a fuentes exteriores al sistema, existen procesos dentro de una refinería que usan y/o liberan hidrógeno y cuyos efluentes contienen proporciones más o menos altas de este gas. Además, las corrientes con alta pureza de hidrógeno que derivan de las fuentes, van a requerir disminuir su pureza para cumplir con las especificaciones de entrada en cada unidad de proceso. De acuerdo a la idea de integración industrial, es posible reciclar el hidrógeno en estas corrientes, eventualmente usando operaciones de purificación para mejorar las características de los flujos de interés, para reutilizar el hidrógeno sin necesidad de un abastecimiento externo. Por lo tanto, una estrategia de abastecimiento eficiente de hidrógeno en refinerías es necesaria para reducir, a la vez, costos e impactos ambientales. En este trabajo, se propuso una metodología para el diseño de una red de distribución de hidrógeno dentro de una refinería.

En primer lugar, se retomó e implementó un modelo propuesto en el trabajo de investigación de Anoop Jagannath [11], que se basa en una superestructura que incluye los diferentes elementos existentes en la planta: fuentes (internas o externas a la refinería), sumideros (la corriente que les llega se quema, sin recuperación posterior de hidrógeno, pero eventualmente con algunos beneficios para la planta) y las unidades de procesamiento (operaciones unitarias de la refinería que consumen hidrógeno y cuyos efluentes contienen hidrógeno, con una concentración menor que la de las entradas). Además, la superestructura considera la existencia de posibles unidades de purificación, cuya meta es modificar las características de las corrientes para mejorar, por ejemplo, su concentración en H_2 . Finalmente, la superestructura incluye todas las posibles conexiones posibles entre los diferentes elementos del sistema.

Esta superestructura se puede convertir en un modelo de Programación No Lineal Entera Mixta (de tipo MINLP), en el que se trata de minimizar el costo total anualizado de la planta (TAC): costos de capital para la instalación de las unidades de purificación y de las tuberías, además del costo de operación de las diferentes unidades del sistema. Las variables de decisión son binarias (existencia de una unidad o de un flujo) o reales (caudales, temperaturas, concentraciones de los flujos, etc.). Finalmente, el modelo implica un gran número de restricciones, asociadas, por ejemplo, con los balances másicos totales y parciales en los nodos de la superestructura, con las características impuestas de las corrientes (temperatura, presión, pureza de hidrógeno) en la entrada de las unidades de procesamiento o

sumideros, con el funcionamiento de los equipos (paso por conversión de hidrógeno en los reactores, eficiencia de las unidades de purificación). Cabe mencionar que el modelo considera la inclusión de corrientes de recirculación y reciclo en la topología del sistema, además de unidades de acondicionamiento a lo largo de las líneas de transferencia, destinadas a efectuar los cambios de temperatura o presión requeridos entre dos unidades. Además, este modelo es genérico y puede aplicarse a cualquier instalación química que produzca y consuma hidrógeno.

El programa MINLP implementado tiene una función objetivo no-lineal y restricciones que implican términos bilineales. El problema resultante es no convexo por lo que, a pesar de que se aplique una técnica de programación matemática para resolverlo, sólo se puede garantizar la optimalidad local de la solución arrojada. Por lo tanto, en el presente trabajo se utilizó una técnica multi-arranque, que permite la resolución repetida del mismo problema, partiendo de puntos iniciales diferentes (aleatoriamente generados) para intentar encontrar el mejor óptimo local posible. LA herramienta de resolución embebida en esta estrategia es el solver de Programación Matemática DICOPT, disponible en el paquete comercial GAMS.

Dos ejemplos estudiados en la literatura [11], [26] fueron utilizados para validar la aplicabilidad del modelo utilizado y la estrategia de solución. El primer caso, más sencillo, no implica unidades de purificación PSA, mientras que el segundo, de tamaño mayor, involucra diferentes tipos de unidades de tratamiento. En ambas instancias, 2000 resoluciones se realizaron dentro del ciclo multi-arranque. La distribución de los óptimos locales encontrados ilustra que éstos pueden variar significativamente en términos del valor de su función objetivo (30% en ambos casos). La técnica multi-arranque identifica, para los dos casos, dos “regiones” caracterizadas por valores similares del objetivo de los óptimos locales.

Así, se demuestra la relevancia de la técnica multi-arranque propuesta en este trabajo, que garantiza la obtención de soluciones de buena calidad. Así, a pesar del costo computacional de esta metodología, que puede elevarse rápidamente si el tamaño de los ejemplos tratados crece, queda evidenciada la contribución de este trabajo para el diseño de red de distribución de hidrógeno en refinerías.

Como perspectivas de trabajos futuros, se presentan dos posibles líneas de investigación. La primera consiste en aplicar la estrategia desarrollada en este trabajo a casos de refinerías reales, lo que permitiría afinar el modelo, integrar condiciones de operaciones diferentes, adaptar la metodología al caso tratado. En segundo lugar, se podrían pensar en estrategias de resolución más eficientes, evitando un tiempo de cálculo prohibitivo. En este orden de ideas, podría tratarse de una metaheurísticas, que maneje los puntos de partida proporcionados al solver

de GAMS y los modifique de acuerdo a reglas heurísticas (por ejemplo, Búsqueda Local Iterada).

