



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Minimización del Riesgo de Accidentes por Emisión de Gases Tóxicos a través de la Distribución de Facilidades”

POR

CHRISTIAN OLIVER DÍAZ OVALLE

**TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

CELAYA, GTO., JUNIO DE 2008

Minimización del Riesgo de Accidentes por Emisión de Gases Tóxicos a través de la Distribución de Facilidades

Presentado por
Christian Oliver Díaz Ovalle

RESUMEN

La gran cantidad de accidentes industriales por emisión de gases tóxicos ha forzado tanto al sector industrial como al gubernamental a tomar medidas conducentes a reducir el riesgo de los accidentes industriales. En este trabajo, las unidades de proceso y servicios son agrupados en facilidades para convertir el problema en la determinación de la mejor ubicación de las facilidades en un terreno destinado para este propósito. El problema medular consiste en determinar la mejor ubicación del cuarto de control donde se tiene la mayor probabilidad de ocurrencia de fatalidades por una emisión tóxica.

En el modelo propuesto, se calcula la concentración del gas tóxico desde el punto de emisión hasta el lugar donde se estime la existencia de personal. Los modelos de dispersión sugeridos en la literatura son usados para calcular la concentración en función de la distancia de separación. Dichos modelos permiten obtener la ubicación de concentraciones específicas considerando factores de dispersión estocásticos como la velocidad y dirección del viento, y la condición atmosférica. En particular, se revisa la conveniencia de evitar el efecto estocástico de estos factores por lo que se desarrolló un análisis que define el peor escenario para estos factores. Posteriormente, la concentración del gas tóxico es convertida a probabilidad de fatalidades a través de la función probit. Así, el efecto aleatorio incluye únicamente con la función probit. Adicionalmente, se sigue la estrategia de concentración de daño mínima para garantizar separaciones mínimas aceptables. Las concentraciones mínimas son datos proporcionados por agencias especializadas en seguridad e higiene industrial que complementan el uso de probabilidades de daño de la función probit. La función objetivo incluye el riesgo de fatalidades, el costo del terreno requerido, y el costo de interconexión. El modelo incluye también restricciones para evitar que las facilidades sean alojadas fuera del terreno o que se traslapen entre sí. Los casos de estudio son resueltos con GAMS e incluyen la dispersión pasiva y la de gases densos. Los resultados indican que la estrategia propuesta del peor escenario produce distribuciones más seguras que la estrategia estocástica.

Dirigido por: Dr. Richart Vázquez Román.

A la memoria de

Juan de Dios Corral Parra.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y hermanos por estar siempre ahí cuando los necesité.

A ti, Erika, por llegar en el momento exacto a mi vida.

Al Dr. Richart Vázquez por corregirme y darme oportunidades inimaginables.

A Fabricio, Carlos, José de los Santos, Omar, Beatriz, Lucero, Emilia, Valente, Mayra por su amistad y buenas pláticas que alejaban el estrés.

A los doctores Pedro Quintana y Juan Carlos Fierro por sus comentarios y correcciones.

Al ingeniero Francisco Alvarado por convencerme de hacer un postgrado.

A Luis Mario, Francisco, Julián y Rafael por su compañía y tolerancia.

Al CONACyT y a la Universidad de Texas A&M por los apoyos recibidos.

INDICE

INDICE DE TABLAS	III
INDICE DE FIGURAS	IV
Capítulo 1	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivo general.....	3
1.3 Objetivos particulares	3
Capítulo 2	4
2.1 Parámetros de dispersión	4
2.2 Modelos de dispersión	6
2.2.1 Modelos de dispersión pasiva.....	8
2.2.2 Modelos de dispersión de gases densos.....	11
2.3 Cálculo de la dispersión pasiva.....	13
2.4 Caso de estudio de dispersión de gases densos: Cloro	16
2.5 Efecto de los parámetros de dispersión.....	21
2.6 Toxicidad	25
2.8 Índice de Exposición Química.....	29
2.9 Modelo matemático para la toxicidad.....	30
2.10 Gases tóxicos	34
Capítulo 3	36
3.1 Definición del problema	36
3.2 Modelo matemático basado en las concentraciones de daño <i>ERPG</i>	40
3.3 Modelo matemático basado en la función probit.....	42
3.4 Programación matemática disyuntiva y convexificación	44
Capítulo 4	51
4.1 GAMS.....	51
4.2 Casos de estudio.....	53
4.2.1 Caso de estudio 1: Comparación de los dos modelos de solución en dispersión pasiva.....	53
4.2.2 Caso de estudio 2: Comparación de los dos modelos de solución en dispersión de gases densos.....	57
4.2.3 Caso de estudio 3: Aplicación del modelo de solución con valores <i>ERPG</i> a un problema de distribución de facilidades de mayor complejidad.....	59

4.2.4 Caso de estudio 4: Comparación del modelo propuesto con un método estocástico.....	63
Capítulo 5.....	65
REFERENCIAS.....	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Relación del número de Richardson, índice P y las condiciones atmosféricas.	5
Tabla 2.2. Parámetros de dispersión (σ_z y σ_y) a una distancia x	8
Tabla 2.3 Valores <i>ERPG</i> (ppm).	28
Tabla 2.4 Valores de parámetros probit para gases considerados tóxicos.	33
Tabla 4.1. Características de las instalaciones para el Caso de estudio 1.	54
Tabla 4.2. Resultado de la distribución geométrica de facilidades para el Caso de estudio 1.	54
Tabla 4.3. Valores requeridos para la dispersión pasiva en el Caso de estudio 1.	55
Tabla 4.4. Valores obtenidos de la dispersión del Caso de estudio 1.	56
Tabla 4.5. Resultados de la Solución 1 del Caso de estudio 1.	56
Tabla 4.6. Resultados de la Solución 2 del Caso de estudio 1.	56
Tabla 4.7. Valores requeridos para la dispersión densa en el Caso de estudio 2.	57
Tabla 4.8. Valores de la dispersión de gases densos con ambas soluciones del Caso de estudio 1.	57
Tabla 4.9. Resultados de la Solución 1 del Caso de estudio 2.	58
Tabla 4.10. Resultados de la Solución 2 del Caso de estudio 2.	58
Tabla 4.11. Características de las instalaciones para el Caso de estudio 3.	60
Tabla 4.12. Resultado de la distribución geométrica de facilidades, Caso de estudio 3.	60
Tabla 4.13. Valores requeridos para la emisión en el Caso de estudio 3.	61
Tabla 4.14. Valores de la dispersión de gases del Caso de estudio 3.	62
Tabla 4.15. Resultado global de la distribución de facilidades para el Caso de estudio 3.	62
Tabla 4.16. Resultado de la distribución de facilidades para el Caso de estudio 4 por el método estocástico.	64
Tabla 4.17. Resultado de la distribución geométrica de facilidades para el Caso de estudio 4 por el método propuesto.	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Cualidades de dispersión pasiva.....	10
Figura 2.2. Comportamiento del modelo de Sutton para el caso de emisión de SO ₂	14
Figura 2.3. Curva de dispersión para el modelo de Pasquill-Gifford en el caso de la emisión de SO ₂	15
Figura 2.4. Regresión lineal de la cantidad de líquido evaporado respecto al tiempo....	19
Figura 2.5. Sistema dinámico del flujo másico del líquido evaporado.....	20
Figura 2.6. Comportamiento del modelo de Germeles para el caso de emisión de gas cloro.	22
Figura 2.7. Ubicación espacial de la nube de dispersión del gas cloro.....	22
Figura 2.8. Dispersión pasiva en terreno urbano con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).....	24
Figura 2.9. Dispersión pasiva en terreno rural con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).....	24
Figura 2.10. Dispersión densa en terreno urbano con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).....	26
Figura 2.11. Dispersión densa en terreno rural con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).....	26
Figura 2.12. Tiempo necesario para afectación del 50% en agentes tóxicos a una concentración de 440 ppm utilizando el modelo probit.....	35
Figura 3.1. Regiones de posible ubicación de una nueva facilidad <i>s</i> cerca a una existente <i>k</i> . Imagen modificada de (Lee <i>et al.</i> , 2007).	38
Figura 3.2. Representación de la convexidad y no convexidad de conjuntos.	46
Figura 4.1. Descripción gráfica de la distribución geométrica de facilidades del Caso de estudio 1, con los resolvedores DICOPT (a) y BARON (b).....	55
Figura 4.2. Descripción gráfica de la distribución geométrica de facilidades, Caso de estudio 3.....	61
Figura 4.3. Descripción de la distribución de facilidades del Caso de estudio 4.....	63

Capítulo 1.

INTRODUCCION

El diseño de un proceso parte de la elaboración del diagrama de flujo y el escalamiento del equipo. Posteriormente se llega al problema de la instalación, ubicación e interconexión de las unidades y accesorios del proceso. Este problema ha aquejado a la ingeniería química por sus restricciones espaciales y costos de instalación.

La experiencia en diseño de procesos y los accidentes industriales históricos han obligado a mejorar la distribución de los equipos basados en consideraciones heurísticas. Las consideraciones heurísticas sobre la ubicación de equipos han sido particularizadas para cada tipo de proceso y equipo (Mecklenburgh, 1985). El desarrollo de algoritmos heurísticos inició por ubicar a los equipos sujetos a una secuencia de proceso y a diferentes formas geométricas que estos equipos representan (Armour y Buffa, 1963). Algunos de los algoritmos se enfocaron en distribuir equipos entre departamentos de proceso que se encontraban interconectados (Hosni, 1978).

La complementación de las consideraciones heurísticas se da con el uso de modelos matemáticos, los cuales han incluido la ubicación de los equipos espacialmente (Schmidt-Traub et al., 1998). La ubicación de los equipos considera el área y la forma geométrica de los equipos. Las principales restricciones geométricas que consideran estos modelos son el área para la ubicación de los equipos y la imposibilidad de que varios equipos ocupen el mismo espacio geométrico. La optimización de la distribución de equipos se enfoca en la minimización de costos totales. El costo de la distribución de equipos se desglosa en costos de conexión y tubería, costos de terreno y costos de estructuras e instalaciones (Schmidt-Traub et al., 1999).

La aplicación de los modelos matemáticos inició con la ubicación de equipos de dos dimensiones. La interconexión de los equipos formó parte de las restricciones de la secuencia de proceso. Algunos modelos se enfocan a equipos ubicados en un solo nivel (Georgiadis *et al.*, 1999; Barbosa-Póvoa *et al.*, 2001; Patsiatzis *et al.*, 2004; Castillo, 2005; Westerlund *et al.*, 2007) mientras que otros (Jayakumar y Reklaitis, 1994; Jayakumar y Reklaitis, 1996; Papageorgiou y Rotstein, 1998) incluyen varios niveles con interconexión de los equipos a través a distintos niveles. La mejor aproximación a la

realidad en relación a la distribución de equipos se desarrolló con modelos matemáticos que ubican a los equipos en tres dimensiones y en varios niveles (Georgiadis y Macchietto, 1997; Georgiadis *et al.*, 1999; Barbosa-Póvoa *et al.*, 2002b; Barbosa-Póvoa *et al.*, 2002a).

La ubicación de equipos ha sido parte central en la distribución industrial, aunque su aplicación ha sido expandida a la distribución de conjuntos de equipos o facilidades. Las facilidades también incluyen secciones administrativas, áreas de servicios industriales y cuartos de control. Dichas facilidades han sido distribuidas de manera similar a equipos de dos dimensiones (Vázquez-Román *et al.*, 2007b). En este caso se incluyen como restricción la separación de estas por medio de una calle de maniobras y conserva las consideraciones de interconexión.

La mayoría de los modelos matemáticos existentes sobre la distribución de equipos y facilidades no cubren en su totalidad las particularidades del proceso en materia de seguridad. Algunos modelos consideran la seguridad en la distribución de los equipos y aumentan los costos en el diseño al tratar de disminuir los riesgos de accidentes. Los mecanismos de protección a explosiones de equipos (Penteado y Ciric, 1996) y el daño a personas por emisión de gases tóxicos (Vázquez-Román *et al.*, 2007b) son factores que modifican el costo de la distribución de equipos y facilidades.

Los equipos que presentan la posibilidad de emisión de gases tóxicos y contaminantes también deben ser modelados. Las dispersiones de gases tóxicos y contaminantes pueden ser descritas por una gama de modelos de difusión propuestos para gases densos y ligeros. Los modelos de dispersión permiten conocer concentraciones a través del espacio (Geeta *et al.*, 1993; Luketa-Hanlin, 2006). Modelos sencillos de dispersión de gases ligeros, como el modelo de Pasquill-Gifford (1962) (Mannan, 2005c), y de gases densos, como el modelo Germeles (1975) (Mannan, 2005a), son recurrentes a soluciones próximas del modelado. La complejidad de los modelos aumenta por su aproximación a la realidad como lo demuestran los modelos DEGADIS, SLAB y FEM3 para gases densos (Mannan, 2005a).

El daño a personas por parte de gases tóxicos y contaminantes se determina a partir de la concentración y tiempo de contacto (Berge *et al.*, 1986). La determinación de los parámetros de afectación ha sido estandarizada por distintos organismos especializados en la salud y seguridad en el trabajo en cada país (Alexeeff *et al.*, 1992). Matemáticamente la cantidad de daño por gases tóxicos es descrita en el modelo probit a un

tiempo de contacto y una concentración determinados, cuyos parámetros provienen de resultados experimentales sobre animales (Schubach, 1995).

El grado de afectación de la emisión de gases tóxicos sobre el personal y la distancia de daño desarrollada por la dispersión de gases tóxicos es requerido para la solución de los modelos matemáticos para la distribución de equipos con emisión de gases tóxicos.

1.1 Justificación

Los accidentes industriales relacionados a una inadecuada distribución de equipos con emisión de gases tóxicos mostraron la necesidad de formular modelos matemáticos aplicados a facilidades industriales donde su personal no se vea afectado por emisión y dispersión de gases tóxicos.

1.2 Objetivo general

Obtener la distribución espacial óptima de las facilidades usando modelos matemáticos que incluyan el riesgo por dispersión de gases tóxicos.

1.3 Objetivos particulares

Obtener modelos para la distribución de facilidades restringidos por dispersión de gases tóxicos.

Aplicar los modelos obtenidos en la distribución de facilidades en casos de estudio con emisión de gases tóxicos.

La organización temática de esta tesis ha sido definida de tal forma que en el segundo capítulo se describen de manera general los conceptos básicos de los fenómenos de dispersión de gases, el efecto de los factores de dispersión sobre la emisión de gases definiendo su peor escenario y los parámetros de toxicidad para algunos gases industriales. El capítulo tercero contiene los modelos matemáticos propuestos para la ubicación óptima de facilidades con emisión de gases tóxicos y la teoría de convexificación para la solución del problema. Asimismo, el capítulo cuarto describe la herramienta de solución GAMS y presenta casos de estudio específicos. Finalmente, el capítulo quinto muestra las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo.

Capítulo 2.

DISPERSIÓN Y TOXICIDAD DE GASES

En este capítulo se muestran los modelos matemáticos provenientes de la solución de la ecuación de difusividad convectiva en fenómenos de dispersión de gases densos y ligeros. Estos modelos son aplicados en esta sección para definir el peor escenario en función de los factores de dispersión. Para esto, se describen los parámetros que afectan la predicción de dichos modelos con un análisis sobre las condiciones atmosféricas y de terreno, se seleccionan los modelos de dispersión que se utilizan en este trabajo describiendo su uso en casos de estudio, se muestra el cálculo de la emisión de gases a partir de líquidos derramados, y se enuncian las características y consideraciones para la determinación del grado de toxicidad de gases.

2.1 Parámetros de dispersión

La dispersión de un gas se ve afectada por los parámetros de dispersión que incluyen la velocidad y dirección del viento, la estabilidad atmosférica y el perfil de temperatura en forma vertical. Los parámetros de dispersión influyen directamente sobre el coeficiente de difusividad del gas en dispersión con el aire y se desarrollan en la capa atmosférica límite formada entre el nivel del suelo y la tropósfera. En la capa atmosférica límite se manifiesta una capacidad de mezclado importante entre los gases en dispersión.

Los efectos de dispersión provocados por el viento son proporcionales a la velocidad del mismo. La velocidad del viento transfiere el momentum necesario para lograr una mezcla homogénea entre el gas en dispersión y el aire; sin embargo, la calma o baja velocidad del viento, entre 1 y 2m/s, no tiene el suficiente momentum para desarrollar un buen mezclado y, por el contrario, crea una dispersión desfavorable (Lines *et al.*, 1997; Deaves y Lines, 1998; Crowl y Louvar, 2002; Lee *et al.*, 2007).

La estabilidad atmosférica indica la capacidad de mezclado entre los gases que se dispersan en el aire, y depende de la hora del día, el tipo de terreno, la altura, la radiación solar, y la humedad del ambiente. Pasquill (1961) clasificó el nivel de disper-

sión de gases estableciendo categorías en la estabilidad atmosférica (Crowl y Louvar, 2002):

- Condición atmosférica inestable (A).
- Condición atmosférica neutra (D).
- Condición atmosférica estable (F).

El perfil vertical de la velocidad del viento v puede estimarse usando alguna expresión empírica como:

$$v = v_r \left(\frac{z}{z_r} \right)^p \quad (2.1)$$

donde v_r es la velocidad del viento a una altura de referencia z_r , v es la velocidad del viento a una altura z , p es un índice de correlación. La Tabla 2.1 muestra el valor del índice p en relación a las condiciones atmosféricas.

Las condiciones atmosféricas pueden también ser determinadas por el cálculo del número de Richardson, el cual permite relacionar los flujos de calma con los flujos de turbulencia:

$$Ri = g \frac{\rho_g - \rho_a}{\rho_a} \frac{l}{v^2} \quad (2.2)$$

donde g es la aceleración de la gravedad, ρ_g y ρ_a son las densidades del gas en dispersión y el aire respectivamente y l la altura de la mezcla del gas en dispersión (Mannan, 2005b).

Tabla 2.1. Relación del número de Richardson, índice P y las condiciones atmosféricas.

Condición atmosférica	Valor número de Richardson	Índice p
Inestable (A)	-1.0 a -0.7	0.1
Neutro (D)	0.0	0.38
Estable (F)	0.05 a 0.11	0.62

Tomada de (Mannan, 2005b).

Los valores obtenidos por el número de Richardson son relacionados con las condiciones atmosféricas establecidas como se indica en la Tabla 2.1. El número de Richardson experimenta cambios cuando aumenta la altura, debido a la variación de la temperatura, notándose en la densidad de los gases en dispersión. Por la variación de la temperatura en forma vertical, el número de Richardson es usado en modelos de dispersión complejos que consideran varias condiciones atmosféricas.

Los fenómenos de difusividad se incrementan por las características de terreno que no son obstáculo en el flujo del gas en dispersión. La resistencia al flujo del gas en dispersión está determinada por escenarios topográficos tales como superficies boscosas, áreas urbanas, costas y zonas marítimas, o llanos y áreas rurales (Mannan, 2005f).

En la creación de modelos matemáticos generales se evita particularizar en las características de cada posible escenario. Sin embargo, Pasquill (1961) incluyó definiciones de los terrenos urbano y rural que permiten generalizar las propuestas de solución a los modelos con un cierto grado de particularización del escenario (Crowl y Louvar, 2002). En este caso, el terreno urbano indica una resistencia al flujo del gas en dispersión mientras que en el rural ocurre lo contrario.

La gran cantidad de trabajos existentes sobre gases en dispersión permitió comprender las afectaciones por las características del terreno. Turner desarrolló un experimento para la dispersión de gases que incluye las condiciones de estabilidad en un terreno urbano (Turner, 1964). Hankin desarrolló un modelo descriptivo de dispersión de gases, continuas e instantáneas, considerando la orografía de un terreno accidentado o rugoso, visualizando la influencia del terreno en la dispersión de gases (Hankin, 2003a; Hankin, 2003b). La siguiente sección contiene una clasificación de los modelos de dispersión existentes.

2.2 Modelos de dispersión

Los modelos matemáticos de dispersión tienen como propósito el describir la trayectoria y concentración de los componentes gaseosos en dispersión. Los parámetros de dispersión requeridos en el modelo dependen de las simplificaciones del mismo. Desde el punto de vista de fenómenos de transporte, el cálculo de la dispersión se realiza aplicando la ecuación de difusión convectiva (Crowl y Louvar, 2002):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (D_{ij} \nabla C_i) \quad (2.3)$$

donde C_i es la concentración del gas en dispersión i , t el tiempo, \mathbf{v} vector de la velocidad del gas en dispersión i , y D_{ij} el coeficiente de difusividad del gas i en el gas j .

