

34.
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Química

EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

"ANALISIS COMPARATIVO DE METODOLOGIAS PARA
MINIMIZAR EL AGUA DE DESECHO EN
PROCESOS INDUSTRIALES"

T E S I S
Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO
p r e s e n t a
ENRIQUE GONZALEZ VALLADOLID



México, D.F.

1999

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

222/19



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

Presidente Prof. Ortiz Ramírez José Antonio

Vocal Prof. Montiel Maldonado Celestino

Secretario Prof. Rangel Dávalos Humberto

1er Suplente Prof. Torres Barrera Rodolfo

2do Suplente Prof. Rivera Toledo Martín

Sitio donde se desarrolló el tema



INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Asesor del tema

Ing. Humberto Rangel Dávalos

Humberto Rangel D.

Supervisor técnico

Dr. Víctor Briones Vallejo

V. Briones V.

Sustentante

Enrique González Valladolid

E. González V.

AGRADECIMIENTOS

**Al Ing. Humberto Rangel Dávalos
por su asesoría y apoyo durante el
desarrollo de esta tesis.**

**Al Dr. Víctor Briones Vallejo por
su asesoría y apoyo durante el
desarrollo de esta tesis.**

**Al Departamento de Diseño de Equipo de Proceso
del Instituto Mexicano del Petróleo, personal y
compañeros de trabajo por el apoyo brindado
durante el tiempo de desarrollo de esta tesis.**

**A mi papá Ismael Enrique,
por sus enseñanzas.**

**A mi mamá María de la Luz,
por su consejo y aliento cuando lo necesitaba.**

**A mi hermana Elizabeth,
esperando que logre sus sueños.**

**A mi hermano Marcos,
que persevere y que alcance la cima.**

**A Rocío,
por brindarme su amistad desinteresada.**

A los compañeros de la Facultad de Química.

**A los profesores de la Facultad de Química
y en general a todos los que intervinieron en
mi educación.**

INDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCION.....	7
1.1 Importancia en la minimización de agua de desecho.....	7
1.2 Un panorama de la Tesis	8
CAPITULO 2 DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES.....	11
CAPITULO 3 METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA.....	16
3.1 Nociones preliminares de redes de intercambio de masa (RIM).....	16
3.1.1 Descripción del problema.....	17
3.1.1.1 Exposición del problema.....	17
3.1.1.2 Suposiciones básicas.....	18
3.1.2 Diagrama de Intervalos de Composición.....	20
3.2 La metodología de diseño.....	25
3.2.1 Objetivos de diseño.....	25
3.2.1.1 Costo mínimo de los Agentes de Separación de Masa (ASM).....	26
3.2.1.2 Número mínimo de Unidades de Intercambio de Masa.	26
3.3 Síntesis automática de las redes de intercambio de masa.....	28
3.3.1 Problema de costo de servicios mínimos (LP).....	28
3.3.1.1 Concepto de pinch de intercambio de masa.....	32
3.3.2 Síntesis de la red (MILP).....	32
CAPITULO 4 METODOS DE ANALISIS PINCH.....	37
4.1 Establecimiento de objetivos en el agua de desperdicio para contaminantes simples.....	37

INDICE

4.2 Diseño para minimizar el agua de desperdicio.....	44
4.2.1 Método 1: fuerzas impulsoras máximas	44
4.2.2 Método 2: número mínimo de fuentes de agua	49
CAPITULO 5 CASO DE ESTUDIO	54
5.1 Planteamiento del problema	54
5.2 Métodos de Programación Matemática.....	55
5.3 Métodos de análisis pinch	56
5.4 Discusión de resultados.....	61
CONCLUSIONES.....	64
APENDICE.....	67
A. Formulación de los problemas LP y MILP del capítulo 3.....	67
A.1. Tabla de intervalos de composición desarrollada para el LP para el problema de ejemplo de recuperación del zinc.....	67
A.1.1 Formulación del problema de costos (LP).....	68
A.2 Tabla de intervalos de composición desarrollada para el MILP para el problema de ejemplo de recuperación del zinc.....	70
A.2.1 Formulación del problema de síntesis de la red (MILP).....	71
B. Formulación de los problemas LP y MILP del capítulo 5	74
B.1. Tabla de intervalos de composición desarrollada para el LP y el MILP para el caso de estudio (absorción del SO ₂)	74
B.1.1 Formulación del problema de costos (LP)	74

INDICE

B.1.2 Formulación del problema de síntesis de la red (MILP).....	75
C. Nomenclatura.....	78
D. Bibliografía.....	81

CAPITULO I
INTRODUCCION

1.1 Importancia en la minimización del agua de desecho.

Desde la Revolución Industrial, los centros de actividad industrial crecieron como nunca antes en la historia de la humanidad, este proceso se ha acelerado y continúa en expansión. Las aguas de desecho resultado de todas esas actividades recibieron escasa atención hasta poco antes de la segunda mitad del siglo XX. Para entonces, la conciencia creciente sobre el abasto limitado del agua inició una actitud general para reducir la carga de contaminantes impuesta a este recurso. En consecuencia, se crearon organismos regulatorios que a través de leyes y reglamentos regían cada vez más estrictamente dichas descargas.

Cada año la mayoría de las industrias de proceso gastan enormes cantidades de agua ya sea en forma líquida o en forma de vapor. En los sistemas de servicios se emplea como agente de transferencia de calor tanto como vapor o como agua de enfriamiento; por ejemplo los sistemas de servicios generan aguas de desecho en los sangrados de las calderas y de las torres de enfriamiento. Dentro de un proceso el agua se contamina al ponerse en contacto con las materias primas.

Las plantas de procesos industriales generan una gran variedad de contaminantes que frecuentemente son difíciles y costosos de tratar. Por otra parte, las características del agua de desperdicio varían significativamente de una industria a otra y aún dentro de la misma planta varían entre varios servicios.

El problema con muchos sistemas de tratamiento de efluentes es que no hacen mucho para resolver el problema del desperdicio y lo mueven de un lugar a otro. "Una vez que se crea el desperdicio no se puede destruir"⁴. Se puede concentrar, cambiar su forma física, su forma química pero no se puede eliminar. Otro inconveniente es la relativa volatilidad de cualquier actividad manufacturera, es decir mientras que la ingeniería sanitaria tiende a anticiparse muchas décadas o incluso siglos, a la vida potencial de un servicio dado, la manufactura puede cambiar muy rápidamente conforme se

⁴ Dalton J. A New system of chemical philosophy, 1808.

desarrollan nuevos productos o conforme la ciencia y la tecnología ofrecen un nuevo enfoque a un producto.

La mejor solución para el problema completo es evitar la producción de desperdicio—minimización del desperdicio. Si estos desperdicios pueden ser minimizados desde su fuente, no sólo los costos de tratamiento de sus efluentes se reducirán sino también los costos de las materias primas.

1.2 Un panorama de la Tesis

En los siguientes capítulos se abordarán dos metodologías diferentes para minimizar el agua de desecho de los procesos industriales. A pesar de que los efluentes rara vez tienen un sólo contaminante, en ambas metodologías los objetivos de separación son fijados para un componente simple (clave). La selección de los objetivos de separación de componentes simples es una práctica común en muchos procesos industriales (e.g. H_2S en el endulzamiento del gas de horno de coque, SO_2 en la desulfurización del gas combustible, CO_2 en la manufactura de hidrógeno/amoniaco, H_2O en el gas secador por adsorción, $CuSO_4$ en la lixiviación de menas calcinadas, y en la extracción del ácido acético de corrientes acuosas de ácido acético), aún si más de un componente necesita ser transferido.

En el Capítulo 3 se presentará el primero de estos métodos. Propuesto por El-Halwagi y Manousiathakis (1989 y 1990), está fundamentado en programación matemática. Este procedimiento sintetiza automáticamente una Red de Intercambio de Masa en la cual la masa de un componente clave es intercambiada entre un conjunto de corrientes ricas y un conjunto de corrientes pobres. Se presenta un procedimiento de síntesis de dos etapas que emplea una diferencia de composición mínima permisible para todos los pares posibles de corrientes pobres-ricas. En la etapa uno, se resuelve un problema de programación lineal (LP) para determinar el costo mínimo de los agentes de separación de masa y distribuir los cuellos de botella termodinámicos (puntos de pinch)

CAPITULO 1

INTRODUCCION

resuelve un problema lineal mixto-entero (MILP) para proporcionar redes de servicios de costo mínimo en las cuales el número de unidades intercambiadoras de masa sea minimizado. Se resuelve un ejemplo de relevancia industrial. El problema de ejemplo indirectamente minimiza el agua de desperdicio pues lo que realmente se obtiene son otros agentes de separación minimizados, sin embargo dicho problema sirve para ilustrar el potencial de la metodología de síntesis propuesta. Más adelante, en el capítulo 5 se resolverá el caso especial de la síntesis de Redes de Intercambio de Masa que consiste en un sólo agente de separación de masa (i.e. agua).

En el capítulo 4 se discutirá el método de análisis pinch para la minimización de agua de desecho. En esta metodología propuesta por Wang y Smith (1994), las restricciones debidas a las fuerzas mínimas de la transferencia de masa, incrustamiento del equipo, limitaciones por corrosión, etc. son incluidas directamente en la formulación del problema; primero se fijan los objetivos que maximizan el re-uso del agua, y después se procede a diseñar la red que cumpla con ellos por cualesquiera de los dos procedimientos de diseño propuestos. El primer procedimiento de diseño maximiza las fuerzas impulsoras en procesos individuales mientras que el segundo minimiza el número de fuentes de agua para cada proceso, vía explotación de la derivación y el mezclado. El enfoque adoptado es enteramente conceptual.

Finalmente, en el capítulo 5 se atacará el caso de estudio de la absorción del SO_2 en agua por las dos metodologías expuestas. Primero se utilizará la Programación Matemática para obtener el flujo mínimo (y de aquí el costo mínimo también) y la configuración de la red de intercambio de masa. Después se utilizará la metodología de análisis pinch para obtener igualmente el flujo mínimo y la red que cumpla con este objetivo. Por último se compararán los resultados obtenidos con ambos enfoques.

CAPITULO 2
DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES

DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES

En la década de los setenta se presentaron muchas ideas para la recuperación del agua de desperdicio y su re-uso en la industria de refinación del petróleo. Estos documentos describieron exclusivamente los sistemas de tratamiento de agua de desperdicio para la ejecución de descarga cero. También se hicieron varios intentos empleando los enfoques de sistema como en los métodos de diseño óptimo de tratamiento de agua de desperdicio. La revisión detallada de estos estudios fue hecha por Mishra et al.(1974, 1975); en esta investigación se puede encontrar mucha información sobre estudios de optimización en las unidades de proceso para tratamiento de agua de desecho. Sin embargo, los estudios presentados hasta principios de los ochentas, solamente cubrían los sistemas de tratamiento de agua de desperdicio donde la cantidad de agua se conocía de antemano y su reducción no era tomada en cuenta.

Por otra parte el área de la síntesis de procesos químicos ha recibido considerable atención en las dos décadas pasadas. Se pueden encontrar en la literatura revisiones extensas del gran número de publicaciones en este campo (e.g. Hendry et. al. 1973; Hlavacek, 1978; Nishida et. al., 1981). En particular, el problema de la síntesis de sistemas de separación ha sido el tema de un vigoroso esfuerzo de investigación debido a los costos capital y de operación significativos asociados con los procesos de separación usados en las plantas químicas. La tarea de la síntesis de sistemas de separación se puede definir como sigue (e.g., Floudas, 1987): "Dado un conjunto de corrientes multicomponentes alimentadas de condiciones conocidas, sintetizar la secuencia de separación que pueda separar las corrientes alimentadas en varias corrientes de productos multicomponentes de condiciones conocidas con un costo mínimo de negocio." Una manera de clasificar los procesos de separación es de acuerdo a la naturaleza del agente de separación empleado el cual puede tomar la forma de energía o masa (King 1980). Ejemplos de procesos de agentes de separación energéticos son la destilación, cristalización, y evaporación, mientras que los procesos de agentes de separación de masa son la absorción, desorción, intercambio iónico etc. Los esfuerzos en el campo de la síntesis de sistemas de separación le han incumbido primeramente a la síntesis de sistemas de separación basados en la destilación. Una muy buena revisión de los enfoques de síntesis para los trenes de destilación es proporcionada por Westerberg (1985). Sorpresivamente, mucha menos atención se ha

DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES

dirigido hacia las otras importantes categorías de separadores, principalmente aquellas que usan agentes separativos de masa (ASM's) tales como solventes, adsorbentes, etc.

Los intentos más tempranos para sintetizar los sistemas de separación que involucran el uso de agentes de separación de masa datan de los tempranos 70's. Rudd y colaboradores (Sirola et.al., 1971; Rudd et al., 1973) desarrollaron un enfoque heurístico para la síntesis de secuencias de separación multicomponentes, como parte de un programa general de diagrama de proceso llamado AIDES. Thompson y King (1972) emplearon programación heurística y algorítmica para seleccionar tanto la secuencia y los tipos de procesos de separación. Stephanopoulos y Westerberg(1976) propusieron un enfoque evolutivo a la síntesis de las secuencias de separación multicomponentes. Después esta estrategia fue refinada por Seader y Westerberg (1977), quienes desarrollaron una estrategia combinada heurística y evolutiva para la síntesis de secuencias simples de separación. Motard y colaboradores (Mahalec y Motard, 1977; Nath y Motard, 1981; Lu y Motard, 1985) desarrollaron una metodología computarizada para la síntesis preliminar de diagramas, en cuyas tareas de separación están la síntesis y el estimado de costos empleando un conjunto de reglas heurísticas y evolutivas. Liu y sus colegas (Nadgir y Liu, 1983; Liu, 1987; Cheng y Liu, 1988) propusieron una técnica heurística simple-ordenada para la síntesis preliminar de secuencias desordenadas de separación multicomponentes. Ellos desarrollaron herramientas flexibles y efectivas para representar el problema de la síntesis y analizar la factibilidad técnica de las tareas de separación o divisiones de producto. Un tratamiento de programación mixta (real-entera) para la síntesis de diagramas de procesos integrados ha sido propuesto por Grossmann (1985). Esta formulación puede servir como estructura para la síntesis de sistemas de separación. Douglas (1985) presentó un procedimiento de decisión jerárquica el cual proporciona un útil criterio cualitativo para la selección de la tarea de separación. Floudas (1987) parametrizó el problema empleando una superestructura, la cual introduce configuraciones alternativas de separación de interés La solución del problema de programación no lineal entonces determina la configuración final de la red. Muraki y Hayakawa (1988) desarrollaron una estrategia evolutiva de dos etapas para la síntesis de procesos

DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES

de separación multicomponentes con separadores no agudos. La primera etapa es identificar la secuencia de separación, mientras la segunda es buscar los grados de separación.

A pesar de las contribuciones considerables aportadas por todos los métodos antes mencionados, todos estos procedimientos tenían una limitación en común: no se dirigían al problema de minimizar el costo de los agentes de separación de masa sujetos a las restricciones termodinámicas impuestas por las relaciones de equilibrio de fases.

Estas limitaciones fueron superadas cuando El-Halwagi y Manousiathakis (1989) se dirigieron al problema más general del intercambio de masa entre un conjunto de corrientes ricas de proceso y un conjunto de corrientes pobres. Su enfoque fue adaptado de la metodología desarrollada para redes intercambiadoras de calor por Linnhoff y Hindmarsh(1983). El-Halwagi y Manousiathakis(1989) definieron una diferencia de concentración mínima permisible que se aplicó a través de la red de intercambio de masa. También, el método sólo se aplicó a un solo componente clave. Más tarde El-Halwagi y Manousiathakis (1990 a, 1990 b) automatizaron el enfoque e incluyeron regeneración. En la primera etapa de su enfoque automatizado, las restricciones termodinámicas fueron empleadas para formular un problema de programación lineal (LP) cuya solución determinaba el costo mínimo y los puntos de pinch que limitan el intercambio de masa entre las corrientes ricas y pobres. Entonces en la segunda etapa un problema transbordo de programa lineal entero mixto (MILP) fue solucionado para identificar el número mínimo de unidades de intercambio de intercambio de masa.

