



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas – Programa de Magíster
en Ciencias con Mención en Física

Solubilidad de gases en líquidos iónicos usando datos termodinámicamente consistentes y redes neuronales artificiales

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con mención en
Física

ELÍAS NICOLÁS FIERRO ANTIPI
Concepción – Chile
2016

Profesor Guía: Dr. Claudio Faúndez Araya
Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Concepción

*Dedicado a:
Daniela y Dante,
Camila y Begoña,
Héctor y Herminda,
y a Pequeño.*

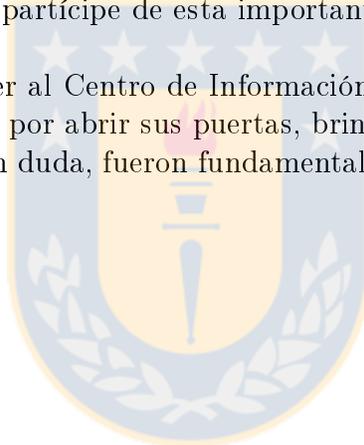


Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente al Dr. Claudio Faúndez por darme la oportunidad de participar en esta investigación guiándome durante todo este proceso. Gracias a su paciencia, conocimiento y experiencia fue posible el desarrollo de esta Tesis.

Agradecer a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica *CONICYT*, por el financiamiento recibido a través del proyecto *FONDECYT* N°1150802 haciéndome partícipe de esta importante investigación.

Finalmente agradecer al Centro de Información tecnológica *CIT* dirigido por el Dr. José Valderrama, por abrir sus puertas, brindar la información necesaria y otorgar consejos que, sin duda, fueron fundamentales para finalizar con éxito esta Tesis.



Resumen

En el presente trabajo de tesis se evalúa el método de *redes neuronales artificiales* para la estimación de la solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases y líquidos iónicos (LI). Los gases utilizados son el ácido sulfídrico y distintos refrigerantes. Los datos para el modelado son extraídos de la literatura y se someten al estricto test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* utilizando el modelo termodinámico de la ecuación de estado de *Peng-Robinson* con la regla de mezcla propuesta por *Kwak-Mansoori*. Finalmente, se considera un conjunto acotado de datos y se les aplica método de la *Ley de Henry* para luego comparar dichos resultados con los obtenidos mediante el método de *redes neuronales artificiales*. De esta manera se demuestra la capacidad de las redes neuronales artificiales para estimar la solubilidad de sistemas binarios $H_2S + LI$ y *Refrigerantes + LI*.

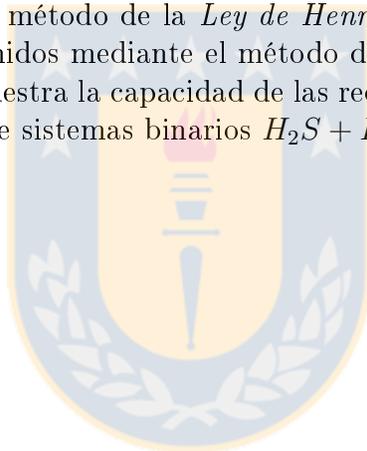


Tabla de Contenido

Agradecimientos	ii
Resumen	iii
Tabla de Contenido	iv
Lista de figuras	vii
Lista de Tablas	vii
1. Introducción	1
2. Ácido Sulfhídrico y Refrigerantes	6
2.1. Introducción	6
2.2. Ácido Sulfhídrico (H_2S)	6
2.2.1. Contaminación del aire	6
2.2.2. Propiedades del (H_2S)	7
2.2.3. Daño a la salud producido por el H_2S	8
2.2.4. H_2S y Líquidos iónicos	9
2.3. Gases refrigerantes	11
2.3.1. Fluido frigorífero	11
2.3.2. Refrigerantes y la capa de ozono	12
2.3.3. Refrigerantes y líquidos iónicos	13
3. Líquidos iónicos	15
3.1. Introducción	15
3.2. Sales líquidas	15
3.3. Líquidos iónicos como disolventes verdes	16
3.4. Líquidos iónicos en la actualidad	18
3.5. Capacidad de captura de gases utilizando líquidos iónicos	19
4. Solubilidad	20
4.1. Sistemas, componentes y fases	20
4.2. Mezclas y disoluciones	21
4.3. Solubilidad	21
4.4. Energía libre de Gibbs y potenciales químicos	22

4.5.	Potencial químico a Temperatura constante	23
4.6.	Ecuación general de la termodinámica para el estudio de la Solubilidad	24
4.7.	Fugacidad	25
4.8.	Equilibrio de los solutos y Ley de Henry	27
4.8.1.	Ley de Henry corregida para altas concentraciones	28
5.	Consistencia Termodinámica	30
5.1.	Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem	30
5.2.	Test de consistencia Termodinámica de datos de Equilibrio Líquido-Vapor.	32
5.3.	Mezcla binaria gaseosa a temperatura constante	33
6.	Ecuaciones de Estado	35
6.1.	Variables termodinámicas	35
6.2.	Ecuaciones de estado cúbicas	37
6.3.	EdE de Peng-Robinson (PR)	39
6.4.	Regla de mezcla	40
6.5.	Regla de mezcla de Kwak y Mansoori (KM)	41
6.6.	Procedimiento de cálculo utilizando el método de la EdE	42
7.	Métodos de redes neuronales artificiales	44
7.1.	Inteligencia artificial	44
7.1.1.	Sistema nervioso	45
7.2.	Neurona Artificial	46
7.3.	Modelos de neuronas	46
7.3.1.	Neuronas de McCulloch-Pitts	46
7.3.2.	Perceptrón	47
7.3.3.	Adaline	49
7.3.4.	Esquemas de aprendizaje	50
7.4.	Perceptrón multicapa	51
7.4.1.	Descripción matemática del modelo	51
7.4.2.	Funciones de activación para el perceptrón multicapa	52
7.5.	Algoritmo de Retropropagación del error	53
7.5.1.	Deficiencias del algoritmo de aprendizaje	54
7.5.2.	Algoritmo de aprendizaje Levenberg-Marquardt	54
7.6.	Procesos de aprendizaje del perceptrón multicapa	55
8.	Resultados	57
8.1.	Aplicación del Test de Consistencia de Gibbs-Duhem	58
8.1.1.	Resultados del test de Consistencia aplicado a sistemas compuestos por H_2S y LI	61
8.1.2.	Resultados del test de Consistencia aplicado a sistemas compuestos por Refrigerantes y LI	70
8.2.	Aplicación del método de RNA	80

8.2.1. Resultados de la RNA para los sistemas $H_2S + LI$	82
8.2.2. Resultados de la RNA para los sistemas Refrigerantes+LI	84
8.3. Estimación de la solubilidad utilizando la Ley de Henry	86
8.3.1. Estimación de la solubilidad de sistemas <i>Refrigerantes + LI</i> utilizando el método de la Ley de Henry	89
9. Conclusiones	91
10. ANEXOS	94
10.1. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para la solubilidad obtenidas en el entrenamiento al aplicar el método RNA de los sistemas $H_2S + LI$	94
10.2. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para solubilidad obtenidas en la predicción al aplicar el método de la RNA para sistemas de $H_2S + LI$	104
10.3. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para solubilidad obtenidas en entrenamiento al aplicar el método de RNA a sistemas de <i>Refrigerantes + LI</i>	107
10.4. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para la solubilidad obtenidas en predicción al aplicar el método de RNA a sistemas de <i>Refrigerantes + LI</i>	116
10.5. Desviaciones absolutas individuales de la solubilidad obtenidas al aplicar el método de la Ley de Henry a sistemas $H_2S + LI$	119
10.6. Desviaciones absolutas individuales de la solubilidad obtenidas al aplicar el método de la Ley de Henry a sistemas <i>Refrigerantes + LI</i>	123
10.7. Trabajos presentados	126

