



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“INTEGRACIÓN MÚSICA BASADA EN PROPIEDADES  
CON MODELOS EFICIENTES DE OPERADORES DE  
PROPIEDADES”**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**MA. GUADALUPE ROJAS TORRES.**

**PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR:**

**Dr. JOSÉ MARÍA PONCE ORTEGA.**



**Febrero de 2012.**

---

---

## RESUMEN

El uso adecuado de los recursos es una necesidad actual en todos los procesos de producción, debido a la competitividad global y al deterioro ambiental. Una de las estrategias más empleadas para usar eficientemente los recursos en la industria es la integración másica, la cual tradicionalmente se realiza en base a las composiciones de las corrientes; sin embargo, la caracterización de las corrientes de proceso es complicada debido a la enorme cantidad de compuestos que pueden estar presentes. Recientemente, se han reportado una serie de metodologías para la integración másica basadas en las propiedades de las corrientes en lugar de la composición, esta estrategia es útil para corrientes que contengan gran número de compuestos, en donde es difícil caracterizar las propiedades en base a la composición de las mismas; de esta manera se realiza un seguimiento de las propiedades durante el viaje de las corrientes a través del proceso. Sin embargo, una de las principales deficiencias que muestran estas estrategias es la exactitud de las reglas de mezclado así como la interacción con otras propiedades, ya que se requieren, reglas de mezclado eficientes, precisas y útiles en el contexto de optimización. Por lo tanto, el presente trabajo propone modelos eficientes para los operadores de propiedades, además de considerar los efectos térmicos que son muy importantes en las redes de intercambio de masa. Estos modelos de operadores de propiedades mejoran la precisión, sin aumentar la complejidad matemática para la solución de los problemas de optimización. Los nuevos operadores de propiedades son implementados en una estrategia de integración másica de reciclaje y reúso, donde se muestra su eficacia resolviendo cuatro casos de estudio, planteando diferentes escenarios y demostrando la utilidad del modelo.

---

---

## ABSTRACT

Nowadays the proper use for the resources is very important because this impacts drastically the economic competitiveness and the environmental deterioration. One of the strategies most used to get a proper use for the resources is the mass integration methodology, which traditionally has been based on the stream compositions; however, the characterization of the streams in terms of the composition is a very hard task due to the huge number of compounds present in the process streams. To solve this problem, recently some mass integration strategies based on the properties have been proposed; the main difference in these strategies is that this considers to track the properties through the process without considering the composition for the streams using property operators in a similar way that the component balances. However, simple relationships have been provided to be used them in the optimization process for the synthesis of mass integration, and several phenomena like the effect for the thermal processes in the properties have been avoided. In this regard, this paper proposes new property operators for the synthesis of mass integration networks based on properties and considering simultaneously the thermal effect as well as the relationships that different properties have when they are mixed in a given stream. Results shown that the new property operators provided in this paper predict more accurately than the previously reported, in addition these are easy to implement in the context of the optimization process. And finally, the interaction of different properties in the mass integration has significant effects in the results provided and this must be considered properly.

---

---

## NOMENCLATURA

$c$	Componente
$CostFij$	Costo fijo por la implementación de interceptores de propiedad
Cost	Costo de operación por la implementación de interceptores de propiedad
$CostVar$	Costo variable de la implementación de interceptores de propiedad
$Cost_r^{Frescas}$	Costo unitario por el uso de corrientes frescas $r$
$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante
$f_{r,j}$	Flujo segregado desde la corriente fresca $r$ a la unidad de proceso $j$
$F_r$	Flujo total de las corrientes frescas $r$
$G_j$	Flujo total para las unidades de proceso $j$
$g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N}$	Flujo segregado desde los interceptores $int^1, \dots, int^N$ a las unidades de proceso $j$ y para las corrientes de proceso $i$
$g_{i,residuo}^{int^1, \dots, int^N}$	Flujo segregado desde los interceptores $int^1, \dots, int^N$ al residuo para la corriente de proceso $i$
$H_Y$	Tiempo de operación de la planta en h/año
$int^N$	Interceptor para la propiedad N
$INT^N$	Conjunto para el interceptor de propiedad N
$I.O.$	Medida de la intensidad de olor
$K_Y$	Factor de carga fija que anualiza la inversión
$N_{Corrientes}$	Número total de corrientes de proceso $i$
$N_{Frescas}$	Número total de corrientes frescas

---



---

$N_{Unidades}$	Número total de unidades de proceso
$N_{FRESCAS}$	Conjunto para las corrientes frescas, $\{r r = 1, \dots, N_{Fresca}\}$
$N_{PROP}$	Conjunto para las propiedades interceptadas $\{p p = 1, \dots, N_{Prop}\}$
$N_{UNIDADES}$	Conjunto para las unidades de proceso, $\{j j = 1, \dots, N_{Unidades}\}$
$residuo$	Flujo total de la corriente de residuo descargada al ambiente
$Olor$	Propiedad olor
$pH$	Potencial hidrógeno
$T$	Temperatura
$TAC$	Costo total anual
$Tox$	Propiedad toxicidad
$W_i$	Flujo total de las corrientes de proceso $i$
$w_i^{int^1}$	Flujo segregado desde la corriente de proceso $i$ al interceptor $int^1$
$w_i^{int^1, \dots, int^N}$	Flujo segregado desde la corriente de proceso $i$ a los interceptores $int^1, \dots, int^N$
$z$	Composición (ppm)
$Z$	Variable lógica de decisión

### Símbolos griegos

$\alpha_p^{int^1, \dots, int^N}$	Factor de eficiencia del interceptor de propiedad para la propiedad $p$
$\psi_p$	Operador de propiedad para la regla de mezclado de la propiedad $p$
$\rho$	Densidad
$\mu$	Viscosidad

---

---

## Índices

<i>i</i>	Corriente de proceso
<i>in</i>	Entrada
<i>j</i>	Unidad de proceso
<i>max</i>	Máximo
<i>min</i>	Mínimo
<i>p</i>	Propiedad
<i>r</i>	Corriente fresca
<i>residuo</i>	Residuo descargado al ambiente
<i>Unidad</i>	Unidad de proceso

---

---

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iii
NOMENCLATURA.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	x
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	2
1.2 Objetivo General.....	4
1.3 Objetivos Específicos.....	4
1.4 Hipótesis.....	4
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Integración másica.....	6
2.2 Relación entre Integración másica e Integración energética.....	10
2.3 Integración másica en base a propiedades.....	11
CAPÍTULO III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	16
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA PROPUESTA.....	18
4.1 Formulación del modelo.....	19
4.1.1 Balances de masa en base a propiedades incluyendo efectos térmicos.....	20
4.1.2 Restricciones del modelo.....	23
4.1.3 Disyunción.....	24
4.1.4 Función objetivo.....	26
CAPÍTULO V. RESULTADOS.....	29

---



---

5.1	Caso de estudio preliminar: identificar el efecto de la temperatura.....	29
5.1.1	Producción de fenol a partir de cumeno .....	30
5.1.2	Solución del caso de estudio preliminar .....	32
5.2	Análisis de Operadores de propiedades .....	35
5.2.1	Densidad .....	36
5.2.2	pH .....	37
5.2.3	Olor.....	39
5.2.4	Toxicidad .....	44
5.2.5	Prueba de toxicidad .....	45
5.2.6	Viscosidad .....	48
5.3	Casos de estudio con nuevos operadores .....	50
5.3.1	Caso 1. Comparación del modelo de nuevos operadores de propiedad con y sin restricción de temperatura en el desecho.....	51
5.3.2	Caso 2. Comparación de modelos reciclado directo y reciclado y reúso.....	54
5.3.3	Caso 3. Considerando seis corrientes para nuevos operadores de propiedad con y sin restricciones de temperatura .....	58
	CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES .....	63
6.1	Conclusiones generales.....	63
6.2	Trabajo a futuro .....	64
	LITERATURA CITADA.....	65
	APÉNDICE A. DETERMINACIÓN DE OLOR.....	70
	APÉNDICE B. MODELO PROGRAMADO EN GAMS .....	73

---

---

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1.1 Diagrama tradicional de síntesis de integración másica <sup>(1)</sup> .....	2
Figura 1.2 Mezclado de corrientes con diferentes valores .....	3
Figura 2.1 Esquema general de un proceso químico. ....	5
Figura 2.2. Esquema de Reciclo y Reúso <sup>(37)</sup> .....	15
Figura 4.1. Representación de red de interceptores de propiedad para la propiedad uno. ....	26
Figura 4.2. Formulación simplificada para el reciclaje y reúso de integración másica y de propiedades <sup>(37)</sup> .....	28
Figura 5.1 Reacción de obtención de fenol a partir de cumeno. ....	30
Figura 5.2 Diagrama de flujo simplificado del proceso de fabricación de fenol a partir de cumeno. ....	31
Figura 5.3. Solución del caso de estudio preliminar, con restricciones de temperatura en el residuo. ....	34
Figura 5.4. Análisis de densidad, comparación de densidad evaluada con operador de propiedad y con simulador. ....	36
Figura 5.5. Comparación de pH obtenido por medio de simulación y pH calculado para el fenol. ....	39
Figura 5.6. Gráfico del inverso del número de umbral de olor contra concentración. ....	41
Figura 5.7. Gráfico de inverso de Índice de intensidad de olor contra concentración de olor. ....	41
Figura 5.8. Comparación de intensidad de olor experimental y calculado con la correlación. ....	43
Figura 5.9. Gráfico de prueba de toxicidad con la bacteria Vibrio Fischeri.....	45
Figura 5.10. Gráfico de Toxicidad contra concentración linealizada.....	46
Figura 5.11 Gráfico de concentración de fenol contra logaritmo de la viscosidad. ....	48
Figura 5.12. Resultados de caso 1 sin restricciones de temperatura en el residuo. ....	54
Figura 5.13. Resultados de reciclaje y reúso del caso 2.....	57
Figura 5.14. Resultados de caso 3 con seis corrientes y restricciones de temperatura en residuo. ....	62

---

---

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 4.1. Operadores de mezclado de propiedades reportados anteriormente <sup>(27)</sup> .....	19
Tabla 5.1. Restricciones ambientales del caso de estudio preliminar. ....	31
Tabla 5.2. Características de las corrientes frescas y de proceso .....	32
Tabla 5.3. Restricciones para las unidades de proceso del caso de estudio preliminar.....	32
Tabla 5.4. Características de las corrientes de proceso y corrientes frescas para el caso 1.....	51
Tabla 5.5. Restricciones máximas de propiedades para las unidades de proceso del caso1. ....	52
Tabla 5.6. Restricciones mínimas de propiedades para las unidades de proceso del caso1. ....	52
Tabla 5.7. Restricciones ambientales implementadas en el caso 1. ....	52
Tabla 5.8. Resultados sin considerar restricciones de temperatura en el residuo del caso 1.....	53
Tabla 5.9. Resultados con restricciones de temperatura en el residuo del caso 1. ....	53
Tabla 5.10. Resultados de propiedades en el residuo con y sin restricciones de temperatura en el residuo del caso 1. ....	53
Tabla 5.11. Características de las corrientes de proceso para el caso 2. ....	55
Tabla 5.12. Restricciones en las unidades de proceso del caso 2. ....	55
Tabla 5.13. Restricciones ambientales para el caso 2.....	55
Tabla 5.14. Comparación de resultados en unidades de proceso del caso 2. ....	58
Tabla 5.15. Resultados del residuo en las dos configuraciones del caso 2. ....	58
Tabla 5.16. Características de las corrientes frescas y de proceso para el caso de estudio 3. ....	59
Tabla 5.17. Restricciones máximas para las unidades de proceso, considerando seis corrientes para el caso 3. ....	59
Tabla 5.18. Restricciones mínimas para las unidades de proceso, considerando seis corrientes para el caso 3. ....	59
Tabla 5.19. Restricciones ambientales para seis corrientes en el caso 3. ....	60
Tabla 5.20. Resultados de escenario con restricciones de temperatura en residuo, seis corrientes en el caso 3. ....	61
Tabla 5.21. Resultados de escenario sin restricciones de temperatura en el residuo, para seis corrientes en el caso 3.....	61

---

---

Tabla 5.22. Comparación de resultados en residuo para seis corrientes con y sin restricción de temperatura en el residuo del caso 3..... 61

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial ha promovido la creación de gran cantidad de procesos en diferentes ámbitos debido a las necesidades de los seres humanos siempre en aumento; este crecimiento también ha contribuido al desarrollo de estrategias para que estos procesos sean eficientes en los aspectos económico y ambiental, con el objetivo de cumplir las leyes ambientales, sin que esto implique grandes erogaciones económicas.

Dos de las estrategias más importantes para producir procesos limpios y económicos son la integración energética y recientemente la integración másica de los mismos. Hasta ahora, las estrategias reportadas para la integración másica se han basado en la composición de las corrientes del proceso, imponiendo límites para las corrientes de entrada a los equipos y la composición de las corrientes descargadas al ambiente (ver Figura 1.1) <sup>(1)</sup>. Sin embargo, la gran cantidad de compuestos presentes en las corrientes de desechos industriales, hacen complicado su seguimiento en base a la composición. Además, las regulaciones ambientales generalmente están dadas en términos de propiedades tales como: color, olor, toxicidad, pH, demanda química de oxígeno, entre otras. Adicionalmente, los equipos de proceso regularmente imponen restricciones para su alimentación en términos de propiedades como pH, densidad, viscosidad, conductividad, etc., aunque estas propiedades pueden ser calculadas a través de la composición de las corrientes, además de los flujos, presión y temperatura, esta tarea es muy complicada dentro de un esquema de optimización debido a que el número de contaminantes presentes en las corrientes de desecho puede ser muy grande. Cabe mencionar que muchas veces son componentes en cantidades muy pequeñas los que impactan más en el valor de una propiedad; por ejemplo, una baja concentración de un compuesto muy ácido o muy básico puede afectar drásticamente el valor de la propiedad pH. Una situación similar ocurre con la propiedad color, toxicidad, etc. Por otro lado, otras propiedades son el resultado de la contribución de muchos componentes, como por ejemplo la demanda química de oxígeno, viscosidad, etc.

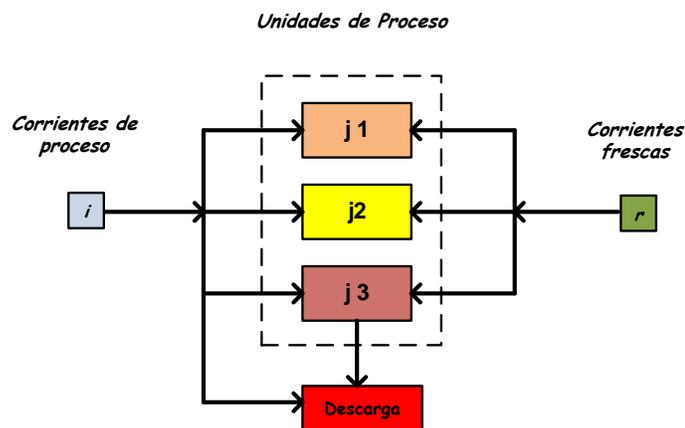


Figura 1.1 Diagrama tradicional de síntesis de integración másica <sup>(1)</sup>.

## 1.1 Justificación

Actualmente es muy importante que los residuos provenientes de los procesos industriales sean desechados de manera apropiada y eficiente, con el objetivo de cumplir con las regulaciones ambientales, las cuales son cada vez más estrictas, reduciendo la descarga de contaminantes al ambiente, además de disminuir el consumo de recursos frescos, pero principalmente en el sentido de proteger la salud humana. Así que las diferentes estrategias de integración másica deben ser enfocadas ya no sólo a la optimización de los procesos en cuestiones económicamente factibles, sino que también sean amigables con el ambiente. Por ello, es necesario desarrollar nuevas técnicas de optimización en la integración de procesos, para modelar la calidad de los residuos descargados al ambiente, tal que se disminuya su peligrosidad sin que esto implique aumentos en los costos de operación.

Por lo tanto, recientemente se han propuesto técnicas de integración másica basadas en propiedades de las corrientes, considerando a su vez el impacto ambiental. Aunque, existen avances hasta la fecha en las técnicas de integración másica, el mezclado de diferentes corrientes con propiedades diferentes producen ineficiencias en el cálculo de la propiedad resultante, debido a que no se ha considerado la influencia que una propiedad puede tener en otra, por ejemplo, si tenemos una corriente con cierta viscosidad y temperatura (ver Figura 1.2), la cual es mezclada con otra corriente con valores diferentes de estas propiedades, de modo que al mezclar ambas

corrientes la predicción de las propiedades resultantes no es trivial, ya que se sabe que la viscosidad es una propiedad que se ve afectada por la temperatura; así que ya no es suficiente conocer sólo los componentes de una corriente, sino también sus propiedades. Por ello, en el presente trabajo se pretende plantear modelos eficientes (precisos y en el esquema de optimización) para los operadores de propiedades y así producir resultados más confiables, comparados con los que ya se han obtenido con los operadores de propiedades anteriormente propuestos, además de considerar un modelo disyuntivo que incluya la influencia de la temperatura en otras propiedades.

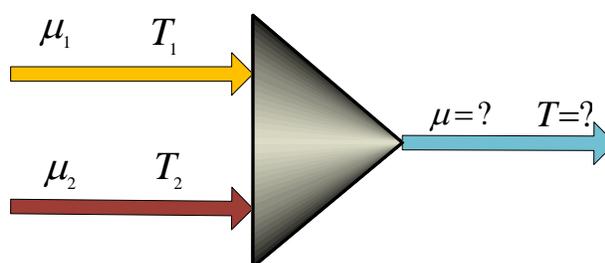


Figura 1.2 Mezclado de corrientes con diferentes valores de propiedad, viscosidad ( $\mu$ ) y Temperatura (T).

En síntesis, el propósito de este proyecto es mejorar la exactitud de las estrategias previamente reportadas para la integración másica basada en propiedades, que implemente los efectos térmicos y los nuevos modelos de operadores de propiedades, a través de una estrategia de reciclo y reúso que incluya regeneradores de propiedades.

## 1.2 Objetivo General

El objetivo general del presente proyecto de tesis es proponer nuevos modelos de operadores de propiedades para predecir adecuadamente el mezclado de propiedades e implementarlos en una estrategia de integración másica de procesos a través de redes de recicló y de reuso, considerando simultáneamente regeneradores de propiedades y los efectos térmicos.

## 1.3 Objetivos Específicos

1. Desarrollar modelos disyuntivos para mejorar los operadores de las propiedades comúnmente utilizadas en la integración másica, que permitan mejorar la exactitud de los actualmente usados sin incrementar la complejidad de los mismos para garantizar su utilizad dentro de un esquema de optimización.
2. Considerar los efector térmicos en la integración másica basada en propiedades, incorporando simultáneamente interceptores de la propiedad temperatura y los efectos que ésta provoca sobre otras propiedades.
3. Utilizar los nuevos modelos de operadores de propiedades en la estrategia de recicló y reuso considerando los efectos de la temperatura sobre los operadores de propiedades para evaluar su eficiencia en comparación con los resultados obtenidos con otros modelos.

## 1.4 Hipótesis

El uso de operadores de propiedades eficientes, en cuanto a la precisión en la predicción de propiedades, y sencillos, que permitan su implementación dentro de un modelo de optimización, así como la consideración de los efectos térmicos y la posibilidad de la intercepción de la propiedad temperatura, disminuirá el error durante el modelado de integración másica en base a propiedades de corrientes, respecto a los modelos actualmente utilizados.

## CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Las estrategias de integración de procesos han sido objeto de estudio de varias investigaciones en la última década, debido a los beneficios económicos y ambientales que éstas producen. En el área de ingeniería química, un proceso químico es un sistema integrado de unidades y corrientes interconectadas entre sí y debe ser tratado como tal, en la Figura 2.1 podemos ver un esquema general de un proceso químico. Pero, ¿Qué es la *Integración de un proceso* y en que se basa? La *Integración de un Proceso* es dar un enfoque holístico al diseño, instalación y operación de un proceso, en el cual destaca la unificación del mismo. Con el conocimiento de la fuerte interacción entre las unidades de proceso y corrientes, el proceso de integración ofrece un marco único para la comprensión fundamental de la visión global del proceso, con la metodología necesaria para determinar sus objetivos de rendimiento posible, y sistemáticamente la toma de decisiones que conducen a la realización de dichos objetivos.

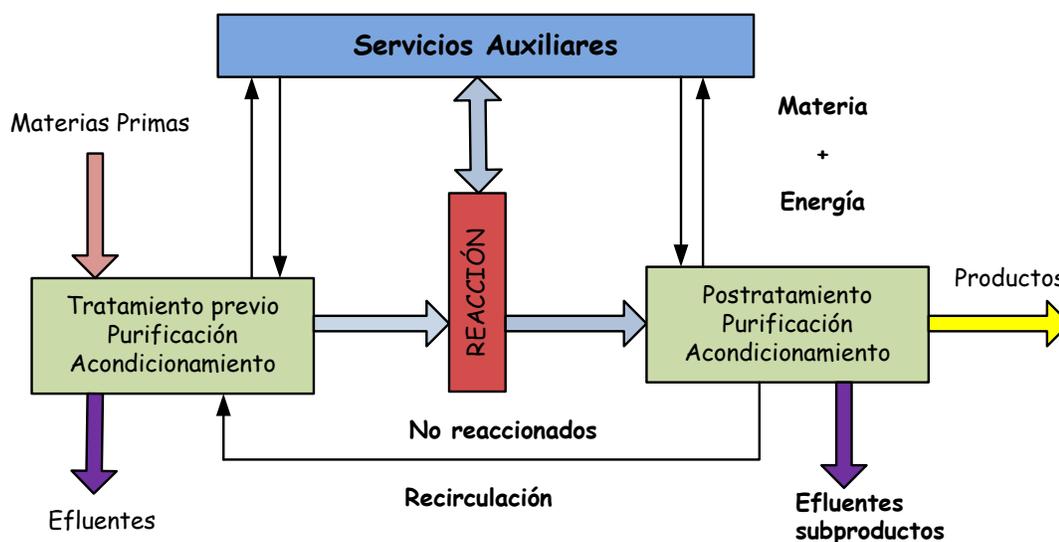


Figura 2.1 Esquema general de un proceso químico.

Existen tres conceptos clave en cualquier proceso de integración:

1. **Síntesis:** consiste en tomar decisiones discretas, es decir, en un proceso se debe decidir cuál de los muchos componentes disponibles se debe usar y cómo deben ser interconectados a la estructura de la solución óptima en un problema de diseño dado.
2. **Análisis:** involucra la descomposición del todo en sus elementos constituyentes para el estudio individual de su desempeño. Un proceso es sintetizado cuando se detallan sus características como flujos, composiciones, temperatura y presión, las cuales se predicen usando técnicas de análisis, que pueden ser modelos matemáticos, correlaciones empíricas y herramientas de simulación.
3. **Optimización:** involucra la selección de la “mejor solución”, en base a un criterio considerado como objetivo, entre el conjunto de soluciones factibles. El grado de bondad de la solución se cuantifica usando una “función objetivo”, que es una medida cuantitativa del desempeño del proceso en estudio, dicho objetivo puede ser ganancia, tiempo, potencial energético o cualquier cantidad o combinación de cantidades que pueden ser variables o incógnitas. La función objetivo es minimizada o maximizada según sea requerido.

En este sentido, hasta ahora existen tres tipos de integración de procesos: integración energética, integración másica y más recientemente integración másica basada en propiedades; el propósito del presente trabajo es considerar simultáneamente la integración másica y energética a través de un nuevo esquema de integración de propiedades considerando efectos térmicos <sup>(2)</sup>.

## **2.1 Integración másica**

Las estrategias de integración másica se basan en un entendimiento holístico del desempeño de los procesos, en lugar del típico enfoque de la utilización de criterios preestablecidos. La integración másica, además puede conducir a la respuesta óptima de las perturbaciones y variaciones de un proceso continuo. La integración másica también puede mejorar el envío de corrientes tales como las materias primas, combustibles, material utilizado, energía eléctrica y agentes de separación de masa, dirige la conversión, la ruta y separación de la

masa y la distribuye directamente con la reacción, los productos y residuos de proceso. Es una metodología sistemática que proporciona un entendimiento fundamental del flujo global de la masa en el proceso y emplea esta comprensión en el cumplimiento de los objetivos, optimizando la distribución, separación y generación de corrientes y especies en el proceso <sup>(3; 2)</sup>.