El problema de la distribución optima del agua en una refinería del petróleo ha sido atacado por Takama *et al* (1980). Su enfoque primero generó una superestructura de todas las oportunidades de re-uso y regeneración. Esta superestructura entonces fue optimizada y las características no económicas del diseño, removidas. El-Halwagi *et al.*(1992) aplicaron su enfoque más tarde al problema específico del tratamiento de fenoles en las aguas de desperdicio de una refinería del petróleo. Y más recientemente, Wang y Smith (1994) desarrollaron un enfoque alternativo a la minimización del agua de desperdicio. Las redes cuentan con varias operaciones en las cuales el

DISCUSION DE LOS DESARROLLOS ANTERIORES

agua se usa para remover cierto contaminante. Se fijan los objetivos que maximizan el re-uso del agua y encontrando la cantidad de agua mínima, se procede a diseñar la red por alguno de los dos métodos que ellos propusieron. El tratamiento de estos autores es conceptual excluyéndose la programación matemática del problema.

CAPITULO 3
METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

3.1 Nociones preliminares de Redes de Intercambio de Masa (RIM)

Por "síntesis de Redes de Intercambio de Masa (RIM)", se entiende la generación sistemática de una red de costo efectivo de intercambiadores de masa con el propósito de transferir preferencialmente ciertas especies de un conjunto de corrientes ricas a un conjunto de corrientes pobres. Un intercambiador de masa puede ser cualquier operación de transferencia de masa de contacto directo a contracorriente, que usa un Agente de Separación de Masa (ASM) (e.g., absorción, desorción, adsorción, extracción líquido-líquido, lixiviación e intercambio iónico). Los candidatos potenciales para el uso de RIM's en las industrias de procesos químicos se encuentran en abundancia en la preparación de alimentos, separación de producto, terminación de producto, y recuperación de materiales valiosos. El énfasis fuerte y reciente en la minimización de desperdicio proporciona una dimensión adicional a la aplicación industrial de síntesis de RIM. El problema del diseño de una red de recirculación/re-uso para la minimización de residuos peligrosos se caracteriza frecuentemente por la existencia de un número considerable de corrientes de proceso que pueden ser ricas o pobres en algunas especies. La labor de transferir preferencialmente un conjunto de especies peligrosas de las corrientes ricas a las corrientes pobres se puede resolver efectivamente a través del enfoque de la síntesis de RIM.

La analogía entre la transferencia de masa y de calor ha sido ampliamente reconocida; de este modo, en muchos aspectos, la transferencia de masa de un conjunto de corrientes ricas a un conjunto de corrientes pobres corresponde a la transferencia de calor de un conjunto de corrientes calientes a un conjunto de corrientes frías. Sin embargo se debe notar que una extensión directa de la tecnología RIC (redes de intercambio de calor) a la síntesis de RIM's no es posible. Esto se atribuye a las diferencias fundamentales entre el mecanismo de transporte y los criterios de equilibrio en ambos casos. Ciertamente, la síntesis de RIM's representa un problema más general y de más altas dimensiones que las RIC's. En el intercambio de calor, el equilibrio térmico simplemente implica que la temperatura tanto de la corriente caliente y la fría es la misma gracias a la identidad de cada corriente. De este modo, en la síntesis de RIC's, la temperatura representa el puro criterio de

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

equilibrio para el sistema, independientemente del número o la naturaleza de las corrientes. Por otra parte, son las características de la fase de equilibrio del sistema soluto-solvente las que gobiernan la distribución del soluto entre dos fases en intercambio de masa. Otra diferencia significativa entre la síntesis de RIC y la RIM proviene del número de transferibles, cantidades conservadas en el último caso. Ciertamente, en la síntesis de RIC solamente la energía se transfiere, mientras que en la síntesis de RIM ocurre la transferencia de varias especies conservadas.

3.1.1 Descripción del problema

3.1.1.1 Exposición del problema

El problema de la síntesis general de RIM puede ser expuesto como sigue:

Dado un conjunto $R = \{i \mid i=1, N_R\}$ de corrientes ricas de proceso, un conjunto $S = \{j \mid j=1, N_S\}$ de corrientes pobres de proceso (o ASM's de proceso), se tiene que sintetizar una red de unidades de intercambio de masa que puedan transferir preferencialmente un conjunto de ciertas especies de las corrientes ricas a las corrientes pobres al mínimo costo de riesgo.

Cada corriente rica tiene una razón de flujo másico G_i y tiene que ser llevada de una composición de suministro y_i^s a una composición de meta y_i^t . De manera similar, cada corriente pobre de proceso tiene un flujo másico L_j el cual está limitado por la siguiente restricción de disponibilidad

$$L_j \leq L_j^c \quad (1)$$

donde L_j^c es el flujo máximo disponible de esa corriente. Cualquier corriente pobre tiene una composición de suministro x_j^s y una composición de meta x_j^t . La naturaleza de tal restricción puede ser:

- Física, e.g., máxima solubilidad del soluto en el solvente.
- Económica para optimizar el costo de cualquier separación subsecuente de la corriente pobre efluente.
- Técnica, para prevenir corrosión excesiva, viscosidad o floculación.

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

- Ambiental como se impone por alguna regulación de protección ambiental.

Para remarcar la esencia de la metodología de diseño, se ha decidido emplear varias suposiciones que simplifican la exposición del procedimiento.

3.1.1.2 Suposiciones básicas

Las siguientes suposiciones básicas serán utilizadas en el procedimiento de síntesis propuesto. Sin embargo estas suposiciones pueden ser flexibilizadas a expensas de un incremento en los esfuerzos computacionales. Estas suposiciones son:

1. El flujo de masa de cada corriente permanece esencialmente invariable conforme pasa por la red.
2. Todas las eficiencias de separación requeridas están basadas en el intercambio de un componente simple (clave).
3. La recirculación y el mezclado de corrientes no se permite dentro de la red.
4. En el rango de composiciones involucrado, la relación de equilibrio gobernante en la distribución del componente clave entre una corriente rica y una corriente pobre j -ésima es lineal e independiente de la presencia de otros componentes solubles en la corriente rica, i.e.

$$y = m_j x_j + b_j \quad (j = 1, 2, \dots, N_c) \quad (2)$$

donde se supone que tanto m_j y b_j son constantes cuyos valores dependen de las características del sistema binario que involucra el soluto clave y la corriente pobre j .

5. Todas las corrientes pobres son ASM's de un sólo paso por la red.
6. La red opera isotérmicamente y bajo presión constante.

La primera suposición es razonable cuando variaciones de composición relativamente pequeñas son requeridas, o cuando la contradifusión equivalente toma lugar de las corrientes pobres a las corrientes ricas. Sin embargo si el cambio en los flujos son considerables, el procedimiento puede ser fácilmente modificado para manejar flujos de los componentes no transferibles (inertes), en lugar

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

de los flujos de las corrientes completas, y las razones de masa (Kg componente clave/Kg componentes inertes) en lugar de las fracciones masa. En la segunda suposición, los objetivos de separación son fijados para un componente simple (clave). La selección de los objetivos de separación de componentes claves es una práctica común en muchos procesos industriales aún cuando se requiera transferir más de un componente (e.g H_2S en el endulzamiento del gas de horno de coque, SO_2 en la desulfurización del gas combustible, CO_2 en la manufactura de hidrógeno/amoniaco, H_2O en el gas secador por adsorción, $CuSO_4$ en la lixiviación de menas calcinadas, y en la extracción del ácido acético de corrientes acuosas de ácido acético). La tercera suposición excluye la posibilidad de recirculación. Esta suposición puede ser flexibilizada por la creación de una estructura de la red parametrizada que pueda contar con recirculación de corrientes y mezclado dentro de la red.

La cuarta suposición establece que la relación de equilibrio sea lineal dentro del rango de composiciones de operación. Si la relación de equilibrio es no lineal y no puede ser linealizada con un grado de precisión razonable dentro del rango de operación, se puede linealizar simplemente sobre intervalos discretos. En este caso, los coeficientes m_j y b_j variarán de un intervalo al otro. La cuarta suposición también indica que las relaciones de equilibrio para la transferencia de varios componentes de las corrientes ricas a las corrientes pobres son mutuamente independientes. Por ejemplo, en la absorción de un gas multicomponente, esta suposición será válida si todos excepto uno de los componentes son sustancialmente insolubles en el líquido, o si las soluciones ideales están formadas en la fase líquida. Existen varias aplicaciones importantes que caen dentro de estas dos categorías. Una manera de clasificar a las corrientes pobres dentro de los ASM's es por un sólo paso y por regenerables. Aquí sólo se atenderá a la primera categoría, como se indica por la quinta suposición. La sexta y última suposición establece que la RIM opera bajo condiciones tanto isotérmicas como isobáricas.

3.1.2 Diagrama de Intervalos de Composición

La noción de diagrama de intervalos de composición (DIC) puede ser utilizada para incorporar restricciones termodinámicas al procedimiento de síntesis. El DIC emplea varias escalas de composición que son una correspondencia una con otra. Para establecer esta correspondencia entre varias escalas de composición, primero se introducirá la noción "diferencia de composición mínima permisible".

Se considera el intercambiador de masa mostrado en la figura 3.1. Un balance de materia en el componente clave que es transferido de la corriente i a la corriente j , está dado por

$$G_i(y_i^{\text{in}} - y_i^{\text{out}}) = L_j(x_j^{\text{out}} - x_j^{\text{in}}) \quad (3)$$

la cual representa la ecuación de la línea de operación. Por otra parte, la relación de la línea de equilibrio está dada por la ec. 2. Se supondrá que se requiere reducir la composición de la corriente rica de y_i^{in} a y_i^{out} y que la razón L_j/G_i no está fija. Cuando el valor de x_j^{in} se especifica, la composición de salida máxima teórica de la corriente pobre, $x_j^{\text{out}*}$, está en equilibrio con y_i^{in} .

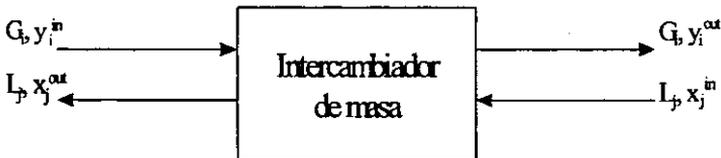


Figura 3.1. Un intercambiador de masa

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Sin embargo es necesario un intercambiador infinitamente grande para llevar a cabo esta tarea de transferencia. De este modo, es necesario asignar un valor mínimo para la diferencia entre las composiciones de operación y de equilibrio de la corriente pobre para evitar el diseñar una unidad excesivamente grande. Este valor se llama diferencia de composición mínima permisible y se denota por ϵ_{ij} (figura 3.2a).

De manera similar, cuando se especifica x_j^{out} , la composición de entrada máxima teórica de la corriente pobre x_j^{in*} , está en equilibrio con y_i^{out} . Sin embargo como se muestra en la figura 3.2b, la composición máxima de entrada factible de la corriente pobre, $x_j^{in,max}$, es x_j^{in*} menor que ϵ_{ij} .

De este modo para cualquier valor prevaleciente de y_i , es prácticamente factible transferir el componente clave de una corriente rica a una corriente pobre cuando se satisface la siguiente condición

$$x_j \leq \frac{y_i - b_j}{m_j} - \epsilon_{ij} \quad (4a)$$

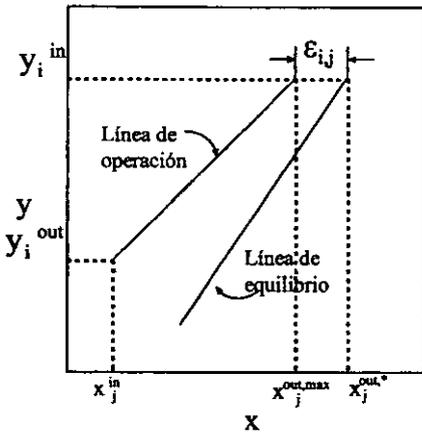


Figura 3.2a. Diferencia de composición mínima permisible en el extremo rico

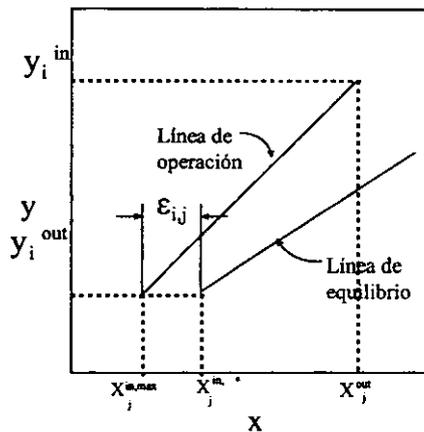


Figura 3.2b. Diferencia de composición mínima permisible en el extremo pobre

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

donde la igualdad se aplica en los casos donde la composición máxima prácticamente factible del componente clave en la corriente pobre es conseguida, i.e.

$$x_j^{max} = \frac{y_i - b_j}{m_j} - \epsilon_{i,j} \quad (4b)$$

La diferencia de composición mínima permisible es un parámetro optimizable. Cuando $\epsilon_{i,j}$ está cercano a cero, se requerirán separadores infinitamente grandes y, en consecuencia, el costo de capital de la red será infinito. El costo de ASM's, sin embargo, estará en un mínimo. Cuando $\epsilon_{i,j}$ es incrementado, el costo de operación se incrementará mientras el costo fijo descenderá. En general, el costo total anualizado pasará a través de un mínimo que corresponde al valor óptimo de la diferencia de composición mínima permisible. Por simplicidad, a lo largo de este capítulo el valor de $\epsilon_{i,j}$ será fijado en 0.0001. Habiendo establecido la noción de diferencia de composición mínima permisible, se está ahora en posición de construir el DIC.

En el DIC, son generadas las N_s+1 escalas de composición para el componente clave. Primero, se establece una escala de composición, y, para las corrientes ricas. Es importante notar que, de acuerdo a la cuarta suposición, las relaciones de equilibrio son invariables por la presencia de otros componentes solubles en las corrientes ricas, Esto permite el uso de una escala simple, y, para el componente clave en todas las corrientes ricas, aunque cada corriente rica pueda contener varios componentes que no existen en las otras corrientes. Entonces, usando la ec. 4b, se pueden crear las N_s escalas de composición correspondientes para las corrientes de proceso pobres.

En el DIC, cualquier corriente de proceso se representa por una flecha. La cola de cada flecha corresponde a la composición de suministro de esa corriente, mientras que la punta representa la composición objetivo para una corriente rica o la composición de salida restringida para una corriente pobre. Después, se establece una serie de intervalos de composición que la mayor parte de las veces corresponden a las puntas y colas de estas flechas. En este caso, el número de los intervalos del problema puede ser relacionado al número total de corrientes de proceso a través de la sig. expresión

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

$$N_{int} \leq 2(N_R + N_S) - 1 \quad (5)$$

donde la igualdad, se aplica en los casos donde no coincidan dos puntas o dos colas.

A lo largo de esta sección y las siguientes, se procederá a ilustrar los conceptos básicos del procedimiento de síntesis propuesto considerando el siguiente ejemplo de recuperación de zinc de una planta de lavado químico de metal, que está basado en los datos extraídos de las siguientes referencias: Parthasaradhy (1989), Wild (1987), Cushine (1985), Andersson y Reinhardt (1983) y Thorsen (1983).

EJEMPLO: RECUPERACION DE ZINC DE UNA PLANTA DE LAVADO QUIMICO DE METAL

El lavado químico es un proceso importante en la industria de galvanizado y acabado metálico. Una solución de limpieza químico, típicamente ácido clorhídrico es usada para remover el óxido, productos de picaduras o de corrosión de la superficie metálica. El licor de lavado gastado contiene cloruro de zinc y cloruro ferroso como los dos mayores contaminantes. Después de que el metal abandona el baño químico, se lava con agua para lavar la película remanente de químicos adherido a la superficie de la pieza metálica. Las características básicas del proceso están mostradas en la figura 3.3.

Una manera de regenerar el licor de lavado químico gastado es emplear operaciones de intercambio de masa para recuperar selectivamente cloruro de zinc de la solución. El licor libre de zinc es entonces alimentado a un quemador de aspersión en el cual el cloruro ferroso que a su vez es absorbido y reciclado al baño químico. Normalmente la operación de lavado gasta cantidades significativas de agua con el cloruro de zinc siendo el principal contaminante. Así pues, si no se trata para la remoción del zinc, el agua de desperdicio de lavado puede causar problemas serios tanto económicos como ambientales.

