

**ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA
DE MINAS Y ENERGÍA**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE
PURIFICACIÓN DE PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO MEDIANTE CASCADAS DE
MEMBRANAS**

**(Optimization of the Hydrogen Peroxide
purification process by membrane cascades)**

Para acceder al Título de

INGENIERO DE LOS RECURSOS ENERGÉTICOS

Autor: Pablo Tamayo Castañeda

Febrero - 2015



Quisiera agradecer tanto a Aurora Garea Vázquez como a Raúl Husillos Rodríguez el esfuerzo y tiempo dedicados y la disposición mostrada para que el presente trabajo haya podido ser llevado a cabo en tiempo, contenido y forma.

A Raúl Husillos, coordinador del trabajo, por ser el faro que ha guiado al barco y evitado el encayamiento en bancos de arena.

A Aurora Garea, tutora del trabajo, por ser fuente de conocimiento y de ideas, mentora y tutora.

ÍNDICE:

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN DEL ESTUDIO	4
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO	8
CAPÍTULO 3. ESTADO DEL ARTE	11
3.1. TECNOLOGÍAS DE ULTRAPURIFICACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	12
3.2. OPTIMIZACIÓN	26
3.2.1. INTRODUCCIÓN A LA OPTIMIZACIÓN	26
3.2.2. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL	29
3.2.2.1. DEFINICIÓN	29
3.2.2.2. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL SIN RESTRICCIONES	29
3.2.2.3. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL CON RESTRICCIONES	32
3.2.2.4. CONDICIONES DE OPTIMALIDAD KARUSH-KUHN-TUCKER	32
3.2.2.5. MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE NLP	36
3.2.3. OPTIMIZACIÓN MULTIOBJETIVO	37
3.2.3.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS	38
3.2.3.2. DEFINICIÓN DE PROBLEMA MULTIOBJETIVO (MOOP)	39
3.2.3.3. DOMINANCIA	41
3.2.3.4. OPTIMALIDAD DE PARETO	42
3.2.3.5. MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE MOOP	46
3.3. DESCRIPCIÓN	47
CAPÍTULO 4. PROCESO DEPURIFICACIÓN A UTILIZAR	59
CAPÍTULO 5. JUSTIFICACIÓN	65
5.1. El peróxido de hidrógeno	66
5.2 FORMULACIÓN	89
5.2.1. PROCESO DE PURIFICACIÓN	89
5.2.1.1 MODELO DE TRANSPORTE	89
5.2.1.2 SISTEMA DE CASCADAS	100
5.2.2 VALORACIÓN ECONÓMICA	105
CAPÍTULO 6. SOFTWARE DE OPTIMIZACIÓN	109

6.1 LENGUAJES DE MODELADO	110
6.2 INTRODUCCIÓN A GAMS	113
6.3. ANÁLISIS MATEMÁTICO DE GAMS	120
6.3.1. ALGORITMO CONOPT3 (NLP)	120
6.3.1.1. INTRODUCCIÓN	120
6.3.1.2. OVERVIEW	122
6.3.1.3. EL ALGORITMO CONOPT	123
6.3.2. MÉTODO DE ϵ -RESTRICCIONES.....	126
CAPÍTULO 7. DESCRIPCIÓN DEL MODELO Y SU FORMULACIÓN.....	131
7.1. MAXIMIZACIÓN DE BENEFICIO	132
7.1.1. CÁLCULOS PREVIOS	132
7.1.2. CONSTANTES	134
7.1.3. VARIABLES.....	135
7.1.4. FUNCIÓN OBJETIVO	139
7.1.5. RESTRICCIONES.....	139
7.1.6. IMPLEMENTACIÓN DEL ALGORITMO EN GAMS	141
7.2 MAXIMIACIÓN DE BENEFICIO Y MAXIMIZACIÓN DE SF.....	155
CAPÍTULO 8. RESULTADOS DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN.....	157
8.1 RESUMEN DEL PROCESO	158
8.2 OUTPUT DEL PROGRAMA	160
8.3 TABLAS DE RESULTADOS	166
8.3.1 RESULTADO ECONÓMICO	167
8.3.2 OTROS RESULTADOS.....	168
8.3.3. RESULTADO MULTIOBJETIVO	175
CAPÍTULO 9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	178
CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES	184
CAPÍTULO 11. BIBLIOGRAFÍA	187
CAPÍTULO 12. GLOSARIO	192



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN DEL ESTUDIO



Alrededor del año 900 A.C. según es relatado por Virgilio en la Eneida, la princesa Dido huye de Tiro después de que su hermano, el rey Pigmalión, matase a su rico marido para así poder apropiarse de sus riquezas. Cuando Dido desembarca, acuerda con el rey local Jarbas que a cambio del oro entregado, puede establecerse con su gente en la porción de terreno que elija siempre que esta esté cercada con la piel de un buey. Así pues, Dido toma la piel de un buey y la hace finas tiras, para así poder trazar una semicircunferencia cuyo extremo está delimitado en su diámetro por cierta playa. Dicha ciudad se conoció posteriormente con el nombre de Cartago, y dicho problema, conocido hoy en día como problema isoperimétrico, fue el primero de los muchos problemas de optimización planteados y resueltos por matemáticos griegos mediante métodos geométricos.

Desde entonces, la historia ha conocido otros momentos clave donde se han propuesto y resuelto diversos paradigmas como cuando Pierre de Fermat introduce las técnicas de análisis matemático de la geometría analítica (1638) o el nacimiento de la programación lineal (Dantzig 1947).

Hoy en día los problemas de optimización surgen en todas las ramas de la industria, como en diseño de procesos, producción, logística e incluso en plan estratégico. La optimización es una herramienta que trata de identificar los máximos y los mínimos (selección del mejor elemento) dentro de todos los posibles generados por una función objetivo, que toma valores en función de los que toma cada una de las variables que la integran. Los valores de estas variables han de satisfacer unas restricciones. Si la solución cumple todas las restricciones se denomina solución factible. El conjunto de todas las soluciones factibles se denomina región factible. Una solución óptima es la solución factible que da el valor más favorable de la función objetivo.

En el área de la química existen varias motivaciones por las cuales llevar a cabo un proceso de optimización, alguna de las cuales son reducir los costos, obtener una calidad del producto mayor, reducir los riesgos de contaminación medioambiental, etc. Muchas veces estos sistemas son complejos de optimizar porque cuentan con



multitud de variables y restricciones, hecho que dificulta mucho su resolución de forma manual. Para resolver esta problemática contamos con la ayuda de programas informáticos de programación, que emplean algoritmos complejos que buscan satisfacer las condiciones de solución óptima.

Estos procesos de optimización se aplican tanto en procesos a nivel de laboratorio como a gran escala o escala industrial. Su aplicación no requiere de demasiados conocimientos matemáticos y sus efectos inciden de forma vital en la rentabilidad de los procesos.

En la industria de la ultrapurificación del peróxido de hidrógeno, al igual que en las demás ramas de la industria química, en cualquiera de sus variantes (tecnologías de destilación, adsorción, intercambio iónico, membranas, floculación etc.) se necesita el servicio de la programación matemática, ¿para qué?

Para establecer las tomas de decisiones. Hay autores que proponen la programación matemática (optimización) como paso previo a la toma de decisiones. Sin la optimización la toma de decisiones resulta un proceso meramente intuitivo en el que únicamente interfiere la experiencia del encargado de esta tarea.

La tecnología de la ultrapurificación del peróxido de hidrógeno mediante membranas en contracorriente por ósmosis inversa, es una tecnología madura que cuenta con numerosas patentes desde la década de los 80, donde surge como alternativa a la tecnología de resinas de intercambio iónico. ¿Cuál es la motivación de este proceso?

No es otra que cubrir la demanda del mercado incesantemente creciente de la industria de los semiconductores. Siendo un mercado en alza por la aparición de nuevas tecnologías y materiales, se hace cada vez más extensiva la necesidad de un agente limpiador para las obleas de silicio, como lo es el peróxido de hidrógeno de grado electrónico.

Para optimizar este proceso a escala de industrial se cuenta con una instalación consistente básicamente en módulos de membranas en cascada, un tanque de alimentación, una bomba para inyectar una solución de peróxido de hidrógeno a gran



presión, un sistema de corrientes de permeado, recirculación y alimentación, y tanques de acumulación de producto final. Para obtener los mayores beneficios económicos posibles es necesario optimizar y para optimizar es necesario conocer de forma lo más exacta posible el modelo (la función objetivo y las restricciones de contorno) a optimizar. Una vez se completa esta etapa de estudio previa a la optimización, se procede con la programación matemática que resuelva el modelo (lineal, no lineal, entera-mixta...), y con los óptimos que arroja la programación se lleva a cabo la toma de decisiones.

El último paso o paso siguiente al de optimizar, es aplicar al proceso real los resultados obtenidos de la simulación matemática. Si la optimización se ha realizado de forma correcta la relación ingresos-gastos del proceso será la mayor posible y esto repercutirá en su viabilidad económica de forma favorable. Sin embargo, si el proceso de optimización no se ha realizado de forma exhaustiva y rigurosa, los resultados arrojados por el programa serán erróneos y el rendimiento económico del proceso, en el peor de los casos será funesto.



CAPÍTULO 2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO



El sector industrial de los semiconductores requiere emplear reactivos químicos de elevada pureza para evitar que trazas de componentes metálicos produzcan fallos en las placas y circuitos integrados. Este sector está en alza y cada vez demanda mayor cantidad de reactivos. Los reactivos químicos requeridos para este sector industrial son básicamente agua ultrapura, diversos ácidos concentrados, y peróxido de hidrógeno, siendo este último el de mayor volumen de demanda. Existen un conjunto de normas internacionales, denominadas normas SEMI que especifican o limitan los niveles máximos de componentes metálicos y aniones permitidos para estos reactivos químicos ultrapuros. En concreto, tomando el peróxido de hidrógeno como objeto de estudio, existen 5 grados de calidad SEMI, con niveles de impurezas metálicas limitados hasta el orden de partes por billón (concentración en ppb).

Para alcanzar estas especificaciones, es necesario emplear tecnologías de purificación del peróxido de hidrógeno, proponiendo las cascadas de membranas mediante ósmosis inversa en contracorriente para este caso de estudio. Cuanta más riqueza en el producto sea necesaria, el número de etapas requeridas en el proceso será superior, pues el permeado saliente de cada etapa pasa a ser la alimentación de la siguiente, eliminándose residuos y creando reactivos de diferente pureza.

El objetivo del estudio es la formulación y resolución de la superestructura formada por unidades de membranas de ósmosis inversa para alcanzar los diferentes grados de calidad SEMI, proponiéndose alcanzar un grado máximo 3. El modelo matemático queda definido mediante el modelo de transporte de Kedem–Katchalsky y balances de masas. En el modelo económico intervienen una serie de costes y ganancias, todos ellos obtenidos a partir de bases de datos o estimados en relación al caudal de material procesado. Los beneficios son calculados como la diferencia entre costes y ganancias totales.

La resolución matemática se lleva a cabo mediante un software de programación tanto lineal como no lineal denominado GAMS, con el objeto de maximizar los beneficios económicos de la producción de un caso industrial, sujeto a las restricciones de caudal y niveles de componentes traza. Se abordará también la opción de optimización



multiobjetivo, atendiendo tanto a los aspectos económicos, como a los de calidad del producto, utilizando para esto el método de las ϵ restricciones (ϵ -constraint method).



CAPÍTULO 3. ESTADO DEL ARTE



La limpieza de las obleas de Silicio juega un proceso importante en la fabricación de microchips y circuitos integrados. Esta limpieza se lleva a cabo mediante técnicas efectivas que además no causan daños a los componentes semiconductores que se sitúan en su superficie y que además poseen una extrema sensibilidad.

Los agentes contaminantes que se encuentran en dichas superficies son películas moleculares de naturaleza orgánica, contaminantes iónicos, impurezas metálicas y partículas de todo tipo. Existen dos grandes grupos de tecnologías de limpieza: la limpieza con **líquidos**, y la limpieza **seca**.

La limpieza con líquidos está basada en el uso de productos químicos acuosos, solventes orgánicos o una mezcla de ambos. Destacan soluciones basadas en el HF (ácido fluorhídrico) y en mezclas de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$. También se utilizan soluciones alternativas utilizando los procesos HF-last, soluciones ozonadas, mezclas de micro-grabado y otras soluciones, así como el uso de aditivos como agentes quelantes y surfactantes.

Los procesos de limpieza seca incluyen el grabado con vapor de HF, la limpieza orgánica mediante UV/ O_3 , la limpieza metálica mediante reacciones de fase-vapor de UV/ Cl_2 , reacciones de limpieza de fase-vapor organoquímicas y procesos de limpieza con Plasma.

De entre todos los reactivos empleados en la industria de los semiconductores, es el peróxido de hidrógeno el más extendido, y las tecnologías de purificación del mismo son tanto ingeniosas como numerosas.

3.1. TECNOLOGÍAS DE ULTRAPURIFICACIÓN DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

El peróxido de hidrógeno producido por cualquiera de los métodos clásicos de fabricación, bien sea el proceso de la antraquinona, procesos electroquímicos o cualquiera de los procesos alternativos (métodos de combinación directa), producen un peróxido de hidrógeno que no satisface las necesidades o estándares SEMI exigidos por la norma para su uso en la industria de los semiconductores. Así pues, son



necesarios procesos posteriores de eliminación de trazas o impurezas, que como ya se ha descrito se resumen en contenidos metálicos y aniones.

Para la descripción de esta serie de tecnologías las fuentes bibliográficas encontradas son únicamente en forma de patentes de trabajos vinculados a grandes empresas multinacionales, no encontrándose publicaciones científicas relativas a la investigación fundamental en esta área de procesos de separación centrada en la ultrapurificación de peróxido de hidrógeno.

Las tecnologías relativas a la ultrapurificación del peróxido de hidrógeno incluyen la destilación, métodos que combinan el intercambio iónico y resinas de adsorción, separación con membranas, cristalización, floculación y agentes de adición.

Destilación: La cantidad y la naturaleza de las impurezas no siempre es la misma, puesto que los procesos y equipamiento de producción de peróxido de hidrógeno son muy variados. Estas impurezas pueden ser de tipo orgánico, compuestos inorgánicos, impurezas mecánicas, etc. Esta tecnología está basada en que el punto de ebullición de los compuestos orgánicos es usualmente mayor que el de una solución de peróxido de hidrógeno y que los iones metálicos no son fáciles de volatilizar. La destilación se utiliza en procesos de purificación y concentración de peróxido de hidrógeno.

Shimokawa [US 5,456,898], propuso un método con evaporador, separador líquido-gas y una destilación fraccionada para la preparación de una solución de peróxido de hidrógeno acuoso purificado a partir de una solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda. Esta tecnología consiste en evaporar la solución de peróxido de hidrógeno acuosa cruda en el evaporador en vapor con el acompañamiento de líquido en forma de niebla, separando el vapor de la niebla de líquido en un separador líquido-gas, y sometiendo el vapor a un proceso con condensador parcial.

El vapor parcial es condensado en una solución de peróxido de hidrógeno purificada, el resto es transportado a una columna de fraccionamiento para obtener una solución con menores impurezas en cabeza. Es difícil alcanzar un grado ultra puro de peróxido de hidrógeno sólo mediante destilación. En general, la destilación puede ser utilizada



como parte de un método de purificación porque es un proceso fiable que se puede escalar fácilmente.

Inaba [US 5,670,028] propone un proceso de purificación de peróxido de hidrógeno como a continuación se indica: una solución de peróxido de hidrógeno (60%) es diluida al 40%, la solución es sometida a una columna de destilación de plástico de flúor. El producto destilado (31% de concentración) posee menores trazas de carbono orgánico total, cationes y aniones. El carbono orgánico total es reducido de 40 a 5 mg/L, los iones metálicos alcanzan 0.1 µg/L. El PO_4^{3-} es reducido de 36.000 a 5µg/L.

Combinación de resinas de intercambio iónico y resinas de adsorción: las resinas de intercambio iónico y las resinas de adsorción son comúnmente utilizadas para eliminar o separar iones metálicos y componentes orgánicos. En una solución de peróxido de hidrógeno, las impurezas orgánicas, inorgánicas y mecánicas existen en diferentes formas, con o sin electrón, polares o no polares, hidrofílicas o hidrofóbicas. De acuerdo con las características de estas impurezas, se han desarrollado múltiples tecnologías que combinan estos dos tipos de resinas. El producto obtenido por estas tecnologías posee grandes purezas. Estas tecnologías tienen dos inconvenientes, el primero la poca capacidad antioxidante de las resinas y el segundo que el peróxido de hidrógeno es de fácil descomposición.

Existen dos grandes corporaciones con patentes relativas a estas tecnologías. La corporación *L'air Liquide* tiene muchas patentes, en una de ellas una solución de peróxido de hidrógeno al 30% es introducido en una primera columna cargada con una resina de intercambio de aniones con ión de carboxilato y después es introducido en una segunda columna cargada con adsorbentes de intercambio catiónico. La solución resultante posee una gran calidad, y la descomposición del peróxido de hidrógeno es reducida. Los iones de sodio se reducen de 675 a 0.026 µg/L.

En otra patente, *Ledon* [US 5,932,187] propuso una relación de altura / diámetro de la resina de 5-6, una presión inferior a 5 atmósferas y una temperatura de operación comprendida entre -10 y +10°C. Bajo estas condiciones, el 30% de la solución de



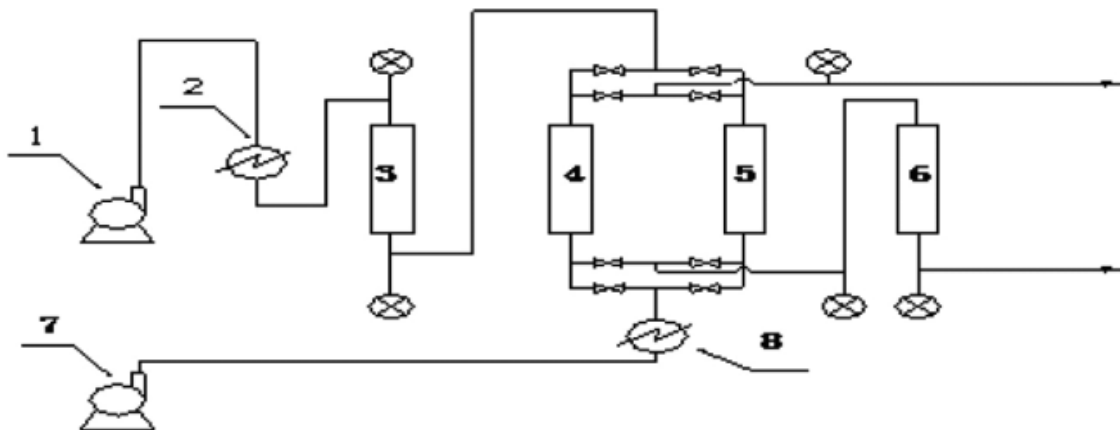
peróxido de hidrógeno continúa purificándose pasando a través de una columna con resina de intercambio de aniones y a continuación por una columna con resina de intercambio de cationes. Existe al menos una resina de intercambio aniónico que contiene ión carboxílico (CH_3COO^-). Al final lo que se obtiene es un contenido muy bajo de iones metálicos en el producto.

En otra patente [US 5,961,947], se adopta una combinación alternativa, una columna de resina de intercambio aniónico, una columna de resina de intercambio catiónico y de nuevo una columna de resina de intercambio aniónico y una columna de resina de intercambio catiónico, así se consiguen reducir riesgos en la purificación del peróxido de hidrógeno incrementando la velocidad del flujo del peróxido de hidrógeno en un 30%.

Devos ha analizado las deficiencias de las tecnologías de intercambio iónico para purificar el peróxido de hidrógeno, y ha apuntado a que la solución de peróxido de hidrógeno se descompondrá cuando la resina de intercambio iónico esté en contacto con el peróxido de hidrógeno de forma estática durante un periodo de decenas de minutos. Para evitar estas deficiencias se propone el uso de nuevas tecnologías.

Devos [US 6,296,829] ha estudiado el proceso de purificación que combina la resina de absorción (XAD4) y la resina de intercambio aniónico (IRA958) con la resina de intercambio catiónico (DOWEXC75NGH). Para reducir el nivel de peróxido de hidrógeno que se descompone en el proceso de purificación, es instalado un sistema que entrega agua a alta velocidad y un sistema que examina la temperatura. Una columna de resina de adsorción, paralela a las dos columnas de resina aniónicas y una columna de resina catiónica son dispuestas para una purificación en serie. Además, el contenido en ión de sodio se reduce de 0.3 mg/L a 0.1 mg/L. Más aun, se propone otra tecnología alternativa [US 6,540,921] en la que la solución de peróxido de hidrógeno es inyectada dentro de la columna de resina a una velocidad lineal preferiblemente entre 10 y 20 m/h⁻¹ a través de un distribuidor embudo localizado en la base de la columna de intercambio iónico.

La corporación *Japan's MGC* [US 6,054,109] ha patentado un proceso de purificación con parejas de columnas de mezcla y con parejas de columnas de adsorción.

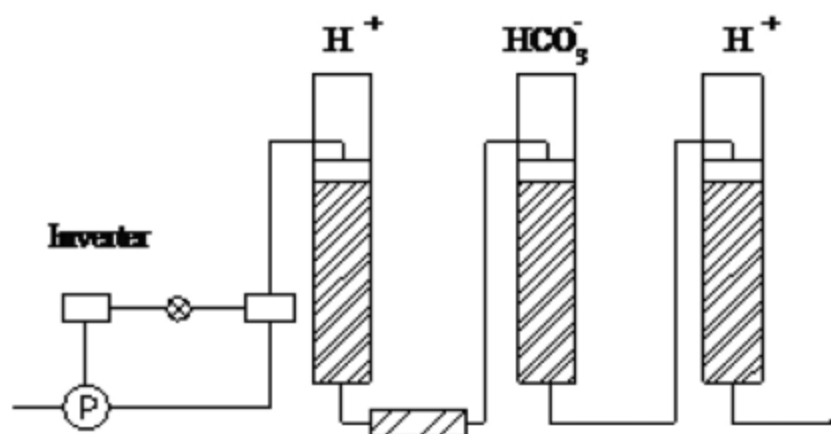


1,7 bombas 2,8 cambiadores de calor 3,6 lecho mixto 4,5 dispositivos de adsorción

Proceso de purificación mediante resina de intercambio iónico (MGC)

Las impurezas disociables son eliminadas mediante resinas de intercambio iónico mientras de las impurezas no disociables son eliminadas mediante un adsorbente con poros hidrofílicos que tiene una superficie específica de al menos 1000 m²/g. La proporción de la mezcla de la resina de intercambio catiónico con respecto a la resina de intercambio aniónico en la columna de resina mixta es determinada por su capacidad de intercambio iónico. Después del proceso se obtiene un producto de gran pureza. El contenido en cationes está por debajo de las 0.1 µg/L, el contenido de aniones por debajo de 10µg/L y el contenido total de carbono orgánico por debajo de 10µg/L.

Existe otra tecnología de purificación creada por *Tanaka* [US 6,783,748]. Utiliza un sensor de flujo para controlar los ratios de alimentación de la solución de peróxido de hidrógeno acuoso, con el fin de monitorizar el proceso de purificación del peróxido de hidrógeno a través de la columna de resina. Esta tecnología da solución a problemas que se presentan como la formación de burbujas, incrementos de temperatura y fluctuación de la calidad del producto.



Proceso de purificación de Tanaka

En el proceso de *Tanaka* se añade al peróxido de hidrógeno ácido de pirofosfato de sodio en una concentración de 0.070 g/L. La mezcla se deja reposar 3 días para que se produzca un envejecimiento y es pasada por un filtro de 0.1µm de diámetro medio en sus poros. La solución filtrada de peróxido de hidrógeno es purificada en un proceso secuencial a través de una columna de resina de intercambio catiónico, una columna de resina de iones de bicarbonato de intercambio aniónico, y una segunda etapa a través de una columna de resina de intercambio catiónico. El contenido en iones de sodio e iones de aluminio es reducido de 15160µg/L y 770µg/L a 0.5ng/L en ambos casos en el producto.

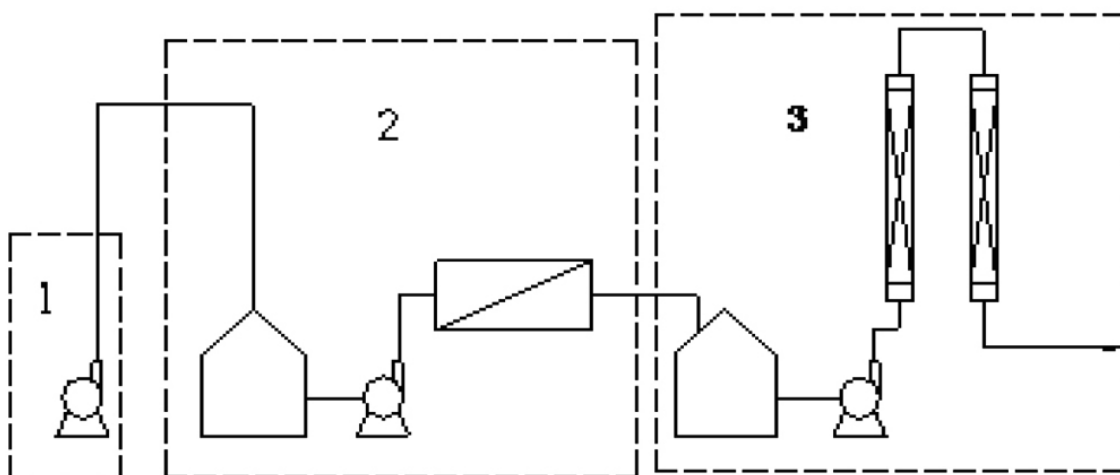
La corporación *German Merck* [US 6,939,527] ha patentado recientemente un proceso de purificación continua, proceso compuesto de una resina aniónica, una resina de adsorción no aniónica y de una resina neutral de poros adsorbedora. El contenido en carbono orgánico del producto ya purificado es reducido de 38 a 2.1 mg/L.

Aunque muchas tecnologías de purificación de resinas de intercambio iónico y de resinas de adsorción han sido exploradas con el fin de obtener una solución de peróxido de hidrógeno de elevada pureza, se han encontrado también muchos problemas como lo son la calidad del producto obtenido, la seguridad del proceso a largo plazo, las características de la resina de intercambio iónico, la elevada capacidad de oxidación y la descomposición térmica del peróxido de hidrógeno, etc.



Combinación de separación mediante membranas con otras tecnologías: La microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración, y la ósmosis inversa son tecnologías de separación mediante membranas que se basan en la diferencia de presión o presión osmótica. Dependiendo del tamaño de los micro poros, la separación con membranas es ampliamente utilizada no sólo para eliminar las impurezas mecánicas, también para eliminar impurezas orgánicas, inorgánicas y otras. Los materiales de membranas más utilizados son poliamidas, poliacronitrilos, polisulfonas y polímeros fluorados.

La tecnología Morisaki [US 6,939,527] emplea como materia prima peróxido de hidrógeno, que en un primer paso es bombeado a una columna de intercambio iónico cargada con una resina de gel con base de estireno y además con una serie de ácidos fuertes, entonces se somete al proceso de ósmosis inversa. El permeado de peróxido de hidrógeno acuoso pasa a través de dos columnas de intercambio iónico, la primera columna está cargada con una resina de intercambio iónico de gel con base de estireno fuertemente básica, la otra es cargada con una resina de intercambio iónico de gel con base de estireno fuertemente ácida. El peróxido de hidrógeno purificado se extrae de la parte superior de dichas columnas. El concentrado de peróxido de hidrógeno acuoso es introducido al equipo de transición de depuración de metales, es reciclado y conducido al tanque reservorio de peróxido de hidrógeno para poder utilizarse como materia prima de nuevo. El contenido en carbono orgánico del producto purificado es inferior a 10 mg/L, el contenido en iones metálicos inferior a 10 ng/L. El esquema de funcionamiento aparece en la siguiente figura.



1. Bomba 2. Unidad de ósmosis inversa 3. Unidad de resina de intercambio
iónico

Proceso de purificación Morisaki

Bianchi [US 6,333,018] también ha utilizado la tecnología de la ósmosis inversa, resinas de intercambio iónico y la ultrapurificación para la purificación del peróxido de hidrógeno. Según su patente, la principal ventaja del proceso *Bianchi* es la obtención de rendimientos superiores en el permeado comparado con otros procesos. El concentrado acuoso de peróxido de hidrógeno procedente de la ósmosis inversa es utilizado como alimentación para reciclar directamente a la unidad de destilación industrial. Así, el proceso de purificación es llevado a cabo de forma cíclica. La tecnología de purificación mediante separación con membranas es muy segura, su capacidad es fácilmente ampliable, la eliminación de impurezas es superior, sin embargo, algunos de sus inconvenientes incluyen la demanda de grandes presiones para su operación y la corta vida media de las membranas.

Otras tecnologías: La **Cristalización** es otra variante aunque poco utilizada. Cuando la temperatura de la solución de peróxido de hidrógeno se reduce, se forman cristales, y los cristales son recogidos, lavados y derretidos para así obtener una solución de peróxido de hidrógeno concentrada de gran pureza. Esta tecnología puede ser utilizada como método preliminar para purificar y concentrar el peróxido de hidrógeno que se

utiliza como materia prima. Se pueden lograr diferentes concentraciones añadiendo agua ultra pura.

La corporación *L'air Liquide* [US 5,932,187; US 6,001,324; US 6,187,189] ha patentado varias tecnologías de recristalización que han tenido éxito en su uso como etapa de pretratamiento para tecnologías de purificación. Recientemente *Nordhoff* [US 6,780,206] ha propuesto una tecnología de cristalización que purifica y concentra el peróxido de hidrógeno. Comparada con la antigua tecnología de cristalización, sus características pueden ser ampliadas y producidas de forma continua. El peróxido de hidrógeno altamente concentrado que se obtiene reduce el contenido en carbono orgánico de 4 a 40mg/L, así como el contenido en diversos metales como el Sn, Ni, o el PO_4^{3-} a 20 $\mu\text{g/L}$, 1 mg/L, 2 mg/L respectivamente.

Existe también una aplicación de las tecnologías de **floculación** en este campo. Tanaka [US 6,649,139] ha logrado grandes avances en estudios de la purificación del peróxido de hidrógeno. Se ha descubierto que es muy difícil reducir el contenido en iones de silicio a niveles de 1 $\mu\text{g/L}$ utilizando resinas de ácido fuerte de intercambio catiónico para eliminar impurezas de tipo cationes metálicos, excepto para los iones de Na, K y Ca. Por otra parte, la reproducibilidad del experimento es pobre. La razón reside en que el óxido de silicio puede existir en el silicio soluble y en el silicio insoluble dentro de la solución de peróxido de hidrógeno, así que *Tanaka* propuso añadir pirofosfato de sodio o ácido fosfórico metil etilideno a la solución de peróxido de hidrógeno para formar un floculante. En un segundo paso la solución de peróxido de hidrógeno se filtra para eliminar las impurezas sólidas, para ello se emplean unas membranas de 0.1 μm . En el tercer y último paso se usa una resina de flúor de intercambio iónico para eliminar el silicio soluble que queda encima de la solución de peróxido de hidrógeno. Como consecuencia del proceso las impurezas de silicio se reducen en la solución de peróxido de hidrógeno de 2 $\mu\text{g/L}$ a 50 ng/L.

En la **tecnología de combinación de reactivos** *Chiharu* [JP 2,001,080,910] ha propuesto añadir a la solución de peróxido de hidrógeno ácido pirofosfórico o su propia sal, en concentraciones del orden de 0.1-8 mg/L. Después de este proceso el



peróxido de hidrógeno pasa a través de una columna con resina de intercambio aniónico. El producto obtenido posee una mayor pureza. Se puede concluir con que los resultados arrojan que se reduce el contenido en ión de aluminio de 80 a 0.05 $\mu\text{g/L}$.

Por su parte, *Watanabe* [US 5,055,286] desarrolló un método de purificación más seguro y conveniente. Primero se prepara un agente quelante a partir de sales de metal alcali como el HEDTA o el EDTA. Después se lleva a cabo un proceso de adsorción, vertiendo la solución acuosa de peróxido de hidrógeno sobre los agentes quelantes dentro de una columna cargada con resina de intercambio aniónico.

Después de que el peróxido de hidrógeno sea puesto en contacto con la resina, el contenido en iones metálicos de Fe, Ni y Cr se reduce a niveles de tan sólo 1 $\mu\text{g/L}$. Los iones metálicos son eliminados fácilmente y con cierta seguridad. Este proceso de purificación puede ser llevado a cabo a la temperatura ambiente de la habitación y los resultados del proceso no se comienzan a deteriorar hasta que la resina es utilizada 40 veces.

Dhalluin [US 6,113,798] añadió macroligandos a la solución de peróxido de hidrógeno. La función de estos es la de absorber iones metálicos para posteriormente forzar a la mezcla a atravesar una membrana de ultrapurificación, de ese modo se produce un permeado purificado en el que el contenido en iones de Fe y Al se han reducido notablemente. Este proceso de purificación puede ser combinado con resinas de intercambio iónico, destilación u ósmosis inversa.

Se podría realizar una síntesis de las ventajas e inconvenientes de cada una de las tecnologías anteriormente citadas para la obtención de peróxido de hidrógeno ultrapuro. De este modo:

1. En el caso de la destilación, se puede concluir con que es un proceso fiable y de fácil industrialización mientras que la pureza del peróxido de hidrógeno obtenido no es lo suficientemente alta. Además demanda un fuerte requerimiento energético.

2. Para los proceso de cristalización, floculación, y adición de aditivos cabe deducir que son sólo procesos accesorios y su uso sólo es propicio en combinación con otros.
3. La separación mediante membranas es un proceso con el que se obtiene un peróxido de hidrógeno de elevada pureza pero la vida media de estas es corta.
4. Los procesos de resinas de adsorción e intercambio iónico son simples y la pureza del producto es alta, pero las resinas de intercambio iónico son fácilmente oxidables y la vida media de estas es corta. Además se añade la problemática del tratamiento de las resinas para su desecho o su regeneración.

Es importante mencionar que en los últimos años se han estado realizando estudios y desarrollando muchos avances dentro del campo de la ciencia de los materiales. Esto ha permitido la fabricación de membranas y de resinas de intercambio iónico con una mayor vida media.

La tendencia industrial actual para la preparación de peróxido de hidrógeno ultrapuro consiste en un primer proceso de destilación y posteriormente una combinación de los procesos de separación con membranas o intercambio iónico, con un proceso de adsorción mediante resinas.

Tecnología	Nº de Patente	Resumen
Destilación	US 5296104	"Process for obtaining purified aqueous hydrogen peroxide solutions", Signori, I., Glinos, K, 1994, Interlox S.A
	US 5456898	"Method for enrichment and purification of aqueous hydrogen peroxide solution" Shimokawa, S., Minamikawa, Y., Murakami, S., 1995, Mitsubishi Gas Chemimcal Co.
	US 5670028	"Process for preparing high purity hydrogen peroxide aqueous solution", Inaba, I., Ueno, Y., Watanabe, M., Nishida Y., 1997, UBE Industries
	US 5705040	"Process for preparing a substantially pure aqueous solution

		of hydrogen peroxide", Johnson, P., Mattila, T., Saari, K., 1998
Membranas	US 4879043	"Manufacture of high purity hydrogen peroxide by using reverse osmosis" Boughton, J.H., Butz, R.A., Cheng, HCT., Dennis, J.R., Hannon, B.T., Weigel, J.H., 1989, Du Pont
	US 5906738	"Apparatus and method for removing iimpurities from aqueous hydrogen peroxide" Morisaki, A., Sawaguri, Y., Matsuda, Y., 1999, Sumimoto Chemical Co. Ltd
	US 6333018	"Process for the industrial production of high purity hydrogen peroxide" Bianchi, U.P., Leone, U., Lucci, M., 2001
	US 6113798	"Process for the purification of hydrogen peroxide" Dhalluin, J.J. Wawrzyniak, J.J., Ledon, H., 2000, Air Liquide
	WOO 2005/033005	"Process for the purification of aqueous peroxide solutions, solutions obtainable thereby and their use" Owen, R., Bosse, J., Sell, M., 2005 Solvay
Intercambio iónico	US 4999179	"Method for purifying impure aqueous hydrogen peroxide solution" Sugihara, Y., Shimokawa, S., 1991, Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.
	US 5733521	"Process for producing purified aqueous hydrogen peroxide solution" Minamikawa, Y., Murakami, S., Hattori, M., 1998, Mitsubishi Gas Chemical Co.
	US 5932187*	"Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ionic exchange in beds having defined H/D ratios" Ledon, H., Devos, C, 1999, L'air Liquide
	US 5961947	"Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by the ion exchange by sequence: anionic-cationic-anionic-cationic" Ledon, H., Carre, M, Demay, D., Devos, C., Jeanin, S., 1999, Air Liquide
	US 6001324	"Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ion exchange in the presence of acetate



		ions" Ledon, H., Devos, C., 1999, L'air Liquide
	US 6054109	"Method of purifying aqueous solution of hydrogen peroxide" Saito, N., Izumi, M., 2000, Mitsubishi Chem. Co
	US 6537516	"Integrated method of preconditioning a resin for hydrogen peroxide purification and purifying hydrogen peroxide" Havlicek, M.D., Hoffman, J.G., Yuan, W., 2003, Air Liquide
	US 6783748	"Passing a charged aqueous hydrogen peroxide solution containing impurities through a purifier tower packed with an ion exchange resin, a chelate resin or adsorption resin to thereby purify the charged aqueous hydrogen peroxide solution" Tanaka, F., Adachi, T., Suzuki, T., Noguchi, M., Kobayashi, T., 2004, Santoku Chemical Industries Co. Ltd.
	US 6896867	"Process for producing a purified aqueous hydrogen peroxide solution" Tanaka, F., Sugawara, S., Adachi, T., Mine, K., 2003, Santoku Chemical Ind. Co. Ltd.
	US 6939527	"Method for the purification of hydrogen peroxide solutions" Oeter, D., Dusemund, C., Neumann, E., Freissler, K., Hostalek, M., 2005, Merck
Adsorción	US 5262058	"Purification of hydrogen peroxide" Morris, G.W., Feasey, N.D., 1993, Interlox Chemicals Ltd.
	US 5266298	"Process for removing iron from hydrogen peroxide" Manganaro, J.L, Gilibisco, D., Reed, J.R., Frianeza-Kullberg, 1993, FMC Corp.
	US 5232680	"Method for purifying hydrogen peroxide for microelectronic uses" Honing, H., Geigel, S., 1993, Peroxid Chemi GmbH
	US 5851505	"Method of producing purified aqueous solution of hydrogen peroxide" Nishide, Y., Minamikawa, Y., Kokubu, J., 1998, Mitsubishi Gas Chemical Co.
Intercambio	US 6296829	"Process for the aqueous purification of hydrogen peroxide"



iónico + Adsorción		containing impurities" Devos, C., Demay, D., 2001, L'air Liquide
	US 6540921	"Process for the purification of aqueous hydrogen peroxide solutions" Devos, C., Demay, D., Dulphy, H., 2003, L'air Liquide
	US 6939527	"For semiconductors; using anionic exchange resin; absorption" Oeter, D., Dusemund, C., Neumann, E., Freissler, K., Hostalek, M., 2005, Merck Patent GmbH
Cristalización	US 5932187	"Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ionic exchange in beds having defined H/D ratios" Ledon, H., Devos, C, 1999, L'air Liquide
	US 6001324	"Process for the preparation of an ultra pure hydrogen peroxide solution by ion exchange in the presence of acetate ions" Ledon, H., Devos, C., 1999, L'air Liquide
	US 6780206	"Continuous suspension crystallization with subsequent washing of crystals" Nordhoff, S., Creutz, M., Gross, S., Wagner, R., 2004, Degussa Ag.
Floculación	US 6649139	"Process for producing a purified aqueous hydrogen peroxide solution" Tanaka, F., Sugawara, S., Adachi, T., Mine, K., 2003, Santoku Chemical Ind. Co. Ltd.
Combinación de reactivos	US 5055286	"Process for preparing high purity hydrogen peroxide" Watanabe, S., Ohura, O., 1991, Tokai Denka Kogyo Kabushiki Kaisha
	US 6113798	"Process for the purification of hydrogen peroxide" Dhalluin, J.J. Wawrzyniak, J.J., Ledon, H., 2000, Air Liquide
	JP 2001080910	



3.2. OPTIMIZACIÓN

3.2.1. INTRODUCCIÓN A LA OPTIMIZACIÓN

La optimización es parte importante de la investigación operativa. Esta tiene sus orígenes en la segunda guerra mundial, y surge como necesidad a la gestión efectiva de recursos en las tareas militares y también como medio para la solución de problemas tácticos y para definir estrategias. La optimización ha sufrido un proceso evolutivo muy rápido.

Algunas técnicas como la programación lineal (LP), la programación dinámica (DP) son anteriores a la época de los 60, un ejemplo de esto es el método Simplex de programación lineal (1947) o el principio de optimalidad de Bellman que supuso la base de la programación dinámica de 1957. El desarrollo en 1984 por parte de Karmarkar de un método de punto interior para programación lineal ha permitido lograr grandes avances en la última década. Los últimos avances y estudios en este campo han sido tales que, como ejemplo ilustrativo, el optimizador CPLEX 3.0 de 1994 en comparación con el CPLEX 7.0 de 2000, requiere 28 veces más de tiempo utilizando el método simplex dual para la resolución de un problema lineal. Análogamente, la versión CPLEX 7.0 supone una mejora en cuanto a software y algorítmica de 10000 veces en comparación con la primera versión CPLEX 1.0. A esto hay que añadir que el rendimiento del hardware ha sufrido mejoras del mismo orden de magnitud.

La optimización consiste en la selección de la alternativa mejor, en algún sentido, de entre todas las alternativas posibles. La resolución de cualquier problema de este tipo se lleva a cabo en tres etapas. En la primera etapa se identifica el abanico de posibles decisiones susceptibles de tomarse, identificando todas las **variables** del problema a tratar. Las variables son generalmente de tipo cuantitativo y se busca que estas tomen valores que optimicen el objetivo. Desde un punto de vista funcional se pueden clasificar en variables independientes, principales o de control, y variables dependientes, auxiliares o de estado.

La segunda etapa consiste en un estudio de las decisiones, determinando cuales resultan admisibles y estableciendo el conjunto de **restricciones** del problema en

cuestión. Las restricciones representan un conjunto de relaciones expresadas mediante ecuaciones e inecuaciones que las variables designadas están obligadas a cumplir.

En una tercera etapa se calcula la relación coste/beneficio asociado a cada decisión admisible lo que supone la determinación de una **función objetivo** que asigna a cada conjunto posible de valores para las variables que determinan una decisión, un valor coste/beneficio. El conjunto de todos estos elementos define el problema de optimización.

Existen dos métodos de optimización: métodos clásicos (los aplicados en libros de optimización) y métodos metaheurísticos (ligados a la inteligencia artificial e imitan fenómenos observados en la naturaleza). En el grupo de los primeros se recogen métodos como la programación lineal, no lineal, entera mixta, dinámica, estocástica, etc. El segundo grupo recoge algoritmos evolutivos, el método del recocido simulado, búsquedas heurísticas o los sistemas multiagente. Se puede decir que los métodos clásicos buscan y garantizan un óptimo local mientras que los metaheurísticos buscan alcanzar un óptimo global aunque su alcance no se garantiza. Dentro de los métodos clásicos los distintos tipos de problemas de optimización se clasifican en función de la naturaleza de las funciones que intervienen y del tipo de variables que utilizan estas.