La integración másica se basa en los principios fundamentales de la ingeniería química, combinada con estrategias de análisis de sistemas, usando herramientas gráficas y basadas en optimización. Se aplica mediante la combinación de corrientes segregadas, mezclado, interceptación, reciclado, reciclado y reúso, de las corrientes a las unidades de proceso (considerando unidades de proceso a todas aquellas en la que se disponga de y/o se modifiquen especies químicas del proceso tales como; reactores, calentadores, enfriadores, servicios de biotratamiento y medios de descarga, entre otros) <sup>(2)</sup>. Todas estas estrategias son aplicadas a los procesos industriales con el fin de cumplir con todos los requerimientos de proceso y reducir las descargas al ambiente así como las corrientes frescas y las materias primas en general.

En este sentido, una de las estrategias de integración másica empleada en la remoción y separación de contaminantes es el empleo de redes de intercambio de masa (MENs por sus siglas en inglés, *Mass Exchange Networks*), definido el intercambio de masa como cualquier contacto directo en una unidad de transferencia de masa que emplea un agente de separación de masa con cierta selectividad para remover un contaminante hacia un efluente <sup>(2)</sup>, esta estrategia fue primeramente implementada por El-Halwagi y Manousiouthakis en el que proponen un procedimiento sistemático para la síntesis de redes de intercambio másico, con un costo económico que puede seleccionar la transferencia de ciertas especies indeseables desde las corrientes de residuo a las corrientes de tratamiento con agentes de separación de masa; esto lo hicieron mediante una analogía entre la transferencia de masa y la transferencia de calor aplicando la Tecnología del Punto de Pliegue a la síntesis de redes de intercambio de masa <sup>(4)</sup>. Ellos mostraron como especificando la diferencia mínima de composición (similar a la diferencia mínima de temperaturas en redes de intercambio de calor) se localiza el punto de pliegue de transferencia de masa, el cual permite localizar el flujo mínimo de agente de separación de masa requerido para una determinada red de intercambio másico.

Algunos ejemplos de operaciones de intercambio de masa son la separación, extracción por medio de un solvente, absorción, lixiviación e intercambio iónico. A partir de esto se ha desarrollado una amplia investigación al respecto, implementando esta estrategia en diferentes escenarios, como el que presentan nuevamente El-Halwagi y Manousiouthakis quienes simultáneamente resuelven un sistema de intercambio de masa entre las corrientes ricas en un contaminante y un solvente, el cual es regenerado posteriormente <sup>(5)</sup>. También El-Halwagi y Srinivas resuelven un problema de síntesis de redes de intercambio másico en una reacción isotérmica, en el cual se pueden usar agentes de separación de masa tanto físicos como químicos para separar los contaminantes de los efluentes <sup>(6)</sup>.

Con el fin de reducir las descargas al ambiente de sustancias peligrosas y las corrientes frescas empleadas en cada proceso, las estrategias de integración másica se han enfocado en desarrollar sistemas de recuperación de contaminantes, es por ello que se han dirigido grandes esfuerzos en investigación de esta área de la ingeniería química, tal es el caso de El-Halwagi quien propuso la síntesis de redes de osmosis inversa para la recuperación de contaminantes considerando la minimización del costo total anual <sup>(7)</sup>, también El-Halwagi y Garrison resolvieron un problema de síntesis de redes de intercambio de masa en el residuo de un proceso, ellos propusieron la remoción de contaminantes desde las corrientes de la planta en lugar de enviarlos a las corrientes de residuo finales <sup>(8)</sup>.

Las estrategias de prevención de contaminación, como las que ya se han mencionado en integración másica, incluyen segregación y mezclado de corrientes, reciclado, interceptación usando dispositivos de separación, cambios en el diseño y condiciones de operación de las unidades de proceso, sustitución de materiales y cambios de tecnología incluyendo el uso de química limpia. Tres factores principales pueden describir estas estrategias, económico, impacto ambiental y aceptabilidad social. La dimensión económica puede ser evaluada por un criterio de variación tal como costo de capital, retorno de la inversión con un valor actual neto, y el período de recuperación de la inversión. El impacto ambiental es una medición de la eficiencia de la solución propuesta en la reducción de consecuencias ecológicas negativas y peligrosas del proceso como reducción de emisiones y efluentes desde la planta. La aceptabilidad es una medida de la probabilidad de una estrategia propuesta de ser aceptada e implementada en la planta. Siguiendo este enfoque, Noureldin y El-Halwagi desarrollaron un análisis exhaustivo

concentrándose particularmente en las modificaciones de bajo costo y cambios de costo moderado involucrando adición y reemplazo de unidades, establecieron los límites máximos de reducción de descarga final, para prevenir la contaminación por medio de la manipulación del diseño y grados de libertad de operación para la existencia del equipo de proceso, también se consideraron las especies que pueden ser reusadas en los procesos haciendo cambios estructurales tales como redireccionamiento de las corrientes e interceptión, lo cual ofrece ventajas significativas sobre los enfoques basados en optimización <sup>(9)</sup>.

Por otro lado, Fraser y Hallale aplicaron la Tecnología del Punto de Pliegue en el rediseño de redes de intercambio másico considerando principalmente el ahorro en los costos de operación <sup>(10)</sup>. Posteriormente, también se aplicó esta tecnología al diseño de redes de intercambio másico en procesos por lotes (*batch*) ya que en la industria existe una gran cantidad de procesos que se llevan a cabo de esta forma, considerando como principal objetivo el uso mínimo de solvente y máxima recuperación de masa, además considerando como objetivo minimizar el número de unidades, implementando la tabla de intervalos de composición en función del tiempo <sup>(11; 12)</sup>.

Recientemente, varias metodologías han sido aplicadas para el caso específico de redes de agua aplicando estrategias de programación matemática, en este sentido Salvetski y Bagajewicz propusieron modelos para resolver problemas de reciclaje y reúso para un sólo componente, implementando modelos de optimización global <sup>(13; 14; 15)</sup>, mientras que otros autores se han enfocado en presentar modelos que consideran múltiples contaminantes combinando el análisis de punto de pliegue con las herramientas de programación matemática <sup>(16; 17)</sup>. También Gabriel y El-Halwagi propusieron un modelo de programación matemática para redes de reúso e interceptión de agua basada en una representación estructural, la cual les permitió la formulación de un modelo de programación lineal, en el que todos los términos no convexos fueron eliminados <sup>(18)</sup>. Con este mismo enfoque podemos citar el trabajo de Teles y colaboradores, quienes reemplazan un problema de optimización no lineal por la sucesión de problemas lineales que fueron resueltos para todas las secuencias de operación y tomando las soluciones lineales como valores iniciales para el problema no lineal, aunque teniendo como desventaja el gran esfuerzo computacional <sup>(19)</sup>. Con este mismo enfoque se han propuesto varias metodologías para la optimización de redes de agua <sup>(8; 20; 21; 22)</sup>. Existen grandes aportaciones de diferentes investigadores en el área de la integración másica, con el principal objetivo de la disminución de

descargas de contaminantes al ambiente y el ahorro de recursos, que nos lleva a la disminución de costos haciendo de la integración másica una estrategia completa en muchos sentidos, pero que aún con todo esto se tienen ciertas deficiencias que serán abordadas más adelante.

## **2.2 Relación entre Integración másica e Integración energética**

La integración de procesos fue implementada primeramente en los procesos energéticos y posteriormente en los procesos que involucran intercambio de masa como ya se ha mencionado; sin embargo, estas dos estrategias se encuentran relacionadas íntimamente, son compatibles, y pueden ser acopladas para mejorar cualquier proceso. La integración energética es una metodología sistemática que proporciona una comprensión fundamental de la utilización de la energía y optimiza la recuperación de calor y sistemas de utilización de energía; de importancia particular son las técnicas del punto de pliegue que pueden ser utilizadas para identificar el calentamiento o enfriamiento mínimos requeridos en un proceso. Similarmente, la integración másica es una metodología sistemática que es más general y tiene más implicaciones que la integración energética, debido a que la masa es uno de los objetivos principales en la mayoría de los procesos; la integración másica puede tener, potencialmente, mayor impacto económico que la integración energética en los procesos.

La integración másica, en conjunto con la integración energética, provee un marco sistemático para entender por completo un proceso, identificando metas de desempeño y desarrollando soluciones para mejorar la eficiencia del proceso incluyendo la prevención de la contaminación <sup>(2)</sup>. Haciendo una integración completa de un proceso se pueden implementar las dos técnicas, tanto másica como energética, ya que en un proceso químico se encuentran íntimamente relacionadas, de este modo se han desarrollado algunos trabajos como el que presentan Srinivas y El-Halwagi <sup>(23)</sup> quienes resolvieron un problema de síntesis combinado calor con redes de intercambio de masa con reacción, en el cual simultáneamente se separan ciertos contaminantes de un grupo de corrientes ricas en contaminantes dirigidas al de agentes de separación de masa (el cual puede ser físico o reactivo) y cumplir la transferencia de calor y masa especificadas a un costo económico, con el fin de prevenir la contaminación.

Aplicando las estrategias de integración másica y energética, simultáneamente, se han desarrollado diferentes trabajos que aprovechan sus beneficios; por ejemplo Isafiade y Fraser <sup>(24)</sup> aplicaron la tecnología del punto de pliegue para analizar el enfriamiento o calentamiento de un proceso con agentes de separación de masa externos y en redes de intercambio de masa, mostrando los beneficios de combinar ambas estrategias ya que enfriando el proceso el agente de separación de masa ayuda a reducir el flujo del agente externo, en algunos casos incluso elimina por completo el uso de un agente externo, lo que implica una reducción en los costos de operación y de capital para las redes de intercambio de masa, lo cual es una gran ventaja. Posteriormente, con este mismo enfoque Isafiade y Fraser <sup>(25)</sup> propusieron un modelo Mixto Entero No Lineal (*Mixed Integer Nonlinear, MINLP*) basado en una superestructura IBMS (*interval-based mixed integer nonlinear programming superstructure*) para la síntesis de redes de intercambio de calor y masa; el sistema fue resuelto para una sola corriente y encontraron que el costo total anual disminuye cuando la temperatura de intercambio aumenta. Generalmente, la integración másica acoplada con la integración energética genera beneficios importantes; sin embargo, aún se requiere mejorar estas estrategias ya que es difícil cumplir simultáneamente los requerimientos energéticos a la par del intercambio de masa.

### **2.3 Integración másica en base a propiedades**

En el área de diseño sustentable, la integración másica puede ser usada para disminuir el consumo de materias primas y reducir la descarga de materiales residuales al ambiente, mediante la recirculación y reúso de las corrientes de desecho al proceso, aunque las mayores aplicaciones de esta estrategia han sido en base a composición de las corrientes.

Con este enfoque se han tenido grandes avances hasta la fecha en el área de integración másica; sin embargo, ésta estrategia ha tenido algunas limitaciones ya que se basa en estrategias de reciclaje en una planta con restricciones limitadas a procesos unitarios, sin considerar los efectos del resultado final de las corrientes de desecho y las regulaciones ambientales. Aunque, el costo total asociado al proceso de integración másica de reciclaje y reúso puede incrementar el costo total del proceso, puesto que para satisfacer las restricciones ambientales las corrientes de

desecho necesitan ser tratadas antes de ser desechadas al ambiente, tiene el beneficio de que no daña al ambiente. Además, las regulaciones ambientales imponen límites para propiedades específicas de corrientes residuales tales como toxicidad, demanda química de oxígeno, pH, temperatura, color, olor, conductividad térmica, etc.

Para superar las limitaciones de cuantificación y seguimiento de las propiedades antes mencionadas, Shelley y El-Halwagi <sup>(26)</sup> implementaron la integración de propiedades sin considerar los componentes a través del concepto de *clusters* que permiten el seguimiento de múltiples propiedades simultáneamente, dicha técnica usa reglas de mezclado para transformar propiedades en cantidades o grupos sin dimensión (*clusters*), lo cual permite conservar las propiedades a través del proceso, ya que a diferencia de la masa, las propiedades no son conservativas por este motivo es que se proponen reglas de mezclado adecuadas para estos *clusters*.

Las reglas de mezclado mencionadas proponen que cuando más de una corriente de proceso es mezclada, el valor de la propiedad de la corriente de la mezcla resultante debe ser evaluado como una función del flujo y de la propiedad de cada corriente, lo cual está dado por la siguiente ecuación:

$$F_T \psi(P_T) = \sum_i F_i \psi(p_i) \quad (2.1)$$

Donde  $\psi(P_T)$  es el operador de mezclado de la propiedad,  $P_T$  es la propiedad resultante de la mezcla y  $F_T$  es el flujo total de la mezcla. Los operadores de propiedad pueden ser calculados a partir de principios o estimados a través de métodos empíricos o semi-empíricos. La ecuación 2.1 también puede escribirse como:

$$\psi(P_T) = \sum_i^{N_{\text{corrientes}}} x_i \psi(p_i) \quad (2.2)$$

Donde  $x_i$  es la fracción de la contribución de la  $i$  corriente en el flujo total de la mezcla.

Además, las agrupaciones de propiedades (*clusters*) son definidas por dos características importantes: intra- e inter- conservación de corriente.

- Conservación intra-corriente: la suma de los *clusters* dentro de una corriente debe ser igual a una constante, como se presenta en la ecuación 2.3

$$\sum_{i=1}^{N_p} C_{p,i} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, N_{\text{corrientes}} \quad (2.3)$$

Donde  $C_{p,i}$  es el *cluster* para la propiedad,  $p$  en la corriente  $i$  y  $N_p$  es el número de propiedades de importancia para los equipos de proceso o restringida por el ambiente.

- Conservación inter-corriente: Cuando dos o más corrientes son mezcladas, los *clusters* individuales resultantes se conservan mediante el uso de reglas estándar aditivas. Las cuales siguen el principio de *la regla de la palanca*. La regla de la palanca es una regla aditiva y para los *clusters* se representa matemáticamente en la ecuación 2.4.

$$\bar{C}_p = \sum_{i=1}^{N_i} \beta_i C_{p,i} \quad (2.4)$$

Donde  $\bar{C}_p$  es la mezcla *cluster*, para la propiedad  $p$ ,  $\beta_i$  es la fraccional de *cluster*  $C_{p,i}$  de la corriente  $i$  y  $N_i$  es el número de corrientes mezcladas.

La optimización de propiedades a través la técnica de *clustering* es usada cuando las unidades y/o corrientes de proceso tienen restricciones que dependen de propiedades, en lugar de componentes químicos. Esta técnica es usada como una herramienta que determina los objetivos de masa para el proceso y permite desarrollar estrategias de reciclaje y redistribución.

Posteriormente, El-Halwagi y colaboradores <sup>(27)</sup>, generalizaron el concepto de integración de propiedades definido como una aproximación holística para la asignación y manipulación de corrientes y unidades de proceso, la cual está basada en el seguimiento de la funcionalidad, ajuste y distribución durante todos los procesos. Ellos se enfocaron en el problema de distribución de corrientes a las unidades y modificación de sus propiedades usando cualquier dispositivo de intercepción (el cual puede ser cualquier unidad de proceso que modifique alguna propiedad), desarrollando expresiones matemáticas que definen la forma exacta de la región factible sobre el dominio del *cluster*, implementando sistemáticamente el concepto de *clusters*. Empleando este

concepto se han desarrollado formulaciones inversas de problemas de procesos integrados basados en propiedades <sup>(28; 29; 30; 31; 32)</sup>.

Los operadores de propiedad siguen una regla de mezclado que asume ser proporcional a cada contribución másica, aunque el operador de propiedad puede ser lineal o no lineal dependiendo de la propiedad específica <sup>(26)</sup>. Los operadores de propiedad pueden ser calculados a partir de principios básicos o estimados a través de métodos empíricos o semi-empíricos. En base a este concepto, Ponce-Ortega y colaboradores <sup>(1)</sup> desarrollaron un modelo para la integración de propiedades a través de una estrategia de reciclado directo con tratamiento de residuos, considerando la composición y las propiedades a través de modelos de procesos, obteniendo como resultado considerables ahorros económicos.

Posteriormente, Ponce-Ortega y colaboradores <sup>(33)</sup> implementaron una nueva superestructura para la integración másica basada en propiedades con una formulación de reciclado y reúso, la cual simplifica el problema mediante el segregado de las corrientes para evitar los términos bilineales que son no convexos y limitan la posibilidad de obtención de soluciones óptimas. Adicionalmente, Nápoles-Rivera y colaboradores <sup>(34; 35; 36)</sup> implementaron un modelo de optimización para encontrar soluciones óptimas en problemas de reciclado y reúso basados en las propiedades de las corrientes a través de la implementación de un algoritmo de optimización global tipo *spatial branch and bound* para conseguir una solución cercana al óptimo global. De este modo se ha dado un nuevo enfoque a las técnicas de optimización ampliando su aplicación a integración de procesos en base a propiedades, resolviendo múltiples problemas relacionados con el diseño sostenible de procesos y además cumpliendo los objetivos económicos.

Por otro lado, se sabe que algunas propiedades como la densidad, viscosidad, demanda química de oxígeno se ven afectadas por variables como la temperatura y la presión, es por ello que recientemente Kheireddine y colaboradores <sup>(37)</sup> implementaron una estrategia de reciclado directo para considerar restricciones en base a propiedades, incluyendo además los efectos térmicos para conocer la influencia de la temperatura en las propiedades consideradas. Sin embargo, estas estrategias no consideran la posibilidad de tratar las propiedades de las corrientes antes de ser recirculadas, además que utilizan los modelos de operadores de propiedades previamente reportados con sus limitaciones ya mencionadas anteriormente.

Como se puede apreciar en la Figura 2.2, el diseño de un esquema de reciclaje y reúso, puede ser basado en el uso de propiedades considerando que las restricciones de las unidades de procesos y ambientales se tienen que cumplir simultáneamente, la característica principal de este sistema es la disposición de los equipos de intercepción de propiedades, con los cuales se tratan directamente las corrientes de proceso. Esta configuración permite que las corrientes de desecho no requieran tratamientos adicionales a los que ya han sido sometidas; sin embargo, existe mezclado de corrientes, lo cual implica ciertas ineficiencias en la predicción de la propiedad resultante<sup>(38)</sup>.

Por lo tanto, en el presente trabajo se implementará la estrategia de reciclaje y reúso, considerando nuevos operadores de propiedad además de introducir interceptores que traten la temperatura como propiedad y además se toma en cuenta la influencia de ésta en otras propiedades.

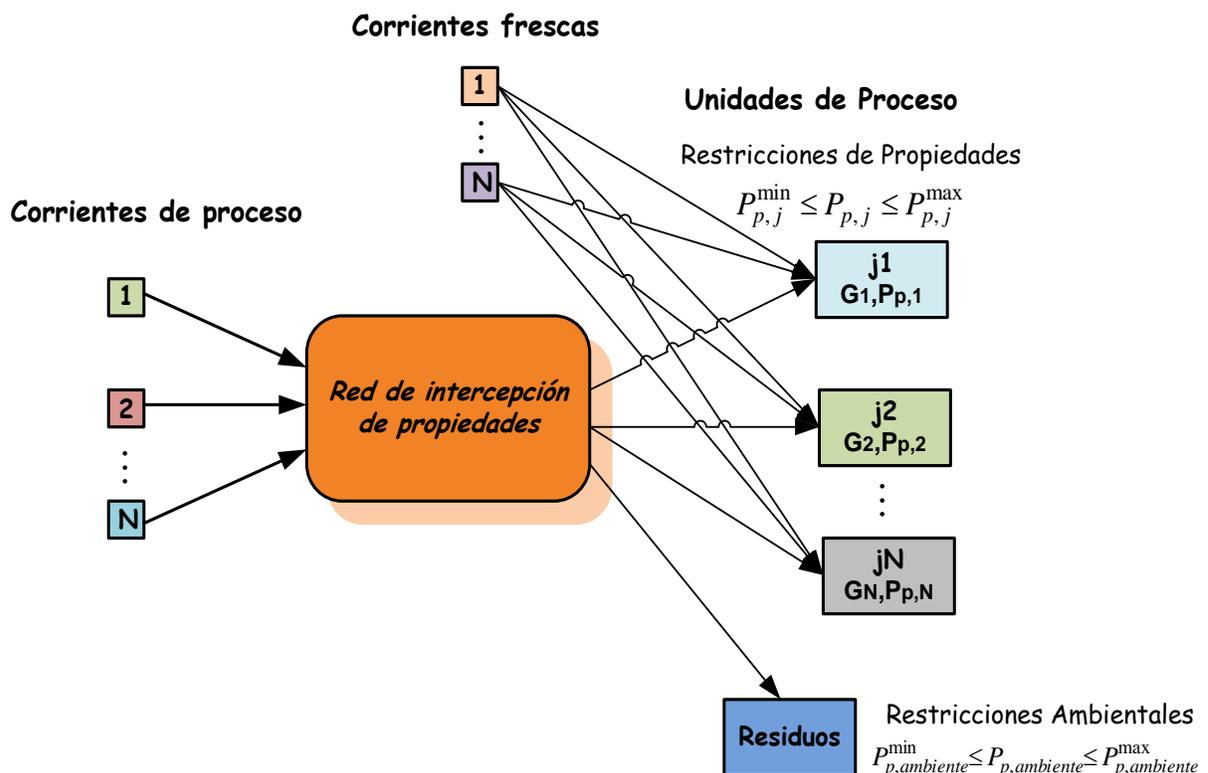


Figura 2.2. Esquema de Reciclaje y Reúso<sup>(38)</sup>.

## CAPÍTULO III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este trabajo se enfoca al planteamiento de un modelo de integración másica basado en propiedades, utilizando nuevos operadores de propiedades, donde se consideran además los efectos térmicos. Se trata la distribución de las diferentes corrientes de proceso por medio de reciclaje, reúso y tratamiento del residuo simultáneamente. El modelo tiene además las siguientes características:

- Se consideran restricciones tanto para las unidades de proceso como para el ambiente.
- Las restricciones de composición, en base a propiedades y temperatura, son consideradas en la descarga al ambiente.
- Las unidades de tratamiento de residuos son usadas para ajustar composición, propiedades y temperatura.
- El uso de corrientes frescas, reciclaje y tratamiento de residuos están incluidos.

El problema se plantea de la siguiente manera:

Si se tiene un proceso dado, con un grupo de corrientes:  $CORRIENTES = \{i | i=1, \dots, N_{CORRIENTES}\}$ . Cada corriente  $i$ , tiene flujo  $W_i$ , y composición  $z_{i,c}$  (donde  $c$  se refiere al componente). La corriente  $i$  se caracteriza por un grupo de propiedades:  $PROP_i = P_{i,p} | P = 1, \dots, N_{propiedades}$ ; en el presente trabajo la composición de los componentes peligrosos que son restringidos en el proceso es tratada como una propiedad adicional.

Teniendo también un grupo de unidades de proceso:  $UNIDADES = \{j | j=1, \dots, N_{unidades}\}$ . Cada unidad tiene restricciones de composiciones y propiedades para su alimentación; es decir:

$$P_{j,p}^{\min} \leq \text{propiedad } p \text{ de alimentación a la unidad } j \leq P_{j,p}^{\max}, \quad j = 1, 2, \dots, N_{Unidades} \text{ y } P = 1, 2, \dots, N_{propiedades} \quad (3.1)$$

Existen también corrientes frescas disponibles, con diferente contenido de impurezas,  $F_r$ :  $FRESCAS = \{r | r = 1, \dots, N_{Frescas}\}$  para complementar el uso de las corrientes de proceso en las unidades de proceso. Tanto las corrientes frescas, como el tratamiento de las propiedades tienen un costo asociado que será considerado en el modelo.

Con la solución de este modelo se determinará la distribución de cada unidad de proceso y la estructura de la red tal que se minimice el costo total anual, considerando el consumo de corrientes frescas y el costo de tratamiento de propiedades satisfaciendo las restricciones de los equipos de proceso y las descargas ambientales dadas en términos de propiedades específicas. Además, se aplicarán operadores de propiedades más eficientes para obtener resultados más confiables, donde además se incluya la influencia de la temperatura sobre las propiedades y la posibilidad de interceptar esta propiedad simultáneamente, lo cual permitirá considerar simultáneamente la integración másica y energética de procesos basados en propiedades.

## CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA PROPUESTA

En esta sección se presenta la formulación del modelo para la integración másica basada en propiedades propuesto en la presente tesis, el cual considera restricciones de propiedades en las unidades de proceso y en las descargas ambientales, además también toma en cuenta los efectos térmicos sobre las propiedades consideradas y con nuevos operadores de propiedades más eficientes, se implementan además de balances de masa y propiedades, balances de energía tanto para las unidades de proceso como en el residuo.