El objetivo de solución de la ecuación (2.3) es obtener el modelo que describa el cambio de la concentración C en las coordenadas espaciales con variación en el tiempo. Las características particulares de la emisión, como ubicación espacial, y la forma instantánea o continua, son consideradas como condiciones frontera en la solución de la ecuación de difusividad convectiva.

El problema es complejo por la dificultad que se tiene para obtener los valores correctos del coeficiente de difusividad, D_{ij} , respecto a las coordenadas espaciales x , y , z y el tiempo t . Por esta razón, varios modelos analíticos existentes han sido resueltos por métodos que evitan el uso del coeficiente de difusividad. Estos modelos se han clasificado como:

1. Modelo de caja: considera la capa atmosférica límite como un cubo en el cual los gases de dispersión están distribuidos homogéneamente. Estos modelos permiten la obtención de concentraciones promedio del gas en cualquier punto dentro del cubo.
2. Modelo gaussiano: usado para definir la distribución del gas de dispersión en una forma de probabilidad normal donde dicha distribución se convierte en dato para la obtención de coeficientes de difusividad.
3. Modelo lagrangiano: analiza el movimiento de las partículas al azar para obtener su trayectoria en coordenadas lagrangianas. La trayectoria de la dispersión es definida para cada una de las partículas del análisis.
4. Modelo euleriano: describe el movimiento del flujo de la dispersión para cada componente del vector velocidad. Inclusive, las soluciones analíticas de estos modelos se proponen como modelos de caja.

Los modelos analíticos más usados provienen de modelos gaussianos debido a su flexibilidad en la determinación de los coeficientes de difusividad de gases en dispersión. Sutton (1953) propuso una distribución gaussiana para la dispersión de gases con la cual se representa la desviación estándar de las concentraciones. Este modelo proporciona de esta manera una aproximación para los coeficientes de dispersión (Mannan, 2005c).

Posteriormente Gifford (1961) consideró la solución de Sutton incorporando parámetros de dispersión para cada una de las condiciones atmosféricas (Mannan, 2005d). Las soluciones propuestas por Gifford parten de experimentos e incluyen correlaciones

referidas al tipo de terreno, urbano y rural, y condiciones atmosféricas. Griffiths incorporó correcciones sobre los parámetros de dispersión de Gifford las cuales son las más usadas en la actualidad (Griffiths, 1994). La Tabla 2.2 muestra los parámetros de dispersión obtenidos por Gifford (1961) que han sido simbolizados por la letra σ seguida de un subíndice propio a la coordenada espacial a la que corresponde. El caso del eje x no está incluido en esta tabla pues está considerada como la dirección de flujo del fluido para emisiones continuas.

Los modelos de dispersión dependen en general de las características propias de los gases. Cuando los gases tienen una densidad menor a la del aire e incluso muy parecida se considera que la dispersión es pasiva; en caso contrario, la dispersión se describe como de gas denso. La siguiente sección describe los principales modelos usados actualmente en cada uno de los casos.

2.2.1 Modelos de dispersión pasiva

En la dispersión pasiva existe un efecto de flotación durante la emisión. Las condiciones atmosféricas proporcionan las cualidades de inmersión, ángulo de apertura del penacho de la emisión y la sinuosidad del trayecto que describe el modelo. La Figura 2.1 ilustra gráficamente las cualidades de una dispersión pasiva, donde A simboliza la sinuosidad del trayecto de la emisión en un plano z, B el ángulo de apertura del penacho y C el efecto de inmersión.

Tabla 2.2. Parámetros de dispersión (σ_z y σ_y) a una distancia x .

	Condición atmosférica	σ_z	σ_y
Urbano	A	$0.24x(1 + 0.0001x)^{0.5}$	$0.32x(1 + 0.0004x)^{-0.5}$
	D	$0.14x(1 + 0.0003x)^{-0.5}$	$0.16x(1 + 0.0004x)^{-0.5}$
	F	$0.08x(1 + 0.0015x)^{-0.5}$	$0.11x(1 + 0.0004x)^{-0.5}$
Rural	A	$0.20x$	$0.22x(1 + 0.0001x)^{-0.5}$
	D	$0.06x(1 + 0.0015x)^{-0.5}$	$0.08x(1 + 0.0001x)^{-0.5}$
	F	$0.016x(1 + 0.0003x)^{-1.0}$	$0.04x(1 + 0.0001x)^{-0.5}$

Tomados de (Crowl y Louvar, 2002).

El modelo de Roberts (1923) analiza el comportamiento de chimeneas con respecto al tiempo resolviendo analíticamente la ecuación (2.3). En la obtención del modelo se aplicó una función de Bessel modificada debido a la anisotropía existente en los coeficientes de difusión (Mannan, 2005c). El modelo propuesto por Roberts ha sido particularizado para una emisión a nivel elevado de forma continua en tres dimensiones:

$$C_{\langle x,y,z,t \rangle} = \frac{Q}{4(\pi t)^{\frac{3}{2}} \sqrt{KxKyKz}} \exp \left\{ -\frac{1}{4t} \left(\frac{x^2}{Kx} + \frac{y^2}{Ky} + \frac{z^2}{Kz} \right) \right\} \quad (2.4)$$

donde, $C_{\langle x,y,z,t \rangle}$ es la concentración del gas en dispersión a una coordenada espacial (x, y, z) en un tiempo t de duración de la emisión, Q el flujo másico de la emisión, t el tiempo de duración de la emisión, x, y, z las coordenadas espaciales, y Kx, Ky y Kz los coeficientes de difusividad del gas en dispersión en el aire en las coordenadas (x, y, z).

La propuesta de solución de Roberts fue modificada por Sutton (1953), quien planteó un modelo matemático que aproxima el comportamiento de la dispersión de forma gaussiana (Mannan, 2005c). En el modelo de Sutton la función de Bessel modificada es sustituida por el índice de difusión, n , y el parámetro de difusión generalizada, C . El índice de difusión depende de las condiciones de estabilidad atmosférica y está relacionado con el índice p ,

$$p = \frac{n_D}{2 - n_D} \quad (2.5)$$

donde p es el exponente de la ecuación (2.1) y n_D es el índice de difusión del modelo de Sutton.

El parámetro de difusión generalizada asume un valor próximo al de los parámetros de dispersión con valores propuestos experimentalmente a condiciones climáticas y ubicación de la fuente de emisión. La ecuación propuesta por Sutton proviene del modelo de Roberts y es aplicable al caso de una emisión continua con una fuente elevada:

$$C_{\langle x,y,z \rangle} = \frac{Q}{\pi C_y C_z \nu x^{2-n_D}} \exp \left(-x^{n_D-2} \frac{y^2}{C_y^2} \right) \left[\exp \left(-x^{n_D-2} \frac{(z+H)^2}{C_z^2} \right) + \exp \left(-x^{n_D-2} \frac{(z-H)^2}{C_z^2} \right) \right] \quad (2.6)$$

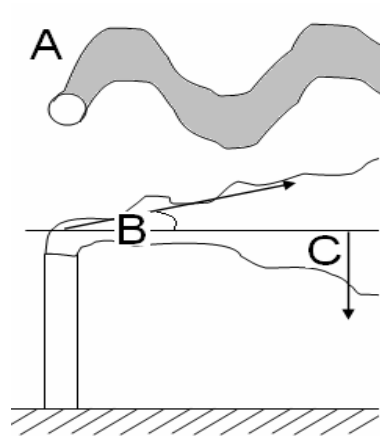


Figura 2.1. Cualidades de dispersión pasiva.

donde $C_{\langle x,y,z \rangle}$ es la concentración del gas en dispersión a una coordenada (x, y, z) , C_x , C_y y C_z los parámetros de difusión, n_D el índice de difusión, y H la altura de la fuente de emisión.

Entre los modelos de solución gaussiana a la ecuación (2.3) se encuentra el de Pasquill-Gifford (1962) (Mannan, 2005c). El modelo de Pasquill-Gifford determina analíticamente los valores para los parámetros de dispersión σ_x , σ_y y σ_z , los cuales dependerán de las condiciones atmosféricas y el tipo de terreno propuestas por Gifford (1961) y tienen relación con los coeficientes de Sutton (Mannan, 2005e):

$$\sigma_i = \frac{1}{2} C_i^2 (vt)^{2-n_D} \quad (2.7)$$

inclusive pueden relacionarse por medio del índice p como lo muestra la Tabla 2.1. La Tabla 2.2 contiene los parámetros de dispersión a distintas condiciones atmosféricas propuestas por Pasquill (1961). Las diversas formas de emisión conforman modelos particulares, como el propuesto por Pasquill-Gifford para una emisión en una fuente elevada de forma continua en tres dimensiones:

$$C_{\langle x,y,z \rangle} = \frac{Q}{2\pi v \sigma_z \sigma_y} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left(-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad (2.8)$$

donde σ_y y σ_z son los parámetros de dispersión. Recientemente, los modelos modificados de Pasquill-Gifford se han usado para analizar la dispersión en zonas costeras (Park y Seok, 2007) y para calcular la distancia a la cual se tiene una concentración dada en un tiempo específico después de una emisión (Thomson *et al.*, 2007).

2.2.2 Modelos de dispersión de gases densos

Los gases densos tienen normalmente un peso molecular mayor que el aire o bien las condiciones a las que están sometidos, presión, temperatura y humedad, crean un comportamiento de nube densa. El experimento realizado por van Ulden (1974) demostró, por medio de la altura de la nube de dispersión, que los gases densos no siguen en un inicio los patrones descritos en los modelos de gases ligeros (Mannan, 2005a).

El comportamiento de la dispersión de gases densos contiene influencia de la gravedad. Una vez liberado el gas denso y, por efecto de la gravedad tiende a caer para, posteriormente, aumentar en su dispersión y comportarse de manera similar a un gas ligero. Durante las primeras dos etapas el mezclado del gas con el aire es muy poco por ser mínima la influencia de las condiciones atmosféricas en el inicio de la dispersión.

Los gases densos son susceptibles a cambios en su densidad por efectos de la temperatura. La dispersión es afectada por los cambios de temperatura de forma vertical que hacen complejo el modelo matemático que los describe. La dispersión con cambios en la temperatura requiere la solución simultánea de fenómenos de calor, masa y momentum para la obtención de los modelos.

Un modelo propuesto por Mecklenburgh para gases inflamables parte de la emisión de un gas denso donde el gas es liberado de forma continua o instantánea y forma una nube que se expande. La consideración de un punto fuera de la fuente de emisión, fuente virtual, ayuda a determinar la distancia que recorre la nube antes de expandirse (Mecklenburgh, 1985).

Los modelos matemáticos de dispersión de gases densos, como el modelo de Cox (1977) y el modelo de Germeles (1975) (Mannan, 2005a), parten de una solución gaussiana de la ecuación (2.3) sin considerar afectación por la temperatura. Ambos modelos consideran los parámetros de dispersión propuestos por Gifford. El modelo de Cox considera el nivel del suelo como punto de emisión. El modelo de Germeles generaliza las características de la emisión a diversas ubicaciones en la fuente de emisión, donde la expresión de dispersión en una emisión continua sobre el nivel del suelo es:

$$C_{\langle x,y,z \rangle} = \frac{Q}{v\sigma_z L \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right) \left[\operatorname{erf}\left(-\frac{\frac{L}{2}-y}{\sigma_y \sqrt{2}}\right) + \operatorname{erf}\left(-\frac{\frac{L}{2}+y}{\sigma_y \sqrt{2}}\right) \right] \quad (2.9)$$

donde L es el ancho de la fuente de emisión.

La variación del tiempo durante una emisión es descrita por el modelo DENZ, Kaiser (1978) el cual es aplicable a una liberación instantánea (Mannan, 2005a). El modelo CRUNCH de Jagger (1983) resuelve ecuaciones diferenciales sobre el flujo, tamaño de la nube y temperatura a lo largo de la distancia y aproxima el cálculo de la concentración en forma de una dispersión gaussiana (Mannan, 2005a).

La influencia de la temperatura sobre la densidad de los gases es propuesta en el modelo SLAB de Zeman (1982) cuya concentración se modela de manera unidimensional (Mannan, 2005a). El viento indica la dirección de la concentración en el modelo SALB y las condiciones del ambiente, determinadas por el número de Richardson, permiten obtener una la relación de densidades entre el gas y el aire (Mannan, 2005a). El modelo FEM3 proviene de la solución simultánea de las ecuaciones de transferencia de momentum, calor y masa y logra la descripción de la dispersión de gases densos en tres dimensiones (Ermak et al., 1982).

La comparación de algunos de los modelos de dispersión de gases densos, Germeles, SLAB y FEM3 con los experimentos realizados en el lago China, California por Lawrence Livermore National Laboratory permite comprender la idealidad de un modelo sencillo, el modelo Germeles, y la tendencia realista de modelos más elaborados en su solución como el modelo FEM3 (Ermak *et al.*, 1982). La aproximación a la realidad exige la formación de modelos complejos y algunos de ellos provienen de modelos sencillos que han sido modificados.

La fusión de modelos permite obtener soluciones más precisas, *e.g.*, como los modelos de Colenbrander (1980) y de te Riele (1977) fusionados en el modelo HEGADAS. Los resultados provenientes de HEGADAS son concentraciones que varían en tres dimensiones considerando cambios en la temperatura y distintas condiciones atmosféricas de forma simultánea (Mannan, 2005a).

La evolución matemática de los modelos logra una mayor predicción en la dispersión como la formación del modelo DEGADIS, Spicer (1986), proveniente del modelo HEGADAS. El modelo DEGADIS tiene la diferencia con su antecesor en considerar transferencia de calor con convección forzada, permitir la variación en el

tiempo y describir una corrección en la estratificación del flujo en forma vertical, como lo descrito por Havens (1986) (Mannan, 2005a). Actualmente los modelos de dispersión de gases densos son utilizados para mostrar el comportamiento de nubes de gases tóxicos (Yegnan *et al.*, 2002; Sklavounos y Rigas, 2004; Dandrieux-Bony *et al.*, 2005; Jonsson *et al.*, 2005).

Las siguientes secciones presentan una comparación de la dispersión, desarrollada en este trabajo, con varios modelos aplicados a los casos de dispersión pasiva y de gases densos, así como la realización del cálculo de emisión de gas cloro como líquido derramado presentando cambio de fase, debido a que es común en la industria.

2.3 Cálculo de la dispersión pasiva

La predicción de la concentración de un gas ligero en dispersión describe la influencia de las condiciones climáticas y de terreno. La obtención de los parámetros de dispersión delimita el uso de los modelos matemáticos. El modelo de Sutton, ecuación (2.6), cuenta con valores de parámetros propuestos por su aproximación a mediciones experimentales. Por otro lado, el modelo de Pasquill-Gifford, ecuación (2.8), cuenta con funciones analíticas para el cálculo de los parámetros de dispersión. Así pues, se opta por plantear el comportamiento de ambos modelos y definir el modelo usado en este trabajo.

La aplicación común de la dispersión pasiva se da en la modelación de chimeneas de gases de combustión. El flujo de emisión, Q , para una chimenea de SO_2 es considerado como de $80 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ con una altura del nivel del suelo, H , de 60 m (Crowl y Louvar, 2002). En este caso los modelos determinaron la concentración del gas en dispersión solo en la dirección del viento, x , por lo cual, la coordenada y tuvo un valor de 0 y la coordenada z se consideró de 1 metro sobre la línea horizontal de la emisión.

En el caso particular de la altura de emisión de la fuente, H , a 60 metros sobre el nivel del suelo y una velocidad del viento, v , a $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Sutton propone los valores de $0.09 \text{ m}^{0.125}$ para ambos parámetros de difusión C_y y C_z , y 0.25 para el índice de difusión, n . La aplicación de valores y consideraciones en la ecuación (2.6) formuló el modelo para determinar la concentración del gas, C , respecto a la distancia de emisión en dirección del viento:

$$C_{(x)} = \frac{628.7603}{x^{1.75}} \left[\exp(-3086.42x^{-1.75}) + \exp(-1380.29x^{-1.75}) \right] \quad (2.10)$$

donde $C_{(x)}$ es la concentración del gas en dispersión dada en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y x es la distancia horizontal a la emisión en dirección del viento dada en metros.

El comportamiento del modelo de Sutton a las condiciones listadas anteriormente está descrito en la Figura 2.2. El decaimiento exponencial en la curva proviene de la naturaleza matemática del modelo. La disminución de la concentración del gas en dispersión se debe a su mezcla con el aire durante el recorrido horizontal realizado en dirección del viento. La concentración máxima de la gráfica se encuentra en un punto dentro del penacho, cercano al centro de éste en la dirección x . El punto inicial de la curva con un valor de concentración cercano a cero indica la distancia a la emisión en la cual no existe gas de dispersión para la coordenada z ubicada un metro sobre la fuente de emisión debido a la apertura del ángulo del penacho.

El modelo de Pasquill-Gifford considera las condiciones climáticas y las consideraciones del terreno en el cálculo de los parámetros de dispersión. El caso de dispersión anterior fue reproducido en el modelo de Pasquill-Gifford a una condición atmosférica estable y un terreno rural, fundamentado en el valor es del índice de difusión. La condición atmosférica moderadamente inestable (B) tiene el valor del índice p cercano al obtenido por la relación con el valor del índice de difusión, ecuación (2.5).

Las consideraciones del caso de la chimenea de SO_2 fueron aplicadas a la ecuación (2.8) y determinaron un modelo similar a la ecuación (2.10) que incluye las funciones analíticas de los parámetros de dispersión σ_y y σ_z :

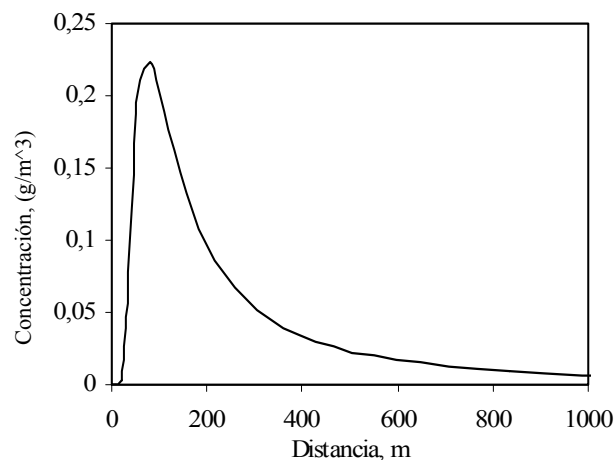


Figura 2.2. Comportamiento del modelo de Sutton para el caso de emisión de SO_2 .

$$C_{\langle x \rangle} = \frac{2.5465}{\sigma_z \sigma_y} \left[\exp\left(\frac{-12.5}{\sigma_z^2}\right) + \exp\left(\frac{-7812.5}{\sigma_z^2}\right) \right] \quad (2.11)$$

siendo σ_y y σ_z referidos a una condición atmosférica moderadamente inestable en terreno rural,

$$\sigma_z = 0.016x(1 + 0.0003x)^{-1.0} \quad (2.12)$$

$$\sigma_y = 0.04x(1 + 0.0001x)^{-0.5} \quad (2.13)$$

donde $C_{\langle x \rangle}$ es la concentración del gas en dispersión dada en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ y x la distancia horizontal a la emisión en dirección del viento dada en metros.

El comportamiento descrito por el modelo de Pasquill-Gifford, Figura 2.3, tiene la misma explicación que el modelo de Sutton. Las concentraciones varían debido a diferencia en los valores de los parámetros de dispersión en cada modelo. Sin embargo, se observa un cálculo de concentración menor en el modelo de Sutton, debido a los valores experimentales propuestos como parámetros de este modelo. Por tal motivo, en este trabajo se opta por el modelo de Pasquill-Gifford, el cual presenta sobreestimación de cálculos y las aproximaciones experimentales son de mayor precisión.

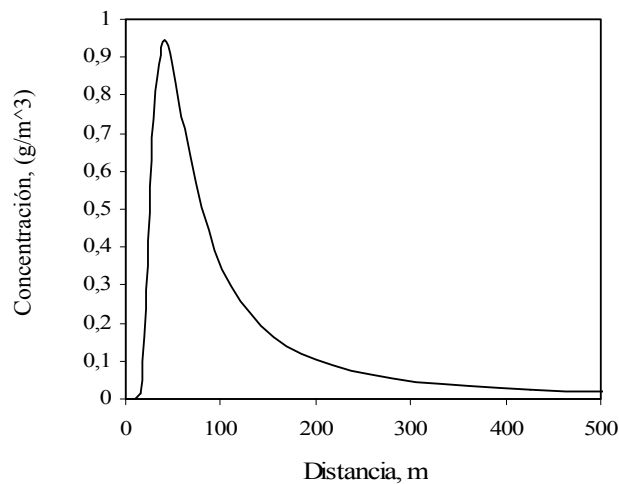


Figura 2.3. Curva de dispersión para el modelo de Pasquill-Gifford en el caso de la emisión de SO_2 .

