

**UNIVERSIDAD DE CANTABRIA**

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIONES**



**Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica**

**Contribución al Diseño de Procesos de Separación con  
Membranas Líquidas Selectivas. Tratamiento de Aguas  
Subterráneas Contaminadas con Cr(VI)**

**Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al  
Título de Doctor por la Universidad de Cantabria**

**EUGENIO BRINGAS ELIZALDE**

DIRECTORAS DE TESIS:

DRA. INMACULADA ORTIZ URIBE

DRA. M<sup>a</sup> FRESNEDO SAN ROMÁN SAN EMETERIO

**SANTANDER, ABRIL 2008**

#### **4. DISEÑO ÓPTIMO DEL PROCESO DE SEPARACIÓN-CONCENTRACIÓN**

Esta Sección tiene como objetivo el desarrollo de la metodología de optimización matemática para llevar a cabo el diseño óptimo del proceso de separación-concentración de cromo(VI) mediante la tecnología de pertracción en emulsión (EPT). Las técnicas matemáticas empleadas en este capítulo de la Tesis Doctoral se han desarrollado durante una estancia realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Carnegie Mellon (Pittsburgh, E.E.U.U) bajo la supervisión del Dr. Ignacio E. Grossmann, líder de uno de los grupos de investigación más importantes a nivel mundial en el desarrollo de técnicas de optimización matemática aplicadas al diseño de procesos químicos.

##### **4.1. Optimización Matemática**

En este apartado se describen de forma resumida los fundamentos de la optimización matemática y sus posibilidades de aplicación en el campo de la síntesis de procesos. A continuación se recogen algunas de las aplicaciones más importantes de la optimización matemática en el campo de la Ingeniería de Procesos Químicos.

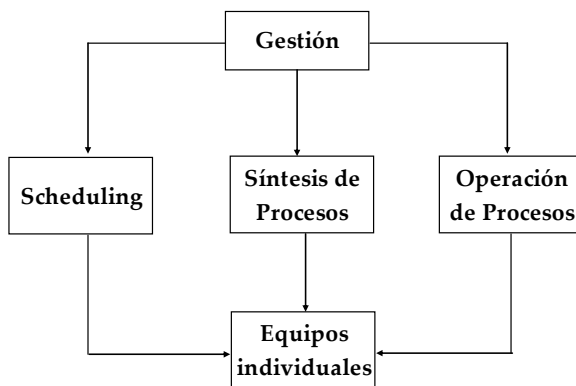
###### **4.1.1. Fundamentos de la optimización matemática**

Optimizar es sinónimo de buscar lo mejor, alcanzar la ganancia máxima o tener la pérdida mínima. Las técnicas de optimización han formalizado y cuantificado, mediante procedimientos matemáticos, la forma de alcanzar lo mejor en una circunstancia o problema bien definido (Pike y Guerra, 1989). También se puede definir la optimización como la selección de la mejor alternativa de entre un conjunto de alternativas disponibles, empleando métodos cuantitativos eficaces (Edgar et al., 2001).

El concepto de optimización data de tiempos inmemorables y fue incluido en la empresa cuando el mercado comprador que caracterizó las primeras décadas de la revolución industrial comenzó a transformarse en el mercado vendedor fuertemente competitivo de nuestros días (Scenna, 1999). El verdadero esfuerzo en optimización se origina con la Segunda Guerra Mundial y con la aparición del ordenador personal. En los años 40 Dantzig (Danzig, 1963; 1966) reconoce la

estructura matemática de muchos problemas de logística militar y desarrolla el método Simplex de programación lineal. La habilidad de los ordenadores para realizar complejas manipulaciones matemáticas sobre un gran conjunto de ecuaciones lineales, ha permitido la solución de grandes problemas industriales, siendo la aplicación más conocida la optimización de la operación de una gran refinería de petróleo. Finalmente, en los años 50 la optimización recibe otro impulso con el avance de lo que se conoce como “era espacial”. La trayectoria óptima de los proyectiles es uno de los numerosos problemas para los cuales se desarrollaron los métodos de programación dinámica y el principio del máximo, extendiéndose su uso rápidamente a las áreas de economía e ingeniería (Pike y Guerra, 1989).

La aplicación de la optimización en ingeniería de procesos se puede realizar en diferentes niveles o escenarios más o menos complejos. En ocasiones se requiere optimizar una empresa completa con sus diferentes plantas de proceso y las relaciones existentes entre ellas. Sin embargo, es habitual la necesidad de optimizar procesos o equipos individuales e incluso tareas realizadas con un equipo determinado (Beveridge y Schechter, 1970). Por tanto, el objetivo de un problema de optimización puede ser global, (una empresa completa, una planta, etc.) o individual (un proceso, una unidad de proceso, una pieza de un equipo, etc.). La Figura 4.1 muestra los diferentes niveles jerarquizados dentro de una empresa que son objeto de optimización:



**Figura 4.1. Niveles jerarquizados de optimización (Edgar et al., 2001).**

De acuerdo a la Figura 4.1, la optimización aplicada a una empresa industrial se puede realizar en cuatro áreas o niveles: i) gestión, ii) diseño de procesos y especificaciones de equipo, iii) operaciones en la planta y/o en los equipos y iv) scheduling. Las tareas de gestión se centran en la toma de decisiones, selección de productos, inversiones, etc. El segundo nivel tiene como objetivo la determinación del tamaño, configuración, condiciones de operación, etc. para un equipo individual o una planta antes de ser implementado dentro de un proceso real. Por tanto este nivel, es un nivel que se suele emplear para analizar alternativas de diseño. Sin embargo, el tercer nivel hace referencia a la optimización de las condiciones de operación para plantas o equipos en funcionamiento y por tanto es una tarea que debe efectuarse en tiempo real. Por último, es imprescindible optimizar la programación de la producción, las tareas de transporte, gestionar los inventarios y almacenes, etc. tareas que se engloban bajo el término de scheduling.

No existen métodos o algoritmos generales para la resolución de problemas de optimización. Dependiendo de la naturaleza del problema es necesario desarrollar una estrategia o metodología específica para resolverlo. La resolución de cualquier problema de optimización se puede llevar a cabo en seis etapas generales (Edgar et al., 2001):

- 1) Análisis del proceso y de las variables de las que depende. Esto supone el análisis del problema de partida.
- 2) Establecimiento del criterio de optimización mediante la definición de una función objetivo a partir de las variables definidas en la etapa 1. Por tanto, en la etapa 2 se debe de definir el objetivo que se desea conseguir.
- 3) Desarrollo del modelo matemático de optimización. Este modelo debe incluir el modelo matemático que describe el proceso (balances de energía, de materia, de cantidad de movimiento, relaciones empíricas, etc.) y las inecuaciones que surgen al imponer restricciones sobre las variables del proceso.

- 4) Acondicionamiento del modelo matemático. Si el modelo es demasiado complejo puede ser necesario simplificarlo o dividirlo en subproblemas que sean más manejables.
- 5) Aplicación de una estrategia de optimización adecuada a la naturaleza del problema generado.
- 6) Evaluación de los resultados obtenidos, examinando la sensibilidad de los mismos frente a cambios en los parámetros o en las asunciones que se han considerado a la hora de plantear el modelo.

En esta Tesis Doctoral se aplica la optimización matemática a la síntesis de procesos y en particular a la síntesis de redes de tratamiento basadas en tecnologías de membranas líquidas. La optimización matemática de un proceso de tratamiento requiere de varias etapas (Floudas, 1995; Biegler et al., 1997):

- 1) Representación de alternativas. En este tipo de sistemas las alternativas de diseño se representan mediante superestructuras que recogen las diferentes y posibles configuraciones del proceso de tratamiento. La superestructura muestra las diferentes unidades que pueden participar en el proceso y la forma en que dichos equipos se interconectan entre si.
- 2) Modelo matemático. La superestructura se modela matemáticamente mediante la siguiente formulación general:

$$\begin{aligned} \min \quad & f(x, y) \\ \text{s.t.} \quad & h(x, y) = 0 \\ & g(x, y) \leq 0 \\ & x \in X \subseteq \mathbb{R}^n \\ & y \in Y = \{0,1\}^l \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde:

$x$ : Vector de las "n" variables continuas que representan caudales, temperaturas, presiones, composiciones de las corrientes de procesos y dimensiones de las unidades de proceso.

$y$ : Vector de las “l” variables binarias (variables discretas) que representan la existencia ( $y_i = 1$ ) o no existencia ( $y_i = 0$ ) de la unidad de proceso “i” en la configuración óptima del proceso de tratamiento.

$f(x, y)$ : Función objetivo que se quiere maximizar o minimizar. Esta función recoge los criterios con respecto a los cuales se debe resolver el problema de optimización. Ej: Obtener la configuración de proceso que permita minimizar los costes fijos.

$h(x, y)$ : “m” restricciones de igualdad (ecuaciones) que representan los balances de materia, energía, relaciones de equilibrio, etc. Este conjunto de ecuaciones constituyen el modelo matemático del proceso de tratamiento.

$g(x, y)$ : “p” restricciones de no igualdad (inecuaciones) que representan las especificaciones de diseño, restricciones a las variables, restricciones de factibilidad, restricciones lógicas. Ej: Resolver el problema de optimización para minimizar los costes fijos sujeto a la restricción de que la concentración a la salida del proceso sea menor o igual al límite de vertido a un colector municipal,  $C_{A,out} \leq C_{A,vertido}$ .

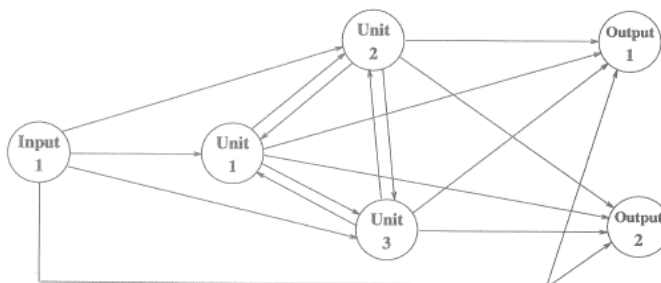
- 3) Desarrollo de un algoritmo o una estrategia que permita resolver el problema de optimización. Cada problema de optimización debe ser analizado en particular ya que en ocasiones puede ser necesaria una etapa de acondicionamiento. Además la selección del algoritmo de solución dependerá de la naturaleza del modelo generado.

Cada una de las tres etapas citadas anteriormente es necesaria en la síntesis de procesos de tratamiento. En la representación del problema (etapa 1) se debe plantear una superestructura que permita tener en cuenta todas las posibles configuraciones del proceso pero que a la vez, permita eliminar aquellas alternativas no deseadas facilitando las tareas de modelado y solución. La etapa de modelado (etapa 2) permite el análisis de las diferentes alternativas de configuración el cual, será más o menos preciso dependiendo de la rigurosidad con la que la

superestructura haya sido modelada. La etapa 3 implica el desarrollo de una estrategia de solución adecuada con el fin de evitar tiempos de solución muy elevados, la obtención de soluciones locales o incluso que el problema no se pueda resolver. A continuación se describen con mayor detalle las tres etapas introducidas anteriormente.

Representación de Alternativas

Las diferentes alternativas de diseño se representan mediante superestructuras que se basan en la teoría de gráficos (Tutte, 1984). En este tipo de representación las unidades, las entradas y las salidas de la superestructura vienen representadas mediante nodos. Las interconexiones entre unidades vienen representadas por una doble flecha con dos direcciones mientras que las conexiones entradas-salidas, entradas-unidades y unidades-salidas vienen representadas por una flecha de dirección única. De esta manera con este gráfico se representan todas las posibles relaciones existentes entre las entradas, salidas y las unidades de proceso. La Figura 4.2 muestra la apariencia general de una superestructura empleada para la representación de las alternativas de diseño.



**Figura 4.2. Superestructura empleada para la representación de alternativas (Floudas, 1995).**

Modelado matemático de la superestructura

Una vez planteadas las superestructuras que engloban las alternativas de diseño se procede a su modelado matemático. En función de las características de los modelos matemáticos generados, se obtendrán problemas de optimización de

diversa naturaleza. La Figura 4.3 muestra a modo de árbol los diferentes tipos de problemas de optimización que se pueden plantear.



Figura 4.3. Tipos de problemas de optimización (Argonne, 2008).

Como se puede observar en la Figura 4.3 existen diferentes tipos de problemas de optimización dependiendo de si se emplean variables continuas o discretas, de que las ecuaciones sean lineales o no lineales, de que haya o no restricciones, etc.

Por tanto, el modelado de las superestructuras da lugar a modelos más o menos complejos dependiendo del tipo de variables y de ecuaciones que participen en el mismo. En la ecuación 4.1 se puede observar que las variables pueden ser continuas (variables  $x$ ) o enteras (variables binarias  $y$ ). Las variables continuas están presentes en todos los modelos empleados en la descripción de superestructuras. Sin embargo, no todos los modelos matemáticos requieren del uso de variables binarias para su formulación. Por tanto, se puede hacer una primera clasificación de los modelos en *continuos* o *mixtos*. Además dependiendo de la naturaleza de las ecuaciones y la función objetivo del modelo se puede hacer una segunda clasificación existiendo modelos *lineales* y *no lineales*. Combinando las diferentes posibilidades, se definen en optimización cuatro tipos de modelos o problemas de acuerdo a la naturaleza de las variables y ecuaciones que lo constituyen (Floudas, 1995):



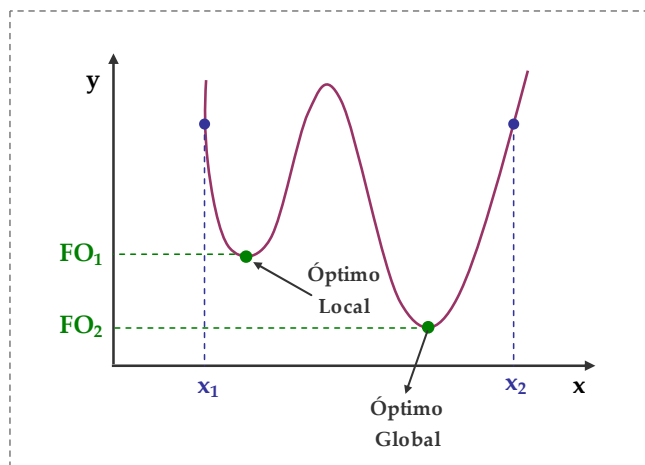
- Modelo/Problema LP (Linear Programming Problem). Este modelo únicamente contiene variables continuas y tanto las ecuaciones como la función objetivo son lineales.
- Modelo/Problema NLP (Nonlinear Programming Problem). Este modelo únicamente contiene variables continuas y alguna de las ecuaciones y/o la función objetivo es no lineal.
- Modelo/Problema MILP (Mixed-Integer Linear Programming Problem). Este modelo contiene variables continuas y binarias y tanto las ecuaciones como la función objetivo son lineales.
- Modelo/Problema MINLP (Mixed-Integer Nonlinear Programming Problem). Este modelo contiene variables continuas y binarias y alguna de las ecuaciones y/o la función objetivo es no lineal.

En esta Tesis Doctoral se van a obtener modelos no lineales con variables continuas (problemas NLP) que se resolverán empleando técnicas de optimización local y global.

#### Desarrollo de Algoritmos

Existen gran cantidad de algoritmos para la resolución de los diferentes problemas de optimización. Sin embargo, esta Tesis no tiene como objetivo profundizar en el desarrollo de algoritmos matemáticos sino emplear aquellos ya desarrollados y validados, como una herramienta útil para la resolución sistemática de problemas de optimización mediante el desarrollo de una metodología apropiada. No obstante, existen gran cantidad de libros y manuales donde se recogen detalladamente las técnicas de optimización que se deben seguir para la resolución de los diferentes tipos de problemas. De entre ellos destaca el “Handbook of Applied Optimization” (Pardalos y Resende, 2002) donde se encuentran los principales algoritmos para la resolución de problemas LP, NLP, MILP y MINLP así como, otros algoritmos necesarios para resolver problemas de optimización estocástica y de redes neuronales.

La principal complicación a la hora de resolver un problema NLP (tipo de problemas generados en este trabajo) es la presencia de términos no lineales también denominados no convexidades. Estos términos hacen que las soluciones obtenidas al resolver los problemas mediante los algoritmos generales para problemas NLP sean óptimos locales, no pudiéndose garantizar la optimalidad global (la obtención de la mejor de las posibles soluciones locales) (Androulakis y Venkatasubramanian, 1991). La Figura 4.4 ilustra el problema de la presencia de no convexidades en la resolución de problemas NLP.



**Figura 4.4. Influencia de las no convexidades en la resolución de problemas NLP.**

En la Figura 4.4 se muestra una función objetivo no convexa (línea violeta). Se puede observar que dicha función tiene dos mínimos. Si el problema de optimización consiste en minimizar la función objetivo de la figura, dependiendo de cual sea el punto inicial seleccionado se obtendrán diferentes resultados. Si se partiese del punto inicial  $x_1$  se llegaría a la solución  $FO_1$  que es un óptimo local. Sin embargo, si se eligiese como punto inicial  $x_2$  se obtendría la solución  $FO_2$  que es un óptimo global (la mejor solución posible dentro de la región factible). Se llega por tanto a la conclusión de que la resolución de problemas NLP está condicionada a la selección de los valores iniciales de las variables implicadas. Además una vez resuelto el problema, no es posible discernir a priori si el óptimo obtenido es local o

global. La única posibilidad es comparar los valores de la función objetivo que se obtienen cuando se resuelve el problema para diferentes valores iniciales de las variables. Sin embargo, como regla general se puede decir que la resolución de problemas NLP da lugar a soluciones óptimas locales.

Existen técnicas de optimización que permiten acondicionar los problemas NLP y que tienen como fin *relajar* (simplificar) el problema inicial. La relajación lo que persigue es sustituir las no convexidades por aproximaciones lineales haciendo que el problema NLP se aproxime lo máximo posible a un problema LP o que un problema MINLP se aproxime a un MILP. Si se consigue relajar el problema totalmente, se obtendrá una aproximación convexa que tiene la particularidad de que se puede resolver en condiciones de optimalidad global ya que las soluciones obtenidas al resolver problemas convexos son siempre óptimos globales. El principal inconveniente es que las técnicas de relajación no se pueden aplicar a cualquier problema no convexo y tienen limitaciones porque son aproximaciones del problema inicial (Bazaraa et al., 1993; Ravindran et al., 2006).

En esa Tesis se emplean solvers de resolución de problemas NLP basados en el método generalizado del gradiente reducido (GRG). Este método está implementado dentro del software de optimización GAMS en un solver denominado CONOPT 3.0 que se empleará en la resolución del caso de estudio propuesto (Gill et al., 1981). Este tipos de solvers son optimizadores locales que no garantizan la obtención de óptimos globales.

Además de las técnicas específicas para la resolución de problemas NLP, existen otras técnicas de optimización más novedosas que permiten garantizar la optimalidad global (técnicas de optimización global). Estas técnicas son aplicables no solo a problemas NLP, sino también a otros tipos de problemas de optimización. Es una herramienta muy potente pero que requiere de una etapa de acondicionamiento del problema ya que de no hacerlo así, el tiempo necesario para la resolución de los problemas sería muy elevado pudiendo incluso no obtenerse ninguna solución factible (Floudas, 2000; Floudas y Pardalos, 2004). En este trabajo se van aplicar técnicas de optimización global basadas en métodos de rama y acotamiento (Branch

and Bound Methods). Al igual que el caso de los métodos CRG, los métodos de optimización global están implementados en GAMS en un solver denominado BARON 7.2.5.

#### 4.1.2. Aplicaciones de la optimización matemática

La optimización matemática es una herramienta de aplicación en el campo de los procesos químicos existiendo gran cantidad de ejemplos que así lo demuestran. Las principales aplicaciones relacionadas con la optimización de procesos químicos están dirigidas a la síntesis de procesos, la optimización de equipos u operaciones y a tareas de programación de la producción (scheduling) (Edgar et al., 2001; Biegler et al., 1997; Floudas, 1994).

Las principales aplicaciones de las técnicas de optimización matemática en la síntesis de procesos se pueden agrupar en cuatro bloques básicos (Grossmann et al., 2000):

- Síntesis de sistemas de intercambio de calor y generación de energía.
- Síntesis de sistemas de reacción.
- Síntesis de sistemas de separación.
- Optimización de diagramas de flujo (superestructuras).

#### *Síntesis de sistemas de intercambio de calor y generación de energía*

La metodología para llevar a cabo la síntesis de redes de intercambio de calor ha sido ampliamente estudiada en la literatura desde la década de los 80 evolucionando desde el diseño de redes modeladas mediante problemas LP y MILP, pasando por la aplicación de técnicas de optimización global hasta llegar al desarrollo de software específico para la síntesis de redes de intercambio de calor. Cerdá y Westerberg (1983) desarrollan un algoritmo para sintetizar redes de intercambio de calor con mínimo consumo de fluidos de servicio (fluidos calefactores y refrigerantes) (Cerdá et al., 1983). Floudas et al., (1986) desarrollan un método que permite determinar la configuración que minimiza los costes asociados a redes de intercambio de calor. Para ello, propone superestructuras que engloban las diferentes

alternativas de diseño y que se describen mediante modelos LP y MILP. Gundersen y Grossmann (1990) proponen una aproximación heurística (hipótesis) que permita mejorar las técnicas de optimización convencionales empleadas en la síntesis de redes de intercambio de calor. Quesada y Grossmann (1993) desarrollan un algoritmo de optimización global para la resolución de redes de intercambio de calor con topología fija (superestructura con un número determinado de unidades o equipos) las cuales pueden ser modeladas como un problema NLP. El nivel de conocimiento alcanzado en el diseño de redes de intercambio de calor durante la década de los ochenta, ha permitido que muchos de los algoritmos desarrollados desde un punto de vista matemático hayan sido implementados a nivel computacional dando lugar a diversos programas de gran utilidad para este fin. Cabe destacar los programas MAGNETS (Floudas et al., 1986), RESHEX (Saboo et al., 1986a,b) y SYNHEAT (Bolio, 1994). Incluso se ha extrapolado la metodología empleada en la síntesis de este tipo de sistemas al diseño de redes de intercambio de materia obteniéndose buenos resultados (El-Halwagi y Manioutsouthakis, 1989; El-Halwagi, 2006).

El interés en el diseño de redes de intercambio de calor no ha decrecido y todavía hoy en día se pueden encontrar trabajos muy interesantes en este campo. Cabe destacar el trabajo de Ponce-Ortega et al., (2007) que proponen un algoritmo MINLP para la síntesis de redes de enfriamiento basado en la minimización del consumo de refrigerante. Para ello los autores emplean superestructuras que surgen de la combinación en serie y paralelo de los equipos de refrigeración y que permiten el uso eficaz de las corrientes de enfriamiento. Ravagnani y Caballero (2007) desarrollan un algoritmo basado en la resolución de dos modelos MINLP, el primero para determinar la configuración de la red de intercambio de calor y el segundo para llevar a cabo el diseño detallado de los equipos que forman parte de la misma. Xiangkun et al., (2007) aplican la teoría de algoritmos genéticos (GA) en la optimización global de redes de intercambio de calor.

Síntesis de sistemas de reacción

A diferencia de la síntesis de redes de intercambio de calor y a pesar de la importancia que tienen los sistemas de reacción en los procesos químicos, no existen demasiados procedimientos sistemáticos para la síntesis de estos sistemas. Sin embargo, se pueden encontrar en la bibliografía diversos ejemplos donde se aplican técnicas de optimización matemática en el diseño de redes de reactores los cuales se pueden clasificar en dos grandes grupos dependiendo de las condiciones de operación: i) problemas en condiciones isotermas y ii) problemas en condiciones no isotermas.

De entre los trabajos relacionados con el diseño de redes de reactores en condiciones isotermas cabe citar los desarrollados por Achenie y Biegler (1986; 1990) donde se aplican técnicas de programación cuadrática para resolver los problemas NLP generados al modelar redes de reactores de acuerdo a los modelos de dispersión axial (ADR) y de flujo pistón (PFR). Kokossis y Floudas (1990) sistematizan el procedimiento de optimización de redes de reactores para esquemas de reacción complejos bajo condiciones isotermas. Estas redes se basan únicamente en reactores CSTR o en baterías de reactores CSTR que sustituyen a los reactores PFR y son descritas mediante modelos MINLP. En cuanto a la síntesis de sistemas de reacción en condiciones no isotermas Balakrishna y Biegler (1993) proponen un MINLP que permite llevar a cabo la síntesis de una red que incluye sistemas de reacción, separación e intercambio de calor. Kokossis y Floudas (1994) extrapolan el procedimiento desarrollado para el diseño en condiciones isotermas (Kokossis y Floudas, 1990), al caso en el que se consideran los efectos térmicos.