El propósito del problema es sintetizar sistemáticamente una RIM de costo-efectivo que pueda recuperar el cloruro de zinc proveniente del licor de lavado gastado, R_1 , y el agua de desperdicio

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

enjuague, R_2 . Se proponen dos procesos de intercambio de masa para la recuperación del zinc; a saber extracción con solventes e intercambio iónico. Para la extracción con solventes, se proponen tres ASM candidatos: Tributíl fosfato, S_1 , Triisooctilamina, S_2 , y ácido 2-dietil-1-hexilfosfórico, S_3 .

Para el intercambio iónico, se proponen dos resinas: una resina de base fuerte, S_4 , y una resina de base débil, S_5 .

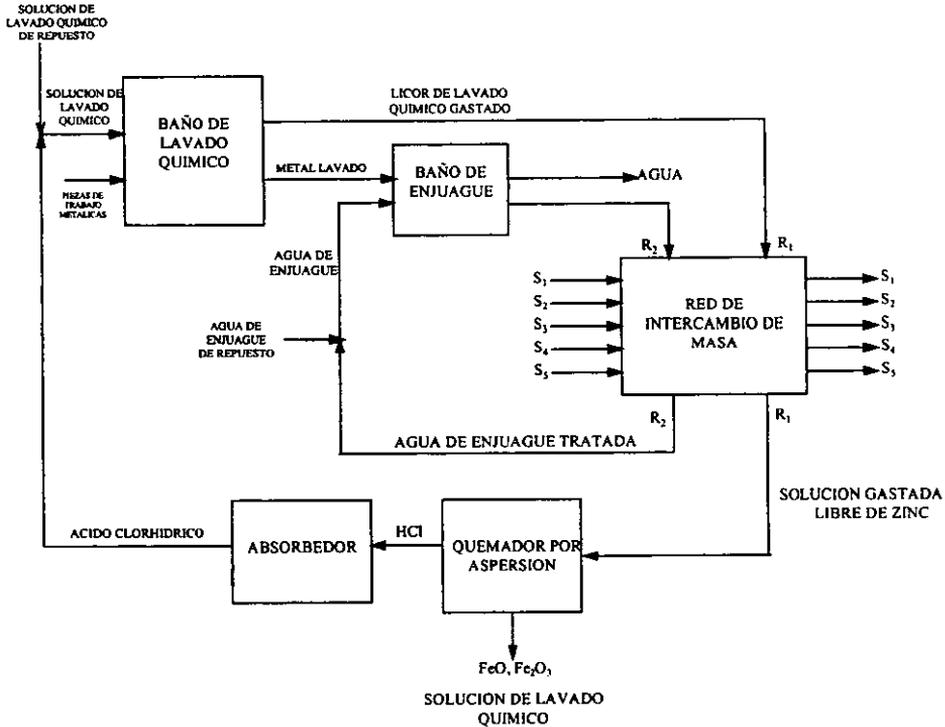


Figura 3.3. Recuperación de zinc de una planta de acabado metálico.

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Dentro del rango de composiciones involucradas en el ejemplo, las relaciones de equilibrio para el cloruro de zinc en la corriente pobre están dadas por

$$y = 0.845x_1$$

$$y = 1.134x_2 + 0.010$$

$$y = 0.632x_3 + 0.020$$

$$y = 0.376x_4 + 0.0001$$

$$y = 0.362x_5 + 0.002$$

Los datos numéricos para este ejemplo se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Datos de corriente para el problema de ejemplo de la recuperación de zinc

Corriente Rica				Corriente Pobre			
Corriente	G_i (Kg/s)	y_i^r	y_i^p	Corriente	L_j^c (Kg/s)	x_j^r	x_j^p
R ₁	0.2	0.08	0.02	S ₁	∞	0.0060	0.0600
R ₂	0.1	0.03	0.001	S ₂	∞	0.0100	0.0200
				S ₃	∞	0.0090	0.0500
				S ₄	∞	0.0001	0.0100
				S ₅	∞	0.0040	0.0150

Como se ha discutido previamente, el primer paso en el procedimiento propuesto es incorporar la termodinámica al problema de síntesis creando el DIC. La tabla 3.2 ilustra el DIC para el problema de ejemplo. Se supuso una diferencia de composición mínima permisible de 0.0001 para todas las corrientes.

3.2 La metodología de diseño

3.2.1 Objetivos de Diseño

En el desarrollo de una metodología de síntesis de la red, es deseable identificar las propiedades que están compartidas por todas las configuraciones concebibles de la red. Tales propiedades pueden ayudar a reducir la dimensionalidad del problema de síntesis de la red inherentemente combinatorial. Más aún pueden servir como objetivos de diseño cuando las parametrizaciones finitas del "espacio de diseño" son consideradas. En el caso de la síntesis de RIM's, el desarrollo de estos objetivos está basado en las consideraciones termodinámicas y económicas sin compromiso previo

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

con ninguna configuración de la red en particular. Los objetivos de diseño identificados en la metodología son los siguientes:

3.2.1.1 Costo Mínimo de los Agentes de Separación de Masa (ASM).

La termodinámica puede ayudar a determinar la cantidad mínima de ASM's requeridos para manejar la eficiencia de intercambio asignada. También puede ser utilizada en la determinación del costo mínimo de las corrientes pobres. Este objetivo ayuda a minimizar el costo de operación de la red y también en muchas aplicaciones industriales, tiene un profundo impacto en la economía de los sistemas de separación. Por ejemplo, en la absorción de gas, Astarita et al. (1983, p 26) establecieron que: " La razón de circulación de solvente es el factor simple más importante en la economía del tratamiento de gas con solventes químicos. La razón de circulación de solvente, a causa de su influencia en el tamaño de las bombas, líneas, intercambiadores de calor, y torre de regeneración, tiene una gran influencia en el costo capital de las plantas de tratamiento de gas. La razón de solvente tiene también una mayor influencia en los requerimientos de energía (vapor) para la regeneración de solvente, por esto la eficiencia del calor del recalentador está asociado directamente con la razón de líquido". El problema de determinar el costo mínimo de las corrientes pobres será aludido como el "problema de costo de servicios mínimos", por lo que cualquier red que cuente con el costo mínimo de ASM's será la red con servicios mínimos.

3.2.1.2 Número Mínimo de Unidades de Intercambio de Masa.

La combinatoria determina el Mínimo Número de Unidades de Intercambio de Masa. que se requieren en la red. Este objetivo intenta minimizar indirectamente el costo fijo de la red puesto que el costo de cada intercambiador es usualmente una función cóncava del tamaño de la unidad.

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Tabla 3.2. Diagrama de intervalos de composición para el problema de ejemplo.

Intervalo	corrientes ricas		corrientes pobres				
	y	R_i	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
0	0.08		0.0946	0.0616	0.0948	0.2124	0.2154
1	0.0517		0.061	0.0366	0.05	0.137	0.1371
2	0.0508		0.06	0.0359	0.0486	0.1347	0.1347
3	0.0328		0.0387	0.02	0.0201	0.0869	0.085
4	0.03		0.0354	0.0175	0.0157	0.0794	0.0772
5	0.0258		0.0304	0.0138	0.009	0.0681	0.0655
6	0.0215		0.0253	0.01	0.0022	0.0567	0.0536
7	0.02		0.0236	0.0087		0.0528	0.0496
8	0.0075		0.0087			0.0195	0.015
9	0.0052		0.006			0.0133	0.0086
10	0.0039		0.0045			0.01	0.0051
11	0.0035		0.004			0.0089	0.004
12	0.001		0.0011			0.0023	
13	0.0002		0.0001			0.0001	

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Además, si en el contexto práctico es deseable minimizar el número de separadores, puesto que esto generalmente corresponde a menos línea de tubería, cimientos, mantenimiento, e instrumentación. Normalmente, el mínimo número de unidades se relaciona con el número total de las corrientes por la siguiente expresión (Linnhoff et al., 1979):

$$U = N_R + N_S - N_i \quad (6)$$

donde N_i es el número de subproblemas de síntesis independientes en los cuales el problema de síntesis original puede ser subdividido.

Debe señalarse que la existencia de los cuellos de botella termodinámicos normalmente evitará lograr ambos objetivos (i.e. ASM's y número mínimo de unidades de intercambio de masa) simultáneamente. De este modo, el diseñador puede hacer un trueque entre el costo de capital y el costo de operación (i.e.:ASM externos) a través de la generación de varias redes para alcanzar un costo total mínimo. En el presente tratamiento sin embargo, se atenderá el problema de determinar el número mínimo de unidades intercambiadoras compatibles con el objetivo de costo de servicios mínimos. Este número puede ser calculado aplicando la ec. (6) a cada subred (donde N_R y N_S corresponden al número de corrientes ricas y pobres respectivamente, presentes en la subred, pertinente) y entonces sumar los resultados.

3.3 Síntesis automática de las redes de intercambio de masa

3.3.1 Problema de costo de servicios mínimos (LP)

Debido a la existencia de variables mixtas (reales-enteras) debe ser usado en la formulación del problema, un programa mixto-entero. Una de las formulaciones más eficientes MILP es el modelo de trueque [ver, por ejemplo, Hillier y Lieberman (1986)] que tiene que ver con la distribución óptima de los recursos. El modelo de transbordo MILP ha sido usado efectivamente en el área de síntesis de procesos químicos [e.g. Grossmann (1985)], con un éxito particular en el campo de la síntesis de RIC (Papoulias y Grossmann, 1983). La analogía establecida entre la síntesis de RIC's y RIM's con objetivos de componentes simples le permite a uno ganar perspectivas útiles de estos trabajos. En el modelo de trueque MILP para RIM's, se debe recordar a las corrientes ricas como

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

fuentes, los intervalos de composición como nodos intermedios, y las corrientes pobres como destinos. Se usará primero una formulación de trueque LP para predecir el costo de servicios mínimos y la localización de los cuellos de botella termodinámicos. Se resolverá entonces un modelo de trueque MILP para proporcionar el número mínimo de unidades intercambiadoras en una red de costos de servicios mínimos.

El propósito de este problema (Figura 3.4) es determinar el flujo requerido de cada corriente pobre para obtener el costo total mínimo de las corrientes pobres e identificar todos los cuellos de botella termodinámicos en la red. Primero, es necesario establecer la correspondencia entre las escalas de composición utilizando la ec. (4b). Entonces, el rango entero de composición es dividido en n_{int} intervalos de composición, con el intervalo de composición más alto denotado como $k=1$ y el más bajo denotado como $k=n_{\text{int}}$. La carga de intercambio de masa de la corriente rica i -ésima pasando a través del intervalo k -ésimo es calculada entonces a través de la siguiente expresión:

$$W_{i,k}^R = G_i \Delta y_k = G_i (y_k - y_{k-1}). \quad (7)$$

De forma similar, la carga de intercambio másico de la corriente pobre j -ésima que pasa a través del intervalo k -ésimo está dado por:

$$W_{j,k}^S = L_j \Delta x_{j,k} = L_j (x_{j,k} - x_{j,k+1}). \quad (8)$$

donde L_j va a ser determinada de la solución del problema de costo de servicios mínimos.

Dentro de cualquier intervalo k , se definen los siguientes conjuntos:

$$R_k = \{i | \text{corriente rica } i \text{ que pasa a través del intervalo } k\} \quad (9)$$

$$S_k = \{j | \text{corriente pobre } j \text{ que pasa a través del intervalo } k\} \quad (10)$$

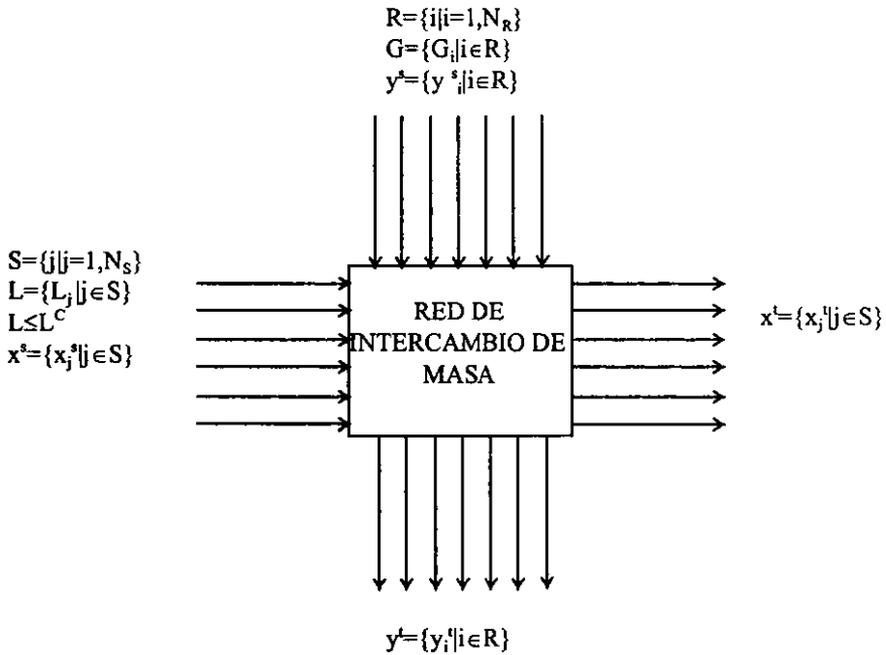


Fig. 3.4. Representación esquemática de un problema de red de intercambio de masa

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Entonces el problema de costo mínimo de servicios, puede ser formulado como sigue:

$$\min C = \sum_{j \in S} c_j L_j \quad (\text{LP})$$

sujeta a

$$\delta_k - \delta_{k-1} + \sum_{j \in S_k} L_j \Delta x_{j,k} = W_{i,k}^R, \quad k=1,2,\dots,n_{\text{int}}$$

$$0 \leq L_j \leq L_j^c, \quad j \in S$$

$$\delta_0 = \delta_{n_{\text{int}}} = 0, \quad k=1,2,\dots,n_{\text{int}}$$

donde c_j es el costo unitario de la corriente pobre j . El primer conjunto de restricciones de igualdad representa las ecuaciones de balance de materia totales sucesivas alrededor de cada intervalo.

La formulación de arriba (LP) es un problema LP que puede ser fácilmente resuelto para dar los valores óptimos de todas las L_j 's ($j \in S$), y las cargas de intercambio de masa residual δ_k 's ($k=1,2,\dots,n_{\text{int}}$). La localización de cualquier cuello de botella termodinámico entre dos intervalos consecutivos, k y $k+1$, es indicado cuando la carga de intercambio de masa residual se vuelve cero δ_k .

Ahora se retoma el problema de ejemplo, dando los costos asociados para los ASM's, los cuales son:

$$S_1 = 0.02, S_2 = 0.11, S_3 = 0.04, S_4 = 0.05 \text{ y } S_5 = 0.13 \$/\text{Kg}.$$

Se procede a aplicar el modelo LP al problema (ver apéndice A.1) y resolverlo usando el código de computadora LINDO (Schrage, 1984). La solución a este modelo proporciona el conjunto óptimo de operaciones de intercambio de masa a ser usadas (tanto extracción con solventes como intercambio iónico), ASM's seleccionados (S_1 y S_4) y sus flujos óptimos ($L_1 = 0.2682 \text{ Kg/s}$ y $L_4 = 0.0420 \text{ Kg/s}$).

3.3.1.1 Concepto del Pinch de Intercambio de masa

Un aspecto importante de la solución al problema LP es la existencia posible de un punto en el cual el flujo acumulativo de masa disponible para transferir se vuelva cero. Este punto se llama el "punto de pinch". Para el problema de ejemplo, el punto de pinch cae entre el noveno y décimo intervalos. El punto pinch se debe a un cuello de botella termodinámico que impide cualquier intercambio de masa adicional integrado entre las corrientes ricas y pobres de proceso. En otras palabras, el pinch representa la región más restringida de un diseño, puesto que todas las combinaciones entre las corrientes ricas y pobres de proceso en el punto de pinch están sujetas a la diferencia de composición mínima permisible.