2.4 Caso de estudio de dispersión de gases densos: Cloro

En esta sección se realiza un análisis de dispersión cuando se presenta la emisión de cloro debido a que ha sido un caso frecuentemente presentado en la industria y analizado en varios artículos (Griffiths y Fryer, 1988; Khan y Abbasi, 1999; Dandrieux-Bony *et al.*, 2005; Vázquez-Román *et al.*, 2007b). El cloro es típicamente almacenado en forma líquida a presiones altas para obtener la licuefacción. El cálculo del flujo de emisión, usado en modelos de dispersión, debe considerar el efecto del cambio de fase en el momento de la fuga, la cantidad de líquido esparcido que se difunde en el aire y la cantidad de líquido vaporizado en el suelo.

La realización del cálculo del flujo de emisión inicia con la obtención del flujo de gas licuado en la liberación. La ecuación de liberación de líquidos adecuada en este inicio de la emisión es (CCPS, 2000b):

$$Q_L = \rho_L A_D C_D \sqrt{gh_D + 2 \left(\frac{g_c P_D}{\rho_L} \right)} \quad (2.14)$$

donde Q_L es el flujo másico del líquido, A_D el área de la descarga, ρ_L la densidad del líquido, C_D el coeficiente de descarga para líquidos con valor de 0.62, P_D la presión del tanque del almacenaje, h_D la altura sobre el nivel del suelo del punto de liberación, g la aceleración de la gravedad y g_c constante dimensional.

Las cantidades de líquido con cambio de fase instantánea a la liberación y líquido esparcido son consideradas empíricamente iguales (CCPS, 2000b). La cantidad del líquido que cambia de fase durante la liberación es obtenida por medio de un balance de energía:

$$\phi = C_p \frac{(T - T_b)}{\Delta H} \quad (2.15)$$

donde ϕ es la fracción de líquido que cambia de fase, C_p es la capacidad calorífica del líquido, T la temperatura inicial, T_b la temperatura de ebullición a presión atmosférica y ΔH el calor de vaporización del líquido.

La obtención de la cantidad del líquido vaporizado en el suelo se obtiene de la ecuación de conducción de calor donde sólo se considera la transferencia de calor por parte del suelo:

$$q_c = \frac{Q_v \Delta H}{A_p} \quad (2.16)$$

donde q_c es el flujo de calor por conducción, Q_v el flujo másico del líquido vaporizado y A_p el área del líquido derramado. La obtención del flujo de calor por conducción proviene de resolver la ecuación general de transferencia de calor en una dimensión en estado dinámico,

$$q = \frac{k_s (T_s - T)}{\sqrt{\pi \alpha_s t_Q}} \quad (2.17)$$

donde k_s es la conductividad térmica del suelo, α_s es la difusividad térmica del suelo, T_s es la temperatura del suelo, T es la temperatura inicial, t_Q es el tiempo de duración de la transferencia de calor. Las propiedades térmicas del suelo son particulares para materiales distintos. En este caso se considera concreto para lo cual k_s 3310.9716 J·(m·hr·°K)⁻¹ y α_s 4.16x10⁻⁷ m²s⁻¹ (CCPS, 2000b).

El cálculo del área del líquido derramado, A_p , dependerá de las propiedades del fluido. La ecuación de continuidad permite obtener el radio, en forma dinámica, que forma un líquido derramado. La solución de la ecuación de continuidad de forma empírica aproxima el cálculo del radio y considera el crecimiento del área de derrame de forma radial (CCPS, 2000b).

$$r_L = \left[\frac{6gt_L^3 \rho_L V_L^2 \cos \beta_L \sin \beta_L}{C_L^3 \pi^2 \mu_L} \right]^{\frac{1}{5}} \quad (2.18)$$

donde r_L es el radio que forma un líquido derramado, t_L tiempo de duración del derrame, V_L es el flujo volumétrico del líquido derramado, C_L es una constante desarrollada por métodos experimentales, μ_L es la viscosidad dinámica del líquido y β_L es el ángulo entre la superficie del líquido derramado y el eje vertical perpendicular al horizontal.

La constante C_L adquiere valores en función del número de Reynolds: el valor es 2 cuando el número de Reynolds es mayor a 25 y 5 para un número de Reynolds menor o igual a 25. El número de Reynolds para un líquido en derrame es calculado con:

$$\text{Re}_L = \frac{2V_L\rho_L}{r_L\pi\mu_L}. \quad (2.19)$$

El ángulo entre la superficie del líquido derramado y el eje vertical perpendicular al horizontal, β_L , es obtenido por medio de correlaciones:

$$\beta_L = \arctan \left[\left(0.25 + \frac{22.489r_L^4\rho_L}{V_L\mu_L} \right)^{0.5'} 0.5 \right]^{0.5}. \quad (2.20)$$

Una vez especificadas las propiedades térmicas y de transporte del líquido derramado, la solución inicia con en la ecuación (2.14) para obtener el flujo másico del líquido. Posteriormente se aplica la ecuación (2.15) para obtener las cantidades de líquido con cambio de fase instantánea a la liberación y líquido esparido. La solución simultánea de las ecuaciones (2.18), (2.19) y (2.20) proporciona el radio que forma el líquido derramado y se aplica sucesivamente el valor de A_P a la ecuación (2.16) que, simultáneamente con la ecuación (2.17), proporciona el valor del flujo másico evaporado.

La solución para el flujo másico de gases licuados que son derramados para un caso del gas de cloro fue obtenida usando una duración en el derrame de 10 min. La solución de la ecuación (2.14) requiere de los valores de densidad del líquido de $1420 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, una presión de almacenaje de 5.3 bar, el área de descarga para una tubería de 0.5 in, y no considerar altura sobre el nivel del suelo, $h_L=0$. El resultado de flujo másico obtenido fue de $3.0257 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ (CCPS, 2000a).

El uso de la ecuación (2.15) consideró una capacidad calorífica del cloro a condiciones ambientes de $950 \text{ J}\cdot(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})^{-1}$, una temperatura inicial de almacenaje de 18°C , temperatura de ebullición a condiciones barométricas -34°C , y calor de vaporización del líquido de $285000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$. La fracción vaporizada obtenida fue de 0.1733, que equivale al líquido esparido, por lo cual la fracción del líquido disperso instantáneamente fue de 0.3467. La obtención del radio formado por el líquido derramado considera un

flujo volumétrico de $2.1303 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y una viscosidad dinámica del líquido de $4.839 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$.

La determinación del tiempo de evaporación y la velocidad han sido calculadas resolviendo simultáneamente las ecuaciones (2.16) - (2.20). Se propuso obtener la cantidad evaporada para distintos tiempos, considerando el inicio de la evaporación cuando se tenía totalmente el derrame, obteniendo el radio del líquido derramado hasta el tiempo considerado. La cantidad total evaporada fue de 1186.014 kg, definida como la diferencia del total derramado 1800 kg, y el líquido disperso instantáneamente.

Los datos indicados generan la Figura 2.4 donde el tiempo para evaporar 1186.014 kg fue de 326.13 s. El flujo de emisión fue determinado por la pendiente que forman los datos de la Figura 2.4, siendo $3.7541 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. Sin embargo, el planteamiento anterior carece de cambios dinámicos para el líquido derramado pues, mientras se está formando el volumen del líquido derramado parte de este se está evaporando. Otra propuesta de solución considera un balance de materia de forma dinámica para el líquido derramado.

Inicialmente se obtuvo para un radio del líquido derramado de 0.6483 m un tiempo de 1 s y el espesor del líquido se calculó usando la densidad de éste y el flujo másico de entrada (flujo de líquido fugado, $3.025 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$) obteniendo 0.0016 m. La solución se obtuvo considerando un espesor constante, un incremento del tiempo en 1 s y la geometría cilíndrica del líquido derramado.

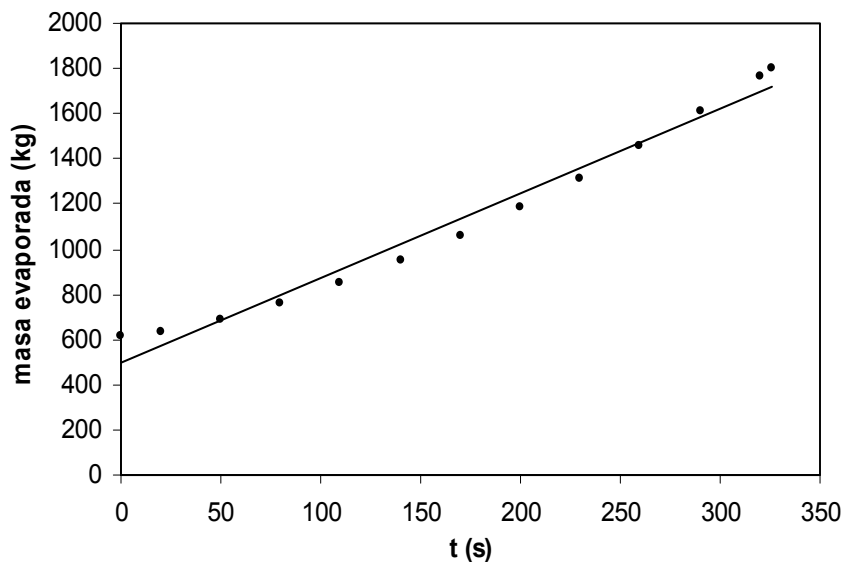


Figura 2.4. Regresión lineal de la cantidad de líquido evaporado respecto al tiempo.

La Figura 2.5 describe el comportamiento dinámico del flujo de líquido evaporado. Inicialmente el flujo comienza a aumentar por el cambio paulatino del radio del líquido derramado que en estado estable es de 2.6258 m. En el estado estable se tiene un flujo $3.2904 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ que genera una tendencia horizontal en los puntos, i.e. sobre la abscisa. El final se obtiene cuando el líquido derramado se agotó donde se describe el descenso del flujo másico hasta la evaporación total, Figura 2.5. El flujo másico de líquido, obtenido por el promedio global de los flujos másicos y la cantidad de líquido súbitamente evaporado 613.986 kg, fue de $3.075 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$.

La dispersión de gas cloro es obtenida como gas denso con el modelo de Germeles, ecuación (2.8). El ejemplo enuncia una velocidad del viento, v , a $4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, una condición atmosférica neutra en terreno urbano, la emisión es a nivel del suelo y la coordenada vertical de emisión z se propone a 0.5 m. Además, se consideró la concentración en la dirección del viento en forma horizontal, a lo cual y tomó un valor de 0. El modelo de dispersión para gases densos, propuesto por Germeles, fue obtenido de la manera que consideró el escenario propuesto:

$$C_{(x)} = \frac{0.2336}{\sigma_z} \exp\left(-\frac{0.125}{\sigma_z^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{0.9284}{\sigma_y}\right) \quad (2.21)$$

siendo, para una condición atmosférica neutra en un terreno rural

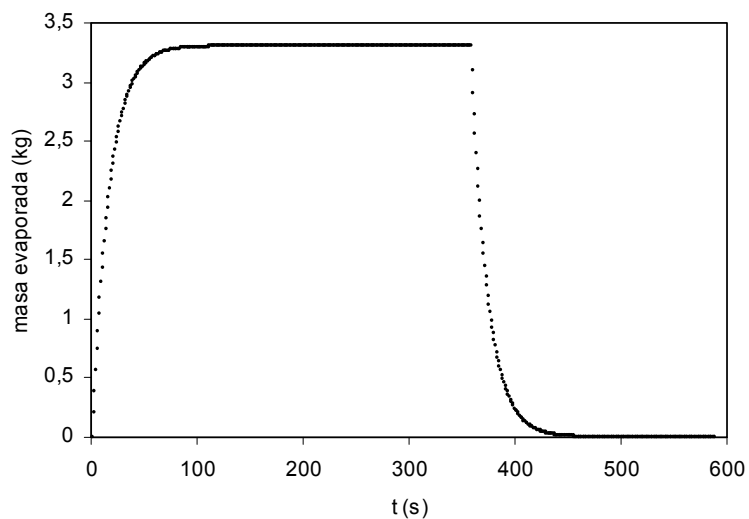


Figura 2.5. Sistema dinámico del flujo másico del líquido evaporado.

$$\sigma_y = 0.16x(1+0.0004x)^{-0.5} \quad (2.22)$$

$$\sigma_z = 0.14x(1+0.0003x)^{-0.5} \quad (2.23)$$

Además, la función $erf(x)$ fue manejada como una serie (Spiegel et al., 2005):

$$erf\left(\frac{0.9284}{\sigma_y}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{0.9284}{\sigma_y} - \frac{\left(\frac{0.9284}{\sigma_y}\right)^3}{3 \cdot 1!} + \frac{\left(\frac{0.9284}{\sigma_y}\right)^5}{5 \cdot 2!} - \frac{\left(\frac{0.9284}{\sigma_y}\right)^7}{7 \cdot 3!} \right). \quad (2.24)$$

La Figura 2.6 muestra un decaimiento exponencial en la concentración. La prolongación del decaimiento se lleva hasta una distancia mayor de 100 m en la cual el gas tiende a comportarse como gas ligero. La disminución súbita de la concentración a una distancia menor a 10 m se debe al inicio de la dispersión del gas en la que existe una alta capacidad de mezclado de gases. El máximo de concentración está ubicado en una sección dentro de la nube y el valor del eje x indica la distancia de esa sección hacia el punto de emisión.

La Figura 2.7 describe la ubicación espacial de la nube de dispersión para el gas cloro. En el caso de la ubicación espacial de la nube (A) los puntos equivalen a la distancia del punto de emisión hasta la concentración mínima que describió el modelo de Germeles a distintas coordenadas z . El caso de la ubicación de las concentraciones máximas (B) está basado en los puntos del máximo obtenidos en las curvas de dispersión del modelo de Germeles a distintas coordenadas z .

2.5 Efecto de los parámetros de dispersión

Los modelos de dispersión gaussiana, pasiva y de gases densos, generan distintos escenarios de dispersión debido a la velocidad del viento, tipo de terreno y estabilidad atmosférica (Patra, 2006). En el caso de gases densos, la diferencia se tiene en el comportamiento de la nube formada cercana al nivel del suelo. En esta sección se ha realizado una serie de experimentos numéricos que consisten en obtener para cada uno de los parámetros de dispersión el efecto que producen sobre el comportamiento de la

nube de dispersión. Los efectos de los parámetros de dispersión fueron calculados usando el modelo gaussiano de dispersión de gases densos propuesto por Germeles (1975), ecuación (2.9).

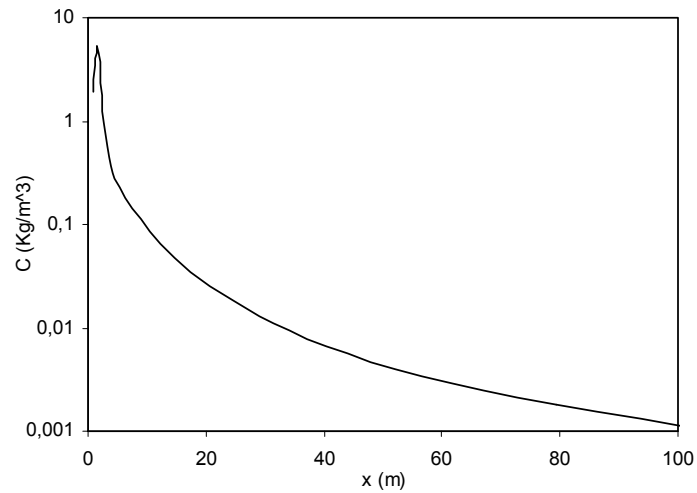


Figura 2.6. Comportamiento del modelo de Germeles para el caso de emisión de gas cloro.

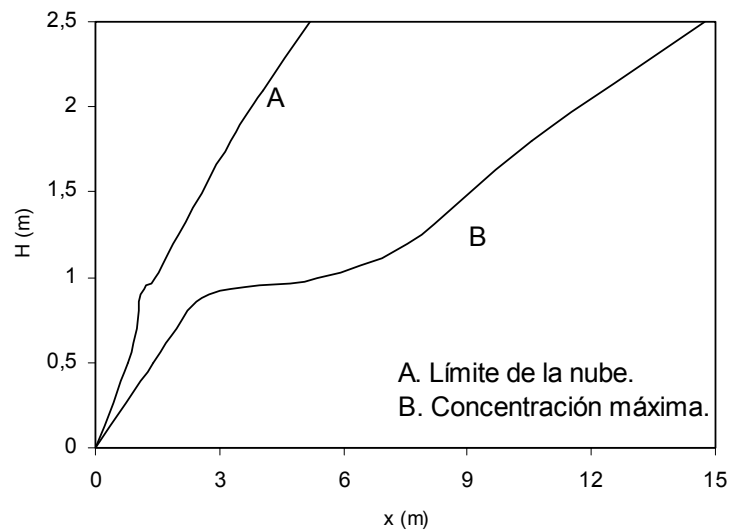


Figura 2.7. Ubicación espacial de la nube de dispersión del gas cloro.

La velocidad del viento, v , de 1 a 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ logra mayor efecto sobre el aumento en la concentración de la dispersión (Lines *et al.*, 1997; Crowl y Louvar, 2002; Lee *et al.*, 2007). Los valores de 1.5 y 6.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ fueron propuestos para observar el comportamiento de los modelos de dispersión. La estabilidad atmosférica fue tomada para las condiciones propuestas por Pasquill (1961) siendo inestable (A) y estable (F). De igual forma la topografía del terreno forma parte de las condiciones de Pasquill de manera urbana y rural.

El caso del gas cloro se consideró como ejemplo para definir el propósito de esta sección. El tamaño de la fuente se manejó como el radio del líquido derramado a 2.6258 m. El flujo de la emisión se retomó del caso de gas cloro a 3075 $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. La distribución espacial de la dispersión consideró una altura vertical z de 1.5 m, de esta manera no existen variaciones en la estabilidad atmosférica por efectos de la altura. La concentración fue determinada solo en la dirección del viento por lo cual la coordenada y tuvo un valor de 0.

Al realizar las estimaciones de concentración con dispersión pasiva en un terreno urbano se observó que las velocidades del viento bajas generan concentraciones mayores. El comportamiento para todas las velocidades de la dispersión pasiva indica la existencia de un máximo seguido de un decaimiento pronunciado en la concentración. En el terreno urbano, la condición atmosférica inestable señala que la distancia de la concentración máxima al punto de emisión es menor que en la condición atmosférica estable. Lo anterior indica que la dispersión es lenta en la condición atmosférica estable. Además, el decaimiento es más pronunciado en condición atmosférica inestable lo cual se justifica en la realidad por la existencia de turbulencias. La Figura 2.8 muestra los resultados para la dispersión en terreno urbano con velocidades de 1.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ y 6 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ que fueron usadas en este estudio tanto para condición atmosférica inestable, Figura 2.8a, como para condición atmosférica estable, Figura 2.8b.

Los resultados obtenidos al calcular concentraciones de dispersión pasiva en terreno rural mostraron que, de igual forma, las velocidades del viento bajas generan concentraciones mayores. Además, la distancia de la concentración máxima al punto de emisión es mayor que la presentada por el terreno urbano debido a que no existen obstrucciones a la dispersión. Asimismo, las turbulencias de la condición atmosférica inestable describen que la distancia del punto de emisión al punto de concentración máxima es menor a la obtenida en la condición atmosférica estable. La condición atmosférica inestable en terreno rural muestra un decaimiento pronunciado en la concentración. Sin

embargo, la condición atmosférica estable genera un decremento menor en la concentración conforme se aleja de la fuente de emisión, indicando con esto una dispersión lenta. La Figura 2.9 describe la dispersión en terreno rural en las condiciones atmosféricas inestable y estable.

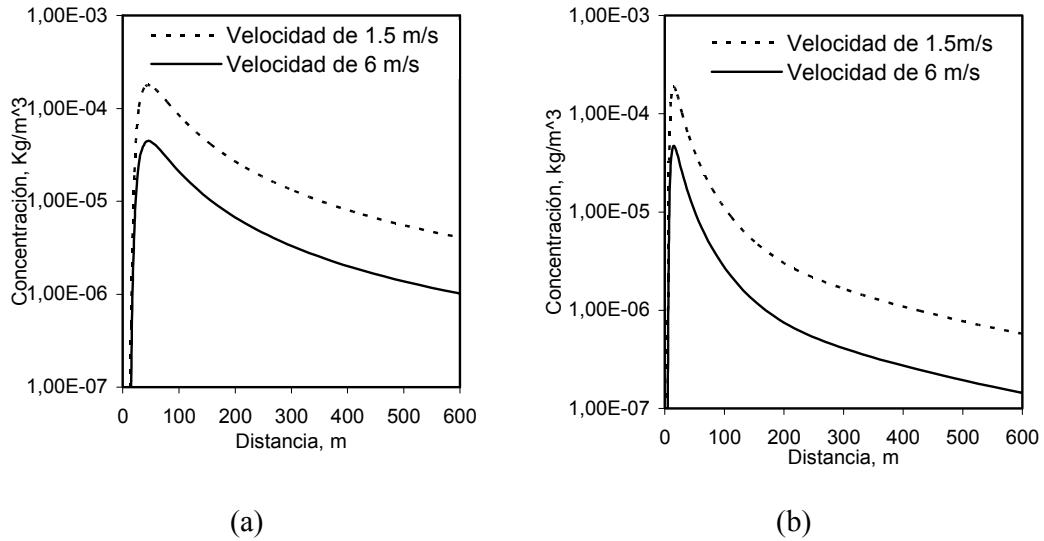


Figura 2.8. Dispersión pasiva en terreno urbano con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).

