

Ajuste de datos de equilibrio líquido-vapor por medio de la ecuación de Wilson empleando algoritmos de optimización metaheurística

Patricia Isela de la Cruz Morales¹, Luis Fernando Corado Castañeda², Cristian Geovanni Gutiérrez Cano³, Oscar Daniel Lara Montañó³, Fernando Israel Gómez Castro^{3*}

¹ División de Ingeniería Química, Campus Centla, Tecnológico Nacional de México, C. Ejido S/N, Col. Siglo XXI, Centro, Frontera, Tabasco, 86751, México.

² Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Campus Central, Universidad de San Carlos de Guatemala, 11 Avenida Zona 12, Ciudad de Guatemala, Departamento de Guatemala, 01012, Guatemala

³ Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N Col. Noria Alta, Guanajuato, Guanajuato, 36050, México.
fgomez@ugto.mx*

Resumen

En este trabajo se presenta una estrategia para el ajuste de datos experimentales a un modelo clásico para la predicción del equilibrio líquido-vapor. El ajuste se lleva a cabo por medio de la minimización de tres funciones objetivo de mínimos cuadrados, considerando por una parte la desviación con respecto a las composiciones en fase vapor, por otra las desviaciones con respecto a los coeficientes de actividad, y finalmente las desviaciones respecto a la energía libre de Gibbs. El modelo empleado para el cálculo de los coeficientes de actividad con la ecuación de Wilson, el cual se acopla a un entorno de optimización metaheurística codificado en Python. La minimización de las desviaciones se lleva a cabo empleando diversos métodos de optimización, tales como enjambre de partículas, evolución diferencial, entre otros. Se analiza el desempeño de los distintos algoritmos en la solución del problema de ajuste de datos.

Palabras clave: equilibrio líquido-vapor; ecuación de Wilson, optimización metaheurística.

Introducción

El estudio del equilibrio de fases es de gran importancia en las ingenierías, con aplicaciones en el estudio de sistemas donde coexisten dos o más fases. El modelado matemático del equilibrio de fases permite predecir el comportamiento de dichos sistemas. Un modelo termodinámico es una serie de ecuaciones que permite estimar las propiedades de una sustancia pura o mezcla. Los modelos que representan el equilibrio de fases incluyen la determinación de variables como los coeficientes de actividad, involucrando a su vez parámetros específicos, dependientes del tipo de componente bajo análisis. Es necesario contar con parámetros adecuados de los modelos termodinámicos que describan correctamente la mezcla analizada. Los parámetros se obtienen a partir de un ajuste realizado respecto a datos experimentales. A partir de esta información es posible conocer los coeficientes de actividad de una mezcla; dichos coeficientes permiten conocer la desviación de la idealidad del comportamiento de la mezcla. En este estudio se emplea el modelo de Wilson como ecuación para la representación del equilibrio de fases. Este modelo se basa en las presiones, en el caso de gases, o en concentraciones, en el caso de líquidos. De acuerdo con Orejel y Gonzalez (2008), la ecuación de Wilson representa la energía libre de Gibbs en un sistema líquido, llegando al equilibrio bifásico mediante los coeficientes de actividad de la sustancia. No obstante, este modelo solo es aplicable a sistemas completamente miscibles.

G. M. Wilson publicó en 1964 un modelo de comportamiento de soluciones conocido como la ecuación de Wilson, basándose en el concepto de composición local (Van Ness et al., 2007). El concepto de composición local difiere del concepto de composición global: el segundo define que la composición de una mezcla es uniforme y las especies se difunden mutuamente hasta alcanzar una distribución al azar, sin hacer ninguna distinción entre moléculas. Por otra parte, la composición local se basa en que las moléculas tienden a agruparse de cierta forma en determinada zona, distinta a la global. El coeficiente de actividad puede ser interpretado como un indicativo de la atracción entre moléculas, si tiene un valor menor a la unidad significa que la atracción entre las moléculas diferentes supera a la atracción entre moléculas iguales. Por el contrario, un coeficiente de actividad mayor a la unidad refleja que la atracción entre moléculas iguales es mayor a la atracción entre moléculas diferentes (Dong et al., 2010). Cuando la desviación de la ley de Raoult es

considerable, se observan puntos de presión máxima o mínima, donde la fracción molar de ambos componentes es igual y se considera un azeótropo.

Existen diferentes métodos para el ajuste de datos, este trabajo emplea un procedimiento conocido como mínimos cuadrados, donde se emplean datos experimentales del equilibrio de las fases líquido-vapor de una determinada mezcla binaria. El método parte de una función definida como la sumatoria del cuadrado de las diferencias entre un dato medido de manera experimental y un dato obtenido a través de un modelo matemático, conocida como función de mínimos cuadrados. Los mínimos cuadrados se utilizan extensivamente en el ajuste de funciones a datos obtenidos de la observación de fenómenos naturales o de experimentos de laboratorio.