En la siguiente tabla aparecen reflejadas las expresiones matemáticas de algunos tipos de problemas de optimización dentro de los métodos de optimización clásicos.

Programación lineal (<i>linear programming</i>) LP	$\min_x c^T x$ $Ax = b$ $x \geq 0$ $x \in \mathbb{R}^n, c \in \mathbb{R}^n, A \in \mathbb{R}^{m \times n}, b \in \mathbb{R}^m$
Programación lineal entera mixta (<i>mixed integer programming</i>) MIP	$\min_x c^T x + d^T y$ $Ax + By = b$ $x, y \geq 0$ $x \in \mathbb{Z}^n, y \in \mathbb{R}^l, c \in \mathbb{R}^n, d \in \mathbb{R}^l$ $A \in \mathbb{R}^{m \times n}, B \in \mathbb{R}^{m \times l}, b \in \mathbb{R}^m$
Programación cuadrática (<i>quadratic programming</i>) QP	$\min_x c^T x + \frac{1}{2} x^T Q x$ $Ax = b$ $x \geq 0$ $x \in \mathbb{R}^n, c \in \mathbb{R}^n, A \in \mathbb{R}^{m \times n}$ $Q \in \mathbb{R}^{n \times n}, b \in \mathbb{R}^m$
Programación no lineal (<i>non linear programming</i>) NLP	$\min_x f(x)$ $g(x) = 0$ $h(x) \leq 0$ $l \leq x \leq u$ $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ $g, h : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$

Optimización no lineal sin restricciones	$\min_x f(x)$ $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$
Ajuste no lineal mínimo cuadrático	
Programación multiobjetivo (<i>multiobjective programming</i>)	$\min_x (f_1(x), \dots, f_k(x))$ $Ax = b$ $x \geq 0$ $x \in \mathbb{R}^n, c \in \mathbb{R}^n, A \in \mathbb{R}^{m \times n}, b \in \mathbb{R}^m$ $f_i(x) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$

El caso de estudio describe un proceso de la vida real, donde los problemas de programación rara vez tienen restricciones y funciones a optimizar lineales. Cuando el conjunto de restricciones, función objetivo, o ambos, son no lineales, se dice que se trata de un problema de programación no lineal (NLP). Esto se cumple, porque las ecuaciones del modelo de costes no son lineales.



En las optimizaciones multiobjetivo el problema que se plantea es cómo tratar varias funciones objetivo a la vez teniendo en cuenta que el óptimo para un objetivo no lo es para otro, son así pues objetivos en conflicto entre sí. Esta optimización enmarca la decisión multicriterio (multicriteria decision making MCDM) y será tratada en un capítulo posterior como herramienta para satisfacer la necesidad de optimizar los objetivos de maximizar beneficios económicos y maximizar la riqueza del producto.

3.2.2. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL

3.2.2.1. DEFINICIÓN

Para el caso de la programación no lineal, donde al menos una de las funciones involucradas en la formulación debe ser no lineal, cualquier vector $x \in \mathbb{R}^n$ que satisface las restricciones se denomina solución factible y el conjunto de todas las soluciones factibles se denomina región factible.

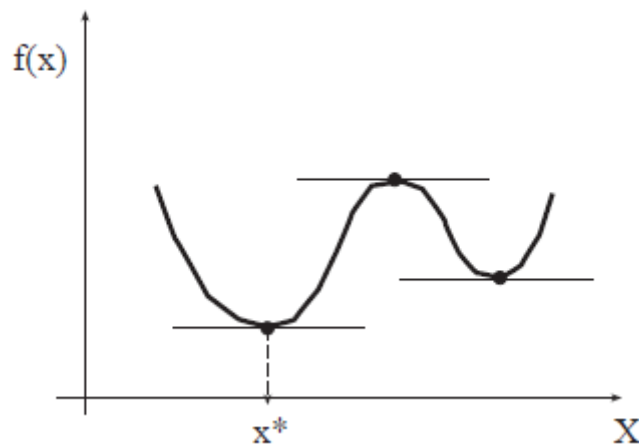
3.2.2.2. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL SIN RESTRICCIONES

Los problemas de optimización no lineal son más difíciles de resolver que los lineales. Este hecho se comprueba incluso en el caso más simple de minimizar una función de una variable en $\mathbb{R}$ (**sin restricciones**). Este problema se formula como:

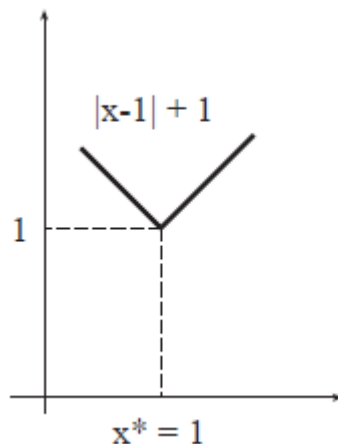
$$Z = f(x)$$

$$x \in \mathbb{R}$$

Fue Fermat el primero que planteó el estudio de la posición de las rectas tangentes para la determinación de máximos y mínimos. En la figura se muestra como existen una serie de mínimos donde la recta tangente alcanza una posición horizontal.



Cabe mencionar que este hecho hay veces que no se cumple puesto que la recta tangente que pasa por los mínimos relativos no es horizontal, tal y como se ilustra en el ejemplo siguiente:



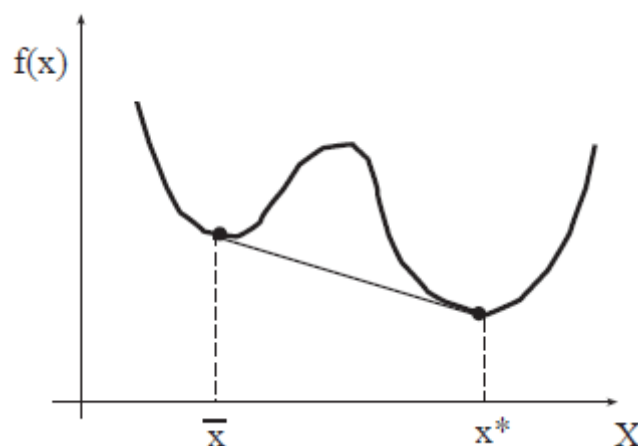
Existe pues una primera dificultad que reside en la caracterización de candidatos a mínimo. La función no necesariamente posee una recta tangente, para poseer una recta tangente la función tiene que ser diferenciable. También es importante resaltar que existen funciones no diferenciables que poseen mínimos en alguno de sus puntos pero este caso no es muy común.

La programación no lineal diferenciable no carece de dificultades. Esto se demuestra cuando queremos caracterizar candidatos a mínimos de una función y no los podemos determinar explícitamente como en el ejemplo siguiente:

$$f(x) = \frac{1}{10}x^2 + 10(\sin x - x \cos x) \quad (1)$$

Esta función es diferenciable en toda la recta real pero posee infinitos puntos donde la recta tangente es horizontal. Si se desea conocer la solución del problema se debería evaluar la función objetivo en todos ellos. Este hecho hace inviable la resolución del problema. Así pues con la existencia de infinitos candidatos y con la imposibilidad de generarlos explícitamente hace imposible conocer cuál de los mismos corresponde con un mínimo relativo o absoluto.

Una de las diferencias entre la programación lineal y no lineal es la existencia de mínimos locales o relativos. En ellos se optimiza la función objetivo en un entorno, pero no en toda la región factible.



En la figura anterior se observa una función que posee un mínimo local que no es un mínimo global. Los puntos que se encuentran dentro del intervalo $[x, x^*]$ están por encima del segmento que une el mínimo absoluto con el relativo. Aparece la condición de convexidad, la cual evita este comportamiento. Para que una función sea convexa, su trazo en cualquier intervalo debe quedar por debajo del segmento que une las imágenes de los extremos.

También es posible que el problema de programación no lineal no posea ninguna solución óptima, y esto puede ser motivado por dos razones:



1. La función no está acotada en la región factible S . Por ejemplo, la función de variable real $f(x) = x$, donde $x \in \mathbb{R}$ decrece sin límite a $-\infty$ cuando x tiende a $-\infty$:

$$\text{Infimo}_{x \in S} f(x) = -\infty$$

2. La función está acotada en S pero todavía no alcanza la mayor de las cotas inferiores en S . Este valor se denota como $\text{Infimo}_{x \in S} f(x)$. Por ejemplo la función $f(x) = e^{-x}$ está acotada en $S = \mathbb{R}$ y la mayor de las cotas inferiores es 0 pero no es alcanzada por $f(x)$.

En muchos casos es importante saber si existe al menos una solución del problema de optimización. Existen condiciones suficientes que lo garantizan, como la proporcionada por el teorema de Weierstrass, que garantiza la existencia de soluciones cuando f es una función continua y el conjunto factible S es cerrado y acotado.

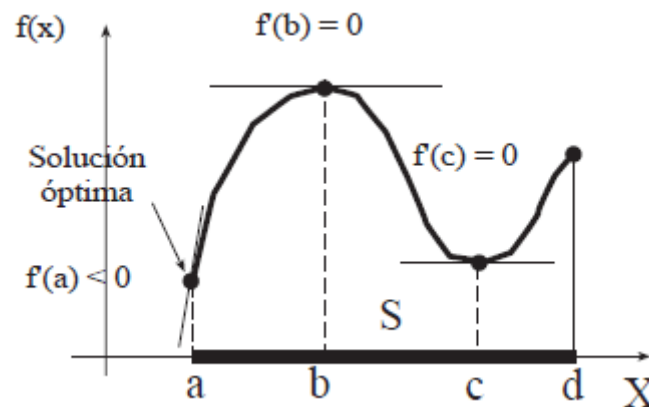
3.2.2.3. OPTIMIZACIÓN NO LINEAL CON RESTRICCIONES

Cuando existen ligaduras entre las variables o limitaciones en las mismas estamos hablando de problemas con restricciones. Unas están debidas a las ecuaciones del modelo, otras al rango permisible de unas variables y otras debidas a reglas de operación como inexistencias. En programas no lineales con restricciones de igualdad el método de resolución es el desarrollado por los multiplicadores de Lagrange. Este método consiste en transformar el problema en uno de optimización sin restricciones introduciendo las variables despejadas en la matriz Jacobiana.

Existen unas condiciones necesarias para que un PNL general **con restricciones** sea optimizable. Estas condiciones son conocidas como condiciones de optimalidad Karush-KuhnTucker (KKT) y deben ser satisfechas por todos los mínimos locales de la mayoría de los PNL y en concreto por sus mínimos globales.

3.2.2.4. CONDICIONES DE OPTIMALIDAD KARUSH-KUHN-TUCKER

Las condiciones KKT son una generalización del método de los multiplicadores de Lagrange y han permitido el desarrollo de muchos algoritmos computacionales y proporcionan un criterio de parada, permitiendo establecer cuando ha sido alcanzado un óptimo local restringido. En problemas diferenciables de optimización no restringida la condición necesaria para que una solución sea un mínimo local es que se anule el gradiente. Por el contrario esta propiedad no es cierta para problemas diferenciables restringidos. Este hecho se puede ver en la siguiente figura para el punto $x=a$.



Las condiciones de Karush–Kuhn–Tucker generalizan la condición necesaria desarrollada para problemas no restringidos a los problemas con restricciones. Condiciones KKT:

El vector $x \in \mathbb{R}^n$ satisface las CKKT para el PPNL si existe un par de vectores $\lambda \in \mathbb{R}^l$ y $\mu \in \mathbb{R}^m$ tales que:

$$\nabla f(x) + \sum_{k=1}^l \lambda_k \nabla h_k(x) + \sum_{j=1}^m \mu_j \nabla g_j(x) = 0 \quad (2)$$

$$h_k(x) = 0, k = 1, \dots, l \quad (a)$$

$$g_j(x) \leq 0, j = 1, \dots, m \quad (b)$$

$$\mu_j g_j(x) = 0, j = 1, \dots, m \quad (c)$$



$$\mu_j \geq 0, j = 1, \dots, m \quad (d)$$

Los vectores μ y λ se denominan multiplicadores de Kuhn-Tucker. La condición (a) se denomina condición de complementariedad, la condición (b) requiere la no negatividad de los multiplicadores y es llamada condición de factibilidad dual y (c) y (d) se denominan condiciones de factibilidad primal.

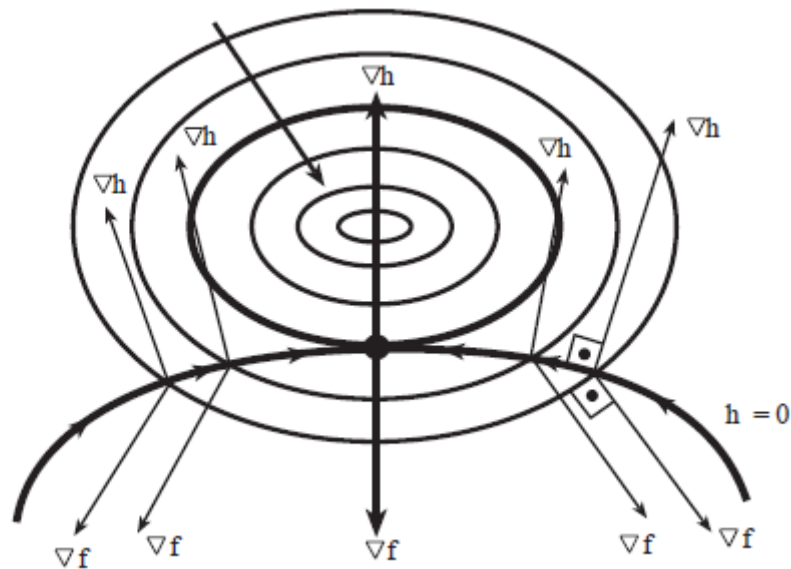
Si además el problema es convexo, es decir, h_k son funciones lineales afines, g_j son funciones convexas y f es convexo, entonces la condición anterior es también suficiente para que x sea un mínimo global (si f es estrictamente convexo, entonces el mínimo es único).

A continuación se tratará de mostrar la motivación de estas condiciones de optimalidad de primer orden para el caso de dos variables independientes.

- Caso de una restricción de igualdad:

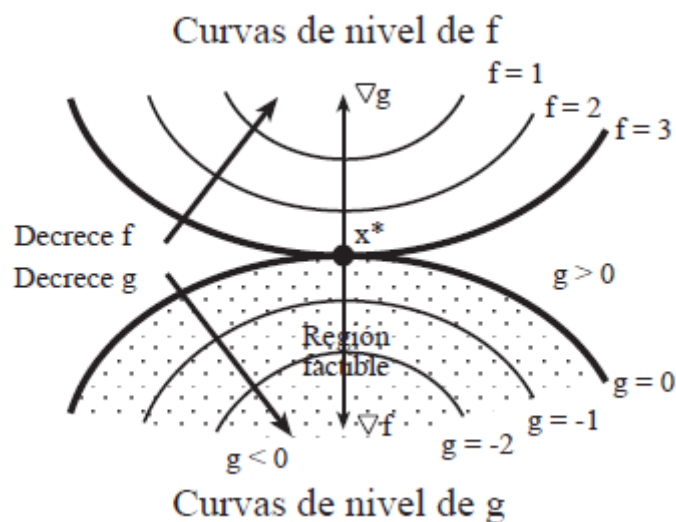
Considérese el caso de una restricción de igualdad. Satisfacer la restricción equivale a moverse a lo largo de la curva definida por esta restricción. Las curvas de nivel de la función objetivo son de tal forma que el valor de la función objetivo decrece cuando se lleva a cabo un desplazamiento a lo largo de esta curva según las direcciones de la figura. La proyección del gradiente de la función objetivo sobre el gradiente de la restricción en un punto dado es negativo. Este hecho indica que dicho desplazamiento disminuye el valor de la función objetivo. Esta proyección se incrementa con el desplazamiento hasta un valor máximo, que corresponde a un punto en el que la curva de nivel de la función objetivo y la de la restricción son tangentes, y por tanto, los gradientes de la función objetivo y de la restricción son paralelos (linealmente dependientes). Si se continuase con el desplazamiento, el valor de la función objetivo se incrementaría, lo que no es conveniente respecto a la perspectiva de minimizar dicha función objetivo. Como conclusión, el mínimo (local) se alcanza en un punto en el que el gradiente de la función objetivo y el de la

restricción son linealmente dependientes. Esto es lo que representan las condiciones de optimalidad de primer orden.



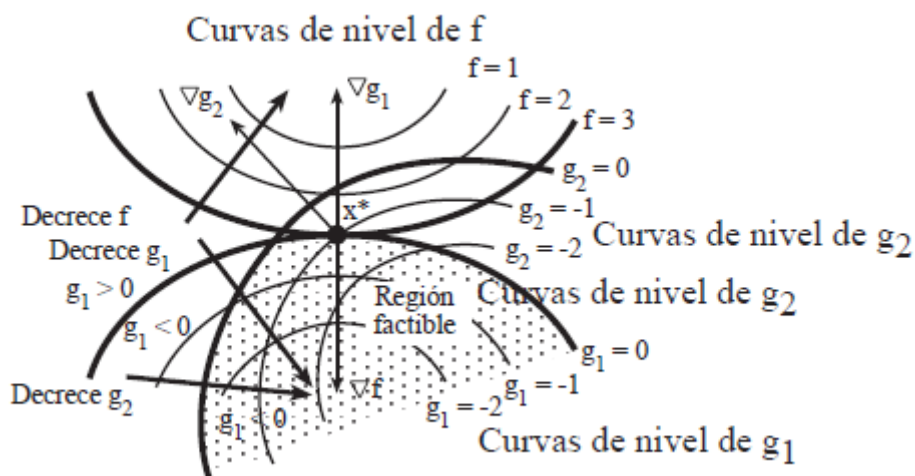
- Caso de una restricción de desigualdad:

Ahora se considerará el caso de una restricción de desigualdad, que separa el plano $\mathbb{R}^2$ en dos regiones. En una de ellas la restricción es satisfecha, mientras que en la otra no lo es. La región factible incluye esta región y la curva que define su frontera. Si el mínimo de la función objetivo se alcanza en el interior de la región factible, la restricción no está activa y el correspondiente multiplicador vale cero. Por el contrario, si el mínimo se alcanza en la frontera, la restricción está activa. En este caso, el problema es equivalente al obtenido al exigir que la restricción se satisfaga con igualdad, y por la discusión anterior, el gradiente de la función objetivo y de la restricción son paralelos en el mínimo. Además, estos vectores tienen sentidos opuestos debido a que la función objetivo aumenta cuando uno se mueve hacia el interior de la región mientras que la restricción tiende a ser negativa y por tanto a disminuir. El multiplicador es entonces positivo o cero. Esto es lo que nos dicen las condiciones de optimalidad en esta situación.



- Caso de dos restricciones de desigualdad:

La figura siguiente ilustra de forma análoga las condiciones KKT para el caso de dos restricciones de desigualdad y dos variables.



3.3.2.5. MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE NLP



Una vez comprobada la optimalidad del problema el siguiente paso es la resolución de la optimización. Para problemas de optimización con restricciones existen diversas familias de métodos, a continuación se resumen las más importantes:

1. Métodos duales: que resuelven el problema dual en lugar del primal.
2. Métodos de penalizaciones: que transforman el problema con restricciones en una sucesión de problemas sin restricciones. Las restricciones se introducen en la función objetivo mediante la llamada función de penalización–barrera y un adecuado parámetro de penalización.
3. Método de los multiplicadores o del Lagrangiano aumentado: éste es un método de penalizaciones (cuadráticas), en el que en lugar de incorporar las restricciones en la función objetivo se añaden a la función Lagrangiana.
4. Métodos de direcciones factibles: esta clase de métodos extiende los algoritmos de direcciones de descenso analizados en la sección anterior al caso de problemas con restricciones. En este contexto se fuerza a las direcciones de búsqueda, además de ser de descenso, a que den lugar a desplazamientos dentro de la región factible.
5. Métodos de programación cuadrática secuencial: que resuelven una sucesión de problemas cuadráticos que aproximan iterativamente al problema original.

En el presente trabajo se utiliza una herramienta de programación informática, la cual analiza el conjunto función objetivo y restricciones y concluye si el problema es optimizable o no, luego la optimalidad es una cuestión exenta de análisis en el presente trabajo. El método de resolución de la herramienta informática será descrito más adelante.

3.2.3. OPTIMIZACIÓN MULTIOBJETIVO

Los problemas de optimización multiobjetivo (MOOP) disponen de más de una función objetivo. En el proceso de toma de decisiones se hace necesaria la optimización de varios objetivos a la vez, y muchas veces estos objetivos están enfrentados entre sí: el decremento de uno supone un incremento del otro y viceversa. Esta idea confronta



con lo que son los problemas de un único objetivo, ya que el resultado óptimo queda definido de manera clara. Intuitivamente se podría pensar en la idea de encontrar la solución óptima para cada una de las funciones objetivo, pero esta idea puede ser errónea, ya que en lugar de encontrar una solución óptima correspondiente a todo el conjunto, encontraremos un conjunto de soluciones comprometidas. Debido a la no existencia de metodologías de búsqueda de soluciones óptimas para este tipo de problema, estos han sido tratados en la mayoría de los casos como problemas de optimización mono objetivo, con la diferenciación notable entre los algoritmos de optimización que emplea cada tipo de problema.

3.2.3.1. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La optimización multiobjetivo es una parte inherente de la teoría de equilibrio económico y como tal, sus orígenes suelen atribuírsele al famoso tratado de La Riqueza de las Naciones, de Adam Smith, el cual data de 1776.

En 1944, John von Neumann y Oskar Morgenstern mencionaron haberse topado con un problema de optimización en economía que era una “mezcla peculiar y desconcertante de varios problemas en conflicto entre sí” que no podían resolverse con los métodos matemáticos clásicos de optimización.

En 1951, Tjalling C. Koopmans editó un libro llamado Activity Analysis of Production and Allocation, donde se usó por primera vez el concepto de vector “eficiente” de una manera significativa.

Los orígenes de los fundamentos matemáticos de la optimización multiobjetivo se remontan al período de 1895 a 1906 en que George Cantor y Felix Hausdorff establecieron los fundamentos de los espacios ordenados de infinitas dimensiones.

Sin embargo, fue el concepto de problema del vector máximo introducido por Harold W. Kuhn y Albert W. Tucker (1951) el que permitió que la optimización multiobjetivo pudiese convertirse en una disciplina matemática propia.

Es bien conocido el hecho de que las famosas condiciones de optimalidad atribuidas a Kuhn y Tucker ya habían sido planteadas y demostradas por W. Karush en una tesis de maestría no publicada que data de 1939.



Kenneth J. Arrow realizó un trabajo pionero muy importante en los 1950s, usando el concepto de puntos admisibles y planteando su famoso teorema sobre la toma de decisiones multicriterio. Sin embargo, la teoría de optimización multiobjetivo permaneció prácticamente sin avances durante los años 1950. Fue hasta los años 1960 que se consolidaron los fundamentos de esta nueva disciplina y se le tomó en serio por los matemáticos puros cuando Leonid Hurwicz generalizó los resultados de Kuhn y Tucker a espacios vectoriales topológicos. Tal vez el resultado más importante de los años 1950 sea el desarrollo de la Programación por Metas (Goal Programming) introducida por Abraham Charnes y William Wager Cooper en 1957.

La aplicación de optimización multiobjetivo a dominios fuera de la economía comenzó con el trabajo de Koopmans (1951) en teoría de la producción y con el trabajo de Marglin (1967) en planeación de recursos hidráulicos. La primera aplicación reportada en la literatura de ingeniería es un artículo de Zadeh publicado a principios de los años 1960. Sin embargo, el uso de la optimización multiobjetivo solo se generalizó hasta los años 1970.

3.2.3.2. DEFINICIÓN DE PROBLEMA MULTIOBJETIVO (MOOP)

Un problema de optimización multiobjetivo se define como:

$$\text{Maximizar} - \text{minimizar } f(x)$$

$$\text{Sujeto a: } g(x) \leq 0$$

$$h(x) = 0$$

Donde $x \in \mathbb{R}^n$, $f(x) \in \mathbb{R}^k$, $g(x) \in \mathbb{R}^m$ y $h(x) \in \mathbb{R}^p$.

Como se puede notar, no tenemos un único objetivo sino un conjunto de k funciones objetivos. La meta es cumplir con todos los objetivos “de la mejor manera posible”. Para los problemas de optimización multiobjetivo contamos usualmente con objetivos contradictorios. De manera informal, dos objetivos son contradictorios cuando el



decremento en un objetivo (minimización) representa el incremento en el otro (maximización).

El **espacio de soluciones** estará definido por las restricciones mostradas en el problema anterior, el cual denotaremos por D .

Espacio solución factible: el espacio de soluciones factibles D_f se define como el conjunto de soluciones x que satisface todos los requerimientos del problema:

$$D_f = \{x \in D: g(x) \leq 0, \quad h(x) = 0\}$$

Espacio objetivo: es la imagen de D_f , es decir, la región factible del espacio objetivo, y se denota por:

$$Z_f = f(D_f) = \bigcup_{x \in D_f} \{z = f(x)\}$$

Soluciones eficientes: Sea x una solución del espacio de soluciones factibles D_f . x es una solución eficiente (para un problema donde se asume que todas las funciones objetivos son de minimización) si no existe otra solución $x, \in D_f$ tal que $f(x,) \leq f(x)$ con al menos una igualdad estricta para un elemento del vector $f(x)$. Si $f(x,) \leq f(x)$ entonces obtenemos soluciones débilmente eficientes.

Las soluciones débilmente eficientes no son tratadas usualmente porque ellas pueden ser dominadas por otras soluciones eficientes. La mejor decisión es buscar la solución más privilegiada entre las soluciones eficientes de un MOOP. En ausencia de cualquier otra información, ninguna de estas soluciones puede ser mejor que otra.

Usualmente el tomador de decisiones necesita disponer de información adicional para así identificar la solución “preferida”.

El problema de optimización multiobjetivo consiste en hallar los vectores x que tengan el “mejor valor” de $f(x)$. En general, y según ya se ha introducido, no existe un único mejor valor, sino un conjunto de soluciones. Entre éstas, ninguna se puede considerar mejor a las demás si se tienen en cuenta todos los objetivos al mismo tiempo. Este



hecho deriva de que puede existir (y generalmente existe) conflicto entre los diferentes objetivos que componen el problema. Por ende, al tratar con MOOP se precisa de un nuevo concepto de “óptimo”.

3.2.3.3. DOMINANCIA

Cuando resolvemos problemas de optimización multiobjetivo, tenemos que hallar una multitud de soluciones. Solo un subconjunto pequeño de estas soluciones será de interés. Para una solución de interés, existe una relación de dominancia entre la solución considerada y las demás soluciones. Esto se define como sigue:

Dominancia: Sean x^1, x^2 soluciones del espacio objetivo, x^1 domina a otra solución x^2 si se cumplen las siguientes condiciones:

1. La solución x^1 es al menos mejor que x^2 para todos los objetivos, ó $f(x^1) \preceq f(x^2)$.
2. La solución x^1 es estrictamente mejor que x^2 en al menos un objetivo, ó $f_{\bar{i}}(x^1) < f_{\bar{i}}(x^2)$ para un $\bar{i}$ fijo, $\bar{i} \in 1, \dots, K$

Si cualquiera de las condiciones es violada, la solución x^1 no domina a la solución x^2 . Si x^1 domina a x^2 (matemáticamente $x^1 \preceq x^2$), se acostumbra todavía a escribir de la siguiente manera:

- x^2 es dominada por x^1 ;
- x^1 no es dominada por x^2 , ó
- x^1 es no inferior para x^2 .

La Definición anterior de dominancia, define la relación de dominancia entre un par de soluciones. Hay tres posibilidades que se pueden dar entre dos soluciones 1 y 2.

1. La solución 1 domina a la solución 2
2. La solución 1 es dominada por la solución 2



3. Las soluciones 1 y 2 no son dominadas por ninguna otra. Ahora discutimos las diferentes relaciones binarias del operador dominancia.

Reflexiva: La relación de dominancia no es reflexiva, así, cualquier solución p no es dominada por sí misma. La segunda condición de la Definición de dominancia toma en consideración que no se cumpla esta propiedad.

Simétrica: La relación de dominancia no es simétrica, porque $p \preceq q$ no implica $q \preceq p$. De hecho, el opuesto es cierto. Esto es, si q domina a p , entonces q no domina a p . La relación de dominancia es asimétrica.

Antisimétrica: La relación de dominancia no es simétrica, es decir, es antisimétrica.

Transitiva: La relación de Dominancia es transitiva. Esto es porque si $p \preceq q$ y $q \preceq r$ entonces $p \preceq r$.

Hay otras propiedades interesantes que la relación de dominancia posee. Si la solución p no domina a la solución q , esto no implica que q domina a p . Como hemos visto, la relación de dominancia cumple solo la relación de transitividad, por tanto podemos decir que no es una relación de orden. Más aún la relación de dominancia no es una relación de orden parcial en el sentido general, por no ser reflexiva ni antisimétrica.

Dominancia Fuerte: Una solución x^1 domina fuertemente a una solución x^2 si la solución x^1 es estrictamente mejor que la solución x^2 en todos los objetivos.

Dominancia Débil: Entre un conjunto de soluciones del espacio objetivo Z_f , el conjunto de soluciones Z_f^1 de no dominancia débil es aquel que para cualquier otro miembro de Z_f no es fuertemente dominado.

3.2.3.4. OPTIMALIDAD DE PARETO



Dado un conjunto finito de soluciones, podemos hacer todas las posibles comparaciones de manera par y hallar así las soluciones no dominadas y verificar cuáles de las soluciones son no dominadas con respecto a las otras. Finalmente, tendremos un conjunto de soluciones tal que cualquiera dos soluciones no son dominadas por las demás. Este conjunto también tiene otra propiedad. Para cualquier otra solución que no está en dicho conjunto, podremos hallar una solución en el conjunto la cual domina a la que está fuera de dicho conjunto. Dicho conjunto tiene un nombre especial y es llamado el conjunto no dominado, el cual es subconjunto del conjunto de soluciones.

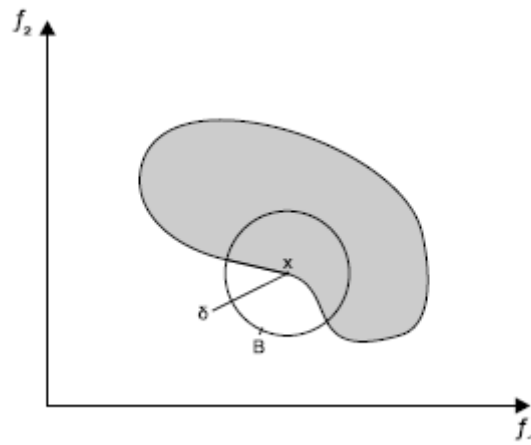
Entre un conjunto de soluciones del espacio objetivo Z_f , el conjunto no dominado Z^* es aquel que no es dominado por cualquier otro miembro de Z_f . Si Z_f es el espacio $\mathbb{R}^n$, el conjunto no dominado Z^* es llamado Frente de Pareto.

Optimalidad global de Pareto: Una solución x es globalmente óptima en el sentido Pareto, si no existe cualquier otra solución x' , que sea dominada por la solución x .

Dominancia global: El conjunto de no dominancia de todo el espacio objetivo Z_f es un conjunto de pareto óptimo global (conjunto óptimo de pareto).

Optimalidad local de pareto: Una solución x es localmente óptima en el sentido Pareto, si existe un $\delta > 0$ tal que no hay una solución x' que domine a x con $x' \in \mathbb{R}^n(x, \delta)$ donde $B(x, \delta)$ representa una bola de centro x y radio δ .

Una solución x es localmente óptima en el sentido Pareto y esta es óptima en el sentido Pareto con una restricción en el conjunto $\mathbb{R}^n$.



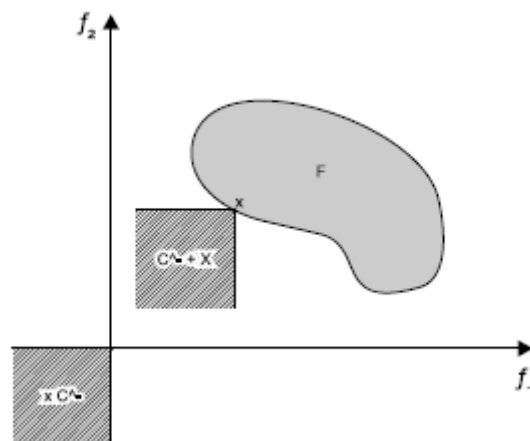
Optimalidad local de Pareto

Cono Negativo: Un cono negativo es definido en $\mathbb{R}^k$ de la siguiente forma:

$$C^- = \{x: f(x) \in \mathbb{R}^k \text{ y } f(x) \leq 0\} \quad (3)$$

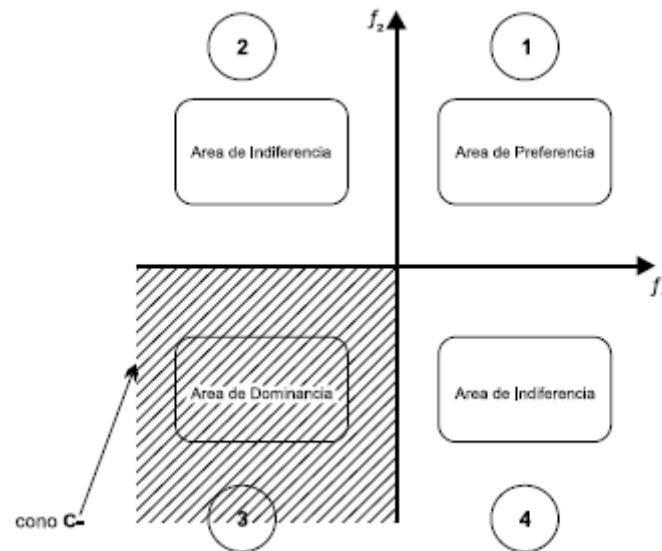
Teorema de contacto: Una solución x es óptima en el sentido Pareto para un problema de optimización multiobjetivo con funciones objetivos de minimización (figura inferior), si:

$$(C^- + x) \cap Z_f = \{x\} \quad (4)$$



Cuando aplicamos la definición de dominancia para un problema donde todas las funciones objetivos se desean minimizar, podríamos definir cuatro áreas. Así

podríamos asociar un nivel de preferencia para cada área. La Figura siguiente usa una definición seccionada haciendo uso del cono negativo y se extiende a lo largo de todo el espacio.



Nivel de preferencia y relación de dominancia

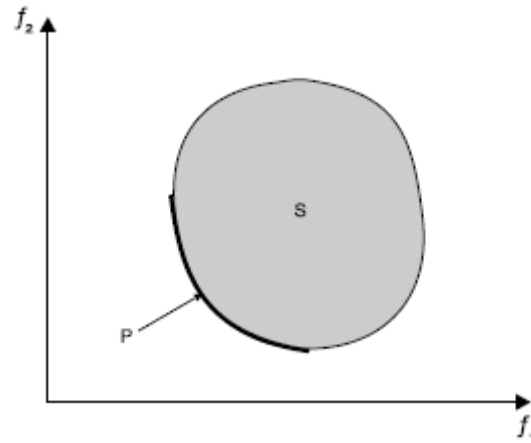
Por ejemplo, si en esta figura es centrada una solución A y comparamos esta con una solución B, tendríamos las siguientes posibilidades:

- La solución B perteneciera al área 1, entonces la solución A es preferida a la solución B.
- La solución B perteneciera al área 3, entonces la solución A es dominada por la solución B.
- La solución B perteneciera al área 2 o 4, entonces no podríamos decir si preferiríamos la solución A en comparación a la solución B, o viceversa.

Frente de pareto: Imaginemos que tenemos un problema con dos funciones objetivos (minimizar f_1 y minimizar f_2 sobre las restricciones $g(x) \leq 0$ y $h(x) = 0$).

- Denotamos por S el conjunto de valores del par $(f_1(x), f_2(x))$ cuando x respecto a las restricciones $g(x)$ y $h(x)$.

- Denotamos por P el frente pareto.



Frente de pareto

Una propiedad notable es que obtenemos ciertas formas dependiendo del tipo de problema que sea tratado aquí. El frente de pareto mostrado en la figura anterior es para el caso de minimización de dos funciones objetivos, este tipo de frente de pareto es típico de un problema multiobjetivo min-min, con un espacio solución convexo. Dos puntos característicos asociados con una el frente de pareto son los siguientes:

Punto Ideal: las coordenadas de este punto son obtenidas por minimización de cada función objetivo por separado.

Punto Nadir: las coordenadas de este punto corresponden al peor valor obtenido por cada función objetivo cuando el conjunto solución es restringido al frente de pareto.

El punto ideal es usado en gran parte de métodos de optimización como un punto referencia. El punto Nadir es usado para restringir el espacio de búsqueda en métodos de optimización interactivos.

3.2.3.5. MÉTODOS DE SOLUCIÓN DE MOOP

Los métodos para la resolución de MOOP son divididos en cinco conjuntos que son los siguientes:



1. Métodos Escalares
 - 1.1. Método de la suma ponderada de pesos (The weighting method).
 - 1.2. **Método de ϵ -restricciones** (ϵ -Constraint Method).
 - 1.3. Método de Programación por metas (Goal Programming method).
 - 1.4. Método Lexicográfico.
2. Métodos Interactivos
3. Métodos Difusos
4. Métodos Metaheurísticos
5. Métodos de Decisiones

Además de esta clasificación existen tres familias de métodos de resolución:

1. Métodos a priori: con estos métodos, el tomador de decisiones define el espacio de solución a ser aplicado (el tomador de decisiones expone las preferencias a cumplir) antes de correr el método de optimización. En esta familia, están la mayoría de los métodos agregativos (donde las funciones objetivos son convertidas en una función objetivo).
2. Métodos Progresivos: para estos métodos, el tomador de decisiones mejora el espacio de solución, el cual es alcanzado durante la corrida del método de optimización. En esta familia se hayan los métodos interactivos.
3. Métodos a posteriori: con estos métodos, el tomador de decisiones deja que el espacio de solución sea alcanzado por el método de optimización. Los métodos de esta familia producen al final del método de optimización, un frente de pareto.

3.3. DESCRIPCIÓN

El presente apartado responde a la necesidad de conocer el estado actual de trabajos o estudios similares al desarrollado dentro del campo de la química y de los procesos químicos. En el subcapítulo de Descripción, se realiza un análisis con la ayuda de una

base de datos, en este caso *Scholar Google*, de artículos, libros o patentes que pueden tener o no relación con el caso de estudio.

Se ha seleccionado este buscador de artículos porque es el más completo y el que dispone de una base de datos mayor, ya que utiliza también el fondo de textos de la UC. Otras opciones eran el uso de bases de datos como Elsevier, o de AIChe, pero los resultados que arrojaban estos buscadores eran escasos.

El modo de proceder para la realización de este análisis es, en un primer paso, introducir distintos criterios de búsqueda mediante el uso de 3 o 4 palabras clave que acoten la búsqueda, realizando una combinación entre estas, pudiendo así elaborar una tabla con los principales resultados de cada criterio de búsqueda. En un primer caso se trató de hacer un recuento total de artículos y del número de estos que guardan relación con el presente trabajo, para así poder crear una idea esclarecedora sobre si el tema desarrollado goza de muchos estudios o patentes a nivel mundial o por el contrario es algo novedoso y raro o único. Esta idea se presume un tanto irrealizable pues las búsquedas arrojan en ocasiones más de 30.000 resultados y es imposible el análisis de cada uno de ellos.

La opción alternativa ha sido aprovechar el motor de búsqueda de *Scholar Google*, que presumiblemente muestra las diez primeras búsquedas como las más adecuadas al contenido del criterio de búsqueda, y realizar el análisis de estas diez primeras búsquedas únicamente.

De los diez artículos analizados se muestra tanto el nombre de los mismos como la fecha de publicación, el autor o el nivel de relación con el estudio tratado. Este nivel de relación puede tomar tres posibles valores: Nulo, bajo, intermedio o alto. Se clasificará como nulo cuando, aun conteniendo las tres palabras clave del criterio de búsqueda, el estudio no guarde relación ninguna con el buscado, esto es, utilice un proceso distinto, distinta materia prima y no realice un estudio de optimización. Se clasificará como bajo si bien uno de los factores anteriormente citados, proceso o materia prima empleado es el mismo o realiza un estudio de optimización. En el caso de que dos de estos

criterios se cumplan el nivel de relación será intermedio. Si el estudio analizado cumple con los tres criterios de búsqueda el nivel de relación será alto, lo que significa que existen estudios muy parecidos al desarrollado y la posibilidad de aportar algo nuevo se reduce. A continuación se muestran las tablas que recogen los resultados obtenidos empleando los distintos criterios de búsqueda empleando el buscador ya especificado.

