

ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA PARA LA MINIMIZACIÓN DE IMPACTOS AMBIENTALES DE UN COMPLEJO PETROQUÍMICO

F.A. González*, M.S. Díaz y J.A. Bandoni.

Planta Piloto de Ingeniería Química
(Universidad Nacional del Sur - CONICET)

Camino La Carrindanga Km. 7 - 8000 Bahía Blanca - Argentina

E-mail: (gonzalezc@plapiqui.edu.ar)

Resumen. Este trabajo aborda el diseño óptimo de un complejo petroquímico sujeto a criterios ambientales. El complejo petroquímico está compuesto por dos tipos de industrias. La industria petrolera, consistente en una destilería cuyos productos son naftas, GLP, fuel oil, gas oil, gasolina, asfalto y kerosén. La industria petroquímica consistente en una planta de extracción de etano, una planta de etileno, cuatro plantas de polietileno, una planta de VCM y PVC y una planta de amoníaco y urea. Se propone un modelo de programación no lineal (NLP) que tiene como objetivo reducir al mínimo los impactos ambientales. El objetivo ambiental se mide con el potencial de calentamiento global (GWP) según el análisis del ciclo de vida (ACV), este procedimiento va desde la adquisición de las materias primas y otros insumos requeridos para la producción hasta la disposición final de los productos del complejo petroquímico. Dentro del esquema de ACV, un método de evaluación de impacto ambiental específico es el Eco-Indicador 99 (EI99). Este es un método orientado a daños, donde se proponen 11 categorías de impacto que se agregan en 3 modelos de daño que se traducen en un único Eco-Indicador 99 (EI99) medible. Como herramienta de desarrollo de los modelos matemáticos NLP se utiliza el programa GAMS (General Algebraic Modeling System). Los resultados de la optimización

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

muestran que la emisión de efecto invernadero mínima correspondiente es de 750,42 kton CO₂-eq/año.

Palabras clave: ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA, ECO-INDICADOR 99, NLP.

1. Introducción

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

Asimismo, si el campo de aplicación del estudio se delimita a la operación de un conjunto de unidades de proceso dentro de un espacio acotado, como sucede típicamente en un complejo petroquímico, existe una mayor oportunidad de desarrollar modelos que contemplen decisiones para mitigar el impacto de las diferentes emisiones. De acuerdo a esto, los modelos matemáticos para soporte de la toma de decisiones, permiten además incorporar en forma simultánea y eficiente todos los aspectos de dicho proceso, incluyendo los operativos, de impacto ambiental, etc.

La mayoría de los estudios sobre complejos petroquímicos se centra en modelado de procesos y análisis económico, mencionando la ventaja del medio ambiente solamente. Existe una falta de fuentes bibliográficas en las estrategias de optimización rigurosas que tengan en cuenta la forma explícita del impacto ambiental como función objetivo. En diseños similares del sistema de procesos, las preocupaciones ambientales son consideradas como parte de los objetivos de diseño y no como limitaciones adicionales (Ciumei y col, 2004).

Dentro de este contexto el análisis de ciclo de vida (ACV) es un procedimiento estándar para evaluar el desempeño ambiental de un proceso (Ciumei y col, 2004;

Gebreslassie y col, 2013) este evalúa las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad desde la adquisición de las materias primas y otros insumos requeridos para la producción hasta la disposición final de los productos (ISO-14040, 2006). El primer paso en la aplicación del ACV es establecer los límites para el análisis, definir el objetivo del análisis, la unidad funcional, y los indicadores ambientales seguidos de la identificación y cuantificación de la energía y el material usado en el proceso. El paso siguiente es la estimación de los residuos liberados al medio ambiente. Los resultados son convertidos en una serie de impactos ambientales que pueden ser agregadas en diferentes grupos, se proponen 11 categorías de impacto (PRÉ-Consultants, 2000). Las 11 categorías de impacto se agregan en 3 modelos de daño: daño a la salud humana, daños a la calidad de los ecosistemas y el agotamiento de los recursos.

Es en este contexto, que el presente estudio postula el desarrollo de un modelo matemático de optimización tipo NLP (Programación No Lineal) de un complejo petroquímico, teniendo como objetivo minimizar los impactos ambientales, bajo restricciones operativas, que incluyen balances de masa, sumado a las restricciones de impacto ambiental obtenidas de realizar el ACV. Como herramienta de desarrollo de los modelos matemáticos se utiliza el programa GAMS (General Algebraic Modeling System).