En este trabajo se realiza el ajuste de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor a modelos matemáticos. Este ajuste se desarrolla por medio de la minimización de funciones objetivos de mínimos cuadrados. Se analizan sistemas con desviaciones con respecto a la idealidad, por lo que se emplean modelos de coeficiente de actividad, particularmente la ecuación de Wilson. Como se mencionó anteriormente, esta ecuación presenta parámetros desconocidos, los cuales dependen de la mezcla bajo estudio. Dichos parámetros se determinan empleando técnicas de optimización para la minimización de una función de mínimos cuadrados adecuada. La elección de una adecuada estrategia de optimización es muy importante, dado que los modelos de equilibrio de fases y de coeficientes de actividad son altamente no lineales, lo cual puede complicar la implementación de un método determinístico tradicional. Así, los métodos metaheurísticos se presentan como una alternativa. Sin embargo, no todos los métodos metaheurísticos funcionan adecuadamente para todos los problemas de optimización.

En este análisis se emplearán tres métodos de optimización metaheurística para obtener los mejores valores de los parámetros de la ecuación de Wilson: evolución diferencial (DE), enjambre de partículas (PSO), y algoritmo Jaya (JA). Dichos métodos se implementarán en una plataforma virtual con el fin de estudiar distintas mezclas. Se llevará a cabo la sintonización de los algoritmos de optimización, determinando la estrategia que permite obtener mejores resultados para cada tipo de mezcla.

Planteamiento del problema de optimización

Cuando se realizan ajustes de datos para representar el equilibrio líquido-vapor de sistemas no ideales se utiliza la ecuación de Raoult modificada. Esto implica la necesidad de calcular el coeficiente de actividad, el cual se puede determinar con la ecuación de Wilson.

El modelo de Wilson se basa en un modelo de composición local y la energía en exceso de Gibbs molar, la cual se define matemáticamente de la siguiente manera (Tosun, 2012):

$$\frac{\bar{G}^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) \quad (1)$$

Para una mezcla binaria, los coeficientes de actividad están dados por:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} \right) \quad (3)$$

Donde x_i y γ_i son la composición y el coeficiente de actividad de i , respectivamente. Por otra parte, A_{12} y A_{21} se expresan de la siguiente manera (Tosun, 2012):

$$\Lambda_{12} = \frac{\tilde{v}_2^l}{\tilde{v}_1^l} \exp \exp \left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{RT} \right) \quad (4)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{\tilde{v}_1^l}{\tilde{v}_2^l} \exp \exp \left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{RT} \right) \quad (5)$$

Donde \tilde{v}_i^l es el volumen molar en fase líquida del componente i , mientras que λ_{ij} Son parámetros de interacción entre los componentes i y j . A continuación, se presentan las funciones objetivo utilizadas para el ajuste de parámetros (Silverman y Tassios, 1984). Todas las funciones son del tipo mínimos cuadrados.

- Energía libre de Gibbs en exceso:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{(\tilde{G}_{exp}^{ex} - \tilde{G}_{calc}^{ex})_i^2}{RT} \quad (6)$$

- Coeficiente de actividad:

$$F = \sum_{i=1}^N [(\gamma_{1,exp} - \gamma_{1,calc})_i^2 + (\gamma_{2,exp} - \gamma_{2,calc})_i^2] \quad (7)$$

- Fracción de vapor:

$$f = \sum_{j=1}^p (y_{exp} - y_{mod})^2 \quad (8)$$

La función objetivo asociada a la fracción vapor está asociada a la ecuación de Raoult modificada:

$$y_1 = \frac{p_i^{sat}}{P_T} \gamma_i x_i \quad (9)$$

Desarrollo del entorno de optimización

El desarrollo de la herramienta se llevó a cabo en lenguaje Python 3, tanto el código de los optimizadores como la interfaz de usuario. El primer módulo de código que es importante mencionar es el que se conoce como "input", permite seleccionar los datos de entrada, estos son la temperatura, la fracción de vapor y líquido, los coeficientes de Antoine y los volúmenes molares. Los datos termodinámicos tienen que estar en un Excel cumpliendo con un formato específico, para que por medio de la librería pandas se pueda extraer la información. Esta información consta de los datos de equilibrio, así como los coeficientes de Antoine y los volúmenes molares para cada componente. Este paso de recolección de datos es crucial ya que la mayoría de los errores son causados por algún inconveniente en los valores iniciales, ya sea una inconsistencia de unidades entre los coeficientes de Antoine y los datos termodinámicos o no se encuentran en las columnas especificadas.

El módulo "Resolver" se encarga de ajustar los parámetros por medio de los optimizadores especificados. Una de las bases para que este módulo funcione es obtener los valores experimentales de los coeficientes de actividad y la energía libre de Gibbs con base en los datos que el usuario proporcionó, para esto se designó un módulo diferente que se encarga de realizar todos los cálculos necesarios. En el código principal estos valores se obtienen llamando a una función con los datos experimentales como argumento. Para cada función objetivo que se utilizó se creó una función que describe la minimización de la diferencia entre los valores experimentales con los valores calculados de los coeficientes de actividad, composición en la fase de vapor

y energía de Gibbs en exceso. Esto en código se logró por medio de un ciclo que recorre todos los valores de los datos experimentales y los resta con el valor calculado por medio de los parámetros, este resultado se guarda en una variable llamada suma. El proceso de optimizar y encontrar el valor de los parámetros de Wilson ocurre cuando llamamos a un optimizador del módulo de optimizadores ya sea PSO, DE o Jaya.