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	HYDROGEN PEROXIDE - SEMI - OPTIMIZATION			
1	Enhanced electrochemical performance in the development of the aluminum /hydrogen peroxide semi-fuel cell	EG Dow, RR Bessette, GL Seebach	1997	Nulo
2	Optimization of the magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for long duration testing	MG Medeiros, RR Bessette, CM Deschenes	2001	Bajo
3	Aluminum–hydrogen peroxide fuel-cell studies	DJ Brodrecht, JJ Rusek	2003	Nulo
4	Development and characterization of a novel carbon fiber based cathode for semi-fuel cell applications	RR Bessette, MG Medeiros, CJ Patrissi	2001	Nulo
5	Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicles	GH Thorpe, LJ Kricka, SB Moseley	1985	Nulo
6	The alkaline aluminium hydrogen peroxide semi-fuel cell for the HUGIN 3000 autonomous underwater vehicle	O Hasvold, KH Johansen	2002	Nulo
7	Phenols as enhancers of the chemiluminescent horseradish peroxidase-luminol-hydrogen peroxide reaction: application in luminescence-monitored enzyme immunoassays.	GH Thorpe, LJ Kricka, SB Moseley	1985	Nulo



8	Tackling contamination of the hospital environment by methicillin-resistant <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA): a comparison between conventional terminal cleaning and hydrogen peroxide vapour decontamination	GL French, JA Otter, KP Shannon	2004	Nulo
9	The alkaline aluminium/hydrogen peroxide power source in the Hugin II unmanned underwater vehicle	O Hasvold, KH Johansen, O Mollestad	1999	Nulo
10	Selective etching of GaAs and AlO. 30Ga0. 70As with citric acid/hydrogen peroxide solutions	C Juang, KH Kuhn, RB Darling	1990	Nulo

Criterio de búsqueda: Hydrogen peroxide-SEMI-Optimization

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	OPTIMIZATION - HYDROGEN PEROXIDE - PURIFICATION			
1	Serum triglycerides determined colorimetrically with an enzyme that produces hydrogen peroxide.	P Fossati, L Prencipe	1982	Bajo
2	Enzymatic determination of total serum cholesterol	CC Allain, LS Poon, CSG Chan	1974	Nulo
3	Determination of subnanomolar levels of hydrogen peroxide in seawater by reagent-injection chemiluminescence detection	J Yuan, AM Shiller	1999	Bajo
4	Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater	W Song, V Ravindran, M Pirbazari	2008	Bajo

5	Analysis and Optimization of Copper-Catalyzed Azide–Alkyne Cycloaddition for Bioconjugation	V Hong, SI Presolski, C Ma	2009	Nulo
6	Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes	K Hernadi, A Siska, L Thien- Nga	2001	Bajo
7	Phenols as enhancers of the chemiluminescent horseradish peroxidase-luminol-hydrogen peroxide reaction: application in luminescence-monitored enzyme immunoassays.	GH Thorpe, LJ Kricka, SB Moseley	1985	Nulo
8	Hematin as a peroxidase substitute in hydrogen peroxide determinations	G Zhang, PK Dasgupta	1992	Nulo
9	Highly selective olefin epoxidation with the bicarbonate activation of hydrogen peroxide in the presence of manganese(III) <i>meso</i> -tetraphenylporphyrin complex: Optimization of effective parameters using the Taguchi method	HH Monfared, V Aghapoor, M Ghorbanloo	2010	Bajo
10	Chemiluminescent method for determination of hydrogen peroxide in the ambient atmosphere	GL Kok, TP Holler, MB Lopez	1978	Bajo

Criterio de búsqueda: Optimization – Hydrogen Peroxide – Purification

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	HYDROGEN PEROXIDE - PURIFICATION - MEMBRANES			
1	Mechanism of superoxide and hydrogen peroxide formation by fumarate reductase, succinate dehydrogenase, and aspartate	KR Messner, JA Imlay	2001	Bajo

	oxidase			
2	Ascorbate peroxidase—a hydrogen peroxide-scavenging enzyme in plants	K Asada	1992	Bajo
3	Purification of all forms of HeLa cell mitochondrial DNA and assessment of damage to it caused by hydrogen peroxide treatment of mitochondria or cells	Y Higuchi, S Linn	1995	Nulo
4	A vanadate-stimulated NADH oxidase in erythrocyte membrane generates hydrogen peroxide	S Vijaya, FL Crane, T Ramasma	1984	Nulo
5	Monodehydroascorbate reductase in spinach chloroplasts and its participation in regeneration of ascorbate for scavenging hydrogen peroxide	MA Hossain, Y Nakano, K Asada	1984	Nulo
6	A novel isoenzyme of ascorbate peroxidase localized on glyoxysomal and leaf peroxisomal membranes in pumpkin	K Yamaguchi, H mori	1995	Nulo
7	Positive control of a regulon for defenses against oxidative stress and some heat-shock proteins in Salmonella typhimurium	MF Christman, RW Morgan, FS Jacobson, BN Ames	1985	Nulo
8	Activation by ATP of calcium-dependent NADPH-oxidase generating hydrogen peroxide in thyroid plasma membranes	Y Nakamura, S Ogihara	1987	Nulo
9	Method and apparatus for electrochemical energy production	A Winsel	1982	Bajo
10	Hydrogen peroxide homeostasis: activation of plant catalase by calcium/calmodulin	T Yang, BW Poovaiah	2002	Bajo

Criterio de búsqueda: Hydrogen Peroxide – Purification – Membranes

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	OPTIMIZATION - HYDROGEN PEROXIDE - MEMBRANES			
1	Optimization of an inorganic/bio-organic matrix for the development of new glucose biosensor membranes	S Poyard, N Jaffrezic-Renault, C Martelet, Scosnier	1998	Bajo
2	Amperometric biosensor for glutamate using Prussian blue-based “artificial peroxidase” as a transducer for hydrogen peroxide	AA Karyakin	2000	Nulo
3	Optimization of a polypyrrole glucose oxidase biosensor	G Fortier, E Brassard, D Belanger	1990	Bajo
4	Catalytic materials, membranes, and fabrication technologies suitable for the construction of amperometric biosensors	JD Newman, SF White, IE Tothill	1995	Bajo
5	Poly(vinyl chloride), polysulfone and sulfonated polyether-ether sulfone composite membranes for glucose and hydrogen peroxide perm-selectivity in amperometric biosensors	Y Benmakroha, I Christie, M Desai, P Vadgama	1996	Bajo
6	Methods of detection of vascular reactive species nitric oxide, superoxide, hydrogen peroxide, and peroxynitrite	MM Tarpey, I Fridovich	2001	Nulo
7	Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process	JM Campos-Martín, G Blanco-Brieva	2006	Bajo
8	Iron and free radical oxidations in cell membranes	FQ Schafer, SY Qian, GR	2000	Nulo

		Buettner		
9	Acetylcholine biosensor involving entrapment of two enzymes. Optimization of operational and storage conditions	R Rouillon, N Mionetto, JL Marty	1992	Bajo
10	Prussian Blue-based artificial peroxidase as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors	AA Karyakin, EE Karyakina	1999	Nulo

Criterio de búsqueda: Optimization - Hydrogen Peroxide– Membranes

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	OPTIMIZATION - HYDROGEN PEROXIDE - REVERSE OSMOSIS			
1	< i> N</i>-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC–MS/MS	MH Plumlee, M LópezMesas, A Heidelberger, KP Ishida	2008	Bajo
2	Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation	L Lunar, D Sicilia, S Rubio, D Pérez-Benito, U Nickel	2000	Nulo
3	Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology	I Arslan-Alaton, G Tureli, T Olmez-Hanci	2009	Nulo

4	Hybrid Organic/Inorganic Reverse Osmosis (RO) Membrane for Bactericidal Anti-Fouling. 1. Preparation and Characterization of TiO ₂ Nanoparticle Self-Assembled Aromatic Polyamide Thin-Film-Composite (TFC) Membrane	SY Kwak, SH Kim, SS Kim	2001	Bajo
5	Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill	D Hermosilla, N Merayo, R Ordoñez, A Blanco	2012	Bajo
6	Advances in water treatment by adsorption technology	I Ali, VK Gupta	2007	Nulo
7	Analysis, modelling and simulation of hydrogen peroxide ultrapurification by multistage reverse osmosis	R Abejon, A Garea, A Irabien	2012	Alto
8	Integrated countercurrent reverse osmosis cascades for hydrogen peroxide ultrapurification	R Abejon, A Garea, A Irabien	2012	Alto
9	Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate	H Hasar, SA Unsal, U Ipek, S Karatas, O Cinar	2009	Medio
10	Optimum design of reverse osmosis systems for hydrogen peroxide ultrapurification	R Abejon, A Garea, A Irabien	2012	Alto

Criterio de búsqueda: Optimization - Hydrogen Peroxide– Reverse Osmosis

	Artículo	Autor	Año	Nivel de relación
Criterio	PURIFICATION - HYDROGEN PEROXIDE - REVERSE OSMOSIS			
1	Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced	VV Goncharuk, DD Kucjeruk,	2002	Medio

	reverse osmosis	VM Kochkodan		
2	Manufacture of high purity hydrogen peroxide by using reverse osmosis	JH Boughton, RA Butz, HCT Cheng, JR Dennis	1989	Medio
3	Process for the industrial production of high purity hydrogen peroxide	UP Bianchi, U Leone, M Lucci	2001	Medio
4	< i> N</i>-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC–MS/MS	MH Plumlee, M López-Mesas, A Heidberger, KP Ishida	2008	Bajo
5	Control of biological growth in reverse osmosis permeators	LE Applegate, GE Bettinger, HW Pohland	1981	Bajo
6	Process for the purification of hydrogen peroxide	JM Dhalluin, H Ledon, JJ Wawrzyniak	1998	Medio
7	Identification of bacteria in drinking and purified water during the monitoring of a typical water purification system	VTC Penna, SAM Martins, PG Mazzola	2002	Bajo
8	Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO ₂ and UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ photocatalysis	ES Elmolla, M Chaudhuri	2010	Nulo
9	Peritoneal dialysis system using reverse osmosis purification device	WP Frederick, RH Helgren, RJ Kruger	1996	Bajo
10	Ultrapurification of hydrogen peroxide solution from ionic metals impurities to semiconductor grade by reverse osmosis	R Abejón, A Garea, A Irabien	2010	Alto

Criterio de búsqueda: Purification - Hydrogen Peroxide– Reverse Osmosis

La amplia mayoría de los artículos mostrados guardan un nivel de relación nulo o bajo con respecto al trabajo desarrollado. Muchos de estos artículos tratan el peróxido de hidrógeno no como elemento principal del proceso, sino como elemento accesorio del proceso, como un mecanismo o herramienta para la consecución de un fin o proceso. Otros de los artículos tratan de los mecanismos de formación, determinación o descomposición del peróxido de hidrógeno. Por otra parte, otros de los artículos mostrados tratan del barrido del H_2O_2 , de la detección de este, de alguno de sus métodos de producción o de otros diversos usos de la tecnología de la ósmosis inversa (bactericidas).

Los artículos con un nivel de relación medio desarrollan estudios como por ejemplo la utilización de la ósmosis inversa, tanto en procesos de purificación como en otros procesos. Así mismo también se muestran estudios sobre procesos de eliminación de sustancias orgánicas. Los artículos que guardan un nivel de relación alto realizan un análisis minucioso de los tipos de modelos de sistemas de cascadas con membranas de ósmosis inversa así como estudios de los tipos de membranas y criterios para la mejor selección de estas para este tipo de proceso. También desarrollan el modelado y análisis de un proceso de purificación de membranas en cascada que emplea ecuaciones también utilizadas en el presente trabajo. Alguno de estos artículos ha sido utilizado como apoyo para el planteamiento y resolución del problema planteado.

Tras analizar los resultados mostrados bajo distintos criterios de búsqueda, se puede llegar a la conclusión, de que existen pocas fuentes de información y que los estudios que tratan la purificación de peróxido de hidrógeno mediante cascadas de membranas por ósmosis inversa son muy escasos, y que estos sólo son desarrollados por un grupo de investigadores. Esta escasez de artículos muestra, o bien una carente base de aplicación industrial de esta tecnología o bien un hermetismo industrial sobre el conocimiento de la técnica favorecido por un mundo donde las patentes y el

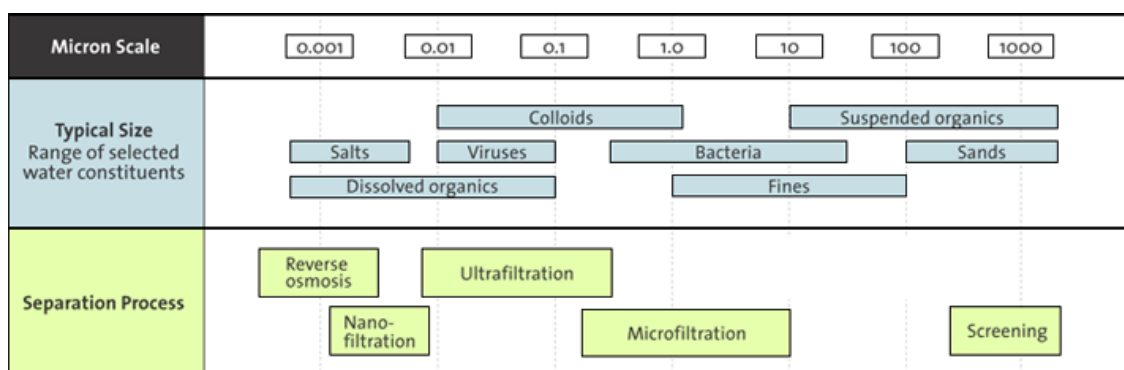


secretismo están a la orden del día, donde las empresas guardan con recelo ese *know how*, que es fuente de enriquecimiento a través de la venta de sus propias patentes o a través de la venta del producto generado



CAPÍTULO 4. PROCESO DEPURIFICACIÓN A UTILIZAR

El proceso de ultrapurificación por **ósmosis inversa** del peróxido de hidrógeno se basa en la tecnología de membranas. Como se ha descrito en el capítulo 3 del presente texto, las membranas funcionan como un filtro que retiene determinadas partículas que constituyen impurezas dentro de la solución de peróxido de hidrógeno a tratar. La característica principal que define el comportamiento de cualquier modo de filtración es el tamaño de los poros. A continuación se detalla el espectro de filtración de las diferentes tecnologías que existen:

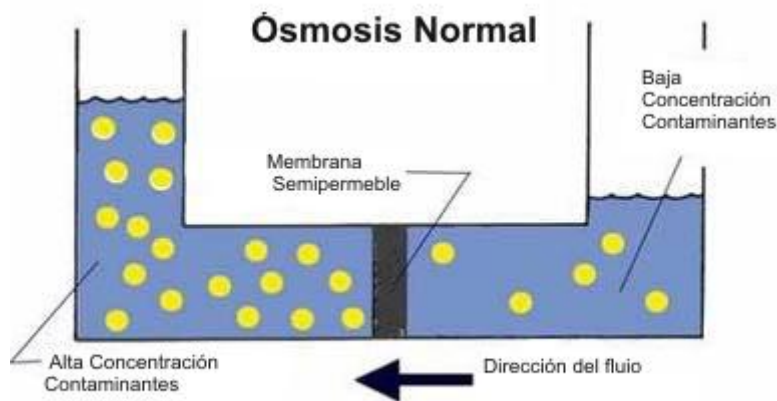


Espectro de filtración de los procesos de separación

Como se observa en la figura, los procesos de ultrafiltración y microfiltración son utilizados para eliminar sólidos suspendidos, bacterias... La ósmosis inversa es un proceso muy efectivo para la eliminación de contaminantes orgánicos, inorgánicos y biológicos así como volátiles orgánicos de bajo peso molecular. Esto no es totalmente cierto pues la habilidad de las moléculas de bajo peso molecular de pasar a través de las membranas dependerá de ciertos factores, como el tamaño del poro o la forma de las moléculas. Por ejemplo, orgánicos volátiles de moléculas de largas cadenas son generalmente eliminados mediante ósmosis inversa. La ósmosis inversa no elimina gases. El dióxido de carbono el sulfuro de hidrógeno y otros pasarán a través de la membrana. La electrodiálisis solamente es efectiva para eliminar partículas cargadas. Estas son generalmente calcio, magnesio, cloro, etc. El proceso de electrodiálisis no elimina los demás componentes que aparecen en la figura anterior. Cada uno de estos procesos de filtración tiene sus ventajas e inconvenientes. La selección de cada uno de

ellos sólo puede llevarse a cabo mediante un estudio previo detallado que evalúe y compare aspectos tanto técnicos como económicos de cada uno de ellos.

El principio de funcionamiento de la ósmosis inversa es el siguiente. La concentración en iones y partículas del peróxido de hidrógeno que se suministra al proceso tiene un efecto inverso en el potencial químico de la solución, donde la temperatura y la presión juegan también un papel importante. Así pues, a una temperatura y presión constantes, un incremento en la concentración en iones y partículas constituye un decremento en el potencial químico. Este efecto se representa en la siguiente figura:



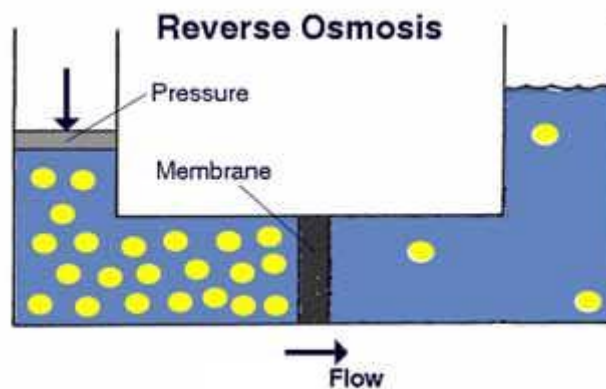
La figura muestra una vasija que contiene peróxido de hidrógeno en dos concentraciones en impurezas distintas. Ambas están separadas mediante una membrana semipermeable. Este tipo de membranas permite el paso de peróxido de hidrógeno pero no de las impurezas. El lado que contiene menos impurezas posee un potencial químico mayor, así pues el lado que contiene menos impurezas atraviesa la membrana hacia el lado de mayor contenido en contaminantes. Este fenómeno se denomina ósmosis. Tan pronto como el peróxido de hidrógeno menos concentrado atraviesa la membrana suceden cuatro cosas:

1. El peróxido de hidrógeno del lado con más impurezas se vuelve menos concentrado.
2. El nivel en la solución de peróxido de hidrógeno con más trazas aumenta.

3. El peróxido de hidrógeno del lado menos contaminado se vuelve más concentrado.
4. El nivel de peróxido de hidrógeno del lado con menos impurezas disminuye.

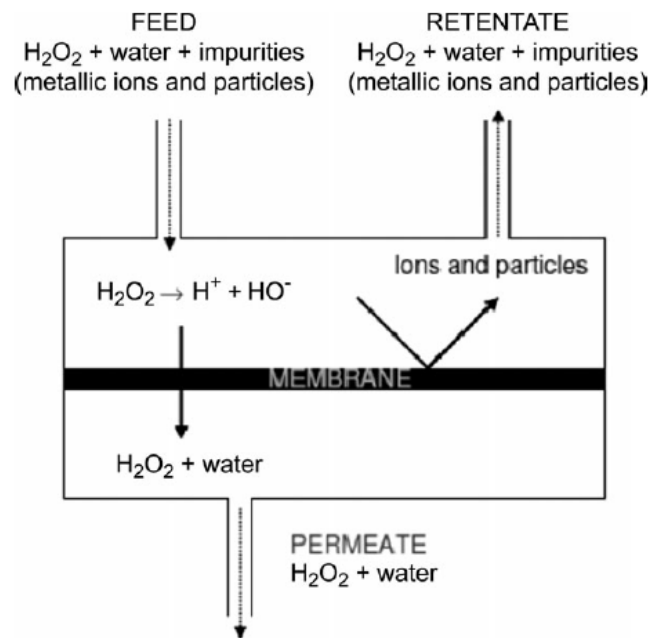
Esta situación acontece cuando se incrementa el potencial químico del lado con alta concentración en impurezas y cuando se disminuye el potencial en el lado con menor contenido en impurezas. El flujo de peróxido de hidrógeno desde el lado de baja concentración al lado de alta continuará hasta que el potencial químico de la solución en ambos lados sea la misma.

En este punto el flujo de la solución se detiene obteniéndose un estado de equilibrio osmótico. La diferencia entre los niveles de fluido de ambos lados se denomina presión osmótica. Ahora bien, puede ser que la presión en el lado con mayor contenido en impurezas aumente utilizando para ello algún medio mecánico forzando así un flujo inverso al que se obtenía hasta ahora. Esta situación se denomina ósmosis inversa.



La presión requerida para que este fenómeno acontezca es la presión osmótica. Si se quisiese que este flujo permaneciera a una velocidad constante, la presión a aplicar sobre el fluido debería de ir aumentando a medida que el potencial químico de dicho lado fuese disminuyendo. Lo que se realiza en la práctica para que el proceso de

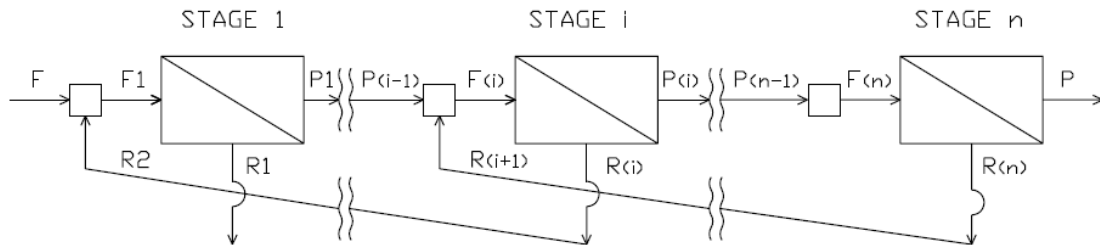
ósmosis inversa trabaje a presión constante es mantener constante la concentración en el lado que contiene mayores trazas alimentando este lado con agua.



En la figura anterior se sintetiza el proceso de separación de impurezas en forma de iones y partículas tanto orgánicas como inorgánicas. La membrana evita que estas traspasen la frontera que comunica las dos zonas: la que contiene el permeado de peróxido de hidrógeno y la que contiene la solución alimentación, con todas las trazas que en ella residen. Observamos como en el proceso se hace necesario un aporte de agua que es el encargado de regular la concentración en cada momento.

En el caso de estudio se integra un sistema de cascadas de membranas. Esto es debido a que en una sola etapa el sistema no es capaz de eliminar la cantidad de impurezas deseadas. Así pues sólo una pequeña porción de la alimentación inicial pasa a formar parte del permeado final de alta calidad. En este sistema se implantan sistemas de recirculación de forma que la corriente de rechazo de cada etapa forma parte de la alimentación de la anterior, obteniéndose así un mayor rendimiento del proceso. El permeado de cada etapa puede o bien formar parte de la alimentación de la etapa posterior o convertirse en producto final cuando no interesa que la solución de

peróxido de hidrógeno obtenga la máxima calidad, entonces es retirado parcialmente del sistema.



El retenido retirado de cada etapa ha de cumplir con las especificaciones de la norma SEMI descrita en el Capítulo 1. La alimentación es bombeada antes de su entrada en su etapa (Stage) correspondiente a fin de obtener una presión de trabajo ideal, ya que el tamaño de los poros dificulta el paso del fluido.

El proceso no genera ningún residuo o agente contaminante, son únicamente las propias membranas el único material de desecho. Estas son recambiadas cuando su vida útil se ve agotada.

La configuración y disposición de las etapas así como de los equipos o tratamientos que operan en el proceso son objeto importante de estudio, ya que determinan el rendimiento global del proceso y operatividad del mismo, así que la instalación de estos sistemas requiere de una importante fase de estudio y de simulación.



CAPÍTULO 5. JUSTIFICACIÓN



5.1. El peróxido de hidrógeno

5.1.1 Introducción y Propiedades

El peróxido de hidrógeno H_2O_2 tiene una masa atómica de 34.016, es un fuerte agente oxidante utilizado comercialmente y está disponible en solución acuosa en un amplio abanico de concentraciones. Es incoloro y miscible con el agua en cualquier proporción. Sus átomos están unidos covalentemente en una estructura H-O-O-H no polar. Fue descubierto por Thenard en 1818, producido por la reacción de ácidos diluidos en peróxido de bario BaO_2 . El peróxido de hidrógeno ha sido ampliamente usado desde mitades del siglo diecinueve, inicialmente con unas propiedades que lo hacían inestable y débil con soluciones del 3 al 7%. En 1900 la producción mundial creció hasta las 2000 toneladas de H_2O_2 . Su nivel de producción y uso ha crecido drásticamente desde 1905, cuando son desarrollados en Europa procesos electrolíticos como los patentados por Degussa Weissenstein(1905-1908), Works/Munich(1910) o Riedel de Haen (1924). Estos procesos son introducido a los Estados Unidos (FMC/Buffalo Electrochemical Co., Buffalo, N.Y., 1925; Degussa/Roessler & Hasslacher Co., Niagara Falls, N.Y., 1926; DuPont, 1930) y junto al desarrollo de las aplicaciones industriales de lejías se incrementa la producción mundial en 1950 a 30.000 toneladas.

Hoy en día es fabricado a gran escala, mediante procesos basados en la autoxidación de la antraquinona.

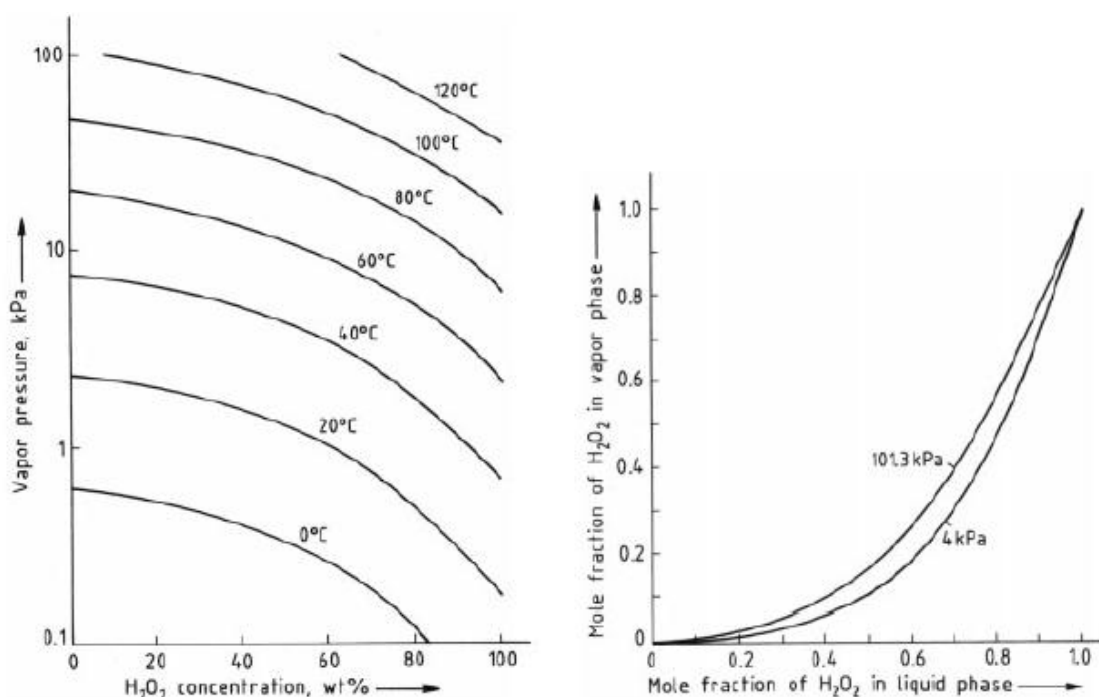
Las características que definen las **propiedades físicas** del peróxido de hidrógeno son su miscibilidad con el agua en cualquier proporción, su carencia de color, solubilidad en una amplia variedad de solventes orgánicos como ésteres carboxílicos. El peróxido de hidrógeno y el agua no forman una mezcla azeotrópica y en teoría pueden separarse por destilación. En la práctica el 100% de la concentración en masa es obtenida por cristalización fraccionada de 85-90% de concentración en masa de soluciones acuosas. Las propiedades físicas más importantes del peróxido de hidrógeno puro y sus soluciones acuosas aparecen reflejadas en las siguientes tablas.

Property	Value	
	H ₂ O ₂	H ₂ O
<i>mp</i> , °C	−0.43	0
<i>bp</i> (101.3 kPa), °C	150.2	100
Heat of fusion, J/g	368	334
Heat of vaporization, J g ^{−1} K ^{−1}		
At 25 °C	1519	2443
At <i>bp</i>	1387	2258
Specific heat, J g ^{−1} K ^{−1}		
Liquid (25 °C)	2.629	4.182
Gas (25 °C)	1.269	1.865
Relative density, g/cm ³		
0 °C	1.4700	0.9998
20 °C	1.4500	0.9980
25 °C	1.4425	0.9971
Viscosity, mPa·s		
0 °C	1.819	1.792
20 °C	1.249	1.002
Critical temperature, °C	457	374.2
Critical pressure, MPa	20.99	21.44
Refractive index n_D^{20}	1.4084	1.3330

Property	H ₂ O ₂ concentration, wt %			
	35	50	70	90
Relative density				
0 °C	1.1441	1.2110	1.3071	1.4136
20 °C	1.1312	1.1953	1.2886	1.3920
25 °C	1.1282	1.1914	1.2839	1.3867
Viscosity, mPa · s				
0 °C	1.82	1.87	1.93	1.88
20 °C	1.11	1.17	1.23	1.26
Refractive index				
n_D^{20}	1.3563	1.3672	1.3827	1.3995
<i>mp</i> , °C	−33	−52.2	−40.3	−11.9
<i>bp</i> (101.3 kPa), °C	107.9	113.8	125.5	141.3
H ₂ O ₂ partial pressure (30 °C), kPa	0.05	0.11	0.17	0.29

Tablas con las principales propiedades físicas del H₂O₂.

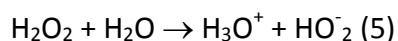
La presión de vapor y la presión parcial del peróxido de hidrógeno acuoso son mostradas en función de la temperatura en las Figuras 1 y 2 respectivamente. La figura 3 muestra la curva de equilibrio vapor-líquido para soluciones de peróxido de hidrógeno acuoso.



Isotermas Presión de vapor-Concentración H₂O₂ Isóbaras Fracción molar fase Vapor-Líquid

Las **propiedades químicas** más importantes que definen su comportamiento son las siguientes.

Disociación: El peróxido de hidrógeno es un ácido débil, teniendo una constante de disociación de 11.75 a 20°C. Como ácido débil, el peróxido de hidrógeno forma sales con varios metales.



La disociación del segundo protón es insignificante. El pH de sus soluciones acuosas puede ser medido con un electrodo de vidrio pero una corrección dependiente de la concentración debe ser añadida para obtener el verdadero valor del pH.

Oxidación y reducción: El peróxido de hidrógeno se puede comportar como oxidante y también como agente reductor. Observar tablas 3 y 4. Sistemas con un potencial de reducción $E_0 < -1.80 \text{ V}$ a pH 0 no pueden ser oxidados por

peróxido de hidrógeno; sistemas con un potencial de reducción >-0.66 V a este pH no pueden ser reducidos por peróxido de hidrógeno.

Redox reaction	Standard potential E_0 , V *
pH 0	
$\text{HOOH} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \Rightarrow 2 \text{HOH}$	+1.80
$\text{HSO}_3^- + \text{HOH} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0.17
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	-0.94
$2 \text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	-1.36
$2 \text{Br}^- \Rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$	-1.07
$2 \text{I}^- \Rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	-0.54
pH 14	
$\text{HOOH} + 2 \text{e}^- \Rightarrow 2 \text{OH}^-$	+0.87
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- \Rightarrow$	
$\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{HOH} + 2 \text{e}^-$	+0.05

* Standard potential of redox reactions measured against a hydrogen electrode (25 °C, 100 kPa).

Potencial de reducción con electrodo estándar de hidrógeno

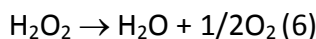
Las reacciones de peróxido de hidrógeno con permanganato de potasio o sulfato de cerio son utilizadas para la determinación cuantitativa del contenido de peróxido de hidrógeno.

Redox reaction	Standard potential E_0 , V *
pH 0	
$\text{HOOH} \Rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	- 0.66
$5 \text{e}^- + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HOH}$	+ 1.51
$1 \text{e}^- + \text{Ce}^{4+} \Rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61
pH 14	
$\text{HOOH} + 2 \text{OH}^- \Rightarrow 2 \text{HOH} + \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$	+ 0.08
$1 \text{e}^- + \text{ClO}_2 \rightarrow \text{ClO}_2^-$	+ 1.16
$2 \text{e}^- + \text{ClO}^- + \text{HOH} \Rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{OH}^-$	+ 0.89

* Standard potential of redox reactions measured against a hydrogen electrode (25 °C, 100 kPa).

Potencial de reducción con electrodo estándar de hidrógeno

La descomposición del peróxido de hidrógeno sucede con desproporción como se aprecia a continuación



Y es extremadamente importante en el manejo del peróxido de hidrógeno durante el almacenaje en el laboratorio. Esta reacción es altamente exotérmica y tiene lugar en presencia de una pequeña cantidad de catalizador incluso en solución acuosa. En ausencia de catalizador, sólo ocurre en la fase gaseosa a alta temperatura.

La descomposición puede ser catalizada homogéneamente por iones disueltos (especialmente de metales como hierro, cobre, manganeso y cromo) y también heterogéneamente por óxidos suspendidos e hidróxidos y por metales tales como platino, osmio y plata.

Sustitución: Los átomos de hidrógeno del peróxido de hidrógeno pueden ser sustituidos por grupos alkyl y acilo formando así:

H-O-O-R alkyl hidroperóxidos

R-O-O-R dialkyl peróxidos

H-O-O-Ac ácidos percarboxílicos

Ac-O-O-Ac peróxidos de diacilo

El peróxido de hidrógeno forma peroxohidratos con un número de compuestos. Compuestos que se añaden con el carbonato de sodio y con urea son industrialmente importantes.

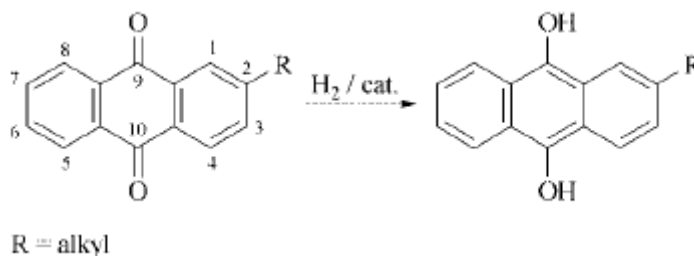
5.1.2 Producción

El peróxido de hidrógeno está compuesto de cantidades equimolares de hidrógeno y oxígeno y puede ser formado directamente combinando catalíticamente ambos elementos gaseosos. También puede ser formado por grupos que contienen el grupo peróxido, partiendo de agua y oxígeno mediante procesos térmicos, fotoquímicos, electroquímicos o similares, y mediante reacciones sin catalizar de moléculas de oxígeno con especies que contienen hidrógeno apropiadas. El peróxido de hidrógeno se ha producido comercialmente mediante procesos basados en la reacción del peróxido de

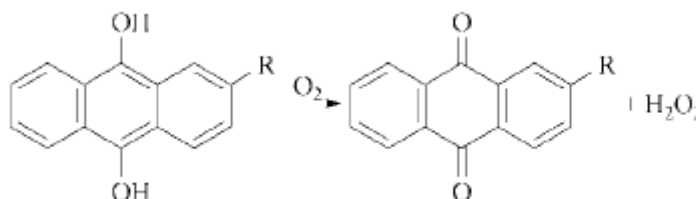
bario o peróxido de sodio con un ácido; la electrolisis del ácido sulfúrico y compuestos relacionados; la autooxidación de las 2-alkylantraquinonas; alcohol isopropílico, e hidrazobenceno, y más recientemente por el proceso Huron-Dow, proceso que utiliza la reducción catódica de oxígeno en una célula electrolítica usando hidróxido de sodio diluido como electrolito. Es de lejos el proceso más utilizado desde 1957 el basado en la autooxidación de las 2-alkylantraquinonas.

Métodos de autooxidación (proceso de la antraquinona): Fue descubierto en 1901 que la hidroquinona reaccionaba con O_2 formando H_2O_2 . En 1935 se descubrió que las 2-alkylantraquinonas estaban bien situadas para su uso en la producción de peróxido de hidrógeno de forma cíclica.

En el proceso de oxidación de la antraquinona (AO), 2-alkyl-9,10-antraquinonas reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador para formar las correspondientes hidroquinonas.



Después de que el catalizador haya sido eliminado (de otra forma el peróxido de hidrógeno se descompondría), las hidroquinonas son oxidadas y se forman quinonas con oxígeno (usualmente aire) con formación simultánea de peróxido de hidrógeno:



El peróxido de hidrógeno es extraído mediante agua, y las quinonas son devueltas al hidrogenador para completar el ciclo. El proceso de oxidación de



la antraquinona, por lo tanto, conforma un método de formación de peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos.

Los procesos modernos de oxidación de antraquinona están basados en el proceso cíclico de Riedel-Pfleiderer. Algunas de las mejoras llevadas a cabo con el paso de los años incluyen el perfeccionamiento de cada una de las etapas del proceso, así como el uso de soluciones de trabajo estables y uso selectivo de catalizadores de hidrogenación. Los principios del proceso son los siguientes:

1. Se almacena la solución de trabajo en un tanque o se dispone de un tanque de alimentación para el hidrogenador.
2. Desde el tanque de alimentación la solución entra en el hidrogenador, donde es hidrogenada en presencia de un catalizador suspendido, suportado o en lecho fijo.
3. Antes de que la solución hidrogenada de trabajo que contiene hidroquinona pueda alimentar al proceso de oxidación tiene que pasar por una fase de filtración de seguridad, esto es debido a que los catalizadores de la hidrogenación también catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno, lo que puede ocasionar grandes pérdidas.
4. En la oxidación la mezcla hidrogenada es mezclada con aire. Las hidroquinonas disueltas son oxidadas y se forman quinonas, y se forma peróxido de hidrógeno.
5. La solución de trabajo es tratada en un separador y el aire de los procesos de oxidación es circulado a través de unos adsorberdors de carbón activo, y el solvente adsorbido es recuperado.
6. La solución de trabajo oxidada es tratada con agua para extraer peróxido de hidrógeno en el proceso de extracción. Después, para ajustar el contenido en agua la solución es circulada a través de un secador. Finalmente para purificar la solución de trabajo y regenerar los productos de la descomposición de la quinona en quinonas activas este es pasado por un regenerador.

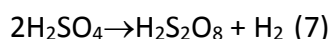
-
- The diagram illustrates the process flow of a hydrogen peroxide production plant. It features several units labeled with letters and numbers, connected by streams of materials. Key inputs include Al_2O_3 , Anthraquinone, Solvent, Air, and Steam. Key outputs include Hydrogenator off-gas, Oxidizer off-gas, Waste water, and Demineralized water. The process involves hydrogenation, oxidation, and separation steps.

Existen también procesos auxiliares que son necesarios para mantener la operación en marcha. Un ejemplo es el proceso que mantiene la actividad de la hidrogenación extrayendo parte del catalizador y regenerándolo en el regenerador para posteriormente devolverlo al hidrogenador. También es

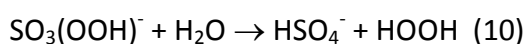


necesaria una alimentación periódica de antraquinona y solvente para compensar las pérdidas de quinona y solventes.

Métodos Electroquímicos: La producción de peróxido de hidrógeno que estos métodos producen es relativamente baja en comparación con los procesos AO. Los procesos electroquímicos han jugado un papel importante en el desarrollo del peróxido de hidrógeno y la tecnología inherente a estos procesos se puede considerar muy avanzada. Existen tres procesos cíclicos electroquímicos dignos de mención. La base de estos procesos son acoplamientos anódicos oxidativos de iones de sulfato a iones de oxodisulfato. En el proceso *Degussa-Weissenstein* es oxidado ácido sulfúrico mientras que en el proceso *Münchner* se utilizan soluciones de hidrogenosulfato de amonio.



El peróxido de hidrógeno es formado por hidrólisis del ión peroxodisulfato a través del anión peroxomonosulfato:



En los procesos *Degussa-Weissenstein* y *Riedel-Loewenstein*, ácido peroxodisulfúrico o peroxodisulfato de amonio derivado de la electrolisis es hidrolizado directamente. En el proceso *Münchner* el peroxodisulfato de amonio es convertido en peroxodisulfato de potasio el cual es entonces hidrolizado. El proceso *Münchner* entonces, consiste en varios procesos juntos cíclicos.

Estos tres procesos tienen una gran demanda de energía y un rendimiento bastante bajo de entorno al 70%.

Otros procesos: La combinación directa de hidrógeno y oxígeno puede dar lugar a la producción de peróxido de hidrógeno mediante procesos térmicos, descargas eléctricas o reacciones metálicas. Procesos de descarga eléctrica han sido patentados pero la energía requerida por estos procesos es demasiado para para su uso comercial.

5.1.3 Concentraciones y especificaciones

El peróxido de hidrógeno acuoso es vendido en concentraciones que van del 3% al 86% en peso, sin embargo lo más común es que estas sean del rango del 35, 50 y 70% en peso de H_2O_2 . Una pequeña parte de peróxido con concentraciones de más del 70% es utilizada para aplicaciones especiales o es usada para la producción de derivados del peróxido de hidrógeno.

Las concentraciones correspondientes al 35, 50 y al 70% en peso de H_2O_2 son utilizadas para aplicaciones industriales principalmente. La fracción del 3-6% de H_2O_2 son soluciones que forman parte de los productos que llegan al consumidor y también que utilizan las farmacéuticas, esta fracción se consigue diluyendo un grado más concentrado utilizando para ello un estabilizador. Las soluciones de uso tópico del 3 y del 30% poseen una especificación en la farmacopeia Europea.

El grado cosmético de H_2O_2 contiene una cantidad de estabilizadores especiales que permiten la preparación de soluciones y formulaciones estables. Tanto en los países europeos como en los Estados Unidos, el grado cosmético de H_2O_2 cumple con las especificaciones exigidas por la farmacopeia de Estados Unidos y europea, especificaciones del 3 y 30% respectivamente.

El grado del 30% de reactivo de peróxido de hidrógeno es más puro que el empleado para usos industriales que cubre la especificación American Chemical Society, y es usado como reactivo de laboratorio y en algunos usos especiales como en química fina.



Algunos grados son comercializados para uso electrónico, para este caso como veremos posteriormente, se requiere de un nivel de impurezas extremadamente bajo y contienen un nivel muy bajo o inexistente de estabilizadores.

Existen grados con combinaciones de estabilizadores adaptados que han sido desarrollados para aplicaciones en síntesis química, donde los estabilizadores estándar pueden interaccionar con catalizadores y por lo tanto afectar al rendimiento y selectividad.

Otros grados especiales son empleados en grabados metálicos, detergentes e industria alimentaria. En industria alimentaria el H_2O_2 tiene concentraciones del 30-50% y las especificaciones aparecen integradas, entre otros, en el *U.S Food Chemical Codex* donde se especifica que la cantidad de componentes no volátiles no debe sobrepasar los 60 mg.

Es importante mencionar su aplicación para la industria aeroespacial como combustible de cohetes en motores de cohete monopropelentes o bien como medio de aporte de oxígeno para motores bipropelentes. En este caso la concentración del mismo ronda el 90%, característica que lo hace extremadamente explosivo.

El parámetro de calidad más importante para el H_2O_2 es la estabilidad. Todos los productores de peróxido de hidrógeno comprueban la estabilidad de sus productos antes de embarcar mediante un test que consiste en provocar una descomposición acelerada a elevadas temperaturas del orden de los 100°C. Otros parámetros de calidad del mismo son la concentración y el pH.

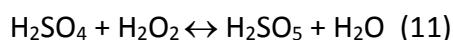
5.1.4 Aplicaciones

- a) Blanqueo de pasta de papel: el uso de peróxido de hidrógeno, en combinación con sosa cáustica, es un buen y establecido método para el blanqueo de pasta. Blanqueando con peróxido de hidrógeno se



consigue un brillo alto y estable y se ayuda a mejorar las propiedades ópticas a la vez que se mantiene un alto rendimiento.

- b) Pasta de papel reciclado: en líneas de reciclado sin etapa de destintado, el peróxido de hidrógeno permite una buena dispersión de la tinta y también una gran ganancia de brillo. El blanqueo con peróxido puede llevarse a cabo en la unidad de desfibrado, en el dispersor, en el desescamador o en la torre dependiendo del equipo disponible y la localización.
- c) Pasta química: en el cloro convencional y en el ECF (Elementary Chlorine Free), secuencias de blanqueo de pasta química a base de dióxido de cloro, pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno pueden ser añadidas para reforzar una o más extracciones alcalinas produciendo como beneficios incrementar la capacidad de la planta de celulosa, mejorar la capacidad de blanqueo, conseguir una mayor estabilidad de brillo, reducir el impacto ambiental u optimizar costes económicos.
- d) Blanqueamiento textil: el peróxido de hidrógeno es, fuera de toda duda, el agente blanqueador más versátil en la industria textil. Ofrece grandes ventajas como lo son la facilidad de aplicación, reducción de tiempos de proceso, minimización de problemas efluentes, conservación de la calidad de la fibra textil y altos niveles de blancura.
- e) Metalurgia: El H_2O_2 es un reactivo atractivo para su uso en la industria metalúrgica debido a que su descomposición produce solamente agua y oxígeno. Una limitación en su uso eficiente en algunas aplicaciones es la tendencia que este tiene a descomponerse en presencia de iones metálicos de transición a altas temperaturas. Esto se puede evitar mediante la conversión a ácido persulfúrico (H_2SO_5^-) que es un oxidante más fuerte que el H_2O_2 , mediante la siguiente transformación:





Mediante el uso de este compuesto se pueden realizar tareas como la extracción de uranio, la purificación del cobalto, la extracción de oro y la precipitación del peróxido de uranio entre otros.

