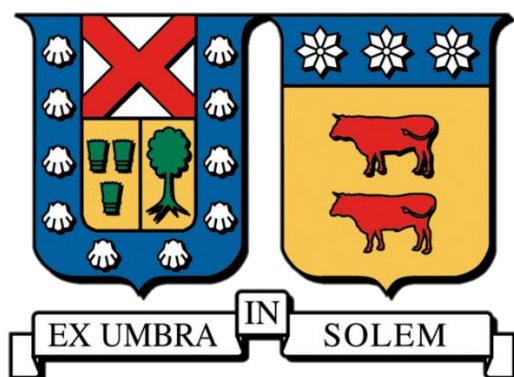


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO - CHILE



**“ESTIMACIÓN DE PÉRDIDAS DE HIDRÓGENO POR
PERMEABILIDAD EN DUCTOS POLIMÉRICOS”**

CRISTÓBAL GABRIEL LÓPEZ BONILLA

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL AMBIENTAL**

PROFESORA GUÍA:

Dra. ALDONZA JAQUES

PROFESOR CO-REFERENTE:

MSc. SEBASTIAN PACHECO

Marzo 2025

Si puedes explicar algo de forma sencilla es que lo has entendido bien.

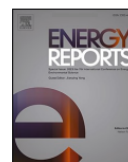
Artículo científico:



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Energy Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/egyr



Research paper

Prediction of permeation-related hydrogen losses in pipelines based on machine learning



Cristóbal López, Sebastián Pacheco-Álvarez, Aldonza Jaques ^{*}

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Técnica Federico Santa María, P.O. Box 110-V, Valparaíso 2390123, Chile

ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrogen permeation
Fiber-reinforced polymer pipeline
Machine learning
Correlation model
Artificial neural network

ABSTRACT

Green hydrogen plays a crucial role in the transition toward a sustainable energy matrix, with transport through pipelines representing an important part of this transition. Fiber-reinforced polymers hold promise for pipe construction but are gas-permeable, as are other candidate materials for barrier layers, such as high-density polyethylene. Consequently, feasibility studies on hydrogen pipeline infrastructures face the challenge of accounting for permeation-caused losses. Herein, machine learning is used to predict permeation-related hydrogen losses in polymer pipelines. Data generated using Aspen HYSYS and validated using MATLAB simulations are used to construct two machine learning models, one based on correlation and the other based on an artificial neural network. The correlation-based model is established considering similar models describing pressure drops in pipelines and exhibits a relative error of 5 % for the training dataset. The neural network-based model considers the complex relationships between the input variables and therefore captures intricate patterns and exhibits an exceptional predictive ability (Pearson correlation coefficient = 0.99999). The strengths and limitations of the two models are revealed using comparative analysis. The correlation-based model enables rapid estimation, whereas the neural network-based model offers superior accuracy and potential for real-time applications. These findings underscore the transformative potential of machine learning in advancing hydrogen pipeline safety and efficiency and establish it as a valuable tool for real-world applications involving polymer-based pipelines.

<https://doi.org/10.1016/j.egyr.2025.04.048>

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar la oportunidad de trabajar en este proyecto a mi profesora guía, Aldonza Jaques, quien no solo me acompañó en el desarrollo de este trabajo, sino que también me motivó a informarme sobre distintas opciones para continuar mis estudios. Además, me recomendó como ayudante en el Departamento de Física y como asistente en la modelación de un trabajo de investigación lo que me permitió presentar los resultados a través de un póster en un congreso. También agradezco a Sebastián Pacheco por su apoyo en el refinamiento de este documento, la orientación necesaria para culminar con éxito este trabajo y gran apoyo en el desarrollo del artículo científico asociado.

También agradezco a Luis Vinnett por darme la posibilidad de participar en la elaboración de un artículo científico actualmente publicado, lo cual me ayudó a desarrollar el rigor necesario al momento de proponer modelos y analizar resultados de simulaciones. Aspectos clave de este trabajo.

Agradezco a Claudio Acuña por involucrarme en un proyecto académico con Aspen HYSYS, que me ayudó a profundizar mi conocimiento en el uso del software y también me brindó experiencia liderando personas y gestionando recursos. Además, me ayudó a conseguir mi práctica industrial en Contac y mi práctica profesional en Enaex, lo que fue clave complementar mis conocimientos en control e ingeniería de procesos.

También agradezco el apoyo de mis amistades Pía Badillo y Antonio Olguín quienes estuvieron presentes gran parte de mi vida universitaria siendo un pilar fundamental.

Agradezco a mi familia, Viviana Bonilla, Javier Lopez y Yanina López por brindarme el apoyo necesario para entrar a la universidad y culminar con éxito estos 6 años.

Agradezco además a todos quienes estuvieron presente en mi defensa pública acompañándome en la parte final de este proceso.

Y finalmente agradezco a la directiva e integrantes del Club de música de la universidad, iniciativa que lideré 2 años, siendo este mi *hobbie* los años posteriores a la pandemia.

RESUMEN

La alta permeabilidad del hidrógeno en materiales poliméricos, como el polietileno de alta densidad (HDPE), representan un desafío crítico para garantizar la seguridad, eficiencia y sostenibilidad en el transporte de este vector energético. Es por lo anterior, que en este trabajo se cuantifican y modelan las pérdidas de hidrógeno por permeación en ductos de HDPE mediante la integración de herramientas computacionales avanzadas.

En primer lugar, se desarrolla y evalúa dos enfoques: un modelo matemático y un modelo basado en redes neuronales, para predecir el flujo de pérdida de hidrógeno en condiciones isotérmicas. Las predicciones consideraron variables operativas como la temperatura, el caudal, la presión de entrada y de salida, así como los parámetros de diseño del ducto (espesor, longitud, diámetro y elevación). Estos modelos se entrenan con los resultados de la simulación realizada a través de Aspen HYSYS, utilizando integración numérica del flujo de hidrogeno por unidad de área. Lo anterior es función del coeficiente de permeabilidad, el cual es modelado en función de la temperatura y la presión, basado en datos bibliográficos. Estos resultados se contrastan con un modelo más riguroso implementado en MATLAB, para evaluar la precisión de los resultados obtenidos en Aspen HYSYS.

El modelo para el coeficiente de permeabilidad demostró una alta precisión en función de la presión, con un error cuadrático medio (RMSE) de 0.078 y un coeficiente de correlación (R) de 0.999. Por otra parte, se obtuvo un RMSE de 0.149 y un R de 0.999999 en el contraste entre Aspen HYSYS y el modelo implementado en MATLAB mostrando que los datos son representativos.

Finalmente, el modelo matemático logró predecir el flujo de pérdida de hidrógeno con un error menor al 5% en 24591 condiciones y el modelo de redes neuronales, con dos capas ocultas de 128 neuronas cada una, alcanzó predicciones con errores inferiores al 6% en el 99.5% de los casos y menores al 5% para pérdidas mayores a 20 mol/h, sin requerir el cálculo del factor de compresibilidad (Z) y el factor de fricción (f).

ABSTRACT

The high permeability of hydrogen in polymeric materials, such as high-density polyethylene (HDPE), represents a critical challenge to ensure the safety, efficiency and sustainability in the transport of this energy vector. It is for this reason that this work quantifies and models hydrogen losses due to permeation in HDPE pipelines through the integration of advanced computational tools.

First, two approaches are developed and evaluated: a mathematical model and a neural network-based model, to predict the flow of hydrogen loss under isothermal conditions. The predictions considered operating variables such as temperature, flow rate, inlet and outlet pressure, as well as pipeline design parameters (thickness, length, diameter, and elevation). These models are trained with the results of the simulation carried out through Aspen HYSYS, using numerical integration of the hydrogen flow per unit area. This is a function of the permeability coefficient, which is modeled as a function of temperature and pressure, based on bibliographic data. These results are contrasted with a more rigorous model implemented in MATLAB, to evaluate the accuracy of the results obtained in Aspen HYSYS.

The model for the permeability coefficient demonstrated high accuracy as a function of pressure, with a mean square error (RMSE) of 0.078 and a correlation coefficient (R) of 0.999. On the other hand, an RMSE of 0.149 and 0.999999 was obtained R in the Aspen HYSYS contrast and the model implemented in MATLAB showing that the data are representative.

Finally, the mathematical model successfully predicted hydrogen loss flow with an error below 5% in 24,591 conditions, while the neural network model, with two hidden layers of 128 neurons each, achieved predictions with errors below 6% in 99.5% of cases and below 5% for losses greater than 20 mol/h, without requiring the calculation of the compressibility factor (Z) and the friction factor (f)

ÍNDICE GENERAL

1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivo General.....	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2 ESTADO DEL ARTE	3
3 MARCO TEÓRICO	5
3.1 Ductos Poliméricos para el Transporte de Hidrógeno	5
3.1.1 Propiedades Físicas y Mecánicas del HDPE.....	5
3.1.1.1 Estructura Molecular	5
3.1.1.2 Densidad	6
3.1.1.3 Módulo de Young.....	6
3.1.1.4 Resistencia a la ruptura.....	7
3.1.2 Compatibilidad del HDPE con Hidrógeno.....	7
3.1.3 Factores de Degradación y Vida Útil en Ductos Poliméricos.....	7
3.2 Hidrógeno como Fluido en Sistemas de Transporte.....	8
3.2.1 Propiedades Termodinámicas del Hidrógeno	8
3.2.1.1 Ecuaciones de Estado para hidrogeno	8
3.2.1.2 Factor de compresibilidad	9
3.2.1.3 Correlación de viscosidad.....	11
3.2.2 Fluidodinámica del hidrogeno.....	12
3.2.2.1 Conservación de materia	12
3.2.2.2 Conservación de cantidad de momento	12
3.2.2.3 Factor de fricción.....	15
3.2.2.4 Número de Reynolds	15
3.2.3 Modelos para determinación de caudal en ductos.....	16
3.2.3.1 Ecuación general de flujo	16
3.2.3.2 Ecuación de Weymouth.....	17
3.2.3.3 Ecuación Panhandle B	17
3.2.3.4 Presión promedio para evaluación de expresiones	18

3.3 Modelos Matemáticos para la Estimación de Pérdidas de Hidrógeno en Ductos Poliméricos	19
3.3.1 Teoría de permeación en polímeros	19
3.3.1.1 Difusión Molecular en Polímeros.....	19
3.3.1.2 Solubilidad en Polímeros.....	20
3.3.1.3 Coeficiente de permeabilidad	21
3.3.1.4 Métodos experimentales	22
3.4 Variables Críticas en la Permeación del Hidrógeno a través de Ductos de HDPE	24
3.4.1 Presión de Operación	24
3.4.2 Temperatura	24
3.4.3 Grosor de la Pared del Ducto y Tamaño del Ducto.....	25
3.5 Machine Learning	25
3.5.1 Redes Neuronales	26
4 METODOLOGÍA.....	29
4.1 Datos bibliográficos para el coeficiente de permeabilidad	29
4.2 Modelo para el coeficiente de permeación	29
4.3 Selección de variables relevantes.....	30
4.4 Modelación computacional.....	30
4.4.1 Aspen HYSYS.....	30
4.4.1.1 Pretratamiento de datos	33
4.4.2 MATLAB	33
4.5 Modelo predictivo de Permeación de hidrogeno	35
4.5.1 Modelo matemático.....	35
4.5.2 Modelo de redes neuronales	35
4.6 Ajuste de datos	37
4.6.1 Regresión no lineal.....	37
4.6.2 Software estadístico.....	37
4.7 Métricas	38
4.7.1 Coeficiente de correlación R	38
4.7.2 RMSE	38
4.8 Análisis estadístico	39

4.8.1 Intervalo de confianza	39
5 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	40
5.1 Coeficiente de permeabilidad en función de la presión	40
5.2 Comparación entre modelación en Aspen con Matlab	41
5.3 Modelo matemático	42
5.4 Redes neuronales	43
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	47
6.1 Conclusiones	47
6.2 Recomendaciones	48
Referencias	49
ANEXOS	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Logaritmo del módulo de Young en función de la temperatura (Farnam et al., 2021).....	6
Figura 3.2. Isotermas del factor de compresibilidad (Z) en función de la presión (Hirscher, 2010).....	10
Figura 3.3. Sección de tubería	16
Figura 3.4. Perfil de presión adimensional en largo adimensional donde en (a) se muestra la presión promedio ($PAVG$) y (b) la presión usando la media aritmética (P).	18
Figura 3.5. Mecanismo de transporte (Seader et al., 2016).	19
Figura 3.6. Sistema de coordenadas.	22
Figura 3.7. Estructura multicapa de redes neuronales (Kröse et al., 1993).	26
Figura 3.8. Diagrama estructural de una neurona artificial (Dreyfus, 2004).	27
Figura 3.9. Funciones de activación (Kröse et al., 1993).	28
Figura 4.1. Aspen HYSYS	32
Figura 4.2. Esquema de código.	34
Figura 5.1. Coeficiente de permeabilidad en función de la presión.	40
Figura 5.2. Estimación de modelo matemático en contraste con datos a partir de Aspen HYSYS.	41
Figura 5.3. Error relativo en función de la caída de presión relativa.	42
Figura 5.4. Estimación de modelo matemático en contraste con datos de Aspen HYSYS..	43
Figura 5.5. RMSE en función del caso de prueba.	44
Figura 5.6. Coeficiente de correlación R en función del caso de prueba.	44
Figura 5.7. Estimación de redes neuronales en contraste con datos de Aspen HYSYS en la etapa de entrenamiento.	45
Figura 5.8. Estimación de redes neuronales en contraste con datos de Aspen HYSYS en la etapa de prueba.	46
Figura 5.9. Error relativo en función del caudal de pérdida en la etapa de prueba.	46

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Propiedades físicas y mecánicas del HDPE (Mark, 2007)	5
Tabla 3.2. Coeficientes de las ecuaciones para la correlación de viscosidad (Wei et al., 2023).	11
Tabla 3.3. Expresiones de factores de fricción de Darcy (Raj et al., 2024).	15
Tabla 4.1 Rango de variables	30
Tabla 4.2. Casos para la determinación de estructura.	36
Tabla 5.1. Parametros de ϕ en función de la presión.	40
Tabla 5.2. Parámetros del modelo matemático.....	42
Tabla A. 1. Comparación EOS disponibles en Aspen HYSYS: Peng Robinson (PR), Hydrogen Package (HP), Soave Redlich y Kwong (SRK) y valores del NIST a 15°C.	55

CAPÍTULO I

1 INTRODUCCIÓN

La población mundial se proyecta que crecerá de 7,800 millones en 2020 a 9,900 millones en 2050, lo que implicará un incremento significativo en la demanda de energía, estimado en un 80 % (Attanayake et al., 2024). Este recurso es fundamental para las sociedades modernas, dado su rol en sectores como la industria, transporte, vivienda y diversos aspectos de la vida cotidiana. Sin embargo, la dependencia y uso intensivo de combustibles fósiles para satisfacer esta demanda ha generado serias preocupaciones debido a sus impactos ambientales, siendo el cambio climático uno de los desafíos más apremiantes (Attanayake et al., 2024).

El hidrógeno se posiciona como una solución prometedora dentro de las alternativas de energía renovable. Este vector energético no solo genera energía limpia al producir agua producto de la combustión, sino que también tiene la capacidad de descarbonizar sectores críticos como la industria, el transporte y la generación eléctrica, especialmente cuando se produce mediante métodos sostenibles como la electrólisis con fuentes renovables (Guilbert & Vitale, 2021).

Por otra parte, en las últimas décadas, el uso de materiales plásticos, como el polietileno, ha sustituido al acero en muchas aplicaciones de transporte de fluidos, siendo las tuberías de polietileno de alta densidad (HDPE) las más utilizadas debido a su resistencia, versatilidad y costo-efectividad. En 2018, el mercado global de tuberías de HDPE alcanzó un valor de 15975 millones de dólares, con un consumo anual de 9283 millones de toneladas, reflejando su adopción generalizada en aplicaciones industriales y de infraestructura (Wang et al., 2023).

No obstante, el transporte y almacenamiento de hidrógeno enfrentan desafíos importantes, producto de la alta permeabilidad y la fragilización de los materiales, que comprometen la seguridad e integridad de la infraestructura, incrementando el riesgo de fugas, combustión y explosión. Por lo cual, pese a que estrategia económica como reutilizar ductos existentes de

gas natural puede ser tentador, implica la necesidad de abordar estos riesgos mediante evaluaciones técnicas rigurosas (Li et al., 2024).

Las pérdidas por permeación no solo afectan la capacidad operativa, sino que también implican riesgos económicos y de seguridad. Por ello, es esencial modelar y cuantificar las tasas de permeación considerando variables clave como la presión, la temperatura y las propiedades del material. Esta aproximación permite optimizar el diseño y operación de ductos, minimizando los impactos negativos.

Además, las redes neuronales y el aprendizaje automático (Machine Learning) se han destacado como herramientas innovadoras para modelar fenómenos complejos como la permeación de hidrógeno. Estas tecnologías permiten analizar grandes volúmenes de datos y detectar patrones que los modelos matemáticos tradicionales no captan sin la utilización de modelos complejos. Al integrar estos enfoques, es posible diseñar sistemas de transporte más seguros y eficientes, promoviendo una transición energética sostenible (Ukwuoma et al., 2024).

Es en este contexto que se desarrolla el presente trabajo, en el marco del proyecto FONDECYT 1231392, para cuantificar las pérdidas de hidrógeno por permeación en ductos poliméricos donde se establecen los siguientes objetivos:

1.1 Objetivo General

Desarrollar un modelo predictivo capaz de estimar las pérdidas de hidrógeno debido a la permeación en tuberías poliméricas, basado en las condiciones físicas del sistema.

1.2 Objetivos Específicos

- Seleccionar un modelo de permeación en base a referencias bibliográficas para HDPE.
- Estimar las pérdidas máxicas de hidrógeno bajo diversas condiciones de operación y diseño mediante simulaciones fluidodinámicas detalladas.
- Sugerir un modelo matemático fundamentado en los datos obtenidos que cuantifique las pérdidas de materia en el sistema.
- Establecer un modelo predictivo utilizando redes neuronales.

CAPÍTULO II

2 ESTADO DEL ARTE

Actualmente la mitigación de la permeación de hidrógeno en tuberías se centra en la aplicación de barreras de permeación avanzadas, con un énfasis creciente en polímeros y materiales compuestos. Tradicionalmente, los recubrimientos metálicos y cerámicos han sido utilizados para reducir la difusión del hidrógeno, pero presentan limitaciones como fragilidad, susceptibilidad a microfisuras y altos costos de producción. En contraste, los polímeros han surgido como una solución prometedora debido a su combinación de resistencia mecánica y una permeabilidad al hidrógeno moderada, lo que permite un equilibrio óptimo entre protección y viabilidad operativa. Recientes avances han demostrado que la incorporación de nanomateriales bidimensionales (como óxidos de grafeno y MXenes) en matrices poliméricas mejora significativamente la capacidad de bloqueo del hidrógeno, aumentando la tortuosidad del camino de difusión y reduciendo el volumen libre dentro del material. Además, la combinación de polímeros con rellenos inorgánicos y la optimización de técnicas de fabricación, como el autoensamblaje de capas y la funcionalización química, están permitiendo el desarrollo de recubrimientos con mayor durabilidad y estabilidad en condiciones operativas. Este enfoque representa la dirección actual de la investigación en el área, con el objetivo de crear soluciones escalables y económicamente viables para la infraestructura de transporte de hidrógeno (Liu et al., 2025).