La formulación del modelo está basada en la superestructura mostrada en la Figura 4.1, la cual consiste en una estrategia de reciclaje y reuso. En esta superestructura cada corriente de proceso primeramente es segregada y enviada a los interceptores para tratar la primera propiedad sin mezclado de corrientes de proceso diferentes. Así, cada corriente de proceso desde el primer interceptor de propiedad es segregada y enviada a los interceptores para tratamiento de la segunda propiedad sin mezclado de corrientes; todas las otras propiedades son tratadas de manera similar en la red de intercepción de propiedad (ver Figura 4.1). En el último tratamiento en la red de intercepción de propiedades, el flujo de cada corriente es segregado y enviado directamente a cada unidad de proceso y a la corriente de descarga al ambiente. De este modo, no existe mezclado de corrientes de proceso diferentes hasta antes de los equipos de proceso y de esta manera se evitan las no linealidades en los balances de propiedad. En general, las propiedades de entrada y salida para un interceptor se relacionan a través de una función que depende de las variables de diseño y operación del interceptor. Sin embargo, para simplificar la formulación, consideramos el caso donde las propiedades de entrada y salida son relacionadas a través de un factor de conversión  $\alpha$ , el cual está dado por la siguiente relación:

$$P_{i,p}^{salidaPIN,int^1,\dots,int^N} = \left( \alpha_p^{int^1,\dots,int^N} \right) P_{i,p}^{Incorriente}, \quad i \in NCORRIENTES, p \in NPROP, int^1 \in INT1, \dots, int^N \in INT^N$$

Donde:

$$\left( \alpha_p^{int^1,\dots,int^N} \right) = f \left( Flujo^{entrada}, Propiedad^{entrada}, Parámetros\ de\ diseño\ y\ operación \right)$$

Así, debido a que los valores de la propiedad para cada corriente de proceso a la salida de la red de intercepción de propiedad son conocidos, las variables de optimización son los flujos de las corrientes de proceso que entran al interceptor específico a tratar una propiedad dada.

Las ecuaciones del modelo se presentan en seguida y dicha formulación emplea operadores de propiedades en el proceso de optimización, en lugar de las propiedades en sí. Algunos de los operadores de propiedades anteriormente reportados se muestran en la Tabla 4.1, dichos operadores fueron propuestos por El-Halwagi y colaboradores <sup>(27)</sup>, estos operadores de propiedad serán analizados en el presente proyecto de tesis y en su caso se propondrán nuevos operadores para mejorar su exactitud y conservando su simpleza en el contexto de optimización.

Tabla 4.1. Operadores de mezclado de propiedades reportados anteriormente <sup>(27)</sup>.

Propiedad	Operador
Composición	$\psi_z(z) = z$
Toxicidad	$\psi_{Tox}(Tox) = Tox$
Demanda Química de Oxígeno	$\psi_{COD}(COD) = COD$
pH	$\psi_{pH}(\frac{pH}{\rho}) = 10^{pH}$
Densidad	$\psi_{\rho}(\rho) = \frac{1}{\rho}$
Viscosidad	$\psi_{\mu}(\mu) = \log(\mu)$
Relación de presión de vapor	$\psi_{RVP}(RVP) = RVP^{1.44}$
Resistividad eléctrica	$\psi_R(R) = \frac{1}{R}$
Reflectividad	$\psi_{R_{\infty}}(R_{\infty}) = R_{\infty}^{5.92}$
Color	$\psi_{color}(Color) = Color^{0.606}$
Olor	$\psi_{olor}(Olor) = Olor$

#### 4.1 Formulación del modelo

En el modelo se plantean diferentes balances en las unidades de proceso, considerando las diferentes corrientes frescas disponibles, la importancia de plantear un modelo general es que éste se puede implementar en cualquier proceso.

#### 4.1.1 Balances de masa en base a propiedades incluyendo efectos térmicos

##### *División de las corrientes frescas*

Las corrientes frescas son segregadas y pueden ser dirigidas a cualquiera de las unidades de proceso:

$$F_r = \sum_{j \in NSINKS} f_{r,j}, \quad r \in FRESCA \quad (4.1)$$

Donde  $F_r$  es el flujo total de las corrientes frescas disponibles  $r$ , y  $f_{r,j}$  es el flujo segregado de la corriente fresca  $r$  que va dirigido a la unidad de proceso  $j$ .

##### *División de las corrientes de proceso a los interceptores de propiedad.*

El flujo másico  $W_i$  de cada corriente de proceso es segregado y enviado a diferentes interceptores para que la primera propiedad sea tratada ( $int^1$ ), cada uno con una eficiencia y costo dados:

$$W_i = \sum_{int^1 \in INT^1} w_i^{int^1}, \quad i \in NCORRIENTES \quad (4.2)$$

Para la segunda propiedad que será interceptada, el flujo másico de cada interceptor para la primera propiedad ( $w_i^{int^1}$ ) es segregado y enviado al interceptor para tratar la segunda propiedad:

$$w_i^{int^1} = \sum_{int^2 \in INT^2} w_i^{int^1, int^2}, \quad i \in NCORRIENTES, int^1 \in INT^1 \quad (4.3)$$

Una ecuación similar a la ecuación (4.3) se aplica para todas las demás propiedades que se interceptarán, es decir desde uno hasta  $N$  ( $int^N$ ) y de manera general se obtiene la siguiente expresión:

$$w_i^{int^1, int^2, \dots, int^{N-1}} = \sum_{int^N \in INT^N} w_i^{int^1, int^2, \dots, int^N}, \quad i \in NCORRIENTES, int^1 \in INT^1, \dots, int^{N-1} \in INT^{N-1} \quad (4.4)$$

*División de las corrientes a la salida de la red de intercepción de propiedad.*

Las propiedades de las corrientes de proceso son interceptadas y tratadas si es necesario, luego estas corrientes son dirigidas a las unidades de proceso o al residuo descargado al ambiente según sea el caso:

$$w_i^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} = \sum_{j \in \text{Unidades}} g_{i,j}^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} + g_{i,\text{residuo}}^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N}, \quad i \in \text{NCORRIENTES}, \text{int}^1 \in \text{INT}^1, \dots, \text{int}^N \in \text{INT}^N \quad (4.5)$$

*Balance de masa en el punto de mezclado antes de cualquier unidad.*

El flujo total de entrada a cualquier unidad de proceso ( $G_j$ ) está dado por la suma de los flujos, desde cualquier corriente de proceso interceptada por cualquier interceptor de propiedad y el flujo proveniente de las corrientes frescas, ( $g_{i,j}^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N}$ ) ( $f_{r,j}$ ), respectivamente:

$$G_j = \sum_{i \in \text{NCORRIENTES}} \sum_{\text{int}^1} \dots \sum_{\text{int}^N} g_{i,j}^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} + \sum_{r \in \text{FRESCA}} f_{r,j}, \quad j \in \text{NUNIDADES} \quad (4.6)$$

*Balance de energía en el punto de mezclado antes de cualquier unidad de proceso.*

El balance de energía en el punto de mezclado antes de cualquier unidad se aplica para determinar el valor de la temperatura en la condición de entrada de las unidades ( $T_j^{\text{inUnidad}}$ ) y de este modo conocer cuál es su influencia en otras propiedades:

$$G_j C_p^{\text{inUnidad}} (T_j^{\text{inUnidad}} - T_0) = \sum_{i \in \text{NCORRIENTES}} \sum_{\text{int}^1} \dots \sum_{\text{int}^N} \left[ C_{p_i}^{\text{salida}, \text{int}^1, \dots, \text{int}^N} \left( T_i^{\text{salida}, \text{int}^1, \dots, \text{int}^N} - T_0 \right) \left( g_{i,j}^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} \right) \right] + \sum_{r \in \text{FRESCA}} f_{r,j} C_{p_r} (T_r - T_0), \quad j \in \text{NUNIDADES} \quad (4.7)$$

Donde  $C_p$  es la capacidad calorífica a presión constante, y considera a la entrada de la unidad de proceso ( $C_p^{\text{inUnidad}}$ ) o a la salida de cada interceptor de propiedad ( $C_{p_i}^{\text{salida}, \text{int}^1, \dots, \text{int}^N}$ ), ésta puede ser calculada con la ecuación (4.8), además  $T_i^{\text{salida}, \text{int}^1, \dots, \text{int}^N}$  es la temperatura de salida del interceptor y  $T_0$  es una temperatura de referencia.

$$C_p = \sum_c z_c C_{p_c}, \quad c \in \text{NCOMP} \quad (4.8)$$

Donde  $z_c$  es la fracción del componente  $c$  que se considere y  $C_p$  es la capacidad calorífica de cada componente y éste puede calcularse con una expresión que es función de la temperatura, ya que es una propiedad que depende de la temperatura, y su cálculo puede ser con una expresión lineal como la siguiente:

$$C_{p_c} = a_c + b_c T + c_c T^2, \quad c \in NCOMP \quad (4.9)$$

La ecuación (4.9) depende de la temperatura y las constantes  $a_c$ ,  $b_c$  y  $c_c$  son propias del componente que se trate.

*Balance de propiedad en el punto de mezclado antes de cualquier unidad de proceso.*

Los balances de propiedad en el punto de mezclado antes de cualquier unidad de proceso se usan para determinar los valores de las propiedades en las condiciones de entrada de la unidad correspondiente:

$$\begin{aligned} \psi_p \left( P_{j,p}^{inUnidad} \right) G_j = & \sum_{i \in NCORRIENTES} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} \left[ \psi_p \left( P_{i,p}^{salida,int^1, \dots, int^N} \right) \left( g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N} \right) \right] \\ & + \sum_{r \in FRESCA} \psi_p \left( P_{r,p}^{inFresca} \right) f_{r,j}, \quad j \in NUNIDADES, p \in NPROP \end{aligned} \quad (4.10)$$

Donde  $\psi_p$  es el operador de propiedad, al momento de llevar a cabo el cálculo de la propiedad se sustituye el operador de propiedad que se requiera como los que se presentan en la Tabla 4.1,  $P_{j,p}^{inUnidad}$  es la propiedad a la entrada de la unidad de proceso y  $P_{i,p}^{salida,int^1, \dots, int^N}$  es la propiedad a la salida de los interceptores ya sea del interceptor uno ( $int^1$ ) hasta el interceptor  $N$  ( $int^N$ ), según se requiera.

*Balance de masa en las corrientes de residuo.*

El flujo total de la corriente de residuo esta dado por la ecuación (4.11) que es suma de las corrientes que son dirigidas desde los interceptores de propiedad al residuo, una vez que se han cumplido con las restricciones de descarga impuestas.

$$residuo = \sum_{i \in NCORRIENTES} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} g_{i,residuo}^{int^1, \dots, int^N} \quad (4.11)$$

### *Balance de energía en el punto de mezclado antes del residuo*

Como ya lo hemos mencionado, es importante determinar la temperatura de descarga al ambiente, y para ello se aplica el siguiente balance de energía en el punto de mezclado antes del residuo descargado al ambiente:

$$residuo C_{p_{residuo}} (T_{residuo}^{in} - T_0) = \sum_{i \in NCORRIENTES} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} \left[ \left( C_{p_i}^{salida, int^1, \dots, int^N} \right) \left( T_i^{salida, int^1, \dots, int^N} - T_0 \right) \left( g_{i, residuo}^{int^1, \dots, int^N} \right) \right] \quad (4.12)$$

Donde  $C_{p_{residuo}}$  es la capacidad calorífica de la corriente de residuo y ésta se determina empleando las ecuaciones (4.8) y (4.9).  $T_{residuo}^{in}$  es la temperatura de descarga al ambiente.

### *Balance de propiedad para la corriente de residuo.*

Este balance se requiere para cuantificar el valor de las propiedades en la corriente de residuo que será descargada al ambiente:

$$\psi_p (P_{residuo, p})_{residuo} = \sum_{i \in NCORRIENTES} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} \left[ \psi_p \left( P_{i, p}^{salida, int^1, \dots, int^N} \right) \left( g_{i, residuo}^{int^1, \dots, int^N} \right) \right], \quad p \in NPROP \quad (4.13)$$

A continuación se establecen una serie de restricciones de temperatura y propiedades en las unidades de proceso y también para las condiciones de descarga al ambiente.

## **4.1.2 Restricciones del modelo**

### *Restricciones para las unidades de proceso*

Es necesario implementar ciertas restricciones en el valor de las propiedades de acuerdo a al requerimiento de las unidades. Para la propiedad temperatura tenemos las siguientes restricciones:

$$T_j^{\min} \leq T_j^{in} \leq T_j^{\max}, \quad j \in NUNIDADES \quad (4.14)$$

Por otro lado, se deben establecer los límites impuestos por las unidades de proceso para cada propiedad, por lo que cada unidad de proceso incluye un grupo de restricciones de propiedades específicas como se plantea en la ecuación (4.15).

$$\psi_p \left( P_{j,p}^{\min, unidad} \right) \leq \psi_p \left( P_{j,p}^{\text{in}, unidad} \right) \leq \psi_p \left( P_{j,p}^{\max, unidad} \right), \quad j \in NUNIDADES, \quad P \in NPROP \quad (4.15)$$

Nótese que las restricciones están dadas en términos de los operadores de propiedades en lugar de la propiedad en sí, esto es porque son los operadores de propiedades los que se manipulan en el modelo como variables de optimización (esto es para evitar las no linealidades asociadas a los operadores y evitar problemas de cómputo en el proceso de optimización).

### Restricciones ambientales

Las regulaciones ambientales imponen un grupo de límites en términos de composición de materiales peligrosos y propiedades específicas tales como toxicidad, demanda química de oxígeno, pH, color y olor, entre otras, para determinar el valor de estas propiedades antes de ser descargadas al ambiente se proponen restricciones en función de las propiedades de acuerdo a la ecuación (4.16).

$$\psi_p \left( P_{residuo,p}^{\min, ambiente} \right) \leq \psi_p \left( P_{residuo,p} \right) \leq \psi_p \left( P_{residuo,p}^{\max, ambiente} \right), \quad P \in NPROP \quad (4.16)$$

### 4.1.3 Disyunción

Se plantea la siguiente disyunción lógica para determinar la existencia de los interceptores de la primera propiedad a ser tratada.

$$\left[ \begin{array}{c} Z_{il}^{\text{int}1} \\ \delta^{\text{Min}} \leq w_{il}^{\text{int}1} \leq \delta^{\text{Max}} \\ Cost_{il}^{\text{int}1} = Cost \text{ Cap } w_{il}^{\text{int}1} + Cost \text{ Op } w_{il}^{\text{int}1} \end{array} \right] \vee \left[ \begin{array}{c} \neg Z_{il}^{\text{int}1} \\ w_{il}^{\text{int}1} = 0 \\ Cost_{il}^{\text{int}1} = 0 \end{array} \right], \quad \forall i, \forall \text{int}1$$

Donde  $Z_{il}$  es la variable lógica que es verdadera cuando el flujo segregado dirigido al interceptor para tratar la primera propiedad se encuentra entre  $w_{il}^{\text{int}1} \geq \delta^{\text{Min}}$  y  $w_{il}^{\text{int}1} \leq \delta^{\text{Max}}$ , donde  $\delta$  es un valor de flujo asignado que se encuentra en el intervalo mencionado, en este caso se dará tratamiento a la propiedad de la corriente y tendrá un costo asociado  $Cost_{il}^{\text{int}1}$ . Caso contrario,

cuando  $w_{i1}^{int1} \leq 0$ , la variable lógica  $Z_{i1}$  es falsa y por lo tanto no se requiere tratamiento y su costo asociado sería 0.

Para efectos de programación, la disyunción propuesta se escribe de manera algebraica como sigue:

$$w_{i1}^{int1} \leq \delta^{\max} Z_{i1}^{int1}, \quad \forall i, \forall int^1 \quad (4.17)$$

$$w_{i1}^{int1} \geq \delta^{\min} Z_{i1}^{int1}, \quad \forall i, \forall int^1 \quad (4.18)$$

Entonces, el costo para el interceptor de la primera propiedad una vez que se ha determinado el flujo dirigido a este interceptor, mediante las ecuaciones (4.17) y (4.18) sería:

$$Cost_{i1}^{int1} = Cost\ Cap\ w_{i1}^{int1} + Cost\ Op\ w_{i1}^{int1} \quad (4.19)$$

Para un caso en específico como por ejemplo para la propiedad Toxicidad, podríamos tener por ejemplo tres interceptores disponibles cada uno con una eficiencia ( $\alpha$ ) y costo asociado como se muestra en la Figura 4.1. Representación de red de interceptores de propiedad para la propiedad uno. Figura 4.1, si la propiedad requiere ser tratada es enviada ya sea al interceptor Tox1 o Tox2 según la eficiencia de remoción requerida y si no requiere ser tratada se envía al interceptor ficticio Tox3 que tiene una eficiencia y costo de cero el cual funciona como un *bypass*; de este modo, una vez que cumplen con las restricciones impuestas por las unidades de proceso, las corrientes segregadas se envían a las unidades de proceso sin mezclado de corrientes, y así este proceso se repite para cada interceptor de propiedad.

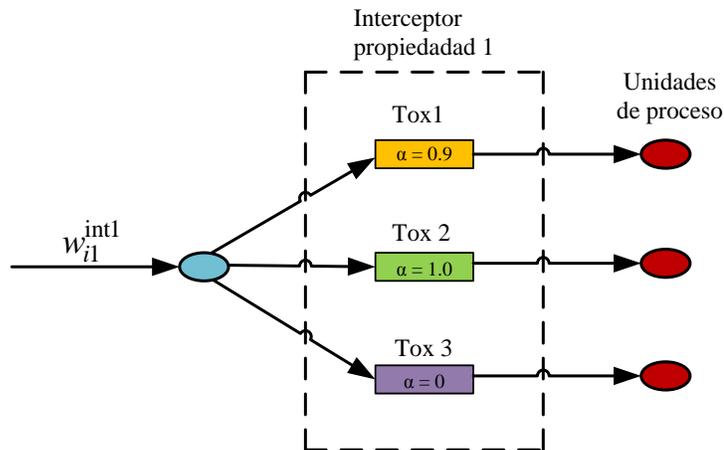


Figura 4.1. Representación de red de interceptores de propiedad para la propiedad uno.

De manera general, cuando se tienen diferentes propiedades que serán tratadas en diferentes interceptores se plantea una disyunción como la siguiente:

$$\left[ \begin{array}{l} Z_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \\ w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \geq \delta^{\text{Min}} \\ w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \leq \delta^{\text{Max}} \\ \text{Cost}_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} = \text{Cost Cap } w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} + \text{Cost Op } w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \end{array} \right] \vee \left[ \begin{array}{l} \neg Z_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \\ w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} = 0 \\ \text{Cost}_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} = 0 \end{array} \right], \quad \forall i, \forall \text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N$$

La disyunción general planteada tiene la misma funcionalidad para una propiedad que para N propiedades, en forma algebraica para efectos de programación tenemos lo siguiente:

$$w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \leq \delta^{\text{max}} Z_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N}, \quad \forall i, \forall \text{int}^1, \forall \text{int}^2, \dots, \forall \text{int}^N \quad (4.20)$$

$$w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \geq \delta^{\text{min}} Z_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N}, \quad \forall i, \forall \text{int}^1, \forall \text{int}^2, \dots, \forall \text{int}^N \quad (4.21)$$

Entonces, el costo por el interceptor para las propiedades que se han de tratar, una vez que se ha determinado el flujo dirigido a cada interceptor, se puede representar de manera general como sigue:

$$\text{Cost}_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} = \text{Cost Cap } w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} + \text{Cost Op } w_i^{\text{int}^1, \text{int}^2, \dots, \text{int}^N} \quad (4.22)$$

#### 4.1.4 Función objetivo

La función objetivo consiste de la minimización del costo total anual (TAC) para la red de intercambio de masa, el cual incluye el costo de capital y el costo de operación de los interceptores que sean necesarios para el tratamiento de las propiedades:

$$\begin{aligned} \text{MinTAC} = & K_Y \sum_{i \in \text{NCORRIENTES}} \sum_{\text{int}^l \in \text{INT}^l} \left( \left( \text{CostFij}^{\text{int}^l} \left( Z_i^{\text{int}^l} \right) + \text{CostVar}^{\text{int}^l} \left( w_i^{\text{int}^l} \right) \right) + \dots \sum_{\text{int}^N \in \text{INT}^N} \left( \text{CostFij}^{\text{int}^N} \left( Z_i^{\text{int}^N} \right) + \text{CostVar}^{\text{int}^N} \left( w_i^{\text{int}^N} \right) \right) \right) \\ & + H_Y \sum_{r \in \text{FRESCA}} \text{Cost}_r^{\text{Fresca}} F_r + H_Y \sum_{i \in \text{NCORRIENTES}} \left( \sum_{\text{int}^l \in \text{INT}^l} \left( \text{Cost}_p^{\text{int}^l} w_i^{\text{int}^l} + \dots \sum_{\text{int}^N \in \text{INT}^N} \text{Cost}_p^{\text{int}^N} w_i^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.23)$$

Donde  $K_y$  es el factor de carga fija que anualiza la inversión y  $H_y$  es el tiempo de operación de la planta,  $CostFij$  es el costo fijo y  $CostVar$  es el costo variable de cada interceptor, los cuales representan el costo de capital, además también se considera el costo por las corrientes frescas ( $Cost_r^{Frescas}$ ) y el costo de operación ( $Cost$ ) de los interceptores.

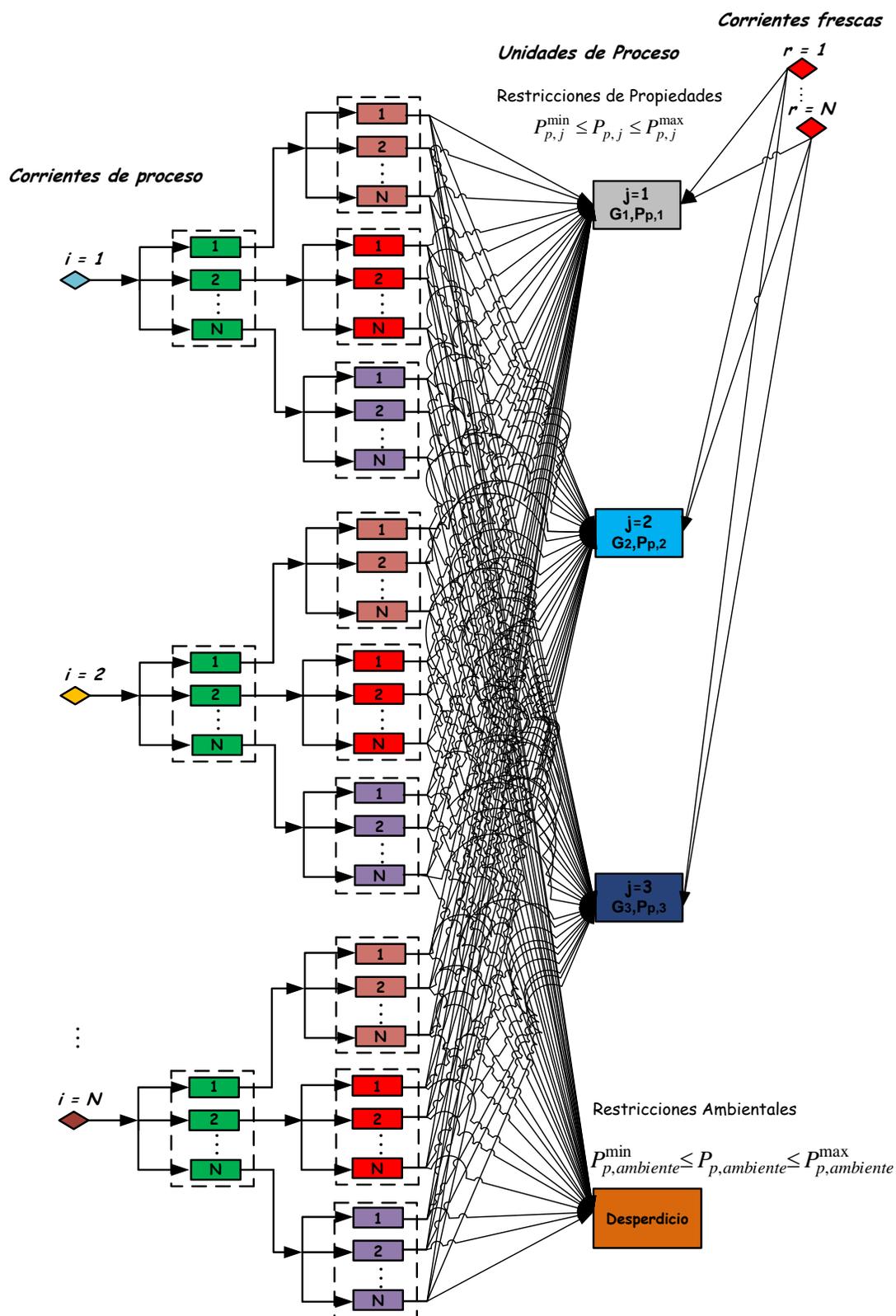


Figura 4.2. Formulación simplificada para el reciclado y reúso de integración másica y de propiedades<sup>(38)</sup>.

