



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**INTEGRACIÓN MASICA DE PROCESOS BASADA EN
PROPIEDADES CONSIDERANDO SIMULTÁNEAMENTE
ASPECTOS ECONÓMICOS Y AMBIENTALES**

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

Presentada por:

IQI. Francisco Waldemar Mosqueda Jiménez

Asesores:

Dr. José María Ponce Ortega

Dr. Medardo Serna González

Morelia, Michoc.

Septiembre de 2010

INTEGRACIÓN MASICA DE PROCESOS BASADA EN PROPIEDADES CONSIDERANDO SIMULTÁNEAMENTE ASPECTOS ECONÓMICOS Y AMBIENTALES

Por: Francisco Waldemar Mosqueda Jiménez

Dirigido por: Dr. José María Ponce Ortega y Dr. Medardo Serna González

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo de optimización multiobjetivo para la síntesis de redes de intercambio de masa basado en propiedades considerando simultáneamente los costos del proceso y el impacto ambiental. La función objetivo económica considera el costo de las materias primas y el costo de tratamiento de las corrientes de desecho para aliviar sus propiedades, mientras que la función objetivo que cuantifica el impacto ambiental utiliza la estrategia del Análisis del Ciclo de Vida a través del eco-indicador 99.

El problema es representado por una superestructura que segrega las corrientes de proceso antes del tratamiento a fin de eliminar las no linealidades del sistema. De esta manera, es posible formular un modelo de programación mixto entero no lineal multiobjetivo que garantiza la solución óptima global del problema. El modelo considera requerimientos en los equipos de proceso con base a propiedades de las corrientes, tales como composición, densidad, viscosidad, pH y reflectividad, entre otras, así como regulaciones ambientales para las corrientes de desecho en términos de la composición de materiales altamente peligrosos, toxicidad, demanda química de oxígeno, color, olor, etc.

Una de las ventajas de los balances de propiedades es que permiten modelar adecuadamente a las corrientes de desecho constituidas por un gran número de componentes, cuya caracterización es prohibitiva para propósitos de optimización por medio de técnicas de simulación y/o laboratorio, así como por correlaciones matemáticas.

Cuatro ejemplos son resueltos para mostrar la aplicabilidad del modelo propuesto. Los resultados muestran que la solución con un mínimo costo corresponde a la solución con el máximo impacto ambiental. También se observa que, incluso para un problema de gran tamaño, el tiempo de cómputo es pequeño.

DEDICATORIA

El presente trabajo de tesis de maestría es sinceramente dedicado a mis padres, **Lucia Jiménez Rosado y Waldemar Mosqueda Cruz**, porque mucho se han preocupado por mí desde que era niño y me han enseñado a ser prudente, tener juicio y equidad, además de darme instrucción y dirección para seguir adelante haciendo cosas positivas. Doy gracias y dedico a Dios por permitir que ellos fueran mis padres y puedan disfrutar de este triunfo.

También dedico ampliamente esta tesis a mis hermanos: **Anita Guadalupe Mosqueda Jiménez, Alfredo Mosqueda Jiménez y Lucy Paloma del Carmen Mosqueda Jiménez**, este logro alcanzado se lo debo en parte a ellos y será inspiración para seguir trabajando con honor y valentía, yo los invito a que sigamos trabajando como las hormigas en donde no hay capitán, ni jefe, ni algo por el estilo, donde todos somos iguales. Doy gracias señor por haberme dado como hermanos a estos seres maravillosos.

A otras personas que dedico esta tesis son a mis abuelos fallecidos: **Mario Mosqueda Sánchez y Alfredo Jiménez Cabrera** y a mis abuelas: **Anita Rosado Caraveo y Guadalupe Pérez Cruz**. Personas que han demostrado querer a nuestro país México, dando ejemplos de honradez, trabajo, humildad, y muchos otros valores.

En este párrafo dedico la tesis a mis sobrinos **Valeria Guadalupe Mosqueda Pinto, José Roberto Ocampo Mosqueda, José Ricardo Ocampo Mosqueda, José Raymundo Ocampo Mosqueda** y aunque mi hermanita Paloma Mosqueda aun no tiene hijos, también se la dedico a sus posibles futuros hijos, ellos pertenecen a nuestro México, les dedico la tesis, para que en un futuro sean hombres y mujeres de bien y sigan el ejemplo de las hormigas.

Por ultimo quiero dedicar la tesis a tesis a todos los tíos, primos y demás personas de mi familia por parte de mi madre y por parte de mi padre.

AGRADECIMIENTO

Primeramente agradecer a Dios por permitir alcanzar esta meta de maestro en ciencias en Ingeniería Química.

A mi familia que siempre me han brindado su amor, cariño, apoyo y me han impulsado a seguirme preparando, gracias por sus consejos.

Agradezco al **Dr. José María Ponce Ortega** por haberme encaminado en el desarrollo de este trabajo. Gracias por sus consejos, críticas y correcciones. Gracias también por impulsarme a ser cada día mejor y dejar desarrollarme como persona y dentro de la optimización de procesos.

Deseo agradecer al **Dr. Medardo Serna Gonzales** por haberme dado la oportunidad de trabajar y abierto las puertas de su grupo de trabajo en la Universidad Michoacana. También de encaminarme a trabajar con rectitud y entusiasmo, siempre lo recordare y aplicare.

Agradezco al Profesor **Mahmoud M. El-Halwagi** de la Universidad de Texas A&M por haberme permitido hacer la estancia en esta universidad y mejorar en lo que se refiere a Integración de procesos.

A los miembros del comité de sinodales, Dr. Rafael Maya Yescas, Dr. Jaime Agustín Castro Montoya y MC. Gabriel Martínez Herrera., gracias por su tiempo y sus valiosas aportaciones para la calidad de esta tesis.

Doy gracias a la **Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo** y en especial al *posgrado en ciencias en Ingeniería Química* por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de maestría.

Doy gracias tanto a la Preparatoria Dos y a la facultad de Ingeniería Química de la **Universidad Autónoma de Yucatán**, por haberme dado los conocimientos básicos de matemática y Ingeniería Química, el cual sin ellos no viese sido posible realizar los estudios de Maestría.

Gracias al *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACYT) por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría, así como por el apoyo recibido para realizar una estancia en *Texas A&M University*.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	i
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
TABLA DE CONTENIDO	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	x
CAPITULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Objetivo general	7
1.2.1. Objetivos específicos	7
1.3. Justificación	8
1.4. Hipótesis	8
CAPITULO II MARCO TEÓRICO	9
2.1. Integración de procesos	9
2.1.1 Integración másica	9
2.1.2 Integración de propiedades	14
2.3. Análisis del Ciclo de Vida (LCA)	21
2.4 Metodología del Análisis del Ciclo de Vida	22
2.4.1 Fase I: Definición de metas y alcance	24
2.4.2 Fase II: Análisis de inventario	25
2.4.3 Fase III: Análisis de impacto	26
2.4.4 Fase IV: Interpretación	26
2.5 Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida al diseño de procesos	27
CAPITULO III. METODOLOGÍA	28
3.1. Esquema general del modelo propuesto	28
3.2. Formulación del modelo	31

3.2.1. Función objetivo	31
3.2.2. Función objetivo económica	32
3.2.3. Función objetivo ambiental	32
3.2.4. División de los recursos frescos	35
3.2.5. División de los recursos y envío al interceptor de propiedades	36
3.2.6 División de los recursos a la salida de la red de tratamiento de propiedades	37
3.2.7. Balances de masa en el punto de mezclado antes de entrar a cualquier equipo de proceso	38
3.2.8. Balances de propiedades en el punto de mezclado hacia algún equipo de proceso	38
3.2.9. Balance de masa para las corrientes de desecho	39
3.2.10. Balances de propiedades para las corrientes de desecho	39
3.2.11. Requerimientos de los equipos de proceso	39
3.2.12. Requerimientos ambientales	40
3.3. Estrategia de solución al problema	40
3.4. Relajación de las no linealidades del modelo para obtener una solución óptima global	43
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES	46
4.1. Ejemplo 4.1	46
4.2. Ejemplo 4.2	66
4.3. Ejemplo 4.3	73
4.4. Ejemplo 4.4	79
CAPITULO V. CONCLUSIONES	84
CAPITULO VI. PERSPECTIVAS	85
LITERATURA CITADA	88
NOMENCLATURA	95
SIMBOLOGIA	96
INDICES	97
Apéndice A	98

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1.1 Representación del problema de síntesis de MEN	2
1.2 Representación del problema de síntesis de MEN con la estrategia de reciclado y reuso	3
1.3 Proceso con integración másica	4
1.4 Límites del estudio en el Análisis del Ciclo de Vida (LCA)	7
2.1 Distribución de los recurso a equipos de proceso	12
2.2 Representación de un problema de reuso de materiales con base en propiedades	15
2.3 Marco teórico para la intercepción y distribución de propiedades	18
2.4 Representación para la integración de la masa y propiedades incluyendo tratamiento de los desechos (reciclo directo)	20
2.5 Integración de la masa con interceptor de propiedades con reciclado y reuso	21
2.6 Fases de la metodología del LCA	24
2.7 Fase de inventario para un proceso químico	25
2.8 Análisis de impacto	26
3.1 Superestructura para la red de intercepción de propiedades	30
3.2 Procedimiento general para el cálculo del eco-indicador 99	33
3.3 Representación detallada del cálculo del eco-indicador 99	34
3.4 División de los recursos frescos r hacia los equipos de proceso j	35
3.5 División de recursos al interceptor de propiedades	36
3.6 División de los recursos a la salida de la red de interceptores de propiedades	37
3.7 Representación de una curva Pareto	42
4.1 Esquema general simplificado del proceso de producción del fenol y acetona partir de cumeno.	47
4.2 Diagrama de flujo del proceso del fenol	48
4.3 Esquema de bombeo de agua al proceso del fenol	52

4.4	Relación entre el número de potencia y el de reynolds en tanques con 4 bafles ($W_b=0.1D_T$). 1. Turbina de 6 aspas planas verticales $W=0.2D_T$. 2. Impulsor de 2 paletas planas verticales, $W=0.2D_T$. 3. Propela marina 3 aspas con paso cuadrado. N: revoluciones por segundo	56
4.5	Solución para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el costo total anual	61
4.6	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el costo total anual	61
4.7	Solución para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el impacto ambiental	62
4.8	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el impacto ambiental	62
4.9	Solución Pareto para el Ejemplo 4.1	63
4.10	Solución óptima para Ejemplo 4.1 obtenida con el método de programación multiobjetivo Goal	64
4.11	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 por el método de programación Goal	64
4.12	Diagrama de flujo de proceso sin integración considerado para el Ejemplo 4.2	67
4.13	Solución para el ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el costo total anual	69
4.14	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el costo total anual	69
4.15	Solución para el Ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el impacto ambiental	70
4.16	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el impacto ambiental	70
4.17	Frontera Pareto para el Ejemplo 4.2	71
4.18	Solución óptima para el Ejemplo 4.2 usando el método Goal	71
4.19	Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 por el	

	método de programación Goal	72
4.20	Frontera Pareto para el Ejemplo 4.3	74
4.21	Solución para el mínimo costo del Ejemplo 4.3	76
4.22	Solución para el mínimo IA del Ejemplo 4.3	77
4.23	Solución óptima con el método Goal para el Ejemplo 4.3	78
4.24	Diagrama de flujo del proceso de desengrasado de metal	80
4.25	Estructura óptima minimizando exclusivamente el costo total anual del ejemplo 4.4	81
4.26	Minimización de impacto ambiental (máximo costo) del ejemplo 4.4	81
4.27	Frontera Pareto para el Ejemplo 4.4	82
4.28	Estructura óptima, solución Goal del ejemplo 4.4	82
6.1	Esquema de recicló y reuso de una superestructura considerando el mezclado de corriente	85

LISTA DE TABLAS

Tablas	Página
2.1 Operadores de propiedades comunes	17
4.1 Características de los recursos frescos y de los recursos del proceso para el Ejemplo 4.1	48
4.2 Requerimientos ambientales basados en propiedades para el ejemplo 4.1	49
4.3 Factor de conversión y costo para los interceptores permisibles	49
4.4 Requerimiento en los equipos de proceso para el Ejemplo 4.1	50
4.5 Eco-indicadores para emisiones del Fenol	50
4.6 Eco-Indicadores para el bombeo del agua al proceso del fenol	54
4.7 Concentración utilizada en el tratamiento de neutralización	57
4.8 Eco-indicador para ácido sulfúrico en relación a emisiones y recursos de la planta de ácido sulfúrico	58
4.9 Eco-indicadores por kilogramo de desecho en relación a ácido sulfúrico con $\alpha = 0.3$ y $\alpha = 0.5$	58
4.10 Eco-indicador para Hidróxido de sodio (base) en relación a emisiones y desecho	59
4.11 Eco-indicador por kilogramo de desecho en relación a la base con $\alpha = -0.3$ y $\alpha = -0.5$	59
4.12 Resultados para el Ejemplo 4.1	65
4.13 Requerimiento para las unidades de proceso para el Ejemplo 4.2	67
4.14 Datos para los recursos del Ejemplo 4.2	68
4.15 Eco-indicadores para los límites del Ejemplo 4.2	68
4.16 Factor de conversión y costo de los interceptores permisible para el Ejemplo 4.2	68
4.17 Resultados para el Ejemplo 4.2	72
4.18 Datos de los equipos del Ejemplo 4.3	73
4.19 Datos de Corrientes del Ejemplo 4.3	74
4.20 Eco-indicadores para el Ejemplo 4.3	75
4.21 Resultados para el Ejemplo 4.3	79

4.22	Datos de los recursos del proceso del Ejemplo 4.4	80
4.23	Datos de los equipos de proceso del Ejemplo 4.4	80
4.24	Eco-indicadores para el ejemplo 4.4	83
4.25	Resultados para el Ejemplo 4.4	83

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Los modelos de optimización, que comúnmente proponen los ingenieros para sistemas de procesos, se centran, en general, en la minimización exclusiva de una función objetivo económica, sujeta al cumplimiento de balances de masa y energía, ecuaciones de diseño y restricciones de operación. Generalmente, esta aproximación da lugar a plantas industriales que producen emisiones de contaminantes, y descargas de desechos hacia el ambiente, que causan graves daños a la salud humana, así como un deterioro a la fauna y flora. Afortunadamente esta situación ha empezado a cambiar, de modo tal que actualmente para ser competitivos a nivel global, es necesario incluir aspectos ambientales, simultáneamente con los aspectos económicos, de los procesos en los modelos de optimización que se proponen.

La incorporación de problemas ambientales, a los procedimientos tradicionales de optimización, se realizó de manera indirecta en la década de los años 70s, cuando se publicaron los primeros trabajos, para minimizar el consumo de energía de plantas industriales, a través del diseño e implementación de redes de intercambio de calor (HENs). En las HENs se aprovecha el excedente de energía térmica, de las corrientes calientes del proceso, para calentar las corrientes frías, obteniéndose como resultado, ahorros de energía tanto de los servicios externos de calentamiento y enfriamiento, aunados a los económicos.

Una de las herramientas más usadas para la prevención de la contaminación, es la síntesis de redes de intercambio másico (MENs), cuyo problema y solución fue originalmente formulado por El-Halwagi y Manousiouthakis (1989), tomando como función objetivo la minimización de los costos de un proceso. Para el desarrollo de una MEN, se especifican el número N_r de corrientes ricas ó recursos del proceso ó desechos del proceso, que están constituidas por componentes que pueden ser aprovechados de nuevo, en los equipos de proceso, así como el número N_s de agentes de separación másicos llamados MSAs. Como

ejemplos de estos agentes se tienen a solventes, adsorbentes y resinas de intercambio iónico, entre otros. La solución del problema de síntesis de MENs, consiste en una red o estructura óptima de intercambio másico, donde se transfieran ciertas especies de las corrientes ricas a los MSAs en la forma más económica posible. La Figura 1.1 muestra una representación simplificada del problema de síntesis de MENs.

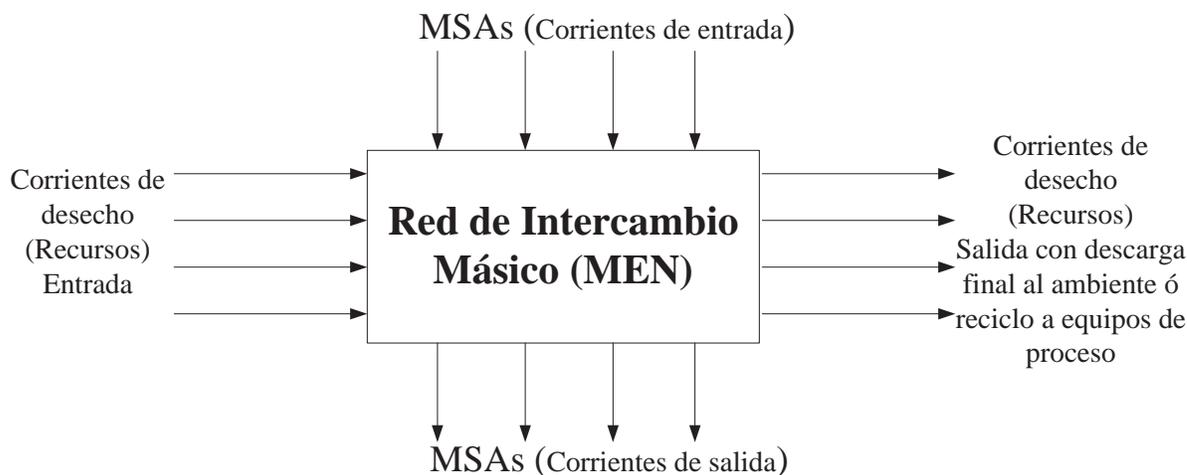


Figura 1.1 Representación del problema de síntesis de MEN

Una forma de visualizar de manera más amplia la síntesis de las MENs, es por medio de estrategias reportadas en el área de optimización de reciclaje y reuso de materiales, las cuales dan sustento al presente trabajo. Estas estrategias permiten diversas alternativas estructurales, tomando en consideración la segregación, intercepción, reciclaje y reuso de las corrientes propias del proceso, para obtener la red óptima de intercambio másico, con fines de minimizar los costos del uso de recursos frescos y de implementación de la MEN.

Las estrategias de reciclaje y reuso (El-Halwagi *et al.*, 2003), hacen uso de las corrientes o recursos propios del proceso en una unidad de la planta industrial, o el envío de las corrientes al depósito de desechos. En esta estrategia, cada equipo tiene un número de requerimientos que pueden ser el flujo y la composición; por su parte. Si un recurso del proceso satisface estos requerimientos se envían en forma de reciclaje directo a los equipos. Por otra parte, si los recursos violan estos requerimientos, se usa la segregación, el mezclado y la intercepción o tratamiento para dejar en condiciones tales al flujo en turno para que

posteriormente pueda ser reusados en los equipos o descargado al ambiente. En conclusión, las estructuras de reciclo y reuso conforman redes de trabajo óptimas de intercambio másico, las cuales están conformadas por recursos del proceso, interceptores o equipos de tratamiento del flujo, equipos de proceso y depósitos.

En la Figura 1.2 se representa una MEN con estrategia para el reciclo y reuso donde se utilizan los MSAs para la intercepción de los desechos. Está implica utilizar nuevas unidades de operación con el propósito de mejorar la composición y el flujo de las corrientes del proceso para que posteriormente puedan ser enviadas a los equipos de procesamiento. Los interceptores utilizados en las redes de reciclo y reuso con frecuencia son sistemas de separación, como por ejemplo extractores, destiladores, adsorbedores, etc. Para el funcionamiento de los interceptores es necesario usar MSAs y/o agentes de separación energéticos ESAs.

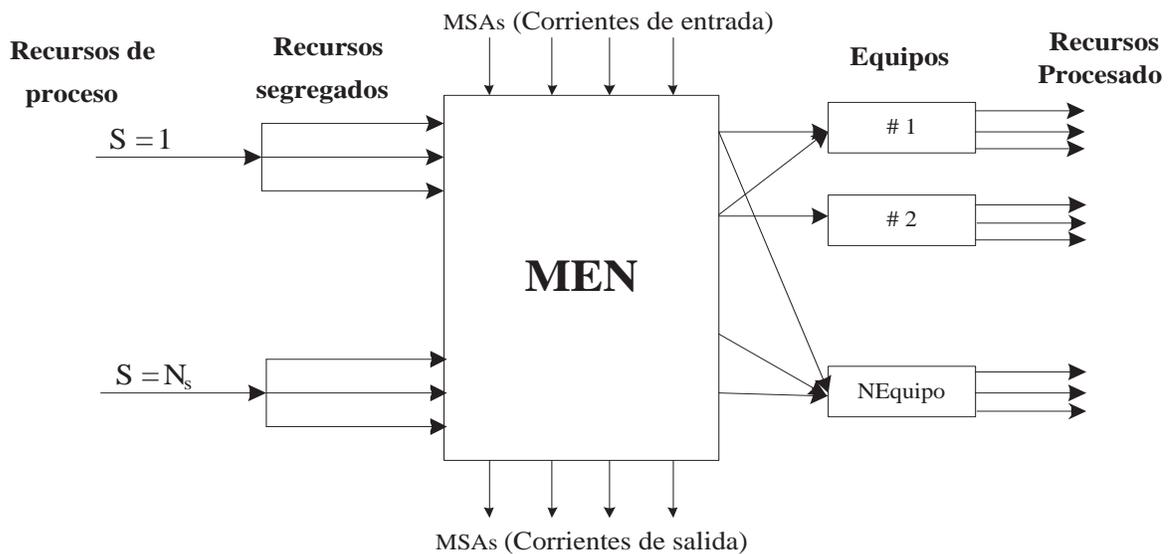
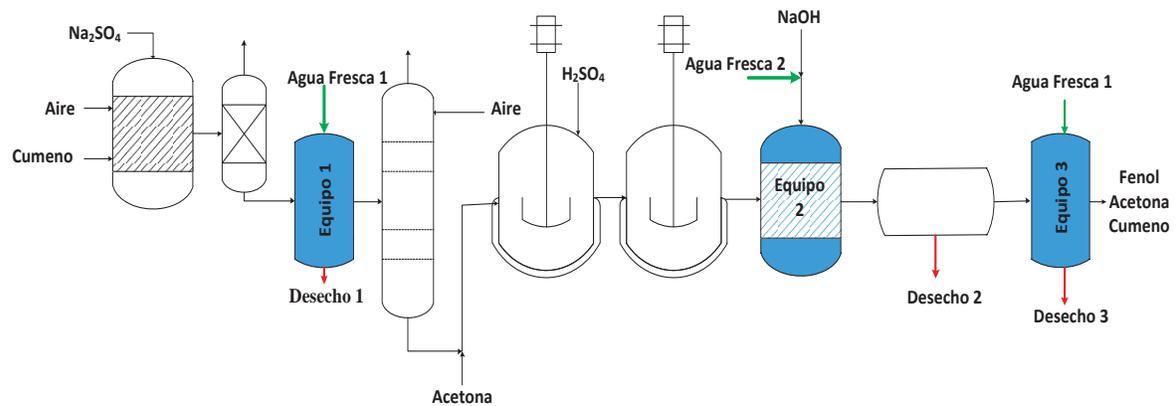


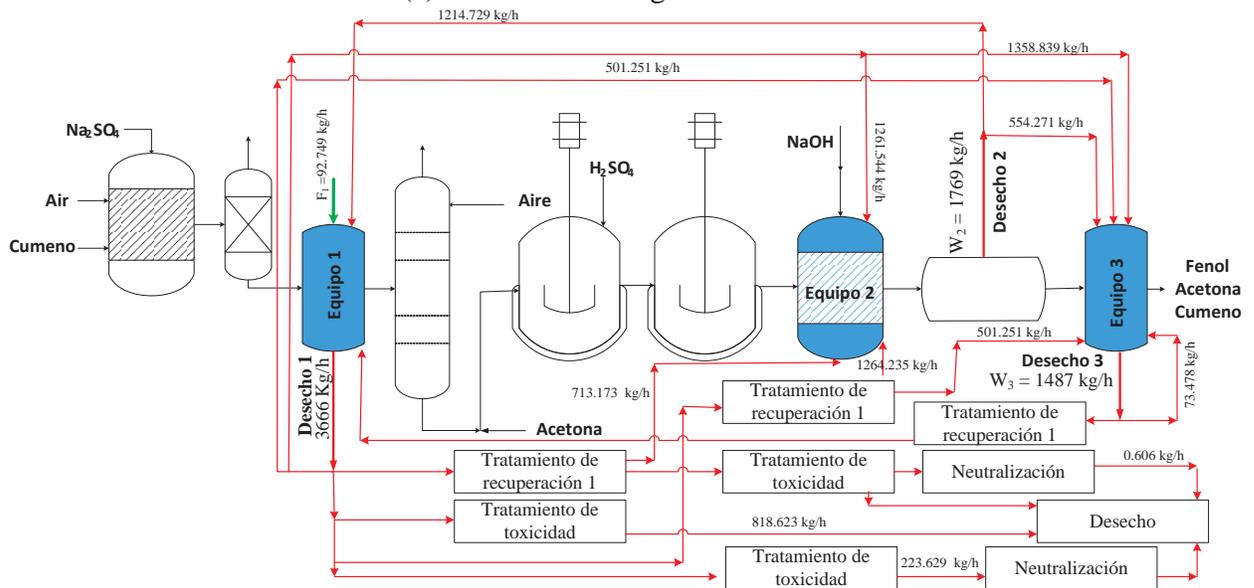
Figura 1.2 Representación del problema de síntesis de MENs con la estrategia de reciclo y reuso

Como motivación al presente trabajo, se muestra un ejemplo de integración másica representado en la Figura 1.3a, el cual es un proceso sin integración másica y la Figura 1.3b muestra el mismo proceso con integración másica, el cual reduce el consumo de recursos frescos y simultáneamente disminuye la cantidad de desechos arrojados al ambiente. Este

resultado se obtiene usando técnicas de integración másica basada en propiedades con estrategias de reciclaje y reuso. El proceso de las Figuras 1.3a y 1.3b es la producción de fenol a partir de cumeno, su descripción es mostrada en el capítulo de resultados del presente trabajo.



(a) Proceso sin integración másica



(a) Proceso Integrado

Figura 1.3 Proceso con integración másica

Otros ejemplos de procesos donde se pueden aplicar estrategias de reciclaje y de reuso son los petroquímico, farmacéutico, alimento, metal, textil, madera etc. Estas industrias se

caracterizan por procesar grandes cantidades de materiales y energía y, por consiguiente, tiene grandes oportunidades de mejoras, tanto económicas, como ambientales.

La integración másica basada en propiedades también hace hincapié en la prevención de la contaminación (El-Halwagi *et al.*, 2004). Esta integración se basa en una aproximación holística para la distribución y manipulación de corrientes, y unidades de proceso, la cual tiene sustento en el seguimiento, ajuste y asignación de funcionalidades a lo largo del proceso, surgiendo como una estrategia importante en respuesta a la problemática existente, por medio del mínimo consumo de materias primas, y la descarga de desperdicios al ambiente en las industrias química y de proceso.

La integración de propiedades surge por la necesidad de tomar en consideración cuestiones ambientales en base a propiedades y no solamente en base a la composición y el flujo de materiales. Algunas propiedades tomadas en cuenta son la toxicidad, la demanda química de oxígeno, el pH, el color y el olor. Fue desde el año 2000 que se han venido publicando un gran número de trabajos que se enfocan en la integración másica basada en propiedades.

Las técnicas propuestas de integración másica y de propiedades de procesos tienen un limitado alcance, porque se centran en la minimización de la masa de los contaminantes generados dentro de los procesos químicos, en lugar de hacerlo con la minimización del impacto ambiental global, en conjunto con la minimización de los costos del proceso. Por ejemplo, la mayoría de los modelos reportados en integración de propiedades sólo consideran la minimización de las corrientes de desechos dando grandes ahorros económicos en planta, pero no consideran la minimización del impacto ambiental del uso de los recursos frescos, tratamiento de los desechos y emisiones que afectan a todo ser viviente. Por lo tanto, no consideran, ni resuelven el problema del efecto negativo que los procesos químicos pueden tener en aspectos biológicos, físicos, culturales y socioeconómicos.

El Análisis del Ciclo de Vida (LCA) (Azapagic y Clift, 1999) fue desarrollado para tomar en cuenta de manera global el impacto ambiental de los procesos. Como se muestra en la Figura 1.4, el LCA es una metodología para identificar y cuantificar el comportamiento

ambiental de un producto, proceso o actividad desde su nacimiento hasta su desaparición. Primeramente, la materia y energía utilizadas en un proceso son identificadas y cuantificadas, así como también los desechos, analizando el impacto de estos desechos en el ambiente y evaluando oportunidades de mejoras ambientales sobre la totalidad del ciclo de vida.

La aplicación del LCA en los modelos de optimización de procesos tiene los siguientes objetivos: En primer lugar, cuantificar y evaluar el comportamiento ambiental de un producto o proceso desde la “cuna” hasta la “tumba”; esto ayuda a los inversionistas a escoger entre alternativas de productos y procesos. Un segundo objetivo es involucrar todos los procesos secundarios al proceso principal, permitiendo desarrollar categorías de impacto: por ejemplo, daño a la salud humanos y al ecosistema. Así, los límites iniciales basados en emisiones de contaminantes o generación de desechos, se reemplazan por un conjunto de indicadores de impactos ambientales, que pueden ser usados en la evaluación cuantitativa de los procesos químicos industriales.

Por lo tanto, para tener alternativas de procesos eficientes, este trabajo propone una nueva representación y formulación matemática para el reciclaje y reuso másico basado en propiedades, en donde se considere simultáneamente la minimización de los costos del proceso y del impacto ambiental que se mide con la metodología del LCA. Para tal efecto, se hace uso de las herramientas de optimización Multi-objetivo, además de métodos de programación matemática.

El modelo propuesto en este trabajo es Mixto Entero No lineal multi-objetivo (moMINLP) y es formulado de manera tal que la mayoría de las no linealidades son eliminadas. La integración del LCA al modelo permite generar alternativas de procesos eficientes y, de entre estas alternativas, escoger la mejor en términos económicos y ambientales.

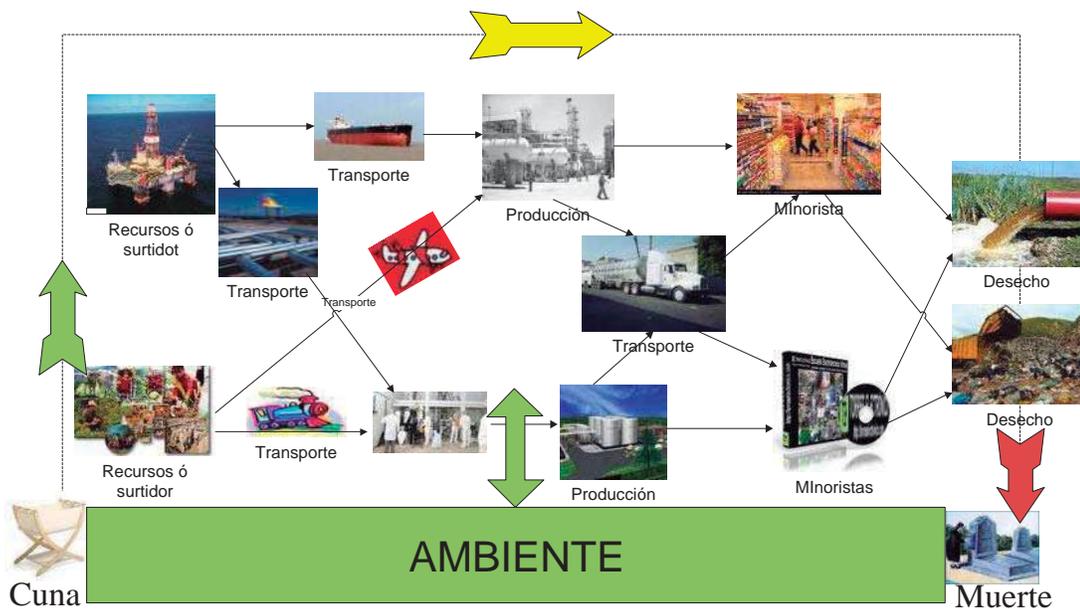


Figura 1.4 Límites del estudio en el Análisis del Ciclo de Vida (LCA)

1.2 Objetivo General

El objetivo general del presente trabajo es desarrollar un modelo de programación Mixto Entero no Lineal Multi-objetivo (moMINLP) que garantice la solución óptima global para la integración másica basada en propiedades considerando simultáneamente la minimización de los costos del proceso y la minimización del impacto ambiental global.