Por último, se realiza la visualización del ajuste empleando los mejores parámetros encontrados de tal manera que el usuario pueda observar diferentes gráficas que muestran los valores experimentales y los estimados por el modelo termodinámico. Esto requiere que a partir de los parámetros obtenidos por el optimizador se consigan los valores de temperatura calculada y fracción molar de la fase de vapor. En otras palabras, llevar a cabo un cálculo de burbuja en donde se conoce la fracción molar de la fase líquida, la presión del sistema y los coeficientes de actividad. Se planteó un sistema de dos ecuaciones con base en el modelo de Raoult modificado en donde las incógnitas son la temperatura y fracción del vapor, esto se codificó por medio de la herramienta de sympy la cual permite formular ecuaciones por medio de símbolos matemáticos. Para poder desplegar los valores gráficamente se utilizó la librería de matplotlib, se creó una figura que contiene tres gráficas una correspondiente a cada optimizador en donde se encuentran las curvas de equilibrio experimentales como líneas continuas y los datos calculados están representados por puntos rojos. A su vez los parámetros de Wilson como tal se despliegan en una caja de texto, así como el optimizador que se utilizó y el tiempo que tardó. Toda la información que calculó el programa se puede importar a un archivo en Excel por medio de la misma librería que se utilizó para la entrada de datos.

Casos de estudio

Con el fin de probar la estrategia de ajuste propuesta, se analizaron aproximadamente veinte mezclas. Sin embargo, en el presente artículo solo se reportan tres de estas, las cuales se presentan en la Tabla 1, junto con los datos de equilibrio experimentales. Todos los sistemas se analizaron a 101.3 kPa. En la Tabla 1, T representa la temperatura, x_i la fracción mol en fase líquida e y_i la fracción mol en fase vapor, ambas para el componente i .

Tabla 1. Datos de equilibrio vapor-líquido para tres de los veinte casos de estudio empleados.

Caso de estudio 1			Caso de estudio 2			Caso de estudio 3		
acetona-metanol			ciclohexano-benceno			benceno-DMAC		
T [°C]	x_1 [mol/mol]	y_1 [mol/mol]	T [°C]	x_1 [mol/mol]	y_1 [mol/mol]	T [°C]	x_1 [mol/mol]	y_1 [mol/mol]
64.6	0	0	80.1	0	0	166.1	0	0
63.5	0.036	0.082	83.551	0.100	0.135	149.5	0.0537	0.4051
62.2	0.081	0.161	83.128	0.198	0.234	144.3	0.0780	0.5237
60.7	0.141	0.251	82.738	0.301	0.330	134.7	0.1229	0.6504
59.4	0.206	0.336	82.254	0.401	0.409	129.8	0.1463	0.7016
58.1	0.293	0.423	81.945	0.499	0.491	118	0.2182	0.8059
56.9	0.394	0.5	81.416	0.599	0.574	116	0.2461	0.8328
56.2	0.513	0.58	81.123	0.698	0.659	109.2	0.2991	0.8822

55.9	0.584	0.639	80.414	0.800	0.754	105.8	0.3341	0.8993
55.8	0.683	0.705	80.111	0.897	0.861	102.8	0.3701	0.9154
55.8	0.742	0.745				96.6	0.5237	0.9486
55.8	0.823	0.806				92.5	0.5687	0.9585
55.8	0.861	0.843				90.1	0.6244	0.9656
56.1	1	1						
						88.4	0.7286	0.9746
						84.5	0.7978	0.9823
						82	0.9254	0.9938
						80.1	1	1

Se presentan estos casos de estudios dado que son sistemas que industrialmente son utilizados para diversos procesos, se enfoca mucho en la industria petroquímica, el ciclohexano se obtiene mediante el proceso de hidrogenación del benceno. Las cetonas son los solventes más utilizados industrialmente. Son buenos solventes de las materias grasas, aceites, ceras, de ciertas resinas naturales, numerosos polímeros sintéticos (acetato de celulosa, etilcelulosa, PVA, metil metacrilato) y colorantes (tintas). Se ha utilizado el benceno como solvente en la industria farmacéutica y química, como material de inicio e intermedio en la síntesis de diversos químicos y como aditivo de gasolina. Los principales usos del benceno son en la producción de etilbenceno, cumeno y ciclohexano. También se usa en la fabricación de tinturas, detergentes, explosivos, caucho, plásticos y productos farmacéuticos. El sistema acetona-metanol presenta un azeótropo de T_{eb} mínima al 77,7% de acetona, que impide la separación de la mezcla en componentes puros mediante los métodos convencionales. La dimetilacetamida (DMAC) es un disolvente orgánico de carácter polar, esta es utilizada a nivel farmacéutico, de igual forma en la industria textil. Estas sustancias analizadas son de gran importancia industrial.

Resultados

En esta sección se muestran los resultados de varias pruebas para obtener distintos parámetros de interacción binaria para el modelo termodinámico de Wilson, usando tres diferentes sistemas: acetona (1)/metanol (2), ciclohexano (1)/benceno (2) y benceno (1)/DMAC (2), empleando las tres funciones objetivo antes descritas, así como los algoritmos de optimización metaheurística de evolución diferencial, enjambre de partículas y Jaya, con su respectiva sintonización.