Síntesis de sistemas de separación

En cuanto a la optimización de sistemas de separación, el mayor número de aplicaciones se centran en la síntesis de secuencias de destilación. Los diferentes trabajos analizan columnas individuales, secuencias de columnas con y sin integración de calor, etc., y se resuelven mediante técnicas convencionales para resolución de problemas MINLP, o bien mediante técnicas de optimización global y de programación disyuntiva. Floquet et al., (1988) proponen una revisión de los

algoritmos más ampliamente utilizados para el diseño de sistemas basados en operaciones de destilación. Sargent y Gaminibandara (1976) son los primeros en llevar a cabo la optimización de una superestructura basada en modelos rigurosos que permiten describir de manera precisa las columnas de destilación. Posteriormente, Andrecovich y Westerberg (1985) desarrollan el primer modelo MILP simplificado para la resolución de este tipo de problemas siendo mejorado posteriormente mediante la incorporación de bypasses (Wehe y Westerberg, 1987). Finalmente este trabajo fue perfeccionado por Floudas y Paules (1988) introduciendo el modelado no lineal de los intercambiadores de calor. El siguiente paso fue la resolución del problema para sistemas multicomponente (Floudas, 1987; Aggarwal y Floudas, 1990) hasta llegar a una descripción rigurosa de los sistemas de destilación mediante modelos MINLP (Viswanathan y Grossmann, 1993a,b) y NLP a los que se aplican técnicas de optimización global (Quesada y Grossmann, 1995). Yeomans y Grossmann, (1999a) llevan a cabo la optimización de secuencias de columnas de destilación con intercambiadores de calor integrados. Los problemas son modelados y resueltos mediante la técnica de programación disyuntiva (generación de disyunciones con variables continuas en vez de con variables binarias) llegando a la conclusión de que dicha técnica es más robusta que las técnicas convencionales empleadas en la resolución de problemas MINLP. Barttfeld et al., (2003; 2004) aplican la programación disyuntiva en la optimización económica de sistemas de destilación multicomponente.

También se pueden encontrar en la bibliografía trabajos de optimización de sistemas de separación basados en otro tipo de tecnologías. Szitkai et al., (2002) desarrollan un modelo MINLP aplicado a un sistema híbrido (destilación y pervaporación) para la deshidratación de etanol. Marriott y Sorensen (2003) desarrollan una metodología para el diseño de procesos de separación basados en tecnologías de membranas. Esta metodología se aplica al caso concreto de un sistema basado en la tecnología de pervaporación. El problema se resuelve mediante algoritmos genéticos y mediante las técnicas de optimización para la resolución de problemas MINLP.

Optimización de diagramas de flujo

El último gran bloque de aplicación relativo a la síntesis de procesos químicos es la optimización de los diagramas de flujo que representan la configuración del proceso. Cabe decir que esta es una tarea difícil debido a que lleva consigo la integración de las diferentes unidades que participan en el proceso (sistemas de reacción, separación, intercambio de calor, etc.). En este tipo de problemas se parte de una superestructura que recoge todas las alternativas de configuración del proceso y a continuación se aplica la metodología de optimización adecuada con el fin de conocer la configuración óptima que permite conseguir los objetivos de diseño con mínimo coste, máxima producción, menos consumo energético, etc. En este campo cabe destacar el trabajo de Daichendt y Grossmann (1998) en el que se propone un procedimiento que combina la programación matemática aplicada a problemas MINLP con la descomposición jerarquizada como alternativa para la optimización de superestructuras. En este trabajo se persigue el diseño óptimo de diagramas de flujo que contienen sistemas de reacción, de separación (destilación) y de intercambio de calor y parte de la dificultad para resolver el problema MINLP inicial obtenido al modelar la superestructura. Por esta razón los autores dividen el problema inicial de forma jerarquizada en diferentes subproblemas (calor, reacción y separación) los cuales son modelados como problemas MINLP que se resuelven independientemente facilitando así, las tareas de solución. Turkey y Grossmann (1998) amplían el procedimiento incluyendo funciones de costes complejas que tienen en cuenta los términos relativos a las inversiones. Los autores ilustran el procedimiento mediante su aplicación para la síntesis de un proceso óptimo para la obtención de cloruro de vinilo. Hostrup et al., (2001) proponen una metodología de diseño diagramas de flujo que combina las técnicas de optimización matemática para problemas MINLP con el análisis de las propiedades termodinámicas del sistema. Esto supone la propuesta inicial de un diagrama de flujo inicial mediante el análisis de las propiedades y el comportamiento de los sistemas. Este diagrama inicial se optimiza aplicando técnicas matemáticas para problemas MINLP comparando la solución óptima con el diseño inicial pudiendo así perfeccionar los sistemas de predicción de propiedades. La



metodología se aplica para tres casos de estudio: i) diseño de superestructuras de destilación, ii) diseño de un proceso para la obtención de cloruro de vinilo y iii) obtención de un diagrama de flujo para la obtención de butil metacrilato. Yeomans y Grossmann (1999b) aplican las técnicas de programación disyuntiva (GDP) para la optimización de superestructuras aplicadas a la síntesis de procesos. Este trabajo parte de la representación de tarea-estado-equipos en donde dados un conjunto de equipos, materias primas, productos, alternativas de proceso, tareas y las posibles interconexiones entre ellos se persigue, la determinación del diagrama de flujo óptimo a través del cual se relacionan todos estos elementos.

Dentro de la síntesis de procesos, existen trabajos en donde la configuración óptima de proceso es aquella en la que la generación de residuos es mínima o aquella que permite un mínimo consumo de agua (Karuppiah y Grossmann, 2006). Alva-Argaez et al., (1998) proponen una metodología para el diseño de procesos en los que se minimiza el coste total, el uso de agua de red y la generación de efluentes. Para alcanzar este objetivo se recirculan corrientes de proceso y se incluyen sistemas de tratamiento que permiten reducir la concentración de contaminante haciendo que el agua tratada pueda ser reutilizada en el proceso. El procedimiento se aplica para el caso particular de una refinería de petróleo. Feng y Seider, (2001) y Zheng et al., (2006) desarrollan un procedimiento para el diseño de procesos con mínimo consumo de agua en el que proponen la utilización de reservorios intermedios que permiten distribuir las corrientes de una forma flexible haciendo un mejor aprovechamiento del agua de proceso. Karuppiah y Grossmann (2006) proponen técnicas de optimización global para la síntesis de procesos químicos con mínimo consumo de agua. Estos autores combinan unidades de proceso y de tratamiento en de los efluentes generados en un único diagrama de flujo donde se permite la recirculación de las diferentes corrientes con el fin evitar el consumo de agua de red.

### Scheduling

Además de en la síntesis de procesos, la optimización matemática es una herramienta que ha sido ampliamente empleada en tareas de programación de la producción en lo que se conoce con el nombre de *scheduling*. En este caso el objetivo es la optimización del uso de equipos, almacenes, inventarios, etc. Un ejemplo muy estudiado es la programación de la producción en plantas con equipos que funcionan por cargas con el fin de minimizar el tiempo de espera maximizando la producción por ciclo de operación (Erdirik-Dogan y Grossmann, 2008). Los modelos generales de optimización aplicados en scheduling han sido estudiados por Reklaitis (1991; 1992), Pantelides (1994). Grossmann et al., (1992) analizan los modelos de mezcla entera más importantes que han sido desarrollados dentro del campo de la programación de la producción. Por último cabe destacar el trabajo de Pinto y Grossmann (1995) donde se hace una revisión general de los modelos de scheduling que han sido empleados en diferentes aplicaciones.

En este trabajo se aplicará la metodología de optimización matemática para llevar a cabo el diseño óptimo de redes de tratamiento basadas en tecnologías de membranas selectivas y aplicadas a la separación y concentración de contaminantes metálicos presentes en corrientes residuales (efluentes industriales, aguas subterráneas con elevados niveles de contaminación, baños empleados en las industrias de tratamiento superficial, etc.). Esta aplicación se engloba dentro del grupo de trabajos relativos a la *optimización de diagramas de flujo*.

## **4.2. Metodología de Diseño Óptimo de Redes de Tratamiento Basadas en Tecnologías de Membranas Selectivas**

En este apartado se detallan las diferentes etapas del procedimiento seguido para llevar a cabo el diseño óptimo de una red de tratamiento de corrientes con contaminantes metálicos mediante tecnologías de membranas selectivas. En primer lugar se expone el problema de partida y los antecedentes relacionados con el diseño óptimo de redes de tratamiento. A continuación se describen los objetivos de diseño y la forma de representar las alternativas de diseño mediante superestructuras. En una siguiente etapa se lleva a cabo el modelado matemático de las mismas y el desarrollo de una estrategia para la resolución del problema de optimización generado. Por último, se presentarán los resultados obtenidos para los diferentes ejemplos resueltos.

### 4.2.1. Estudio de antecedentes

En esta Tesis Doctoral la metodología de diseño se desarrolla para el caso particular de la síntesis de una red de tratamiento basada en la tecnología de pertracción en emulsión (EPT) y se aplica para el caso de estudio de la separación y concentración de cromo(VI) presente inicialmente en unas aguas subterráneas (Sección 2.1.1). Por tanto, el objetivo global de este capítulo es analizar la viabilidad y utilidad de la optimización matemática en el campo de la síntesis de procesos de separación con membranas líquidas desarrollando una metodología extrapolable, al diseño de procesos basados en otras alternativas tecnológicas, con otros tipos de efluentes, con contaminantes de diversa naturaleza, etc. La extensión del método de optimización es posible siempre y cuando se tenga un conocimiento detallado del comportamiento del sistema de tratamiento y se disponga de un modelo matemático fiable que permita la descripción del mismo.

Como ya se ha descrito anteriormente, la tecnología de pertracción en emulsión es relativamente reciente y no existen demasiadas referencias en la literatura sobre su aplicación. De las referencias existentes, la mayoría analizan la viabilidad de la tecnología en aplicaciones concretas existiendo un número bastante reducido de autores que llevan a cabo el modelado matemático de las etapas de

separación y concentración. En cuanto al diseño de redes de tratamiento basadas en tecnologías de membranas líquidas, la información existente en la literatura es muy escasa (Corvalán et al., 2004). Los primeros trabajos desarrollados por Eliceche et al., (2000; 2002) desarrollan modelos NLP para describir un proceso de extracción líquido-líquido no dispersiva (NDSX) que opera en modo semicontinuo y continuo. Alonso et al., (2001) y Alonso y Gruhn (2002) desarrollan un modelo MINLP en estado estacionario para el diseño de un proceso NDSX operando en modo semicontinuo (fase acuosa en continuo y fase orgánica en recirculación). Ortiz et al., (2003) y Eliceche et al., (2005) proponen un modelo NLP para la optimización del área de membrana de un proceso EPT con topología fija (conteniendo dos unidades de tratamiento). Por último San Román et al., (2007) desarrollan un modelo NLP, similar al desarrollado por Wang y Smith (1994), y lo aplican al diseño de un proceso con mínimo coste basado en la tecnología EPT. En este trabajo se analiza el aprovechamiento de las fibras que conforman los módulos de fibras huecas y se estudia la influencia del tiempo de residencia en el tanque de emulsión como alternativa para reducir el área de membrana necesaria para conseguir los objetivos de tratamiento planteados.

Existen en la bibliografía otras referencias relativas al diseño de redes de tratamiento basadas en la generación de alternativas mediante superestructuras. Galán y Grossmann (1998) desarrollan la metodología para la optimización de las superestructuras propuestas por Wang y Smith (1994) mediante modelos NLP y MINLP. El objetivo de este trabajo es determinar la configuración de la red de tratamiento con mínimo coste que permite reducir las concentraciones de una serie de contaminantes por debajo de los valores de vertido impuestos por la legislación. Se parte de un conjunto de corrientes líquidas en las que se conoce el caudal y las concentraciones de una serie de contaminantes así como, de los procesos de tratamiento más adecuados para cada contaminante y las eficacias de cada uno de estos procesos. A partir de la información inicial, las diferentes alternativas de diseño se recogen en una superestructura siendo el objetivo, la determinación de las conexiones entre las diferentes unidades de tratamiento así como los caudales y concentraciones en dichas corrientes que permiten alcanzar el objetivo planteado.

Estos autores proponen un método heurístico muy efectivo basado en técnicas de programación matemática y que es considerado como uno de los principales trabajos dentro del campo del diseño óptimo de redes de tratamiento de efluentes contaminados. Este trabajo fue ampliado por Lee y Grossmann (2003) los cuales describen las redes de tratamiento mediante un problema no convexo formulado mediante programación disyuntiva (GDP) y resuelto mediante técnicas de optimización global. Zamora y Grossmann (1998) desarrollan un procedimiento para la optimización global de problemas continuos que aplican a modo de ejemplo al diseño de redes de tratamiento con las mismas características que las analizadas por Galán y Grossmann, (1998).

### 4.2.2. Representación de alternativas y objetivos de diseño

Para llevar a cabo el diseño óptimo del proceso de tratamiento basado en la tecnología EPT se tienen en cuenta las siguientes consideraciones y simplificaciones:

- La propuesta de alternativas se realiza mediante superestructuras de topología fija. Esto quiere decir que las superestructuras contienen un número determinado de unidades de tratamiento (módulos de fibras huecas) y equipos auxiliares (mezcladores y separadores). La determinación del número óptimo de unidades de tratamiento debe realizarse resolviendo el problema sucesivamente para superestructuras con diferente número de módulos.
- Se parte de una corriente inicial con caudal y composición conocidos. En este caso se conoce al caudal de agua subterránea y la concentración del contaminante que entra a la red de tratamiento.
- La metodología se desarrolla para el caso de corrientes con un único contaminante. En este estudio el procedimiento se aplica al contaminante principal, cromo(VI), no teniendo en cuenta la presencia de las especie competitivas, sulfato y cloruro. Para tener en cuenta la selectividad de la separación-concentración de cromo(VI) con respecto a las especies competitivas, se deben incorporar los modelos cinéticos

correspondientes a dichas especies o bien las expresiones empíricas que relacionan la selectividad del sistema con las variables de operación (Sección 3.6). En este caso para resolver el problema se supone que se trabaja en unos rangos de las variables de operación que garantizan la selectividad del proceso de separación-concentración.

- La metodología se desarrolla para sistemas operando en estado estacionario.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las superestructuras que consideran las diferentes alternativas de diseño para la fase acuosa de alimentación y la fase emulsión constituida por la fase orgánica y la fase acuosa de reextracción:

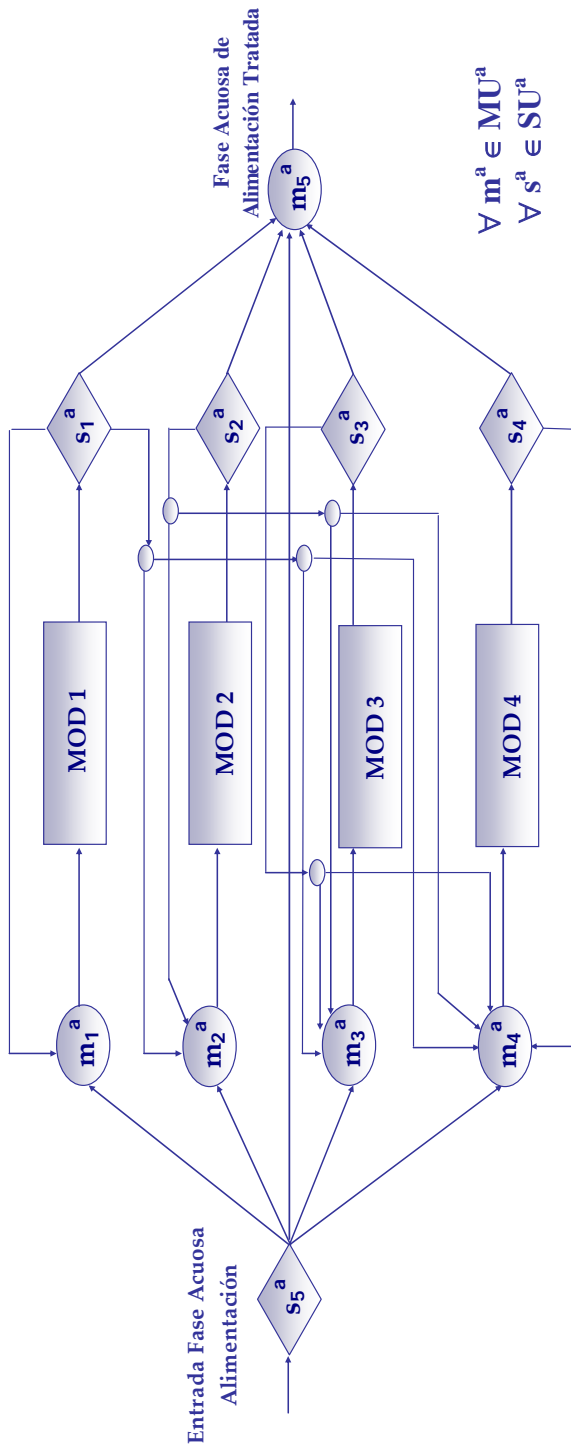


Figura 4.5. Superestructura para la fase acuosa de alimentación con cuatro módulos de tratamiento.

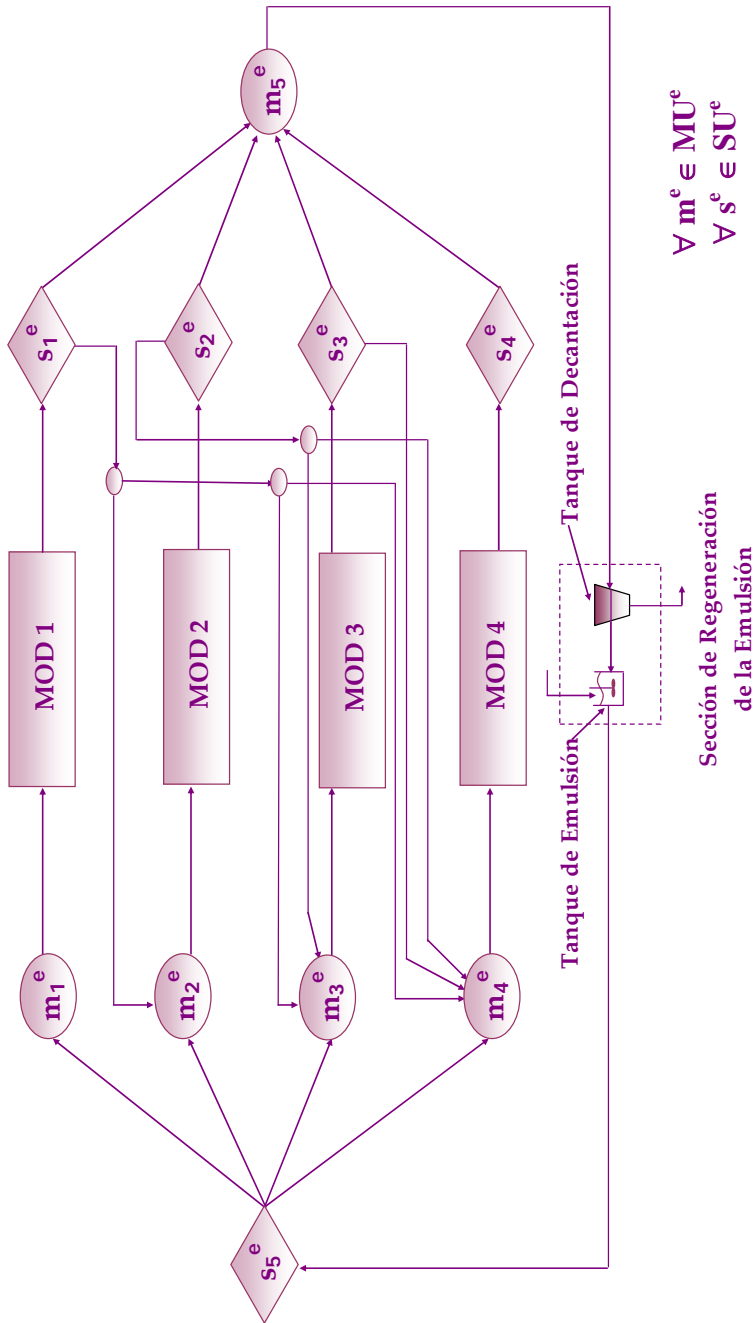


Figura 4.6. Superestructura para la fase emulsión con cuatro módulos de tratamiento



Las superestructuras mostradas en las Figuras 4.5 y 4.6 consideran cuatro módulos de fibras huecas siendo el problema extrapolable a cualquier número de módulos. Aunque por simplicidad la fase acuosa de alimentación y la emulsión se representan mediante superestructuras diferentes, ambos diagramas forman parte de una superestructura global que debe de ser optimizada. El punto de conexión entre ambas superestructuras son los módulos de fibras huecas a través de los cuales la fase acuosa de alimentación (por el interior de las fibras) y la emulsión (por la carcasa) se ponen en contacto circulando en contracorriente. En ambas superestructuras existen además de los módulos de fibras huecas (MOD), mezcladores (MU) y separadores (SU) que permiten distribuir las diferentes corrientes teniendo así en cuenta todas las posibles configuraciones del proceso y por tanto, las diferentes alternativas de diseño.

En la Figura 4.5 se muestra la superestructura que permite describir la circulación en continuo de la fase acuosa de alimentación. Se puede observar que dicha corriente se divide inicialmente mediante el separador  $s_5^a$ , en varias corrientes que se envían a los diferentes mezcladores ( $m_1^a$  a  $m_5^a$ ). Las corrientes de salida de los mezcladores,  $m_1^a$  a  $m_4^a$ , alimentan a los módulos de fibras huecas donde se ponen en contacto en la emulsión para reducir la concentración de contaminante. Una vez tratadas, las corrientes que salen de los módulos alimentan los separadores  $s_1^a$  a  $s_4^a$ . Las corrientes que salen de los separadores pueden ser recirculadas a los mezcladores previos a los módulos de fibras huecas con el fin de ser tratadas nuevamente porque no cumplen el nivel de concentración requerido o bien, pueden ser direccionadas hacia el mezclador  $m_5^a$  del cual sale la fase acuosa de alimentación tratada. También se incluye un bypass que permite direccionar la corriente de entrada hasta el mezclador final (corriente entre  $s_5^a$  y  $m_5^a$ ). Esta superestructura permite describir la circulación en continuo de la fase acuosa de alimentación. En ambas figuras se aprecia el uso de unas pequeñas elipses (después de los separadores) que actúan como prolongación de los separadores y tienen como objetivo simplificar la representación de las superestructuras.

La Figura 4.6 muestra la superestructura para la fase emulsión formada por dispersión de la fase acuosa de reextracción en la fase orgánica manteniendo una relación de volumen orgánica/reextracción de 4/1. Aunque la superestructura para la emulsión es similar a la de la fase acuosa de alimentación se pueden enumerar las siguientes diferencias:

- La fase emulsión se recircula continuamente a través de los módulos por ello y con el fin de evitar la repetición de alternativas, se eliminan algunas de las corrientes que salen de los separadores de tal forma, que la corriente que sale del separador  $s_i^e$  alimenta a los mezcladores  $m_j^a$  para todo  $j > i$ . Ej: El separador  $s_1^e$  alimenta a los mezcladores  $m_2^e$ ,  $m_3^e$ ,  $m_4^e$  y  $m_5^e$ , el separador  $s_2^e$  alimenta los mezcladores  $m_3^e$ ,  $m_4^e$  y  $m_5^e$ , etc. Esta simplificación permite reducir la complejidad matemática del modelo matemático.
- La superestructura para la emulsión incluye un subsistema llamado *Sección de Regeneración de la Emulsión*. El contaminante es transferido desde la fase acuosa de alimentación a la fase de reextracción a través de la fase orgánica por contacto en los módulos de fibras huecas. Cuando la concentración del contaminante en la fase de reextracción alcanza el valor requerido, la emulsión es decantada en el *Tanque de Decantación*. La fase de reextracción concentrada sale del sistema de tratamiento y la fase orgánica se lleva al Tanque de Emulsión donde se mezcla con una nueva fase acuosa de reextracción limpia de contaminante. La nueva emulsión se recircula de nuevo al sistema de tratamiento.

Cabe recordar que los módulos de fibras huecas son los únicos equipos comunes a la fase acuosa de alimentación y a la fase emulsión por lo que los mezcladores y separadores de ambas fases son equipos independientes.

Una vez descritas las superestructuras que agrupan las diferentes alternativas de diseño, es necesario definir el criterio de optimización (función objetivo) bajo el que se ha de determinar la configuración óptima del proceso de tratamiento. En este caso el objetivo es determinar la configuración del proceso que permite minimizar los costes totales asociados al proceso (costes fijos y costes de operación). Matemáticamente esto se traduce en determinar cuales de las corrientes mostradas en las Figuras 4.5 y 4.6 forman parte de la configuración óptima obteniéndose en su resolución, los caudales y composiciones de las mismas.

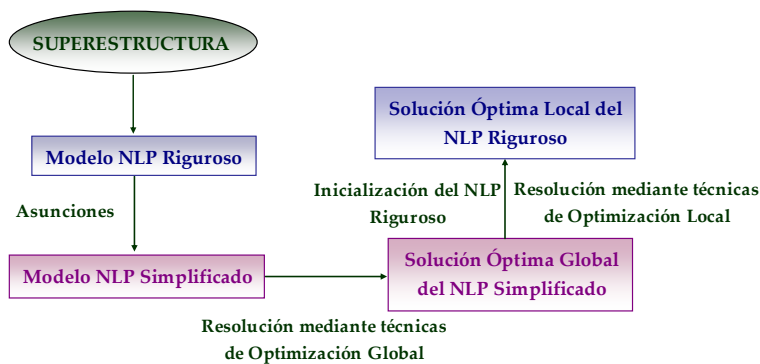
La configuración óptima del proceso de tratamiento además de satisfacer la condición de mínimo coste deberá satisfacer dos restricciones relativas a los niveles de concentración en las corrientes a la salida del proceso de separación-concentración:

- La concentración del contaminante en la fase acuosa de alimentación a la salida del sistema (mezclador  $m_5^a$ ) de tratamiento deberá ser inferior a un determinado valor límite que puede corresponder con el valor de concentración requerida para vertido o con un valor de concentración necesario en una aplicación concreta (Ej: Eliminación de una impureza de un baño electrolítico que ha de ser reutilizado).
- La concentración del contaminante en la fase acuosa de reextracción a la salida del tanque de decantación (sección de regeneración de la emulsión) ha de ser superior a un determinado valor que permita valorizar o reutilizar dicha corriente en alguna aplicación concreta.