Por otra parte, las redes neuronales resultan una herramienta de gran potencial para la determinación de parámetros en materiales poliméricos. Un ejemplo de ello es el trabajo publicado por Zhao et al. (2023), en el que se emplearon redes neuronales para predecir la permeabilidad de gases en membranas de poliimida. Los autores desarrollaron un modelo basado en redes neuronales artificiales a partir de una base de datos de 125 poliimidias y 20 descriptores calculados mediante el método de contribución de grupos de Yampolskii. Se entrenaron dos modelos: uno basado en retropropagación (BP) y otro optimizado con algoritmos genéticos (GABP), obteniendo mejores resultados con este último. Este enfoque

permite optimizar la selección de estructuras de poliimida para la separación de gases, reduciendo el tiempo y los costos asociados al diseño y síntesis de nuevos materiales.

Además, específicamente el HDPE ha experimentado avances significativos en aplicaciones industriales, especialmente en sistemas de tuberías, siendo evaluado como alternativa a ambientes de alto desgaste y corrosión como en el trabajo presentado por Duarte Poveda et al., en el año 2020 donde se propuso el uso de revestimientos de HDPE como una solución efectiva para mitigar la corrosión y el desgaste en tuberías de producción en campos maduros de Ecopetrol en Colombia. En este trabajo se realizaron pruebas de laboratorio y ensayos en campo para evaluar el desempeño del HDPE en condiciones reales de operación, demostrando que este material es capaz de resistir la abrasión causada por partículas de arena y la corrosión inducida por CO₂ en ambientes de producción.

También, producto de la utilización de tuberías de HDPE en sistemas de transporte de gas natural se ha estudiado la detección de desvíos ilegales como el trabajo presentado por Zayat et al., en el 2022. Donde a través de un sistema basado en sensores piezoeléctricos que emiten y reciben señales ultrasónicas, identifica cambios en la respuesta de la tubería causados por una conexión no autorizada, como una unión en "T". Posteriormente, se entrena una red neuronal para determinar si existieron desvíos o no. Los resultados experimentales muestran que el modelo propuesto alcanza una precisión de hasta 99.6% cuando se utilizan dos sensores, lo que demuestra la viabilidad del método para la detección automatizada y no invasiva de desvíos en tuberías de gas.

Estos avances subrayan el papel cada vez más importante del HDPE en la mejora de la durabilidad y la confiabilidad de las infraestructuras de tuberías industriales.

CAPÍTULO III

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Ductos Poliméricos para el Transporte de Hidrógeno

3.1.1 Propiedades Físicas y Mecánicas del HDPE

El HDPE es un polímero ampliamente utilizado en aplicaciones industriales, incluyendo el transporte de gases, como gas natural (Klopffer et al., 2015), debido a sus propiedades físicas y mecánicas las cuales se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Propiedades físicas y mecánicas del HDPE (Mark, 2007)

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad ρ	g/cm^3	0.94 - 0.97
Módulo de Young (E)	GPa	0.7 – 1.4
Resistencia a la ruptura	MPa	20 – 40
Deformación en la ruptura (ϵ_b)	%	100 - 1000
Estructura		C

3.1.1.1 Estructura Molecular

El HDPE posee una estructura semi - cristalina (C), compuesta por regiones cristalinas altamente ordenadas y regiones amorfas desordenadas. Las regiones cristalinas están formadas por cadenas moleculares organizadas de manera compacta, lo que confiere una elevada resistencia a la tracción y rigidez, características claves en aplicaciones estructurales. En contraste, las regiones amorfas, con su disposición menos ordenada, otorgan al material mayor resistencia a deformaciones, lo que genera que el HDPE tenga ambas características. Esta dualidad estructural es fundamental para su versatilidad y desempeño en diversas aplicaciones industriales y comerciales (Hussain et al., 2024).

3.1.1.2 Densidad

La densidad se define como la relación entre la masa y el volumen de un material. En el caso del HDPE, esta se encuentra típicamente en el rango de 0.94 a 0.97 g/cm³, un valor relativamente elevado dentro de los polímeros debido a su estructura semi cristalina y una mayor compactación de las cadenas moleculares en las regiones cristalinas, lo que contribuye a la rigidez del material.

3.1.1.3 Módulo de Young

El módulo de Young es una medida de la rigidez del material y representa la relación entre la tensión (fuerza aplicada por unidad de área) y la deformación (cambio en longitud) en la región elástica del material. El rango de 0.7 a 1.4 GPa indica el esfuerzo necesario para lograr una deformación unitaria en condiciones ideales. Es un parámetro importante para evitar deformaciones significativas que comprometan su forma o integridad estructural. Al ser un polímero termoplástico presenta un cambio en la rigidez dependiendo de la temperatura a la cual se encuentra y de la temperatura vítrea (T_g) (Mark, 2007). Esto se ve representado en la Figura 2.1 en donde se muestra el logaritmo del módulo de elasticidad en función de la temperatura.

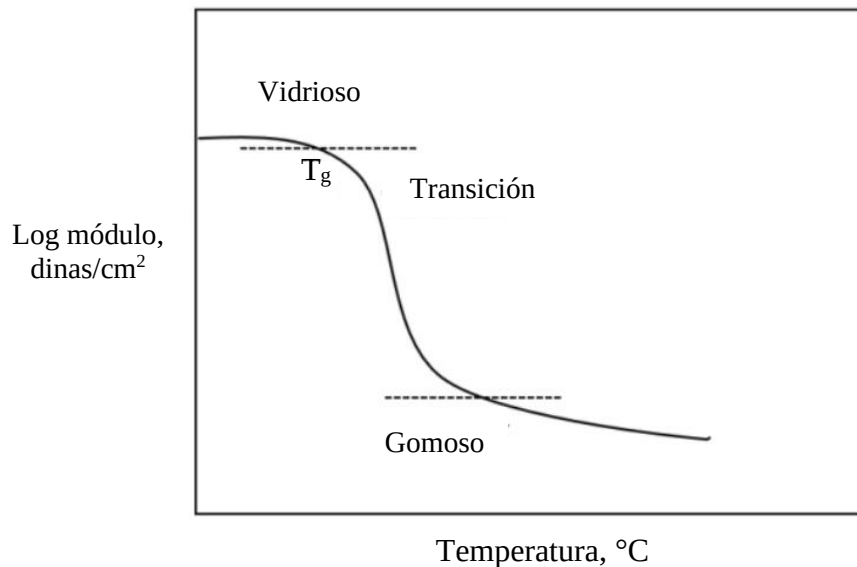


Figura 3.1. Logaritmo del módulo de Young en función de la temperatura (Farnam et al., 2021).

Se aprecia un cambio abrupto una vez que se supera la temperatura vítrea (-110 °C para HDPE). Cuando la temperatura es menor a la temperatura vítrea, se denominan polímeros en estado vidrioso y presentan gran rigidez. Mientras que cuando su temperatura es mayor a la temperatura vítrea se denominan polímeros en estado gomoso y presentan mayor flexibilidad en comparación. Es importante destacar que este cambio en la rigidez sucede en la parte amorfa del polímero (Farnam et al., 2021).

3.1.1.4 Resistencia a la ruptura

La resistencia a la ruptura indica la capacidad del material para soportar niveles de presión y tensión máximos en aplicaciones industriales sin fracturarse. Esto es especialmente importante en tuberías que transportan gas a alta presión, donde es crucial que el material mantenga su integridad estructural. En el caso del HDPE el rango es de 20 a 40 MPa.

3.1.2 Compatibilidad del HDPE con Hidrógeno

Si bien no existe una degradación química producto de la interacción del hidrogeno con el HDPE. Para aplicaciones de transporte, producto de la susceptibilidad a la permeación se requiere un análisis detallado bajo variaciones de presión y temperatura, factores que influyen directamente en el rendimiento de los ductos poliméricos para aplicaciones de transporte de hidrógeno (Foulc et al., 2006).

3.1.3 Factores de Degradación y Vida Útil en Ductos Poliméricos

La vida útil de los ductos de HDPE no está exenta de factores de degradación que pueden comprometer sus propiedades mecánicas y estructurales con el tiempo. Los factores más significativos incluyen la exposición a oxígeno, radiación UV, temperatura y estrés mecánico (La Mantia et al., 2017). La degradación química producto de la interacción con luz UV u oxígeno produce el rompimiento de enlaces covalentes disminuyendo el peso molecular y generando cambios significativos en las propiedades físicas y químicas. La temperatura y el estrés mecánico aceleran el proceso de degradación por la aceleración de reacciones químicas y el aumento de susceptibilidad por fracturas, respectivamente (Wang et al., 2023).

3.2 Hidrógeno como Fluido en Sistemas de Transporte

3.2.1 Propiedades Termodinámicas del Hidrógeno

El hidrógeno, presenta propiedades termodinámicas que deben ser consideradas para su manejo y modelación. Entre las propiedades relevantes destaca la densidad y la viscosidad, las cuales dependen significativamente de la presión y temperatura (Wei et al., 2023).

La densidad del hidrógeno es extremadamente baja en condiciones normales de presión y temperatura, pero aumenta significativamente con la compresión, haciendo que sea esencial el uso de ecuaciones de estado precisas para describir su comportamiento.

La viscosidad, por su parte, determina la resistencia al flujo del hidrógeno. Si bien el hidrógeno posee una baja viscosidad comparado con otros gases, esta propiedad también varía en función de las condiciones operativas, siendo mayor a altas temperaturas y menor a bajas temperaturas.

Ambas propiedades, densidad y viscosidad, son interdependientes y requieren modelación precisa mediante ecuaciones de estado o correlaciones para asegurar una representación adecuada del comportamiento del hidrógeno en diferentes procesos industriales (Jafari Raad et al., 2022).

3.2.1.1 Ecuaciones de Estado para hidrogeno

Una ecuación de estado (EOS, por sus siglas en inglés) describe la relación entre variables de estado fundamentales, como presión, volumen, temperatura y cantidad de masa, para caracterizar el comportamiento termodinámico de un fluido. Se han desarrollado varios modelos para describir esta relación bajo varias condiciones y con diferentes niveles de precisión y complejidad para lograr predecir de forma correcta el comportamiento real del hidrógeno. La ecuación más simple es la ecuación de gases ideales [Ec. (3.1)] y es válida para un comportamiento ideal del gas, asumible principalmente a presiones bajas.

$$PV = nRT \quad (3.1)$$

Donde P es la presión, V el volumen utilizado por n número de moles, R la constante de gases ideales y T la temperatura. Una modificación de esta ley donde se considera las fuerzas intermoleculares es la ecuación de Van der Waals [Ec. (3.2)] (Nasrifar, 2010).

$$\left(P + a \frac{n^2}{\tilde{V}^2}\right)(\tilde{V} - nb) = nRT \quad (3.2)$$

Donde a y b son constantes específicas para el hidrógeno y $\tilde{V}$ corresponde al volumen por unidad de mol. Este modelo presenta una mejora especialmente a presiones y temperaturas moderadas.

Por otra parte, una ecuación de estado semi - empírica que combina el comportamiento ideal, la corrección por las fuerzas intermolecular y tamaño molecular es la ecuación de Redlich-Kwong (RK) [Ec (3.3)].

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(\tilde{V} + b)} \quad (3.3)$$

Donde a y b también son constante específicas del hidrógeno. Una extensión a esta EOS con parámetros adicionales para considerar las interacciones polares es la ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK). La cual posee la misma estructura que (RK) pero con constantes modificadas mejorando la precisión (Nasrifar, 2010).

Otra ecuación de estado bien conocida es la ecuación de estado de Peng-Robinson la cual considera múltiples parámetros para tomar en cuenta la forma, tamaño de moléculas y fuerzas intermoleculares.

Una de las ecuación más recientes es la modificación a la ecuación de Dong que considera la raíz de la temperatura como sugiere la ecuación de Redlich-Kwong [Ec. (3.4)] (Bai-gang et al., 2012).

$$P_R = \frac{T_R}{Z_c(V_R + 0.13636) - 1/8} - \frac{27/64}{\sqrt{T_R}Z_c^2(V_R + 0.13636)^2} \quad (3.4)$$

El término P_R corresponde a la razón entre la presión del sistema y la presión crítica (presión reducida), V_R es la razón entre el volumen molar y el volumen crítico (volumen reducido), T_R la razón entre la temperatura del sistema y la temperatura crítica (temperatura reducida). Z_c es el factor de compresibilidad en condiciones críticas.

3.2.1.2 Factor de compresibilidad

El factor de compresibilidad (Z) relaciona la densidad obtenida a través de la evaluación de la ecuación de gases ideales (ρ_{ideal}) y la densidad real del fluido (ρ) por medio de la división de ambas variables [Ec. (3.5)].

$$Z = \frac{\rho_{ideal}}{\rho} \quad (3.5)$$

En la Figura 3.2 se aprecia el comportamiento del factor de compresibilidad para isotermas en un gráfico que relaciona Z y la presión. Para presiones bajas y temperaturas sobre 100 K se aprecia un valor cercano a 1 lo que implica que el gas tiene un comportamiento ideal, para presiones moderadas y altas el factor es mayor a 1. Sin embargo, para temperaturas muy bajas (50 K) se aprecia desviaciones de forma notable al estado de gas ideal.

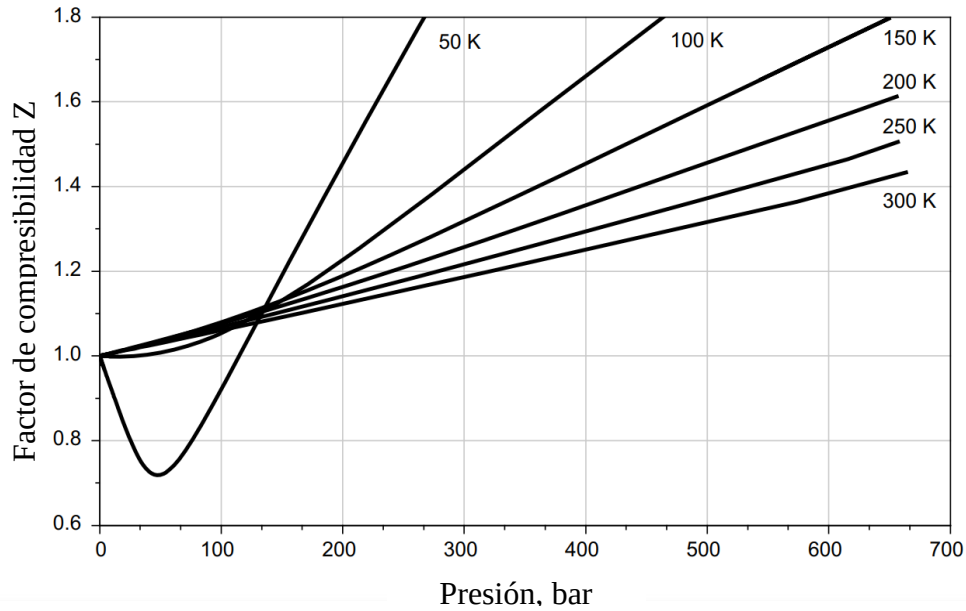


Figura 3.2. Isotermas del factor de compresibilidad (Z) en función de la presión (Hirscher, 2010).

Con las EOS mencionadas en la sección anterior es posible determinar la densidad resolviendo la expresión para la inversa del volumen molar y por ende es posible conocer el factor de compresibilidad.

Por otra parte, existe la ecuación del Virial [Ec. (3.6)], EOS que resuelve de forma explícita este factor.

$$Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 \quad (3.6)$$

Donde B , C y D son el segundo, tercer y cuarto coeficiente del Virial, respectivamente. Para condiciones ideales estos son 0, pero para condiciones diferentes cada uno de los coeficientes presentan valores cada vez mayores. Los coeficientes se aproximan de forma empírica a través de correlaciones en función de T_R y para rangos acotados de temperatura y presión (Sakoda et al., 2012).

3.2.1.3 Correlación de viscosidad

Una correlación recientemente publicada es la propuesta por Wei et al., (2023), donde se establece que la viscosidad, función de la densidad y temperatura, se puede expresar como la adición de la viscosidad al límite de densidad cero (μ_0) y la viscosidad de exceso ($\Delta\mu_{ex}$).

$$\mu(\rho, T) = \mu_0(T) + \Delta\mu_{ex}(\rho, T) \quad (3.7)$$

La expresión de $\mu_0(T)$ en $\mu Pa \cdot s$, está dada por la ecuación (3.7), donde la temperatura se encuentra en Kelvin (K).

$$\mu_0(T) = \frac{1.00697 \cdot T^{\frac{1}{2}}}{\psi_\mu^*(T^*)} \quad (3.8)$$

El término $\psi_\mu^*(T^*)$ corresponde a la reducción efectiva de sección transversal, definido por:

$$\ln \psi_\mu^*(T^*) = \sum_{i=0}^4 a_i (\ln T^*)^i \quad (3.9)$$

Donde $T^* = T/30.41K$ corresponde a la temperatura reducida.

Por otra parte, la correlación para la viscosidad en exceso viene dada por la Ecuación (3.10).

$$\Delta\mu_{ex}(\rho, T) = b_1\rho + b_2\rho^2 + b_3\frac{\rho^6}{T^{*3}} + b_4\rho^8 + b_5\frac{\rho^8}{T^*} \quad (3.10)$$

Los coeficientes utilizados en estas correlaciones se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Coeficientes de las ecuaciones para la correlación de viscosidad (Wei et al., 2023).

Coeficiente	Valor	Coeficiente	Valor
a_0	0.958737511232263	b_1	0.00150682400345535
a_1	-0.0537931756541833	b_2	0.00132122304497608
a_2	-0.0417130264021347	b_3	$2.20790728835293 \cdot 10^{-12}$
a_3	0.00401309021911078	b_4	$-7.46651846381023 \cdot 10^{-17}$
a_4	$1.1146015668052 \cdot 10^{-5}$	b_5	$4.45098340713357 \cdot 10^{-15}$

3.2.2 Fluidodinámica del hidrogeno

3.2.2.1 Conservación de materia

Considerando el movimiento del hidrógeno a través del ducto, la ecuación que describe el cambio de masa en el tiempo en un volumen de control es la ecuación de continuidad [Ec. (3.11)].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \vec{v} = 0 \quad (3.11)$$

El término $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)$ describe la acumulación de masa en el sistema y es la derivada de la densidad del hidrógeno (ρ) en el tiempo. Por otra parte, $(\nabla \cdot \rho \vec{v})$ corresponde a la divergencia del flujo de masa por unidad de volumen, donde $\vec{v}$ es el vector velocidad, este término cuantifica la cantidad de masa que entra o sale del sistema por convección.