El NLP minimiza el potencial de calentamiento global GWP (Global-Warming Potential), el cual es una medida relativa de cuánto calor puede ser atrapado por un determinado gas de efecto invernadero, en comparación con un gas de referencia, dióxido de carbono es el usado comúnmente y se calcula sobre un intervalo de tiempo específico que tiene que ser indicado, comúnmente 20, 100 o 500 años (Climate Change, 1995).

El presente trabajo tendrá 8 secciones donde se describirá el proceso analizado en la sección 2. El enfoque ACV será dado en la sección 3. El planteamiento del problema y la formulación matemática se presentan en las secciones 4 y 5 respectivamente. En las secciones 6 y 7 se da el método de solución y los resultados. Por último las observaciones finales se presentan en la sección 8 correspondiente a conclusiones.

expandido en un turboexpansor y se alimenta al tope de una columna demetanzadora. El metano y los componentes más livianos constituyen el gas residual (98% molar metano). Los hidrocarburos más pesados son obtenidos como producto de fondo y son fraccionados para obtener etano, propano, butano y gasolina puros. Parte del gas se alimenta a la Planta de Amoniaco y el resto se vende como gas de uso domiciliario. En la Tabla 1 se muestra las cantidades de materia prima y productos primarios; igualmente en la Tabla 2 se muestran los principales consumos (Schulz E, 2005). El etano se transporta a la planta productora de etileno a través de un ducto sin almacenamientos intermedio.

Tabla 1 Materias Primas y Productos de la Planta de Gas Natural I

Materia Prima	Productos	Producción (Ton/a)
Gas Natural	Etano	480000
24 MMNm ³ /d	GLP	480000
	Gasolina	100000

Tabla 2 Consumos de la Planta de Gas Natural I

Gas Natural	650 – 670	MNm ³ /d
Agua	Perforación Propia	
Energía Eléctrica	Generación Propia	

Planta Productora de Etileno: La planta productora de etileno recibe el etano por un etanoducto y para tener algo de flexibilidad en la producción, el etano es almacenado en estado líquido en una esfera a 7 atm y con capacidad para 1000 ton, la cual permite un día de operación. El etileno es almacenado en estado líquido en una esfera de 10000 ton, a 1 atm de presión y -104 °C. El etileno se utiliza para la producción de polietileno (600 MTA) y de dicloro-etano (EDC, 90 MTA). La Tabla 3 muestra los consumos de la planta productora de etileno y la Tabla 4 muestra las materias primas y productos.

Tabla 3 Consumos de la Planta Productora de Etileno

Gas Natural	640	MNm ³ /d
Energía Eléctrica	72000	MWh anual

Tabla 4 Materias Primas y productos de la Planta Productora de Etileno

Materia Prima	Productos	Producción (Ton/a)
Etano	Etileno	700000
Planta GNI	Propano/Propileno	21500
355000 ton/a	Butano	26260
	Gasolina	30330
	Gas rico en H ₂	143080

Plantas Productoras de Polietileno: El polietileno en pellets se despacha a granel o en bolsa de 25 kg formando pallet de 1375 kg, estos se transportan en camiones con capacidad de 18 ton. Una frecuencia de 20 a 40 camiones por día. La Tabla 5 muestra las materias primas y productos y la Tabla 6 los consumos de las plantas productoras de polietileno. (Schulz E, 2005)

Tabla 5 Materias Primas y productos de las Plantas Productoras de Polietileno

Materia Prima	Productos	Producción (Ton/a)
Etileno	LDPE	90000
600000 ton/a	HDPE	120000
	LLDPE	390000
	EPE	270000

Tabla 6 Consumos de las Plantas Productoras de Polietileno

Gas Natural	30	MNm ³ /d
Energía Eléctrica	227000	MWh anual
Agua Potable	4000	m ³ /d
Agua Industrial	12000	m ³ /d

Plantas Productora de VCM y PVC: El VCM se almacena en tres esferas: 2 de 3000 toneladas cada una y otra de 2000 ton, a 5 atm y temperatura ambiente. Estas esferas permiten, de ser necesario, alimentar la planta de PVC. El PVC se distribuye en bolsas de 25 kg formando pallets de 1250 kg. Se despacha en camión o ferrocarril. La Tabla 7 muestra las materias prima y productos y la Tabla 8 los consumos.