Para el primer sistema se observa que no es necesario hacer 100 iteraciones con una población de 15 individuos, ya que con 50 iteraciones y 10 individuos el error permanece igual, para el sistema dos, también pasa lo mismo que para el sistema uno y para el sistema tres el error se mantiene muy grande en comparación con los anteriores sistemas, también para este sistema se probaron diferentes iteraciones, tamaños de población y límites para las variables de decisión, que no están reportados aquí y se podía observar que el error no cambiaba demasiado, incluso aumentando las iteraciones, tamaño de población y límites.

Tabla 4. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de evolución diferencial (DE) y la función objetivo, donde se involucran los coeficientes de actividad

Sistema		Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)		10	5	-215.728	641.99	0.017
		50	10	-167.201	566.709	0.010
		100	15	-167.195	566.707	0.010
Ciclohexano (1), benceno (2)		10	5	1471.035	-44.998	0.311
		50	10	-359.897	622.218	0.16
		100	15	-355.684	613.425	0.16
Benceno (1), DMAC (2)		10	5	448.309	468.271	43.068
		50	10	12.933	848.798	40.339
		100	15	12.989	848.785	40.339

Para el sistema uno es evidente que el error baja aumentando las iteraciones y la población, aunque no es demasiado se consideró que la mejor combinación de parámetros, es con 100 iteraciones y una población de 15 individuos, para el sistema dos pasa lo contrario, con 100 iteraciones y una población de 15 individuos el error aumenta, por lo tanto para este sistema es mejor con 50 iteraciones y una población de 10 individuos, y por último para el sistema tres el error sigue siendo muy grande en comparación con los otros sistemas, también para este sistema se probaron diferentes iteraciones, tamaños de población y límites para las variables de decisión, que no están reportados aquí y se podía observar que el error no cambiaba demasiado al aumentar las iteraciones, tamaño de población y límites.

Tabla 5. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de enjambre de partículas (PSO) y la función objetivo, donde se involucran los coeficientes de actividad

Sistema		Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)		10	5	-575.082	1574.255	0.28
		50	10	-124.535	540.27	0.021
		100	15	-236.472	640.322	0.016
Ciclohexano (1), benceno (2)		10	5	1459.544	-548.763	0.609
		50	10	-54.067	181.979	0.167
		100	15	815.137	-323.989	0.226
Benceno (1), DMAC (2)		10	5	796.514	587.341	45.387
		50	10	742.663	398.236	43.828
		100	15	-423.350	1288.926	42.357

Para el sistema uno, se observa que no es necesario hacer 100 iteraciones con una población de 15 individuos, ya que con 50 iteraciones y una población de 10 individuos el error permanece igual, en el caso del sistema dos se podría considerar también el criterio de selección del sistema uno, porque el error

permanece casi constante, y para el sistema tres lo mejor es seleccionar una población con 15 individuos y 100 iteraciones.

Tabla 6. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización Jaya y la función objetivo, donde se involucran los coeficientes de actividad

Sistema	Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)	10	5	274.163	215.211	0.147
	50	10	-141.532	535.575	0.011
	100	15	-140.191	534.826	0.011
Ciclohexano (1), benceno (2)	10	5	-328.772	496.326	0.181
	50	10	-195.809	354.687	0.163
	100	15	-368.590	623.895	0.161
Benceno (1), DMAC (2)	10	5	312.587	580.711	41.501
	50	10	858.761	384.556	41.474
	100	15	13.001	848.783	40.339

Para los tres sistemas de la Tabla 7., se observa que no es necesario hacer 100 iteraciones con una población de 15 individuos, ya que con 50 iteraciones y una población de 10 individuos el error permanece igual.

Tabla 7. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de evolución diferencial (DE) y la función objetivo, donde se involucran las fracciones de vapor

Sistema	Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)	10	5	323.893	198.914	0.0032
	50	10	-52.114	440.490	0.0007
	100	15	-52.412	440.749	0.0007
Ciclohexano (1), benceno (2)	10	5	-353.948	414.973	0.007
	50	10	1893.263	-459.127	0.004
	100	15	1893.897	-459.112	0.004
Benceno (1), DMAC (2)	10	5	-240.745	1903.058	1.765
	50	10	-168.543	2000	1.701
	100	15	-168.543	2000	1.701

Para el sistema uno, es muy evidente que el error disminuye considerablemente aumentando las iteraciones y el tamaño de la población, por lo tanto, la mejor opción es con 100 iteraciones y una población de 15 individuos, al igual que para el sistema dos y tres también es la mejor opción.

Tabla 8. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de enjambre de partículas (PSO) y la función objetivo, donde se involucran las fracciones de vapor

Sistema		Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)		10	5	1422.604	-180.153	0.045
		50	10	-601.556	873.164	0.024
		100	15	2.148	399.911	0.0007
Ciclohexano (1), benceno (2)		10	5	397.215	-415.655	0.016
		50	10	454.844	-207.507	0.008
		100	15	1129.787	-404.164	0.004
Benceno (1), DMAC (2)		10	5	162.764	1837.740	2.094
		50	10	65.610	1504.618	1.991
		100	15	-270.077	1842.721	1.701

Para el primer sistema se observa que no es necesario hacer 100 iteraciones con una población de 15 individuos, ya que con 50 iteraciones y una población de 10 individuos el error permanece igual, para el sistema dos, si es necesario aumentar las interacciones a 100 y la población a 15 individuos, porque es donde da el menor error, y para el sistema tres también se selecciona lo mismo que para el sistema dos.