3.2.2.2 Conservación de cantidad de momento

La ecuación de forma general de conservación de cantidad de momento está representada por la Ecuación (3.12).

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -[\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}] - \nabla p - \nabla \cdot \tau + \rho \vec{g} \quad (3.12)$$

El término $\left(\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t}\right)$ corresponde a la tasa de aumento de cantidad de momento. $[\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}]$ corresponde a la adicción de momento por convección denominado divergencia del producto de diádico de $\rho \vec{v} \vec{v}$. $-\nabla p - \nabla \cdot \tau$ es la tasa de adicción por transporte molecular que combina el gradiente del escalar de presión (p) y la divergencia del tensor de esfuerzos (τ), siendo este último el tensor de flujo de momento viscoso. $\rho \vec{g}$ corresponde a las fuerzas externas en un fluido. Los términos anteriores son en base por unidad de volumen (Bird et al., 2005).

Cuando el fluido es incompresible, y por lo tanto la densidad es invariante producto de cambios de presión se obtiene la ecuación de continuidad simplificada [Ec. (3.13)].

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (3.13)$$

Usando las propiedades de la divergencia en la Ec. (3.12) y considerando la Ec. (3.13) se obtiene la conservación de cantidad de momento para un fluido incompresible [Ec. (3.14)].

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\rho[\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] - \nabla p - \nabla \cdot \tau + \rho \vec{g} \quad (3.14)$$

El esfuerzo molecular en régimen laminar se puede aproximar utilizando la ley de viscosidad de newton. La Ecuación (3.15) corresponde a la forma generalizada.

$$\tau = -\mu(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T) + \left(\frac{2}{3}\mu - k\right)(\nabla \cdot \vec{v})\delta \quad (3.15)$$

Para gases se suele asumir que actúa como un gas ideal monoatómico por lo cual la viscosidad de dilatación (k) es cero. Por otra parte, para líquidos se suele asumir fluido incompresible y por ende se cumple la ecuación (3.13). Reemplazando este término para fluido incompresible en la Ecuación (3.14) se obtiene la Ecuación (3.16).

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\rho[\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}] - \nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (3.16)$$

Dado que la densidad es constante puede ser expresada fuera de la derivada en el término temporal de la ecuación. Agrupando el término de acumulación con el término convectivo se obtiene la Ecuación (3.17) denominada como la ecuación de Navier Stokes (Bird et al., 2005).

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (3.17)$$

Esta ecuación es válida para describir la conservación de momento para un fluido con densidad y viscosidad constantes. A partir de esta ecuación se puede derivar dos ecuaciones relevantes. En primer lugar, cuando los términos viscosos ($\mu \nabla^2 \vec{v}$) son mucho mas relevantes que los términos inerciales ($\vec{v} \cdot \nabla \vec{v}$) y de aceleración se simplifican obteniendo la ecuación de Stokes [Ec. (3.18)]. En segundo lugar, cuando los términos inerciales son mucho más relevantes que los términos viscosos se obtiene la ecuación de Euler [Ec. (3.19)].

$$0 = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (3.18)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla p + \rho \vec{g} \quad (3.19)$$

A partir de la ecuación de Euler en estado estacionario donde se omite el término temporal, utilizando las identidades vectoriales y considerando el término vectorial de aceleración de gravedad $\vec{g}$ como la magnitud (g) por el gradiente de la elevación (∇h) se obtiene la expresión simplificada [Ec. (3.20)].

$$\rho \nabla \frac{1}{2} \vec{v}^2 - \rho [\vec{v} \times [\nabla \times \vec{v}]] = -\nabla p - \rho g \nabla h \quad (3.20)$$

Dividiendo la expresión por la densidad y realizando el producto escalar de cada termino por el vector unitario $\vec{s} = \frac{v}{|v|}$ (vector direccional del flujo), se puede eliminar el término $\vec{s} \cdot (\vec{v} \times [\nabla \times \vec{v}])$ dado que ambos vectores son perpendiculares. Reemplazando el operador $\vec{s} \cdot \nabla$ por $\frac{d}{ds}$ donde s es la distancia a lo largo de la línea de corriente se obtiene la siguiente expresión [Ec. (3.21)].

$$\frac{d}{ds} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{d}{ds} p - g \frac{d}{ds} h \quad (3.21)$$

Agrupando los términos dentro de las derivadas a lo largo de la línea de corriente e igualando a 0, se deduce que el argumento es constante (C) a lo largo de la línea de corriente. Obteniendo la ecuación de Bernoulli [Ec. (3.22)].

$$\frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gh = C \quad (3.22)$$

Esta ecuación proviene de un balance de energía y cuantifica la adición de la energía de presión $\left(\frac{p}{\rho}\right)$, cinética $\left(\frac{v^2}{2}\right)$ y potencial (gh) por unidad de masa. Esta expresión puede ser expresada también como adiciones de alturas al dividir por la aceleración de gravedad. Una forma de cuantificar los efectos viscosos es a través del término de pérdida de energía en términos de altura [Ec. (3.23)].

$$h_f = \left(f \frac{L}{D} + \sum_{i=1}^n K_i \right) \frac{v^2}{2g} \quad (3.23)$$

Donde $\sum_{i=1}^n K_i$ corresponde a la adición de n coeficientes de pérdida de energía cinética (K_i) por accesorios como válvulas, codos, uniones, reducciones de tamaño o expansiones. f corresponde al factor de fricción de Darcy. L y D corresponde al largo y diámetro del ducto respectivamente. Lo anterior es válido únicamente para ductos cilíndricos y la expresión general de pérdida por fricción en términos de caída de presión está representada por la Ecuación (3.24)

$$\Delta p_{fricción} = \frac{1}{2} f_f \rho v |v| \frac{A_{mojada}}{A_{transversal}} \quad (3.24)$$

El área mojada (A_{mojada}) representa el manto del ducto, el cual está en contacto con el fluido, mientras que el área transversal ($A_{transversal}$) corresponde al área transversal al flujo y f_f corresponde al factor de Fanning el cual se relaciona con el factor de Darcy como $4f_f = f$.

3.2.2.3 Factor de fricción

El factor de fricción cuantifica que fracción del producto entre la razón largo - diámetro y la energía cinética en unidades de longitud es perdida producto de la interacción molecular entre el fluido y las paredes del ducto cilíndrico.

Tabla 3.3. Expresiones de factores de fricción de Darcy (Raj et al., 2024).

Nombre	Expresión	Rango de exactitud
Ley Hagan - Poiseuille	$f = \frac{64}{Re}$	$Re < 2300$
Ecuación de Colebrook-White	$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log_{10} \left(\frac{1}{3.7} \frac{\varepsilon}{D} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}} \right)$	$4 \cdot 10^4 < Re < 10^8$
Fórmula de Von Kármán	$\frac{1}{\sqrt{f}} = 1.14 - 2 \log \left(\frac{\varepsilon}{D} \right)$	$Re > 2300$

Existen varias expresiones, las cuales se resumen en la Tabla 3.3. Se aprecia que la ecuación de Hagan - Poiseuille para flujo laminar depende exclusivamente del número de Reynolds (Re) mientras que las otras expresiones dependen también de la rugosidad absoluta (ε) la cual es una propiedad del material y cuantifica la cantidad el grado de imperfecciones que posee el material.

3.2.2.4 Número de Reynolds

El número de Reynolds definido a través de la Ecuación (3.25) para ductos cilíndricos, cuantifica la razón entre las fuerzas inerciales ($\rho D v$) y las fuerzas viscosas (μ)

$$Re = \frac{\rho D v}{\mu} \quad (3.25)$$

A través de este número se puede identificar el régimen de flujo de un fluido. Se destacan tres tipos de régimen para tuberías (Cengel, 2006):

Régimen laminar: Se caracteriza por un flujo ordenado de las moléculas, con líneas de corriente paralelas y sin mezcla transversal significativa. Este régimen se observa a velocidades bajas y, en consecuencia, a números de Reynolds bajos ($Re < 2000$).

Régimen de transición: En este régimen, existe una formación intermitente de patrones ordenados y desordenados en el flujo. Representa una zona de inestabilidad donde el flujo

oscila entre laminar y turbulento. Se presenta típicamente para valores de Reynolds entre 2000 y 4000.

Régimen turbulento: Se caracteriza por movimientos caóticos, con mezcla intensa de las moléculas en todas las direcciones. Este régimen ocurre a números de Reynolds elevados ($Re > 4000$), implicando que las fuerzas inerciales dominan sobre las fuerzas viscosas.

3.2.3 Modelos para determinación de caudal en ductos

Considerando el sistema de la Figura 3.3 donde el fluido fluye de izquierda a derecha y el punto 1 corresponde a la zona de entrada (aguas arriba) y el punto 2 a la zona de salida (aguas abajo). En base a las condiciones de operaciones y parámetros geométricos se puede determinar el caudal que fluye a través de este sistema por medio de las siguientes ecuaciones las cuales están fundamentadas en las expresiones mencionadas anteriormente con ajustes experimentales dando un carácter semi empírico.

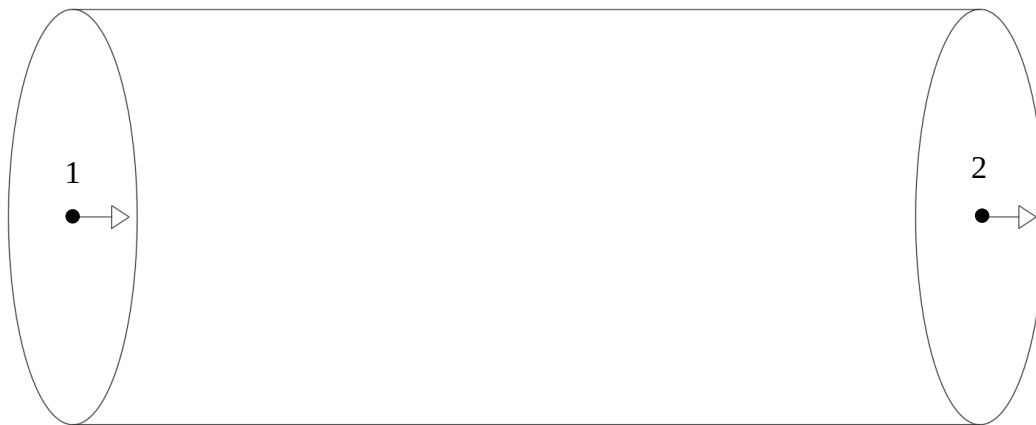


Figura 3.3. Sección de tubería

3.2.3.1 Ecuación general de flujo

$$Q = 1.1494 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T_b}{P_b} \right) \left[\frac{P_1^2 - P_2^2}{GT_f LZ f} \right]^{0.5} D^{2.5} \quad (3.26)$$

En la Ecuación (3.26) el término Q corresponde al caudal de gas medido en stm^3/d , L es el largo del ducto entre el punto 1 y el punto 2 medido en km , D es el diámetro interno del ducto en mm , P_1 y P_2 es la presión absoluta en el punto 1 y 2 respectivamente, medidos en kPa . P_b es la presión base en kPa , T_b es la temperatura base en K . T_f es la temperatura promedio del gas. G es la gravedad específica del gas (producto entre la densidad (ρ) y aceleración de gravedad (g)), Z es el factor de compresibilidad y f es el factor de fricción de Darcy. En esta

ecuación se asume que entre el punto 1 y 2 no existe un cambio de temperatura. En otras palabras se considera un flujo isotérmico (Menon, 2005).

Para considerar el efecto de la elevación se multiplica el factor e^s a la presión aguas abajo y se reemplaza el largo por el término L_e en la ecuación. El término s sigue la expresión de la Ecuación (3.27) y L_e está definido por la Ecuación (3.28). H_2 y H_1 corresponden a las alturas desde un eje de referencia hasta el punto 1 y 2 respectivamente. Pese a que el valor numérico es relativo al eje de referencia, la diferencia es absoluta.

$$s = 0.037G \left(\frac{H_2 - H_1}{T_f Z} \right) \quad (3.27)$$

$$L_e = \frac{L(e^s - 1)}{s} \quad (3.28)$$

3.2.3.2 Ecuación de Weymouth

La ecuación de Weymouth [Ec. (3.29)] se utiliza para calcular caudales y presiones en sistemas de gas a alta presión. En esta expresión ya no se utiliza el factor de fricción, en su lugar se considera un factor de eficiencia (E) y el exponente del diámetro tuvo un ajuste experimental.

$$Q = 3.7435 \cdot 10^{-3} E \left(\frac{T_b}{P_b} \right) \left[\frac{P_1^2 - e^s P_2^2}{G T_f L_e Z} \right]^{0.5} D^{2.667} \quad (3.29)$$

3.2.3.3 Ecuación Panhandle B

Numerosas compañías de transporte de gas emplean la ecuación Panhandle B [Ec. (3.30)], también conocida como la versión revisada de Panhandle. Esta fórmula ha demostrado ser bastante precisa para flujos turbulentos con números de Reynolds que oscilan entre 4 millones y 40 millones (Menon, 2005).

$$Q = 1.002 \cdot 10^{-2} E \left(\frac{T_b}{P_b} \right)^{1.02} \left[\frac{P_1^2 - e^s P_2^2}{G^{0.961} T_f L_e Z} \right]^{0.51} D^{2.53} \quad (3.30)$$

3.2.3.4 Presión promedio para evaluación de expresiones

El factor de compresibilidad (Z) depende de la temperatura y la presión del sistema. Para calcularlo, es necesario determinar la presión promedio. Aunque la media aritmética es una opción, un cálculo más riguroso puede realizarse mediante la Ecuación (3.31).

$$P_{AVG} = \frac{2}{3} \left(\frac{P_1^3 - P_2^3}{P_1^2 - P_2^2} \right) \quad (3.31)$$

En la Figura 3.4 se muestra el perfil adimensional ($P/P_{inicial}$) de presión a lo largo del sistema adimensional de transmisión (L/L_{Total}). En la Figura 3.4(a), las áreas delimitadas por la curva de presión y la presión promedio (P_{AVG}) son similares. En cambio, en la Figura 3.4(b), donde se usa la media aritmética ($\bar{P}$), el Área 1 es mayor que el Área 2, lo que indica una subestimación de la presión del sistema.

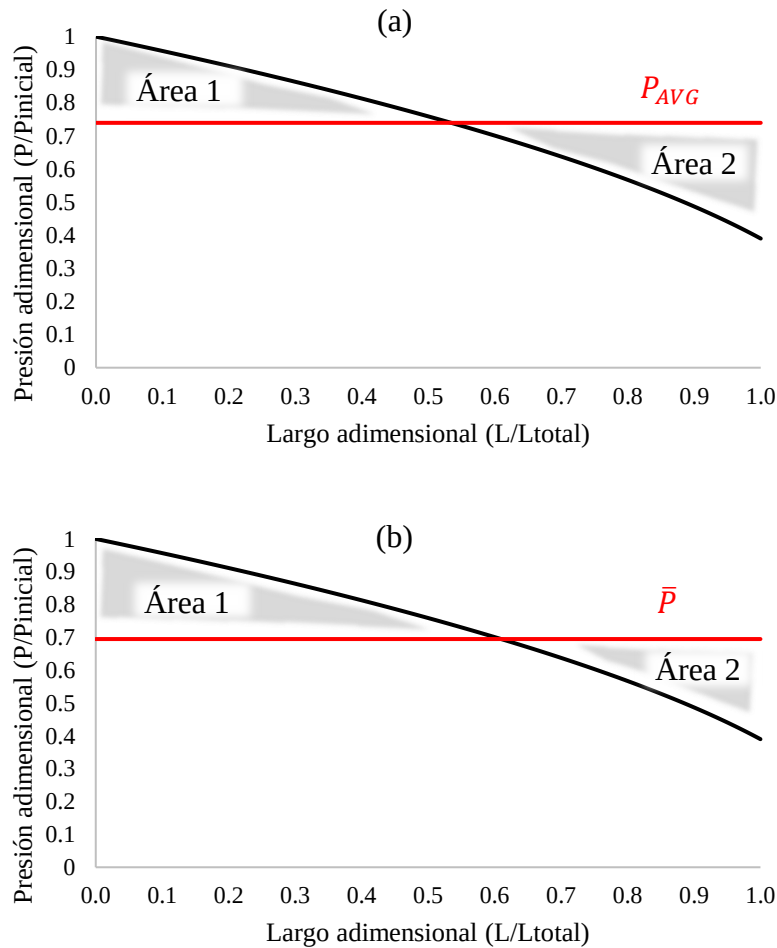


Figura 3.4. Perfil de presión adimensional en largo adimensional donde en (a) se muestra la presión promedio (P_{AVG}) y (b) la presión usando la media aritmética ($\bar{P}$).

3.3 Modelos Matemáticos para la Estimación de Pérdidas de Hidrógeno en Ductos Poliméricos

3.3.1 Teoría de permeación en polímeros

La permeación de un gas en un polímero define la susceptibilidad del material de ser penetrado por las moléculas gaseosas. Esto es descrito por el mecanismo de solución – difusión. El cual se subdivide en 3 procesos (Fig. 3.5): la absorción del gas en la zona de alta presión (alimentación), seguido de la difusión a través del material producto de la fuerza impulsora (gradiente de presión) y finalmente la desorción del gas en la cara expuesta a la baja presión (permeado) (Seader et al., 2016).

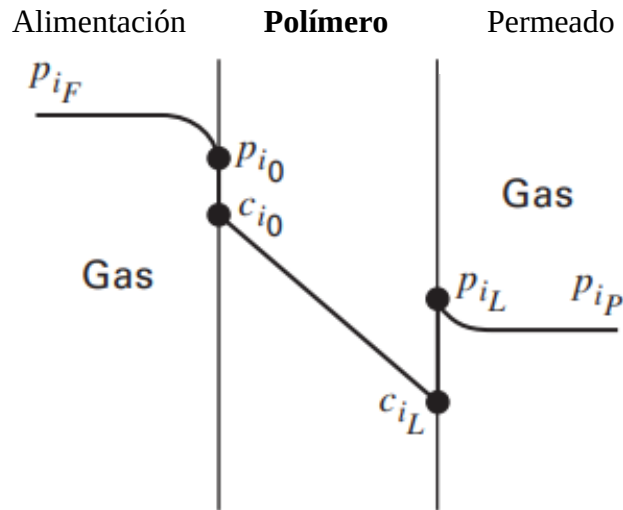


Figura 3.5. Mecanismo de transporte (Seader et al., 2016).