1.2.1 Objetivos específicos

- Proponer un modelo de Programación Mixta Entera no Lineal Multi-objetivo (moMINLP) que permita obtener la solución óptima-Pareto, el cual minimice los costos de los recursos frescos, el costo de tratamiento de propiedades y, al mismo tiempo, el impacto ambiental.
- Implementar el modelo en la plataforma GAMS para su solución.
- Aplicar el modelo a casos de estudio para probar la metodología propuesta.
- Proponer una metodología para la selección óptima de una solución del conjunto Pareto generado.

1.3 Justificación

Todos los días toneladas de desechos son depositadas en el medio ambiente, causando un acelerado e irreversible daño al lugar en que vivimos y afectando de esta manera la vida de todos los seres vivos. Por lo tanto, la protección del ambiente es prioritaria en todo el mundo. Esto quiere decir que se tiene la obligación de controlar y minimizar la cantidad de contaminantes que son descargados al ambiente.

La integración másica basada en propiedades en conjunto con la metodología del LCA, juegan un papel importante para la optimización, diseño y operación de nuevos procesos, ya que a través de estas técnicas se pueden encontrar soluciones óptimas tomando en consideración tanto criterios económicos como ambientales. Es por ello que esta aproximación simultánea se estudia en el presente trabajo.

La importancia principal del presente trabajo radica en tomar en cuenta simultáneamente aspectos económicos y ambientales en el modelo de optimización, logrando tener procesos que sean eficientes en los dos rubros mencionados.

Este trabajo se justifica plenamente al contribuir al beneficio de la sociedad y al cuidado del medio ambiente. Además, se toma en cuenta el proceso, en lo que se refiere a la minimización del costo del uso de recursos nuevos y del tratamiento de los desechos.

1.4 Hipótesis

Se espera que un modelo de optimización que incluya la integración másica basada en propiedades para minimizar los costos de un proceso y al mismo tiempo el LCA para minimizar el impacto ambiental producirá procesos que sean eficientes tanto económica como ambientalmente. De esta manera se espera obtener mejores soluciones que la aproximación tradicional de optimización de procesos, la cual solamente usa criterios económicos sin tomar en cuenta la problemática de la contaminación.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Integración de Procesos

Durante los últimos años se han reportado varios trabajos en el área de optimización de procesos, para lograr un uso eficiente de los recursos, lo que es un factor clave para la competitividad global de las industrias. En este sentido, la integración de procesos ha sido una de las herramientas más usadas desde décadas pasadas para disminuir el consumo de materia y energía y, por lo tanto, los costos de los procesos, además de disminuir la contaminación. La integración de procesos es definida como una aplicación completa para el diseño, reajuste y operación de procesos, la cual hace énfasis en los equipos de las plantas industriales (El-Halwagi; 2006, El-Halwagi; 1997) dividiéndose en tres categorías: integración de calor, integración másica y, el nuevo paradigma que en fechas recientes ha surgido, la integración de propiedades. La integración energética, a través de las redes de intercambio de calor consiste en aprovechar la energía propia del proceso para minimizar el uso de servicios externos y con esto disminuir el costo del proceso; esta metodología surgió en la segunda mitad del siglo XX (Furman y Sahinidis, 2002). Adicionalmente, para resolver problemas de impacto ambiental surge la metodología del Análisis del Ciclo de Vida (LCA). El presente trabajo se centra en la integración másica basada en propiedades y la metodología del LCA. Los conceptos básicos de ambas se discuten a continuación.

2.1.1 Integración másica

Un gran número de estrategias se han reportado en el área de integración másica de procesos, por los grandes beneficios económicos y ambientales que éstas proveen. Específicamente, porque es una metodología holística y sistemática que proporciona el entendimiento del flujo global de la masa dentro de un proceso, esta integración sirve para optimizar la distribución, generación y separación de corrientes y especies a través del proceso (El-Halwagi, 1997; 2006; El-Halwagi y Spriggs, 1998; Dunn y El-Halwagi, 2003). Recientemente se han propuesto metodologías para el reuso de las corrientes de desecho para

minimizar el consumo de recursos frescos y la descarga de desechos al ambiente. En este sentido, la síntesis de redes de reciclado y reuso para el intercambio másico constituye una de las herramientas más poderosas que permite la minimización simultánea del uso de recursos frescos y la descarga de desechos a través del reciclado de las corrientes de desecho. Es importante remarcar que, antes del reciclado, las corrientes de desecho son tratadas para conseguir la concentración necesaria que requieren los equipos y posteriormente son enviadas a estos mismos (El-Halwagi, 2006).

Dunn y El-Halwagi (2003) presentan una revisión bibliográfica de las metodologías propuestas para la síntesis de redes de reciclado y reuso para intercambio másico. Las metodologías reportadas para el intercambio másico se pueden clasificar en técnicas gráficas, técnicas algebraicas y las basadas en modelos de programación matemática.

Wang y Smith (1994) presentaron una metodología para la minimización de desechos dentro de la industria de procesos, por medio de sistemas de tratamiento de efluentes, en base a la composición de dichas corrientes. Posteriormente, Wang y Smith (1994) desarrollaron un enfoque gráfico similar al de Linnhoff (1993), que se basa en las curvas compuestas para redes de intercambio de calor, y determinar el consumo mínimo de los recursos frescos y la descarga mínima de corrientes de desecho al ambiente por la transferencia de las cargas de contaminantes de las corrientes de proceso a las corrientes de agua frescas.

Dhole *et al.* (1996) puntualizan que basar los trabajos en un modelo de cargas de transferencia de masa tiene el inconveniente de que sólo ciertas operaciones, tales como el lavado y la extracción se modelan de esta manera, pero muchas otras unidades de procesos, tales como reactores, intercambiadores de calor, torres de enfriamiento, etc. no pueden ser descritos como operaciones de cargas de transferencia de masa, debido a que el principal problema es el flujo del agua ó los cambios del caudal de agua a través de la operación y no la cantidad de contaminante transferido, en el caso de las torres de enfriamiento pierden significativamente cantidad de agua en forma de evaporación, Por lo tanto, Dhole *et al.* (1996) reportaron una técnica gráfica como alternativa, en la que cada operación relevante es considerada con corrientes de entrada y salida acuosa con diferentes flujos y concentraciones de contaminante. Estos autores relacionaron la concentración de contaminante contra el flujo

entre los recursos y equipos de proceso, también con el objetivo de minimizar el uso de agua y de descargas de desecho. Un trabajo similar es reportado por El-Halwagi y Spriggs (1998).

Polley y Polley (2000) propusieron una metodología para la minimización del agua como recurso fresco, operando los equipos en condiciones óptimas de reciclaje. Específicamente mencionan que el objetivo de los problemas de reciclaje y reuso de materiales es distribuir las corrientes del proceso hacia los equipos de proceso de manera óptima, para minimizar el consumo de recursos frescos.

Adicionalmente, Hallale (2002) propuso un método gráfico para la minimización del uso del agua y desechos de los procesos hacia el ambiente, el método se basa en las curvas compuestas del agua y en el concepto de diagrama de exceso de agua.

Manan *et al.* (2004) reportaron una técnica llamada Análisis de Cascada de Agua (WCA) para establecer la minimización de desecho y consumo de agua en las plantas de proceso y es una analogía a la tabla problema en análisis pinch de calor para minimizar el consumo de energía. Esta técnica es propuesta como una alternativa numérica a las técnicas de diagrama de exceso de agua, eliminando de esta manera las tediosas iteraciones que requiere el método de Hallale (2002).

El-Halwagi *et al.* (2003) propusieron un método para minimizar el uso de recursos frescos usando segregación, mezclado y estrategias de reciclaje y reuso como se muestra en la Figura 2.1. Para ello, primeramente formulan un problema matemático para proveer una solución sistemática; posteriormente por medio de programación matemática logran derivar las condiciones características de la solución óptima del problema. Después, las condiciones óptimas encontradas las transforman en una forma gráfica, donde encuentran el objetivo del uso mínimo de recursos frescos. La gráfica también es usada para la localización del punto pinch del reciclaje y reuso de materiales.

Feng *et al.* (2007) propusieron un método gráfico para determinar los objetivos de regeneración de un sólo contaminante en sistemas de reciclado. Estos autores mencionan que este tipo de sistemas minimizan el consumo de agua y la descarga de desechos en la

industria. Los objetivos a encontrar en forma secuencial son: consumo mínimo de agua (la mínima descarga de aguas residuales), el mínimo caudal de agua regenerada y la concentración de la regeneración óptima.

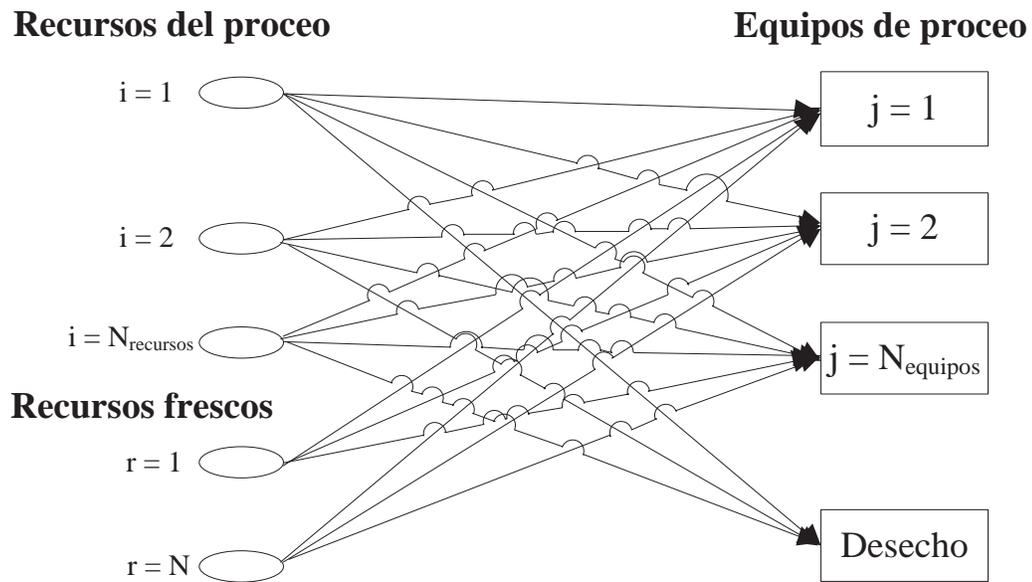


Figura 2.1 Distribución de recursos y equipos de proceso.

Dentro de la clasificación de las técnicas algebraicas, Agrawal y Shenoy (2006) reportaron un algoritmo con el objetivo de minimizar el flujo de las corrientes frescas, el cual se basa en una extensión de las curvas compuestas propuestas para fijar la carga de contaminantes.

Gomes *et al.* (2007) desarrollaron una metodología para minimizar el uso de agua en la industria, enfatizando en el tratamiento de efluentes con un sólo contaminante, teniendo como objetivo la minimización del costo de los recursos frescos. Este trabajo hace referencia a un algoritmo heurístico y un diagrama de recursos de agua para sintetizar las redes de intercambio másico, específicamente para las diferentes situaciones mencionadas a continuación:

1. Reuso de agua.

-
2. Disponibilidad de múltiples recursos externos de agua en la industria.
 3. Pérdidas de agua en las diferentes etapas del proceso.
 4. Requerimientos de flujo.
 5. Regeneración antes de reuso en otras operaciones.
 6. Regeneración seguida del reciclado.

La integración másica también ha sido representada por modelos de programación matemática, para sistemas de tratamiento de las corrientes de desecho. Savelski y Bagajewicz (2000; 2001; 2003) propusieron un modelo para resolver problemas de reciclado y reuso de las redes de intercambio másico (MENS). Ellos proponen la solución del problema que considera el reuso de las corrientes de desecho tomando en cuenta un sólo contaminante con el objetivo de minimizar el consumo de agua total. Alva-Argaez *et al.* (1998; 1999), Benko *et al.* (2000), y Teles *et al.* (2008) presentaron modelos que consideran múltiples contaminantes en la síntesis de MENS.

Gabriel y El-Halwagi (2005) propusieron un modelo de programación matemática para el reuso de materiales y redes de intercepción de recursos del proceso, basado en una representación estructural que permite la formulación de un modelo lineal. Para la optimización de sistemas de tratamiento de desechos se tienen reportadas varias metodologías; una de ellas es la propuesta por Kuo y Smith (1997), quienes consideran la interacción entre el diseño de operaciones de uso de agua y el tratamiento de efluentes en la industria de proceso. Estos autores confirman que el uso de agua puede ser minimizada a través de las estrategias de reuso y reciclado.

Galan y Grossmann (1998) propusieron el diseño óptimo de la distribución de aguas de desecho considerando corrientes multi-componentes, procesándolas por unidades y produciendo así la reducción de varios contaminantes. El modelo propuesto por estos investigadores produce un problema no convexo y a menudo proporciona un mínimo local causando dificultades de convergencia. Es por ello que proponen una solución sucesiva de relajación lineal al modelo.

Hernández-Suárez et al. (2004), Gunaratman et al. (2005), Karuppiah y Grossmann (2006), y Putra y Amminudin (2008) también han hecho contribuciones para la minimización de desechos.

Adicionalmente, varias técnicas se han reportado para la prevención de contaminación por procesos batch. Ver, por ejemplo, a Almato *et al.* (1997, 1999a, 1999b); Majozi *et al.* (2005a, 2005b), Cheng y Chang (2007), Shoaib *et al.* (2008).

2.1.2 Integración de propiedades.

La mayoría de los trabajos propuestos con anterioridad se centran en tomar en cuenta el flujo másico y las composiciones de las corrientes de procesos, dejando a un lado las demás propiedades ó funcionalidades que pueden ser de importancia para los equipos de proceso o el ambiente. Recientemente, Shelley y El-Halwagi (2000), El-Halwagi *et al.* (2003), El-Halwagi *et al.* (2004), Qin *et al.* (2004), Grooms *et al.* (2005), Eljack *et al.* (2005) y Foo *et al.* (2006) han mostrado que la masa es solamente una propiedad de las muchas importantes en las corrientes de proceso. Adicionalmente, estos trabajos mencionan que las restricciones ambientales sobre los desechos industriales están dadas en términos de propiedades tales como toxicidad, pH, color, olor, etc., y los equipos de proceso operan en intervalos dados de conductividad térmica, densidad, pH y viscosidad, entre otras. Y aunque estas propiedades de las corrientes de proceso pueden ser calculadas a través de la composición, el enorme número de componentes de las mezclas de los complejos industriales hace prohibitivo su caracterización. En este sentido, la integración de propiedades muestra ser un gran avance dentro de la integración de proceso.

Dentro de la integración de propiedades Shelley y El-Halwagi (2000) reportaron un conjunto de reglas de mezclado para las propiedades, basadas en experimentos y reglas heurísticas. Y mencionan que cuando las corrientes de un proceso son mezcladas, la propiedad resultante es evaluada como una función del flujo y la propiedad de cada corriente. Este concepto puede ser visualizado de la siguiente manera:

Supongamos que se tiene un conjunto de corrientes con diferentes recursos, cada uno con valor de flujo F_i y un conjunto de propiedades p_i . Cuando estos recursos son mezclados el resultado será un flujo total de $\sum_i F_i$ ó F_T y con propiedad de mezclado principal denominada p_T , la propiedad principal puede ser la composición, densidad, pH, etc., dependiendo de las especificaciones de la mezcla. Entonces Shelley y El-Halwagi (2000) y El-Halwagi *et al.*, (2004) propusieron una regla de mezclado general para la posibilidad de patrones de mezclado entre las propiedades individuales. La regla de mezclado se da a partir de la siguiente ecuación:

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

Cuando varios recursos son mezclados es necesario evaluar la propiedad de mezclado como una función del flujo y propiedad de cada corriente, y se considera la regla de mezclado mostrada en la ecuación 2.1 para estimar la propiedad resultante de la mezcla. El mezclado de corrientes que se menciona pueden visualizarse en los puntos de mezclado de la Figura 2.2. En la Figura 2.2 el signo de interrogación, es debido a la existencia o no de intercepción de los recursos del proceso.

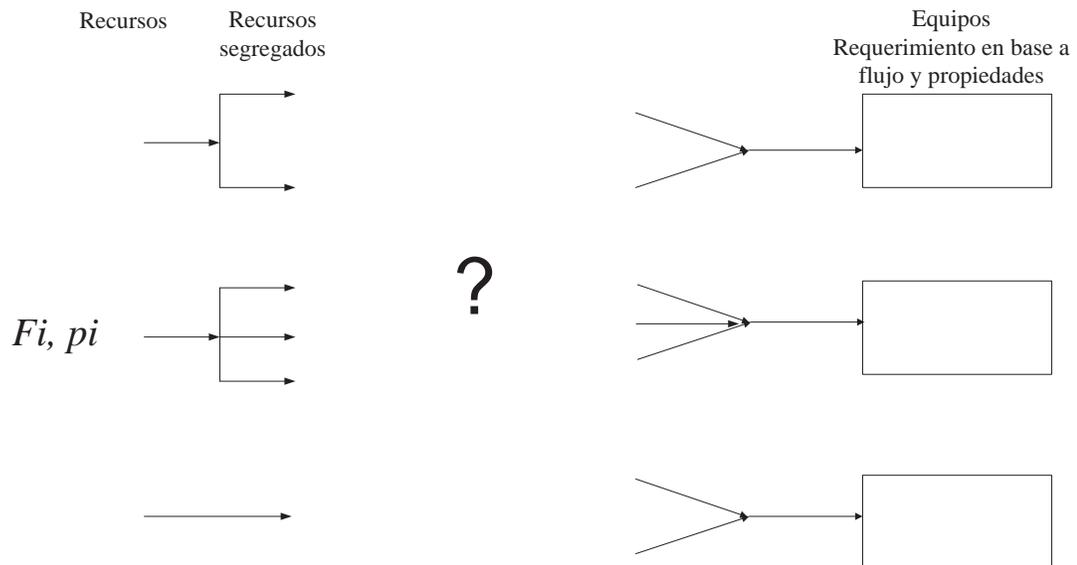


Figura 2.2 Representación de un problema de reuso de material con base en propiedades

En la ecuación 2.1, $\psi(p_T)$ es el operador de propiedad total y es igual a la suma promedio de los operadores de la propiedad individual $\psi(pi)$. Reordenando la ecuación 2.1 resulta la ecuación 2.2.

$$\psi(P_T) = \sum_{i=1}^{Nrecursos} x_i * \psi(P_i) \quad (2.2)$$

Entonces x_i representa la contribución fraccional de los recursos hacia el flujo total de la mezcla y representado de la siguiente manera:

$$x_i = \frac{F_i}{F_T} \quad (2.3)$$

La ecuación 2.2, es ajustada de tal manera que la suma promedio ponderado de los operadores en las propiedades individuales, produce el operador de la propiedad principal del mezclado, numerosas propiedades pueden ser expresadas usando la regla de mezclado de la ecuación 2.2. Un ejemplo puede ser el mezclado de diferentes recursos con densidad individual ρ_i para formar una mezcla con densidad principal ρ , la regla de mezclado para la densidad es la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_i \frac{x_i}{\rho_i} \quad (2.4)$$

Comparando la ecuación 2.4 con la regla general de mezclado de corrientes ecuación 2.2, se concluye que el operador de propiedad para la densidad es dada de la siguiente manera:

$$\psi(P_i) = \frac{1}{\rho_i} \quad (2.5)$$

Similarmente se definen los operadores para propiedades comunes en la Tabla 2.1, reportadas por Ponce-Ortega *et al.* (2010). La ecuación 2.2 es aplicada para un gran rango de propiedades que tienen diferentes patrones de mezclado. Es notorio que algunas reglas de mezclado son lineales, por ejemplo, la composición, la toxicidad, la demanda química de oxígeno, el color y el olor, pero otras son no lineales, por ejemplo: pH, viscosidad, resistividad eléctrica y otras. El alcance de las reglas de mezclado se da para fluidos viscosos y no viscosos, pero no para corrientes de procesos que contienen gases.

La necesidad de tener procesos químicos eficientes se reporta a través de los trabajos de El-Halwagi *et al.* (2004). En su aportación a la comunidad científica resuelven el problema de tener un conjunto de recursos y equipos de proceso con ciertas propiedades y requerimientos, respectivamente; con las dos partes del proceso desarrollaron una técnica gráfica que proporciona el óptimo para la distribución y red de intercepción de propiedades (PIN), dando así un sistema integral de recursos, equipos e interceptores o equipos de tratamiento de propiedades, los objetivos en este trabajo son minimizar el uso de los recursos frescos, minimizar el costo de utilizar corrientes externas, maximizar la utilización de los recursos del proceso satisfaciendo los requerimientos de los equipos de proceso.

Tabla 2.1 Operadores de propiedades comunes

<i>Propiedad</i>	<i>Operador</i>
Composición	$\psi_z(z) = z$
Toxicidad	$\psi_{Tox}(Tox) = Tox$
Demanda química de oxígeno	$\psi_{COD}(COD) = COD$
<i>pH</i>	$\psi_{pH}(pH) = 10^{pH}$
Densidad	$\psi_\rho(\rho) = \frac{1}{\rho}$
Viscosidad	$\psi_\mu(\mu) = \log(\mu)$
Presión de vapor	$\psi_{RVP}(RVP) = RVP^{1.44}$
Resistividad eléctrica	$\psi_R(R) = \frac{1}{R}$
Reflectividad del papel	$\psi_{R_\infty}(R_\infty) = R_\infty^{5.92}$
Color	$\psi_{Color}(Color) = Color^{0.606}$
Olor	$\psi_{Olor}(Olor) = Olor$

La Figura 2.3 muestra la representación hecha por El-Halwagi *et al.* (2004). La estrategia de solución que incluye este trabajo es la combinación de distribución e intercepción; la distribución está compuesta por la segregación y mezclado de las corrientes, mientras que la intercepción envuelve el uso de unidades de procesamiento (usualmente nuevos equipos) para ajustar las propiedades de los diferentes recursos propios del proceso.

El trabajo realizado por Qin *et al.* (2004) contribuye con una técnica algebraica para la integración de propiedades. La caracterización de las corrientes del proceso son descritas usando límites en propiedades y flujos, el problema de distribución de corrientes se hace a través de la adimensionalización del operador de propiedad, entonces lo que se obtiene es un procedimiento algebraico que identifica la distribución óptima en el operador de propiedad.

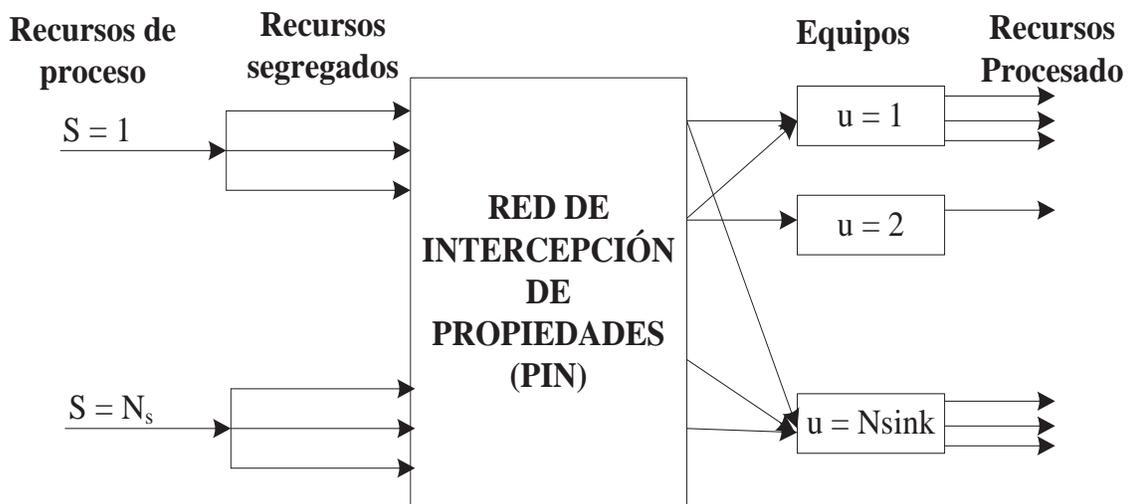


Figura 2.3 Marco teórico para la intercepción y distribución de propiedades

La técnica algebraica propuesta por Qin *et al.* (2004) es desarrollada de la siguiente manera:

Se tiene una planta industrial con un número de corrientes propias del proceso (N_s), que contiene un número específico de propiedades, N_p . Las corrientes mencionadas se usan en un número N_j de equipos del proceso, satisfaciendo los requerimientos de flujo y propiedades. En esta contribución se considera que los equipos deben cumplir con un conjunto de requerimientos en su funcionalidad (propiedades) que son descritas por la ecuación 2.7.

$$P_{p,j}^{\min} \leq P_{p,j} \leq P_{p,j}^{\max} \quad (2.7)$$

Donde: $P = 1, 2, \dots, Np, f = 1, 2, \dots, Nj$.

P es el índice de propiedades y j es el índice de los equipos. Los equipos requieren un límite de flujo en las corrientes utilizadas, dadas por 2.8:

$$F_j^{\min} \leq F_j \leq F_j^{\max} \quad (2.8)$$

Donde $j = 1, 2, \dots, Nj$.

Una estrategia de optimización basada en propiedades para la recirculación y tratamiento de los desechos es la contribución que hace Ponce-Ortega *et al.* (2009), quienes proponen un modelo de programación matemática para optimizar la recirculación de materiales en conjunto con el tratamiento de los desechos para satisfacer las normas ambientales usando la técnica de programación disyuntiva. El modelo presentado es usado para minimizar el costo total anual del sistema, que incluye el costo de las materias primas, el costo de las tuberías para la integración del proceso y el costo de tratamiento de propiedades.

Todas las formulaciones previas están basadas en la composición de las corrientes de desechos y que estas corrientes están constituidas por varios componentes, por lo que la caracterización de estas corrientes en base a la composición es una tarea casi imposible en los procesos de optimización. Para superar esta desventaja, Ponce-Ortega *et al.* (2009) proponen la formulación de un modelo para la optimización del reciclaje-reuso de redes de intercambio másico junto con el tratamiento de las corrientes de desecho para satisfacer un conjunto de regulaciones ambientales, tales como la composición, toxicidad, demanda química de oxígeno, potencial de hidrógeno, color y olor. Este trabajo se basa en el concepto de balances de propiedades propuesto por El-Halwagi *et al.* (2004), que es formulado por medio de la representación de la Figura 2.4.

El objetivo del trabajo consiste en encontrar la estructura óptima en lo que se refiere a masa y propiedades que incluye la estrategia de recirculación y que reúna las restricciones ambientales de los desechos y minimice el costo total anual del proceso.

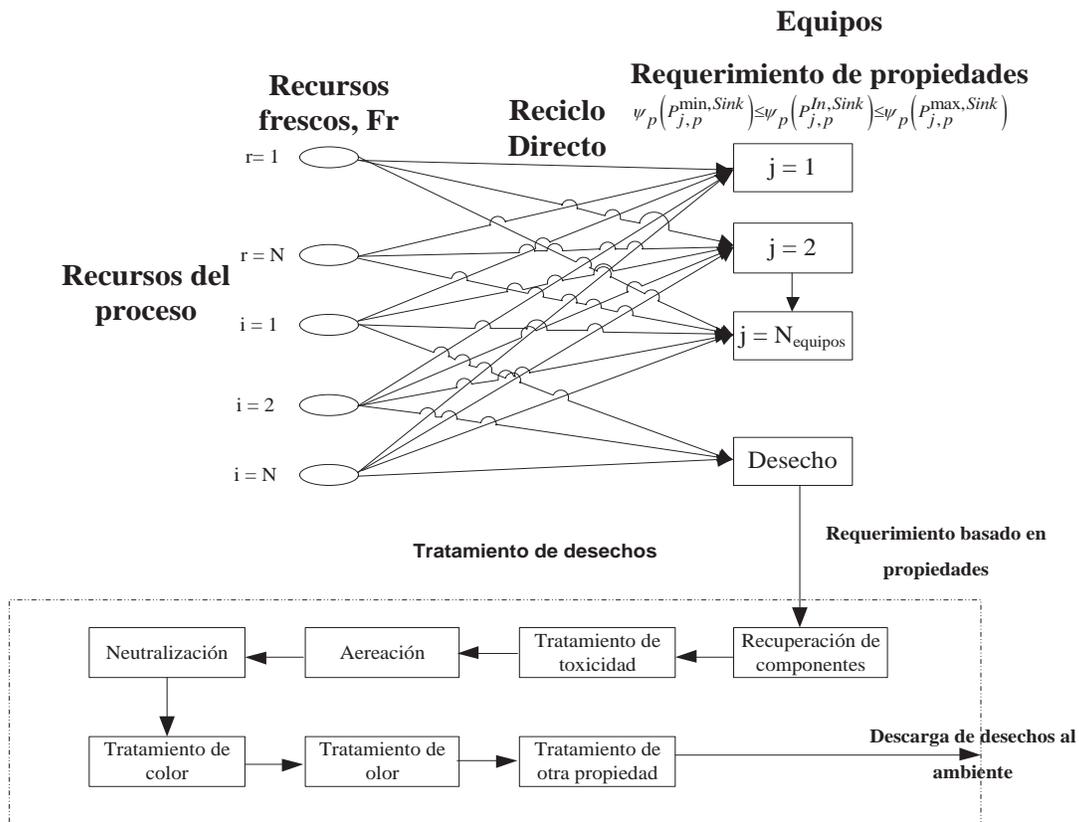


Figura 2.4 Representación para la integración de la masa y propiedades incluyendo tratamiento de los desechos (reciclo directo)

Recientemente, Ponce-Ortega *et al.* (2010) propusieron un modelo de programación matemática para la síntesis de redes de reciclo y reuso para intercambio másico basado en propiedades considerando simultáneamente el proceso y el ambiente. La principal ventaja de la formulación de Ponce-Ortega *et al.* (2010) es que elimina las no-linealidades del sistema usando la superestructura simplificada de la Figura 2.5 y mostrada a detalle en la Figura 3.1. La superestructura planteada evade los términos no convexos en la formulación por medio del no mezclado de las corrientes.

Recientemente, Nápoles Rivera *et al.* (2010) desarrollaron un modelo para el diseño óptimo de redes de integración másica basada en propiedades incluyendo interceptores de propiedades dentro de la estructura de la red de trabajo; también emplearon una aplicación de optimización global para manejar los términos bilineales del modelo como parte del procedimiento de optimización global.