3.3.2 Síntesis de la red (MILP)

Habiendo identificado los valores de todos los flujos de las corrientes pobres así como las localizaciones de los puntos de pinch se está en posición de minimizar el número de unidades intercambiadoras en una red de costo de servicios mínimos. Como se ha mencionado previamente, cuando existen n_p puntos de pinch, el problema de síntesis puede ser descompuesto en n_p+1 subredes, donde cada dos subredes consecutivas están separadas por un pinch. Las subredes estarán denotadas por SN_m ($m=1,2,\dots, n_p+1$) de esta forma es útil definir los siguientes subconjuntos:

$$R_m = \{i | i \in R, \text{ corriente } i \text{ que existe en } SN_m\} \quad (11)$$

$$S_m = \{j | j \in S, \text{ corriente } j \text{ que existe en } SN_m\} \quad (12)$$

$$R_{m,k} = \{i | i \in R_m, \text{ corriente } i \text{ que existe en el intervalo } \bar{k} \leq k, \bar{k}, k \in SN_m\} \quad (13)$$

$$S_{m,k} = \{j | j \in S_m, \text{ corriente } j \text{ que existe en el intervalo } k \in SN_m\} \quad (14)$$

dentro de cualquier subred, la libertad de conjugación de las corrientes no está limitada por ninguna restricción termodinámica. Puesto que la masa intercambiada entre dos corrientes cualesquiera está limitada por la más pequeña de las dos cargas, la frontera superior en la masa intercambiable entre las corrientes y y j en SN_m está dado por:

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

$$U_{i,j,m} = \min \left\{ \sum_{k \in SN_m} W_{i,k}^R, \sum_{k \in SN_m} W_{j,k}^S \right\} \quad (15)$$

Ahora se define la variable binaria $E_{i,j,m}$ la cual toma los valores de cero cuando no hay combinación entre las corrientes i y j en SN_m , y toma el valor de 1 cuando existe combinación entre las corrientes i y j (y de esta manera, un intercambiador) en SN_m . Basándose en la ec. (15) se puede escribir

$$\sum_{k \in SN_m} W_{i,j,k} - U_{i,j,m} E_{i,j,m} \leq 0 \quad i \in R_m, j \in S_m, m=1,2,\dots,n_p+1 \quad (16)$$

donde $W_{i,j,k}$ denota la masa intercambiada entre la corriente rica i -ésima y la corriente pobre j -ésima en el intervalo k -ésimo.

De esta manera la formulación del transbordo MILP para minimizar el número de unidades de intercambio de masa está dado por

$$\min E = \sum_{m=1}^{n_p+1} \sum_{i \in R_m} \sum_{j \in S_m} E_{i,j,m} \quad (\text{MILP})$$

sujeta a

$$\delta_{i,k} - \delta_{i,k-1} + \sum_{j \in S_{m,k}} W_{i,j,k} = W_{i,k}^R \quad i \in R_{m,k}, \quad k \in SN_m, \quad m=1,2,\dots,n_p+1$$

$$\sum_{i \in R_{m,k}} W_{i,j,k} = W_{j,k}^S, \quad j \in S_{m,k} \quad k \in SN_m, \quad m=1,2,\dots,n_p+1$$

$$\sum_{k \in SN_m} W_{i,j,k} - U_{i,j,m} E_{i,j,m} \leq 0 \quad i \in R_m \quad j \in S_m \quad m=1,2,\dots,n_p+1$$

$$\delta_{i,k} \geq 0 \quad i \in R_{m,k}, \quad j \in S_{m,k} \quad k \in SN_m, \quad m=1,2,\dots,n_p+1$$

$$E_{i,j,m} = 0,1 \quad i \in R_m \quad j \in S_m \quad m=1,2,\dots,n_p+1$$

METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA

Se procede a aplicar el modelo MILP al problema de ejemplo (ver Apéndice A.2), tomando ahora también la solución del LP (i.e. L_1 y L_4), y resolverlo empleando el código de computadora LINDO (Schrage, 1984). La solución del MILP proporciona información sobre el conjunto de combinaciones de corrientes que deben tener lugar, los intervalos de composición sobre los cuales la masa se intercambia, y la cantidad de masa que debe ser intercambiada en cada combinación. Además informa al diseñador si se requiere la división o no de corrientes, y los intervalos de composición sobre los cuales una corriente debe ser dividida al observarse que en los intervalos para una corriente dada existe más de una carga de intercambio diferente de cero. Es interesante notar que la solución del programa MILP puede no ser única.

Sin embargo, uno es capaz de generar todas las soluciones por adición de restricciones que excluyen las soluciones previamente obtenidas de la consideración adicional. Por ejemplo, cualquier solución previa puede ser eliminada pidiendo que la suma de esas $E_{ij,m}$'s que no fueron cero en la solución sean menores que el número mínimo de intercambiadores. La solución de una red final proveniente de todas las alternativas generadas pueden estar basadas en el costo total de la red, operabilidad, controlabilidad etc. Es importante notar que, en algunos casos, los costos de las varias unidades de intercambio de masa pueden ser significativamente diferentes. En tales casos uno puede modificar la función objetivo por multiplicación de cada $E_{ij,m}$ por un factor de ponderación $f_{ij,m}$ que representa los costos relativos en la unidad intercambiadora de las corrientes i y j que se combinan.

La síntesis es completada entonces por minimización del número de unidades de intercambio de masa, resolviendo el MILP. Se encuentra que el número de unidades óptima es tres y que existen dos RIM óptimas alternativas como se muestra en la Figura 5. Las cargas de intercambio de masa (Kg/s) se colocan debajo de cada intercambiador en tanto que las composiciones (w/w%) se colocan arriba de las flechas que representan a las corrientes. Aunque ambas redes contienen tres intercambiadores de masa, la segunda RIM cuenta con una división de S_1 en el pinch.

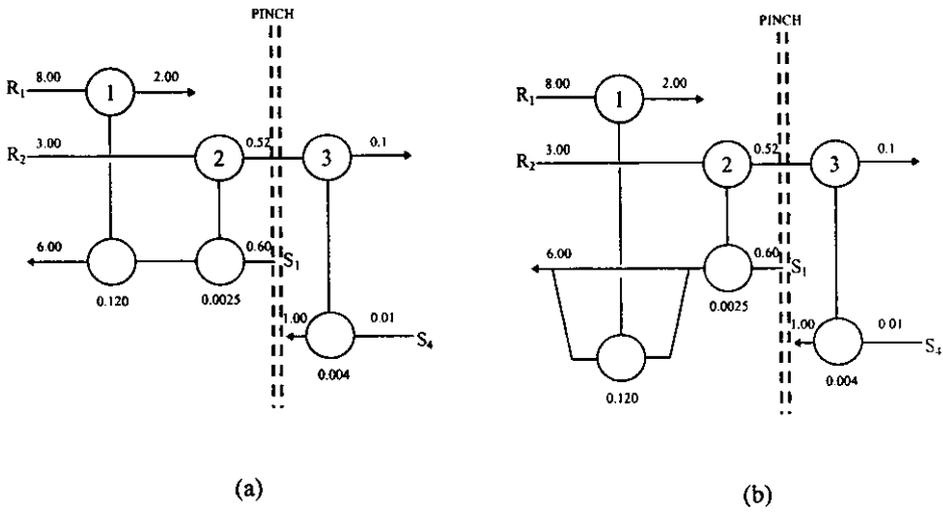


Figura 3.5. (a) RIM con servicios mínimos para el ejemplo de recuperación de zinc.
 (b) Diseño alternativo de servicios mínimos para el ejemplo de recuperación de zinc.

CAPITULO 4
METODOS DE ANALISIS PINCH

4.1 Establecimiento de objetivos en el agua de desperdicio para contaminantes simples

Se considera la operación de uso de agua mostrada en la figura 4.1(a). El material de proceso se pone en contacto con agua para reducir el nivel de contaminante. Esta agua a su vez se contamina. Esta operación puede ser una desaladora de una refinería de petróleo en la cual el crudo es mezclado con agua para extraer la sal del agua emulsificada en el aceite. Se deja asentar a la mezcla petróleo-agua, y entonces con la asistencia de un campo eléctrico se separa ésta en dos fases. La figura 4.1(b) muestra una representación de este proceso en términos de concentración de contaminante vs. masa de contaminante transferido. En el ejemplo de la desaladora, el contaminante puede ser sal. En la práctica, la masa transferida en la desaladora involucra más de un contaminante pero como se indicó en el capítulo 1 no se atacará el problema de contaminantes múltiples en esta tesis. Las concentraciones de entrada y salida de contaminante en la corriente de proceso son especificadas por los requerimientos del proceso, como lo es la masa de contaminante transferida. La figura 4.1 (b) muestra una combinación posible para las concentraciones de entrada y salida del agua que satisfacen los requerimientos de transferencia de masa. Especificando las concentraciones de entrada y salida del agua y la masa de contaminante transferido también se especifica el flujo de agua. Claramente, flujos de agua diferentes y concentraciones de masa diferentes pueden resolver el mismo problema, figura 4.1 (c). Para maximizar la posibilidad de re-uso de agua de otras operaciones a esta operación, se debe especificar el agua con la concentración de entrada más alta posible. Por consiguiente al especificar la concentración de salida máxima posible se minimiza el flujo de agua en la concentración de entrada máxima, figura 4.1 (d). El perfil de agua mostrado en la figura 4.1 (d) no necesariamente será el se utilizará en el diseño final, simplemente representa un caso limitativo. Por esta razón, a este perfil se le designa como *el perfil de agua limitativo*. Cualquier línea de suministro de agua, que esté debajo de éste satisficará los requerimientos del proceso. La figura 4.1 (e) muestra dos ejemplos de dos diferentes líneas de suministro de agua que satisfacen los requerimientos del proceso.

METODOS DE ANALISIS PINCH

Las concentraciones máximas de entrada y salida para el perfil de agua limitativo pueden ser fijadas por un número de consideraciones posibles:

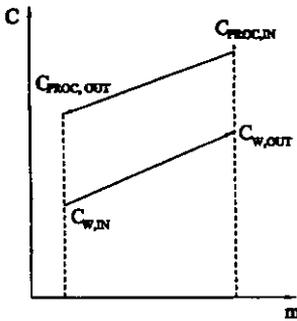
- (i) fuerza impulsora de transferencia de masa mínima (la cual puede variar entre diferentes procesos);
- (ii) máxima solubilidad;
- (iii) la necesidad de evitar precipitación de material en la solución;
- (iv) incrustamiento en el equipo;
- (v) limitaciones de corrosión;
- (vi) requerimientos de flujo mínimo para prevenir asentamiento de material sólido, etc.

En el análisis y desarrollo de la metodología, se utilizará el perfil de agua limitativo en lugar de los fluidos de proceso directamente, puesto que el enfoque se aplicará a operaciones diferentes en la naturaleza de la transferencia de masa (ejemplo: una desaladora vs un separador de corrientes); y por ende las restricciones debidas a la fuerza impulsora de transferencia de masa mínima, limitaciones de corrosión, etcétera variarán. Es necesario tratar estas operaciones en una base uniforme. El perfil de agua limitativo permite que esto se logre y proporciona la información que se necesita. Lo anterior contrasta con los tratamientos previos a este problema, en que aquí las restricciones de las operaciones están construidas dentro de la formulación del problema. También es conveniente recordar que en esta etapa del diseño de la red de agua, el nivel de detalle apropiado en el modelamiento es por necesidad más simple que el usado en el diseño detallado. Una vez que la estructura para la red se ha establecido, el diseño detallado se puede realizar basado en modelos más elaborados.

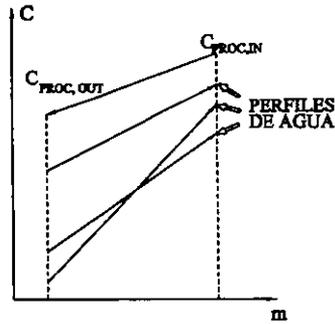
Se considera ahora un ejemplo que involucra un contaminante, se empleará para ilustrar primero el enfoque básico en el establecimiento de objetivos para el flujo de agua y después para desarrollar métodos de diseño, que permitan alcanzar dichos objetivos en el diseño.



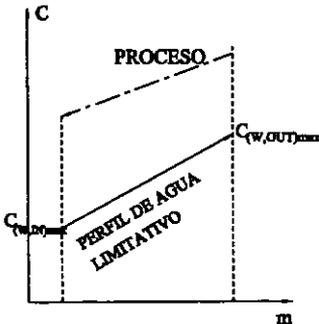
(a) Un proceso que usa agua



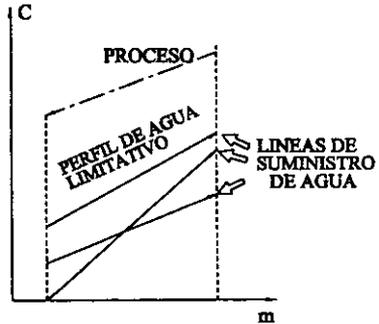
(b) El agua usada por el proceso se representa como concentración vs. masa de contaminante transferido



(c) Diferentes niveles de contaminante en el agua y en el flujo de agua resuelven el mismo problema



(d) Maximizando las concentraciones de entrada y de salida se define el perfil de agua limitativo



(e) Cualquier línea de suministro de agua que esté por debajo del perfil de agua limitativo, satisficará los requerimientos del proceso

Figura 4.1 Representación de los procesos que emplean agua.

Ejemplo

Los datos para este ejemplo se muestran en la tabla 4.1

Tabla 4.1 Datos limitativos de agua de proceso para el ejemplo

Número de Proceso	Carga másica de contaminante (Kg/s)	C_{in} (ppm)	C_{out} (ppm)	flujo de agua (T/s)
1	2	0	100	20
2	5	50	100	100
3	30	50	800	40
4	4	400	800	10

Es importante recordar que los datos en la tabla 4.1 representan datos limitativos, i.e. concentraciones máximas de entrada y salida de contaminantes. También se supone en la tabla 4.1, que la transferencia de masa es una función lineal de la concentración. Esto es válido en sistemas diluidos, sin embargo, si el comportamiento es significativamente no lineal, el enfoque puede ser todavía empleado, representando a los procesos no lineales como una serie de segmentos lineales. La figura 4.2(a) muestra trazos de los perfiles limitativos de agua para cada operación de la tabla 4.1. También se muestran en los trazos de la figura 4.2 (a) las líneas de suministro de agua para cada operación suponiendo que se ha usado agua fresca en cada una de ellas y que el flujo ha sido minimizado en cada caso llevando a un máximo su concentración de salida. La figura 4.2 (b) muestra el diseño que corresponde con el uso de agua en estas condiciones, el flujo de agua es de 112.5 T/h.

Si se va a minimizar todo el flujo de agua, se debe analizar cómo se comportan los procesos que la emplean en un sentido completo. Para esto se puede construir una curva compuesta limitativa como la mostrada en la figura 4.3. En la figura 4.3 (a) las concentraciones de entrada y salida de los procesos definen intervalos de concentración. Dentro de cada intervalo de concentración la razón de transferencia de masa es constante. Si cualesquiera de los procesos exhibiesen un comportamiento

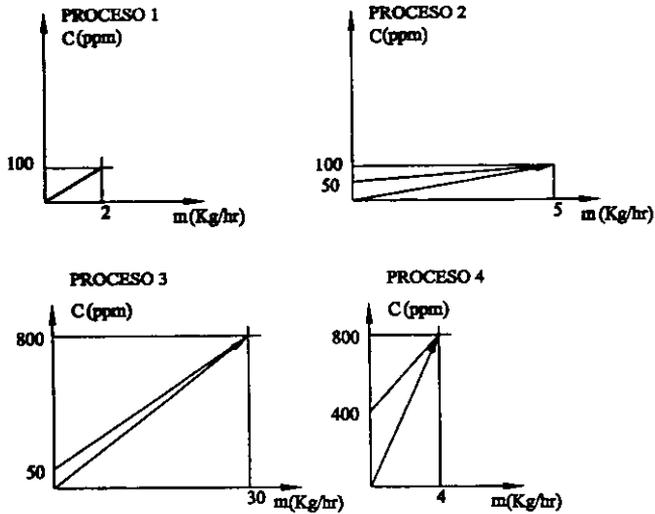
METODOS DE ANALISIS PINCH

en la transferencia de masa significativamente no lineal, estos podrían representarse por una serie de segmentos lineales, con esto se habrían creado intervalos adicionales en los puntos de intersección de los segmentos. Por combinación de las operaciones dentro de los intervalos de concentración se obtiene la curva compuesta limitativa de la figura 4.3 (b). La curva compuesta limitativa representa como se comportaría el sistema completo si fuera un proceso simple que usa agua además de que incorpora las restricciones del proceso directamente*. Aquí se empleará la curva compuesta de concentración en un contexto diferente (i.e. el perfil de agua limitativo).