7. Referencias

- [1]. Ricardo P., Rodrigo R., Alexis R. Velásquez Barrios., Destilación Atmosférica y al Vacío en la Industria del Petróleo, Revista Virtual de los Programas de Ingeniería, Vol.3, N°5, 2012
- [2]. Carey F.A. Química Orgánica. Sexta edición. México, Mc Graw Hill. (2003).
- [3]. http://www.sener.gob.mx/res/85/Refinacion_Web.pdf. 31/10/2014.
- [4]. Economía de la energía. Introducción a la refinación del petróleo y producción de ULSG y ULSD, Bethesda Maryland, icct. (2011).
- [5]. Mohamed A. fahim, Taher A. alsahhaf, and Amal elkilani. Fundamentals of Petroleum Refining. Department of Chemical Engineering, Kuwait University, Khaldeya, Kuwait. Elsevier (2010).
- [6]. Jiao Y., Su H., Hou W., and Li P., Design and Optimization of Flexible Hydrogen Systems in Refineries. Ind.Eng. Chem. Res. (2013), 52, 4113–4131.
- [7]. Yang M., Feng X., Chu K., Liu G., Graphical method for integrating purification processes in hydrogen systems with constrains of flow rate and concentration. Ind. Eng. Chem. Res. (2014), 53 (8), 3246-3256.
- [8]. Wang Y., Jin J., Feng X., and Hoong Chu., Optimal Operation of a Refinery's Hydrogen Network. Ind. Eng. Chem. Res. (2014).
- [9]. Kumar G., Gautami S., Khanam. Hydrogen distribution in the refinery using mathematical modeling. Energy. (2010). 35, 3763-3772.
- [10]. Jagannath A. and Almansoori A. Modeling of Hydrogen Networks in a Refinery Using a Stochastic Programming Approach. Ind. Eng. Chem. Res. (2014)
- [11]. Jagannath A., Elkamel A., and Karimi I. A., Improved Synthesis of Hydrogen Networks for Refineries. Ind. Eng. Chem. Res. (2014)
- [12]. Liu F., Zhang N. Strategy of purifier selection and integration in hydrogen networks. Chem. Eng. Res. Des. (2004), 82, 1315-1330
- [13]. Jhaveri N., Mohanty B., Khanam S., Mathematical modeling and optimization of Hydrogen distribution network used in refinery. International Journal of Hydrogen Energy. (2014). 39, 339-348.
- [14]. Fonseca A., Sã V., Bento H., Tavares M. L. C., Pinto G., Gomes L. A. C. N. Hydrogen distribution network optimization: A refinery case study. Journal Cleaner Prod. (2008), 16 (16), 1755-1763.

- [15]. Khajehpour M., Farhadi F., Pishvaie M. R. Reduced superstructure solution of MINLP problem in refinery hydrogen management. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2009), 34, 9233-9238.
- [16]. Alves, J. J.; Towler, G. P. Analysis of refinery hydrogen distribution systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41 (23), 5759–5769.
- [17]. Peña, M. A. Producción de hidrógeno a partir de gas natural. Institute of Catalysis and Petrochemistry. UCLM. (2002).
- [18]. Ke L., Song Ch., Subramani V., Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. John Wiley and sons, (2010).
- [19]. Kemp I.C., Pinch Analysis and Process Integration Second Edition. Elsevier Ltd. (2007).
- [20]. Towler P., Mann R., Serriere A., Gabaude C. Refinery Hydrogen Management: Cost Analysis of Chemically-Integrated Facilities. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996), 35, 2378-2388.
- [21]. Huang, F., Elshout, R. V., Optimizing the heat recovery of crude units. *Chem. Eng. Prog.* 1976, 72, 68.
- [22]. Richard E. Rosenthal. GAMS User's Guide, GAMS Development Corporation: Washington, D.C., 2005.
- [23]. Refinery Hydrogen Review: Outlook for Growth to 2030; Hart Energy World Refining and Fuels Service: Houston, TX, USA, 2012.
- [24]. Refinery Capacity Report; U.S. Energy Information Administration: Washington, DC, USA, 2012.
- [25]. Hallale, N.; Liu, F. Refinery hydrogen management for clean fuels production. *Adv. Environ. Res.* 2001, 6 (1), 81–98.
- [26]. Elkamel, A.; Alhajri, I.; Almansoori, A.; Saif, Y. Integration of hydrogen management in refinery planning with rigorous process models and product quality specifications. *Int. J. Proc. Syst. Eng.* 2011, 1(3/4), 302–330.
- [27]. Jagannath, A.; Hasan, M. M. F.; Al-Fadhli, F. M.; Karimi, I. A.; Allen, D. T. Minimize Flaring through Integration with Fuel Gas Networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (39), 12630–12641.
- [28]. Liao, Z. W.; Rong, G.; Wang, J. D.; Yang, Y. R. Rigorous algorithmic targeting methods for hydrogen networks part I: Systems with no hydrogen purification. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66 (5), 813–820.

- [29]. Liao, Z. W.; Rong, G.; Wang, J. D.; Yang, Y. R. Rigorous algorithmic targeting methods for hydrogen networks part II: Systems with one hydrogen purification. *Chem. Eng. Sci.* 2011, 66 (5), 821– 833.
- [30]. Zhang, J.; Zhu, X. X.; Towler, G. P. A simultaneous optimization strategy for overall integration in refinery planning. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40 (12), 2640–2653.
- [31]. Liao, Z.; Wang, J.; Yang, Y.; Rong, G. Integrating purifiers in refinery hydrogen networks: A retrofit case study. *J. Cleaner Prod.* 2010, 18 (3), 233–241.
- [32]. Jia, N.; Zhang, N. Multi-component optimization for refinery hydrogen networks. *Energy* 2011, 36 (8), 466 –4670.
- [33]. Jiao, Y.; Su, H.; Liao, Z.; Hou, W. Modeling and Multi-Objective Optimization of Refinery Hydrogen Network. *Chin. J. Chem. Eng.* 2011, 19 (6), 990–998.
- [34]. Jiao, Y.; Su, H.; Hou, W.; Liao, Z. A multiperiod optimization model for hydrogen system scheduling in refinery. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (17), 6085–6098.
- [35]. Ian C Kemp. *Pinch Analysis and Process Integration: A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy.* Elsevier, Second edition, 2017.
- [36]. El-Halwagi, Mahmoud M. *Process Systems Engineering Process Integration (1).* Amsterdam, US: Academic Press, 2006. ProQuest ebrary. Web. 5 August 2016.
- [37]. Floudas, A. *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications,* Princeton New Jersey, 1995.
- [38]. Biegler, Lorenz T., *Nonlinear Programming: Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes,* Siam, Carnegie Mellon University Pittsburgh, Pennsylvania, 2010.
- [39]. Castro, P.M., Matos, H.A., Novais, A.Q. An efficient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems. *Resources Conservation and Recycling*, 2007, 50,158-185.
- [40]. Gallegos D. R., Zamora M. J., *Optimización con Multi-Arranque Estocástico para la Síntesis de Sistemas de Tratamiento Distribuido de Efluentes Industriales,* 2017, (Tesis de Maestría), UAM-Azc., Ciudad de México.
- [41]. A.H.G Rinnooy Kan, G. T. (1987). *Stochastic Global Optimization Method.*
- [42]. Fernández, T. &. (2017). Método Multiarranque aplicado al problema Strip Packing Problem bidimensional. Congreso español sobre Metaheurística, algoritmos evolutivos y bioinspirados, 671-675.