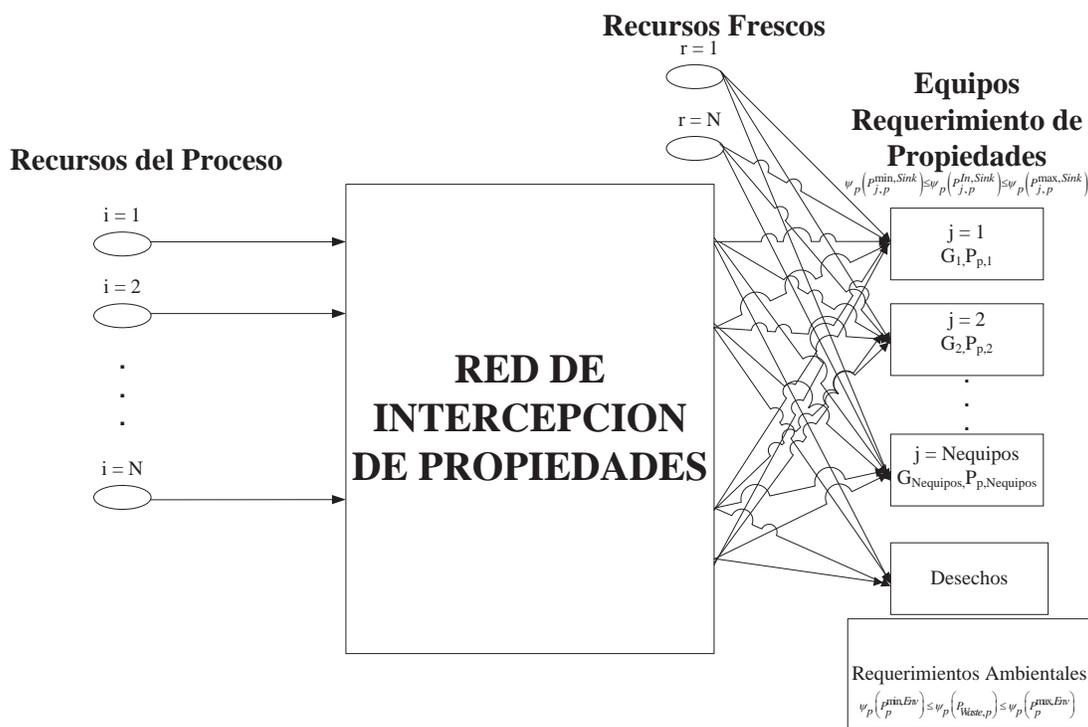


Figura 2.5 Integración de la masa con interceptores de propiedades (reciclo y reuso)

2.3 Análisis del Ciclo de Vida (LCA)

Las metodologías para la integración másica y de propiedades tienen importantes limitaciones, porque ellas no proveen soluciones que reduzcan la contaminación de manera global. El objetivo de estos trabajos es de naturaleza económica dentro del proceso, por ejemplo, producen soluciones para minimizar el uso de los recursos frescos y la descarga de desechos al ambiente; sin embargo, estas soluciones pueden producir un aumento en los límites ambientales en otro sitio del ciclo de vida de la planta. Por ejemplo, las unidades de tratamiento requeridas para los recursos del proceso pueden incrementar la contaminación significativamente. Otro ejemplo del problema mencionado es el uso de un tipo de recursos fresco, el cual requiere tratamiento hasta antes de entrar a la planta de procesos, por lo cual genera un impacto ambiental que en los procesos tradicionales no es tomando en consideración. En resumen los trabajos hechos con anterioridad al presente se centran en la minimización de la masa de los contaminantes generados dentro de los procesos químicos, en lugar de centrarse disminuir el impacto ambiental del uso de recursos frescos, el tratamiento

de propiedades y las emisiones al ambiente. Por lo tanto, no tiene un control terminal del potencial efecto negativo que los procesos químicos pueden tener en situaciones biológicas, físicas, culturales y socioeconómicas. En este contexto, el Análisis del Ciclo de Vida (LCA) es propuesto en respuesta a estas situaciones, porque es un método para evaluar las cargas ambientales promedio asociadas con un proceso, producto o actividad; identificando y cuantificando la materia y energía usadas (Guinée *et al.*, 2002).

El uso del LCA como una herramienta para el análisis de impactos ambientales de productos, procesos y actividades ha venido ganando gran aceptación porque todos los impactos directos e indirectos asociados con el producto, proceso y actividad son incluidos en el análisis.

El alcance en el análisis es a través de la extracción y procesamiento de materias prima, procesos de ensamble y manufactura, distribución, uso, reuso, reciclaje y disposición final (Consoli *et al.*, 1993; Nash y Stoughton, 1994; *Kniel et al.*, 1996).

El LCA identifica y cuantifica los flujos de procesos y sistemas que contribuyen con la degradación del ambiente, siendo importante por las mejoras que se pueden dar ambientalmente, a diferencia de otras técnicas de prevención de la contaminación que se centran alrededor de solamente una cuestión, como por ejemplo, la reciclabilidad o reducción de toxicidad.

2.4 Metodología del Análisis del Ciclo de Vida

Los orígenes del LCA se remontan hacia el año 1960 (Miettinen y Hamalainen, 1997). Estos estudios fueron simples y restringidos para el cálculo de los requerimientos energéticos y desechos sólidos, con muy pequeña atención a la evaluación del daño ambiental.

Durante la crisis energética de los años de 1970, amplios estudios basados en el inventario del Ciclo de Vida fueron realizados por muchos sistemas industriales (Fava y Page, 1992), principalmente por compañías suizas y de los Estados Unidos. Sin embargo,

estos estudios fueron realizados usando varios métodos sin tener un marco de referencia común, por lo que sus resultados no fueron satisfactoriamente confiables para el cuidado del medio ambiente.

El LCA evolucionó a través de los años y en 1980 la metodología comienza por distinguir entre un componente de inventario y un componente de impacto, dando gran avance en los resultados al cuidado del medio ambiente (Huppel, 1996). En los años de 1990 el problema lo centraron en la aplicación del análisis del impacto ambiental con la contribución de cuantificar el uso de recursos y emisiones.

Desde 1990 se desarrolló y estandarizó de manera considerable la metodología del LCA bajo la coordinación de la sociedades de Toxicología Ambiental y Química (SETAC, por sus siglas en inglés) (Udo de Haes, 1993). Por su parte, la Organización Internacional de Estandarización (ISO) presentó una evaluación y revisión del LCA, que comparada con la metodología del SETAC se observa que son casi similares, con la diferencia de que el ISO interpreta la fase a través de análisis y estudios de sensibilidad (Ekvall *et al.*, 1997; Lindfors *et al.*, 1995; UNEP, 1996; Azapagic, 1999).

Las normas ISO que se utilizan en el LCA son:

1. ISO 14040: exclusivamente para gestión ambiental.
2. ISO 14041 para el análisis de inventario.
3. ISO 14042 para el análisis de impacto.
4. ISO 14043 para la interpretación de resultados.

La metodología del LCA actualmente comprende un conjunto de métodos para un uso común. La Figura 2.6 muestra las cuatro fases de la metodología LCA, las cuales se mencionan a continuación: definición de metas y componentes de alcance, análisis de inventario, análisis de impacto, interpretación de resultado.

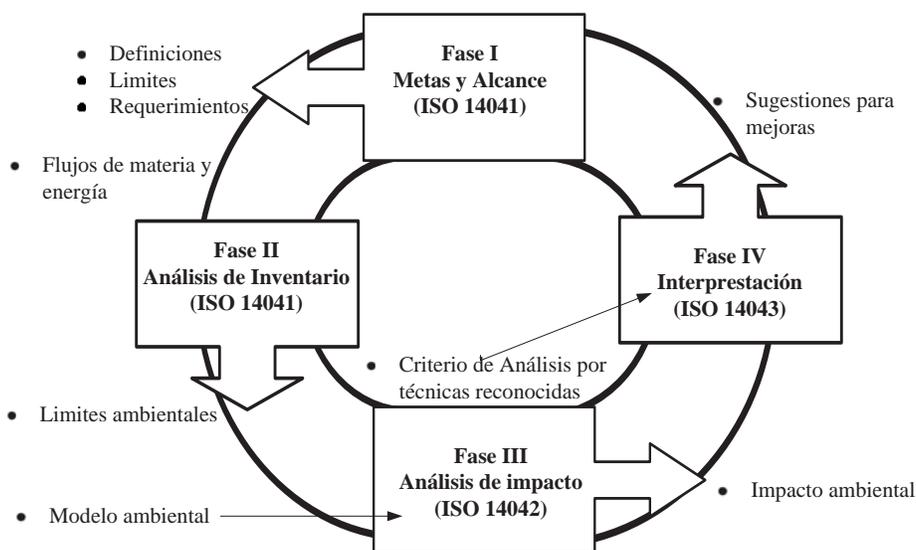


Figura 2.6 Fases de la metodología LCA

A continuación se describen las fases que componen la metodología del LCA.

2.4.1 Fase I: Definición de metas y alcance

En esta fase se definen los límites del sistema, categorías de impacto y las unidades funcionales. En otras palabras, la información necesaria para la fase de inventario y análisis de impacto (Consoli et al., 1993). Las categorías de impacto son el daño a la salud humana, daño a la calidad del ecosistema y daño a los recursos, las cuales se pueden subdividir de la siguiente manera:

1. Daños a la salud humana

- Efectos carcinogénicos en humanos
- Efectos respiratorios en humanos que son causados por sustancias orgánicas
- Efectos respiratorios en humano que son causados por sustancias inorgánicas
- Por cambio climático
- Por radiación ionizante
- Por agotamiento de la capa de ozono

2. Daño a la calidad del ecosistema

- Causado por emisiones tóxicas
- Por combinación de acidificación y eutrofización
- Por ocupación y conversión de tierra

3. Daño a los recursos

- Por extracción de minerales
- Por extracción de recursos fósiles

2.4.2 Fase II: Análisis de inventario

Es la entrada y salida de materia y energía asociada con un proceso (Inventario del ciclo de vida). La Figura 2.7 muestra el concepto de inventario del ciclo de vida; en ella se ve que hay entrada de material a un sistema, en el cual hay un cambio ya sea físico o químico, para que posteriormente sean emitidos o desechados al medio.

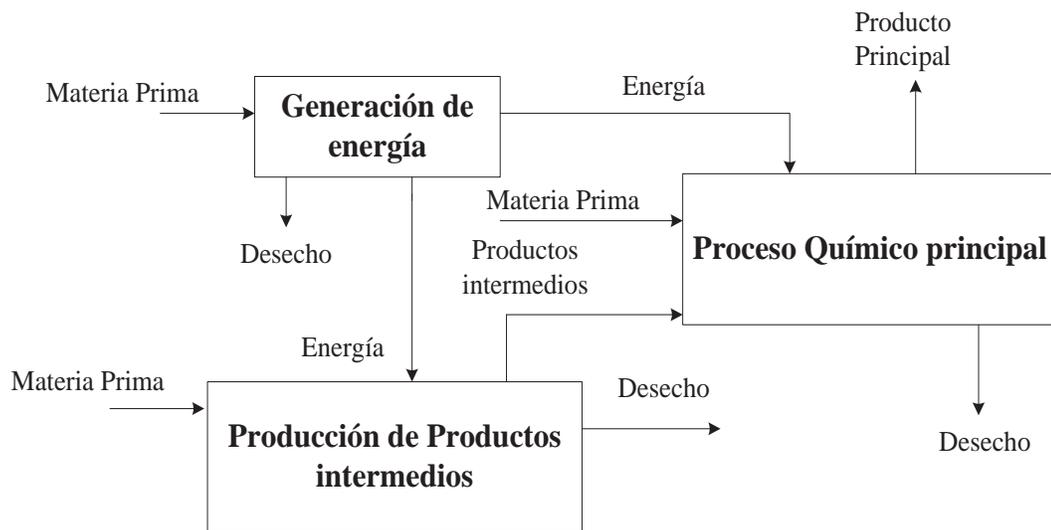


Figura 2.7 Fase de inventario para un proceso químico

En un proceso las emisiones y los desechos incluyen sub-productos, agentes que se producen por medio de las reacciones químicas y separaciones que contribuyen a la generación de contaminantes. En el LCA de un sistema se debe tomar en cuenta todos los flujos de entrada, ya sea de tratamientos, bombeo de agua, emisiones producidas por los

procesos secundarios, etc. Para que con esto se tomen en cuenta todos los materiales desde que nacen hasta que mueren.

2.4.3 Fase III: Análisis de impacto

Esta fase es definida como uno proceso cuantitativo para identificar, caracterizar y evaluar los impactos potenciales de las emisiones ambientales identificadas en el análisis del inventario (Udo de Haes, 1996). En la definición de metas y alcance se proponen las tres categorías de daño para que posteriormente se calcule el eco-indicador 99. En la Figura 2.8 se muestra un análisis de daño generalizado.

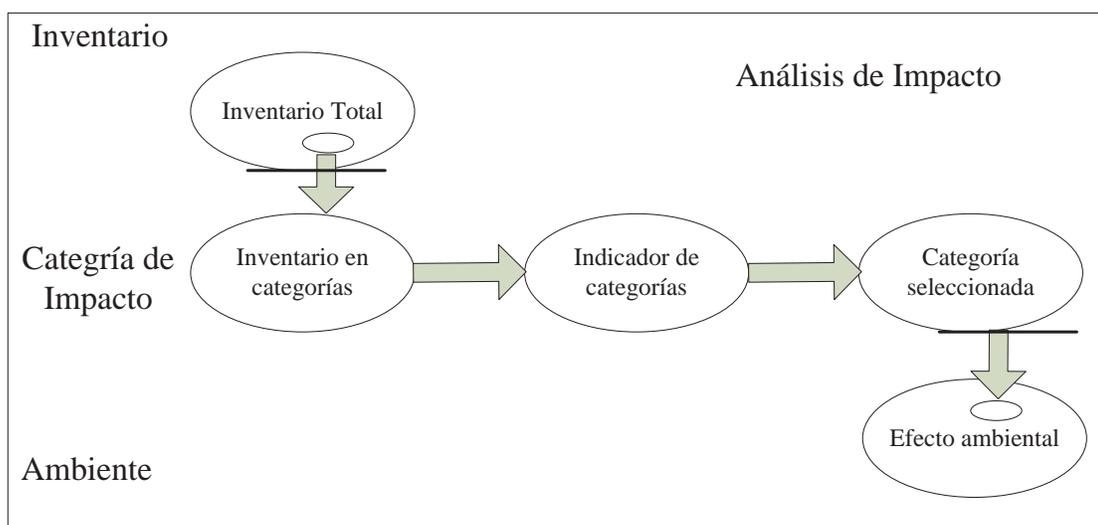


Figura 2.8 Análisis de impacto

2.4.4 Fase IV: Interpretación

El objetivo de esta fase es analizar los resultados de acuerdo a las metas y alcance del estudio en curso, y con esto dar conclusiones y recomendaciones (Ekvall et al., 1997; Furthermore y Clift (1998).

2.5 Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida al Diseño de Procesos

Algunas aplicaciones de la metodología del LCA a problemas de diseño de procesos químicos son los reportados por Azapagic y Clift (1999). Estos autores mencionan que el LCA es una herramienta para dar mejoras ambientales de un sistema y propusieron el uso de optimización multiobjetivo para escoger la mejor alternativa dentro de un conjunto de soluciones Pareto económica-ambiental del caso de estudio producción de boro a partir de minerales. Alexander et al. (2000) propusieron un análisis de optimización multiobjetivo tomando en cuenta los objetivos económico y ambientales para el sistema de producción de una planta de ácido nítrico. Hugo y Pistikopoulos (2005) reportaron una metodología basada en programación matemática donde incluyen el LCA a los criterios económicos de minimizar el costo de localización, capacidad de expansión y balances de materia de la planta. Su problema lo resuelven como un modelo de programación mixto entero multiobjetivo, el impacto ambiental lo miden a través del eco-indicador 99 calculado con la metodología del LCA, el caso de estudio es la producción de los monómeros de cloruro de vinil y etilenglicol. En resumen, el problema es encontrar la red de trabajo óptima dentro de un conjunto de soluciones factibles que minimice simultáneamente el impacto ambiental y el costo de localización y el uso de materia prima de la planta de proceso. Un trabajo semejante al de Hugo y Pistikopoulos (2005) es el presentado por Guillén-Gosalbez et al. (2008), en el cual minimizan los costos de inversión y costos de operación de la planta de producción de hidroalquilación de tolueno. Gebreslassie et al. (2009) proponen un modelo de programación matemática para el diseño de sistemas de enfriamiento tomando en cuenta conscientemente el ambiente en conjunto con los costos totales anualizados, el cual incluye el costo de capital y costo operacional. Recientemente, los trabajos hechos por Gosalbez y Grossmann (2010) proponen la solución del problema de cadena de suministro considerando aspectos económicos y ambientales.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

3.1 Esquema General del Modelo Propuesto

La representación del sistema propuesto en este trabajo se hace a través de estrategias de reciclaje y reuso con integración másica y de propiedades para los costos del proceso y Análisis del Ciclo de Vida (LCA) para la minimización del impacto ambiental. El modelo Mixto Entero no Lineal Multiobjetivo (moMINLP) incluye división de corrientes e interceptores o equipos de tratamiento de propiedades que se toman en cuenta para evitar las no linealidades del modelo. Ejemplo de interceptores son columnas de adsorción, torres de destilación, acidificación, etc. El modelo moMINLP está basado en la superestructura mostrada en la Figura 3.1, la cual se describe de la siguiente manera:

Supongamos que tenemos un proceso representado por *Nequipos*. *Nrecursos del proceso* y *Nrecursos frescos*, el cual son los conjuntos de equipos, recursos del proceso y recursos frescos, respectivamente. Los equipos de proceso requieren satisfacer cierto flujo (G_j) y propiedad del material entrante a un equipo $P_{j,p}^{Entrante\ a\ equipo}$, el cual puede ser composición, densidad, pH, viscosidad, etc. Los recursos del proceso son segregados y tratados en interceptores de propiedades conocidos como INT^p para que posteriormente sean reciclados o reusados en los equipos de proceso. *NPROP* es el conjunto para las propiedades. Los índices i, j, r and p son usados para denotar a los recursos del proceso, los equipos de proceso, recursos frescos y propiedades, respectivamente. Los símbolos usados son descritos con detalle en la sección de nomenclatura del presente trabajo.

La Figura 3.1 muestra la superestructura propuesta para el reciclaje y reuso de integración másica para dos recursos de proceso, dos equipos y dos interceptores de propiedades. En esta figura se observa que cada recurso del proceso es segregado y enviado sin el mezclado de los diferentes recursos del proceso en el conjunto de interceptores INT^1 para tratar la propiedad 1 (la propiedad 1 es la primera interceptada, la cual es definida antes

del proceso de optimización y hecho en base a la experiencia). El proceso de optimización selecciona el flujo enviado a cada tipo de interceptor a tratar la propiedad 1.

Para modelar el caso para cuando la propiedad 1 no requiere algún tratamiento, un interceptor con un factor de conversión igual a cero se usa, lo que corresponde a un interceptor ficticio para tratar esta propiedad. A la salida del interceptor 1 el flujo es segregado y dirigido a un conjunto de interceptores para tratar la propiedad 2, sin el mezclado de las diferentes corrientes. Un esquema similar se utiliza para tratar las siguientes propiedades necesarias en el proceso. De esta manera, la configuración presentada evita los términos bilineales no convexos.

A la salida de la última propiedad tratada el flujo es segregado y enviado a los equipos de proceso o a las corrientes de desecho descargados al ambiente, para satisfacer los requerimiento de los equipos de proceso. El flujo puede ser tratado o no tratado o bien pueden ser usados los recursos frescos.

El comportamiento de cada interceptor en la red depende de cada propiedad a ser tratada, además del valor de la propiedad en las condiciones de entrada del interceptor, el flujo, parámetros de diseño y operación. Para la formulación matemática, cada interceptor es caracterizado a través de un factor de eficiencia, el cual es conocido antes del proceso de optimización $\alpha_p^{int^1, \dots, int^N}$; otro dato conocido es la propiedad, $P_{i,p}^{entrada recurso}$, de los recursos del proceso a la entrada de los interceptores de propiedades. A la salida del tratamiento de propiedades el valor de la propiedad es calculada antes del procedimiento de optimización con la ecuación 3.1:

$$P_{i,p}^{OutPIN, int^1, \dots, int^N} = \left(\alpha_p^{int^1, \dots, int^N} \right) P_{i,p}^{InSource}, \quad i \in NSOURCES, p \in NPROP, int^1 \in INT^1, \dots, int^N \in INT^N \quad (3.1)$$

Entonces el problema consiste en encontrar la solución óptima Pareto ambiental que minimice simultáneamente los costos de los recursos frescos, costos de tratamiento de propiedades y el impacto ambiental. Adicionalmente se debe encontrar la representación óptima que satisfaga los requerimientos del proceso y el ambiente.

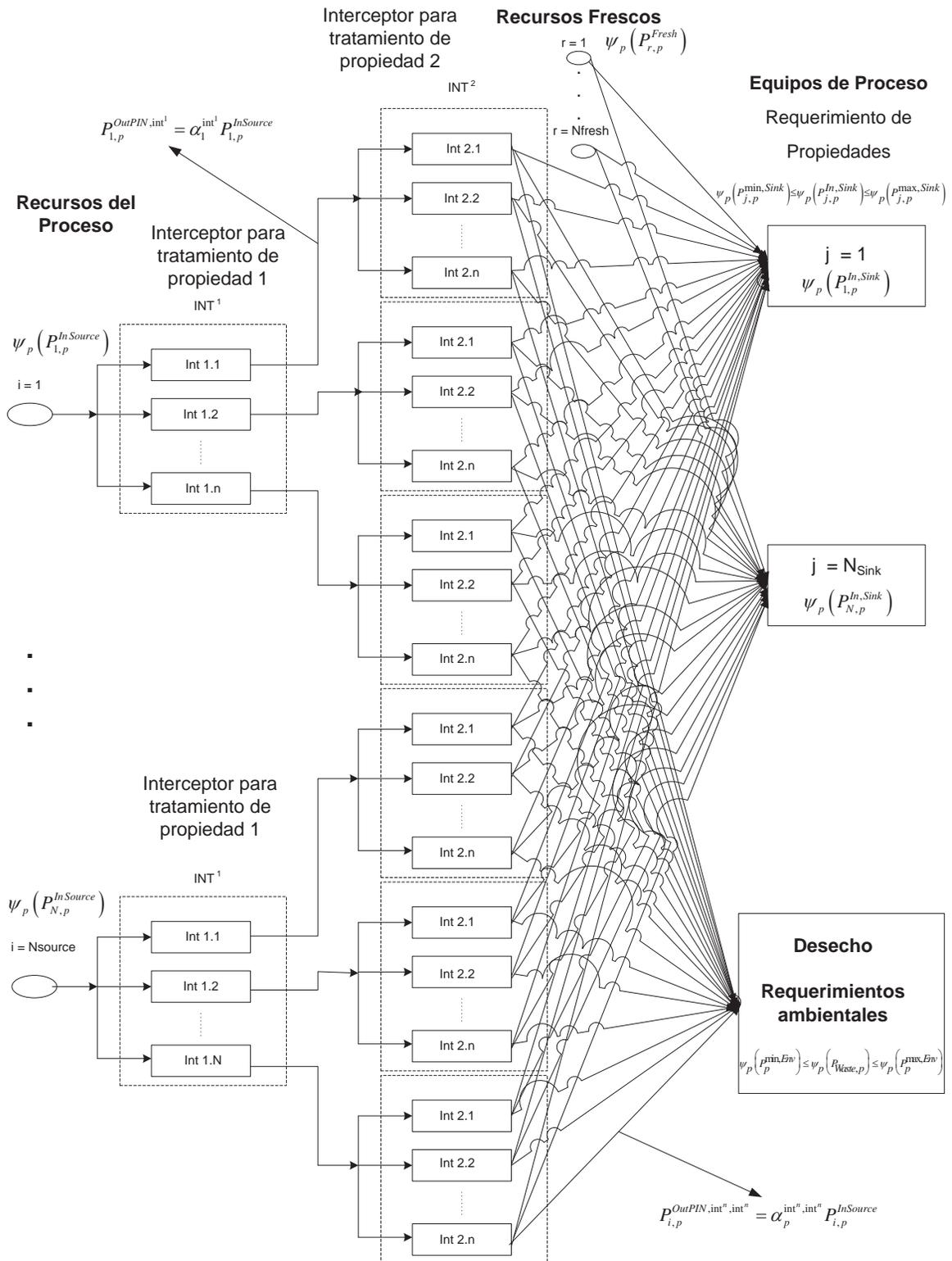


Figura 3.1 Superestructura para la red de intercepción de propiedades

La formulación a través de la superestructura basada en propiedades propuesta por Ponce-Ortega *et al.* (2010), es una generalización de la reportada por Gabriel y El-Halwagi (2005) para redes de intercambio de masa, la cual sólo toma en cuenta los requerimiento de composición.

En el Análisis del Ciclo de Vida se consideran los eco-indicadores para las emisiones, constituidos por materiales dañinos para la salud y el ecosistema. Otros eco-indicadores son los relacionado con el tratamiento de propiedades, que se deben a plantas de proceso secundarias ,que hacen uso de algunos otros materiales para la producción del compuesto que se utiliza en los tratamientos. El último eco-indicador utilizado es para el consumo de recurso frescos del proceso en estudio; este eco-indicador puede ser debido al bombeo de agua al proceso, el cual hace uso de energía para poder tener la potencia necesaria para el impulso del agua a a través de una tubería.

Un gran número de compuestos que dañan a la salud humana, el ecosistema, así como también a los principales recursos minerales y fósiles existentes, se encuentran reportados en el anexo de Goedkoup y Spriesmas (2001).

En esta sección se presentan las ecuaciones del modelo propuesto.

3.2 Formulación del modelo

3.2.1 Función Objetivo

La función objetivo consiste en la minimización del costo total anual y la minimización del impacto ambiental. Se formula de la siguiente manera:

$$\min Z = (TAC; IA) \quad (3.2)$$

La ecuación anterior implica la minimización de la función objetivo Z constituida por dos funciones objetivos: la primera es la del costo total anual (TAC) de la red de reciclo y reuso y la segunda corresponde a la función de impacto ambiental (IA) de la red en operación.

La solución de la función Z consiste en las soluciones óptimas Paretos como la mostrada en la Figura 3.7.

3.2.2 Función Objetivo Económica

La función objetivo económica consiste en la minimización del costo total anual, que está constituido por el costo de los recursos frescos y el costo de las unidades requeridas para el tratamiento de propiedades. En términos matemáticos se expresa como:

$$\begin{aligned} \text{Min CTA} = & Hy \sum_{r \in \text{RECURSOS FRESCO}} \text{Cost}_r^{\text{Re cursos Frescos}} F_r \\ & + Hy_{\text{año}} \sum_{i \in \text{NRECURSOS}} \left(\sum_{\text{int}^1 \in \text{INT}^1} \left(\text{Cost}_p^{\text{int}^1} w_i^{\text{int}^1} + \dots \sum_{\text{int}^N \in \text{INT}^N} \left(\text{Cost}_p^{\text{int}^N} w_i^{\text{int}^1, \dots, \text{int}^N} \right) \right) \right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

La función objetivo económica es lineal, por lo que facilita la solución del nuestro problema bajo estudio. Además, el costo de las unidades de tratamiento es calculado a partir de la propiedad tratada y el factor de conversión asociado.

3.2.3 Función Objetivo Ambiental

$$\text{EcoIndicador} = \sum_b \sum_d \sum_{k \in K(d)} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k} \quad (3.4)$$

Donde β_b representa la cantidad total del químico b liberado por unidad de flujo de referencia debido a las emisiones directas, $\alpha_{b,k}$ es el daño causado por la categoría k por unidad de químico b en relación al ambiente, ω_d es el factor de peso para la categoría de daño d y δ_d es el factor de normalización para la categoría de daño d .

El eco-indicador 99 considera 11 categorías de impactos y son divididas en tres categorías de daño: (1) Salud humana, (2) calidad del ecosistema y (3) recursos. El daño a la salud humana es medido en términos de años de vida de inhabilidad ajustada (DALYs); un daño de 1 DALY indica que un año de vida de un individuo es perdido. La medida del daño a la calidad del ecosistema se da a través de fracción de especies desaparecidas (PDF); un daño de 1 PDF mide que toda especie desaparece en 1 metro cuadrado durante un año. Finalmente,

el daño a los recursos es medido en mega joule; un daño de 1 MJ nos da información de que se requerirá un 1 MJ adicional para la futura extracción de algún recurso.

En el presente trabajo, la función objetivo de impacto ambiental considera las categorías afectadas por los contaminantes emitidos al eco-sistema, en los límites obtenidos por el uso de los recursos frescos, por tratamiento de propiedades y los límites causados por la descarga de desechos directamente hacia el ambiente. La producción de recursos frescos contiene varios límites, por ejemplo, uso de energía para trasportación, extracción, etc. Por lo tanto, es necesario cuantificar y determinar el eco-indicador 99 por unidad de masa para cada recurso fresco. En cuanto al tratamiento de propiedades, para operar cada unidad tratadora es requerido un conjunto de límites, por ejemplo, producción de solventes, ácidos, etc., a fin de determinar la unidad del eco-indicador. Para la descarga de desechos al ambiente, el eco-indicador 99 por unidad de masa es calculado de acuerdo a los componentes peligrosos presentes en las corrientes de desecho descargadas al ambiente. Para el cálculo de los eco-indicadores para cada parte de la red de intercepción másica y de propiedades se requiere aplicar la metodología del Análisis del Ciclo de Vida reportada por Geodkoop y Spriensma (2001) y que se puede resumir en las Figuras 3.2 y 3.3.

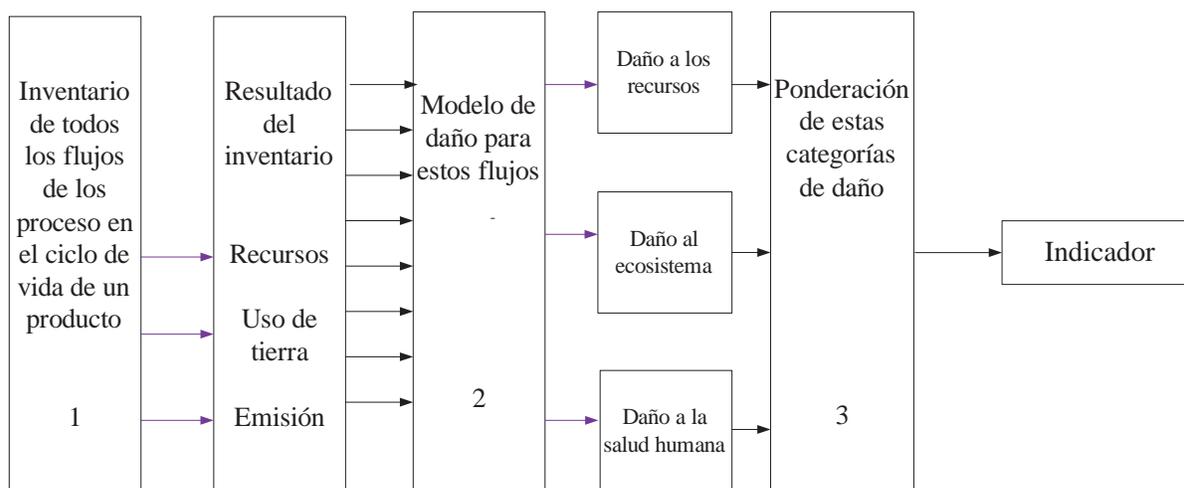


Figura 3.2 Procedimiento general para el cálculo del eco-indicador 99

Los factores de daño para especies químicas que dañan al ambiente son reportadas en Geodkoop y Spriensma (2001). Esta información es usada en el presente trabajo y se

clasifica en modelos de normalización llamados Egalitarian (para perspectiva de tiempo largo), Individualist (para perspectiva de tiempo corto) y Hierarchist (perspectiva de tiempo balanceado).