## CAPÍTULO V. RESULTADOS

Para mostrar el nivel de aplicación del modelo propuesto se presenta un primer caso de estudio con los operadores de propiedades previamente reportados, en el que se identifica el efecto de la temperatura en el proceso de producción de fenol a partir de cumeno, dicho caso de estudio se resuelve considerando restricciones de composición, temperatura y  $C_p$  en las unidades de proceso, planteando dos escenarios, es decir, con restricciones de temperatura en el residuo y sin restricciones de temperatura. Este primer caso de estudio nos da la pauta de la importancia de los efectos térmicos en el proceso. Posteriormente, se analizan los operadores de las propiedades densidad, pH, olor, toxicidad y viscosidad tomando en cuenta la influencia que la temperatura puede tener en estas propiedades y además implementando modificaciones a los mismos para que sean más eficientes y sigan siendo sencillos. Dichos operadores serán implementados en los casos de estudio posteriores (caso 1, caso 2 y caso 3) donde identificaremos principalmente el efecto de la temperatura en las propiedades tratadas y la eficiencia de los operadores propuestos haciendo una comparación con los que se han reportado anteriormente.

### 5.1 Caso de estudio preliminar: identificar el efecto de la temperatura

Primeramente se presenta un caso de estudio motivacional con el objetivo de identificar la influencia de la temperatura en otras propiedades, considerando balances de materia y efectos térmicos, resolviendo un problema de integración másica y en base a propiedades considerando simultáneamente restricciones para los equipos de proceso y del ambiente. Los datos para este ejemplo están basados en el proceso de producción de fenol a partir de cumeno reportado por Hortua <sup>(39)</sup>, a continuación se presenta la descripción general del proceso.

### 5.1.1 Producción de fenol a partir de cumeno

El problema que se aborda en este primer caso de estudio consiste en la producción de fenol a partir de cumeno. Debido a que el fenol es considerado una sustancia altamente contaminante y tóxica que en pequeñas cantidades puede causar severos daños en humanos y contribuir a la contaminación ambiental. Además, las regulaciones ambientales son estrictas con respecto a la descarga al ambiente de fenol y han causado aumentos en el costo de tratamiento de este tipo de desechos en las industrias.

El proceso de producción de fenol mediante peroxidación de cumeno produce fenol y acetona con alta pureza, usando aire como fuente de oxígeno, las principales reacciones para la producción de fenol y acetona vía peroxidación de cumeno se muestran en la Figura 5.1, la primera parte es la oxidación de cumeno y la segunda es la descomposición del hidropéroxido de cumeno (CHP) formado fenol y acetona <sup>(40)</sup>.

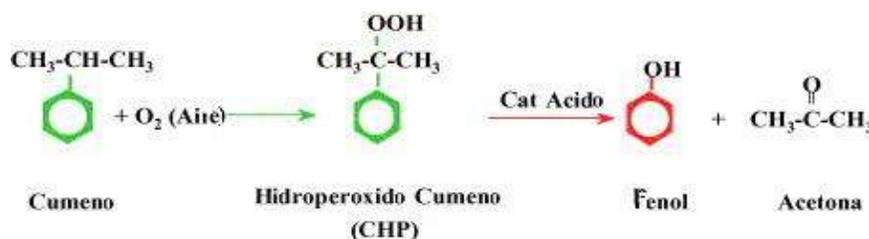


Figura 5.1 Reacción de obtención de fenol a partir de cumeno.

Los principales pasos del proceso incluyen: (1) Oxidación en fase líquida de cumeno a peróxido de cumeno, (2) concentración de CHP, (3) descomposición del CHP concentrado a fenol y acetona por medio de un catalizador ácido, (4) neutralización de los ácidos productos de la descomposición, una vez neutralizado el producto se separa en dos fases (es decir, orgánica y fase acuosa), la fase acuosa es enviada a tratamiento, (5) fraccionamiento del producto de la descomposición neutralizado para la recuperación de acetona, fenol y residuos, es decir la fase orgánica que es una mezcla de acetona, fenol y cumeno principalmente, se envía a una columna de destilación donde se separan el fenol y la acetona. El proceso se puede observar de manera simplificada en la Figura 5.2.

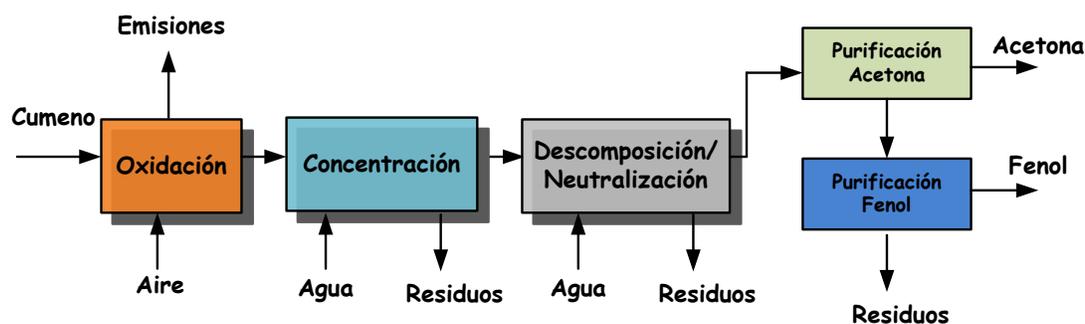


Figura 5.2 Diagrama de flujo simplificado del proceso de fabricación de fenol a partir de cumeno.

Las corrientes de residuo del proceso contienen varios contaminantes además de fenol como acetona, cumeno entre otras; sin embargo, el fenol se considera como el contaminante modelo ya que es más peligroso, las restricciones ambientales para este caso de estudio se presentan en la Tabla 5.1. El modelo de integración másica considera además de las restricciones de concentración de fenol también restricciones de propiedades como la temperatura y  $C_p$ , ya que la temperatura puede afectar a otras propiedades de las corrientes del proceso. El tiempo de operación del proceso es 8000 h/año.

En la Tabla 5.2 se presentan las características de las corrientes, donde existen tres corrientes de proceso y dos corrientes frescas disponibles, además en la Tabla 5.3 se muestran las restricciones de propiedad y composición para las unidades de proceso.

Tabla 5.1. Restricciones ambientales del caso de estudio preliminar.

Propiedad	Mínimo	Máximo
$z$ (ppm)	0	1
$C_p$ (J/mol K)	33.406	33.579
$T$ (K)	-	308.15

Tabla 5.2. Características de las corrientes frescas y de proceso

para el caso de estudio preliminar.

Corrientes	$F$ (Kg/h)	$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)
Corrientes de proceso				
1	8083	0.016	33.507	296.15
2	3900	0.024	33.49	293.15
3	3279	0.22	33.496	294.15
Corrientes frescas				
1	-	0	33.518	298.15
2	-	0.01	33.501	295.15

Tabla 5.3. Restricciones para las unidades de proceso del caso de estudio preliminar.

Corriente $j$	$G$ (Kg/h)	Restricciones Máximas en Unidades de proceso			Restricciones Mínimas en Unidades de proceso		
		$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)	$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)
Unidades de proceso							
1	6000	0.013	33.679	323.15	0.001	33.449	285.15
2	4400	0.015	33.644	318.15	0.001	33.449	283.15
3	2490	0.11	33.624	315.15	0.001	33.454	286.15

### 5.1.2 Solución del caso de estudio preliminar

Los datos del problema aquí planteado se implementaron en el modelo propuesto utilizando los operadores de propiedades anteriormente reportados, dando lugar a un problema Mixto Entero No Lineal (MINLP) donde se minimiza el costo total anual del proceso, con el cual se pudo determinar el número de interceptores necesarios para tratar la concentración del componente clave fenol y las propiedades de las corrientes de proceso, así como las del residuo. Dicho problema fue resuelto empleando la plataforma de programación GAMS que por sus siglas en inglés es el Sistema General de Modelación Algebraica, el cual es un lenguaje de programación que provee un sistema flexible para formular y resolver problemas de optimización lineales, no lineales y mixtos-enteros, como en nuestro caso, ya que GAMS contiene un amplio conjunto de algoritmos para optimizar una gran variedad de formulaciones de problemas,

incluyendo programación lineal, no-lineal, mixta-entera lineal y mixta entera-nolineal <sup>(41)</sup>. En este caso se empleó el resolutor DICOPT que está disponible en el sistema de modelamiento GAMS, el código se basa en el problema principal o problema maestro (M-APER), es decir penalización aumentada/igualdad de relajación (“*augmented penalty/equality relaxation*”) y subproblemas NLP (Problema No lineal), este código también usa la relajación (NLP1) para generar la primera linealización del problema maestro, en el cual no se necesita específicamente un valor entero inicial. Además, ya que las propiedades de limitación de problema M-APER no pueden ser garantizadas, la búsqueda de problemas no convexos se termina cuando no hay mejoramiento en la factibilidad de los subproblemas NLP <sup>(42)</sup>; así es como opera este algoritmo resuelve el problema y de esta manera se obtuvo la solución que aquí se presenta.

Los resultados obtenidos de la solución del ejemplo propuesto se presentan en la Figura 5.3, el costo total anual (*TAC*) es \$23,7170/año para el primer escenario donde se consideran las restricciones de temperatura en el residuo. Este caso de estudio muestra una primera aproximación de la influencia de la temperatura en primera instancia considerando sólo la composición de las corrientes,  $C_p$  y temperatura. Además, también se tomaron en cuenta simultáneamente las restricciones ambientales y de las unidades de proceso, de este modo se pudo caracterizar las corrientes del proceso.

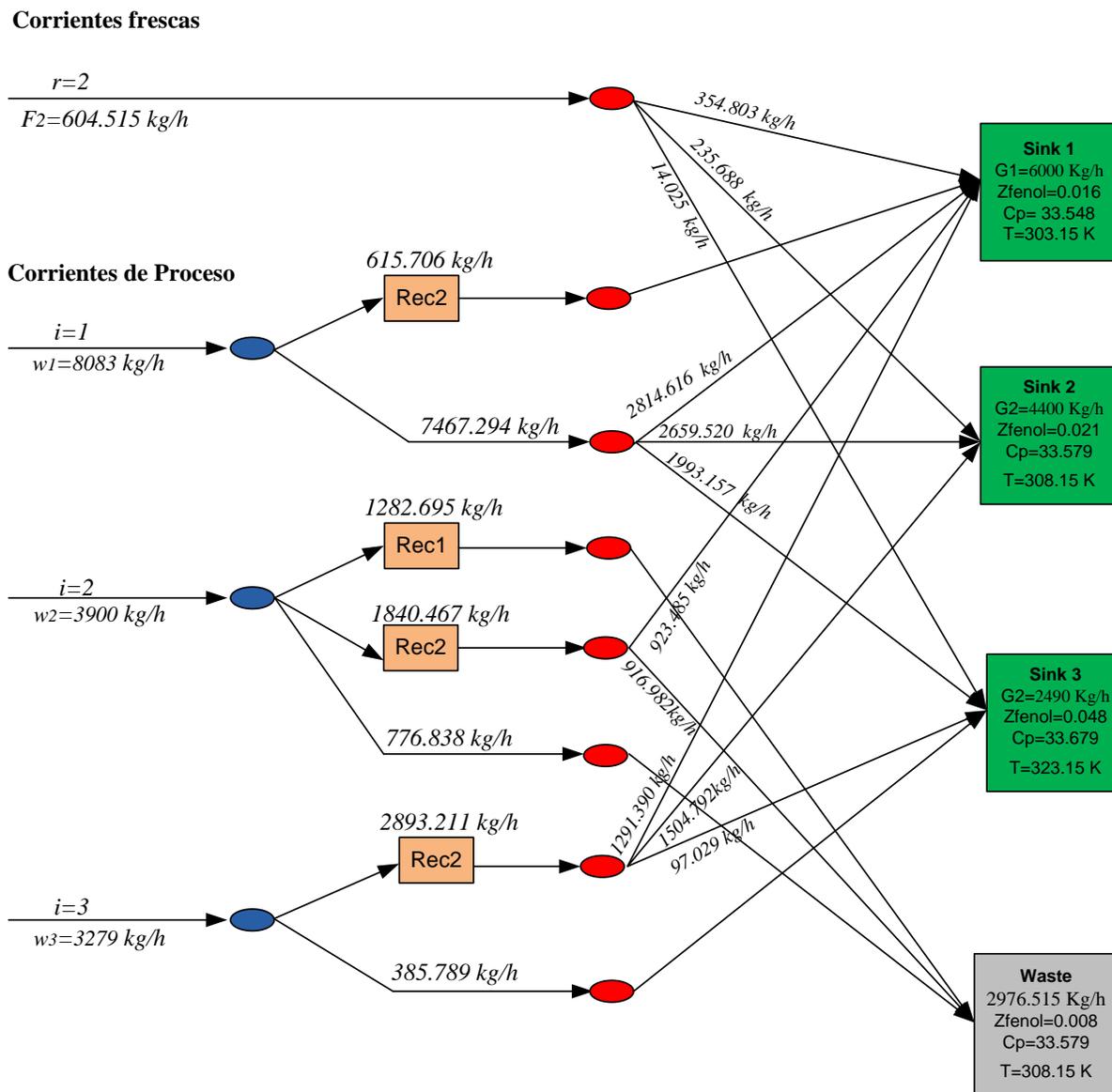


Figura 5.3. Solución del caso de estudio preliminar, con restricciones de temperatura en el residuo.

Como se puede identificar en la Figura 5.3, de las corrientes frescas disponibles sólo fue necesario emplear una, con un flujo de 604.515 kg/h, la cual se distribuye en las unidades 1, 2 y 3. Por otro lado, todas las corrientes de proceso emplearon tratamiento, para cumplir con las restricciones impuestas de composición,  $C_p$  y temperatura. Un aspecto importante de este caso de estudio fue cumplir con las restricciones ambientales y de proceso minimizando el costo total anual, ya que la temperatura en el residuo fue de 308.15 (35°C) de acuerdo con la legislación ambiental de descargas a cuerpos receptores<sup>(43)</sup>, como podemos ver éste es un aspecto importante

puesto que verter corrientes al ambiente con temperaturas muy elevadas pueden dañar al ecosistema.

El caso de estudio fue resuelto también sin considerar restricciones de temperatura lo que disminuye las unidades de tratamiento y costo requiriéndose tratamiento sólo para la corriente de proceso 2, además de que en este nuevo escenario no serían requeridas corrientes frescas, lo que resulta en una disminución del costo total anual a un valor de \$53051.02/año, que produce un ahorro considerable comparando con el costo anterior, sin embargo la temperatura de descarga al ambiente se ve incrementa hasta 323 K (50 °C) lo que implica incumplimiento de la norma ambiental, así que es necesario evaluar la importancia de implementar la restricción de temperatura para las descargas al ambiente, ya que como se puede apreciar en este caso de estudio es un aspecto bastante relevante.

La principal contribución de este caso de estudio es abrir el paso al análisis de los operadores de propiedad, para poder identificar qué influencia tienen algunas propiedades como la temperatura en otras, y de qué manera pueden afectar su cuantificación para así mejorar los operadores de propiedad y obtener una evaluación de propiedades con un menor error al obtenido anteriormente, además de la importancia que tienen los efectos térmicos en las corrientes de proceso y de residuo descargadas al ambiente.

## 5.2 Análisis de Operadores de propiedades

Para el cálculo de propiedades como la densidad, pH, viscosidad, olor, color etc., en la integración másica en base a propiedades se han implementado operadores de propiedades, los cuales se muestran en la Tabla 4.1; sin embargo, existen algunas propiedades que son difíciles de cuantificar debido a que en ciertas condiciones el operador no predice adecuadamente el valor de la propiedad, ya que algunas propiedades son afectadas por factores como la temperatura, además que un pequeño cambio en la cantidad de un contaminante puede aumentar considerablemente el valor de una propiedad, como es el caso del pH por ejemplo, en el que un ligero aumento en la concentración de algún ácido o base puede provocar un cambio notable en el valor de esta propiedad. Por ello, es necesario hacer ciertas modificaciones a estos operadores para disminuir

el error asociado al cálculo de la propiedad, de modo que a continuación se analizan cada operador por separado para poder identificar sus deficiencias y mejorarlo.

### 5.2.1 Densidad

En el caso de la densidad se ha demostrado que el operador predice adecuadamente el valor de dicha propiedad en un intervalo de temperatura considerable. En este trabajo se realizaron cálculos en el simulador Aspen Plus para la densidad de una mezcla de etanol-agua en un intervalo de temperaturas de 35 a 75 °C, con diferentes flujos de la mezcla, empleando el modelo NRTL, el resultado se comparó con el cálculo realizado con el operador de densidad antes reportado ( $\psi_{\rho}(\rho) = 1/\rho$ ), obteniendo como resultado que el operador calcula adecuadamente la densidad puesto que el error obtenido es de  $\pm 0.3\%$  aproximadamente como se muestra en el gráfico de la Figura 5.4, sabemos que la temperatura tiene influencia en esta propiedad, sin embargo la predicción por parte del operador propuesto es suficientemente buena para efectos del modelo propuesto, por lo que este operador será empleado en los casos de estudio posteriores.

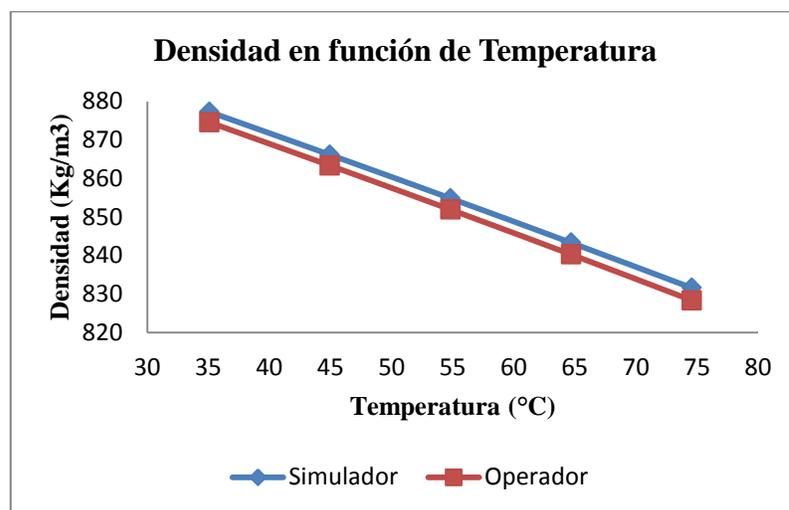


Figura 5.4. Análisis de densidad, comparación de densidad evaluada con operador de propiedad y con simulador.

### 5.2.2 pH

Con respecto al cálculo del  $pH$  a concentraciones aproximadamente de  $10^{-6}$  M (mol/l) a  $10^{-8}$  M, debido a que los efectos de ionización del agua y del ácido o base disueltos son similares, es difícil calcular el valor del  $pH$  a estas concentraciones <sup>(44)</sup>. Así que en esta región es complicado determinar su valor, también en el caso en el que se mezclan corrientes con  $pH$  muy diferente, es decir, una corriente con  $pH$  muy ácido con otra con  $pH$  muy básico, el operador genera un resultado diferente del real, puesto que no predice los efectos de ionización, ni considera la reacción que sucede entre las especies disueltas en la mezcla. En el equilibrio las reacciones ácido-base pueden ocasionar precipitación de sales, así que en el sentido de mejorar la predicción de esta propiedad en este trabajo se proponen correlaciones para el cálculo del  $pH$  como se muestra a continuación.

De acuerdo al análisis realizado para este operador anteriormente reportado (i.e.,  $10^{pH}$ ) sabemos que a  $pH$  parecidos el operador produce una buena predicción de la propiedad, es decir, para mezclas de bases fuertes o mezclas de ácidos fuertes el valor resultante es correcto, se determinó además que la ecuación más adecuada para calcular el  $pH$  para mezclas de ácido fuerte es  $\psi_{pH}(pH) = 10^{-pH}$  y para mezclas de bases fuertes es  $\psi_{pH}(pH) = 10^{pH}$ . Esto según la teoría de equilibrio de ácidos y bases, pues la ecuación para el cálculo de  $pH$  en el equilibrio es  $-\log [H^+]$ , entonces para determinar la cantidad de iones hidronio presentes en la mezcla sería  $10^{-pH}$  y así determinar el  $pH$  <sup>(44)</sup>.

Por otro lado, cuando tenemos mezclas de ácidos fuertes con ácidos débiles o viceversa y además en mezclas de ácido fuerte con base fuerte es más complicado determinar el valor del  $pH$  resultante debido a que el operador no funciona adecuadamente a estas condiciones, para resolver este problema de predicción de la propiedad se requiere encontrar una correlación adicional al operador para el cálculo de  $pH$ , así que en este trabajo se propone determinar correlaciones empíricas haciendo simulaciones en Aspen plus empleando la herramienta Electric Wizard para cada caso en particular.

Por ejemplo, considerando cuatro corrientes con flujo de 5 Kg/h en cada corriente ( $F$ ), una de ellas es agua fresca y las demás contienen fenol, cumeno y acetona en diferentes composiciones, se mezclan y se calcula el  $pH$  resultante de cada corriente de entrada y de la corriente a la salida del mezclador, de este modo se tienen valores diferentes de  $pH$  obteniendo una ecuación de la siguiente forma:

$$FpH = a_1F_1pH_1 + a_2F_2pH_2 + a_3F_3pH_3 + a_4F_4pH_4$$

Haciendo una regresión múltiple con los datos obtenidos de las simulaciones se pudo determinar los valores de las constantes  $a_1$  hasta  $a_4$ , dichas constantes relacionan el  $pH$  con el flujo de la corriente sin necesidad de emplear la composición de la misma para la cuantificación del  $pH$ . De este modo se pueden encontrar correlaciones para determinar el  $pH$  de una mezcla de corrientes. En este sentido, los experimentos realizados para este caso en específico dan lugar a la siguiente correlación:

$$G_j pH = \sum_i a_i w_i pH_i \quad (5.1)$$

Donde  $G_j$  es el flujo total de las corrientes,  $pH$  es el resultante de la mezcla,  $a_i$  es la constante que correlaciona al flujo con el  $pH$ ,  $w_i$  es el flujo de la corriente  $i$  y  $pH_i$  es el  $pH$  de la corriente  $i$ .

Se comprueba el nivel de predicción de la ecuación anterior para el cálculo de  $pH$  reproduciendo los valores de  $pH$  de la mezcla mencionada, empleando la ecuación en lugar del simulador Aspen Plus y se grafican los resultados obtenidos comparando los valores de  $pH$  experimentales con el  $pH$  calculado con la expresión propuesta, los resultados se presentan en la Figura 5.5; se puede observar que dicha correlación predice los valores de  $pH$  dentro de un intervalo de error muy pequeño.

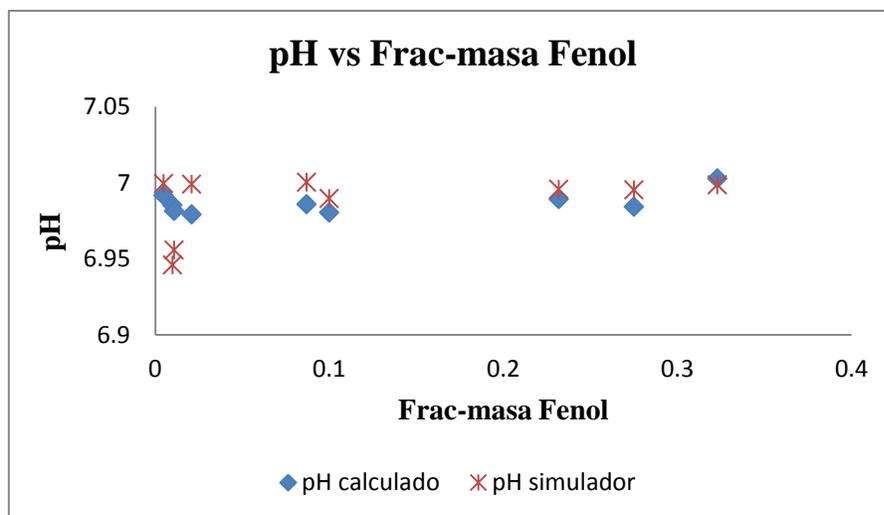


Figura 5.5. Comparación de  $pH$  obtenido por medio de simulación y  $pH$  calculado para el fenol.