- [43]. Vega, J. M. (2003). *Revista Iberoamericana de Inteligencia Artificial*. Obtenido de <http://www.redalyc.org/pdf/925/92571903.pdf>, 3:45 pm, 12/12/2018.
- [44]. Grossmann I. E., Caballero J. A., Yeomans H. Mathematical Programming Approaches to the synthesis of Chemical Process Systems. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 1999, 4, 407–426
- [45]. Jasbir S. Arora; *Introduction to Optimum Design*. 3^a. Edition. University of Iowa College of Engineering Iowa City, Iowa. Elsevier (2012).
- [46]. M. M. Faruque Hasan, I. A. Karimi and Cory Matthew Avison; Preliminary Synthesis of Fuel Gas Networks to Conserve Energy and Preserve the Environment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 7414–7427.
- [47]. Mark M. Daichendt, Ignacio E. Grossmann. Integration of hierarchical decomposition and mathematical programming for the synthesis of process flowsheets. *Computers chem. Engng* Vol. 22, No. 1-2, pp. 147-175, 1997.
- [48]. Douglas J. M. (1988) *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill: New York.
- [49]. GAMS Development Corporation, Washington, DC, USA, September 2014

APÉNDICE

APÉNDICE A1. Intercambiadores de calor

En el trabajo presentado por Jagannath et al. [11], presentan una función matemática para la determinación de las cargas térmicas en los enfriadores y calentadores (Ecuación A1.1)

$$HINpq_{p,q} = \left\{ \begin{array}{l} F_{p,q} C_{p_p} TOUTp_p - \Delta Hpq_{p,q}^C - \Delta Hpq_{p,q}^V + \Delta Hpq_{p,q}^H \quad \text{si}(POUTp_p > PINq_q) \\ F_{p,q} C_{p_p} TOUTp_p - \Delta Hpq_{p,q}^C + \Delta Hpq_{p,q}^B + \Delta Hpq_{p,q}^H \quad \text{si}(POUTp_p < PINq_q) \\ F_{p,q} C_{p_p} TOUTp_p - \Delta Hpq_{p,q}^C + \Delta Hpq_{p,q}^H \quad \text{si}(POUTp_p = PINq_q) \end{array} \right\} \quad (A1.1)$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

CASO I: $POUTp_p > PINq_q$.

El término del lado izquierdo de la ecuación A1.1 corresponde a la entalpia de entrada a un destino q.

$$HINpq_{p,q} = F_{p,q} C_{p_p} TINq_q \quad A1.2$$

Por otro lado, el primer término del lado derecho de la ecuación A1.1 ($F_{p,q} C_{p_p} TOUTp_p$) corresponde a la entalpia de salida de un origen p, si ambos términos se agrupan y se sustituye el termino $\Delta Hpq_{p,q}^V$ por la expresión presentada en la Ecuación 19 y posteriormente se lleva al lado izquierdo con signo contrario, se obtiene:

$$F_{p,q} C_{p_p} (TINq_q - TOUTp_p) + \mu_p F_{p,q} C_{p_p} (POUTp_p - PINq_q) =$$

$$- \Delta Hpq_{p,q}^C + \Delta Hpq_{p,q}^H \quad \text{si}(POUTp_p > PINq_q) \quad (A1.3)$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

Agrupando los términos del lado izquierdo de la ecuación A1.3 se obtiene:

$$F_{p,q} C_{p_p} \left[(TIN_{q_q} - \mu_{p_p} PIN_{q_q}) - (TOUT_{p_p} - \mu_{p_p} POUT_{p_p}) \right] =$$

$$- \Delta H_{pq}^C + \Delta H_{pq}^H \text{ si } (POUT_{p_p} > PIN_{q_q}) \quad (\text{A1.4})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

De esta manera se ha deducido en la Ecuación A1.4 la expresión matemática para el cálculo de la carga térmica cuando $POUT_{p_p} > PIN_{q_q}$. y el termino entre paréntesis cuadrado corresponde al cambio de temperatura en un calentador o un enfriador, ΔT_{pq}^C . o ΔT_{pq}^H respectivamente.