Índice de figuras

2.1. Estructura química del H_2S	7
2.2. Origen del H_2S	8
3.1. Estructura química de los líquidos iónicos	16
3.2. Proceso Diels-Álder	17
3.3. Investigación sobre líquidos iónicos	18
4.1. Comportamiento de la Solubilidad	27
6.1. Propósitos de las EdE	37
7.1. Neurona biológica	45
7.2. Unidad de proceso	46
7.3. Neurona McCulloch-Pitts	47
7.4. Neurona tipo perceptrón	48
7.5. Discriminación de clases	49
7.6. Esquemas de aprendizaje	50
7.7. Perceptrón multicapa	51
8.1. Desarrollo de la investigación	57
8.2. Procedimiento test de las áreas	60
8.3. Datos declarados TC	61
8.4. Datos $H_2S + LI$ declarados NCC	62
8.5. Datos $H_2S + LI$ declarados TI	62
8.6. Distribución de resultados para mezclas $H_2S + LI$	63
8.7. Datos <i>Refrigerantes + LI</i> declarados TC	70
8.8. Datos <i>Refrigerantes + LI</i> declarados NCC	71
8.9. Datos <i>Refrigerantes + LI</i> declarados TI	71
8.10.	72
8.11. Arquitectura de la RNA utilizada en esta tesis	80
8.12. Entrenamiento RNA	81
8.13. Arquitecturas 6-N-1	82
8.14. Desviaciones relativas en el entrenamiento	83
8.15. Desviaciones relativas en predicción	83
8.16. Arquitecturas 6-N-1 para sistemas <i>Refrigerantes + LI</i>	84
8.17. Desviaciones relativas en entrenamiento para sistemas <i>Refrigerantes+LI</i>	85

8.18. Desviaciones relativas en predicción para sistemas <i>Refrigerantes</i> + <i>LI</i>	85
8.19. Desviaciones individuales obtenidas con la ley de Henry	87
8.20. Comparación con RNA para datos de mezclas $H_2S + LI$	88
8.21. Desviaciones individuales obtenidas con la ley de Henry para siste- mas <i>Refrigerantes</i> + <i>LI</i>	89
8.22. Comparación con RNA para datos de mezclas <i>Refrigerantes</i> + <i>LI</i> :	90



Índice de tablas

2.1. Propiedades físicas del H_2S	7
2.2. Publicaciones relacionadas con mezclas de $H_2S + LI$	10
2.3. Aplicaciones y usos de algunos refrigerantes	11
2.4. Algunas propiedades de los refrigerantes	12
2.5. Trabajos entorno al estudio de la solubilidad de Refrigerantes en líquidos iónicos	14
3.1. Propiedades de los líquidos iónicos	17
3.2. Propiedades de los líquidos iónicos	19
6.1. EdE cúbicas	38
8.1. Mezclas $H_2S + LI$ utilizadas es esta tesis	64
8.2. Detalle de resultados obtenidos al aplicar el test de áreas a mezclas $H_2S + LI$	67
8.3. Mezclas <i>Refrigerantes</i> + LI utilizadas en esta tesis	73
8.4. Detalle de los resultados obtenidos al aplicar el test de la área a sistemas <i>Refrigerantes</i> + LI	76
8.5. Criterio de la RNA	81
8.6. Constantes de Henry para sistemas $H_2S + LI$	86
8.7. Constante de Henry H_1	89

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años el cambio climático y los posibles mecanismos para su mitigación han sido un foco importante de investigación. Las emisiones de gases, por parte de la industria, han alcanzado una especial relevancia, por ser responsables de la destrucción de la capa de ozono y del efecto invernadero que produce el conocido calentamiento global. Esto ha generado importantes cambios en la legislación de los países en *pro* de un desarrollo sustentable y amigable con el medio ambiente.

Los gases contaminantes son principalmente hidrocarburos como el dióxido de carbono (CO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x) y ácido sulfhídrico (H_2S). El H_2S es un gas incoloro e invisible pero que se puede percibir por su olor a bajas concentraciones. Es conocido por su alta toxicidad y característico olor a huevos podridos. A pesar de que sólo el 10 % del H_2S es de origen artificial, este gas es un problema latente en procesos industriales causando daños y muertes con relativa frecuencia.

Entre otros gases importantes por su nocividad están los gases frigoríficos también conocidos como *refrigerantes*. Estos gases son utilizados en la transmisión de calor que, en un sistema de refrigeración, absorbe calor a baja temperatura y presión, cediéndolo a una temperatura y presión más elevada. Este proceso tiene lugar, generalmente, en los cambios de fase del fluido. Dentro de los principales efectos nocivos de los refrigerantes están la destrucción de la capa de ozono y contribuir en el efecto invernadero del planeta.

En este nuevo escenario los principales objetivos de la industria y la ingeniería química son reducir, tanto las emisiones de gases contaminantes como el consumo de energía en los diferentes procesos [75]. Para esto, los datos experimentales son esenciales durante la fase de selección, donde se debe comparar las eficiencias de diferentes sustancias. El desarrollo de nuevas tecnologías y la aparición de nuevas sustancias han motivado el interés de los investigadores respecto a la obtención de datos termodinámicos en la industria de la simulación [56]. Por suerte, el número de sustancias químicas que podrían sustituir las actuales es muy alto, pero esto implica un extenso y costoso trabajo experimental [11].

Dentro de los posibles sustitutos a las sustancias contaminantes están las mezclas binarias entre líquidos iónicos y Gases. Los líquidos iónicos (LI), consisten en un pequeño anión inorgánico y un gran catión orgánico asimétrico. Se caracterizan por su no inflamabilidad, alta estabilidad térmica, baja presión de vapor, temperatura de fusión por debajo de los 373,15 K y reciclabilidad, evitando las emisiones a la atmósfera, por lo que se les considera como *disolventes verdes* [34]. Los LI junto con varios gases han encontrado cada vez mayores aplicaciones en la ingeniería química [58]. Por ejemplo, en los ciclos de absorción las mezclas de LI + Refrigerantes son una excelente alternativa a los problemas de toxicidad, cristalización y corrosividad producidas por otras sustancias [75][46][34].

En particular, el estudio de la solubilidad de gases en LI es una información relevante para los procesos de separación de gases usando el LI como disolvente [63]. El control de las emisiones de gases contaminantes mediante su captura y almacenamiento o mediante mecanismos que minimicen su emisión a cobrado una gran importancia económica, tecnológica y medioambiental [27]. Recientemente, las investigaciones han mostrado que los LI hidrófilos interactúan químicamente con gases contaminantes a presión atmosférica. Esto significa que los LI poseen una alta capacidad de captura de gases como el H_2S y refrigerantes.