La ecuación para medir el impacto ambiental es presentada a continuación:

$$\begin{aligned}
 IA = & H_Y \sum_{b \in NCOMP} (de\ sec\ ho\ z_b\ EcoIndicador_b^{de\ sec\ ho}) + H_Y \sum_{r \in Nrecursos\ frescos} (F_r\ EcoIndicador_r^{frescos}) \\
 & + H_Y \sum_{i \in Nrecursos} \sum_{int^1 \in INT^1} (w_i^{int^1} EcoIndicador_{int^1}^{tratamiento}) \\
 & + H_Y \sum_{i \in Nrecursos} \sum_{int^1 \in INT^1} \sum_{int^2 \in INT^2} (w_i^{int^1, int^2} EcoIndicador_{int^2}^{tratamiento}) \\
 & \vdots \\
 & + H_Y \sum_{i \in Nrecursos} \sum_{int^1 \in INT^1} \sum_{int^2 \in INT^2} \dots \sum_{int^N \in INT^N} (w_i^{int^1, \dots, int^N} EcoIndicador_{int^N}^{tratamiento})
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

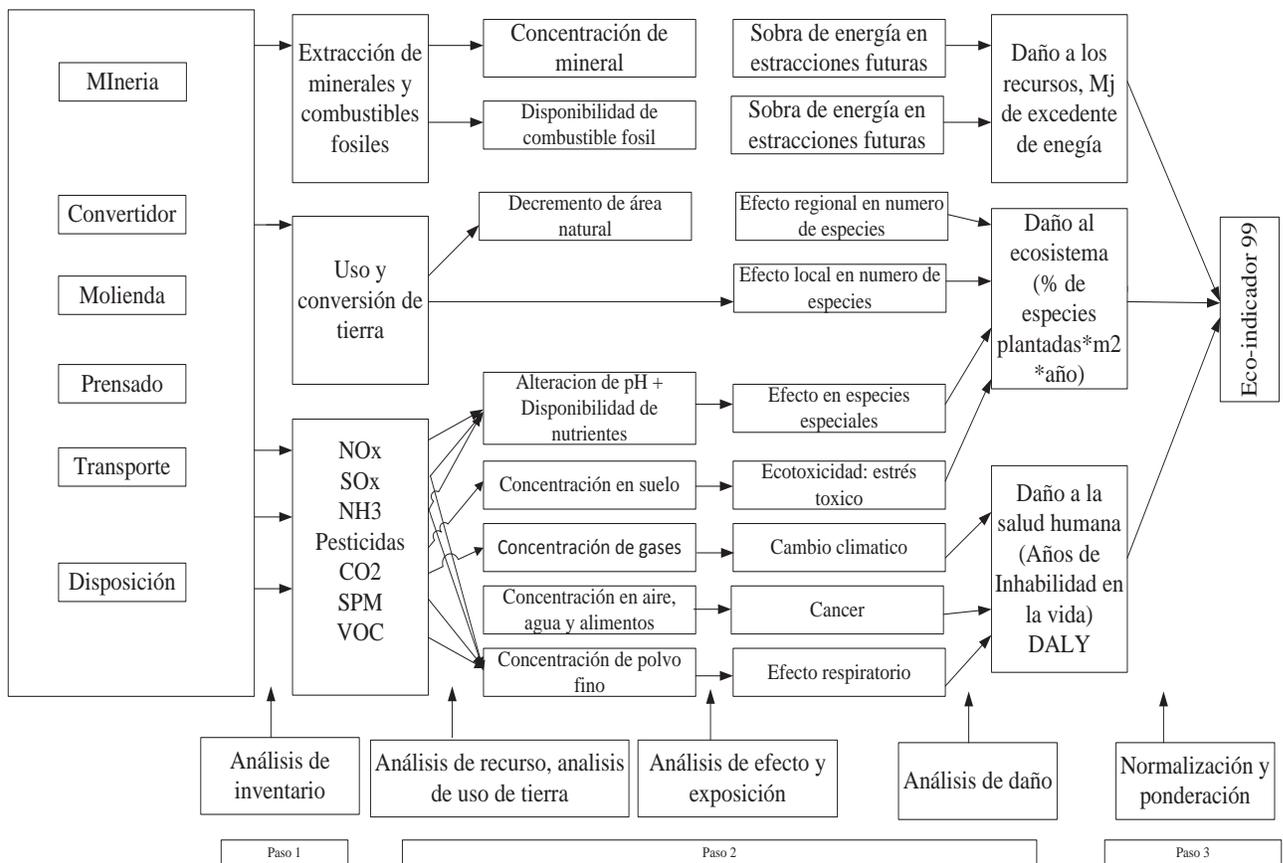


Figura 3.3 Representación detallada del cálculo del eco-indicador 99

Las restricciones hechas en la formulación son balances de propiedades, balances de masa, restricciones de propiedades y restricciones ambientales que modelan la superestructura de la Figura 3.1. Las restricciones del modelo se presentan a continuación:

3.2.4 División de los recursos frescos

Todos los recursos frescos son segregados y dirigidos a los equipos de proceso. Es importante hacer notar que los recursos frescos no son enviados a la red de tratamiento de propiedades, así como lo hacen las corrientes de desecho tratadas y enviadas al ambiente o a los equipos. F_r es el flujo total de los recursos frescos r , y $f_{r,j}$ es el flujo segregado para los recursos frescos r dirigidos a los equipos j .

La Figura 3.4 muestra la representación de la ecuación 3.6, la cual está incluida en la superestructura mostrada de la Figura 3.1.

$$F_r = \sum_{j \in \text{NEquipos}} f_{r,j}, \quad r \in \text{RECURSOS FRESCOS} \quad (3.6)$$

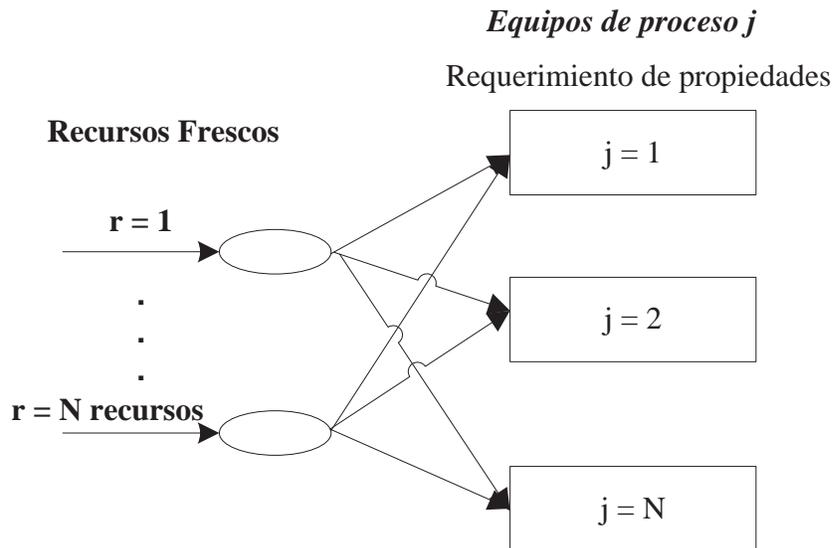


Figura 3.4 División de los recursos frescos r hacia los equipos de proceso j

3.2.5 División de los recursos y envío al interceptor de propiedades

La red de intercepción de propiedades es segregada con el objetivo de no permitir el mezclado de las diferentes corrientes de proceso. Para la programación del modelo, si la propiedad no es tratada, se usa una unidad ficticia con eficiencia y costo igual a cero.

$$W_i = \sum_{int^1 \in INT^1} w_i^{int^1}, \quad i \in NRECURSOS \quad (3.7)$$

En la Figura 3.5 se muestra que cada corriente de proceso o de desecho es segregada y enviada al primer interceptor o tecnología de tratamiento de propiedad, conteniendo cada uno su costo y eficiencia.

Para la segunda propiedad a ser tratada, los flujos que salen de los primeros interceptores son segregados y enviados a los interceptores para la segunda propiedad. De esta manera, la superestructura de la Figura 3.1 no permite el mezclado de los diferentes corrientes de proceso. Por lo tanto, esta segregación de corrientes elimina las no linealidades que se dan en el balance de propiedades de la superestructura tradicional. La ecuación 3.8 es para la segunda etapa de tratamiento de la propiedad.

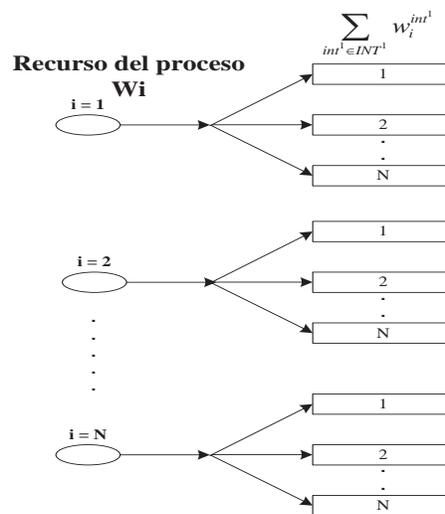


Figura 3.5 División de recursos al interceptor de propiedades

$$w_i^{int^1} = \sum_{int^2 \in INT^2} w_i^{int^1, int^2}, \quad i \in NRECURSOS, int^1 \in INT^1 \quad (3.8)$$

Las ecuaciones 3.7 y 3.8 se pueden generalizar para tratar N propiedades por medio de la ecuación 3.9 de la siguiente forma:

$$w_i^{int^1, int^2, \dots, int^{N-1}} = \sum_{int^N \in INT^N} w_i^{int^1, int^2, \dots, int^N}, \quad i \in NRECURSOS, int^1 \in INT^1, \dots, int^{N-1} \in INT^{N-1} \quad (3.9)$$

3.2.6 División de los recursos a la salida de la red de tratamiento de propiedades

El flujo de los recursos que salen de la red de intercepción de propiedades es enviado a los equipos de proceso o a los desechos descargados al ambiente. La Figura 3.6 muestra la representación para la división de recursos a la salida de los interceptores. La ecuación 3.9 muestra la formulación matemática.

$$w_i^{int^1, \dots, int^N} = \sum_{j \in EQUIPOS} g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N} + g_{i,desecho}^{int^1, \dots, int^N}, \quad i \in NRECURSOS, int^1 \in INT^1, \dots, int^N \in INT^N \quad (3.10)$$

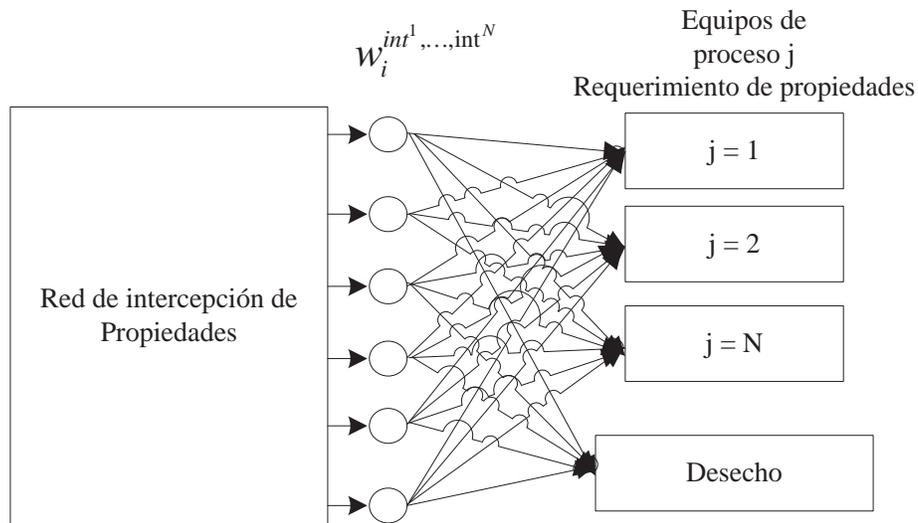


Figura 3.6 División de los recursos a la salida de la red de interceptores de propiedades

3.2.7 Balances de masa en el punto de mezclado antes de entrar a cualquier equipo de proceso

El flujo a la entrada de un equipo de proceso es igual a la suma de los flujos de cualquier recurso del proceso que sale del interceptor de propiedades y del flujo de los recursos frescos. La ecuación 3.10 representan esta operación y las Figuras 3.2 y 3.4 la visualizan.

$$G_j = \sum_{i \in NRECURSOS} \sum_{int^1} \cdots \sum_{int^N} g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N} + \sum_{r \in FRESCOS} f_{r,j}, \quad j \in NEQUIPOS \quad (3.11)$$

3.2.8 Balances de propiedades en el punto de mezclado hacia algún equipo de proceso

El balance de propiedades en el punto de mezclado hacia algún equipo de proceso se hace para encontrar el valor de la propiedad de las condiciones de entrada de los equipos de proceso. Es necesario hacer notar que los flujos necesarios para cada equipo de proceso, G_j , son fijados por el proceso; sin embargo, la ecuación 3.11 que surge con este balance tiene la no linealidad por la multiplicación del flujo y el operador de propiedad $\psi_p \left(P_{j,p}^{Entrada\ al\ equipo} \right)$ en la entrada de cualquier equipo de proceso.

$$\begin{aligned} \psi_p \left(P_{j,p}^{entrada\ a\ equipo} \right) G_j = \\ \sum_{i \in Nrecurso} \sum_{int^1} \cdots \sum_{int^N} \left[\psi_p \left(P_{i,p}^{SALIDA\ DE\ PIN, int^1, \dots, int^N} \right) g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N} \right] + \sum_{r \in FRESCOS} \left[\psi_p \left(P_{r,p}^{Entrada\ de\ recursos\ frescos} \right) f_{r,j} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

$j \in NEQUIPOS, p \in NPROP$

La Tabla 2.1 muestra las reglas de mezclado para algunas propiedades (Salley y El-Halwagi, 2000; El-Halwagi et al., 2003). Algunas reglas de mezclado son no lineales, como las siguientes: pH, viscosidad, densidad, presión de vapor y resistividad eléctrica. Para evitar la complicación numérica de estas no linealidades se propone usar la cantidad dada por el operador de propiedad a la entrada del equipo de proceso $\psi_p \left(P_{j,p}^{Entrada\ al\ equipo} \right)$ como una

variable de optimización, sin tener necesidad de conocer los valores de la propiedad en las entradas de las condiciones de los equipos. Para tal efecto, los equipos deben trabajar con restricciones en términos de operadores de propiedades.

3.2.9 Balance de masa para las corrientes de desecho

El flujo total de las corrientes de desecho se da a partir de la suma de los recursos del proceso que sale de los interceptores de propiedades.

$$De\ secho = \sum_{i \in NRECURSOS} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} g_{i, desecho}^{int^1, \dots, int^N} \quad (3.13)$$

Las propiedades de las corrientes de desecho se restringen por las regulaciones ambientales. Nótese que la parte izquierda de la ecuación 3.10 es no lineal debido al término bilineal dado por el producto del operador de propiedad y el flujo de desecho.

3.2.10 Balances de propiedades para las corrientes de desecho

El balance de propiedades se necesita dentro de la formulación para determinar las propiedades de las corrientes de desecho.

$$\psi_p(P_{desecho,p}) de\ secho = \sum_{i \in NRECURSOS} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} \left(\psi_p(P_{i,p}^{Salida\ de\ PIN, int^1, \dots, int^N}) g_{i, desecho}^{int^1, \dots, int^N} \right), \quad p \in NPROP \quad (3.14)$$

La propiedad de las corrientes de desecho se incluye por las regulaciones ambientales. Nótese que la parte izquierda de la ecuación 3.11 es no lineal debido al término bilineal dado por el producto del operador de propiedad $\psi_p(P_{desecho,p})$ y las variables de desecho.

3.2.11 Requerimientos de los equipos de proceso

Los equipos de procesos imponen límites de propiedades, debido a que incluyen un conjunto específico de requerimiento de procesos. Comúnmente las propiedades restringidas

por los equipos son densidad, pH, viscosidad, etc. La ecuación 3.15 muestra los requerimientos para los equipos de proceso.

$$\psi_p(P_{j,p}^{\min,Equipo}) \leq \psi_p(P_{j,p}^{Entrada,Equipo}) \leq \psi_p(P_{j,p}^{\max,Equipo}), \quad j \in NEQUIPO, P \in NPROP \quad (3.15)$$

3.2.12 Requerimientos ambientales

Las regulaciones ambientales imponen un conjunto de requerimientos en términos de propiedades específicas como composición de sustancias peligrosas, toxicidad, demanda química de oxígeno, pH y color, entre otras.

$$\psi_p(P_{j,p}^{\min,Amb}) \leq \psi_p(P_{desecho,p}) \leq \psi_p(P_{j,p}^{\max,Amb}), \quad P \in NPROP \quad (3.16)$$

3.3 Estrategia de solución al problema

Todos los procesos químicos tienen asociado un costo y un eco-indicador-99 surgido del LCA. Como ya se ha dicho, para el presente trabajo tenemos dos funciones objetivos: la función de costos y la de impacto ambiental. Para resolver este tipo de problemas multiobjetivo de optimización se han reportado varias metodologías (Miettinen, 1999). Entre los métodos más conocidos se encuentran el de la suma de pesos, el método constraint y la programación Goal (ver Diwekar, 2003). Estos métodos se basan en la conversión original del modelo multi-objetivo en un conjunto de objetivos particulares (Azapagic y Clift, 1999; Zhou *et al.*, 2002; chen *et al.*, 2003) y son los más usados en ingeniería de proceso. En el método constraint introducido por Haimés *et al.* (1971), Cohon (1978) y Zeleny (1982), el problema multiobjetivo es transformado en un problema de un sólo objetivo y forma la curva Pareto (ver Figura 3.5) que identifica el conjunto de soluciones óptimas que comprende a los objetivos de este trabajo. Antes de hacer uso del método constraint en los casos que se presentan en este trabajo, el problema se resuelve sin tomar en cuenta la función objetivo de impacto ambiental y minimizando exclusivamente la función objetivo de costos, el cual representa el punto A de la curva Pareto mostrada en la Figura 3.5; adicionalmente, el problema presentado es resuelto minimizando exclusivamente el impacto ambiental sin considerar el costo total anual. Esta solución es representada por el punto B de la curva

Pareto de la Figura 3.5. Las soluciones A y B corresponden a dos soluciones extremas: la solución A representa el máximo del impacto ambiental y la solución B corresponde al mínimo impacto ambiental. De esta manera se encuentra el intervalo de los valores factibles para el impacto ambiental, quedando solucionado con solamente una función objetivo y la otra función queda como una restricción más del problema. Entonces el método constraint es formulado de la siguiente manera:

$$\min TAC \quad (3.17)$$

Sujeto a:

$$EI \leq \varepsilon \quad (3.18)$$

Los demás requerimientos son las restricciones dadas por las ecuaciones 3.6 a 3.16.

Formulado el problema para un sólo objetivo, se resuelve para varios valores del parámetro ε , el cual varía desde el máximo obtenido de la solución A y el mínimo de la solución B. La solución para varios valores de ε produce una frontera Pareto como la mostrada en la Figura 3.7.

En la Figura 3.7 se identifican dos regiones de importancia. La primera es la región encontrada por arriba de la curva Pareto, que corresponde a la región sub-óptima factible. La segunda se localiza por debajo de la curva Pareto, correspondiendo al conjunto de soluciones óptimas que permiten a un diseñador escoger la mejor solución para sus necesidades.

Para el problema multi-objetivo presentado en este trabajo, también se propone usar el método de programación Goal, para encontrar la mejor solución dentro del conjunto de soluciones arrojadas por el método Constraint. En el método multi-objetivo Goal, usando la mejor solución para el costo total anual dada por el punto A y la mejor solución para el impacto ambiental dada por el punto B, el problema se transforma en un problema con un sólo objetivo de la siguiente manera:

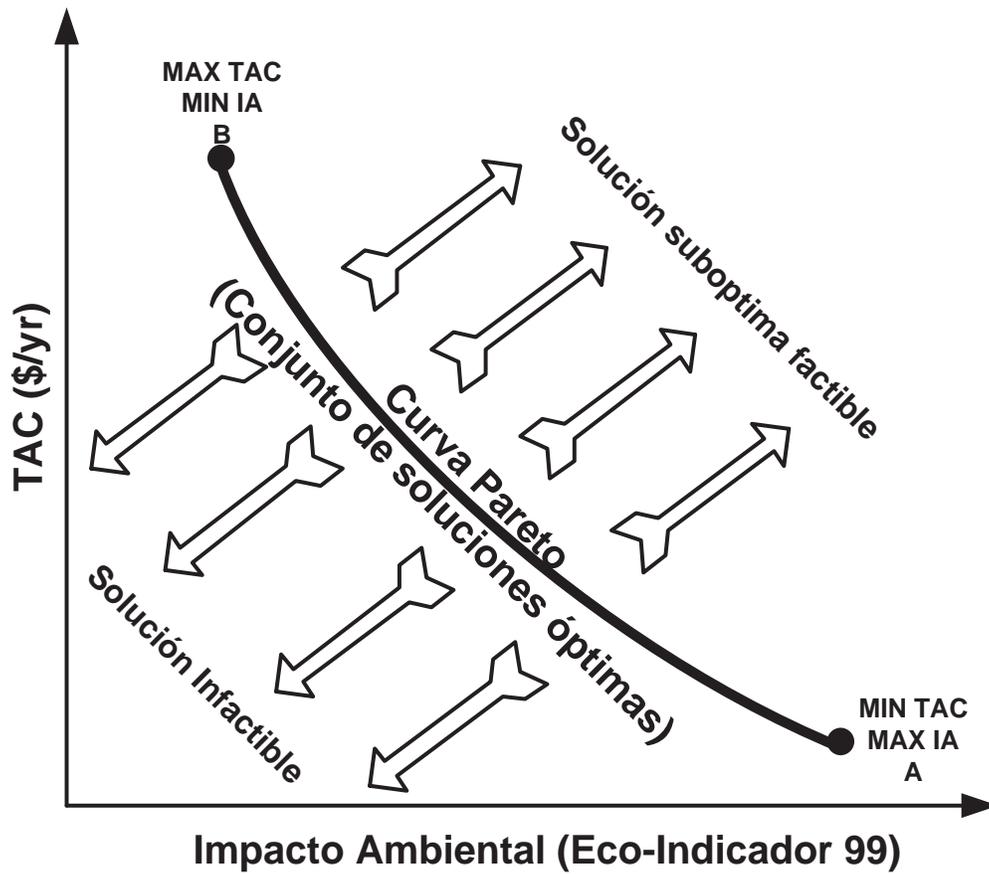


Figura 3.7 Representación de curva Pareto

$$\min Z = \delta_{TAC}^+ + \delta_{EI}^+ + \delta_{TAC}^- + \delta_{EI}^- \quad (3.19)$$

Sujeto a:

$$TAC - TAC^{\min} = \delta_{TAC}^+ - \delta_{TAC}^- \quad (3.20)$$

$$EI - EI^{\min} = \delta_{EI}^+ + \delta_{EI}^- \quad (3.21)$$

A las restricciones mostradas por las ecuaciones 3.20 y 3.21 se le agregan las demás restricciones dadas por las ecuaciones 3.6 a 3.16.

En esta formulación, δ representa las desviaciones del valor mínimo para el costo total anual y el mínimo para el impacto ambiental. Es necesario hacer notar en esta parte que el parámetro δ debe tomar sólo valores positivos, para que el problema presentado determine la solución que minimice la desviación del mínimo valor para el costo total anual y el impacto ambiental simultáneamente.

3.4 Relajación de las no linealidades del modelo para una solución óptima global

En la ecuación de balance de propiedades para la corriente de desecho aparece el término bilineal del producto del operador $\psi_p(P_{desec ho,p})$ y el desecho en ecuación 3.14. La solución a este tipo de problemas se podría obtener usando los resolvers CONOPT y MINOS (Brooke et al., 2006); sin embargo, estos resolvers proporcionan una solución sub-óptima. A fin de poder tener una solución óptima global, se podrían usar las técnicas de Quesada y Grossmann (1995), Adjiman et al. (2000), Karuppiah y Grossmann (2006) y Meyer y Floudas (2006). La mayoría de las técnicas de optimización global utilizan el procedimiento espacial de Branch and Bound; en este método, la solución se obtiene resolviendo una relajación convexa del problema original NLP. Una aplicación ampliamente usada para la subestimación convexa del problema NLP con productos bilineales consiste en relajar tal producto bilineal por su subestimación convexa (McCormick, 1976) y por su estimador cóncavo (Al-Khayyal y Falk, 1983).

La relajación en programación lineal del problema original NLP es obtenido reemplazando la ecuación de balance de propiedades para las corrientes de desecho por la siguiente expresión:

$$B_p = \sum_{i \in NRECURSOS} \sum_{int^1} \dots \sum_{int^N} \left(\psi_p \left(P_{i,p}^{Salida de PIN, int^1, \dots, int^N} \right) g_{i, desecho}^{int^1, \dots, int^N} \right), \quad p \in NPROP \quad (3.22)$$

Para las desigualdades lineales, el desarrollo convexo se hace de la siguiente manera:

$$B_p \geq \psi_p^{LO} \left(P_{desec ho,p} \right) desec ho + desec ho^{LO} \psi_p \left(P_{desec ho,p} \right) - \psi_p^{LO} \left(P_{desec ho,p} \right) desec ho^{LO}, \quad p \in NPROP \quad (3.23)$$

$$B_p \geq \psi_p^{UP}(P_{desecho,p}) de\ sec\ ho + de\ sec\ ho^{UP} \psi_p(P_{desecho,p}) - \psi_p^{UP}(P_{desecho,p}) de\ sec\ ho^{UP}, \quad p \in NPROP \quad (3.24)$$

Las desigualdades lineales para el desarrollo cóncavo son obtenidas de la siguiente forma:

$$B_p \leq \psi_p^{LO}(P_{desecho,p}) de\ sec\ ho + de\ sec\ ho^{UP} \psi_p(P_{desecho,p}) - \psi_p^{LO}(P_{desecho,p}) de\ sec\ ho^{UP}, \quad p \in NPROP \quad (3.25)$$

$$B_p \leq \psi_p^{UP}(P_{waste,p}) de\ sec\ ho + de\ sec\ ho^{LO} \psi_p(P_{desecho,p}) - \psi_p^{UP}(P_{desecho,p}) de\ sec\ ho^{LO}, \quad p \in NPROP \quad (3.26)$$

En este tipo de formulación, para obtener un subestimador convexo para el problema original NLP, valores por encima y debajo de las variables involucradas en los términos bilineales son necesarios para el modelo. Los límites para el operador de propiedad para los desechos son dados por los requerimientos ambientales como sigue:

$$\psi_p^{LO}(P_{desecho,p}) = \psi_p(P_{j,p}^{\min,Amb}), \quad P \in NPROP \quad (3.27)$$

$$\psi_p^{UP}(P_{desecho,p}) = \psi_p(P_{j,p}^{\max,Amb}), \quad P \in NPROP \quad (3.28)$$

Los límites máximo y mínimo para las corrientes de desecho son dados de la siguiente forma:

$$de\ sec\ ho^{LO} = \min_{s.t.\ requerimientos\ de\ composición} de\ sec\ ho \quad (3.29)$$

$$de\ sec\ ho^{UP} = \sum_{i \in NRECURSOS} W \quad (3.30)$$

Note en la ecuación 3.21 que el límite para las corriente de desecho es dado por el desecho mínimo que permite ser descargado al ambiente cuando solamente los requerimiento de composición son considerados; sin embargo, el factor $desecho^{LO}$ puede ser considerado usando la formulación LP propuesta por Gabriel y El-Halwagi (2005). Finalmente, la

solución óptima global del problema propuesto es obtenida usando el procedimiento reportado por Quesada y Grossmann (1995).

El objetivo principal del trabajo de Quesada y Grossmann (1995) es presentar un método eficiente de optimización global. Para ello proponen un método riguroso para manejar las bilinealidades en las ecuaciones de balance de masa, evitando de esta manera el problema de tener soluciones sub-óptimas o también para evadir convergencias en los algoritmos de programación no-lineal. El trabajo presentado por estos investigadores puede ser usado como una extensión en integración de procesos teniendo modelos no lineales

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente trabajo se presentan cuatro casos de estudio para mostrar la validez de la metodología propuesta. Para cada ejemplo se muestran los costos totales anuales conformados por el costo de los recursos frescos y el costo del tratamiento de las propiedades, así como también el impacto ambiental y el flujo óptimo de los recursos frescos y desechos del proceso. Otros resultados son las curvas Pareto, las estructuras óptimas para cuando se minimiza exclusivamente el costo, cuando se tiene el mínimo impacto ambiental y máximo costo. También se presentan las estructuras óptimas para la mejor solución al problema calculado por medio del método de programación Goal. Usando estas estructuras óptimas se elaboran las representaciones de diagramas de flujos integrados óptimos. Para la solución de los problemas NLP se usó el revolovedor CONOPT integrado en el sistema de modelación algebraica GAMS (Brooke *et al.*, 2006). En todos los casos se usó una computadora con un procesador a 3.00 GHz y 9 MB de RAM. Se especificó un tiempo de operación para todos los problemas de 8000 h/año.

4.1. Ejemplo 4.1

El primer ejemplo corresponde al caso del estudio del proceso de producción de fenol a partir de cumeno. La validez de la metodología propuesta se hace través de este caso porque es considerado altamente peligroso y tóxico, daña drásticamente con sus emisiones a la salud humana, al ecosistema y a la extracción de recursos naturales. El diseño factible puede verse en Hortua (2007). El proceso del fenol se restringe por varias propiedades tales como el color, olor, temperatura, etc. En la planta de producción, la demanda química de oxígeno, toxicidad y pH son consideradas porque se regulan ambientalmente. Con este caso de estudio se logrará obtener una estructura óptima tomando en cuenta cuestiones económicas y ambientales, así como la solución óptima Pareto del problema.

La Figura 4.1 muestra el diagrama de bloques del proceso de producción del fenol, donde el hidroperóxido de cumeno (HPC) es obtenido a partir de cumeno y aire. El cumeno

como materia prima se alimenta a lo largo de un reactor con aire y carbonato de sodio (Na_2CO_3) que se usa como solución buffer. En el reactor, el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (HPC) con oxígeno tomado del aire. La mezcla de hidroperóxido de cumeno y cumeno se alimenta a una operación de división para disminuir el exceso de solución buffer y materiales solubles en agua. Posteriormente, las corrientes son enviadas a una unidad de concentración para aumentar la concentración del hidroperóxido a un 80 % en peso. Después, en el proceso las corrientes de hidroperóxido de cumeno se introducen a una unidad de división para descomponer el hidroperóxido a fenol y acetona por medio de la presencia de ácido sulfúrico. La corriente resultante de la operación división es neutralizada con cierta cantidad de hidróxido de sodio para poder separar la corriente en fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica es principalmente una mezcla de fenol, acetona y cumeno. Esta corriente de fase orgánica se trata en una operación de lavado para disminuir el exceso de alcalinidad y finalmente enviarla a la sección de división para obtener los productos puros de fenol y acetona. El diagrama de flujo del proceso del fenol se muestra en la Figura 4.2. El proceso contiene tres corrientes de desecho o recursos propios del proceso, que se muestran en color verde, el cual son corrientes acuosas con trazas de fenol. También contiene tres equipos de proceso que se encuentran de color azul y hay disponibles dos tipos corrientes frescas constituida principalmente por agua, que son mostradas en color verde. Las corrientes de desecho del proceso del fenol están compuestas por varios componentes con elevada toxicidad, por lo que la integración másica basada en propiedades es un método adecuado para tratar este problema.

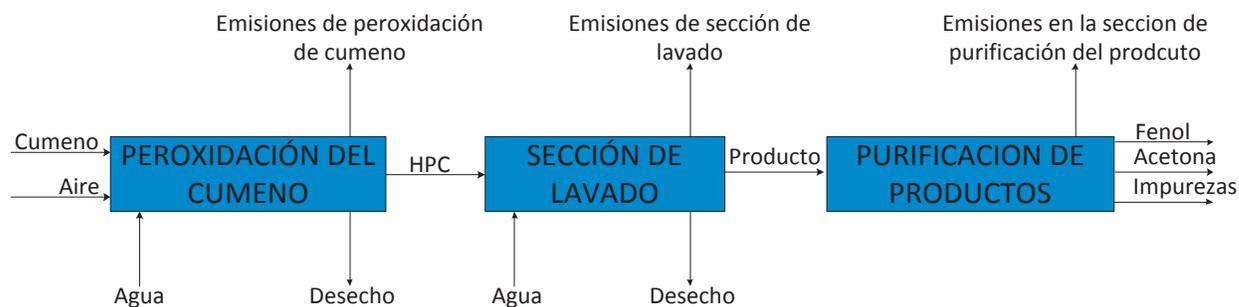


Figura 4.1 Esquema general simplificado del proceso de producción del fenol y acetona partir de cumeno

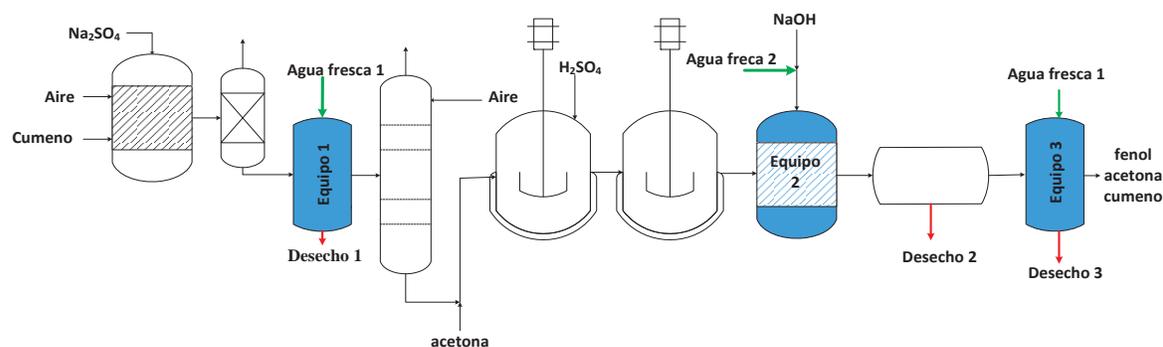


Figura 4.2 Diagrama de flujo del proceso del fenol

La Tabla 4.1 muestra los datos del proceso. Las corrientes frescas están constituidas por dos clases: la primera no contiene impurezas y la segunda 0.010 en fracción peso de impurezas. La Tabla 4.1 contiene los datos de propiedades necesarias para la programación matemática y es importante hacer notar que los flujos de las corrientes frescas no se especifican, porque son variables de optimización al igual que el equipo donde se deben alimentar. Los costos unitarios de los recursos frescos 1 y 2 son de \$0.0198/kg y \$0.0162/kg, respectivamente y la diferencia de los tipos de recursos frescos el cuales son agua radica en que la primera es agua pura y la segunda es agua contaminada.