El signo negativo del cambio de entalpia en un enfriador (ΔH_{pq}^C) o signo positivo para un calentador (ΔH_{pq}^H) indica las dos posibilidades:

- (1) si $TOUT_{p_p} < TIN_{q_q}$, significa que se requiere un calentador en la línea de transferencia SS_{pq} , por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.4 se reduce a:

$$\Delta H_{pq}^H = F_{p,q} C_{p_p} \left[(TIN_{q_q} - \mu_{p_p} PIN_{q_q}) - (TOUT_{p_p} - \mu_{p_p} POUT_{p_p}) \right]$$

$$\text{si } (POUT_{p_p} > PIN_{q_q}) \quad (\text{A1.4.1})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

- (2) y si $TOUT_{p_p} > TIN_{q_q}$, significa que se requiere un enfriador en la línea de transferencia SS_{pq} , por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.4 se reduce a:

$$\Delta H_{pq}^C = F_{p,q} C_{p_p} \left[(TOUT_{p_p} - \mu_{p_p} POUT_{p_p}) - (TIN_{q_q} - \mu_{p_p} PIN_{q_q}) \right]$$

$$\text{si } (POUT_{p_p} > PIN_{q_q}) \quad (\text{A1.4.2})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$

CASO II: $POUTp_p < PINq_q$.

En este caso, al substituir ΔH_{pq}^B por la expresión presentada en la Ecuación 20 se obtiene:

$$\begin{aligned}
 F_{p,q} C_{p_p} T_{INq_q} &= F_{p,q} C_{p_p} T_{OUTp_p} - \Delta H_{pq}^C \\
 &+ \frac{(F_{pq} C_{p_p} T_{OUTp_p} - \Delta H_{p,q}^C)}{\eta} \left[\left(\frac{PINq_q}{POUTp_p} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \\
 &+ \Delta H_{pq}^H \quad \text{si} (POUTp_p < PINq_q)
 \end{aligned} \quad (A1.5)$$

$p \in P$
 $q \in Q$

Si se factoriza el factor común del primero y segundo término del lado derecho de la Ecuación A1.5 se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 F_{p,q} C_{p_p} T_{INq_q} &= (F_{pq} C_{p_p} T_{OUTp_p} - \Delta H_{pq}^C) \left\{ 1 + \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{PINq_q}{POUTp_p} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \right\} \\
 &+ \Delta H_{pq}^H \quad \text{si} (POUTp_p < PINq_q)
 \end{aligned} \quad (A1.6)$$

$p \in P$
 $q \in Q$

Al pasar con signo contrario el primer término del lado derecho de la Ecuación A1.6 al lado izquierdo y factorizando $F_{pq} C_{p_p}$ se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned}
 F_{p,q} C_{p_p} T_{INq_q} - (F_{pq} C_{p_p} T_{OUTp_p} - \Delta H_{pq}^C) &\left\{ 1 + \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{PINq_q}{POUTp_p} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \right\} = \Delta H_{pq}^H \\
 &\text{si} (POUTp_p < PINq_q)
 \end{aligned} \quad (A1.7)$$

$p \in P$
 $q \in Q$

La expresión $F_{pq} C_{p_p} T_{OUTp_p} - \Delta H_{pq}^C$ corresponde a la temperatura de entrada de un compresor y se asegura una mínima temperatura de entrada al restarle ΔH_{pq}^C

. Finalmente, el término $(F_{pq} C_{p_p} TOUT_{p_p} - \Delta H p q_{p,q}^C) \left\{ 1 + \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{PIN_{q_q}}{POUT_{p_p}} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \right\}$ se

conoce como la temperatura de salida de un compresor y se ha deducido a partir del balance de energía presentado en la Ecuación A1.1. Por lo tanto, la secuencia de las unidades de acondicionamiento en cada línea de transferencia es primero un enfriador, luego una válvula, después un compresor y al final un calentador (ver superestructura de la Fig. 21).

Cabe mencionar que en una misma línea de transferencia no pueden coexistir un enfriador y un calentador o una válvula y un compresor, es decir, las combinaciones posibles son: un enfriador y una válvula; un enfriador y un compresor; una válvula y un calentador; o un compresor y un calentador.

Al igual que en el caso anterior, el signo negativo del cambio de entalpia en un enfriador ($\Delta H p q_{p,q}^C$) o signo positivo para un calentador ($\Delta H p q_{p,q}^H$) indica dos posibilidades:

- (1) Si $TOUT_{p_p} < TIN_{q_q}$, significa que se requiere un calentador en la línea de transferencia $SS_{p,q}$, por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.7 se reduce a:

$$\Delta H p q_{p,q}^H = F_{p,q} C_{p_p} \left(TIN_{q_q} - TOUT_{p_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{PIN_{q_q}}{POUT_{p_p}} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \right\} \right) \quad (A1.8)$$

si ($POUT_{p_p} < PIN_{q_q}$)

$p \in P$
 $q \in Q$

- (2) Y si $TOUT_{p_p} > TIN_{q_q}$, significa que se requiere un enfriador en la línea de transferencia $SS_{p,q}$, por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.7 se reduce a:

$$\Delta H p q_{p,q}^C = F_{p,q} C_{p_p} \left(TOUT_{p_p} - TIN_{q_q} \left\{ 1 + \frac{1}{\eta} \left[\left(\frac{PIN_{q_q}}{POUT_{p_p}} \right)^{nC_{p_p}} - 1 \right] \right\}^{-1} \right) \quad (A1.9)$$

si ($POUT_{p_p} < PIN_{q_q}$)

$p \in P$
 $q \in Q$

CASO III: $POUT_{p_p} = PIN_{q_q}$.