- f) Aplicaciones asépticas: el H_2O_2 tiene propiedades bactericidas y algicidas que junto con la ventaja de que sus residuos cuando se descomponen son inofensivos permite que tengan un uso permitido por las autoridades sanitarias.

Alguno de estos usos corresponde con la esterilización de containers de almacenamiento de leche, zumo de naranja u otros productos. También es utilizado para el tratamiento de piscinas y circuitos de agua industriales. Con el H_2O_2 también se procede a la limpieza de equipamiento de la industria alimentaria.

También es un buen antiséptico farmacéutico, empleado en forma de soluciones diluidas para la limpieza y desinfección de heridas.

- g) Tratamiento de aguas: Existen varias áreas donde el peróxido de hidrógeno ayuda en la protección del medio ambiente pues su descomposición última genera como productos agua y oxígeno, los cuales no son fuente de contaminación.

Durante el transporte en aguas residuales se produce sulfuro de hidrógeno, que es corrosivo y produce mal olor. Cuando se inyecta peróxido de hidrógeno al flujo de aguas residuales, éste oxida el sulfuro de hidrógeno e introduce el oxígeno necesario para restaurar las condiciones aeróbicas óptimas.

En el caso de aguas industriales el peróxido de hidrógeno constituye un medio efectivo para la purificación y desintoxicación de aguas con ciertos contaminantes como sulfuros y cianuros.

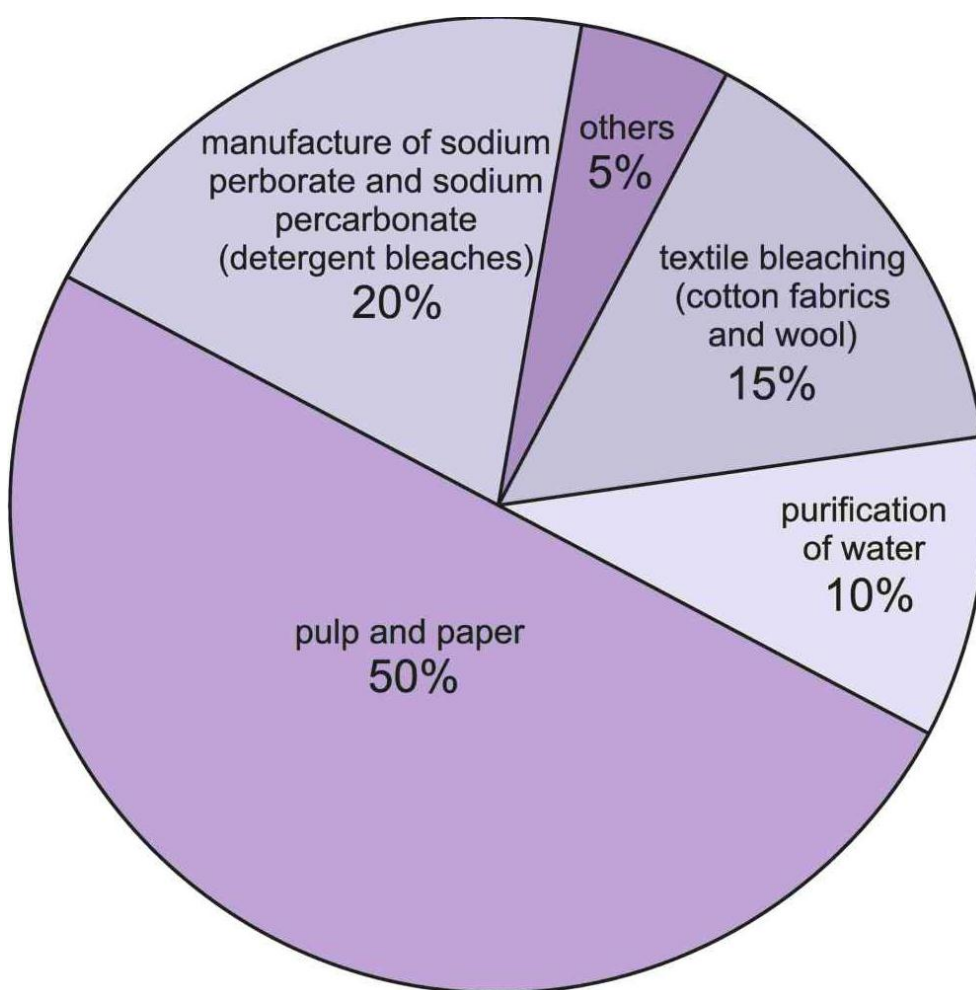
Óxidos de nitrógeno y de azufre, mercaptanos y otros varios olorosos y tóxicos componentes de gases residuo pueden ser eliminados por oxidación con peróxido de hidrógeno.



h) Otras aplicaciones: Comúnmente utilizado en la fabricación de polímeros, ya que el peróxido de hidrógeno es ampliamente utilizado como fuente de radicales libres en los procesos de emulsión para la polimerización del cloruro de vinilo, acetato de vinilo y muchos otros monómeros.

Otra aplicación común tiene lugar en el campo cosmético donde el peróxido de hidrógeno es usado para blanquear el pelo por oxidación. Además de estos usos existen muchos otros como en procesos de modificación del almidón, procesos de destrucción de cloro, fabricación de espumas, etc.

i) Industria de los semiconductores.



Distribución del consumo de peróxido de hidrógeno en la industria actual.

5.2 El peróxido de hidrógeno en la industria de los semiconductores

Durante su corta historia, la industria electrónica ha sufrido un desarrollo como nunca antes se había visto en ninguna otra industria. Una serie de acontecimientos importantes ha marcado los pasos de esta industria. El primero aconteció en 1901 con la introducción de la radio. El siguiente paso se dio en 1948 cuando los laboratorios Bell inventaron el transistor. Un transistor es un dispositivo semiconductor, que usualmente tiene tres terminales y dos uniones. Con pequeñas variaciones de corriente a través del terminal de base se consiguen grandes variaciones a través de los terminales de colector y



emisor. Es funcionalmente equivalente a una válvula pero es mucho más pequeño y más robusto, opera a voltajes más bajos y consume menos potencia además de producir menos calor.

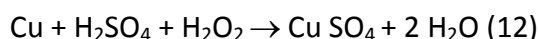
Los primeros transistores eran bipolares, esto es, crean información a través de la combinación de unos y ceros. Si una corriente eléctrica atraviesa el transistor, la información que lleva la corriente es almacenada en la memoria en una placa de silicio como 1, si de lo contrario la corriente no atraviesa el transistor queda almacenado un 0. Los transistores causaron un decremento importante de tamaño de aparatos eléctricos implantándose el término microelectrónica. Cuando ciertos fueron añadidos al silicio se crearon los semiconductores. Los semiconductores se comenzaron a vender comercialmente y después de una década entraron en escena los circuitos integrados. Los circuitos integrados mejoraron la potencia de los aparatos eléctricos. Están integrados de un número de transistores que están localizados en chips de silicona. Con el paso del tiempo el número de transistores en estos chips creció dramáticamente y se incorporaron estos circuitos integrados en una misma arquitectura denominándose microprocesador o procesador. Uno sólo de estos tenía la capacidad de trabajo que un ordenador de válvulas que ocupaba una habitación.

Ley de Moore: “El número de transistores en un circuito integrado se duplicará cada dos años mientras que su tamaño se reducirá y su precio al año siguiente se verá reducido a la mitad”

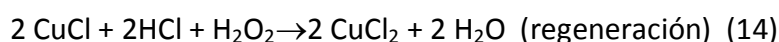
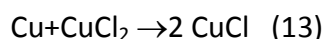
Hoy en día la microelectrónica requiere de diversos reactivos químicos para la producción de dispositivos, ya sea en su fabricación o en su montaje. Uno de los reactivos más utilizados es el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es comúnmente utilizado en grados especiales en la industria electrónica tanto en el proceso de producción de placas de circuito impreso,

como en el tratamiento de las obleas de siliconas durante el proceso de fabricación de chips semiconductores.

En el primer caso, en la fabricación de placas de circuito impreso, el peróxido de hidrógeno (en grados especiales) se utiliza en el grabado de estas placas muy a menudo junto con ácido sulfúrico:



El peróxido de hidrógeno también se utiliza para regenerar baños de decapado de cloruro de cobre:



En el segundo caso, en la fabricación de chips semiconductores, el peróxido de hidrógeno se utiliza en grados de muy alta pureza (orden de ppb) que han sido concebidos para la limpieza de las obleas de silicona durante la fabricación de chips semiconductores. Como ha profetizado la ley de Moore, y como se ha ido contemplando con el paso de los años la complejidad y miniaturización de los circuitos cada vez es mayor, hecho que pone al alza la demanda de peróxido de hidrógeno ultrapuro.

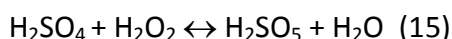
Item	1993	1998	2003	2008	2013
Electronic Componen Shpts (bil \$)	77,6	135,5	126	185	247
\$ peroxide/000\$ components	0,32	0,43	0,46	0,38	0,33
Hydrogen Peroxide demand	25	58	58	70	82
Semiconductors	21	52	54	65	75
Printed Wiring Boards & other	4	6	4	5	7
\$/lb	0,89	1,02	0,97	0,93	0,96



Hydrogen peroxide (mil lb)	28	57	60	75	85
% hydrogen peroxide	12	17,9	19,1	17,4	16,2
Acid, Etchant & Solvent demand	208	324	303	403	506

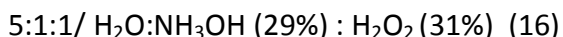
Demanda de peróxido de hidrógeno en aplicaciones electrónicas (millones \$)

El material orgánico fotorresistente que es periódicamente adherido a la superficie de la oblea de silicio durante el proceso de fotolitografía tiene que ser retirado después de cada etapa. Esta limpieza es lograda mediante baños piraña empleando una proporción de 5 :1 / H₂SO₄: H₂O₂, generándose ácido de Caro.



Continuando la eliminación del material fotorresistente, es muy común una limpieza RCA de tres etapas u otro proceso parecido, en éste el peróxido de hidrógeno es usado frecuentemente en dos de las etapas.

En una limpieza SC-1 (standard clean paso 1) se requiere de una solución de hidróxido amónico y peróxido de hidrógeno para eliminar la contaminación orgánica superficial y partículas. El papel del peróxido de hidrógeno es actuar como un oxidante de solubilización. La proporción más comúnmente usada es la siguiente:



La reacción tiene lugar a 75°C en un carrier de teflón dentro de un baño de cuarzo fundido para evitar la contaminación producida por el cristal ordinario. En la limpieza SC-2 (standard clean paso 2), se usa peróxido de hidrógeno junto con ácido clorhídrico para eliminar residuos de metales pesados, iones de álcali e hidróxidos de metal. Este tratamiento también se realiza en la superficie de la oblea recubriéndola previamente con óxidos naturales súper limpios. El ratio más común es el siguiente:



6:1:1/ H₂O : HCL (37%) : H₂O₂ (31%) (17)

También se puede utilizar ácido sulfúrico en lugar de ácido clorhídrico en este proceso.

Como contrapartida existen también una serie de desventajas producidas por la propia presencia del peróxido de hidrógeno como por ejemplo que las partículas que se adhieran a éste puedan producir un cortocircuito o ciertas trazas de metales que se sitúan sobre el silicio y perjudique las características eléctricas de los dispositivos.

Como se ha comentado con anterioridad la industria electrónica demanda peróxido de hidrógeno con unas especificaciones muy restrictivas en cuanto a contenido en trazas metálicas y aniones. Estas especificaciones vienen recogidas dentro del cuadro de especificaciones SEMI (*Semiconductor Equipment and Materials International*) que es un documento que estandariza los requerimientos en cuanto a límite de trazas contenidas en el peróxido de hidrógeno para su uso en la industria de los semiconductores.

Para el análisis del contenido en partículas de cada componente se estandarizan unas condiciones de ensayo. Existen 5 grados dentro de los cuales clasificar el peróxido de hidrógeno. El grado I es el menos restrictivo mientras que el grado 5 corresponde con el más restrictivo o que menos tolera presencia de impurezas.

La especificación para el grado VLSI de peróxido de hidrógeno solo se puede aplicar a materiales que no alcancen los 25°C durante su transporte y almacenamiento.

A continuación aparecen reflejadas las tablas SEMI de standard para el peróxido de hidrógeno, cuyos valores se utilizarán posteriormente para la programación del algoritmo de optimización, pues forman parte de las restricciones a considerar en el problema.

Previous SEMI Reference #	C1.9-96	C7.5-95	C8.5-0298	...	...	C11.4-94
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Grade 5	VLSI Grade
	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- -tion)	(Specifica- -tion)	(Specifica- tion)
Assay (H_2O_2)	33.0-32.0%	33.0-32.0%	33.0-32.0%	33.0- 32.0%	33.0- 32.0%	33.0-32.0% or 34.0- 36.0%
Color (APHA)	10 max	10 max	10 max	...	...	10 max
Residue after Evaporation	...	...	...	...	...	20 ppm max
Chloride (Cl)	2 ppm max	200 ppb max	200 ppb max	30 ppb max	30 ppb max	0.5 ppm max
Nitrate (NO_3)	...	400 ppb max	400 ppb max	30 ppb max	30 ppb max	...
Phosphate (PO_4)	2 ppm max	200 ppb max	200 ppb max	30 ppb max	30 ppb max	1 ppm max
Sulfate (SO_4)	5 ppm max	200 ppb max	200 ppb max	30 ppb max	30 ppb max	1 ppm max
Total Nitrogen (N)	...	...	...	...	...	2 ppm max
Total Organic Carbon (TOC)	20 ppm max	20000 ppm max	20 ppm max	...	...	...

Total Oxidizable Carbon (TOC)	...	...	...	10 ppm max	10 ppm max	...
Free Acid	0.6 µeq/g max	0.6 µeq/g max	0.6 µeq/g max	...	...	0.6 µeq/g max
Aluminium (Al)	1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.2 ppm max
Ammonium (NH ₄)	...	...	...	...	...	2 ppm max
Antimony (Sb)	...	5 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	...
Arsenic (As)	...	5 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	...
Arsenic and antimony (as As)	0.01 ppm max	...	...	...	...	0.01 ppm max
Barium (Ba)	...	10 ppb max	...	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Beryllium (Be)	...	10 ppb max	...	...	...	0.01 ppm max
Bismuth (Bi)	...	10 ppb max	...	...	...	0.02 ppm max
Boron (B)	0.1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.02 ppm max
Cadmium (Cd)	...	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Calcium (Ca)	0.2 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max

Previous SEMI Reference #	C1.9-96	C7.5-95	C8.5-0298	...	...	C11.4-94
	Grade 1	Grade 2	Grade 3	Grade 4	Grade 5	
	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)	(Specifica- tion)
Chromium (Cr)	0.05 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Cobalt (Co)	...	10 ppb max	1 ppb max	...	...	0.01 ppm max
Copper (Cu)	0.05 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Gallium (Ga)	...	10 ppb max	...	...	...	0.02 ppm max
Germanium (Ge)	...	10 ppb max	...	...	...	0.05 ppm max
Gold (Au)	0.3 ppm max	10 ppb max	10 ppb max	...	...	0.02 ppm max
Indium (In)	...	...	...	...	...	0.02
Iron (Fe)	0.1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Lead (Pb)	0.3 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Lithium (Li)	...	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Magnesium (Mg)	0.1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Manganese (Mn)	0.05 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Molybdenum	...	10 ppb	1 ppb max	...		0.01 ppm

(Mo)		max				max
Nickel (Ni)	0.05 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Niobium (Nb)	...	10 ppb max	...	...	...	...
Platinum (Pt)	...	...	...	...	...	0.02 ppm max
Potassium (K)	1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Silver (Ag)	...	10 ppb max	1 ppb max	...	...	0.02 ppm max
Sodium (Na)	1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Strontium (Sr)	...	10 ppb max	1 ppb max	...	...	0.01 ppm max
Tantalum (Ta)	...	10 ppb max	...	...	...	...
Thallium (Tl)	...	10 ppb max	...	...	...	0.02 ppm max
Tin (Sn)	1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.02 ppm max
Titanium (Ti)	0.3 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Vanadium (V)	...	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.01 ppm max
Zinc (Zn)	1 ppm max	10 ppb max	1 ppb max	100 ppt max	10 ppt max	0.05 ppm max
Zirconium (Zr)	...	10 ppb max	...	...	...	0.01 ppm max

Particles in bottles (size.#/mL)	$\geq 1.0\mu\text{m}$, 25max	$\geq 0.5\mu\text{m}$, 25max	$\geq 0.5\mu\text{m}$, 25max	See NOTE 2.	See NOTE 2.	$\geq 0.5\mu\text{m}$, 250max
--	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------	----------------	-----------------------------------

Límites de impurezas y otros requerimientos para el peróxido de hidrógeno

SEMI

5.2 FORMULACIÓN

Este apartado es clave para poder desarrollar el proceso de optimización, pues define las ecuaciones y restricciones sobre las que aplicar el algoritmo matemático de resolución. La correcta definición de cada ecuación tiene una repercusión directa en la bondad de los resultados, así pues se han de definir de manera cuidadosa y precisa, siendo de vital importancia el estudio del modelo matemático a utilizar y la utilización de bases de datos actualizadas procedentes de fuentes fiables.

5.2.1. PROCESO DE PURIFICACIÓN

5.2.1.1 MODELO DE TRANSPORTE

Definido por una serie de ecuaciones que describen el comportamiento de una solución cuando atraviesa una membrana. En la literatura existen varios modelos frecuentes utilizados en procesos de ósmosis inversa. Estos modelos relacionan flujos de permeado (J_v) con coeficientes de rechazo (R) cuando una presión es aplicada como aproximación al comportamiento real en procesos de ultrapurificación de peróxido de hidrógeno.

- Solution-Difusion (SD) model, dos parámetros (A, K_1)

$$J_v = A(\Delta P - \Delta \Pi) \quad (23)$$

$$J_s = K_1(C_r - C_p) \quad (24)$$

$$\frac{1}{R} = 1 + \frac{K_1}{J_w} \quad (25)$$



- Solution–Diffusion–Imperfections (SDI) model, tres parámetros (A' , K_2 , K_3)

$$N_W = A'(\Delta P - \Delta \Pi) + K_3 \Delta P X_W \quad (18)$$

$$N_S = K_2 (X_R - X_P) + K_3 \Delta P X_R \quad (19)$$

- Spiegler–Kedem (SK) model, tres parámetros ($p_h / \Delta x$, σ , P_M)

$$Jv = \frac{p_h}{\Delta x} (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (20)$$

$$R = \frac{\sigma(e^\beta - 1)}{e^\beta - \sigma} \quad (21)$$

$$\beta = Jv \frac{1 - \sigma}{P_M} \quad (22)$$

- Kedem–Katchalsky (KK) model, tres parámetros (L_P , ω' , σ)

El primer modelo basado en termodinámica irreversible fue desarrollado por Kedem y Katchalsky (1958) para la transferencia de no electrolitos a través de membranas. Debido a la importancia de este modelo y su amplio uso por muchos investigadores, su desarrollo será presentado a continuación. Su extensión para soluciones de electrolitos es simple y sencilla. Para sistemas de no electrolitos isotérmicos, y en ausencia de una reacción química, se parte de la función de disipación derivada por Katchalsky y Curan usando la ecuación de Gibbs:

$$\Phi = J_{ent} \cdot grad(-T) + \sum_{i=1}^n J_i \cdot grad(-\tilde{\mu}_i) + J_{ch} \cdot \tilde{A} \quad (26)$$

Esta ecuación se reduce a:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n J_i grad(-\mu_i) \quad (27)$$

Para sistemas con estado estable, el flujo de componente i , J_i , se mantiene constante, así que la ecuación (b) se integra como aparece a continuación:



$$\int_0^{\Delta x} \Phi dx = \Phi_m = \int_0^{\Delta x} \sum_{i=1}^n J_i \text{grad}(-\mu_i) dx \quad (28)$$

O de este modo:

$$\Phi_m = \sum_{i=1}^n J_i \Delta \mu_i \quad (29)$$

Donde Φ_m es la función de disipación para toda la membrana y Δx es el espesor de la membrana. Así mediante la integración de las fuerzas locales desconocidas, $(-d\mu_i/dx)$, dentro de la membrana han sido reemplazados mediante las diferencias en potenciales químicos a lo largo de la membrana, $\Delta \mu_i$, los cuales son conocidos. Debería de notarse que el sistema de coordenadas (eje-x) se extiende del lado de gran presión al lado de baja presión de la membrana, así que el gradiente del potencial químico es negativo, mientras que $\Delta \mu_i$ representa la diferencia entre el potencial químico del componente “i” en el lado de alta presión y el potencial químico de “i” en el lado de baja presión, y por lo tanto es una cantidad positiva. Notar también que en esta transformación la dimensión de las fuerzas ha cambiado, pero este cambio es conforme a los requerimientos termodinámicos de la producción de entropía.

Para un sistema con un solo soluto, la ecuación (4) se convierte en:

$$\Phi_m = J_w \Delta \mu_w + J_s \Delta \mu_s \quad (30)$$

En la cual w y s se refieren al solvente (usualmente agua) y soluto respectivamente. Aunque en este tratamiento “discontinuo” del transporte en membranas, es requerida menos información para el manejo el problema, desafortunadamente, significa que menos información puede ser obtenida acerca del mecanismo de flujo en la membrana. La validez de las leyes lineales y así el ORR (oxygen reduction reaction) puede ser limitado a un rango pequeño cercano al equilibrio.

Aunque las diferencias de potencial químico son las auténticas fuerzas termodinámicas conductoras, estas no pueden ser medidas. Por esta razón se escriben los potenciales



químicos en términos de cantidades medibles, tales como actividad química (o concentración) y presión. El potencial químico de cualquier componente a cualquier temperatura y presión, $\mu_i(T, p)$, es dado por:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln a_i + \bar{V}_i(p - p^0) \quad (31)$$

Donde:

$\mu_i^0(T, p)$ = Potencial químico a la presión de referencia p^0

a_i = Actividad química del componente i

$\bar{V}_i$ = Volumen molar parcial del componente i

R = Constante de los gases

T = Temperatura absoluta

La variación de a_i y de $\bar{V}_i$ variando presiones es generalmente pequeña y estos términos han sido descuidados en la ecuación anterior. El término $RT \ln a_i$ es normalmente conocido como la parte dependiente de la concentración del potencial químico y es denotado como μ_i^c .

Aplicando la ecuación (f) a la ecuación (e) y denotando que $\Delta\mu_i^0 = 0$, se obtiene:

$$\Phi_m = J_w[RT\Delta(\ln a_w) + \bar{V}_w\Delta P] + J_s[RT\Delta(\ln a_s) + \bar{V}_s\Delta P] \quad (32)$$

Donde ΔP es la diferencia de presión a través de la membrana. Reorganizando la ecuación (g) obtenemos:

$$\Phi_m = [J_w\bar{V}_w + J_s\bar{V}_s]\Delta P + RT[J_w\Delta(\ln a_w) + J_s\Delta(\ln a_s)] \quad (33)$$

Si se asume que el volumen molar parcial de solvente no depende de la presión, la presión osmótica Π viene dada por (Merten, 1966):

$$\Pi = \frac{-RT}{\bar{V}_w} \ln a_w \quad (34)$$



Notando que $a_w \simeq \gamma_w \cdot \chi_w$, donde γ_w es el coeficiente de actividad del solvente y que $\chi_s \ll \chi_w$ (χ_s es la fracción molar del soluto), podemos escribir aproximadamente:

$$\ln a_w \simeq \chi_w = \ln(1 - \chi_s) \simeq -\chi_s \quad (35)$$

Sustituyendo en la ecuación (9) y notando que $\chi_s \simeq N_s/N_w$ (N_s y N_w son el número total de moles de solución) tenemos:

$$\Pi = c_s RT \quad (36)$$

Que es conocida como la ecuación de Van't Hoff para soluciones diluidas; c_s es la concentración molar del soluto. Puede ser aplicada una corrección para soluciones no ideales (Spiegler y Kedem, 1966). Puede ser observado a partir de la ecuación (9) que:

$$\mu_w^c = RT \Delta(\ln a_w) = -\bar{V}_w \Delta \Pi \quad (37)$$

De forma similar, para el soluto se puede escribir:

$$\mu_s^c = RT \Delta(\ln a_s) = RT \ln \frac{a_s^0}{a_s^{\Delta x}} = RT \ln \frac{(\gamma_s \chi_s)^0}{(\gamma_s \chi_s)^{\Delta x}} \quad (38)$$

Donde γ_s y χ_s son el coeficiente de actividad y la fracción molar del soluto respectivamente. Los superíndices Δx y 0 denotan los lados de alta presión y de baja presión de la membrana respectivamente. Para soluciones diluidas $\chi_s = 1$, así que en la ecuación (38) el ratio de fracción molar es reemplazado por el ratio de concentración:

$$\frac{1}{RT} \mu_s^c = \Delta(\ln a_s) = \ln \frac{c_s^0}{c_s^{\Delta x}} = \frac{c_s^0 - c_s^{\Delta x}}{(c_s) \ln} = \frac{\Delta c_s}{(c_s) \ln} = \frac{1}{RT} \frac{\Delta \Pi}{(c_s) \ln} \quad (39)$$

Donde:

$$(c_s)ln = \frac{c_s^0 - c_s^{\Delta x}}{\ln \frac{c_s^0}{c_s^{\Delta x}}}$$

Es la concentración logarítmica media. Sustituyendo para $\Delta(\ln a_w)$ de la ecuación (37) y para $\Delta(\ln a_s)$ de la ecuación (n) en el segundo término de la ecuación (h):

$$\Phi_m = [J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s] \Delta P + \left[\frac{J_s}{(c_s)ln} - J_w \bar{V}_w \right] \Delta \Pi \quad (40)$$

Se puede observar que la ecuación (e) ha sido transformada a una forma en la cual las fuerzas son cantidades medibles, denominadas como ΔP y $\Delta \Pi$. Con estas nuevas fuerzas, los flujos conjugados que satisfacen los requerimientos termodinámicos son $[J_w \bar{V}_w + J_s \bar{V}_s]$ y $\left[\frac{J_s}{(c_s)ln} - J_w \bar{V}_w \right]$ respectivamente. Notar que el primer término es el flujo de volumen total, J_v , y el segundo término es la velocidad del soluto relativa a aquello que el solvente denota como J_D . J_D tiene dimensiones de velocidad porque $J_s = (c_s)ln \cdot v_s$, $J_w = (c_w)ln \cdot v_w$ y $\bar{V}_w \simeq 1/(c_w)ln$ (para soluciones diluidas); así que $J_D \simeq v_s - v_w$ donde v_s y v_w son las velocidades lineales del soluto y del solvente dentro de la membrana respectivamente. J_v es aproximadamente igual a la velocidad del solvente v_w para la mayoría de las soluciones diluidas, porque $J_s \bar{V}_s \ll J_w \bar{V}_w$ y $\bar{V}_w \simeq 1/(c_w)ln$. Merten (1969) ha demostrado que aunque esta condición es cumplida en la mayoría de los casos prácticos, y se puede intercambiar J_w y J_v ($J_v \simeq J_w \bar{V}_w$), los coeficientes de acoplamiento calculados utilizando las dos representaciones diferentes de flujo tienen significados bastante diferentes. La determinación de cuál de las dos representaciones para ser utilizada depende del problema de interés. Los flujos J_w y J_s son recomendados para experimentos osmóticos.

Con las aproximaciones anteriormente discutidas, la ecuación (40) puede ser escrita como:

$$\Phi_m = J_v \Delta P + J_D \Delta \Pi \simeq v_w \Delta P + (v_s - v_w) \Delta \Pi \quad (41)$$



Ahora que los flujos y sus fuerzas conjugadas son conocidas de la ecuación (40) o (41), las leyes lineales ($J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \chi_k$) pueden ser escritas como:

$$J_v = L_P \Delta P + L_{PD} \Delta \Pi \quad (42)$$

$$J_D = L_{DP} \Delta P + L_D \Delta \Pi \quad (43)$$

La ecuación (42) puede ser escrita como:

$$J_v = L_P (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (44)$$

Donde $\sigma = -L_{PD}/L_P$ es el coeficiente de reflexión y L_P es denominado como coeficiente de filtración. La magnitud de σ ($0 \leq \sigma \leq 1$) indica la propiedad de rechazo de la membrana del soluto. Cuando $\sigma = 0$, la membrana es completamente permeable al soluto y no hay rechazo. Cuando $\sigma = 1$ la membrana es completamente impermeable al soluto y su rechazo es del 100%. J_D no es una cantidad experimentalmente conveniente. El flujo de soluto neto J_s es más deseable. Para obtener una expresión para el J_s , se añaden ecuaciones para J_v y J_D juntas y se asume que $\bar{V}_s(c_s) \ln \ll 1$, lo que es razonable en la mayoría de los casos, para obtener:

$$J_s = (c_s) \ln[J_v + J_D] \quad (45)$$

Si se sustituye para J_v y J_D de las ecuaciones (42) y (43), se elimina ΔP de la ecuación resultante usando la ecuación (s), y asumiendo que la ORR (oxygen reduction reaction) se sostiene de manera que $L_{PD} = L_{DP}$, entonces:

$$J_s = (c_s) \ln(1 - \sigma) J_v + \omega \Delta \Pi \quad (46)$$

Donde $\omega = (c_s) \ln(L_D L_P - L_{PD}^2) / L_P$ es la permeabilidad absoluta con un flujo de volumen igual a cero:

$$\omega = (J_s/\Delta\Pi)_{J_v=0} \quad (47)$$

Las ecuaciones (44) y (46) son conocidas como el modelo Kedem-Katchalsky (1958). Este modelo, el cual es cuantificable numéricamente en términos de experimentación, ha sido utilizado globalmente. Debido a la gran diferencia de concentración a lo largo de la membrana, los coeficientes fenomenológicos, L_P , L_{PD} , L_{DP} , y L_D en las ecuaciones (42) y (43) son dependientes de la concentración en varios grados. Convirtiendo estas ecuaciones en las ecuaciones (44) y (46), se encuentra que los tres coeficientes alternativos, L_P , σ , y ω son menos dependientes de la concentración (Kedem and Katchalsky, 1958; Spiegler and Kedem, 1966; Jagur-Grodzinski and Kedem, 1966; Klein, et al., 1977; and Lui, 1978). Una mejora de este modelo se ha realizado por Spiegler y Kedem (1966) aplicando las leyes lineales a un nivel local en vez de a lo largo de toda la membrana.

$$J_v = L_P(\Delta P - \sigma\Delta\Pi) \quad (48)$$

$$J_s = \omega\Delta\Pi + (1 - \sigma)J_v(C_s)\ln \quad (49)$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\sigma} + \frac{\omega'}{\sigma} \frac{1}{J_v} \quad (50)$$

$$\omega' = \omega vRT \quad (51)$$

Será este último modelo el utilizado para el estudio. El modelo Kedem-Katchalsky (KK) es un modelo de transporte de membranas para soluciones binarias sin electrolitos, generado por una diferencia de presión hidrostática ΔP y una diferencia de presión osmótica $\Delta\Pi$, puede ser descrito mediante las ecuaciones de Kedem-Katchalsky. Las ecuaciones KK se derivan de principios de termodinámica irreversible lineal. Este transporte en membranas es descrito por las ecuaciones de flujo de volumen del permeado J_v y de flujo del soluto J_s .



Las ecuaciones anteriores se han venido utilizando muy comúnmente en la investigación de la permeabilidad de sustancias para membranas artificiales y biológicas. El término C_S designa la concentración media de soluto a través de la membrana, L_P es el coeficiente de filtración, σ el coeficiente de reflexión y ω el coeficiente de permeabilidad. Estos tres parámetros son los que caracterizan a la membrana. Los parámetros L_P y ω dependen en gran medida del espesor de la membrana seleccionada y las correlaciones entre los parámetros prácticos para comparar diferentes membranas solamente son válidos cuando los resultados están normalizados a capas del mismo espesor. El significado físico de ω puede ser visto claramente cuando aplicamos la ecuación (49) en una situación en la que J_v es cero o el flujo de volumen neto es nulo, teniendo en cuenta la ecuación de Vant Hoff para la presión osmótica de una solución ideal ($\pi = vRT C_S$) y forzando J_v igual a cero en (49) resulta:

$$(J_S)_{J_v=0} = v\omega RT \Delta C_S \quad (52)$$

Comparando la ecuación anterior la ley de difusión de Fick, se ve que ω da medida de la movilidad de difusión de cada soluto a través de la membrana.

Para el caso particular de la ultrapurificación, la diferencia de presión osmótica podría no ser considerada ($\Delta\pi = 0$), entonces la ecuación (48) puede ser simplificada eliminando el término presión osmótica:

$$J_v = L_P \Delta P \quad (53)$$

Este hecho demuestra una relación entre el flujo de solvente y la presión aplicada ya que la permeabilidad del solvente L_P se comporta como un coeficiente proporcional entre las dos variables.

El coeficiente de rechazo (R) puede ser expresado como:

$$R = \frac{C_F - C_P}{C_F}$$

La ecuación anterior, que relaciona el coeficiente de rechazo de cada soluto con parámetros del transporte puede ser expresada con los parámetros de KK mediante la aproximación de Pusch :

$$R = \frac{\sigma Jv}{Jv + \omega'} \quad (54)$$

El parámetro ω' es el coeficiente de movilidad del soluto modificado obtenido a partir de la aplicación de la ecuación de Morse que convierte diferencia de presión osmótica en diferencia de concentración.

$$\Pi = m_i R T \quad (55)$$

$$\omega' = m v R T \quad (56)$$

En el caso de estudio se va a plantear la hipótesis de exclusión de iones que está basada en los siguientes supuestos:

- Todos los iones quedan excluidos por la membrana (efecto doble capa).
- Todas las especies en forma molecular permean la membrana por completo.
- En el retenido prevalecen las condiciones de mezcla perfecta y permea las caras de la membrana.
- La polarización de la concentración no es tomada en cuenta.

Los parámetros de Kedem-Katchalsky para la ultrapurificación de peróxido de hidrógeno mediante membrana en ósmosis inversa a utilizar en el caso de estudio se han recogido de la literatura. Estos han sido obtenidos variando la presión aplicada y haciendo lectura de los valores de flujo de permeado y coeficientes de rechazo, aplicando una regresión no lineal para cada componente y las ecuaciones (53) y (54). A continuación se muestran dichos valores:

	B	Na	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
$\omega^{\text{metal}} \text{ (m/d)}$	0,482	0,023	0,029	0,044	0,062	0,216	0,121	0,035	0,101	0,132
σ^{metal}	1	0,926	0,92	0,917	0,925	1	0,928	0,93	1	0,964
$L_P \text{ (m/s bar)}$	4,92E-									

En la siguiente figura se pretende ilustrar el fundamento de esta tecnología, para ello se representa una célula que tiene dos compartimentos con una solución separada por una membrana en condiciones isotérmicas. El transporte de la sustancia es generado por la acción simultánea de dos estímulos: la diferencia de presión osmótica y la diferencia de presión mecánica. Los flujos de transporte del soluto a través de la membrana son descritos en el texto.

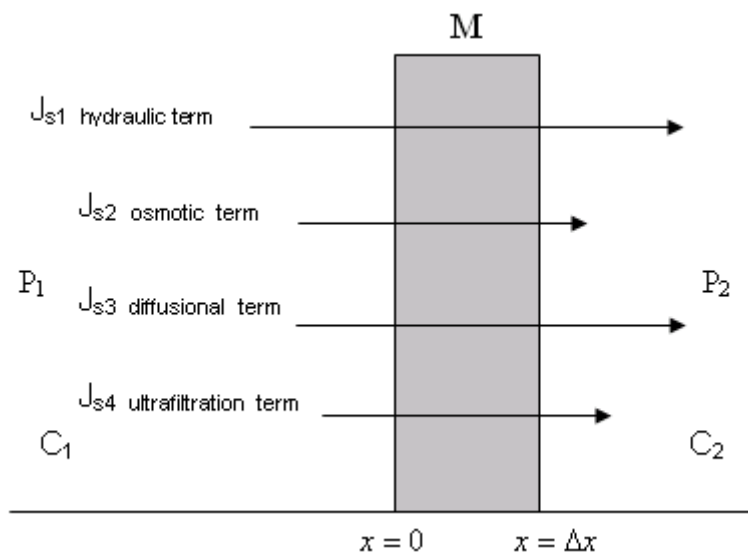


Figura esquemática de los flujos de transporte de soluto a través de membrana.

M es la membrana de espesor Δx ; C_1 y C_2 son las concentraciones de las soluciones en compartimentos separados por la membrana; J_{s1} y J_{s4} son los flujos de soluto producidos por la diferencia de presión hidrostática y J_{s2} , J_{s3} son los flujos de soluto causados por la diferencia de presión osmótica.

Dentro de los compartimentos existen las condiciones siguientes: $C_1 > C_2$ y $P_1 > P_2$. La diferencia de presión osmótica $\Delta\pi$ se basa en la fórmula de Vant Hoff asumida como $\Delta\pi = RT\Delta c$, donde $\Delta c = c_1 - c_2$ es la diferencia de concentración mientras que R y T son la constante de los gases y la temperatura termodinámica respectivamente.

La diferencia de presión hidrostática $\Delta p = p_1 - p_2$. Al tratarse de condiciones isotérmicas, el gradiente de temperatura es igual a 0.

5.2.1.2 SISTEMA DE CASCADAS

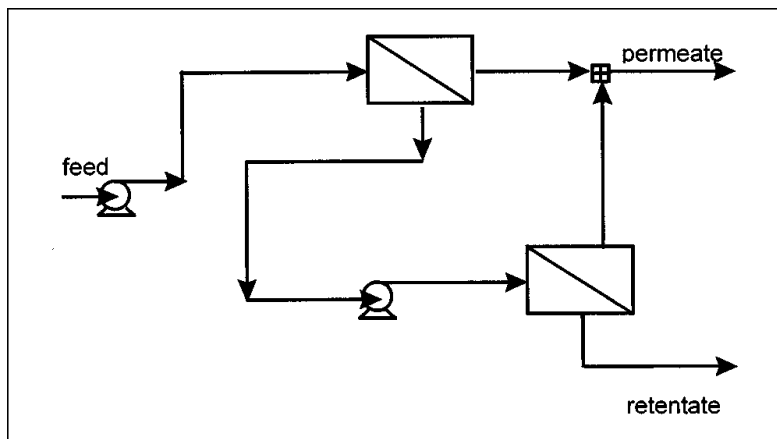
La configuración de un sistema de cascadas responde a las necesidades de un mayor nivel de purificación, desde que en sistemas con una única etapa no consiguen eliminar el nivel de trazas en iones e impurezas metálicas deseado. Este sistema forma parte de una clasificación según la configuración de los módulos. La configuración de módulos que existe para redes de ósmosis inversa se clasifica en rectos (*straight-through*), cónicos o diseños en cascada. Los diseños rectos y cónicos son arreglos multietapa con varios módulos de ósmosis inversa en paralelo en cada etapa. En los esquemas de arreglos rectos, el número y tamaño de los módulos son idénticos en cada etapa, mientras que en los esquemas cónicos el número y tamaño de los módulos se reduce a medida que aparecen más etapas.

Existen variaciones en estas configuraciones que incluyen corrientes de reciclado entre cada etapa e incorporan corrientes de bypass. Estas configuraciones multietapa pueden incorporar un reprocesamiento del retenido para incrementar el flujo del permeado total o también pueden incorporar un reprocesado del permeado para mejorar la pureza del permeado.

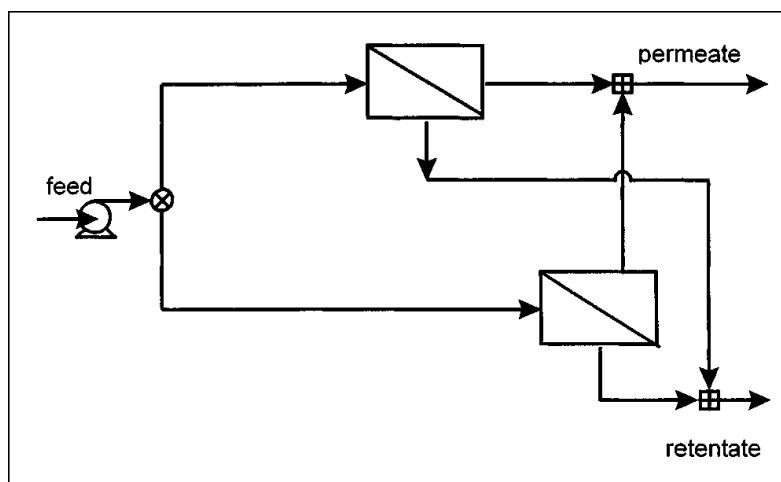
Los sistemas de ósmosis inversa en cascada siguen los mismos principios que las columnas de fraccionamiento multietapa. En estas aplicaciones el modelo de procesamiento de un módulo consta de dos partes; una parte de dicho modelo se encarga de purificar el permeado y la otra parte de concentrar el retenido. Para producir un reflujo, existen corrientes de reciclado para cada etapa.

A continuación se representan todos los posibles arreglos de esquemas con dos módulos de reprocesamiento de retenido, con sus correspondientes corrientes de bypass.

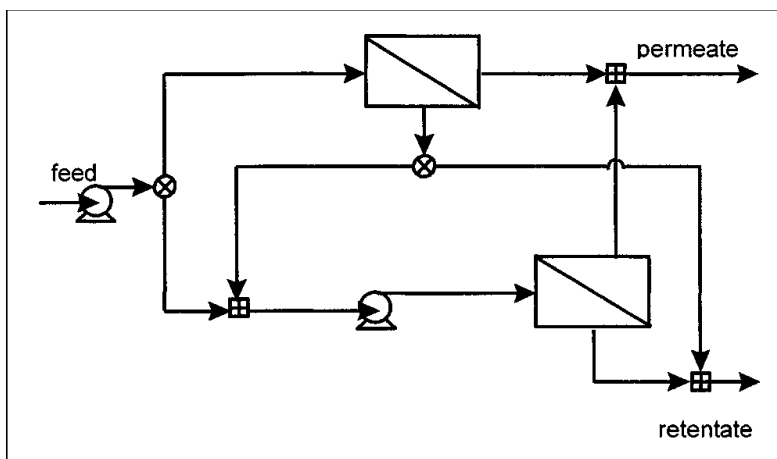
La configuración en serie abarca los modelos recto y cónico. Un único módulo en cada etapa puede representar varios módulos más pequeños en paralelo. Cuando el tamaño de los módulos en ambas etapas es el mismo, el diseño se denomina recto, pero cuando el tamaño se reduce, el diseño pasa a denominarse cónico.