El siguiente paso en la metodología de optimización aplicada al diseño de redes de tratamiento es el modelado de las superestructuras representadas en las Figuras 4.5 y 4.6 mediante el planteamiento de los balances de materia en las diferentes unidades del proceso. Una vez modelado el sistema, se procede al desarrollo de una estrategia que permita resolver los problemas de optimización generados.

4.2.3. Modelado matemático del problema de optimización

En este trabajo las superestructuras se describen matemáticamente como problemas no lineales (NLP) continuos. Inicialmente, la superestructura se modela de forma precisa empleando para la descripción de las etapas de separación-concentración en los módulos de fibras huecas el modelo matemático desarrollado en la Sección 3.5. Este modelo riguroso está constituido por un conjunto de ecuaciones diferenciales y algebraicas que hacen que el problema NLP sea altamente no lineal y no convexo no pudiéndose garantizar que la solución obtenida sea un óptimo global. Por esta razón, en una siguiente etapa se simplifica el modelo riguroso de acuerdo a una serie de asunciones con el fin de resolver este modelo simplificado mediante técnicas de optimización global. Finalmente, el óptimo global obtenido tras la resolución del modelo simplificado es empleado como punto inicial en la resolución del modelo riguroso haciendo que el óptimo local obtenido esté lo más próximo posible del óptimo global. La Figura 4.7 muestra un esquema que ilustra de forma simplificada la estrategia seguida para el modelado de las superestructuras y la resolución de los problemas de optimización generados.



**Figura 4.7. Estrategia de solución del problema de optimización.**

Para modelar matemáticamente las superestructuras mostradas en las Figuras 4.5 y 4.6 es necesario realizar una serie de simplificaciones o asunciones:

- La función de costes asociada al sistema de tratamiento incluye un término de costes fijos y un término de costes variables. Los costes fijos

se consideran proporcionales al área de membrana necesaria para conseguir los objetivos de tratamiento. Los costes variables se consideran proporcionales a los costes de operación. No se tienen en cuenta los costes de bombeo, tuberías y de equipos auxiliares (mezcladores y separadores.)

- El sistema opera a temperatura y presión constantes.

Por tanto, la superestructura se modela mediante dos NLP continuos: i) un *modelo riguroso (P1)* que tiene en cuenta las ecuaciones diferenciales y algebraicas empleadas en los balances de materia correspondientes a los módulos de fibras huecas y ii) un *modelo simplificado (P2)* en el que la transferencia del contaminante en el interior de los módulos de fibras huecas se describe de forma simplificada empleando unos coeficientes fijos que permiten cuantificar la transferencia de soluto entre las fases acuosas de alimentación y de reextracción.

#### Modelo riguroso (P1)

El modelo riguroso consta de varias partes: a) definición de la función objetivo, descripción matemática de: b) los módulos de fibras huecas, c) los mezcladores, d) los separadores y e) la sección de regeneración de la emulsión mediante el planteamiento de los balances de materia, definición de fenómenos interfaciales, definición de flujos de transporte de materia, definición de relaciones entre variables de operación, etc., f) definición de las relaciones de caudal entre las fases que constituyen la fase emulsión y g) establecimiento de los límites superiores e inferiores de las variables del modelo.

#### a) Función objetivo

El objetivo del problema de optimización es la determinación de la configuración de la red de tratamiento que minimiza los costes fijos y variables asociados a la misma. Por tanto, la función objetivo que permite describir este problema se puede representar matemáticamente mediante la siguiente ecuación:

$$\min \varphi = \sum_{t \in \text{MOD}} A_t + K \cdot (C_a^{\text{out}} + C_o^{\text{in}}) \quad (4.2)$$

donde:

$\varphi$  : Función objetivo, ( $m^2$ ).

$A_i$  : Área de membrana del módulo "i", ( $m^2$ ).

$C_a^{out}$  : Concentración de contaminante en la fase acuosa de alimentación a la salida del sistema de tratamiento, ( $mol/m^3$ ).

$C_o^{in}$  : Concentración de contaminante en la corriente de fase orgánica que entra en la sección de regeneración de la emulsión, ( $mol/m^3$ ).

$K$  : Factor de escalado que permite homogeneizar las unidades de los diferentes términos que forman parte de la función objetivo, ( $m^5/mol$ ). En este caso se toma un valor de  $K=1 m^5/mol$ .

MOD: Conjunto de los módulos de fibras huecas que forman parte del sistema de tratamiento.

En la ecuación 4.2 se puede observar que el coste fijo total se considera proporcional al área de membrana total de los módulos de fibras huecas que constituyen en sistema de tratamiento. Los costes variables son proporcionales a los costes de operación que se consideran proporcionales a su vez, a la concentración de contaminante en la corriente de fase orgánica que entra a la sección de regeneración de la emulsión ya que cuanto menor sea el nivel de concentración en esta corriente, mayor será la eficacia del proceso de separación-concentración y mayor será el número de ciclos de operación en los que se podrá emplear la fase orgánica. Además, los costes de operación se consideran proporcionales a la concentración del contaminante en la fase acuosa de alimentación a la salida del mezclador  $m_s^a$ . De esta manera se pretende minimizar el valor de concentración a la salida maximizando la eficacia del proceso. Además, este último término lleva asociado un coste indirecto de penalización por no cumplir el valor límite requerido. Si la corriente de salida fuese a vertido, este término llevaría implícito un término de costes medioambientales (p.e. canon de vertido). A continuación se describen los modelos matemáticos de las diferentes unidades del proceso.

b) Módulos de fibras huecas

Los módulos de fibras huecas se describen empleando el modelo matemático desarrollado en la Sección 3.5 de esta Tesis Doctoral. El modelo considera tres resistencias en serie y mantiene las mismas hipótesis y simplificaciones que se tuvieron en cuenta para su desarrollo. Sin embargo es necesario hacer una serie de consideraciones y/o simplificaciones:

- Aunque el modelo general (Sección 3.5) es un modelo multicomponente desarrollado para las cuatro especies aniónicas presentes en el efluente estudiado ( $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{Cl}^-$ ), en el problema de optimización se considera que la única especie presente en la corriente que alimenta el proceso de tratamiento es el bicromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ).
- La resolución del problema se hace en condiciones de estado estacionario y por tanto, se han de eliminar de los balances de materia los términos de acumulación con el tiempo ( $\partial C/\partial t$ ). Esto permite transformar las ecuaciones diferenciales parciales (variación de la concentración con el tiempo y la posición axial) en ecuaciones diferenciales totales (variación de la concentración en la posición axial).
- El software de optimización empleado únicamente es capaz de resolver ecuaciones algebraicas haciendo necesario el discretizar en ecuaciones algebraicas las ecuaciones diferenciales que representan los balances de materia en el interior de los módulos de fibras huecas.

La Figura 4.8 muestra un esquema que permite analizar la forma en la que se representan los módulos de fibras huecas dentro de la superestructura y el modo de circulación de las fases en el interior de los mismos:

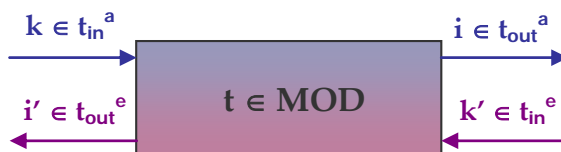


Figura 4.8. Representación de los módulos de fibras huecas.

En la Figura 4.8 se puede observar que cada módulo  $t \in MOD$ , tiene dos corrientes de fase acuosa de alimentación,  $k \in t_{in}^a$  que entra e  $i \in t_{out}^a$  que sale del módulo. Además existen dos corrientes de emulsión,  $k' \in t_{in}^e$  e  $i' \in t_{out}^e$ , que entran y salen respectivamente del módulo de fibras huecas. La fase emulsión (e) está constituida por la fases orgánica (o) y de reextracción (g) y fluye en contracorriente con respecto a la fase acuosa de alimentación (a).

El modelo matemático para los módulos de membranas coincide con el que se había desarrollado en la Sección 3.5 y por tanto, con el fin de no repetir información se recogen a modo de resumen las ecuaciones necesarias reescritas de acuerdo a la nomenclatura empleada en este capítulo. La nomenclatura específica empleada en el modelado de los problemas de optimización se recoge en la Sección 4.3. Sin embargo, si se detallarán aquellos aspectos en los que se haya incluido alguna modificación o novedad con respecto al modelo previamente desarrollado.

**Descripción del Equilibrio de Extracción Interfacial (Bloque I)**



$$K^{EX} = \frac{[\overline{(R_3NH)_n A}]^*}{[\overline{R_3N}]^n \cdot [H^+]^{*n} \cdot [A^{n-}]^*} = \frac{C_o^{t*}(z)}{[C_{oT}^{t*}(z)]^n \cdot [C_{aH}^{t*}(z)]^n \cdot C_a^{t*}(z)} \quad \forall t \in MOD \quad (4.4)$$

**Flujos de Transporte de Materia (Bloque II)**

$$J_1^t(z) = k_L \cdot [C_a^t(z) - C_a^{t*}(z)] \quad \forall t \in MOD \quad (4.5)$$

$$J_2^t(z) = k_m \cdot [C_o^{t*}(z) - C_o^t(z)] \quad \forall t \in MOD \quad (4.6)$$

$$J_3^t(z) = k_o \cdot [C_o^t(z) - 0] = k_o \cdot C_o^t(z) \quad \forall t \in MOD \quad (4.7)$$

$$J_1^t(z) = J_2^t(z) \Rightarrow k_L \cdot [C_a^t(z) - C_a^{t*}(z)] = k_m \cdot [C_o^{t*}(z) - C_o^t(z)] \quad \forall t \in MOD \quad (4.8)$$

$$k_L \cdot [C_a^t(z) - C_a^{t*}(z)] = k_{LH} \cdot [C_{aH}^t(z) - C_{aH}^{t*}(z)] \quad \forall t \in MOD \quad (4.9)$$



La concentración de las diferentes especies implicadas en el proceso varía con la posición axial en el interior de los módulos de fibras huecas. Por esta razón, los balances de materia en los módulos dan lugar a ecuaciones diferenciales que han de ser discretizadas en ecuaciones algebraicas. La discretización de la posición axial  $z$  se lleva a cabo mediante un *esquema de diferencias finitas de primer orden hacia atrás*.

Asumiendo estado estacionario, los términos de acumulación se pueden considerar despreciables y si los caudales de entrada y salida son iguales, los balances de materia al soluto y a los protones en la fase acuosa se describen mediante las siguientes ecuaciones algebraicas no lineales obtenidas por discretización de las ecuaciones diferenciales planteadas en la Sección 3.5.

**Balances de Materia en el Módulo de Fibras Huecas (Bloque III)**

**a) Fase acuosa de alimentación (a)**

$$Q_a^k = Q_a^i = Q_a^t \quad \forall t \in \text{MOD}, i \in t_{\text{out}}^a, k \in t_{\text{in}}^a \quad (4.10)$$

$$Q_a^t \cdot \frac{C_a^t(z + \Delta z^t) - C_a^t(z)}{\Delta z^t} = -\frac{A^t}{L^t} \cdot k_L \cdot [C_a^t(z) - C_a^{t*}(z)] \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{\text{in}}^a \quad (4.11)$$

$$Q_a^t \cdot \frac{C_{\text{aH}}^t(z + \Delta z^t) - C_{\text{aH}}^t(z)}{\Delta z^t} = -\frac{A^t}{L^t} \cdot k_{\text{LH}} \cdot [C_{\text{aH}}^t(z) - C_{\text{aH}}^{t*}(z)] \quad (4.12)$$

$\forall t \in \text{MOD}, k \in t_{\text{in}}^a$

$$C_a^t(z = 0) = C_a^k \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{\text{in}}^a \quad (4.13)$$

$$C_{\text{aH}}^t(z = 0) = C_{\text{aH}}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{\text{in}}^a \quad (4.14)$$

$$\Delta z^t = \frac{L^t}{N} \quad (4.15)$$

siendo  $\Delta z^t$  la distancia infinitesimal tomada en la posición axial "z" en el módulo "t", (m), N el número de partes en las que se discretiza la dimensión axial "z" y  $L^t$  la longitud efectiva de las fibras huecas.

De la misma manera se pueden escribir los balances de materia para el soluto en la fase orgánica y en la fase acuosa de reextracción:

**Balances de Materia en el Módulo de Fibras Huecas (Bloque III)**

**b) Fase orgánica (o)**

$$Q_o^{k'} = Q_o^{i'} = Q_o^t \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, i' \in t_{out}^e \quad (4.16)$$

$$Q_o^t \cdot \frac{C_o^t(z + \Delta z^t) - C_o^t(z)}{\Delta z^t} = -\frac{A^t}{L^t} \cdot k_L \cdot [C_a^t(z) - C_a^{t*}(z)] + \frac{V_g^t \cdot (A_v \cdot k_o)}{L^t} \cdot C_o^t(z), \quad (4.17)$$

$\forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e$

$$C_o^t(z = L) = C_o^{k'} \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e \quad (4.18)$$

**c) Fase acuosa de reextracción (g)**

$$Q_g^{k'} = Q_g^{i'} = Q_g^t \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, i' \in t_{out}^e \quad (4.19)$$

$$Q_g^t \cdot \frac{C_g^t(z + \Delta z^t) - C_g^t(z)}{\Delta z^t} = -\frac{V_g^t \cdot (A_v \cdot k_o)}{L^t} \cdot C_o^t(z), \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e \quad (4.20)$$

$$C_g^t(z = L) = C_g^{k'} \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e \quad (4.21)$$

Cuando se resuelve el problema de optimización, se obtienen los valores de área para cada uno de los módulos de fibras huecas de la superestructura. Sin embargo, para mantener las condiciones fluidodinámicas para las que se obtuvieron los parámetros característicos del modelo matemático es necesario que el volumen y la longitud efectiva tomen valores en consonancia con los valores del área de membrana. A partir de los valores de área efectiva, volumen de carcasa y longitud efectiva de las fibras mostrados en las hojas de especificaciones de los contactores Liqui-Cel (Liqui-Cel, 2008) se pueden establecer relaciones empíricas entre dichas variables. Las Figuras 4.9 y 4.10 muestran respectivamente, las relaciones  $L^t - A^t$  y  $V_g^t - A^t$ .

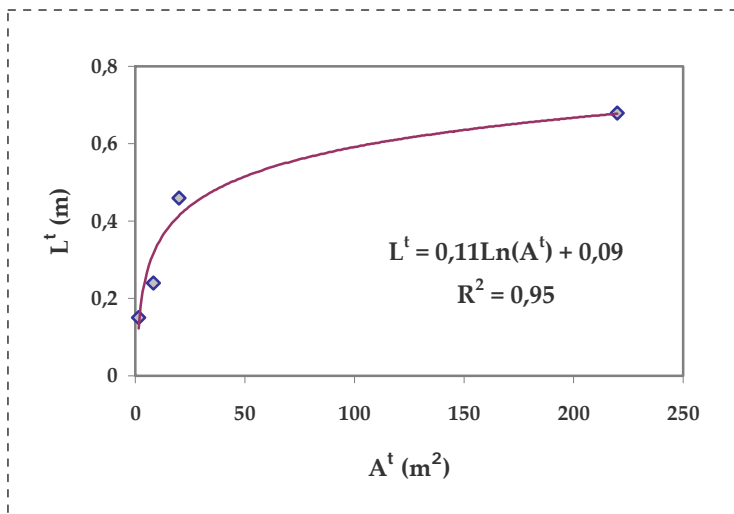


Figura 4.9. Relación empírica entre el área efectiva de membrana y la longitud efectiva de las fibras huecas.

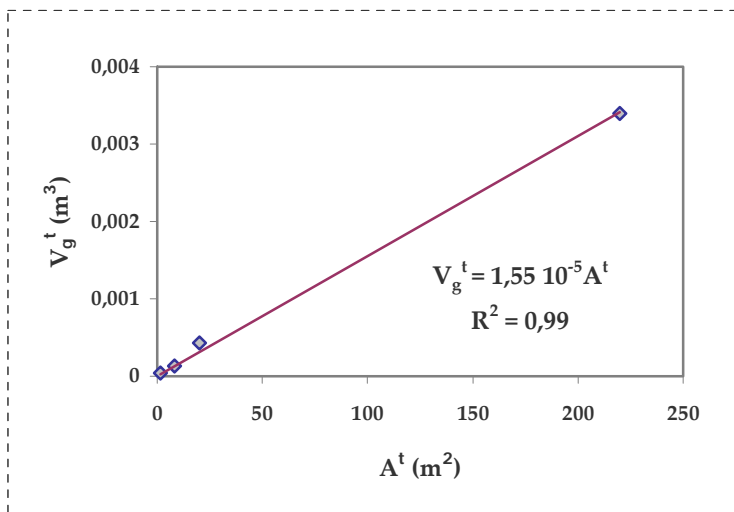


Figura 4.10. Relación empírica entre el área efectiva de membrana y el volumen de fase acuosa de reextracción en la carcasa del módulo.

Ajustando los datos mostrados en las Figura 4.9 y 4.10 mediante una función logarítmica y una recta respectivamente se obtienen las siguientes relaciones empíricas:

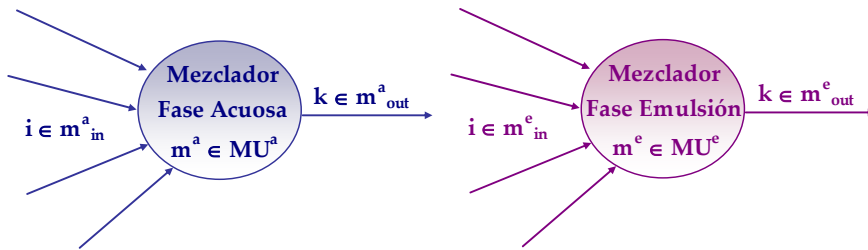
Relaciones Empíricas (Bloque IV)

$$L^t = 0,11 \cdot \ln(A^t) + 0,09 \quad \forall t \in \text{MOD} \quad (4.22)$$

$$V_g^t = 1,510^{-5} \cdot A^t \quad \forall t \in \text{MOD} \quad (4.23)$$

c) Mezcladores

La Figura 4.11 muestra la forma de representar los mezcladores en las superestructuras correspondientes a la fase acuosa de alimentación y a la fase emulsión (ver Figuras 4.5 y 4.6).



**Figura 4.11. Representación de los mezcladores de las superestructuras de la fase acuosa de alimentación y de la emulsión.**

Un mezclador  $m^a \in MU^a$  perteneciente a la superestructura de la fase acuosa de alimentación viene definido por un conjunto de corrientes de entrada  $i \in m^a_{in}$  y por una corriente de salida  $k \in m^a_{out}$ . De la misma manera, un mezclador  $m^e \in MU^e$  perteneciente a la superestructura correspondiente a la emulsión está caracterizado por un conjunto de corrientes de entrada  $i \in m^e_{in}$  y por una corriente de salida  $k \in m^e_{out}$ .

Los balances de materia globales, para el contaminante principal y los protones (en la fase acuosa) en los mezcladores  $m^a$  y  $m^e$  vienen descritos por las siguientes ecuaciones:

**Balances de Materia en los Mezcladores (Bloque V)**

*a) Balances globales*

$$Q_a^k = \sum_{i \in m_{in}^a} Q_a^i \quad \forall m^a \in MU^a, k \in m_{out}^a \quad (4.24)$$

$$Q_p^k = \sum_{i \in m_{in}^e} Q_p^i \quad \forall m^e \in MU^e, k \in m_{out}^e, p \in \{o, g\} \quad (4.25)$$

*b) Balances al contaminante*

$$C_a^k \cdot Q_a^k = \sum_{i \in m_{in}^a} C_a^i \cdot Q_a^i \quad \forall m^a \in MU^a, k \in m_{out}^a \quad (4.26)$$

$$C_p^k \cdot Q_p^k = \sum_{i \in m_{in}^e} C_p^i \cdot Q_p^i \quad \forall m^e \in MU^e, k \in m_{out}^e, p \in \{o, g\} \quad (4.27)$$

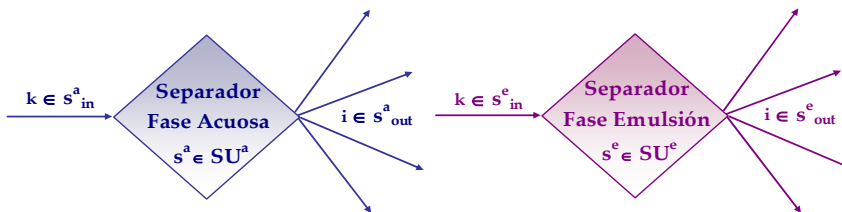
*c) Balances a los protones*

$$C_{aH}^k \cdot Q_a^k = \sum_{i \in m_{in}^a} C_{aH}^i \cdot Q_a^i \quad \forall m^a \in MU^a, k \in m_{out}^a \quad (4.28)$$

siendo  $Q_a^i$  el caudal de la corriente acuosa "i",  $Q_p^i$  el caudal de la fase "p" en la corriente de emulsión "i",  $C_a^i$  la concentración de soluto en la corriente acuosa "i",  $C_p^i$  la concentración de soluto en la fase "p" de la corriente de emulsión "i" y  $C_{aH}^i$  la concentración de protones en la corriente acuosa "i".

d) Separadores

La Figura 4.12 muestra la forma de representar los separadores en las superestructuras correspondientes a la fase acuosa de alimentación y a la emulsión.



**Figura 4.12. Representación de los separadores de las superestructuras de la fase acuosa de alimentación y de la emulsión.**

Un separador  $s^a \in SU^a$  perteneciente a la superestructura de la fase acuosa de alimentación viene definido por una corriente de entrada  $k \in s^a_{in}$  y por un conjunto de corrientes de salida  $i \in s^a_{out}$ . De la misma manera, un separador  $s^e \in SU^e$  perteneciente a la superestructura correspondiente a la fase emulsión está caracterizado por una corriente de entrada  $k \in s^e_{in}$  y por un conjunto de corrientes de salida  $i \in s^e_{out}$ .

Los balances de materia globales, para el contaminante principal y los protones (en la fase acuosa)  $s^a$  y  $s^e$  vienen descritos por las siguientes ecuaciones:

**Balances de Materia en los Separadores (Bloque VI)**

**a) Balances globales**

$$Q_a^k = \sum_{i \in s^a_{out}} Q_a^i \quad \forall s^a \in SU^a, k \in s^a_{in} \quad (4.29)$$

$$Q_p^k = \sum_{i \in s^e_{out}} Q_p^i \quad \forall s^e \in SU^e, k \in s^e_{in}, p \in \{o, g\} \quad (4.30)$$

**b) Balances al contaminante**

$$C_a^k = C_a^i \quad \forall s^a \in SU^a, k \in s^a_{in}, i \in s^a_{out} \quad (4.31)$$

$$C_p^k = C_p^i \quad \forall s^e \in SU^e, k \in s^e_{in}, i \in s^e_{out}, p \in \{o, g\} \quad (4.32)$$

**c) Balances a los protones**

$$C_{aH}^k = C_{aH}^i \quad \forall s^a \in SU^a, k \in s^a_{in}, i \in s^a_{out} \quad (4.33)$$

**e) Sección de regeneración de la emulsión**

La superestructura propuesta para la fase emulsión tiene una unidad adicional que es la sección de regeneración de la emulsión y que tiene como objetivo recuperar la fase acuosa de reextracción una vez se ha alcanzado el nivel de concentración de soluto requerido. La Figura 4.13 muestra un esquema con las

diferentes unidades y corrientes que constituyen la sección de regeneración de la emulsión.

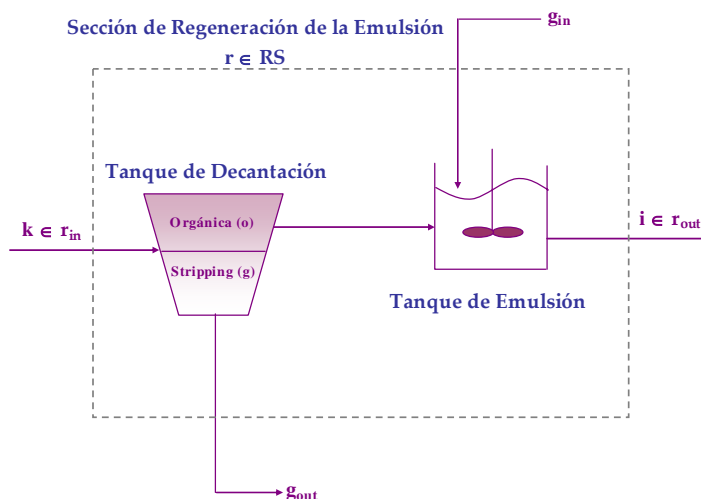


Figura 4.13. Representación de la sección de regeneración de la emulsión (RS).