En éste caso, no se tienen cambios de presión en la línea de transferencia, lo cual significa que no habrá válvulas ni compresores:

$$F_{p,q} C_{p_p} (TIN_{q_q} - TOUT_{p_p}) = \Delta H_{p,q}^H - \Delta H_{p,q}^C \quad \text{si} (POUT_{p_p} > PIN_{q_q})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$
(A1.10)

Al igual que en los casos anteriores, el signo negativo del cambio de entalpia en el enfriador ($\Delta H_{p,q}^C$) o signo positivo para el calentador ($\Delta H_{p,q}^H$), indica dos posibilidades:

- (1) Si $TOUT_{p_p} < TIN_{q_q}$, significa que se requiere un calentador en la línea de transferencia $SS_{p,q}$, por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.10 se reduce a:

$$\Delta H_{p,q}^H = F_{p,q} C_{p_p} (TIN_{q_q} - TOUT_{p_p}) \quad \text{si} (POUT_{p_p} > PIN_{q_q})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$
(A1.11)

- (2) Y si $TOUT_{p_p} > TIN_{q_q}$, significa que se requiere un enfriador en la línea de transferencia $SS_{p,q}$, por lo tanto, la expresión de la Ecuación A1.10 se reduce a:

$$\Delta H_{p,q}^C = F_{p,q} C_{p_p} (TOUT_{p_p} - TIN_{q_q}) \quad \text{si} (POUT_{p_p} > PIN_{q_q})$$

$$p \in P$$

$$q \in Q$$
(A1.12)

APÉNDICE A.2 Unidades de purificación *PSAn*.

En ésta sección se deducen las ecuaciones empleadas para las unidades de purificación de hidrógeno. En la Fig. A.1 se presenta:

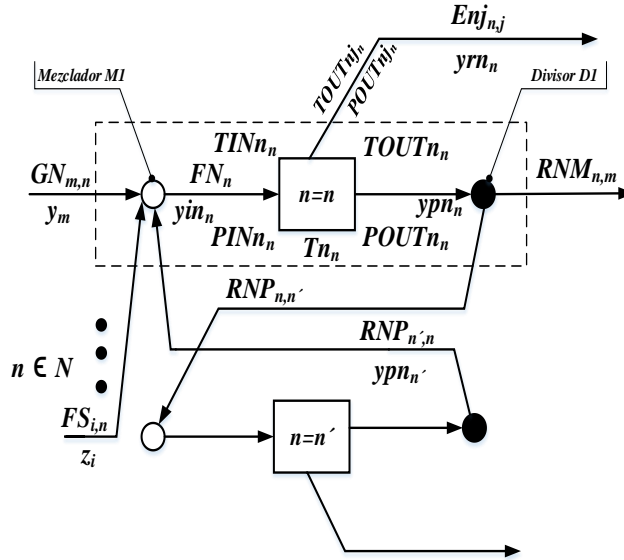


Figura A1. Diagrama de la unidad de purificación n.

Balance general de las corrientes de gas en M1 (ver Fig. A1)

$$FN_n = \sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n',n} \quad n \in N \quad (A2.1)$$

Balance de hidrógeno (H₂) en M1 (ver Fig. A1)

$$yin_n FN_n = \sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \quad n \in N \quad (A2.2)$$

Balance general de las corrientes de gas en la frontera del área encerrada con la línea punteada (ver Fig. A1)

$$\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n',n} = \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} + \sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \quad n \in N \quad (A2.3)$$

Balance de H₂ en la frontera del área encerrada con la línea punteada (ver Fig. A1)

$$\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} =$$

$$yrn_n \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} + ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad (A2.4)$$

$$n \in N$$

Definiendo la tasa de recuperación de H₂ (Tn_n) como el cociente del H₂ purificado y el H₂ alimentado en la unidad n , se obtiene:

$$Tn_n = \frac{ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right)}{\left(\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \right)} \quad n \in N \quad (A2.5)$$

Multiplicando la ecuación anterior (A2.5) por el denominador del lado derecho, se obtiene la siguiente expresión:

$$Tn_n \left(\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \right) =$$

$$ypn_n \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad (A2.6)$$

$$n \in N$$

Si ahora dividimos entre Tn_n ambos lados de la ecuación anterior (A2.6) se obtiene la cantidad de hidrógeno alimentado en el mezclador M1

$$\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} = \frac{ypn_n}{Tn_n} \left(\sum_{m=1}^M RNM_{n,m} + \sum_{n'=1}^N RNP_{n,n'} \right) \quad (A2.7)$$

$$n \in N$$

Por lo tanto, la pureza del H₂ residual en la unidad n , se obtiene con la siguiente expresión:

$$yrn_n \sum_{j=1}^J Enj_{n,j} = (1 - Tn_n) \left(\sum_{i=1}^I z_i FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M y_m GN_{m,n} + \sum_{n'=1}^N ypn_{n'} RNP_{n',n} \right) \quad (A2.8)$$

$$n \in N$$

Finalmente, si sustituimos la Ecuación A2.7 en la Ecuación A2.8, se obtiene la siguiente expresión:

$$y r n_n \sum_{j=1}^J E n j_{n,j} = (1 - T n_n) \frac{y p n_n}{T n_n} \left(\sum_{m=1}^M R N M_{n,m} + \sum_{n'=1}^N R N P_{n,n'} \right) \quad n \in N \quad (A2.9)$$

Al multiplicar por $T n_n$ ambos lados de la Ecuación A2.9, se obtiene la ecuación presentada en el trabajo de Jagannath et al [11].

$$T n_n y r n_n \sum_{j=1}^J E n j_{n,j} = (1 - T n_n) y p n_n \left(\sum_{m=1}^M R N M_{n,m} + \sum_{n'=1}^N R N P_{n,n'} \right) \quad n \in N \quad (A2.10)$$

APÉNDICE A.3 Simbología

En ésta sección se especifican los símbolos para las unidades y los equipos de acondicionamiento.