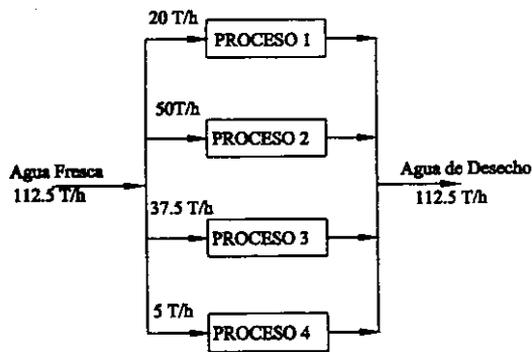
La figura 4.3 (c) muestra la línea de suministro de agua trazada junto con la curva compuesta limitativa. La concentración de entrada de la línea de suministro de agua se supuso cero (i.e. agua fresca). Por maximización de la concentración de salida de la línea de suministro de agua, el uso de agua fresca y por consiguiente el agua de desperdicio son minimizados. En este ejemplo, la línea de agua de desperdicio mínima toca el perfil de agua limitativo, tanto en la concentración cero, como en un punto intermedio. Cada punto donde la línea de suministro toca el perfil de agua limitativo crea un pinch en el diseño. En general, normalmente habrá al menos un pinch. Se debe hacer hincapié en que no porque la línea de suministro de agua toque el perfil limitativo de agua, esto signifique que se tenga fuerza impulsora de transferencia de masa cero en ese punto. En el pinch la fuerza impulsora tiende a un mínimo puesto que las fuerzas impulsoras de transferencia de masa mínimas han sido construidas dentro de los datos. Alternativamente, la restricción en el pinch en lugar de deberse a la fuerza impulsora de transferencia de masa mínima, puede ser consecuencia de las restricciones por la corrosión, etcétera. La figura 4.3 (c) indica que el flujo mínimo de agua para el ejemplo es 90 T/h; comparado con el de 112.5 T/h de la figura 4.2, hay una reducción de 20 %.

Para que este objetivo tenga significado se debe ser capaz de alcanzar el flujo objetivo en un diseño en el que las concentraciones no excedan las concentraciones máximas de entrada y de salida y se cuente con la misma carga másica como en los datos de la tabla 4.1.

* La idea de una curva compuesta de concentración fue introducida primero por El-Halwagi y Manousiouthakis (1989) y fue adaptada de las curvas compuestas de temperatura-entalpía de Linnhoff et. al. (1979).

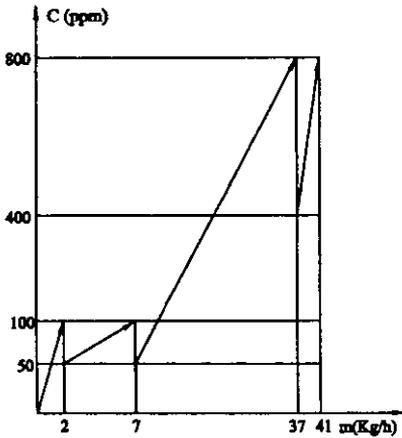


(a) Cada proceso por separado usando agua fresca.

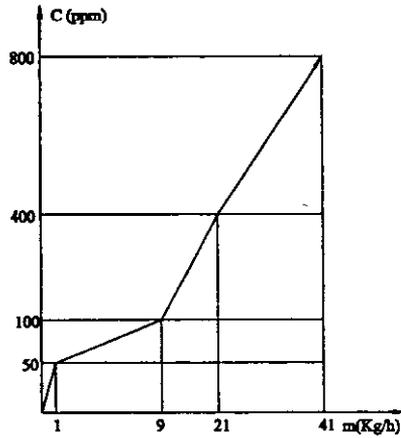


(b) Al emplear agua fresca en cada proceso se obtiene un flujo de agua de 112.5 T/h

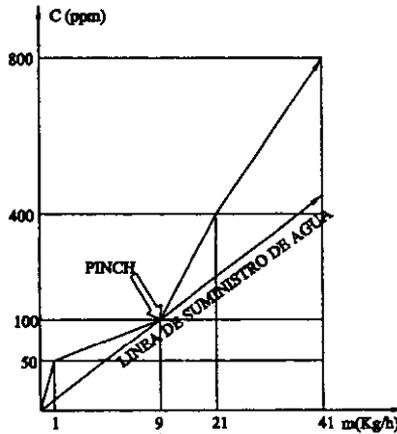
Figura 4.2 Ejemplo sin re-uso de agua.



(a) Perfiles de agua limitativos.



(b) Curva compuesta limitativa.



(c) Trazando la línea de suministro de agua se define el flujo de agua mínimo.

Figura 4.3 La construcción de la curva compuesta limitativa para el ejemplo, permite que se defina el flujo mínimo.

4.2 Diseño para minimizar el agua de desperdicio

Habiendo especificado los objetivos para minimizar el agua de desperdicio, se adoptará ahora un método de diseño que los alcance. Dado que en el caso de la minimización del agua de desperdicio, se maneja una sola corriente pobre (i.e. agua), se puede desarrollar fácilmente un tratamiento simple, aún para la red más compleja, y que no requiera programación matemática.

Se proponen dos enfoques diferentes para alcanzar objetivos diferentes, puesto que ambos permiten que el flujo mínimo sea logrado en el diseño.

4.2.1 Método 1: fuerzas impulsoras máximas

El primer método que se desarrollará, maximiza las fuerzas directoras de concentración en el diseño resultante y toma gran ventaja de la diferencia de concentración entre la curva compuesta limitativa y la línea de suministro de agua. La estrategia es dividir a la curva compuesta limitativa en intervalos verticales de carga másica. La figura 4.4 ilustra el enfoque para el ejemplo. En todo cambio que haya en la pendiente de la curva compuesta limitativa se crea una frontera y de esta manera se divide al sistema en intervalos de carga másica. Entonces, se procede a diseñar una red que siga dichos intervalos de carga másica. Se empleará el diagrama de circuito (grid) introducido por Linnhoff y Flower (1978), para el diseño de la red. Se comienza con agua fresca en el intervalo 1 (figura 4.4 (b)). Aquí solamente existe el proceso 1 y este es combinado con agua fresca, (figura 4.4 (b)). En el intervalo 1 el agua fresca alcanza 11.1 ppm que es definida por la concentración de la línea de suministro de agua tan pronto como deja el intervalo 1 (figura 4.4 (a)). En el intervalo 2, los procesos 1, 2 y 3 existen simultáneamente.

De este modo, el agua al haber alcanzado 11.1 ppm en el proceso 1, debe ser dividida ahora entre los procesos 1, 2 y 3 en proporción a los flujos de agua limitativos para los procesos 1, 2 y 3 definidos en la tabla 4.1 (figura 4.4 (b)). A la salida del intervalo 2 el suministro de agua en el diseño ha alcanzado la concentración de pinch de 100 ppm. En el siguiente intervalo, intervalo 3, solamente

METODOS DE ANALISIS PINCH

existe el proceso 3, por lo que las aguas de los procesos 1, 2 y 3 habiendo alcanzado la concentración de 100 ppm, son mezcladas y usadas en el proceso 3 y así sucesivamente para los siguientes intervalos (figura 4.4 (b)). La figura 4.4 (c) muestra el diseño de la red de la figura 4.4 (b) como un diagrama de flujo convencional. El diseño de las redes de agua para alcanzar un flujo mínimo, seguido requiere de arreglos complejos de división de corrientes y el método permite que estos se generen.

No obstante que este tratamiento siempre producirá un diseño que alcance el objetivo de flujo mínimo de agua, también conducirá a diseños que tienen alguna complejidad innecesaria. Linnhoff y Hindmarsh (1983) introdujeron un método de flexibilización de energía para la simplificación de las redes intercambiadoras de calor. El mismo tratamiento se puede adoptar para simplificar las redes de agua tal como la de la figura 4.4. Primero, se identifican los ciclos. El diseño en la figura 4.4 involucra tres ciclos. El número de ciclos independientes en el diseño puede ser predicho por el Teorema de Euler (Linnhoff et.al., 1979). Los tres ciclos son identificados en la figura 4.5 (a). Primero se puede romper el ciclo 1 de la figura 4.5 (a) cambiando la carga másica de la combinación B a la A. Esto causa un cambio en la concentración de la línea de suministro de agua, pero en este caso todavía se cuenta con diferencias de concentración factibles. De este modo, la red se simplifica sin cambio en el flujo de agua. Después el ciclo 3 de la figura 4.5(a) se puede romper cambiando la carga másica de la combinación E a la combinación F. Cuando se calculan las nuevas concentraciones para el suministro de agua, el diseño es todavía factible. También se puede eliminar ciclo 2 por combinación de las parejas D-F. sin embargo, si se hace esto, las concentraciones en la corriente de agua exceden el máximo permitido para los procesos definidos en la Tabla 4.1. Las concentraciones pueden ser disminuidas a sus límites permisibles incrementando el flujo de agua. Con esto el diseñador puede incurrir en una sanción pero que es aceptable para la simplificación del diseño resultante. En este caso, con propósitos de comparación posterior se adoptará el diseño que guarda el ciclo 2 y usa el flujo mínimo de agua. Con lo anterior, se obtiene el diseño en la figura 4.5 (b) como el diseño final con los ciclos 1 y 3 rotos. El diseño se muestra en representación convencional en la figura 4.5 (c). En general es posible romper ciclos lejos del pinch, donde las

CAPITULO 4

METODOS DE ANALISIS PINCH

fuerzas directoras entre la curva compuesta limitativa y la línea de suministro de agua son grandes, sin incurrir en una sanción. El romper ciclos alrededor del pinch, generalmente causa una sanción.

En la figura 4.5 (c) se observa que para alcanzar el flujo mínimo objetivo se debe maximizar el re-uso del agua a través de una configuración cuidadosa del re-uso del agua.

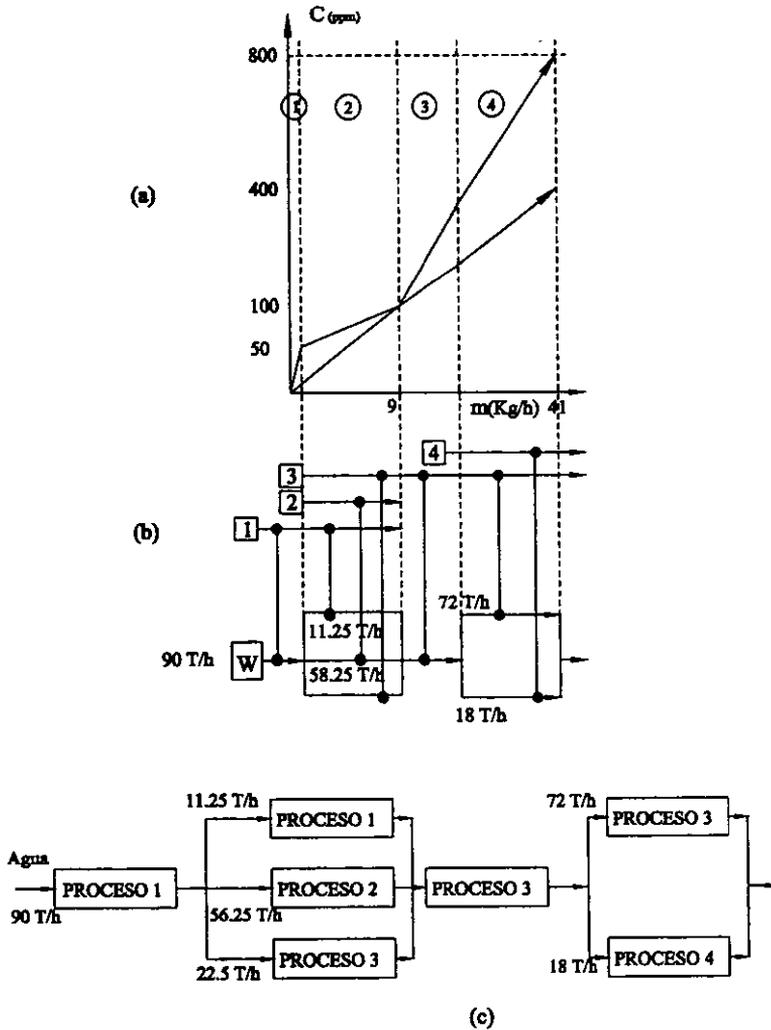
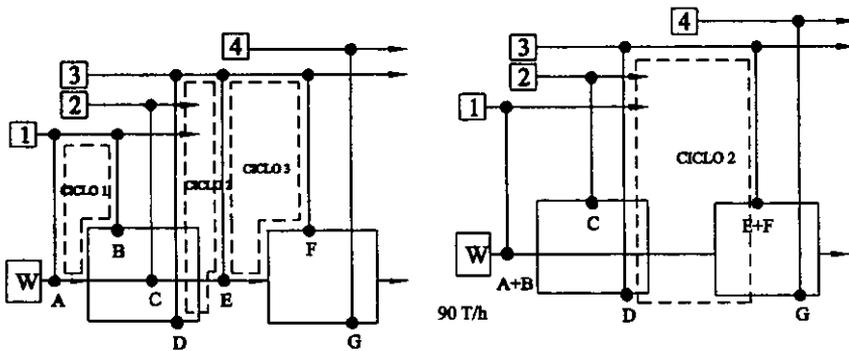
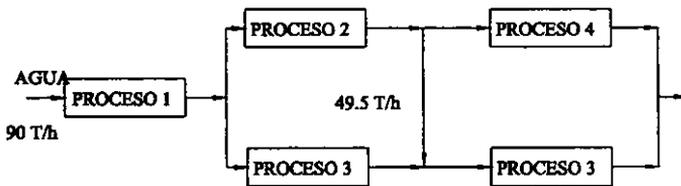


Figura. 4.4 La población de corrientes dentro de la curva compuesta limitativa define el problema de diseño para el ejemplo.



(a) Diseño inicial.

(b) El diseño es simplificado cuando se rompen dos ciclos.



(c) Diagrama de flujo convencional para el diseño simplificado.

Figura 4.5 Los diseños iniciales son simplificados si es necesario por cambio en la carga másica para romper los ciclos en el diseño.

4.2.2 Método 2: número mínimo de fuentes de agua

Cuando se diseñan redes de agua es importante asegurarse que se hagan tantas combinaciones como sean posibles. El dividir una operación de transferencia de masa entre varias fuentes de agua puede ser el problema más frecuente. Esto contrasta con el diseño de redes intercambiadoras de calor donde dividir una operación de transferencia de calor entre varios intercambiadores de calor es usualmente directo.

Wood et. al. (1985) demostraron como las operaciones de derivación y mezclado pueden ser usadas en las redes intercambiadoras de calor con el fin de reducir el número de unidades abajo del mínimo aparente para problemas donde el pinch divide al problema en dos partes. La técnica tiende a no ser utilizada en el diseño de la red de intercambio de calor puesto que, como señalaron estos autores se tiende a obtener áreas de transferencia de calor muy grandes, sin embargo, en el caso de las redes de agua se puede utilizar mucho más efectivamente que en el caso de las redes intercambiadoras de calor.

En contraste no presentaron una metodología generalizada que pudiera asegurar que una red con número de unidades mínimo se pudiera diseñar siempre para problemas con pinch, y con mínimo consumo de energía. Por lo anterior se desarrollará un enfoque alternativo generalizado para el diseño de redes de agua, en el que se explote la derivación y el mezclado para minimizar el número de combinaciones (i.e. minimizar el número de fuentes de agua para cada operación). La figura 4.6 ilustra este enfoque usando el ejemplo. Ahora, en lugar de seguir los intervalos de carga másica, se siguen los intervalos de concentración para definir combinaciones. En cada combinación se usa suficiente agua para mantener la factibilidad justa en la red. Así pues, se sigue la curva compuesta limitativa y se minimizan las fuerzas directoras en las combinaciones individuales. Si está disponible más agua que la requerida para mantener la factibilidad suficiente, entonces se deriva para ser mezclada más tarde.

METODOS DE ANALISIS PINCH

Tomando de nuevo el ejemplo, se comienza con agua fresca en el intervalo 1 (figura 4.6 (b)). Aquí solamente existe el proceso 1 y entonces se combina con agua fresca. Sin embargo ahora, usamos solamente tanta agua como sea necesaria para mantener la factibilidad, i.e. 50 ppm a la salida. El remanente es derivado para ser usado más tarde. Esto disminuye el volumen mínimo de agua en el intervalo 1. En el intervalo 2, los procesos 1, 2 y 3 existen simultáneamente. Por esto, el agua se divide entre estos procesos para obtener 100 ppm a su salida. En el intervalo 3, el proceso 3 existe solamente. El agua mínima de la salida del intervalo 2 se usa en el proceso 3 y el resto es derivado. Finalmente, en el intervalo 4 tanto el proceso 3 como el 4 existen. El agua se divide entonces entre estos dos procesos y cualquier exceso arriba del mínimo es derivado.