Los estudios sobre la captura de gases de sulfuro de hidrógeno utilizando líquidos iónicos a presiones bajas y moderadas han recibido atención en la literatura. Pomelli et al. (2007) reporta que la alta solubilidad del H_2S en LI sugiere una interacción específica entre ambas sustancias [60]. Jou et al. (2007) presenta datos experimentales de solubilidad de H_2S en $[bmin][PF_6]$ para 5 temperaturas en el rango de $298K - 403K$ [39]. Rahmati-Rostami et al. (2009) presenta las solubilidades de H_2S en los líquidos iónicos: $[hmim][PF_6]$, $[hmim][BF_4]$ y $[hmim][Tf_2N]$ [62]. Jalili et al. (2009) reporta la solubilidad del H_2S en tres líquidos iónicos: $[bmim][PF_6]$, $[bmim][PF_4]$ y $[bmim][Tf_2N]$ [37]. Recientemente, Ahmadi et al. (2015) predice la solubilidad de sulfuro de hidrógeno en 11 líquidos iónicos [2]. Los autores demostraron que la mayoría de los líquidos iónicos tienen una alta solvencia para capturar H_2S .

En la literatura, también se han reportado estudios sobre la captura de gases refrigerantes por LI cuyos resultados han recibido atención. Shiflett y Jokozeki (2006a) reportan datos de presión-temperatura-concentración ($P - T - x$) de siete refrigerantes ($R - 23$, $R - 32$, $R - 125$, $R - 134a$, $R - 143a$, y $R - 125a$) en los LI: $[bmin][PF_6]$ y $[bmin][BF_4]$ [73]. Shiflett y Jokozeki (2006) publican las solubilidades experimentales de $R - 41$, $R - 161$ y $R - 134$ en $[bmin][PF_6]$ [72]. Shiflett et al. (2006) también reportan datos $P - T - x$ de refrigerantes en 19 LI [71]. Kumelan et al. (2008) presenta datos experimentales de la solubilidad de $R - 14$ en $[hmin][Tf_2N]$ [41]. Ren y Scurto (2009) presenta las solubilidades experimentales de R-134a en cuatro LI ($[emin][Tf_2N]$, $[hmin][Tf_2N]$, $[hmin][BF_4]$ y $[hmin][PF_6]$) [63]. Dong et al. (2011) publican datos $P - T - x$ del $R - 32$ y

$R - 152$ en dos LI: $[bmin][TfO]$ y $[emin][TfO]$ [14]. Liu et al. (2015) reportan las solubilidades de los gases refrigerantes $R - 161$ y $R - 143$ en $[hmin][Tf2N]$. Recientemente Liu et al. (2016) reportan las solubilidades de $R - 32$, $R - 245fa$, $R - 227$ y $R - 236fa$ en LI Phosphonium-bases [46].

La información proporcionada en estos trabajos permite el diseño de LI de alto rendimiento, sin embargo, estos datos están propensos a inexactitudes propias de la medición experimental por lo que es necesario *testear* con algún método su fiabilidad [46][76].

Un método que permite determinar si un conjunto de datos experimentales es termodinámicamente consistente son los llamados *test de consistencia*, los cuales utilizan relaciones termodinámicas. La relación termodinámica comúnmente utilizada para estudiar la consistencia de datos de equilibrio de fase es la ecuación fundamental de *Gibbs-Duhem* [76]. Numerosos trabajos han sido reportados sobre consistencia termodinámica en la literatura para diferentes sistemas [76] [79][54] [78][19][22].

En un test de consistencia termodinámica, además de las relaciones termodinámicas, es necesaria la elección modelos termodinámicos como por ejemplo, las denominadas *Ecuaciones de Estado* (EdE). Las EdE ocupan un lugar importante dentro de las técnicas de modelado de propiedades termodinámicas. Gran parte de la investigación entorno al modelado termodinámico en los últimos años se ha dedicado al desarrollo y prueba de EdE para calcular y correlacionar las propiedades termofísicas de componentes puros y mezclas. Las EdE se han aplicado a datos de gases como H_2S y refrigerantes y a sistemas compuestos por $H_2S + LI$ y *refrigerantes + LI* entre otras sustancias. Freitas et al. (2013) modelan datos Equilibrio Líquido-Vapor de sistemas binarios compuestos por LI + gas a alta presión con EdE cúbicas [24]. Recientemente, Hekayati et al. (2016) investigan la precisión que tienen cuatro EdE basadas teoría en *lattice-hole* en el modelado y la correlación de la densidad del líquido de refrigerantes puros [30].

Si bien estos modelos termodinámicos poseen una incertidumbre aceptable, requieren la determinación de una gran cantidad de parámetros. El ajuste de estos no permite asegurar que se haya obtenido el mejor conjunto de parámetros. Esto ha planteado la necesidad de nuevas técnicas para la predicción de datos [11].

El desarrollo de herramientas numéricas como las *Redes Neuronales Artificiales* (RNA) han mostrado ser una buena alternativa frente a los modelos termodinámicos convencionales gracias a su gran capacidad de predicción y errores dentro de las incertidumbres experimentales. En el último tiempo han sido reportadas correlaciones de propiedades termodinámicas de LI utilizando el método de las RNA [11]. Valderrama et al. (2011) utilizan las RNA y el concepto de *índice de conectividad* de masas para correlacionar y predecir la capacidad calorífica a presión constante de LI [77]. En otro trabajo, Faúndez et al. (2014) utilizan las RNA

para predecir la solubilidad de datos de amonio en LI [21]. Las RNA también han sido utilizadas para estimar propiedades termodinámicas de gases refrigerantes. Chouai et al. (2002) utilizan el método de las RNA para representar datos Presión-Volumen-Temperatura, entalpías, entropías y capacidades caloríficas [11] de gases refrigerantes. Recientemente, Deng et al. (2016) utilizan una RNA basada en el algoritmo genético para predecir el punto de ebullición normal de 16 grupos moleculares de refrigerantes [13].

El objetivo general de esta tesis es evaluar el método de redes neuronales artificiales para estimación de la solubilidad de mezclas binarias $H_2S + LI$ y *Refrigerante + LI* utilizando datos termodinámicamente consistentes.

Para alcanzar el objetivo general de esta tesis, fueron propuestos los siguientes objetivos específicos:

- Implementar una completa base de datos de solubilidad de $H_2S + LI$ y *Refrigerantes + LI* para distintas presiones y temperaturas obtenidas de la literatura.
- Implementar un programa para la aplicación del test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* utilizando la ecuación de estado de *Peng-Robinson* con regla de mezcla de *Kwak-Mansoori*.
- Utilizar los datos experimentales declarados *termodinámicamente consistentes* y *no completamente consistentes*.
- Implementar un programa para aplicar el método de redes neuronales artificiales.
- Estimar la solubilidad de datos de mezclas binarias $H_2S + LI$.
- Estimar la solubilidad de datos de mezclas binarias *Refrigerante + LI*.
- Comparar los resultados obtenidos con redes neuronales artificiales con las obtenidas con el método de *Ley de Henry* para un conjunto acotado de datos.

El desarrollo de esta tesis se ha organizado como sigue (ver índice general).

En el capítulo 2 se presentan los gases contaminantes, que junto a los líquidos iónicos, constituirán las mezclas binarias utilizadas en esta tesis. Además se muestran las propiedades físicas del H_2S y de los *refrigerantes* y se analizan sus principales daños al medio ambiente.

En el capítulo 3 se describen las principales características de los líquidos iónicos como *disolventes verdes*. Además, se mencionan sus aplicaciones y se presentan

las mezclas binarias utilizadas en el presente trabajo.