Se considera que el equilibrio interfacial es rápido comparado con la difusión del gas, siendo este último el paso gobernante en el mecanismo de transporte. Los parámetros de solubilidad y difusividad dependen de las características del gas y del material siendo estudiados de forma separada.

3.3.1.1 Difusión Molecular en Polímeros

La cantidad de masa difundida de un componente a través de una superficie por unidad de tiempo y unidad de área se define como flux (J) [Ec. (3.32)] (Flaconneche et al., 2001).

$$J = \frac{M}{A \cdot t} \quad (3.32)$$

Donde M es la masa total que producto del movimiento aleatorio de las moléculas pasan a través de la superficie A en un tiempo t .

El flux es proporcional al negativo del gradiente de la concentración (∇c), donde el coeficiente de proporcionalidad es el coeficiente de difusión (D) [Ec. (3.33)].

$$J = -D\nabla c \quad (3.33)$$

Cuando el valor de D es constante lo anterior es definido como la primera ley de Fick.

Por otra parte, el cambio temporal de la concentración de gas (c) es cuantificado como el negativo de la divergencia del flux [Ec. (3.34)].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (3.34)$$

Si se reemplaza la Ec. (3.33) en la Ec. (3.34), se obtiene la segunda ley de Fick [Ec. (3.35)].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (3.35)$$

Cabe destacar que la difusividad del hidrógeno en polímeros depende de múltiples factores, entre los que se incluyen la estructura del polímero y la concentración del gas. En polímeros semicristalinos, las regiones cristalinas restringen significativamente la difusión, mientras que en las regiones amorfas los gases pueden difundirse con mayor libertad. Este contraste provoca variaciones en la difusividad dentro de un mismo material. Además, en sistemas donde la concentración de hidrógeno es variable, el coeficiente de difusión (D) puede no ser constante, lo que sugiere una interacción compleja entre las moléculas de gas y la matriz polimérica.

3.3.1.2 Solubilidad en Polímeros

En términos generales la solubilidad relaciona la concentración del gas absorbida (c_A) y la concentración del gas sin absorber en contacto con la superficie (C_A). La distribución entre la fase absorbida y la fase sin absorber es descrita por la función de distribución Nernst, que relaciona ambas de forma proporcional a través del parámetro (K) [Ec. (3.36)](Rogers, 1985).

$$c_A = KC_A \quad (3.36)$$

Para gases C_A es proporcional a la presión parcial p_i . El equilibrio entre p_i y c_A se puede describir a través de varios modelos, como la ley de Henry [Ec. (3.37)] donde se distingue que el coeficiente de solubilidad es independiente de la presión ($S = k_D$, en este caso).

$$c_A = k_D p_i \quad (3.37)$$

En el caso del polietileno en estado gomoso, la disolución de gases no condensables ocurre en la fase amorfa siguiendo la ley de Henry. Por otra parte, para polímeros en estado cristalino existe una reducción en el volumen amorfo generando que exista una concentración en micro agujeros (Vieth & Sladek, 1965). Para modelar lo anterior se suele utilizar el modelo dual [Ec. (3.38)] que combina el término proporcional de la ley de Henry (k_D) y el término de saturación de agujero (C'_H) propuesto por la ley de Langmuir.

$$c = \left(k_D + \frac{C'_H b}{1 + b p_i} \right) p_i \quad (3.38)$$

3.3.1.3 Coeficiente de permeabilidad

El coeficiente de permeabilidad (ϕ), es un mecanismo Fickiano y corresponde al producto del coeficiente de solubilidad (S) y coeficiente de difusividad (D) [Ec. (3.39)].

$$\phi = DS \quad (3.39)$$

D es el término cinético relacionado con el volumen libre y la movilidad molecular en el polímero. S tiene un origen termodinámico y depende de la interacción entre la molécula y el polímero, por lo cual ϕ cuantifica el proceso de transferencia de materia de forma general. Para cuantificar el flux en término del coeficiente de permeabilidad se integra la Ecuación (3.33) a lo largo de la membrana, en la dirección del flujo, en coordenadas cartesianas a través de un espesor de membrana (δ) obteniendo la Ecuación (3.40).

$$J = \frac{D(c_{i0} - c_i)}{\delta} \quad (3.40)$$

La concentración c_{i0} corresponde a la concentración en la interfaz de la alimentación y c_{iL} a la concentración en la interfaz con el permeado (Figura 3.5). Reemplazando la concentración con la Ecuación (3.39) se obtiene la Ecuación (3.41).

$$J = \frac{DS}{\delta} (p_{iF} - p_{iP}) \quad (3.41)$$

El término p_{iF} corresponde a la presión en la alimentación y p_{iP} la presión en el permeado. En base a la definición expresada en la Ecuación (2.35) se obtiene la Ecuación (3.42).

$$J = \frac{\phi}{\delta} (p_{iF} - p_{iP}) \quad (3.42)$$

Es importante destacar que esta expresión es válida para difusión unidireccional en estado estacionario y en coordenadas cartesianas. No obstante, en aplicaciones industriales, la curvatura de las tuberías es despreciable en comparación con el tamaño de las moléculas de hidrógeno, por lo que la ecuación sigue siendo válida en tuberías.

Se destaca que el flujo de materia por la pérdida por permeación (J) es desde la región de alta presión a la región de baja presión por lo cual en una tubería es en dirección radial (Fig. 3.6). Es de notar que este flujo es perpendicular a la velocidad del hidrógeno que va en dirección axial.

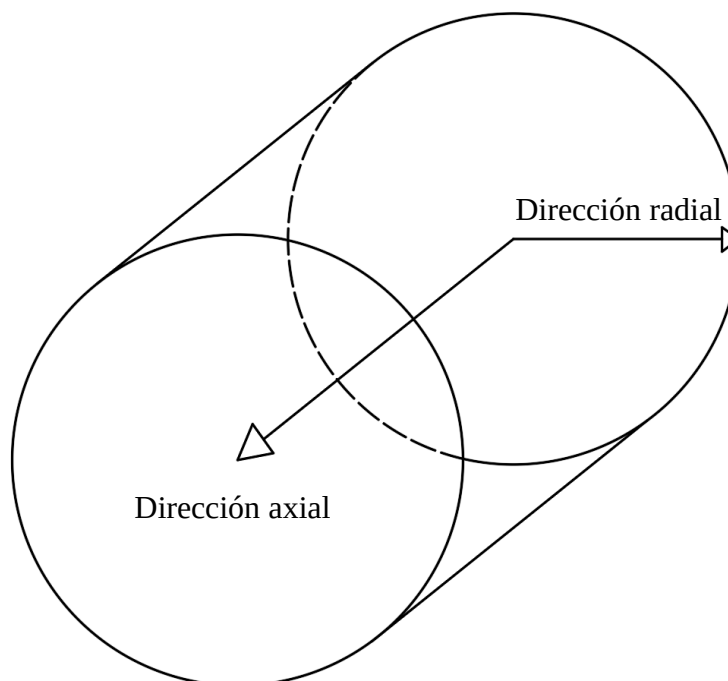


Figura 3.6. Sistema de coordenadas.

3.3.1.4 Métodos experimentales

La forma más sencilla para determinar ϕ de forma experimental es generando el paso de gas a través de una membrana de espesor conocido (δ) y área conocida (A). Una vez que se alcanza un estado estable se procede a cuantificar el flujo de gas permeado (Q). Luego a través de la Ecuación 3.32 y 3.42, despreciando la presión externa de gas en comparación con la presión interna, se determina el coeficiente con la expresión (3.43) (Flaconneche et al., 2001)

$$\phi = \frac{Q \cdot \delta}{t \cdot A \cdot p_{iF}} \quad (3.43)$$

Otros métodos cuantifican de forma independiente la difusividad y la solubilidad del gas en la membrana.

Para la determinación de D se puede utilizar el método de Tiempo de Retardo, el cual consiste en medir en el tiempo el gas que difunde a través de una membrana de espesor conocido y luego generar una curva acumulativa la cual sigue un comportamiento exponencial. Al extrapolar la línea recta al alcanzar el estado estacionario con el eje del tiempo se obtiene el tiempo por retardo Θ relacionado con la difusividad a través de la Ecuación (3.44) (Flaconneche et al., 2001).

$$\Theta = \frac{\delta^2}{6D} \quad (3.44)$$

Por otra parte, para determinar la solubilidad se puede realizar la prueba de Absorción-desorción en la cual se determina en primer lugar el volumen de gas absorbido producto de saturar el material en el gas (V_∞). Este valor es calculado a través de la Ecuación (3.45).

$$V_\infty = \frac{M_\infty - M_1}{M_{gas}} \cdot 22400 \quad (3.45)$$

La constante 22400 corresponde al volumen en cm^3 de un mol de gas ideal en condiciones estándar de presión y temperatura. M_{gas} , M_1 y M_∞ corresponde a la masa molecular del gas en estudio, la masa inicial de la muestra y la masa de la muestra tras alcanzar el equilibrio de absorción, respectivamente. Luego se puede relacionar lo anterior con el coeficiente de solubilidad en $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{MPa})$ a través de la Ecuación (3.46) (Flaconneche et al., 2001).

$$S = \frac{V_\infty}{p V_{pol}} \quad (3.46)$$

El término V_{pol} corresponde al volumen del polímero (en cm^3) y p es la presión aplicada de gas (en MPa).

3.4 Variables Críticas en la Permeación del Hidrógeno a través de Ductos de HDPE

3.4.1 Presión de Operación

El logaritmo del coeficiente de permeabilidad (ϕ) está relacionado linealmente con la presión de operación (presión interna del sistema). Tendencia con pendiente positiva para gases altamente solubles como vapores orgánicos como dióxido de carbono (CO_2) y pendiente negativa para gases levemente solubles como el helio (He), neón (Ne), hidrogeno (H_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2) y argón (Ar) (Naito et al., 1991). Lo anterior implica que para el caso de la permeación de hidrogeno aumentar la presión (p) genera una disminución en el coeficiente de permeación y que este puede ser modelado a través de la Ecuación (3.47) donde A y B son los parámetros ajustables del modelo.

$$\phi = A \exp(-Bp) \quad (3.47)$$

Esta disminución implica que un menor porcentaje de las moléculas dentro del sistema van a traspasar el polímero, pero en cuantificaciones absolutas al aumentar la presión aumenta el flujo por unidad de área según la Ecuación (3.42).

3.4.2 Temperatura

Los parámetros mencionados en esta sección tales como el coeficiente de solubilidad (S), difusión (D) y permeabilidad (ϕ) son función de la temperatura del sistema. En los tres casos se puede aproximar el valor a diferentes temperaturas usando la relación de Arrhenius [Ec. (3.48) - Ec. (3.50)].

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (3.48)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (3.49)$$

$$\phi = \phi_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (3.50)$$

R corresponde a la constante de gases ideal, T la temperatura del sistema, S_0 , D_0 y ϕ_0 los valores a una temperatura de referencia de solubilidad, difusividad y permeabilidad respectivamente. El término ΔH_S corresponde al calor de solución que puede ser expresado

como la suma del calor de condensación y calor de mezclado. Por otra parte, E_D y E_P son las energías aparentes de activación para el proceso de difusión y permeación respectivamente. Estos tres parámetros están relacionados a través de la Ecuación (3.51) (Rogers, 1985).

$$E_p = \Delta H_s + E_D \quad (3.51)$$

Esto implica un aumento en el flujo de gas por unidad de área si es que únicamente aumenta la temperatura de operación en base a la Ecuación (3.42).

3.4.3 Grosor de la Pared del Ducto y Tamaño del Ducto

En base a la Ecuación (3.42) el grosor de la pared (espesor δ) es inversamente proporcional al flujo por unidad de área de i (J_i), por lo cual una disminución en su valor aumenta la cantidad de gas permeado. Por otra parte, el tamaño del ducto definido por medio del diámetro (d) y largo (L) aumentan el área de transferencia de materia. Por ende, un aumento de esos parámetros aumenta de forma proporcional el flujo de gas (Q_i) en base a la Ecuación (3.52)

$$Q_i = J_i \cdot \pi dL \quad (3.52)$$

3.5 Machine Learning

Los algoritmos de *Machine learning* (ML) tienen la ventaja de no depender de suposiciones predefinidas sobre los mecanismos de transporte, lo que los hace ideales para predecir propiedades de transporte en polímeros. En general, estos algoritmos se dividen en dos enfoques principales: aprendizaje no supervisado y supervisado (Velioğlu et al., 2024), siendo este último de interés para este trabajo.

En el aprendizaje supervisado, se utilizan datos de entrada junto con sus correspondientes salidas para entrenar un modelo predictivo, permitiendo estimar propiedades desconocidas a partir de nuevas entradas. Entre los métodos más utilizados en este enfoque se encuentran las redes neuronales (*NN*, por sus siglas en inglés), que destacan por su capacidad para modelar relaciones complejas entre las variables de entrada y salida. Este enfoque ha ganado popularidad debido a su versatilidad y precisión en aplicaciones relacionadas con el transporte de gases en materiales poliméricos (Velioğlu et al., 2024).

3.5.1 Redes Neuronales

En 1943, McCulloch y Pitts propusieron el modelo de neurona, un concepto que marcó el inicio del desarrollo de las redes neuronales (Zhao et al., 2023). Estas redes están inspiradas en el funcionamiento de las redes biológicas durante el proceso de aprendizaje. Las *NN* simulan este comportamiento mediante un enfoque en el que los datos se almacenan y procesan a través de conexiones interneuronales, conocidas como pesos sinápticos.

Una red neuronal artificial típica está compuesta por capas: una capa de entrada, una o más capas ocultas y una capa de salida (Figura 3.7). Las capas ocultas, conectadas por elementos que imitan a las neuronas biológicas, son las responsables de transformar las entradas iniciales en representaciones internas que permiten generar predicciones o clasificaciones en la capa de salida. Este diseño estructural permite a las *NN* aprender patrones complejos a partir de los datos de entrenamiento y aplicarlos a nuevas situaciones (Velioğlu et al., 2024).

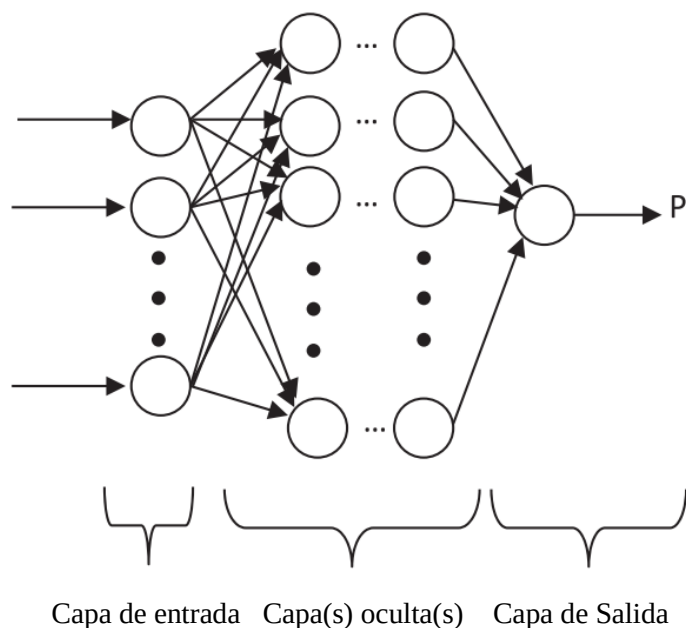


Figura 3.7. Estructura multicapa de redes neuronales (Kröse et al., 1993).

La Figura 3.8 muestra el diagrama estructural de una neurona artificial, que es una de las unidades fundamentales en las Redes Neuronales. Este diagrama describe cómo las entradas y pesos se combinan para generar una salida a través de un proceso matemático y una función de activación.

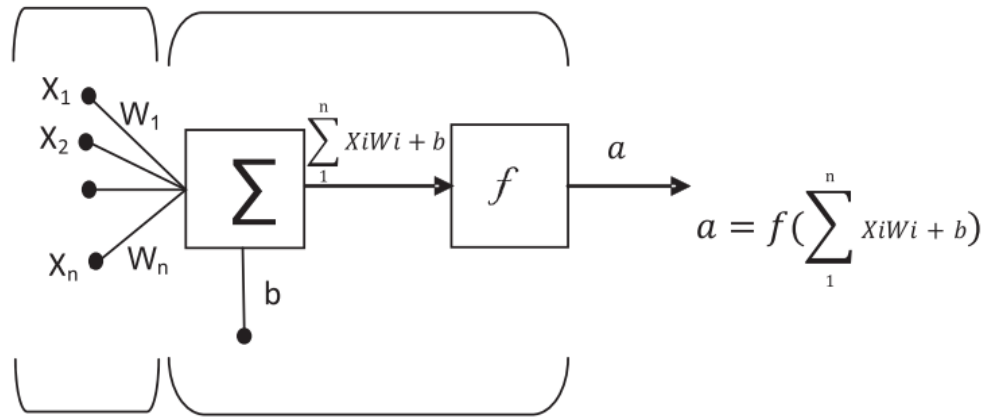


Figura 3.8. Diagrama estructural de una neurona artificial (Dreyfus, 2004).

En el diagrama, se representan n entradas ($x_1, x_2 \dots x_n$) que corresponden a los valores que alimentan la neurona desde fuentes externas o desde otras neuronas de la red. A cada entrada se asocia un peso sináptico ($w_1, w_2 \dots w_n$) que determina la importancia relativa de cada entrada en el cálculo. Además, se incluye un término de sesgo (b), que actúa como un ajuste adicional para desplazar el resultado de la operación hacia valores específicos (Kröse et al., 1993).

La operación central de la neurona lineal es una suma ponderada, descrita matemáticamente como:

$$z = \sum_{i=1}^n x_i w_i + b \quad (3.53)$$

El valor z obtenido representa una combinación lineal de las entradas, los pesos y el sesgo. Siendo estos ajustados en la etapa de entrenamiento a través de la minimización de una función objetivo. Este resultado es procesado por la función de activación (f), cuyo propósito es introducir una transformación no lineal en el sistema. La salida final de la neurona (a) se calcula como $a = f(z)$.

La función de activación es un elemento clave en el funcionamiento de las Redes Neuronales, ya que permite modelar relaciones complejas y no lineales entre las entradas y la salida.

Entre las funciones de activación más utilizadas se encuentran: la función signo (sgn) que produce respuestas binarias, la función semi lineal que combina regiones lineales y saturadas y la función sigmoide que genera valores en el rango 0 a 1 (Figura. 3.9).