La figura 4.6 (b) proporciona un diseño inicial de la red, que alcanza el objetivo pero tiene una estructura diferente a la del diseño inicial en la figura 4.4 (b). La figura 4.6 (c) muestra el diseño de la figura 4.6 (b) como un diagrama de flujo convencional. La figura 4.7 (a) muestra el diseño de la figura 4.6 (b) con los ciclos marcados. Combinando las cargas en las combinaciones A y B se remueve el ciclo 1. Combinando las cargas en las combinaciones C-F se remueven los ciclos 2 y 3. El diseño final que alcanza el flujo mínimo objetivo es mostrado en la figura 4.7 (b) en forma de circuito (grid) y en la figura 4.7 (c) como diagrama de flujo convencional.

En la figura 4.7 (c) vemos que se requiere una configuración cuidadosa del re-uso, derivación y mezclado, para alcanzar el objetivo de flujo mínimo. Cuando comparamos el diagrama de flujo final en la figura 4.7 (c) con el del método de diseño previo en la figura 4.5 (c), se observa que el diseño en la figura 4.7 (c) solamente requiere una fuente simple de agua para cada operación pero todavía alcanza el objetivo de flujo mínimo de agua. La estrategia de diseño ha sido capaz de combinar el flujo mínimo con la simplicidad de la red por explotación de la derivación y el mezclado.

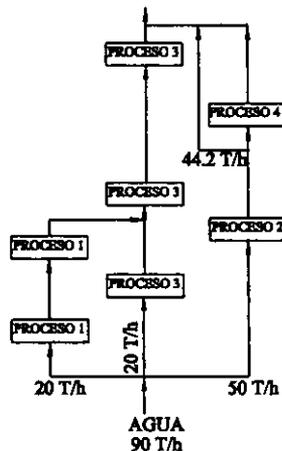
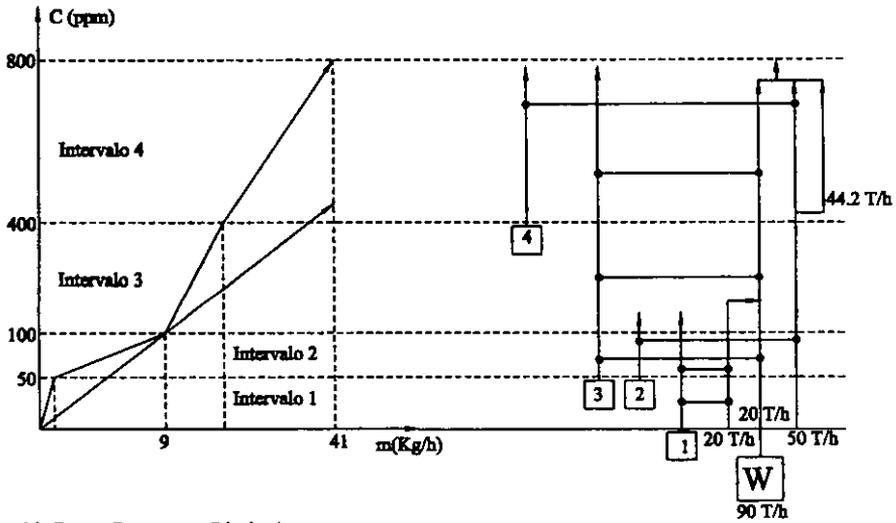
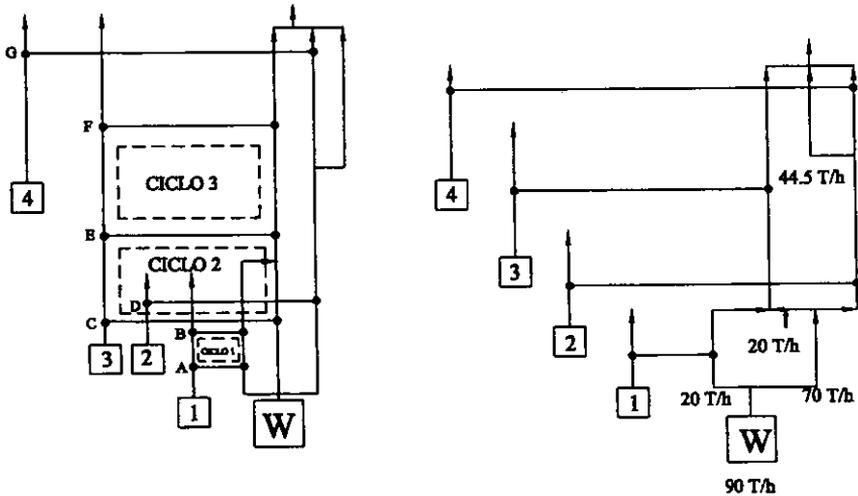
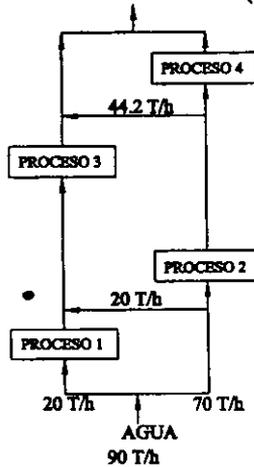


Figura 4.6 La población de corrientes dentro de la curva compuesta limitativa define el problema de diseño para el ejemplo .



(a) Diseño inicial.

(b) Diseño simplificado con dos ciclos rotos.



(c) Diagrama de flujo convencional para el diseño simplificado.

Figura 4.7 Los diseños iniciales son simplificados si es necesario por cambios en la carga másica para romper los ciclos en el diseño.

CAPITULO 5
CASO DE ESTUDIO

5.1 Planteamiento del problema

La absorción de gases es una operación en la cual una mezcla gaseosa se pone en contacto con un líquido, a fin de disolver de manera selectiva uno o más de los componentes del gas y de obtener una solución de éstos en el líquido.

El caso de estudio siguiente (Hallale y Frasier 1997) involucra la remoción de SO_2 de un conjunto de cuatro corrientes gaseosas de proceso. El agua se emplea en un sistema de columnas de platos para absorber el SO_2 . Los datos de estas corrientes se muestran en la Tabla 5.1. Por simplicidad, se asume que cada corriente gaseosa consiste principalmente de aire, con pequeñas proporciones de otros gases que con excepción del SO_2 , no se absorben en el agua.

La composición del SO_2 en las corrientes gaseosas se expresa como relación masa Y . Cada corriente se suministra con una composición y^i y se necesita que alcance una composición y^f . Los flujos de las corrientes, G , se expresan en una base libre de SO_2 . Estos flujos permanecen invariables conforme el SO_2 se absorbe. Todas las corrientes gaseosas se encuentran a 20°C y el agua también se suministra a esta temperatura.

El objetivo es conformar una red de intercambio de masa que use la cantidad mínima de agua fresca y con esto el costo de capital mínimo. En este caso de estudio las unidades de intercambio de masa son las columnas de absorción.

Los datos de solubilidad en el equilibrio del SO_2 en agua fueron obtenidos de Perry (1984). A 20°C y 1 atm, la relación de equilibrio es lineal para el rango de composiciones involucradas y es representada por la ecuación

$$y^* = mx + b \quad (1)$$

con $m=16.2$ Kg agua/Kg inerte y $b=-7.194(10^{-3})$ Kg SO_2 /Kg aire. X es la composición (relación masa) de SO_2 en agua.

La diferencia de composición mínima permisible, ϵ , se especifica como $1.77(10^{-5})$ KgSO₂/Kg agua.

Se hacen las siguientes suposiciones:

- (1) Las corrientes gaseosas no pueden ser mezcladas,
- (2) El sistema opera isotérmicamente a 20°C,
- (3) La presión de operación es la atmosférica,
- (4) Las columnas operan a contracorriente.

Tabla 5.1 Datos de corriente para el Caso de Estudio

Corriente gaseosa	G(Kg aire/s)	y' (Kg SO ₂ /Kg aire)	y' (Kg SO ₂ /Kg aire)
1	0.402777778	0.022068966	0.008827586
2	0.483333333	0.022068966	0.011034483
3	0.322222222	0.044137931	0.011034483
4	0.241666667	0.044137931	0.033103448

El costo del agua es de 0.001056 \$ U.S./Kg agua

5.2 Métodos de Programación Matemática

Primero, se procede a representar a las corrientes ricas y a la corriente pobre —agua—, en el Diagrama de Intervalos de Composición (DIC). Con la ecuación de equilibrio (1) se obtienen las relaciones masa x . Se obtienen 5 intervalos para los cuales se realizan las diferencias de composición (tanto para las corrientes gaseosas como para el agua). La tabla 5.2 muestra el DIC para el caso de estudio.

Al aplicar el modelo LP a los datos de la tabla 5.2 y resolverlo mediante el programa LINDO (Schrage 1984) se obtuvo un flujo mínimo de 7.95 Kg/s (28.62 T/h) de agua. El pinch se localiza entre el segundo y tercer intervalos. El costo mínimo de este servicio resulta ser de 0.00839 \$U.S.

Tabla 5.2. Diagrama de intervalos de composición para el caso de estudio.

Intervalo	corrientes ricas		corrientes pobres
	y	x	
0	0.0441	0.003151	
1	0.0331	0.002470	
2	0.0221	0.001789	
3	0.0110	0.001108	
4	0.0088	0.000971	
5	-	0	

agua

Con el flujo mínimo anterior, se procede a calcular las cargas de intercambio de masa del agua por intervalo (ver apéndice B.1), al aplicar el modelo MILP a los datos obtenidos se obtiene una red con un número de unidades mínimo de cuatro. La red resultante se muestra en la Figura 5.1

5.3 Métodos de análisis pinch

El primer paso para determinar el flujo de agua mínimo del sistema, empleando los métodos de análisis pinch es transformar los datos de la tabla 5.1 a datos de agua limitativos. Esto se logra suponiendo que la transferencia de masa factible es la única restricción.

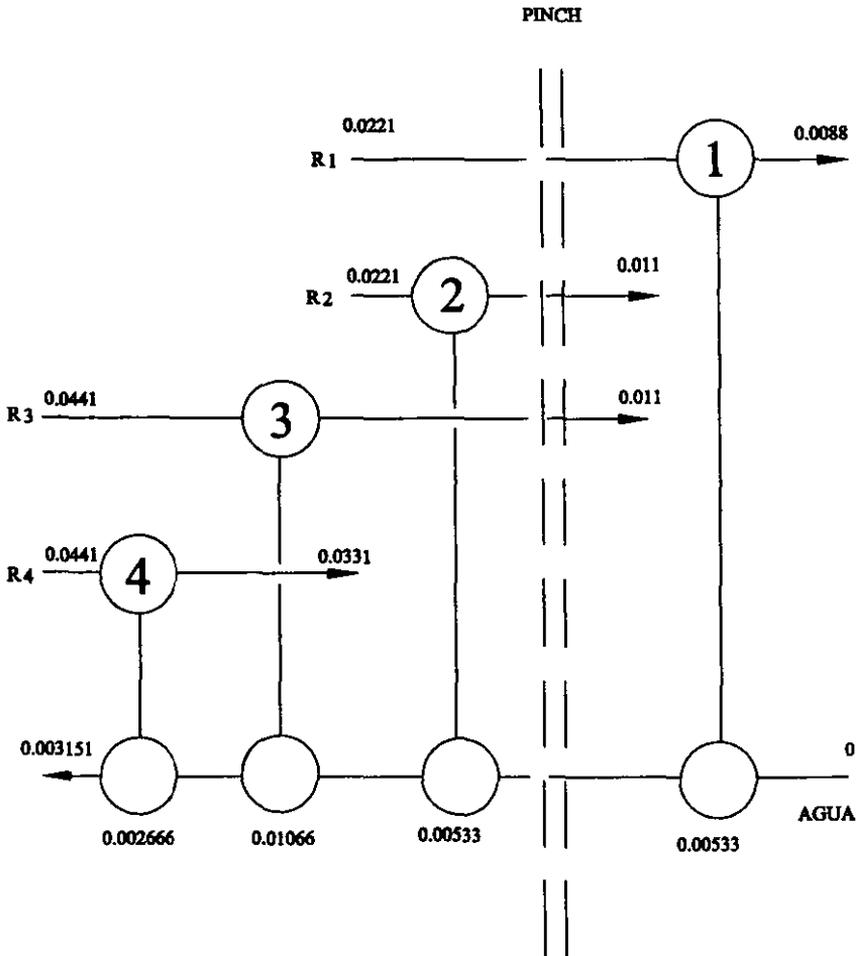


Figura 5.1 Red de intercambio de masa resultante para el caso de estudio (absorción de SO₂).

CAPITULO 5

CASO DE ESTUDIO

Aquí, ϵ representa el valor permisible más cercano al equilibrio en el agua. De este modo, las composiciones limitativas del agua correspondientes a cada corriente gaseosa pueden ser determinadas como sigue:

$$\text{Entrada: } x_{\max}^{\text{in}} = \frac{y^{\text{f}} - b}{m} - \epsilon \quad (2a)$$

$$\text{Salida: } x_{\max}^{\text{out}} = \frac{y^{\text{f}} - b}{m} - \epsilon \quad (2b)$$

Las composiciones limitativas obtenidas con $\epsilon=1.77(10^{-5})$ Kg SO₂/Kg agua se muestran en la tabla 5.3. Los datos en esta tabla ahora están en la forma requerida por el método de análisis pinch.

Tabla 5.3 Datos de agua limitativos para el caso de estudio

Corriente gaseosa	Carga másica removida (Kg SO ₂ /h)	C _{in} (ppm) (Kg SO ₂ /Kg agua)	C _{out} (ppm) (Kg SO ₂ /Kg agua)
1	19.2	970.66	1784.88
2	19.2	1105.77	1784.88
3	38.4	1105.77	3146.66
4	9.6	2467.55	3146.66

Aplicando el método de análisis pinch se obtiene la curva compuesta limitativa mostrada en la figura 5.2. El pinch se obtiene en $x_{\text{PINCH}}=1784.88$ ppm. El flujo mínimo objetivo de agua es de 28.67 T/h.

La figura 5.2(b) muestra el diseño que resulta al utilizar el método 2 (i.e. mínimo número de fuentes de agua), se observa la presencia de dos ciclos en la red resultante.

Finalmente se muestra el diseño final, una vez rotos los ciclos 1 y 2 (Figura 5.3). En la figura 5.3(a) en forma de diagrama de circuito y en la figura 5.3(b) en forma de diagrama de flujo.