Tabla 4.1 Características de los recursos frescos y de los recursos del proceso para el Ejemplo 1

<i>Recurso</i> <i>i</i>	<i>F</i> (kg/h)	<i>Z_{fenol}</i> (ppm)	<i>Z_{acetona}</i> (ppm)	<i>Z_{cumeno}</i> (ppm)	<i>Tox</i> (%)	<i>pH</i>	<i>COD</i> (mgO ₂ /lt)	<i>Color</i>	<i>ρ</i> (kg/m ³)	<i>μ</i> (cP)
Recursos del proceso										
1	3666	0.016	1.071E-9	1.6281E-4	0.3	5.4	0.187	0.0003	907.19	1.256
2	1769	0.024	0.06176	0.0367	0.5	5.1	48.85	0.0009	1001.53	1.220
3	1487	0.220	0.0009916	6.4599E-5	1.5	4.8	92.100	0.0002	1065.94	1.201
Recursos Frescos										
1	-	0	0	0	0	7.0	0	0	999.72	1.002
2	-	0.010	0	0	0.1	7.1	0.010	0.0001	1001.99	0.992

La Tabla 4.2 contiene los requerimientos ambientales basados en propiedades. La Tabla 4.3 contiene la eficiencia y costo para cada uno de los interceptores o equipo de tratamiento de propiedades. En la red de intercepción de propiedades se toman para cada propiedad un interceptor adicional imaginario usado por el modelo propuesto y cuando la propiedad de la corriente de desecho no es tratada. El interceptor imaginario tiene una eficiencia y costo igual a cero.

Tabla 4.2 Requerimientos ambientales basados en propiedades para el Ejemplo 4.1

<i>Propiedad</i>	<i>Minimo</i>	<i>Maximo</i>
<i>z</i> (ppm)	0	0.005
<i>Tox</i> (%)	0	0
<i>pH</i>	5.5	9
<i>COD</i> (mg O ₂ /lt)	0	75
<i>Color</i>	0	300

Tabla 4.3 Factor de conversión y costo para los interceptores permisibles.

<i>Propiedad</i>	<i>Interceptor</i>	<i>Factor de conversión</i>	<i>Costo unitario (\$/Kg)</i>
<i>z</i>	<i>REC</i> ¹	0.02	0.0143
	<i>REC</i> ²	0.15	0.0073
<i>Toxicidad</i>	<i>TOX</i> ¹	0.00	0.0216
	<i>TOX</i> ²	0.10	0.0165
<i>COD</i>	<i>AER</i> ¹	0.20	0.0143
	<i>AER</i> ²	0.45	0.0071
<i>pH</i>	<i>NEU</i> ¹	0.50	0.1389
	<i>NEU</i> ²	0.70	0.0397
	<i>NEU</i> ³	1.50	0.1433
	<i>NEU</i> ⁴	1.30	0.0419
<i>Color</i>	<i>COLOR</i> ¹	0.10	0.1609
	<i>COLOR</i> ²	0.20	0.1345

La Tabla 4.4 muestra los requerimientos para los equipos de proceso con tiempo de operación de 8000 horas al año.

Tabla 4.4 Requerimiento en los equipos de proceso para el Ejemplo 4.1

<i>Equipo</i> <i>j</i>	<i>G</i> (kg/h)	Z_{fenol}^{min}	pH^{min}	pH^{max}	ρ^{min} (kg/m ³)	ρ^{max} (kg/m ³)	μ^{min} (cP)	μ^{max} (cP)
1	2721	0.013	5.3	8.0	816	1270	0.900	1.202
2	1995	0.011	5.4	7.8	771	1113	0.905	2.230
3	1129	0.100	5.2	8.2	839	1315	0.903	1.260

El impacto ambiental para el ejemplo 4.1 se mide a través de las descargas de desechos directamente al ambiente. Estas corrientes están constituidas principalmente por acetona, cumeno, fenol y otros compuestos. La descarga directa de estos componentes impactan a la salud humana, incluso satisfaciendo los límites dados por las regulaciones ambientales. Los eco-indicadores utilizados fueron extraídos de Geodkoop y Spriensma (2001) y son mostrados en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Eco-indicadores para emisiones del fenol.

<i>Sustancia</i>	<i>Factor de daño</i>	<i>Factor de daño</i> <i>normalizado</i>	<i>Factor de daño</i> <i>ponderado</i>
fenol	3.96E-06	2.57E-04	0.10370
acetona	2.04e-07	1.32e-05	5.30e-3
cumeno	1.11e-06	7.21e-05	2.88e-2

El uso de los recursos frescos en el proceso del fenol, el cual es agua con diferentes calidades causa otro impacto ambiental debido a su transporte, emisiones de CO₂ en la producción de la energía para el bombeo, tratamiento de ablandamiento del agua con cal viva con el objetivo de no tener incrustaciones en las tuberías del proceso. Los eco-indicadores son calculados de la siguiente manera y resumidos en la Tabla 4.6.

En la Figura 4.3 se muestra que hay bombeo de agua a 20 °C de un pozo a un tanque elevado y abierto o aljibe, desde donde posteriormente es enviada por medio de una tubería horizontal al proceso del fenol. También es considerada el impacto ambiental de esta operación, debido a que daña fuertemente a los recursos naturales por medio de su extracción. Se emplea tubo estándar de 3 pulgadas en toda la tubería, el total de pérdida por fricción es de 150 J/kg y el gasto es de un 1 kg/s.

El cálculo del eco-indicador en el transporte de momentum se relaciona a la potencia de bombeo del sistema de tuberías de la Figura 4.3. El fluido posee energía mecánica en tres formas: cinética, $E_c = \langle v \rangle^2 / 2\alpha$ J/kg, por tener velocidad; energía de presión $PV = P/\rho$ en cuanto que ocupa un volumen en un sistema que está a cierta presión y energía potencial, $z \cdot g$, en cuanto que está a una altura “z” con respecto a una referencia. α es considerado si el flujo es laminar ó turbulento. Al pasar por el sistema recibe además energía mecánica de una bomba y, a su vez, pierde energía mecánica que se disipa como calor por efecto de la fricción a lo largo de la tubería de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica. Puede establecerse el siguiente balance de energía mecánica, de acuerdo a ecuación 4.1 conocida como ecuación de Bernoulli, tomando como base 1 kg de masa de agua por segundo que pasa por el sistema. Para representar el bombeo de agua fresca utilizada como materia prima en el proceso de producción de Fenol se puede hacer un balance entre los puntos 2 y 4 de la Figura 4.3:

$$\frac{\langle v \rangle_1^2}{2\alpha} + z_1 g + \frac{P_1}{\rho} + w_B = \frac{\langle v \rangle_2^2}{2\alpha} + z_2 g + \frac{P_2}{\rho} + E_f \quad (4.1)$$

Despejando el trabajo de la bomba la ecuación 4.1 queda de la siguiente forma:

$$w_B = (z_4 - z_2) g + \frac{v_4^2 - v_2^2}{2} + \frac{P_4 - P_2}{\rho} + E_f \quad (4.2)$$

Es necesario definir el punto (2) en la Figura 4.3. Supongamos arbitrariamente que está a una profundidad de 3 m y que la velocidad en él es $v = 1.92$ m/s. No se conoce P_2 ; se requiere calcularla mediante un balance de energía entre los puntos (1), (2):

$$P_2 = \left[(z_1 - z_2)g - \frac{v_2^2}{2} \right] \rho = \left(3 \times 9.81 - \frac{1.92^2}{2} \right) 1000 = 29567 \text{ Pa}$$

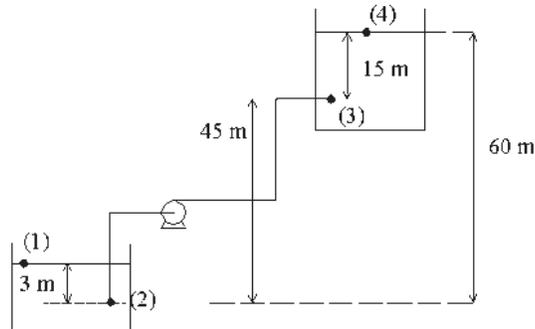


Figura 4.3 Esquema de bombeo de agua al proceso del fenol

Por consiguiente, del primer balance hecho entre los puntos 2 y 4, después de sustituir los valores correspondientes se tiene el siguiente trabajo de la bomba.

$$w_B = g\Delta z + \Delta \langle v_2 \rangle^2 / 2 + \Delta P / \rho + E_f = 60 \times 9.81 - \frac{1.92^2}{2} - \frac{27587}{1000} + 150 = 709.2 \text{ J/kg}$$

La bomba comunica al líquido energía cinética. En el balance anterior no se calculó este término, pues se consideró que toda ella se transforma en energía de presión y se contabiliza por lo tanto en ese rubro. En realidad una parte de ella, la que se calcula como "pérdida por expansión", se pierde por fricción. Esto lleva a un error que es totalmente despreciable. Debe también notarse que si el punto (2) se fijara en forma arbitraria, por ejemplo $\langle v \rangle = 2.5 \text{ m/s}$, el valor resultante de P_2 sería diferente del ya calculado pero el resultado final sería el mismo, debido a que la energía mecánica del líquido no es una función de camino.

Por lo tanto, con el cálculo del trabajo de la bomba se tiene la siguiente potencia que es la multiplicación del trabajo de la bomba, el gasto y la densidad. La potencia es: $\text{Pot} = 709.2 \times 1 = 709.2 \text{ J/s}$ ó W .

Entonces, se tiene el siguiente eco-indicador asociado al bombeo de agua de la Figura 4.3. Es importante mencionar que debido a la potencia calculada a través de una planta

generadora de energía que utiliza como combustible gas natural (recurso fósil) se daña a la categoría de recursos dentro de la metodología del Análisis del Ciclo de Vida. Para la extracción del combustible fósil se tiene el eco-indicador 4.55 MJ/Kg de gas natural (Mark y Renilde, 2001) y la energía necesaria para extraer el kilogramo de gas es 30.3 MJ.

$$\frac{\frac{709.2J}{s}}{1Kg\ de\ agua} * \frac{1\ Kg\ de\ gas\ natural}{30.3\ MJ} * \frac{1\ MJ}{1E^6\ J} * \frac{4.55\ MJ}{1\ Kg\ de\ gas\ natural}$$

$$= 1.064\ E^{-4} \frac{MJ}{KG\ de\ agua}$$

Un tercer impacto ambiental es producido cuando el agua fresca almacenada en el aljibe, el cual satisface las necesidades del proceso, es bombeada a la planta de producción del Fenol de la Figura 4.2. Por lo tanto, tiene asociada una potencia de bombeo necesaria para hacer pasar 1 kg por segundo de agua a través de una tubería horizontal de acero conteniendo 100 metros de tubo recto, 10 codos de 90 std, 1 válvula de globo y una de compuerta y que descarga al proceso de producción de Fenol con viscosidad de 1 cP y la densidad de 1000 kg/m³. La potencia de bombeo es por consiguiente. Pot = 146 W, gasto másico 1 kg/s. el eco-indicador calculado es mostrado en la Tabla 4.6.

Por otra parte, 1 kilogramo de agua utilizada se trata con carbonatos de calcio (cal) con el objetivo de ablandarla antes de entrar a la planta de proceso para evitar incrustaciones y, de esta manera, disminuir el área de intercambio de calor. Los datos del proceso de producción de carbonato de calcio fueron investigados en la planta Coca-Cola Mérida. Las operaciones de esta planta indican que para 794050.76 litros de aguas se utiliza 1 tonelada de cal, por lo que por cada 1 kg de agua se utilizan 1.25E-3 kg de cal. Y el eco-indicador para la extracción de piedra caliza es 0.415 MJ por kg de piedra reportado en Mark y Renilde (2001).

En el proceso de bombeo, al utilizar energía producida de una termoeléctrica también se quema un recurso fósil, por lo que hay una emisión de CO₂ a la atmósfera. El eco-indicador de dicha emisión es de 2.10E⁻⁷ DALYs/kg de CO₂. Para una mejor comprensión en

el cálculo de eco-indicadores se recomienda revisar cuidadosamente la metodología de Mark y Renilde (2001).

La Tabla 4.6 muestra un resumen de los eco-indicadores producidos por medio del bombeo del agua al proceso del fenol.

Tabla 4.6 Eco Indicadores para el bombeo del agua al proceso del fenol

<i>Eco-indicador</i>	<i>Factor de daño</i>	<i>Factor de daño ponderado</i>
<i>Potencia de bombeo hacia aljibe</i>	1.04E ⁻⁴ MJ/kg de agua	8.44 E ⁻⁶
<i>Potencia de bombeo horizontal</i>	1.37E ⁻⁵ MJ/kg de agua	3.26E ⁻⁷
<i>Emisiones de CO₂</i>	9.82E ⁻² PDF/kg de agua	2.55E ⁻⁷
<i>Ablandamiento</i>	5.22E ⁻⁴ MJ /kg de agua	1.24E ⁻⁵

El proceso del fenol tiene cuatro clases de tratamiento dentro de la red de intercepción de propiedades, las cuales son: Tratamiento de recuperación, hecho por medio de la operación de extracción con solvente, tratamiento de aereación para la demanda química de oxígeno, realizado por medio de agitación mecánica de líquidos, tratamiento de neutralización ya sea con un ácido o una base proveniente de un proceso secundario, y tratamiento de toxicidad para remover el fenol y la acetona en la corrientes de desecho. El cálculo es descrito a continuación.

El solvente utilizado para el tratamiento de las aguas de desecho con el motivo de remover y recuperar el fenol es el benceno. Para fines de programación no es necesario el eco-indicador del solvente, lo necesario es el eco-indicador por kilogramo de aguas de desecho tratado. El benceno daña a la salud y también al ecosistema y sus eco-indicadores reportados en el Anexo de Mark y Renilde (2001) son los siguientes: Para la categoría de daño a la salud humana como efecto cancerígeno en emisiones al aire, agua y suelo son: 6.4E⁻², 1.07E⁻¹ y 3.45E⁻¹ en DALYS/kg de benceno, respectivamente; para efectos respiratorios en humanos en aire es 1.22 E⁻² en DALYS/kg de benceno. En la categoría de daño a la calidad del eco-sistema como emisiones eco-tóxicas en el agua, aire y suelo se tienen los siguientes eco-indicadores: 3.7E⁻³, 2.14E⁻⁴ y 3.88E⁻² en PDF/kg de benceno,

respectivamente. El daño a la salud total es 0.52 DALYs/kg de benceno y para el daño a la calidad del eco-sistema es 0.042274 PDF/kg de benceno. Para visualizar el cálculo se recomienda ir a Mark y Renilde (2001). Los resultados del eco-indicador por kg de agua de desecho son:

Daño a la salud humana:

$$\frac{1 \text{ kg benceno}}{10 \text{ kg de aguas de desecho}} * \frac{0.5282 \text{ DALY}}{\text{kg de benceno}} = 0.05282 \frac{\text{DALY}}{\text{kg de agua de desecho}}$$

Daños a la calidad del ecosistema:

$$\frac{1 \text{ kg benceno}}{10 \text{ kg de aguas de desecho}} * \frac{0.0042 \text{ PDF}}{\text{kg de benceno}} = 0.00042 \frac{\text{PDF}}{\text{kg de desecho}}$$

Ahora normalizando los eco-indicadores, tanto para daño a la salud y daño al ecosistema tenemos $1.3719E^4$ y $1.37E^4$, respectivamente. Al sumarlos resulta un valor de $1.37E^4$ como factor de daño ponderado para el tratamiento de recuperación del Fenol utilizando Benceno como solvente extractor.

Para el tratamiento por medio de la aereación se tiene que calcular la potencia disipada de una turbina Rushton de seis aspas girando a 400 rpm en un tanque que contiene aguas de desecho de la producción de fenol con densidad 1100 kg por metro cúbico y viscosidad de 1.2 cP, el cual se aerea a razón de 1/s. El diámetro del tanque es de 0.90 m, la altura del líquido 0.9 m y el diámetro del agitador es 0.3 m. El tanque contiene deflectores.

El Reynolds en ausencia de aire y usando la ecuación reportada en Donde (2004) es calculado de la siguiente manera:

$$Re_{ag} = \frac{400 * 0.3^2 * 1100}{60 * 1.2E - 3} = 550,000 \text{ (turbulento)}$$

A partir de la Figura 4.4, tenemos la siguiente potencia de agitación:

Pot=6.3(400/60)³(0.30)⁵x1,100=4,990 W en presencia de aire y con volumen de líquido =(0.9²π/4)x0.9=0.57 m³. Gasto de gas: Q_G=0.02x0.57=0.011 m³/s. Por la ecuación de Michel-

Miller, reportada en Donde (2004), siendo Pot la potencia necesaria para la agitación del líquido y P_g para el líquido aerado. Por lo tanto, la potencia en presencia de aire necesaria es:

$$P_g = 0.706 \left[\frac{(4990)^2 (400/60) \times 0.3^3}{0.011^{0.56}} \right]^{0.45} = 2,165 \text{ W}$$

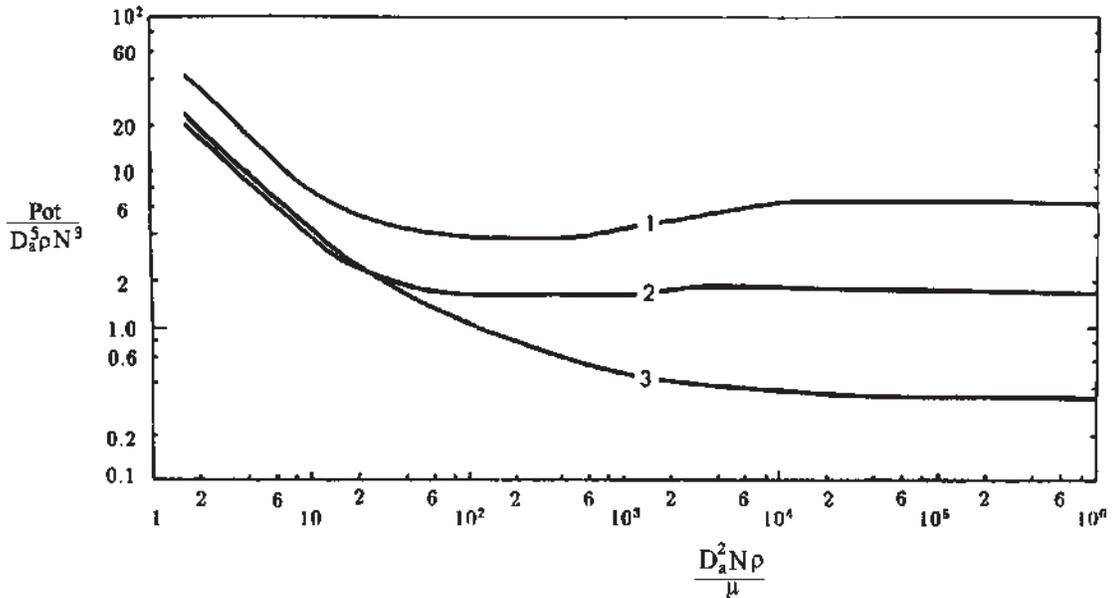


Figura 4.4 Relación entre el número de potencia y el Reynolds en tanques con 4 baffles ($W_b=0.1D_T$). 1. Turbina de 6 aspas planas verticales $W=0.2D_T$. 2. Impulsor de 2 paletas planas verticales, $W=0.2D_T$. 3. Propela marina 3 aspas con paso cuadrado. N: revoluciones por segundo

El eco-indicador en relación de 1 kg de desecho aunado a la potencia de 2,165 W es estimado de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} & \frac{\frac{2165J}{s}}{1kg \text{ de de desecho}} * \frac{1 kg \text{ de gas natural}}{30.3 MJ} * \frac{1 MJ}{1E^6 J} * \frac{4.55 MJ}{1 kg \text{ de gas natural}} \\ & = 8.12 E^{-4} \frac{MJ}{KG \text{ de desecho}} \end{aligned}$$

El valor de factor ponderado es: $1.93 E^{-5}$.

Para el cálculo del eco-indicador 99 del tratamiento de la neutralización se tiene que hacer las siguientes operaciones. La corriente de desecho lleva aunado cierto pH antes de ser tratada con algún ácido o una base, para bajar o subir el pH, respectivamente. Por medio de la metodología en el tratamiento de neutralización y con datos de nuestro estudio se utilizan cuatro eficiencias, las cuales son: $\alpha_1=0.3$, $\alpha_2=0.5$, las dos primeras eficiencias necesariamente tenemos que utilizar un ácido, para las eficiencias $\alpha_1=-0.3$ y $\alpha_2=-0.5$, se utiliza una base. El ácido y la base utilizada en este caso de estudio son el Acido Sulfúrico y el Hidróxido de Sodio. Estas dos sustancias se producen en plantas secundarias que hacen uso de otros materiales.

Las concentraciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio utilizadas en el proceso del fenol son mostradas en la Tabla 4.7. Las Tabla 4.7 y 4.8 muestran los materiales utilizados en la producción de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio reportados por Simapro 7.1. Dichos materiales tienen su eco-indicador 99 reportado en Mark y Renilde (2001), con la relación de kilogramos de ácido o base por kilogramo de desecho a ser tratada.

Usando la materia prima y emisiones de las plantas de producción del ácido sulfúrico e hidróxido de sodio se llega a los eco-indicadores por kilogramos de desecho por utilizar el ácido o base mostrados en las Tablas 4.9 y 4.10, respectivamente.

Tabla 4.7 Concentración utilizada en el tratamiento de neutralización.

Eficiencia, α	Concentración en mol/litro	Kilogramo de ácido o base/kg de desecho
0.3 (ácido)	4.28 E-7	1.73E-8
0.5(ácido)	1.041EE-6	4.20E-8
-0.3(base)	2.762E-6	4.67E-9
-0.5(base)	3.231E-7	7.79E-10

Tabla 4.8 Eco-indicador para ácido sulfúrico en relación a emisiones y recursos de la planta de ácido sulfúrico

<i>Emisiones</i>	<i>kg de emisión/kg de H₂SO₄</i>	<i>Eco-indicador/kg de emisión</i>	<i>Eco-indicador/kg de H₂SO₄</i>
Arsénico en aire	7.9 E-9	2.46E-2	1.940E-10
Arsénico en agua	7.9E-9	6.57E-2	5.18E-10
Acetaldehído en aire	5.82E-8	2.16E-7	1.25E-14
Metano en aire	0.000508555	1.28E-8	6.50E-12
<i>Recursos</i>	<i>kg de recurso/kg de H₂SO₄</i>	<i>Eco-indicador/kg de recurso</i>	<i>Eco-indicador/kg de H₂SO₄</i>
Gas natural	0.0565	3.12	2.11E-3
Cobre	3.52E-5	0.415	1.46E-5
Zin	2.87E-7	0.164	4.706E-5
Bauxita	0.000131	0.5	6.5E-5
Carbón	2.55E-6	0.368	9.38E-7
Hierro	0.00146	0.029	4.23E-5

Tabla 4.9 Eco-indicadores por kilogramo de desecho en relación a ácido sulfúrico con $\alpha = 0.3$ y $\alpha = 0.5$

<i>Emisiones</i>	<i>Eco-indicador/kg de desecho</i>	<i>Eco-indicador normalizado</i>	<i>Eco-indicador/kg de desecho</i>	<i>Eco-indicador normalizado</i>
Arsénico en aire	3.361E-8	8.732E-4	3.25E-15	2.116E-13
Arsénico en agua	8.96E-16	2.32E-11	2.17E-15	5.65E-11
Acetaldehído en aire	2.16E-22	5.61E-18	5.25E-22	1.36E-17
Metano en aire	3.65E-19	3.00E51E-15	5.25E-22	1.36E-17
Materias primas				
Gas natural	3.65E-11	9.48E-7	8.86E-6	2.10E-12
Cobre	2.52E-3	6.56E-3	6.89E-13	1.90E-14
Zin	8.13E-16	2.11E-11	1.97E-15	8.31E-17
Bauxita	1.12E-12	1.12E-12	2.66E-15	8.31E-17
Carbón	1.622E-14	4.21E-11	1.87E-14	5.73E-16
Hierro	7.19E-13	1.86E-6	1.77E-12	5.54E-14

Tabla 4.10 Eco indicador para hidróxido de sodio (base) en relación a emisiones y desecho

Emisiones	kg de emisión/kg de NaOH	Eco-indicador/kg de emisión	Eco-indicador/kg de NaOH
Benceno en aire	1.2E-6	2.50E-6	3E-12
Benceno en agua	1.2E-6	4.12E-6	4.94E-12
Oxido de Nitrógeno	7.2E-3	8.789	0.063216
Oxido de Sulfuro	7.2E-3	1041	0.01041
Dióxido de Carbono	1.12	2.10E-7	2.24E-7
Metano	2.4E-3	1.28E-8	3.07E-11
Materia prima	kg de recurso/kg de NaOH	Eco-indicador/kg de recurso	Eco-indicador/kg de NaOH
Carbón	0.16	2.04	0.3264
Gas Natural	0.12	2.7	0.324
Aceite	0.077	5.9	0.9593
Hierro	0.46	7.35	3.381E-3

Tabla 4.11 Eco-indicador por kilogramo de desecho en relación a la base con $\alpha = -0.3$ y $\alpha = -0.5$

Emisiones	Eco-indicador/kg de desecho	Eco-indicador normalizado	Eco-indicador/kg de desecho	Eco-indicador normalizado
Benceno en aire	2.09E-20	5.44E-20	2.33E-21	6.062E-17
Benceno en agua	2.09E-20	5.44E-16	4.94E-12	9.99E-17
Oxido de Nitrógeno	2.95E-10	7.66E-6	4.95E-9	1.27E-4
Oxido de Sulfuro	4.86E-11	1.26E-6	0.01041	2.106E-7
Dióxido de Carbono	1.04E-15	2.717E-12	1.71E-16	4.45E-12
Metano	1.42E-16	1.42E-16	2.34E-17	6.09E-13
Recursos				
Carbón	1.52E-9	4.79E-12	2.54E-10	1.20E-11
Gas Natural	1.51E-9	3.59E-11	2.52E-10	7.87E-12
Aceite	4.97E-9	1.06E-10	7.47E-10	2.33E-11
Hierro	1.57E-11	3.75E-13	2.63E-12	6.26E-14

La Figura 4.5 muestra la estructura óptima con integración másica y de propiedades del proceso del fenol minimizando exclusivamente el costo total anual sin consideración del impacto ambiental. En otras palabras, esta solución corresponde al máximo impacto ambiental. En la Figura 4.5 se observa el uso de recursos frescos contaminados y que las propiedades para las corrientes de desecho descargadas al ambiente están dentro del límite permisible.

Más adelante, en la Figura 4.6 se muestra el diagrama de flujo del proceso del fenol integrado minimizando exclusivamente el costo correspondiente a la estructura de la Figura 4.5.

En la Figura 4.6 se observa claramente que los desechos 2 y 3 son integrados completamente con los equipos de proceso.

La mayor parte del desecho 1 es descargada al ambiente después del tratamiento. El costo de \$97647/año sin integración de propiedades reportado en Ponce-Ortega *et al* (2010) muestra que es significativamente alto con respecto a \$462615.829/año con integración óptima de propiedades, teniendo como función objetivo solamente la minimización del costo e incluyendo las regulaciones ambientales.

Otro aspecto importante a mencionar es que cuando se habla de máximo impacto ambiental es el óptimo económico que cumple el máximo de contaminación.

La estructura óptima minimizando el impacto ambiental sin considerar el costo anual total es mostrada en la Figura 4.7. En comparación con la estructura óptima económica (ver Figura 4.6) se logra una reducción de 2.0614 % en la descarga de desecho. Adicionalmente a esta observación, en el diagrama de flujo integrado minimizando el impacto ambiental de la Figura 4.8 se muestra la utilización de dos equipos para el tratamiento de recuperación, lo que provoca un mayor costo que el de la Figura 4.6 (para ver los costos de interceptores ir Tabla 4.3).

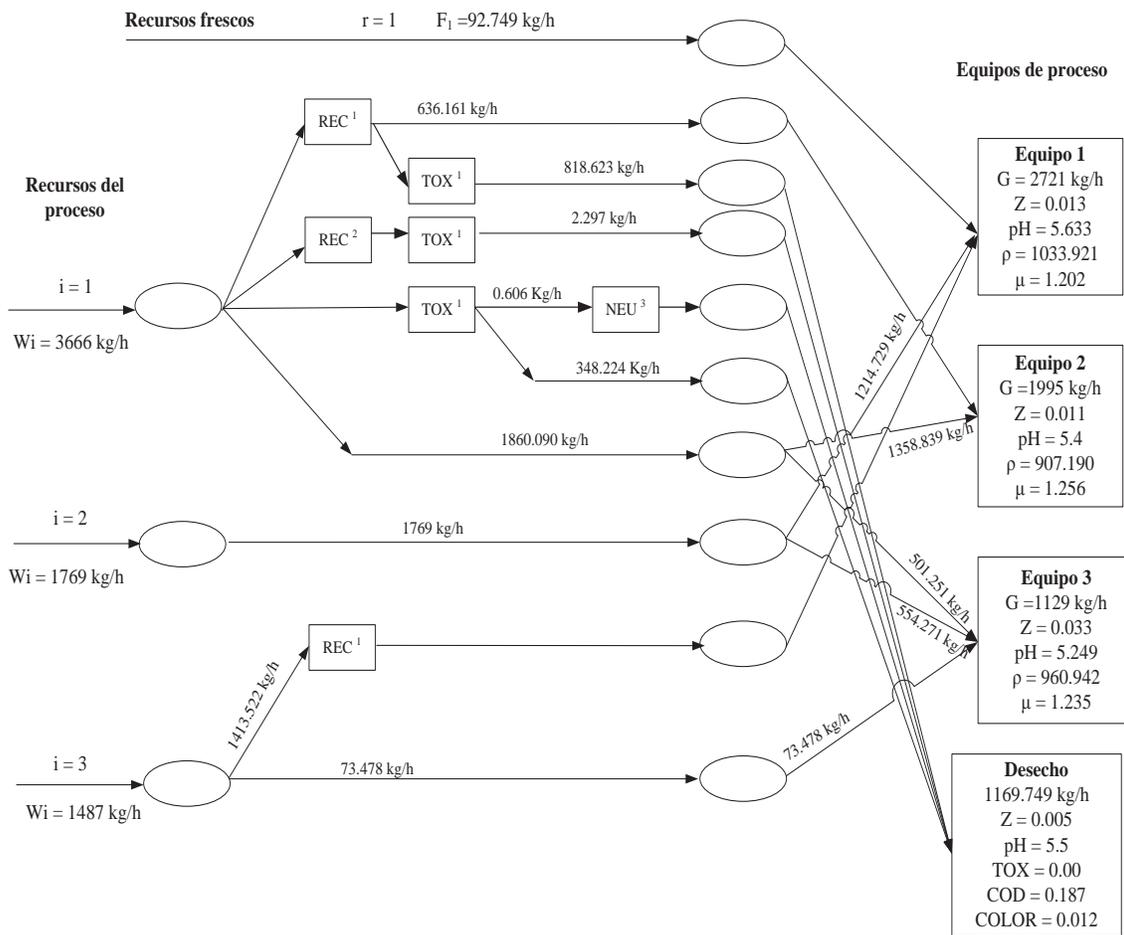


Figura 4.7. Solución para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el impacto ambiente

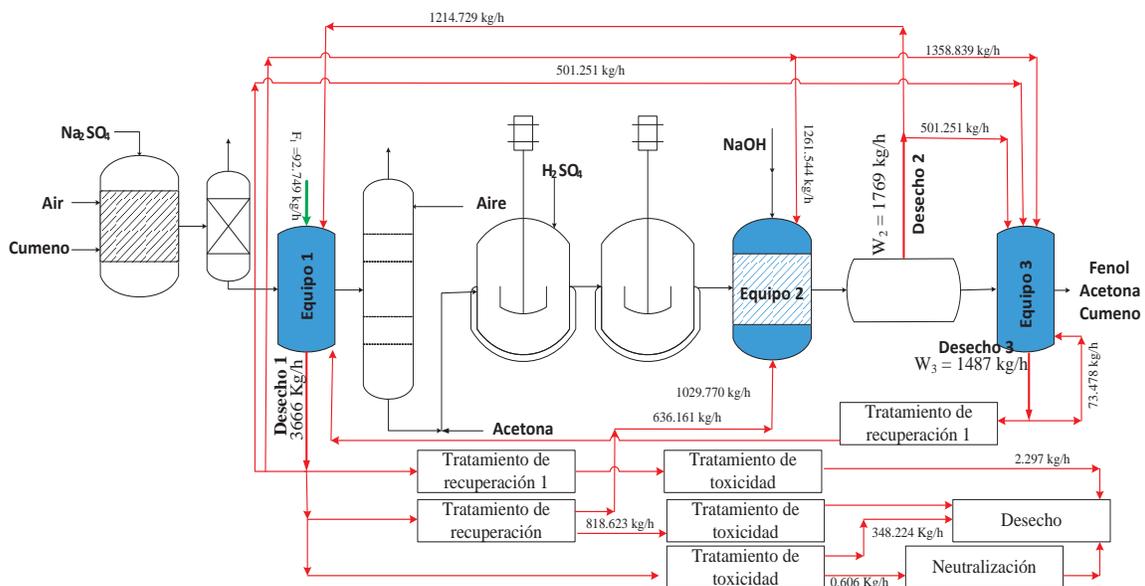


Figura 4.8 Diagrama de flujo integrado del Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el IA

Con la aplicación del método Constraint para optimización multiobjetivo, se obtiene la curva Pareto del proceso de fenol mostrada en la Figura 4.9.