Cabe mencionar que la correlación propuesta es para el caso específico considerado. Para diferentes mezclas se deben determinar las correlaciones correspondientes.

### 5.2.3 Olor

El olor es otra propiedad de importancia ambiental que se analizó en este trabajo debido a su importancia en los desechos industriales, los efluentes de aguas contaminadas pueden tener una gran cantidad de compuestos, difíciles de medir individualmente, lo cual contribuye a crear problemas de olor. Las combinaciones de los compuestos pueden causar intensidades de olor o desarrollar características que no pueden ser previstas por los olores de las sustancias individuales (45).

Además, los problemas de olor son típicamente limitados a los alrededores de las fuentes de olor localizadas. Por lo tanto, la población a lo largo de grandes desechos no es tan afectada (por costumbre) y relativamente se ha puesto poca atención en el estudio de los olores ambientales; sin embargo, la normatividad ambiental con respecto a esta característica del agua es más estricta hoy en día, ya que el agua apta para consumo debe tener la propiedad de ser inodora.

Una descripción cuantitativa de exposición de olor ambiental es limitada por la complejidad de las mezclas químicas y por la sensibilidad de la nariz humana. Las mezclas de olor y sus interacciones entre componentes debido a la complejidad de las mezclas no ha sido posible cuantificarlas analíticamente. En cambio, los métodos sensoriales estandarizados para medición de exposición de olor son aceptados actualmente como válidos y existen diversas técnicas representativas de medición <sup>(46)</sup>.

Debido a la variación de las sensibilidades humanas, no es posible lograr una gran precisión en la determinación de las intensidades de olor. No siempre habrá concordancia en las características del olor por diferentes métodos. Sin embargo, el análisis de olor proporciona una herramienta para medir la variación en intensidad de olor en un punto dado del muestreo y el grado de variación puede indicar la magnitud o importancia de un problema de olor <sup>(45)</sup>.

En el presente trabajo se presenta el método para determinar el índice de intensidad de olor y el número de umbral de olor, que son medidas del olor perceptible, en base a los cuales se desarrolla una correlación para obtener la intensidad de olor de cualquier muestra de agua que contenga sustancias que generen olor independientemente de los componentes de dicha muestra. El análisis se realizó en base a la Norma Mexicana *PROY-NMX-AA-083-SCFI-2005* que es la norma de *ANÁLISIS DE AGUA.- DETERMINACIÓN DE OLOR EN AGUAS NATURALES Y RESIDUALES*.

Se considera además que las Normas Mexicanas establecen los límites máximos permisibles que deben satisfacer las descargas de aguas residuales, así como las que regulan la calidad de las aguas naturales para diferentes usos, además estas obligan a la utilización de ciertos métodos analíticos para medir las concentraciones de los diferentes parámetros o contaminantes que regulan. Estos métodos son Normas Mexicanas que están basadas en métodos estandarizados que producen resultados reproducibles bajo especificaciones conocidas de precisión y exactitud <sup>(45)</sup>, el método de determinación de olor puede verse con mayor detalle en el Apéndice A.

Con los datos de número de umbral de olor e intensidad de olor de la Tabla A1 (ver Apéndice A), se grafica el inverso del número de umbral de olor y al igual que el inverso de la intensidad de olor contra la concentración de olor, esto se hace para linealizar dichos datos y

obtener una correlación que nos ayude a determinar la intensidad de olor en corrientes de agua. El primer gráfico se muestra en la Figura 5.6, el cual presenta la ecuación lineal que relaciona la concentración de olor con el número de umbral de olor, esta ecuación servirá más adelante para obtener una correlación general para el cálculo del número de umbral de olor.

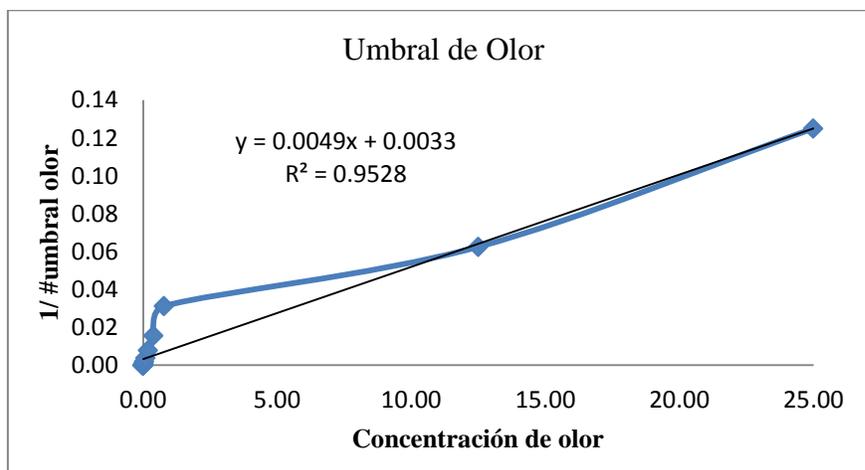


Figura 5.6. Gráfico del inverso del número de umbral de olor contra concentración.

Ahora, en la Figura 5.7 se presenta la ecuación que correlaciona el inverso de la intensidad de olor contra la concentración de olor, con esta ecuación se puede obtener una correlación general para la intensidad de olor.

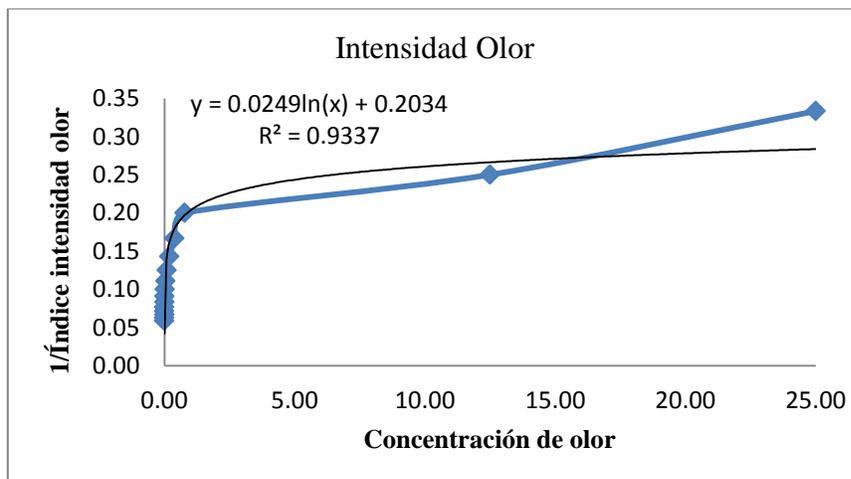


Figura 5.7. Gráfico de inverso de Índice de intensidad de olor contra concentración de olor.

Como se puede observar en la Figura 5.7, la relación entre la intensidad de olor y la concentración es logarítmica, entonces de acuerdo a la ecuación obtenida del gráfico se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1}{\text{Índice intensidad olor}} = 0.0249 \ln(\text{Concentración olor}) + 0.2034 \quad (5.2)$$

Por cuestiones de simplicidad, vamos a llamar al inverso del índice de intensidad de olor como I.O., a la concentración de olor como  $x$  y a las constantes como  $a=0.0249$  y  $b=0.2034$ , entonces se obtiene:

$$I.O. = a \ln(x) + b \quad (5.3)$$

Despejando  $x$  de la ecuación (5.3) se obtiene:

$$x = \exp\left[\frac{I.O. - b}{a}\right]$$

De esta manera se puede calcular la concentración de olor en función de la intensidad de olor. Por otro lado, cuando se tienen varias corrientes de agua cada una con una cierta concentración de olor, por ejemplo para la mezcla de dos corrientes, se obtiene lo siguiente:

$$Fx = F_1x_1 + F_2x_2$$

Sustituyendo la concentración se obtiene:

$$F \exp\left[\frac{I.O. - b}{a}\right] = F_1 \exp\left[\frac{I.O._1 - b}{a}\right] + F_2 \exp\left[\frac{I.O._2 - b}{a}\right]$$

Generalizando para  $i$  corrientes se obtiene:

$$F \exp\left[\frac{I.O. - b}{a}\right] = \sum_i F_i \exp\left[\frac{I.O._i - b}{a}\right]$$

Y reordenando se obtiene:

$$F \exp[I.O.] = \sum_i F_i \exp[I.O._i]$$

De manera general sería:

$$G_j \exp[I.O.] = \sum_i w_i [I.O._i] \quad (5.4)$$

La ecuación (5.4) servirá para determinar la intensidad de olor independientemente de la concentración que presenten las corrientes, para corroborar que la correlación prediga adecuadamente el valor de la intensidad de olor se hace una comparación con los datos experimentales de intensidad de olor y se calcula el error, para la mezcla de dos corrientes con mismo flujo y diferente intensidad de olor. Los resultados de esta comparación se presentan en la Figura 5.8, donde el máximo error obtenido es de  $1 \times 10^{-13} \%$  que es prácticamente cero, lo que indica que la correlación predice correctamente los valores de intensidad de olor.

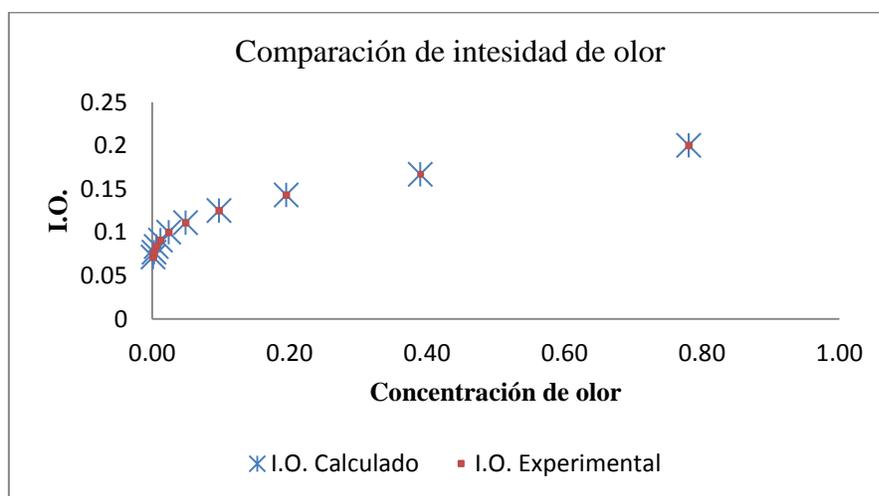


Figura 5.8. Comparación de intensidad de olor experimental y calculado con la correlación.

A partir del análisis realizado se determina una nueva correlación para evaluar el olor en base a datos experimentales, la cual será empleada en los siguientes casos de estudio propuestos en este trabajo. Si se compara con el operador mostrado en la Tabla 4.1, se puede identificar que la funcionalidad es diferente ya que el operador anterior es directamente proporcional, a diferencia del que se propone en este trabajo que es exponencial, lo que indica gran diferencia entre ambos que será reflejado en el cálculo de la propiedad.

#### 5.2.4 Toxicidad

La presencia de sustancias contaminantes en las descargas que se realizan al ambiente es siempre un riesgo para la salud de los seres vivos. El riesgo que un agente químico impone al ambiente acuático es evaluado a través de la probabilidad de daños que su concentración, ya sea medida o estimada, puede causar. De este modo, se establece que la toxicidad es aquella propiedad inherente a un agente químico de producir efectos adversos en los organismos expuestos, por ello es que el empleo de organismos en la medición de los efectos producidos en ellos es la única forma de evaluarla <sup>(47)</sup>.

Para poder determinar el grado de toxicidad de una sustancia o de una corriente de agua descargada al ambiente cuando se desconoce la cantidad de contaminantes tóxicos presentes se realizan pruebas de toxicidad, las cuales consisten en la exposición controlada de organismos a sustancias tóxicas puras y sustancias provenientes de cuerpos de agua para evaluar su efecto. Una prueba de toxicidad usualmente mide la proporción de organismos afectados por su exposición, a concentraciones específicas y tiempos controlados, a dichas sustancias y aguas <sup>(48)</sup>. Para evaluar el riesgo que una sustancia contaminante impone al ambiente acuático no basta con conocer sus concentraciones, es necesario también considerar los efectos que son capaces de producir, los cuales se estiman mediante la evaluación de su toxicidad. Las pruebas de toxicidad, bioensayos o ensayos biológicos, son empleadas para evaluar los efectos que un contaminante o una mezcla de ellos es capaz de causar sobre los organismos de prueba expuestos a diferentes dosis (medidas como serie de diluciones de la muestra de prueba). Para la evaluación de una muestra, y con fines de obtener elementos de evaluación de riesgo, se sugiere el empleo de, por los menos, tres diferentes organismos de prueba de distintos niveles tróficos:

- Productores primarios: algas *Chorella vulgaris* o *Selenastrum capicormutum*.
- Consumidores primarios: microcrustaceos *Daphnia magna*, *D. similis* o *Ceriodaphnia*.
- Consumidores secundarios: algunos peces como *Poecilia reticulata*, entre otros.
- Detritívoros y/o descomponedores, tales como rotíferos o bacterias: *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) o *Spirillum volutans*.

La importancia del empleo de por lo menos tres especies distintas de prueba para una misma evaluación, radica en la diferencia de sensibilidad que puede presentarse entre los distintos organismos; algún efluente puede ser inocuo para alguna de las especies elegidas, mientras que para las otras los efectos pueden ser considerables. Para estimar con mayor certidumbre el impacto de un efluente en un cuerpo receptor se debe elegir el resultado obtenido para el organismo más sensible.

### 5.2.5 Prueba de toxicidad

Una prueba de toxicidad típica involucra a un agente tóxico (por ejemplo un pesticida, una vitamina, un metal pesado o una muestra de efluente con contaminantes químicos), con el que se prepara una serie de diluciones y organismos de prueba, los cuales se exponen a las diluciones mencionadas. Después de un determinado periodo de exposición y/o cuantificación, posteriormente los datos son tabulados y graficados para lograr la construcción de una curva que relacione la dosis con el efecto observado (respuesta), la cual se muestra la Figura 5.8, las diluciones se realizan en base a la muestra de más alta concentración de contaminante químico tóxico o efluente contaminado a la cual se le asigna un valor de 100 % de concentración y a partir de la misma se hacen diluciones hasta un valor de 6.25% como mínimo.

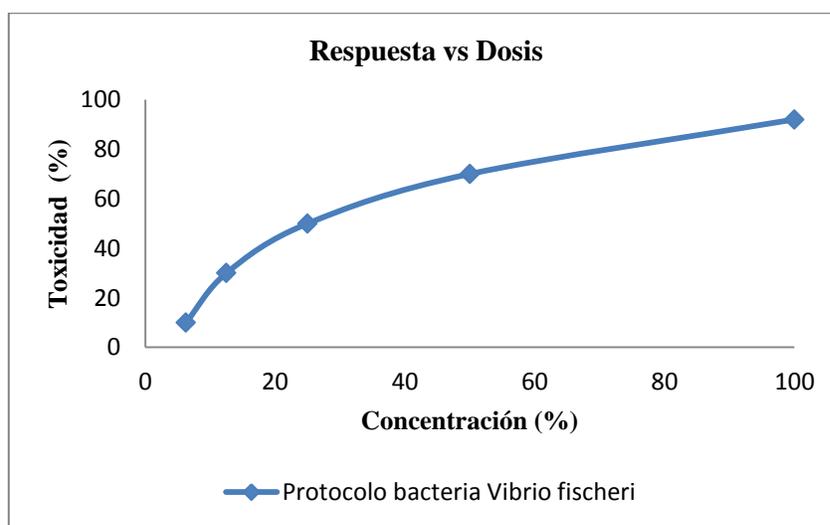


Figura 5.9. Gráfico de prueba de toxicidad con la bacteria *Vibrio Fischeri*.

La respuesta de los organismos se evalúa mediante la cuantificación de algún efecto determinado (muerte, inhibición del crecimiento, etc.) y, generalmente, la magnitud de ésta depende de la dosis aplicada del tóxico. Para analizar la toxicidad de un efluente es necesario linealizar los datos (Figura 5.9), lo cual se realiza obteniendo el logaritmo de la concentración y graficándolo nuevamente contra la toxicidad del contaminante (respuesta).

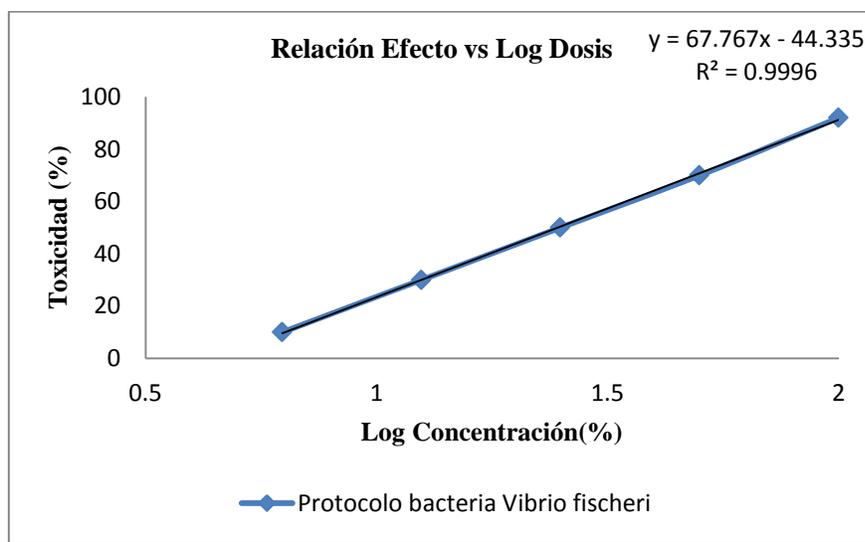


Figura 5.10. Gráfico de Toxicidad contra concentración linealizada.

Empleando la regresión lineal de la Figura 5.10 se hace un análisis para determinar una correlación que permita obtener el valor de la toxicidad, cuando se tiene una mezcla de corrientes con diferentes compuestos que pueden tener diferente grado de toxicidad. La ecuación del gráfico tiene la siguiente forma:

$$\text{Toxicidad} = 67.767 \log(\text{Concentración}) - 44.335$$

La ecuación anterior se puede representar de la siguiente manera:

$$\text{Toxicidad} = a \log(x) - b$$

Donde  $a = 67.767$ ,  $x = \text{concentración}$ ,  $b = 44.335$ .

Si de la ecuación anterior se despeja  $x$  se obtiene:

$$x = 10^{\left(\frac{Tox+b}{a}\right)}$$

Ahora, se hace un análisis similar al de los operadores anteriores; cuando se tienen varias corrientes con diferentes concentraciones flujos que se mezclan se obtiene:

$$Fx = F_1x_1 + F_2x_2$$

Si se sustituye la concentración en la mezcla de corrientes, se obtiene:

$$F10^{\left(\frac{Tox+b}{a}\right)} = F_110^{\left(\frac{Tox_1+b}{a}\right)} + F_210^{\left(\frac{Tox_2+b}{a}\right)}$$

Reordenando se obtiene:

$$F10^{Tox} = F_110^{Tox_1} + F_210^{Tox_2}$$

Generalizando:

$$G_j10^{Tox} = \sum_i w_i10^{Tox_i} \quad (5.5)$$

Empleando esta expresión se puede determinar el valor de la toxicidad de una mezcla de diferentes corrientes, con diferente toxicidad cada una. Como se puede identificar, la expresión (5.5) es diferente al operador que se muestra en la Tabla 4.1 para la toxicidad, ya que el anterior es una expresión lineal y la correlación propuesta en este trabajo es exponencial; este nuevo operador será implementado en el modelo propuesto para resolver los casos de estudio que se presentan posteriormente.

### 5.2.6 Viscosidad

Se sabe que la viscosidad es función de la temperatura, de manera que existen correlaciones empíricas que permiten determinar el valor de la viscosidad del fluido en función de la temperatura; sin embargo, también es necesario considerar la concentración de los compuestos. Además cuando se tienen mezclas de diferentes compuestos o corrientes con viscosidades diferentes, la evaluación de esta propiedad se vuelve complicada, por lo que para determinar el valor de la viscosidad se hace un análisis empleando un simulador y se compara con una correlación empírica, a fin de determinar una forma de evaluarla independientemente de la composición.

En el simulador Aspen Plus se evalúa la viscosidad de una mezcla de dos corrientes empleando el modelo de actividad NRTL, la primer corriente contiene fenol y agua, con otra corriente que contiene únicamente agua, se mezclan ambas a Presión y Temperatura ambiente; como se consideran diferentes concentraciones de fenol a la misma temperatura se evalúa la viscosidad en función de la concentración de fenol. Con los datos obtenidos de viscosidad a diferentes concentraciones de fenol se grafica la concentración de fenol contra el logaritmo de la viscosidad obtenidas, el gráfico se presenta en la Figura 5.11 para efectos de programación se aplica una correlación lineal al gráfico, con un coeficiente de correlación de 0.96, lo que indica que es un buen ajuste.

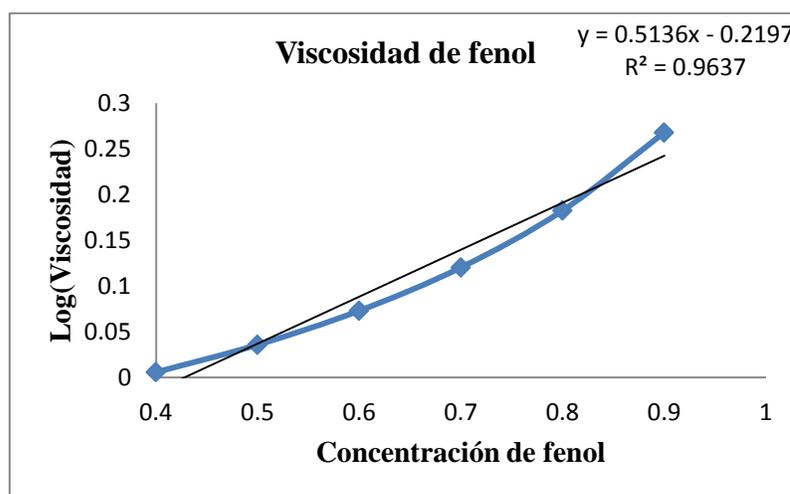


Figura 5.11 Gráfico de concentración de fenol contra logaritmo de la viscosidad.

La ecuación del gráfico tiene la siguiente forma:

$$\log \mu = ax - b$$

Donde  $a = 0.5136$ ,  $b = 0.2197$ , despejando  $x$  que en este caso es la concentración de fenol se obtiene:

$$x = \left[ \frac{\log \mu + b}{a} \right]$$

Ahora considerando el caso en que se tienen dos corrientes con concentraciones y flujos diferentes, como en los casos anteriores, se obtiene la siguiente ecuación para determinar la concentración resultante de la mezcla.

$$Fx = F_1x_1 + F_2x_2$$

Sustituyendo la concentración en función de la viscosidad se obtiene:

$$F \left[ \frac{\log \mu + b}{a} \right] = F_1 \left[ \frac{\log \mu_1 + b}{a} \right] + F_2 \left[ \frac{\log \mu_2 + b}{a} \right]$$

$$F(\log \mu + b) = F_1(\log \mu_1 + b) + F_2(\log \mu_2 + b)$$

Generalizando para el caso en que se tienen varias corrientes con diferentes flujos se obtiene:

$$F(\log \mu + b) = \sum_i F_i(\log \mu_i + b)$$

$$F \log \mu + Fb = \sum_i F_i \log \mu_i + \sum_i F_i b$$

Si se sabe que  $F = \sum_i F_i$  entonces la ecuación anterior es igual a:

$$F \log \mu = \sum_i F_i \log \mu_i$$

De manera general, siguiendo la misma lógica de los operadores anteriores, se tendría:

$$G_j \log \mu = \sum_i w_i \log \mu_i \quad (5.6)$$

De este modo se obtiene una ecuación para determinar el valor de la viscosidad de una mezcla sin necesidad de conocer la concentración del compuesto, incluso sin necesidad de conocer la composición de la mezcla, ya que es muy difícil evaluarla cuando se tienen múltiples componentes. De manera que con el análisis realizado utilizando el software, se determina el operador de viscosidad, obteniéndose la misma funcionalidad que la propuesta por El-Halwagi y colaboradores <sup>(27)</sup>, y además de eso pudimos corroborar de manera teórica la eficiencia y funcionalidad del operador.