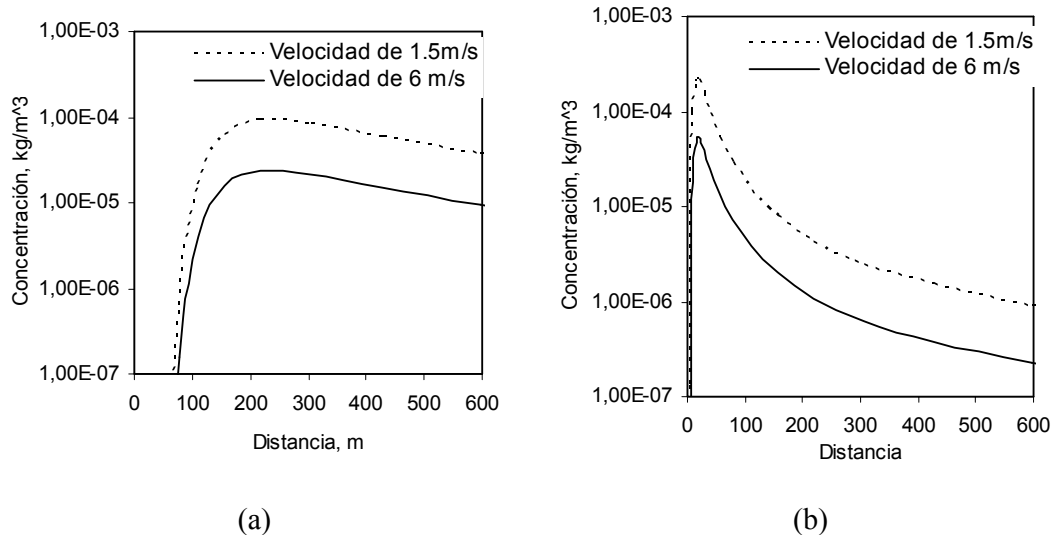


Figura 2.9. Dispersión pasiva en terreno rural con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).

El caso de los gases densos no genera una concentración máxima en su dispersión. La dispersión de gases densos es descrita por un decaimiento total de la concentración hasta el punto que inicia la curvatura en la dispersión, comenzando así una dispersión pasiva. La dispersión de gases densos en terreno urbano muestra concentraciones mayores a velocidades del viento bajas y el inicio de la dispersión pasiva cercano a la fuente de emisión. Además, la condición atmosférica inestable describe valores menores de concentración con respecto a la condición atmosférica estable. Lo anterior explica que al existir turbulencias en la condición atmosférica inestable, la dispersión sea más rápida. El comportamiento de la dispersión de gases densos en terreno urbano con condiciones atmosféricas inestable y estable se muestra en la Figura 2.10.

La dispersión de gases densos en terreno rural describe valores de concentraciones mayores a velocidades bajas. Además, por no existir obstrucciones en la dispersión en terreno rural la distancia del punto de emisión al inicio de la curvatura en la dispersión es mayor que en el terreno urbano. Los valores de la concentración son mayores en la condición atmosférica inestable por pocas turbulencias en la condición atmosférica estable. La Figura 2.11 muestra la dispersión de gases densos en un terreno rural a condición atmosférica inestable y estable.

Las dispersiones pasiva y densa ratifican la existencia de altas concentraciones a una velocidad del viento baja o en “calma”, entre 1 y $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (Wiekema, 1984; Lines *et al.*, 1997; Lee *et al.*, 2007), debido a la poca transferencia de momentum entre la dispersión. La condición atmosférica inestable manifiesta una rápida difusión al inicio de la dispersión debido a las turbulencias existentes. Asimismo, el terreno urbano describe, en la gráfica de dispersión, la obstrucción a la difusión del gas. En los casos donde el punto de análisis no es el punto de emisión, existe un máximo en la concentración indicando inmersión en la dispersión.

2.6 Toxicidad

La toxicidad, del latín *toxicum* equivalente a veneno, describe el grado de afectación de un agente químico específico sobre el ser humano. En la industria existe un continuo manejo de sustancias consideradas tóxicas o agentes tóxicos lo cual genera la necesidad de comprender su grado de afectación. El grado de afectación por agentes tóxicos es tratado por la toxicología que estudia de forma cualitativa y cuantitativa los efectos adversos de agentes tóxicos sobre un organismo biológico como los efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos.

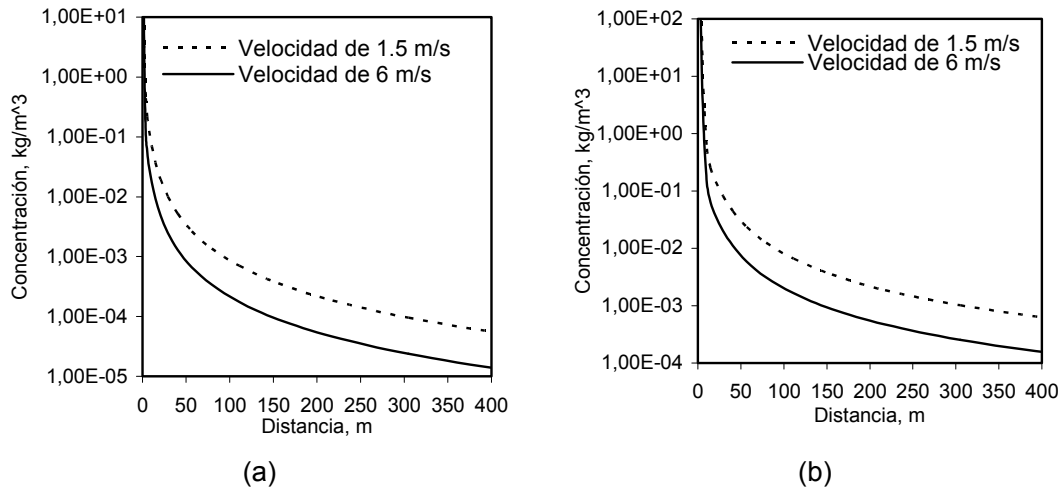


Figura 2.10. Dispersión densa en terreno urbano con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).

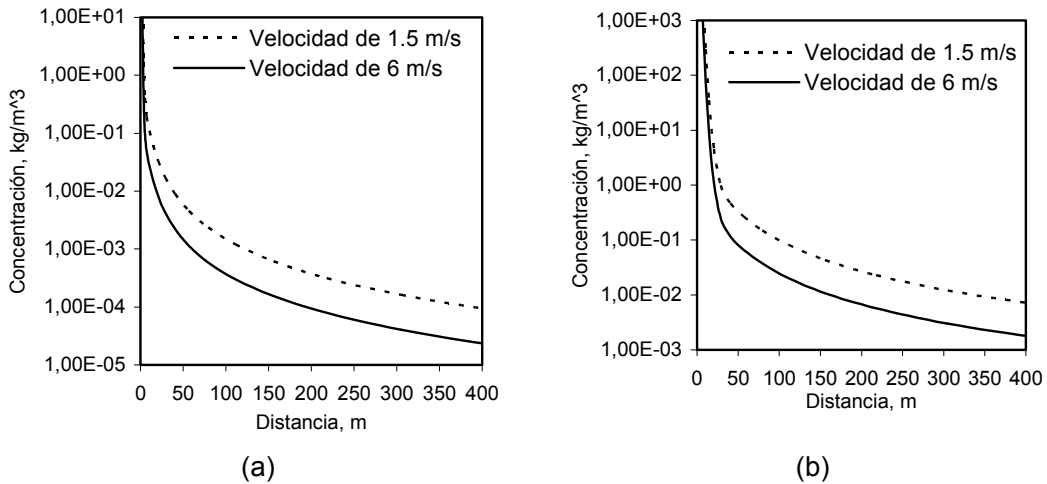


Figura 2.11. Dispersión densa en terreno rural con condición atmosférica inestable (a) y estable (b).

Las bases de datos sobre agentes tóxicos, tales como *Chemical Hazard Response Information* y *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*, son elaboradas por pruebas de toxicidad. El desarrollo de pruebas en microorganismo y animales sometidos al contacto de los agentes tóxicos determina si un agente químico es tóxico o no en base a los efectos que éstos experimentan.

El proceso de toxicidad comienza con el ingreso del agente tóxico al organismo biológico por medio de la ingestión, inhalación, inyección o absorción cutánea. Posteriormente se conduce a través del flujo sanguíneo o las vías respiratorias hasta deposi-

tarse en un órgano vital como el hígado, los pulmones y los riñones que puede ser dañado por la alta concentración acumulada del agente tóxico. Finalmente, el organismo biológico tiene la capacidad de eliminar los agentes tóxicos ingresados a él por distintas maneras:

- Excreción corporal realizada por pulmones, hígado y riñón.
- Destoxificación que disminuye el grado de toxicidad por medio de biotransformaciones sobre el agente tóxico y se desarrolla en el hígado y los riñones.
- Almacenamiento que depende de la capacidad de inmunidad de la grasa corporal para retener agentes tóxicos.

En el caso de los gases las características de éstos indican la forma de afectación sobre el organismo biológico. La asfixia es lograda por la cualidad de los gases a desplazar el oxígeno del entorno como el caso del nitrógeno y el helio (Mannan, 2005h). La irritación de los órganos vitales se debe a la solubilidad del agente tóxico en agua; un agente tóxico inhalado de baja solubilidad describe un trayecto a lo largo del sistema respiratorio hasta las últimas secciones de éste (alvéolos y bronquios) donde causa irritación y, a una alta solubilidad, la irritación se experimenta en las primeras secciones del sistema respiratorio, vg. laringe y esófago, descrito por Haggard (1924). La afectación del sistema nervioso es provocada por la parálisis respiratoria proveniente de la capacidad del sulfuro de hidrógeno a oxidar la sangre (Mannan, 2005h).

La intensidad de daño a órganos vitales varía con la concentración del agente tóxico y el tiempo de contacto. En el estudio de gases tóxicos se ubican estándares sobre las concentraciones, tiempos de afectación y consecuencias sobre los seres humanos. Los valores de concentración son determinados en función de los efectos provocados al ser humano, en algunos casos como valores de mínimo daño o de daño severo. Existen agencias especializadas en Estados Unidos y Europa que han determinado las concentraciones de daño por agentes tóxicos en función de la manera en que se lleva a cabo la afectación sobre el ser humano. La *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) ha formulado valores en la concentración de agentes tóxicos (Alexeeff *et al.*, 1992). Los valores propuestos por NIOSH indican la afectación a trabajadores en un tiempo de contacto de 30 minutos. La aplicación de los valores indicados por NIOSH limita la formulación de un plan de emergencia, pues no se considera la afectación a la salud pública sino solo la de los trabajadores (Alexeeff *et al.*, 1989).

La *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) ha propuesto el valor de concentración mínima por exposición de un agente tóxico en un

corto tiempo y el valor de concentración promedio (Alexeeff *et al.*, 1992). Los valores propuestos por ACGIH son designados para cuidar la salud de los trabajadores que desarrollan largos periodos de tiempo al contacto con agentes tóxicos. La aplicación de los valores definidos por ACGIH es considerada por la existencia de un listado extenso de agentes tóxicos, aunque estos valores tienen limitaciones al ser aplicados en planes de emergencia (Alexeeff *et al.*, 1992).

La *American Industrial Hygiene Association* (AIHA) ha planteado valores límite de concentración para los agentes tóxicos, donde una concentración superior al valor límite indica riesgo por toxicidad (Alexeeff *et al.*, 1992). Los valores límite han sido especificados en la guía de Planeación de Emergencia de Respuesta, ERPG por sus siglas en inglés. La Tabla 2.3 muestra una lista de estos valores para varios compuestos químicos. El objetivo de los datos definidos por la AIHA en el ERPG es regular los niveles de toxicidad industrial y determinar el grado de afectación para los trabajadores. Los efectos son descritos para 1 hr de contacto y se clasifican en (Crowl y Louvar, 2002):

- ERPG-1: Efectos adversos y de percepción claramente definidos por la respiración.
- ERPG-2: Efectos irreversibles o serios.
- ERPG-3: Efectos severos que requieren tratamiento.

La conversión de valores *ERPG* de ppm a $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ se define como:

$$ERPG\left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right) = \frac{ERPG(\text{ppm}) * PM}{24,450} \quad (2.25)$$

Tabla 2.3 Valores *ERPG* (ppm).

Compuesto	Peso molecular	<i>ERPG-1</i>	<i>ERPG-2</i>	<i>ERPG-3</i>
Amoniaco	17.03	25.0	150.0	750.0
Cloro	70.91	1.0	3.0	20.0
Dióxido de azufre	64.06	0.3	3.0	15.0
Fosgeno	98.92	NA	0.2	1.0
Monóxido de carbono	28.01	200.0	350.0	500.0

Tomada del Índice de Exposición Química (AIChE, 1994).

NA: No hay valor idóneo.

La *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) en Estados Unidos es el responsable del control de los agentes tóxicos en el trabajo y ha promulgado estándares de seguridad desde 1970. El número de estándares propuesto por la OSHA depende de los criterios expuestos por las organizaciones antes citadas; además, agrega medidas que permitan formular planes de emergencia. El valor permisible de exposición propuesto por OSHA, PEL por sus siglas en inglés, considera los valores de ACGIH e incluye un valor de concentración que permita la acción al plan de emergencia (Mannan, 2005g).

La diversidad de valores límites para la concentración de agentes tóxicos proviene de consideraciones sobre las circunstancias de afectación en el personal de trabajo y la población. Lo anterior limita el uso de un valor límite que muestre una generalidad sobre las circunstancias de afectación. Las siguientes secciones describen un método heurístico y un modelo matemático para determinar la concentración de un agente tóxico en función del grado de afectación.

2.8 Índice de Exposición Química

La industria Dow desarrolló el Índice de Exposición Química que identifica el nivel de afectación por emisiones de gases industriales basándose en casos históricos y obteniendo un radio de influencia por la emisión del gas. El manual desarrollado referente al Índice de Exposición Química obtiene un cálculo aproximado a la realidad en la emisión del gas (AIChE, 1994; Etowa *et al.*, 2002).

El procedimiento de cálculo inicia por determinar el tipo de emisión como líquido bajo su punto de ebullición derramado, líquido saturado y presurizado, y gas o vapor. La obtención del flujo de emisión dependerá de las condiciones de almacenaje y las propiedades del compuesto (MacFarlane y Ewing, 1990; AIChE, 1994). El Índice de Exposición Química es determinado de forma heurística:

$$CEI = AA \sqrt{\frac{Q}{ERPG-2}} \quad (2.26)$$

donde *CEI* indica el valor del Índice de Exposición Química, *AA* es una constante con valor 655.1 para unidades del Sistema Internacional y 281.8 para unidades del sistema inglés, *Q* el flujo másico de la emisión y *ERPG-2* es un valor de la guía de Planeación de Emergencia de Respuesta de un efecto de nivel 2 propio del agente tóxico (AIChE,

1994). Un valor de CEI mayor a 200 indica una revisión exhaustiva del escenario de emisión.

La distancia de afectación por el agente tóxico considera nuevamente el valor de la guía de Planeación de Emergencia de Respuesta para los tres niveles de afectación, ERPG-1, ERPG-2 y ERPG-3. El cálculo de la distancia de afectación es determinado de forma heurística:

$$H_m = BB \sqrt{\frac{Q}{ERPG - m}} \quad (2.27)$$

donde H_m indica el valor de la distancia a un nivel de afectación m (1, 2 o 3), BB constante con valor 6551 para unidades del Sistema Internacional y 9243 para unidades del sistema inglés y $ERPG-m$ es un parámetro de la guía de Planeación de Emergencia de Respuesta de un efecto de nivel m propio del agente tóxico (AIChE, 1994).

La aproximación a la realidad del Índice de Exposición Química ayuda en la determinación del efecto de los escenarios de riesgos por la emisión de agentes tóxicos y permite desarrollar planes de emergencia. El uso de valores de $ERPG$ determinados por $AIHA$ no generaliza el grado de afectación. La siguiente sección describe un modelo matemático capaz de generalizar el grado de afectación de un agente químico usando datos experimentales.

2.9 Modelo matemático para la toxicidad

El uso de gases tóxicos durante la primera Guerra Mundial propició el desarrollo de modelos matemáticos para el diseño de máscaras de protección. El químico alemán Fritz Haber proporcionó un modelo matemático por medio del estudio de la absorción de gases y su daño. El estudio de Haber describió como una constante el producto de la dosis específica para cada gas y el tiempo de contacto (CCPS, 2000b):

$$K = \int_{t_{c0}}^{t_c} C_A^n dt \approx \sum_{i=1}^n C_A^n \Delta t_i \quad (2.28)$$

donde K es la constante proporcional, C_A dosis aplicada, t_{c0} tiempo inicial de contacto, t_c tiempo final de contacto y n es un parámetro definido experimentalmente. El modelo de Haber es graficado con C_A vs. t en curvas de forma logarítmica debido a la diferencia

de orden de magnitud entre las concentraciones. La linealidad de las curvas se obtiene con la aplicación de una regresión matemática logarítmica siendo éstas graficadas con $\ln(C_A)$ vs. $\ln(t)$ donde la pendiente es el $\ln(K)$. Lo anterior ha sido aplicado en toxicología dadas las probabilidades de eventos bajo la relación de $\ln(C_A)$ con $\ln(t)$ en una distribución de probabilidad normal logarítmica (Geeta *et al.*, 1993):

$$f(K) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(K) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.29)$$

donde $f(K)$ indica la probabilidad de distribución normal para K , σ la desviación estándar, y μ la media global. La probabilidad de distribución normal indica la probabilidad para que suceda un evento sin englobar otros eventos que podrían suceder antes de obtener el evento deseado; sin embargo, es necesario englobar los eventos que sucederían antes de lograr el evento deseado y, para esto, se utiliza una función que integre las probabilidades de los eventos como la función normal tipificada:

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^X e^{-\frac{u^2}{2}} du \quad (2.30)$$

donde $P(X)$ es la probabilidad de un evento, u la variable de la función gaussiana, y X la variable aleatoria tipificada definida como:

$$X = \frac{\ln(K) - \mu}{\sigma}. \quad (2.31)$$

La cualidad de la distribución gaussiana para variables continuas es dada por el valor de 1 para el área bajo la curva entre los valores $(-\infty, +\infty)$ de la variable aleatoria tipificada, aunque $(-4, 4)$ son valores límite de dicha variable. La simetría geométrica hace posible que dos valores de la variable aleatoria tipificada, simétricos entre sí, cuenten con el mismo valor de probabilidad si uno de estos valores de probabilidad es restado al área total 1. La propiedad acumulativa de la función normal tipificada define valores de probabilidad siguiendo la simetría geométrica. Esto limita la aplicación de la distribución gaussiana en modelos de toxicología donde no es justificable que un evento

de alta afectación tenga la misma probabilidad de daño que un evento de menor afectación.

La función probit tiene como objeto disminuir el efecto de la simetría de la distribución de probabilidad gaussiana y lograr su aplicación en toxicología (CCPS, 2000b). La función probit evita que el valor de 0 de la variable aleatoria tipificada cuente con un valor de 0.5 de área bajo la curva por medio de la suma de 5 a la variable aleatoria tipificada:

$$Y = 5 + X \tag{2.32}$$

donde Y es el valor probit. Lo anterior modifica el cálculo de la función de probabilidad como:

$$P(Y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Y-5} e^{-\frac{u^2}{2}} du \tag{2.33}$$

Aplicando la ecuación (2.32) en (2.31):

$$Y = \frac{1}{\sigma} \ln(K) + \left(5 - \frac{\mu}{\sigma}\right) \tag{2.34}$$

y, haciendo:

$$\frac{1}{\sigma} = A \tag{2.35}$$

$$5 - \frac{\mu}{\sigma} = B \tag{2.36}$$

se obtiene:

$$Y = A \ln(C^n t) + B \tag{2.37}$$

donde A , B y n son parámetros probit obtenidos de manera experimental y dependen del tipo de agente tóxico. La Tabla 2.4 detalla estos valores para ciertos compuestos químicos.