Es importante remarcar en la Figura 4.9 que la solución con un costo elevado es la correspondiente a un impacto ambiental bajo. Adicionalmente, en la Figura 4.9 se presenta un conjunto de soluciones que compensan ambas funciones objetivos y con una desviación pequeña para ambas funciones objetivo respecto a las soluciones para la minimización de cada función objetivo. Finalmente, la Figura 4.10 muestra la solución para el problema multiobjetivo minimizando las funciones económica y ambiental usando el método Goal. El diagrama de flujo correspondiente del proceso integrado es mostrado en la Figura 4.11.

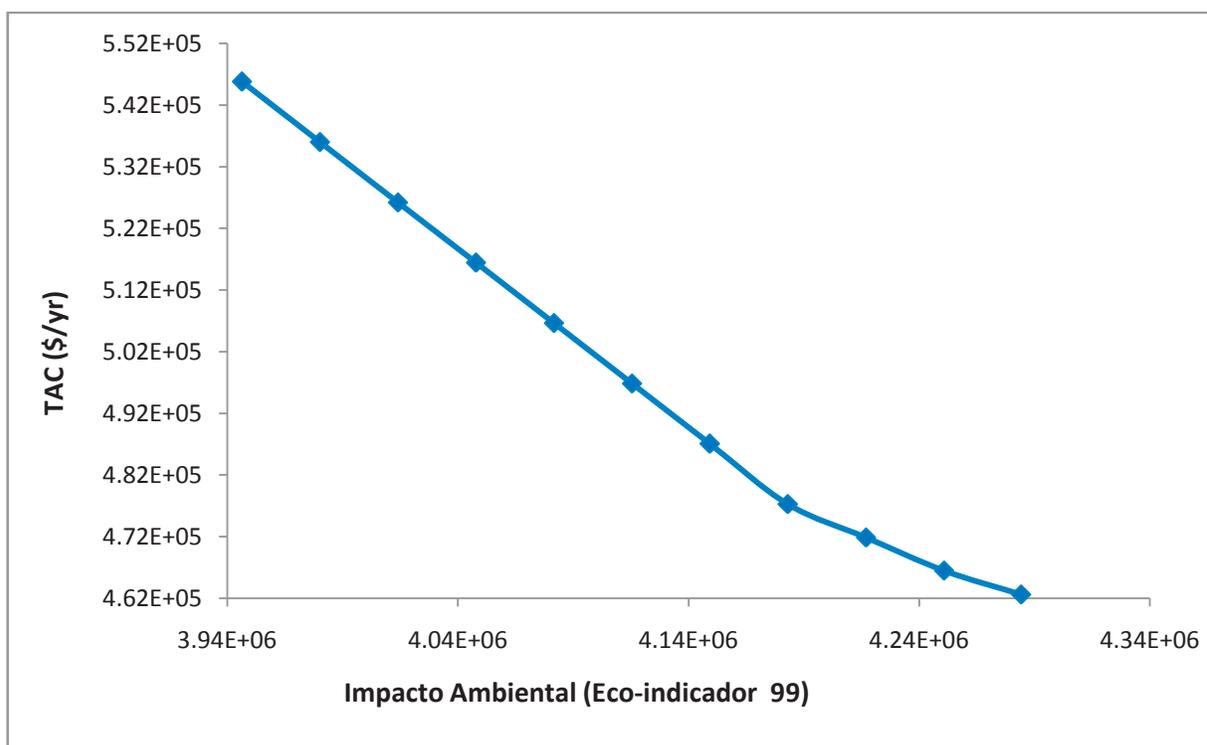


Figura 4.9 Solución Pareto para el Ejemplo 4.1

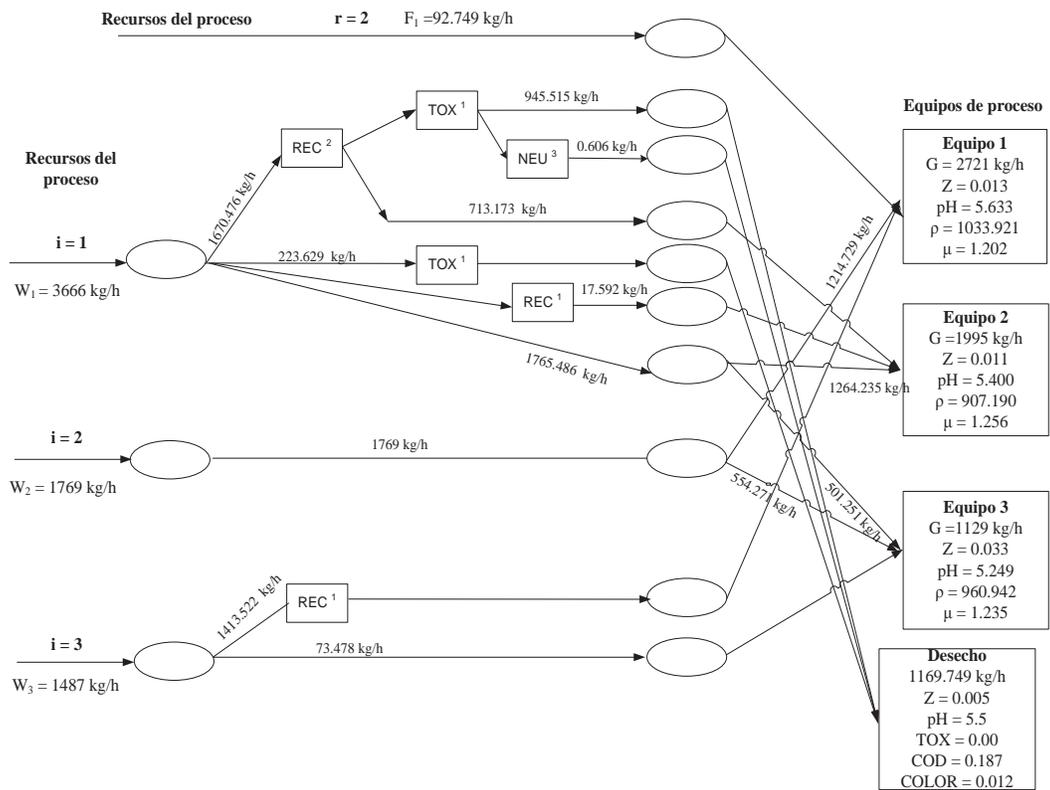


Figura 4.10 Solución óptima para Ejemplo 4.1 obtenida con el método Goal.

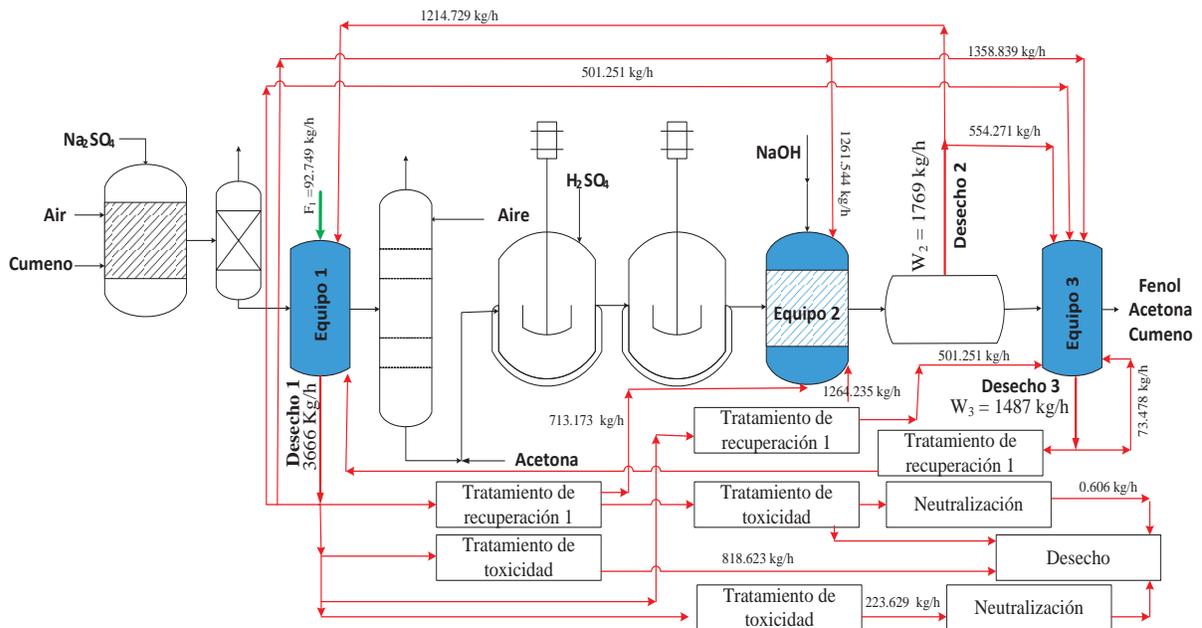


Figura 4.11 Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 por el método Goal

Tabla 4.12 Resultados para el Ejemplo 4.1

Concepto	Minimizando TAC	Minimizando IA	Solución Goal
<i>F₁</i> (kg/h)	0	92.749	92.749
<i>F₂</i> (kg/h)	117.368		
Desecho (kg/h)	1194.368	1169.749	1169.749
Costo de los recursos frescos (\$/año)	15210.869	14691.458	14691.458
Costo de recuperación (\$/año)	240256.546	328268.215	260622.171
Costo de tratamiento toxicidad (\$/año)	206386.758	202132.645	202132.645
Costo de aeración (\$/año)	0	0	0
Costo de neutralización (\$/año)	761.656	694.178	694.178
Eco-indicador 99	4.2842E+6	3.9463E+6	4.1800E+6
Costo Anual Total (\$/año)	462615.829	545786.496	478140.452

La Tabla 4.12 muestra los resultados del problema. Se observa que la solución con el mínimo costo tiene un impacto ambiental 7.88 % más alto en comparación con la solución de mínimo impacto ambiental. Por otro lado, la solución con el mínimo impacto ambiental tiene un aumento en los costos de un 15.238 % con respecto a la solución de mínimo costo total anual. Por último, la solución obtenida con el método Goal representa un incremento de 3.24% y 5.59% respecto del mínimo costo e impacto ambiental, respectivamente, considerando ambos objetivos simultáneamente.

4.2. Ejemplo 4.2

El proceso de fabricación de papel nos permite dar a conocer el uso práctico de conceptos de integración de propiedades inicialmente propuesto por El-Halwagi et al. (2004). La Figura 4.12 muestra la representación de este proceso, donde virutas de madera son cocinadas químicamente en un digestor usando licor blanco, el cual está constituido por Hidróxido de Sodio y Sulfuro de Sodio como los principales ingredientes activos. La solución gastada (licor negro) se convierte en licor blanco por medio de un ciclo de recuperación (evaporación, quemado y cauterización). La pulpa obtenida es procesada a través de una decoloración con el objetivo de obtener la pulpa desteñida, que es conocida como Fibra 1 y constituye el primer recurso fresco utilizado. En otra parte de la planta se utiliza una Fibra 2, constituyendo así el segundo recurso fresco. Este recurso es comprado externamente. El proceso produce dos tipos de papel por medio de dos equipos principales; inicialmente, sin integración, la máquina 1 productora de papel requiere 100 ton/hr de la fibra 1, la máquina 2 requiere inicialmente una mezcla de la fibra 1 y fibra 2 de 16.4 y 23.6 tons/h, respectivamente. Como resultado del procesamiento se tiene una corriente de desecho, que por medio de nuestra metodología se integrará de manera óptima. El proceso requiere del tratamiento de tres principales propiedades para cumplir con los requerimientos de los equipos de proceso y del ambiente.

Material desagradable (MO): hace referencia a especies indeseadas en la fibra y es expresada en fracción masa.

Reflectividad (R): es definido como el reflejo del material denso comparado a un estándar absoluto que es principalmente Oxido de Magnesio (MgO).

Coefficiente de absorción (k): Es una propiedad intensiva que provee una medida de absorptividad de la luz en la fibra (el papel negro tiene un valor alto de k). Hemicelulosa y celulosa tiene muy pequeña absorción de la luz en la región visible.

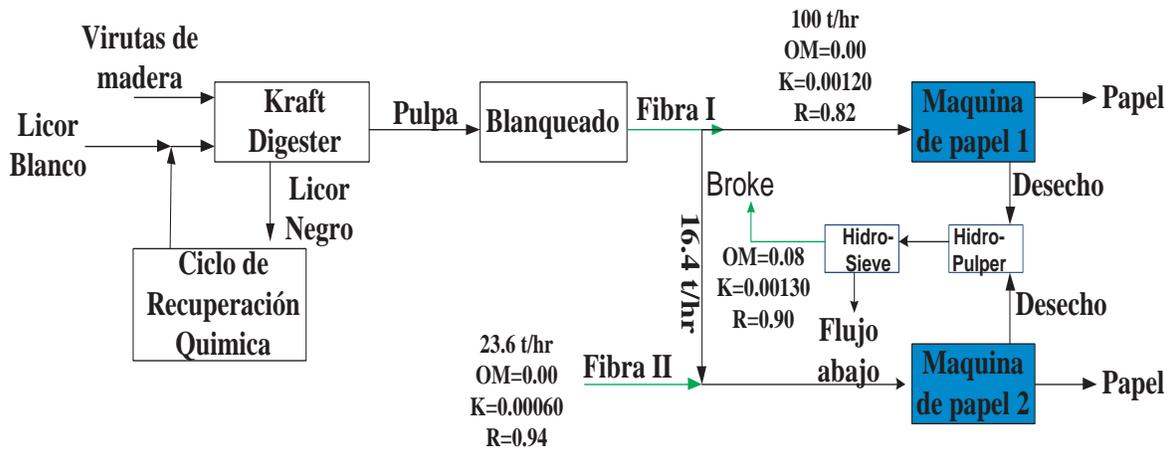


Figura 4.12 Diagrama de flujo de proceso sin integración considerado para el Ejemplo 4.2

La Tabla 4.13 muestra los requerimientos para los equipos de proceso para este ejemplo y están dados en términos de propiedades. Las reglas de mezclado utilizadas para este ejemplo se pueden ver en la Tabla 2.1. Además, un aspecto importante a mencionar es que la lignina tiene una absorbencia alta. Finalmente, la Tabla 4.14 muestra los datos para los recursos del proceso y recursos frescos.

Tabla 4.13 Requerimiento para las unidades de proceso para el Ejemplo 4.2

<i>Propiedad</i>	<i>Equipo 1</i>		<i>Equipo 2</i>	
	<i>Límite bajo</i>	<i>Límite alto</i>	<i>Límite bajo</i>	<i>Límite alto</i>
Fración masa	0.00	0.02	0.00	0.00
Coefficiente de absorción	0.0015	0.00125	0.00070	0.00125
Reflectividad	0.80	0.90	0.85	0.90
Flujo (ton/h)	1.00	105	40	40

Por su parte, en el Análisis del Ciclo de Vida para este ejemplo se determina el eco-indicador para los recursos frescos, el eco-indicador producido para el tratamiento de desecho y el de las emisiones del proceso descargadas al ambiente. Para los recursos frescos (fibra) es necesario considerar desde el cortado del árbol hasta la manufactura de esta fibra. Para las corrientes de desecho se basa principalmente por lo componentes constituidos por estas corrientes.

Tabla 4.14 Datos para los recursos del Ejemplo 4.2

<i>Recursos</i>	<i>Fracción masa</i>	<i>k(m²/gn)</i>	<i>R_∞</i>	<i>Flujo (ton/h)</i>	<i>Costo(\$/ton)</i>
Desecho	0.08	0.00130	0.90	30	0
Fibra 1	0.0	0.00120	0.82	-	21
Fibra 2	0.0	0.00060	0.94	-	40

La Tabla 4.15 muestra el resumen de eco-indicadores usados y la Tabla 4.16 contiene los factores de conversión para los interceptores en este ejemplo.

Tabla 4.15 Eco-indicadores para los límites del Ejemplo 4.2

<i>Concepto</i>	<i>Eco-indicador/kg</i>	
Descarga directa de desechos	MO	1.31E6
Recursos Frescos	Fibra 1	0.37
	Fibra 2	0.1150
Tratamiento de recuperación	REC ¹	1.37E-4
	REC ²	1.37E-3
Tratamiento de absorción	ABS ¹	2.5E-1
	ABS ²	3.5E-1
Tratamiento de reflectividad	REF ¹	1.95E-5
	REF ²	2.5E-6

Tabla 4.16 Factor de conversión y costo de los interceptores permisible para el Ejemplo 4.2

<i>Propiedad</i>	<i>Interceptor</i>	<i>Factor de conversión</i>	<i>Costo Unitario (\$/ton)</i>
Material Indeseable	REC ¹	0.98	65
	REC ²	0.85	33
Coeficiente de absorción	COEF ¹	0.93	98
	COEF ²	0.85	75
Reflectividad	REF ¹	0.92	65
	REF ²	0.83	32

Aplicando la metodología propuesta, en las Figuras 4.13 y 4.14 se muestran la solución estructural y el diagrama de flujo para el costo total. Las Figuras 4.15 y 4.16 muestra la estructura y diagrama de flujo del impacto ambiental, respectivamente. La frontera Pareto es mostrada en la Figura 4.17 y las Figuras 4.18 y 4.19 muestra las soluciones obtenidas por medio del método de programación Goal, considerando simultáneamente ambos objetivos.

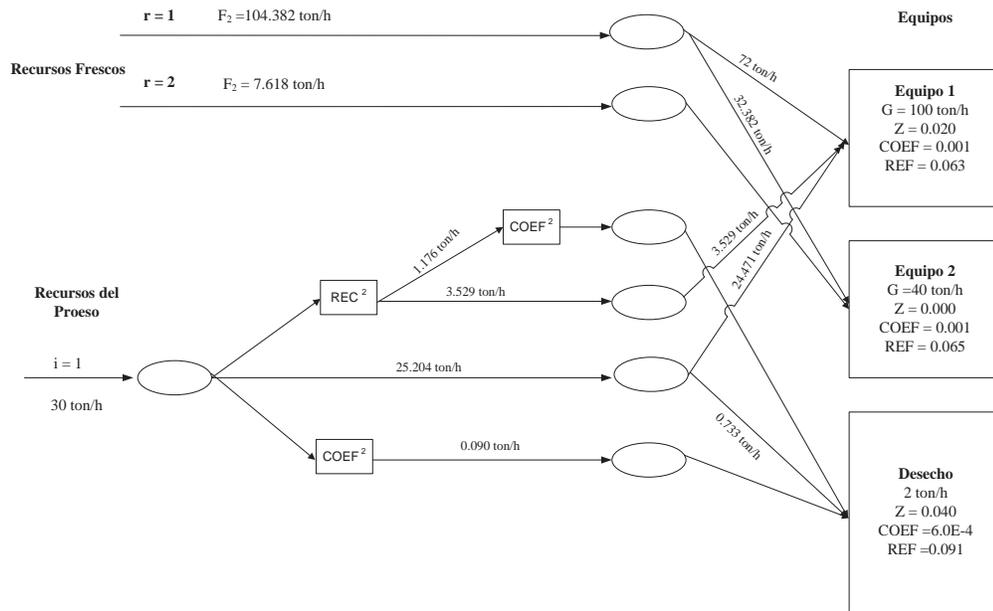


Figura 4.13 Solución para el ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el TAC

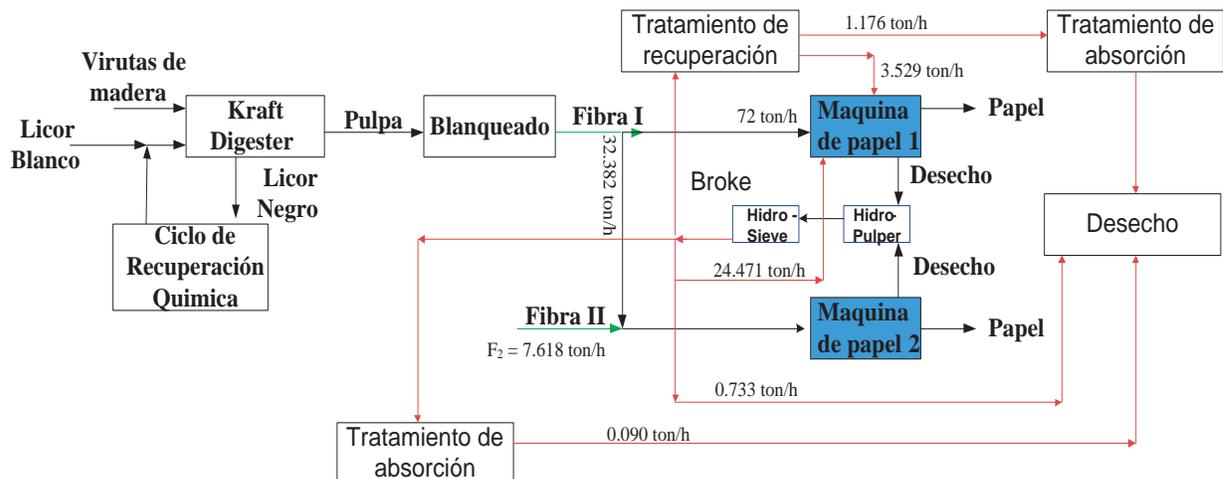


Figure 4.14 Diagrama integrado para el Ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el TAC

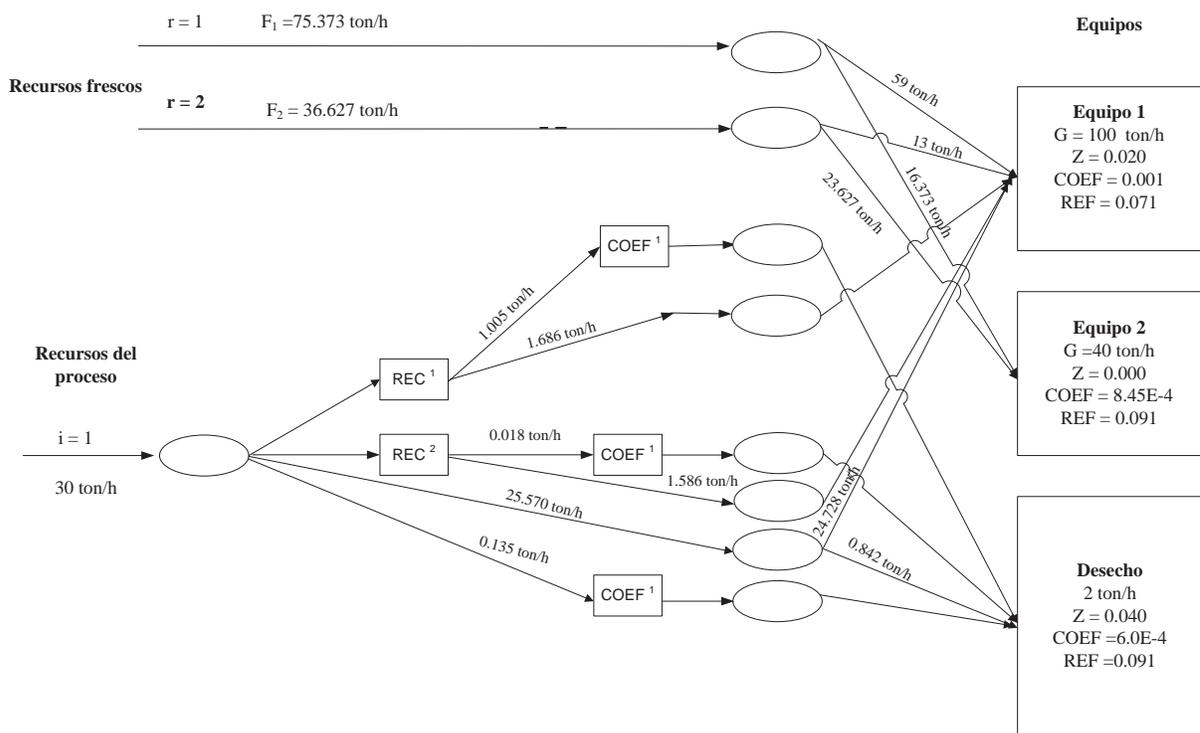


Figura 4.15 Solución para el Ejemplo 4.2 minimizando exclusivamente el Impacto Ambiental

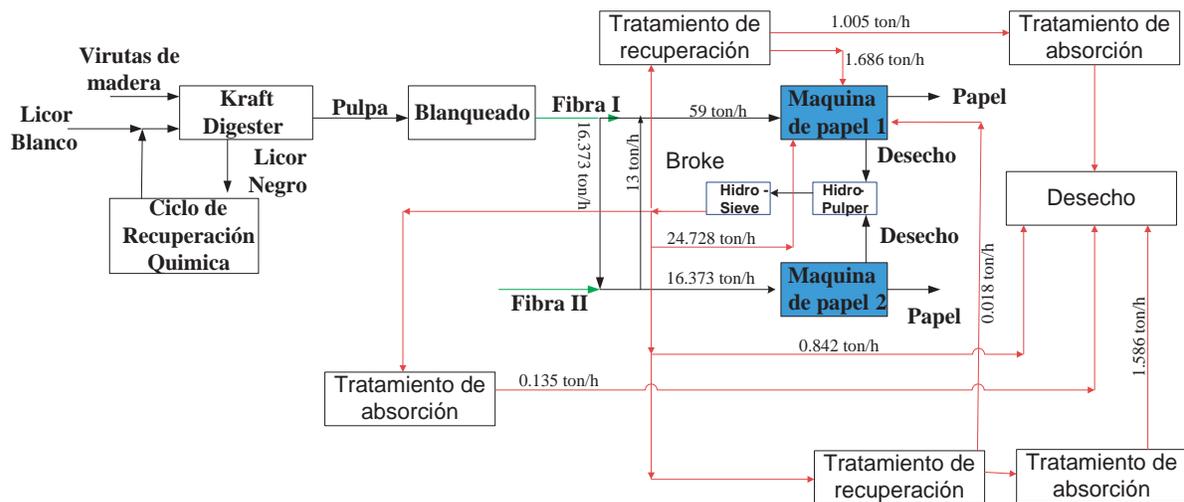


Figure 4.16 Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1 minimizando exclusivamente el impacto ambiental

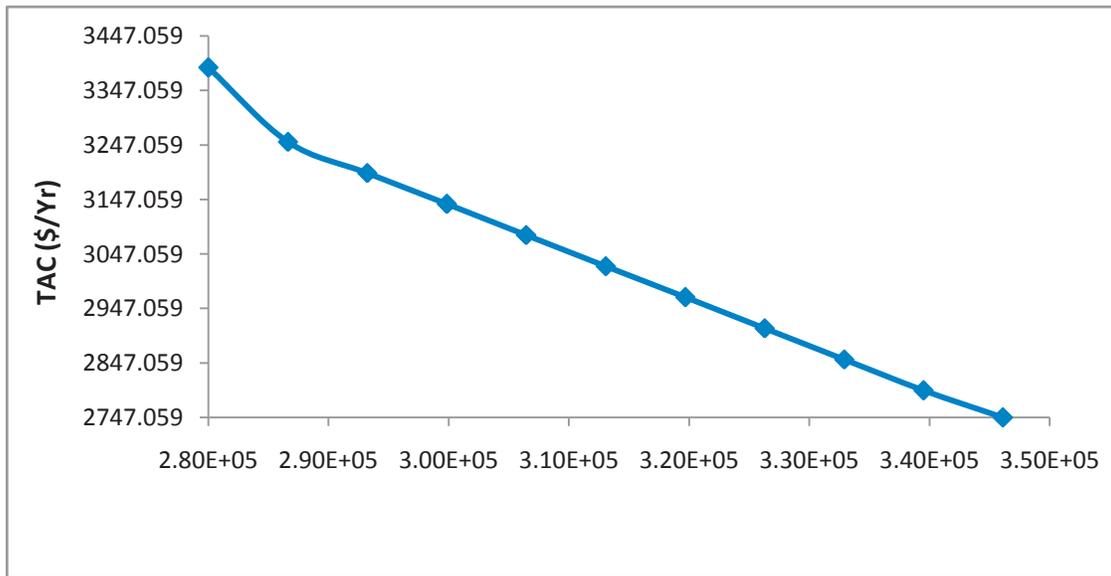


Figura 4.17 Frontera Pareto para el Ejemplo 4.2

La Tabla 4.16 muestra un resumen para los resultados obtenidos del Ejemplo 4.2, donde se encuentra los casos de minimización de costos, minimización del impacto ambiental, así como la solución Goal.

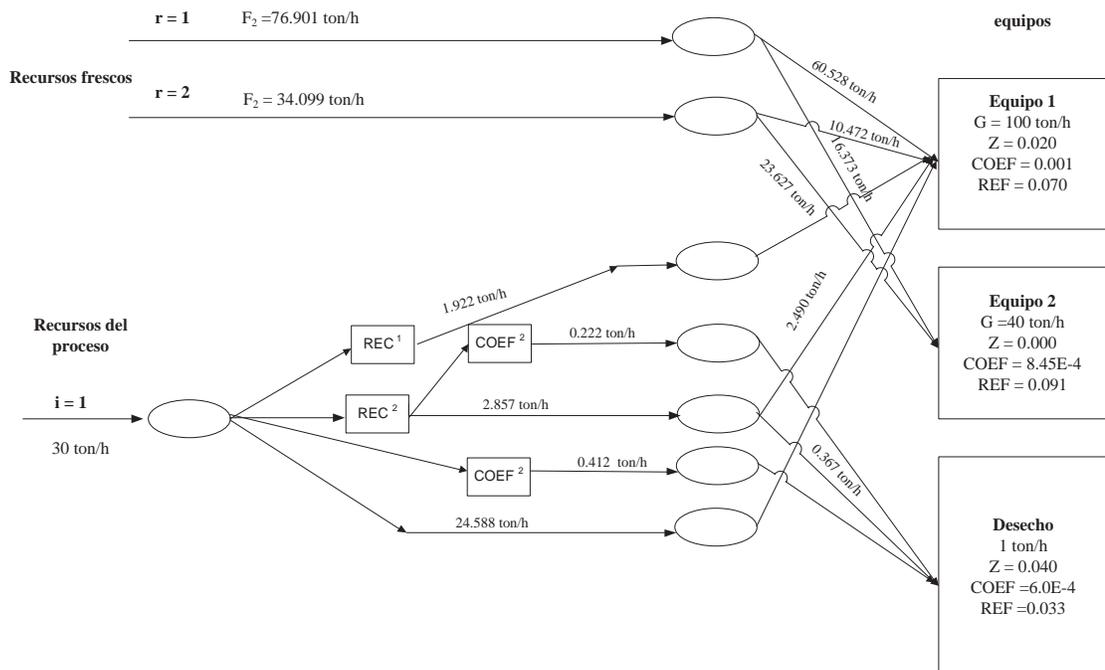


Figura 4.18 Solución óptima para el Ejemplo 4.2 usando el método Goal

La solución con el mínimo costo representa un aumento en el impacto ambiental de un 19.109 % y la solución con el mínimo impacto ambiental representa un incremento de 18.93 % en el costo total anual. La solución obtenida con el método Goal representa un aumento de 15.52 % y 2.31 % para el costo total anual y el impacto ambiental, respectivamente.