En el capítulo 4 se define la solubilidad y se hace una breve descripción sobre el formalismo de la termodinámica para mezclas y soluciones. Finalmente se presenta la *Ley de Henry* como método convencional para estimar la solubilidad.

En el capítulo 5 se presenta el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* y los criterios utilizados en esta tesis para determinar qué sustancias aprueban dicho test.

En el capítulo 6 se describe el modelo termodinámico de ecuación de estado necesario para la aplicación del test de consistencia de *Gibbs-Duhem*. Se presenta la ecuación de estado utilizada en esta tesis y su respectiva regla de mezcla.

En el capítulo 7 se hace una completa revisión del método de redes neuronales artificiales. Además se mencionan los primeros modelos de neuronas artificiales y se presenta el modelo utilizado en esta tesis.

En el capítulo 8 se muestran los resultados obtenidos al aplicar el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* a los datos de solubilidad de las mezclas binarias $H_2S + LI$ y *refrigerantes + LI*. Luego se muestran los resultados de la estimación de la solubilidad utilizando el método de redes neuronales artificiales y se compara con los obtenidos utilizando la Ley de Henry.

La tesis finaliza con el listado de conclusiones obtenidas, donde se menciona la efectividad del método de redes neuronales artificiales para la estimación de datos de solubilidad de mezclas binarias de $H_2S + LI$ y *Refrigerantes + LI* para un amplio intervalo de presiones y temperaturas.

Capítulo 2

Ácido Sulphídrico y Refrigerantes

2.1. Introducción

En este capítulo se presentan las principales características del ácido sulfhídrico y los gases refrigerantes. Se estudian sus propiedades y los principales daños que producen estos gases. También se analiza las mezclas binarias compuestas por estos gases y líquidos iónicos y cómo la utilización de estas mezclas podrían disminuir los efectos negativos del ácido sulfhídrico y los refrigerantes en el entorno.

2.2. Ácido Sulphídrico (H_2S)

2.2.1. Contaminación del aire

Los contaminantes del aire son sustancias que, cuando están presentes en la atmósfera, afectan de manera adversa la salud de humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañando materiales e interfiriendo negativamente en la vida y entorno. Con el desarrollo de la industria se han acrecentado las emisiones por fuentes urbanas e industriales de contaminantes atmosféricos. Estos gases contaminantes son principalmente *Hidrocarburos* dentro de los que podemos destacar:

- **Dióxido de Carbono (CO_2):** Este gas es uno de los principales responsables del *efecto invernadero* terrestre.
- **Óxidos de azufre (SO_x):** Causante de la *acidificación* de lagos y problemas respiratorios en los seres humanos.
- **Óxidos de Nitrógeno (NO_x):** Causantes del *esmog fotoquímico* y *acidificación*.
- **Ácido Sulphídrico (H_2S):** Gas muy *tóxico* y maloliente.

La importancia del SO_2 y el H_2S se reconoció desde el principio de la historia de la contaminación del aire a causa de sus graves efectos en las plantas y en la salud en el caso del SO_2 , y por el desagradable olor del H_2S a concentraciones

muy bajas. Se han llevado extensos trabajos para reducir el SO_2 y el H_2S en las corrientes de gases industriales en una amplia gama de concentraciones, utilizando los denominados *procesos de recuperación*[31].

2.2.2. Propiedades del (H_2S)

El H_2S es un gas incoloro e invisible, pero puede percibirse por su olor a concentraciones muy bajas. Su característico olor a *huevos podridos* a hecho que se le conozca también como *gas de alcantarilla*. En la Figura 2.1 se muestra la estructura química del H_2S .

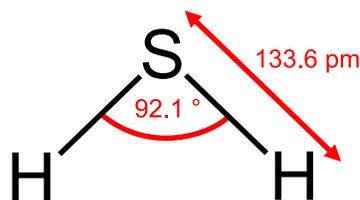


Figura 2.1: **Estructura química del H_2S** . Fuente: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_sulfh%C3%ADdrico

El H_2S insensibiliza los nervios del olfato a partir de una concentración de 100 ppm, esto significa que no somos capaces de oler a estos niveles de concentración. El H_2S puede provocar la muerte de forma inmediata en concentraciones superiores a 1000 ppm. Otra característica de este gas es que es más pesado que el aire acumulándose en las zonas más bajas cercanas al suelo. Además es altamente inflamable generando atmósferas explosivas al combinarse con aire y si hay presencia de humedad puede corroer metales debido a la formación de *ácido sulfúrico*[12]. En la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades física del H_2S .

Tabla 2.1: **Propiedades físicas del H_2S** : Algunas propiedades físicas importantes para procesos industriales del H_2S . Fuente: Elaboración propia.

Propiedades	Valores
Temperatura de ignición	270°C
Presión de vapor	18.100 hPa (a 20°C)
Peso molecular	34.08 $\frac{g}{mol}$
Densidad	0.002 $\frac{g}{mL}$
Punto de fusión	-86.6 °C
Punto de ebullición	-60.2°C