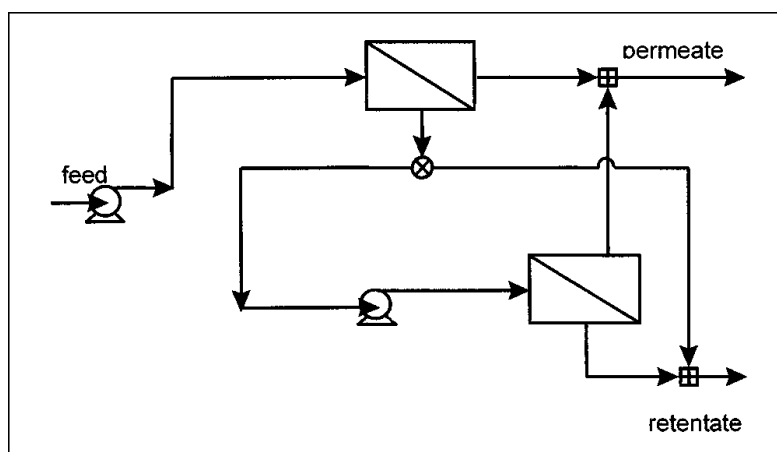
Configuración en serie



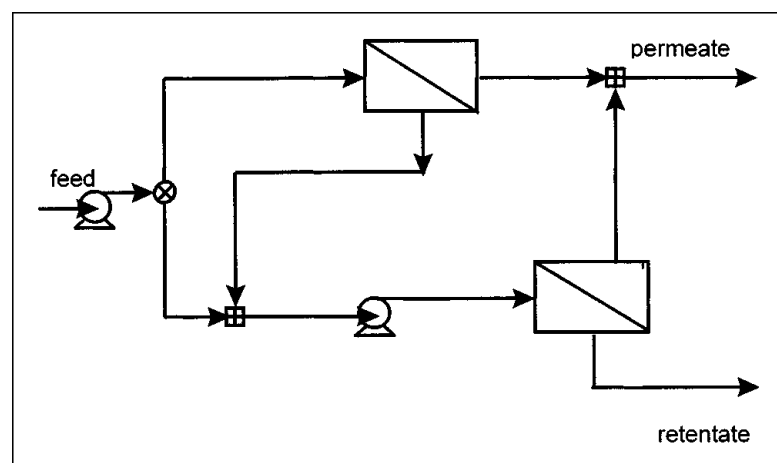
Configuración en paralelo



Configuración en serie con alimentación y bypass en el retenido

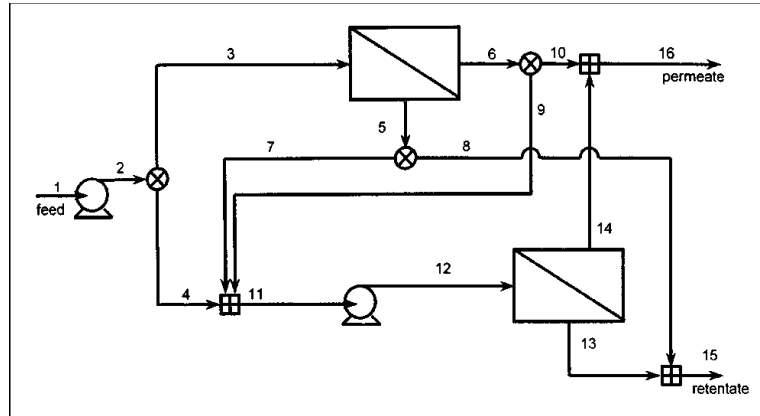


Configuración en serie con bypass en el retenido



Configuración en serie con bypass de alimentación

Existe una última configuración denominada *Superset* que engloba todas las configuraciones anteriores.



Configuración Superset

El estudio se realizará creando una superestructura configurada por un sistema de cascada en tres etapas. El número de etapas influye en la calidad del permeado final. El permeado final poseerá un contenido en trazas metálicas e iones que será comparado con el tabulado en la norma SEMI, y su grado será fijado a través de dichas tablas.

El sistema integra módulos de membranas de ósmosis inversa, mezcladores y divisores (*splits*). El modelo matemático completo que describe la superestructura lo integran las ecuaciones basadas en balances de masas y en el modelo del transporte desarrollado en el apartado anterior. Los balances de masas son tanto globales como locales y sus ecuaciones las describen las siguientes expresiones:

- Etapa inicial:

$$F + R2 = F1 \quad (57)$$

$$FC_F^{metal} + R2C_{R2}^{metal} = F1C_{F1}^{metal} \quad (58)$$

$$F1 = P1 + R1 \quad (59)$$

$$F1C_{F1}^{metal} = P1C_{P1}^{metal} + R1C_{R1}^{metal} \quad (60)$$



- Etapas intermedia:

$$P(i - 1) + R(i + 1) = F(i) \quad (61)$$

$$P(i - 1)C_{P(i-1)}^{metal} + R(i + 1)C_{R(i+1)}^{metal} = F(i)C_{F(i)}^{metal} \quad (62)$$

$$F(i) = P(i) + R(i) \quad (63)$$

$$F(i)C_{F(i)}^{metal} = P(i)C_{P(i)}^{metal} + R(i)C_{R(i)}^{metal} \quad (64)$$

- Etapa final:

$$P(n - 1) = F(n) \quad (65)$$

$$P(n - 1)C_{P(n-1)}^{metal} = F(n)C_{F(n)}^{metal} \quad (66)$$

$$F(n) = P + R(n) \quad (67)$$

$$F(n)C_{F(n)}^{metal} = PC_P^{metal} + R(n)C_{R(n)}^{metal} \quad (68)$$

i = número de etapa

n = número total de etapas

F = alimentación

R = retenido

P = permeado

C = concentración en metales (%)

Destacar que la concentración en metales puede ser en masa o volumen indistintamente, ya que la solución de trabajo no sufre variaciones de densidad.

Con el sistema operando en recirculación completa, las características de las corrientes de permeado (flujo y concentración de metales), quedan definidas conociendo el área efectiva de la membrana de la correspondiente etapa y la concentración de cada traza metálica en la alimentación.

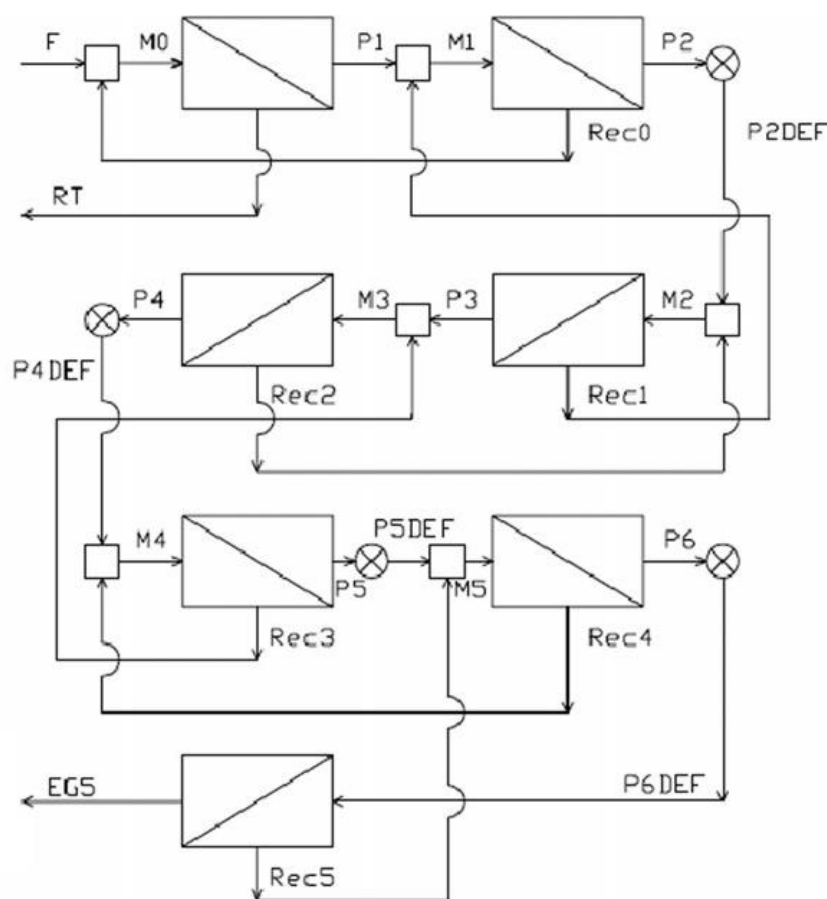
$$P(i) = A_{(i)}J_{V(i)} \quad (69)$$

$$C_{P(i)}^{metal} = (1 - R_{(i)}^{metal})C_{F(i)}^{metal} \quad (70)$$

Queda definir un cociente que expresa la relación entre los flujos de alimentación y permeado. Este cociente se denomina *Ratio de Recuperación* y queda definido como:

$$Rec_i = \frac{P(i)}{F(i)} \quad (71)$$

Dicho coeficiente se aplica en cada etapa y sirve para conocer el rendimiento de la misma.



5.2.2 VALORACIÓN ECONÓMICA

El beneficio diario (Z) se expresa como tradicionalmente se hace en economía, la diferencia entre costes totales diarios (TC) e ingresos totales diarios del proceso (Rev).



$$Z = Rev - TC \quad (72)$$

Por un lado, los diferentes grados electrónicos para el peróxido de hidrógeno mediante el proceso de ósmosis inversa, contribuyen a los ingresos totales del proceso, pero la corriente de salida del sistema del retenido de la primera etapa, puede considerarse que también tiene valor, pues puede ser comercializada como un subproducto útil para aplicaciones del peróxido de hidrógeno donde el contenido en trazas metálicas no supone un problema como factor limitante.

De acuerdo con el análisis económico de costes-ingresos, podemos definir seis términos que contribuyen a los ingresos totales diarios y que han de ser han de ser analizados individualmente e incorporados.

$$Rev = RTY_{by} + \sum_{n=1}^5 EG(n)Y_{EG(n)} \quad (73)$$

El término RT se refiere al flujo de corriente del primer retenido y Y_{by} el precio correspondiente por metro cúbico de éste. El término $EG(n)$ hace mención al flujo de la correspondiente corriente de producto grado SEMI (n) que se trate, y el término $Y_{EG(n)}$ al precio del peróxido de hidrógeno del grado SEMI que se trate.

Por otro lado los costes totales del sistema son calculados por la a adición de los costes de capital (CC) y los costes de operación (OC). Los costes de capital atribuibles a las membranas (CC_{memb}) o atribuibles al resto de la instalación (CC_{inst}) han sido diferenciados mientras los OC han sido divididos en materias primas (OC_{raw}), energía (OC_{en}), trabajo (OC_{lab}), y costes de mantenimiento (OC_m).

$$TC = CC + OC \quad (74)$$

$$CC = CC_{memb} + CC_{inst} \quad (75)$$

$$OC = OC_{raw} + OC_{en} + OC_{lab} + OC_m \quad (76)$$

Los costes de capital (CC) de los módulos de membranas son expresados en función del área total de membranas en la instalación y de la vida media de estas.

$$CC_{memb} = \frac{Y_{memb}}{LT_{memb}} \Sigma A(K) \quad (77)$$

El precio unitario de las membranas de ósmosis inversa es simbolizado como Y_{memb} .

Una vez definidos los costes de las membranas, los CC correspondientes al resto de la instalación están relacionados con ellos en términos de un coeficiente empírico (K_{memb}) que expresa la contribución de la inversión en membranas con el CC total. El porcentaje de toda la inversión atribuible a las membranas generalmente ronda el 12-30%, así que en el caso de estudio este valor tomará 0.12 con el fin de representar el escenario más desfavorable.

$$CC_{inst} = CC_{memb} \frac{(1-K_{memb})}{K_{memb}} \frac{LT_{memb}}{LT_{inst}} + CC_{clean} \quad (78)$$

Donde LT_{inst} expresa la vida media de la instalación y CC_{clean} los costes de capital relativos al cuarto limpio. Los procesos de ultrapurificación requieren rigurosos controles de contaminación, así que la instalación necesita operar dentro de un cuarto limpio donde se controle en todo momento la atmósfera. Los CC relativos al cuarto limpio son calculados utilizando la fórmula basada en el modelo propuesto por Yang y Eng Gan.

$$CC_{clean} = -1645051 + 5156.6CA + 68.8MAV + 34EAV + 2996627AFC + AN \quad (79)$$

El término CA se refiere al área del cuarto limpio, MAV se refiere al make-up air volumen, EAV se refiere al volumen de aire de escape y AFC se refiere a la abertura media del filtro. Los parámetros requeridos por el modelo para los costes del cuarto limpio han sido elegidos para el diseño de un cuarto clase 100, una superficie de 200m² y una unidad de filtro tipo ventilador que consiste en un ventilador de aire. El término AN, el cual no aparecía en la fórmula original, fue añadido para incluir los costos relacionados con el análisis y el control de calidad.

Los OC están basados en el consumo del correspondiente recurso, excepto para el caso de los costes de operación que dependen de los CC totales. La única materia prima



requerida es el peróxido de hidrógeno de grado técnico, que se usa como alimentación, y la instalación es totalmente gestionada por una persona únicamente.

$$OC_{raw} = FY_{raw} \quad (80)$$

$$OC_{lab} = 24Y_{lab} \quad (81)$$

$$OC_{en} = \frac{Y_{elec}}{36\eta} \Sigma(Q(K)_{memb} \Delta P(k)) \quad (82)$$

$$OC_m = 0.05CC \quad (83)$$

Donde F expresa el flujo de la corriente de alimentación, Y_{raw} el precio del peróxido de hidrógeno de grado técnico utilizado como materia prima de alimentación, Y_{lab} el salario correspondiente al empleado, Y_{elec} el coste medio de la electricidad y η el rendimiento de la bomba.



CAPÍTULO 6. SOFTWARE DE OPTIMIZACIÓN



6.1 LENGUAJES DE MODELADO

Las principales alternativas actuales para el desarrollo de modelos de optimización suelen ser:

- *Lenguajes de programación de propósito general*

(C, C++, Java, Visual Basic, FORTRAN 90) que llaman a una biblioteca de optimización. Tienen sentido cuando el tiempo de solución es crítico o el modelo es ejecutado con mucha frecuencia o cuando se necesitan interfaces a medida para la entrada de datos o salida de resultados o cuando el modelo tiene que ser integrado en otra aplicación o se necesitan algoritmos de optimización específicos. Además permiten la implantación del modelo en un entorno software o hardware especial. Como contrapartida requiere un tiempo de desarrollo muy elevado y, sobre todo, presenta una gran dificultad y consumo de recursos para el mantenimiento del código.

Actualmente ya existen bibliotecas de componentes orientados a objetos (clases C++) dedicadas exclusivamente a optimización, por ejemplo, Concert de ILOG, LINDO API de LINDO Systems, OptiMax 2000 de Maximal Software, FLOPC++ de Universidad de Aveiro. Es necesario también mencionar la iniciativa de desarrollo de software abierto para investigación operativa denominada Computational Infrastructure for Operations Research (COIN-OR) (www.coin-or.org).

- *Lenguajes o entornos de cálculo numérico o simbólico*

Hojas de cálculo, lenguajes para cálculo numérico intensivo, como MATLAB, o para cálculo simbólico, como Maple o Mathematica, etc.

Los optimizadores de las hojas de cálculo, por ser aplicaciones muy comunes y conocidas, pueden ser un vehículo eficaz de difusión de un modelo entre cierto tipo de usuarios y facilitan el manejo de datos que se encuentren ya en dicho



formato [Ragsdale, 1998]. Como ventajas específicas se pueden mencionar: su facilidad de uso, su integración total con la hoja de cálculo, la familiaridad con el entorno que facilita la explicación del modelo y de sus resultados, así como la facilidad de presentación de resultados en gráficos.

Sin embargo, no inducen una buena práctica de programación, presentan la dificultad de su desarrollo, verificación, validación, actualización, documentación y, en general, el mantenimiento del modelo y no permiten modelar problemas complejos o de gran tamaño [Gass, 1995]. Frontline Systems (www.solver.com) ha desarrollado optimizadores para Microsoft Excel. Los lenguajes de cálculo numérico o simbólico no son específicos de problemas de optimización pero facilitan la manipulación numérica o simbólica de matrices y vectores. También disponen de funciones de optimización.

Todas estas alternativas pueden ser utilizadas para desarrollo rápido de un prototipo o una demostración ya que presentan capacidades de presentación gráfica que pueden ser aprovechadas. Son difícilmente utilizables cuando se plantean problemas de optimización de tamaño medio o superior.

- *Lenguajes algebraicos de modelado*

Son las alternativas más complejas y potentes por su capacidad de indexación de las variables y ecuaciones, permiten cambiar sin dificultad las dimensiones del modelo, de forma natural separan datos de resultados. Desde el punto de vista del modelador permiten la detección de errores de consistencia en la definición y verificación del modelo. Desde el punto de vista del usuario simplifican drásticamente su mantenimiento. Entre los lenguajes de modelado más conocidos se pueden mencionar:

GAMS (www.gams.com), AMPL (www.ampl.com) de origen estadounidense y MPL (www.maximalsoftware.com) y AIMMS (www.aimms.com) y XPRESS-MP (www.dashoptimization.com) de origen europeo, por citar algunos. De algunos de ellos se pueden descargar versiones de estudiante desde sus páginas web.



GAMS es el más antiguo, pero con el conjunto de usuarios más amplio, quizá por eso con algunas limitaciones en sus capacidades de modelado. AMPL es más nuevo, muy potente para el modelado pero con un conjunto reducido de usuarios. MPL es otro lenguaje de modelado robusto, cuya versión de estudiante acompaña al libro [Hillier, 2010].

Existe una herramienta integrada denominada OPLStudio, en la que se dispone de un lenguaje de modelado (OPL) y varios optimizadores dependiendo del modelo propuesto. Está especialmente desarrollada para problemas de programación (scheduling) y planificación, aunque admite también cualquier modelo de optimización lineal y lineal entera mixta. Es una herramienta integrada ya que además del lenguaje de modelado, incluye sus propios optimizadores, Scheduler, Solver, CPLEX3, estando los dos primeros basados en la programación de restricciones4 y el último en programación matemática.

GAMS es el lenguaje más ampliamente difundido comercialmente con su propia lista de discusión de usuarios mientras que AMPL se está potenciando mucho en las universidades estadounidenses.

Existe un proyecto denominado NEOS Server for Optimization para el cálculo distribuido que permite el envío de problemas de optimización escritos en AMPL o GAMS a través de internet y éstos son resueltos por optimizadores específicos para el tipo de problema enviado en servidores de la red devolviendo los resultados de la optimización. Existen libros específicos que describen sus características y que sirven como guías de usuario tanto para el lenguaje GAMS [Brooke, 1998], [McCarl, 1998], para AMPL, [Fourer, 2000], o para OPL [Van Hentenryck, 1999]. También se han publicados libros con diversas aplicaciones de optimización, que se apoyan en GAMS para la presentación de ejemplos [Casasus et al, 1996; Castillo et al. 2002; Biegler et al. 1997].

Los campos de aplicación de estos lenguajes son tan amplios como los de la optimización propiamente dicha. Abarcan desde la micro y macroeconomía, a



la economía de la energía, a la planificación energética o eléctrica, a la ingeniería química o forestal, a la planificación del desarrollo económico o del comercio internacional, a la cobertura de riesgos financieros, a problemas de transporte y comunicaciones, a organización de la producción o fabricación o a la planificación de grandes proyectos. En el caso de la programación de restricciones ésta aparece especialmente en problemas combinatorios para modelar restricciones lógicas.

Para acabar, se hace especial mención al programa LINGO, el cual ha sido el programa de optimización utilizado durante la carrera que corresponde con el desarrollo de contenidos de la asignatura de Ampliación de Matemáticas.

LINGO (LINEar Generalize Optimizer) es una herramienta simple para formular problemas lineales y no lineales, resolverlos y analizar su solución. El resultado que LINGO nos proporciona es la optimización que nos ayuda a encontrar el mejor resultado. Uno de los rasgos más poderosos de LINGO es su aplicación en el lenguaje de modelo matemático. El cual permite expresar un problema de una manera muy similar a la anotación matemática normal pudiendo también, expresar una serie entera de restricciones en una declaración compacta. Esto lleva a modelos que son mucho más fáciles de mantener.

Otro aspecto es la sección de los datos, que le permite aislar los datos de la formulación del modelo. De hecho LINGO puede leer datos incluso de una hoja de cálculo separada, base de datos, o archivo de texto. Con datos independientes del modelo, es mucho más fácil de hacer cambios, y hay menos oportunidad de error cuando se realiza el modelo.

6.2 INTRODUCCIÓN A GAMS

Las iniciales de GAMS corresponden a General Algebraic Modelling System (sistema general de modelado algebraico), que como su propio nombre indica es un lenguaje de modelización, más que un programa para resolver problemas de optimización. La ventaja que presenta este programa GAMS, es que junto al módulo de modelización

(base) incorpora diferentes solver (algoritmos de resolución de problemas) tanto de programación no lineal, como lineal y entera.

El lenguaje GAMS posee diferentes versiones (estudiante, profesional, workstation, mainframe, etc.) que se diferencian básicamente en las posibilidades de resolución de problemas de diferente tamaño, así por ejemplo, en la versión básica de estudiante existen una serie de limitaciones en cuanto al tamaño del problema que admite un máximo de 1000 elementos distintos de cero en los problemas lineales y no lineales, y de 20 variables enteras. Estas limitaciones no son importantes para problema propuesto en el presente estudio.

Una de las grandes ventajas de GAMS es la facilidad de migrar a versiones superiores ya que el formato general es idéntico tanto en un PC como en un supercomputador en paralelo, otra de las ventajas es también la capacidad de resolver diferentes versiones de un mismo modelo, tanto como problema no lineal, lineal y entero, y el poder usar diferentes solver. Estos son los solver para modelos de programación matemática, acompañados de una pequeña información:

AlphaECP: Solver MINLP basado en el método de plano de corte extendido (ECP).

ANTIGONE: Optimización determinista global para MINLP por la universidad de Princeton.

AMPL: Un enlace para resolver modelos de GAMS utilizando solvers dentro de los sistemas de modelado AMPL.

BARON: Solver desarrollado por la compañía *The Optimization Firm*.

BDMLP: Solver LP que lleva cualquier sistema GAMS.

BENCH: Utilidad para facilitar la evaluación comparativa de solvers de GAMS y verificación de soluciones.

BONMIN: Solver MINLP que implementa varios algoritmos de aproximación.



CBC: Solver LP/MIP de alto rendimiento de la *Coin-Or*.

CONOPT: Solver NLP a gran escala de la empresa *ARKI Consulting and Development*.

CONVERT: Framework para traducir modelos en modelos escalares de otros lenguajes.

COUENNE: Optimización global determinista para (MI)NLP de *Coin-Or*.

CPLEX: Solver LP/MIP de gran rendimiento de *IBM*.

DE: Genera y resuelve el equivalente determinista de un programa estocástico, incluido en EMP/SP.

DECIS: Solver de programación estocástica a gran escala de la *Stanford University*.

DICOPT: Framework para resolver modelos MINLP. Por la *Carnegie Mellon University*.

EMP: Framework para Programación Matemática Extendida.

EMP/SP: Programación estocástica (SP) con EMP.

EXAMINER: Herramienta para examinar puntos solución y evaluar su bondad.

GAMS/LINGO: Herramienta para resolver modelos de GAMS dentro del sistema de modelado de LINGO.

GAMSCHK: Sistema para examinar la estructura y las propiedades de las soluciones de problemas de programación lineal resueltos utilizando GAMS.

GUROBI: Solver LP/MIP de gran rendimiento de la optimización *Gurobi*.

GUSS: Framework para resolver algunas instancias de modelos relacionados eficientemente (*Gather-Update-Aolver-Scattler*).

IPOPT: Optimizador de punto interior a gran escala para programación lineal.

KESTREL: Framework para utilizar Solvers remotos NEOS con un sistema local GAMS.

KNITRO: Solver NLP a gran escala de la *Ziena Optimization Inc.*

LGO: Solver de optimización de globales/locales no lineales de la *Printer Consulting Services*.

LINDO: Solver estocástico de *Lindo Systems*. Incluye una versión no restringida de LINDOGLOBAL.

LINDOGLOBAL: Solver MINLP para probar soluciones globales, de *Lindo Systems Inc.*

MILES: Solver MCP de la *University of Colorado* que viene con cualquier sistema GAMS.

MINOS: Solver NLP de *Stanford University*.

MOSEK: Sistema LP/MIP a gran escala con programación no lineal cónica y convexa de la *MOSEK Aps*.

MPSGE: Ambiente de modelado para modelos CGE de la *University of Colorado*.

MSNLP: Método Multi-inicio para optimización global de la *Optimal Methods Inc.*

NLPEC: Traductor de MPEC a NLP que usa otros solvers NLP de GAMS.

OQNLP: Método multi-inicio para optimización global de *Optimal Methods Inc.*

OS: Resuelve a distancia vía solver de optimización *Coin-Or* con un sistema local GAMS.

PATH: Solver MCP a gran escala de la *University of Winsconsin* en Madison.

PATHNLP: Solver NLP a gran escala para resolver problemas convexos de la *University of Winsconsin* en Madison.

SBB: Algoritmo de *ARKI* para resolver modelos MINLP.

SCIP: Solver de alto rendimiento de restricción de programación entera del *Zuse Institute Berlin, TU Darmstadt*, y el *Uni Erlangen*.

SNOPT: Solver NLP basado en SQP a gran escala de la *Stanford University*.

SOPLEX: Solver LP de alto rendimiento del *Zuse Institute Berlin*.

SULUM: Solver LP/MIP a gran escala de *Sulum Optimization*.

XA: Sistema LP/MIP de Sunset Software.

Glosario:

MIP= Mixed Integer Programming (Programación entera mixta)

LP= Linear Programming (Programación Lineal)

NLP = Nonlinear Programming (Programación no lineal)

MCP=Mixed Complementary Problem (Problemas de complementariedad mixta)

MINLP=Mixed-Integer Nonlinear Optimization (Programación no lineal con variables binarias)

MPEC=Mathematical Programming with Equilibrium Constraints (Problemas de programación matemática con restricciones de equilibrio)

DNLP=Nonlinear Programming with Discontinuous Derivatives (Programación no lineal con derivadas no continuas)

Para establecer una relación entre los principales solver y los tipos de programas que es capaz de resolver, se propone la siguiente tabla:

Solver/Model type availability - 23.3 November 1, 2009												
	LP	MIP	NLP	MCP	MPEC	CNS	DNLP	MINLP	QCP	MIQCP	Stoch.	Global
ALPHAECF												
BARON 9.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
BDMLP	✓	✓										
COIN	✓	✓										
CONOPT 3	✓		✓			✓	✓		✓			
CPLEX 12.1	✓	✓							✓	✓		
DECIS	✓										✓	
DICOPT								✓		✓		
GUROBI 2.0	✓	✓										
KNITRO 6.0	✓		✓				✓	✓	✓	✓		
LINDOGLOBAL 6.0	✓	✓	✓				✓	✓	✓	✓		✓
LGO	✓		✓				✓		✓			✓
MILES				✓								
MINOS	✓		✓				✓		✓			
MOSEK 6	✓	✓	✓				✓		✓	✓		
MPSGE												
MSNLP			✓				✓		✓			✓
NLPEC				✓	✓							
OQNLP			✓				✓	✓	✓	✓		✓
OSL V3	✓	✓										
OSLSE	✓										✓	
PATH				✓		✓						
SBB								✓		✓		
SNOPT	✓		✓				✓		✓			
XA	✓	✓										
XPRESS 20.00	✓	✓							✓			
Contributed Plug&Play solvers												
AMPLwrap	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
DEA	✓	✓										
Kestrel	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Además, dentro de cada uno de estos solver, se pueden elegir diferentes opciones. Por ejemplo, para resolver los problemas lineales con la librería OSL, podemos elegir los siguientes algoritmos:

- Primal Simplex
- Dual Simplex
- Network
- Interior Point

Todo ello solamente con definir una línea dentro del fichero de datos, con lo cual no será necesario tener un conocimiento exhaustivo de cada uno de los diferentes solvers.

Quizás uno de los inconvenientes de GAMS de cara a su aplicación práctica es lo poco amigable que resulta su uso las primeras veces, pero este inconveniente se ve

superado, con creces, por la potencia y flexibilidad de este programa. Para poder resolver un problema con GAMS, es necesario generar un fichero de datos que debe contener todas las instrucciones básicas y planteamiento del modelo que se desea resolver. Una vez generado el fichero, se ejecuta GAMS y el resultado se genera de forma automática en un fichero distinto (fichero LST). El fichero se divide en varios bloques y cada bloque representa una parte del problema. La Tabla siguiente muestra la estructura de un modelo de optimización en GAMS y el propósito de cada bloque o definición.

<i>Definición</i>	<i>Propósito</i>
Set (s)	Se declara el nombre de los índices y se definen sus posibles valores
Scalar (s)	Se declara el nombre de los escalares y se asignan sus valores
Parameter (s)	Se declara el nombre de los vectores y se les asignan valores
Table (s)	Se declara el nombre de las matrices y se les asignan valores
Variable (s)	Se declaran las variables y se les asigna tipo
Equation (s)	Se define la función objetivo y las restricciones
Model	Se le asigna nombre al modelo y se asigna a la lista de restricciones
Solve	Se indica a GAMS el optimizador (solver) a utilizar
Display	Se indican los elementos a mostrar en la lista de resultados

Si se compara este procedimiento con la resolución de problemas de optimización con programas, como por ejemplo, EXCEL2, LINDO, etc. Se puede observar que resulta un poco más complicado, pero no se trata de un grave inconveniente ya que por el contrario, presenta una serie de ventajas como son el hecho de que con GAMS se puede usar un fichero de datos que contenga todas las instrucciones y datos necesario del problema, o bien se puede recurrir a leer ficheros de datos externos, tanto ficheros ASCII como ficheros de hojas de cálculo (Lotus, Excel, etc.). El fichero de resultados, también puede ser redireccionado a otros ficheros con diferentes formatos. También es posible introducir condicionales IFELSE, realizar bucles para resolver diferentes problemas de forma simultánea, etc.



6.3. ANÁLISIS MATEMÁTICO DE GAMS

6.3.1. ALGORITMO CONOPT3 (NLP)

6.3.1.1. INTRODUCCIÓN

Los modelos no lineales creados con GAMS deben de resolverse mediante un algoritmo de programación no lineal (NLP). Actualmente existen tres familias de algoritmos NLP disponibles, CONOPT, MINOS y SNOPT, y CONOPT está disponible en tres versiones, las viejas CONOPT1 y CONOPT2 y la nueva versión CONOPT3.

Todos los algoritmos tratan de encontrar un óptimo local. Los algoritmos CONOPT, MINOS y SNOPT están basados en algoritmos matemáticos bastante distintos, y se comportan de forma distinta en la mayoría de los modelos. Esto significa que mientras que CONOPT es superior en algunos modelos, MINOS o SNOPT lo son en otros.

Incluso las tres versiones de CONOPT se comportan de forma distinta, CONOPT3 es la mejor para la mayoría de los modelos pero existen modelos que se resuelven mejor con las versiones viejas. Las versiones CONOPT1 y CONOPT2 no van a ser desarrolladas nunca más por lo que si surgen problemas con su manejo es recomendable el uso de su versión más moderna CONOPT3.

Resulta casi imposible predecir cuán difícil es resolver un modelo particular con un algoritmo en particular, especialmente cuando se tratan modelos NLP, así que GAMS no puede elegir el mejor algoritmo por el usuario automáticamente. Cuando GAMS es instalado es el usuario el que debe elegir un algoritmo de programación no lineal como solver NLP por defecto.

El único modo fiable de encontrar qué solver utilizar para una clase particular de modelo es de lejos experimentar. Sin embargo, existen algunos consejos a seguir:

CONOPT está bien situado para modelos con restricciones muy no-lineales. Si se percibe que MINOS tiene problemas manteniendo la factibilidad durante la optimización, se debería de intentar con CONOPT. Por otra parte, si se tiene un modelo

con pocas no linealidades fuera de la función objetivo entonces MINOS o SNOPT podrían ser la mejor opción.

CONOPT cuenta con un método rápido para encontrar una primera solución factible que está particularmente bien situado para modelos con pocos grados de libertad. Si se tiene un modelo con aproximadamente el mismo número de restricciones que variables, se debería de probar CONOPT. CONOPT puede también ser utilizado para resolver sistemas cuadrados de ecuaciones sin una función objetivo correspondiente con el modelo de GAMS tipo CNS (sistemas con restricciones no lineales).

CONOPT3 puede usar segundas derivadas. Si el número de variables es mucho mayor que el número de restricciones, CONOPT3 utilizará una segunda derivada y el progreso general se puede considerar más rápido que en MINOS o SNOPT.

CONOPT cuenta con una etapa de preprocesado en la cual ecuaciones recursivas y variables son resueltas y eliminadas del modelo. Si se tiene un modelo donde se pueden resolver muchas de las ecuaciones una por una, entonces CONOPT tendrá ventaja a la hora de resolver el modelo. De modo similar, variables intermedias que son utilizadas solamente para definir términos objetivos son eliminados del modelo y las restricciones se mueven en la función objetivo.

CONOPT realiza test de fallos y genera mensajes, y muchos modelos que pueden y deben ser mejorados por el modelador son rechazados con un mensaje constructivo. CONOPT es por lo tanto también una herramienta de depuración durante el desarrollo del modelo. El mejor solver final, una vez depurado el modelo, puede ser o no ser CONOPT.

CONOPT ha sido diseñado para modelos grandes y también para modelos pequeños. Esto significa que tanto el número de variables y el de ecuaciones puede ser de gran tamaño. De hecho, modelos NLP con más de 500000 ecuaciones y variables pueden ser resueltos con este solver. Los componentes utilizados para construir CONOPT han sido seleccionados bajo la hipótesis de que el modelo es pequeño, i.e. que la mayoría de las

funciones sólo depende de un número pequeño de variables. CONOPT también puede ser utilizado para modelos densos, pero el rendimiento se ve afectado significativamente.

CONOPT ha sido diseñado para modelos con smooth functions (ecuaciones derivables en todos sus órdenes), pero también puede ser aplicado a modelos que no tienen funciones diferenciables, estos modelos son denominados en GAMS como modelos DNLP. Sin embargo, no existen garantías para la resolución de este tipo de modelos, y es probable que GAMS arroje mensajes de terminación como “Convergencia muy baja” o “No hay cambios en el objetivo aunque el gradiente reducido es mayor que la tolerancia” lo que indica una terminación sin éxito. En el caso de contar con un modelo DNLP se debería de reformular intentando adaptarlo o aproximarle a su equivalente forma NLP.

Para el modelador no deberían ser objeto de preocupación los detalles algorítmicos del Solver como por ejemplo la elección de los subcomponentes algorítmicos o las tolerancias. CONOPT posee una lógica propia que selecciona un enfoque de solución que parece ser el mejor situado para el tipo de modelo de trabajo, y esta aproximación es ajustada dinámicamente tan pronto como la información acerca del comportamiento del modelo es obtenida y actualizada. Sin embargo, si el modelador está resolviendo modelos muy largos y complejos o si está experimentando problemas con las soluciones, puede beneficiarse del uso de tolerancias no estándar o de otras opciones, en cuyo caso necesitará poseer más conocimientos sobre cómo está tratando CONOPT al modelo. Este es un proceso de análisis avanzado que excede los conocimientos del usuario medio de GAMS.

6.3.1.2. OVERVIEW

CONOPT es un algoritmo multimétodo basado en el algoritmo GRG (es una variación de este último) y está específicamente diseñado para problemas de programación no lineal largos expresados de la siguiente forma:



$$\min o \max \quad f(x) \quad (1)$$

$$\text{sujeto a } g(x) = b \quad (2)$$

$$\inf < x < \sup \quad (3)$$

En la anterior expresión x es el vector de variables de optimización, $\inf$ y $\sup$ son los vectores de los límites inferior y superior respectivamente, algunos de los cuales pueden ser más o menos infinito, b es el vector de la parte derecha de la ecuación (right-hand-side) y f y g son las funciones diferenciables no lineales que definen el modelo. n será el número de variables y m el número de ecuaciones. (2) será referida como las restricciones y (3) como los límites.

La relación entre el modelo matemático (1)-(3) anterior y el modelo de GAMS es simple: las desigualdades definidas en GAMS con $=L=$ o $=G=$ son convertidas en igualdades mediante la adición de holguras debidamente limitadas. Las holguras con límites superiores e inferiores cero son añadidas a todas las igualdades de GAMS para asegurar que la matriz Jacobiana, la matriz de derivadas de las funciones g respecto a las variables x tiene full row Rank (número de filas linealmente independientes igual que número de filas). Todas estas holguras están junto con las variables normales de GAMS incluidas en x . $\inf$ representa los límites inferiores definidos en GAMS, cualquiera de ambos con la declaración implícita de variables positiva, o explícitamente con la notación VAR.LO, así como cualquier límite en las holguras. De forma similar se procede con los límites superiores. g representa los términos no constantes de las propias ecuaciones de GAMS; los términos no constantes que aparecen en el lado derecho de la ecuación son movidos por GAMS al lado izquierdo y los términos constantes de la izquierda son movidos a la derecha. La función objetivo f es simplemente la variable de GAMS a ser maximizada o minimizada.

6.3.1.3. EL ALGORITMO CONOPT



El algoritmo GAMS/CONOPT está basado en el algoritmo GRG (gradiente reducido generalizado) sugerido por primera vez por Abadie y Carpentier (1969). La implementación actual tiene muchas modificaciones para hacerlo más eficiente especialmente cuando se tratan modelos grandes y modelos escritos en lenguaje GAMS. Los detalles del algoritmo pueden ser encontrados en Durd (1985 y 1992).

Básicamente, al igual que otros algoritmos de programación no lineal, parte de una solución factible conocida como punto inicial. El algoritmo intenta entonces moverse, a partir de este punto, en una dirección a través de la región factible, de tal forma que el valor de la función objetivo mejore. Tomando un salto o movimiento determinado en dicha dirección factible, se pasa a una nueva solución factible mejorada. De nuevo, el algoritmo identifica una nueva dirección factible, si existe, y un salto determinado avanzando hacia una nueva solución factible mejorada. El proceso continúa hasta que el algoritmo alcanza un punto en el cual no existe una dirección factible para moverse que mejore el valor de la función objetivo. Cuando no hay posibilidad de mejora, o el potencial para tal mejora es arbitrariamente pequeño, el algoritmo finaliza.

Los principales pasos que sigue un algoritmo GRG genérico son los siguientes:

1. Inicializa y encuentra una solución factible.
2. Calcula el Jacobiano de las restricciones, J .
3. Selecciona un conjunto de n variables básicas, x_b , tal que B , la submatriz de columna básica de J , es no singular. Factoriza B . Las variables restantes, x_n son denominadas no básicas.
4. Resuelve $B^T u = df/dx_b$ para los multiplicadores u .
5. Calcula el gradiente reducido, $r = \frac{df}{dx} - J^T u$. r será por definición cero para las variables básicas.
6. Si r proyectada en los límites es pequeña, entonces para. El punto actual es cercano al óptimo.
7. Selecciona el conjunto de variables superbásicas, x_s , como subconjunto de las variables no básicas que pueden ser cambiadas rentablemente y encuentra



- una dirección de búsqueda, d_s , para las variables superbásicas basadas en r_s , y posiblemente en alguna información de segundo orden.
8. Realiza una línea de búsqueda a través de la dirección d . Para cada paso, x_s es modificada en la dirección d_s , y x_b es consecuentemente ajustada para satisfacer $g(x_b, x_s) = b$ en un proceso pseudo-Newtoniano utilizando para ello la B factorizada del apartado 3.
 9. Repetir el proceso desde 2.

La etapa 1 consiste en varias etapas de preprocesado así como en una etapa especial 0 y un procedimiento de escalamiento y se puede resumir en tres puntos:

1. la iteración 0, conocida también como punto inicial
2. la iteración 1, donde los pares de variables restringidas pueden resolverse a priori, y las restricciones que pueden hacerse factibles son excluidas de la búsqueda de una solución factible.
3. El procedimiento de *crashing*, cuyo objetivo es encontrar un punto en el cual son factibles tantas restricciones como sean posibles, primero asignando valores a las variables por defecto y segundo manteniendo las variables asignadas a sus valores iniciales. Una buena opción es que el modelador asigne un valor inicial ya que este será mejor que uno asignado por defecto.

Las etapas de optimización poseen varias versiones de acuerdo a si el modelo parece ser casi lineal o no. Para los modelos “casi lineales” el álgebra lineal que puede ser aplicado a las matrices J y B puede ser evitado o llevado a cabo utilizando técnicas LP (lineal programming). La línea de búsqueda de la etapa 8 puede ser mejorada observando que el paso óptimo como en LP casi siempre vendrá determinado por la primera variable que alcance el límite. De modo similar, cuando el modelo parece ser “bastante no lineal” otros aspectos pueden ser optimizados: el conjunto de variables básicas casi siempre permanecerán constantes a pesar de las sucesivas iteraciones, y otras partes del álgebra de matrices dispersas obtendrán ventaja de este hecho. Si el



modelo es “muy lineal”, una dirección de búsqueda mejorada (paso 7) puede ser computarizada utilizando un LP especializado utilizando iteraciones, y el procedimiento de borde más pronunciado puede ser útil para ciertos modelos que necesitan muchas iteraciones. Si el modelo es “muy no lineal” y tiene muchos grados de libertad, una dirección de búsqueda mejorada puede ser computarizada utilizando iteraciones que emplean SQP (programación cuadrática secuencial) especializada basada en segundas derivadas exactas para el modelo.

6.3.2. MÉTODO DE ϵ -RESTRICCIONES

Para intentar remediar la dificultad de problemas multiobjetivos que tienen un frente pareto óptimo no convexos, se utiliza esta técnica. La misma consiste en construir un problema de optimización en el que todos los objetivos, excepto uno, se usan como restricciones ($k - 1$ restricciones), mientras el sobrante, que puede escogerse aleatoriamente, se usa como función objetivo del problema resultante. La forma general del problema es la siguiente:

$$\begin{aligned} & \text{Maximizar } f_k(x) \\ & \text{Sujeto a: } f_j(x) \geq \epsilon_j \quad 1 \leq j \leq k - 1 \quad j \neq k \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

$$h(x) = 0$$

$$g(x) \leq 0$$

Para encontrar una solución pareto óptima, se escoge un valor adecuado para ϵ_j de la j -ésima función objetivo ($j \neq k$). Luego se resuelve el problema de optimización con objetivo único. El procedimiento se repite, con diferentes valores de ϵ_j para hallar nuevas soluciones pertenecientes al frente Pareto óptimo. La dificultad principal que presenta este método reside en la necesidad de un conocimiento del rango apropiado de valores para asignar a ϵ_j para las ($k - 1$) funciones objetivos, lo que no resulta fácil en la práctica.

La principal ventaja del método es su relativa simplicidad, lo que lo ha hecho más o menos popular en ciertas disciplinas de ingeniería. Su principal desventaja es que

puede resultar muy costoso (computacionalmente hablando), por el nivel de variabilidad que se requiere de los niveles ϵ_j .

A pesar de las ventajas sobre el método de la suma ponderada de pesos, el método de ϵ -restricciones tiene dos puntos que son de especial atención: El rango de las funciones objetivos sobre el conjunto de soluciones eficientes (principalmente para el cálculo de valores “nadir” (punto más bajo)) y la garantía de eficiencia de la solución obtenida. Seguidamente, daremos un vistazo más de cerca a estos dos puntos.

Para aplicar apropiadamente el método de ϵ -restricciones debemos tener el rango de cada función objetivo, al menos para las $k - 1$ funciones objetivos que serán usadas como restricciones (A). El cálculo del rango de las funciones objetivos sobre el conjunto eficiente no es una tarea trivial. Mientras que el punto ideal es fácilmente definido como el óptimo de las optimizaciones individuales, el punto Nadir sobre el conjunto eficiente no. El enfoque más común para calcular estos rangos es mediante la tabla de pagos (Payoff Table), la tabla de pagos es un arreglo que contiene información de las optimizaciones individuales de las k funciones objetivos. El valor Nadir es aproximado usualmente como el mínimo de la columna correspondiente. Sin embargo, incluso en este caso, debemos estar seguros que las soluciones obtenidas de la optimización individual de las funciones objetivos son de hecho soluciones eficientes. En la presencia de óptimos alternativos la obtención de la solución óptima mediante software comercial no garantiza una solución eficiente.