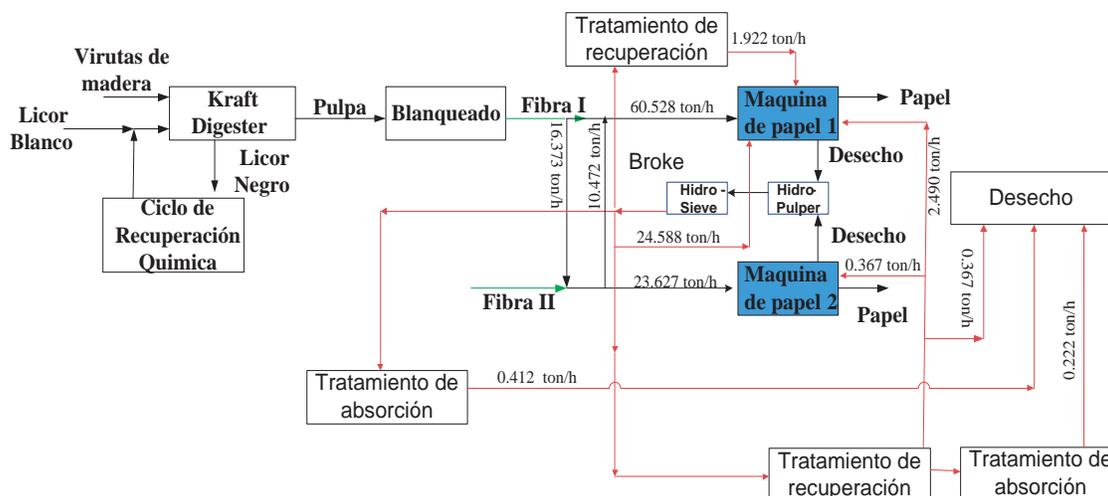


Figura 4.19 Diagrama de flujo integrado para el Ejemplo 4.1, por programación Goal

Tabla 4.17 Resultados para el Ejemplo 4.2.

Concepto	Mínimo TAC	Mínimo IA	Solución Goal
F_1 (ton/h)	104.364	75.373	76.901
F_2 (ton/h)	7.618	36.627	34.099
Desecho (ton/h)	2.000	2.000	1.000
Costo de los recursos frescos (\$/año)	2496.743	3047.912	2978.883
Costo de recuperación (\$/año)	155.294	227.808	226.505
Costo del tratamiento absorción (\$/año)	95.023	113.482	47.511
Costo de tratamiento reflectividad (\$/año)	0.00	0.00	0.00
Impacto Ambiental (Eco-indicador 99 /año)	346010	2.7989E+5	2.8651E+5
Costo Anual Total	2747.405	3389.202	3252.899

4.3. Ejemplo 4.3

El presente ejemplo es un caso de estudio teórico constituido por seis corrientes de procesos y tres corrientes frescas. Los datos de este ejemplo se muestran en la Tabla 4.17. Los costos unitarios son \$0.03/kg, \$0.02/kg and \$0.01/kg para los recursos frescos 1, 2 y 3, respectivamente. El problema teórico está conformado por seis equipos de proceso, cuyas características y requerimientos de propiedades pueden verse en la Tabla 4.18.

Las propiedades interceptadas para el presente ejemplo son la composición de químicos peligrosos, demanda química de oxígeno, pH y toxicidad, Los interceptores para el presente problema son los mismos a los utilizados en el Ejemplo 4.1 y mostrados en la Tabla 4.3. Con respecto al impacto ambiental, los Eco-indicadores 99 utilizado se muestra en la Tabla 4.19. La Figura 4.20 muestra la curva Pareto aplicando la metodología propuesta.

Tabla 4.18 Datos de los equipos del Ejemplo 4.3

<i>Equipo</i>	<i>G</i>	Z_i^{max}	pH^{min}	pH^{max}	ρ^{min}	ρ^{max}	μ^{min}	μ^{max}
<i>j</i>	(kg/h)				(kg/m ³)	(kg/m ³)	(cP)	(cP)
1	1200	0.050	4.3	9.5	1.745	792	1338	1.204
2	2540	0.150	5.8	8.4	1.895	860	1304	1.340
3	985	0.015	6.8	7.9	2.015	914	1290	1.300
4	1570	0.001	4.5	7.5	1.607	728	1385	1.100
5	1150	0.010	5.6	8.4	1.875	850	1429	1.250
6	870	0.005	5.7	9.4	1.905	864	1304	1.350

Las Figuras 4.21 y 4.22 muestran la solución para los puntos extremos de la curva Pareto para el mínimo costo y el mínimo impacto ambiental, respectivamente. La Tabla 4.19 muestra un resumen de los resultados obtenidos para este ejemplo y es necesario hacer notar que la solución para el mínimo costo presenta un aumento en el impacto ambiental de 31.31 % y la solución para el mínimo impacto ambiental presenta un aumento en el costo total anual de 5.281 %. Es importante mencionar que la mayor discrepancia entre estas dos soluciones extremas es en el impacto ambiental.

Tabla 4.19 Datos de Corrientes del Ejemplo 4.3

<i>Recursos</i> <i>i</i>	<i>Flujo</i> (kg/h)	<i>Z (ppm)</i>	<i>Tox</i> (%)	<i>pH</i>	<i>COD</i> mg O ₂ /lt	<i>ρ</i> (kg/m ³)	<i>μ</i> (cP)
Recursos del proceso							
1	2400	0.560	0.5	4.8	78.850	999.7	1.034
2	3800	0.970	0.9	4.7	89.210	1158	0.875
3	3500	0.590	0.7	5.2	105.408	563	1.241
4	1540	0.001	1.8	7.9	50.470	885	1.520
5	3950	0.045	5.4	8.2	20.587	932	0.987
6	2980	0.154	1.4	7.5	110.547	1062	1.201
Recursos Frescos							
1	-	0.000	0.0	7.0	0.000	1000	1.002
2	-	0.010	0.1	6.8	0.010	1002	0.992
3	-	0.050	0.8	7.5	0.500	998	1.005

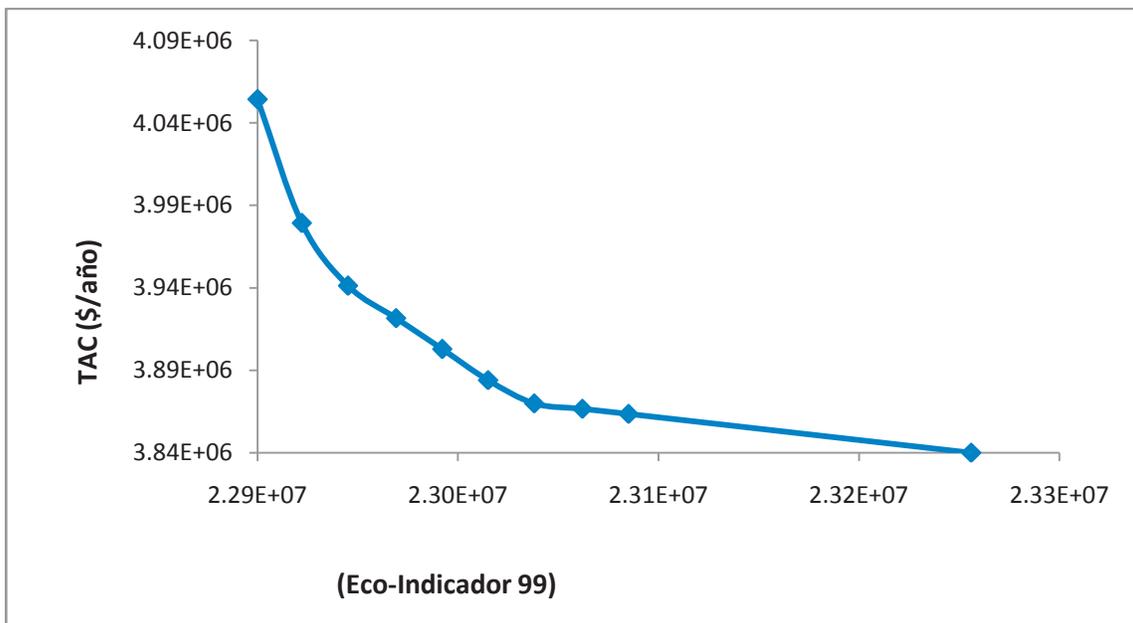


Figura 4.20 Frontera Pareto para el Ejemplo 4.3

La Figura 4.23 muestra la estructura óptima obtenida del Ejemplo 4.3 con el método de programación Goal. En la Tabla 4.20 se puede calcular que esta solución presenta un aumento en el costo total anual y el impacto ambiental del 0.133 % y 0.504 % respecto al mínimo costo total anual y el mínimo impacto ambiental, respectivamente.

Tabla 4.20 Eco-indicadores para el Ejemplo 4.3

<i>Concepto</i>		<i>Eco-indicador/kg</i>
Descarga directa de desecho	Componente 1	0.1037
Recursos frescos	Fresco 1	2.1445E-5
	Fresco 2	9.02E-6
	Fresco 3	5.21E-5
Tratamiento de recuperación	REC ¹	1.34E-4
	REC ²	1.37E-3
Tratamiento de toxicidad	TOX ¹	2.5E-1
	TOX ²	3.5E-1
Tratamiento de neutralization	NEU ¹	6.11E-11
	NEU ²	8.7E-4
	NEU ³	1.27E-4
	NEU ⁴	8.92E-6
Aereación de proceso	AER ¹	1.95E-5
	AER ²	2.5E-6

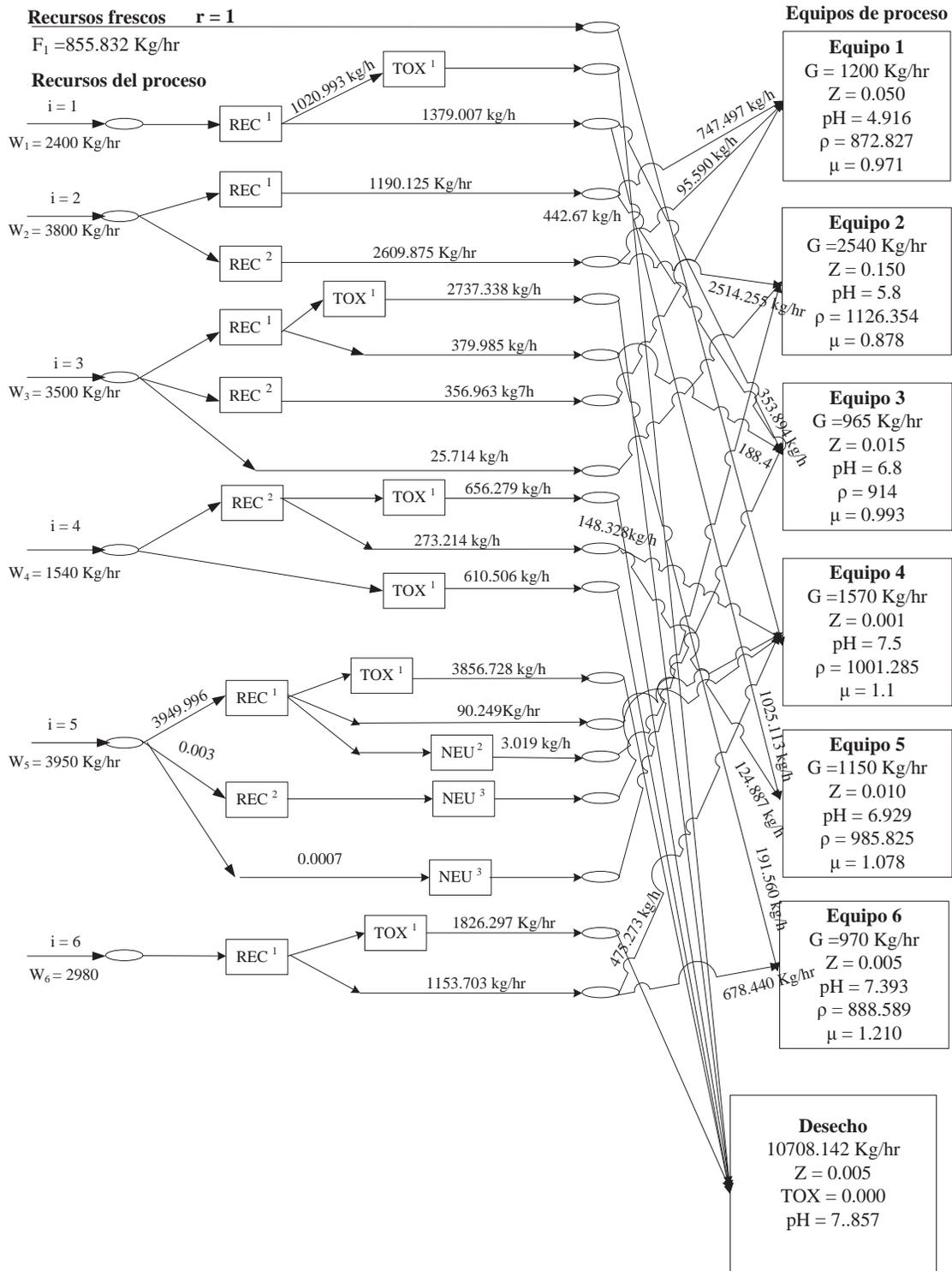


Figura 4.21 Solución para el mínimo costo del Ejemplo 4.3

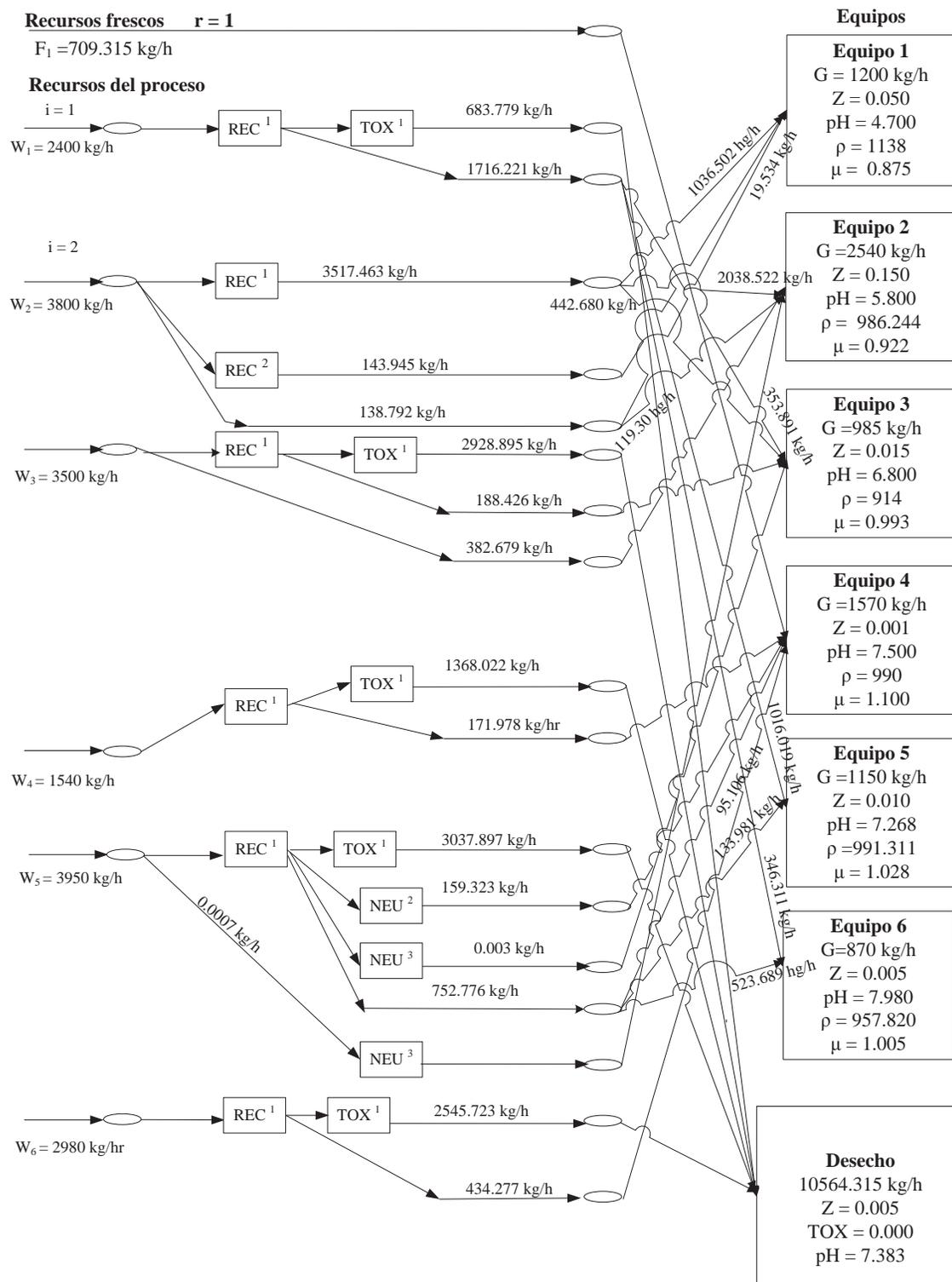


Figura 4.22 Solución para el mínimo IA del Ejemplo 4.3

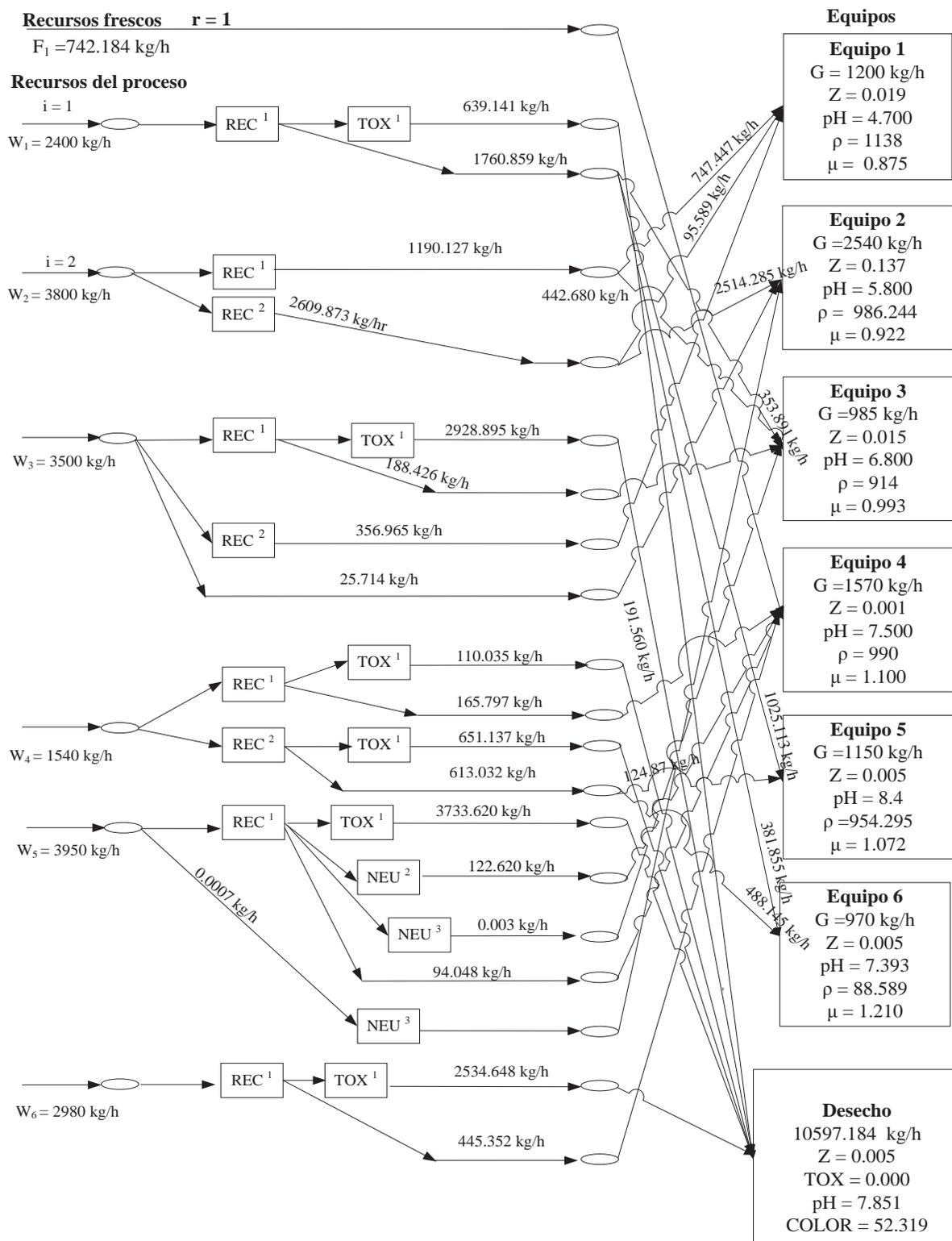


Figura 4.23 Solución óptima con el método Goal para el Ejemplo 4.3.

Tabla 4.21 Resultados para el Ejemplo 4.3

Concepto	Mínimo TAC	Mínimo IA	Solución Goal
F_1 (kg/h)	855.832	709.315	742.184
F_2 (kg/h)	0.000	0.000	0.000
F_3 (kg/h)	0.000	0.000	0.000
Desecho (kg/h)	10710.832	10564.315	10597.184
Costo de los recursos frescos (\$/año)	205399.638	170235.651	178124.071
Costo de recuperación (\$/año)	1786745.391	2010930.695	1838769.818
Costo de tratamiento toxicidad (\$/año)	1850831.739	1825513.669	1831193.331
Costo de Aeración (\$/año)	0.000	0.000	0.0000
Costo de Neutralización (\$/año)	4.374	50605.365	38948.408
Eco-indicador 99	3.33246E7	2.2889E7	2.3005E+7
Costo total anual (\$/año)	3842981.142	4057285.379	3887035.68

4.4. Ejemplo 4.4

La Figura 4.24 muestra el proceso de desengrasado de metal tomado de Kazantzi y El Halwagi (2005). El solvente orgánico fresco es usado para el desengrasado de un reactivo térmico para descomponer la grasa y aditivos orgánicos. Posteriormente, el solvente es regenerado para ser reusado en el desengrasado. El solvente fresco también es usado en un absorbedor para capturar los gases que escapan de la regeneración del solvente. El problema consiste en encontrar la solución óptima de reciclo y reuso para reducir el consumo de solvente fresco y las descargas al ambiente. La propiedad del solvente que es considerado en la evaluación de reciclo y reuso es la presión de vapor (RVP), la cual es importante para la caracterización de la volatilidad y regeneración de solvente. El primer paso para sintetizar la red de intercambio de propiedades con estrategia de reciclo y reuso es identificar los equipos

y recursos del proceso y sus propiedades asociadas. La Figura 4.24 muestra el diagrama de flujo del proceso de desengrasado de metal; se observa que el proceso produce dos corrientes de condensado (condensado 1, identificado como SR1 que se produce por la regeneración del solvente, y condensado 2, denotado como SR2 del desengrasado). La Tabla 4.21 muestra los datos para los equipos de proceso, la Tabla 4.22 contiene los datos para los recursos del proceso y la Tabla 4.23 muestra el resumen de los eco-indicadores utilizados en este ejemplo.

Tabla 4.22 Datos de los recursos del proceso del Ejemplo 4.4

Recurso	Flujo (kg/s)	Presión de vapor (RVP)
Condensado 1	4.0	6.0
Condensado 2	3.0	2.5
Recursos fresco	A ser determinado	2.0

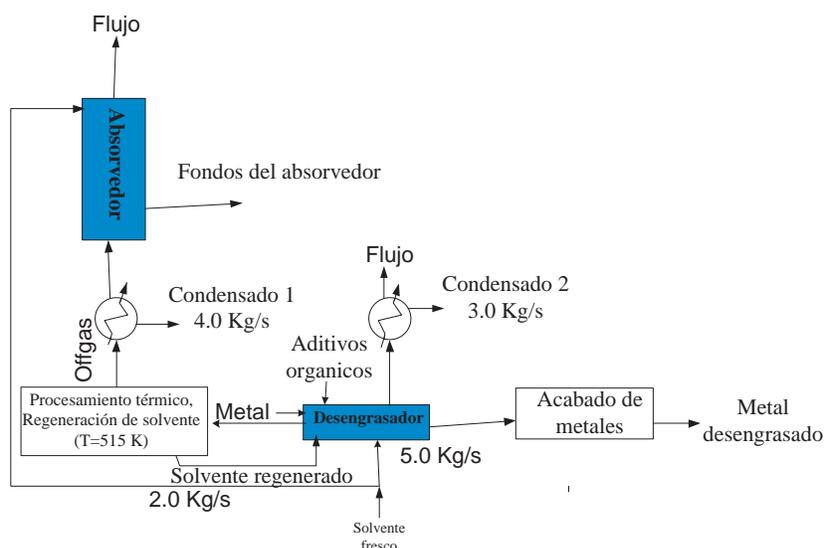


Figura 4.24 Diagrama de flujo del proceso de desengrasado de metal

Tabla 4.23 Datos de los equipos de proceso del Ejemplo 4.4

Proceso Equipo	Flujo (kg/s)	Presión de vapor (RVP)	
		Límite mínimo	Límite máximo
Digestor	5.0	2.0	3.0
Absorbedor	2.0	2.0	4.0

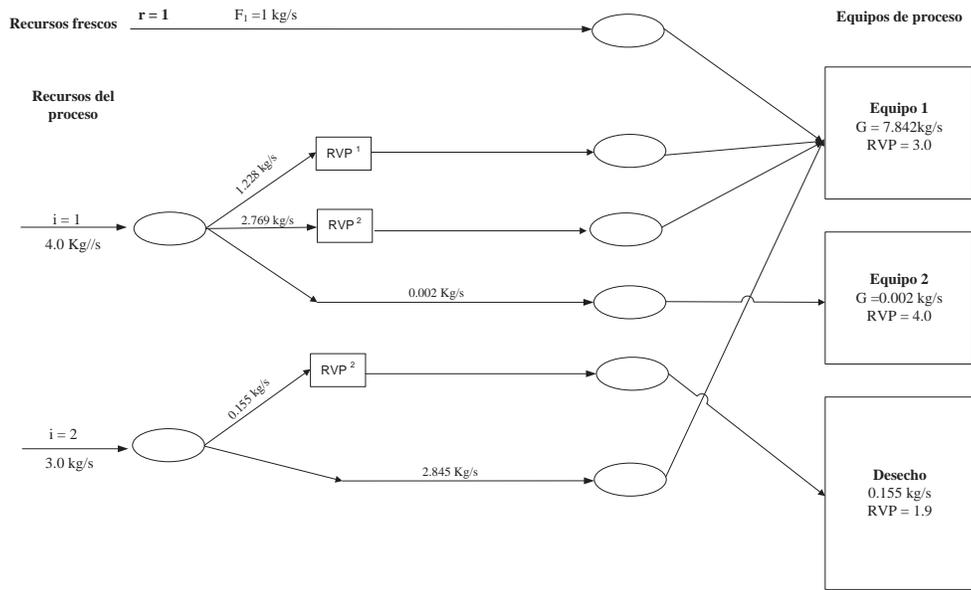


Figura 4.25 Estructura óptima minimizando exclusivamente el costo total anual

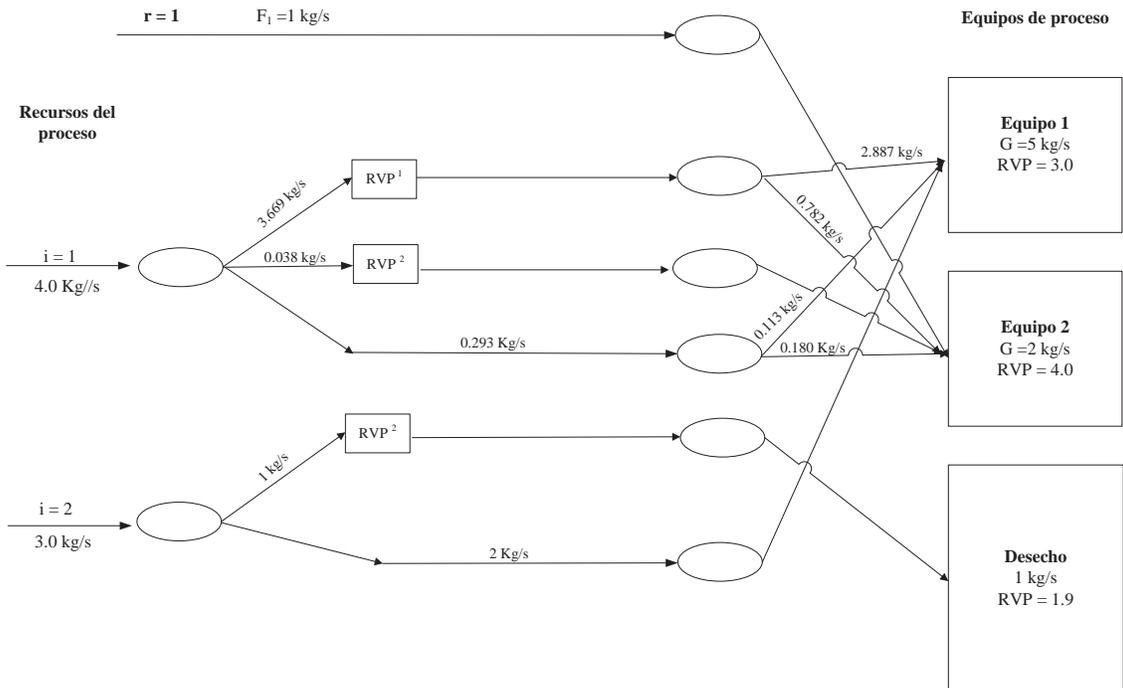


Figura 4.26 Minimización de impacto ambiental (máximo costo)

Tabla 4.24 Eco-Indicadores para el ejemplo 4.4.

<i>Concepto</i>	<i>Eco-indicador/kg</i>	
Descarga directa de desechos	% en desecho	1.31
Recursos Frescos	Solvente	0.37
Tratamiento de Pesión de Vapor	RVP ¹	1.37E-4
	RVP ²	1.37E-3

Las Figuras 4.25, 4.26 y 4.28 muestran las estructuras óptimas para la minimización del costo total anual, minimización del impacto ambiental y solución por el método de programación Goal, respectivamente. La Figura 4.27 muestra las solución óptima Pareto económica-ambiental del este ejemplo.

La Tabla 4.23 muestra los resultados del problema. Se observa que la solución con el mínimo costo tiene un impacto ambiental 35.88 % más alto en comparación con la solución de mínimo impacto ambiental, mientras que la solución con el mínimo impacto ambiental tiene un aumento en los costos de un 27.38 % con respecto a la solución de mínimo costo total anual. Finalmente, la solución obtenida con el método Goal representa un incremento de 25.86 % y 22.72 % respecto del mínimo costo e impacto ambiental, respectivamente, considerando ambos objetivos simultáneamente.

Tabla 4.25 Resultados para el Ejemplo 4.4

CONCEPTO	Mínimo TAC	Mínimo IA	Solución Goal
F ₁ (kg/s)	1.000	1.000	1.000
Desecho (kg/s)	1.000	1.000	1.000
Costo de los recursos frescos (\$/año)	0.009	0.009	0.009
Costo del tratamiento de la propiedad PVR (\$/año)	0.034	0.045	0.049
Impacto ambiental total	31810.915	20395.894	26395.000
Costo total anual	0.043	0.054	0.058

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Este trabajo propone una formulación mixta entera no-lineal para el diseño de redes de integración másica basada en propiedades considerando simultáneamente el costo total anual y el impacto ambiental. El costo total anual está conformado por el costo de los recursos frescos y el costo de unidades de tratamiento, mientras que el impacto ambiental es medido a través del eco-indicador 99, el cual está basado en la metodología del Análisis del Ciclo de Vida. Para el impacto ambiental se consideran los límites del ciclo de vida total en la producción de los recursos frescos, la descarga de desechos al ambiente y las unidades de tratamiento. La formulación del modelo está basada en las propiedades de las corrientes y no sólo en base a la composición, debido a que las operaciones de los equipos de proceso y las regulaciones ambientales están dadas en términos de propiedades. Adicionalmente, calcular las propiedades en base a la composición es una tarea compleja en los procesos de optimización debido al gran número de componentes presentes en las corrientes de desecho.