Los resultados obtenidos con ambos métodos se muestran en la tabla 5.4

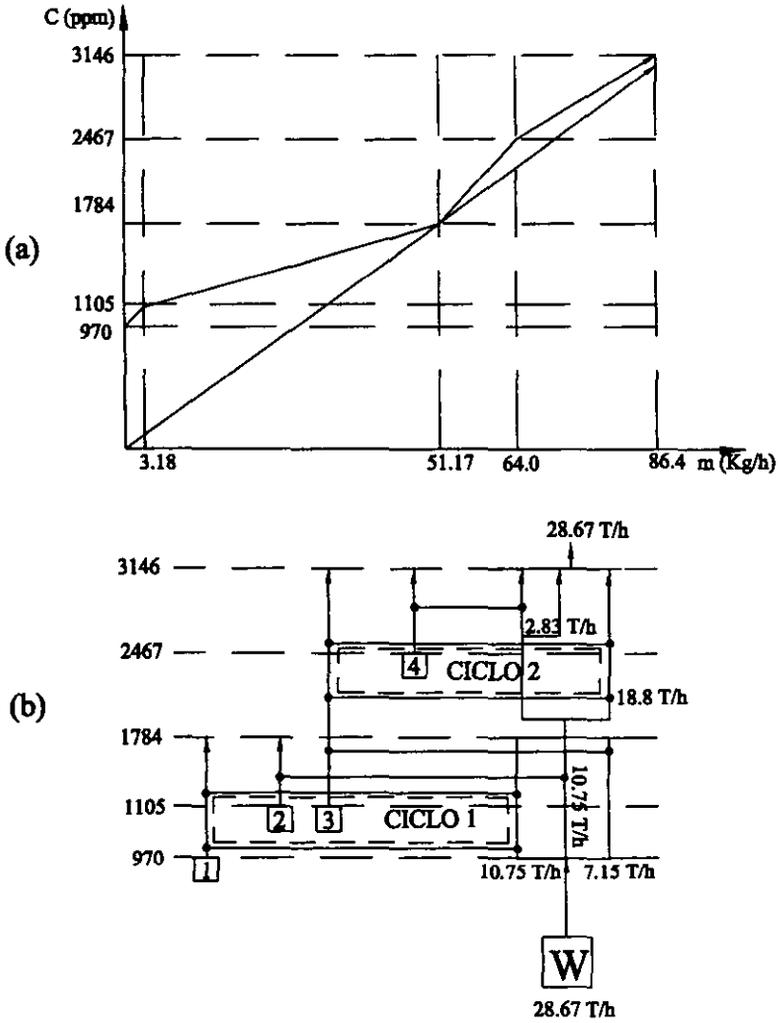


Fig. 5.2 (a) Curva compuesta para el caso de estudio (SO_2)
 (b) Diagrama de rejilla del diseño resultante (método 2)

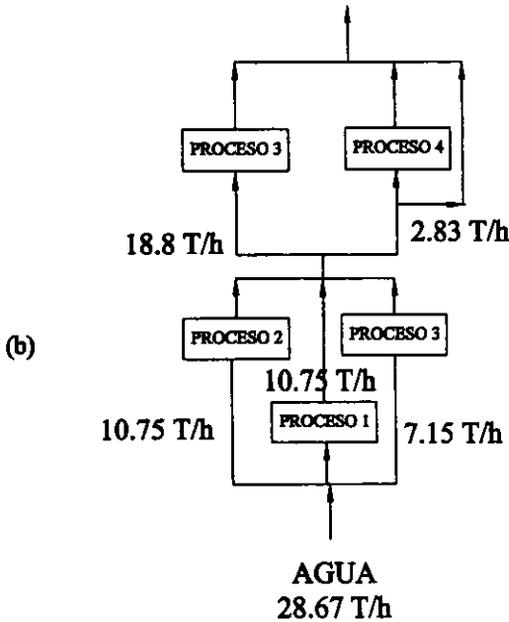
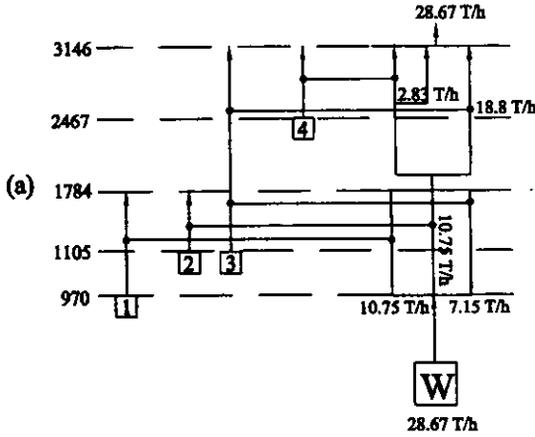


Figura 5.3 (a) Diseño simplificado con los dos ciclos rotos.
 (b) Diagrama de flujo con el diseño final.

Tabla 5.4 Comparación entre los dos métodos

	SIN APLICAR METODOS	METODOS DE PROGRAMACION MATEMATICA	METODOS DE ANALIS PINCH
LOCALIZACION PINCH	---	entre el intervalo 2 y el 3	entre el intervalo 2 y el 3
FLUJO MINIMO	84.80 T/h	28.62 T/h	28.67 T/h

5.4 Discusión de resultados

Se observa como la suma de flujos independientes resulta de 84.8 T/h en tanto que aplicando los métodos de programación matemática resulta de 28.62 T/h y en los métodos de análisis pinch resulta de 28.67 T/h. Comparando los resultados de ambas metodologías con el agua que se emplearía sin ningún método se observa una reducción de cerca de 66% en ambos casos.

En cuanto al número de unidades se observa que por el método de programación matemática se obtienen cuatro, mientras que por el método de análisis pinch se obtienen cinco pares de combinaciones.

Es conveniente recordar que la red obtenida por los métodos de programación matemática y mostrada en la figura 5.1 representa a los procesos directamente (i.e. corrientes gaseosas) pues la concentración de contaminante está en relación masa y, en tanto que la red mostrada en la figura 5.2 y 5.3 representan a los procesos en base a la concentración que hay en el agua (concentración en ppm).

La gran ventaja del método de programación matemática es su gran potencial para resolver problemas de grandes dimensiones en donde las oportunidades de combinaciones son difíciles de distinguir por el diseñador, ventaja de la que adolece el método de análisis pinch. La única

CAPITULO 5

CASO DE ESTUDIO

desventaja es la laboriosidad que implica el desarrollo de los modelos (i.e. LP y MILP) para obtener los flujos mínimos y la red óptima.

Por otra parte, la ventaja que presenta el método de análisis pinch es su relativa sencillez tanto en el enfoque, como en el tratamiento de los datos (sólo se necesitan tres variables para cada proceso) y que puede ser empleado con eficacia aún por aquellos que están iniciándose en la técnica.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En la actualidad el uso de agua en la industria de proceso es cada vez más costoso dadas las restricciones ambientales en materia de descarga y los costos para obtenerla en condiciones apropiadas, de ahí la importancia de contar con métodos que minimicen su uso.

Se han presentado dos metodologías diferentes cuyo objetivo en común es el de minimizar el agua de desecho de los procesos industriales, se ha atacado el problema de contaminantes simples utilizándolos como componente clave ya que esto es una práctica común en la industria.

El método de programación matemática es un procedimiento sistemático que puede resolver efectivamente el problema de sintetizar redes de intercambio de masa. La analogía entre los mecanismos de transferencia de calor y de transferencia de masa ha permitido introducir conceptos importantes como el de Diagrama de Intervalos de Composición (DIC) y los cuellos de botella termodinámicos (puntos de pinch). Se reconoce asimismo al pinch como la región más restringida de diseño. Este procedimiento está basado en una formulación de trueque MILP la cual genera redes de intercambio de masa que cuentan con el número mínimo de unidades de intercambio de masa sujetas al costo mínimo de los Agentes de Separación de Masa (ASM).

El segundo método de análisis pinch minimiza tanto al agua fresca como al agua de desperdicio en una gran variedad de procesos. La minimización es causada a través de la explotación del re-uso del agua. Empleando los perfiles de agua limitativos se fijan los objetivos para los flujos del agua fresca y de agua de desperdicio. Dichos perfiles permiten a las restricciones debidas a las fuerzas mínimas de la transferencia de masa, incrustamiento del equipo, limitaciones por corrosión, etcétera, ser incluidas en la formulación del problema.

Dentro del análisis pinch se expusieron dos métodos de diseño sencillos:

CONCLUSIONES

- Método de Diseño 1 maximiza el uso de las fuerzas directoras de concentración disponibles en procesos individuales.
- Método de Diseño 2 permite que el número mínimo de fuentes de agua sea usado para procesos individuales vía derivación y mezclado.

El enfoque que es completamente conceptual, permite al diseñador identificar las estructuras alternativas para el mismo problema donde esto sea posible.

Esta tesis deja las bases para trabajos posteriores en los que se ataque el problema de los contaminantes múltiples en corrientes de proceso.

APENDICE

A. Formulación de los problemas LP y MILP del capítulo 3

A.1. Tabla de intervalos de composición desarrollada para el LP para el problema de ejemplo de recuperación del zinc

Intervalo	Corrientes ricas		Corrientes pobres					
	y	w_1^R	w_2^R	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
0	0.08			0.0946	0.0616	0.0948	0.2124	0.2154
D1-D0	0.0283	0.0050		0.0336	0.025	0.0448	0.0754	0.0783
1	0.0517			0.061	0.0366	0.05	0.137	0.1371
D2-D1	0.0009	0.0001		0.001	0.0007	0.0014	0.0023	0.0024
2	0.0508			0.06	0.0359	0.0486	0.1347	0.1347
D3-D2	0.018	0.003		0.0213	0.0159	0.0285	0.0478	0.0497
3	0.0328			0.0387	0.02	0.0201	0.0869	0.085
D4-D3	0.0028	0.0005		0.0033	0.0025	0.0044	0.0075	0.0078
4	0.03			0.0354	0.0175	0.0157	0.0794	0.0772
D5-D4	0.0042	0.0006	0.0012	0.005	0.0037	0.0067	0.0113	0.0117
5	0.0258			0.0304	0.0138	0.009	0.0681	0.0655
D6-D5	0.0043	0.0006	0.0012	0.005	0.0038	0.0068	0.0114	0.0119
6	0.0215			0.0253	0.01	0.0022	0.0567	0.0536
D7-D6	0.0015	0.0003	0.0005	0.0017	0.0013		0.0039	0.004
7	0.02			0.0236	0.0087		0.0528	0.0496
D8-D7	0.0125		0.0025	0.0149			0.0333	0.0346
8	0.0075			0.0087			0.0185	0.015
D9-D8	0.0023		0.00023	0.0027			0.0062	0.0064
9	0.0052			0.006			0.0133	0.0086
D10-D9	0.0013		0.00013	0.0015			0.0033	0.0035
10	0.0039			0.0045			0.01	0.0051
D11-D10	0.0004			0.0006			0.0011	0.0011
11	0.0035			0.004			0.0089	0.004
D12-D11	0.0025		0.00025	0.0029			0.0066	
12	0.001			0.0011			0.0023	
D13-D12	0.0008			0.001			0.0022	
13	0.0002			0.0001			0.0001	

A.1.1 Formulación del problema de costos (LP)

$$\text{MIN } 2 L_1 + 11 L_2 + 4 L_3 + 5 L_4 + 13 L_5$$

ST

$$D1- D0 = 0.00566$$

$$D2- D1 + 0.0014L_3 = 0.00018$$

$$D3- D2 + 0.0213L_1 + 0.0285L_3 = 0.0036$$

$$D4- D3 + 0.0033L_1 + 0.0025L_2 + 0.0044L_3 = 0.00056$$

$$D5- D4 + 0.005L_1 + 0.0037L_2 + 0.0067L_3 = 0.00126$$

$$D6- D5 + 0.0051L_1 + 0.0038L_2 = 0.00129$$

$$D7- D6 + 0.0017L_1 = 0.00045$$

$$D8- D7 + 0.0149L_1 = 0.00125$$

$$D9- D8 + 0.0027L_1 + 0.0064L_5 = 0.00023$$

$$D10- D9 + 0.0035L_5 = 0.00013$$

$$D11- D10 + 0.0011L_4 + 0.0011L_5 = 0.00004$$

$$D12- D11 + 0.0066L_4 = 0.00025$$

$$D13- D12 + 0.0022L_4 = 0.00000$$

$$L_1 > 0$$

$$L_1 < 1000$$

$$L_2 > 0$$

$$L_2 < 1000$$

$$L_3 > 0$$

$$L_3 < 1000$$

$$L_4 > 0$$

$$L_4 < 1000$$

$$L_5 > 0$$

$$L_5 < 1000$$

D0=0

D13=0

D1 >=0

D2 >=0

D3 >=0

D4 >=0

D5 >=0

D6 >=0

D7 >=0

D8 >=0

D9 >=0

D10 >=0

D11 >=0

D12 >=0

end

APENDICE

A.2 Tabla de intervalos de composición desarrollada para el MILP para el problema de ejemplo de recuperación del zinc

Intervalo	Corrientes ricas				Corrientes pobres					Intervalo
	y	w_1^R	w^R	Σw_1^R	x_1	x_4	w_1^S	w_4^S	Σw_1^S	
0	0.08				0.0946	0.2124				0
D1-D0	0.0283	0.00566		0.00566	0.0336	0.0754				D1-D0
1	0.0517				0.061	0.137				1
D2-D1	0.0009	0.000415		0.000415	0.00157	0.0023				D2-D1
2	0.0508				0.06	0.1347				2
D3-D2	0.018	0.0036		0.0036	0.0213	0.0478	0.0057126		0.0057126	D3-D2
3	0.0328				0.0387	0.0869				3
D4-D3	0.0028	0.00056		0.00056	0.0033	0.0075	0.0008850		0.0008850	D4-D3
4	0.03				0.0354	0.0794				4
D5-D4	0.0042	0.00084	0.00042	0.00126	0.005	0.0113	0.001341		0.001341	D5-D4
5	0.0258				0.0304	0.0681				5
D6-D5	0.0043	0.00086	0.00043	0.00129	0.0051	0.0114	0.0013678		0.0013678	D6-D5
6	0.0215				0.0253	0.0567				6
D7-D6	0.0045	0.000312	0.000156	0.000468	0.0017	0.0039	0.0004559		0.0004559	D7-D6
7	0.02				0.0236	0.0528				7
D8-D7	0.0125		0.00125	0.00125	0.0149	0.0333	0.0039961		0.0039961	D8-D7
8	0.0075				0.0087	0.0195				8
D9-D8	0.0023		0.00023	0.00023	0.0027	0.0062	0.0007241		0.0007241	D9-D8
9	0.0052				0.006	0.0133				9
D10-D9	0.0013		0.00013	0.00013	0.0015	0.0033				D10-D9
10	0.0039				0.0045	0.01				10
D11-D10	0.0004		0.00004	0.00004	0.0005	0.0011	0.0000482		0.0000482	D11-D10
11	0.0035				0.004	0.0089				11
D12-D11	0.0025		0.00025	0.00025	0.0029	0.0066	0.0002772		0.0002772	D12-D11
12	0.001				0.0011	0.0023				12
D13-D12	0.0008				0.001	0.0022	0.0000924		0.0000924	D13-D12
13	0.0002				0.0001	0.0001				13
	SM1	0.012	0.00261	0.01461			0.0144828	0	0.0144828	SM1
	SM2	0	0.00029	0.00029			0	0.0004158	0.0004158	SM2

A.2.1 Formulación del problema de síntesis de la red (MILP)

MIN E010101+E020101+E020402

SUBJECT TO

$$D0101-D0100=0.00566$$

$$D0102-D0101=0.00018$$

$$D0103-D0102+W010103=0.0036$$

$$D0104-D0103+W010104=0.00056$$

$$D0105-D0104+W010105=0.00084$$

$$D0205-D0204+W020105=0.00042$$

$$D0106-D0105+W010106=0.00086$$

$$D0206-D0205+W020106=0.00043$$

$$D0107-D0106+W010107=0.0003$$

$$D0207-D0206+W020107=0.00015$$

$$D0108-D0107+W010108=0.0$$

$$D0208-D0207+W020108=0.00125$$

$$D0109-D0108+W010109=0.0$$

$$D0209-D0208+W020109=0.00023$$

$$D0210-D0209=0.00013$$

$$D0211-D0210+W020411=0.00004$$

$$D0212-D0211+W020412=0.00025$$

$$D0213-D0212+W020413=0$$

$$W010103=0.00571266$$

$$W010104=0.00088506$$

$$W010105+W020105=0.001341$$

$$W010106+W020106=0.00136782$$

APENDICE

W010107+W020107=0.00045594

W010108+W020108=0.00399618

W010109+W020109=0.00072414

W020411=0.00004620

W020412=0.0002772

W020413=0.0000924

W010103+W010104+W010105+W010106+W010107+W010108+W010109-0.012E010101<=0

W020105+W020106+W020107+W020108+W020109-0.00261E020101<=0

W020411+W020412+W020413-0.000428E020402<=0

D0100=0

D0101>=0

D0102>=0

D0103>=0

D0104>=0

D0105>=0

D0106>=0

D0107>=0

D0108>=0

D0109=0

D0204=0

D0205>=0

D0206>=0

D0207>=0

D0208>=0

APENDICE

D0209>=0

D0210>=0

D0211>=0

D0212>=0

D0213=0

W010103>=0

W010104>=0

W010105>=0

W010106>=0

W010107>=0

W010108>=0

W010109>=0

W020105>=0

W020106>=0

W020107>=0

W020108>=0

W020109>=0

W020411>=0

W020412>=0

W020413>=0

END

INT E010101

INT E020101

INT E020402

B. Formulación de los problemas LP y MILP del capítulo 5

B.1. Tabla de intervalos de composición desarrollada para el LP y el MILP para el caso de estudio (absorción del SO₂)