En esta sección, la corriente de emulsión que sale de la red de tratamiento ( $r_{in}$ ) se lleva a un tanque de decantación con el fin de separar por gravedad las fases orgánica y de reextracción. La fase acuosa de reextracción con la concentración requerida del contaminante ( $g_{out}$ ), es retirada del sistema para ser reutilizada en la aplicación para la cual se había especificado el nivel de concentración requerido. La fase orgánica es bombeada al tanque de emulsión donde es mezclada con una nueva fase acuosa de reextracción libre de contaminación ( $g_{in}$ ). La nueva emulsión es recirculada nuevamente al sistema de tratamiento ( $r_{out}$ ).

A la hora de modelar la sección de regeneración de la emulsión cabe recordar que la transferencia de soluto entre la fase orgánica y la fase de reextracción en el interior de la sección se considera despreciable. Esta sección se describe como un único bloque con dos corrientes de entrada ( $k \in r_{in}$  y  $g_{in}$ ) y dos de salida ( $i \in r_{out}$  y  $g_{out}$ ) de acuerdo a la descripción realizada del funcionamiento de la sección. Los balances de materia globales y al contaminante en la sección de regeneración de la emulsión vienen representados por las siguientes ecuaciones.

**Balances de Materia en la Sección de Regeneración de la Emulsión (Bloque VII)**

$$F_p^k = F_p^i \quad \forall k \in r_{in}, i \in r_{out}, p \in \{o, g\} \quad (4.34)$$

$$C_o^k = C_o^i \quad \forall k \in r_{in}, i \in r_{out} \quad (4.35)$$

$$F_g^k + F^{g_{in}} = F_g^i + F^{g_{out}} \quad \forall k \in r_{in}, i \in r_{out} \quad (4.36)$$

$$C_g^k = C^{g_{out}} \quad \forall k \in r_{in} \quad (4.37)$$

$$F_g^k \cdot C_g^k + F^{g_{in}} \cdot C^{g_{in}} = F_g^i \cdot C_g^i + F^{g_{out}} \cdot C^{g_{out}} \quad \forall k \in r_{in}, i \in r_{out} \quad (4.38)$$

f) Relaciones de caudal en la fase emulsión

Como ya se ha mencionado la relación de volumen fase orgánica/fase de reextracción en la emulsión es de 4/1. Por tanto, los caudales volumétricos de ambas fases (o y g) en todas las corrientes de emulsión de la superestructura han de satisfacer dicha relación que se describe matemáticamente según la siguiente ecuación:

$$Q_o = 4 \cdot Q_g \quad (4.39)$$

g) Límites inferiores y superiores de las variables

Para resolver el problema de optimización es necesario acotar los valores que pueden tomar las diferentes variables empleadas en el modelo matemático. Esta etapa es decisiva ya que al tratarse de un modelo NLP, la buena selección de las cotas inferiores y superiores condicionará la solución del problema de optimización.

Al inicio de esta sección se había mencionado que el problema de optimización debe de ser resuelto de acuerdo al cumplimiento de dos requisitos relativos a los niveles de concentración alcanzados en las fases acuosas de alimentación y de reextracción que salen de la red de tratamiento. Por un lado, la concentración de contaminante en la corriente que sale del mezclador  $m_5^a$



perteneciente a la superestructura de la fase acuosa de alimentación (Figura 4.5), debe de ser inferior a un determinado valor límite que depende del destino final de dicha corriente. Matemáticamente esta condición se expresa imponiendo una cota superior al valor de concentración de contaminante en la fase acuosa a la salida de la red de tratamiento:

$$C_a^{\text{out}} \leq C_{\text{cota superior}} \quad \forall m_5^a \in \text{MU}^a \quad (4.40)$$

Por otro lado, la concentración de contaminante en la corriente de fase de reextracción que sale de la sección de regeneración de la emulsión ( $g_{\text{out}}$ ) debe de ser superior a un valor impuesto según cual sea la aplicación para la que se va a emplear dicha corriente. Matemáticamente esta restricción se expresa imponiendo una cota inferior al valor de concentración del contaminante en la fase de reextracción a la salida de la red de tratamiento:

$$C^{g_{\text{out}}} \geq C_{\text{cota inferior}} \quad \forall rs \in \text{RS} \quad (4.41)$$

Resumiendo, el modelo riguroso (P1) viene definido diferentes grupos de ecuaciones:

- a) Función objetivo (ecuación 4.2)
- b) Modelo matemático de los módulos de fibras huecas constituido por:  
expresión del parámetro de equilibrio correspondiente a la reacción de extracción (Bloque I, ecuación 4.4) ii) expresiones de los flujos de transporte de materia (Bloque II, ecuaciones 4.5-4.9), iii) balances de materia (Bloque III, ecuaciones 4.10-4.21), iv) relaciones empíricas relativas a la geometría de los contactores de membrana (Bloque IV, ecuaciones 4.22-4.23).
- c) Balances de materia en los mezcladores (Bloque V, ecuaciones 4.24-4.28).
- d) Balances de materia en los separadores (Bloque VI, ecuaciones 4.29-4.33).

- e) Balances de materia en la sección de regeneración de la emulsión (Bloque VII, ecuaciones 4.34-4.38).
- f) Relaciones de caudal (ecuación 4.39)
- g) Cotas superiores e inferiores de las variables (ecuaciones 4.40 y 4.41).

De todas las ecuaciones del modelo, las ecuaciones 4.4, 4.11-4.12, 4.17, 4.20, 4.22, 4.26-4.28 y 4.38 son no lineales y por tanto el modelo da lugar a un problema NLP. En este caso el NLP riguroso se resuelve empleando un solver específico para problemas NLP obteniendo una solución local. Sin embargo, la solución local obtenida será tanto mejor, cuanto más realista sean los valores de las variables que se empleen para la inicialización del problema. Por ello, se decide simplificar el modelo riguroso (P1) obteniendo un modelo simplificado (P2) que se resuelve mediante técnicas de optimización global y cuya solución (óptimo global) sirve de punto inicial para la resolución del NLP riguroso (P1). A continuación se describe el modelo simplificado (P2).

#### Modelo simplificado (P2)

El modelo P2 surge de realizar una serie de simplificaciones en el modelo riguroso (P1). Las simplificaciones y/o asunciones realizadas son las siguientes:

- Los módulos de tratamiento se consideran como cajas negras en el interior de las cuales tiene lugar la transferencia del soluto desde la fase acuosa de alimentación a la fase acuosa de reextracción. Según este enfoque las etapas de extracción y reextracción se modelan empleando unos coeficientes fijos  $\beta_a$  y  $\beta_g$  que permiten cuantificar la cantidad de soluto transferida de una fase a otra. Estos coeficientes son empíricos y se obtienen a partir del análisis de la información obtenida en la sección 3.6 relativa al análisis de la selectividad el proceso. Esta aproximación evita el uso de las ecuaciones complejas que se han empleado en el modelado riguroso de los módulos de fibras huecas.

- El soluto es transferido desde la fase acuosa de alimentación a la fase de reextracción a través de la fase orgánica. En el modelo simplificado únicamente se desarrollan los balances de materia para la fase acuosa de alimentación y la fase de reextracción omitiendo las ecuaciones relativas a la fase orgánica. El objetivo es reducir el número de ecuaciones no lineales del modelo facilitando el proceso de solución.
- La función objetivo se define teniendo en cuenta únicamente los costes de operación.

A continuación se describen aquellos términos del modelo simplificado que son diferentes a los descritos para el modelo riguroso.

a) Función objetivo

En el modelo riguroso el objetivo era minimizar los costes totales definidos como suma de los costes fijos y los costes de operación. En el modelo simplificado el coste se considera proporcional a los caudales de las corrientes de fase acuosa y orgánica en los módulos de tratamiento. Cuanto mayor sea el caudal de fase acuosa tratada en una unidad, mayor será el coste de tratamiento. Por otro lado, mayores caudales de fase orgánica implican mayores costes de operación. Por tanto el objetivo será la minimización de la suma de caudales. Como ya se ha comentado, en este modelo no se incluyen variables relativas a la fase orgánica y por tanto el caudal de dicha fase en la función objetivo se define a partir del caudal de la fase acuosa de reextracción conocida la relación de caudales entre ambas fases (4/1). La función objetivo queda definida por la ecuación 4.42:

$$\min \phi = \sum_{t \in \text{MOD}} (Q_a^t + 4 \cdot Q_g^t) \quad (4.42)$$

b) Módulos de tratamiento

En el modelo simplificado, los módulos de tratamiento vienen definidos por las mismas corrientes que en el modelo riguroso (Figura 4.8), aunque ahora son modelados de una forma más sencilla. En este modelo se definen unos coeficientes fijos  $\beta_a$  y  $\beta_g$  los cuales permiten cuantificar respectivamente, la transferencia de

soluto desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica y la reextracción desde la fase orgánica a la fase de reextracción. Las siguientes ecuaciones representan las expresiones para los coeficientes  $\beta_a$  y  $\beta_g$  así como, los balances de materia globales y referidos al soluto para las fases de alimentación y reextracción en los módulos de tratamiento:

**Balances de Materia en los Modulos de Tratamiento (Bloque VIII)**

**a) Definición de coeficientes de transferencia**

$$\beta_a = 1 - \left( \frac{\% \text{Extracción de soluto}}{100} \right) \quad (4.43)$$

$$\beta_g = 1 - \left( \frac{\% \text{Re extracción de soluto}}{100} \right) \quad (4.44)$$

**b) Balances de materia globales**

$$Q_a^i = Q_a^k = Q_a^t \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{in}^a, i \in t_{out}^a \quad (4.45)$$

$$Q_g^{i'} = Q_g^{k'} = Q_g^t \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, i' \in t_{out}^e \quad (4.46)$$

**c) Balances al contaminante**

$$C_a^i = \beta_a \cdot C_a^k \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{in}^a, i \in t_{out}^a \quad (4.47)$$

$$Q_g^t \cdot (C_g^{i'} - C_g^{k'}) = Q_a^t \cdot C_a^k \cdot (1 - \beta_a) \cdot (1 - \beta_g) \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e \quad (4.48)$$

**c) Mezcladores**

Los balances de materia para los mezcladores en el modelo simplificado son los mismos que en el modelo riguroso pero únicamente se plantean para las fases acuosas de alimentación (Bloque V, ecuaciones 4.24 y 4.26) y de reextracción (Bloque V, ecuaciones 4.25 y 4.27 siendo "p=g").

d) Separadores

Al igual que el caso de los mezcladores, en el modelo simplificado se incluyen los balances de materia en los separadores del modelo riguroso pero únicamente para las fases de alimentación (Bloque VI, ecuaciones 4.29 y 4.31) y de reextracción (ecuaciones 4.30 y 4.32 siendo “p=g”).

e) Sección de regeneración de la emulsión

Sin variación con respecto al modelo riguroso excepto la omisión de los balances en la fase orgánica (Bloque VII, ecuaciones 4.34, 4.36-4.38 siendo “p=g”).

f) Límites inferiores y superiores de las variables

Al igual que en el modelo riguroso es necesario imponer cotas superiores e inferiores a las variables implicadas en el modelo. Las restricciones de concentración son las mismas descritas por las ecuaciones 4.40 y 4.41 en el modelo riguroso.

g) Valid cuts (Acelerador de la convergencia)

En el modelo simplificado se introduce una ecuación extra denominada *Valid Cut* cuyo objetivo es facilitar la relajación del modelo simplificado acelerando la convergencia y por tanto, disminuyendo el tiempo de CPU necesario para resolver el modelo mediante técnicas de optimización global. Karuppiah y Grossmann (2006) proponen introducir los balances de materia globales al contaminante en la superestructura como *Valid Cuts* eficaces en la mejora de la convergencia de los modelos. En realidad estas ecuaciones son redundantes no siendo necesarias para describir matemáticamente el sistema, sin embargo facilitan la resolución matemática del problema. Esta aproximación heurística surge de la experiencia obtenida al incluir este tipo de ecuaciones en los modelos planteados para diferentes problemas de optimización. En este caso particular se introduce en el modelo, el balance de materia al contaminante en la superestructura de la fase acuosa de alimentación como acelerador de la convergencia (ver Figura 4.14).

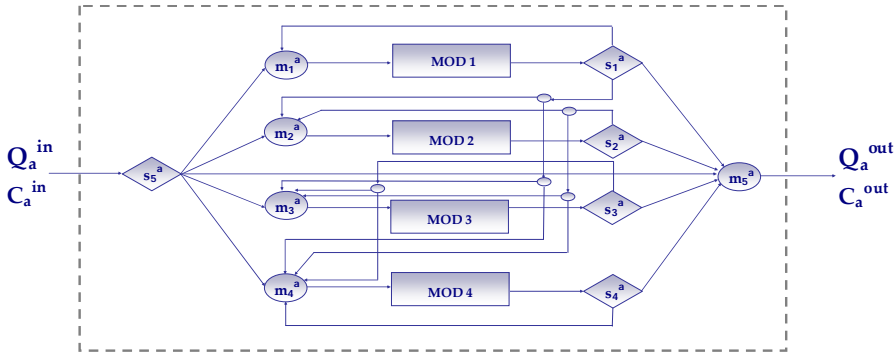


Figura 4.14. Esquema de la superestructura para la fase acuosa de alimentación sobre la que se aplica el balance de materia al contaminante.

La ecuación 4.49 muestra el balance de materia al contaminante en el esquema mostrado en la Figura 4.14:

$$\sum_{t \in \text{MOD}} (1 - \beta_a) \cdot Q_a^t \cdot C_a^k = Q_a^{\text{in}} \cdot C_a^{\text{in}} - Q_a^{\text{out}} \cdot C_a^{\text{out}} \quad \forall k \in t_a^{\text{in}} \quad (4.49)$$

donde  $Q_a^{\text{in}}$  y  $C_a^{\text{in}}$  son el caudal y la concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de alimentación que alimenta la superestructura.  $Q_a^{\text{out}}$  y  $C_a^{\text{out}}$  representan el caudal y la concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de alimentación que sale de la superestructura.

A modo de resumen se puede concluir que el modelo NLP simplificado (P2) está constituido por diferentes grupos de ecuaciones:

- a) Función objetivo (ecuación 4.42).
- b) Balances de materia en los módulos de tratamiento (Bloque VIII, ecuaciones 4.43-4.48).
- c) Balances de materia en los mezcladores (Bloque V, ecuaciones 4.24-4.27).
- d) Balances de materia en los separadores (Bloque VI, ecuaciones 4.29-4.32).

- e) Balances de materia en la sección de regeneración de la emulsión ((Bloque VII, ecuaciones 4.34, 4.36-4.38).
- f) Cotas superiores e inferiores de las variables (ecuaciones 4.40-4.41).
- g) *Valid cut* (ecuación 4.49).

A continuación se describe el software de optimización empleado en esta Tesis para la resolución de los problemas de optimización planteados. Una vez conocidas las características del software se describirá en detalle la estrategia desarrollada para resolver los problemas NLP simplificado (P2) y riguroso (P1).

#### 4.2.4. Software para la optimización de procesos

El software de optimización empleado en este trabajo se denomina GAMS (General Algebraic Modeling System). Este programa comercializado por la empresa GAMS Development Corporation (Brooke et al., 1998) es capaz de resolver una gran cantidad de problemas de optimización conteniendo ecuaciones algebraicas. En el caso de que los modelos contengan ecuaciones diferenciales, es necesario discretizarlas en ecuaciones algebraicas. En la Figura 4.15 se muestra la pantalla principal de GAMS.

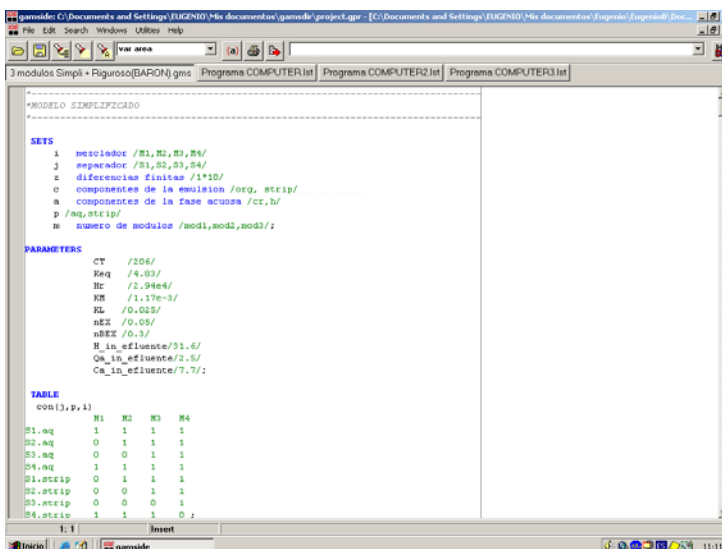


Figura 4.15. Pantalla principal del software GAMS.

El empleo de esta herramienta para el diseño de sistemas de separación con membranas ha sido usado habitualmente en este grupo de investigación en el que se ha realizado esta Tesis (Galán y Grossmann, 1998; Ortiz et al., 2003; Eliceche et al., 2005; Gómez et al., 2006; San Román et al., 2007).

La principal diferencia entre un optimizador y un simulador de procesos convencional está en la capacidad del primero para resolver sistemas de ecuaciones compatibles indeterminados en los que la solución no es única y seleccionar aquella que maximice o minimice la función objetivo. En los simuladores el número de ecuaciones tiene que coincidir con el número de incógnitas haciendo cero el número de grados de libertad y obteniéndose por tanto una solución única (Scenna, 1999).

GAMS es capaz de resolver problemas de optimización lineales (LP), no lineales (NLP), de mezcla entera lineales (MILP) y de mezcla entera no lineales (MINLP). Pero independientemente de la naturaleza del problema, la programación en GAMS requiere de la definición de diferentes entidades mediante el uso de las siguientes palabras claves (Brooke et al., 1998):

- *SETS*, permite definir y declarar los elementos que forman parte de un conjunto o vector. Por ejemplo, se puede definir la variable concentración y utilizar el comando *SETS* para definir el número de componentes de la disolución. Es decir, habrá un vector concentración con tantos valores como componentes se hayan definido en *SETS*.
- *DATA*, esta sección engloba tres comandos: *PARAMETERS*, *SCALARS* y *TABLES*. Con las tres opciones es posible definir parámetros o escalares asignándoles valores constantes. Con el comando *TABLES* se pueden definir parámetros de forma matricial.
- *VARIABLES*, este comando permite definir las variables del modelo.
- *EQUATIONS*, es en esta entidad donde se han de incluir las ecuaciones del modelo. Previamente a cada ecuación se le asigna un nombre y a continuación se identifica cada nombre con la ecuación correspondiente. En este bloque también se incluye la función objetivo.



- *ASSIGNMENT OF BOUNDS AND/OR INITIAL VALUES*, es opcional y permite asignar cotas superiores e inferiores a las variables, así como valores iniciales.
- *MODEL AND SOLVE STATEMENTS*, en este apartado se incluyen las sentencias para resolver el modelo. Las principales son cuatro: i) identificación de que ecuaciones forman parte del modelo. Esto es útil cuando en un mismo programa existen varios submodelos, ii) definición del tipo de modelo a resolver (LP, NLP, MILP o MINLP), iii) acción a realizar sobre la función objetivo (maximizar o minimizar) y iv) nombre del *solver* que se desea emplear para obtener la solución del modelo.
- *DISPLAY STATEMENT*, en esta sección se incluyen comandos que permiten modificar las opciones de visualización de resultados.

Como se ha comentado anteriormente, los problemas de optimización se pueden clasificar en LP, NLP, MILP o MINLP dependiendo de la naturaleza del modelo. GAMS contiene diferentes *solvers* para cada tipo de problema siendo posible usar uno u otro dependiendo de las características particulares de cada modelo. La Tabla 4.1 muestra los principales *solvers* disponibles en GAMS para la resolución de los diferentes tipos de problemas de optimización (Brooke et al., 1998).

Cuando se resuelven modelos de optimización lineales (LP y MILP) la solución que se obtiene con GAMS es un óptimo global (la mejor solución de todas las posibles). Sin embargo, cuando se resuelven problemas con términos no lineales (NLP y MINLP) las soluciones obtenidas con GAMS son óptimos locales a no ser que se empleen técnicas específicas de optimización global. GAMS dispone de un *solver* llamado *BARON* que permite resolver problemas de optimización garantizando que la solución obtenida es un óptimo global. Este *solver* se puede aplicar a todo tipo de problemas pero es necesario acondicionar previamente el problema con el fin de asegurar la convergencia del algoritmo.

Tabla 4.1. Solvers de GAMS.

Solver	Tipo de problema	Propietario
BDMLP	LP	GAMS Development Corporation
CONOPT	NLP	ARKI Consulting and Development
CPLEX	LP/MILP	ILOG
DICOPT	MINLP	Carnegie Mellon University
KNITRO	NLP	Ziena Optimization, Inc
MINOS	NLP	Stanford University
MOSEK	LP/MILP	MOSEK ApS
OSL	LP/MILP	IBM
PATHNLP	NLP	University of Wisconsin
SBB	MINLP	ARKI Consulting and Development
SNOPT	NLP	Stanford University
XA	LP/MILP	Sunset Software
XPRESS	LP/MILP	DASH
BARON	GLOBAL OPTIMIZATION	The Optimization Firm

BARON se basa en los métodos de rama y acotamiento que consisten en la generación de un nodo inicial mediante la determinación de una cota superior y una cota inferior del óptimo global. A continuación, se evalúa la diferencia entre ambas cotas y se compara con un determinado valor de tolerancia. Si la diferencia entre cotas es menor que la tolerancia especificada el algoritmo finaliza concluyendo que la cota superior es el óptimo global con la tolerancia especificada con respecto a la cota inferior. En caso contrario, se actualizan las cotas generando nuevos nodos y se repite el procedimiento hasta que la diferencia entre cotas en uno de los nodos cumpla la tolerancia finaliza el algoritmo. Esta es una descripción simplificada del algoritmo

que en realidad es más complejo porque incluye reglas de partición de la región factible para la generación de los nuevos nodos (Caroe y Schultz, 1999).

En este trabajo los problemas a resolver se describen mediante modelos no lineales (NLP) que se resuelven mediante con ayuda de los solvers CONOPT 3.0 y BARON 7.2.5 (Sahinidis, 1996). A continuación se describirá la estrategia desarrollada para la resolución de los modelos NLP simplificado (P2) y riguroso (P1).

#### 4.2.5. Estrategia de solución del problema de optimización

En este apartado se describe la estrategia propuesta para obtener una solución óptima global del modelo simplificado (P2) y un óptimo local de la resolución del modelo riguroso (P1). La Figura 4.16 muestra un esquema general de la estrategia de solución empleada cuyo punto de partida es la resolución de problema simplificado (P2).

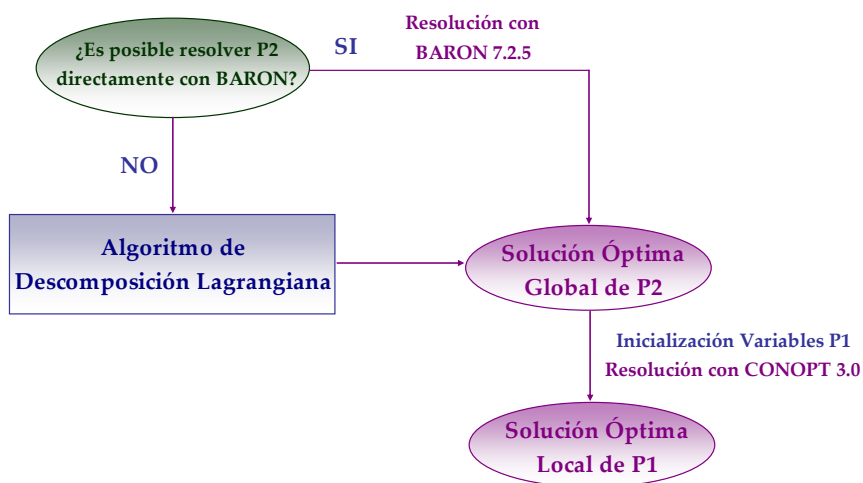


Figura 4.16. Esquema general de la estrategia de solución.

Como se puede ver en la Figura 4.16 el punto de partida es la resolución del modelo simplificado (P2) mediante técnicas de optimización global. En algunos casos el modelo P2 puede ser resuelto directamente empleando el solver comercial de optimización global BARON de GAMS. Sin embargo, en algunos de los ejemplos a resolver el modelo P2 es un problema NLP con demasiados términos no convexos

que dificultan la resolución directa mediante la aplicación de dicho solver. Para la resolución de estos problemas complejos, se desarrolla un algoritmo basado en técnicas de *descomposición lagrangiana* (Guignard y Kim, 1987). Una vez obtenida la solución óptima global del modelo P2, se emplea para inicializar las variables en el modelo riguroso (P1). Esta técnica heurística tiene como objetivo obtener una buena solución local del problema P1 facilitando al mismo tiempo, las tareas de inicialización que en el caso de problemas NLP con gran número de ecuaciones suelen ser bastante tediosas.