Tabla 7 Materias Primas y productos de las Plantas Productoras de VCM y PVC

Materia Prima	Productos	Producción (Ton/a)
Sal	Cloro	160000
290000 ton/a	VCM	240000
Cloro	EDC	28000
160000 ton/a	PVC	210000
Etileno	HCl	30300
90000 ton/a		
VCM		
210000 ton/a		

Tabla 8 Consumos de las Plantas Productoras de VCM y PVC

Gas Natural	104	MNm ³ /d
Energía Eléctrica	66000	MWh anual
Agua Potable	10000	m ³ /d

Plantas Productora de Amoniaco y Urea: La planta de amoniaco y de urea poseen capacidades de producción de 80000 ton/a y 1100000 ton/a, respectivamente. La planta de urea cuenta con un tren de producción de urea y dos trenes de granulación. La urea se obtiene de la reacción del amoníaco y del dióxido de carbono a alta temperatura y presión. El amoniaco se obtiene con gas natural, aire atmosférico y vapor (Schulz E, 2005). El gas natural es suministrado por la Planta de Gas Natural I a través de un ducto. La Tabla 9 muestra las materias primas y productos y la Tabla 10 los consumos de las plantas productoras de amoníaco y de urea.

Tabla 9 Materias Primas y productos de las Plantas Productoras de Amoniaco y Urea.

Materia Prima	Productos	Producción (Ton/a)
Gas Natural	Amoniaco	74000
28 MMNm ³ /d (98% Metano)	Urea	1072000

Tabla 10 Consumos de las Plantas Productoras de VCM y PVC

Potencia	24800	MNm ³ /d
Energía Eléctrica	119000	MWh anual
GN Combustible	21807	Nm ³ /h
GN Generar Vapor	6900	Nm ³ /h
Agua Potable	5	MTn/h
Agua Industrial	792	MTn/h

3. Optimización del Ciclo de Vida de un Complejo Petroquímico

La evaluación del impacto ambiental se lleva a cabo siguiendo los principios del ACV, que se encuentran dados en la norma ISO -14040 (2006). El objetivo principal del ACV es proporcionar criterios ambientales cuantitativos para la comparación entre posibles diseños y múltiples condiciones de funcionamiento del complejo petroquímico.

El ACV no tiene la facultad de evaluar de forma simultánea las condiciones de funcionamiento del complejo petroquímico, por lo tanto, para aliviar esa desventaja el ACV es integrado con herramientas de optimización. El ACV evalúa el complejo petroquímico desde el punto de vista del medio ambiente y las herramientas de optimización reflejan las condiciones de funcionamiento e identifican los mejores diseños en términos de la minimización del impacto ambiental (Azapagic y Clift, 1999).

El cálculo de los impactos ambientales del análisis de ciclo de vida siguen los cuatro pasos dados por la norma ISO - 14040 (2006): definición del objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación del impacto e interpretación (Ver Fig. 2).

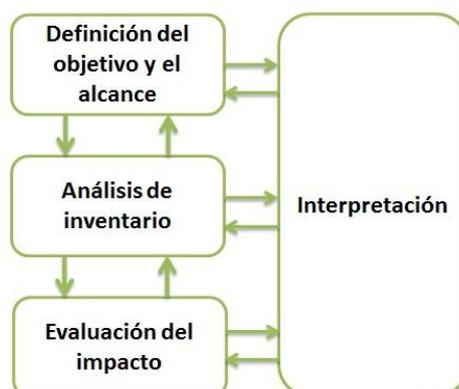


Fig. 2 Fases de un Análisis de Ciclo de Vida (ISO – 14040, 2006)

Definición del Objetivo y Alcance: El objetivo es determinar el ACV del complejo petroquímico mencionado en la sección 2 del presente documento. La unidad funcional del análisis ACV por lo tanto, es la producción en términos de toneladas de los productos generados. Se realiza un análisis que evalúa el impacto ambiental durante el transporte, generación de vapor, emisiones asociadas a la adquisición de gas natural, consumo de electricidad y calor, y las emisiones durante la operación de las unidades del complejo petroquímico.

El impacto ambiental es cuantificado a través de la medida del GWP el cual es una escala relativa que compara el impacto del calentamiento global de un producto químico determinado con la de la misma masa de dióxido de carbono cuya GWP es igual a 1 por convención (Climate Change, 1995).

Análisis de inventario: El análisis del inventario tiene por objeto analizar los datos de entrada/salida asociados con el funcionamiento de las unidades del complejo petroquímico. El inventario del ACV se analiza durante el transporte, generación de vapor, emisiones asociadas a la adquisición de gas natural, consumo de electricidad y calor, y las emisiones durante la operación de las unidades del complejo petroquímico.

Las emisiones totales de cada categoría son parámetros de optimización que dependen de las características particulares de los procesos, estas se obtienen de normas ambientales y bases de datos que almacenan datos de las emisiones asociadas con procesos similares (Ecoinvent Center, 2009; GREET, 2012).