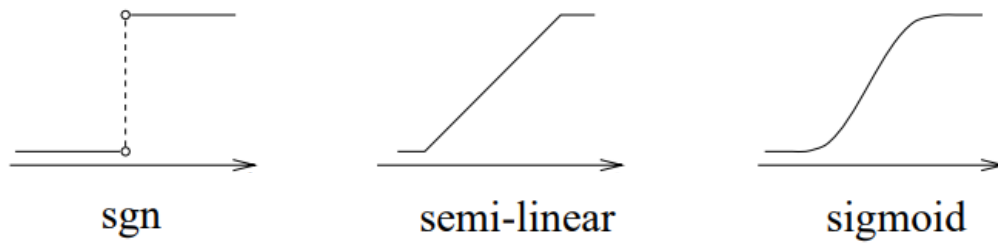


Figura 3.9. Funciones de activación (Kröse et al., 1993).

CAPÍTULO IV

4 METODOLOGÍA

4.1 Datos bibliográficos para el coeficiente de permeabilidad

Para ajustar un modelo para el coeficiente de permeabilidad (ϕ) en función de la presión se utilizó la Ecuación (3.47), que describe un decaimiento exponencial, donde por medio de regresión no lineal en base a los datos reportados por Fujiwara et al., (2020) se determina los parámetros A y B . Los datos reportados fueron por medio de experimentos realizados en una celda de alta presión según el método descrito en la sección 3.3.1.4. Este método emplea una versión modificada de la Ecuación (3.43) para cuantificar el coeficiente de permeabilidad bajo condiciones isotérmicas de 30 °C y un rango de presión de 10 a 90 MPa.

4.2 Modelo para el coeficiente de permeación

Para determinar la dependencia con la temperatura a partir de la Ecuación (3.50), se evaluó el coeficiente de permeabilidad a una temperatura base de 30 °C y a una temperatura arbitraria T . Dividiendo ambas expresiones, se determinó la Ecuación (4.1):

$$\phi_T = \phi_{30^\circ\text{C}} \exp\left(\frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{303.15\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.1)$$

Donde la energía aparente de activación por permeación (E_p) se aproxima a 27 kJ/mol (Barth et al., 2013). Dado que $\phi_{30^\circ\text{C}}$ es modelado por el ajuste de la ecuación (3.50) en base a los datos experimentales, se reemplaza obteniendo la Ecuación (4.2)

$$\phi_T(T, p) = A \cdot \exp(-B \cdot p) \exp\left(\frac{E_p}{R} \left(\frac{1}{303.15\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.2)$$

4.3 Selección de variables relevantes

En este trabajo el diámetro interno (d), espesor (δ), altura de elevación (H) y largo (L) del ducto son considerado los parámetros relevantes de diseño en la determinación de las pérdidas de hidrógeno por permeación. Por otra parte, las condiciones de operación relevantes son el flujo molar ($\tilde{Q}_{Entrada}$), temperatura ($T_{Entrada}$) y presión ($p_{Entrada}$) de entrada.

Se destaca que se consideran condiciones isotérmicas por lo cual la temperatura de entrada es la temperatura del sistema (T).

4.3.1 Rangos de variables

Los rangos de las variables en estudio se resumen en la Tabla 4.1 definidos en base a los rangos típicos de operación y de diseño para sistemas de transporte de hidrógeno en polímeros.

Tabla 4.1 Rango de variables

Variable	Unidad	Valor mínimo	Valor máximo
$\tilde{Q}_{Entrada}$	kmol/h	500	6500
T	°C	5	35
$p_{Entrada}$	MPa	7	19
D	m / In	0.0508 / 2	0.1524 / 6
L	km	10	100
H	m	0	1000

Se define como valor de espesor (δ) 4.2 mm debido a que este está dentro de los rangos pequeños en ductos comerciales. En la práctica se deben utilizar valores mayores para aumentar la resistencia al trabajo mecánico, lo cual reduce el flujo de hidrógeno permeado. Utilizar este valor permite evaluar el modelo en las condiciones de mayor flujo.

4.4 Modelación computacional

4.4.1 Aspen HYSYS

Para la implementación en Aspen HYSYS se seleccionó hidrogeno como componente y el paquete termodinámico SRK [Ec. 2.3] debido a su mayor precisión en la determinación de la densidad (Ver Anexo A). Además, fue seleccionada la operación unitaria *Compressible Gas*

Pipe (CGP) la cual incorpora los balances de materia y momento para el flujo en tubos de fluidos compresibles. La Ec. (4.3) (*Aspen HYSYS Unit Operations Reference Guide*, 2022) corresponde a la ecuación de continuidad en estado estacionario para una única coordenada (dirección del flujo) utilizada por la operación unitaria. Se destaca que el argumento de la derivada está multiplicado por el área transversal del tubo ($A = \frac{\pi d^2}{4}$).

$$\frac{\partial A \rho v}{\partial x} = 0 \quad (4.3)$$

Por otra parte, la Ecuación (4.4) (*Aspen HYSYS Unit Operations Reference Guide*, 2022) corresponde a la ecuación de conservación de cantidad de momento utilizado en la operación unitaria, la cual es análoga a la ecuación (3.12) evaluada en estado estacionario y agrupando el término convectivo con el gradiente de presión en una única componente. Estos términos son igualados al término de pérdida de energía por gravedad y pérdidas producto de fuerzas viscosas en su forma general para ductos ($\frac{1}{2} f_f \rho v |v| \frac{\Omega}{A}$) (3.24).

$$\frac{\partial \rho v^2 + p}{\partial x} = \rho g \sin(\theta) - \frac{1}{2} f_f \rho v |v| \frac{\Omega}{A} \quad (4.4)$$

Ω corresponde al perímetro del tubo (πd) y f_f al factor de Fanning. Esta aproximación permite considerar el efecto global de la turbulencia sobre el término de viscosidad ($\nabla \cdot \tau$) y es un parámetro que se puede estimar utilizando la ecuación implícita de Colebrook-White donde se requiere conocer la rugosidad absoluta, aproximadamente 0.015 mm para el HDPE (Simpson, 2017), el diámetro que es definidos por el usuario además del valor del número de Reynolds calculado de forma automática dado que el paquete termodinámico calcula el valor de la viscosidad y densidad a través de la tubería donde el valor de la velocidad para cada elemento discreto de la tubería se estima resolviendo las Ecuaciones (4.3) y (4.4).

Para asegurar que el valor de densidad utilizado para la evaluación de las Ecuaciones (4.3 - 4.4) considere el valor calculado por la EOS seleccionada en lugar de evaluar la ecuación del gas ideal, se selecciona el método del gas compresible dentro de las opciones del *CGP*.

Para la estimación de las pérdidas de masa por permeación ($\tilde{Q}_{pérdida}$) se integró utilizando el método del punto medio, la contribución de la pérdida en cada uno de los 1000 nodos seleccionados para discretizar el ducto. En cada nodo se evaluó el coeficiente de

permeabilidad en base a la Ecuación (4.2) permitiendo cuantificar la pérdida en cada nodo, a través de la Ecuación (3.42). Se destaca que cada nodo posee un largo de $L/1000$.

En la Figura 4.1 se aprecia los flujos de entrada y salida conectados a la operación *CGP* denominado Ducto polimérico - HDPE. Se agregaron dos operaciones *Adjust* los cuales a través del método de la secante determinar el valor de una variable independiente para obtener el valor objetivo de la variable dependiente. En el caso del *Ajuste DP* modifica el caudal con la finalidad de obtener una presión definida por la caída de presión deseada. Por otra parte, el ajuste de pérdidas de calor modifica el coeficiente de transferencia de calor entre el fluido al interior del ducto y el ambiente exterior al ducto. Esto es con la finalidad de generar una condición isotérmica en el sistema, definiendo como variable objetivo la temperatura de salida. Se destaca que también se define la temperatura ambiente con el mismo valor que la temperatura de entrada. Tanto la integración numérica como la modificación de valores referenciados se realiza en un *Spreadsheet* que corresponde a una hoja de cálculo.

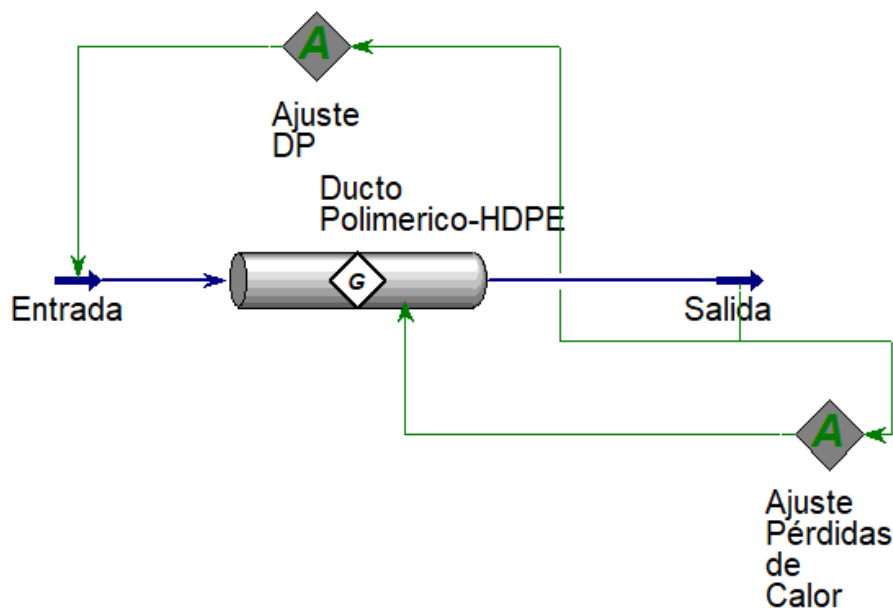


Figura 4.1. Aspen HYSYS

Se creó un *Nested case* para ajustar las condiciones de operación y los parámetros geométricos de diseño de forma automática permitiendo evaluar el sistema bajo las condiciones descritas en la Tabla 4.1 de forma eficiente.

4.4.1.1 Pretratamiento de datos

Una vez realizada la simulación en Aspen HYSYS se eliminan todos los casos donde la velocidad de entrada al ducto sea menor a 9 m/s y cuya velocidad de salida sea mayor a 61 m/s. Esto debido a que la velocidad máxima en transmisión de hidrógeno es de 60 m/s y en gases en general es mayor a 10 m/s.

4.4.2 MATLAB

Las ecuaciones utilizadas para la modelación computacional son en primer lugar la Ecuación (4.5) correspondiente a la ecuación de conservación de masa para un volumen de control de largo ∂x con la inclusión del término de pérdidas de hidrógeno por permeación por unidad de longitud, cuantificado por el producto del flujo de hidrógeno por unidad de área (J_{H_2}) y el perímetro del ducto (Ω). Permitiendo incorporar el efecto de las pérdidas de material sobre la densidad y la velocidad, lo que no es posible en Aspen HYSYS.

$$\frac{\partial A \rho v}{\partial x} + J_{H_2} \cdot \Omega = 0 \quad (4.5)$$

Por otra parte, la ecuación para la conservación de momento utilizada fue la Ecuación (3.4) utilizando la ecuación de Colebrook-White para la determinación del factor de fricción (Anexo B.4).

Para cuantificar la densidad se utilizó la ecuación de estado publicada por Bai-gang et al., (2012) [Ec. (3.4)] que presenta un error menor del 0.5% en un rango de presión de 0.5 a 50 MPa y en un rango de temperatura entre 48 y 398 K (Anexo B.5). Por otra parte, para aproximar el valor de la viscosidad se utilizó la correlación publicada por Wei et al., (2023) la cual es válida hasta una presión de 220 MPa (Anexo B.6).

La resolución de estas ecuaciones fue a través de la función de integración numérica *ode15s* incorporada en MATLAB.

Se desarrolló una función en base a lo anterior de forma que al ingresar las variables de interés se determine las pérdidas por permeación (Anexo B.2). Esta función es llamada de forma recursiva por un *Script* que extrae las variables operacionales y de diseño de un archivo de Valores Separados por Comas (CSV, por sus siglas en inglés) que posee la lista de los

casos evaluados en Aspen HYSYS y no eliminados en el pretratamiento de datos (Anexo B.1).

En la Figura 4.2 se aprecia la secuencia de evaluación del código. Donde los casos de estudio corresponden a los casos evaluados en Aspen HYSYS siendo la entrada al script que hace un llamado recursivo a la función principal (Modelo).

Por otra parte, las funciones secundarias corresponden a la implementación de correlaciones o ecuaciones. Se destaca que la función presión despeja la presión del término $\rho v^2 + p$ (Anexo B.3).

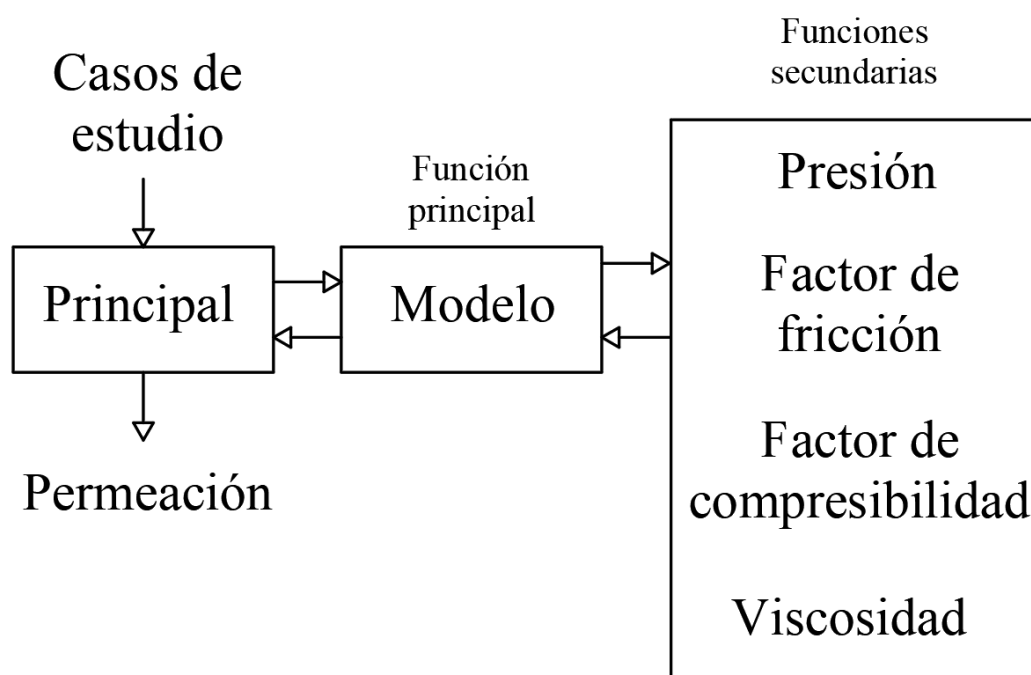


Figura 4.2. Esquema de código.

4.5 Modelo predictivo de Permeación de hidrogeno

4.5.1 Modelo matemático

Para la determinación de un modelo matemático que estime las pérdidas de hidrógeno a lo largo del ducto polimérico, se consideró como base la Ecuación (3.42) multiplicada por el manto del cilindro, lo que implica que el espesor del ducto (δ) es inversamente proporcional a la pérdida molar ($\tilde{Q}_{Pérdida}$). Se considera el diámetro (d) y la longitud (L) elevados a factores. Para cuantificar correctamente el efecto de la presión sobre las pérdidas, se utiliza la Ecuación (3.31) para la presión promedio. Por otra parte, considerando las ecuaciones para la determinación de caudal en ductos mencionado en la sección 3.2.3, se incorpora un término proporcional (α_1) que agrupa los términos constantes además del factor de fricción (f) y compresibilidad (Z) elevados a factores obteniendo la Ecuación (4.6).

$$\tilde{Q}_{Pérdida} = \alpha_1 T^{\alpha_2} \cdot P_{AVG} \cdot f^{\alpha_3} \cdot L^{\alpha_4} \cdot Z^{\alpha_5} \cdot d^{\alpha_6} \cdot \delta^{-1} \quad (4.6)$$

4.5.2 Modelo de redes neuronales

El modelo de redes neuronales fue desarrollado en Python utilizando el módulo *torch.nn* de *PyTorch*, que proporciona herramientas para definir y entrenar modelos con capas completamente personalizables.

En primer lugar, el código lee un documento de CSV que integra los parámetros operacionales y de diseño ($\tilde{Q}_{Entrada}, p_{entrada}, T, L, d, H$) junto con las estimaciones de pérdidas ($\tilde{Q}_{Pérdida}$) y presiones de salida (p_{salida}) determinadas a través de Aspen HYSYS. Esto al ser leído se separa en la matriz de datos X (condiciones de operación y diseño en columnas) y la matriz columna Y con el caudal de pérdida. Luego se divide la matriz X en dos matrices con datos de entrenamiento y prueba de forma aleatoria en proporción 70% 30% respectivamente. Los datos de cada matriz se normalizan a través de la Ecuación (4.7) de forma que tengan una media de 0 y desviación estándar de 1.

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{\sigma_i} \quad (4.7)$$

Donde x_i corresponde al valor del parámetro de la columna i , $\bar{x}_i$ y σ_i corresponden al promedio y desviación estándar muestral de la columna i respectivamente. Posteriormente las matrices se convierten en tensores *PyTorch* y se cargan en clases *DataLoader* que

subdivide la información en lotes con la finalidad de minimizar el costo computacional durante el proceso de aprendizaje y evaluación en modelos de aprendizaje automático.

En la etapa de aprendizaje se evalúa la diferencia de los valores predichos y valores objetivos a través del error cuadrático medio (MSE por sus siglas en inglés), siendo esta la función de pérdida la cual es optimizada por el optimizador Adam (Estimación de momento adaptativo).

El algoritmo de optimización Adam ajusta automáticamente las tasas de aprendizaje, que controlan la magnitud de los cambios en los pesos del modelo durante el entrenamiento, de cada parámetro en un modelo, utilizando la media móvil del gradiente (primer momento) y la media móvil de los cuadrados del gradiente (segundo momento). Esto permite que Adam adapte las tasas de aprendizaje de manera individual, mejorando la convergencia y estabilizando el entrenamiento. Además, incorpora correcciones de sesgo para las primeras iteraciones y utiliza una tasa de aprendizaje por defecto de 0.001. Finalmente, el modelo de redes neuronales entrenado es guardado para poder predecir nuevos valores (Anexo C).

4.5.2.1 Determinación de estructura

Para la determinación del número de capas ocultas, así como el número de neuronas por capa se prueban 24 casos los cuales se resumen en la Tabla 4.2. Donde para cada caso se cuantifican métricas para la determinación de la mejor alternativa.

Tabla 4.2. Casos para la determinación de estructura.