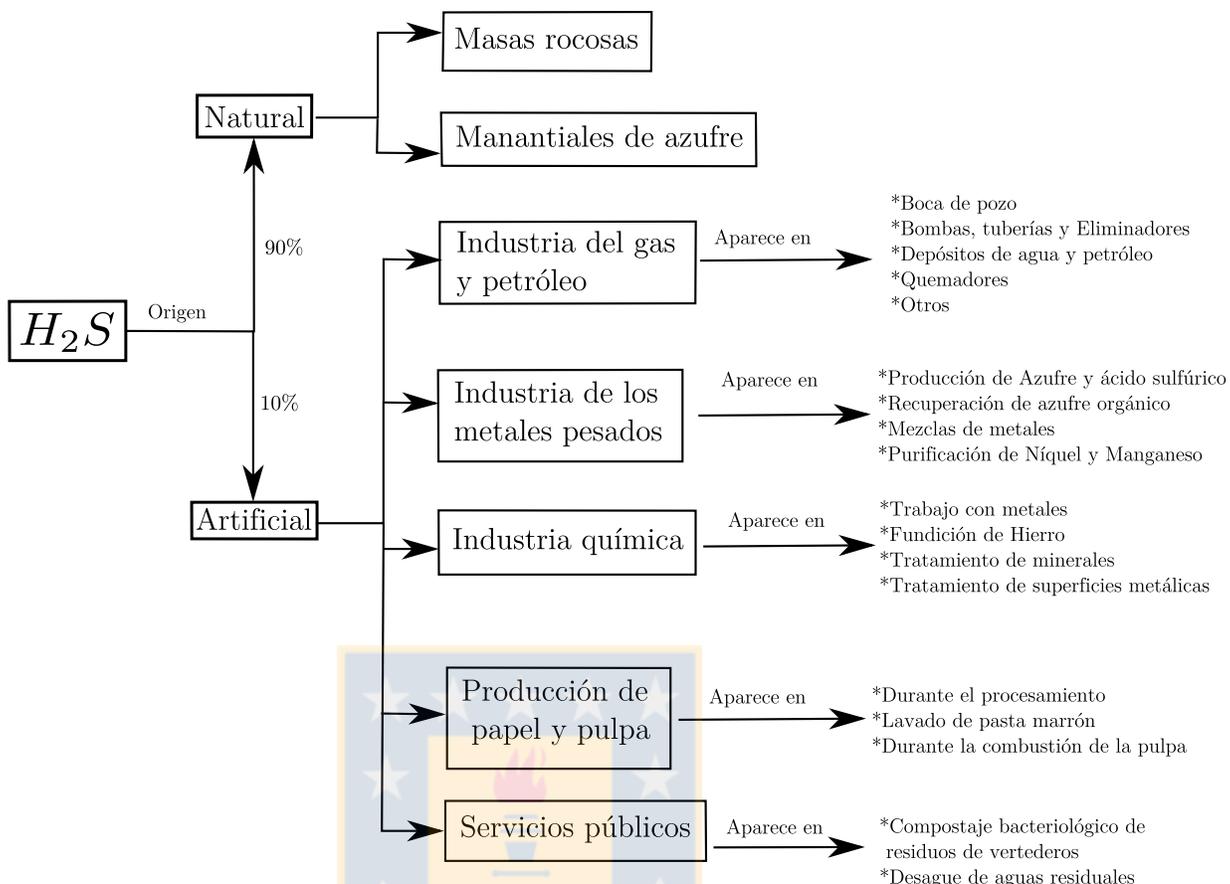


Figura 2.2: **Origen del H_2S** : Información detallada sobre el H_2S en los procesos industriales. Fuente: Elaboración propia.

2.2.3. Daño a la salud producido por el H_2S

El 90% del H_2S aparece en la naturaleza, por ejemplo en masas rocosas o manantiales de *azufre*. El 10% restante es el resultado de, por ejemplo, descomposición bacteriológica de materiales orgánicos en una planta de *biogás* donde deriva el refinado de petróleo y gas entre otros. Aparece en procesos de la industria química como la producción de papel, pulpa y pesticidas [12]. En la Figura 2.2 se muestra un esquema con información detallada sobre el H_2S en los procesos industriales.

Respecto al riesgo asociado al H_2S el director comercial global de la Industria química e industria del gas y el petróleo *DRAGER* comenta:

“... El H_2S es uno de los gases más peligrosos en el ámbito de la industria del gas y el petróleo. Hoy en día la exposición al H_2S causa daños e incluso muertes con relativa frecuencia. Por este motivo es tan importante contar una formación adecuada para saber como detectarlo, protegerse y saber que hacer en caso de exposición a concentraciones muy altas ...” [12]

La *ATSDR* (agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades) en su *resumen de salud pública* de julio del 2006 analiza los efectos de este nocivo gas. Destaca que el H_2S entra en el cuerpo principalmente a través del aire que se respira. Incluso, cantidades pequeñas pueden entrar a través de la piel, sin embargo los científicos no tienen mayor información sobre los verdaderos efectos cuando hay contacto con la piel. Las exposiciones breves a concentraciones altas de H_2S (500 ppm) pueden producir pérdida del conocimiento. En la mayoría de los casos, la persona parece recuperar el conocimiento sin sufrir otros efectos, aunque se han reportado casos donde los efectos son permanentes o de largo plazo, como por ejemplo dolores de cabeza, lapsos de concentración, mala memoria y alteración de las funciones motoras [5].

2.2.4. H_2S y Líquidos iónicos

El H_2S es un gas altamente peligroso que está presente en importantes procesos industriales. En los últimos años se han publicado muchos trabajos sobre la solubilidad de mezclas binarias entre *líquidos iónicos* y gases de interés en el campo de la contaminación como el H_2S . En la Tabla 2.2 se muestran algunos trabajos publicados en revistas de corriente principal que reportan datos experimentales utilizados en esta Tesis. La importancia del estudio de este tipo de mezclas radica en el poder solvente y la capacidad de ajuste de la *hidrofobicidad* de los *líquidos iónicos*, pudiendo emplear estas sustancias como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases [9]. Dentro de las importantes conclusiones respecto al comportamiento de estas mezclas binarias esta, por ejemplo, que la *solubilidad* y *coeficiente de difusión* del H_2S en *líquidos iónicos* son mayores que las del CO_2 [74]. Esta cualidad hace posible la separación de CO_2 y H_2S entre sí especialmente a altas temperaturas, condiciones donde el procedimiento de destilación tradicional no funciona [38].

Tabla 2.2: **Publicaciones relacionadas con mezclas de $H_2S + LI$** : Algunas investigaciones sobre mediciones experimentales de datos de solubilidad de H_2S y *líquidos iónicos*. Fuente: Elaboración propia.

Autores	Mezcla
Jalili et al. [36]	$H_2S + [bmin][PF_6]$
	$H_2S + [bmin][BF_4]$
	$H_2S + [bmin][TF_2N]$
Jou y Mather [39]	$H_2S + [bmin][PF_6]$
Rahmati et al [62]	$H_2S + [hmin][PF_6]$
	$H_2S + [hmin][BF_4]$
	$H_2S + [hmin][TF_2N]$
Shokouhi et al [74]	$H_2S + [hemin][BF_4]$
Jalili(2) et al [35]	$H_2S + [Emin][EtSO_4]$
Jalili(3) et al[38]	$H_2S + [C_8min][TF_2N]$
Sakhaeinia et al[68]	$H_2S + [Hoemin][PF_6]$
	$H_2S + [Hoemin][OTf]$
	$H_2S + [Hoemin][TF_2N]$



2.3. Gases refrigerantes

2.3.1. Fluido frigorífero

Se denomina *fluido frigorífero* o *refrigerante* al fluido utilizado en la transmisión de calor que, en un sistema de refrigeración, absorbe calor a bajas temperaturas y presión, cediéndolo a temperatura y presión más elevada. Este proceso tiene lugar, generalmente, en los cambios de fase del fluido [4].

Para que un líquido pueda ser utilizado como refrigerante debe reunir propiedades termodinámicas y físicas. El refrigerante ideal, sería aquél que fuera capaz de descargar todo el calor que absorba por medio de un sistema mecánico. En la Tabla 2.3 se muestran algunos refrigerantes y sus aplicaciones. Dentro de las propiedades termodinámicas necesarias para que una sustancia puede ser utilizadas como *refrigerante* podemos destacar las siguientes[17]:

- **Presión:** Debe operar con presiones positivas con respecto a la *presión atmosférica*.
- **Temperatura:** Debe tener una *temperatura crítica* por arriba de la temperatura de *condensación*. Debe tener una temperatura de congelación por debajo de la temperatura del evaporador y finalmente su *temperatura de ebullición* debe ser baja.
- **Volumen:** Debe tener un valor bajo de *volumen específico* en fase vapor, y un valor alto de volumen en fase líquida.
- **Entalpía:** Debe tener un alto *calor latente* de vaporización.

Tabla 2.3: **Aplicaciones y usos de algunos refrigerantes:** Se detallan algunas aplicaciones de gases refrigerantes estudiados en esta tesis. Fuente: Elaboración propia.