Con el fin de superar esta ambigüedad el método AUGMECON, propone el uso de optimización lexicográfica para cada función objetivo con el fin de construir la tabla de pagos con solo soluciones eficientes. Una solución sencilla con el fin de eludir la dificultad de estimar el valor Nadir de las funciones objetivos se definen mediante los valores reserva de las funciones objetivos. El valor reserva actúa como una cota inferior (o superior para el caso de minimización). Los valores peores que el valor reserva, no son permitidos.



El segundo punto de atención es que la solución óptima del problema (A) sea garantizada a ser una solución eficiente sólo si las $k - 1$ restricciones de funciones objetivos se cumplen. En otro caso, si hay soluciones óptimas alternativas, la solución obtenida del problema mostrado en la forma general (A) no es eficiente, pero sí, una solución débilmente eficiente. Con el fin de superar esta ambigüedad AUGMECON transforma las restricciones de funciones objetivos a igualdad por incorporación explícita de variables de holgura y excedencia. Al mismo tiempo, la suma de estas variables es usada como un segundo término (con prioridad inferior) en la función objetivo forzando el programa para producir solo soluciones eficientes. El segundo término impulsa la búsqueda para encontrar la posible solución óptima alternativa de maximizar $f_1(x)$ para el que maximiza la búsqueda. El nuevo problema se convierte en:

$$\text{Maximizar} \quad f_1(x) + \delta \sum_{j=1}^{k-1} s_j \quad (84)$$

$$\text{Sujeto a: } f_1(x) = \epsilon_j \quad 1 \leq j \leq k - 1 \quad j \neq k \quad (85)$$

$$h(x) = 0$$

$$g(x) \leq 0$$

Donde δ es un número muy pequeño (usualmente entre 10^{-3} y 10^{-6}).

Proposición: La formulación anterior (85) del método de ϵ -restricciones produce sólo soluciones eficientes (evita la generación de soluciones débilmente eficientes).

A fin de evitar cualquier problema de escalamiento, reemplazamos las s_j en el segundo término de la función objetivo es sustituida por s_j/r_j donde r_j es el rango de la j -ésima función objetivo (calculados mediante la tabla de pagos). Entonces, la función objetivo para el método ϵ -restricciones se convierte en:

$$f_1(x) + \delta \sum_{j=1}^{k-1} s_j/r_j \quad (86)$$



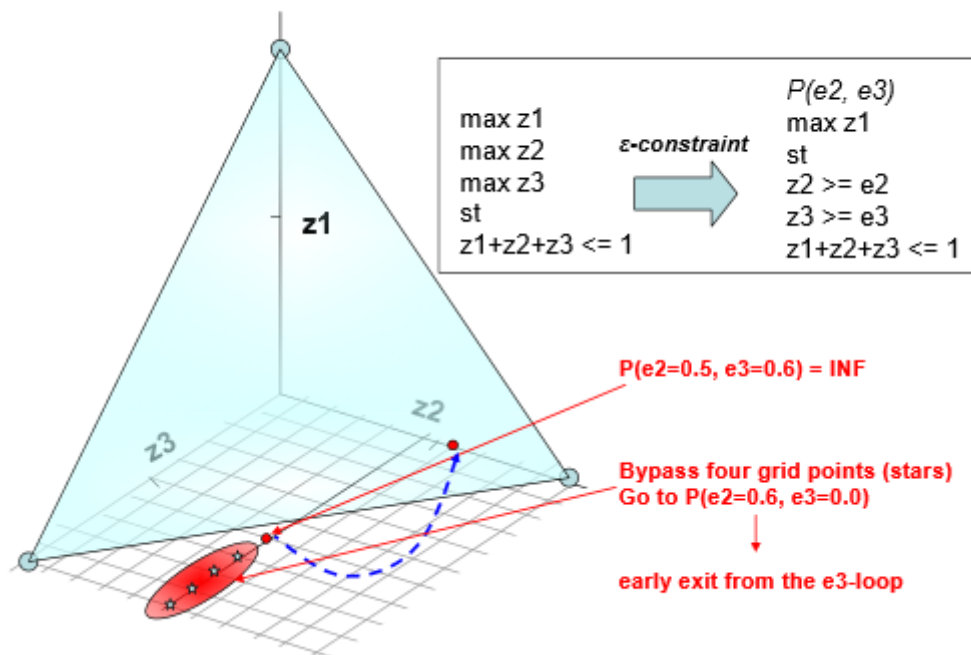
El método AUGMECON (the augmented ϵ -constraint method) corresponde al problema (85) pero con la función objetivo (86).

Este método es implementado como sigue: de la tabla de pagos obtenemos en rango da cada una de las $k - 1$ funciones objetivos que son usadas como restricciones.

Dividimos el rango de la j -ésima función objetivo en q_j intervalos iguales usando $q_j - 1$ puntos intermedios equidistantes de la cuadrícula. Por lo tanto, tenemos en total $q_j - 1$ puntos de la cuadrícula que son todos usados para variar paramétricamente las RHS (ϵ_j) de la j -ésima función objetivo. El número total de vueltas es $(q_2 + 1) \times (q_3 + 1) \times \dots \times (q_k + 1)$. Una característica deseable del método ϵ -restricciones es que podemos controlar la densidad del conjunto eficiente asignando el valor de q_j .

Si el número de puntos de la cuadrícula es más denso, tendremos una buena representación del conjunto eficiente pero el costo en el tiempo computacional sería muy grande.

Una innovación adicional para el algoritmo es la salida anticipada del bucle anidado cuando el problema dado en (85) llega a ser infactible para una combinación de ϵ_j . La salida es como sigue: la estrategia de acotamiento para cada una de las funciones objetivos comienza desde formulaciones más relajadas (cota inferior para una función objetivo de maximización o cota superior para una de minimización) y moverse hasta el menos estricto (óptimo individual). En este camino, cuando llegamos a una solución infactible no es necesario seguir resolviendo los restantes problemas del bucle. (Ya que el problema será más estricto y por lo tanto sigue siendo infactible) pudiendo forzar la salida del bucle. Ejemplo:



Ejemplo gráfico de la salida temprana de bucles anidados en un problema multiobjetivo con 3 funciones objetivo.

Esta salida temprana ahorra una gran cantidad de tiempo computacional en problemas con 2-3 funciones objetivo. Tan pronto como el número de funciones objetivo aumenta la reducción del tiempo de computación se ve aumentado significativamente.



CAPÍTULO 7. DESCRIPCIÓN DEL MODELO Y SU FORMULACIÓN

7.1. MAXIMIZACIÓN DE BENEFICIO

7.1.1. CÁLCULOS PREVIOS

Para lograr obtener un peróxido de hidrógeno de grado 3 (objetivo buscado), se hace necesario un cierto número de etapas determinado cuyo análisis de permeado muestre un contenido en trazas inferior a las especificadas en la norma SEMI de grado 3. Antes de iniciar el proceso de optimización se propone el cálculo del número de etapas necesarias para plantear el modelo correcto, así como sus ecuaciones. Para realizar este cálculo se requiere de los valores de ω^{metal} y σ^{metal} previamente calculados en la regresión no lineal a partir de datos obtenidos en ensayo variando las presiones aplicadas. Ahora se conoce el % retenido para cada material, y conociendo el contenido en trazas de la alimentación inicial se podría calcular el contenido en trazas en cualquier etapa.

	B	Na	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Coef. De rechazo (R)	0,825	0,925	0,919	0,906	0,903	0,912	0,883	0,909	0,961	0,92

A continuación se muestra una tabla donde se recoge, para cada elemento químico que supera las concentraciones SEMI, el coeficiente de rechazo y permeado (ppb) en cada etapa:

	Alimentación (ppb)	R1	P1	R2	P2	SEMI Grado 1 (ppb)
B	8	0,825	1,4	0,825	0,245	100
Na	25000	0,925	1875	0,925	140,625	1000
Al	1300	0,919	105,3	0,919	8,5293	1000
Ti	80	0,906	7,52	0,906	0,70688	300
Cr	55	0,903	5,335	0,903	0,517495	50
Mn	5	0,912	0,44	0,912	0,03872	50
Fe	200	0,883	23,4	0,883	2,7378	100
Ni	30	0,909	2,73	0,909	0,24843	50

Cu	3	0,961	0,117	0,961	0,004563	50
Zn	15	0,92	1,2	0,92	0,096	100

	P2	R3	P3	R4	P4	SEMI Grado 2 (ppb)
B	0,245	0,825	0,042875	0,825	0,00750313	10
Na	140,625	0,925	10,546875	0,925	0,79101562	10
Al	8,5293	0,919	0,6908733	0,919	0,05596074	10
Ti	0,70688	0,906	0,06644672	0,906	0,00624599	10
Cr	0,517495	0,903	0,050197015	0,903	0,00486911	10
Mn	0,03872	0,912	0,00340736	0,912	0,00029985	10
Fe	2,7378	0,883	0,3203226	0,883	0,03747774	10
Ni	0,24843	0,909	0,02260713	0,909	0,00205725	10
Cu	0,004563	0,961	0,000177957	0,961	6,9403E-06	10
Zn	0,096	0,92	0,00768	0,92	0,0006144	10

	P4	R5	P5	SEMI Grado 3 (ppb)
B	0,00750313	0,825	0,00131305	1
Na	0,79101562	0,925	0,05932617	1
Al	0,05596074	0,919	0,00453282	1
Ti	0,00624599	0,906	0,00058712	1
Cr	0,00486911	0,903	0,0004723	1
Mn	0,00029985	0,912	2,6387E-05	1
Fe	0,03747774	0,883	0,0043849	1
Ni	0,00205725	0,909	0,00018721	1
Cu	6,9403E-06	0,961	2,7067E-07	1
Zn	0,0006144	0,92	4,9152E-05	1

Como se puede comprobar en las tablas, para alcanzar un grado SEMI 3 se han de realizar 4 etapas de ósmosis inversa. Para el cálculo del número de etapas no se ha tenido en cuenta el flujo de mezcla recirculado de la etapa posterior con lo que las trazas mostradas son ligeramente inferiores a las reales. Esta información nos sirve como ayuda para plantear las ecuaciones que definen todos los balances de masas en cada una de las etapas. Teniendo en cuenta que con la recirculación las trazas aumentan se propone un modelo con 5 etapas. Este modelo es validado tras observar los resultados del programa.

Cabe mencionar que para el análisis químico del contenido en trazas del peróxido de hidrógeno de alimentación se emplea un espectrofotómetro de emisión atómica ICP-MS, que es un espectrofotómetro multielemento que relaciona la absorbancia con la concentración de dichos elementos traza.

7.1.2. CONSTANTES

Constante	Designación	Valor	Unidades
Precio H ₂ O ₂ grado 3	PEG	3267	\$/m ³
Precio H ₂ O ₂ inicial	P0	790	\$/m ³
Precio H ₂ O ₂ rechazado	PR	600	\$/m ³
Permeabilidad membrana	LP	0.0425	m/día bar
Vida media membranas	VIDA	3	días
Vida media instalación	VIDAINST	1825	días

Precio de membranas	PMEMBRANE	50	\$/m ²
Precio de mano de obra	PSALARIO	7	\$/hora
Precio de electricidad	PENERGIA	0.08	\$/Kwh
Eficacia de las bombas	EFICACIA	0.7	Adimensional

Parámetros del modelo Kedem-Katchalsky:

	B	Na	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
$\omega^{\text{metal}}(\text{m/d})$	0,482	0,023	0,029	0,044	0,062	0,216	0,121	0,035	0,101	0,132
σ^{metal}	1	0,926	0,92	0,917	0,925	1	0,928	0,93	1	0,964
$L_P(\text{m/s bar})$	4,92E-07									

Permeabilidad solutos	OMEGA	(Tabla)	m/día
Coeficientes de reflexión	RHO	(Tabla)	adimensional

7.1.3. VARIABLES

Variable	Designación	Tipo	Unidades
Beneficio	BENEFICIO	Continua	\$/día
Ingresos	INGRESOS	Continua	\$/día
Costes	COSTES	Continua	\$/día
Costes de capital	CCAPITAL	Continua	\$/día
Costes de operación	COPERACION	Continua	\$/día

Costes de membranas	CMEMBRANE	Continua	\$/día
Costes auxiliares	CNOMEMBRANE	Continua	\$/día
Costes de energía	CENERGIA	Continua	\$/día
Costes mano de obra	CMANOOBRA	Continua	\$/día
Costes de mantenimiento	CMANTENIMIENTO	Continua	\$/día
Costes materia prima	CMATPRIMA	Continua	\$/día
Caudal inicial	Q0	Continua	m ³ /día
Caudal permeado 1	QP1	Continua	m ³ /día
Caudal permeado 2	QP2	Continua	m ³ /día
Caudal permeado 3	QP3	Continua	m ³ /día
Caudal permeado 4	QP4	Continua	m ³ /día
Caudal permeado final	QEG	Continua	m ³ /día
Caudal mezcla 1	QMEZCLA1	Continua	m ³ /día
Caudal mezcla 2	QMEZCLA2	Continua	m ³ /día
Caudal mezcla 3	QMEZCLA3	Continua	m ³ /día
Caudal mezcla 4	QMEZCLA4	Continua	m ³ /día
Caudal de rechazo	QR	Continua	m ³ /día
Caudal de recuperación 2	QR2	Continua	m ³ /día
Caudal de recuperación 3	QR3	Continua	m ³ /día



Caudal de recuperación 4	QR4	Continua	m ³ /día
Caudal de recuperación 5	QR5	Continua	m ³ /día
Flujo de permeado P1	JP1	Continua Positiva	m/día
Flujo de permeado P2	JP2	Continua Positiva	m/día
Flujo de permeado P3	JP3	Continua Positiva	m/día
Flujo de permeado P4	JP4	Continua Positiva	m/día
Flujo de permeado EG	JEG	Continua Positiva	m/día
Área de membrana 1	AREA 1	Continua Positiva	m ²
Área de membrana 2	AREA 2	Continua Positiva	m ²
Área de membrana 3	AREA 3	Continua Positiva	m ²
Área de membrana 4	AREA 4	Continua Positiva	m ²
Área de membrana 5	AREA 5	Continua Positiva	m ²
Presión membrana 1	DELTAP1	Continua Positiva	bar
Presión membrana 2	DELTAP2	Continua Positiva	bar
Presión membrana 3	DELTAP3	Continua Positiva	bar
Presión membrana 4	DELTAP4	Continua Positiva	bar
Presión membrana 5	DELTAP5	Continua Positiva	bar
Tasa recuperación mod1	REC1	Continua acotada	Adimensional
Tasa recuperación mod2	REC2	Continua acotada	Adimensional

Tasa recuperación mod3	REC3	Continua acotada	Adimensional
Tasa recuperación mod4	REC4	Continua acotada	Adimensional
Tasa recuperación mod5	REC5	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales Q0	CONC0	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales P1	CONCP1	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales P2	CONCP2	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales P3	CONCP3	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales P4	CONCP4	Continua acotada	Adimensional
Concentración metales PEG	CONCEG	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales MEZCLA1	CONCMEZCLA1	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales MEZCLA2	CONCMEZCLA2	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales MEZCLA3	CONCMEZCLA3	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales MEZCLA4	CONCMEZCLA4	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales Rechazo	CONCR	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales REC2	CONCREC2	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales REC3	CONCREC3	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales REC4	CONCREC4	Continua acotada	Adimensional
Conc. metales REC5	CONCREC5	Continua acotada	Adimensional
Rechazos en módulo 1	R1	Continua acotada	Adimensional

Rechazos en módulo 2	R2	Continua acotada	Adimensional
Rechazos en módulo 3	R3	Continua acotada	Adimensional
Rechazos en módulo 4	R4	Continua acotada	Adimensional
Rechazos en módulo 5	R5	Continua acotada	Adimensional

7.1.4. FUNCIÓN OBJETIVO

Maximizar: $BENEFICIO = INGRESOS - COSTES$

Donde los ingresos quedan definidos por las ventas de producto final y producto rechazado y donde los costes son definidos por 6 términos que engloban costes de operación y de capital. Los costes de capital incluyen costes de membranas y sala limpia. Los costes de operación e ingresos dependen totalmente de la cantidad de peróxido de hidrógeno purificado, dependiendo este de los balances de materia y de los parámetros Kedem-Katchalsky de las membranas.

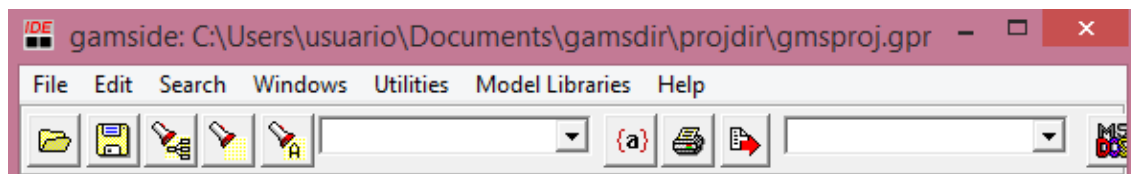
7.1.5. RESTRICCIONES

Restricción	Designación	Valor	Unidades
Caudal de entrada	RESTRICCIONENTRADA	=24.19	m ³ /h
Recuperación módulo 1	RESTRICCIONREC1MAX	< 0.9	Adimensional
Recuperación módulo 1	RESTRICCIONREC1MIN	> 0.5	Adimensional
Recuperación módulo 2	RESTRICCIONREC2MAX	< 0.9	Adimensional
Recuperación módulo 2	RESTRICCIONREC2MIN	> 0.5	Adimensional
Recuperación módulo 3	RESTRICCIONREC3MAX	< 0.9	Adimensional

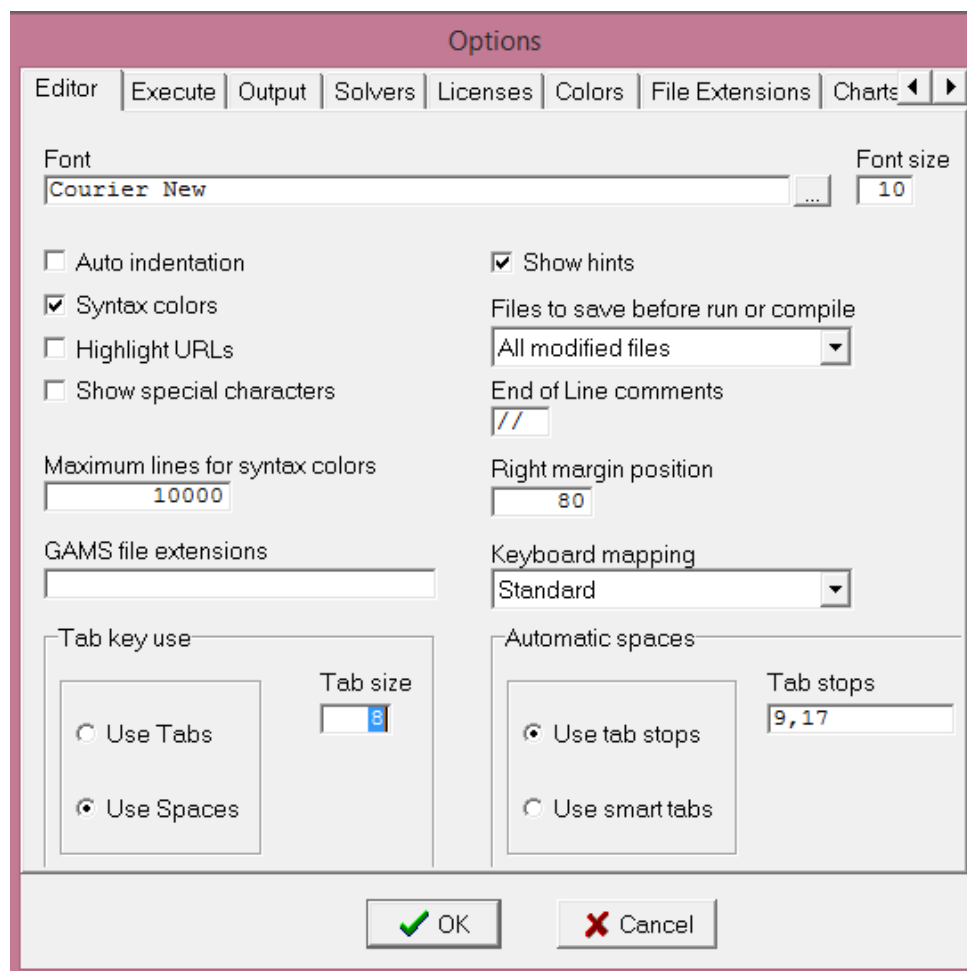
Recuperación módulo 3	RESTRICCIÓNREC3MIN	> 0.5	Adimensional
Recuperación módulo 4	RESTRICCIÓNREC4MAX	< 0.9	Adimensional
Recuperación módulo 4	RESTRICCIÓNREC4MIN	> 0.5	Adimensional
Recuperación módulo 5	RESTRICCIÓNREC5MAX	< 0.9	Adimensional
Recuperación módulo 5	RESTRICCIÓNREC5MIN	> 0.5	Adimensional
ΔP del módulo 1	RESTRICCIÓNDELTAP1MAX	< 40	bar
ΔP del módulo 1	RESTRICCIÓNDELTAP1MIN	> 10	bar
ΔP del módulo 2	RESTRICCIÓNDELTAP2MAX	< 40	bar
ΔP del módulo 2	RESTRICCIÓNDELTAP2MIN	> 10	bar
ΔP del módulo 3	RESTRICCIÓNDELTAP3MAX	< 40	bar
ΔP del módulo 3	RESTRICCIÓNDELTAP3MIN	> 10	bar
ΔP del módulo 4	RESTRICCIÓNDELTAP4MAX	< 40	bar
ΔP del módulo 4	RESTRICCIÓNDELTAP4MIN	> 10	bar
ΔP del módulo 5	RESTRICCIÓNDELTAP5MAX	< 40	bar
ΔP del módulo 5	RESTRICCIÓNDELTAP5MIN	> 10	bar
Concentración en metales	RESTRICCIÓNSEMI	< CONCSEMI	Adimensional

7.1.6. IMPLEMENTACIÓN DEL ALGORITMO EN GAMS

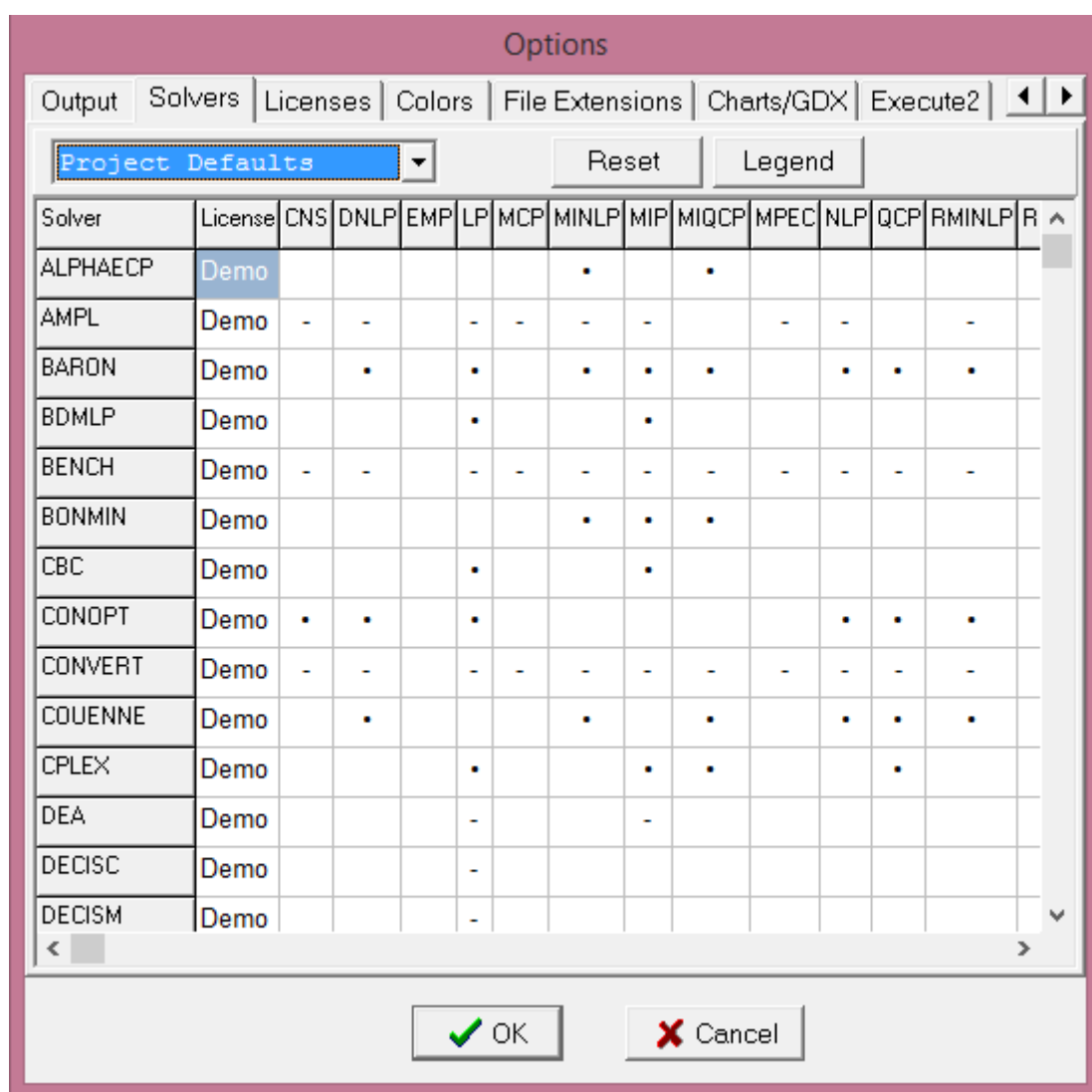
Una vez arrancado GAMS, después de ser instalada la versión libre, nos aparecerá una ventana con una barra de menús como se muestra a continuación:



En el primer botón **File** se encuentran las opciones relacionadas con el fichero de trabajo. Desde aquí se creará el nuevo fichero, apareciendo este y tantos otros como sean abiertos, en la subventana inferior. Desde este menú también se pueden abrir archivos, proyectos, compilar el código, inicializar el código, acceder a la librería, guardar o acceder al menú de opciones de GAMS.



En el menú de opciones de GAMS se encuentran varias pestañas en las que modificar tanto los aspectos visuales como de funcionamiento del programa. Aquí se pueden activar, desactivar o modificar diversas opciones como la ruta del programa, opciones de chequeo, número máximo de procesos, formato de fecha y hora, visualización y colores de los datos, extensiones soportadas, licencia, etc. La opción que nos interesa modificar aquí es la selección del solver que se quiera utilizar. En la pestaña Solvers aparece un cuadro como el que se muestra a continuación:

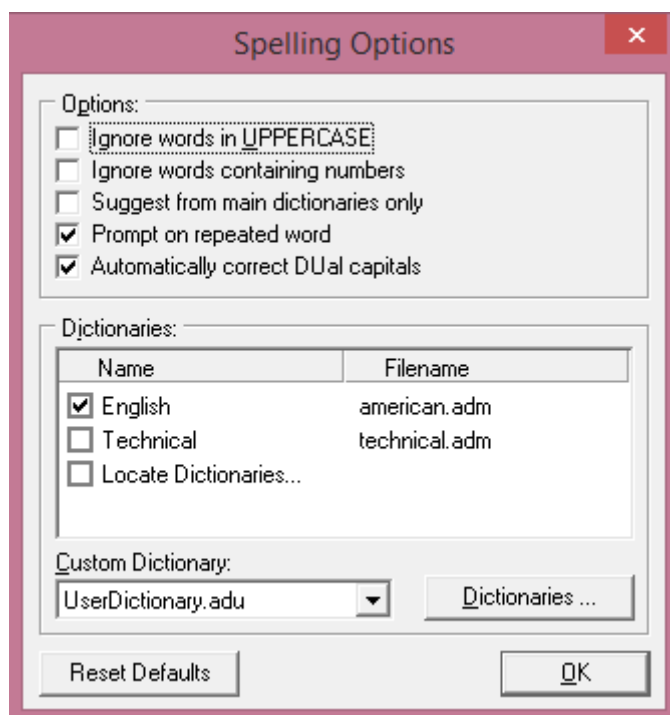


Solver	License	CNS	DNLP	EMP	LP	MCP	MINLP	MIP	MIQCP	MPEC	NLP	QCP	RMINLP	R
ALPHAEC	Demo						*		*					
AMPL	Demo	-	-		-	-	-	-		-	-		-	
BARON	Demo		*		*		*	*	*		*	*	*	
BDNLP	Demo				*			*						
BENCH	Demo	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
BONMIN	Demo						*	*	*					
CBC	Demo				*			*						
CONOPT	Demo	*	*		*						*	*	*	
CONVERT	Demo	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	
COUENNE	Demo		*				*		*		*	*	*	
CPLEX	Demo				*			*	*			*		
DEA	Demo				-			-						
DECISC	Demo				-									
DECISM	Demo				-									

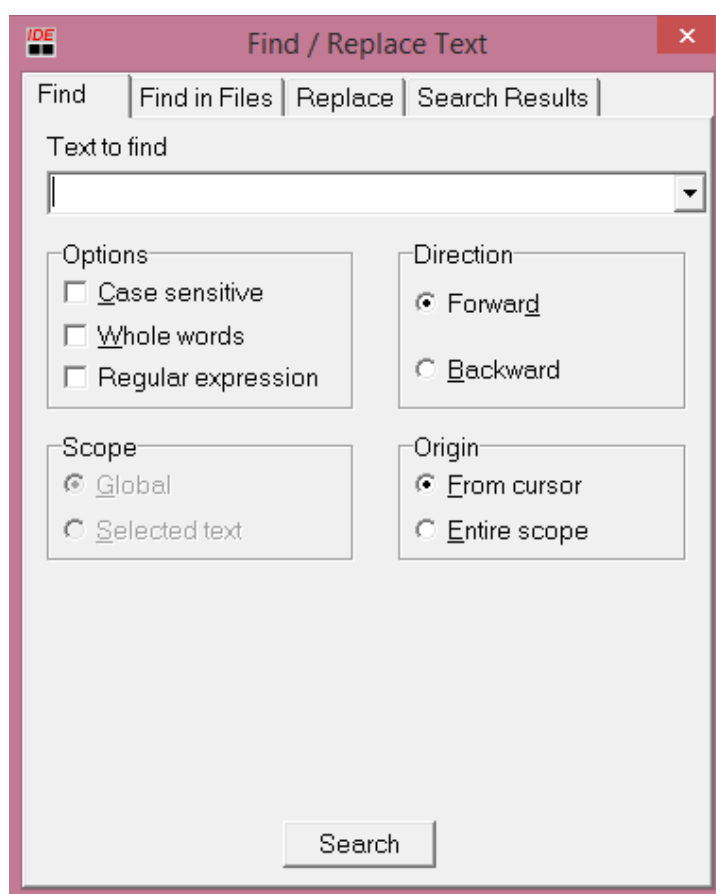
En este cuadro se puede observar como cada Solver puede resolver distintos tipos de problema en función del tipo de variables involucradas, tal y como se ha expuesto en el capítulo 6. Se procederá a seleccionar el Solver CONOPT y este quedará registrado

como estándar o por defecto para el tipo de problema que queremos resolver (NLP). Se observa que todos los Solver están disponibles solamente en una versión demo, lo que implica un uso limitado del programa con un número de variables, filas, columnas elementos distintos de cero y no lineales también limitados. Esto no afecta al caso de estudio ya que la extensión de la programación del problema a tratar es inferior a los límites descritos.

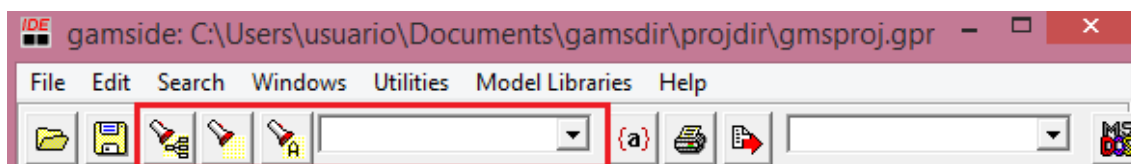
El menú **Edit** corresponde con todas las opciones inherentes al menú Edit del entorno office, con la posibilidad de cortar, copiar, seleccionar, deshacer e incluso configurar la ortografía y utilizar un diccionario, que por defecto está en inglés.



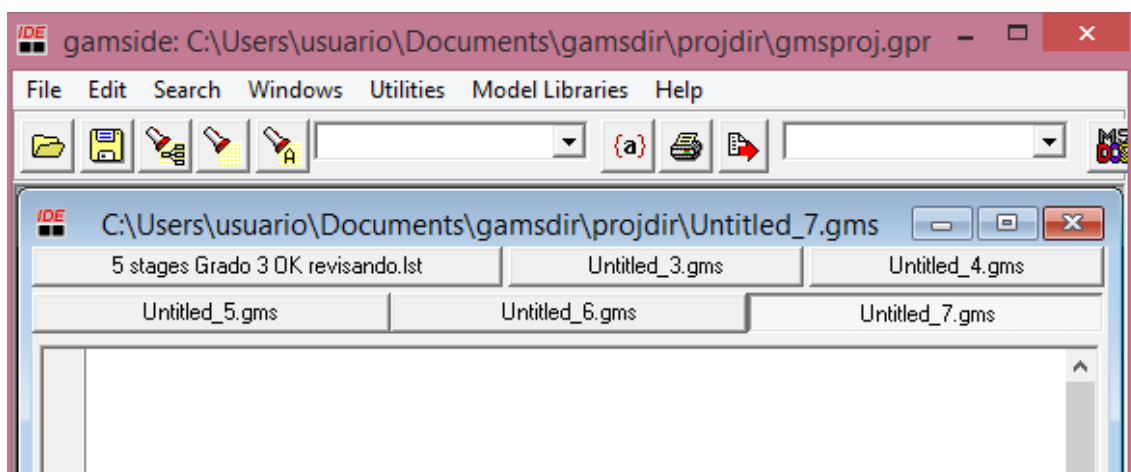
El menú desplegable de **Search** ofrece interesantes opciones cuando se trabaja con un código largo. Ofrece la posibilidad tanto de buscar como de reemplazar palabras, cosa útil cuando se ha cometido un error sistemático en la programación o se quiere modificar la designación de un elemento a posteriori.



El menú permite realizar búsquedas de palabras semejantes o exactas, permite modificar la dirección de búsqueda e incluso realizar la búsqueda en otro fichero distinto al de trabajo. Las opciones de búsqueda cuentan por defecto con botones de acceso directo debajo de la barra de menús desplegables como a continuación se muestra:



El desplegable de **Windows** permite únicamente modificar la disposición de los ficheros abiertos en la subventana donde aparece el código. Cada fichero tiene una pestaña. Es posible moverse a través de los distintos ficheros en este menú.



El menú de **Utilities** permite utilizar una interesante herramienta que se denomina GDXDiff. El GXD (GAMS Data Exchange) es un archivo, una plataforma independiente que almacena los valores de uno o más símbolos de GAMS como sets, parámetros, variables o ecuaciones. Estos archivos pueden ser utilizados para preparar los datos para el modelo de GAMS, presentar resultados de un modelo GAMS, almacenar resultados del mismo modelo utilizando diferentes parámetros, etc. Un archivo GXD no almacena la formulación de un modelo o sentencias ejecutables. Los archivos GXD son archivos binarios que son **portables** entre diferentes plataformas. Estos son escritos utilizando un orden nativo de bytes pero pueden ser leídos utilizando otro orden. Estos archivos permiten, por ejemplo, escribir datos de GAMS a Excel de una forma sencilla.

Por último, la pestaña de **Model Libraries** permite acceder a una larga librería de ejemplos en forma de archivos de GAMS que abarcan multitud de campos y pueden ser muy útiles e instructivos cuando se trata de abordar un problema cuyo tipo sea abordado por el ejemplo. Para el problema desarrollado en el presente documento se ha accedido a la librería y estudiado el ejemplo de “Simplified Alkylation Process”, que es un problema tipo NLP aplicado a la ingeniería química, entre otros. En la librería aparece el área de aplicación, nombre, tipo de problema, autos y descripción de cada ejemplo.

GAMS Model Library					
Search					
SeqNr	Name +	Application Area	Type	Contributor	Description
064	ABEL	Macro Economics	NLP	Kendrick, D	Linear Quadratic Control Problem
208	ABSMIP	Mathematics	MIP	GAMS Develop	Discontinuous functions abs() min() max() sign() as MIPs
088	AGRESTE	Agricultural Economics	LP	Kutcher, G P	Agricultural Farm Level Model of NE Brazil
008	AIRCRAFT	Management Science and OR	LP	Dantzig, G B	Aircraft Allocation Under Uncertain Demand
189	AIRSP	Stochastic Programming	OSLSE	Dantzig, G B	Aircraft Allocation
196	AIRSP2	Stochastic Programming	DECIS	Dantzig, G B	Aircraft Allocation - stochastic optimization with DECIS
060	AJAX	Management Science and OR	LP	CDC	Ajax Paper Company Production Schedule
124	ALAN	Finance	MINLP	Manne, A S	A Quadratic Programming Model for Portfolio Analysis
165	ALKYL	Chemical Engineering	NLP	Berna, T	Simplified Alkylation Process
170	ALPHAMET	Recreational Models	MIP	de Wetering,	Alphametics - a Mathematical Puzzle
031	ALUM	International Trade	MIP	Brown, M	World Aluminum Model
074	AMPL	Management Science and OR	LP	Fourer, R	AMPL Sample Problem
044	ANDEAN	Micro Economics	MIP	Mennes, L B	Andean Fertilizer Model
197	APL1P	Stochastic Programming	DECIS	Infanger, G	Stochastic Programming Example for DECIS
198	APL1PCA	Stochastic Programming	DECIS	Infanger, G	Stochastic Programming Example for DECIS
296	AWKQAP	GAMS Tools	MIQCP	Burkard, R E	Input file generation with AWK for the Quadratic Assignment Problem
299	AWKTSP	GAMS Tools	MIP	Burkard, R E	Traveling Salesman Problem instances generated with AWK
Linear Quadratic Control Problem (ABEL, SEQ=64)					

La programación se inicializa utilizando la orden RUN GAMS (F9) que aparece en la barra de botones debajo de la barra de menús, o bien en el menú FILE/RUN.

según el orden descrito en el capítulo 6 utilizando los bloques obligatorios de VARIABLES, EQUATIONS, MODEL y SOLVE además de otros opcionales como SETS, SCALARS o PARAMETERS. Las líneas de comentario se reflejan comenzando con “*” (o entre \$ontext/\$offtext).

```
* NOTA: EL SUBINDICE USADO PARA LA CORRIENTE INICIAL (0) ES CERO, NO LA LETRA O
Sets
METALES /B, Na, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn/;
```

Se comienza declarando los distintos tipos de trazas en formas de metales que existen en la solución.

Scalars

```
* PRECIOS DE LOS PEROXIDOS GRADO ELECTRONICO (EG), RECHAZADO (R) E INICIAL (0)
* ($/M3)

PEG /3780/
PR /600/
PO /790/

* PERMEABILIDAD DE LA MEMBRANA
* (M/DIA BAR)
LP /0.0425/

* VIDA MEDIA DE LAS MEMBRANAS
* (DIAS)
VIDA /3/

* VIDA MEDIA DE LA INSTALACION
* (DIAS)
VIDAINST /1825/

* PRECIO DE LAS MEMBRANAS
* ($/M2)
PMEMBRANE /50/

* PRECIO DE LA MANO DE OBRA
* ($/HORA)
PSALARIO /7/

* PRECIO DE LA ELECTRICIDAD
* ($/KWH)
PENERGIA /0.08/

* COEFICIENTE DE EFICACIA DE LAS BOMBAS
* (ADIMENSIONAL)
EFICACIA /0.7/
```

Son definidas las constantes que intervienen en el problema. Los valores de estas son invariables. Los valores de estos datos han sido tomados de la bibliografía. La variación de estos altera el resultado que arroja el programa.

Parameters

```
* PARAMETROS DEL MODELO KEDEM-KATCHALSKY
* PERMEABILIDAD DE LOS SOLUTOS
* (M/DIA)
OMEGA (METALES) /B 0.4821, Na 0.0225, Al 0.0292, Ti 0.0442, Cr 0.0621,
                  Mn 0.2160, Fe 0.1210, Ni 0.0348, Cu 0.1011, Zn 0.1322/

* COEFICIENTES DE REFLEXION
* (ADIMENSIONALES)
RHO (METALES) /B 1.000, Na 0.926, Al 0.920, Ti 0.917, Cr 0.925,
                 Mn 1.000, Fe 0.928, Ni 0.920, Cu 1.000, Zn 0.964/

* ESPECIFICACIONES SEMI PARA GRADO 3
* (PPB)
CONCSEMI (METALES) /B 1, Na 1, Al 1, Ti 1, Cr 1,
                     Mn 1, Fe 1, Ni 1, Cu 1, Zn 1/

* CONCENTRACIONES INICIALES
* (PPB)
CONCO (METALES) /B 8, Na 25000, Al 1300, Ti 80, Cr 55,
                  Mn 5, Fe 200, Ni 30, Cu 3, Zn 15/;
```

Los parámetros anteriores también son constantes. Omega y Rho son hallados mediante ensayo. La concentración SEMI es la correspondiente para la calidad esperada en 5 etapas y la concentración inicial la ofrecida por los análisis en laboratorio de un peróxido de hidrógeno de grado electrónico.

Variables

* BENEFICIO, INGRESOS Y COSTES
* (\$/DIA)
BENEFICIO, INGRESOS, COSTES
* COSTES DE CAPITAL Y COSTES DE OPERACION
* (\$/DIA)
CCAPITAL, COPERACION
* LOS COSTES DE CAPITAL COMO SUMA DE LOS COSTES DE LAS MEMBRANAS (CMEMBRANE) Y
* LOS COSTES DE TODO LO AUXILIAR A LOS MODULOS :PRESSURE VESSELS, BOMBAS,
* TUBING,... (CNOMEMBRANE)
* (\$/DIA)
CMEMBRANE, CNOMEMBRANE
* LOS COSTES DE OPERACION COMO SUMA DE LOS COSTES DE ENERGIA, MANO DE OBRA,
* MANTENIMIENTO Y MATERIA PRIMA
* (\$/DIA)
CENERGIA, CMANO OBRA, CMANTENIMIENTO, CMATPRIMA,
* CAUDALES DE LAS CORRIENTES
* (M3/DIA)
Q0, QP1, QP2, QP3, QP4, QEG, QMEZCLA1, QMEZCLA2, QMEZCLA3, QMEZCLA4, QR, QREC2
QREC3, QREC4, QREC5
* FLUJOS DE PERMEADO
* (M/DIA)
JP1, JP2, JP3, JP4, JEG
* AREAS DE MEMBRANA
* (M2)
AREA1, AREA2, AREA3, AREA4, AREA5
* PRESIONES APLICADAS
* (BAR)

DELTAP1, DELTAP2, DELTAP3, DELTAP4, DELTAP5
* TASAS DE RECUPERACION EN LOS MODULOS
* (ADIMENSIONAL)
REC1, REC2, REC3, REC4, REC5
* CONCENTRACIONES DE LOS METALES EN LAS DISTINTAS CORRIENTES
* (PPB)
CONCP1 (METALES), CONCP2 (METALES), CONCP3 (METALES), CONCP4 (METALES)
CONCEG (METALES), CONCMEZCLA1 (METALES), CONCMEZCLA2 (METALES), CONCMEZCLA3 (METALES)
CONCMEZCLA4 (METALES), CONCR (METALES), CONCREC2 (METALES), CONCREC3 (METALES)
CONCREC4 (METALES), CONCREC5 (METALES)
* RECHAZOS EN CADA MODULO
* (ADIMENSIONAL)
R1 (METALES), R2 (METALES), R3 (METALES), R4 (METALES), R5 (METALES) ;

Las variables que intervienen en el proceso de cálculo, tanto las inherentes a la valoración económica como las relacionadas con el proceso de fabricación.