Caso	Capas ocultas	Neuronas	Caso	Capas ocultas	Neuronas
1	1	8	13	3	8
2	1	16	14	3	16
3	1	32	15	3	32
4	1	64	16	3	64
5	1	128	17	3	128
6	1	256	18	3	256
7	2	8	19	4	8
8	2	16	20	4	16
9	2	32	21	4	32
10	2	64	22	4	64
11	2	128	23	4	128
12	2	256	24	4	256

4.6 Ajuste de datos

4.6.1 Regresión no lineal

Para la determinación de los parámetros de los modelos matemáticos, en la estimación del coeficiente de permeabilidad (ϕ) y $\tilde{Q}_{Pérdida}$ se utiliza regresión no lineal por medio de la minimización de una función objetivo la cual cuantifica la diferencia entre los datos reales y del modelo.

4.6.2 Software estadístico

Para realizar la minimización de la función objetivo se utilizó Minitab el cual incorpora el método de Gauss – Newton, donde se minimiza de forma iterativa la sumatoria de los cuadrados de la diferencia entre los datos y el modelo, definido por la Ecuación (4.8) (Huang & He, 2023).

$$\sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i, \beta)]^2 \quad (4.8)$$

Donde y_i corresponde al valor observado a las condiciones del vector de variables independientes x_i . β corresponde a la matriz de parámetros a estimar. En cada iteración se realiza una aproximación lineal de la función a través de la expansión de Taylor truncada al primer término (4.9) (Huang & He, 2023).

$$f(x_i, \beta + \Delta\beta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \Delta\beta \quad (4.9)$$

Donde J_i es la matriz jacobiana que contiene las derivadas parciales de f respecto a los parámetros. Para la actualización de los parámetros se resuelve la ecuación lineal [Ec. (4.10)] (Huang & He, 2023).

$$J^T J \Delta\beta = J^T r \quad (4.10)$$

El término r corresponde a los residuos definido por la sumatoria de las diferencias entre el modelo y las observaciones. El nuevo vector de parámetros se obtiene sumando $\Delta\beta$ al vector de parámetros actual [Ec. (4.11)].

$$\beta_{nuevo} = \beta_{actual} + \Delta\beta \quad (4.11)$$

El proceso iterativo continúa hasta que $\Delta\beta$ sea lo suficientemente pequeño o se alcance un número máximo de iteraciones definidos como 1E-6 y 200 respectivamente.

4.7 Métricas

4.7.1 Coeficiente de correlación R

El coeficiente de correlación de Pearson (R) es una medida estadística ampliamente utilizada para evaluar la relación lineal entre dos variables (Aggarwal & Ranganathan, 2016), como por ejemplo, los valores observados (y_i) y las predicciones de un modelo ($\hat{y}_i$). Su cálculo se basa en la covarianza de las variables dividida por el producto de sus desviaciones estándar [Ec. (4.12)]. En el contexto de la evaluación de modelos, R permite cuantificar qué tan bien las predicciones se alinean con los valores reales en términos de tendencia.

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_{Modelo})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_{Modelo})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.12)$$

4.7.2 RMSE

La Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE, por sus siglas en inglés) expresado por la Ecuación (4.13) cuantifica la raíz de la sumatoria de los errores al cuadrado dividido por los grados de libertad, definido como el número de datos (n) menos el número de parámetros del modelo (p). Este parámetro indica el grado de precisión del modelo y un valor cercano a 0 indica que el modelo (f) logra ajustar a las observaciones (y_i). Cuando se emplea su uso en redes neuronales se divide únicamente por el número de datos (Hasnaoui et al., 2017).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n [y_i - f(x_i, \beta)]^2} \quad (4.13)$$

4.8 Análisis estadístico

4.8.1 Intervalo de confianza

Con la finalidad de determinar la relevancia de los parámetros determinados a través de *Minitab* se utiliza los intervalos de confianza (IC) al 95% de certidumbre. Estos son calculados en base a la ecuación (4.14)

$$IC = \hat{\beta} \pm t_{(n-p, 0.025)} \cdot SE \quad (4.14)$$

El término $\hat{\beta}$ corresponde al valor estimado del parámetro, $t_{n-p, 0.025}$ al valor crítico de la distribución t Student con $n - p$ grados de libertad y una probabilidad acumulada de 0.025. SE corresponde al error estándar del parámetro determinado por la raíz de la varianza calculado por la diagonal de la inversa de la matriz $J^T J$ [Ec. (4.15)].

$$SE = \sqrt{Var(\beta)} = \sqrt{diag((J^T J)^{-1})} \quad (4.15)$$

El rango del IC corresponde al cual se espera que se encuentre el valor real con un 95% de certeza. Si este intervalo incluye el valor cero, el parámetro puede considerarse estadísticamente no significativo. Un rango más acotado refleja mayor precisión en la estimación del parámetro.

CAPÍTULO V

5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Coeficiente de permeabilidad en función de la presión

Los parámetros estimados, resultado del ajuste del modelo a los datos bibliográficos, se resumen en la Tabla 5.1. Donde LI corresponde al límite inferior del intervalo de confianza y LS al límite superior. Se aprecia que ambos parámetros son estadísticamente significativos.

Tabla 5.1. Parametros de ϕ en función de la presión.

Parámetro	Unidades	Valor estimado	LI	LS
A	$\frac{mol}{m \cdot s \cdot Pa} 10^{-16}$	10.1355	9.96941	10.3028
B	MPa^{-1}	0.00790	0.00753	0.0082

En la Figura 5.1 se aprecia el ajuste del modelo de decaimiento exponencial a los datos obtenidos en bibliografía. Este ajuste presentó un RMSE de 0.078 y un R de 0.999 indicando un buen ajuste.

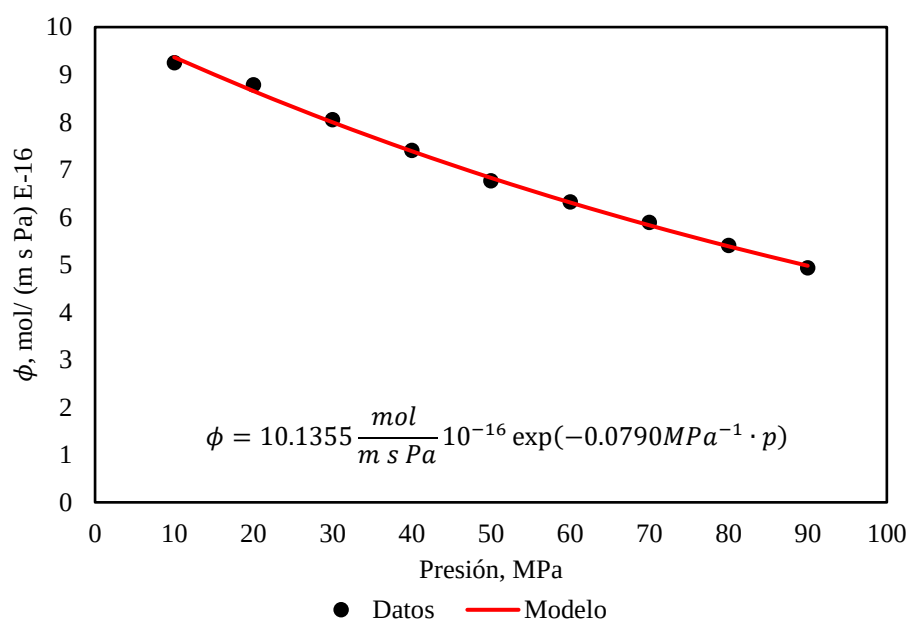


Figura 5.1. Coeficiente de permeabilidad en función de la presión.

5.2 Comparación entre modelación en Aspen con Matlab

La Figura 5.2 muestra que el contraste entre los valores de pérdida por permeación calculados a través de Aspen y MATLAB. Este ajuste presenta un RMSE de 0.149 y un R de 0.999999 con errores relativos menores a 1%.

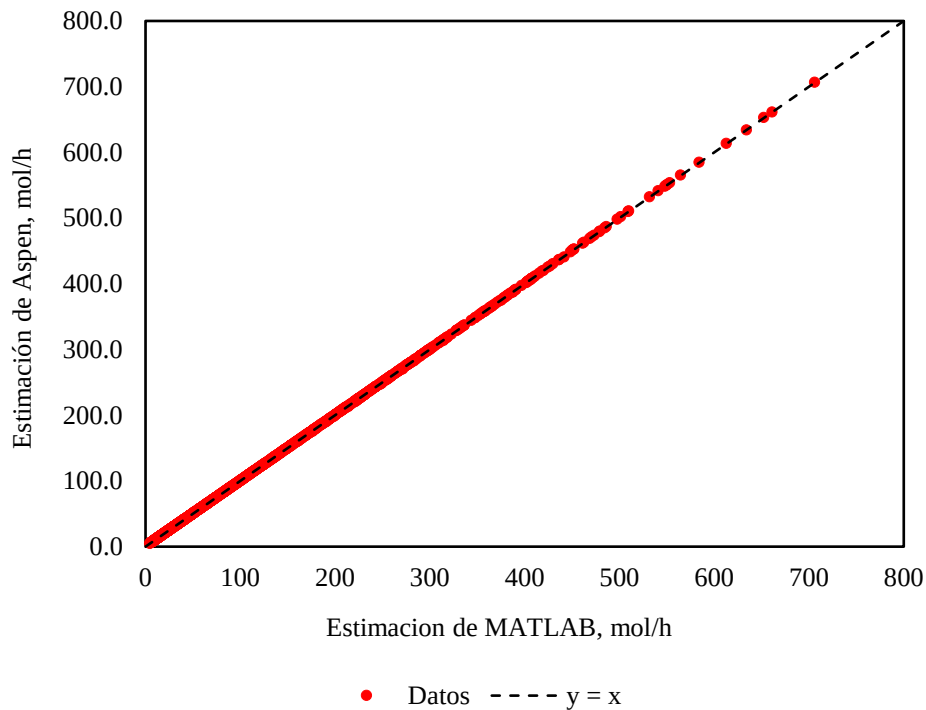


Figura 5.2. Estimación de modelo matemático en contraste con datos a partir de Aspen HYSYS.

Este contraste realizado con 2056 condiciones aleatorias ($\tilde{Q}_{\text{Entrada}}$, T , p_{Entrada} , D , L y H) muestra que los efectos de utilizar una ecuación de estado más rigurosa, la incorporación de los efectos de pérdida de masa en la ecuación de conservación de masa y un algoritmo más sofisticado de integración numérica son despreciables. Por lo cual, los resultados a través de Aspen HYSYS se consideran representativos.

La Figura 5.3 muestra la relación entre el error relativo y la caída de presión porcentual, evidenciando que para caídas de presión inferiores al 50%, la estimación a través de Aspen tiende a subestimar las pérdidas, mientras que, para caídas superiores a este valor, generalmente las sobreestima. Este comportamiento sugiere que la caída de presión desempeña un papel crucial en la precisión del modelo, destacando su importancia como variable clave en la estimación de pérdidas.

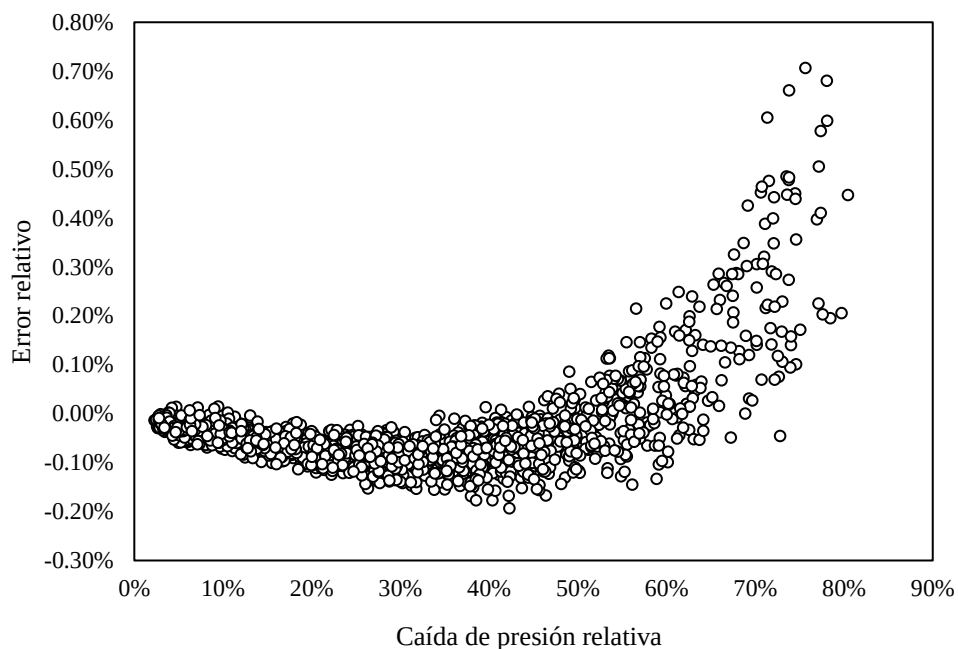


Figura 5.3. Error relativo en función de la caída de presión relativa.

5.3 Modelo matemático

En la Tabla 5.2 se aprecia los valores estimados de los parámetros $\alpha_1 - \alpha_6$ producto del ajuste del modelo a los 24591 datos determinados a través de Aspen HYSYS. A través del intervalo de confianza se determina que los 6 parámetros son estadísticamente significativos al no tener un cambio de signo en el rango.

Tabla 5.2. Parámetros del modelo matemático.

Parámetro	Valor estimado	LI	LS
α_1	0.002661	0.002655	0.002666
α_2	0.07408	0.07356	0.07461
α_3	-0.00730	-0.00731	-0.00730
α_4	1.01333	1.01320	1.01346
α_5	-1.48727	-1.49041	-1.48412
α_6	0.94944	0.94901	0.94988

Se aprecia que el valor de α_4 y α_6 son cercanos a 1, lo que implica que el largo y diámetro del cilindro tienen un rol en las pérdidas principalmente por el cambio en el área de transferencia de materia.

En la Figura 5.4 se aprecia la comparación entre los datos determinados por el modelo matemático y los datos determinados utilizando Aspen HYSYS, junto con la línea de referencia que representar que ambos valores son iguales. Este ajuste presentó un RMSE de 0.669, un R de 0.99998 y un error relativo menor al 5% implicando que el modelo logra cuantificar correctamente las pérdidas en base a las condiciones de diseño y operación.

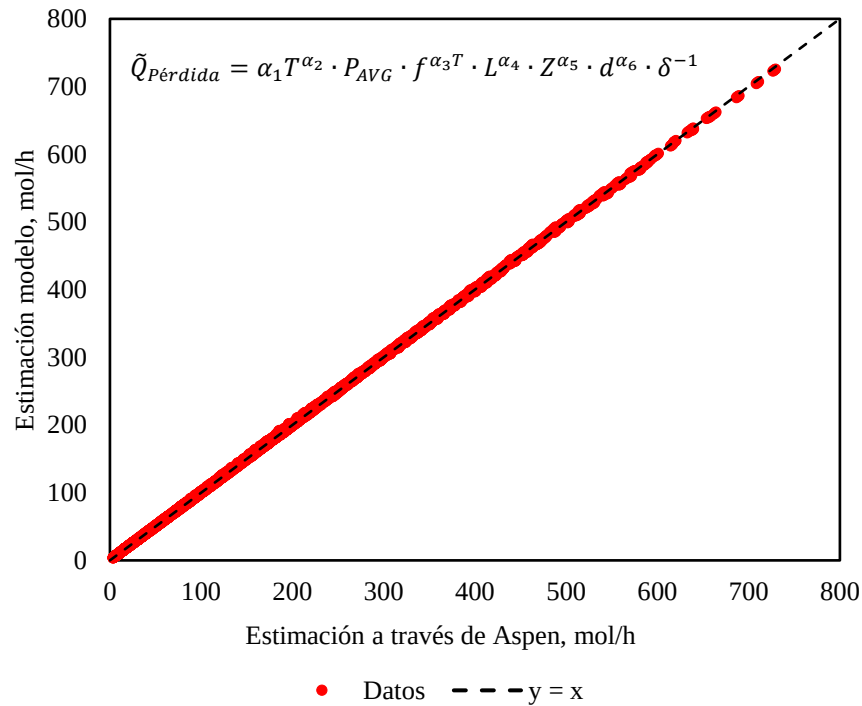


Figura 5.4. Estimación de modelo matemático en contraste con datos de Aspen HYSYS.

5.4 Redes neuronales

En la Figura 5.5 se aprecia la variación del RMSE para el conjunto de prueba y entrenamiento para los 24 casos. Siendo el menor valor registrado el caso 11, de 2 capas ocultas con 128 neuronas por capa, con un valor de RMSE de 0.485 y 0.512 para los conjuntos de entrenamiento y prueba respectivamente. Además, en la Figura 5.6 se aprecia la variación del coeficiente de correlación en función del caso para ambos conjuntos. Se aprecia que para los casos 7 a 12, de 2 capas ocultas, es posible obtener un valor cercano a 1 en el caso 10, de 64 neuronas por capa, pero es más cercano para el caso 11, de 128. Tomando en cuenta lo anterior y el RMSE se determina el uso de 128 neuronas por capas. Se destaca que se definió cómo valor mínimo un R de 0.995 por lo cual los casos no graficados son aquellos que obtuvieron un valor menor.

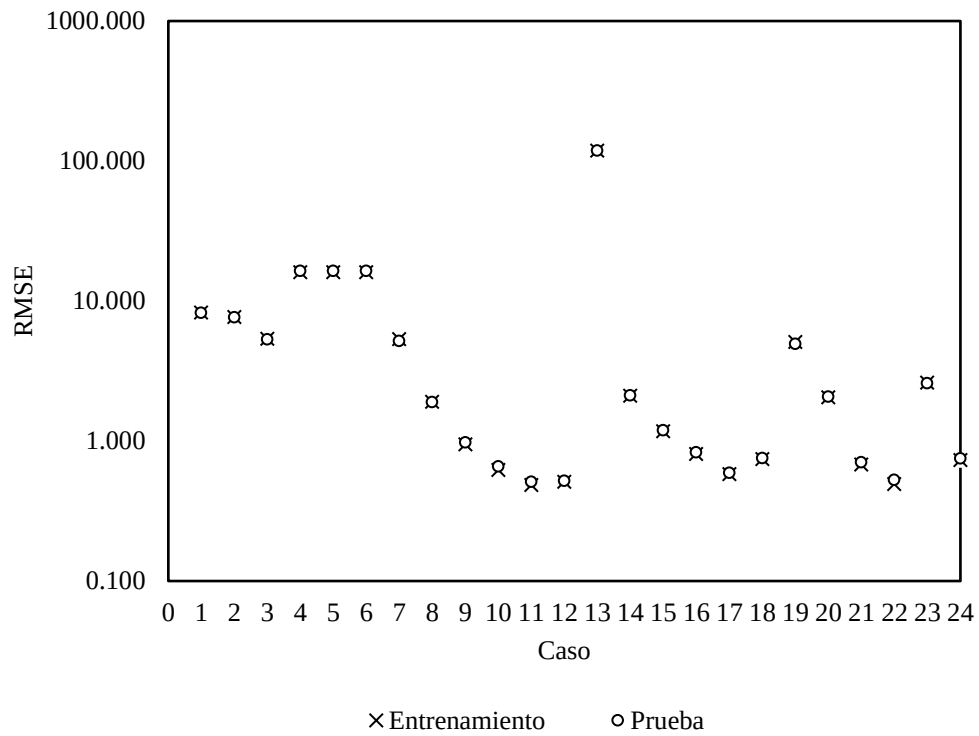


Figura 5.5. RMSE en función del caso de prueba.