	R-23	R-32	R-134a
Composición	100 % trifluorometano CHF_3	100 % difluorometano CH_2F_2	100 % 1,1,1,2-tetrafluoroethane CF_3CH_2F
Aplicación	En refrigeración a muy baja temperatura. Opera en la etapa de cascada de un sistema gracias a su baja temperatura de ebullición	En electrodomésticos y aire acondicionado residencial	En electrodomésticos, refrigeración, enfriadores centrífugos y aire acondicionado automotriz

Un *refrigerante* no debe ser una sustancia tóxica, venenosa, explosiva e inflamable. Por otro lado debe ser fácil de detectar en caso de fuga, miscible en aceite y ser un compuesto estable [17]. Cada *refrigerante* tiene propiedades que difieren de otros, tales como: puntos de ebullición, calor específico, calor latente, densidad y otros factores que afectan la capacidad del refrigerante para transferir el calor[4]. En la Tabla 2.3.1 se muestran algunas propiedades como el masa molecular M , temperatura crítica T_C , presión crítica P_C y factor acéntrico ω de los *Refrigerantes* utilizados en este estudio[1].

Tabla 2.4: **Propiedades de refrigerantes:** Se muestran algunas propiedades de los gases refrigerantes utilizadas en este trabajo. Fuente: Elaboración propia.

Componentes	$M(\frac{g}{mol})$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω
$R - 23$	70.0	299.0	48.2	0.2641
$R - 32$	52.0	351.3	57.8	0.2771
$R - 125$	120.0	339.0	36.2	0.3052
$R - 134a$	102.0	374.2	40.6	0.3269
$R - 143a$	84.0	345.9	37.6	0.2614
$R - 152a$	66.0	386.1	45.2	0.2750
$R - 161$	48.0	335.0	50.3	0.2199
$R - 41$	58.8	317.4	58.8	0.1980
$R - 14$	88.0	227.5	37.4	0.1791

2.3.2. Refrigerantes y la capa de ozono

El ingeniero norteamericano *Thomas Midgley* desarrolló los *clorofluorocarbonos* (*CFC*) en 1928 como una alternativa para el *amoníaco* (NH_3), *clorometano* (CH_3Cl) y el *dióxido de azufre* (SO_2), que son tóxicos pero que eran de uso común como *refrigerantes*[17].

Las alternativas para los *CFC* comenzaron a finales de la década de los 70 gracias a los químicos *Molina y Rowlan* en 1974, quienes revelaron el real daño que causaban estas sustancias a la *capa de ozono* [55]. La empresa multinacional *Dupont Corporation* desarrolló nuevos refrigerantes añadiendo *hidrógeno*, creando así los *hidroclorofluorocarbonos* *HCFC* [67]. Los *HCFC* tenían la característica de descomponerse antes de alcanzar la *capa de ozono*. Posteriormente se desarrollaron los *hidrofluorocarbonos* *HFC* que prescinden del *cloro* y su tiempo de vida en la atmósfera es más corto[4].

El principal problema que representan los *refrigerantes* utilizados en equipos de refrigeración y climatización en términos generales es que estas contribuyen *efecto invernadero* (*HFC* como el $R - 407C$, $R - 410A$ ó $R - 134A$). Por otro lado estas sustancias son las responsables de agotar la *capa de ozono* (*CFC* como

el $R - 11$ y $R - 12$ *HFC* como el $R - 22$)[1].

Las consecuencias de la disminución de la *capa de ozono* en la atmósfera son un aumento en la cantidad de radiación ultravioleta acrecentando los casos de cáncer a la piel, cataratas, daños en el sistema *inmunológico*, y una disminución del ritmo de crecimiento de las plantas. Además, el daño generado en la *capa de ozono* tiene consecuencias en el equilibrio de las temperaturas de la tierra ya que al disminuir el *ozono* atmosférico, la radiación ultravioleta calienta la *estratósfera*[1]. Dadas estas consecuencias, los *CFC* han sido prohibidos en países como *EE.UU*, *Canadá*, *Noruega* entre otros y los científicos han intensificado la búsqueda de *refrigerantes* menos nocivos con el entorno y de mecanismos para *atrapar* por medio de otras sustancias a los *refrigerantes* de tal forma que no queden transitando por la atmósfera.

2.3.3. Refrigerantes y líquidos iónicos

Los *refrigerantes* son sustancias de interés por sus beneficios y aplicaciones, como también por su impacto negativo en el entorno. Es por esto que en los últimos años, desde la proclamación del *protocolo de Montreal* y la evolución de marco legislativo entorno a las sustancias nocivas para medio ambiente, se ha desarrollado por parte de los científicos una intensa búsqueda de sustancias que puedan reemplazar y atrapar estas sustancias. En este sentido, sustancias como los *líquidos iónicos* han mostrado ser buenos candidatos por sus propiedades únicas. Estudios sobre el comportamiento de los *líquidos iónicos* en mezclas binarias han mostrado la increíbles propiedades para utilizar estas sustancias en distintas aplicaciones.

Se ha estudiado, por ejemplo, la *solubilidad* de estas mezclas binarias encontrando una amplia gama de diferentes solubilidades cuyo descubrimiento es significativo en el campo de las separaciones de los *HFC*, extracción por destilación y extracción de solventes [73]. En la Tabla 2.5 se muestran algunos de los trabajos utilizados en esta tesis con información sobre datos experimentales $P - T - x$ de mezclas binarias entre *líquidos iónicos* y *refrigerantes*.

Tabla 2.5: **Trabajos entorno al estudio de la solubilidad de Refrigerantes en líquidos iónicos:** A continuación se mencionan algunas publicaciones sobre la solubilidad de mezclas binarias entre *refrigerantes* y *líquidos iónicos utilizados en esta tesis.* Fuente: Elaboración propia.

Autores	Mezcla
Shiflett y Yokozeki [73]	$R - 23 + [bmin][PF_6]$
	$R - 32 + [bmin][BF_4]$
	$R - 32 + [bmin][BF_6]$
	$R - 32 + [bmin][BF_6]$
	$R - 125 + [bmin][PF_6]$
	$R - 134a + [bmin][PF_6]$
	$R - 143 + [bmin][PF_6]$
$R - 152a + [bmin][PF_6]$	
Shiflett et al. [72]	$R - 32 + [bmin][HFPS]$
	$R - 32 + [bmin][TFES]$
	$R - 32 + [bmin][TTES]$
	$R - 32 + [emin][TFES]$
	$R - 32 + [emin][BEI]$
Dong et al. [14]	$R - 32 + [bmin][OTf]$
	$R - 32 + [emin][OTf]$
	$R - 152a + [bmin][OTf]$
	$R - 152a + [emin][OTf]$
Ren y Scurto [63]	$R - 134a + [hmin][BF_4]$
	$R - 134a + [hmin][PF_6]$
	$R - 134a + [hmin][TF_2N]$
Shiflett y Yokozeki[73]	$R - 161 + [bmin][PF_6]$
Shiflett y Yokozeki[73]	$R - 14 + [hmin][Tf_2N]$
Kumelan et al.[41]	$R - 41 + [bmin][PF_6]$

Capítulo 3

Líquidos iónicos

3.1. Introducción

En este capítulo se describen los líquidos iónicos y su impacto en la Industria química. Se presentan sus características y principales ventajas como disolventes. Finalmente se analiza las mezclas binarias compuestas por líquidos iónicos y gases de interés en esta investigación.

3.2. Sales líquidas

A mediados de siglo XX, Hurley y Weir descubren la posibilidad de sintetizar sales líquidas a temperatura ambiente [69]. Mezclando cloruro de alquilpiridino con cloruro de aluminio producen una reacción cuyo resultado es una sustancia incolora, a la cual llamamos hoy en día *líquido iónico (LI)*. En la Figura 3.1 se pueden observar algunos *aniones* y *cationes* que forman *líquidos iónicos*. Este descubrimiento no despertó gran interés en la comunidad científica, hasta que se descubrieron las propiedades únicas de estas sustancias [80].