Evaluación del impacto: En este paso, el análisis del inventario de las emisiones se traduce en las contribuciones correspondientes al impacto ambiental. GWP y Eco-indicador 99 son los indicadores que se utilizan para cuantificar los impactos ambientales.

Potencial de calentamiento global (GWP): Se determina como la suma de los GWP de cada fuente de emisión. El valor de los factores de daño GWP de las emisiones de gases de efecto invernadero son reportados en el IPCC, panel realizado entre gobiernos sobre el cambio climático (Solomon y col, 2007). El GWP se calcula en un intervalo de tiempo específico, de acuerdo al IPCC del año 2007 se recomienda un horizonte temporal de 100 años (Gian-Kasper y col, 2009; Gebreslassie y col, 2013).

Eco-Indicador 99 (EI99): Dentro del esquema del ACV, un método de evaluación de impacto ambiental específico es el Eco-Indicador 99 (EI99) (Gebreslassie y col, 2013; Guillén-Gosálbez y Grossmann, 2009) Este indicador es un método orientado a daños, donde se proponen 11 categorías de impacto (PRé-Consultants, 2000). Las 11 categorías de impacto se agregan en 3 modelos de daño (daño a la salud humana, daños a la calidad de los ecosistemas y el agotamiento de los recursos) que se traducen en un único Eco-Indicador 99 (EI99) medible. Los factores perjudiciales, que vinculan los resultados del ACV y las categorías de impacto, están dadas por modelos de daño específicos disponibles para cada categoría. (PRé-Consultants, 2000).

Los valores de estos parámetros pueden obtenerse desde las tres perspectivas dadas por PRé-Consultants (2000): Modelo de daños jerárquico y la normalización con ponderación media (H, A), modelo de daños igualitario y la normalización con ponderación igualitaria (E, E) y modelo de daños individualista y la normalización con ponderación individualista (I, I). Se tomarán los factores mediante la adopción (H, A).

Interpretación: En este último paso, de acuerdo al resultado del problema de optimización se analiza y se formulan un conjunto de conclusiones y recomendaciones. Esta fase de interpretación da resultados que deben ser consistentes con las metas y el alcance del estudio.

4. Planteamiento del Problema

El problema de optimización que se aborda en este trabajo se realiza bajo los siguientes parámetros conocidos y supuestos formulados: La materia prima en cada una de las unidades del complejo petroquímico, las unidades de procesamiento y sus productos son conocidos. Las propiedades de la materia prima como las fracciones de masa de cada elemento y el contenido de humedad son dadas, al igual que la fórmula molecular de todas las especies que puedan existir. Los siguientes parámetros también son conocidos: El factor de consumo de electricidad y de calor de las unidades más importantes, el inventario de emisiones del ACV por unidad funcional asociada con cada categoría de fuente de emisiones.

Los factores de daño GWP asociados a cada una de las emisiones de gases de efecto invernadero. Los factores de incidencia que relacionan las emisiones y el impacto en

cada una categorías de impacto del Eco-indicador 99 y los factores perjudiciales que se adicionan en cada categoría de impacto correspondientes a cada categoría de daños del Eco-Indicador 99.

Los supuestos para el presente trabajo son: Se asume una relación lineal entre las corrientes de alimentación y consumos de calor y electricidad. Los datos ambientales asociados a cada unidad funcional se obtienen de las bases de datos ambientales (Ecoinvent Center, 2009; GREET, 2012; PE International, 2011).

El objetivo es determinar un diseño óptimo del complejo petroquímico sujeto a las condiciones de funcionamiento y restricciones operativas que minimizan el GWP, las restricciones incluye los balances de masa, las restricciones ambientales a través de la optimización de las siguientes variables de decisión: La capacidad de producción del complejo petroquímico y el tamaño de cada unidad de procesamiento implicada en el complejo petroquímico. Los caudales molares o másicos de especies en cada etapa del proceso. Los productos, materias primas, la electricidad y las tasas de consumo de gas natural.

5. Formulación Matemática

El modelo matemático es de tipo programación no lineal (NLP) y el objetivo esencial es reducir al mínimo los impactos ambientales. Sujeto a dos tipos de restricciones ellas son: restricciones de balance de masa y restricciones ambientales asociadas al ACV. Las ecuaciones (7) y (10) definen el GWP y el EI99 respectivamente, que relacionan los impactos ambientales en la función objetivo que es optimizada.