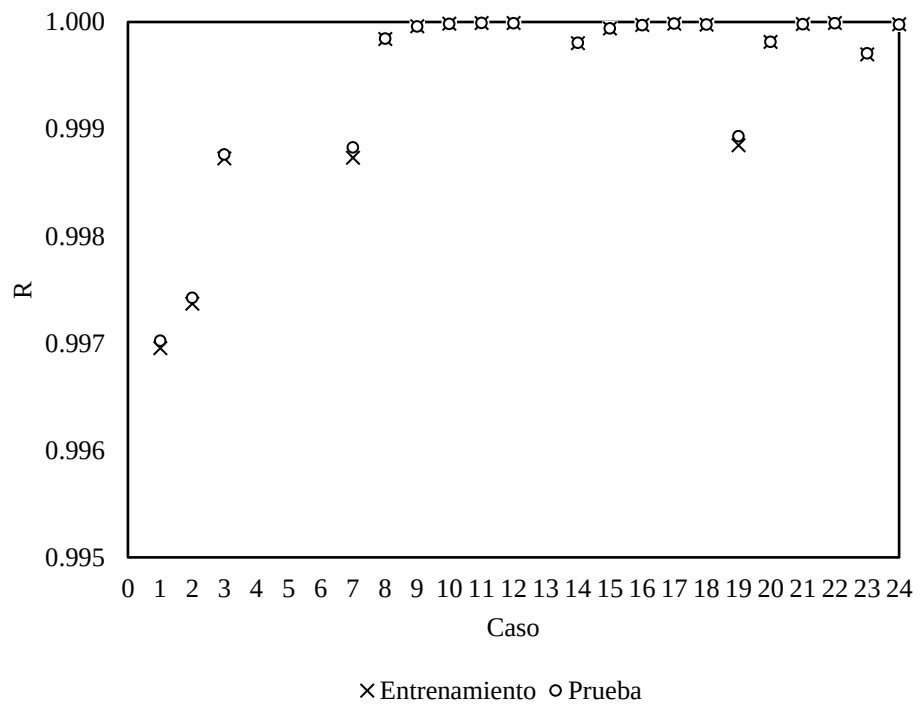


Figura 5.6. Coeficiente de correlación R en función del caso de prueba.

En la Figura 5.7 se aprecia el contraste entre la estimación mediante el algoritmo de redes neuronales y la estimación de Aspen HYSYS en la etapa de entrenamiento con 17213 datos. En este ajuste se obtuvo un R de 0.99999 y un RMSE de 0.396. Sin embargo, el 99.5% de los casos presenta un error menor a 6% lo que muestra una mayor incertidumbre en contraste con el modelo matemático a pesar de tener mejores métricas.

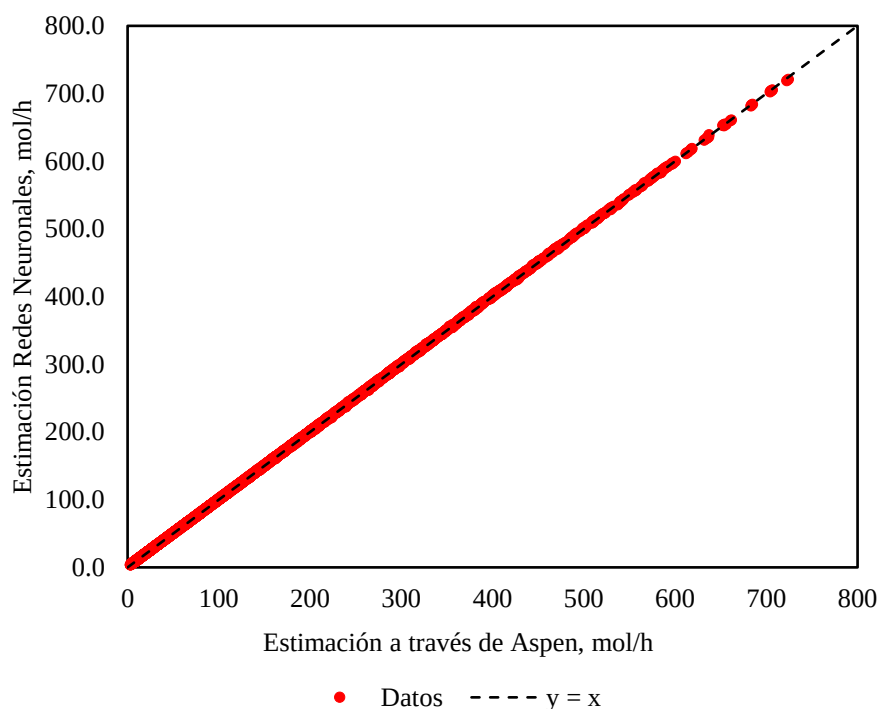


Figura 5.7. Estimación de redes neuronales en contraste con datos de Aspen HYSYS en la etapa de entrenamiento.

Por otra parte, en la Figura 5.8 se aprecia el error entre la estimación mediante el algoritmo de redes neuronales y la estimación de Aspen HYSYS en la etapa de prueba con 7378 datos. Este ajuste tiene un R de 0.99999 y un RMSE de 0.416. Nuevamente el 99.5% de los casos presenta un error menor a 6%, sesgado como se aprecia en la Figura 5.9 en las pérdidas menores indicando que para pérdidas mayores a 20 mol/h el error relativo es menor al 5%. Lo que muestra una mayor incertidumbre en contraste con el modelo matemático. Pero se destaca que se logra un buen rendimiento requiriendo de 5 variables que pueden ser determinadas directamente en mediciones en línea ($\tilde{Q}_{Entrada}, p_{entrada}, p_{salida}, T, H$) junto con la geometría (d, L, δ) del ducto. El modelo matemático que requiere además el factor de compresibilidad (Z) y factor de fricción (f), parámetros que implican el uso de modelos de mayor complejidad.

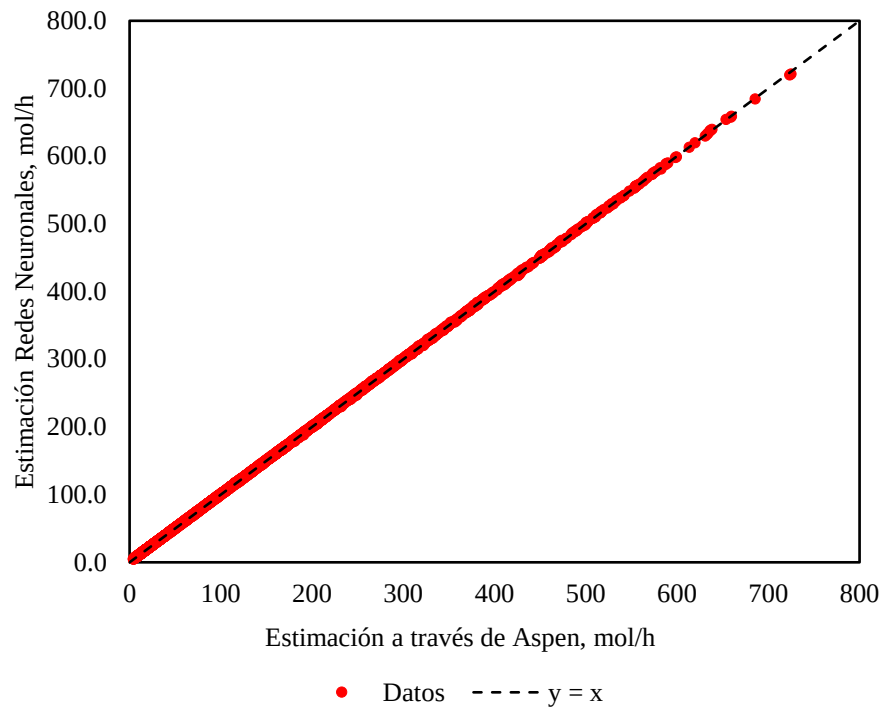


Figura 5.8. Estimación de redes neuronales en contraste con datos de Aspen HYSYS en la etapa de prueba.

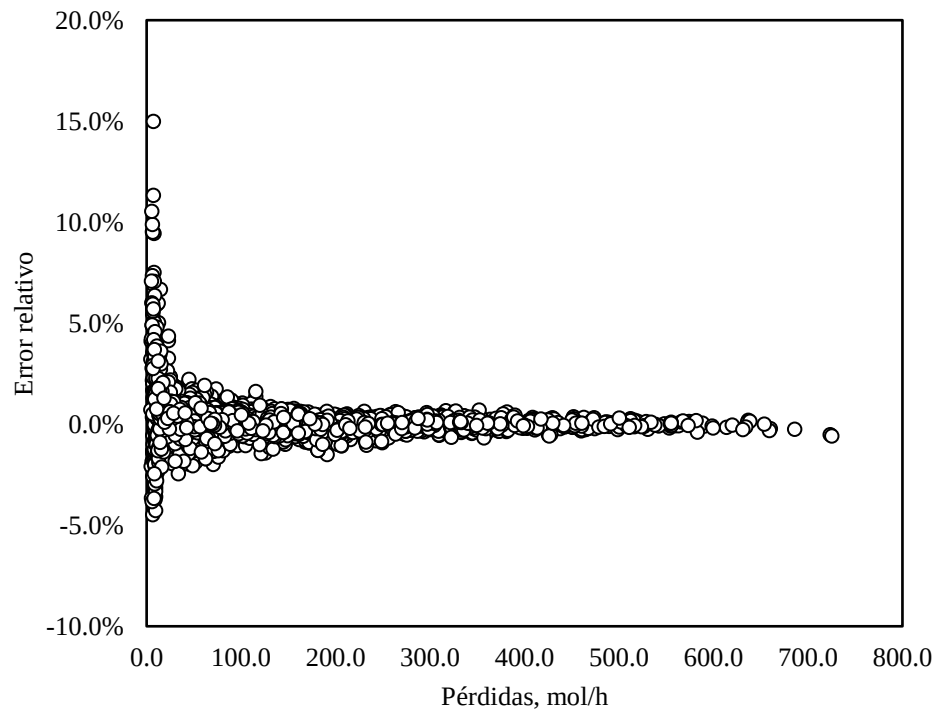


Figura 5.9. Error relativo en función del caudal de pérdida en la etapa de prueba.

Capítulo VI

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

En primer lugar, el modelo de decaimiento exponencial desarrollado ajusta con alta precisión el coeficiente de permeabilidad en función de la presión para el hidrógeno, logrando un error cuadrático medio (RMSE) de 0.078 y un coeficiente de correlación (R) de 0.999 al comparar con los datos bibliográficos utilizados. Estos resultados indican una excelente capacidad predictiva del modelo en la estimación del comportamiento del coeficiente de permeación en función de la presión, lo cual es esencial para que tener resultados representativos.

Por otro lado, la integración numérica realizada en Aspen HYSYS se presenta como una alternativa práctica y accesible para calcular las pérdidas por permeación. Los resultados han demostrado ser comparables a los obtenidos mediante una simulación más rigurosa en MATLAB, pero con un menor costo computacional. Esta característica hace que el enfoque sea especialmente adecuado para simulaciones rápidas en aplicaciones industriales, donde la optimización del tiempo de cálculo es un factor clave.

El modelo matemático propuesto ha mostró una gran capacidad para predecir las pérdidas de hidrógeno por permeabilidad, alcanzando un error inferior al 5% dentro del rango de condiciones de operación y diseño seleccionado. Esto respalda su viabilidad como herramienta de análisis y predicción.

Además, el modelo basado en redes neuronales, configurado con dos capas ocultas y 128 neuronas por capa, ha mostrado una precisión destacable. En el 99.5% de los casos evaluados presentan errores menores al 6%, mientras que para pérdidas superiores a 20 mol/h, los errores se reducen a menos del 5%. Este enfoque resulta particularmente útil, ya que solo requiere variables operativas medibles y la geometría del ducto, sin la necesidad de requerir alguna licencia comercial, lo que facilita su implementación en diferentes entornos.

6.2 Recomendaciones

Se recomienda el uso de estas herramientas para una estimación preliminar de las pérdidas por permeabilidad en nuevas instalaciones de transporte. Asimismo, pueden emplearse en sistemas equipados con instrumentación adecuada para estimar pérdidas y, cuando sea viable, compararlas con las pérdidas de masa proveniente de un balance de materia en el ducto con el fin de detectar posibles fugas.

Por otra parte, es fundamental llevar a cabo experimentos adicionales en rangos de presión inferiores a 10 MPa con el fin de obtener datos más completos y precisos sobre el coeficiente de permeabilidad. Esto permitirá una mejor comprensión del comportamiento del coeficiente de permeabilidad en condiciones de menor presión debido a que se realiza una extrapolación en este rango.

Asimismo, se requiere una determinación más precisa de la energía aparente de activación por permeación y la rugosidad absoluta del material. Estos parámetros influyen directamente en el proceso de permeación y su correcta evaluación contribuirá a mejorar la precisión de los modelos.

Por último, es importante explorar configuraciones en las que no se utilice el mismo número de neuronas por capa oculta en los modelos de redes neuronales. Esta evaluación permitirá optimizar la arquitectura del modelo, mejorando su capacidad predictiva y reduciendo posibles sesgos en la estimación de pérdidas de hidrógeno por permeabilidad en ductos poliméricos.

Referencias

- Aggarwal, R., & Ranganathan, P. (2016). Common pitfalls in statistical analysis: The use of correlation techniques. *Perspectives in Clinical Research*, 7(4), 187.
<https://doi.org/10.4103/2229-3485.192046>
- Aspen HYSYS Unit Operations Reference Guide. (2022).
- Attanayake, K., Wickramage, I., Samarasinghe, U., Ranmini, Y., Ehalapitiya, S., Jayathilaka, R., & Yapa, S. (2024). Renewable energy as a solution to climate change: Insights from a comprehensive study across nations. *PLOS ONE*, 19(6), e0299807.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299807>
- Bai-gang, S., Dong-sheng, Z., & Fu-shui, L. (2012). A new equation of state for hydrogen gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1), 932-935.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.157>
- Barth, R., Simmons, K., & San Marchi, C. (2013). *Polymers for hydrogen infrastructure and vehicle fuel systems* : (Nos. SAND2013-8904, 1104755, 477341; pp. SAND2013-8904, 1104755, 477341). <https://doi.org/10.2172/1104755>
- Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2005). *Transport phenomena* (2. ed., [Nachdr.]). Wiley.
- Cengel, Y. A. (with Cimbala, J. M.). (2006). *Mecanica de fluidos: Fundamentos y aplicaciones* (Vi. Campos OlguIn, Trad.). McGraw-Hill.
- Dreyfus, G. (Ed.). (2004). *Réseaux de neurones: Méthodologie et applications ; [prévision, data mining, bio-ingénierie, reconnaissance de formes, robotique et commande de processus]* (2. éd). Eyrolles.
- Duarte Poveda, G. I., Mateus Barragán, M., Estévez Lizarazo, J. A., Doval, J. M., & Barragán, P. (2020). High Density Polyethylene Liner: Successful Alternative

- Against Corrosion and Wear Problems in Production Tubing of Mature Fields in Colombia. *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*, D041S025R001. <https://doi.org/10.2118/199000-MS>
- Farnam, M., Bin Mukhtar, H., & Bin Mohd Shariff, A. (2021). A Review on Glassy and Rubbery Polymeric Membranes for Natural Gas Purification. *ChemBioEng Reviews*, 8(2), 90-109. <https://doi.org/10.1002/cben.202100002>
- Flaconneche, B., Martin, J., & Klopffer, M. H. (2001). Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(3), 245-259. <https://doi.org/10.2516/ogst:2001022>
- Foulc, M.-P., Nony, F., Mazabraud, P., Berne, P., Flaconneche, B., Pimenta, G. F., Syring, G. M., & Alliat, I. (2006). *Durability and transport properties of polyethylene pipes for distributing mixtures of hydrogen and natural gas*.
- Fujiwara, H., Ono, H., Onoue, K., & Nishimura, S. (2020). High-pressure gaseous hydrogen permeation test method -property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices (1)-. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 29082-29094. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.215>
- Guilbert, D., & Vitale, G. (2021). Hydrogen as a Clean and Sustainable Energy Vector for Global Transition from Fossil-Based to Zero-Carbon. *Clean Technologies*, 3(4), 881-909. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol3040051>
- Hasnaoui, H., Krea, M., & Roizard, D. (2017). Neural networks for the prediction of polymer permeability to gases. *Journal of Membrane Science*, 541, 541-549. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.031>
- Hirscher, M. (Ed.). (2010). *Handbook of hydrogen storage: New materials for future energy storage*. Wiley-VCH Verlag & Co. <https://doi.org/10.1002/9783527629800>

- Huang, H.-H., & He, Q. (2023). *Nonlinear Regression Analysis* (pp. 558-567).
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818630-5.10068-5>
- Hussain, M. A., Yamamoto, T., Adil, S. F., & Yao, S. (2024). Coarse-Grained Simulations on Polyethylene Crystal Network Formation and Microstructure Analysis. *Polymers*, 16(7), 1007. <https://doi.org/10.3390/polym16071007>
- Jafari Raad, S. M., Leonenko, Y., & Hassanzadeh, H. (2022). Hydrogen storage in saline aquifers: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, 112846. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112846>
- Klopffer, M.-H., Berne, P., & Espuche, É. (2015). Development of Innovating Materials for Distributing Mixtures of Hydrogen and Natural Gas. Study of the Barrier Properties and Durability of Polymer Pipes. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 70(2), 305-315. <https://doi.org/10.2516/ogst/2014008>
- Kröse, B., Krose, B., van der Smagt, P., & Smagt, P. (1993). An introduction to neural networks. *J Comput Sci*, 48.
- La Mantia, F. P., Morreale, M., Botta, L., Mistretta, M. C., Ceraulo, M., & Scaffaro, R. (2017). Degradation of polymer blends: A brief review. *Polymer Degradation and Stability*, 145, 79-92. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011>
- Li, J., Song, F., & Zhang, X. (2024). A review on hazards and risks to pipeline operation under transporting hydrogen energy and hydrogen-mixed natural gas. *Science and Technology for Energy Transition*, 79, 9. <https://doi.org/10.2516/stet/2024004>
- Liu, J., Guo, Y., Xing, X., Zhang, X., Yang, Y., & Cui, G. (2025). A comprehensive review on hydrogen permeation barrier in the hydrogen transportation pipeline: Mechanism, application, preparation, and recent advances. *International Journal of Hydrogen Energy*, 101, 504-528. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.12.379>

- Mark, J. E. (2007). *Physical properties of polymers handbook* (2nd ed). Springer.
- Menon, E. S. (2005). *Gas Pipeline Hydraulics* (0 ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781420038224>
- Naito, Y., Mizoguchi, K., Terada, K., & Kamiya, Y. (1991). The effect of pressure on gas permeation through semicrystalline polymers above the glass transition temperature. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(4), 457-462.
<https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290408>
- Nasrifar, K. (2010). Comparative study of eleven equations of state in predicting the thermodynamic properties of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8), 3802-3811. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.032>
- Raj, A., Larsson, I. A. S., Ljung, A.-L., Forslund, T., Andersson, R., Sundström, J., & Lundström, T. S. (2024). Evaluating hydrogen gas transport in pipelines: Current state of numerical and experimental methodologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 67, 136-149. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.140>
- Rogers, C. E. (1985). Permeation of Gases and Vapours in Polymers. En J. Comyn (Ed.), *Polymer Permeability* (pp. 11-73). Springer Netherlands.
https://doi.org/10.1007/978-94-009-4858-7_2
- Sakoda, N., Shindo, K., Motomura, K., Shinzato, K., Kohno, M., Takata, Y., & Fujii, M. (2012). Burnett PVT Measurements of Hydrogen and the Development of a Virial Equation of State at Pressures up to 100 MPa. *International Journal of Thermophysics*, 33(3), 381-395. <https://doi.org/10.1007/s10765-012-1168-2>
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2016). *Separation process principles with applications using process simulators* (Fourth edition, EMEA edition). Wiley.