La primera gran ventaja de los *LI* es su bajo *punto de fusión* (en caso de que no se descompongan antes de llegar a esa temperatura, como les sucede a algunos compuestos de este estilo) permitiendo trabajar con ellos bajo una nueva perspectiva y dotándolos de innumerables aplicaciones. También bajo esta definición, se encuentra un amplio abanico de combinaciones de iones (cationes (+) inorgánicos y aniones (−) orgánicos) con grandes variaciones en sus propiedades físicas, lo que nos lleva a su segunda gran ventaja: la posibilidad de diseñar un *LI* para cada tipo de proceso, de modo que los resultados puedan ser óptimos [43][7].

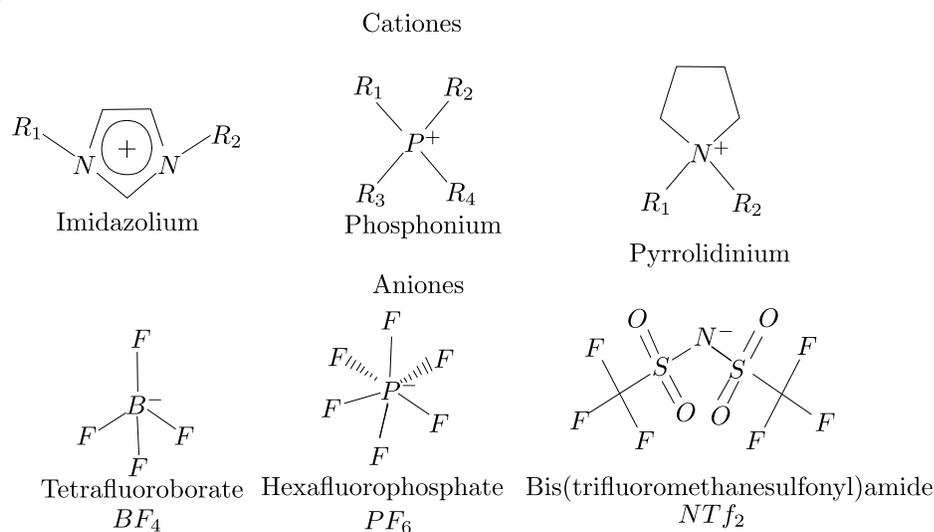


Figura 3.1: **Estructura química de los líquidos iónicos:** Se presentan algunas de las distintas estructuras químicas de algunos líquidos iónicos comúnmente utilizados en la industria. Fuente: Elaboración propia.

3.3. Líquidos iónicos como disolventes verdes

Los *disolventes* han provocado un impacto en el entorno con el continuo crecimiento de la industria. Muchos de los procesos industriales utilizan *compuestos orgánicos volátiles (COV)* como disolventes, debido a su facilidad de extracción y evaporación. Los *COV* tienen una *presión de vapor* significativa a temperatura ambiente, liberándose de muchas fuentes, incluyendo las industrias de proceso y la mayoría de las formas de transporte, siendo gran responsable de las emisiones de *COV* [43].

En este contexto los *líquidos iónicos* han atraído la atención de la comunidad científica ya que podrían reemplazar muchas sustancias que en la actualidad generan un impacto negativo en el entorno. Los *LI* son considerados como *disolventes verdes* en diversos procesos de separación debido a su alta estabilidad térmica, capacidad de solvato y por ser compuestos de polaridad muy variable. Además su baja presión de vapor disminuye la posibilidad de contaminación del aire [16]. Los *LI* están demostrando ser disolventes de gran valor para la realización de lo que se consideraba como reacciones catalizadas homogéneamente, ya que en muchos casos el catalizador permanece en el *LI* y pueden ser fácilmente reutilizados pudiendo eventualmente sustituir los actuales *COV* [43]. Una reacción que ha sido ampliamente estudiada es la reacción de *Diels-Álder* [15]. Se ha demostrado que el uso de *LI* mejora en gran medida la recuperación y reciclado de sustancias, además de aumentar la velocidad de reacción en comparación con otros solventes orgánicos no polares [43]. En la Figura 3.2 se muestra la reacción entre el *ciclopentadieno* y *metil acrilato* en $[Bmin][BF_4]$.

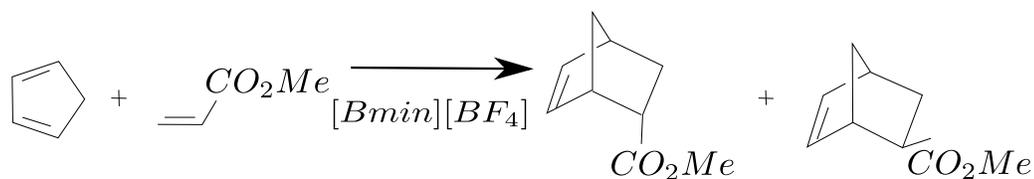


Figura 3.2: **Proceso Diels-Álder:** Proceso entre el ciclopentadieno y metil acrilato en [Bmin][BF₄]. Fuente: Elaboración propia.

En el marco mundial actual, en donde se busca generar procesos que no dañen al medio ambiente y que sean seguros para quienes los manipulen, los *líquidos iónicos* son una importante alternativa. En la Tabla 3.1 se presentan algunas de las propiedades únicas de los *LI*.

Tabla 3.1: **Propiedades de los líquidos iónicos:** Propiedades únicas de los *líquidos iónicos*. Fuente: Elaboración propia.

Propiedades	Valores
Punto de fusión	Comúnmente < 100 °C
Rango líquido	a menudo > 200 °C
Estabilidad térmica	Generalmente alta
Viscosidad	Normalmente < 100 cP
Constante dieléctrica	< 30
Polaridad	Moderada
Conductividad iónica	Generalmente < 10 mS/cm
Vapor de presión	Generalmente despreciable

A pesar de las características antes mencionadas, algunos *LI* son reactivos y corrosivos (Por ejemplo los obtenidos a partir de tricloruro de aluminio), pero la gran mayoría son mucho más seguros que los *COV*.

Al combinar *cationes* y *aniones* se puede construir una gran cantidad de *LI*. Una combinación adecuada puede adaptarse a las exigencias de una determinada aplicación. Cada componente juega un rol en la combinación donde el *cation* es el principal responsable del comportamiento químico y el anión aporta la mayor parte de las propiedades físicas [69].

3.4. Líquidos iónicos en la actualidad

Las razones anteriormente mencionadas han sido suficientes para originar un importante movimiento en los últimos años, concentrado en el estudio de los *líquidos iónicos*. En la Figura 3.3 se observa la evolución en la investigación sobre líquidos iónicos según el *SciFinder* para Abril del 2014 [58].