Intervalo	Corrientes ricas						Corrientes pobres		Intervalo
	y	W ^R ₁	W ^R ₂	W ^R ₃	W ^R ₄	ΣW ^R	x	W ^S ₁	
0	0.0441						0.003151		0
D1-D0	0.0110			0.003556	0.002667	0.006222	0.000681	0.005415	D1-D0
1	0.0331						0.002470		1
D2-D1	0.0110			0.003556		0.003556	0.000681	0.005415	D2-D1
2	0.0221						0.001789		2
D3-D2	0.0110	0.004444	0.005333	0.003556		0.013333	0.000681	0.005415	D3-D2
3	0.0110						0.001108		3
D4-D3	0.0022	0.000889				0.000889	0.000136	0.001083	D4-D3
4	0.0088						0.000971		4
D5-D4	-					0	0.000971	0.007722	D5-D4
5	-						0		
	SM1	0.004444	0.005333	0.010667	0.002667	0.02310		0.016245	SM1
	SM2	0.000889	0.000000	0.000000	0	0.000889		0.008805	SM2

B.1.1 Formulación del problema de costos (LP)

MIN 0.151L1

ST

D1-D0+0.000681L1=0.006222

D2-D1+0.000681L1=0.003556

D3-D2+0.000681L1=0.013333

D4-D3+0.000136L1=0.000889

D5-D4+0.000971L1=0

L1>0

L1<100

D0>=0

D5=0

D1>=0

D2>=0

D3>=0

D4>=0

end

B.1.2 Formulación del problema de síntesis de la red (MILP)

MIN E010101+E010102+E020101+E030101+E040101

ST

D0301-D0300+W030100=0.003556

D0401-D0400+W040100=0.002667

D0302-D0301+W030101=0.003556

D0103-D0102+W010102=0.004444

D0203-D0202+W020102=0.005333

D0204-D0203+W020103=0.0

D0205-D0204+W020104=0.0

D0303-D0302+W030102=0.003556

D0304-D0303+W030103=0.0

D0305-D0304+W030104=0.0

D0104-D0103+W010103=0.000889

D0105-D0104+W010104=0

W030100+W040100=0.005415

W030101=0.005415

W010102+W020102+W030102=0.005415

W010103+W020103+W030103=0.001083

APENDICE

W010104+W020104+W030104=0.007222

W030100+W030101+W030102+W030103+W030104-0.0106667E030101<=0

W040100-0.002667E040101<=0

W010102-0.004444E010101<=0

W010103+W010104-0.00889E010102<=0

W020102+W020103+W020104-0.005333E020101<=0

D0102=0

D0103>=0

D0104>=0

D0105=0

D0202=0

D0203>=0

D0204>=0

D0205=0

D0300=0

D0301>=0

D0302=0

D0303>=0

D0304>=0

D0305=0

D0400>=0

D0401>=0

W010102>=0

W010103>=0

W010104>=0

APENDICE

W020102>=0

W020103>=0

W020104>=0

W030100>=0

W030101>=0

W030102>=0

W030103>=0

W030104>=0

W040100>=0

end

INT E010101

INT E010102

INT E020101

INT E030101

INT E040101

C. Nomenclatura

CAPITULO 3

b_j	intersección de la línea de equilibrio para el sistema que contiene al soluto clave y la corriente pobre j
c_j	costo de la unidad de la corriente pobre j , centavos/Kg
$E_{i,j,m}$	intercambiador de masa para las corrientes i y j en la subred m
G_i	flujo másico de la corriente rica de proceso i , Kg/s
i	índice para las corrientes ricas
j	índice para las corrientes pobres
k	índice para los intervalos de composición
L_j	Flujo másico de la corriente pobre j , Kg/s
L_j^c	Frontera superior sobre el flujo másico de la corriente pobre j , Kg/s
m	índice para las subredes
m_j	pendiente de la línea de equilibrio para el sistema que contiene al soluto clave y a la corriente pobre j
N_i	número de problemas independientes en la red
n_p	número de puntos de pinch de intercambio de masa en el problema
n_{int}	número de intervalos de composición en el DIC
N_R	número de corrientes ricas
N_S	número de corrientes pobres
R	conjunto de corrientes ricas
R_m	conjunto de corrientes ricas existentes en la subred m (definida por la Ec. 11)
$R_{m,k}$	definida por la Ec. 13
S	Conjunto de corrientes pobres
S_m	conjunto de corrientes pobres existentes en la subred m (definida por la Ec. 12)
$S_{m,k}$	definida por la Ec. 14
SN_m	Subred m -ésima
U	número mínimo de unidades

- $U_{i,j,m}$ Frontera superior sobre la cual la masa puede ser intercambiada entre las corrientes i y j en la subred m (definida por la Ec.15)
- $W_{i,j,k}$ masa intercambiada entre las corrientes i y j en el intervalo k (kg/s)
- $W_{i,k}^R$ carga de intercambio de masa de la corriente rica i en el intervalo k , Kg/s
- $W_{j,k}^S$ carga de intercambio de masa de la corriente pobre j en el intervalo k , Kg/s
- x_j fracción masa del componente clave en la corriente pobre j
- $x_{j,k}$ composición en la frontera superior para el intervalo k en la escala de S_j
- x_j^{max} fracción masa máxima prácticamente factible a la salida
- x_j^s fracción masa de suministro del componente clave en la corriente pobre j
- x_j^t fracción masa objetivo del componente clave en la corriente pobre j
- x_j^* fracción masa de salida al equilibrio del componente clave en la corriente pobre j
- y fracción masa del componente clave en cualquier corriente rica
- y_i fracción masa del componente clave en la corriente rica i
- y_i^s fracción masa de suministro del componente clave en la corriente rica i
- y_i^t fracción masa objetivo del componente clave en la corriente rica i

Letras Griegas

- δ_k carga de intercambio de masa residual que abandona el intervalo k , Kg/s
- δ_{ik} carga de intercambio de masa residual que abandona el intervalo k para la corriente rica i , Kg/s
- Δ Diferencia entre dos cantidades
- $\epsilon_{i,j}$ diferencia de composición mínima permisible para la corriente rica i y corriente pobre j

Subíndices

- i corriente rica i
- int intervalo
- j corriente pobre j
- k intervalo k -ésimo
- m subred m -ésima

R corriente rica
S corriente pobre

Superíndices

c valor restringido superior
max máximo prácticamente factible
R corriente rica
S corriente pobre
s suministro
t meta
* equilibrio
in entrada
out salida

CAPITULO 4

C Concentración de contaminante (ppm)
 C_{PROC} Concentración de contaminante en el proceso (ppm)
 C_W Concentración de contaminante en agua (ppm)
 f Flujo (T/h)
 m Carga másica de contaminante (Kg/h)

Subíndices

IN condiciones de entrada a proceso
max máximo
min mínimo
OUT condiciones de salida provenientes de un proceso

D. Bibliografía

CAPITULO 1

D. BARNES, CF. Forster, SE Hrudehy, Surveys in Industrial Wastewater Treatment: Petroleum and Organic Chemical Industries, Tomo 2, Edited by D. Barnes, CF. Forster, SE Hrudehy, Pitman Advanced Publishing Program, London, pp xv-xvii, 1984.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Synthesis of Mass Exchange Networks, AIChE J., Vol. 35, No. 8, pp. 1233-1244, Aug. 1989.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Automatic Synthesis of Mass-Exchange Networks with Single-Component Targets, Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 9, pp. 2813-2831, 1990.

SMITH R., Petela E., Waste Minimisation in the Process Industries, Parts 1-5, The Chemical Engineer, (1991 y 1992)

WANG Y.P., Smith R., Wastewater Minimisation, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 7, pp 981-1006, 1994.

CAPITULO 2

CHENG S.H., Liu Y.A., Studies in Chemical Process Design and Synthesis: 8: A Simple Heuristic Method for the Synthesis of Initial Sequences for Sloppy Multicomponent Separations, Industrial Engineering Chemical Research, vol. 27, pp 2304, 1988.

DOUGLAS J.M., A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis, AIChE J., Vol. 31 No. 3 pp. 353, Mar. 1985.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Synthesis of Mass Exchange Networks, AIChE J., Vol. 35, No. 8, pp. 1233-1244, Aug. 1989.

APENDICE

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Automatic Synthesis of Mass-Exchange Networks with Single-Component Targets, Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 9, pp. 2813-2831, 1990a.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Simultaneous Synthesis of Mass-Exchange and Regeneration Networks, AIChE J., Vol. 36, No. 8, pp 1209-1219, Aug. 1990b.

EL-HALWAGI M.M., El-Halwagi A.M., Manousiouthakis V., Optimal Design of dephenolization networks for petroleum refinery wastes, Trans IChemE, Part B, Vol. 70, pp 131-139, 1992.

FLOUDAS C.A., Separation synthesis of Multicomponent Feed Streams into Multicomponent Product Streams, AIChE J. Vol. 33 No. 4, pp 540, april 1987.

GROSSMANN I.E., Mixed Integer Programming Approach for the Synthesis of Integrated Process Flowsheets, Computers and Chemical Engineering, Vol.9. No. 5, pp 463-482, 1985.

HENDRY J.E., Rudd D.F., Seader J.D., Synthesis in the Design of Chemical Processes, Vol. 19 No. 1, pp1, 1973.

HLAVACEK V., Synthesis in the Design of Chemical Processes, Computers and Chemical Engineering, Vol. 2, pp 67, 1978.

KING C.J., Separation Processes, De. McGraw-Hill, New York, pp 19, 1981.

LINNHOF B., Hindmarsh E., The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks, Chemical Engineering Science, Vol. 38, No. 5, pp 745-763, 1983.

LIU Y.A., Recent Developments in Chemical Process and Plant Design, cap. Process Synthesis: Some Simple and Practical Developments, Ed. Wiley, New York, pp. 147, 1987.

LU M.D., Motard R.L., Computer-Aided Total Flowsheet Synthesis, Computers and Chemical Engineering, Vol. 9, No. 5, pp 431, 1985.

APENDICE

MAHALEC V., Motard R.L. Procedures for the Initial Design of Chemical Processing Systems, Computers and Chemical Engineering, Vol. 1, pp 57, 1977.

MISHRA P.N., Fan L.T., Erickson L.E., Application of mathematical optimization techniques in computer aided design of wastewater treatment systems, Water-1974 (II), AIChE Symposium Series, Vol. 71, pp 145, 1975.

MURAKI M., Hayakawa T., Synthesis of a Multicomponent Multiproduct Separation Process with Nonsharp Separators, Chemical Engineering Science, Vol. 43, No. 2, pp 259, 1988.

NADGIR V.M., Liu Y.A., Studies in Chemical Process Design and Synthesis. V. A Simple Heuristic Method for Systematic Synthesis of Initial Sequences for Multicomponent Separations, AIChE J., Vol. 29, No. 6, pp 926, Nov. 1983.

NATH R., Motard R.L., Evolutionary Synthesis of Separation Processes, AIChE J., vol. 27, pp 578, 1981.

NISHIDA N., Stephanopoulos G., Westerberg A.W., A Review of Process Synthesis, AIChE J., Vol. 27 No. 3, pp 321, May 1981.

RUDD D.F., Powers G.J., Sirola J.J., Process Synthesis, Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973.

SEADER J.D., Westerberg A.W., A Combined Heuristic and Evolutionary Strategy for Synthesis of Simple Separation Sequences, AIChE J. Vol 23 No. 6, pp 951, Nov. 1977.

SIROLA J.J., Powers G.J., Rudd D.F., Synthesis of System Designs, III: Toward a Process Concept Generator, AIChE J., Vol. 17 No. 4, pp 677, July 1971.

STEPHANOPOULOS G., Westerberg A.W., Studies of Process Synthesis, II Evolutionary Synthesis of Optimal Process Flowsheets, Chemical Engineering Science, Vol. 31, pp 195, 1976.

APENDICE

TAKAMA N., Kuriyama T., Shiroko K., Umeda T., Optimal Water Allocation in a Petroleum Refinery, Computers and Chemical Engineering, Vol. 4, pp. 251-258, 1980.

THOMPSON R.W., King C.J., Systematic Synthesis of Separation Schemes, AIChE J. Vol. 18, No. 5, pp 941, Sep. 1972.

WANG Y.P., Smith R., Wastewater Minimisation, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 7, pp 981-1006, 1994.

WESTERBERG A.W., The Synthesis of Distillation-Based Separation Systems, Computers and Chemical Engineering, Vol. 9, No. 5, pp 421, 1985.

CAPITULO 3

ANDERSSON S.O., Reinhardt H., Handbook of Solvent Extraction, cap. Recovery of Metals from Liquid Effluents, Ed. por T.C. Lo, M.H.I. Baird y C. Hanson), John Wiley, New York, pp 651-761, 1983.

ASTARITA G., Savage D.W., Bisio A., Gas Treating with Chemical Solvents, Wiley, New York, 1983.

CUSHINE G.C., Electroplating Wastewater Pollution Control, Noyes Park, Ridge, NJ, 1985.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Synthesis of Mass Exchange Networks, AIChE J., Vol. 35, No. 8, pp. 1233-1244, Aug. 1989.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Automatic Synthesis of Mass-Exchange Networks with Single-Component Targets, Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 9, pp. 2813-2831, 1990.

APENDICE

GROSSMANN I.E., Mixed Integer Programming Approach for the Synthesis of Integrated Process Flowsheets, Computers and Chemical Engineering, Vol.9. No. 5, pp 463-482, 1985.

HILLIER F.S., Lieberman G.J., Introduction to Operations Research, Ed. Holden Day , 4ª. edición, Sn. Fco., CA, 1986.

LINNHOFF B., Mason D.R., Wardle I., "Understanding Heat Exchanger Networks", Computers and Chemical Engineering, Vol. 3, pp.91-97, 1979.

PAPOULIAS S.A., Grossmann I.E., A structural optimization approach in process synthesis--II. Heat Recovery Networks, Computers and Chemical Engineering, Vol. 7, pp.707-721, 1983.

PARTHASARADHY N.V., Practical Electroplating Handbook, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp 57-73, 1989.

SCHRAGE L., Users Manual, Linear, Integer and Quadratic Programming with LINDO., Scientific Press, Palo Alto, CA., 1984.

THORSEN G., Handbook of Solvent Extraction, cap. Commercial Processes for cadmium and zinc, Ed. por T.C. Lo, M.H.I. Baird y C. Hanson), John Wiley, New York, pp 709-716, 1983.

WILD J., Surveys in Industrial Wastewater Treatment: Liquid wastes from the metal finishing industry, Tomo 3, Ed. By D. Barnes, C.F. Forster, S.E. Hrudey, Longman, London, pp 21-64, 1987.

CAPITULO 4

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Synthesis of Mass Exchange Networks, AIChE J., Vol. 35, No. 8, pp. 1233-1244, Aug. 1989.

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Automatic Synthesis of Mass-Exchange Networks with Single-Component Targets, Chemical Engineering Science, Vol. 45, No. 9, pp. 2813-2831, 1990.

APENDICE

EL-HALWAGI M., Manousiouthakis V., Simultaneous Synthesis of Mass-Exchange and Regeneration Networks, AIChE J., Vol. 36, No. 8, pp 1209-1219, Aug. 1990.

LINNHOFF B., Flower J.R., Synthesis of Heat Exchanger Networks: I. Systematic Generation of Energy Optimal Networks, II. Evolutionary Generation of Networks with Various Criteria of Opmlality, AIChE J., Vol. 24 No. 4, pp633-654, July 1978.

LINNHOFF B., Hindmarsh E., The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks, Chemical Engineering Science, Vol. 38, No. 5, pp 745-763, 1983.

LINNHOFF B., Mason D.R., Wardle I., "Understanding Heat Exchanger Networks", Computers and Chemical Engineering, Vol. 3, pp 91-97, 1979.

WANG Y.P., Smith R., Wastewater Minimisation, Chemical Engineering Science, Vol. 49, No. 7, pp 981-1006, 1994.

WOOD R.M., Wilcox R.J., Grossmann I.E., A Note on the Minimum Number of Units for Heat Exchanger Networks Synthesis, Chemical Engineering Communications, Vol. 39, pp 371-380, 1985.

CAPITULO 5

HALLALE N., Fraser D. M., Capital cost targets for mass exchange networks A special case: Water minimisation, Chemical Engineering Science, January 1998, Vol. 53, No. 2, pp 293-313.

PERRY R.H., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6ª edición, Ed. McGraw-Hill, E.U.A., 1984.

SCHRAGE L., Users Manual, Linear, Integer and Quadratic Programming with LINDO., Scientific Press, Palo Alto, CA., 1984.

APENDICE

TREYBAL E.R., Operaciones de Transferencia de Masa, 2ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 1988.