Tabla 9. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización Jaya y la función objetivo, donde se involucran las fracciones de vapor

Sistema		Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)		10	5	1422.604	-180.153	0.0018
		50	10	-48.098	439.328	0.0007
		100	15	-57.997	445.617	0.0007
Ciclohexano (1), benceno (2)		10	5	1662.697	-438.175	0.018
		50	10	2000	-460.653	0.014
		100	15	1662.896	-451.491	0.004
Benceno (1), DMAC (2)		10	5	-141.216	1923.892	1.73
		50	10	-165.340	1927.812	1.728
		100	15	-168.559	2000	1.701

En la Tabla 10., para los dos primeros sistemas no es necesario seleccionar 100 iteraciones y una población de 15 individuos, porque con 50 iteraciones y una población de 10 individuos, el error se mantiene constante, y por último para el sistema tres si se recomienda utilizar 100 iteraciones y una población de 15 individuos.

Tabla 10. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de evolución diferencial (DE) y la función objetivo, donde se involucra la energía libre de Gibbs

Sistema	Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)	10	5	413.994	162.376	0.002
	50	10	-19.256	417.129	0.0005
	100	15	-19.230	417.111	0.0005
Ciclohexano (1), benceno (2)	10	5	845.160	-880.212	0.408
	50	10	-814.202	2000	0.011
	100	15	-814.202	2000	0.011
Benceno (1), DMAC (2)	10	5	-796.317	5008.721	1.110
	50	10	10000	336.601	1.360
	100	15	-773.989	6127.520	1.108

Para el sistema uno, el error que es significativamente más bajo es con 100 iteraciones y una población de 15 individuos, en el sistema dos pasa que aumentando las iteraciones y la población hasta cierto punto el error aumenta, por eso se selecciona el valor intermedio de 50 iteraciones y una población de 10 individuos, para el sistema tres si se reduce el error considerablemente aumentando las iteraciones y el tamaño de la población.

Tabla 11. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización de enjambre de partículas (PSO) y la función objetivo, donde se involucra la energía libre de Gibbs

Sistema	Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)	10	5	1788.872	322.553	0.262
	50	10	1457.665	-196.713	0.0620
	100	15	-500	1051.351	0.0054
Ciclohexano (1), benceno (2)	10	5	221.911	-321.214	0.017
	50	10	635.234	-450.415	0.013
	100	15	744.304	-415.415	0.024
Benceno (1), DMAC (2)	10	5	3089.432	6031.5249	2.761
	50	10	9158.817	6996.160	2.77
	100	15	-656.526	7977.148	1.132

Para todos los sistemas de la Tabla 12., no es necesario seleccionar 100 iteraciones y una población de 15 individuos, porque con 50 iteraciones y una población 10 individuos, el error se mantiene igual.

Tabla 12. Parámetros de interacción binaria, aplicando el algoritmo de optimización Jaya y la función objetivo, donde se involucra la energía libre de Gibbs

Sistema	Iteraciones	Población	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	Error
Acetona (1), metanol (2)	10	5	-344.825	801.755	0.003
	50	10	-25.503	421.853	0.0005
	100	15	-22.224	419.344	0.0005
Ciclohexano (1), benceno (2)	10	5	155.399	-230.712	0.013
	50	10	262.745	-290.674	0.012
	100	15	-812.671	2000	0.012
Benceno (1), DMAC (2)	10	5	8616.60	209.191	1.397
	50	10	-783.322	8766.660	1.108
	100	15	-772.509	8762.592	1.108

Analizando los diferentes resultados que se muestran en las Tablas 4-12, se pueden mencionar las mejores predicciones que se generaron a partir de los datos experimentales. Para el sistema 1, fueron con el algoritmo de optimización de evolución diferencial y con la función objetivo donde se involucra la energía libre de Gibbs, con 50 iteraciones y una población de 10 individuos, mientras que para el sistema 2, la mejor predicción se obtuvo con el algoritmo de optimización de evolución diferencial y con la función objetivo donde se involucran las fracciones de vapor, con 50 iteraciones y una población de 10 individuos, por último para el sistema 3, se encontraron las mejores predicciones con el algoritmo de optimización de Jaya y la función objetivo, donde se involucra la energía libre de Gibbs, con 50 iteraciones y una población de 10 individuos.