Conjuntos

$i = \{1, 2, \dots, I\}$	Fuentes de H_2
$m = \{1, 2, \dots, M\}$	Unidades de proceso
$n = \{1, 2, \dots, N\}$	Unidad de purificación
$j = \{1, 2, \dots, J\}$	Sumidero o depósito de combustible
p ($p = 1, 2, \dots, P$)	unidad de origen, donde $P=I+M+N$
q ($q = 1, 2, \dots, Q$)	unidad destino, donde $Q=M+N+J$

Parámetros

z_i ,	fracción molar conocida de hidrógeno
x_j^L	Cota inferior de pureza en la alimentación a los sumideros
FP_m^L ,	flujo mínimo conocido de alimentación que se requiere en la unidad de procesamiento m
Xm_m ,	conversión conocida de H_2 por paso en el reactor
x_m ,	fracción mol de H_2 conocida en la alimentación del reactor

y_m ,	fracción molar conocida de H ₂ en la corriente de salida
y_{pn} ,	fracción molar conocida de H ₂ en la corriente rica en hidrógeno de la unidad de purificación n
T_{n} ,	recuperación conocida de hidrógeno en la unidad de purificación n
$TOUT_p$	temperatura de salida de un origen p
$POUT_p$	presión de salida de un origen p
PIN_q	presión de entrada de un destino q
C_{p_p}	calor específico constante
μ_{p_p}	coeficiente Joule Thompson para expansión
nC_{p_p}	índice adiabático
$T_{p,q}^L$	Temperatura mínima en la red de H ₂
T_{pq}^H	Temperatura máxima en la red de H ₂
a_{pq}^T	Termino independiente de los costos de tubería (CAPEX)
b_{pq}^T	Factor de costos de tubería (CAPEX)
d_{pq}^T	Exponente para los costos de tubería (CAPEX)
a_{pq}^V	Termino independiente de los costos de las válvulas (CAPEX)
b_{pq}^V	Factor de costos de válvulas (CAPEX)
d_{pq}^V	Exponente para los costos de válvulas (CAPEX)
a_{pq}^C	Termino independiente de los costos de los enfriadores (CAPEX)
b_{pq}^C	Factor de costos de enfriadores (CAPEX)
d_{pq}^C	Exponente para los costos de los enfriadores (CAPEX)
a_{pq}^H	Termino independiente de los costos de los calentadores (CAPEX)
b_{pq}^H	Factor de costos de calentadores (CAPEX)
d_{pq}^H	Exponente para los costos de los calentadores (CAPEX)
a_{pq}^B	Termino independiente de los costos de los compresores (CAPEX)
b_{pq}^B	Factor de costos para los compresores (CAPEX)
d_{pq}^B	Exponente para los costos de los compresores (CAPEX)
o_{pq}^T	Factor de costos de tubería (OPEX)
o_{pq}^V	Factor de costos de válvulas (OPEX)
o_{pq}^H	Factor de costos de los calentadores (OPEX)
o_{pq}^C	Factor de costos de los enfriadores (OPEX)
o_{pq}^B	Factor de costos de los compresores (OPEX)
o_n	Factor de costos de las unidades de purificación (OPEX)
p_i	Factor de costos de hidrógeno (OPEX)
γ_i	Coeficiente de costo asociado con la eliminación de corrientes de gas en el sumidero de gas combustible j
β_i	Coeficiente de costos para los ingresos generados por la producción excedente del sumidero de gas combustible j
AF	Factor de anualización
OPh	Horas de operación por año

OP_s segundos de operación por año

VARIABLES (POSITIVAS-NEGATIVAS)

CAT Costo anual total

ΔH_{pq}^H Carga térmica para los calentadores (Caso II)

VARIABLES POSITIVAS

F_i flujo neto que deriva de una fuente i

F_{ij} flujo desde la fuente i hasta el sumidero de gas combustible j

F_{im} flujo desde la fuente i a la unidad de procesamiento m

FS_{in} flujo de la fuente i a la unidad de purificación n

$FSINK_j$ flujo total que ingresa al sumidero j

FN_n flujo total que entra en la unidad de purificación n

G_m flujo molar que sale de la unidad de procesamiento

$GM_{mm'}$ flujo molar desde la unidad de procesamiento m a otra unidad de procesamiento m'

RNM_{nm} , flujo molar desde la unidad de purificación n a la unidad de procesamiento m

$GJ_{m,j}$ flujo desde la unidad de procesamiento m al sumidero de gas combustible j .

$GN_{m,n}$ flujo desde la unidad de procesamiento m a la unidad de purificación n .

$RNP_{n'n}$ flujo de una unidad de purificación n' a la unidad de purificación n

Enj_{nj} flujo de la corriente de residuos n al sumidero de gas combustible j

yr_n fracción molar de hidrógeno en la corriente de residuos de la unidad de purificación n

$FSINK_j$ flujo de alimentación en el sumidero j

x_j fracción molar de hidrógeno en la alimentación del sumidero j

TIN_q temperatura de entrada a un destino q

F_{pq} Flujo genérico en cada línea de transferencia

ΔH_{pq}^V Válvulas

ΔH_{pq}^B para compresores

ΔH_{pq}^C para enfriadores (Caso I)

ΔH_{pq}^H para calentadores (Caso I)

$SS_{p,q}$ línea de transferencia genérica

Variables binarias

u_n	Unidades de purificación (Caso II)
$vpq_{p,q}$	línea de transferencia genérica
$hpq_{p,q}$	Calentadores (Caso I)
$cpq_{p,q}$	Enfriadores (Caso I)

Cotas

$(F_i^L = F_i = F_i^U)$,	suministro fijo, se establece
$(F_i^L \leq F_i \leq F_i^U)$;	suministro flexible
$(FSINK_j^L \leq FSINK_j \leq FSINK_j^U)$	Sumideros
$(FN_n^L \leq FN_n \leq FN_n^U)$	Alimentación en PSAn
$(x_j^L \leq x_j \leq x_j^U)$	Cotas de pureza en la alimentación al sumidero
$(T_{pq}^L \leq TOUT_{pq} \leq T_{pq}^U)$	Temperatura en la salida
$(T_{pq}^L \leq TIN_{pq} \leq T_{pq}^U)$	Temperatura en la entrada