La totalidad de los elementos (componentes) utilizados en todas las etapas del modelo están descritos por el subíndice J que representa el siguiente conjunto de elementos. $J = \{CO_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_2H_4, C_3H_6, LDPE, LLDPE, HDPE, EPE, H_2, C_2H_2, C_4H_8, VCM, EDC, PVC, NH_3, (NH_2)_2CO\}$

5.1. Balances de Masa

Las restricciones provenientes del balance de masa son consideradas para cada unidad del complejo teniendo en cuenta el proceso que ocurra dentro de cada una.

Si no hay reacción química en la unidad, se impone el balance másico de las especies. Las fracciones molares en las alimentaciones y los rendimientos de las plantas productoras son tomadas de forma similar al modelo realizado por Schulz (2005). El caudal másico de cada especie está relacionado con el caudal molar de esta y su peso molecular como se muestra en la Ec. (1).

$$m_j - Mw_j F_j = 0 \quad (1)$$

Donde m_j , Mw_j y F_j son los caudales másico, peso molecular y caudal molar de la especie j , respectivamente. El caudal molar total de cada flujo st esta determinado desde las especies individuales j como se muestra en la Ec. (2).

$$\bar{F}_{st} - \sum_{j \in st(J)} F_{st,j} = 0 \quad (2)$$

Donde \bar{F}_{st} y $F_{st,j}$ son los caudales molares de cada flujo st y de cada especie j del flujo respectivamente. El caudal másico total de cada flujo esta determinado desde las especies individuales como se muestra en la Ec. (3).

$$\bar{m}_{st} - \sum_{j \in st(J)} m_{st,j} = 0 \quad (3)$$

Donde \bar{m}_{st} y $m_{st,j}$ son los caudales másicos de cada flujo st y de cada especie j del flujo respectivamente.

5.2. Impacto Ambiental

El impacto ambiental del complejo petroquímico es desarrollado siguiendo los principios del ACV. Los pasos para realizar este análisis son detallados en la sección 3 del presente documento. Las restricciones ambientales asociadas al problema de optimización son las siguientes:

Restricciones del Análisis del Inventario: El análisis del inventario estudia los datos de entrada/salida asociados con el funcionamiento de las unidades del complejo petroquímico. El total de emisiones dadas en el análisis del inventario del ACV (LCI_b^{tot}) cuenta con las emisiones dadas durante el transporte (LCI_b^{trans}), generación de vapor (LCI_b^{gvap}), emisiones asociadas a la adquisición de gas natural (LCI_b^{gn}), consumo

de electricidad (LCI_b^{elec}) y calor (LCI_b^{calo}), y las emisiones durante la operación de las unidades del complejo petroquímico (LCI_b^{emis}). Como se muestra en la Ec. (4).

$$(LCI_b^{tot}) = (LCI_b^{trans}) + (LCI_b^{gvap}) + (LCI_b^{gn}) + (LCI_b^{elec}) + (LCI_b^{calo}) + (LCI_b^{emis}) \quad (4)$$

Las emisiones asociadas al transporte, generación de vapor, adquisición de gas natural, consumo de electricidad, calor y las emisiones durante la operación de las unidades del complejo petroquímico se determinan de acuerdo a la huella de carbono de las emisiones por unidad funcional y el consumo total como se indica en la Ec. (5).

$$LCI_b^{cat} = LCIE_{b,cat} \bar{F}_{cat} \quad \forall b, cat \in \{trans, gvap, gn, elec, calo, emis\} \quad (5)$$

Donde \bar{F}_{cat} representa la masa total de materia prima transportada, metros cúbicos totales de vapor de agua consumido, metros cúbicos totales de gas natural consumido, total de kWh de consumo de electricidad, consumo total de calor en MJ y las emisiones totales liberados en kg durante el funcionamiento del complejo petroquímico. LCI_b^{cat} Hace referencia a las entradas en el inventario del ACV del complejo petroquímico asociadas a b especies químicas en cada unidad.

Restricciones de Impacto Ambiental: Los resultados obtenidos en el inventario del ACV son trasladados a las diferentes categorías de daño ambiental.

Potencial de calentamiento global (GWP): Este es determinado como la suma de los GWP de cada fuente de emisión (GWP_{cat}) como se muestra en la Ec (6).

$$GWP_{cat} = \sum_b LCI_b^{cat} \phi_{cat} \quad \forall cp, cat \in \{trans, gvap, gn, elec, calo, emis\} \quad (6)$$

Donde el parámetro ϕ_{cat} es el factor de daño que relaciona el GWP de la especie química b y el dióxido de carbono. Los factores de daño por cada tipo de emisión de gases de efecto invernadero se obtienen Solomon y col. (2007). El GWP total está dado por la suma de los GWP de cada fuente de emisiones como se indica en la Ec (7).

$$GWP = \sum_b GWP_{cat} \quad (7)$$

El desempeño ambiental es modelado minimizando el GWP dado en la Ec (7) sujeto a las restricciones del balance de masa establecidas en las Ec.(1) - (3) y a las restricciones de impacto ambiental Ec.(4) y (5).