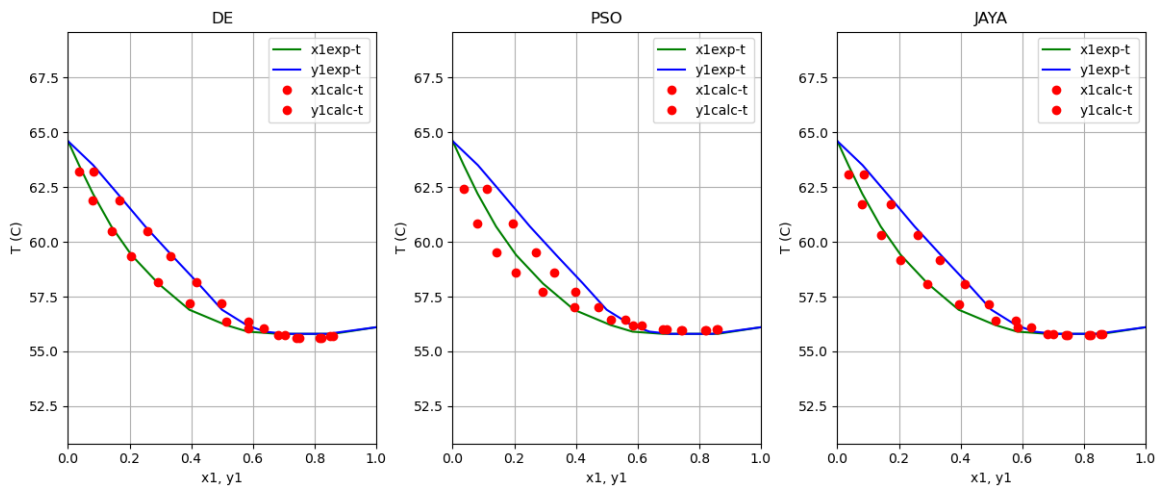


Figura 1. Comparación de las curvas de datos experimentales, con la mejor predicción calculada para el sistema 1.

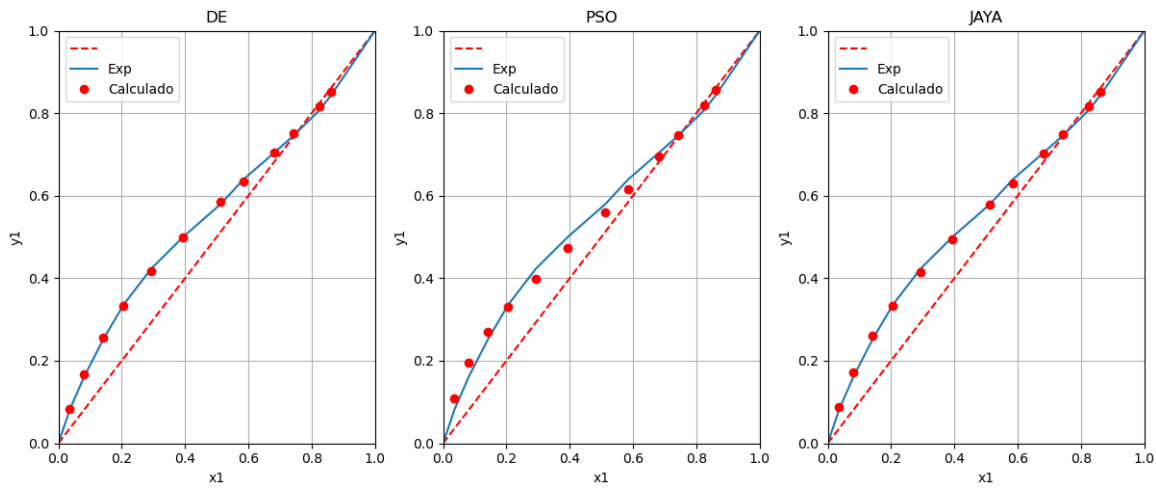


Figura 2. Diagrama de comparación para los datos experimentales de ELV, con la mejor predicción calculada para el sistema 1.

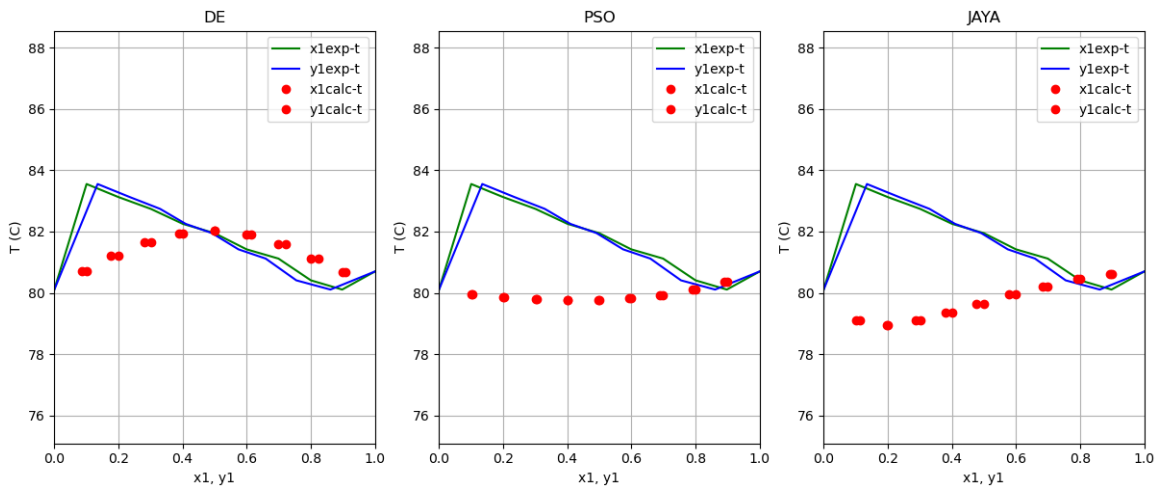


Figura 3. Comparación de las curvas de datos experimentales, con la mejor predicción calculada para el sistema 2.