Abreviaturas

<i>SCF</i>	Pies cúbicos estándar
<i>IEEE</i>	Integración de medio ambiente, economía y energía
$^{\circ}API$	Densidad del crudo
<i>Sp. Gr.</i>	Gravedad Especifica
<i>ATK</i>	Queroseno de turbina de aviación
<i>SMR</i>	Reformado de Metano con Vapor
<i>SNR</i>	Reformado de Nafta con Vapor
<i>POX</i>	Oxidación Parcial
<i>CRU</i>	Unidad de Reformado Catalítico
<i>FCC</i>	Craqueo Catalítico en Lecho Fluido
<i>HC</i>	Hidrocraqueo
<i>HT</i>	Hidrotratamiento
<i>GOHT</i>	Hidrotratamiento de Gasóleos
<i>DHT</i>	Hidrotratamiento de diésel
<i>RHT</i>	Hidrotratamiento de residuos
<i>GT</i>	Turbina de Gas
<i>Fl</i>	Quemador
<i>FGN</i>	Red de Gas Combustible
<i>PSA</i>	Adsorción por Oscilación de Presión
<i>SM</i>	Separador de Membrana
<i>FGS</i>	Sumidero de Gas Combustible

<i>HTSC</i>	Convertidor de Desplazamiento de Alta Temperatura
<i>LTSC</i>	Convertidor de Desplazamiento de Baja Temperatura
<i>SDRA</i>	Desulfuración de Residuo Atmosférico
<i>ROG</i>	Gas Residual de Refinerías
<i>LSOF</i>	Gasolina Baja en Azufre
<i>SMROG</i>	Gas Residual del Reformado de Vapor de Metano
<i>IGCC</i>	Gasificación Integrada del Ciclo Combinado
<i>LPG</i>	Gas Licuado de Propano
<i>HEN</i>	Red de Intercambiadores de Calor
<i>HMP</i>	Problema del Manejo de Hidrógeno
C_{H_2}	Costo de Hidrógeno
C_{power}	Costo de Potencia en compresor
C_{fuel}	Calculo de valor calorífico
$C_{purifier}$	Costo de PSA
C_{comp}	Costo de Compresor
C_{pipe}	Costo de Tubería Nueva
<i>MINLP</i>	Programación Mixta Entera No Lineal
<i>MILP</i>	Programación Mixta Entera Lineal
<i>NLP</i>	Programación No Lineal
<i>LP</i>	Programación Lineal
<i>GA</i>	Algoritmos Genéticos
<i>SQP</i>	Programación Cuadrática Sucesiva
<i>GRG</i>	Gradiente Reducido Generalizado
<i>MLSL</i>	Enlace Único Multinivel
<i>GAMS</i>	Sistema de Modelado Algebraico General
<i>TAC</i>	Costo Total Anualizado
<i>CAT</i>	Costo total Anualizado
<i>OPEX</i>	costo de operación
<i>CAPEX</i>	costo de capital
<i>OP</i>	Horas de operación
<i>Af</i>	Factor de anualización
H_2	Hidrógeno
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de Carbono
<i>S</i>	Azufre
<i>N</i>	Nitrógeno

APÉNDICE A.4

Análisis dimensional de la función objetivo.

$$\begin{aligned}
CAT = AF & \left[\begin{aligned} & \sum_{n=1}^N a_n u_n + \sum_{n=1}^N b_n \left(\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N RNP_{n',n} \right)^{d_n} \dots(A) \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q v p q_{p,q} a_{p,q}^T + b_{p,q}^T (F_{p,q})^{d_{p,q}^T} \dots(B) \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ \begin{aligned} & v p q_{p,q} a_{p,q}^V + b_{p,q}^V \left(\frac{\Delta H p q_{p,q}^V}{|\mu p_p| C p_p} \right)^{d_{p,q}^V} \dots(C) \text{ if } (POUT p_p > PIN q_q) \\ & 0 \text{ en otro caso} \end{aligned} \right\} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ \begin{aligned} & v p q_{p,q} a_{p,q}^B + (b_{p,q}^B \Delta H p q_{p,q}^B)^{d_{p,q}^B} \dots(D) \text{ if } (POUT p_p < PIN q_q) \\ & 0 \text{ en otro caso} \end{aligned} \right\} \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q h p q_{p,q} a_{p,q}^H + b_{p,q}^H (\Delta H p q_{p,q}^H)^{d_{p,q}^H} \dots(E) \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q c p q_{p,q} a_{p,q}^C + b_{p,q}^C (\Delta H p q_{p,q}^C)^{d_{p,q}^C} \dots(F) \end{aligned} \right] \\
+ OPs & \left[\begin{aligned} & \sum_{i=1}^I p_i F i_i + \sum_{n=1}^N o_n \left(\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N RNP_{n',n} \right) \dots(G) \\ & + \sum_{j=1}^J \gamma_j FSINK_j - \sum_{j=1}^J \beta_j \left(\sum_{i=1}^I z_i F i j_{i,j} + \sum_{m=1}^M y_m G J_{m,j} + \sum_{n=1}^N y r n_n E n j_{n,j} \right) \dots(H) \\ & + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left(o_{p,q}^T F_{p,q} + o_{p,q}^V \frac{\Delta H p q_{p,q}^V}{|\mu p_p| C p_p} \right) \dots(I) \end{aligned} \right] \\
+ OP h & \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (o_{p,q}^B \Delta H_{p,q}^B + o_{p,q}^H \Delta H p q_{p,q}^H + o_{p,q}^C \Delta H p q_{p,q}^C) \dots(J) \right]
\end{aligned} \tag{A.4.1}$$