Para la obtención de los parámetros probit, A , B y n , se inicia con el desarrollo de experimentos en la mortandad en animales siguiendo la función de Haber (Berge et al., 1986). Por la diferencia del peso y la forma corporal entre el ser humano y los animales, se requiere una extrapolación alométrica (Schubach, 1995). Los valores experimentales obtenidos parten del uso de una dosis letal del 50% y 10% de daño sobre los animales en un tiempo de 4 hr que representan la media global de la muestra y la desviación estándar requeridas en las ecuaciones (2.28), (2.35) y (2.36).

La Ecuación (2.33) permite obtener datos de probabilidad partiendo de datos de eventos con efectos toxicológicos descritos en la ecuación (2.34) y viceversa. Sin embargo, matemáticamente ambos cálculos son complejos por la existencia de una función gaussiana de error. Para el caso de obtener valores de eventos con efectos toxicológicos partiendo de datos de probabilidad se puede realizar por medio de una regresión matemática (Vílchez et al., 2001):

$$Y = 5 - w \quad (2.38)$$

para valores de $0 < P(Y) \leq 0.5$ y

$$Y = 5 + w \quad (2.39)$$

Tabla 2.4 Valores de parámetros probit para gases considerados tóxicos.

Compuesto	A	B	n
Amoniaco	-35.90	1.85	2.00
Cloro	-8.29	0.92	2.00
Dióxido de azufre	-15.67	2.10	1.00
Fosgeno	-19.27	3.686	1.00
Monóxido de carbono	-37.98	3.70	1.00

Tomada de la Guía de Análisis Cuantitativo de Riesgo en Procesos Químicos (CCPS, 2000b).

para valores de $0 < P(Y) \leq 0.5$. Siendo,

$$w = U - \frac{c_0 + c_1U + c_2U^2}{1 + d_1U + d_2U^2 + d_3U^3} \quad (2.40)$$

donde $c_0, c_1, c_2, d_1, d_2, d_3$ son parámetros de la regresión matemática con valores de 2.5155, 0.8028, 0.0103, 1.4328, 0.1893, 0.0013 respectivamente y U se define para valores de $0 < P(Y) \leq 0.5$ como

$$U = \sqrt{\ln\left(\frac{1}{P(Y)}\right)} \quad (2.41)$$

y para valores de $0 < P(Y) < 1.0$

$$U = \sqrt{\ln\left(\frac{1}{(1-P(Y))^2}\right)}. \quad (2.42)$$

La siguiente sección describe la selección de los gases tóxicos con valores probit que forman parte del desarrollo de este trabajo.

2.10 Gases tóxicos

Los resultados de experimentos probit permiten crear el grupo de los agentes tóxicos más importantes a nivel industrial. En esta sección, la selección de los gases y vapores tóxicos parte de su cualidad de dispersión, sea pasiva o densa, y su nivel de toxicidad, alto y bajo. La Figura 2.12 describe el tiempo necesario para lograr una letalidad del 50% para los gases y vapores tóxicos existentes en la base de datos del modelo probit (CCPS, 2000b). El cálculo fue desarrollado considerando una concentración de contacto de 440 ppm utilizando la ecuación (2.37). Los gases seleccionados como letales son aquellos cuyo tiempo de contacto es el menor, lo contrario sucede con gases de menor toxicidad.

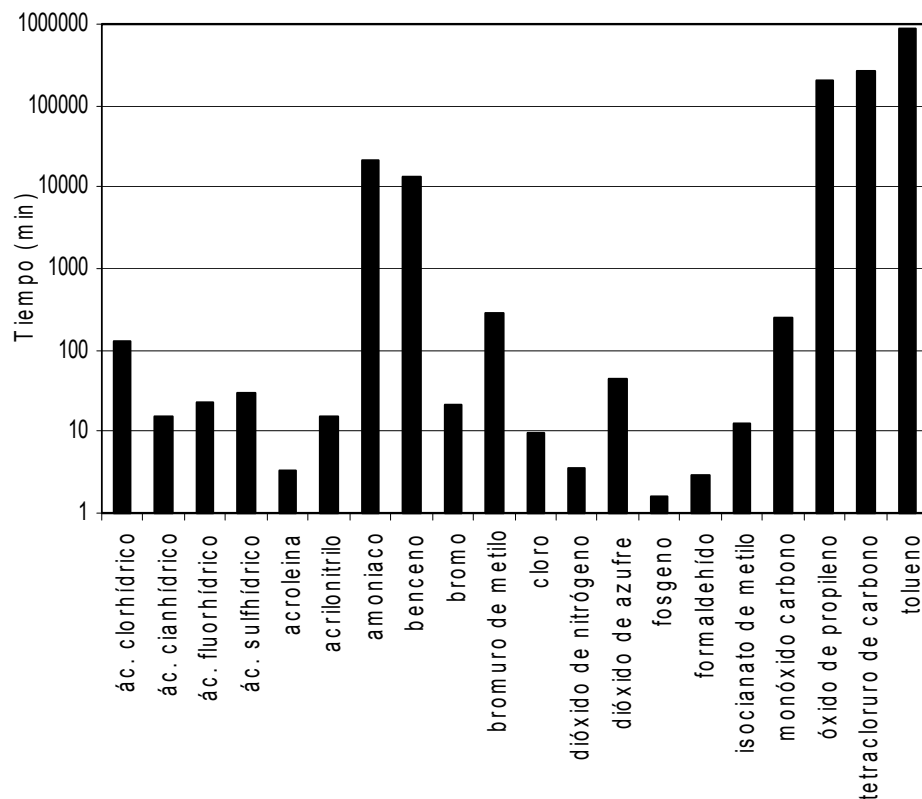


Figura 2.12. Tiempo necesario para afectación del 50% en agentes tóxicos a una concentración de 440 ppm utilizando el modelo probit.

Los agentes tóxicos seleccionados para una dispersión pasiva son, por su alta letalidad, el dióxido de azufre y por menor letalidad el monóxido de carbono. Los agentes tóxicos seleccionados para una dispersión densa son el gas fosgeno por su alta letalidad y el gas cloro por su alto uso a nivel industrial.

El siguiente capítulo describe un modelo matemático que incluye las consideraciones planteadas en este capítulo. Los conceptos de dispersión pasiva y de gases densos son notorios en los modelos, el caso de estudio de emisión de gas cloro mostró una manera que facilita el cálculo de flujos de emisiones en líquidos derramados, y los valores *ERPG-3* y probit definen una solución particular del problema.

Capítulo 3.

PLANTEAMIENTO DE LOS MODELOS DE MATEMÁTICOS

El capítulo presente inicia con la definición del problema y continúa con la descripción de las propuestas de solución. Los modelos matemáticos de solución retoman las ecuaciones de la dispersión de gases en forma pasiva y densa para enunciar dos modelos para la optimización de la distribución de facilidades. Además, se incluye la aplicación de convexificación a la programación disyuntiva que existe en este trabajo.

3.1 Definición del problema

Los modelos matemáticos propuestos en la solución del problema de éste trabajo y descritos posteriormente cuentan con una definición común del problema. Se considera:

- un conjunto de facilidades ya existentes, $k \in K$,
- un conjunto de facilidades nuevas, $s \in S$,
- un conjunto de emisiones tóxicas, $j \in J$.
- un conjunto de facilidades interconectadas, $a, b \in M_{ab}$
- un conjunto de facilidades con emisión tóxica, $r \in R$.

El modelo plantea el uso de dos dimensiones espaciales aplicadas a los parámetros geométricos de las facilidades. De hecho, los parámetros geométricos incluyen las dimensiones del área del terreno destinado a la ubicación de los equipos. Por simplicidad, se suponen formas rectangulares tanto en las facilidades como en el terreno destinado para ellas. Así, tanto las facilidades como el terreno se describen por el ancho, Ly , y su largo, Lx . Además, las facilidades se separan típicamente por una calle intermedia que se describe simplemente por el ancho de la calle, st . Las facilidades ya instaladas se indican con el subíndice k de tal manera que el largo y ancho se representa como Lx_k y Ly_k , respectivamente. Las facilidades por instalar se indican con el subíndice s para tener Lx_s y Ly_s para indicar ancho y largo de la facilidad s . Por otro lado, las facilidades se ubican indicando la posición de su centro y se indica con las coordenadas (x_k, y_k) para una facilidad k instalada y (x_s, y_s) para una facilidad s por instalar.

Las dispersiones pasiva y densa, representadas por las ecuaciones (2.8) y (2.9), permiten ubicar la distancia de una concentración letal al punto de emisión para estimar el riesgo y optimizar la distancia de separación entre las facilidades. El valor de la concentración letal a la cual el personal en una facilidad no deberá tener contacto y el cálculo de la distancia de separación entre facilidades serán descritas en las dos secciones siguientes de este capítulo.

El análisis del efecto de los parámetros de dispersión, descrito en la sección 2.7, permitió definir el peor escenario que se puede presentar ante una emisión tóxica. A pesar de que el viento es una variable estocástica cuyo efecto estricto sobre el cálculo del riesgo debiera reflejarse como tal, la evidencia de la gran mayoría de los accidentes indica que estos han ocurrido en condiciones de calma. Además, los cálculos mostrados en la Sección 2.7 coinciden en que el peor efecto ocurre realmente bajo estas condiciones. Así, en los modelos indicados a continuación se omite el análisis probabilístico y la velocidad del viento, v , se considera como un parámetro cuyo valor es menor a 2 m/s y tomado como 1.5 en este trabajo debido a que el error en la predicción se incrementa cuando la velocidad tiende a cero. Para un escenario en particular, los parámetros requeridos para la distribución de las facilidades son la altura de ubicación de la fuente emisión, $H_{s,i}^j$, la altura en la cual se calcularán las concentraciones del gas en dispersión en el modelo, $z_{s,i}^j$, y el flujo másico de la fuente de emisión, $Q_{s,i}^j$. Además, cuando se calcula el efecto de emisión toxica como gas denso, ecuación (2.9), se requiere la dimensión geométrica de la fuente de emisión, $L_{s,i}^j$.

La forma rectangular de las facilidades permite identificar la distancia del punto de emisión al centro geométrico de la facilidad, $Px_{s,i}^j$ y $Py_{s,i}^j$ para poder determinar las distancias desde las facilidades al punto de emisión. La formulación matemática de las consideraciones del terreno parte de la existencia de un área determinada que limita la ubicación de las facilidades dentro de ella y evita ubicaciones externas (Vázquez-Román *et al.*, 2007b), *i.e.*:

$$\frac{Lx_s}{2} + st \leq x_{s,i} \leq Lx - \left(\frac{Lx_s}{2} + st \right) \quad (3.1)$$

$$\frac{Ly_s}{2} + st \leq y_{s,i} \leq Ly - \left(\frac{Ly_s}{2} + st \right). \quad (3.2)$$

Por otro lado, las facilidades no deben traslaparse. Usando una facilidad k como referencia, es claro que cualquier otra facilidad s puede colocarse a la izquierda, derecha, arriba o debajo de la facilidad k , Figura 3.1. Por supuesto, una de estas ubicaciones será seleccionada óptimamente. Lo anterior genera una disyunción sobre la ubicación de alguna facilidad en estas regiones descrita como (Vázquez-Román *et al.*, 2007b):

$$\left[\begin{array}{c} \text{"L"} \\ x_s \leq x_k - D_{s,k}^{\min,x} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{c} \text{"R"} \\ x_s \leq x_k + D_{s,k}^{\min,x} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{c} \text{"A", "D"} \\ x_s \leq x_k - D_{s,k}^{\min,x} \\ x_s \leq x_k + D_{s,k}^{\min,x} \\ \left[\begin{array}{c} \text{"A"} \\ y_s \leq y_k - D_{s,k}^{\min,y} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{c} \text{"D"} \\ y_s \leq y_k + D_{s,k}^{\min,y} \end{array} \right] \end{array} \right], \quad (3.3)$$

donde,

$$D_{s,k}^{\min,x} = \frac{Lx_s + Lx_k}{2} + st \quad (3.4)$$

$$D_{s,k}^{\min,y} = \frac{Ly_s + Ly_k}{2} + st. \quad (3.5)$$

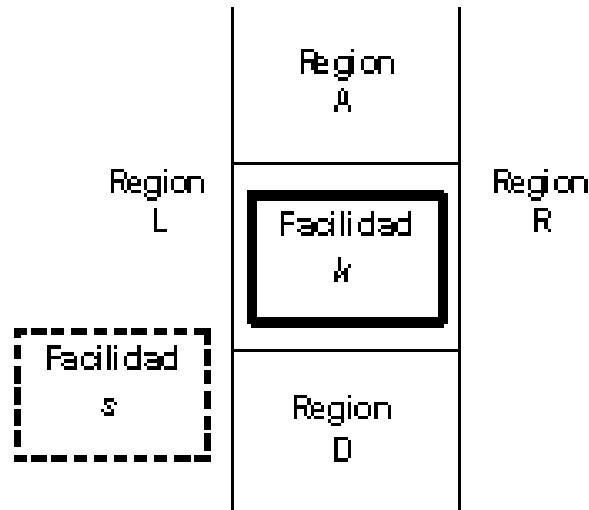


Figura 3.1. Regiones de posible ubicación de una nueva facilidad s cerca a una existente k . Imagen modificada de (Lee *et al.*, 2007).

El uso de modelos de dispersión permitirá obtener la distancia de separación entre las facilidades. La distancia de separación entre facilidades dependerá del modelo planteado en las siguientes secciones. La distancia de separación entre facilidades deberá ser mayor a la distancia existente entre el punto de emisión en la facilidad, instalada o nueva, donde exista la fuga, y las cuatro esquinas de una facilidad cercana, instalada o nueva, con personal en su interior, dado como:

$$\left[\left(x_{k,s} - \frac{Lx_{k,s}}{2} \right) - \left(x_{k,s}^j + Px_{k,s}^j \right) \right]^2 + \left[\left(y_{k,s}^j + Py_{k,s}^j \right) - \left(y_{k,s} - \frac{Ly_{k,s}}{2} \right) \right]^2 \geq (D_{k,s}^{sep,j})^2 \quad (3.6)$$

$$\left[\left(x_{k,s} + \frac{Lx_{k,s}}{2} \right) - \left(x_{k,s}^k + Px_{k,s}^j \right) \right]^2 + \left[\left(y_{k,s}^j + Py_{k,s}^j \right) - \left(y_{k,s} + \frac{Ly_{k,s}}{2} \right) \right]^2 \geq (D_{k,s}^{sep,j})^2 \quad (3.7)$$

$$\left[\left(x_{k,s} - \frac{Lx_{k,s}}{2} \right) - \left(x_{k,s}^j + Px_{k,s}^j \right) \right]^2 + \left[\left(y_{k,s}^j + Py_{k,s}^j \right) - \left(y_{k,s} - \frac{Ly_{k,s}}{2} \right) \right]^2 \geq (D_{k,s}^{sep,j})^2 \quad (3.8)$$

$$\left[\left(x_{k,s} + \frac{Lx_{k,s}}{2} \right) - \left(x_{k,s}^j + Px_{k,s}^j \right) \right]^2 + \left[\left(y_{k,s}^j + Py_{k,s}^j \right) - \left(y_{k,s} - \frac{Ly_{k,s}}{2} \right) \right]^2 \geq (D_{k,s}^{sep,j})^2. \quad (3.9)$$

La distribución de las facilidades permite obtener el área de terreno usada y la tubería de interconexión requerida. El área de terreno es definida por las máximas distancias ocupadas por las facilidades en las coordenadas x y y , acotadas por:

$$A_x \geq x_{s,i} + \frac{Lx_s}{2} \quad (3.10)$$

$$A_y \geq y_{s,i} + \frac{Ly_s}{2}, \quad (3.11)$$

donde A_x y A_y son las máximas distancias ocupadas en las coordenadas x y y respectivamente. La distancia de tubería requerida es calculada entre las unidades interconectadas y es definida como:

$$d_{ab}^2 = (x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 \quad (3.12)$$

donde d_{ab} es la distancia entre las facilidades a y b .

La definición del problema hasta aquí planteado representa de manera incompleta el modelo de solución. Las siguientes secciones incorporan la obtención de la distancia de separación entre las facilidades. La función objetivo es definida como el costo total de la distribución de los equipos considerando aspectos de seguridad y se replantea de manera particular para cada modelo de solución. La solución final del modelo permitirá conocer las coordenadas de ubicación de las facilidades nuevas, el área ocupada en la distribución y el costo total de instalación.

3.2 Modelo matemático basado en las concentraciones de daño *ERPG*

La particularidad de este modelo es considerar como un dato la concentración de daño usando el valor de ERPG-3 propuesto por la *AIHA* para gases tóxicos, ver Sección 2.8. La concentración de daño por un gas de emisión es definida en este modelo, $C_{k,s}^{dañ,j}$.

La concentración máxima de la dispersión en estado estable para un gas, $C_{k,s}^{max,j}$, es necesaria para obtener una descripción del comportamiento matemático de la función que la representa. La obtención de la concentración máxima de la dispersión proviene de calcular su distancia al punto de emisión, $D_{k,s}^{max,j}$. La distancia de concentración máxima es obtenida de la dispersión pasiva con la derivada parcial en la coordenada x de la ecuación (2.8) igualada a cero lo cual resulta en:

$$\begin{aligned} \sigma_{ys,i}^{max} \frac{\partial \sigma_{zs,i}^{max}}{\partial x} \left[\left\{ \left(\frac{z_{s,i}^j - H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2 e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j - H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2} - 1 \right\} + \left\{ \left(\frac{z_{s,i}^j + H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2 - 1 \right\} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j + H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2} \right] - \\ \sigma_{zs,i}^{max} \frac{\partial \sigma_{ys,i}^{max}}{\partial x} \left[e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j - H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2} + e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j + H_{s,i}^j}{\sigma_{zs,i}^{max}} \right)^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.13)$$

donde σ_y y σ_z son parámetros de dispersión descritos en la Tabla 2.2. En la dispersión de gases densos, aplicando la derivada parcial en la coordenada x a la ecuación (2.9), la expresión es:

$$0 = (\sigma_{z_{s,i}}^{\max})^3 \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{L_{s,i}^j}{2^{1.5} \sigma_{y_{s,i}}^{\max}} \right) \right\} - \left[(z_{s,i}^j)^2 - (\sigma_{z_{s,i}}^{\max})^2 \right] \operatorname{erf} \left(\frac{L_{s,i}^j}{2^{1.5} \sigma_{y_{s,i}}^{\max}} \right) \frac{\partial \sigma_{z_{s,i}}^{\max}}{\partial x}. \quad (3.14)$$

La distancia de concentración máxima obtenida en la ecuación (3.13) es usada en la ecuación para obtener la concentración máxima en una dispersión pasiva. De manera similar, el resultado de la ecuación (3.14) es usado en la ecuación para una dispersión de gases densos.

El modelo matemático determina que la concentración de daño existe en la dispersión si y solo si la distribución de la concentración en función de la distancia es menor a la concentración máxima de la dispersión en todos los puntos. Cuando la distribución de la concentración genera puntos cuya concentración es superior a la concentración de daño, entonces se considera que la dispersión es dañina. En este caso, la ubicación de las facilidades depende del proceso de minimización del riesgo. La determinación espacial de la concentración de daño al punto de emisión define la distancia para evitar el daño por la emisión del gas, $D_{s,i}^{dañ,j}$. Cabe mencionar que la distancia de daño deberá ser mayor a la distancia en la cual ocurre la concentración máxima debido al comportamiento cóncavo de la función de dispersión y para evitar concentraciones de daño durante la etapa transitoria.

La expresión matemática para la determinación de la distancia de daño en una dispersión pasiva genera la disyunción:

$$\left[\begin{array}{c} C_{s,i}^{\max,j} \geq C_{s,i}^{dañ,j} \\ 2\pi C_{s,i}^{dañ,j} \sigma_{z_{s,i}}^{dañ,j} \sigma_{y_{s,i}}^{dañ,j} - Q_{s,i}^j \left(e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j + H_{s,i}^j}{\sigma_{z_{s,i}}^{dañ,j}} \right)^2} + e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j - H_{s,i}^j}{\sigma_{z_{s,i}}^{dañ,j}} \right)^2} \right) = 0 \\ D_{s,i}^{dañ,j} \geq D_{s,i}^{\max,j} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{c} C_{s,i}^{\max,j} < C_{s,i}^{dañ,j} \\ D_{s,i}^{dañ,j} = 0 \end{array} \right] \quad (3.15)$$

Para una dispersión de gases densos se tiene:

$$\left[\begin{array}{c} C_{s,i}^{\max,j} \geq C_{s,i}^{dañ,j} \\ C_{s,i}^{dañ,j} \sigma_{z_{s,i}}^{dañ,j} L_{s,i}^j v \sqrt{\pi} - Q_{s,i}^j \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{z_{s,i}^j}{\sigma_{z_{s,i}}^{dañ,j}} \right)^2} \operatorname{erf} \left(\frac{L_{s,i}^j}{2^{1.5} \sigma_{y_{s,i}}^{dañ,j}} \right) = 0 \\ D_{s,i}^{dañ,j} \geq D_{s,i}^{\max,j} \end{array} \right] \vee \left[\begin{array}{c} C_{s,i}^{\max,j} < C_{s,i}^{dañ,j} \\ D_{s,i}^{dañ,j} = 0 \end{array} \right]. \quad (3.16)$$

El uso de la distancia de daño en el modelo matemático es análogo al concepto de la distancia de separación de las facilidades. Las disyunciones (3.15) y (3.16) generan el valor requerido para las restricciones (3.6) - (3.9).