Positive variables

Q0, QP1, QP2, QP3, QP4, QEG, QMEZCLA1, QMEZCLA2, QMEZCLA3, QMEZCLA4, QR, QREC2
QREC3, QREC4, QREC5
JP1, JP2, JP3, JP4, JEG, AREA1, AREA2, AREA3, AREA4, AREA5, DELTAP1, DELTAP2
DELTAP3, DELTAP4, DELTAP5, REC1, REC2, REC3, REC4, REC5
CONCP1 (METALES), CONCP2 (METALES), CONCP3 (METALES), CONCP4 (METALES)
CONCEG (METALES), CONCMEZCLA1 (METALES), CONCMEZCLA2 (METALES), CONCMEZCLA3 (METALES)
CONCMEZCLA4 (METALES), CONCR (METALES), CONCREC2 (METALES), CONCREC3 (METALES)
CONCREC4 (METALES), CONCREC5 (METALES)
R1 (METALES), R2 (METALES), R3 (METALES), R4 (METALES), R5 (METALES) ;

Las variables cuyos valores sólo pueden ser positivos. Declarándolas positivas se evita tener que establecer su no negatividad en las restricciones, y se evitan resultados erróneos.

Equations

OBJETIVO, ENTRADADINERO, SALIDADINERO,
DEFCOSTESCAPITAL, DEFCOSTESMEMBRANA, DEFCOSTESNOMEMBRANA,
DEFCOSTESOPERACION, DEFCOSTESENERGIA, DEFCOSTESMANOOBRA,
DEFCOSTESMANTENIMIENTO, DEFCOSTESMATPRIMA,
BALANCEMATERIA1, BALANCEMATERIA2, BALANCEMATERIA3, BALANCEMATERIA4, BALANCEMATERIA5,
BALANCEMATERIA1CONC (METALES), BALANCEMATERIA2CONC (METALES), BALANCEMATERIA3CONC (METALES),
BALANCEMATERIA4CONC (METALES), BALANCEMATERIA5CONC (METALES),
BALANCEMEZCLAQ1, BALANCEMEZCLAQ2, BALANCEMEZCLAQ3, BALANCEMEZCLAQ4,
BALANCEMEZCLAQ1CONC1 (METALES), BALANCEMEZCLAQ2CONC2 (METALES), BALANCEMEZCLAQ3CONC3 (METALES),
BALANCEMEZCLAQ4CONC4 (METALES),
TRANSPORTEMOD1A, TRANSPORTEMOD1B, TRANSPORTEMOD1C (METALES),
TRANSPORTEMOD2A, TRANSPORTEMOD2B, TRANSPORTEMOD2C (METALES),
TRANSPORTEMOD3A, TRANSPORTEMOD3B, TRANSPORTEMOD3C (METALES),
TRANSPORTEMOD4A, TRANSPORTEMOD4B, TRANSPORTEMOD4C (METALES),
TRANSPORTEMOD5A, TRANSPORTEMOD5B, TRANSPORTEMOD5C (METALES),
DEFR1 (METALES), DEFR2 (METALES), DEFR3 (METALES), DEFR4 (METALES), DEFR5 (METALES),
RECUPERACIONMOD1, RECUPERACIONMOD2, RECUPERACIONMOD3, RECUPERACIONMOD4, RECUPERACIONMOD5,
RESTRICIONENTRADA,
RESTRICIONREC1MAX, RESTRICIONREC1MIN, RESTRICIONREC2MAX, RESTRICIONREC2MIN,
RESTRICIONREC3MAX, RESTRICIONREC3MIN, RESTRICIONREC4MAX, RESTRICIONREC4MIN,
RESTRICIONREC5MAX, RESTRICIONREC5MIN,
RESTRICIONDELTAP1MAX, RESTRICIONDELTAP1MIN,
RESTRICIONDELTAP2MAX, RESTRICIONDELTAP2MIN,
RESTRICIONDELTAP3MAX, RESTRICIONDELTAP3MIN,
RESTRICIONDELTAP4MAX, RESTRICIONDELTAP4MIN,
RESTRICIONDELTAP5MAX, RESTRICIONDELTAP5MIN,
RESTRICIONSEMI (METALES) ;

Se declaran todas las ecuaciones para poder posteriormente definirlas correctamente. Si una ecuación no está declarada el programa no reconocerá su existencia y se producirá un error.

```

OBJETIVO.. BENEFICIO=E=INGRESOS-COSTES;

ENTRADADINERO.. INGRESOS=E=QEG*PEG+QR*PR;
SALIDADINERO.. COSTES=E=CCAPITAL+COPERACION;

DEFCOSTESCAPITAL.. CCAPITAL=E=CMEMBRANE+CNOMEMBRANE;
DEFCOSTESMEMBRANA.. CMEMBRANE=E=(AREA1+AREA2+AREA3+AREA4+AREA5)*PMEMBRANE*(1/VIDA);
DEFCOSTESNOMEMBRANA.. CNOMEMBRANE=E=(0.88/0.12)*CMEMBRANE*(VIDA/VIDAINST)+2590;
*NOTA: 2590 CORRESPONDE A LA SALA LIMPIA + LABORATORIO DE ANALISIS

DEFCOSTESOPERACION.. COPERACION=E=CENERGIA+CMANOOBRA+CMANTENIMIENTO+CMATPRIMA;
*NOTA: (1/36) ES EL FACTOR DE CONVERSION DE M3·BAR A KWH
DEFCOSTESENERGIA.. CENERGIA=E=((Q0+QREC2)*DELTAP1+(QP1+QREC3)*DELTAP2+
(QP2+QREC4)*DELTAP3+(QP3+QREC5)*DELTAP4+QP4*DELTAP5)*(1/EFICACIA)*PENENERGIA*(1/36);
DEFCOSTESMANOOBRA.. CMANOOBRA=E=24*PSALARIO;
DEFCOSTESMANTENIMIENTO.. CMANTENIMIENTO=E=0.05*CCAPITAL;
DEFCOSTESMATPRIMA.. CMATPRIMA=E=Q0*P0;

BALANCEMATERIA1.. Q0+QREC2=E=QP1+QR;
BALANCEMATERIA1CONC (METALES) .. Q0*CONC0 (METALES)+QREC2*CONCREC2 (METALES)=E=
QP1*CONCP1 (METALES)+QR*CONCR (METALES);

BALANCEMATERIA2.. QP1+QREC3=E=QP2+QREC2;
BALANCEMATERIA2CONC (METALES) .. QP1*CONCP1 (METALES)+QREC3*CONCREC3 (METALES)=E=
QP2*CONCP2 (METALES)+QREC2*CONCREC2 (METALES);

BALANCEMEZCLAQ1.. QMEZCLA1=E=Q0+QREC2;
BALANCEMEZCLAQ1CONC1 (METALES) .. CONCMEZCLA1 (METALES)=E=(Q0*CONC0 (METALES)+
QREC2*CONCREC2 (METALES))/QMEZCLA1;

BALANCEMATERIA3.. QP2+QREC4=E=QP3+QREC3;
BALANCEMATERIA3CONC (METALES) .. QP2*CONCP2 (METALES)+QREC4*CONCREC4 (METALES)=E=
QP3*CONCP3 (METALES)+QREC3*CONCREC3 (METALES);

BALANCEMEZCLAQ2.. QMEZCLA2=E=QP1+QREC3;
BALANCEMEZCLAQ2CONC2 (METALES) .. CONCMEZCLA2 (METALES)=E=(QP1*CONCP1 (METALES)+
QREC3*CONCREC3 (METALES))/QMEZCLA2;

BALANCEMATERIA4.. QP3+QREC5=E=QP4+QREC4;
BALANCEMATERIA4CONC (METALES) .. QP3*CONCP3 (METALES)+QREC5*CONCREC5 (METALES)=E=
QP4*CONCP4 (METALES)+QREC4*CONCREC4 (METALES);

BALANCEMEZCLAQ3.. QMEZCLA3=E=QP2+QREC4;
BALANCEMEZCLAQ3CONC3 (METALES) .. CONCMEZCLA3 (METALES)=E=(QP2*CONCP2 (METALES)+
QREC4*CONCREC4 (METALES))/QMEZCLA3;

BALANCEMATERIA5.. QEG+QREC5=E=QP4;
BALANCEMATERIA5CONC (METALES) .. QEG*CONCEG (METALES)+QREC5*CONCREC5 (METALES)=E=
QP4*CONCP4 (METALES);

BALANCEMEZCLAQ4.. QMEZCLA4=E=QP3+QREC5;
BALANCEMEZCLAQ4CONC4 (METALES) .. CONCMEZCLA4 (METALES)=E=(QP3*CONCP3 (METALES)+
QREC5*CONCREC5 (METALES))/QMEZCLA4;

TRANSPORTEMOD1A.. QP1=E=JP1*AREA1;
TRANSPORTEMOD1B.. JP1=E=LP*DELTAP1;
TRANSPORTEMOD1C (METALES) .. R1 (METALES)=E=(RHO (METALES)*JP1)/(JP1+OMEGA (METALES));

```

```

TRANSPORTEMOD2A.. QP2=E=JP2*AREA2;
TRANSPORTEMOD2B.. JP2=E=LP*DELTAP2;
TRANSPORTEMOD2C (METALES) .. R2 (METALES) =E= (RHO (METALES) *JP2) / (JP2+OMEGA (METALES) );

TRANSPORTEMOD3A.. QP3=E=JP3*AREA3;
TRANSPORTEMOD3B.. JP3=E=LP*DELTAP3;
TRANSPORTEMOD3C (METALES) .. R3 (METALES) =E= (RHO (METALES) *JP3) / (JP3+OMEGA (METALES) );

TRANSPORTEMOD4A.. QP4=E=JP4*AREA4;
TRANSPORTEMOD4B.. JP4=E=LP*DELTAP4;
TRANSPORTEMOD4C (METALES) .. R4 (METALES) =E= (RHO (METALES) *JP4) / (JP4+OMEGA (METALES) );

TRANSPORTEMOD5A.. QEG=E=JEG*AREA5;
TRANSPORTEMOD5B.. JEG=E=LP*DELTAP5;
TRANSPORTEMOD5C (METALES) .. R5 (METALES) =E= (RHO (METALES) *JEG) / (JEG+OMEGA (METALES) );

DEFR1 (METALES) .. CONCP1 (METALES) =E=CONCMEZCLA1 (METALES) * (1-R1 (METALES) );
DEFR2 (METALES) .. CONCP2 (METALES) =E=CONCMEZCLA2 (METALES) * (1-R2 (METALES) );
DEFR3 (METALES) .. CONCP3 (METALES) =E=CONCMEZCLA3 (METALES) * (1-R3 (METALES) );
DEFR4 (METALES) .. CONCP4 (METALES) =E=CONCMEZCLA4 (METALES) * (1-R4 (METALES) );
DEFR5 (METALES) .. CONCEG (METALES) =E=CONCP4 (METALES) * (1-R5 (METALES) );

RECUPERACIONMOD1.. REC1* (Q0+QREC2) =E=QP1;
RECUPERACIONMOD2.. REC2* (QP1+QREC3) =E=QP2;
RECUPERACIONMOD3.. REC3* (QP2+QREC4) =E=QP3;
RECUPERACIONMOD4.. REC4* (QP3+QREC5) =E=QP4;
RECUPERACIONMOD5.. REC5*QP4=E=QEG;

```

Son expresadas todas las ecuaciones con su formulación. Todas ellas constituyen la función objetivo que se va a maximizar, beneficios en función de ingresos y costes, y estos en función de los balances de masas y transportes de materia.

```

RESTRICIONENTRADA.. Q0=E=24.19;

RESTRICIONREC1MAX.. REC1=L=0.9;
RESTRICIONREC1MIN.. REC1=G=0.5;

RESTRICIONREC2MAX.. REC2=L=0.9;
RESTRICIONREC2MIN.. REC2=G=0.5;

RESTRICIONREC3MAX.. REC3=L=0.9;
RESTRICIONREC3MIN.. REC3=G=0.5;

RESTRICIONREC4MAX.. REC4=L=0.9;
RESTRICIONREC4MIN.. REC4=G=0.5;

RESTRICIONREC5MAX.. REC5=L=0.9;
RESTRICIONREC5MIN.. REC5=G=0.5;

```

```

RESTRICIONDELTA1MAX.. DELTA1=L=40;
RESTRICIONDELTA1MIN.. DELTA1=G=10;

RESTRICIONDELTA2MAX.. DELTA2=L=40;
RESTRICIONDELTA2MIN.. DELTA2=G=10;

RESTRICIONDELTA3MAX.. DELTA3=L=40;
RESTRICIONDELTA3MIN.. DELTA3=G=10;

RESTRICIONDELTA4MAX.. DELTA4=L=40;
RESTRICIONDELTA4MIN.. DELTA4=G=10;

RESTRICIONDELTA5MAX.. DELTA5=L=40;
RESTRICIONDELTA5MIN.. DELTA5=G=10;

RESTRICIONSEMI (METALES) .. CONCEG (METALES) =L=CONCSEMI (METALES) ;

```

Estas son las restricciones, algunas de ellas son inecuaciones y conforman la maraña que establece las limitaciones espaciales por donde se va a mover la solución.

* VALORES INICIALES

```

QEG.L=22;
QR.L=3;
QO.L=24.19;

QMEZCLA1.L=20;
QMEZCLA2.L=20;
QMEZCLA3.L=20;
QMEZCLA4.L=20;

JP1.L=2;
JP2.L=2;
JP3.L=2;
JP4.L=2;
JEG.L=2;

AREA1.L=2;
AREA2.L=2;
AREA3.L=2;
AREA4.L=2;
AREA5.L=2;

DELTA1.L=30;
DELTA2.L=30;
DELTA3.L=30;
DELTA4.L=30;
DELTA5.L=30;

```



```
REC1.L=0.8;  
REC2.L=0.8;  
REC3.L=0.8;  
REC4.L=0.8;  
REC5.L=0.8;  
  
CONCP1.L (METALES) =0.1*CONCO (METALES) ;  
CONCP2.L (METALES) =0.1*CONCO (METALES) ;  
CONCP3.L (METALES) =0.1*CONCO (METALES) ;  
CONCP4.L (METALES) =0.1*CONCO (METALES) ;  
  
CONCEG.L (METALES) =0.1*0.1*CONCO (METALES) ;  
CONCR.L (METALES) =10*CONCO (METALES) ;  
  
CONCREC2.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCREC3.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCREC4.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCREC5.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
  
CONCMEZCLA1.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCMEZCLA2.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCMEZCLA3.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
CONCMEZCLA4.L (METALES) =CONCO (METALES) ;  
  
CONCP1.LO (METALES) =0.0001;  
CONCP2.LO (METALES) =0.0001;  
CONCP3.LO (METALES) =0.0001;  
CONCP4.LO (METALES) =0.0001;
```

```
CONCREC2.LO (METALES) =0.0001;  
CONCREC3.LO (METALES) =0.0001;  
CONCREC4.LO (METALES) =0.0001;  
CONCREC5.LO (METALES) =0.0001;  
  
CONCMEZCLA1.LO (METALES) =0.0001;  
CONCMEZCLA2.LO (METALES) =0.0001;  
CONCMEZCLA3.LO (METALES) =0.0001;  
CONCMEZCLA4.LO (METALES) =0.0001;
```

Son asignados valores iniciales para que el programa converja a la solución óptima.

```
Model CASCADA /ALL/;  
  
Solve CASCADA using NLP maximizing BENEFICIO;
```

Se declara el modelo y se ejecuta maximizando el beneficio utilizando el Solver NLP que se tenga designado por defecto.



7.2 MAXIMIACIÓN DE BENEFICIO Y MAXIMIZACIÓN DE SF

En una segunda hipótesis de cálculo se propone la optimización simultánea tanto de Beneficio como de la calidad del producto, lo que define una optimización multiobjetivo con dos objetivos o biobjetivo. Para ello se hace necesario definir qué es el Safety Factor. El safety factor es un indicador de calidad del producto que lo define idóneo o no para ciertos procesos. Es definido por la siguiente expresión:

$$SF_n = \frac{C_{SEMI(n)}^{metal}}{C_{EG(n)}^{metal}} = \frac{\text{Concentración SEMI}}{\text{Concentración del producto}} \quad (87)$$

Es la relación entre la concentración de grado SEMI requerida por la norma para cierto grado y cierto metal, y la concentración obtenida por el proceso, que será siempre igual o menor que la concentración SEMI. Este hecho hace que el Safety Factor sea siempre igual o superior a 1. Para cada metal existe un Safety Factor distinto y este es en ocasiones un requerimiento de la empresa que demanda el producto ya que, por ejemplo, diversas trazas metálicas suponen venenos para ciertos catalizadores.

En este caso se ha de suponer un Safety Factor limitante. Para concluir qué metal posee el SF limitante se ha de recurrir a las concentraciones iniciales en las que se observa que el elemento con mayor concentración es el Sodio (25000 ppb) lo que junto a que para grado 3 todas las concentraciones son de 1ppb hace suponer que éste será nuestro factor limitante junto con el Boro (este hecho también se observa en la gráfica 8.3.2.c donde siempre se observa el Na como el elemento con mayores concentraciones a lo largo de todo el proceso, salvo en la última etapa donde el Boro y Sodio tienen similares concentraciones).

Este tipo de optimización implica la evaluación de todas las soluciones factibles al problema que consideran mejor los compromisos entre objetivos. El método a utilizar para la resolución del problema consiste en, como ya se ha explicado en el desarrollo teórico utilizar el método de las épsilon restricciones, el cual lleva a cabo la optimización multiobjetivo resolviendo las correspondientes series de subproblemas

de objetivos únicos, donde todos los objetivos excepto uno son transformados en restricciones.

Para ello se genera la variable SF (METALES) y se definen las ecuaciones SAFETYFACTOR (METALES) además de las ecuaciones de las restricciones de su valor mínimo y máximo para el Sodio.

```
SAFETYFACTOR (METALES) ..SF (METALES) =E= CONCSEMI (METALES) /CONCEG (METALES) ;  
RESTRICCIONSFMIN..SF ('Na') =G=1;  
RESTRICCIONSFMAX..SF ('Na') =L=1000;
```

Este proceso es el mismo en el caso del Boro, se han de definir las ecuaciones del safety factor y restricciones de valores máximo y mínimo del mismo en el caso del Boro.

```
SAFETYFACTOR (METALES) ..SF (METALES) =E= CONCSEMI (METALES) /CONCEG (METALES) ;  
RESTRICCIONSFMIN..SF ('B') =G=1;  
RESTRICCIONSFMAX..SF ('B') =L=1000;
```

En el proceso, forzar las restricciones mínima y máximo para todos los metales genera una solución sin errores pero infactible (no hay óptimo).

El proceso se repite modificando el valor de la restricción mínima, aumentándola hasta que la función ya no alcanza un óptimo y aparezca el mensaje *Unfeasible Solution*. Cuantos más intervalos se introduzcan, más densidad de puntos aparecerán en el frente de pareto que relaciona el Safety Factor solución con el beneficio que genera.



CAPÍTULO 8. RESULTADOS DEL PROCESO DE OPTIMIZACIÓN

8.1 RESUMEN DEL PROCESO

Una vez se ejecuta el código el programa lanzará una ventana que resume el proceso donde se puede observar una línea de registro a intervalos constantes. Este registro de intervalos se muestra a continuación:

CONOPT 3 24.3.3 r48116 Released Sep 19, 2014 WEI x86 64bit/MS Windows

C O N O P T 3 version 3.16C
Copyright (C) ARKI Consulting and Development A/S
Bagsvaerdvej 246 A
DK-2880 Bagsvaerd, Denmark

Iter	Phase	Ninf	Infeasibility	RGmax	NSB	Step	InItr	MX	OK
0	0		4.5265616202E+05	(Input point)					
				Pre-triangular equations:				3	
				Post-triangular equations:				9	
				Definitional equations:				64	
1	0		3.3241491561E+05	(After pre-processing)					
2	0		7.7169542497E+01	(After scaling)					
10	0	45	4.1005733968E+01		2.9E-01		T	T	
21	1	38	1.1721959838E+01	1.4E+01	40	1.0E+00	7	T	T
31	1	28	5.6142870140E+00	1.0E+00	24	2.6E-02		T	T
36	1	22	1.1900462895E+00	2.2E+00	23	7.7E-01	9	T	T

Iter	Phase	Ninf	Infeasibility	RGmax	NSB	Step	InItr	MX	OK
41	1	7	3.5846492004E-01	1.2E+00	13	1.0E+00	5	T	T
46	1	3	9.6217442292E-02	4.0E+01	6	4.8E-01	11	F	F
51	1	1	5.0219235136E-02	7.8E-03	4	5.1E-01	3	F	F

** Feasible solution. Value of objective = 9405.80568326

Iter	Phase	Ninf	Objective	RGmax	NSB	Step	InItr	MX	OK
61	3		5.6599471405E+04	2.9E+03	6	5.6E-01	3	F	F
71	4		5.7913209275E+04	1.1E+00	4	1.0E+00	3	F	T
75	4		5.7913209275E+04	7.2E-08	4				

** Optimal solution. Reduced gradient less than tolerance.

Las primeras líneas identifican la versión de CONOPT que se está utilizando.

Las primeras iteraciones tienen una interpretación especial: la iteración 0 representa el punto inicial exactamente como se recibió de GAMS, la iteración 1 representa el punto que es el resultado del pre procesado de CONOPT, y la iteración 2 representa el mismo punto después de escalar (incluso si el escalado está apagado).

Las iteraciones restantes están caracterizadas por el valor “Phase” de la columna 2. El modelo es infactible durante la Phase 0, 1 y 2 y la suma de las infactibilidades en la columna 4 (nombrada como “Infeasibility”) está siendo minimizada; el modelo es factible durante la Phase 3 y 4 y la función objetivo actual, también mostrada en la columna 4 como “Objective” es minimizada o maximizada. Las iteraciones de la Phase 0 son iteraciones tipo Newton. Durante la Phase 1 y 3 el modelo se comporta casi linealmente y CONOPT aplica iteraciones lineales especiales que toman ventaja de la linealidad. Estas iteraciones son a veces aumentadas con iteraciones internas de Programación Lineal Secuencial (SLP), indicadas por un número de iteraciones internas SLP en la columna “Inltr”. Durante la Phase 2 y 4 el modelo se comporta de manera más no lineal y la mayoría de los aspectos de las iteraciones son cambiados: la línea de búsqueda es más elaborada y CONOPT necesita un segundo orden de información para mejorar la convergencia. Para modelos pequeños y simples CONOPT aproximará el segundo orden de información como un subproducto de las búsquedas en línea. Para modelos más largos y complejos CONOPT utilizará algunas iteraciones internas de programación secuencial cuadrática (SQP) en la columna “Inltr”.

La columna “NSB” se identifica como “Number of SuperBasics” define el grado de libertad o la dimensión del espacio de búsqueda actual y “Rgmax” mide el mayor gradiente reducido entre las variables no óptimas. Rgmax debería converger eventualmente hacia cero, pero no se espera que la convergencia sea monótona. Las últimas dos columnas nombradas como “MX” y “OK” dan información sobre la línea de búsqueda: OK=T significa que la línea de búsqueda se comporta bien, y OK=F significa que la línea de búsqueda ha sido finalizada antes de que se haya encontrado una longitud óptima de paso porque no ha sido posible encontrar una solución factible de gran longitud de paso. MX=T significa que la línea de búsqueda se dio por terminada por una variable que ha alcanzado una cota (siempre combinado con OK=T), y MX=F significa que la longitud de paso fue determinada por no linealidades. Si OK=T entonces la longitud de paso ha sido óptima; si OK=F entonces las restricciones eran demasiado no lineales para permitir a CONOPT realizar un paso óptimo completo.

La última frase que arroja el programa:

“** Optimal solution. Reduced gradient less than tolerance.”

Es un mensaje de terminación, el cual significa que la solución es una solución interior localmente óptima. El componente más grande del gradiente reducido es menor que la tolerancia $rtredg$ con un valor por defecto de $1.e-7$. El valor de la función objetivo es muy exacto mientras que el valor de las variables es menos preciso debido a una función objetivo plana en el interior de un área factible.

8.2 OUTPUT DEL PROGRAMA

También se abrirá una ventana con los resultados numéricos del programa. Esta ventana está dividida en dos: la parte izquierda contiene de forma esquemática el contenido de la ventana derecha como se observa a continuación:

- Compilation - Equation Listing + Equation - Column Listing + Column - Model Statistics - Solution Report + SolEQU + SolVAR	<pre> GAMS 24.3.3 r48116 Released Sep 19, 2014 WEX-WEI x86 64bit/MS Windows 01/07/15 09: General Algebraic Modeling System Compilation 1 2 3 * NOTA: EL SUBINDICE USADO PARA LA CORRIENTE INICIAL (0) ES CERO, NO LA LE TRA 0 4 5 Sets 6 METALES /B, Na, Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn/; 7 8 9 Scalars 10 * PRECIOS DE LOS PEROXIDOS GRADO ELECTRONICO (EG), RECHAZADO (R) E INICIAL (0) 11 * (\$/M3) 12 * cambio el valor del precio del producto, para poner el de Grado 3, tabla 4 del articulo 13 PEG /3780/ 14 PR /600/ 15 PO /790/ </pre>
--	--

En el apartado “Compilation” aparece el código escrito en el programa de la misma forma aunque cada línea aparece numerada para posteriormente poder ser referenciada en el caso de que exista algún error de compilación, este pueda ser fácilmente localizable.



En “Equation Listing” aparecen todas las ecuaciones del apartado “ecuaciones” de la línea 120, pero con los valores que corresponden a constantes o parámetros definidos entre las líneas 13-63 tales como concentraciones, costes o características de materiales, son introducidos quedando todas las ecuaciones en función exclusivamente de las variables.

En el desplegable “Equation” se tiene acceso a todas y cada una de las ecuaciones que forman parte de “Equation Listing”.

El Equation Listing muestra las variables que aparecen en cada restricción, y qué valor en los coeficientes individuales y el valor lado derecho de la ecuación evaluar para que después sea realizada la manipulación de datos. Todos los términos que dependen de las variables son colocadas en el lado izquierdo, y todos los términos constantes son combinados en un único número en el lado derecho, llevando a cabo el cambio de signos necesario.

El “Column Listing” es una lista de los coeficientes individuales clasificados por columnas en vez de por filas. Se muestran tres valores que corresponden con los límites superior e inferior (.UP y .LO) y con el valor inicial (.L) así como los coeficientes.

El apartado “Model Statistics” muestra una información final generada mientras el modelo está siendo preparado para la solución. Su uso más obvio es proporcionar detalles acerca del tamaño y de la no linealidad del modelo.

```
Model Statistics      SOLVE CASCADA Using NLP From line 361

MODEL STATISTICS

BLOCKS OF EQUATIONS      76      SINGLE EQUATIONS      256
BLOCKS OF VARIABLES      65      SINGLE VARIABLES      236
NON ZERO ELEMENTS      1,001    NON LINEAR N-Z      738
DERIVATIVE POOL          10      CONSTANT POOL        43
CODE LENGTH              1,792

GENERATION TIME          =          0.140 SECONDS      4 MB  24.3.3 r48116 WEX-WEI

EXECUTION TIME           =          0.140 SECONDS      4 MB  24.3.3 r48116 WEX-WEI
GAMS 24.3.3 r48116 Released Sep 19, 2014 WEX-WEI x86 64bit/MS Windows 01/07/15 09:26:29 Page 5
General Algebraic Modeling System
```

El contador “BLOCK” se refiere a ecuaciones y variables en GAMS, el contador “SINGLE” se refiere a filas y columnas individuales en el problema generado. La entrada de “NON ZERO ELEMENTS” se refiere al número de coeficientes distintos de cero en la matriz problema.

Hay cuatro entradas que proporcionan información adicional en los modelos no lineales. La entrada “NON LINEAR N-Z” se refiere al número de entradas de la matriz no lineales en el modelo.

Todas las formas de no linealidad no tienen el mismo nivel de complejidad, así que aunque estos términos puedan contar como una entrada no lineal en la matriz, se requiere de información adicional para proporcionar al usuario el conocimiento de la complejidad de la no linealidad. GAMS ofrece una entrada denominada “CODE LENGTH” que proporciona un buen criterio para este propósito. Hay además otras dos entradas: “DERIVATIVE POOL” y “CONSTANT POOL” que aportan más información sobre la no linealidad. En general, a mayor no linealidad mayor complejidad a la hora de resolver.

Los tiempos que aparecen después de estas estadísticas son de igual modo útiles. El “GENERATION TIME” es el tiempo empleado desde que la comprobación de la sintaxis ha finalizado. Esto incluye el tiempo gastado en generar el modelo. Las unidades de medida son proporcionadas y tomadas con el reloj del ordenador personal o la CPU.

El “Solution Report” es el punto donde el modelo es resuelto y el consiguiente output contiene detalles sobre el proceso de solución. Es dividido en dos partes, la primera es común a cualquier solver, y la segunda específica a uno en particular. La primera parte es mostrada a continuación:

Solution Report SOLVE CASCADA Using NLP From line 361

S O L V E		S U M M A R Y	
MODEL	CASCADA	OBJECTIVE	BENEFICIO
TYPE	NLP	DIRECTION	MAXIMIZE
SOLVER	CONOPT	FROM LINE	361
**** SOLVER STATUS 1 Normal Completion			
**** MODEL STATUS 2 Locally Optimal			
**** OBJECTIVE VALUE 57913.2093			
RESOURCE USAGE, LIMIT		0.312	1000.000
ITERATION COUNT, LIMIT		75	2000000000
EVALUATION ERRORS		0	0

Aquí aparece el nombre del modelo (CASCADA), el tipo de problema (NLP), también aparece el nombre del solver para resolver el modelo (CONOPT), la función objetivo (BENEFICIO), la dirección de la optimización llevada a cabo (MAXIMIZAR), el estado del solver y del modelo para el problema (Normal completion/Locally optimal). Aparece el valor objetivo del caso de estudio correspondiente con **57.913.21 \$/día**. También muestra el tiempo de uso de la CPU requerida por el solver en segundos así como el tiempo máximo permitido por el solver (RESOURCE USAGE, LIMIT). El solver parará tan pronto como el límite de tiempo sea alcanzado. El tiempo por defecto es de 1000s. Esto puede ser cambiado mediante el código *reslim=xx*.

El número de iteraciones empleado (75) por el solver así como el límite máximo de iteraciones (ITERATION COUNT, LIMIT) también es mostrado. El solver se detendrá cuando el número máximo de iteraciones es alcanzado. El límite es prácticamente infinito ($2e9$) y puede ser cambiado mediante el código *iterlim=nn*.

Por último se puede chequear el número de errores numéricos encontrados por el solver, así como el límite de errores permitidos por este (EVALUATION ERRORS).



El SOLVER STATUS y el MODEL STATUS requieren una explicación detallada. El SOLVER STATUS optimal significa que la solución es óptima, esto es, que es factible (dentro de las tolerancias) y ha sido probado que ninguna otra solución factible posee un valor objetivo mejor.

El MODEL STATUS locally optimal alude a que ha sido encontrado un óptimo local, esto es, una solución que es factible (dentro de las tolerancias) y se ha probado que existe una vecindad de la solución en la cual ninguna otra solución factible con mejor valor objetivo existe.

La segunda parte del “Solution Report” es distinta para cada solver, para CONPT e la siguiente:

```
C O N O P T 3   version 3.16C
Copyright (C)   ARKI Consulting and Development A/S
                 Bagsvaerdvej 246 A
                 DK-2880 Bagsvaerd, Denmark

** Warning **   The number of nonlinear derivatives equal to zero
                 in the initial point is large (= 26 percent).
                 A better initial point will probably help the
                 optimization.

** Optimal solution. Reduced gradient less than tolerance.

CONOPT time Total           0.308 seconds
  of which: Function evaluations    0.178 = 57.8%
           1st Derivative evaluations 0.021 = 6.8%
           Directional 2nd Derivative 0.001 = 0.3%
```

Se extrae información del Solver pero además genera avisos de especial interés. En nuestro caso se aconseja el utilizar un punto inicial mejor para evitar derivadas no lineales igual a cero. También se genera una tabla donde aparecen los tiempos de ejecución y el peso de estos tiempos respecto al total dependiendo de la tarea de ejecución. Se observa que la mayor parte del tiempo de cálculo es empleada para la evaluación de las funciones (57.8%).

Por último aparecen dos desplegables denominados SolEQU y SolVAR, los valores solución de las ecuaciones y la solución de las variables respectivamente.

	LOWER	LEVEL	UPPER	MARGINAL
---- EQU OBJETIVO	.	.	.	1.000
---- EQU ENTRADADI~	.	.	.	1.000
---- EQU SALIDADIN~	.	.	.	-1.000
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.050
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.063
---- EQU DEFCOSTES~	2590.000	2590.000	2590.000	-1.050
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.000
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.000
---- EQU DEFCOSTES~	168.000	168.000	168.000	-1.000
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.000
---- EQU DEFCOSTES~	.	.	.	-1.000
---- EQU BALANCEMA~	.	.	.	-600.000
---- EQU BALANCEMA~	.	.	.	-3277.842
---- EQU BALANCEMA~	.	.	.	-3600.753
---- EQU BALANCEMA~	.	.	.	-3662.004
---- EQU BALANCEMA~	.	.	.	3694.166

Esta sección es una lista de fila por fila y columna por columna de las soluciones obtenidas por GAMS mediante el solver. Cada ecuación individual y variable es representada con cuatro así como cuatro apartados que definen su información.

Las cuatro columnas que definen estos cuatro apartados son las siguientes:

LOWER: límite inferior (lower bound) (.lo)

LEVEL: valor de nivel o inicial (level value)(.l)

UPPER: límite superior (upper bound)(.up)

MARGINAL: marginal (.m)

Para las variables, los valores en las columnas UPPER y LOWER se refiere a los límites superior e inferior. Para las ecuaciones estos son obtenidos del lado derecho de las ecuaciones (las constantes) y del tipo de ecuación. Los valores LEVEL y MARGINAL son determinados por el solver, y los valores mostrados son empleados para actualizar los valores de GAMS. EPS es el valor que GAMS utiliza como próximo a cero. Es normal

que los marginales muestren este valor ya que GAMS usa el convenio de que el marginal es cero para variables básicas y no cero para otras.

El último apartado que muestra el programa se llama “Report Summary”. Esta sección final es una lista iniciada por cuatro asteriscos (mostrando así que es importante). Muestra el número de filas o columnas que han sido etiquetadas como *unbounded* (causan el problema de no tener un límite), *infeasible* (su valor no está entre los límite superior e inferior), *nonopt* (cuando cualquier entrada no básica para la cual el signo marginal es incorrecto, o entradas superbásicas para las cuales el valor marginal es demasiado grande). También es importante del análisis del tiempo de ejecución (*Execution Time*) que en este caso de 0.015 segundos, porque el programa ha llegado a la solución de forma rápida y eficiente.

```

**** REPORT SUMMARY :           0      NONOPT
                                0 INFEASIBLE
                                0  UNBOUNDED
                                0      ERRORS

EXECUTION TIME      =      0.015 SECONDS      2 MB  24.3.3 r48116 WEX-WEI

```

8.3 TABLAS DE RESULTADOS

La exposición de tablas con los valores que adquieren las variables involucradas en el problema muestra directamente el resultado del proceso de optimización. Estas tablas favorecen la lectura y la comparación con otros procesos o con el mismo proceso afectado por distintas restricciones o la variación de parámetros como la presión o la recuperación, o incluso el número de etapas.

Así mismo, el objeto de este estudio no es de índole comparativa sino de análisis económico. A continuación se muestran algunas tablas sobre las que habrá de apoyarse para llevar a cabo las conclusiones del apartado siguiente.

8.3.1 RESULTADO ECONÓMICO

Se muestra una tabla resumen con los resultados que afectan a todos los costes que conforman los costes de operación, y que previsiblemente serán los costes con más peso en el cómputo global.

	Costes operación				
	Materia prima	Energía	Mano obra	Mantenimiento	TOTAL
\$/día	19110	6,875	168	271	19556
\$/mes	573303	206	5040	8132	586682
\$/año	6.8 MM\$	2509,375	61320	98950,04	7.1 MM\$

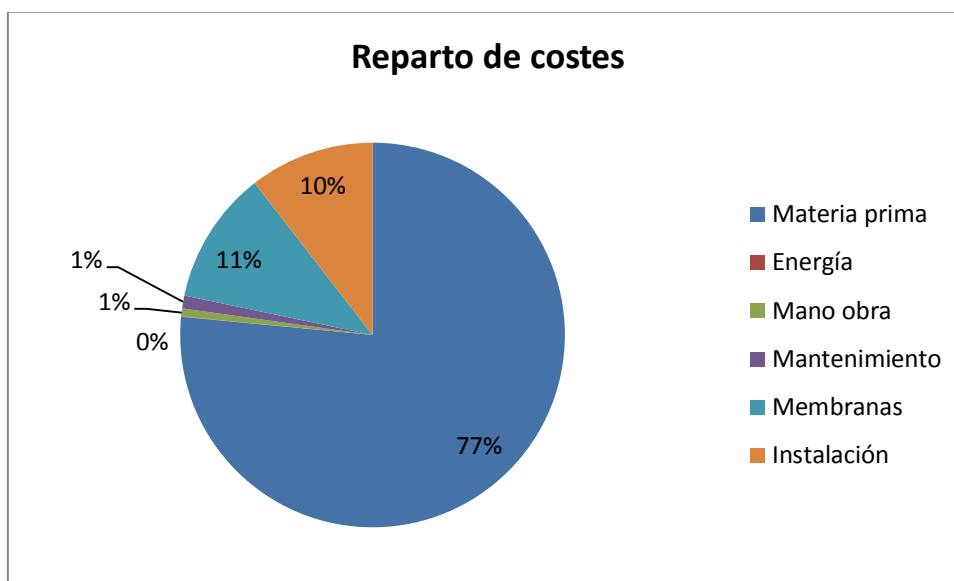
8.3.1.a. Tabla de costes de operación

En la tabla que se muestra a continuación aparecen los costes que conforman los costes totales de capital, estos son los inherentes a la instalación, y los de las propias membranas.

	Costes de capital		
	Membranas	Instalación	TOTAL
\$/día	2798	2623	5421
\$/mes	83.945	78.711	162.657
\$/año	1.021.000	958.000	1.979.000

8.3.2.b. Tabla de costes de capital

Una idea más visual de la representatividad de cada tipo de coste (capital u operación) en el proceso, puede ser representada mediante un gráfico que además muestre dentro de cada tipo de coste, cuales son las partidas más importantes o con más peso. El gráfico es el siguiente:



8.3.2.c. Cuadro de distribución de costes

Contando con que se dispone de la cuantificación total de costes, siendo esta la suma de costes de capital y de operación, el beneficio puede ser calculado como la diferencia entre estos costes totales y los ingresos, producidos por la venta de peróxido de hidrógeno de grado electrónico:

	Ingresos	Costes totales			Beneficios
		Costes de operación	Costes de capital	TOTAL	
\$/día	82.891	19.556	5.421	24.977	57.913
\$/mes	2.5 MM\$	587.000	163.000	749.000	1.7 MM\$
\$/año	30 MM\$	7 MM\$	2MM\$	9 MM\$	21MM\$

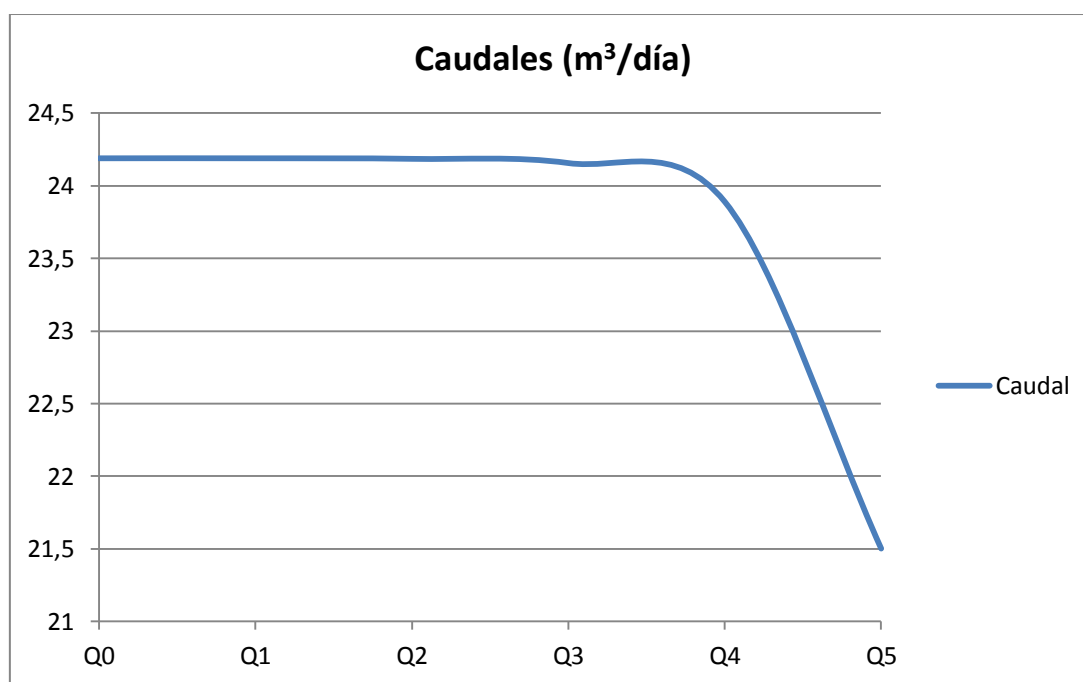
8.3.2.d. Tabla de beneficios

8.3.2 OTROS RESULTADOS

La variable de mayor interés a representar, aparte de las de índole económica, es la evolución del caudal de permeado a través de cada una de las etapas, pues así puede apreciarse la efectividad del proceso hasta la etapa final, donde la solución acuosa que ha sido purificada cumple con las características exigidas.

	Caudal inicial	Permeado 1	Permeado 2	Permeado 3	Permeado 4	Caudal final
m ³ /día	24,19	24,19	24,186	24,157	23,891	21,502

A continuación se puede apreciar la evolución del caudal de permeado en cada una de las etapas, y como este disminuye drásticamente a partir de la cuarta etapa.