- Simpson, D. A. (2017). Surface Engineering Concepts. En *Practical Onshore Gas Field Engineering* (pp. 221-272). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813022-3.00004-3>
- Ukwuoma, C., Cai, D., Ukwuoma, C., Ekong, F., Gyarteng, E., Ukwuoma, C., & Huang, Q. (2024). *Evaluation of Explainable Deep Learning Models in Predicting Hydrogen Production*. Volume 43: Energy Transitions toward Carbon Neutrality: Part VI. <https://doi.org/10.46855/energy-proceedings-11035>
- Velioğlu, S., Karahan, H. E., & Tantekin-Ersolmaz, Ş. B. (2024). Predictive transport modelling in polymeric gas separation membranes: From additive contributions to machine learning. *Separation and Purification Technology*, 340, 126743. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126743>
- Vieth, W. R., & Sladek, K. J. (1965). A model for diffusion in a glassy polymer. *Journal of Colloid Science*, 20(9), 1014-1033. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90071-1)
- Wang, Y., Feng, G., Lin, N., Lan, H., Li, Q., Yao, D., & Tang, J. (2023). A Review of Degradation and Life Prediction of Polyethylene. *Applied Sciences*, 13(5), 3045. <https://doi.org/10.3390/app13053045>
- Wei, C., Jafari Raad, S. M., Leonenko, Y., & Hassanzadeh, H. (2023). Correlations for prediction of hydrogen gas viscosity and density for production, transportation, storage, and utilization applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(89), 34930-34944. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.05.202>
- Zayat, A., Obeed, M., & Chaaban, A. (2022). Diversion Detection in Small-Diameter HDPE Pipes Using Guided Waves and Deep Learning. *Sensors*, 22(24), 9586. <https://doi.org/10.3390/s22249586>

Zhao, M., Zhang, C., & Weng, Y. (2023). Improved artificial neural networks (ANNs) for predicting the gas separation performance of polyimides. *Journal of Membrane Science*, 681, 121765. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121765>

ANEXOS

Anexo A. Contraste entre ecuaciones de estado.

Tabla A. 1. Comparación EOS disponibles en Aspen HYSYS: Peng Robinson (PR), Hydrogen Package (HP), Soave Redlich y Kwong (SRK) y valores del NIST a 15°C.

	17.34 MPa				12 MPa				7 MPa			
	ρ	Error	μ	Error	ρ	Error	μ	Error	ρ	Error	μ	Error
SRK	13.12	-0.30%	9.32	3.60%	9.37	-0.3%	9.17	3.5%	5.64	-0.22%	9.05	3.2%
PR	13.6	3.40%	8.93	-0.70%	9.64	2.5%	8.76	-1.1%	5.74	1.58%	8.63	-1.7%
HP	13.99	6.30%	9.45	5.10%	9.84	4.7%	9.24	4.3%	5.82	2.96%	9.07	3.4%
NIST	13.16		8.99		9.40		8.86		5.65		8.77	

Anexo B. Código para la estimación de permeación (Matlab).

Anexo B.1 Principal.

```
filename = 'AspenSRK.xlsx';
data = readmatrix(filename);

Tm=[];vim=[];vfm=[];rhoim=[];rhofm=[];pim=[];pfm=[];Nm=[];Dm=[];hm=[];Lm=[];Qm
=[];

for i=1:2500

    D=data(i,2);
    T=data(i,7);
    P=data(i,9);
    h=data(i,3);
    L=data(i,4);
    Q0=data(i,1);
    [vi, vf, rhoi, rhof, Pi, Pf, N] = model(D, T, P, h, L, Q0);

    Pi=Pi/10^6;
    Pf=Pf/10^6;

    Tm=[Tm; T];
    vim=[vim; vi];
    vfm=[vfm; vf];
    rhoim=[rhoim; rhoi];
    rhofm=[rhofm; rhof];
    pim=[pim; Pi];
    pfm=[pfm; Pf];
    Nm=[Nm; N];
    Dm=[Dm; D];
```

```
hm=[hm; h];  
Lm=[Lm; L];  
Qm=[Qm; Q0];  
disp(i)
```

```
end
```

```
Datafinal=[vim,vfm,rhoim,rhofm,Qm,Dm,hm,Lm,Tm,pim,pfm,Nm*1000];
```

Anexo B.2 Modelo

```
function [vi, vf, rhoi, rhof, Pi, Pf, N] = model(D, T, P, h, L, Q0)

T = T + 273.15; % Kelvin
%P = 17; % MPa
P0 = P * 1e6; % Pa
mw = 2.01588;
R = 8.31446261815324;
delta = 4.2e-003; % m
e_abs = 15e-005; % m
perdida = 1; % true or false
%D = 0.1016; % m
z = calculatez(T, P0);

A = (pi * D^2) / 4; % m^2
rho0 = P0 / (z * R * T) * mw / 1000; % kg/m^3
v0 = Q0 / (A * rho0 / mw) / 3600; % m/s

y0 = [Q0, rho0*v0^2 + P0];
Lspan = linspace(0, L, 1000);
options = odeset('RelTol', 1e-12, 'AbsTol', 1e-12);

% Solve ODE
[~, Y] = ode15s(@(s, y) dx(s, y, h, L, T, D, mw, e_abs, P0, delta, perdida), Lspan, y0,
options);

Q = Y(:,1);
Pm = zeros(length(Lspan), 1);
zm = zeros(length(Lspan), 1);
rhom = zeros(length(Lspan), 1);
vm = zeros(length(Lspan), 1);
```

```

Pm(1) = P0; % Initial pressure

A_const = A * 3600;
R_const = z * R * T * 1000;

for i = 1:length(Lspan)
    P_initial = Pm(max(1, i-1));

    % Use fsolve with precomputed constants
    options_fsolve = optimoptions('fsolve', 'Display', 'off', 'FunctionTolerance', 1e-9,
    'OptimalityTolerance', 1e-9);
    P_new = fsolve(@(P) pressureEquation(P, Y(i,:), A, mw, R, T), P_initial,
    options_fsolve);

    z = calculatez(T, P_new);
    rho = P_new / (z * R * T) * mw / 1000; % kg/m³
    v = Y(i, 1) / (A_const * rho / mw); % m/s

    Pm(i) = P_new;
    zm(i) = z;
    rhom(i) = rho;
    vm(i) = v;
end

vi=vm(1);
vf=vm(end);
rhoi=rhom(1);
rhof=rhom(end);
Pi=Pm(1);
Pf=Pm(end);
N=Y(1,1)-Y(end,1);

```

end

```
function dy = dx(~, Y, h, L, T, D, mw, e_abs, P0, delta, perdida)
```

```
    A = (pi * D^2) / 4; % m²
```

```
    R = 8.31446261815324;
```

```
    e = e_abs / D; % Rugosidad relativa
```

```
    options_fsolve = optimoptions('fsolve', 'Display', 'off', 'FunctionTolerance', 1e-9,  
'OptimalityTolerance', 1e-9);
```

```
    P_new = fsolve(@(P) pressureEquation(P, Y, A, mw, R, T), P0, options_fsolve); % Use  
    Y(2) as initial guess
```

```
    z = calculatez(T, P_new);
```

```
    rho = P_new / (z * R * T) * mw / 1000;
```

```
    v = Y(1) / (A * rho / mw) / 3600; % m/s
```

```
    s = pi * D; % Perímetro
```

```
    N = perm(T, P_new) * P_new / delta; % mol/m² s
```

```
    sin = -h / L;
```

```
    g = 9.81; % m/s²
```

```
    mu = visc(T, rho) * 1e-6; % Pa·s
```

```
    Re = (rho * v) * D / mu;
```

```
    % Calcular el factor de fricción
```

```
    f = FrictionFactor(e, Re);
```

```
    if perdida
```

```
        dy1 = -N * s * 3.6;
```

```
    else
```

```
        dy1 = 0;
```

```
    end
```

```
dy2 = rho * g * sin - 1/2 * f / 4 * rho * v^2 * s / A;
```

```
dy = [dy1; dy2];
```

```
end
```

Anexo B.3 Presión

```
function res = pressureEquation(P, Y, A, mw, R, T)
    z = calculatez(T, P);
    rho = P / (z * R * T) * mw / 1000;
    v = Y(1) / (A * rho / mw) / 3600;
    res = Y(2) - (1 + mw * v^2 / (z * R * T * 1000)) * P;
end
```

Anexo B.4 Factor de fricción

```
function f = FrictionFactor(e, Re)
    tol = 1e-10;
    f = 0.02;

    while true
        eq = 1 / sqrt(f);
        eq2 = -2 * log10(e / 3.7 + 2.51 / (Re * sqrt(f)));

        if abs(eq - eq2) < tol
            break;
        else
            f = eq2^(-2);
        end
    end
end
```

Anexo B.5 Factor de compresibilidad

```
function z = calculatz(T, P)

% Constantes críticas
Tc = 33.19; % Temperatura crítica del hidrógeno en K
Pc = 1.313; % Presión crítica del hidrógeno en MPa
Zc = 0.305; % Factor de compresibilidad crítico
Vc = 64.1; %cm3/mol
mw = 2.01588;
R=8.31446261815324;

% Calcular Tr
P=P/10^6;
%T=T+273.15;
Tr = T / Tc;
Pr= P/Pc;

equation = @(Vr) Tr / (Zc * (Vr + 0.13636)-(1/8)) - (27 / 64) / (sqrt(Tr) * Zc^2 * (Vr +
0.13636)^2)-Pr;

% Opciones para fsolve
options = optimoptions('fsolve', 'Display', 'off', 'FunctionTolerance', 1e-8,
'OptimalityTolerance', 1e-8);

% Llamar a fsolve para encontrar la raíz
initial_guess = 2;
Vr = fsolve(equation, initial_guess, options);
rho=1/(Vr*Vc)*1000*mw; %kg/m3
rho2=P*10^6/(R*T)*mw/1000;

z=rho2/rho;
end
```

Anexo B.6 Viscosidad

```
function mu=visc(T,rho)
%temperatura en kelvin
a0=9.58737511232263E-01;
a1=-5.37931756541833E-02;
a2=-4.17130264021347E-02;
a3=4.01309021911078E-03;
a4=1.11460156680520E-05;

b1=1.50682400345535E-03;
b2=1.32122304497608E-03;
b3=2.20790728835293E-12;
b4=-7.46651846381023E-17;
b5=4.45098340713357E-15;

ek=30.41;
T=T/ek;

lnphi=a0*log(T)^0+a1*log(T)^1+a2*log(T)^2+a3*log(T)^3+a4*log(T)^4;
phi=exp(lnphi);
mu0=1.00697*(T*ek)^(1/2)/phi;
muex=b1*rho+b2*rho^2+b3*rho^6/(T^3)+b4*rho^8+b5*rho^8/T;

mu=mu0+muex;
```

Anexo C. Código de redes neuronales (Python)

Anexo C.1 Determinación de estructura

```
import torch
import torch.nn as nn
import torch.optim as optim
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
from sklearn.metrics import mean_squared_error
from sklearn.model_selection import train_test_split
from torch.utils.data import DataLoader, TensorDataset
import pandas as pd
import numpy as np

data = pd.read_csv('hydrogen_loss_data5.csv')

X = data[['Q', 'P_in', 'P_out', 'T_out', 'L', 'D', 'delta_h']]
y = data['hydrogen_loss']

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y, test_size=0.3, random_state=42)

# Normalización de datos
scaler = StandardScaler()
X_train = scaler.fit_transform(X_train)
X_test = scaler.transform(X_test)

# Tensores de PyTorch
X_train_tensor = torch.tensor(X_train, dtype=torch.float32)
y_train_tensor = torch.tensor(y_train.values, dtype=torch.float32).view(-1, 1)
X_test_tensor = torch.tensor(X_test, dtype=torch.float32)
y_test_tensor = torch.tensor(y_test.values, dtype=torch.float32).view(-1, 1)
```

```

train_dataset = TensorDataset(X_train_tensor, y_train_tensor)
test_dataset = TensorDataset(X_test_tensor, y_test_tensor)

train_loader = DataLoader(train_dataset, batch_size=32, shuffle=True)
test_loader = DataLoader(test_dataset, batch_size=32, shuffle=False)

# red neuronal
class NeuralNetwork(nn.Module):
    def __init__(self, input_dim, hidden_layers, neurons_per_layer):
        super(NeuralNetwork, self).__init__()
        layers = []
        for i in range(hidden_layers):
            layers.append(nn.Linear(input_dim if i == 0 else neurons_per_layer,
neurons_per_layer))
            layers.append(nn.ReLU())
        layers.append(nn.Linear(neurons_per_layer, 1)) # Capa de salida
        self.network = nn.Sequential(*layers)

    def forward(self, x):
        return self.network(x)

# Función para entrenar y evaluar la red
def train_and_evaluate(hidden_layers, neurons_per_layer):
    print(f"Evaluando configuración: {hidden_layers} capas ocultas, {neurons_per_layer}
neuronas por capa...")
    model = NeuralNetwork(X_train_tensor.shape[1], hidden_layers, neurons_per_layer)
    criterion = nn.MSELoss()
    optimizer = optim.Adam(model.parameters(), lr=0.001)

# Entrenamiento

```

```

for epoch in range(100):
    model.train()
    epoch_loss = 0
    for X_batch, y_batch in train_loader:
        optimizer.zero_grad()
        outputs = model(X_batch)
        loss = criterion(outputs, y_batch)
        loss.backward()
        optimizer.step()
        epoch_loss += loss.item()
    if (epoch + 1) % 10 == 0: # Mostrar progreso cada 10 épocas
        print(f"Época {epoch + 1}/100, Pérdida: {epoch_loss:.4f}")

# Evaluación
model.eval()
with torch.no_grad():
    y_train_pred = model(X_train_tensor).numpy()
    y_test_pred = model(X_test_tensor).numpy()

# Calculo RMSE
train_rmse = mean_squared_error(y_train, y_train_pred, squared=False)
test_rmse = mean_squared_error(y_test, y_test_pred, squared=False)

# Calculo R
train_corr = np.corrcoef(y_train.values.flatten(), y_train_pred.flatten())[0, 1]
test_corr = np.corrcoef(y_test.values.flatten(), y_test_pred.flatten())[0, 1]

print(f"Resultados: Train RMSE = {train_rmse:.4f}, Test RMSE = {test_rmse:.4f}, Train
Corr = {train_corr:.4f}, Test Corr = {test_corr:.4f}")
return train_rmse, test_rmse, train_corr, test_corr

```

```
# Arquitecturas
hidden_layers_list = [1, 2, 3, 4]
neurons_list = [8, 16, 32, 64, 128, 256]
results = []

for layers in hidden_layers_list:
    for neurons in neurons_list:
        results.append(train_and_evaluate(layers, neurons))
```

Anexo C.1 Predicción de pérdida.

```
import torch
import torch.nn as nn
import pandas as pd
import joblib
from sklearn.preprocessing import StandardScaler
```

```
# Definición NN
```

```
class NeuralNetwork(nn.Module):
    def __init__(self, input_dim):
        super(NeuralNetwork, self).__init__()
        self.network = nn.Sequential(
            nn.Linear(input_dim, 128),
            nn.ReLU(),
            nn.Linear(128, 128),
            nn.ReLU(),
            nn.Linear(128, 128),
            nn.ReLU(),
            nn.Linear(128, 1)
        )

    def forward(self, x):
        return self.network(x)
```

```
# Cargar modelo guardado
```

```
def load_model(input_dim, model_path):
    model = NeuralNetwork(input_dim)
    model.load_state_dict(torch.load(model_path))
    model.eval() # Modo evaluación
```

```

return model

# Función para evaluar nuevas entradas
def evaluate_model(model, scaler, input_data, delta):
    # Normalizar las nuevas entradas
    input_data_scaled = scaler.transform(input_data)
    input_tensor = torch.tensor(input_data_scaled, dtype=torch.float32)

    # Predicciones
    with torch.no_grad():
        predictions = model(input_tensor).numpy()*4.2/delta
    return predictions

# Ajustar scaler con datos originales (solo la primera vez)
data = pd.read_csv('hydrogen_loss_data5.csv')
X = data[['Q', 'P_in', 'P_out', 'T_out', 'L', 'D', 'delta_h']]
y = data['hydrogen_loss']
scaler = StandardScaler()
scaler.fit(X)
joblib.dump(scaler, 'scaler.pkl') # Guarda el scaler en un archivo

#evaluaciones posteriores
scaler = joblib.load('scaler.pkl')

# Crear el modelo y cargar los pesos guardados
input_dim = 7
model_path = 'model_weights.pth'
model = load_model(input_dim, model_path)

```

```

new_data = pd.DataFrame({
    'Q': [2100], #kmol/h
    'P_in': [13], #MPa
    'P_out': [8.327248551], #MPa
    'T_out': [17], #°C
    'L': [100000], #m
    'D': [0.127], #m
    'delta_h': [0] #m
})

delta = 4.2 #mm

# Evaluar nuevas entradas
predictions = evaluate_model(model, scaler, new_data,delta)
#print("Nuevas entradas:")
#print(new_data)
print("Predicciones de pérdida de hidrógeno:")
print(predictions)

```