La función objetivo contiene el costo global de la instalación a minimizar considerando el costo global de terreno y de tubería. El costo global de terreno es indicado por el producto del costo de terreno por unidad de área, C_L y las ecuaciones (3.10) y (3.11). El costo de tubería proviene del producto del costo de la tubería por unidad de longitud, C_P y la ecuación (3.12). La expresión de la función objetivo a minimizar se define como:

$$\min \left(C_L A_x A_y + C_P \sum_{(a,b) \in Mab} d_{a,b} \right). \quad (3.17)$$

La siguiente sección plantea un modelo matemático que considera el cálculo de probabilidad de daño sobre el personal en una dispersión de gases tóxicos.

3.3 Modelo matemático basado en la función probit

La solución propuesta en este modelo determina el cálculo de la probabilidad de muerte sin conocimiento previo de alguna concentración de daño específica. Los valores de la probabilidad de muerte cambian durante las iteraciones requeridas para lograr la optimización, son menores a un valor de 0.5, y generan los valores de unidades probit (ver sección 2.9). Utilizando las ecuaciones (2.38), (2.40) y (2.41) se genera la expresión:

$$Y_{s,i}^{dang,j} = 5 - \sqrt{\ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right)} - \frac{c_0 + c_1 \sqrt{\ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right)} + c_2 \ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right)}{1 + d_1 \sqrt{\ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right)} + d_2 \ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right) + d_3 \left(\ln\left(\frac{1}{(P_{s,i}^{dant,j})^2}\right)\right)^{3/2}} \quad (3.18)$$

donde $Y_{k,s}^{dañ,j}$ son unidades probit de la probabilidad de daño de muerte, $P_{k,s}^{dañ,j}$ es la probabilidad de daño de muerte para un gas liberado y $c_0, c_1, c_2, d_1, d_2, d_3$ son parámetros para la obtención de unidades probit (Vílchez *et al.*, 2001). Las unidades probit permiten obtener el valor de la concentración de daño usando la ecuación (2.37) reordenada para la obtención de concentración como:

$$C_{k,s}^{dañ,j} = \frac{e^{\frac{1}{2} \left(\frac{Y_{k,s}^{dañ,j} - A_{k,s}^j}{B_{k,s}^j} \right)}}{\sqrt{t_{k,s}^j}} \quad (3.19)$$

donde $A_{k,s}^j, B_{k,s}^j$ y $n_{k,s}^j$ son parámetros específicos para gases en la obtención de concentración de daño e incluye el tiempo de duración del gas de la emisión $t_{k,s}^j$.

La concentración de daño es comparada con la concentración máxima de la dispersión de manera similar a lo mostrado en la sección 3.2. Así, la distancia de daño se determina utilizando la disyunción (3.15) para dispersión pasiva y la disyunción (3.16) para gases densos. La distancia de daño en este modelo es utilizada de manera conjunta a las ecuaciones (3.6) - (3.9) de la sección 3.1 determinando así las restricciones de emisión sobre las facilidades.

La función objetivo en este modelo toma como base a la función objetivo de la sección 3.2 agregando la ecuación (3.18) para incluir el costo del riesgo de muerte. El costo de riesgo de muerte involucra el uso del costo de compensación por persona en el caso probabilístico de accidente y muerte. La formulación de la función objetivo es planteada de la forma,

$$\min \left(C_L A_x A_y + C_P \sum_{(a,b) \in Mab} d_{a,b} + C_C \sum_{r \in R} P_r^{dañ} NP_r \right) \quad (3.20)$$

donde C_C es el costo de compensación por persona, NP_r número de personas dentro de la facilidad r donde ocurre la emisión y $P_r^{dañ}$ probabilidad de muerte máxima en la facilidad r en que ocurre una o varias emisiones obtenida por,

$$P_r^{dañ} \geq P_{r,j}^{dañ} \quad (3.21)$$

donde $P_{r,j}^{dañ}$ indica la probabilidad de muerte para una emisión específica j dentro de una facilidad r .

Los modelos matemáticos planteados en este capítulo son utilizados de manera numérica en la solución de casos de estudio que demuestran la factibilidad del análisis propuesto en este trabajo. Resumiendo, el modelo basado en valores *ERPG* involucra a las ecuaciones y restricciones (3.1) - (3.17). El modelo basado en la función probit consiste en resolver las ecuaciones (3.1) - (3.16), (3.18) - (3.21). La siguiente sección detalla la aplicación de conceptos de convexificación a la programación disyuntiva, convirtiendo las disyunciones (3.3) en sistemas de ecuaciones con variables disgregadas.

3.4 Programación matemática disyuntiva y convexificación

La programación matemática está definida por las características del modelo a resolver, en el tipo de funciones y el conjunto de valores involucrados. Matemáticamente, las funciones pueden ser lineales y no lineales; incluso, se considera su concavidad o convexidad. Así, la convexidad o no convexidad de conjuntos son características que determinan la obtención de la solución óptima.

La teoría de programación matemática plantea métodos numéricos específicos para cada tipo de programación. La programación lineal no muestra problemas numéricos debido a la existencia de funciones sin múltiples soluciones. Por otro lado, la programación no lineal muestra problemas de convergencia por la existencia de múltiples soluciones u óptimos locales, funciones cóncavas o funciones cuyas derivadas numéricas son imprecisas o indeterminadas. Inclusive, la solución de problemas no lineales se

particulariza cuando las restricciones son no lineales o la función objetivo es lineal o viceversa.

Los problemas fundamentales de programación matemática, ya sea lineal o no lineal, pueden incluir el uso de variables discretas. En algunos casos, las variables discretas permiten obtener el óptimo global cuando el modelo origina múltiples soluciones. En particular, el uso de variables binarias ayuda a la selección de un solo conjunto de valores óptimo cuando existen múltiples conjuntos en la solución. El uso de variables binarias crea la programación mixta entera en forma lineal o no lineal.

La programación matemática logra la obtención de óptimos aún cuando existen múltiples posibles soluciones provenientes de decisiones. La toma de decisiones en programación matemática está frecuentemente ligada al uso de disyunciones, lo cual es llamado como programación matemática disyuntiva. La ingeniería química ha recurrido a la programación matemática disyuntiva en el área de síntesis de procesos (Floudas y Ciric, 1989; Floudas, 1995; Grossmann y Daichendt, 1996; Turkay y Grossmann, 1998) y distribución de equipos (Sherali *et al.*, 2003; Vázquez-Román *et al.*, 2007a). El planteamiento de la programación matemática disyuntiva generalizada utiliza variables booleanas para la toma de decisiones lógicas (Balas, 1979). La programación matemática disyuntiva está definida como:

$$\begin{aligned}
 \min Z &= \sum_{k \in K} c_k + f(x) \\
 \text{s.t.} \\
 g(x) &\leq 0 \\
 \bigvee_{j \in J_k} &\begin{bmatrix} Y_{jk} \\ h_{jk}(x) \leq 0 \\ c_k = \gamma_{jk} \end{bmatrix}, k \in K \\
 \Omega(Y) &= True \\
 x &\in \square^n \\
 c &\in \square^n \\
 Y &\in \{true, false\}
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

donde Z es la función objetivo que engloba a la función de variables discretas $f(x)$ y a la variable de peso c_k , la cual depende de la decisión de la disyunción k ; $g(x)$ es la función de restricción fuera de la disyunción k , Y_{jk} es la variable booleana que define el término j seleccionado de la disyunción k , $h_{jk}(x)$ es la función de restricción dentro del término j

seleccionado de la disyunción k , γ_{jk} es el valor asignado cuando la variable booleana Y_{jk} es seleccionada y $\Omega(Y)$ indica la relación entre las propuestas de selección lógicas y la variable booleana Y (Grossmann y Daichendt, 1996; Grossmann y Lee, 2003; Lee y Grossmann, 2005; Sawaya y Grossmann, 2007).

La programación matemática disyuntiva generalizada cuenta con una posible solución global definida en j conjuntos posibles de solución óptima para cada una de las k disyunciones planteadas. Además, los conjuntos de solución generalmente no son convexos. Definiendo la convexidad de conjuntos en una relación lineal tal que:

$$\begin{aligned} \sum \lambda_i a_i &= b \\ \sum \lambda_i &= 1 \\ a_i &\in K \\ i &\in \text{Enteros}, \quad \lambda, b \in \mathbb{R}^n, \end{aligned} \tag{3.23}$$

donde λ_i valor real que satisfaga la relación lineal con resultado b , con i como valor entero de 1 al infinito, K es un conjunto de valores del espacio real en n dimensiones al que pertenece a . La definición (3.23) gráficamente puede ser vista en la Figura 3.2, las líneas oscuras representan la relación lineal de los puntos a del conjunto K .

La existencia de un conjunto no convexo en un problema de programación matemática limita la obtención de su óptimo global. Así pues, se han planteado métodos matemáticos que permitan la solución del problema de manera convexa llamados métodos de convexificación. Los métodos de convexificación se enfocan a la existencia de la relación lineal entre los puntos específicos del conjunto de manera convexa.

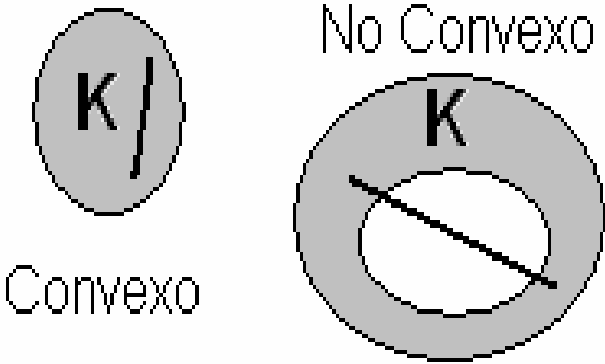


Figura 3.2. Representación de la convexidad y no convexidad de conjuntos.

La relación lineal planteada genera un problema de bilinealidad en casos cuando alguno de los términos es cero y produce indeterminaciones. Esto se observa frecuentemente en funciones posinomiales, las cuales presentan alta bilinealidad y se definen para cada término a_i como el producto de n términos $x_i, x_1x_2\dots x_n$. Por lo cual, se utilizan métodos de convexificación que realizan la linealización por medio de una transformación exponencial o potencial (Pörn et al., 1999). Sin embargo, no todas las funciones son posinomiales por lo cual la convexificación puede ser lineal.

La transformación de variables booleanas existentes en la programación disyuntiva a variables binarias de la programación mixta entera puede lograr una convexificación (Lee y Grossmann, 2005). Los principales métodos de convexificación son la Gran M y Convex-Hull (Grossmann, 2002; Grossmann y Lee, 2003; Lee y Grossmann, 2005) y ambos aplican la disgregación de variables. La convexificación por medio de la Gran M genera un planteamiento tal que:

$$\begin{aligned}
\min Z &= \sum_{k \in K} \sum_{j \in J_k} \gamma_{jk} y_{jk} + f(x) \\
s.t. & \\
g(x) &\leq 0 \\
h_{jk}(x) &\leq M_{jk}(1 - y_{jk}), j \in J_k, k \in K \\
\sum_{j \in J_k} y_{jk} &= 1, k \in K \\
y_{jk} &\in \{0, 1\}
\end{aligned} \tag{3.24}$$

donde la variable y_{jk} representa binariamente a la variable booleana Y_{jk} definida en (3.22), M_{jk} es la variable Gran M (Grossmann, 2002; Grossmann y Lee, 2003). El valor de M_{jk} será definido de tal forma que sea grande para converger correctamente. Sin embargo, un valor excesivo de M_{jk} complica numéricamente el problema al resolverse relajadamente (Grossmann, 2002).

Convex-Hull al no presentar problemas de relajación ha mostrado buen comportamiento matemático en el planteamiento de disyunciones (Lee y Grossmann, 2000). Convex-Hull se plantea como:

$$\begin{aligned}
\min Z &= \sum_{k \in K} \sum_{j \in J_k} \gamma_{jk} y_{jk} + f(x) \\
s.t. & \\
g(x) &\leq 0 \\
x &= \sum_{j \in J_k} x_{jk} y_{jk}, j \in J_k, k \in K \\
h_{jk}(x_{jk}) &\leq 0 \\
\sum_{j \in J_k} y_{jk} &= 1, k \in K \\
y_{jk} &\in \{0, 1\}
\end{aligned} \tag{3.25}$$

El planteamiento de la convexificación de conjuntos aplicado a la programación disyuntiva permite obtener la transformación de disyunciones a funciones matemáticas. Las funciones matemáticas determinadas por convexificación son aptas para ser introducidas en paquetes de programación para obtener su solución. El problema planteado en este trabajo contiene además un conjunto de disyunciones anidadas. La aplicación de la convexificación a las disyunciones (3.3) ha sido realizado en trabajos previos (Vázquez-Román *et al.*, 2007a), lo cual es descrito a continuación. Inicialmente, se enuncian las variables a determinar de manera disgregada:

$$\begin{aligned}
x_s &= x_{s,i}^L + x_{s,i}^R + x_{s,i}^{AD} \\
y_s &= y_{s,i}^L + y_{s,i}^R + y_{s,i}^{AD}
\end{aligned} \tag{3.26}$$

donde los sub-índices s corresponden a facilidades que serán instaladas, los super-índices L , R y AD corresponden a la ubicación de la facilidad a instalar alrededor de una ya instalada, Figura 4.1. Particularmente, para cada una de las coordenadas (x, y) se obtiene la función de la disyunción convexificada. Para x se tiene:

$$\begin{aligned}
x_{s,i}^L &\leq (x_i - D_{s,i}^{\min,x}) \cdot B_{s,i}^L \\
x_{s,i}^R &\geq (x_i + D_{s,i}^{\min,x}) \cdot B_{s,i}^R \\
x_{s,i}^{AD} &\geq (x_i - D_{s,i}^{\min,x}) \cdot B_{s,i}^{AD} \\
x_{s,i}^{AD} &\leq (x_i + D_{s,i}^{\min,x}) \cdot B_{s,i}^{AD}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

donde las variables B corresponden a las variables binarias utilizadas en la convexificación y la variable $D^{min,x}$ está definida en la ecuación (3.4).

En el caso de y se tiene:

$$\begin{aligned} y_{s,i}^A &\geq (y_i + D_{s,i}^{min,y}) \cdot B_{s,i}^A \\ y_{s,i}^D &\leq (y_i - D_{s,i}^{min,y}) \cdot B_{s,i}^D \end{aligned} \quad (3.28)$$

donde la variable $D^{min,y}$ está definida en la ecuación (3.5). La suma de las variables binarias representativas de las tres principales disyunciones tal que:

$$B_{s,i}^L + B_{s,i}^R + B_{s,i}^{AD} = 1 \quad (3.29)$$

Asimismo, otra sumatoria representa a las variables binarias de las disyunciones anidadas cuyo resultado será la variable binaria que representa la disyunción que las contiene, tal como:

$$B_{s,i}^D + B_{s,i}^A = B_{s,i}^{AD} \quad (3.30)$$

Finalmente, las variables de las ecuaciones (3.1) y (3.2) se disgregan para tener:

$$\begin{aligned} x_{s,i}^L &\leq \left(L_x - st - \frac{L_{xs}}{2} \right) \cdot B_{s,i}^L \\ x_{s,i}^R &\leq \left(L_x - st - \frac{L_{xs}}{2} \right) \cdot B_{s,i}^R \\ x_{s,i}^{AD} &\leq \left(L_x - st - \frac{L_{xs}}{2} \right) \cdot B_{s,i}^{AD} \\ y_{s,i}^A &\leq \left(L_y - st - \frac{L_{ys}}{2} \right) \cdot B_{s,i}^A \\ y_{s,i}^D &\leq \left(L_y - st - \frac{L_{ys}}{2} \right) \cdot B_{s,i}^D \\ y_{s,i}^{LR} &\leq \left(L_y - st - \frac{L_{ys}}{2} \right) \cdot (1 - B_{s,i}^{AD}) \end{aligned} \quad (3.31)$$

la última restricción indica que la coordenada en y será solo si la ubicación de la facilidad nueva está en la región L o en la región R .

Por otro lado, existe el caso en que el par de las coordenadas de ubicación son desconocidas, i.e. cuando ambas facilidades no han sido instaladas. El planteamiento para una sola facilidad nueva no satisface la disgregación de variables de una forma correcta (Vázquez-Román *et al.*, 2007a). El replanteamiento de las ecuaciones (3.26) - (3.31) considera ambos pares de coordenadas variables como:

$$\begin{aligned}
 x_s &= x_{s,k}^L + x_{s,k}^R + x_{s,k}^{AD} \\
 y_s &= y_{s,k}^L + y_{s,k}^R + y_{s,k}^{AD} \\
 x_k &= x_{k,s}^L + x_{k,s}^R + x_{k,s}^{AD} \\
 y_k &= y_{k,s}^L + y_{k,s}^R + y_{k,s}^{AD}
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

donde los sub-índices hacen la diferencia entre la facilidad k y la facilidad s ambas por ubicar. Además, la desagregación de variables desconocidas genera el producto de las variables binarias para la disyunción, B , con las constantes de las ecuaciones, que en el caso de la ecuación (3.27) se define como:

$$\begin{aligned}
 x_{s,k}^L &\leq x_{k,s}^L - D_{s,k}^{\min,x} \cdot B_{s,k}^L \\
 x_{s,k}^R &\geq x_{k,s}^R + D_{s,k}^{\min,x} \cdot B_{s,k}^R \\
 x_{s,k}^{AD} &\geq x_{k,s}^{AD} - D_{s,k}^{\min,x} \cdot B_{s,k}^{AD} \\
 x_{s,k}^{AD} &\leq x_{k,s}^{AD} + D_{s,k}^{\min,x} \cdot B_{s,k}^{AD}
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

en el caso de la coordenada y se tiene:

$$\begin{aligned}
 y_{s,k}^A &\geq y_{k,s} + D_{s,k}^{\min,y} \cdot B_{s,k}^A \\
 y_{s,k}^D &\leq y_{k,s} - D_{s,k}^{\min,y} \cdot B_{s,k}^D
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Las ecuaciones (3.29), (3.30) y (3.31) conservan su forma matemática solo cuando la facilidad instalada, i , es sustituida por una facilidad a instalar, k .

El siguiente capítulo enuncia la herramienta de solución, GAMS (General Algebraic Modeling System), para los problemas planteados. Además, se describen casos de estudio aplicando los modelos de solución planteados en esta sección.

Capítulo 4.

RESULTADOS

Este capítulo describe el uso de la herramienta de solución para los modelos matemáticos planteados en el capítulo anterior. Inicialmente, se describe el programa GAMS en su estructura, aplicaciones y resolvedores. Este capítulo finaliza con la aplicación de los modelos matemáticos planteados en el capítulo anterior a casos de estudio resueltos utilizando GAMS.

4.1 GAMS

El programa denominado GAMS está enfocado a resolver problemas de programación matemática y optimización. De manera similar a otros programas computacionales, GAMS minimiza el tiempo de cálculo en la solución de problemas. Además, GAMS logra aproximaciones numéricas aceptables para la solución de problemas de programación matemática.

El programa GAMS requiere la definición de las variables, parámetros y ecuaciones del matemático, que incluyen la función objetivo y las restricciones. Además, se define el nombre de los conjuntos a los cuales pertenecerán las variables y parámetros. Los parámetros y variables declarados se definen como escalares, vectores o matrices cuyos elementos corresponden a los conjuntos ya establecidos. En particular, las variables pertenecen a algún conjunto numérico como reales, enteras o binarias. El lenguaje de programación definido por GAMS permite que la estructura de los modelos matemáticos, similar a otros lenguajes de programación en la interfaz, sea único.

El programa GAMS permite acelerar la convergencia en la solución con la definición de los valores iniciales para las variables. En algunos problemas es necesario definir valores iniciales eficientes que minimicen el tiempo de solución y aproximen el resultado a un óptimo global. Por otro lado, la definición de valores límites de las variables evita en el programa GAMS el mapeo de valores de $-\infty$ a $+\infty$ generando problemas de convergencia.