#### Optimización global del modelo simplificado (P2)

##### a) Resolución con BARON 7.2.5

El primer paso para optimizar globalmente el modelo P2 es intentar resolverlo directamente con el solver BARON 7.2.5 de GAMS. Las soluciones obtenidas con BARON no se pueden considerar óptimos globales con una certeza del 100% ya que el solver no analiza la totalidad de la región factible. De acuerdo a esto, BARON proporciona una solución óptima global que depende del valor de tolerancia especificado por el usuario. Cuanto menor sea la tolerancia especificada, menor será la distancia que hay entre la solución óptima y la cota inferior más próxima obtenida por relajación (aproximación lineal) del problema y por tanto, mayor será la probabilidad de que la solución obtenida sea un óptimo global. Es decir, la tolerancia es una medida de la probabilidad que hay de encontrar en la región factible no analizada, una solución óptima mejor a la suministrada por el software en el momento en el que se alcanza la tolerancia especificada. Sin embargo, valores bajos de tolerancia implican elevados tiempos de resolución ya que es necesario analizar una mayor proporción de la región factible.

Normalmente BARON permite resolver con bajos valores de tolerancia y tiempos de CPU razonables, problemas de pequeño tamaño con pocos términos no lineales. Sin embargo, para problemas de mayor tamaño pueden suceder varias cosas: i) el solver no es capaz de encontrar una solución factible porque no es capaz de inicializar el modelo, ii) el solver no es capaz de obtener una solución factible en un tiempo de CPU razonable para una tolerancia especificada ó lo que es lo mismo el

solver permite resolver el problema en un tiempo razonable pero con una tolerancia elevada. Para estos casos se decide desarrollar un algoritmo basado en la técnica de descomposición lagrangiana que permita disminuir el tiempo necesario para la resolución de los problemas con valores aceptables de tolerancia (casos en los que se responde "NO" a la pregunta formulada en el esquema mostrado en la Figura 4.16).

b) Algoritmo de Descomposición Lagrangiana

El objetivo del algoritmo de optimización global propuesto es la obtención cotas inferiores y superiores del óptimo global que se actualizan mediante un procedimiento iterativo (algoritmo de rama y acotamiento). La actualización de las cotas tiene como objetivo minimizar la distancia entre las mismas y por tanto, acotar el intervalo donde se puede localizar el óptimo global. Mediante este método se obtiene una solución óptima que se puede considerar un óptimo global con una determinada tolerancia (TOL) calculada como la diferencia relativa entre la cota superior y la inferior del óptimo global.

El algoritmo se estructura en tres partes:

- i) La descomposición lagrangiana del problema P2 para obtener una cota inferior (OLB) de la solución óptima global.
- ii) La resolución del problema P2 con un optimizador local para problemas NLP obteniendo una cota superior (OUB) del óptimo global.
- iii) La convergencia a partir de la cual, se evalúa la diferencia entre las cotas superior e inferior procediendo a su actualización en el caso de que la diferencia entre las mismas sea mayor que la tolerancia impuesta. A continuación, se describen en detalle las diferentes etapas necesarias para la optimización global del problema P2.

Obtención de una cota inferior de la solución óptima global (OLB) mediante la técnica de Descomposición Lagrangiana

La descomposición lagrangiana permite descomponer un problema de gran tamaño en un conjunto de pequeños problemas más fácilmente manejables. La solución de los subproblemas proporciona una cota inferior (OLB) de la solución que se obtendría resolviendo el problema inicial directamente con BARON (Gupta y Maranas, 1999). Esta técnica es aplicable a modelos que se pueden descomponer en submodelos que contienen un conjunto independiente de variables. Los submodelos se conectan través de ecuaciones de conexión que contienen variables comunes a los diferentes submodelos. De acuerdo a este criterio, el NLP simplificado (P2) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\min \phi = \sum_{t \in \text{MOD}} (Q_a^t + 4 \cdot Q_g^t)$$

s.t. ecuaciones fase acuosa alimentación (P2)  
 ecuaciones fase acuosa de reextracción  
 ecuaciones de conexión

Las ecuaciones 4.24, 4.26, 4.29, 4.31, 4.40, 4.43, 4.45, 4.47 y 4.49 del modelo simplificado constituyen el conjunto de ecuaciones que únicamente contienen variables referidas a la fase acuosa de alimentación. Las ecuaciones 4.25, 4.27, 4.30, 4.32, 4.34, 4.36-4.38, 4.41, 4.44 y 4.46 forman parte del grupo de ecuaciones que únicamente contienen variables relativas a la fase acuosa de reextracción. La ecuación 4.48 es la ecuación de conexión ya que es la única ecuación además de la función objetivo (ecuación 4.42), que contiene variables referidas a ambas fases líquidas. Las variables que aparecen en la ecuación de conexión,

$$\{Q_g^t, Q_a^t, C_g^{k'}, C_g^{i'}, C_a^k \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e\}$$
(A)

se van a denominar desde este momento *variables de conexión*.

El siguiente paso del procedimiento de descomposición lagrangiana es la duplicación de las variables de conexión que aparecen en la ecuación 4.48 con el fin de obtener los siguientes conjuntos de variables de conexión:

$$\{Q_{g1}^t, Q_{a1}^t, C_{g1}^{k'}, C_{g1}^{i'}, C_{a1}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e\} \quad (A1)$$

$$\{Q_{g2}^t, Q_{a2}^t, C_{g2}^{k'}, C_{g2}^{i'}, C_{a2}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e\} \quad (A2)$$

Una vez duplicadas las variables de conexión (A), la ecuación de conexión se puede reescribir en función de las variables duplicadas A1 y A2 de la siguiente manera:

$$Q_{g1}^t \cdot (C_{g1}^{i'} - C_{g1}^{k'}) = Q_{a1}^t \cdot C_{a1}^k \cdot (1 - \beta_a) \cdot (1 - \beta_g) \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e \quad (4.50)$$

$$Q_{g2}^t \cdot (C_{g2}^{i'} - C_{g2}^{k'}) = Q_{a2}^t \cdot C_{a2}^k \cdot (1 - \beta_a) \cdot (1 - \beta_g) \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e \quad (4.51)$$

Por otro lado, la función objetivo (ecuación 4.42) se puede expresar en función de las variables A1 y A2 de la siguiente manera:

$$\min \phi = \sum_{t \in \text{MOD}} (Q_{a1}^t + 4 \cdot Q_{g2}^t) \quad (4.52)$$

Finalmente, las variables duplicadas se pueden relacionar entre sí a través de un conjunto de restricciones que tienen como objetivo forzar a que ambas variables duplicadas tengan el mismo valor:

$$(Q_{g1}^t - Q_{g2}^t) = 0 \quad \forall t \in \text{MOD} \quad (4.53)$$

$$(Q_{a1}^t - Q_{a2}^t) = 0 \quad \forall t \in \text{MOD} \quad (4.54)$$

$$(C_{g1}^{k'} - C_{g2}^{k'}) = 0 \quad \forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e$$

(4.55)

$$(C_{g1}^{i'} - C_{g2}^{i'}) = 0 \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e \quad (4.56)$$

$$(C_{a1}^k - C_{a2}^k) = 0 \quad \forall t \in \text{MOD}, k \in t_{in}^a \quad (4.57)$$

Multiplicando las ecuaciones 4.53-4.57 por los respectivos multiplicadores de Lagrange,  $\lambda_1^t, \lambda_2^t, \lambda_3^{t,k'}, \lambda_4^{t,i'}$  y  $\lambda_5^{t,k}$  ( $\forall t \in \text{MOD}, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a, i' \in t_{out}^e$ ) distintos de cero la función objetivo se puede reescribir obteniendo la relajación lagrangiana

(LRP) del modelo simplificado (P2). El problema relajado LRP es una aproximación del problema P2 con menor número de no convexidades.

$$\begin{aligned} \min \phi^{\text{LRP}} = & \sum_{t \in \text{MOD}} (Q_{a1}^t + 4 \cdot Q_{g2}^t) + \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_1^t \cdot (Q_{g1}^t - Q_{g2}^t) + \\ & \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_2^t \cdot (Q_{a1}^t - Q_{a2}^t) + \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k' \in t_{in}^e}} \lambda_3^{t,k'} \cdot (C_{g1}^{k'} - C_{g2}^{k'}) + \\ & \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ i' \in t_{out}^e}} \lambda_4^{t,i'} \cdot (C_{g1}^{i'} - C_{g2}^{i'}) + \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k \in t_{in}^a}} \lambda_5^{t,k} \cdot (C_{a1}^k - C_{a2}^k) \end{aligned} \quad (\text{LRP})$$

s.t. ecuaciones de la fase acuosa de alimentación en función de (LRP)

$$\{Q_{a1}^t, Q_{g1}^t, C_{g1}^{k'}, C_{g1}^{i'}, C_{a1}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a\}$$

ecuaciones de la fase acuosa de reextracción en función de

$$\{Q_{a2}^t, Q_{g2}^t, C_{g2}^{k'}, C_{g2}^{i'}, C_{a2}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a\}$$

ecuaciones de conexión duplicadas 4.50 y 4.51

Para valores fijos de los multiplicadores de Lagrange, el problema relajado LRP se puede descomponer en dos subproblemas SP1 y SP2, el primero referido a las variables de la fase acuosa de alimentación y el segundo referido a variables de la fase acuosa de reextracción.

#### Submodelo SP1

$$\begin{aligned} \min \phi_1 = & \sum_{t \in \text{MOD}} Q_{a1}^t + \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_1^t \cdot Q_{g1}^t + \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_2^t \cdot Q_{a1}^t + \\ & \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k' \in t_{in}^e}} \lambda_3^{t,k'} \cdot C_{g1}^{k'} + \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ i' \in t_{out}^e}} \lambda_4^{t,i'} \cdot C_{g1}^{i'} + \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k \in t_{in}^a}} \lambda_5^{t,k} \cdot C_{a1}^k \end{aligned} \quad (\text{SP1})$$

s.t. ecuaciones de la fase acuosa de alimentación en función de

$$\{Q_{a1}^t, Q_{g1}^t, C_{g1}^{k'}, C_{g1}^{i'}, C_{a1}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a\}$$

ecuación de conexión 4.50

$$Q_{g1}^t \cdot (C_{g1}^{i'} - C_{g1}^{k'}) = Q_{a1}^t \cdot C_{a1}^k \cdot (1 - \beta_a) \cdot (1 - \beta_g) \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a$$



**Submodelo SP2**

$$\min \phi_2 = \sum_{t \in \text{MOD}} 4 \cdot Q_{a2}^t - \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_1^t \cdot Q_{g2}^t - \sum_{t \in \text{MOD}} \lambda_2^t \cdot Q_{a2}^t - \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k' \in t_{in}^e}} \lambda_3^{t,k'} \cdot C_{g2}^{k'} - \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ i' \in t_{out}^e}} \lambda_4^{t,i'} \cdot C_{g2}^{i'} - \sum_{\substack{t \in \text{MOD} \\ k \in t_{in}^a}} \lambda_5^{t,k} \cdot C_{a2}^k \quad (\text{SP2})$$

s.t. ecuaciones de la fase acuosa de reextracción en función de

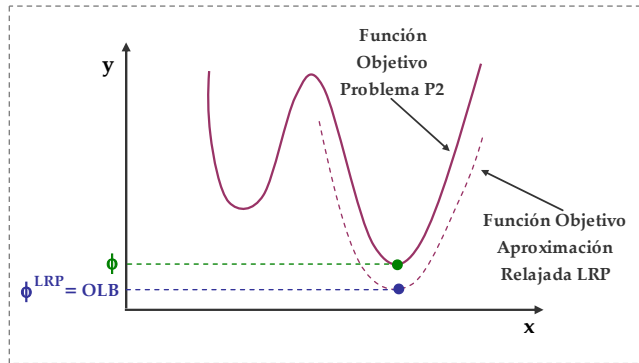
$$\left\{ Q_{a2}^t, Q_{g2}^t, C_{g2}^{k'}, C_{g2}^{i'}, C_{a2}^k \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a \right\}$$

ecuación de conexión 4.51

$$Q_{g2}^t \cdot (C_{g2}^{i'} - C_{g2}^{k'}) = Q_{a2}^t \cdot C_{a2}^k \cdot (1 - \beta_a) \cdot (1 - \beta_g) \quad \forall t \in \text{MOD}, i' \in t_{out}^e, k' \in t_{in}^e, k \in t_{in}^a$$

Se puede observar, que el submodelo SP1 contiene las variables A1 y las variables relativas a la fase acuosa de alimentación mientras que el subproblema SP2, contiene las variables A2 y las variables relativas a la fase de reextracción. Cabe decir que los límites superiores e inferiores impuestos a las variables duplicadas en los submodelos SP1 y SP2 son los mismos que se habían impuesto a las variables sin duplicar en el modelo simplificado P2. El valor de la función objetivo  $\phi^{LRP}$  se obtendría como suma de los valores de las funciones objetivos en los subproblemas SP1 y SP2 ( $\phi_1$  y  $\phi_2$ ).

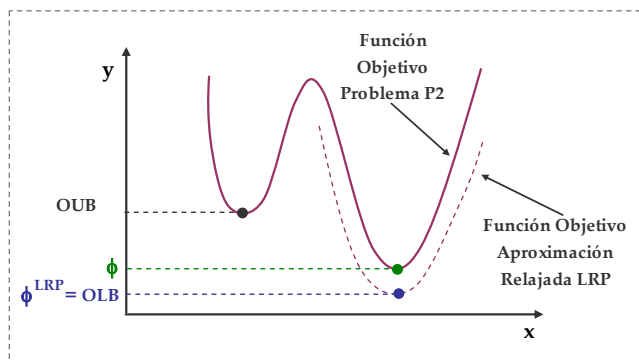
Los subproblemas se resuelven empleando el solver BARON obteniendo las soluciones  $\phi_1$  y  $\phi_2$ . Sumando ambas soluciones se obtiene el valor de  $\phi^{LRP}$  que es una cota inferior (OLB) del óptimo global ( $\phi$ ) que se debería haber obtenido si se hubiese podido optimizar directamente el problema P2 con el solver BARON. La Figura 4.17 ilustra de forma gráfica el objetivo de la técnica de descomposición lagrangiana.



**Figura 4.17. Representación gráfica de la técnica de descomposición lagrangiana.**

Obtención de una cota superior de la solución óptima global (OUB) mediante un solver de optimización local para problemas NLP

Hasta el momento se ha descrito el procedimiento de descomposición lagrangiana empleado para la obtención de una cota inferior del óptimo global. El siguiente paso es obtener una cota superior (OUB) de la solución óptima global. Para ello, se resuelve directamente el modelo simplificado NLP (P2) con un solver específico para este tipo de problemas (CONOPT 3.0). Como ya se ha comentado anteriormente, cuando se resuelve un problema NLP no se puede garantizar que el óptimo obtenido sea global y por tanto, se asume que la solución obtenida es un óptimo local. Si el objetivo es minimizar la función objetivo, dicha solución será una cota superior de la solución óptima global (Figura 4.18).



**Figura 4.18. Representación gráfica de la cota superior de la solución óptima global.**

### Convergencia

En la Figura 4.18 se puede observar que el valor del óptimo global ( $\phi$ ) se sitúa dentro del intervalo definido por la cota superior (OUB) y la cota inferior (OLB). Si se define la tolerancia como,

$$TOL = \left| \frac{OUB - OLB}{OUB} \right| \quad (4.58)$$

y se cumple que valor calculado con la ecuación 4.58 es menor que el valor especificado  $\varepsilon$ , el proceso de solución habría finalizado. En este momento, la cota superior OUB (solución local) se puede considerar un óptimo global del problema simplificado P2 con una tolerancia TOL. Esto quiere decir que no se puede encontrar una solución óptima mejor que OUB en el entorno definido por la tolerancia TOL y por tanto se llega al final de la etapa de solución. La solución global es la cota superior porque es un punto real de la función objetivo del problema P2 mientras que la cota inferior, es un punto perteneciente a una aproximación (relajada) de dicho problema.

En el caso de que el valor de tolerancia calculado sea mayor que el especificado, será necesario iniciar un proceso iterativo en el que se van actualizando los multiplicadores de Lagrange mediante un método de subgradiente (Fisher, 1985) calculando nuevos valores de las cotas superiores o inferiores hasta conseguir que la tolerancia sea menor que el valor especificado. Todo este procedimiento se hace mediante un algoritmo de rama y acotamiento en el que a partir de un nodo inicial (cotas iniciales) se van abriendo nuevos nodos con las cotas actualizadas donde se van comprobando el cumplimiento de la tolerancia. En el momento que las cotas de un nodo cumplan la tolerancia el proceso finaliza. Los detalles del algoritmo de rama y acotamiento se recogen de forma resumida en un artículo internacional (Bringas et al., 2007) que se adjunta al final de este capítulo.

### Optimización local del modelo riguroso (P1)

La solución óptima global del modelo simplificado (P2) obtenida directamente con BARON o aplicando el algoritmo de descomposición lagrangiana, se utiliza como punto inicial para resolver el problema NLP riguroso (P1). Para ello todas las corrientes que no existen en la superestructura obtenida al resolver el modelo simplificado son anuladas directamente para la resolución del modelo riguroso. Por tanto, todos los caudales que son cero al resolver el problema P2 se fijan a cero en la resolución del problema P1. El problema P1 se resuelve empleando el solver CONOPT 3.0 de GAMS.

### Implementación de la estrategia de solución en GAMS

Hasta el momento se ha descrito el procedimiento de solución desde un punto de vista matemático. A continuación se muestra la forma práctica de implementar la estrategia de solución desarrollada empleando el software de optimización GAMS. La Figura 4.19 muestra un esquema en el que se describe la forma de proceder para resolver tanto el NLP simplificado (P2) como el NLP riguroso (P1).

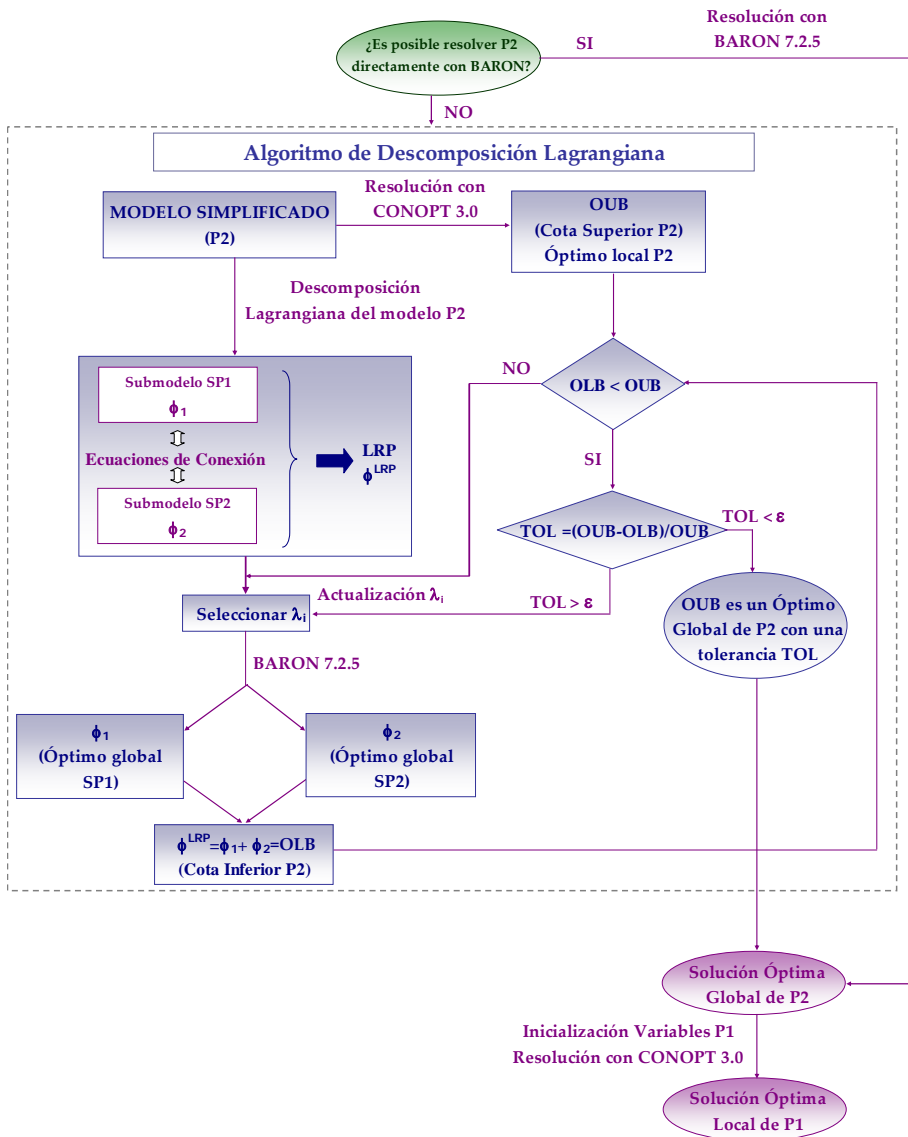


Figura 4.19. Esquema de la estrategia de solución implementada en GAMS.

El esquema de la estrategia de solución mostrado en la Figura 4.19 comienza preguntando si el problema P2 se puede o no resolver directamente con BARON. Si la respuesta a esta pregunta es afirmativa, no es necesario aplicar el algoritmo de descomposición y se puede proceder a resolver el problema P2 con el solver comercial BARON. Si la respuesta es negativa se debe aplicar el algoritmo de

descomposición para resolver el problema P2. Se puede observar que inicialmente se resuelve el modelo simplificado (P2) mediante el solver CONOPT 3.0 obteniendo un óptimo local que se considera una cota superior del óptimo global (OUB). A continuación se aplica el procedimiento de descomposición lagrangiana al modelo P2 obteniendo dos submodelos con menor número de términos no convexos. Los submodelos SP1 y SP2 son resueltos con el solver de optimización global BARON 7.2.5 para un conjunto determinado de valores de los multiplicadores de Lagrange. De esta etapa se obtienen dos óptimos globales para SP1 y SP2 de cuya suma se obtiene una cota inferior (OLB) del óptimo global. Podría suceder que los valores de los multiplicadores de Lagrange seleccionados inicialmente hiciesen que el valor de OLB fuese mayor que OUB no siendo válida la relajación del problema P2. En ese caso es necesario seleccionar otro conjunto de valores de los multiplicadores y resolver nuevamente SP1 y SP2. Si se cumple que la cota superior es mayor que la inferior se puede calcular la tolerancia mediante la ecuación 4.57. En caso de obtener un valor calculado menor que el especificado  $\varepsilon$  el proceso de optimización global de P2 finaliza. En caso contrario es necesario actualizar los multiplicadores y repetir el procedimiento. Finalmente, se resuelve con CONOPT 3.0 el NLP riguroso (P1) empleando como punto inicial la solución óptima global de P2.

#### 4.2.6. Análisis de resultados

En este apartado se aplica la metodología de optimización desarrollada, al caso de estudio de la separación-concentración de cromo(VI) mediante la tecnología de pertracción en emulsión. Por simplicidad matemática se considera que la única especie presente en las aguas subterráneas es el cromo(VI) en forma  $\text{HCrO}_4^-$ , no teniendo en cuenta el resto de especies para las que ha desarrollado el modelo matemático del proceso de separación-concentración (Sección 3.5). Esta aproximación se considera suficiente para comprobar la viabilidad de la metodología propuesta siendo extrapolable al caso real en el que existe competencia entre las diferentes especies aniónicas.

El objetivo del proceso se centra en la determinación del número de módulos de fibras huecas necesarios para conseguir los objetivos de diseño con mínimo coste. Para ello se propone la resolución de tres ejemplos en los que se consideran superestructuras con topología fija y diferente número de módulos de membranas:

- CASO A. Superestructura con dos módulos.
- CASO B. Superestructura con tres módulos.
- CASO C. Superestructura con cuatro módulos.

Todos los ejemplos se formulan en GAMS (Brooke et al., 1998) empleando un ordenador 1440-MHz AMD K7 con 512 MB de memoria y bajo el sistema operativo Windows 2000. El solver CONOPT 3.0 de GAMS se emplea como optimizador local de problemas NLP para la resolución del problema riguroso (P1) y para la obtención de una cota superior del problema simplificado (P2). El solver BARON 7.2.5 de GAMS se utiliza como solver de optimización global para la resolución directa del problema simplificado (P2) en los casos en los que es posible y para la resolución de los subproblemas SP1 y SP2 que dan lugar a una cota inferior del problema simplificado (P2) mediante el algoritmo de descomposición lagrangiana propuesto.

Para la resolución de los diferentes ejemplos se supone una corriente de entrada de caudal conocido,  $Q_a^{\text{in}} = 2,5 \text{ m}^3/\text{h}$  y concentración de cromo(VI) conocida  $C_a^{\text{in}} = 7,7 \text{ mol/m}^3$  (400 ppm) (en forma de  $\text{HCrO}_4^-$ ). El pH inicial de la fase acuosa de alimentación es 1,5. Los objetivos de tratamiento y recuperación del contaminante son los siguientes (tanto en el modelo P1 como en el P2):

- La concentración de cromo en la fase acuosa de alimentación a la salida de la red de tratamiento ha de ser inferior al límite de vertido impuesto para este contaminante,  $0,01 \text{ mol/m}^3$  (0,5 ppm) (Gonzalez, 1998; Calzada, 2004). De acuerdo a la ecuación 4.40 dicha restricción se puede escribir de la siguiente forma:  $C_a^{\text{out}} \leq 0,01$ .