Los operadores hasta aquí analizados serán utilizados en los casos de estudio presentados a continuación, mostrando además de dichos operadores de propiedad, la influencia de la temperatura en las propiedades hasta aquí tratadas.

### 5.3 Casos de estudio con nuevos operadores

El modelo propuesto en base a propiedades y con efectos de calor, presentado en este trabajo, se resuelve implementando los operadores de propiedad analizados (densidad, *pH*, olor, toxicidad y viscosidad) y además considerando diferentes escenarios, con el objetivo de analizar la funcionalidad y eficiencia de los operadores. Dichos casos de estudio se presentan a continuación, y se resuelven empleando la plataforma de programación GAMS.

### 5.3.1 Caso 1. Comparación del modelo de nuevos operadores de propiedad con y sin restricción de temperatura en el desecho.

Con el objetivo de identificar la influencia de la temperatura en las descargas realizadas al ambiente se analiza el siguiente caso de estudio, donde se plantean dos escenarios, implementar o no restricciones de temperatura en el desperdicio, ya que es de suma importancia que las descargas industriales que se realizan a ríos y lagos cumplan con las regulaciones ambientales en cuanto a propiedades y además a temperatura, para que no se dañe la flora y fauna de ríos y lagos; al resolver los dos escenarios planteados se puede valorar el impacto de la temperatura en la corriente de descarga. El caso de estudio que se presenta es la producción de fenol a partir de cumeno, al igual que en el caso preliminar presentado al inicio de este capítulo, considerando como componente clave el fenol; el análisis se hace en base a propiedades, empleando los operadores de propiedad propuestos. Se evalúan densidad ( $\rho$ ), viscosidad ( $\mu$ ), temperatura y su influencia en estas propiedades, así como  $pH$ , toxicidad ( $Tox$ ) y olor. En la Tabla 5.4 se presentan las características de las corrientes de este caso de estudio.

Tabla 5.4. Características de las corrientes de proceso y corrientes frescas para el caso 1.

Corriente $i$	$w$ (Kg/h)	$z$ (ppm)	$Tox$	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)	$pH$	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	Olor
Corrientes de proceso									
1	3661	0.016	0.3	33.868	348.15	5.4	974.68	1.256	0.0
2	1766	0.024	0.5	33.789	338.15	5.1	980.45	1.220	0.001
3	1485	0.22	1.5	33.610	313.15	4.8	992.25	1.261	0.001
Corrientes frescas									
1	-	0	0	33.518	298.15	7	997.13	1.002	0.0
2	-	0.01	0.1	33.578	308.15	6.8	994.08	0.992	0.01

En este caso de estudio se consideran restricciones de propiedad para las corrientes de proceso, las cuales se presentan en la Tabla 5.4 y en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Restricciones máximas de propiedades para las unidades de proceso del caso1.

<b>Corriente j</b>	<b>G (Kg/h)</b>	<b>Restricciones Máximas</b>					
Unidades de proceso	<i>z</i> (ppm)	<i>C<sub>p</sub></i> (J/mol K)	<i>pH</i>	<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	
1	2718	0.013	33.909	7	353.15	971.6	1.202
2	1993	0.013	33.868	8	348.15	974.68	2.230
3	1127	0.1	33.789	7	338.15	980.45	1.260

Tabla 5.6. Restricciones mínimas de propiedades para las unidades de proceso del caso1.

<b>Corriente j</b>	<b>Restricciones Mínimas</b>						
Unidades de proceso	<i>z</i> (ppm)	<i>C<sub>p</sub></i> (J/mol K)	<i>pH</i>	<i>T</i> (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	
1	0.001	33.751	4.5	333.150	983.13	0.900	
2	0.001	33.547	4.0	303.150	995.71	0.905	
3	0.001	33.518	4.5	298.150	997.13	0.903	

Debido a las regulaciones ambientales existentes en base a propiedades, el modelo se evalúa considerando restricciones de propiedad en la descarga al ambiente; éstas se presentan en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7. Restricciones ambientales implementadas en el caso 1.

<b>Propiedad</b>	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>
<i>z</i> (ppm)	0.01	0
<i>T</i> (K)	-	-
<i>pH</i>	9	5.5
<i>Tox</i>	0.0	-
<i>Olor</i>	0.1	0.0

Haciendo las consideraciones antes mencionadas, se resuelve el modelo primeramente sin restricciones de temperatura en el residuo; los resultados se muestran en la Figura 5.12. Como se puede notar, se cumple con las restricciones establecidas empleando los interceptores de propiedad propuestos, para tratar las propiedades de composición (REC), toxicidad (Tox), temperatura (T) y pH (Neu), además de las corrientes frescas disponibles fue utilizada la segunda, la cual es alimentada a las unidades de proceso uno y dos.

En la Tabla 5.8 y en la Tabla 5.9 se presentan los resultados de los dos escenarios planteados y se comparan las diferencias entre ambos, como se puede notar en ambos casos se

cumplen las restricciones de propiedad en las unidades de proceso, obteniéndose el mismo valor de las propiedades en ambos escenarios; sin embargo, al implementar las restricciones de temperatura en el desperdicio a un valor máximo permitido de 308 K se incrementa el número de interceptores para la temperatura, ya que sin restricciones la temperatura de descarga al ambiente ésta se eleva hasta 348.15 K (75 °C), lo cual indica que no se está cumpliendo con la norma ambiental, ya que se establece que no se debe verter agua a temperaturas superiores a 308 K (35 °C). Aunque por otro lado si se compara el costo, se obtiene que el costo total anual (*TAC*) sin considerar restricciones de temperatura es de \$325,470/año, y el resultado considerando restricciones de temperatura es de \$405,630/año, la diferencia es de \$80,160/año debido al interceptor adicional para tratar la temperatura, por lo que es importante evaluar los beneficios de implementar restricciones de temperatura, ya que se cuida el ambiente cumpliendo las regulaciones ambientales aunque se incremente el costo.

Tabla 5.8. Resultados sin considerar restricciones de temperatura en el residuo del caso 1.

<b>Sin restricciones de T en residuo</b>						
Unidades de proceso j	z (ppm)	T (K)	pH	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	H
1	0.013	339.149	4.5	980.460	1.202	11255.803
2	0.013	336.72	4	979.164	1.257	11463.686
3	0.1	328.488	4.5	989.777	1.260	10689.933

Tabla 5.9. Resultados con restricciones de temperatura en el residuo del caso 1.

<b>Con restricciones de T en residuo</b>						
Unidades de proceso j	z (ppm)	T (K)	pH	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	H
1	0.013	333.150	4.5	980.460	1.202	11255.803
2	0.013	339.149	4.0	979.164	1.257	11463.686
3	0.1	317.720	4.5	989.777	1.260	10689.933

Tabla 5.10. Resultados de propiedades en el residuo con y sin restricciones de temperatura en el residuo del caso 1.

Residuo	G (Kg/h)	z (ppm)	T (K)	pH	Tox	Olor	H
<b>Sin restricciones de T residuo</b>	1363.681	0.01	348.15	5.5	0	0	10347.369
<b>Con restricciones de T residuo</b>	1363.681	0.01	305.521	5.5	0	0	11791.144

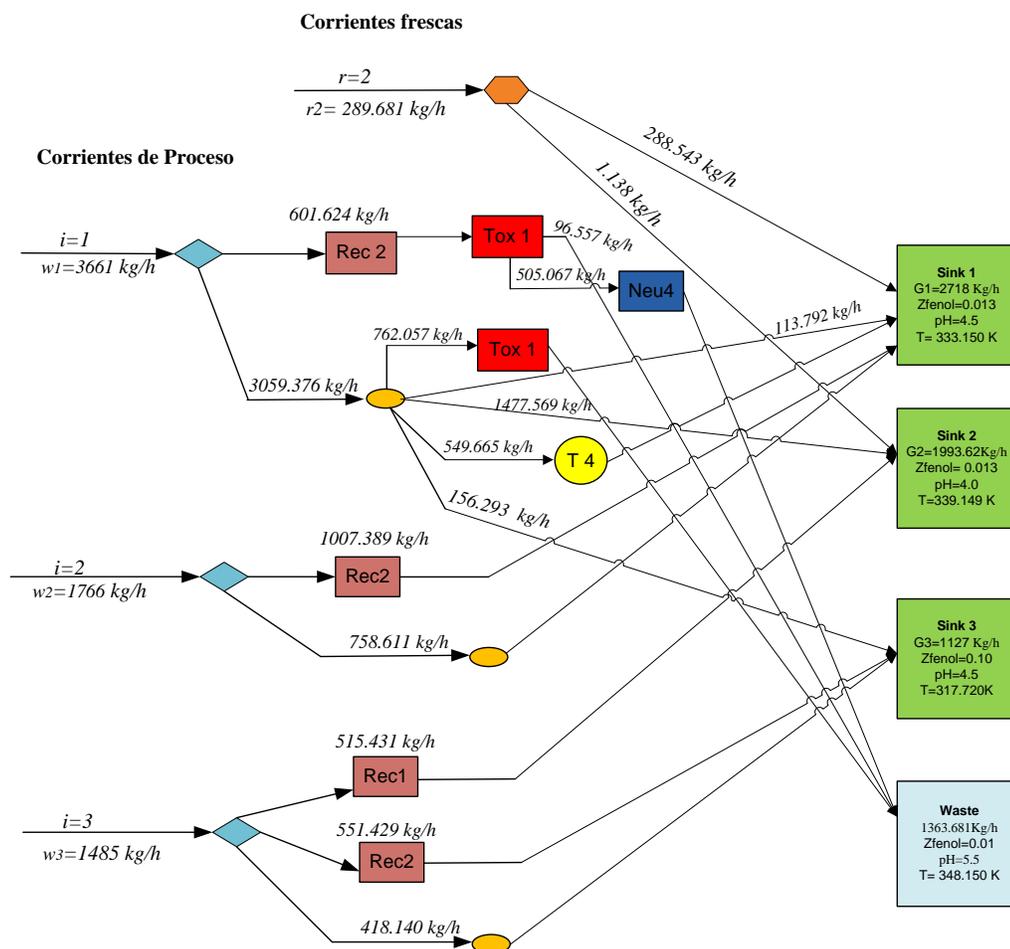


Figura 5.12. Resultados de caso 1 sin restricciones de temperatura en el residuo.

### 5.3.2 Caso 2. Comparación de modelos reciclo directo y reciclo y reúso

Empleando los operadores de propiedad en el modelo propuesto en este trabajo se hace una comparación con los resultados obtenidos por Kheireddine y colaboradores<sup>(37)</sup>, quienes consideran como caso de estudio la producción de fenol a partir de cumeno, al igual que en el presente trabajo; la diferencia es que ellos emplean una configuración de reciclo directo, se consideran las propiedades de composición de fenol,  $\text{pH}$ , Temperatura ( $T$ ) y presión de vapor ( $P_v$ ). La diferencia entre su análisis y el propuesto en este trabajo, es que en el nuestro se utilizan interceptores de propiedad para tratar las propiedades, es decir una configuración de reciclo y reúso, mientras que el presentado por Kheireddine y colaboradores<sup>(37)</sup> es reciclo directo. En la

Tabla 5.11 se presentan las características de las corrientes de proceso para este caso de estudio, utilizando los mismos valores de las propiedades que Kheireddine y colaboradores<sup>(37)</sup>.

Tabla 5.11. Características de las corrientes de proceso para el caso 2.

Corriente $i$	$w$ (Kg/h)	$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)	$pH$	$P_v$ (kPa)
Corrientes de proceso						
1	3661	0.016	33.868	348.15	5.4	38
2	1766	0.024	33.789	338.15	5.1	25
3	1485	0.22	33.610	313.15	4.8	7
Corrientes frescas						
1	-	0	33.518	298.15	7	3
2	-	0.01	33.578	308.15	6.8	6

En este caso de estudio se consideran restricciones en las unidades de proceso para todas las propiedades antes mencionadas, dichas restricciones se muestran en la Tabla 5.12.

Tabla 5.12. Restricciones en las unidades de proceso del caso 2.

Unidades de proceso $j$	$G$ (Kg/h)	Restricciones Máximas					Restricciones Mínimas				
		$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$pH$	$T$ (K)	$P_v$ (kPa)	$C_p$ (J/mol K)	$pH$	$T$ (K)	$P_v$ (kPa)	
1	2718	0.013	33.909	7	353.15	47	33.751	4.5	333.15	20	
2	1993	0.013	33.868	8	348.15	38	33.547	4.0	303.15	4	
3	1127	0.1	33.789	7	338.15	25	33.518	4.5	298.15	3	

Además de considerar restricciones en las unidades de proceso se incluyen restricciones ambientales para algunas propiedades, las cuales se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Restricciones ambientales para el caso 2.

Propiedad	Máximo	Mínimo
$z$ (ppm)	0.15	0
$T$ (K)	-	-
$pH$	9	5
$P_v$ (kPa)	-	-

Se resuelve el mismo caso de estudio empleando los nuevos operadores de propiedad propuestos en el presente trabajo y comparándolos con los que utilizaron Kheireddine y colaboradores<sup>(37)</sup>, los cuales se muestran a continuación

Para  $pH$ :

$$\psi_{pH}(pH) = 10^{pH} \quad (5.7)$$

Para la evaluación de la presión de vapor:

$$P_v = \sum_i x_i P_{v_i} \quad (5.8)$$

Los resultados del caso de estudio se presentan en la Figura 5.13; como se puede notar se cumple con las restricciones de las unidades de proceso en cuanto a flujo y propiedades, sin necesidad de emplear corrientes frescas; sin embargo, al no considerar restricciones de temperatura en el desperdicio no se cumple con los requerimientos ambientales (esto es, la temperatura máxima de descarga al ambiente según las regulaciones ambientales es 308.15 K (35°C)), lo cual hace necesario implementar al modelo restricciones de temperatura en la descarga al ambiente.

Sin corrientes frescas

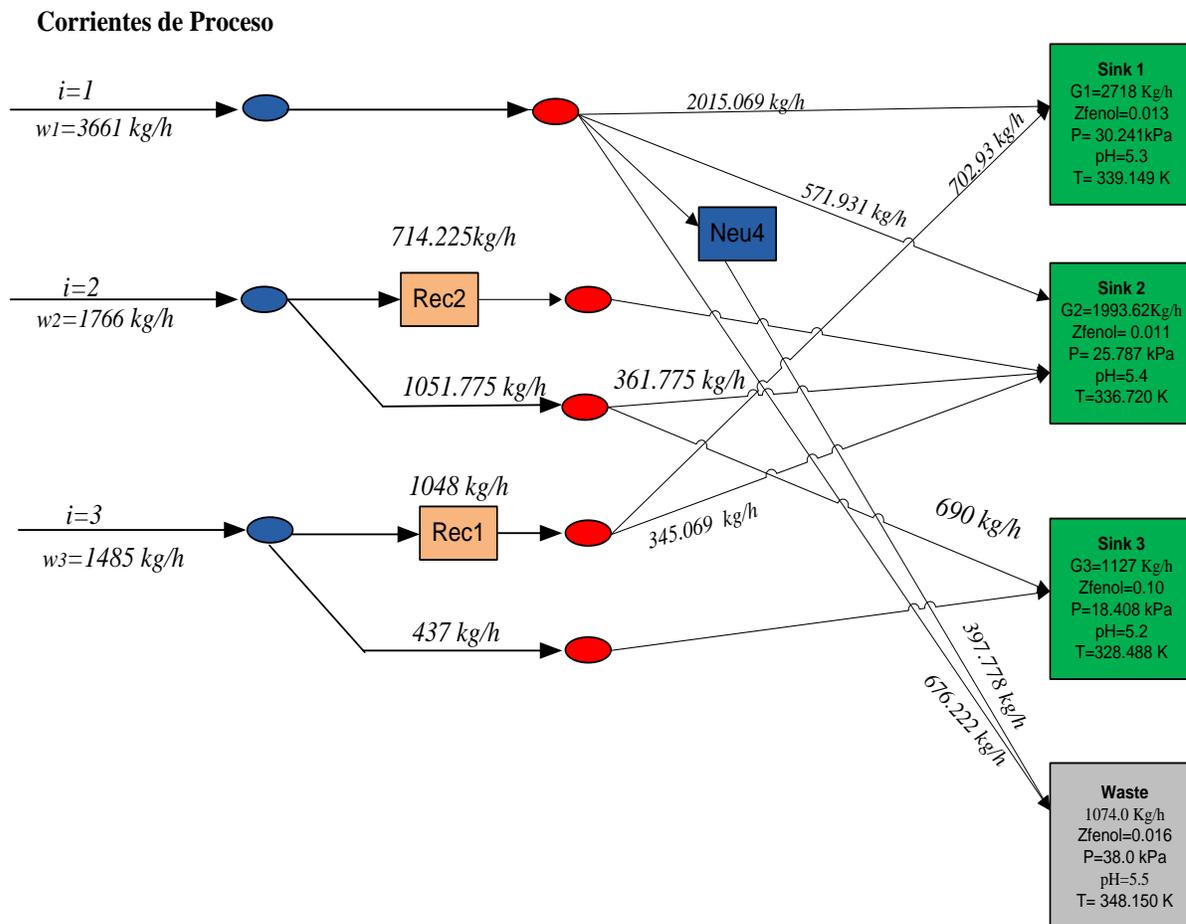


Figura 5.13. Resultados de reciclaje y reúso del caso 2.

Comparando los resultados obtenidos empleando reciclaje y reúso del modelo propuesto con los reportados por Kheireddine y colaboradores<sup>(37)</sup> quienes utilizan reciclaje directo; en la Tabla 5.14 se muestran los resultados obtenidos de ambos escenarios. Ambas configuraciones cumplen con las restricciones de las unidades de proceso y ambientales especificadas (ver Figura 5.11); sin embargo, al no considerar restricciones de temperatura de la descarga al ambiente no se está cumpliendo con la regulación ambiental como ya se mencionó anteriormente.

Tabla 5.14. Comparación de resultados en unidades de proceso del caso 2.

Corrientes $j$	Reciclo y reúso				Reciclo directo			
	$z$ (ppm)	$T$ (K)	$pH$	$P_v$	$z$ (ppm)	$T$ (K)	$pH$	$P_v$
Unidades de proceso								
1	0.013	339.149	4.5	30.241	0.013	337.64	7	29.6
2	0.013	336.72	4	25.787	0.013	332.45	6.83	25
3	0.1	328.488	4.5	18.408	0.1	334.37	6.9	25.24

Tabla 5.15. Resultados del residuo en las dos configuraciones del caso 2.

Residuo	$G$ (Kg/h)	$z$ (ppm)	$T$ (K)	$pH$	$P_v$
<b>Reciclo y reúso</b>	1074	0.016	348.15	5.5	38
<b>Reciclo directo</b>	2167.6	0.11	326.87	5.5	17.1

Con respecto al costo, cabe mencionar que el reciclo y reúso tiene la ventaja de no emplear corrientes frescas lo que disminuye el costo en ese aspecto, ya que en el reciclo directo se requiere un flujo de corriente fresca de 1175.46 kg/h, el cual representa el 13.2% del costo total anual del proceso. En cambio en el caso del reciclo y reúso existe el costo por los interceptores de propiedad empleados en el proceso evitando el costo de corrientes frescas, pero al hacer una proyección a futuro es más conveniente instalar interceptores que traten las propiedades y recircular el agua, que invertir en agua fresca; además que esto contribuye a preservar recursos, siendo esta alternativa más amigable con el ambiente.

### 5.3.3 Caso 3. Considerando seis corrientes para nuevos operadores de propiedad con y sin restricciones de temperatura

Se plantea el presente caso de estudio para identificar el nivel de aplicación del modelo propuesto a problemas de mayor escala, considerando seis corrientes de proceso y tres corrientes frescas disponibles, las características de las corrientes de proceso se presentan en la Tabla 5.16. En el Apéndice B se incluye el modelo programado en GAMS para mayores detalles.

Tabla 5.16. Características de las corrientes frescas y de proceso para el caso de estudio 3.

Corriente	$w$ (Kg/h)	$z$ (ppm)	$Tox$	$C_p$ (J/mol K)	$T$ (K)	$pH$	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	Olor
Corrientes de proceso $i$									
1	1088	0.460	0.5	33.868	348.15	4.8	999.72	1.034	0.0
2	816	0.570	0.9	33.789	338.15	4.7	1137.61	0.875	0.0001
3	1587	0.490	0.7	33.610	313.15	5.2	1133.98	1.241	0.001
4	698	0.001	1.8	33.658	320.150	7.9	884.51	1.520	0.002
5	1791	0.005	5.4	33.644	318.150	8.2	931.68	0.987	0.0015
6	1351	0.054	1.4	33.631	316.150	7.5	1061.41	1.201	0.0013
Corrientes frescas $r$									
1		0	0	33.518	298.15	7	999.72	1.002	0.0
2	-	0.01	0.1	33.578	308.15	6.8	1001.99	0.992	0.01
3	-	0.05	0.8	33.611	313.150	7.5	997.00	1.005	0.001

Al igual que en los casos anteriores, el modelo considera restricciones de propiedad máximas y mínimas en las unidades de proceso, las cuales se presentan en la Tabla 5.17 y en la Tabla 5.18, respectivamente.

Tabla 5.17. Restricciones máximas para las unidades de proceso, considerando seis corrientes para el caso 3.

Corriente $j$	$G$ (Kg/h)	Restricciones Máximas					
Unidades de proceso		$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$pH$	$T$ (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)
1	544	0.050	33.909	9.5	353.15	791	1.204
2	1152	0.150	33.868	8.4	348.15	859	1.340
3	446	0.015	33.789	7.9	338.15	913	1.300
4	712	0.001	33.845	7.5	345.150	728	1.100
5	521	0.010	33.786	8.4	337.640	850	1.250
6	394	0.0005	33.885	9.4	350.150	864	1.350

Tabla 5.18. Restricciones mínimas para las unidades de proceso, considerando seis corrientes para el caso 3.

Corriente $j$	Restricciones Mínimas					
Unidades de proceso	$z$ (ppm)	$C_p$ (J/mol K)	$pH$	$T$ (K)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)
1	0.001	33.751	4.5	333.150	1338	0.840
2	0.001	33.547	5.8	303.150	1304	0.740
3	0.001	33.518	6.8	298.150	1290	0.990
4	0	33.705	4.5	326.870	1385	0.740
5	0.0001	33.658	5.6	320.150	1428	0.860
6	0	33.644	5.7	318.150	1304	0.820

Este escenario para el caso de estudio planteado considera restricciones en el desperdicio para algunas propiedades específicas, además toma en cuenta restricciones de temperatura, y estas restricciones se muestran en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Restricciones ambientales para seis corrientes en el caso 3.

<b>Propiedad</b>	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>
<i>z</i> (ppm)	0.01	0
<i>T</i> (K)	308.150	0
<i>pH</i>	9	5.5
<i>Tox</i>	0.0	-
<i>Olor</i>	0.1	0.0

Los resultados obtenidos de este ejemplo se presentan en la Figura 5.14, como se puede notar, la temperatura del residuo descargado al ambiente es 307.72 K (34.57 °C) y cumple perfectamente con la restricción impuesta, aunque para cumplir con esta restricción es necesario implementar más interceptores, lo cual incrementa el costo, en la Tabla 5.20, Tabla 5.21 y Tabla 5.22 se presentan los resultados de los dos escenarios planteados, es decir con y sin restricciones de temperatura en el residuo. Nótese que en ambos casos se cumplen las restricciones para las unidades de proceso. Cabe notar que en el residuo descargado al ambiente, al igual que en los casos de estudio anteriores, es necesario implementar restricciones de temperatura para la descarga al ambiente, ya que es importante que se obtenga una temperatura máxima de descarga de 308 K (35°C) para no afectar el ambiente.

Por otro lado, si se comparan los costos se obtiene que para el escenario de restricción de temperatura en el residuo, el costo total es de \$509,500/año, y en el que no se consideran restricciones de temperatura en el residuo, se obtiene un costo total anual de \$467,290/año, lo que implica un incremento en el costo por el interceptor requerido para cumplir esa restricción, aunque no se perjudica al ambiente, lo cual a largo plazo tiene mayor ventaja ya que no se comprometen los recursos de las generaciones futuras.

Tabla 5.20. Resultados de escenario con restricciones de temperatura en residuo, seis corrientes en el caso 3.

<b>Con restricciones de T en residuo</b>						
Unidades de proceso <i>j</i>	<i>z</i> (ppm)	<i>T</i> (K)	<i>pH</i>	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	<i>H</i>
1	0.05	333.150	4.3	1027.827	1.109	1124.975
2	0.15	348.601	5.8	1035.660	1.000	11625.040
3	0.015	324.221	6.8	992.301	1.117	10922.374
4	0.001	326.870	4.5	924.996	1.100	11017.153
5	0.01	333.543	5.6	1066.105	1.000	11258.895
6	0.0005	319.601	5.7	896.984	1.350	10755.895

Tabla 5.21. Resultados de escenario sin restricciones de temperatura en el residuo, para seis corrientes en el caso 3.