El programa GAMS permite resolver problemas de programación matemática como lineales, mixtos enteros no lineales, etc. Además, GAMS obtiene la solución de

cualquier problema matemático utilizando distintos métodos numéricos y algoritmos. Los métodos numéricos han sido programados de tal forma que GAMS los reconozca y ejecute, llamándolos resolvidores. Los resolvidores utilizados en este trabajo son descritos a continuación:

BARON: Resolvedor desarrollado por Sahinidis y Tawarmalani (2002) cuyas siglas en inglés son Branch-And-Reduce Optimization Navigator. Este resolvedor es aplicable a la solución de problemas no-lineales y de programación mixta entera no-lineal. BARON obtiene el valor del óptimo global usando algoritmos de optimización determinística global del tipo ramificada y acotada (GAMSDC, 2005a).

CONOPT: El resolvedor CONOPT fue desarrollado por Arne Drug (1992). El resolvedor cuenta con un paso de proceso en el cuál variables y ecuaciones de recurso son resueltas y eliminadas del modelo e incluso las variables de la función objetivo, además las restricciones son puestas dentro de los términos de la función objetivo. Específicamente se manejó este resolvedor para los problemas de programación no-lineal (GAMSDC, 2005b).

DICOPT: El resolvedor DICOPT fue desarrollado por Grossmann y col. (1989) cuyas siglas en inglés son DIcrete and Continuous OPTmizer. El objetivo del resolvedor es ser aplicado en programación mixta entera no-lineal con la capacidad de manejar variables binarias, discretas y continuas. Las soluciones propuestas por el resolvedor provienen del uso del algoritmo de aproximación externa para la resolución de forma relajada. El resolvedor está enfocado en el uso de problemas que presente no-convexidad; sin embargo, el resolvedor no garantiza la obtención del óptimo global (GAMSDC, 2005c).

La resolución de problemas por medio del programa GAMS despliega los valores de variables a optimizar. Inclusive, el programa muestra un resumen los resultados de al finalizar la ejecución, el cual es particular para cada resolvedor. El resumen enuncia errores de ejecución, resultados de las variables y comentarios específicos sobre el algoritmo de la solución. Sin embargo, algunos modelos matemáticos no pueden ser introducidos en lenguaje de GAMS, como el caso de disyunciones. La siguiente sección enuncia algunos casos de estudio planteados para ser resueltos con los modelos matemáticos para este trabajo.

4.2 Casos de estudio

La presente sección define los casos de estudio en los cuales se emplea el uso de los dos modelos de solución propuestos en el Capítulo 3 con el fin de ser comparados. El Caso de estudio 1 compara los modelos de solución emplea la dispersión pasiva y el Caso de estudio 2 aplica con dispersión densa. El Caso de estudio 3 describe un ejemplo más elaborado de distribución de facilidades usando un modelo de solución. Finalmente, el Caso de estudio 4 compara los modelos propuestos en este trabajo con un método altamente probabilístico.

Todos los casos de estudio, excepto el Caso de estudio 3, comparan el uso de los resolvedores BARON y DICOPT, indicando así la existencia de dos opciones a considerar en la toma de decisiones para el desarrollo de algún proyecto afín a este tema. El resolvidor CONOPT es utilizado en todos los casos de estudio en la sección de dispersión. Además, las condiciones de dispersión utilizadas en todos los casos de estudio corresponden a las obtenidas del análisis de la Sección 2.5. Por ende, se maneja una condición atmosférica estable en terreno rural y una velocidad del viento de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2.1 Caso de estudio 1: Comparación de los dos modelos de solución en dispersión pasiva.

El planteamiento general para este caso de estudio retoma las dimensiones y ubicaciones de las facilidades de un trabajo previo de distribución de facilidades (Vázquez-Román *et al.*, 2007a). Sin embargo, se considera el terreno disponible de mayor dimensión para las consideraciones en la dispersión. Los datos de ubicación y dimensiones de las facilidades existentes de este caso de estudio se describen en la Tabla 4.1, agregando que:

Las interconexiones son:

Nueva A-Facilidad A y Nueva A-Facilidad B.

Longitud máxima en dirección x , 1000 m.

Longitud máxima en dirección y , 1000 m.

Tamaño de la calle de separación, 5 m.

Costo de tubería por unidad de longitud, \$196.8.

Costo de terreno por m^2 , \$6.

Tabla 4.1. Características de las instalaciones para el Caso de estudio 1.

	Lx (m)	Ly (m)	x	y
Facilidades ya instaladas				
Facilidad A	20	10	15	10
Facilidad B	15	15	12.5	27.5
Facilidades por instalar				
Nueva A	10	30	NO APLICA	
Nueva B	30	15		
Cuarto de control	15	15		

En primer término se muestran los resultados obtenidos para la distribución geométrica de las facilidades sin dispersión de gases, los cuales coinciden con lo obtenido en un trabajo previo (Vázquez-Román *et al.*, 2007a). Los valores de las coordenadas de ubicación, el costo y el área requerida son mostrados en la Tabla 4.2.

En la solución se observan las diferencias en el tiempo de ejecución y en el costo óptimo para los resolvers BARON y DICOPT, siendo esta la primera comparación de este caso de estudio. La Figura 4.1, que describe las coordenadas de la Tabla 4.2, se observan las diferencias entre ambos resolvers. Esto muestra dos propuestas de diseño que deben ser analizadas según las condiciones físicas del lugar; así como, los factores externos de la planta, tales como vías de comunicaciones, zonas urbanas, cuencas hidrológicas, orografía.

Tabla 4.2. Resultado de la distribución geométrica de facilidades para el Caso de estudio 1.

	<i>BARON</i>		<i>DICOPT</i>	
	x	y	x	y
Nueva A	30.0	40.0	35.0	20.0
Nueva B	20.0	67.5	60.0	12.5
Cuarto de control	12.5	47.5	52.5	32.5
Costo (\$)	21,929.90		22,768.61	
Área ocupada (m ²)	2,625.02		3,000.0	
Tiempo de ejecución (s)	81		0.031	

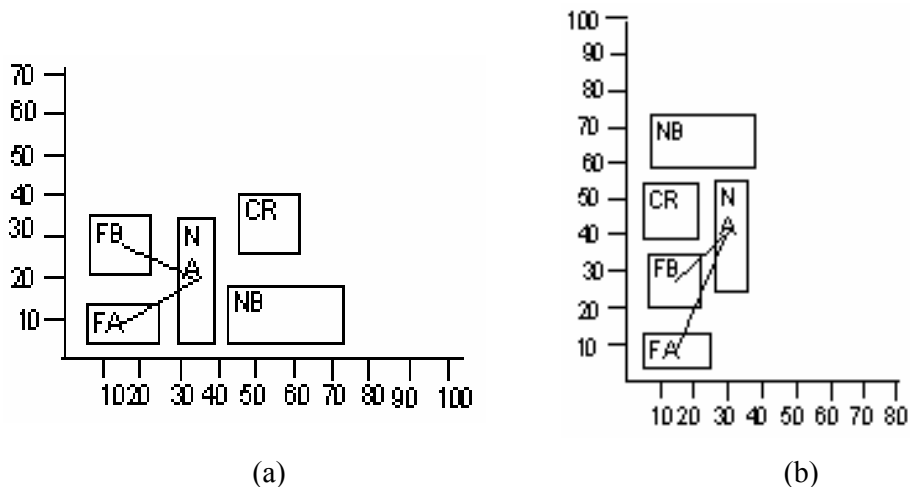


Figura 4.1. Descripción gráfica de la distribución geométrica de facilidades del Caso de estudio 1, con los resolvers DICOPT (a) y BARON (b).

Al agregar al caso de estudio la dispersión de gases tóxicos se debe considerar la existencia de personal en la planta. La distribución del personal se definió para facilidades instaladas y facilidades por instalar; de tal forma que, el cuarto de control cuenta con 10 personas y se asigna arbitrariamente a la Facilidad B una sola persona. Además, se añade una compensación por pérdida de vida humana de \$1,000,000 usd.

La solución utilizó los dos métodos propuestos de solución. Los gases pasivos seleccionados son monóxido de carbono y dióxido de azufre, cuyos valores *ERPG-3* y *probit*, requeridos para los dos métodos propuestos, son enunciados en las tablas 2.3 y 2.4 respectivamente. Los valores de la localización de las fuentes de emisión en las facilidades, flujos de emisión, altura de la emisión y del punto de análisis y el tiempo de exposición propios del Caso 1 en dispersión pasiva son expuestos en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Valores requeridos para la dispersión pasiva en el Caso de estudio 1.

	Facilidad	Distancia al centro origen (m)		Tiempo de contacto (min)	H (m)	z (m)	Q (g·s ⁻¹)
		Px	Py				
CO	Facilidad A	0.0	0.0	35	0.4	1.9	110
SO ₂	Facilidad B	0.0	0.0	23	0.1	2.6	60
	Nueva A	0.0	0.0	24	0.1	2.5	50

La Tabla 4.4 despliega las distancias de separación obtenidas de la dispersión pasiva para ambas soluciones de este caso de estudio. Las Tablas 4.5 y 4.6 muestran los resultados obtenidos en la distribución de facilidades por las soluciones 1 y 2, comparando los resultados obtenidos por los resolvers DICOPT y BARON.

Tabla 4.4. Valores obtenidos de la dispersión del Caso de estudio 1.

	Facilidades	<i>SOLUCION 1</i>	<i>SOLUCION 2</i>		
		D separación (m)	D separación (m)	Probabilidad de muerte	Concentración de daño ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
CO	A	245.548	115.483	0.001	1.621
SO ₂	B	460.091	162.526	6.1305E-4	0.460
	Nueva A	412.348	156.236	3.8780E-4	0.414

Tabla 4.5. Resultados de la Solución 1 del Caso de estudio 1.

	<i>DICOPT</i>		<i>BARON</i>	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Nueva A	20.00	467.07	432.35	20.00
Nueva B	20.00	47.50	859.63	20.00
Cuarto de control	20.00	886.85	887.13	20.12
Costo total (\$)	274,079.50		270,994.91	
Área ocupada (m ²)	31,302.41		31,311.96	
Tiempo de ejecución (s)	0.094		28	

Tabla 4.6. Resultados de la Solución 2 del Caso de estudio 1.

	<i>DICOPT</i>		<i>BARON</i>	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Nueva A	20.00	210.51	20.00	191.24
Nueva B	20.00	47.50	20.00	354.25
Cuarto de control	20.00	374.07	13.77	374.25
Costo total (\$)	116,520.04		114,661.54	
Área ocupada (m ²)	13,354.95		13,361.25	
Tiempo de ejecución (s)	0.015		119	

4.2.2 Caso de estudio 2: Comparación de los dos modelos de solución en dispersión de gases densos.

Los valores geométricos de las facilidades del Caso de estudio 1 son retomados en esta sección. Nuevamente, se comparan los resultados obtenidos con los resolvedores DICOPT y BARON. La dispersión de gases densos emplea como gases al fosgeno por su alta letalidad y al cloro por su alto uso industrial. Los valores *ERPG-3* y *probit* de dichos gases pueden observarse en las tablas 2.3 y 2.4 respectivamente.

La Tabla 4.7 enuncia los valores de los parámetros de la dispersión de gases densos. Los datos obtenidos de la dispersión en las Soluciones 1 y 2 son mostrados en la Tabla 4.8, comparando nuevamente las distancias de separación.

Tabla 4.7. Valores requeridos para la dispersión densa en el Caso de estudio 2.

	Facilidad	Distancia al centro (m)		Tiempo contacto (min)	H (m)	z (m)	L (m)	Q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
		Px	Py					
Fosgeno	Facilidad A	0.0	0.0	12	1.8	1.4	0.3	10
Cloro	Facilidad B	0.0	0.0	18	1.7	1.3	2.1	45
	Nueva A	0.0	0.0	19	1.8	1.4	0.3	30

Tabla 4.8. Valores de la dispersión de gases densos con ambas soluciones del Caso de estudio 1.

	Facilidades	<i>SOLUCION 1</i>	<i>SOLUCION 2</i>		
		D separación (m)	D separación (m)	Probabilidad de muerte	Concentración de daño ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Fosgeno	A	769.073	131.632	0.0001	0.089
Cloro	B	462.112	264.777	0.0001	0.124
	Nueva A	369.122	213.087	0.0001	0.121

Los resultados obtenidos en la dispersión de gases densos por la Solución 1 se muestran en la Tabla 4.9 comparando entre sí los resolvedores DICOPT y BARON. La Tabla 4.10 enuncia los valores obtenidos por la Solución 2 con ambos resolvedores.

En los casos de estudio ya presentados se muestran las soluciones obtenidas por los resolvedores BARON y DICOPT, indicando el mínimo tiempo de ejecución al utilizar el resolvidor DICOPT. Sin embargo, la obtención del óptimo global es lograda con el resolvidor BARON utilizando tiempo excesivo en la ejecución. Reiterando que la selección óptima incluirá las consideraciones físicas reales del lugar.

Tabla 4.9. Resultados de la Solución 1 del Caso de estudio 2.

	<i>DICOPT</i>		<i>BARON</i>	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Nueva A	389.12	20.00	389.12	20.00
Nueva B	414.12	20.00	364.12	20.00
Cuarto Control	791.56	12.5	791.51	27.5
Costo (\$)	207,088.05		207,077.23	
Área ocupada (m ²)	27,966.94		27,965.81	
Tiempo de ejecución (s)	0.078		8	

Tabla 4.10. Resultados de la Solución 2 del Caso de estudio 2.

	<i>DICOPT</i>		<i>BARON</i>	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
Nueva A	145.33	207.33	233.09	20.00
Nueva B	261.89	12.5	461.12	32.5
Cuarto Control	284.77	32.5	468.62	12.5
Costo (\$)	435,589.00		158,321.94	
Área ocupada (m ²)	64,979.77		19,044.65	
Tiempo de ejecución (s)	0.065		35	

4.2.3 Caso de estudio 3: Aplicación del modelo de solución con valores *ERPG* a un problema de distribución de facilidades de mayor complejidad.

Este caso de estudio muestra mayor complejidad que el caso de estudio anterior. El programa GAMS en este caso de estudio fue definido para realizar la solución simultánea de los modelos de dispersión pasiva y de gases densos. El planteamiento enuncia las cualidades de las facilidades y posteriormente se obtiene una solución sin considerar la dispersión de gases tóxicos. Finalmente, la dispersión de gases tóxicos es aplicada en el modelo que se resuelve con la Solución 1, pues garantiza un riesgo casi nulo como el caso de estudio anterior.

El planteamiento de este caso de estudio es parte de una planta química que cuenta con las facilidades básicas de mantenimiento, proceso, oficinas y servicios para el personal. El proyecto describe una ampliación para disminuir costos de transporte y crear inventarios de refacciones y materia prima, por tal motivo se incluirá un almacén. Además, la autosuficiencia y el reglamento exigen el tratamiento de las aguas de proceso por medio de una planta tratadora. Por otra parte, la automatización del proceso concentrará al personal en un cuarto de control. Inclusive, los compresores serán ubicados en una nueva facilidad retirándose de la facilidad de mantenimiento. Finalmente, se añadirán tanques que almacenen el producto.

Lo anterior permitirá reubicar al personal de tal manera que: una sola persona esté encargada del almacén, las 15 personas de operación de compresores, planta tratadora de aguas y proceso se concentren en el cuarto de control, solo 10 personas atiendan el área de mantenimiento y el resto se distribuya en las oficinas y en el área de servicio para el personal, 15 y 5 personas respectivamente.

Las facilidades se encuentran y seguirán separadas por una calle de 5m de ancho, por lo cual se considera un terreno máximo proyectado de forma cuadrada de 1500 m de largo en los lados, con un costo del terreno de 16.0 (\$·m²). El sistema de interconexión tiene un costo de tubería 60.8 (\$·m¹) y será ampliado de tal forma que la planta tratadora de agua captará los efluentes de: proceso, servicios al personal y oficinas. Asimismo, el proceso recibirá servicios directos de los compresores y el producto lo enviará a los tanques de almacenamiento. El almacén suministrará compuestos químicos a la planta tratadora de agua y al proceso. La Tabla 4.11 describe de manera detallada las dimensiones y ubicaciones de las facilidades existentes así como las dimensiones de las facilidades a instalar de este planteamiento.

Tabla 4.11. Características de las instalaciones para el Caso de estudio 3.

	L_x (m)	L_y (m)	X	Y
Facilidades ya instaladas				
Mantenimiento	25	20	52.5	35
Oficinas	30	20	20	15
Procesos	30	50	20	55
Servicios al personal	20	15	50	12.5
Facilidades por instalar				
Almacén	60	60	NO APLICA	
Compresores	30	15		
Cuarto de control	15	15		
Tanques de almacenamiento	20	50		
Tratamiento de aguas	35	20		

El proceso genera un gas altamente tóxico que se espera almacenar en los tanques y, para fines de este trabajo se considera fosgeno. Adicionalmente, se produce un subproducto gaseoso de baja toxicidad, siendo el monóxido de carbono. Los compresores utilizan amoníaco como refrigerante y la planta tratadora de agua gas cloro como antiséptico. El gas cloro está depositado inicialmente en el almacén y de ahí es enviado a la planta tratadora de agua. El almacén provee al proceso los productos químicos que no generan emisiones.

La distribución de las facilidades de manera geométrica fue obtenida aplicando el resolvidor DICOPT, ya que el resolvidor BARON no llega a la convergencia. El costo de la distribución se calculó de \$219,637.39 con un área de 13,000.00 m². La Tabla 4.12 enuncia las coordenadas de ubicación y la Figura 4.2 describen la ubicación de las nuevas facilidades.

Tabla 4.12. Resultado de la distribución geométrica de facilidades, Caso de estudio 3.

	x	Y
Almacén	100.00	66.07
Compresores	20.00	92.50
Cuarto de control	117.50	12.50
Tanques	50.00	75.00
Tratamiento de aguas	87.50	21.07

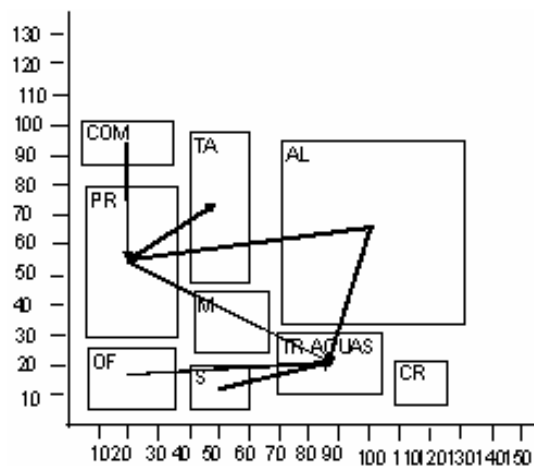


Figura 4.2. Descripción gráfica de la distribución geométrica de facilidades, Caso de estudio 3.

La consideración de la dispersión de gases requiere los valores de dispersión para la definición de las distancias de separación. Los valores *ERPG-3* de los gases mencionados en este caso de estudio son mostrados en el Tabla 2.3.

Las emisiones toman valores propuestos académicamente basados en posibles causas de las emisiones, condiciones de almacenamiento y ubicación de la emisión. El punto de análisis de la emisión se encuentra a una altura equivalente a la de una persona promedio. La Tabla 4.13 contiene los valores propuestos para la dispersión de gases que podrían ocurrir en la planta. Además, la solución de los modelos de dispersión proporciona los valores de las distancias de separación que se muestran en la Tabla 4.14.

Tabla 4.13. Valores requeridos para la emisión en el Caso de estudio 3.

Facilidad		Distancia al centro (m)		Q (g·s ⁻¹)	H (m)	z (m)	L (m)
		Px	Py				
<i>Dispersión pasiva</i>							
CO	Proceso	10.0	20.0	125	0.7	1.80	-----
Amoniaco	Compresores	0.0	0.0	280	0.7	1.80	-----
<i>Gases densos</i>							
Fosgeno	Proceso	-10.0	20.0	10	1.6	1.75	0.01
	Tanques	0.0	0.0	5	0.5	1.75	0.002
Cloro	Almacén	25.0	25.0	20	0.5	2.00	0.01
	Trat. Aguas	10.0	7.0	100	0.0	2.30	0.8

La solución global del problema fue determinada comparando los resolvers DICOPT y BARON. Los resultados de ambos resolvers son indicados en la Tabla 4.15. Nuevamente, se observa que el tiempo de ejecución es mayor en el resorvedor BARON.

Tabla 4.14. Valores de la dispersión de gases del Caso de estudio 3.