- La concentración de cromo en la fase acuosa de reextracción que abandona el sistema de tratamiento ha de ser superior a un determinado valor que permita reutilizar dicha corriente en una aplicación determinada. En este caso se supone un valor de  $380 \text{ mol/m}^3$  (20000 ppm). Según la ecuación 4.41 esta condición se puede expresar a través de siguiente inecuación:  $C^{\text{out}} \geq 380$ .

Los valores de los parámetros característicos del modelo simplificado (P2),  $\beta_a$  y  $\beta_g$  son respectivamente 0,05 (95% de extracción) y 0,3 (70% de reextracción). Estos valores promedio se obtienen del análisis de los valores de los porcentajes de extracción y reextracción de cromo obtenidos experimentalmente. Se elige un valor inicial de los multiplicadores de Lagrange de  $10^{-5}$  para la resolución de los subproblemas SP1 y SP2.

Los valores de los parámetros característicos del modelo riguroso (P1) son los mismos que se emplearon en la Sección 3.5:  $K^{\text{EX}}(\text{HCrO}_4^-)=4,83 \text{ mol}^2\text{m}^6$ ;  $k_L = k_{LH} = 0,038 \text{ m/h}$ ;  $k_m = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/h}$ ;  $k_o \cdot A_v = 2,94 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ .

Finalmente, la longitud de la dimensión axial de cada módulo de fibras huecas es discretizada mediante la división de la misma en diez intervalos siendo por tanto,  $N=10$  en todos los casos. Este valor permite obtener una solución precisa de las ecuaciones discretizadas a pesar de la variación axial no lineal de la concentración del soluto a lo largo de las fibras (San Román et al., 2007).

#### CASO A. Superestructura con dos módulos de fibras huecas

En este primer caso, la red de tratamiento viene representada mediante una superestructura que contiene dos módulos de fibras huecas. Las Figuras 4.20 y 4.21 muestran las superestructuras propuestas para la fase acuosa de alimentación y la emulsión respectivamente.



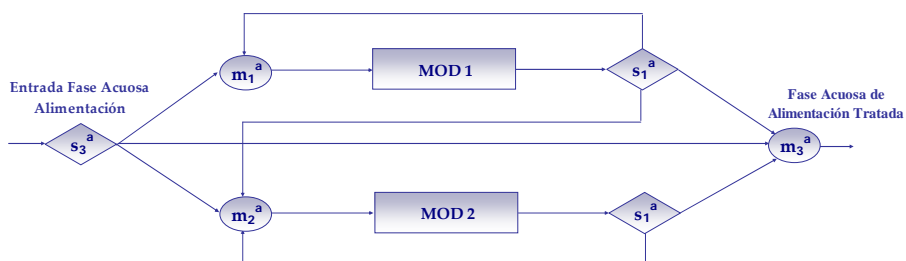


Figura 4.20. Superestructura para la fase acuosa de alimentación. CASO A.

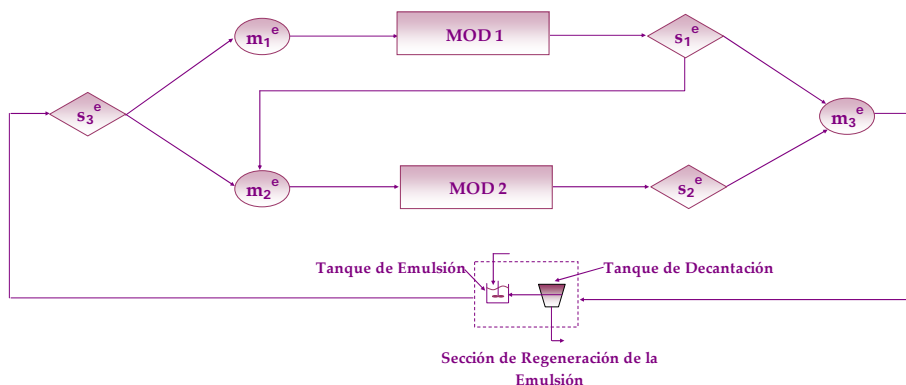


Figura 4.21. Superestructura para la fase emulsión. CASO A.

El modelo simplificado (P2) para las superestructuras mostradas en las Figuras 4.20 y 4.21 contiene 65 variables y 58 ecuaciones. En este caso, el problema simplificado no contiene demasiados términos no convexos y por ello se intentó resolver directamente con el solver de optimización global BARON sin emplear la estrategia de descomposición descrita en la Sección 4.2.5. Aunque el problema se puede resolver en un tiempo razonable, la solución obtenida no es factible ya que no es posible alcanzar el nivel de concentración de cromo requerido a la salida de la superestructura de la fase acuosa ( $0,01 \text{ mol/m}^3$ ). El mínimo valor de concentración de cromo posible en dicha fase cuando se emplean dos módulos de tratamiento y valores de  $\beta_a$  y  $\beta_g$  de 0,05 y 0,3 respectivamente, es de  $0,0193 \text{ mol/m}^3$ .

Empleando como punto inicial los valores de las variables correspondientes a la solución óptima global de P2 se resuelve el NLP riguroso (P1) que contiene 252 variable y 248 ecuaciones. En este caso, el problema P1 no es muy grande por lo que se decide resolver con BARON obteniendo una solución óptima global que al igual que en el caso del problema P2 es no factible porque no se consigue alcanzar el valor de concentración requerido a la salida de la superestructura de la fase de alimentación. La Figura 4.22 muestra el esquema del procedimiento de resolución para el CASO A.

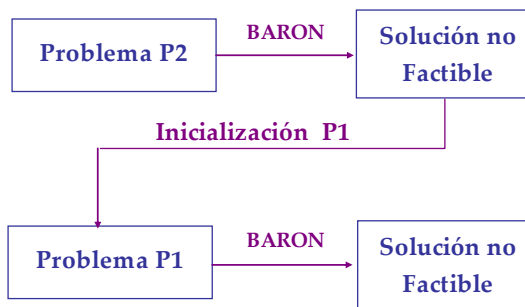


Figura 4.22. Procedimiento de resolución y resultados para el CASO A.

Las Figuras 4.23 y 4.24 muestran respectivamente las soluciones óptimas globales (no factibles) del modelo riguroso (P1) para las superestructuras de la fase acuosa de alimentación y de la emulsión conteniendo dos módulos de fibras huecas.

Como se puede observar en las Figuras 4.23 y 4.24 se requiere un área de membrana de 591 m<sup>2</sup> para reducir la concentración de cromo en la fase de alimentación de 7,7 mol/m<sup>3</sup> a 0,02 mol/m<sup>3</sup> (mayor que el valor requerido 0,01 mol/m<sup>3</sup>) y concentrarlo en la fase de reextracción hasta un valor de 400 mol/m<sup>3</sup> (> 380 mol/m<sup>3</sup>).



Figura 4.23. Solución óptima global del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la fase acuosa de alimentación. CASO A.

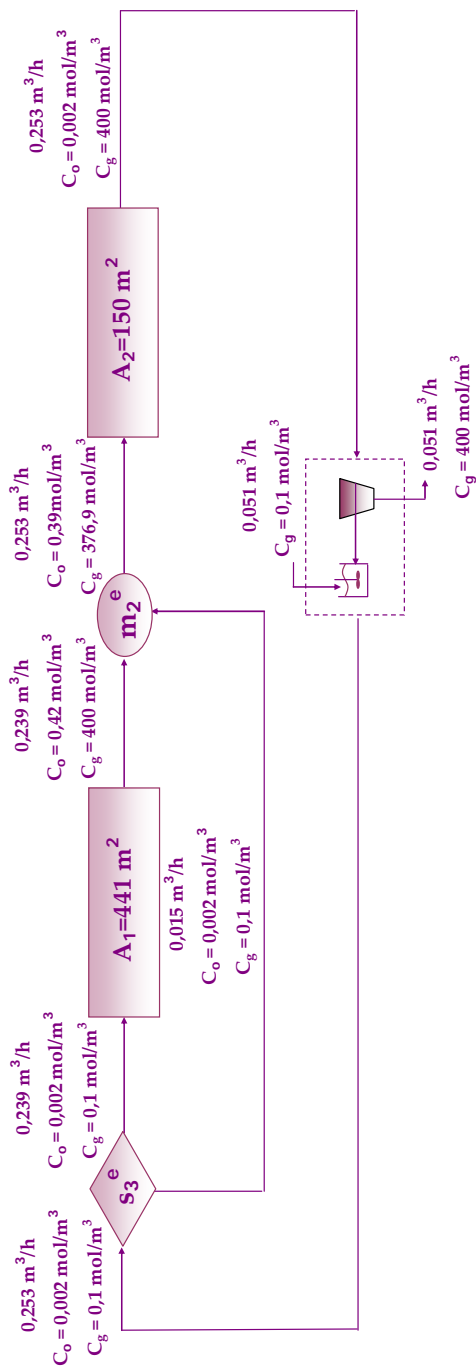


Figura 4.24. Solución óptima global del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la emulsión. CASO A.

CASO B. Superestructura con tres módulos de fibras huecas

Una vez que se ha comprobado que una superestructura con dos módulos de tratamiento no es suficiente para conseguir una solución factible del problema de optimización se decide analizar si la incorporación de un tercer módulo permite alcanzar los objetivos de tratamiento definidos. Las Figuras 4.25 y 4.26 muestran respectivamente las superestructuras para la fase acuosa de alimentación y la emulsión para el CASO B en el que se consideran tres módulos de fibras huecas.

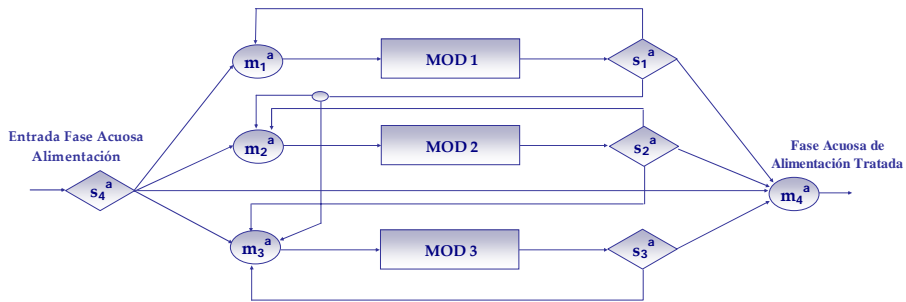


Figura 4.25. Superestructura para la fase acuosa de alimentación. CASO B.

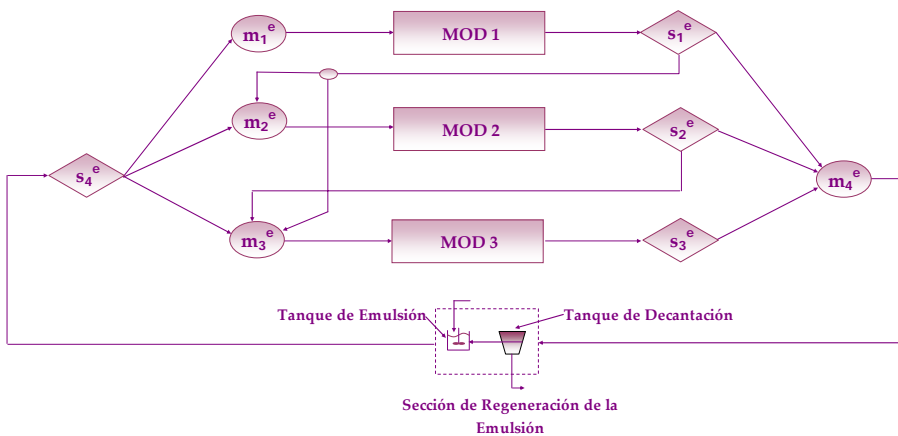


Figura 4.26. Superestructura para la fase emulsión. CASO B.

Optimización global del modelo simplificado (P2)

El modelo NLP simplificado (P2) está constituido por 83 ecuaciones en las que participan 97 variables. Al igual que en el CASO A se intenta resolver el problema P2 directamente con el solver BARON sin aplicar el algoritmo de descomposición. El valor óptimo global de la función objetivo (ecuación 4.42) obtenido es de  $6,56 \text{ m}^3/\text{h}$  con un 1% de tolerancia entre la cota inferior y el óptimo global (cota superior). El valor de tolerancia indica que solo un 1% de la región factible no ha sido analizada y por tanto es en esa región donde se podría localizar una solución inferior al valor de  $6,56 \text{ m}^3/\text{h}$ . El tiempo de CPU necesario para resolver el problema P2 directamente con BARON es de 20,81 segundos. Desde el punto de vista computacional este tiempo se considera algo elevado y por tanto se decide aplicar el algoritmo de descomposición lagrangiana con el fin de analizar si se llega al mismo valor de la función objetivo en un menor tiempo de CPU.

Se aplica por tanto, el algoritmo de descomposición lagrangiana que permite descomponer el problema P2 en dos subproblemas SP1 y SP2 que se resuelven independientemente con el solver BARON fijando un valor de tolerancia del 1%. Sumando las soluciones de ambos subproblemas se obtiene un valor de la función objetivo de  $6,54 \text{ m}^3/\text{h}$  que es una cota inferior del óptimo global. Resolviendo el problema P2 directamente con CONOPT 3.0 se obtiene un valor de  $6,56 \text{ m}^3/\text{h}$  que es una cota superior del óptimo global. Calculando la tolerancia con la ecuación 4.58 se obtiene un valor aproximado del 0,4%. De acuerdo a estos resultados se puede considerar que el valor de  $6,56 \text{ m}^3/\text{h}$  es una solución óptima global del modelo P2 con una tolerancia del 0,4 % con respecto a la cota inferior. En este caso el problema se resuelve en el nodo raíz no siendo necesario abrir más nodos mediante el método de rama y acotamiento. El tiempo total de CPU requerido para resolver el problema P2 mediante el algoritmo de descomposición lagrangiana es de 2,08 segundos. Por tanto, la estrategia de solución desarrollada en esta Tesis Doctoral permite disminuir en un 90% el tiempo de solución con respecto al necesario cuando se emplea directamente el solver comercial BARON. Además, la tolerancia se reduce de un 1% cuando se

resuelve el problema directamente con BARON, al 0,4% cuando se aplica el algoritmo desarrollado.

Las Figuras 4.27 y 4.28 muestran respectivamente las configuraciones óptimas obtenidas para la fase de alimentación y para la emulsión cuando se resuelve el modelo simplificado (P2) mediante técnicas de optimización global. En las figuras también se muestran los valores de caudal y concentración de cromo(VI) calculados para cada una de las corrientes existentes en las superestructuras.

La Figura 4.27 muestra una configuración óptima para la fase acuosa de alimentación en la que los módulos están distribuidos en paralelo-serie. Los módulos 1 y 2 están dispuestos en paralelo y se encargan de la eliminación de la mayor parte del contaminante. El módulo 3 se dispone en serie con respecto a los módulos 1 y 2 y su misión es purificar la corriente hasta alcanzar la concentración requerida a la salida del sistema. Una configuración similar se obtiene para la emulsión (Figura 4.28).

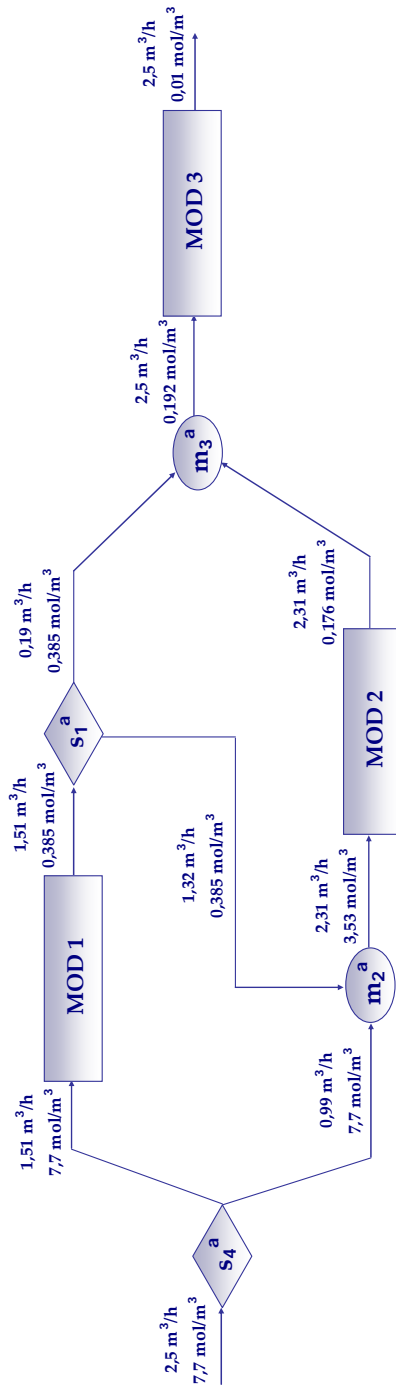


Figura 4.27. Solución óptima global del modelo simplificado (P2) para la superestructura de la fase acuosa de alimentación. CASO B.

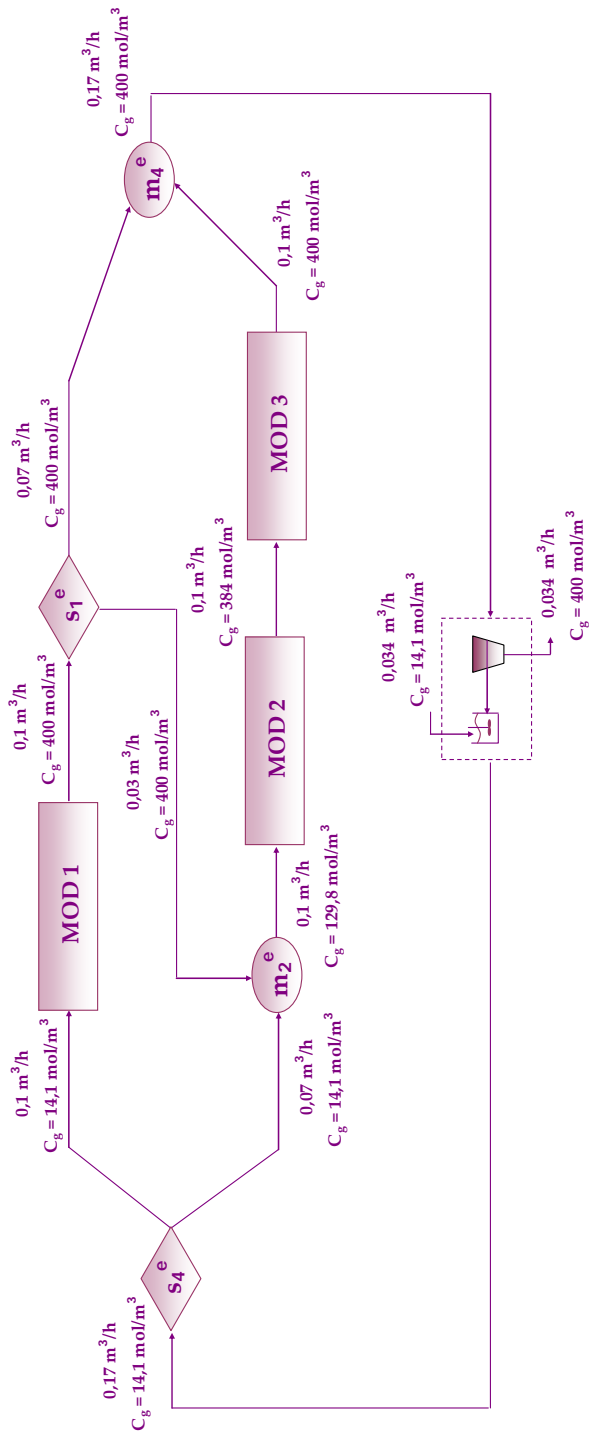


Figura 4.28. Solución óptima global del modelo simplificado (P2) para la superestructura de la emulsión. CASO B.



Optimización local del modelo riguroso (P1)

A continuación se resuelve el modelo NLP riguroso (P1). Para ello se fijan a cero todos los caudales de las corrientes que no existen en la configuración óptima global obtenida al resolver el problema P2. Además, se toman como valores iniciales de las variables del modelo P1 los valores de caudal y concentración en las corrientes de las configuraciones óptimas obtenidas al resolver P2. El problema P1, constituido por 370 ecuaciones y 380 variables se resuelve con CONOPT 3.0 siendo necesario un tiempo de CPU de 0,171 segundos. El valor de la función objetivo obtenido para el problema P1 (ecuación 4.2) es de 591 m<sup>2</sup> siendo la principal contribución el área de membrana de los módulos de fibras huecas. Cabe recordar que la solución del modelo P1 es un óptimo local ya que dicho problema es un NLP no convexo y por tanto, no se puede garantizar la optimalidad global de la solución obtenida con CONOPT 3.0.

Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran respectivamente las configuraciones óptimas obtenidas para la fase de alimentación y para la emulsión cuando se resuelve el modelo riguroso (P1) mediante el optimizador local CONOPT 3.0. En las figuras también se muestran los valores de caudal y concentración de cromo(VI) calculados para cada una de las corrientes existentes en las superestructuras así como, los valores de área de membrana correspondiente a cada uno de los tres módulos de tratamiento.

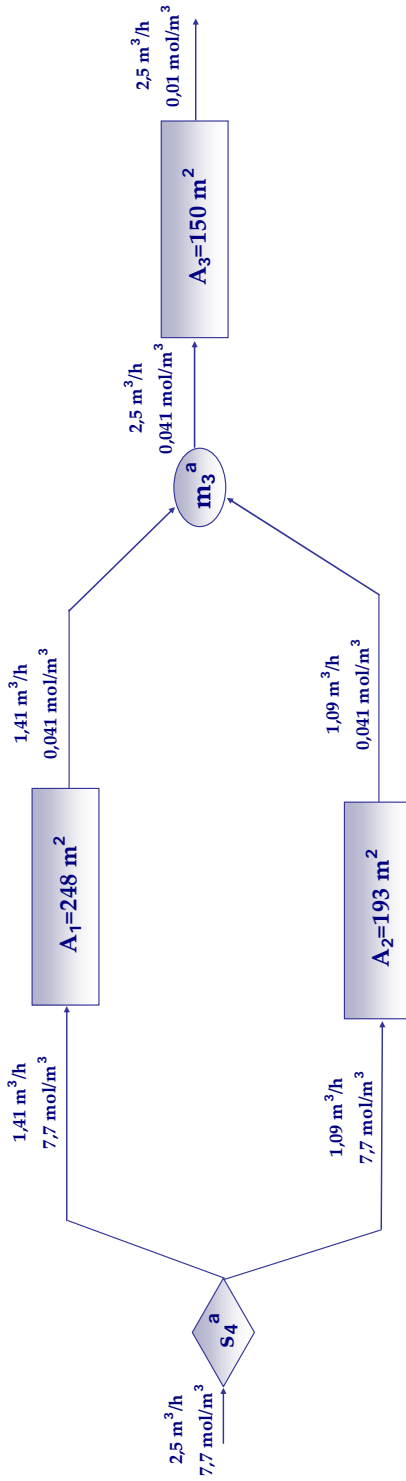


Figura 4.29. Solución óptima local del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la fase acuosa de alimentación. CASO B.

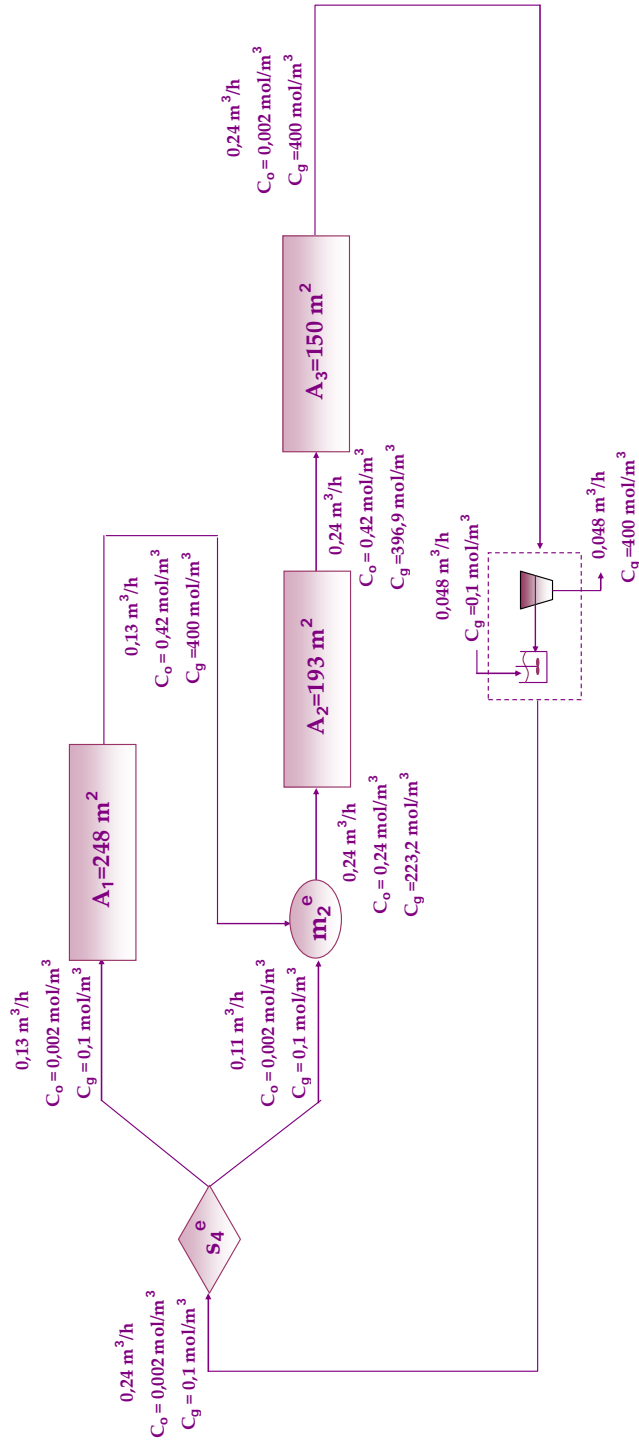


Figura 4.30. Solución óptima local del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la emulsión. CASO B.