<b>Sin restricciones de T en residuo</b>						
Unidades de proceso <i>j</i>	<i>z</i> (ppm)	<i>T</i> (K)	<i>pH</i>	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (cp)	<i>H</i>
1	0.050	333.150	4.3	1027.827	1.109	11245.975
2	0.150	324.627	5.8	1044.424	1.155	10937.824
3	0.015	328.865	6.8	967.597	1.131	11090.612
4	0.001	326.870	4.5	924.996	1.100	11017.153
5	0.01	337.230	5.6	965.284	1.177	11393.669
6	0.0005	319.601	5.7	896.984	1.350	10755.895

Tabla 5.22. Comparación de resultados en residuo para seis corrientes con y sin restricción de temperatura en el residuo del caso 3.

Residuo	<i>G</i> (Kg/h)	<i>z</i> (ppm)	<i>T</i> (K)	<i>pH</i>	<i>Tox</i>	<i>Olor</i>	<i>H</i>
<b>Sin restricciones de <i>T</i> residuo</b>	3562.0	0.01	320.468	5.5	0	0	10787.493
<b>Con restricciones de <i>T</i> residuo</b>	3562.0	0.01	307.723	5.5	0	0	10347.369

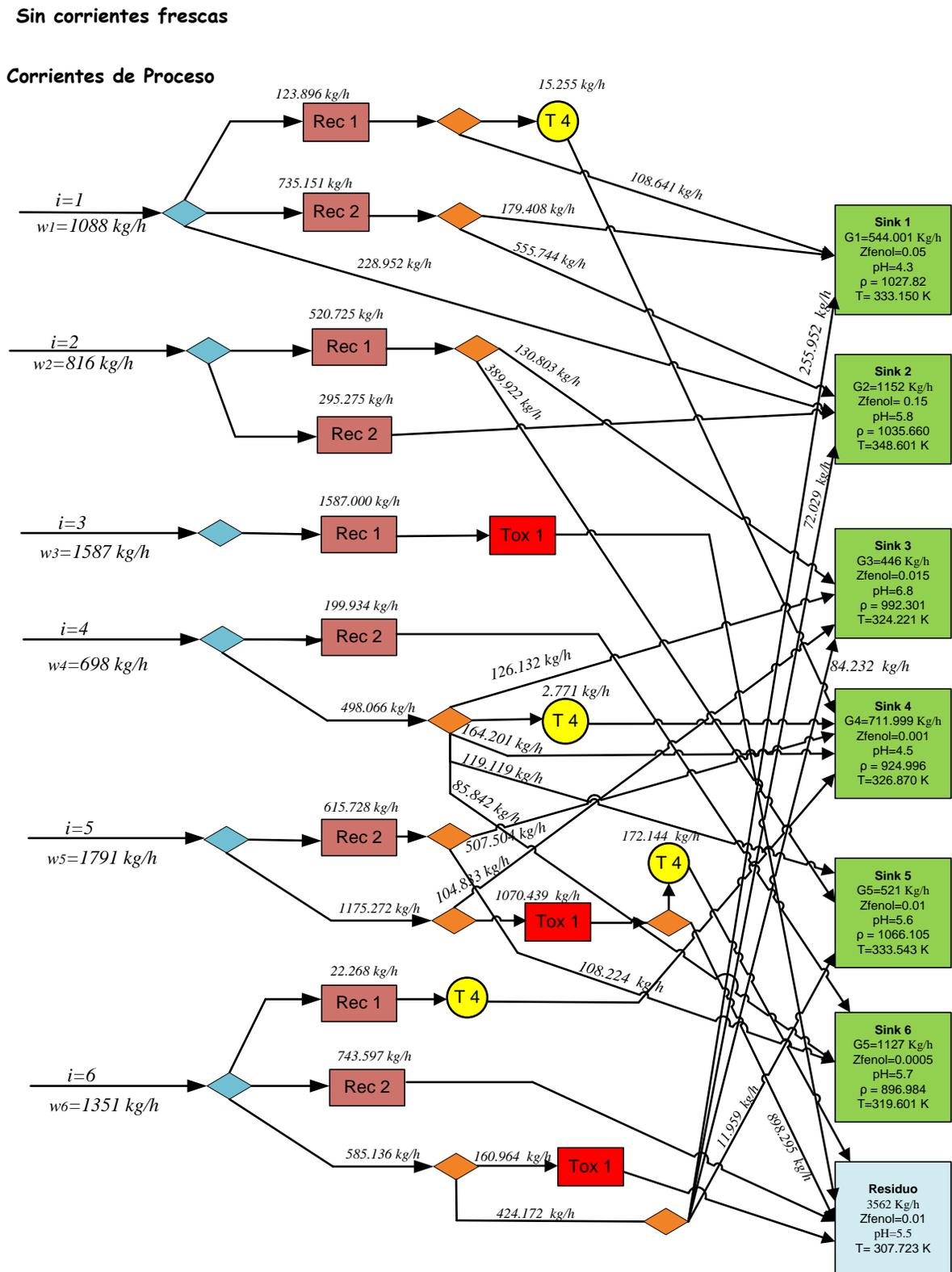


Figura 5.14. Resultados de caso 3 con seis corrientes y restricciones de temperatura en residuo.

## CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

### 6.1 Conclusiones generales

El modelo de operadores de propiedad propuesto generó los resultados esperados, ya que al considerar el reciclado y reúso de corrientes se cumple correctamente con las restricciones de unidades de proceso requeridas y con las restricciones ambientales; las aproximaciones a las propiedades reales de mezcla son mejores que con modelos anteriormente desarrollados, permitiendo estimaciones en términos económicos y de prevención de la contaminación ambiental más confiables.

La integración simultánea de masa y energía es de particular importancia en los procesos industriales; de esta manera la integración másica basada en propiedades y que toma en cuenta efectos térmicos (además de interceptar la propiedad temperatura, se toma en cuenta la influencia de la temperatura sobre otras propiedades) es una herramienta útil para resolver este problema. Los resultados muestran que con la estrategia propuesta es posible considerar las restricciones de la propiedad temperatura, no sólo en los equipos de proceso, sino también en las regulaciones ambientales en las redes de intercambio de masa; esta situación no había sido considerada anteriormente.

Por otro lado, con el análisis de operadores de propiedad realizado se pudo comprobar la eficiencia de los mismos, así como sus debilidades en el cálculo de cada propiedad tratada; de este modo, las correlaciones propuestas han demostrado que mejoran la eficacia predictiva respecto de los operadores previamente reportados; además consideran el efecto de temperatura y  $pH$  usando correlaciones lineales, lo cual para efectos de programación es más fácil de implementar.

En los casos de estudio resueltos se nota que tomar en cuenta los efectos térmicos en las propiedades es muy importante, ya que ayuda a hacer más eficiente la estimación de propiedades en corrientes de proceso; el modelo desarrollado es flexible y se puede aplicar en diferentes escenarios, prediciendo de manera eficiente las propiedades requeridas.

## 6.2 Trabajo a futuro

El modelo de operadores de propiedades presentado en el presente trabajo de tesis tiene la flexibilidad de aplicarse en diferentes condiciones, por lo que en un futuro podrá emplearse en otros sistemas de redes de agua y procesos industriales como por ejemplo: parques eco-industriales, análisis de ríos, redes de intercambio de masa, entre otros. Además, se pueden implementar al modelo más operadores de propiedad como demanda química de oxígeno, color, conductividad térmica, etc., para nuevas aplicaciones, haciendo un sistema completamente integrado, es decir en base a propiedades y con efectos térmicos.

## LITERATURA CITADA

1. Ponce-Ortega, J M, Hortua, A C y El-Halwagi, M M. *A property-based optimization of direct recycle networks and wastewater treatment processes*. (2009) AIChE Journal, Vol. 55, pp. 2329-2344.
2. El-Halwagi, M M. *Pollution Prevention Through Process Integration*. 1a edición: Academic Press, 1997. pp. 3-6.
3. El-Halwagi, M M y Spriggs, H D. *Solve design puzzles with mass integration*. (1998) Chemical Engineering Progress, Vol. 98, pp. 25-44.
4. El-Halwagi, M M y Manousiouthakis, V. *Synthesis of mass exchange networks*. (1989) AIChE Journal, Vol. 35, pp. 1233-1244.
5. El-Halwagi, M M y Manousiouthakis, V. *Simultaneous synthesis of mass-exchange and regeneration networks*. (1990) AIChE Journal, Vol. 36, pp. 1209-1219.
6. El-Halwagi, M M y Srinivas, B K. *Synthesis of reactive mass-exchange networks*. (1992) Chemical Engineering Science, Vol. 47, pp. 2113-2119.
7. El-Halwagi, M M. *Synthesis of reverse-osmosis networks for waste reduction*. (1992) AIChE Journal, Vol. 38, pp. 1185-1198.
8. El-Halwagi, M M, Hamad, A A y Garrison, G W. *Synthesis of waste interception and allocation networks*. (1996) AIChE Journal, Vol. 42, pp. 3087-3101.
9. Noureldin, M B y El-Halwagi, M M. *Interval-based targeting for pollution prevention via mass integration*. (1999) Computers and Chemical Engineering, Vol. 23, pp. 1527-1543.
10. Fraser, D M and Hallale, N. *Retrofit of mass exchange networks using pinch technology*. (2000) AIChE Journal, Vol. 46, pp. 2112-2117.

11. Foo, C Y, Manan, Z A, Yunus, R M y Aziz, R A. *Synthesis of mass exchange networks for batch process-Part I: Utility targeting*. (2004) Chemical Engineering Science , Vol. 59, pp. 100-1026.
12. Foo, C Y, Manan, Z A, Yunus, R M y Aziz, R A. *Synthesis of mass exchange networks for batch processes-Part II: Minimum units target and batch networks design*. (2005) Chemical Engineering Science , Vol. 60, pp. 1349-1362.
13. Savelski, M J y Bagajewicz, M J. *On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants*. (2000) Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 5035-5048.
14. Savelski, M J y Bagajewicz, M J. *Algorithmic procedure to design water utilization systems featuring a single contaminant in process plants*. (2001) Chemical Engineering Science, Vol. 56, pp. 1897-1911.
15. Savelski, M J y Bagajewicz, M J. *On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants*. (2003) Chemical Engineering Science, Vol. 58, pp. 5349-5362.
16. Alva-Argáez, A, Kokossis, A C y Smith, R. *Wastewater minimization of industrial systems using an integrated approach*. (1998) Computers Chemical Engineering, Vol. 22, pp. 741-744.
17. Alva-Argáez, A, Villianatos, A y Kokossis, A. *A multi-contaminant transshipment model for mass exchange networks and wastewater minimization problems*. (1999) Computers and Chemical Engineering, Vol. 23, pp. 1439-1453.
18. Gabriel, F B y El-Halwagi, M M. *Simultaneous synthesis of waste interception and material reuse networks: Problem reformulation for global optimization*. (2005) Environmental Progress, Vol. 24, pp. 171-180.
19. Teles, J, Castro, P M y Novais, A Q. *LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants*. (2008) Chemical Engineering Science, Vol. 63, pp. 376-394.

20. Hernandez-Suarez, R, Castellanos-Fernandez, J y Zamora, J M. *Superstructure decomposition and parametric optimization approach for the synthesis of distributed wastewater treatment networks*. (2004) Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, pp. 2175-2191.
21. Gunaratnam, M, Alva-Argáez, A, Kokossis, A, Kim, J K y Smith, R. *Automated design of total water systems*. (2005) Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp. 588-599.
22. Karuppiah, R y Grossmann, I E. *Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes*. (2006) Computers and Chemical Engineering, Vol. 30, pp. 650-673.
23. Srinivas, B K y El-Halwagi M, M. *Synthesis of combined heat and reactive mass-exchange networks*. (1994) Chemical Engineering Science, Vol. 49, pp. 2059-2074.
24. Isafiade, A y Fraser, D. *Optimization of combined heat and mass exchanger networks using pinch technology*. (2007) J. Chem. Eng. , Vol. 2, pp. 554-565.
25. Isafiade, A y Fraser, D. *Interval based MINLP superstructure synthesis of combined heat and mass exchanger networks*. (2009) Chemical Engineering Research and Design, Vol. 87, pp. 1536-1542.
26. Shelley, M D y El Halwagi, M M. *Component-less design of recovery and allocation systems: a functionality-based clustering approach*. (2000) Computers and Chemical Engineering, Vol. 24, pp. 2081-2091.
27. El-Halwagi, M M, Glasgow, I M and Qin, X. *Property Integration: Componentless Design Techniques and Visualization Tools*. (2004) AIChE Journal, Vol. 50, pp. 1854-1869.
28. Chemmangattuvalappil, N G, Solvason, C C Bommareddy, S y Eden, M R. *Reverse problem formulation approach to molecular design using property operators based on signature descriptors*. (2010) Computers and Chemical Engineering, Vol. 34, pp. 2062-2071.
29. Bommareddy, S, Chemmangattuvalappil, N G, Solvason, C C y Eden, M R. *Simultaneous solution of process and molecular design problems using an algebraic approach*. (2010) Computers and Chemical Engineering , Vol. 34, pp. 1481-1486.

30. Solvason, C C, Chemmangattuvalappil, N G y Eden, M R. *Decomposition techniques for multiscale structured product design: Molecular synthesis*. (2009) 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. pp. 153-158.
31. Eljack, F T, Eden, M R, Kazantzi, V, Qin, X y El-Halwagi, M M. *Simultaneous process and molecular design - A property based approach*. (2007) AIChE Journal, Vol. 53, pp. 1232-1239.
32. Qin, X, Gabriel, F, Harell, D y El Halwagi, M M. *Algebraic technoques for property integration via componentless design*. (2004) Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43, pp. 3792-3798.
33. Nápoles-Ribera, F, Ponce-Ortega, J M, El Halwagi, M M y Giménez-Gutiérrez, A. *Global optimization of mass and property integration networks wiht in-plant property interceptors*. (2010) Chemical Engineering Science, Vol. 65, pp. 4363-4377.
34. Ponce-Ortega, J M, Moqueda-Jimenez, F W y Serna-González, M. *A property-based approach to the synthesis of material conservation networks with economic and environmental objectives*. (2010) AIChE Journal, Vol. 57, pp. 2369-2387.
35. Sum-Ng, D K, Yee-Foo, D C, Tan, R R y El-Halwagi, M M. *Automated targeting technique for concentration- and- property-based total resource conservation network*. (2010) Computers and Chemical Engineering, Vol. 34, pp. 825-845.
36. Chen, C L, Lee, J Y, Sum-Ng, D K y Yee-Foo, D C. *Property integration for resource conservation networks synthesis in palm oil mills*. (2011) Chemical Engineering Journal, Vol. 169, pp. 207-215.
37. Kheireddine, H, Dadmohammadi, Y, Deng, C, Feng, X y El-Halwagi, M M. *Optimization of direct recycle networks with the simultaneous consideration of property, mass, and thermal effects*. (2011) Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 50, pp. 3754-3762.
38. Ponce-Ortega, J M, El-Halwagi, M M y Jiménez-Gutiérrez, A. *Global optimization for the synthesis of property-based recycle and reuse networks including environmental constrains*. (2010) Computers and Chemical Engineering, Vol. 34, pp. 1-13.

39. Hortua, A C. Chemical process optimization and pollution prevention via mass and property integration. [Tesis M. C., Texas A&M University]. 2007.
40. Schmidt, R J. *Industrial catalytic processes-phenol production*. (2004) Industrial Catalytic Processes, Vol. 280, pp. 89-103.
41. Brooke, A, Kendrick, D, Meeraus, A y Raman, R. *GAMS.A user's guide*. [www.gams.com]. 1998.
42. Biegler, L T y Grossmann, I E. *Retrospective on optimization*. (2004) Computers and Chemical Engineering, Vol. 28, pp. 1169-1192.
43. NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. 1996. pp. 1-33.
44. Harris, D C. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª Edición, Reverté, 2001. pp. 210-220.
45. Análisis de agua.- Determinación de olor en aguas naturales y residuales.- Método de prueba (cancelará a la NMX-083-1982). *PROY-NMX-AA-083-SCFI-2005*. 2005.
46. Sucker, K, Both, R y Winneke, G. *Adverse effects of environmental odours: reviewing studies on annoyance responses and symptom reporting*. (2001) Water Science and Technology, Vol. 44, pp. 43-51.
47. Pica-Granados, Y. Análisis de toxicidad del agua. (2011) pp. 13-20.
48. Norma Mexicana NMX-AA-087-SCFI-2010. *Análisis de Agua- Evaluación de Toxicidad aguda con Daphnia magna, Stratus (Crustacea-Cladocera)-Método de prueba*. Secretaria de economía, 2010. pp. 3-10.

## APÉNDICE A. DETERMINACIÓN DE OLOR

### A1. Método de determinación de olor

Una muestra de agua (que tenga olor) se diluye con agua libre de olor hasta obtener una dilución que tenga lo que se define como un olor mínimo perceptible. El método se hace por dos o más analistas. Uno hace diluciones y el otro determina las intensidades de olor. Las muestras son analizadas generalmente en orden creciente de concentración del odorante, aunque no es una secuencia consecutiva de diluciones, hasta que el olor es percibido. El analista hace la prueba seleccionando la muestra olorosa entre tres matraces, dos de los cuales contienen agua libre de olor. El olor se mide sin tener en cuenta materia suspendida o materiales inmiscibles en la muestra. Se toma como un hecho el que no existe un valor absoluto de olor y que la prueba se usa como comparación únicamente. La prueba se efectúa a 313 K (40°C). De esta manera se realizan una serie de diluciones y se determina el número de umbral de olor y el índice de intensidad de olor.

#### *Índice de intensidad de olor*

El índice de intensidad de olor se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de intensidad de olor} = 3.3 \log(200/A) + 3D$$

El cual es definido como el número de veces en que la muestra original es bipartida por adición de agua libre de olor, para obtener el mínimo olor perceptible.

Donde:

A = mililitros de muestra o ml de alícuota de la dilución primaria empleadas.

D = Número de 25 +175 de la dilución primaria requeridos para alcanzar a determinar la magnitud de intensidad de olor, es decir el factor de dilución de la muestra.

*Número umbral de olor*

La intensidad de olor frecuentemente se informa como número umbral de olor el cual se calcula como sigue:

$$\text{Numero umbral de olor} = (200/A) \times 8^D$$

El cual se define como la mayor dilución de la muestra con agua libre de olor, para obtener el mínimo olor perceptible.

Donde:

A = ml de muestra o ml de alícuota de la dilución primaria empleadas

D = Número de 25+175 de la dilución primaria requeridos para alcanzar a determinar la magnitud de intensidad de olor, es decir la dilución.

De la muestra original con mayor concentración de olor se hacen una serie de disoluciones y se mide su intensidad de olor, todas las muestras son aforadas a 200 ml. Finalmente empleando las formulas anteriormente descritas se calcula el índice de intensidad de olor y el número de umbral de olor, los resultados de la evaluación de olor en diferentes muestras son presentados en la Tabla A1, cabe mencionar que la máxima concentración es 200 unidades de olor es decir que en la muestra original de 200 ml el olor tiene el máximo olor perceptible.

Tabla A1. Resultados de cálculo de número de umbral de olor e índice de intensidad de olor pruebas con diferente concentración de olor <sup>(45)</sup>.

Factor D (dilución)	Volumen de la muestra original Transferido al matraz de prueba (ml)	Concentración de olor	# Umbral de olor	Umbral de olor (1/# umbral de olor)	Índice de intensidad de olor	Intensidad de olor (1/índice de intensidad de olor)
5	$1.91 \times 10^{-04}$	$2.38 \times 10^{-04}$	1050000	$9.52 \times 10^{-07}$	20	0.05
	$3.81 \times 10^{-04}$	$4.77 \times 10^{-04}$	524000	$1.91 \times 10^{-06}$	19	0.05
	$7.63 \times 10^{-04}$	$9.54 \times 10^{-04}$	262000	$3.82 \times 10^{-06}$	18	0.06
	$1.53 \times 10^{-03}$	$1.91 \times 10^{-03}$	131000	$7.63 \times 10^{-06}$	17	0.06
4	$3.05 \times 10^{-03}$	$3.81 \times 10^{-03}$	65500	$1.53 \times 10^{-05}$	16	0.06
	$6.10 \times 10^{-03}$	$7.63 \times 10^{-03}$	32800	$3.05 \times 10^{-05}$	15	0.07
	$1.22 \times 10^{-02}$	$1.53 \times 10^{-03}$	16400	$6.10 \times 10^{-05}$	14	0.07
3	$2.44 \times 10^{-02}$	$3.05 \times 10^{-03}$	8200	$1.22 \times 10^{-04}$	13	0.08
	$4.88 \times 10^{-02}$	$6.10 \times 10^{-03}$	4100	$2.44 \times 10^{-04}$	12	0.08
	$9.77 \times 10^{-02}$	$1.22 \times 10^{-02}$	2050	$4.88 \times 10^{-04}$	11	0.09
2	0.20	$2.44 \times 10^{-02}$	1024	$9.77 \times 10^{-04}$	10	0.10
	0.39	$4.88 \times 10^{-02}$	512	$1.95 \times 10^{-03}$	9	0.11
	0.78	$9.77 \times 10^{-02}$	256	$3.91 \times 10^{-03}$	8	0.13
1	1.56	$1.95 \times 10^{-01}$	128	$7.81 \times 10^{-03}$	7	0.14
	3.13	$3.91 \times 10^{-01}$	64	$1.56 \times 10^{-02}$	6	0.17
	6.25	$7.81 \times 10^{-01}$	32	$3.13 \times 10^{-02}$	5	0.20
0	12.50	12	16	$6.25 \times 10^{-02}$	4	0.25
	25	25	8	0.13	3	0.33
	50	50	4	0.25	2	0.50
	100	100	2	0.50	1	1
	200	200	1	1	0	0

## APÉNDICE B. MODELO PROGRAMADO EN GAMS

### B1. Modelo programado en GAMS para seis corrientes

\$TITLE Modelo de integración másica y en base a propiedades-interceptores-efectos térmicos

OPTION OPTCR=0.0010;

OPTION OPTCA=.010;

OPTION ITERLIM=10000000;

OPTION RESLIM= 10000000;

OPTION MIP = CPLEX;

OPTION LP = CPLEX;

OPTION NLP = CONOPT;

OPTION MINLP =DICOPT;

OPTION SYSOUT=ON;

\$ONEMPTY;

SETS

I	NUMBER OF PROCESS SOURCES	/1*6/
J	NUMBER OF PROCESS SINKS	/1*6/
R	NUMBER OF FRESH SOURCES	/1*3/
P	PROPERTIES	/COMP,CP,T,PH,A,TOX,DENSITY,VISCOSITY,ODOR,H/
PINT(P)	PROPERTIES INTERCEPTED	/COMP,CP,T,PH,TOX,ODOR/
PNINT(P)	PROPERTIES NOT INTERCETED	/A,DENSITY,VISCOSITY,H/
INT1	INTERCEPTORS FOR THE RECOVERY OF POLLUTANTS	/REC1,REC2,REC3/
INT2	INTERCEPTORS FOR THE TOXICITY	/TOX1,TOX2,TOX3/
INT3	INTERCEPTORS FOR THE ODOR	/IO1,IO2,IO3/
INT4	INTERCEPTORS FOR THE NEUTRALIZATION	/NEU1,NEU2,NEU3,NEU4,NEU5/
INT5	INTERCEPTORS FOR TEMPERATURE	/T1,T2,T3,T4,T5/

PSINKMAX(P) PROPERTIES CONSTRAINED BY THE SINKS MAXIMUM  
/COMP,CP,T,PH,DENSITY,VISCOSITY,H/

PSINKMIN(P) PROPERTIES CONSTRAINED BY THE SINKS MINIMUM  
/COMP,CP,T,PH,DENSITY,VISCOSITY,H/

PSINK(P) PROPERTY CONSTRAINED IN THE PROCESS SINKS  
/COMP,CP,T,PH,A,DENSITY,VISCOSITY,H/

PENVMAX(P) PROPERTIES CONSTRAINED BY THE ENVIRONEMNT  
/COMP,CP,T,PH,TOX,ODOR,H/

PENVMIN(P) PROPERTIES CONSTRAINED BY THE ENVIRONMENT /PH/

PWASTE(P) PROPERTIES CONSTRAINED BY THE ENVIRONMENT  
/COMP,CP,T,PH,TOX,ODOR,H/;