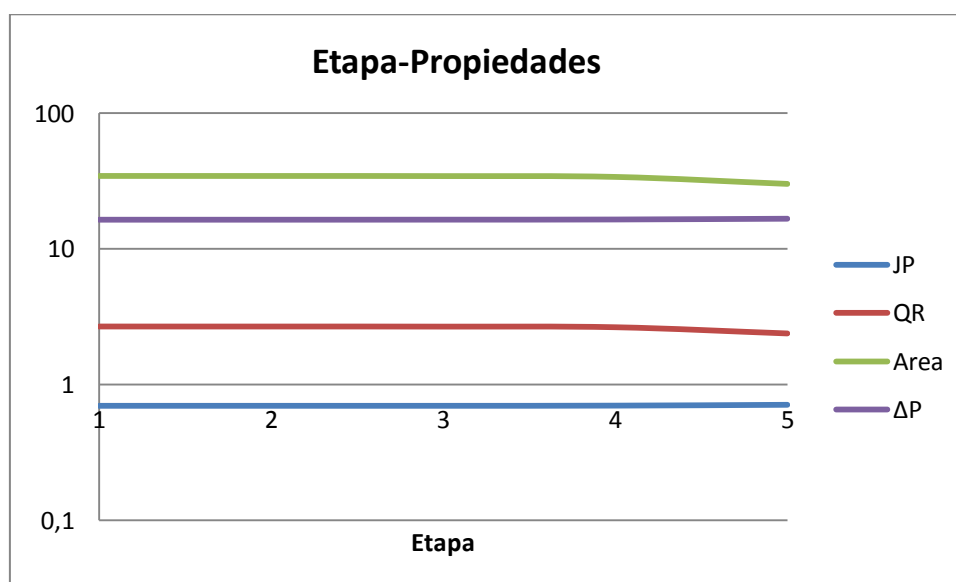


8.3.2.a. Evolución del caudal de permeado

Las demás variables características de la instalación se recogen en la siguiente tabla. Se observa una mínima variabilidad del flujo de permeado y de la presión aplicada, sin embargo el caudal de recuperación y el área de las membranas disminuyen en

consideración en la quinta etapa, variables directamente relacionadas con el caudal de permeado en la quinta y última etapa.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
JP	0,7	0,7	0,7	0,702	0,712
QR	2,688	2,687	2,684	2,655	2,389
Área	34,576	34,568	34,506	34,021	30,22
ΔP	16,461	16,463	16,472	16,523	16,742

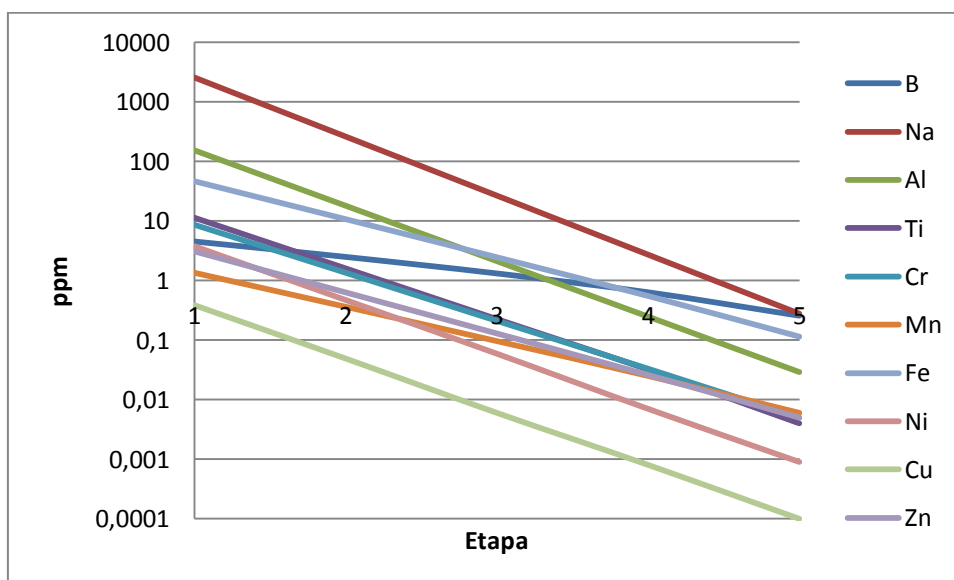


8.3.2.b. Evolución del flujo de permeado (JP), caudal de recuperación (QR), Área efectiva de membrana (Área) y presión (ΔP)

El contenido en trazas metálicas supone un elemento restrictivo en el proceso. El nivel de estas disminuye en cada etapa y este hecho está sujeto a cumplir los estándares SEMI para la etapa de permeado de grado electrónico final. Se muestra una tabla con el contenido en ppb de cada metal. Se observa que todos los elementos contienen una

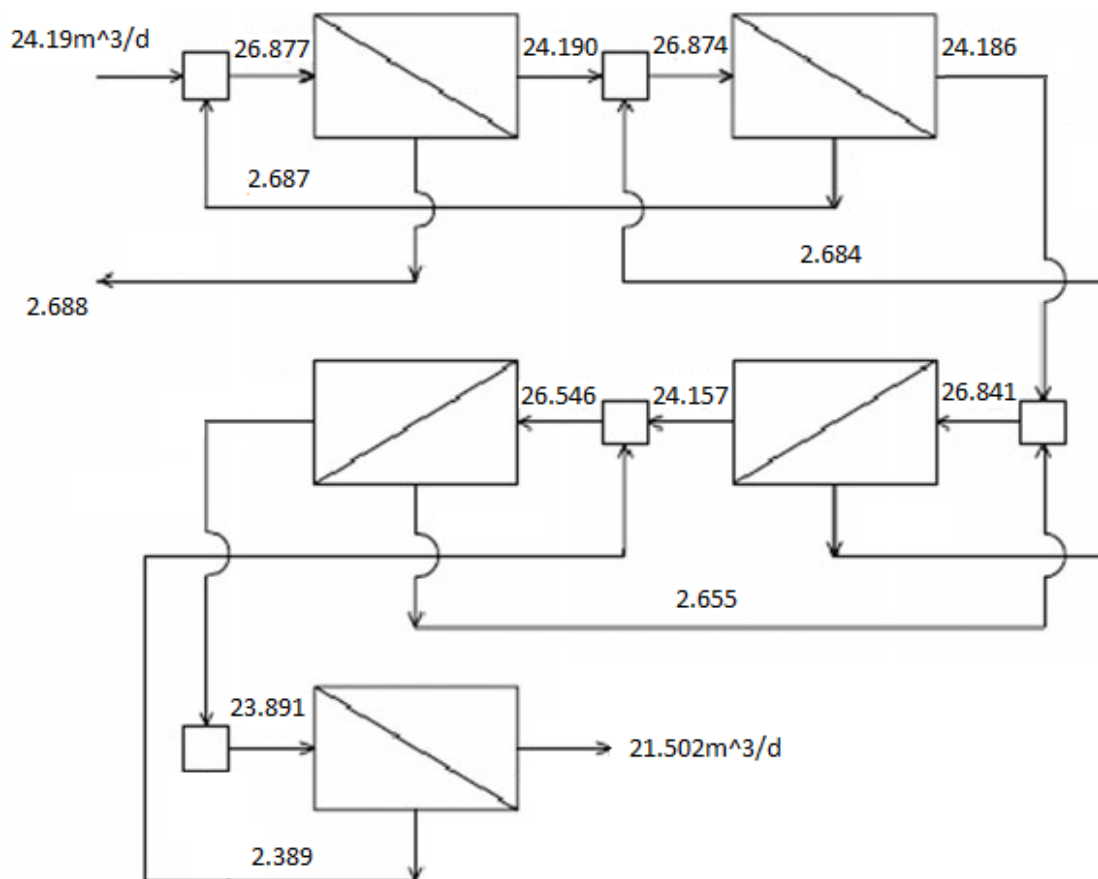
concentración inferior a 1ppm en el permeado final. Se observa cómo los metales más restrictivos son el Na y el B.

	P1	P2	P3	P4	EG
B	4,51	2,485	1,311	0,633	0,256
Na	2550,277	260,158	26,541	2,709	0,277
Al	152,796	17,958	2,11	0,247	0,029
Ti	11,297	1,595	0,225	0,032	0,004
Cr	8,611	1,348	0,21	0,033	0,005
Mn	1,346	0,362	0,096	0,025	0,006
Fe	46,268	10,686	2,452	0,549	0,114
Ni	3,755	0,47	0,059	0,007	0,00090017
Cu	0,385	0,049	0,006	0,00080379	0,0001
Zn	3,078	0,631	0,129	0,026	0,005



8.3.2.c. Evolución del contenido en metales

Como resumen final de los resultados obtenidos en el proceso de optimización se muestra de forma esquemática el sistema de cascadas con todos los flujos, tanto de alimentación, de mezcla o de permeado, que lo conforman.



8.3.2.d. Resultado de flujos en configuración en cascadas (m^3/d)

Es interesante el análisis de los resultados que muestra una segunda hipótesis de cálculo. A la vista de los resultados obtenidos se plantea realizar un análisis de los *inputs* o datos introducidos en el proceso para la consecución del objetivo que arroja el programa de optimización. Estos *inputs* engloban los datos de entrada correspondientes a la presión de aplicación en cada etapa, al área de las membranas de permeado y a la recuperación en cada módulo. La recuperación de cada módulo depende del flujo de recirculación en cada módulo. Los valores relativos a las presiones en cada etapa varían 2 y 9 milésimas de bar entre las tres primeras etapas. Los

instrumentos de medida de presión pueden fácilmente realizar mediciones con 1 Pascal de precisión (10^{-5} bar) pero la regulación de presión no es tan precisa, lo que obliga a plantearse cuales van a ser los valores de las presiones de trabajo real.

Por este motivo se propone realizar otra optimización con otros datos. Estos nuevos valores, fácilmente regulables, aparecen reflejados en la siguiente tabla:

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Óptimo	16,461	16,463	16,472	16,523	16,742
De trabajo	16,5	16,5	16,5	16,5	16,75

Tabla de presiones (bar) en cada etapa

De forma similar sucede con el área de las membranas. El área efectiva de membrana es susceptible de medición con alta precisión pero difícilmente adaptable a niveles de milímetros. A fin de normalizar el tamaño de las membranas a utilizar se proponen las siguientes áreas efectivas de membrana en cada etapa:

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5
Óptimo	34,576	34,568	34,506	34,021	30,22
De trabajo	35	35	35	35	30

Tabla de áreas de membrana (m^2) en cada etapa

Existe una problemática al variar los valores de las presiones de trabajo y áreas efectivas de membrana y es que los valores que arroja el programa y se suponen óptimos (arrojan un beneficio máximo), ya no lo son. El programa genera una solución distinta con estos valores, que, aunque no varía en demasía, genera una situación desfavorable con respecto a la óptima. También es de notar que la modificación de estas variables supone la modificación indirecta de otras intrínsecamente relacionadas, p.e: variando superficies y presiones se están modificando caudales y flujos de permeado y por consiguiente coeficientes de rechazo así como los distintos caudales, además de modificar el área total de membranas, todo ello con repercusión directa en

costes e ingresos del proceso. A fin de cuantificar las pérdidas ocasionadas por esta nueva situación de cálculo se procede con la optimización matemática del nuevo proceso con GAMS. Los resultados ahora obtenidos son los siguientes:

	LOWER	LEVEL	UPPER
---- VAR BENEFICIO	-INF	57411.315	+INF
---- VAR INGRESOS	-INF	82426.875	+INF
---- VAR COSTES	-INF	25015.560	+INF
---- VAR CCAPITAL	-INF	5457.489	+INF
---- VAR COPERACION	-INF	19558.071	+INF
---- VAR CMEMBRANE	-INF	2833.333	+INF
---- VAR CNOMEMBRA~	-INF	2624.155	+INF
---- VAR CENERGIA	-INF	7.097	+INF
---- VAR CMANOOBRA	-INF	168.000	+INF
---- VAR CMANTENIM~	-INF	272.874	+INF
---- VAR CMATPRIMA	-INF	19110.100	+INF

Los resultados comparativos con el caso original se recogen en la siguiente tabla:

	Ingresos	Costes totales			Beneficios
		Costes de operación	Costes de capital	TOTAL	
Óptimo	82.891	19.556	5.421	24.977	57.913
Real	82.426	19.558	5.457	25.015	57.411

Tabla de Ingresos - Costes (\$/día)

Se puede observar cómo la diferencia de resultados es relativamente pequeña, habiendo una diferencia en ambos beneficios de 501.88 \$/día, que se traducen en 183186.2 \$/año. El hecho de que el resultado de la función varíe muy poco con la variación mínima de alguna de sus variables determina el comportamiento poco elástico (o inelástico) de la misma. La mayor variación se produce en la reducción de los ingresos debido a la diferencia entre caudales de permeado final de grado electrónico. Esta diferencia es de 21.502 m³/día en el primer caso menos 21.356 m³/día en el segundo caso. En los costes la mayor diferencia corresponde a los costes de capital, concretamente a los costes de membrana, ya que el área total aumenta ligeramente.

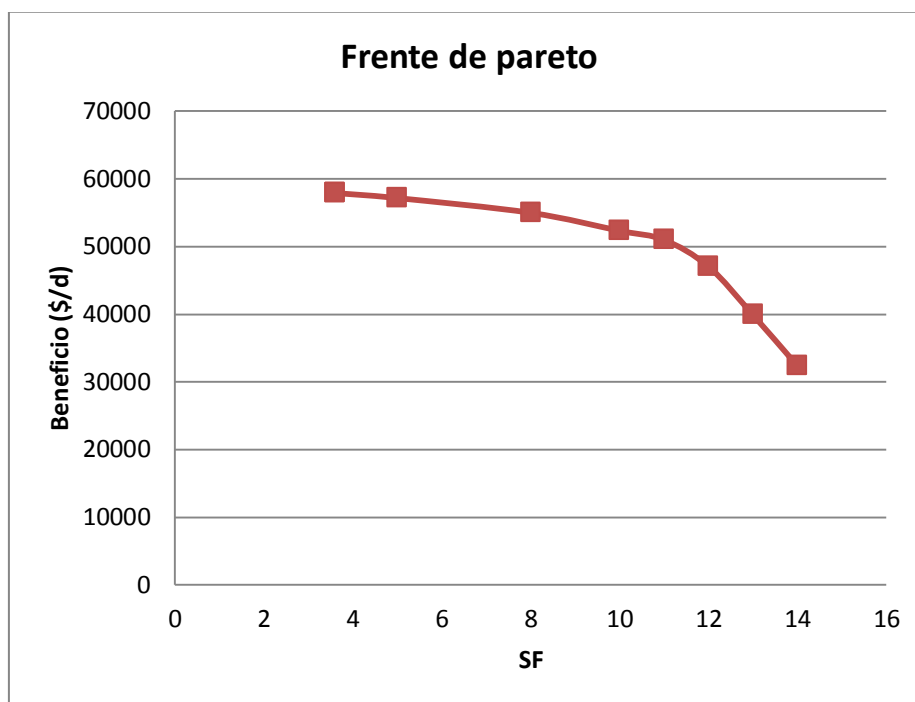
Se podría concluir con que esta nueva solución, aún no siendo la optima, sería aceptable puesto que existe una variación del 0.87% en los beneficios con respecto a la situación óptima, salvando así la dificultad técnica que supone control milimétrico del área de las membranas y el control del orden de Pascales en las presiones en cada etapa.

8.3.3. RESULTADO MULTIOBJETIVO

Se representa una tabla donde aparecen representados los valores del intervalo de la restricción de SF en cada caso, además del resultado de la optimización para los valores de SF y de Beneficio para el Na. La representación grafica de la tabla corresponde con la representación del frente de pareto o frente de soluciones óptimas.

Intervalo de SF	Valor de SF obtenido	Valor Beneficio obtenido
1-1000	3,6	57913
3-1000	3,6	57913
5-1000	5	57173
8-1000	8	54995
10-1000	10	52336
11-1000	11	50993
12-1000	12	47053
13-1000	13	39916
14-1000	14	32377
15-1000	Infeasible	

Tabla de resultados SF-Beneficio para el Na

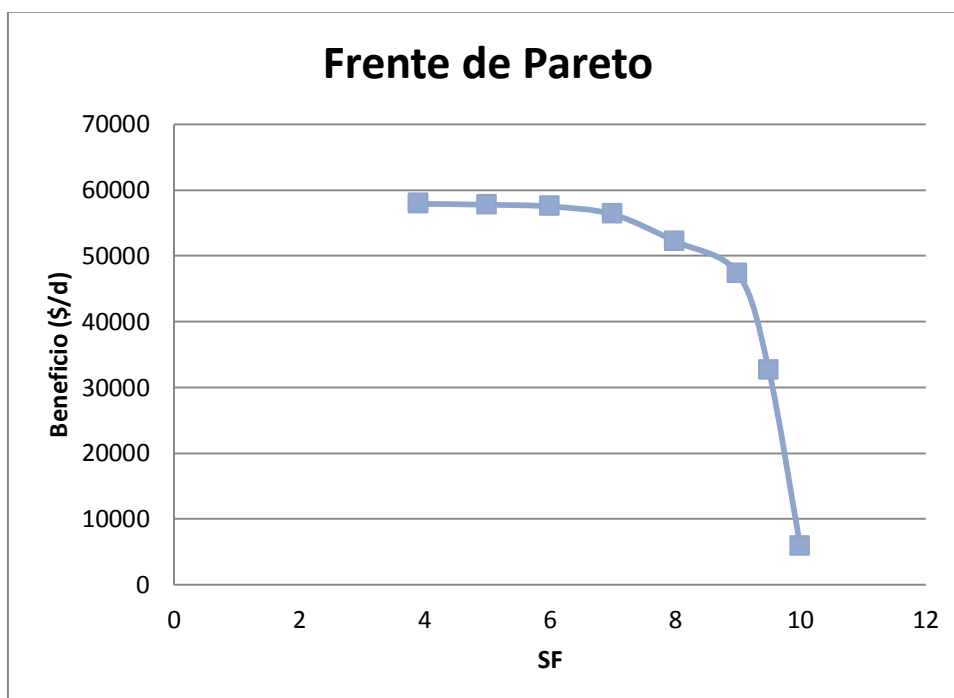


8.3.3.a. Frente de pareto SF-Beneficio para el Na

El B, como segundo elemento más restrictivo, también cuenta con un análisis exhaustivo de su SF. Se muestra, al igual que para el Na, la evolución del SF obtenido y del Beneficio a partir de la variación del intervalo restricción del propio SF. También se muestra el frente de pareto para el propio compuesto.

Intervalo de SF	Valor de SF obtenido	Valor Beneficio obtenido
1-1000	3,9	57913
3-1000	3,9	57913
5-1000	5	57769
6-1000	6	57502
7-1000	7	56315
8-1000	8	52218
9-1000	9	47349
9,5-1000	9,5	32599
10-1000	10	5888
11-1000	Infeasible	

Tabla de resultados SF-Beneficio para el B



8.3.3.b. Frente de pareto SF-Beneficio para el B



CAPÍTULO 9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El trabajo propuesto tiene como fin estudiar los beneficios económicos de una planta de producción de peróxido de hidrógeno ultrapuro bajo las suposiciones de requerimiento de pureza de grado SEMI 3 y atendiendo a unas restricciones de contorno. El número de etapas aproximadas del proceso de ultrapurificación mediante membranas de ósmosis inversa se lleva a cabo en una etapa previa de cálculos mediante la confección de unas tablas que juegan con el retenido en cada etapa. El número de etapas obtenido por estas tablas es aproximado y minorizado puesto que no se tiene en cuenta el caudal procedente de la recirculación de la etapa posterior, así pues se toma un número de etapas mayorizado en uno. Con este dato se confeccionan las ecuaciones de los balances de masas y se ejecuta el programa de optimización.

El objetivo del programa es maximizar la ecuación beneficio, que a su vez es la diferencia entre ingresos debidos a la venta de peróxido de hidrógeno de grado electrónico SEMI 3 y de los costes, expresados como la suma total de costes de capital y costes de operación. El beneficio obtenido por esta planta sería de **57.913** dólares diarios, que se traducen a un beneficio anual de **21** millones de dólares para una planta con capacidad de 8829.35 metros cúbicos anuales de peróxido de hidrógeno de grado electrónico.

En la tabla 8.3.2.c. del capítulo anterior de resultados se puede observar como en el reparto de costes, la partida que mayor peso tiene es la de la materia prima, el peróxido de hidrógeno de grado electrónico, con un peso en el gasto del 77%. El peso del coste de las membranas, que a priori debería ser importante, puesto que estas deben de reemplazarse cada 3 días, no lo es tanto y apenas representa el 11% de los gastos totales. Para el presente caso de estudio se escogieron unas membranas de poliamida, y la selección de otro tipo de membranas no hace variar apenas el resultado final. Los costes de la instalación, correspondientes al cuarto limpio y la inversión en membranas suponen el 10% de los gastos totales. Cabe destacar que tanto los costes atribuidos al mantenimiento tanto como a la mano de obra apenas suponen un 1% del total. Así mismo los costes de energía se encuentran por debajo del 1% y son propiciados principalmente por el consumo de las bombas.

¿Qué parámetros se habrían de variar para conseguir una reducción ostensible de los costes?

La utilización de bombas más eficientes reduciría los costes de la instalación, estas bombas ofrecerían un consumo más bajo para un mismo trabajo. El uso de membranas que tengan un mejor comportamiento (mejor coeficiente de rechazo) es una realidad gracias a la constante investigación en el mundo de los materiales y la prolongación de la vida media de estas tendría un impacto tanto en los costes de membranas como en los de la instalación. El coste de la energía es una variable que depende de los mercados de la energía y su valor no es susceptible de cambio a voluntad.

La variación de todos estos parámetros mencionados anteriormente podría suponer una reducción de costes pero no podrá causar un impacto real de reducción de costes puesto que afectan a partidas con un escaso peso en el cómputo global de gastos. Una medida a tomar que afectase a una partida de gastos importante sería la adquisición de una materia prima más barata (cambio de proveedor de peróxido de hidrógeno), o un desplome del precio del mismo (caso que también afectaría al precio del peróxido de hidrógeno ultrapuro) ideas que se antojan un tanto irrealizables. Una reducción de costes, o en este caso un aumento en los beneficios que afecte a la materia prima sería la aplicación de un proceso distinto al estudiando, que purifique la misma cantidad de materia prima obteniendo un mayor caudal en el producto final o bien utilice un menor caudal de materia prima y produzca el mismo caudal de producto final, para ello utilizando una configuración distinta de cascadas.

Para un aumento en los beneficios cabría también la posibilidad de lograr un aumento en la variable recuperación, que define el cociente entre caudal de permeado y caudal entrante a la membrana, así se lograría un caudal de grado electrónico final mayor, y en consecuencia mayores ingresos.

¿Se podría concluir con que el proceso es viable económicamente?

Entendiendo por económicamente viable al estado en que los ingresos son mayores que los gastos (beneficio positivo) atendiendo a los resultados mostrados en las tablas, se puede ver que los beneficios diarios (cashflow) ascienden a 82.891,20 dólares diarios y los costes a 24.977,99 dólares diarios, arrojando un beneficio de un 69.87% de los ingresos totales. El beneficio arrojado en el proceso es muy grande, pero para estudiar la viabilidad económica se habrían de disponer de más datos como el coste de la planta, gastos de inversión, etc.

En cuanto al análisis de los resultados de las principales variables no económicas se observa el comportamiento del caudal de permeado. Este disminuye conforme avanzan las etapas. Esta disminución es apenas visible en las dos primeras etapas (24.19, 24.186 m³/d), en la tercera la disminución es más ostensible (24.157 m³/d) y en la cuarta y quinta etapa disminuye de forma drástica (23.891 y 21.502 m³/d) como se muestra en la gráfica 8.3.2.a. Este comportamiento es debido a que el área de membrana de permeado disminuye de igual forma en estas etapas (8.3.2.b.), habiendo un decremento importante en la quinta etapa. El otro factor que interviene para que el valor del caudal de permeado sea el que es, es la presión. La presión aumenta sensiblemente en cada etapa, pero no lo suficiente para hacer el caudal de permeado mayor (16.461, 16.463, 16.472, 16.523 y 16,742 bar), ya que la relación entre presión, área y caudal es lineal. En cuanto al caudal de recuperación recogido en la misma gráfica, este viene dado por los valores de la recuperación (0.9) y los balances de masa, y es proporcional al caudal que llega a la membrana en cada etapa. El flujo de permeado de cada etapa de membrana (JP) es proporcional a la presión aplicada ya que el valor de L_p es constante. J_p toma los valores de 0.7, 0.7, 0.7, 0.702 y 0.712 m/s.

¿De qué forma disminuye el contenido en metales?

Para cada tipo de membrana se realizan ensayos a diferente presión con el fin de obtener los parámetros de Katchalsky de cada metal (ω y σ). Estos valores sirven para hallar el coeficiente de rechazo de cada metal en cada etapa. Como ya se ha visto, el rechazo de cada metal en cada etapa depende exclusivamente de estos parámetros de



Katchalsky y de J_p , que varía de forma mínima con el paso de las etapas. Como los parámetros de Katchalsky son constantes y J_p varía mínimamente, el rechazo en cada etapa de cada metal también varía de forma mínima. En consecuencia, la concentración en metales del caudal de permeado depende casi totalmente del caudal que llega a la membrana, que es la mezcla del caudal de permeado de la etapa anterior y del caudal de recuperación de la etapa siguiente.

En la gráfica 8.3.2.c. se observa la evolución de la concentración en metales en ppm (partes por millón) a lo largo de las cinco etapas. Se observa que estos valores de trazas disminuyen en forma de línea recta en una escala logarítmica, luego este decremento se produce de forma exponencial. Entrando en el análisis pormenorizado de cada metal, se observa el decremento más o menos pronunciado de cada uno de estos, correspondiendo así la mayor inclinación (mayor variación de concentración) a los metales cuyo coeficiente de rechazo es mayor: Na, Al, Ni, Cu. Asimismo los metales con una recta en la concentración menos pronunciada corresponden con los metales que poseen un coeficiente de rechazo menor: B, Mn, Fe. Cabe una mención especial al Boro, cuyo coeficiente de rechazo es de 0.592, lo que quiere decir que este tipo de membranas no es especialmente eficaz a la hora de eliminar las impurezas de Boro, pero los valores de concentraciones de este, como el de todos los metales, cumplen perfectamente con los estándares SEMI de grado 3.

¿De qué forma afecta el Safety Factor en los resultados?

El Safety Factor es un factor cuyo aumento representa una reducción en los beneficios. Para conseguir un aumento del Safety Factor se requiere de un aumento del caudal de recirculación y para que esto ocurra se necesita reducir la tasa de recuperación, aumentando considerablemente el área de las membranas.

En la figura 8.3.3.a aparece representado el frente de pareto de las variables Beneficio-SF para el caso del sodio. Cada uno de los puntos representados, como se ha desarrollado en el capítulo 3, muestra un óptimo de pareto, esto es, un punto donde no existe ningún vector que haga mejorar alguno de sus objetivos, sin que empeore de

forma simultánea alguno de los otros. La solución representada está formada por el conjunto de todos los vectores no dominados o frente de pareto. Para el caso del sodio se observa cómo el máximo beneficio obtenido corresponde con el óptimo en el primer caso de estudio (optimización monoobjetivo) donde el Safety Factor es de 3.6, resultado obtenido y contrastado en los dos casos de optimización.

Los beneficios disminuyen de forma cuasi lineal hasta un Safety Factor de 11, siendo para este punto un beneficio de 50993 \$/d. Cuando el SF aumenta hasta valores de 14, los beneficios disminuyen drásticamente con un beneficio de 32377 \$/d, esto es debido a la importante disminución de la tasa de recuperación para estos casos. A partir de este punto las soluciones que genera el programa son infactibles, pues existe un aumento tanto en el beneficio como en el Safety Factor.

Dentro de que todas las posibles soluciones mostradas son óptimas, se ha de concretar un punto de trabajo con el que funcionar en el proceso. Parece bastante obvio que el primer punto de la serie no sirve puesto que es la solución trivial, la del primer caso de estudio. La segunda zona de la gráfica, en la que el Safety Factor varía de 11 a 14, es una zona poco deseada, pues el beneficio decrece con demasiada pendiente. Nuestra solución óptima se sitúa en la primera zona de la gráfica, en el punto límite con la segunda zona, este es el punto $SF=11$ y $Beneficio=50993$ \$/d.

De igual modo se realiza un análisis del frente de pareto en el caso del Boro. Se distinguen tres zonas. En la primera zona, el SF varía de 3.9 a 6, las tasas de recuperación son de 0.9 en todas las etapas. Cuando el SF se sitúa entre 6 y 9 las tasas de recuperación de las etapas intermedias disminuyen hasta 0.5 en la tercera etapa. En las etapas inicial y final se conserva el 0.9. En la última zona se observa un claro decremento en los beneficios. El SF varía de 9 a 10 y las tasas de recuperación son de 0.5 (mínimas) en las tres etapas intermedias. Al igual que en el caso del Sodio, hay un valor a partir del cual la solución es infactible, no existe, en este caso es para un SF de a partir de 10.



CAPÍTULO 10. CONCLUSIONES



Los resultados obtenidos de la optimización económica del proceso de ultrapurificación de peróxido de hidrógeno por cascadas de membranas, se pueden resumir en que se requiere una instalación de 5 etapas en serie para la producción de peróxido de hidrógeno de calidad SEMI Grado 3, y para una capacidad de producción de 8829 metros cúbicos anuales se obtienen 21 millones de dólares de beneficios anuales.

Los resultados de la distribución de costes indican que la partida de costes de materia prima es la más crítica, suponiendo el 77% del total de costes.

La optimización multiobjetivo en la que se aborda el compromiso entre el aumento de la calidad del producto y la disminución de beneficios de la instalación, permiten concluir con graficos de paridad o frentes de Pareto que ofrecen más opciones de operación en la instalación para satisfacer la demanda de diferentes clientes que requieran diferentes niveles de calidad de peróxido de hidrógeno, teniendo en cuenta lo crítico de sus impurezas para el sector de fabricación de semiconductores. La consecución de una mayor pureza del producto se basa en la recirculación de más caudal de material, mientras que la configuración para lograr un beneficio máximo consiste en emplear una tasa de recuperación máxima.

Se comprueba que el factor limitante en cuanto a concentraciones de trazas metálicas es el Sodio, seguido del Boro. El coeficiente de rechazo de las membranas empleadas para el Boro denota una pobre capacidad de rechazo del mismo. Sin embargo, las membranas tienen un buen comportamiento para la limpieza de Sodio o Aluminio.

Se comprueba además, que la modificación mínima de las variables de cálculo área de membranas y presión aplicada, apenas repercuten en el resultado de beneficio final. Este hecho demuestra el comportamiento inelástico del sistema.

En cuanto a los datos arrojados por el programa acerca del comportamiento del proceso se observa que el problema llega a una solución con cero soluciones no óptimas, cero infactibles, cero unbounded y cero errores en un tiempo de ejecución de



0.015 segundos(Intel i5-3337U 1.8GHz 6GB RAM). Un tiempo de ejecución tan pequeño denota un proceso de resolución muy breve que converge muy rápidamente.

Se puede concluir con que la optimización matemática supone un avance con respecto a las demás técnicas de optimización, tanto en precisión como en tiempo empleado. El uso de programas de optimización para la resolución de modelos matemáticos supone un entorno de trabajo cómodo y familiar para el estudiante de ingeniería, el manejo de estos programas, y en concreto el de GAMS es sencillo, pero su dominio es complicado y requiere de preparación.



CAPÍTULO 11. BIBLIOGRAFÍA



1. Wiley J, and Sons. Hydrogen peroxide. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2007
2. Goor G, Glenneberg J, Jacobi S. Hydrogen peroxide. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2007
3. Reinhardt KA, Kern W. *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*. 2008
4. Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI). *Specifications for hydrogen peroxide*. 2010
5. Solvay Chemicals. *World source of hydrogen peroxide. General properties and applications* [en línea]. [Consulta 14 octubre 2014]. Disponible en: [http://www.solvaychemicals.com/Chemicals%20Literature%20Documents/Per oxygen/H2O2/worldsourceofhydrogenperoxide.pdf](http://www.solvaychemicals.com/Chemicals%20Literature%20Documents/Per%20oxygen/H2O2/worldsourceofhydrogenperoxide.pdf)
6. CIEC Promoting Science at the University of York. *Hydrogen peroxide* [en línea]. York: 19 enero 2014. [Consulta: 16 octubre 2014]. Disponible en: <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen-peroxide.html>
7. *The history of the Semiconductor Industry* [blog]. The Quartz Corp, 31 marzo 2014. [Consulta 17 octubre 2014]. Disponible en: <http://www.thequartzcorp.com/en/blog/2014/03/31/the-history-of-the-semiconductor-industry/54>
8. Csanad. *Semiconductor industry – The history and trends*. [en línea]. Hubpages, 30 mayo 2013. [Consulta 18 octubre 2014]. Disponible en: <http://csanad.hubpages.com/hub/Semiconductor-Industry>
9. Freedonia Group. Electronic chemicals to 2008. Industry Study No. 1852, 2004.
10. Sievert W.J., *Setting standards – the development of standards in the field of electronic chemicals*, Semiconductor Fabtech, 13th ed. 2003
11. Luan GY, Gao WP, Yao PJ. *Progress on the Preparation of Ultra-pure Hydrogen Peroxide*. J. Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 7, (2007)
12. O.J. Morin. *Principles and practices of reverse osmosis*. Black and Veatch. 2014
13. Sassi KM, Mujtaba IM. Optimal design and operation of reverse osmosisdesalination process with membrane fouling. Chem Eng J.2011

14. Gilau AM, Small MJ. Designing cost-effective seawater reverse osmosis system under optimal energy options. *Renew Energy*. 2008.
15. Jarzynska M, Pietruszka M. *Derivation of practical Kedem-Katchalsky equations for membrane substance transport*. Concepts of Physics, Vol. V, No. 3. 2008
16. Maskan F, Wiley D.E, Johnston L.P.M, *Optimal Design of Reverse Osmosis Module Networks*. 2000
17. Abejón R, Garea A, Irabien A. *Analysis, modelling and simulation of hydrogen peroxide ultrapurification by multistage reverse osmosis*. Chem Eng Res Des. 2012
18. Fariñas M. *Osmosis inversa: fundamentos, tecnología y aplicaciones*. Madrid: McGraw-Hill, 1999.
19. Medina San Juan JA. *Desalación de aguas salobres y de mar: osmosis inversa*. Madrid: Mundi-Prensa, 2000.
20. Yang L, Eng Gan C. *Costing small cleanrooms*. Build Environ. 2007;42:743–751.
21. Abejón R, Garea A, Irabien A. *Membrane process optimization for hydrogen peroxide ultrapurification*. Comput Aided Chem Eng. 2011
22. Abejón R, Garea A, Irabien A. *Ultrapurification of hydrogen peroxide solution from ionic metals impurities to semiconductor grade by reverse osmosis*. Sep Purif Technol. 2010
23. Ramos A, Sanchez P, Ferrer JM, Barquín J, Linares P. *Modelos matemáticos de optimización*. Universidad Pontificia de Comillas. 2010
24. Castillo E, Conejo AJ, Pedregal P, García R, Alguacil N. *Formulación y resolución de modelos de programación matemática en ingeniería y ciencia*. 2002.
25. Systematic methods of chemical process design, L.T. Biegler, I.E. Grossmann, A. W. Westerberg, Prentice Hall, 1997.
26. Goberna MA, López MA. *De lo bueno a lo mejor: paradigmas de la optimización* [en línea]. 8 septiembre 2007. [Consulta: 21 diciembre 2014]. Disponible en:
http://www.diarioinformacion.com/secciones/noticiaOpinion.jsp?pRef=2161_8_669222__Opinion-bueno-mejor-paradigmas-optimizacion

27. Casassus T, Mocholi M, Sanchis V, Sala R. *Optimización económica con GAMS*. Universidad de Valencia. 1996
28. *GAMS Solvers*. [en línea]. Washington DC, USA, GAMS Development Corporation, 2015. [Consulta: 23 diciembre 2014]. Disponible en: <http://www.gams.com/solvers/>
29. Canizo E, Lucero P. *Investigación Operativa 2002 - Software Para Programación Lineal LINGO/LINDO*.
30. Drud A. *CONOPT*. ARKI Consulting and Development A/S, Bagsvaerd, Denmark.
31. Stolbjerg A. *On the use of second order information in GAMS/CONOPT3*. ARKI Consulting & Development A/S. Bagsvaerd, Denmark. 2002
32. Sánchez I, López A. *Optimización con Solver*. Departamento de Economía Cuantitativa. Universidad de Oviedo
33. Cuadrado M. *Distribución de Catalizadores en el Reactor de Hidrotratamiento de Destilados Medios, vía Optimización Multiobjetivo*. Decanato de Ciencias y Tecnología. Maestría en Ciencias Mención Optimización. Universidad centroccidental Lisandro Alvarado. 2011
34. Mavrotas G. *Generation of efficient solutions in Multiobjective Mathematical Programming problems using GAMS. Effective implementation of the ϵ -constraint method*. School of Chemical Engineering. National Technical University of Athens. 2006
35. Ponce C. *Planificación óptima de la generación distribuida en redes de distribución de energía eléctrica*. Departamento de ingeniería eléctrica. Universidad de Zaragoza. 2010
36. *GAMS GDX facilities and tools*. GAMS Development Corporation. 2014
37. Tarapuez JC, Stella G. *GAMS Aplicado a Las Ciencias económicas*. Facultad de ciencias económicas. Universidad de Colombia. 2010
38. *GAMS - The Solver Manuals*. GAMS Development Corporation, Washington DC, USA. 2014
39. *GAMS – A User's Guide*. GAMS Development Corporation, Washington DC, USA. 2014



40. Soltanieh M. *Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models*. Chemical Engineering Department. Sharif University of Technology. Tehran, Iran. William N.Gill. 1981
41. Kedem O, Katchalsky A. *Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes*. *Biochim Biophys Acta*. 1958



CAPÍTULO 12. GLOSARIO



A = Área de membrana, m^2

AFC = Ratio de cobertura de filtro media (average filter coverage ratio)

a_i = Actividad química del componente i

AN = Costes de capital atribuibles al análisis y control de calidad, \$

CA = Área del cuarto limpio, m^2

CC = Costes de capital, \$/d

CC_{clean} = Costes de capital atribuibles al cuarto limpio, \$/d

CC_{inst} = Costes de capital atribuibles a la instalación, \$/d

CC_{memb} = Costes de capital atribuibles a las membranas, \$/d

C_F = Concentración de la alimentación de soluto, mol/ m^3

$C(k)_{memb}^{metal}$ = Concentración de metales de la corriente que entra en la membrana de la etapa k , ppb

$C(k)_{perm}^{metal}$ = Concentración de metales de la corriente de permeado que abandona la membrana de la etapa k , ppb

$C(k)_{ret}^{metal}$ = Concentración de metales de la corriente del retenido que abandona la membrana de la etapa k , ppb

C_P = Concentración del soluto de permeado, mol/ m^3

C_F = Concentración del soluto de alimentación, mol/ m^3

c_s = Concentración de soluto local por unidad de volumen de membrana

$(C_S)_{ln}$ = Concentración de soluto media logarítmica a través de la membrana, mol/ m^3



e = Carga eléctrica del ión

EAV = Volumen de aire de escape, m^3/h

$EG(n)$ = Flujo de la correspondiente corriente de producto n SEMI, m^3/d

i = Factor de Van't Hoff

$J(k)$ = Flujo de permeado de la etapa de membrana k , m/s

J_D = Flujo de soluto con respecto a la velocidad media de masa

J_i = Flujo molar del componente i causado por el gradiente del potencial químico a través de la membrana

J_s = Flujo del soluto debido al gradiente del potencial químico respecto a la membrana, mol/m^2s

J_V = Flujo de solvente, m/s

J_w = Flujo del solvente debido al gradiente del potencial químico respecto a la membrana

K_1, K_2, K_3 = Coeficientes de transporte en membranas en el modelo de Solution-Diffusion-Imperfections

K_A = Constante de disociación, M

K_{memb} = Costos de capital ratio de membrana a los costos de capital

L_{ik} = Coeficientes fenomenológicos en las leyes lineales de la termodinámica irreversible

L_P, L_{PD}, L_{PD}, L_D = Coeficientes fenomenológicos en la forma revisada para las leyes lineales



L_{ik} = Coeficientes fenomenológicos en las leyes lineales de la termodinámica irreversible

L_P, L_{PD}, L_{PD}, L_D = Coeficientes fenomenológicos en la forma revisada para las leyes lineales

L_P = Coeficiente de permeabilidad del solvente

LT_{memb} = Vida media de la membrana, d

LT_{inst} = Vida media de la instalación, d

m = Concentración molar del soluto, mol/ m³

MAV = Volumen de aire (make-up air volume), m³/h

N_i = Flujo (difusivo y convectivo) del componente i respecto al fijo coordinado (membrana)

OC = Costes de operación, \$/d

OC_{en} = Costes de energía, \$/d

OC_{lab} = Costes de trabajo, \$/d

OC_m = Costes de mantenimiento, \$/d

OC_{raw} = Costes de materia prima, \$/d

p_h = Permeabilidad hidráulica local en la membrana

P_M = Permeabilidad local del soluto por unidad de espesor de membrana

$Q(k)_{memb}$ = Flujo de la corriente que entra en la etapa de membrana k , m³/d



$Q(k)_{perm}$ = Flujo de la corriente de permeado que abandona la etapa de membrana k , m^3/d

$Q(k)_{ret}$ = Flujo de la corriente de retenido que abandona la etapa de membrana k , m^3/d

R = Coeficiente de rechazo

R = Constante de los gases, $bar\ m^3/K\ mol$

$R(k)^{metal}$ = Coeficiente de rechazo del correspondiente metal en la etapa k

$Rec(k)$ = Ratio de recuperación de la etapa k

Rev = Ingresos diarios, $\$/d$

RT = Flujo de la primera corriente de retenido, m^3/d

T = Temperatura, K

TC = Costes totales (total costs), $\$/d$

$\bar{V}_i$ = Volumen molar parcial del componente i

V_w = Velocidad de permeación local a través de la membrana

X_i = Fracción molar del componente i

Y_{by} = Precio del peróxido de hidrógeno subproducto del retenido de la primera etapa, $\$/m^3$

$Y_{EG(n)}$ = Precio del peróxido de hidrógeno de grado SEMI n

Y_{elec} = Precio de la electricidad, $\$/(kWh)$

Y_{lab} = Salario, $\$/h$



Y_{memb} = Precio de la membrana de ósmosis inversa, \$/ m²

Y_{raw} = Precio del peróxido de hidrógeno de grado electrónico, \$/ m³

Z = Beneficio diario, \$/d

ΔP = Diferencia de presión a través de la membrana, bar

$\Delta P(k)$ = Diferencia de presión aplicada in la etapa de membrana k , bar

$\Delta \Pi$ = Diferencia de presión osmótica a través de la membrana, bar

Δx = Espesor total de la membrana

η = Eficiencia de la bomba

v = Coeficiente estequimétrico basado en el factor de van't Hoff

Π = Presión osmótica, bar

σ = Coeficiente de reflexión

σ^{metal} = Coeficiente de reflexión del correspondiente metal

ω = Coeficiente de movilidad del soluto, mol/(m² s bar)

ω' = Coeficiente de movilidad del soluto modificado, m/s

ω'^{metal} = Coeficiente de movilidad del soluto modificado del correspondiente metal,
m/d

Φ_m = Función de disipación media a través de la membrana

γ_i = Coeficiente de actividad del componente i

χ_i = Fracción molar del componente i



$\mu_i^c = RT \ln a_i$, parte de la concentración dependiente del potencial químico

v_i = Número de especies iónicas i disociadas de un mol de soluto

$\beta = J_D(1 - \sigma)/P_M$ Parámetro del modelo Spiegler–Kedem