	Facilidad	Distancia de separación (m)
<i>Dispersión pasiva</i>		
CO	Proceso	265.356
Amoniaco	Compresores	376.918
<i>Gases densos</i>		
Fosgeno	Proceso	766.657
	Tanques	518.687
Cloro	Almacén	245.755
	Tratamiento de Aguas	615.530

Tabla 4.15. Resultado global de la distribución de facilidades para el Caso de estudio 3.

	<i>BARON</i>		<i>DICOPT</i>	
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>Y</i>
Almacén	806.59	35.00	1007.16	35.00
Compresores	85.00	421.39	424.29	158.91
Cuarto de control	829.09	313.20	782.18	12.50
Tanques	80.00	563.47	15.00	563.08
Trat. de agua	273.89	613.30	800.38	650.50
Costo (\$)	8,475,683.72		11,117,131.91	
Área ocupada (m ²)	521,443.54		685,048.38	
Tiempo de ejecución (s)	2680		0.078	

4.2.4 Caso de estudio 4: Comparación del modelo propuesto con un método estocástico.

Un método estocástico de distribución de facilidades ha sido propuesto con la finalidad de obtener el riesgo mínimo posible. La velocidad y dirección del viento, las temperaturas del ambiente en la noche y el día y la humedad relativa del ambiente son parámetros altamente estocásticos. Utilizando el método Monte Carlo se han obtenido funciones de distribución de probabilidad que representen a los parámetros estocásticos (Lee *et al.*, 2007). Además, las funciones de distribución de probabilidad son aplicadas al cálculo del riesgo producido por una liberación tóxica. En resumen, se han obtenido funciones para el cálculo del riesgo por emisiones tóxicas basadas en funciones de distribución de probabilidad de parámetros estocásticos. Las funciones del cálculo del riesgo han sido aplicadas a la distribución de facilidades (Vázquez-Román *et al.*, 2007a).

El planteamiento geométrico propuesto por los autores de este método ha sido utilizado en el Caso de estudio 1; se agradece a los autores el acceso a la información para la parte de dispersión. El planteamiento de dispersión consiste en la emisión de gas cloro de las facilidades A y B. La emisión proviene del derrame líquido visto en la sección 2.4. El flujo másico de la emisión es $3.075 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, el tamaño de la fuente de emisión es de un radio de 2.6258m y los valores *ERPG-3* y *probit* para el cloro se enuncian en las tablas 2.3 y 2.4, respectivamente. El peor escenario de los parámetros de dispersión velocidad del viento es $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y una condición atmosférica estable en terreno rural.

El resultado obtenido de la distribución de facilidades por el método estocástico usando el resolvidor DICOPT se muestra en la Figura 4.3 y en la Tabla 4.16.

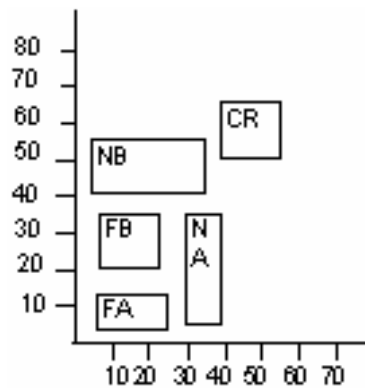


Figura 4.3. Descripción de la distribución de facilidades del Caso de estudio 4.

Tabla 4.16. Resultado de la distribución de facilidades para el Caso de estudio 4 por el método estocástico.

	x	y
Nueva A	35.00	20.00
Nueva B	20.00	47.50
Cuarto de control	47.50	56.87
Costo (\$)	30,707.20	
Área ocupada (m ²)	3,676.01	

Los valores obtenidos por los dos métodos de solución propuestos en este trabajo se observan en la Tabla 4.17 utilizando el resolvidor DICOPT.

Tabla 4.17. Resultado de la distribución geométrica de facilidades para el Caso de estudio 4 por el método propuesto.

	<i>Solución 1</i>		<i>Solución 2</i>	
	x	y	x	y
Nueva A	35.00	20.00	35.00	20.00
Nueva B	60.00	20.00	60.00	20.00
Cuarto de control	7353.38	27.50	847.22	12.50
Costo (\$)	1,550,444.69		184,151.65	
Área ocupada (m ²)	257,630.73		29,915.23	

Los resultados obtenidos indican en el modelo estocástico una distancia de separación mucho menor, entre las facilidades con emisión tóxica y aquellas que cuentan con personal, a las obtenidas por el método determinista. Por tal motivo, se obtiene un mayor costo de instalación por el método determinista debido a la separación entre las facilidades; sin embargo, el método determinista minimiza totalmente la probabilidad de daño al personal generando una distribución de facilidades más segura.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo demostraron que la distribución óptima de las facilidades industriales con emisión de gases tóxicos redujo el daño hacia el personal ubicado en las facilidades.

La definición conceptual de los factores de dispersión permitió la interpretación de las curvas de dispersión que fueron obtenidas por modelos de dispersión convencionales. La interpretación de las curvas de dispersión generó comparaciones entre los modelos convencionales. En la dispersión pasiva el modelo de dispersión seleccionado fue el de Pasquill-Gifford por generalizar las predicciones de la concentración a distintas condiciones atmosféricas, y mostrar matemáticamente mayor estabilidad al cálculo de los factores de dispersión. En el caso de la dispersión de gases densos el modelo de Germeles fue el idóneo para dispersiones continuas, además de tener una estructura matemáticamente simple en comparación con modelos complejos.

La forma estocástica de los factores de dispersión, como la velocidad del viento y la condición atmosférica, genera probabilidades en el cálculo de la afectación hacia el personal por emisiones tóxicas. Por tal motivo, se desarrolló un análisis sobre los parámetros de dispersión para determinar el peor escenario en una emisión de gases tóxicos y evitar así cálculos probabilísticos sobre el daño al personal. Así, la determinación de peor escenario posible disminuye la afectación al personal por modificar los factores de dispersión a una forma determinísticas. El peor escenario obtenido formuló para los factores de dispersión condiciones tales como una condición atmosférica estable en terreno rural y una velocidad del viento de $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Las concentraciones de daño para los compuestos químicos considerados tóxicos, propuestas en los valores *ERPG*, disminuyeron en gran parte los riesgos por emisión hacia el personal, debido a la obtención de distancias de separación considerables. Por otra parte, la existencia de probabilidades de muerte no garantizó la nulidad del riesgo y generó un costo sobre la vida de una persona. Por tal motivo, los modelos de solución propuestos en este trabajo fueron comparados entre sí con valores similares de emisión, notando el menor riesgo de daño con los valores *ERPG*.

Los casos de estudio fueron resueltos con los dos modelos de solución para cada una de las dispersiones de gases. Cada caso de estudio describió una complejidad matemática distinta. Los resultados obtenidos en la solución de cada caso de estudio demostraron la funcionalidad de los modelos de solución planteados en este trabajo, de tal forma se verificó su aplicación en la solución de casos diversos de distribución de facilidades con emisión de gases tóxicos. Por tal motivo, el modelo determinista obtenido para la minimización de accidentes por emisión de gases tóxicos en la distribución de facilidades logró disminuir el riesgo de daño por este tipo de accidentes.

Los resultados de este trabajo muestran una posible proyección en la disminución de las distancias de separación entre las facilidades por su valor excesivo. De tal forma que podrían emplearse métodos de mitigación que reduzcan la concentración en el momento que surja la emisión. Inclusive, los métodos de mitigación podrían ser expuestos como funciones analíticas implicadas en las restricciones del modelo y en la función objetivo, como sería su costo.

La sección de distribución de facilidades y de dispersión de gases, en particular los gases densos, podría generar una solución más amplia y compleja. Incluso, considerando la dispersión en tres dimensiones con modelos matemáticos de mayor precisión se podría acoplar con una distribución de facilidades tridimensional. El resultado esperado será el análisis del comportamiento de los gases de dispersión con obstrucción por edificios o terrenos accidentados.

A los resultados obtenidos por distintos resolvedores se les pudo aplicar un análisis de sensibilidad ante la evidencia de multiplicidad de óptimos locales. De tal forma que, los valores iniciales para la solución pueden depender del resolvedor y de esta forma obtener un óptimo global. Una vez obtenido el óptimo global se disminuyen la incertidumbre en seleccionar la mejor distribución de las facilidades, con el mínimo costo de terreno e interconexión.

REFERENCIAS

AIChE (1994). *Dow's Chemical exposure Index Guide*. New York, USA, American Institute of Chemical Engineers.

Alexeeff, G., Lewis, D. y Lipsett, M. (1992). "Use of toxicity information in risk assessment for accidental releases of toxic gases." Journal of Hazardous Materials: **29** (3), 387-403.

Alexeeff, G. V., Lipsett, M. J. y Kizer, K. W. (1989). "Problems associated with the use of immediately dangerous to life and health (IDLH) values for estimating the hazard of accidental chemical releases." Am. Ind. Hyg. Assoc. J.: **50** 598-605.

Armour, G. C. y Buffa, E. (1963). "A heuristic algorithm and simulation approach to relative location of facilities." Management Science: **9** 294-309.

Balas, E. (1979). "Disjunctive programming." Annals of Discrete Mathematics: **5** 3-51.

Barbosa-Póvoa, A. P., Mateus, R. y Novais, A. Q. (2001). "Optimal two-dimensional layout of industrial facilities." International Journal of Production Research: **39** (12), 2567-2593.

Barbosa-Póvoa, A. P., Mateus, R. y Novais, A. Q. (2002a). "Optimal 3D layout of industrial facilities." International Journal of Production Research: **40** (7), 1669-1698.

Barbosa-Póvoa, A. P., Mateus, R. y Novais, A. Q. (2002b). "Optimal design and layout of industrial facilities: An application to multipurpose batch plants." Industrial and Engineering Chemistry Research: **41** (15), 3610-3620.

Berge, W. F. t., Zwart, A. y Appelman, L. M. (1986). "Concentration-time mortality response relationship of irritant and systemically acting vapours and gases." Journal of Hazardous Materials: **13** (3), 301-309.

Castillo, I., and Westerlund, T. (2005). "An ϵ -accurate model for optimal unequal-area block layout design." Computers & Operations Research: **32** (3), 429-447.

CCPS (2000a). *Case Studies*. In "Guidelines for chemical process quantitative risk analysis", Center for Chemical Process Safety, AIChE. pp. 580-590.

CCPS (2000b). *Consequence Analysis*. In "Guidelines for chemical process quantitative risk analysis", Center for Chemical Process Safety, AIChE. pp. 57-284.

Crowl, D. A. y Louvar, J. F. (2002). *Toxic Release and Dispersion Models*. In "Chemical process safety, fundamentals with applications". New Jersey, EE. UU., Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Cap. 5, pp. 180-210.

Dandrieux-Bony, A., Dimbour, J.-P. y Dusserre, G. (2005). "A simple model for calculating chlorine concentrations behind a water spray in case of small releases." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **18** (4-6), 245-253.

- Deaves, D. M. y Lines, I. G. (1998). "The nature and frequency of low wind speed conditions." Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics: **73** (1), 1-29.
- Ermak, D. L., Chan, S. T., Morgan, D. L. y Morris, L. K. (1982). "A comparison of dense gas dispersion model simulations with burro series LNG spill test results." Journal of Hazardous Materials: **6** (1-2), 129-160.
- Etowa, C. B., Amyotte, P. R., Pegg, M. J. y Khan, F. I. (2002). "Quantification of inherent safety aspects of the Dow indices." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **15** 477-487.
- Floudas, C. A. (1995). *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization*. 462 pp., New York, Oxford University Press.
- Floudas, C. A. y Ciric, A. R. (1989). "Strategies for overcoming uncertainties in heat exchanger network synthesis." Computers & Chemical Engineering: **13** (10), 1133-1152.
- GAMSDC (2005a). *Baron*. In "GAMS: The Solvers Manuals". Washington, D.C. pp. 9-23.
- GAMSDC (2005b). *CONOPT*. In "GAMS: The Solvers Manuals". Washington, D.C. pp. 39-83.
- GAMSDC (2005c). *DICOPT*. In "GAMS: The Solvers Manuals". Washington, D.C. pp. 147-167.
- Geeta, B., Tripathi, A. y Narasimhan, S. (1993). "Analytical expressions for estimating damage area in toxic gas releases." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **6** (2), 125-131.
- Georgiadis, M. C. y Macchietto, S. (1997). "Layout of process plants: A novel approach." Computers & Chemical Engineering: **21** (S1), S337-S342.
- Georgiadis, M. C., Schilling, G., Rotstein, G. E. y Macchietto, S. (1999). "A general mathematical programming approach for process plant layout." Computers & Chemical Engineering: **23** (7), 823-840.
- Griffiths, R. F. (1994). "Errors in the use of the Briggs parameterization for atmospheric dispersion coefficients." Atmospheric Environment: **28** (17), 2861-2865.
- Griffiths, R. F. y Fryer, L. S. (1988). "A comparison between dense-gas and passive tracer dispersion estimates for near-source toxic effects of chlorine releases." Journal of Hazardous Materials: **19** (2), 169-181.
- Grossmann, I. E. (2002). "Review of nonlinear mixed-integer and disjunctive programming techniques." Optimization and Engineering: **3** 227-252.
- Grossmann, I. E. y Daichendt, M. M. (1996). "New trends in optimization-based approaches to process synthesis." Computers & Chemical Engineering: **20** (6-7), 665-683.

Grossmann, I. E. y Lee, S. (2003). "Generalized convex disjunctive programming: Nonlinear convex hull relaxation." Computational Optimization and Applications **26** (1), 83-100.

Hankin, R. K. S. (2003a). "Shallow layer simulation of heavy gas released on a slope in a calm ambient: Part I. Continuous releases." Journal of Hazardous Materials: **103** (3), 205-215.

Hankin, R. K. S. (2003b). "Shallow layer simulation of heavy gas released on a slope in a calm ambient: Part II. Instantaneous releases." Journal of Hazardous Materials: **103** (3), 217-229.

Hosni, Y. A. (1978). "Multi-purpose system for plant layout design." Computers & Industrial Engineering: **2** (1), 41-54.

Jayakumar, S. y Reklaitis, G. V. (1994). "Chemical plant layout via graph partitioning-I. Single level." Computers & Chemical Engineering: **18** (5), 441-458.

Jayakumar, S. y Reklaitis, G. V. (1996). "Chemical plant layout via graph partitioning-II. Multiple levels." Computers & Chemical Engineering: **20** (5), 563-578.

Jonsson, L., Karlsson, E. y Thaning, L. (2005). "Toxic gas clouds: Effects and implications of dry deposition on concentration." Journal of Hazardous Materials: **124** (1-3), 1-18.

Khan, F. I. y Abbasi, S. A. (1999). "Modelling and control of the dispersion of hazardous heavy gases." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **12** (3), 235-244.

Lee, J.-H., Vázquez-Román, R., Jung, S. y Mannan, S. (2007). "An approach to incorporate Long-term meteorological data in dispersion analysis to estimate directional risk." Chemical Engineering Journal: **Manuscrito enviado, por confirmar aceptación**

Lee, S. y Grossmann, I. (2005). "Logic-Based Modeling and Solution of Nonlinear Discrete/Continuous Optimization Problems." Annals of Operations Research: **139** (1-4), 267-288.

Lee, S. y Grossmann, I. E. (2000). "New algorithms for nonlinear generalized disjunctive programming." Computers and Chemical Engineering: **24** 2125-2141.

Lines, I. G., Deaves, D. M. y Atkins, W. S. (1997). "Practical modeling of gas dispersion in low wind speed conditions, for application in risk assessment." Journal of Hazardous Materials: **54** (3), 201-226.

Luketa-Hanlin, A. (2006). "A review of large-scale LNG spills: Experiments and modeling." Journal of Hazardous Materials: **A132** 119-140.

MacFarlane, D. R. y Ewing, T. F. (1990). "Acute health effects from accidental releases of high toxic hazard chemicals." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **3** (1), 167-176.

Mannan, S. (2005a). *Dense Gas Dispersion*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 155-323.

Mannan, S. (2005b). *Meteorology*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 74-98.

Mannan, S. (2005c). *Passive Dispersion: Models*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 103-116.

Mannan, S. (2005d). *Passive Dispersion: Dispersion Parameters*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 121-134.

Mannan, S. (2005e). *Stability Clasification*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 87-92.

Mannan, S. (2005f). *Topography*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 1, Cap. 15, pp. 98-100.

Mannan, S. (2005g). *Toxic Assessment*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 2, Cap. 18, pp. 9-14.

Mannan, S. (2005h). *Toxic Effects*. In "Lee's Lost Prevention in the Process Industries", Elsevier Butterworth-Heinemann Publications. Vol. 2, Cap. 18, pp. 2-9.

Mecklenburgh, J. C. (1985). *Process Plant Layout*. George Godwin.

Papageorgiou, L. G. y Rotstein, G. E. (1998). "Continous-Domain mathematical models for optimal process plant layout." Industrial and Engineering Chemistry Research: **37** (9), 3631-3639.

Park, O.-H. y Seok, M.-G. (2007). "Selection of an appropriate model to predict plume dispersion in coastal areas." Atmospheric Environment: **41** (29), 6095-6101.

Patra, A. K. (2006). "Influence of wind speed profile and roughness parameters on the downwind extension of vulnerable zones during dispersion of toxic dense gases." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **19** (5), 478-480.

Patsiatzis, D. I., Knight, G. y Papageorgiou, L. G. (2004). "An MILP approach to safe process plant layout." Trans IChemE Part A: Chemical Engineering and Design: **82** (A5), 579-586.

Penteado, F. D. y Ciric, A. R. (1996). "An MINLP approach for safe process plant layout." Industrial and Engineering Chemistry Research: **35** (4), 1354-1361.

Pörn, R., Harjunoski, I. y Westerlund, T. (1999). "Convexification of different classes of non-convex MINLP problems." Computers & Chemical Engineering: **23** (3), 439-448.

- Sawaya, N. W. y Grossmann, I. E. (2007). "Computational implementation of non-linear convex hull reformulation." Computers & Chemical Engineering: **31** (7), 856-866.
- Schmidt-Traub, H., Holtkötter, T., Lederhose, M. y Leuders, P. (1999). "An approach to plant layout optimization." Chemical Engineering & Technology: **22** (2), 105-109.
- Schmidt-Traub, H., Köster, M., Holtkötter, T. y Nipper, N. (1998). "Conceptual plant layout." Computers & Chemical Engineering: **22** (S1), S499-S504.
- Schubach, S. (1995). "Comparison of probit expressions for the prediction of lethality due to toxic exposure." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **8** (4), 197-204.
- Sherali, H. D., Fraticelli, B. M. P. y Meller, R. D. (2003). "Enhanced model formulations for optimal facility layout." Operations Research: **51** 629-644.
- Sklavounos, S. y Rigas, F. (2004). "Validation of turbulence models in heavy gas dispersion over obstacles." Journal of Hazardous Materials: **108** (1-2), 9-20.
- Spiegel, M. R., Liu, J. y Abellanas, L. (2005). *Fórmulas y tablas de Matemática aplicada*. Madrid, McGraw-Hill.
- Thomson, L. C., Bill Hirst, G. G., Gillespie, S., Jonathan, P., Skeldon, K. D. y Padgett, M. J. (2007). "An improved algorithm for locating a gas source using inverse methods." Atmospheric Environment: **41** (6), 1128-1134.
- Turkay, M. y Grossmann, I. E. (1998). "Structural flowsheet optimization with complex investment cost functions." Computers & Chemical Engineering: **22** (4-5), 673-686.
- Turner, D. B. (1964). "A diffusion model for an urban area." Journal of Applied Meteorology: **3** (February), 83-91.
- Vázquez-Román, R., Lee, J.-H., Jung, S. y Mannan, S. (2007a). "Optimal facility Layout under toxic release in existing plants." Computers & Chemical Engineering: **Manuscrito enviado, por confirmar aceptación**
- Vázquez-Román, R., Lee, J.-H., Jung, S. y Mannan, S. (2007b). "Optimal facility Layout under toxic release in existing plants." Computers & Chemical Engineering: **sent**
- Vílchez, J. A., Montiel, H., Casal, J. y Arnaldos, J. (2001). "Analytical expressions for the calculation of damage percentage using the probit methodology." Journal of Loss Prevention in the Process Industries: **14** (3), 193-197.
- Westerlund, J., Papageorgiou, L. G. y Westerlund, T. (2007). "A MILP Model for N-dimensional allocation." Computers & Chemical Engineering: 2007.02.006.
- Wiekema, B. J. (1984). "Vapour cloud explosions- An analysis based on accidents Part II." Journal of Hazardous Materials: **8** 313-329.
- Yegnan, A., Williamson, D. G. y Graettinger, A. J. (2002). "Uncertainty analysis in air dispersion modeling." Environmental Modelling & Software: **17** (7), 639-649.