Eco-Indicador 99: Los impactos ambientales asociados a cada categoría de impacto y la estimación total del Eco-indicador 99 (PRÉ-Consultants, 2000) está dado de la siguiente manera. Inicialmente el daño de cada categoría de impacto es calculado desde el inventario del ACV (Ec. (4)) y el factor de daño del modelo, se calcula como se muestra en la Ec. (8).

$$IMP_c = \sum_b LCI_b d f_{bc} \quad \forall c \quad (8)$$

En esta ecuación, IMP_c indica el daño causado en la categoría c de impacto, LCI_b es el valor asociado de la especie química b en el análisis del inventario del ACV y $d f_{bc}$ es el coeficiente asociado a la especie química b del modelo de daño c . Estos coeficientes que unen el análisis del inventario y las categorías de impacto, están dadas por modelos de daño específicos para cada categoría y se encuentran disponibles en la bibliografía (PRÉ-Consultants, 2000; Ecoinvent Center, 2009; PE International, 2011; GREET, 2012). Por último, los factores de impacto se agregan en las categorías de daño d (DAM_d), que se convierten en un solo indicador EI99, como se muestra en las ecuaciones (9) y (10).

$$DAM_d = \sum_{c \in CD(d)} IMP_c \quad \forall d \quad (9)$$

$$EI99 = \sum_d DAM_d n f_d w f_d \quad (10)$$

En la ecuación (9) $CD(d)$ representa las diferentes categoría de impacto que se incluyen las categoría de daño d , $n f_d$ hace referencia a la normalización de los factores y $w f_d$ hace a la ponderación de los mismos (PRÉ-Consultants, 2000). El desempeño ambiental es modelado minimizando el EI99 dado en la Ec (10) sujeto a las restricciones del balance de masa establecidas en las Ec.(1) - (3) y a las restricciones de impacto ambiental Ec.(4) y (5).

6. Método de Solución

El uso combinado del ACV y optimización de la función objetivo es un marco adecuado para identificar de manera rigurosa y sistemática oportunidades de mejora en al ámbito ambiental (Cano-Ruiz y col, 1998). Por lo tanto, el problema de optimización se formula en las siguientes ecuaciones (11) y (12).

$$\begin{array}{ll}
 \min_x & GWP \\
 \text{s. t.} & \\
 & h(x) = 0 \\
 & g(x) \leq 0 \\
 & x \in R
 \end{array} \tag{ 11}$$

$$\begin{array}{ll}
 \min_x & EI99 \\
 \text{s. t.} & \\
 & h(x) = 0 \\
 & g(x) \leq 0 \\
 & x \in R
 \end{array} \tag{ 12}$$

Donde las restricciones de igualdad $h(x) = 0$ están asociadas a los balances de masa dados en las ecuaciones Ec.(1) - (3) ,igualmente las restricciones de igualdad están asociadas al ACV realizado que incluye las Ecs (4) y (5). Las restricciones de desigualdad $g(x) \leq 0$ son dadas por requerimientos específicos del modelo, como por ejemplo los límites de capacidad, límites de producción, límites de almacenamiento, demandas de producto etc. La función objetivo incluye el GWP como medida del impacto ambiental midiéndolo como la contribución de este al calentamiento global. De manera similar se realiza utilizando como función objetivo el Eco-Indicador 99.

7. Resultados y Discusión

El problema NLP es modelado en GAMS 24.1.3 (Rosenthal, 2013) desarrollado en una computadora con Intel® Core™2 Quad CPU Q8200 @2.33GHz, 2.96 GB de RAM y MS Windows XP Professional. Los resultados mostrados a continuación son resultados susceptibles a mejoras, ya que en el caso de estudio no se incluyeron balances de energía específicos de cada unidad, la correspondiente parte energética se aproximó con los factores de daño ambiental que se calculan para obtener el GWP. Los

resultados de la optimización muestran que la emisión de efecto invernadero mínima correspondiente es de 750,42 kton CO₂-eq/año.