La Figura 4.29 muestra que al igual que en el caso de la solución del modelo simplificado, la configuración óptima para la fase acuosa de alimentación es una combinación de los módulos de membrana en paralelo-serie. Al igual que en la solución mostrada en la Figura 4.27, los módulos 1 y 2 se encargan de la eliminación de la mayor parte del contaminante mientras que el módulo 3 opera con menores valores de concentración con el fin de alcanzar el valor requerido a la salida de la red de tratamiento. La configuración óptima para la corriente de emulsión (Figura 4.30) se aproxima a una combinación de tres módulos en serie.

Una vez resueltos los modelos simplificado (P2) y riguroso (P1), se decide comparar las soluciones obtenidas con ambos modelos. Para ello, se calcula el valor de la función objetivo del modelo P2 (ecuación 4.42) empleando los valores de caudal en los módulos de la fase acuosa y de la fase de reextracción que se obtuvieron al resolver el modelo P1. De esta manera, se obtiene un valor de 5,49 m<sup>3</sup>/h que es bastante próximo al valor de 6,56 mol/m<sup>3</sup> obtenido al resolver el modelo simplificado (P2). De acuerdo a este resultado, se puede considerar que el modelo simplificado es una buena aproximación del modelo riguroso. La Figura 4.31 muestra un esquema del procedimiento de resolución y los resultados obtenidos para el CASO B.

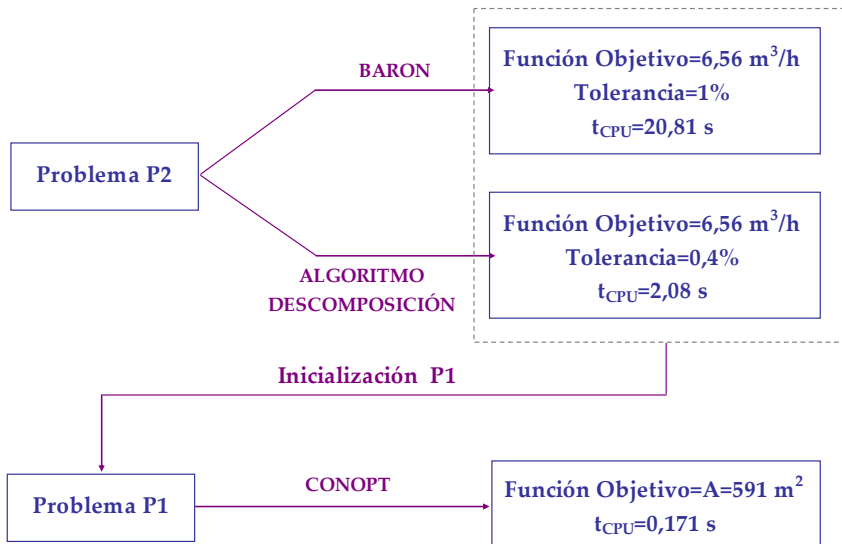


Figura 4.31. Procedimiento de resolución y resultados para el CASO B.

Según los resultados obtenidos, una superestructura con tres módulos de tratamiento mejora los resultados obtenidos para el caso en el que se consideran dos módulos de membranas. Por esta razón, se decide evaluar si aumentando el número de módulos se consigue obtener una solución factible con menor coste. Por ello, se analiza el caso de una superestructura con cuatro módulos de fibras huecas.

#### CASO C. Superestructura con cuatro módulos de fibras huecas

Finalmente, se aplica la metodología de optimización al caso de una superestructura con cuatro módulos de fibras huecas. Las Figuras 4.5 y 4.6 (ver apartado 4.2.2) muestran respectivamente las superestructuras para la fase acuosa de alimentación y la fase emulsión para el CASO C en el que se consideran cuatro módulos de fibras huecas.

#### Optimización global del modelo simplificado (P2)

El modelo NLP simplificado (P2) para este ejemplo contiene 110 ecuaciones y 133 variables. Al igual que en los CASOS A y B, se intenta resolver el problema P2 empleando directamente el solver BARON para valores de tolerancia menores del 5%, no encontrándose una solución factible después de 10 horas de ejecución. Por ello, se decide aplicar el algoritmo de descomposición lagrangiana con el fin de evaluar si es posible encontrar una solución factible del problema P2 en un tiempo de CPU razonable.

Aplicando el algoritmo de descomposición lagrangiana desarrollado en la Sección 4.2.5, el problema P2 se descompone en dos subproblemas SP1 y SP2 que se resuelven independientemente con el solver BARON fijando un valor de tolerancia del 2%. Sumando los óptimos globales de ambos subproblemas se obtiene un valor de 6,48 m<sup>3</sup>/h que es una cota inferior del óptimo global. Resolviendo el problema P2 directamente con CONOPT 3.0 se obtiene un valor de 6,64 m<sup>3</sup>/h que es una cota superior del óptimo global. Calculando la tolerancia con la ecuación 4.58 se obtiene un valor aproximado del 2,5%. De acuerdo a estos resultados, se puede considerar que el valor de 6,64 m<sup>3</sup>/h es una solución óptima global del modelo P2 con una tolerancia del 2,5% con respecto a la cota inferior. Al igual que en el CASO B, el

problema se resuelve en el nodo raíz no siendo necesario abrir más nodos mediante el método de rama y acotamiento. El tiempo total de CPU requerido para resolver el problema P2 mediante el algoritmo de descomposición lagrangiana es de 611,07 segundos lo cual supone una gran reducción con respecto al tiempo de CPU necesario para resolver el problema P2 directamente con BARON (>10 horas).

Las Figuras 4.32 y 4.33 muestran respectivamente, las configuraciones óptimas obtenidas para la fase de alimentación y para la emulsión cuando se resuelve el modelo simplificado (P2) correspondiente al CASO C mediante técnicas de optimización global. Al igual que en los casos anteriores, las figuras muestran los valores de caudal y concentración de cromo(VI) calculados para cada una de las corrientes existentes en las superestructuras.

#### Optimización local del modelo riguroso (P1)

Por último, se resuelve el modelo NLP riguroso (P1) con CONOPT 3.0 al igual que se hizo para el caso de las superestructuras con 3 módulos de tratamiento (CASO B). En este caso el problema P1 contiene 498 ecuaciones y 517 variables siendo necesario un tiempo de CPU de 0,046 segundos para su resolución. El valor de la función objetivo obtenido para el problema P1 (ecuación 4.2) es de 624 m<sup>2</sup> siendo la principal contribución el área de membrana de los módulos de fibras huecas.

Las Figuras 4.34 y 4.35 muestran respectivamente las configuraciones óptimas obtenidas para la fase de alimentación y para la emulsión cuando se resuelve el modelo riguroso (P1) correspondiente al CASO C mediante el optimizador local CONOPT 3.0. En las figuras también se muestran los valores de caudal y concentración de cromo(VI) calculados para cada una de las corrientes existentes en las superestructuras así como, los valores de área de membrana correspondiente a cada uno de los tres módulos de tratamiento.

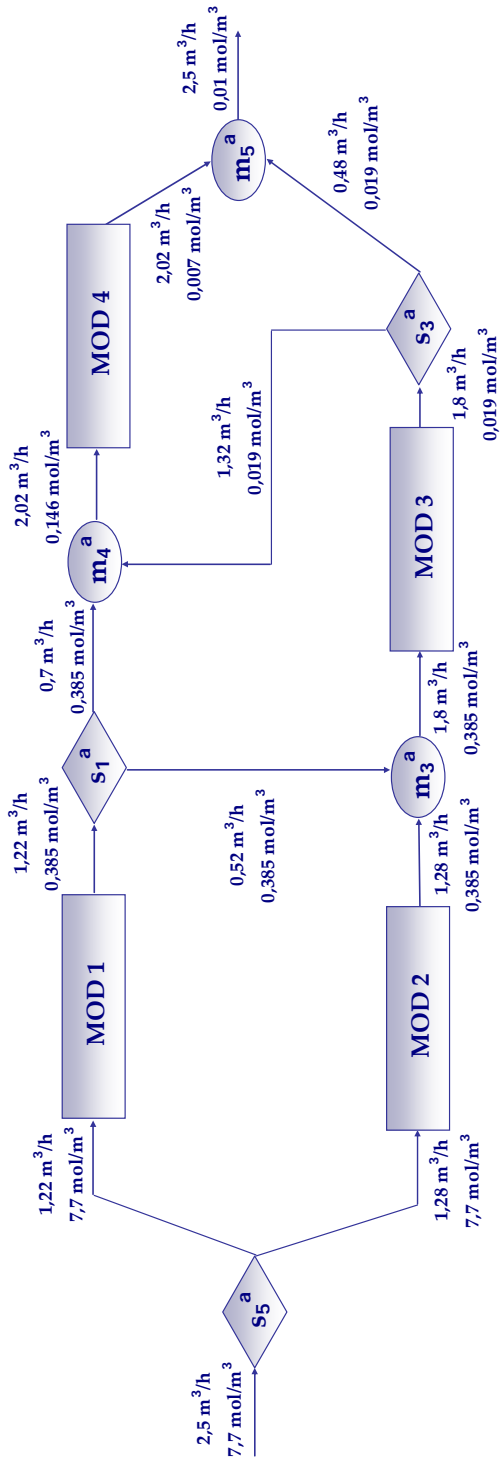


Figura 4.32. Solución óptima global del modelo simplificado (P2) para la superestructura de la fase acuosa de alimentación. CASO C.

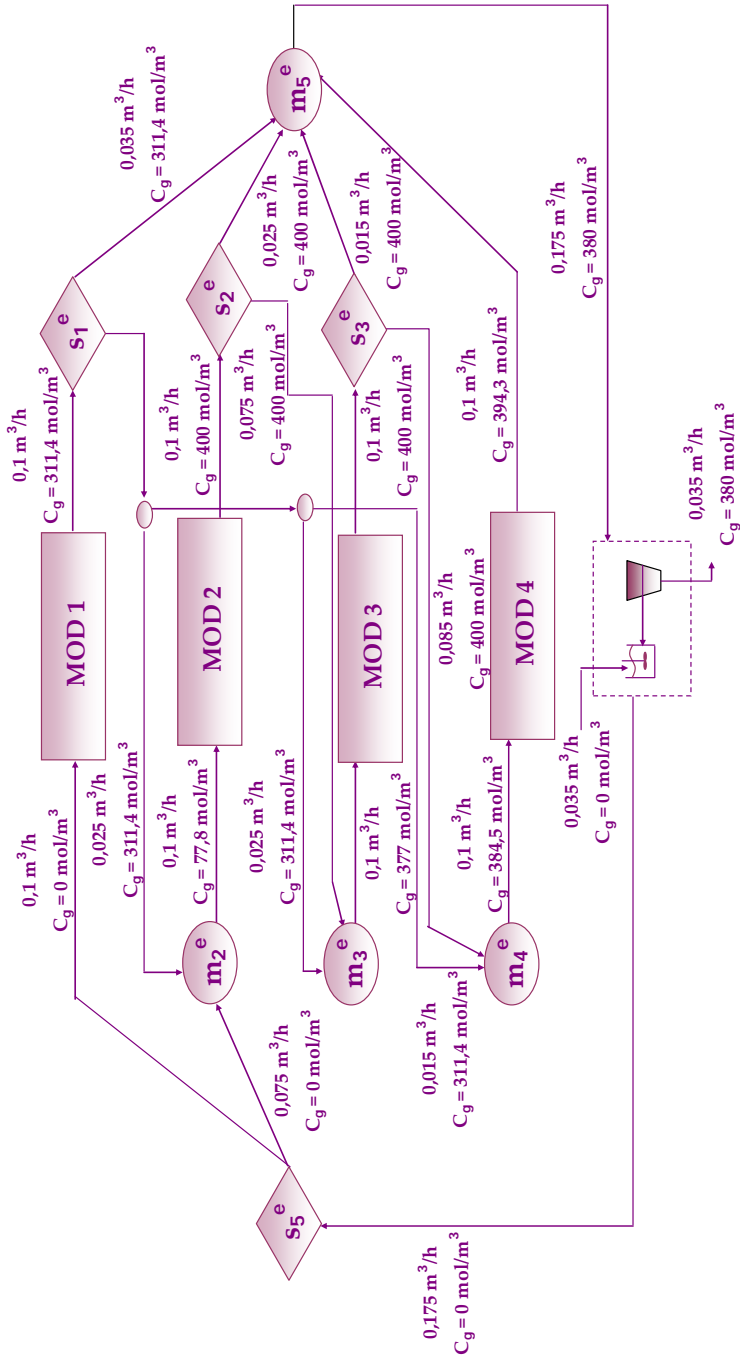


Figura 4.33. Solución óptima global del modelo simplificado (P2) para la superestructura de la emulsión. CASO C.



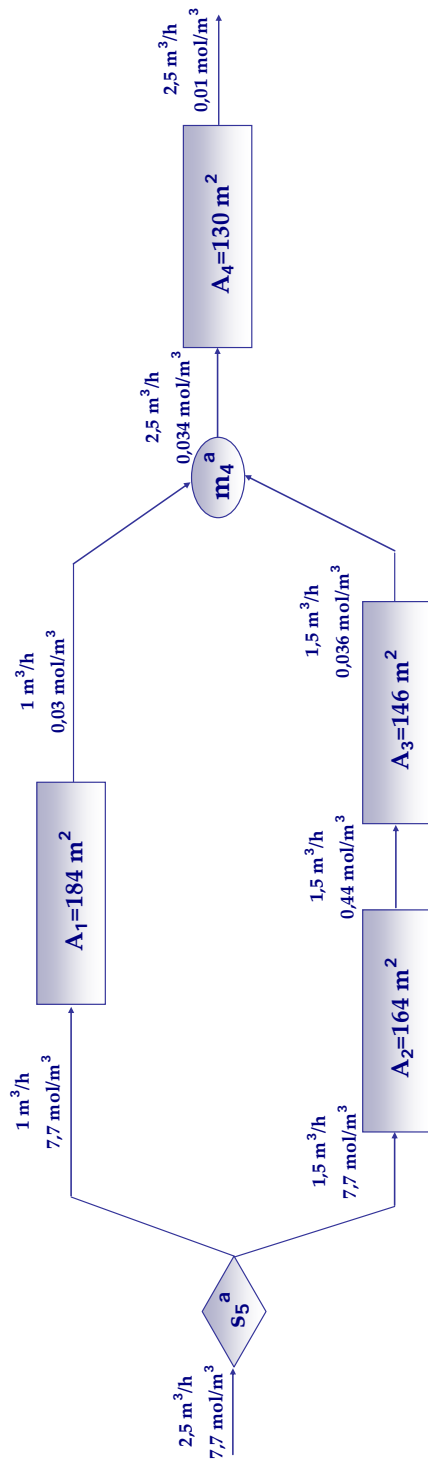


Figura 4.34. Solución óptima local del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la fase acuosa de alimentación. CASO C.

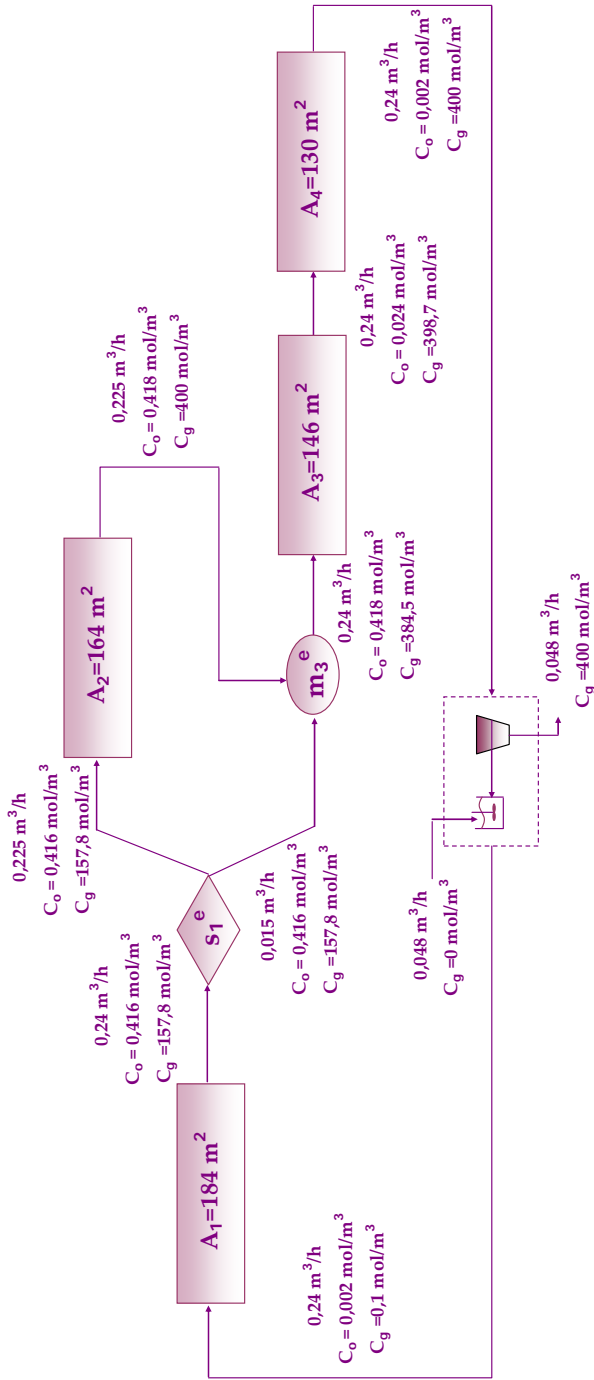
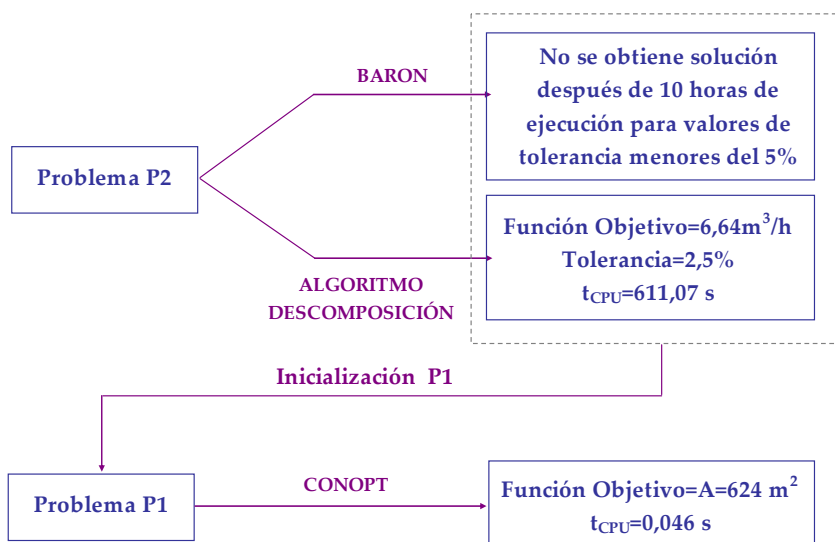


Figura 4.35. Solución óptima local del modelo riguroso (P1) para la superestructura de la emulsión. CASO C.

En las Figuras 4.34 y 4.35 se puede observar que las configuraciones son similares a las obtenidas para el CASO B con tres módulos de tratamiento: i) configuración paralelo-serie para la fase acuosa de alimentación y ii) configuración en serie para la emulsión. La configuración para la emulsión es lógica ya que permite que la fase de reextracción se vaya cargando a medida que pasa por los diferentes módulos dispuestos uno a continuación del otro. La Figura 4.36 muestra un esquema del procedimiento de resolución y los resultados obtenidos para el CASO C.



**Figura 4.36. Procedimiento de resolución y resultados para el CASO C.**

Comparando el valor de la función objetivo para los casos con tres (591 m<sup>2</sup>) y cuatro módulos (624 m<sup>2</sup>) se puede concluir que una superestructura con tres módulos de tratamiento es suficiente para conseguir los objetivos de tratamiento y concentración requeridos con el mínimo coste posible. Aunque para el caso de dos módulos de tratamiento también se requieren 591 m<sup>2</sup> de área de membrana, la solución obtenida no es factible porque no se consigue reducir la concentración en la fase de alimentación hasta el nivel deseado.

Desde el punto de vista computacional se puede concluir que para el caso de modelos NLP no demasiado grandes (2 y 3 módulos de membranas), los modelos simplificados (P2) se pueden resolver directamente usando el solver BARON en un tiempo razonable con valores de tolerancia adecuados. Incluso se puede llegar a resolver con BARON el modelo riguroso (P1) correspondientes a los mencionados casos de estudio. Sin embargo, la resolución de problemas con mayor número de unidades de tratamiento ( $\geq 4$ ) no es posible llevarla a cabo directamente con el solver BARON. En estos casos es necesario aplicar el algoritmo de descomposición lagrangiana propuesto en este trabajo. En todos los casos e independientemente del número de unidades de tratamiento, el algoritmo permite obtener soluciones factibles en tiempos de CPU menores que el solver comercial BARON.

De los ejemplos analizados el más favorable es el caso en el que se emplean tres módulos de tratamiento. Sin embargo, la solución obtenida es una aproximación ya que el diseño se ha realizado teniendo únicamente en cuenta el contaminante principal (cromo hexavalente) y los costes relativos al área de membrana. En primer lugar se debe comprobar si la solución obtenida permite garantizar la separación selectiva del cromo(VI) con respecto a los aniones sulfato y cloruro. Además, un diseño riguroso debe tener en cuenta los costes de los equipos auxiliares (mezcladores, decantadores, válvulas, tuberías, etc.), los costes de bombeo, de los sistemas de control, etc. También hay que tener en cuenta que el problema se ha resuelto empleando módulos con un área de membrana que se distribuye libremente en función de las necesidades de tratamiento. Sin embargo, los módulos de fibras huecas comerciales a escala industrial de la casa comercial Liqui-Cel tienen un área de membrana de 220 m<sup>2</sup>. Por tanto, la traducción de la solución obtenida a módulos comerciales puede dar lugar a una infrutilización de los mismos o bien a la necesidad de emplear varios módulos en serie. Además, hay que tener en cuenta que existen valores mínimos y máximos de caudal recomendados para las corrientes que circulan por el interior de los módulos de fibras huecas, siendo necesario reajustar en algún caso los valores de obtenidos al resolver el problema mediante optimización matemática. Es importante recordar

que debido al carácter hidrofóbico de las fibras, la operación en los módulos de membranas requiere de una cierta sobrepresión en el lado por el que circula la fase acuosa de alimentación con el fin de evitar el mezclado con la fase orgánica. Por ello, puede que algunas relaciones de caudal entre ambas fases tengan que ser reajustadas para conseguir mantener la presión transmembranal.

Sin embargo, la optimización de modelos rigurosos es bastante compleja desde el punto de vista matemático como se ha demostrado en este capítulo siendo difícil garantizar la optimalidad global de las soluciones obtenidas. El emplear modelos simplificados puede dar lugar a que la solución que se obtenga no se ajuste a la realidad del problema. Por ello, es conveniente buscar un compromiso para obtener modelos que permitan describir el problema planteado de una forma fiable pero que a la vez puedan ser resueltos de una manera sencilla que permita garantizar la validez de la solución obtenida.

A partir de estas reflexiones, una buena estrategia para resolver problemas de síntesis de procesos mediante la metodología de optimización matemática puede ser la siguiente:

- 1) Obtener un modelo matemático riguroso que permita describir el proceso de la forma más precisa posible.
- 2) Simplificar el modelo al máximo pudiendo incluso llegar a un modelo de caja negra. Para lo cual se deberán realizar una serie de asunciones que normalmente derivan del análisis de los resultados experimentales.
- 3) Aplicar las técnicas de optimización al modelo simplificado con el fin de obtener una solución óptima global.
- 4) Emplear el modelo riguroso para predecir mediante simulación los resultados que se deberían obtener con la configuración óptima resultante al optimizar el modelo simplificado se adaptan a los objetivos de diseño.

- 5) Si los resultados son favorables, el modelo simplificado ha sido suficiente obtener una configuración óptima de proceso. En caso contrario, se debería intentar perfeccionar el modelo simplificado repitiendo el proceso de optimización hasta conseguir predecir mediante simulación con el modelo riguroso resultados que se adapten a los objetivos de diseño establecidos.

Esta estrategia permite combinar la simulación y la optimización de procesos, partiendo de la idea de que las técnicas de simulación permiten el trabajo con modelos complejos, mientras que la optimización requiere de modelos mucho más simples por la complejidad de los algoritmos matemáticos que se tienen que emplear para obtener la solución.

### 4.3. Nomenclatura

#### Conjuntos

$m_{in}^a$  : Conjunto de corrientes de fase acuosa de alimentación que entran en el mezclador "  $m^a$  ".

$m_{in}^e$  : Conjunto de corrientes de emulsión que entran en el mezclador "  $m^e$  ".