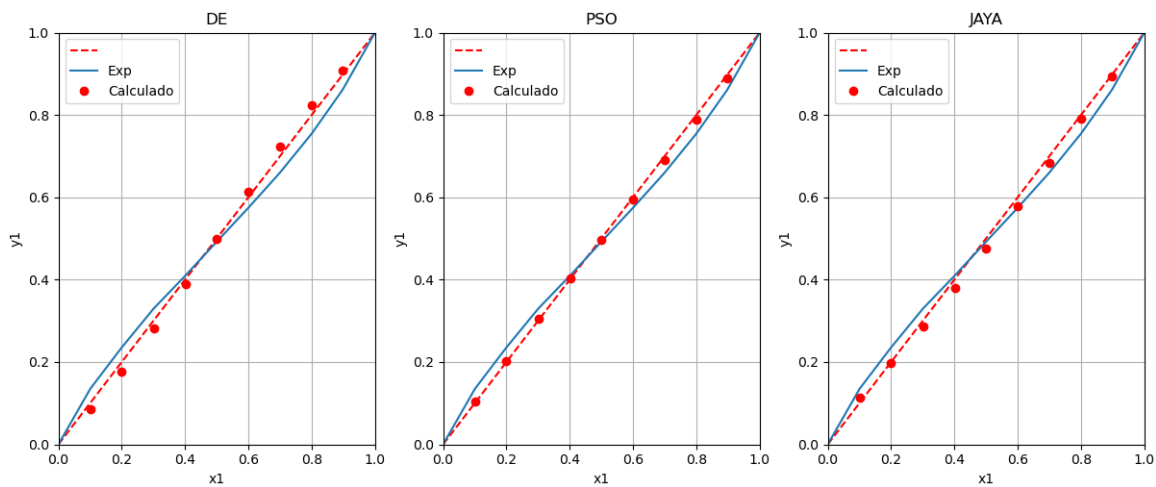


Figura 4. Diagrama de comparación para los datos experimentales de ELV, con la mejor predicción calculada para el sistema 2.

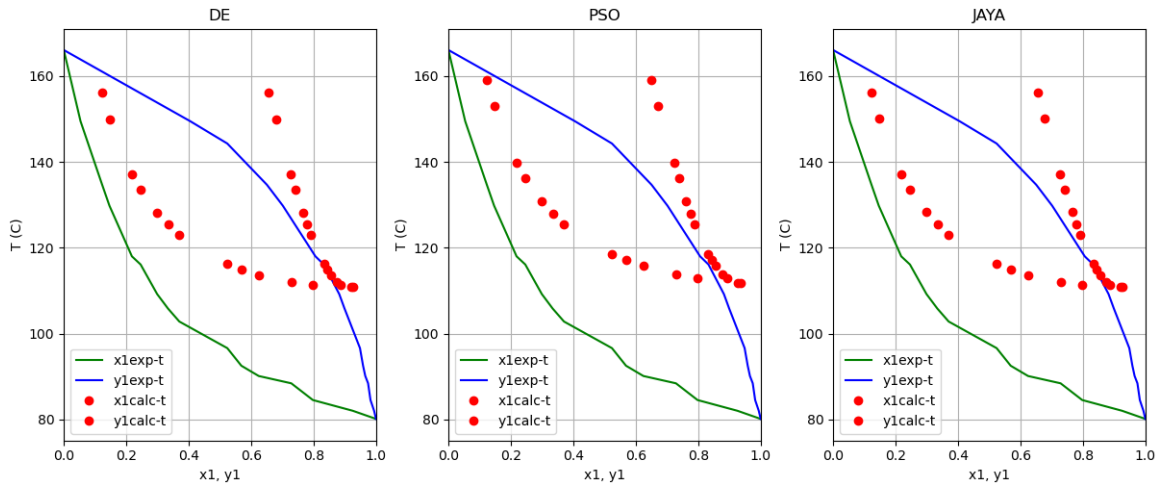


Figura 5. Comparación de las curvas de datos experimentales, con la mejor predicción calculada para el sistema 3.