\*

PARAMETER HY OPERATIONAL TIME OF THE PLANT HR BY YEAR /8000/

KY FACTOR DE ANUALIZACIÓN /0.003/

DEL MINIMUM VALUE FOR FLOWRATE /1/;

PARAMETER WSOURCE(I) SOURCES FLOWRATES

/1 1088

2 816

3 1587

4 698

5 1791

6 1351

/;

PARAMETER GSINK(J) SINKS FLOWRATES

/1 544

2 1152

3 446

4 712

5 521

6 394

;/

TABLE PINSOURCE(I,P) IN SOURCE PROPERTIES

	COMP	CP	T	PH	TOX	A	DENSITY	VISCOSITY	ODOR
1	0.460	33.868	348.150	4.8	0.5	1	999.72	1.034	0.0
2	0.570	33.789	338.150	4.7	0.9	1	1137.61	0.875	0.0001
3	0.490	33.610	313.150	5.2	0.7	1	1133.98	1.241	0.001
4	0.001	33.658	320.150	7.9	1.8	1	884.51	1.520	0.002
5	0.005	33.644	318.150	8.2	5.4	1	931.68	0.987	0.0015
6	0.054	33.631	316.150	7.5	1.4	1	1061.41	1.201	0.0013

;

TABLE PINSINKMAX(J,PSINKMAX) IN SINKS CONSTRAINTS MAXIMUM

	COMP	CP	T	PH	DENSITY	VISCOSITY
1	0.050	33.909	353.150	9.5	791	1.204
2	0.150	33.868	348.150	8.4	859	1.340
3	0.015	33.789	338.150	7.9	913	1.300
4	0.001	33.845	345.150	7.5	728	1.100
5	0.010	33.786	337.640	8.4	850	1.250
6	0.0005	33.885	350.150	9.4	864	1.350

;

TABLE PINSINKMIN(J,PSINKMIN) IN SINKS CONSTRAINTS MINIMUM

	COMP	CP	T	PH	DENSITY	VISCOSITY
1	0.001	33.751	333.150	4.3	1338	0.840
2	0.001	33.547	303.150	5.8	1304	0.740
3	0.001	33.518	298.150	6.8	1290	0.990
4	0.00	33.705	326.870	4.5	1385	0.740
5	0.0001	33.658	320.150	5.6	1428	0.860
6	0.00	33.644	318.150	5.7	1304	0.820

;

TABLE PINFRESH(R,P) IN FRESH SOURCE PROPERTIES

	COMP	CP	T	TOX	PH	A	DENSITY	VISCOSITY	ODOR
1	0.00	33.518	298.150	0.0	6.8	1	999.72	1.002	0.0
2	0.01	33.579	308.150	0.1	7.0	1	1001.99	0.992	0.01
3	0.05	33.611	313.150	0.8	7.5	1	997.00	1.005	0.001

;

PARAMETER CONSENVMAX(PENVMAX) MAXIMUM ENVIRONMENTAL CONSTRAINT

/COMP 0.01

CP 33.579

T 308.150

PH 9.0

TOX 0.000

ODOR 0.1

/;

PARAMETER CONSENVMIN(PENVMIN) MINIMUM ENVIRONMENTAL CONSTRAINT

/PH 5.5

/;

PARAMETER ALFA(P,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) EFFICIENCY FOR PROPERTY INTERCEPTION INT

/

COMP . REC1 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T1\*T5 0.98

COMP . REC2 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T1\*T5 0.85

\*

T . REC1\*REC3 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T1 0.3

T . REC1\*REC3 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T2 0.5

T . REC1\*REC3 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T3 -0.2

T . REC1\*REC3 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T4 -0.4

CP . REC1 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T1 -0.01

CP . REC2 . TOX1\*TOX3 . IO1\*IO3 . NEU1\*NEU5 . T1 0.02

```

CP . REC1 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T2 0.009
CP . REC2 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T2 -0.05
CP . REC1 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T3 0.02
CP . REC2 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T3 -0.01
CP . REC1 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T4 -0.03
CP . REC2 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T4 0.03

DENSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T1 0.01
DENSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T2 0.03
DENSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T3 -0.05
DENSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T4 -0.07

VISCOSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T1 0.02
VISCOSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T2 0.05
VISCOSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T3 -0.04
VISCOSITY . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T4 -0.06

*

TOX . REC1*REC3 . TOX1 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T1*T5 1.00
TOX . REC1*REC3 . TOX2 . IO1*IO3 . NEU1*NEU5 . T1*T5 0.90

ODOR . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1 . NEU1*NEU5 . T1*T5 0.80
ODOR . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO2 . NEU1*NEU5 . T1*T5 0.55

PH . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU1 . T1*T5 0.10
PH . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU2 . T1*T5 0.05
PH . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU3 . T1*T5 -0.10
PH . REC1*REC3 . TOX1*TOX3 . IO1*IO3 . NEU4 . T1*T5 -0.05

/;

*

PARAMETER POUTPIN(I,P,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) OUT PIN PREPERTY FOR STREAM I;
POUTPIN(I,PNINT,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=PINSOURCE(I,PNINT);

```

```

POUTPIN(I,PINT,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=(1-
ALFA(PINT,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*PINSOURCE(I,PINT);

DISPLAY POUTPIN;

POUTPIN(I,'H',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=POUTPIN(I,'CP',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)*POUTPIN(I,'T',INT
1,INT2,INT3,INT4,INT5);

POUTPIN(I,'PH',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=POUTPIN(I,'A',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)*POUTPIN(I,'PH',IN
T1,INT2,INT3,INT4,INT5);

*

PINSOURCE(I,'PH')= PINSOURCE(I,'A')*PINSOURCE(I,'PH');

PINSOURCE(I,'DENSITY')=1/PINSOURCE(I,'DENSITY');

PINSOURCE(I,'VISCOSITY')=LOG10(PINSOURCE(I,'VISCOSITY'));

PINSOURCE(I,'TOX')=10**PINSOURCE(I,'TOX');

PINSOURCE(I,'ODOR')=10**PINSOURCE(I,'ODOR');

PINSOURCE(I,'H')=PINSOURCE(I,'CP')*PINSOURCE(I,'T');

*

PINSINKMAX(J,'DENSITY')=1/PINSINKMAX(J,'DENSITY');

PINSINKMAX(J,'VISCOSITY')=LOG10(PINSINKMAX(J,'VISCOSITY'));

PINSINKMAX(J,'H')=PINSINKMAX(J,'CP')*PINSINKMAX(J,'T');

*

PINSINKMIN(J,'DENSITY')=1/PINSINKMIN(J,'DENSITY');

PINSINKMIN(J,'VISCOSITY')=LOG10(PINSINKMIN(J,'VISCOSITY'));

PINSINKMIN(J,'H')=PINSINKMIN(J,'CP')*PINSINKMIN(J,'T');

*ENVIRONMENTAL CONSTRAINTS

CONSENVMAX('TOX')=10**CONSENVMAX('TOX');

CONSENVMAX('ODOR')=10**CONSENVMAX('ODOR');

CONSENVMAX('H')=CONSENVMAX('CP')*CONSENVMAX('T');

*

PINFRESH(R,'PH')=PINFRESH(R,'A')*PINFRESH(R,'PH');

```

```

PINFRESH(R,'DENSITY')=1/PINFRESH(R,'DENSITY');

PINFRESH(R,'VISCOSITY')=LOG10(PINFRESH(R,'VISCOSITY'));

PINFRESH(R,'TOX')=10**PINFRESH(R,'TOX');

PINFRESH(R,'ODOR')=10**PINFRESH(R,'ODOR');

*

POUTPIN(I,'DENSITY',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=1/POUTPIN(I,'DENSITY',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5);

POUTPIN(I,'VISCOSITY',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=LOG10(POUTPIN(I,'VISCOSITY',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5));

POUTPIN(I,'TOX',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=10**(POUTPIN(I,'TOX',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5));

POUTPIN(I,'ODOR',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=10**(POUTPIN(I,'ODOR',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5));

*

PARAMETER CF(R) COST FOR THE FRESH SOURCE R

/1    0.009

2    0.006/;

PARAMETER C1(INT1) OPERATIONAL COST FOR INTERCEPTORS INT1

/REC1    0.0065

REC2    0.0033

REC3    0/;

PARAMETER C2(INT2) COST FOR INTERCEPTORS INT2

/TOX1    0.0098

TOX2    0.0075

TOX3    0/;

PARAMETER C3(INT3) COST FOR INTERCEPTORS INT3

/IO1    0.0065

IO2    0.0032

IO3    0/;

```

PARAMETER C4(INT4) COST FOR INTERCEPTORS INT4

/NEU1 0.063

NEU2 0.018

NEU3 0.065

NEU4 0.019

NEU5 0/;

PARAMETER C5(INT5) COST FOR INTERCEPTORS INT4

/T1 0.06

T2 0.03

T3 0.055

T4 0.01

T5 0/;

PARAMETER COSTFIJO1(INT1) FIXED COST FOR INTERCEPTORS INT1

/

REC1 3000

REC2 2500

REC3 0/;

PARAMETER COSTFIJO2(INT2) FIXED COST FOR INTERCEPTORS INT2

/

TOX1 2800

TOX2 4000

TOX3 0/;

PARAMETER COSTFIJO3(INT3) FIXED COST FOR INTERCEPTORS INT3

/

IO1 3200

IO2 4500

IO3 0/;

PARAMETER COSTFIJO4(INT4) FIXED COST FOR INTERCEPTORS INT4

/

NEU1 5000

NEU2 3800

NEU3 1000

NEU4 5600

NEU5 0/;

PARAMETER COSTFIJO5(INT5) FIXED COST FOR INTERCEPTORS INT4

/

T1 4000

T2 3800

T3 1500

T4 1600

T5 0/;

PARAMETER COSTVARI1(INT1) VARIABLE COST FOR INTERCEPTORS INT1

/REC1 0.0065

REC2 0.0033

REC3 0/;

PARAMETER COSTVARI2(INT2) VARIABLE COST FOR INTERCEPTORS INT1

/TOX1 0.004

TOX2 0.01

TOX3 0/;

PARAMETER COSTVARI3(INT3) VARIABLE COST FOR INTERCEPTORS INT1

/IO1 0.0045

IO2 0.007

IO3 0/;

PARAMETER COSTVARI4(INT4) VARIABLE COST FOR INTERCEPTORS INT1

/NEU1 0.0035

NEU2 0.0045

NEU3 0.0056

NEU4 0.0012

NEU5 0/;

PARAMETER COSTVARI5(INT5) VARIABLE COST FOR INTERCEPTORS INT1

/T1 0.0045

T2 0.006

T3 0.0036

T4 0.002

T5 0/;

\*

VARIABLE

TAC TOTAL ANNUAL COST;

POSITIVE VARIABLES

FFRESH(R) FRESH WATER FLOWRATE

F(R,J) FRESH FROM R TO J

W1(I,INT1) SEGREGATED FLOWRATE TO INTERCEPTORS INT1

W2(I,INT1,INT2) SEGREGATED FLOWRATE TO INTERCEPTORS INT2

W3(I, INT1,INT2,INT3) SEGREGATED FLOWRATE TO INTERCEPTORS INT3

W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4) SEGREGATED FLOWRATE TO INTERCEPTORS INT4

W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) SEGREGATED FLOWRATE TO INTERCEPTORS INT4

POPINSINK(J,P) PROPERTY OPERATOR OVER PROPERTY P AT THE INLET TO SINK J

G(I,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) FLOWRATE FROM THE PIN TO THE SINKS

GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) FLOWRATE FROM PIN TO THE WASTE

WASTE TOTAL WASTE

PROPWASTE(P) PROPERTY OPERATOR OVER PROPERTY P IN THE WASTE STREAM

\*

HINSINK(J) ENTALPY IN J

HWASTE            ENTALFY FOR WASTE  
 PHINSINK(J)      PH IN J  
 PHWASTE          PH IN WASTE  
 ;  
 BINARY VARIABLES  
 ZIN1(I,INT1)      EXISTENCY FOR INTERCEPTORS INT1  
 ZIN2(I,INT1,INT2)    EXISTENCY FOR INTERCEPTORS INT2  
 ZIN3(I,INT1,INT2,INT3)    EXISTENCY FOR INTERCEPTORS INT3  
 ZIN4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)    EXISTENCY FOR INTERCEPTORS INT4  
 ZIN5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)    EXISTENCY FOR INTERCEPTORS INT5;  
 EQUATIONS  
 OBJ                OBJECTIVE FUNTION PROCESS CONSTRAINTS  
 SEGFRESH(R)        SEGREGATION FOR THE FRESH SOURCES  
 SEGSOURCEINT1(I)      SEGREGATION FOR INTERCEPTORS INT1  
 SEGSOURCEINT2(I,INT1)    SEGREGATION FOR INTERCEPTORS INT2  
 SEGSOURCEINT3(I,INT1,INT2)    SEGREGATION FOR INTERCEPTORS INT3  
 SEGSOURCEINT4(I,INT1,INT2,INT3)    SEGREGATION FOR INTERCEPTORS INT4  
 SEGSOURCEINT5(I,INT1,INT2,INT3,INT4)    SEGREGATION FOR INTERCEPTORS INT5  
 SPLITPIN(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)    SPLITTING FOR THE PIN  
 MASSBALSINK(J)        MASS BALANCE AT THE MIXER PRIOR TO ANY SINK  
 HBALSINK(J)         BALANCE DE ENERGIA  
 PROPBALSINK(J,PSINK)      COMPONENT BALANCE AT THE MIXER PRIOR TO ANY SINK  
 MASBALWASTE          OVERAL MASS BALANCE FOR THE WASTE  
 HBALWASTE            ENTALPY BALANCE FOR WASTE  
 PROPBALWASTE(PWASTE)      COMPONENT BALANCE FOR THE WASTE  
 MAXTSINK(J)          MAXIMUM TEMPERATURE CONSTRAINTS  
 MINTSINK(J)          MINIMUM TEMPERATURE CONSTRAINTS  
 MAXSINKCONST(J,PSINKMAX)    MAXIMUM SINKS CONSTRAINTS

```

MINSINKCONST(J,PSINKMIN) MINIMUM SINKS CONSTRAINTS
MAXENVCONST(PENVMAX) MAXIMUM ENVIRONMENT CONSTRAINTS
MINENVCONST(PENVMIN) MINIMUM ENVIRONMENT CONSTRAINTS
MAXTWASTE T MAX FOR WASTE
LOGZINT11(I,INT1) ACTIVACION DE LAS ZINT1
LOGZINT12(I,INT1) ACTIVACION DE LAS ZINT1
LOGZINT21(I,INT1,INT2) ACTIVACION DE LAS ZINT2
LOGZINT22(I,INT1,INT2) ACTIVACION DE LAS ZINT2
LOGZINT31(I,INT1,INT2,INT3) ACTIVACION DE LAS ZINT3
LOGZINT32(I,INT1,INT2,INT3) ACTIVACION DE LAS ZINT3
LOGZINT41(I,INT1,INT2,INT3,INT4) ACTIVACION DE LAS ZINT4
LOGZINT42(I,INT1,INT2,INT3,INT4) ACTIVACION DE LAS ZINT4
LOGZINT51(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) ACTIVACION DE LAS ZINT5
LOGZINT52(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5) ACTIVACION DE LAS ZINT5
*
PHBALSINK(J) PH BALANCE PARA PH AT THE MIXER PRIOR TO ANY SINK
MAXPHSINK(J) MAXIMUM PH CONSTRAINTS
MINPHSINK(J) MINIMUM PH CONSTRAINTS
PHBALWASTE PH BALANCE FOR WASTE
MAXPHWASTE MAXIMUM PH IN WASTE
MINPHWASTE PH MINIMO EN WASTE
;
*****
*MODEL*****
*****
OBJ..
TAC=E=KY*SUM(I,SUM(INT1,(COSTFIJO1(INT1)*ZIN1(I,INT1)+COSTVARI1(INT1)*W1(I,INT1)+
SUM(INT2,COSTFIJO2(INT2)*ZIN2(I,INT1,INT2)+COSTVARI2(INT2)*W2(I,INT1,INT2)
+SUM(INT3,COSTFIJO3(INT3)*ZIN3(I,INT1,INT2,INT3)+COSTVARI3(INT3)*W3(I,INT1,INT2,INT3)

```

```

+SUM(INT4,COSTFIJO4(INT4)*ZIN4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)+COSTVARI4(INT4)*W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)
+SUM(INT5,COSTFIJO5(INT5)*ZIN5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)+COSTVARI5(INT5)*W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))))))
+HY*SUM(R,CF(R)*FFRESH(R))+
HY*SUM(I,SUM(INT1,C1(INT1)*W1(I,INT1)+SUM(INT2,C2(INT2)*W2(I,INT1,INT2)+
SUM(INT3,C3(INT3)*W3(I,INT1,INT2,INT3)+SUM(INT4,C4(INT4)*W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)
+SUM(INT5,C5(INT5)*W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))))));

SEGFRESH(R)..          FFRESH(R)=E=SUM(J,F(R,J));

SEGSOURCEINT1(I)..     WSOURCE(I)=E=SUM(INT1,W1(I,INT1));

SEGSOURCEINT2(I,INT1).. W1(I,INT1)=E=SUM(INT2,W2(I,INT1,INT2));

SEGSOURCEINT3(I,INT1,INT2).. W2(I,INT1,INT2)=E=SUM(INT3,W3(I,INT1,INT2,INT3));

SEGSOURCEINT4(I,INT1,INT2,INT3).. W3(I,INT1,INT2,INT3)=E=SUM(INT4,W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4));

SEGSOURCEINT5(I,INT1,INT2,INT3,INT4)..
W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)=E=SUM(INT5,W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5));

SPLITPIN(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)..
W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=E=SUM(J,G(I,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))+GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5);

MASSBALSINK(J)..
GSINK(J)=E=SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),G(I,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))+SUM(R,F(R,J));

HBALSINK(J)..
HINSINK(J)*GSINK(J)=E=SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),G(I,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*POUTPIN(I,'H',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))+SUM(R,F(R,J)*PINFRESH(R,'H'));

PROPBALSINK(J,PSINK)$((ORD(PSINK) NE 3) AND(ORD(PSINK) NE 4))..

POPINSINK(J,PSINK)*GSINK(J)=E=SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),G(I,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*POUTPIN(I,PSINK,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))+SUM(R,F(R,J)*PINFRESH(R,PSINK));

MASBALWASTE..
SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))=E=WASTE;

HBALWASTE..
SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*POUTPIN(I,'H',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))=E=WASTE*HWASTE;

PROPBALWASTE(PWASTE)$((ORD(PWASTE) NE 3) AND(ORD(PWASTE) NE 4))..

SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*POUTPIN(I,PWASTE,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))=E=WASTE*PROPWASTE(PWASTE);

MAXTSINK(J)..          HINSINK(J)=L=PINSINKMAX(J,'T')*POPINSINK(J,'CP');

```

```

MINTSINK(J)..      HINSINK(J)=G=PINSINKMIN(J,'T')*POPINSINK(J,'CP');

MAXTWASTE..       HWASTE=L=CONSENVMAX('T')*PROPWASTE('CP');

MAXSINKCONST(J,PSINKMAX)$((ORD(PSINKMAX) NE 3) AND (ORD(PSINKMAX) NE 4))..
POPINSINK(J,PSINKMAX)=L=PINSINKMAX(J,PSINKMAX);

MINSINKCONST(J,PSINKMIN)$((ORD(PSINKMIN) NE 3) AND (ORD(PSINKMIN) NE 4))..
POPINSINK(J,PSINKMIN)=G=PINSINKMIN(J,PSINKMIN);

MAXENVCONST(PENVMAX)$((ORD(PENVMAX) NE 2))..
PROPWASTE(PENVMAX)=L=CONSENVMAX(PENVMAX);

MINENVCONST(PENVMIN)$((ORD(PENVMIN) NE 1))..
PROPWASTE(PENVMIN)=G=CONSENVMIN(PENVMIN);

LOGZINT11(I,INT1).. W1(I,INT1)=L=WSOURCE(I)*ZIN1(I,INT1);

LOGZINT12(I,INT1).. W1(I,INT1)=G=DEL*ZIN1(I,INT1);

LOGZINT21(I,INT1,INT2).. W2(I,INT1,INT2)=L=WSOURCE(I)*ZIN2(I,INT1,INT2);

LOGZINT22(I,INT1,INT2).. W2(I,INT1,INT2)=G=DEL*ZIN2(I,INT1,INT2);

LOGZINT31(I,INT1,INT2,INT3).. W3(I,INT1,INT2,INT3)=L=WSOURCE(I)*ZIN3(I,INT1,INT2,INT3);

LOGZINT32(I,INT1,INT2,INT3).. W3(I,INT1,INT2,INT3)=G=DEL*ZIN3(I,INT1,INT2,INT3);

LOGZINT41(I,INT1,INT2,INT3,INT4)..
W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)=L=WSOURCE(I)*ZIN4(I,INT1,INT2,INT3,INT4);

LOGZINT42(I,INT1,INT2,INT3,INT4).. W4(I,INT1,INT2,INT3,INT4)=G=DEL*ZIN4(I,INT1,INT2,INT3,INT4);

LOGZINT51(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)..
W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=L=WSOURCE(I)*ZIN5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5);

LOGZINT52(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)..
W5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)=G=DEL*ZIN5(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5);

PHBALSINK(J)..
POPINSINK(J,'PH')=E=(SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),G(L,J,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)*POUTPIN(I,'P
H',INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))+SUM(R,F(R,J)*PINFRESH(R,'PH')))/GSINK(J)+1E-9;

MAXPHSINK(J)..    PHINSINK(J)=L=PINSINKMAX(J,'PH');

MINPHSINK(J)..    PHINSINK(J)=G=PINSINKMIN(J,'PH');

PHBALWASTE..
SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),GWASTE(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5)*POUTPIN(I,'PH',INT1,INT2,IN
T3,INT4,INT5))=E=WASTE*PHWASTE;

MAXPHWASTE..     PHWASTE=L=CONSENVMAX('PH');

```

```

MINPHWASTE..      PHWASTE=G=CONSENVMIN('PH');

MODEL SIMPLIFIEDMPI /ALL/;

SIMPLIFIEDMPI.SCALEOPT=1;

SIMPLIFIEDMPI.optfile=1;

WASTE.LO=1;

PROPWASTE.L(PWASTE)=1;

WASTE.UP=SUM(I,WSOURCE(I));

SOLVE SIMPLIFIEDMPI USING MINLP MINIMIZING TAC;

*COSTO POR SEPARADO

PARAMETERS

CFRES  COST FOR FRESH SOURCES

CREC   COST FOR RECOVERY

CTOX   COST FOR TOXICITY

CODOR  COST FOR ODOR

CNEU   COST FOR NEUTRALIZATION

CT     COSTO POR INTERCAMBIO DE CALOR

CTOT   TOTAL COST;

CFRES=SUM(R,CF(R)*FFRESH.L(R))*HY;

CREC=SUM(I,SUM(INT1,C1(INT1)*W1.L(I,INT1)))*HY;

CTOX=SUM((I,INT1,INT2),C2(INT2)*W2.L(I,INT1,INT2))*HY;

CODOR=SUM((I,INT1,INT2,INT3),C3(INT3)*W3.L(I,INT1,INT2,INT3))*HY;

CNEU=SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4),C4(INT4)*W4.L(I,INT1,INT2,INT3,INT4))*HY;

CT=SUM((I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5),C5(INT5)*W5.L(I,INT1,INT2,INT3,INT4,INT5))*HY;

CTOT=CFRES+CREC+CTOX+CODOR+CNEU+CT;

DISPLAY CFRES,CREC,CTOX,CODOR,CNEU,CT,CTOT;

PARAMETER TINSINK(J) TEMPERATURE FOR SINK;

TINSINK(J)=HINSINK.L(J)/(POPINSINK.L(J,'CP')+1E-13);

```

```

PARAMETER TWASTE TEMPERATURE FOR WASTE;
TWASTE=HWASTE.L/(PROPWASTE.L('CP')+1E-13);
PARAMETER PINSINK(J,P);
PINSINK(J,'DENSITY')=1/(POPINSINK.L(J,'DENSITY')+1E-13);
PINSINK(J,'VISCOSITY')=10**POPINSINK.L(J,'VISCOSITY');
PINSINK(J,'COMP')=POPINSINK.L(J,'COMP')
DISPLAY POUTPIN,PINSINK,TINSINK,TWASTE,PHBALSINK.L;

```