Impacto ambiental en términos del GWP: En la Fig. 3 presenta la distribución GWP obtenidas desde el ACV, sin haber utilizado el modelo de optimización, para los gases de efecto invernadero, los impactos ambientales asociados al transporte, al uso de vapor, calor, electricidad y gas natural totales. La Fig. 4 presenta la distribución GWP obtenidas desde el ACV, utilizando el modelo de optimización, para los gases de efecto invernadero, los impactos ambientales asociados al transporte, al uso de vapor, calor, electricidad y gas natural totales para el complejo petroquímico. Estas evidencian la manera en que al integrar el ACV dentro del modelo de optimización los correspondientes GWP de cada categoría cambian, minimizando de esta manera el impacto ambiental. Se evidencia que el principal aporte al impacto ambiental esta dado por las emisiones asociadas a cada unidad seguida del uso de gas natural.

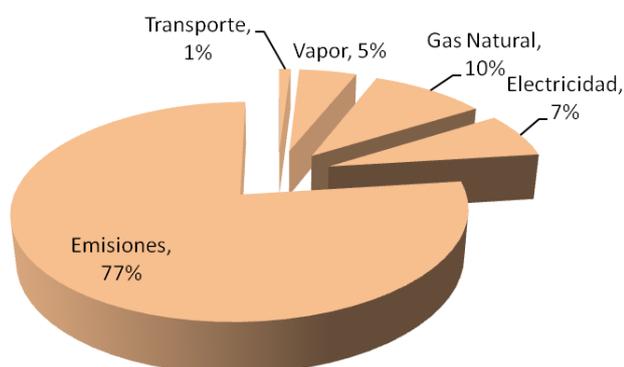


Fig. 3 Distribución GWP obtenidas desde el ACV

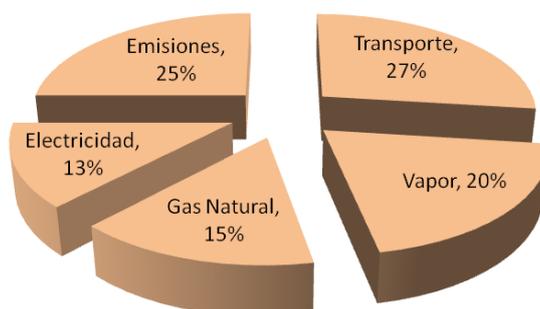


Fig. 4 Distribución GWP obtenidas desde el ACV minimizando el GWP con restricciones

Impacto ambiental en términos del Eco-Indicador 99: La Fig. 5 muestra los resultados de aplicar el Eco-indicador 99 en sus 11 categorías de impacto, diseñado de

manera que minimice el EI99, en el complejo petroquímico. Como muestra la figura el impacto ambiental más significativo es el agotamiento de combustibles fósiles, seguido por los efectos respiratorios, el cambio climático y los efectos cancerígenos. El principal impacto ambiental contribuyente son las emisiones asociadas a cada proceso, seguido por el impacto ambiental causado por el uso de gas natural, consumo de electricidad, el uso de vapor en los procesos y por último con menor significancia el transporte de las sustancias. Esto es debido al hecho que la materia principal es el gas natural y que el transporte de la sustancias se realiza en la mayoría de los casos por ductos. Esto puede ser tenido en cuenta en decisiones para minimizar los impactos ambientales, ya que indica que la preocupación debe centrarse en las emisiones asociadas a cada unidad y no tanto al transporte y alimentación de la materia prima.