$m_{out}^a$  : Conjunto de corrientes de fase acuosa de alimentación que salen del mezclador "  $m^a$  ".

$m_{out}^e$  : Conjunto de corrientes de emulsión que salen del mezclador "  $m^e$  ".

MOD : Conjunto de módulos de fibras huecas.

MU<sup>a</sup> : Conjunto de mezcladores que forman parte de la superestructura para la fase acuosa de alimentación.

MU<sup>e</sup> : Conjunto de mezcladores que forman parte de la superestructura para la emulsión.

$s_{in}^a$  : Conjunto de corrientes de fase acuosa de alimentación que entran en el separador "  $s^a$  ".

$s_{in}^e$  : Conjunto de corrientes de emulsión que entran en el separador "  $s^e$  ".

$s_{out}^a$  : Conjunto de corrientes de fase acuosa de alimentación que salen del separador "  $s^a$  ".

$s_{out}^e$  : Conjunto de corrientes de emulsión que salen del separador "  $s^e$  ".

SU<sup>a</sup> : Conjunto de separadores que forman parte de la superestructura para la fase acuosa de alimentación.

SU<sup>e</sup> : Conjunto de separadores que forman parte de la superestructura para la emulsión.

$t_{in}^a$  : Corriente de fase acuosa de alimentación que entra en el modulo "t".

$t_{in}^e$  : Corriente de emulsión que entra en el modulo "t".

$t_{out}^a$  : Corriente de fase acuosa de alimentación que sale del modulo "t".

$t_{out}^e$  : Corriente de emulsión que sale del modulo "t".

### Subíndices

a : Fase acuosa de alimentación.

g : Fase acuosa de reextracción.

i, i', k, k' : Subíndices para designar a las corrientes.

o : Fase orgánica.

p : Fases en la corriente de emulsión.

t : Módulos.

### Variables

$A_t$  : Área de membrana del modulo "t", ( $m^2$ ).

$A_v$  : Área interfacial de los glóbulos de emulsión por unidad de volumen de fase acuosa de reextracción, ( $m^2/m^3$ ).

$C_a^i$  : Concentración de soluto en la corriente "i" de fase acuosa de alimentación, ( $mol/m^3$ ).

$C_a^{in}$  : Concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de alimentación que entra a la red de tratamiento, ( $mol/m^3$ ).

$C_a^{out}$  : Concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de alimentación que sale de la red de tratamiento, ( $mol/m^3$ ).

$C_a^t(z)$  : Concentración de soluto en el seno la fase acuosa de alimentación para la coordenada axial "z" del módulo "t", ( $mol/m^3$ ).



$C_a^{t*}(z)$ : Concentración interfacial de soluto en la fase acuosa de alimentación para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{aH}^i$ : Concentración de protones en la corriente "i" de fase acuosa de alimentación, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{aH}^t(z)$ : Concentración de protones en el seno la fase acuosa de alimentación para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{aH}^{t*}(z)$ : Concentración interfacial de protones en la fase acuosa de alimentación para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_{oT}^{t*}(z)$ : Concentración interfacial de extractante libre en la fase orgánica para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C^{s_{in}}$ : Concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de reextracción nueva que entra en la sección de regeneración de la emulsión, (mol/m<sup>3</sup>).

$C^{s_{out}}$ : Concentración de soluto en la corriente de fase acuosa de reextracción cargada que sale de la sección de regeneración de la emulsión, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_g^t(z)$ : Concentración de soluto en el seno la fase acuosa de reextracción para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_o^t(z)$ : Concentración de soluto en el seno la fase orgánica para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_o^{t*}(z)$ : Concentración interfacial de soluto en la fase orgánica para la coordenada axial "z" del módulo "t", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_p^i$ : Concentración de soluto en la fase "p" de la corriente "i", (mol/m<sup>3</sup>).

$C_p^{i_{in}}$ : Concentración de soluto en la fase "p" de la corriente "i<sub>in</sub>" que entra a la sección de regeneración de la emulsión, (mol/m<sup>3</sup>).

$C_p^{r_{out}}$  : Concentración de soluto en la fase “p” de la corriente “ $r_{out}$ ” que sale de la sección de regeneración de la emulsión, (mol/m<sup>3</sup>).

$Q_a^i$  : Caudal de la corriente “i” de fase acuosa de alimentación, (m<sup>3</sup>/h).

$Q_p^i$  : Caudal de la fase “p” en la corriente “i” de emulsión, (m<sup>3</sup>/h).

$Q^{s_{in}}$  : Caudal de la corriente de fase acuosa de reextracción nueva que entra en la sección de regeneración de la emulsión, (m<sup>3</sup>/h).

$Q^{s_{out}}$  : Caudal de la corriente de fase acuosa de reextracción cargada que sale de la sección de regeneración de la emulsión, (m<sup>3</sup>/h).

$Q_a^t$  : Caudal de fase acuosa de alimentación en el interior del módulo “t”, (m<sup>3</sup>/h).

$Q_p^i$  : Caudal de la fase “p” en el interior del módulo “t”, (m<sup>3</sup>/h).

$Q_p^{r_{in}}$  : Caudal de la fase “p” en la corriente “ $r_{in}$ ” que entra a la sección de regeneración de la emulsión, (m<sup>3</sup>/h).

$Q_p^{r_{out}}$  : Caudal de la fase “p” en la corriente “ $r_{out}$ ” que sale de la sección de regeneración de la emulsión, (m<sup>3</sup>/h).

$J_1^t(z)$  : Flujo de soluto a través de la película difusional de la fase acuosa de alimentación para la coordenada axial “z” del módulo “t”, (mol/m<sup>2</sup> h).

$J_2^t(z)$  : Flujo de soluto a través de la película membrana para la coordenada axial “z” del módulo “t”, (mol/m<sup>2</sup> h).

$J_3^t(z)$  : Flujo de soluto a través de la película difusional de la orgánica para la coordenada axial “z” del módulo “t”, (mol/m<sup>2</sup> h).

$L^t$  : Longitud efectiva de las fibras huecas en el módulo “t”, (m).

$V_g^t$  : Volumen de fase acuosa de reextracción en el interior del módulo “t”, (m<sup>3</sup>).

$\Delta z^t$  : Distancia infinitesimal tomada en la posición axial “z” en el módulo “t”, (m).

Parámetros

$K$  : Factor de escalado, ( $m^5/mol$ ).

$K^{EX}$  : Parámetro de equilibrio de la reacción de extracción, ( $m^6/mol^2$ ).

$k_L$  : Coeficiente de transporte de materia referido al soluto en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$k_{LH}$  : Coeficiente de transporte de materia referido a los protones en la película difusional de la fase acuosa de alimentación, (m/h).

$k_m$  : Coeficiente de transporte de materia referido al soluto en la membrana, (m/h).

$k_o$  : Coeficiente de transporte de materia referido al soluto en la película difusional de la fase orgánica, (m/h).

$N$  : Número de partes en las que se discretiza la dimensión axial  $z$  de las fibras huecas.

$\beta_a$  : Coeficiente que permite cuantificar la transferencia de soluto desde la fase acuosa de alimentación a la fase orgánica.

$\beta_g$  : Coeficiente que permite cuantificar la transferencia de soluto desde la fase orgánica a la fase acuosa de reextracción.

$\lambda$  : Multiplicadores de Lagrange.

#### 4.4. Bibliografía

- **Achenie, L.E.K., Biegler, L.T (1986)**, "Algorithmic Synthesis of Chemical Reactor Networks using Mathematical Programming", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 25, 621-627.
- **Achenie, L.E.K., Biegler, L.T (1990)**, "A Superstructure based Approach to Chemical Reactor Network Synthesis", *Comp. Chem. Eng.*, 14(1), 23-40.
- **Aggarwal, A., Floudas, C.A (1990)**, "Synthesis of General Distillation Sequences-Nonsharp Separations", *Comp. Chem. Eng.*, 14(6), 631-653.
- **Alonso, A.I., Gruhn, G. (2002)**, "Flexibility Analysis of Nondispersive Solvent Extraction Plant", *Sep. Sci. Technol.*, 37(1), 161-189.
- **Alonso, A.I., Lassahn, A., Gruhn, G. (2001)**, "Optimal Design of Non-Dispersive Solvent Extraction Processes", *Comp. Chem. Eng.*, 25, 267-285.
- **Alva-Argáez, A., Kokossis, A.C., Smith, R, (1998)**, "Wastewater Minimisation of Industrial Systems using an Integrated Approach", *Comp. Chem. Eng.*, 22(Suplemento S), S741-S744.
- **Andrecovich, M.J., Westerberg, A.W. (1985)**, "A MILP Formulation for Heat Integrated Distillation Sequence Synthesis", *AIChE J.*, 31(9), 1461-1474.
- **Androulakis, I.P., Venkatasubramanian, V. (1991)**, "A Genetic Algorithm Framework for Process Design and Optimization", *Comp. Chem. Eng.*, 15, 217-228.
- **Argonne (Acceso: Marzo 2008)**, "Guía de Optimización". (<http://www-fp.mcs.anl.gov/otc/Guide/OptWeb/opt.html>).
- **Balakrishna, S., Biegler, L.T. (1993)**, "A Unified Approach for the Simultaneous Synthesis of Reaction, Energy, and Separation Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(7), 1372-1382.
- **Barttfeld, M., Aguirre, P.A., Grossmann, I.E. (2003)**, "Alternative Representations and Formulations for the Economic Optimization of Multicomponent Distillation Columns", *Comp. Chem. Eng.*, 27, 363-383.
- **Barttfeld, M., Aguirre, P.A., Grossmann, I.E. (2004)**, "A Decomposition Method for Synthesizing Complex Column Configurations using Tray-by-Tray GDP Models", *Comp. Chem. Eng.*, 28, 2165-2188.

- **Bazaraa, M.S., Sherali, H.D., Shetty, C.M. (1993)**, "Nonlinear Programming: Theory and Algorithms", 2ª edición, John Wiley & Sons, Nueva York.
- **Beveridge, G.S.G., Schechter (1970)**, "Optimization: Theory and Practice", McGraw-Hill-Chemical Engineering Series, Nueva York.
- **Biegler, L.T., Grossmann, I.E., Westerberg, A.W. (1997)**, "Systematic Methods of Chemical Process Design", Prentice-Hall, Nueva Jersey.
- **Bolio, B. (1994)**, "Guidelines for the Synheat Interface", Carnegie Mellon University, Pittsburgh.
- **Bringas, E., Karuppiah, R., San Román, M.F., Ortiz, I., Grossmann, I.E. (2007)**, "Optimal Groundwater Remediation Network Design using Selective Membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 5555-5569.
- **Brooke, A., Kendrick, M., Meeraus, A., Raman, R. (1998)**, "GAMS: A User's Guide", GAMS Development Corporation, Washington, DC.
- **Calzada, M. (2004)**, "Separación-Concentración de Cr(VI). Análisis y Modelado de Tecnologías Basadas en Reacciones de Intercambio Iónico". *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Caroe, C.C., Schultz, R. (1999)**, "Dual Decomposition in Stochastic Integer Programming", *Oper. Res. Lett.*, 24(1-2), 37-45.
- **Cerdá, J., Westerberg, A.W. (1983)**, "Synthesizing Heat Exchanger Networks Having Restricted Stream/Stream Matches using Transportation Problem Formulation", *Chem. Eng. Sci.*, 38(10), 1723-1740.
- **Cerdá, J., Westerberg, A.W., Mason, D., Linnhoff, B. (1983)**, "Minimum Utility Usage in Heat-Exchanger Network Synthesis-A Transportation Problem", *Chem. Eng. Sci.*, 38(3), 373-387.
- **Corvalán, S.M., Ortiz, I., Eliceche, A.M. (2004)**, "Optimal Design of Membrane Processes for Wastewater Treatment and Metal Recovery", *Comp. Chem. Eng.*, 28, 103-109.
- **Daichendt, M.M., Grossmann, I.E. (1998)**, "Integration of Hierarchical Decomposition and Mathematical Programming for the Synthesis of Process Flowsheets", *Comp. Chem. Eng.*, 22(1-2), 147-175.

- **Dantzig, G.B. (1963)**, "Linear Programming and Extensions", 1ª Ed., Princeton University Press, Princeton, Nueva Jersey.
- **Dantzig, G.B. (1966)**, "Applications et Prolongements de la Programmation Linéaire", 1ª Ed., Dunod, París.
- **Edgar, T.F., Himmelblau, D.M., Lasdon, L.S. (2001)**, "Optimization of Chemical Processes", 2ª Ed., McGraw-Hill-Chemical Engineering Series, Nueva York.
- **El-Halwagi, M.M. (2006)**, "Process Integration", Elsevier Academic Press, San Diego, California.
- **El-Halwagi, M.M., Manousiouthakis, V. (1989)**, "Synthesis of Mass Exchange Networks", *AIChE J.*, 35(8), 1233-1244.
- **Eliceche, A.M., Alonso, A.I., Ortiz, I. (2000)**, "Optimal Operation of Selective Membrane Separation Processes for Wastewater Treatment", *Comp. Chem. Eng.*, 24(9-10), 2115-2123.
- **Eliceche, A.M., Corvalán, S.M., Ortiz, I. (2002)**, "Continuous Operation of Membrane Processes for the Treatment of Industrial Effluents", *Comp. Chem. Eng.*, 26(4-5), 555-561.
- **Eliceche, A.M., Corvalán, S.M., San Román, M.F., Ortiz, I. (2005)**, "Minimum Membrane Area of an Emulsion Pertraction Process for Cr(VI) Removal and Recovery", *Comp. Chem. Eng.*, 29(6), 1483-1490.
- **Erdirik-Dogan, M., Grossmann, I.E. (2008)**, "Slot-Based Formulation for the Short Term Scheduling of Multistage, Multiproduct Batch Plants with Sequence-Dependant Changeovers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1159-1183.
- **Feng, X., Seider, W.D. (2001)**, "New Structure and Design Methodology for Water Networks", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 6140-6146.
- **Fisher, M.L. (1985)**, "An Application Oriented Guide to Lagrangian Relaxation", *Interfaces*, 15, 10-21.
- **Floquet, P., Pibouleau, L., Domenech, S. (1988)**, "Mathematical Programming Tools for Chemical Engineering Process Design Synthesis", *Chem. Eng. Process.*, 23(2), 99-113.
- **Floudas, C.A. (1987)**, "Separation Synthesis of Multicomponent Feed Streams into Multicomponent Product Streams", *AIChE J.*, 33(4), 540-550.

- **Floudas, C.A. (1994)**, "Synthesis and Análisis of Flexible Energy Recovery Networks", *Tesis Doctoral*. Carnegie Mellon University. Pittsburgh, (E.E.U.U). UMI Dissertation Services, Michigan.
- **Floudas, C.A. (1995)**, "Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications", Oxford University Press, Nueva York.
- **Floudas, C.A. (2000)**, "Deterministic Global Optimization: Theory, Algorithms, and Applications", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.
- **Floudas, C.A., Ciric, A.R., Grossmann, I.E. (1986)**, "Automatic Synthesis of Optimum Heat Exchanger Network Configurations", *AIChE J.*, 32(2), 276-290.
- **Floudas, C.A., Pardalos, P.M. (2004)**, "Frontiers in Global Optimization", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda.
- **Floudas, C.A., Paules, G.E. (1988)**, "A Mixed-Integer Nonlinear-Programming Formulation for the Synthesis of Heat-Integrated Distillation Sequences", *Comp. Chem. Eng.*, 12(6), 531-546.
- **Galán, B., Grossmann, I.E. (1998)**, "Optimal Design of Distributed Wastewater Treatment Networks", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4036-4048.
- **Gill, P.E., Murray, W., Wright, M.H. (1981)**, "Practical Optimization", Elsevier Academic Press, Londres.
- **Gómez, P., Ibáñez, R., Ortiz, I., Grossmann, I.E. (2006)**, "Optimum Design of PV Processes for Dehydration of Organic Mixtures", *Desalination*, 193(1-3), 152-159.
- **González, M.A. (1998)**, "Planta Piloto de Extracción L-L no Dispersiva: Construcción, Funcionamiento y Aplicaciones". *Tesis Doctoral*. Universidad de Cantabria. Santander, España.
- **Grossmann, I.E., Caballero, J.A., Yeomans, H. (2000)**, "Advances in Mathematical Programming for the Synthesis of Process Systems", *Lat. Am. Appl. Res.*, 30, 263-284.
- **Grossmann, I.E., Quesada, I., Raman, R., Voudouris, V.T. (1992)**, "Mixed-Integer Optimization Techniques for the Design and Scheduling of Batch Processes", *NATO Advanced Study Institute-Batch Process System Engineering*, Antalya, Turquía.

- **Guignard, M., Kim, S. (1987)**, "Lagrangean Decomposition: A Model Yielding Stronger Lagrangean Bounds", *Math. Program.*, 39, 215-228.
- **Gundersen, T., Grossmann, I.E. (1990)**, "Improved Optimization Strategies for Automated Heat Exchanger Network Synthesis through Physical Insights", *Comp. Chem. Eng.*, 14(9), 925-944.
- **Gupta, A., Maranas, C.D (1999)**, "A Hierarchical Lagrangean Relaxation Procedure for Solving Midterm Planning Problems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1937-1947.
- **Hostrup, M., Gani, R., Kravanja, Z., Sorsak, A., Grossmann, I.E. (2001)**, "Integration of Thermodynamic Insights and MINLP Optimization for the Synthesis, Design and Analysis of Process Flowsheets", *Comp. Chem. Eng.*, 25(1), 73-83.
- **Karuppiah, R., Grossmann, I.E. (2006)**, "Global Optimization for the Synthesis of Integrated Water Systems in Chemical Processes", *Comp. Chem. Eng.*, 30(4), 650-673.
- **Kokossis, A.C., Floudas, C.A. (1990)**, "Optimization of Complex Reactor Networks. 1. Isothermal Operation", *Chem. Eng. Sci.*, 45(3), 595-614.
- **Kokossis, A.C., Floudas, C.A. (1994)**, "Optimization of Complex Reactor Networks. 2. Nonisothermal Operation", *Chem. Eng. Sci.*, 49(7), 1037-1051.
- **Lee, S., Grossmann, I.E. (2003)**, "A Global Optimization Algorithm for Nonconvex Generalized Disjunctive Programming and Applications to Process Systems", *Comp. Chem. Eng.*, 27(11), 1557-1575.
- **Liqui-Cel (Acceso: Marzo 2008)**, "Hojas de especificaciones. Liqui-Cel®Extra-Flow 2.5x8". (<http://www.liqui-cel.com/product-information/data-sheets.cfm>).
- **Marriot, J., Sorensen, E. (2003)**, "The Optimal Design of Membrane Systems", *Chem. Eng. Sci.*, 58, 4991-5004.
- **Ortiz, I., San Román, M.F., Corvalán, S.M., Eliceche, A.M. (2003)**, "Modeling and Optimization of an Emulsion Pertraction Process for Removal and Concentration of Cr(VI)", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(23), 5891-5899.



- **Pantelides, C.C. (1994)**, "Unified Frameworks for Optimal Process Planning and Scheduling" en "Foundations of Computer Aided Process Operations" (Rippin, D.W.T., Rippin, H.J.C., Davis, J.F. ed.), Cache, Austin, Texas.
- **Pardalos, P.M., Resende, G.C. (2002)**, "Handbook of Applied Optimization", 1ª edición, Oxford University Press, Nueva York.
- **Pike, R.W., Guerra, R.P. (1989)**, "Optimización en Ingeniería", 1ª edición, Alfaomega, México.
- **Pinto, J.M., Grossmann, I.E. (1995)**, "A Continuous-Time Mixed-Integer Linear-Programming Model for Short-Term Scheduling of Multistage Batch Plants", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(9), 3037-3051.
- **Ponce-Ortega, J.M., Serna-González, M., Jiménez-Gutiérrez, A. (2007)**, "MINLP Synthesis of Optimal Cooling Networks", *Chem. Eng. Sci.*, 62(21), 5728-2735.
- **Quesada, I., Grossmann, I.E. (1993)**, "Global Optimization Algorithm for Heat Exchanger Networks", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 487-499.
- **Quesada, I., Grossmann, I.E. (1995)**, "Global Optimization of Bilinear Process Networks with Multicomponents Flows", *Comp. Chem. Eng.*, 19(12), 1219-1242.
- **Ravagnani, M.A.S.S, Caballero, J.A (2007)**, "Optimal Heat Exchanger Network Synthesis with the Detailed Heat Transfer Equipment Design", *Comp. Chem. Eng.*, 31(11), 1432-1448.
- **Ravindran, A., Ragsdell, K.M., Reklaitis, G.V. (2006)**, "Engineering Optimization: Methods and Applications", 2ª Ed., John Wiley & Sons, Nueva York.
- **Reklaitis, G.V. (1991)**, "Overview on Scheduling and Planning of Process Operations", 4<sup>th</sup> *Internacional Symposium on Process System Engineering*, Montebello, Canadá.
- **Reklaitis, G.V. (1992)**, "Overview on Scheduling and Planning of Batch Process Operations", *NATO Advanced Study Institute-Batch Process System Engineering*, Antalya, Turquía.

- **Saboo, A.K., Morari, M., Colberg, R.D. (1986a)**, “RESHEX-An Interactive Software Package for the Synthesis and Analysis of Resilient Heat-Exchanger Networks.1. Program Description and Application”, *Comp. Chem. Eng.*, 10(6), 577-589.
- **Saboo, A.K., Morari, M., Colberg, R.D. (1986b)**, “RESHEX-An Interactive Software Package for the Synthesis and Analysis of Resilient Heat-Exchanger Networks.2. Discussion of Area Targeting and Network Synthesis Algorithms”, *Comp. Chem. Eng.*, 10(6), 591-599.
- **Sahinidis, N.V. (1996)**, “BARON: A General Purpose Global Optimization Software Package”, *J. Global Optim.*, 8(2), 201-205.
- **San Román, M.F., Bringas, E., Ortiz, I., Grossmann, I.E. (2007)**, “Optimal Synthesis of an Emulsion Pertraction Process for the Removal of Pollutant Anions in Industrial Wastewater Systems”, *Comp. Chem. Eng.*, 31(5-6), 456-465.
- **Sargent, R.W.H., Gaminibandara, K. (1976)**, “Introduction: Approaches to Chemical Process Synthesis” en “Optimization in Action” (L.C.W. Dixon ed.), Academic Press, Londres.
- **Scenna, N.J. (1999)**, “Modelado y Simulación de Procesos”, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.
- **Szitkai, Z., Lelkes, Z., Rev, E., Fonyo, Z. (2002)**, “Optimization of Hybrid Ethanol Dehydration Systems”, *Chem. Eng. Process.*, 41, 631-646.
- **Turkay, M., Grossmann, I.E. (1998)**, “Structural Flowsheet Optimization with Complex Investment Cost Functions”, *Comp. Chem. Eng.*, 22(4-5), 673-686.
- **Tutte, W.T. (1984)**, “Graph Theory”, Addison-Wesley, California.
- **Viswanathan, J., Grossmann, I.E. (1993a)**, “Optimal Feed Locations and Number of Trays for Distillation-Columns with Multiple Feeds”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32(11), 2942-2949.
- **Viswanathan, J., Grossmann, I.E. (1993b)**, “An Alternative MINLP for Finding the Number of Trays Required for a Specified Separation Objective”, *Comp. Chem. Eng.*, 17(0), 949-955.
- **Wang, Y.P., Smith, R. (1994)**, “Design of Distributed Effluent Treatment Systems”, *Chem. Eng. Sci.*, 49(18), 3127-3145.

- **Wehe, R.R., Westerberg, A.W. (1987)**, "An Algorithmic Procedure for the Synthesis of Distillation Sequences with Bypass", *Comp. Chem. Eng.*, 11(6), 619-627.
- **Xiangkun, M., Pingjing, Y., Xing, L., Wilfried, R. (2007)**, "Synthesis of Flexible Multi-Stream Networks based on Stream Pseudo-Temperature with Genetic/Simulated Annealing Algorithms", *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 38(3-4), 321-331.
- **Yeomans, H., Grossmann, I.E. (1999a)**, "Nonlinear Disjunctive Programming Models for the Synthesis of Heat Integrated Distillations Sequences", *Comp. Chem. Eng.*, 23, 1135-1151.
- **Yeomans, H., Grossmann, I.E. (1999b)**, "A Systematic Modeling Framework of Superstructure Optimization in Process Synthesis", *Comp. Chem. Eng.*, 23, 709-731.
- **Zamora, J.M., Grossmann, I.E. (1998)**, "Continuous Global Optimization of Structured Process Systems Models", *Comp. Chem. Eng.*, 22(12), 1749-1770.
- **Zheng, X., Feng, X., Shen, S. (2006)**, "Design of Optimal Water-Using Networks with Internal Water Mains", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8413-8420.

#### 4.5. Difusión de Resultados

Los resultados derivados del Capítulo 4 han dado lugar a un artículo internacional en la revista del ámbito de la Ingeniería Química "*Industrial and Engineering Chemistry Research*"

**Título:** Optimal Groundwater Remediation Network Design using Selective Membranes.

**Autores:** E. Bringas, R. Karuppiah, M.F. San Román, I. Ortiz, I. E. Grossmann

**Referencia:** Ind. Eng. Chem. Res., 46, 5555-5569, (2007)

**Índice de Impacto:** 1,518 (referido a 2006)