Si ordenamos cada uno de los términos de la función objetivo de acuerdo a la especificación con letras de cada término de la Ecuación A.4.1:

$$AF \left[\sum_{n=1}^N a_n u_n + \sum_{n=1}^N b_n \left(\sum_{i=1}^I FS_{i,n} + \sum_{m=1}^M GN_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N RNP_{n',n} \right)^{d_n} \right] \tag{A}$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{n=1}^N (k\$)(-) + \sum_{n=1}^N \left(\frac{k\$-s}{\text{kmol}} \right) \left(\sum_{i=1}^I \left(\frac{\text{kmol}}{s} \right) + \sum_{m=1}^M \left(\frac{\text{kmol}}{s} \right) + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N \left(\frac{\text{kmol}}{s} \right) \right)^{(-)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$AF \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q v p q_{p,q} a_{p,q}^T + b_{p,q}^T (F_{p,q})^{d_{p,q}^T} \right] \quad (\text{B})$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (-)(k\$) + \left(\frac{k\$-s}{\text{mol}} \right) \left(\frac{\text{kmol}}{s} \right)^{(-)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$AF \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ v p q_{p,q} a_{p,q}^V + b_{p,q}^V \left(\frac{\Delta H p q_{p,q}^V}{|\mu p_p| C p_p} \right)^{d_{p,q}^V} \right\} \right] \quad (\text{C})$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ (-)(k\$) + \left(\frac{k\$-s}{\text{kmol} - \text{psia}} \right) \left(\frac{\left(\frac{\text{kJ}}{s} \right)}{\left(\frac{\text{K}}{\text{psia}} \right) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} - \text{K}} \right)} \right)^{(-)} \right\} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$AF \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ v p q_{p,q} a_{p,q}^B + (b_{p,q}^B \Delta H p q_{p,q}^B)^{d_{p,q}^B} \right\} \right] \quad (\text{D})$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ (/)(k\$) + \left(\left(\frac{k\$}{\text{kW}} \right) \left(\frac{\text{kJ}}{s} \right) \right)^{(/)} \right\} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$AF \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q h p q_{p,q} a_{p,q}^H + b_{p,q}^H (\Delta H p q_{p,q}^H)^{d_{p,q}^H} \right] \quad (\text{E})$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (/)(k\$) + \left(\frac{k\$}{\text{kW}} \right) \left(\frac{\text{kJ}}{s} \right)^{(/)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$AF \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q c p q_{p,q} a_{p,q}^C + b_{p,q}^C (\Delta H p q_{p,q}^C)^{d_{p,q}^C} \right] \quad (\text{F})$$

$$\left(\frac{1}{\text{año}} \right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q (/)(k\$) + \left(\frac{k\$}{\text{kW}} \right) \left(\frac{\text{kJ}}{s} \right)^{(/)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}} \right)$$

$$OPs \left[\sum_{i=1}^I p_i F i_i + \sum_{n=1}^N o_n \left(\sum_{i=1}^I F S_{i,n} + \sum_{m=1}^M G N_{m,n} + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N R N P_{n',n} \right) \right] \quad (\text{G})$$

$$\left(\frac{s}{\text{año}}\right) \left[\sum_{i=1}^I \left(\frac{k\$}{\text{kmol}}\right) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{n=1}^N \left(\frac{k\$}{\text{kmol}}\right) \left(\sum_{i=1}^I \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{m=1}^M \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq n}}^N \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right)\right)^{(i)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}}\right)$$

$$OPs \left[\sum_{j=1}^J \gamma_j FSINK_j - \sum_{j=1}^J \beta_j \left(\sum_{i=1}^I z_i Fij_{i,j} + \sum_{m=1}^M y_m GJ_{m,j} + \sum_{n=1}^N yrn_n Enj_{n,j} \right) \right] \quad (H)$$

$$\left(\frac{s}{\text{año}}\right) \left[\sum_{j=1}^J \left(\frac{k\$}{\text{kmol}}\right) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{j=1}^J \left(\frac{k\$}{\text{kmol}}\right) \left(\sum_{i=1}^I (l) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{m=1}^M (l) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \sum_{n=1}^N (l) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right)\right)^{(i)} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}}\right)$$

$$OPs \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left(o_{p,q}^T F_{p,q} + o_{p,q}^V \frac{\Delta H p q_{p,q}^V}{\mu p_p | C p_p} \right) \right] \quad (I)$$

$$\left(\frac{s}{\text{año}}\right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left\{ \left(\frac{k\$}{\text{kmol}}\right) \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right) + \left(\frac{k\$}{\text{kmol} - \text{psia}}\right) \left(\frac{\left(\frac{kJ}{s}\right)}{\left(\frac{K}{\text{psia}}\right) \left(\frac{kJ}{\text{kmol} - K}\right)} \right)^{(i)} \right\} \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}}\right)$$

$$OPh \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left(o_{p,q}^B \Delta H_{p,q}^B + o_{p,q}^H \Delta H p q_{p,q}^H + o_{p,q}^C \Delta H p q_{p,q}^C \right) \right] \quad (J)$$

$$\left(\frac{h}{\text{año}}\right) \left[\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \left(\left(\frac{k\$}{\frac{kJ}{s} h}\right) \left(\frac{kJ}{s}\right) + \left(\frac{k\$}{kWh = \frac{kJ}{s} h}\right) \left(\frac{kJ}{s}\right) + \left(\frac{k\$}{kWh = \frac{kJ}{s} h}\right) \left(\frac{kJ}{s}\right) \right) \right] \left(\frac{k\$}{\text{año}}\right)$$

Como se puede observar, todos los términos tienen unidades de k\$·año⁻¹.

APÉNDICE A.5 Unidades de acondicionamiento

Secuencia y simbología de las unidades de acondicionamiento (C: enfriador y H: calentador):