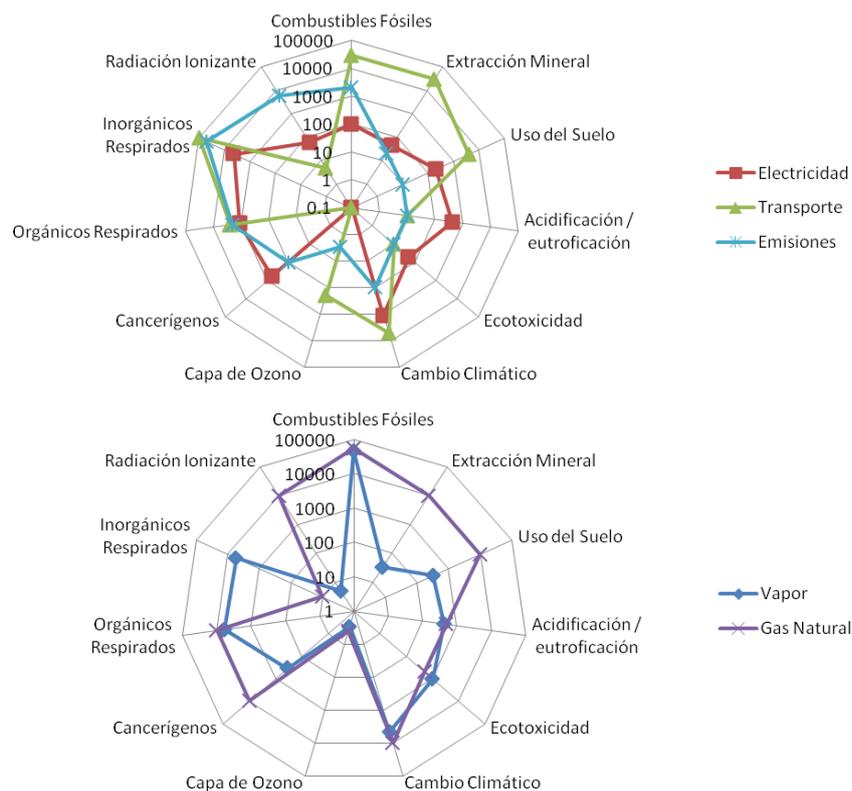


Fig. 5 Categorías de Impacto del Eco-indicador 99 para minimizar el impacto ambiental

8. Conclusiones

El presente estudio aproxima la manera para desarrollar un modelo matemático de optimización tipo NLP (Programación No Lineal) de un complejo petroquímico,

teniendo como objetivo minimizar los impactos ambientales, bajo restricciones operativas, que incluyen balances de masa, sumado a las restricciones de impacto ambiental obtenidas de realizar el ACV. A diferencia de diseños similares en la industria petroquímica, las preocupaciones ambientales son consideradas como parte de los objetivos de diseño y no como limitaciones adicionales. El análisis de ciclo de vida (ACV) es un procedimiento estándar para evaluar el desempeño ambiental de un proceso, esta metodología se puede aplicar de forma sistemática obteniendo buenos resultados, sin embargo, poseer la mayor cantidad de información de los procesos mejora el desempeño del modelo de optimización. Los resultados de la optimización muestran que la emisión de efecto invernadero mínima correspondiente es de 750,42 kton CO₂-eq/año.

Reconocimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y a la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por facilitar los medios financieros, técnicos y bibliográficos indispensables para la realización de este trabajo.

Referencias

- Azapagic, A., Clift, R. (1999) The application of life cycle assessment to process optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 23, 1509 – 1526.
- Cano-Ruiz, J., McRae, G. (1998) Environmentally conscious chemical process design. *Annual Review of Energy and the Environment* 23, 499 – 536.
- Ciumei, C., Buxton, A., & Pistikopoulos, E. N. (2004) Environmental impact minimization through material substitution: A multi-objective optimization approach. *Green Chemistry*, 6, 407 – 417.
- Climate Change. (1995) Global Warming Potentials. The Science of Climate Change: Summary for Policymakers. Technical Summary of the Working Group I Report, 22.
- Ecoinvent Center. (2009) A Competence Centre of ETH, PSI, Empa and ART. In ecoinvent data v2.1. <http://www.ecoinvent.ch/>.
- Gebreslassie, B., Slivinsky, M., Wang, B., You, F. (2013) Life cycle optimization for sustainable design and operations of hydrocarbon biorefinery via fast pyrolysis, hydrotreating and hydrocracking. *Computers and Chemical Engineering* 50, 71 – 91.
- Guillen-Gosalbez, G., Grossmann, I. (2009) Optimal design and planning of sustainable chemical supply chains under uncertainty. *AIChE J* 55, 99 – 121.

- Gian-Kasper, P., Stocker, T., Midgley, P., Tignor, M. (2009) IPCC expert meeting on the science of alternative metrics, IPCC working group I technical support unit.
- GREET. (2012). The greenhouse gases, regulated emissions, and energy use in transportation model. Argonne National Laboratory. <http://greet.es.anl.gov/>.
- ISO-14040. (2006). Environmental management-life cycle assessment-principles and frame work. International Standard: ISO.
- PE International. (2011). GaBi: Software and database contents for life cycle, engineering. Stuttgart, Germany: PE International, <http://www.gabi-software.com/america/databases/>.
- PRé-Consultants. (2000). The Eco-indicator 99: A damage oriented method for life cycle impact assessment. In Methodology report and manual for designers. Amersfoort, The Netherlands: PRé-Consultants.
- Rosenthal, R. (2013). GAMS - A User's Guide. GAMS Development Corporation, Washington, DC, USA.
- Schulz, E. (2005) Análisis y Operación Integrada de un Complejo Petroquímico. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.
- Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K., et al. (2007). Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Technical report.