Se utiliza una superestructura que da lugar a una formulación casi lineal al evitar el mezclado de los diferentes recursos del proceso en la red de interceptores de propiedades y usando como variables de optimización los operadores de propiedad en vez de las propiedades. Adicionalmente, una estrategia para identificar las soluciones óptimas Pareto fue desarrollada. No fueron observadas complicaciones numéricas en la aplicación de la metodología propuesta. Los casos de estudio muestran que incluso para problemas de gran tamaño, el esfuerzo computacional es relativamente pequeño, lo que tiene su explicación en el hecho de que la mayoría de las ecuaciones son lineales.

En todos los ejemplos resueltos, las soluciones para minimizar el costo total anual usualmente corresponden a la solución con el mayor impacto ambiental. Sin embargo, la metodología propuesta es usada para seleccionar la solución que muestre el mejor compromiso entre los costos y el impacto ambiental.

CAPÍTULO VI

PERSPECTIVAS

Una consideración adicional al presente trabajo es incluir el modelo riguroso de programación matemática presentado por Nápoles-Rivera *et al.* (2010) para la integración másica y de propiedades bajo el esquema de la Figura 6.1. El modelo presenta un sistema de tratamiento de propiedades en planta, en donde los recursos del proceso pueden ser segregados y enviados a una unidad de tratamiento y se asume que solamente una propiedad puede ser tratada dentro de cada unidad y a la salida de cada tratamiento puede ser enviado el flujo a cualquier unidad de proceso, desecho o enviado para tratarse una propiedad diferente. La ventaja de este trabajo es que la superestructura considera el mezclado de corriente y por lo tanto, las posibilidades de tener más alternativas de solución dentro del modelo de optimización. Y la desventaja de este trabajo es que proporciona un problema altamente no-lineal debido al mezclado de corriente y por lo tanto multiplicación de variables.

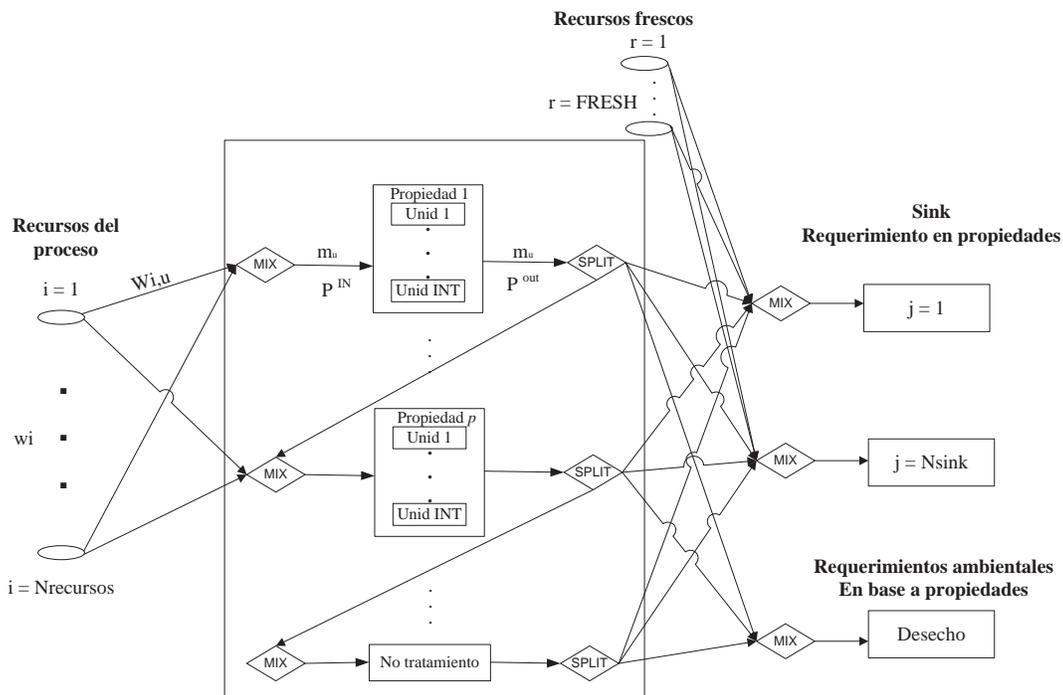


Figura 6.1 Esquema de reciclo y reuso de una superestructura considerando el mezclado de corriente

Una segunda perspectiva al presente trabajo es tomar en consideración los requerimientos de temperatura tanto de los equipos de proceso y de los desechos por medio de las siguientes restricciones:

Restricciones de temperatura de los equipos de proceso:

$$T_j^{\min} \leq T_j^{in} \leq T_j^{\max} \quad j \in Nequipos$$

Balances de calor en los equipos de proceso:

Para evaluar los efectos del calor en los puntos de mezclado se utiliza la siguiente ecuación:

$$G_j Cp_j (T_j^{in} - T_0) = \sum_{r \in Nrecuros\ frescos} F_{r,j} Cp_r (T_r - T_0) + \sum_{i \in Nrecuros} w_{i,j} Cp_i (T_i - T_0) + G_j \Delta H_j^{mix}$$

$j \in Nequipos$

Donde la capacidad calorífica cp es evaluada de la siguiente manera:

$$Cp = \sum_c x_c Cp_c \quad c \in NCOMP$$

Donde x_c es la fracción masa del componente c y cp para cada componente puede ser calculada como una expresión que depende de la temperatura, por ejemplo se puede usar la siguiente liberalización:

$$Cp_c = a_c + b_c T \quad c \in NCOMP$$

El calor de mezclado puede ser calculado de la siguiente manera:

$$\Delta H^{mix} = -RT^2 \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x}$$

Para el caso de estudio proceso de producción de fenol se selecciona la ecuación de Wilson:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$$

$$\ln \Lambda_{12} = a_{12} + \frac{b_{12}}{T}$$

$$\ln \Lambda_{21} = a_{21} + \frac{b_{21}}{T}$$

Y reordenándose la ecuación para el calor de mezclado queda de la siguiente manera:

$$\Delta H^{mix} = -R x_1 x_2 \left(\frac{\Lambda_{12} b_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{\Lambda_{21} b_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

Es importante remarcar que en los balances de propiedades en los equipos de proceso, la propiedades ahora son dependientes de la temperatura y otras propiedades, entonces el operador puedes de ser considerado como una función de la temperatura y otras propiedades de la siguiente manera:

$$\varphi_p(p) = f(T, p') \quad \forall p' \neq p$$

Entonces, lo que se busca es obtener un modelo de optimización multi-objetivo considerando balances de masa, propiedades y efectos de temperatura de mezclado tomando en cuenta simultáneamente aspectos económicos y ambientales con la metodología LCA.

Por otra parte para tomar en consideración fluidos gaseosos en sistemas de integración másica y de propiedades las reglas de mezclado aun no se tienen desarrolladas, por lo que sería una alternativa a seguir al presente trabajo. Pero los problemas de optimización que surgirían, serían tareas de programación matemática difíciles, por lo que se deja abierto como perspectiva para futuros trabajos.

LITERATURA CITADA

1. Adjiman, C. S., Androulakis, I. P., & Floudas, C. A. (2000). Global optimization of mixed-integer nonlinear problems. *AIChE Journal*, 46 (9), 1769-1797.
2. Agrawal, V., & Shenoy, U. V. (2006). Unified conceptual approach to targeting and design of water and hydrogen networks. *AIChE Journal*, 52 (3), 1071-1082.
3. Al-Khayyal, F. A., & Falk, J. E. (1983). Jointly constrained biconvex programming. *Mathematical Operational Research*, 8, 273-286.
4. Alexander, B., Barton, G., Petrie, J., Romagnoli, J. (2000). Process synthesis and optimization tools for environmental design: methodology and structure. *Computers and Chemical Engineering*, 24, (2-7), 1195-1200.
5. Almato, M., Sanmarti, E., Espuña, A., & Puigjaner, L. (1997). Rationalizing the water use in the batch process industry. *Computers and Chemical Engineering*, 21 (Supp), S971-S976.
6. Almato, M., Espuña, A., & Puigjaner, L. (1999a). Optimization of water use in batch process industries. *Computers and Chemical Engineering*, 23 (10), 1427-1437.
7. Almato, M., Sanmati, E., Espuña, A., & Puigjaner, L. (1999b). Economic optimization of the water reuse network in batch process industries. *Computers and Chemical Engineering*, 23 (Supp), S153-S156.
8. Alva-Argaez, A., Kokossis, A. C., & Smith, R. (1998). Wastewater minimization of industrial systems using an integrated approach. *Computers and Chemical Engineering*, 22 (Suppl), S741-S744.
9. Alva-Argaez, A., Vallianatos, A., & Kokossis, A. (1999). A multi-contaminant transshipment model for mass exchange networks and wastewater minimization problems. *Computers and Chemical Engineering*, 23 (10), 1439-1453.
10. Azapagic, A., Clift, R. (1999). The application of life cycle assessment to process optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 23 (10), 1509-1526.
11. Benko, N., Rev, E., & Fonyo, Z. (2000). The use of nonlinear programming to optimal water allocation. *Chemical Engineering Communications*. 178, 67-101.

-
12. Brooke, A., Kendrick, D., Meeruas, A., & Raman, R. (2006). *GAMS-Language guide*. Washington, D.C.: GAMS Development Corporation.
 13. Cohon, J. L.(1978), *Multiobjective Programming and Planning*, Academic Press, Inc., New York, NY.
 14. Consoli F, Allen D, Boustead I, Fava J, Franklin W, Jensen AA, et al. A code of practice. Guidelines for life-cycle assessment. Pensacola, USA: SETAC; 1993.
 15. Cheng, K. F., & Chang, C. T. (2007). Integrated water network designs for batch processes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46 (4), 1241-1253.
 16. Dhole, V. R., Ramchandani, N., Tainsh, R. A., & Wasilewski, M. (1996). Make your process water pay for itself. *Chemical Engineering*, 103 (1), 100-103.
 17. Diwekar, U. M. (2003). *Introduction to Applied Optimization and Modeling*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
 18. Dunn, R. F., & El-Halwagi, M. M. (2003). Process integration technology review: background and application in chemical process industry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 78 (9), 1011-1021.
 19. Ekvall, T., Rydberg, T., Hedenberg, O., Jacobson, B. B., Pajula, T., & Wessman, H. (1997). *Guidelines on life cycle impact assessment of pulp and paper*, Nordpap DP 2/55, November.
 20. Eljack, F. T., Abdelhady, A. F., Eden, M. R., Gabriel, F. B., Qin, X. Y., & El-Halwagi, M. M. (2005). Targeting optimum resource allocation using reverse problem formulations and property clustering techniques. *Computers and Chemical Engineering*, 29 (11-12), 2304-2315.
 21. El-Halwagi, M. M. and Manousiouthakis, V. (1989). Synthesis of mass-exchange networks. *A/CM J.*, 35(8), 1233-1244.
 22. El-Halwagi, M. M., Gabriel, F., & Harell, D. (2003). Rigorous graphical targeting for resource conservation via material recycle/reuse networks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42 (19), 4319-4328.
 23. El-Halwagi, M. M., Glasgow, I. M., Qin, X. Y., & Eden, M. R. (2004). Property integration: Componentless design techniques and visualization tools. *AIChE Journal*, 50 (8), 1854-1869.

-
24. El-Halwagi, M. M. (2006). *Process integration*. Academic Press: New York.
 25. El-Halwagi, M. M., & Spriggs, H. D. (1998). Solve design puzzles with mass integration. *Chemical Engineering Progress*, 94 (8), 25-44.
 26. El-Halwagi, M. M. (1997). *Pollution prevention through processes integration*. Academic Press: New York.
 27. Fava, J. A., & Page, A. (1992). Application of product life cycle assessment to product stewardship and pollution prevention programs. *Water Science and Technology*, 26(1}2), 275-287.
 28. Feng, X., Bai, J., & Zheng, X. S. (2007). On the use of graphical method to determine the targets of single-contaminant regeneration recycling water systems. *Chemical Engineering Science*, 62 (8), 2127-2138.
 29. Foo, D. C. Y., Kazantzi, V., El-Halwagi, M. M., & Manan, Z. A. (2006). Surplus diagram and cascade analysis technique for targeting property-based material reuse network. *Chemical Engineering Science*, 61 (8), 2626-2642.
 30. Furman, K. C., Sahinidis, N. V. A critical review and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41 (10): 2335-2370.
 31. Gabriel, F. B., & El-Halwagi, M. M. (2005). Simultaneous synthesis of waste interception and material reuse networks: Problem reformulation for global optimization. *Environmental Progress*, 24 (2), 171-180.
 32. Galan, B., & Grossmann, I. E. (1998). Optimal design of distributed wastewater treatment networks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (10), 4036-4048.
 33. Goedkoop, M., Spriensma, R. (2001). *The Eco-Indicator 99 - A damage oriented method for life cycle assessment*. Pré Consultants, The Netherlands.
 34. Gomes, J. F. S., Queiroz, E. M., & Pessoa, F. L. P. (2007). Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. *Journal of Cleaner Production*, 15 (5), 474-485.

-
35. Grooms, D., Kazantzi, V., & El-Halwagi, M. (2005). Optimal synthesis and scheduling of hybrid dynamic/steady property integration networks. *Computers and Chemical Engineering*, 29 (11-12), 2318-2325.
 36. Guillén-Gonsálbez, G., Caballero, J. A., Jiménez, L. (2008). Application of life cycle assessment to the structural optimization of process flowsheets. *Industrial and Engineering and Chemistry Research*, 47 (3), 777-789.
 37. Guillen-Gonsalbez, G., Grossmann I. E. (2009). Optimal design and planning of sustainable chemical supply chains under uncertainty. *AIChE Journal*, 55 (1), 99-121.
 38. Guillen-Gonsalbez, G., Grossmann, I. E. (2010). A global optimization strategy for the environmentally conscious design of chemical supply chains under uncertainty in the damage assessment model. *Computers and Chemical Engineering*, 34 (1), 42-58.
 39. Gunaratnam, M., Alva-Argaez, A., Kokossis, A., Kim, J. K., & Smith, R. (2005). Automated design of total water systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (3), 588-599.
 40. Guiné, J. B.; Gorre, M.; Heijungs, R.; Huppes, G.; Kleijn, R.; de Koning, A.; van Oers, L.; Sleeswijk, A. W.; S. Suh, S.; de Haes, H. A. U.; de Bruijn, H.; van Duin, R.; Huijbregts, M. A. J. *Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 2002.
 41. Haimes, Y. Y., L. S. Lasdon, D. A. Wismer (1971), On a Bicriterion Formulation of the Problems of Integrated System Identification and System Optimization, *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, 1, 296-297.
 42. Hallale, N. (2002). A new graphical targeting method for water minimization. *Advances in Environmental Research*, 6 (3), 377-390.
 43. Hernandez-Suarez, R., Castellanos-Fernandez, J., & Zamora, J. M. (2004). Superstructure decomposition and parametric optimization approach for the synthesis of distributed wastewater treatment networks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (9), 2175-2191.
 44. Hortua, A. C. (2007). Chemical process optimization and pollution prevention via mass and property integration. M. S. Thesis. Texas A&M University, 2007.

-
45. Hugo, A., Pistikopoulos, E. N. (2005). Environmentally conscious long-range planning and design of supply chain networks. *Journal of Cleaner Production*, 13 (15), 1471-1491.
 46. Huppes, G. (1996). *LCA yesterday, today and tomorrow*. Centre of environmental science: Leiden University.
 47. Karuppiah, R., & Grossmann, I. E. (2006). Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, 30 (4), 650-673.
 48. Kniel, G. E., Delmarco, K., & Petrie, J. G. (1996). Life cycle assessment applied to process design: Environmental and economic analysis and optimisation of a nitric acid plant. *Environmental Progress*, 15(4), 221-228.
 49. Kuo, W. C. J., & Smith, R. (1997). Effluent treatment system design. *Chemical Engineering Science*, 52 (23), 4273-4290.
 50. Lindfors, M. et al. (1995). *Nordic guidelines on life-cycle assessment*, Nord.
 51. Linnhoff B.; Hindmarsh, E. The pinch design method for heat exchanger networks. *Chemical Engineering Science*, 1983, 38 (5): 745-763.
 52. Majozi, T. (2005a). Wastewater minimization using central reusable water storage in batch plants. *Computers and Chemical Engineering*, 29 (7), 1631-1646.
 53. Majozi, T. (2005b). An effective technique for wastewater minimization in batch processes. *Journal of Cleaner Production*, 13 (15), 1374-1380.
 54. McCormick, G. P. (1976). Computability of global solutions to factorable non-convex programs: Part I-Convex underestimating problems. *Mathematical Programming*, 10, 146-17
 55. Mana, Z. A., Tan, Y. L., & Foo D. C. Y. (2004). Targeting the minimum water rate using water cascade analysis technique. *AIChE Journal*, 50 (12), 3169-3183.
 56. Miettinen, P., & Hamalainen, R. P. (1997). How to benefit from decision analysis in environmental life cycle assessment (LCA). *European Journal of Operational Research*, 102, 279-294.
 57. Meyer, C. A., & Floudas, C. A. (2006). Global optimization of a combinatorially complex generalized pooling problem. *AIChE Journal*, 52 (3), 1027-1037.

-
58. Napoles, R. F., Ponce-Ortega, J. M., El-Halwagi, M. M., Jiménez-Gutiérrez, A. (2010). Global optimization of mass and property integration networks with in-plant property interceptors. *Chemical Engineering Science*, 2010, 5(12): 702-721
59. Nash, J., & Stoughton, M. D. (1994). Learning to live with lifecycle assessment. *Environmental Science & Technology*, 28(5), 236A-237A.
60. Papoulias, S. A., Grossmann, I. E. A structural optimization approach in process synthesis. II. Heat recovery networks. *Computers and Chemical Engineering*, 1983, 7(6): 707-721.
61. Putra, Z. A., & Amminudin, K. A. (2008). Two-step optimization approach for design a total water system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, In press, DOI 10.1021/ie071660c.
62. Polley, G. T., & Polley, H. L. (2000). Design better water networks. *Chemical Engineering Progress*, 96(2), 47-52.
63. Ponce-Ortega, J. M., Hourtua, A. C., El-Halwagi, M. M., Jiménez-Gutiérrez, A. (2009). A property-based optimization of direct recycle networks and wastewater treatment processes. *AIChE Journal*. 55(9): 2329-2344.
64. Ponce-Ortega, J. M., El-Halwagi, M. M., Jiménez-Gutiérrez, A. (2010). Global optimization of property-based recycle and reuse networks including environmental constraints. *Computers and Chemical Engineering*. 34(3): 318-330.
65. Qin, X., Gabriel, F., Harell, D., & El-Halwagi, M. M. (2004). Algebraic techniques for property integration via componentless design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(14), 3792-3798.
66. Quesada, I., & Grossmann, I. E. (1995). A global optimization algorithm for linear fractional and bilinear programs. *Journal of Global Optimization*, 6, 39-76
67. Savelski, M. J., & Bagajewicz, M. J. (2000). On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants. *Chemical Engineering Science*, 55(21), 5035-5048.

-
68. Savelski, M. J., & Bagajewicz, M. J. (2001). Algorithmic procedure to design water utilization systems featuring a single contaminant in process plants. *Chemical Engineering Science*, 56 (5), 1897-1911.
69. Savelski, M., & Bagajewicz, M. (2003). On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants. *Chemical Engineering Science*, 58 (23-24), 5349-5362.
70. Shelley, M. D., & El-Halwagi, M. M. (2000). Componentless design of recovery and allocation systems: A functionality-based clustering approach. *Computer and Chemical Engineering*, 24 (9-10), 2081-2091.
71. Shoaib, A. M., Aly, S. M., Awad, M. E., Foo, D. C. Y., & El-Halwagi, M. M. (2008). A hierarchical approach for the synthesis of batch water network. *Computers and Chemical Engineering*, 32 (3), 530-539.
72. Teles, J., Castro, P. M., & Novals, A. Q. (2008). LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants. *Chemical Engineering Science*, 63 (2), 376-394.
73. Udo de Haes, H. A. (1993). Applications of life cycle assessment: Expectations, drawbacks and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 1(3)4, 131-137.
74. Udo de Haes, H. A. (1996). *Towards a methodology for life cycle impact assessment*. Europe Workgroup on Life Cycle Impact Assessment, February.
75. UNEP, Z. (United Nations Environment Program) (1996). *Life cycle assessment: What it is and how to do it*. Paris, France.
76. Wang, Y. P., & Smith, R. (1994). Wastewater minimization. *Chemical Engineering Science*, 49 (7), 981-1006.
77. Zeleny M.(1982), *Multiple Criteria Decision Making*, McGraw-Hill, Inc., New York, NY.

NOMENCLATURA

AER	Proceso de aireación
C	Concentración (ppm)
COD	Demanda química de oxígeno
$Color$	Propiedad color
$Cost^{Frescos}$	Costo de los recursos frescos
$Cost^{int^N}$	Costo unitario para interceptor N
IA	Impacto ambiental
$EcoIndicador_b^{desecho}$	Eco-indicador 99 para el químico b en la corriente de desecho descargada al ambiente
$EcoIndicador_r^{frescos}$	Eco-indicador 99 para el ciclo de vida en la producción de recursos frescos r
$EcoIndicador_{int^1}^{tratamiento}$	Eco-indicador 99 para la operación del tratamiento de la unidad int^1
H_Y	Tiempo en de operación en la planta, horas por año
int^n	Interceptor para la propiedad n
INT^n	Conjunto para el interceptor de propiedad n
F_r	Flujo total para los recursos frescos r
$f_{r,j}$	Flujo de los recursos frescos r a equipo j
G_j	Flujo total para equipo de proceso j
$g_{i,j}^{int^1, \dots, int^N}$	Flujo segregado de interceptores, int^1, \dots, int^N a equipo j para los recursos del proceso i
$g_{i,waste}^{int^1, \dots, int^N}$	Flujo segregado de interceptores, int^1, \dots, int^N a desecho para los recursos del proceso i
$N_{Frescos}$	Número total de recursos frescos
$N_{Equipos}$	Número total de equipos
$N_{Recursos}$	Número total de recursos del proceso
NEU	Proceso de neutralización

<i>NFRESCOS</i>	Conjunto para los recursos frescos, $\{r r = 1, \dots, N_{Fresh}\}$
<i>NPROP</i>	Conjunto para el interceptor de propiedades, $\{p p = 1, \dots, N_{Prop}\}$
<i>NEQUIPOS</i>	Conjunto para los equipos, $\{j j = 1, \dots, N_{Sinks}\}$
<i>NRECURSOS</i>	Conjunto para los recursos del proceso, $\{i i = 1, \dots, N_{Sources}\}$
<i>OLOR</i>	Propiedad olor
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>R</i>	Resistividad eléctrica
<i>R_∞</i>	Reflectividad del papel
<i>REC</i>	recuperación del componente peligroso
<i>RVP</i>	Presión de vapor
<i>TAC</i>	Costo total anual
<i>Tox ó TOX</i>	Toxicidad
<i>W_i</i>	Flujo total para los recursos del proceso <i>i</i>
<i>w_i^{int^l}</i>	Flujo segregado de los recursos del proceso <i>i</i> a interceptor <i>int^l</i>
<i>w_i^{int¹ ... int^N}</i>	Flujo segregado de los recursos del proceso <i>i</i> a interceptores <i>int¹</i> , ..., <i>int^N</i>
<i>desecho</i>	Flujo total para las corrientes de desecho descargadas al ambiente
<i>z</i>	Concentración o composición

SIMBOLOGIA

$\alpha_{b,k}$	Daño causado por la categoría <i>k</i> por unidad de químico <i>b</i> con relación al ambiente
$\alpha_p^{\text{int}^1 \dots \text{int}^N}$	Eficiencia del interceptor para la propiedad <i>p</i>
β_b	Cantidad total del químico <i>b</i> relacionado por unidad de flujo debido a emisiones directas
δ_d	Factor de normalización para la categoría de daño <i>d</i>
δ_{TAC}^+	Desviación positiva para el objetivo TAC^{min}

δ_{TAC}^-	Desviación negativa para el objetivo TAC^{min}
δ_{EI}^+	Desviación positiva para el objetivo IA^{min}
δ_{EI}^-	Desviación negativa para el objetivo IA^{min}
ε	Parámetro para el método Constraint
ψ_p	Operador de propiedad para la regla de mezclado para la propiedad p
ρ	Densidad
μ	Viscosidad
ω_d	Factor de peso para la categoría de daño d

INDICES

b	relación química a el ambiente
Amb	ambiente
i	recursos del proceso
In	entrada
j	equipo
k	categoría de impacto para el eco-indicador 99
LO	valor alto
max	máximo
min	mínimo
Out	salida
p	propiedades
PIN	red de interceptor de propiedad
r	recurso fresco
$Equipo$	equipo
$Recurso$	recurso
UP	valor alto
$desecho$	descarga de desecho al ambiente

Apéndice A

Optimización Multi-Objetivo

Recientemente se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones para buscar solución a problemas de optimización multiobjetivo, y su importancia radica en que este tipo de problemas pueden ser vistos en gran cantidad de aplicaciones (ver Wood *et al.*, 1982; Ferreira y Machado 1996; Agrell *et al.*, 1998; Cohon *et al.*,1988).

Un problema de optimización multi-objetivo (MOP) es formulado de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ll} \text{Minimizar (o Maximizar)} & \text{Conjunto de objetivos} \\ \text{Sujeto a:} & \\ & \text{Conjunto de restricciones} \end{array}$$

En términos matemáticos:

$$\begin{array}{l} \text{Optimizar } Z = (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) \\ \text{Sujeto a:} \\ h(x) = 0 \\ g(x) \leq 0 \end{array}$$

La función objetivo y los requerimientos son funciones matemáticas con un conjunto de variables de decisión y parámetros que pueden ser de la forma LP, NLP, MIP, MINLP según el tipo de ecuaciones que contenga el modelo de optimización multiobjetivo (MOP).

En MOP el concepto de conjunto Pareto es el de mayor importancia porque la solución al MOP no solo es una solución, más bien es un conjunto de soluciones denominado conjunto Pareto y lleva este nombre debido al economista y sociólogo Italiano Vifredo Pareto (Pareto, 1964, 1971). Este conjunto es una colección de alternativas que representan soluciones de relaciones importantes entre los objetivos a tratar.

Para entender el concepto de conjunto Pareto se recomienda ver la Figura 3.7, en la cual, la colección de puntos dentro ACB se conoce como conjunto Pareto (curva negra en Figura 3.7). Un conjunto Pareto, también es conocido como curva Pareto óptima, es una solución eficiente o solución funcional.

Matemáticamente, la solución óptima Pareto es definida si \bar{x} es un conjunto particular de valores factibles para las variables de decisión x . Una solución x^* es óptima Pareto si ésta es factible y sin que haya otra solución factible x tal que se cumpla la siguiente restricción:

$$Z_p(x) \leq Z_p(x^*) \quad \rho = 1, 2, \dots, k$$

Donde p es el número de objetivos y con la inigualada mostrada se asume que es para la minimización de todos los objetivos.

Métodos de solución

Se tienen reportados en la literatura un gran número de técnicas analíticas para resolver los problemas de optimización multi-objetivo. Diwekar (2003) presenta algunos trabajos relacionados con optimización multi-objetivo y en general divide a los métodos de solución en dos tipos básicos: métodos con base en la preferencia y métodos de generación.

Los métodos con base en la preferencia cuantifican la preferencia del fabricante, y con esta información la solución que mejor satisface a la preferencia del fabricante es escogida. Los métodos de generación se han desarrollado para encontrar el conjunto Pareto exacto o una aproximación de él, y una de las soluciones Pareto óptimas generadas es escogida para su implementación. Los dos conjuntos de métodos tienen diferentes reglas de implementación. Los métodos con base en la preferencia requieren la decisión del programador para articular sus preferencias en una manera estructurada formal. Las técnicas de generación ponen al analista ante una información denominada conjunto Pareto. En el presente trabajo se utilizaron los métodos Constraint (de generación) y el método Goal (de preferencias) que se describen a continuación.

Método Constraint

El método constraint (Haimés *et al.*, 1971; Cohon, 1978; Zeleny, 1982) es un tipo de método de optimización multi-objetivo para la generación de un conjunto Pareto, la estrategia básica de este método es transformar el problema de optimización multi-objetivo en un solo objetivo, la idea general es dejar al problema con solo un objetivo (por ejemplo: Z_1) y los otros objetivos ($Z_i, i=2, \dots, k$) se toman como restricciones adicionales al problema original, estas restricciones son restringida por un valor paramétrico y es formulado de la siguiente manera:

$$\begin{array}{ll} \text{Optimizar} & Z_{mult} = Z_i \\ \text{Sujeto a:} & \\ \text{Para} & \text{Minimización} \quad Z_j \leq \varepsilon_j \quad j=1,2,\dots,k; j \neq i \\ \text{o} & \\ \text{Para} & \text{Maximización} \quad Z_j \geq \varepsilon_j \quad j=1,2,\dots,k; j \neq i \\ & h(x) = 0 \\ & g(x) \leq 0 \end{array}$$

Resolviendo para varios valores del paramétrico se genera el conjunto Pareto. Los pasos para la solución de un problema multi-objetivo por medio del método constraint se dan de la siguiente manera:

1. Resolver el problema de optimización de manera individual Z_i para encontrar la solución óptima de cada uno de los objetivos. Por ejemplo para el presente trabajo se minimiza exclusivamente el costo, el cual corresponde al punto A dentro de la curva Pareto de la Figura 3.7 donde hay un costo mínimo y un impacto ambiental máximo. Posteriormente se minimiza exclusivamente el impacto ambiental correspondiente al punto B dentro de la curva Pareto de la Figura 3.7. Para encontrar ambos puntos, se programa el modelo para tomar en cuenta exclusivamente los costos para el punto A u el impacto ambiental para el punto B.
2. Calcular el valor da cada uno de los objetivos k para cada una de las soluciones óptimas individuales, de esta manera, se determina el rango potencial de cada uno de los objetivos y el valor mínimo posible es la solución de la minimización individual.

-
3. Para cada objetivo y su rango de valores potenciales, seleccionar el nivel deseado de solución y dividir el rango en un número de intervalos determinados por este nivel de solución.
 4. Seleccionar un solo objetivo para ser optimizado y transformar el resto de los objetivos en requerimientos de la forma:

$$\begin{array}{l}
 \text{Para} \quad \text{Minimización} \quad Z_j \leq \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, k; j \neq i \\
 \text{o} \\
 \text{Para} \quad \text{Maximización} \quad Z_j \geq \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, k; j \neq i
 \end{array}$$

Entonces, estos requerimientos son agregados al conjunto original de requerimientos donde el valor paramétrico ε representa los valores que serán variados.

Método de programación Goal.

Este método es clasificado dentro de los métodos con base en preferencias y es de los más comúnmente usados. En este método (Charnes y Cooper, 1959) se decide un *Goal* (G) para cada objetivo y la optimización es usada para minimizar la desviación de todos los *Goals*. El problema es transformado de la siguiente manera:

$$\begin{array}{l}
 \text{Minimizar} \quad Z_{goal} = \sum_{i=1}^k |(Z_i - G_i)| \\
 \text{sujeto a:} \\
 \quad \quad \quad h(x) = 0 \\
 \quad \quad \quad g(x) \leq 0
 \end{array}$$

Esta formulación envuelve las definiciones de las desviaciones negativas δ^- y positivas δ^+ de los Goal G_i y se resuelve el problema de optimización para las variables de optimización originales y para las variables de desviación como se muestra a continuación:

$$\text{Minimizar } Z_{goal} = \sum_{i=1}^k \delta_i^+ + \delta_i^-$$

$$x, \delta_i^+, \delta_i^-$$

sujeto a :

$$Z_i - G_i = \delta_i^+ - \delta_i^-$$

$$h(x) = 0$$

$$g(x) \leq 0$$

$$\delta_i^+ \geq 0; \delta_i^- \geq 0$$

Entonces, la solución encontrada es la mejor para los objetivos seleccionados (i.e., los objetivos marcados).