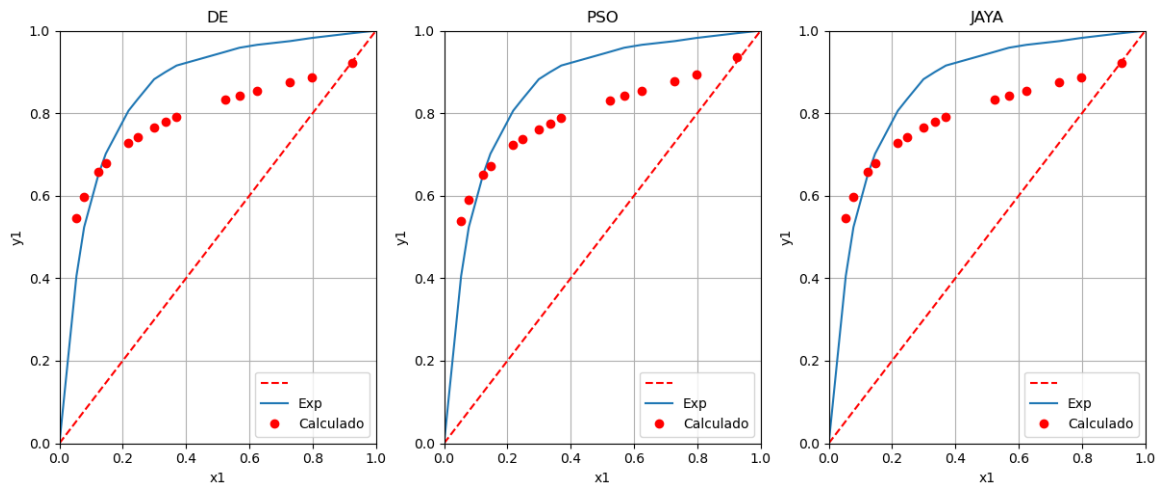


Figura 6. Diagrama de comparación para los datos experimentales de ELV, con la mejor predicción calculada para el sistema 3.

Como se puede observar en los gráficos de temperatura contra los datos de equilibrio y los gráficos de composición líquida contra fase vapor, para el primer sistema se tiene una muy buena predicción de los datos experimentales. Esto es más evidente en el primer y tercer gráfico, que son predicciones mediante el algoritmo de optimización de evolución diferencial y Jaya, respectivamente. En el segundo diagrama se logra ver una pequeña desviación de los datos calculados respecto a los datos experimentales; sin embargo, los datos de la Tabla 5 muestran que la magnitud del error no es muy grande. Para el sistema dos y el sistema tres no se obtuvieron unas buenas predicciones de los datos experimentales, con ninguno de los algoritmos de optimización metaheurística empleados y de las tres diferentes funciones objetivo, cabe mencionar que se realizaron demasiadas pruebas para estos sistemas y las gráficas no cambiaban demasiado. Incluso variando los límites de las variables de decisión, las iteraciones y el número de individuos en la población de cada uno de los algoritmos de optimización, no se logró tener una buena predicción de los datos experimentales. Esto puede deberse a las limitaciones del modelo termodinámico de Wilson, resultando incapaz de representar adecuadamente estos sistemas.

Conclusiones

Se formuló un enfoque que combina la parte teórica sobre los modelos termodinámicos y la creación de un código en lenguaje de programación a través de la plataforma Python, capaz de realizar el ajuste de datos experimentales para algunos sistemas binarios, y así predecir de la mejor manera posible los parámetros de interacción binaria del modelo de Wilson. El trabajo se validó utilizando tres sistemas binarios: acetona + metanol, ciclohexano + benceno, benceno + DMAC. Los parámetros de interacción binaria se expresaron en función de tres algoritmos de optimización: evolución diferencial, enjambre de partículas y algoritmo Jaya, que a su vez dependen de parámetros, tales como las iteraciones y el tamaño de la población, los cuales se han sintonizado para así tener un error bastante bajo en la función objetivo utilizada y poder obtener los parámetros de interacción binaria óptimos, que hacen que el modelo matemático se ajuste de la mejor manera posible a los datos experimentales. También los parámetros de interacción binaria se expresaron en función de tres funciones objetivo que involucran distintas variables: los coeficientes de actividad, fracción de vapor, y energía libre de Gibbs.

En general, los parámetros de interacción binaria predichos, mediante la aplicación de algoritmos de optimización metaheurística y distintas funciones objetivo, mostraron para el sistema 1 muy buena concordancia con los calculados mediante datos experimentales, pero para el sistema 2 y 3 presenta la mayor disparidad en términos de los datos experimentales. La observación sugiere que el modelo termodinámico de Wilson podría ser menos refinado para tales sistemas con un comportamiento de sus datos experimentales relativamente difícil de predecir.

Dado que no se logró en la mezcla 2 y 3 una buena predicción de los datos experimentales, por ende, el modelo de Wilson no es capaz de predecir estas sustancias dado que puede ser un modelo sencillo para dichas mezclas. Podemos decir que el modelo de Wilson empleando el algoritmo de optimización de evolución diferencial y Jaya son capaces de tener una buena predicción.

Bibliografía

- Yeo, Y. K. (2018). Chemical Engineering Computation with MATLAB®. Amsterdam University Press.
- Orejel, J. F., & González, R. (2008). Solución Matricial de Modelos para Cálculo de Equilibrio Líquido-Vapor. Información Tecnológica, 19(3), 51–58.
- Smith, J., Van Ness, H., & Abbott, M. (2007). Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. México: McGraw Hill.
- Tosun, I. (2012). The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria. Elsevier, Second Edition.
- Suppes, G.J., 2002. Selecting thermodynamic models for process simulation of organic VLE and LLE systems, The University of Missouri-Columbia.
- Amer H.H.; Paxton R.R.; van Winkle M.: Vapor-liquid equilibria. Ind.Eng.Chem. 48 (1956) 142-146.