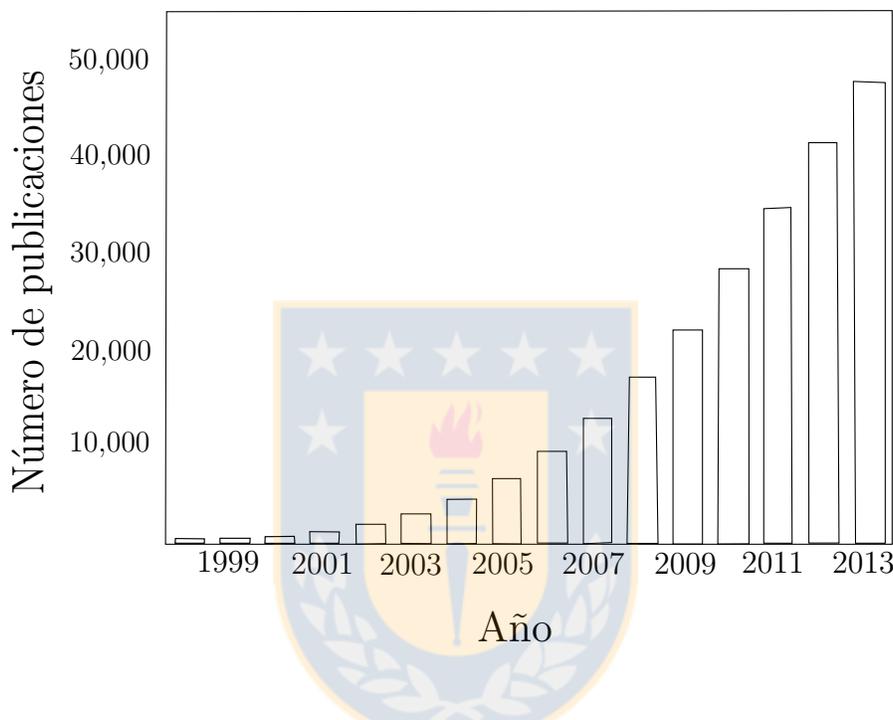


Figura 3.3: **Investigación sobre líquidos iónicos:** Evolución de las publicaciones en torno a los *líquidos iónicos* desde 1999 hasta 2013. Fuente: *SciFinder, 2014*

La densidad, la viscosidad, la estabilidad térmica, los puntos críticos de presión y temperatura, el punto de ebullición y el punto de fusión entre otras propiedades de los *LI* han sido focos de estudio para determinar los beneficios de estas sustancias. Sin embargo, estudiar estas propiedades con métodos experimentales no es práctico debido al alto costo que esto implica. Por esta razón los modelados, las técnicas de predicción y estimación han cobrado una gran relevancia. Estas técnicas han sido utilizadas satisfactoriamente en compuestos orgánicos y biomoléculas de interés farmacéutico arrojando desviaciones menores al 6% para determinadas propiedades físicas [3] y en este trabajo se propone utilizarlas para modelar el comportamiento de mezclas binarias de gases + *LI*.

Tabla 3.2: **Propiedades de los líquidos iónicos:** A continuación se presentan algunas propiedades de algunos líquidos iónicos utilizados en esta investigación. Fuente: Elaboración propia.

Componentes	M	T_c	P_c	ω
$[bmin][BF_4]$	226.0	643.2	20.4	0.8877
$[bmin][PF_6]$	284.2	719.4	17.3	0.7917
$[bmin][HFPS]$	370.3	1032.1	21.3	0.4933
$[bmin][OTF]$	288.3	1023.5	29.5	0.4046
$[bmin][TFES]$	320.3	1030.5	25.7	0.4583
$[emin][TTES]$	386.3	1058.3	20.9	0.5085
$[emin][BEI]$	491.3	1231.4	21.9	0.2895
$[emin][TFES]$	292.3	998.2	30.4	0.3743
$[bmin][OTf]$	260.0	992.0	35.8	0.3255
$[hmin][Tf_2N]$	447.4	1298.8	23.9	0.3893
$[hmin][BF_4]$	254.1	690.0	17.9	0.9625
$[hmin][PF_6]$	312.2	764.9	15.5	0.8697

3.5. Capacidad de captura de gases utilizando líquidos iónicos

Para probar la aplicabilidad de los *LI* no sólo se requiere de datos *fisicoquímicos* de los *LI* sino también de sus posibles mezclas. En la literatura, se han reportado propiedades termodinámicas y termofísicas como la densidad, viscosidad, índices de refracción, velocidad del sonido, tensión superficial, conductividad eléctrica, solubilidad y equilibrio de fases de *mezclas binarias* entre un líquido iónico y otras sustancias [48].

Dentro de las propiedades mencionadas, la solubilidad de gases en líquidos iónicos es una información relevante para conocer la capacidad de los líquidos iónicos para capturar gases. En la presente tesis estamos interesados en estimar la solubilidad de *mezclas binarias* entre distintos líquidos iónicos y gases *contaminantes*, específicamente el H_2S y *Refrigerantes* ($R - 32$, $R - 41$, $R - 61$ entre otros). En la Tabla 3.2 se presentan algunas propiedades de los *líquidos iónicos*.

Capítulo 4

Solubilidad

Introducción

En este capítulo se estudia el concepto de solubilidad de mezclas binarias en equilibrio *Líquido-Vapor*. Se presentan los conceptos que serán utilizados a lo largo de esta tesis y se obtiene una expresión matemática, utilizando el formalismo de la termodinámica, para la solubilidad. Dentro de los conceptos más importantes está el de *mezcla, solubilidad, potencial químico, fugacidad y disoluciones diluidas*. Finalmente se hace una breve descripción de la *Ley de Henry* corregida y cómo este método permite estimar la solubilidad.

4.1. Sistemas, componentes y fases

El primer paso en toda descripción física consiste en definir la parte de la naturaleza que va a ser objeto de nuestra atención. Dada la dificultad *a priori* de enfrentar un problema globalmente, es necesario delimitar nuestro objeto de estudio. A esta porción delimitada llamaremos *sistema físico* o simplemente *sistema* [86]. En términos químicos, un sistema está constituido por un número mínimo de variables de composición denominados *componentes*. En términos físicos, un sistema está compuesto por *fases*, en las cuales todas las variables intensivas del sistema (temperatura, presión, composición, etc.) son uniformes.

Las particularidades de los componentes disueltos, tales como los diversos iones y moléculas presentes en la sustancia, no son relevantes al momento de decidir la cantidad de componentes. Si se parte de una especie compleja presente en la solución, siempre existirán restricciones entre las composiciones de estas especies tales como: neutralidad eléctrica, balance entre sustancias y los equilibrios químicos posibles. Estas limitaciones reducen el número de especies independientes al número de componentes de la sustancia [45].

4.2. Mezclas y disoluciones

Para describir cualquier *fase* que contiene más de un *componente* se utilizan los términos *mezcla* y *disolución*. A pesar de que suelen confundirse existe una distinción entre estos [28]. En general, una *mezcla termodinámica* es un sistema compuesto de varias partes *termodinámicamente distinguibles*, es decir, que contienen más de una *fase*[50]. Por otro lado, una *disolución* describe una fase líquida o sólida que contiene más de una sustancia [45]. Por conveniencia, una de las sustancias se denomina *solvente* (que puede ser una sustancia pura o mezcla) y otra *soluta*. Si la suma de las fracciones molares de los solutos es pequeño en comparación a la unidad, la disolución se conoce como *disolución diluida* [29].

Es importante tener en cuenta que los términos *mezcla* y *disolución* se refieren a fases individuales contenidas en la sustancia en estudio. El *sistema* en su conjunto puede contener varias *fases*, cada una de las cuales puede ser una *mezcla* o una *disolución*[45].

4.3. Solubilidad

La cantidad máxima de soluto que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente (para temperatura una definida) está determinada por la *solubilidad*. Se define como *solubilidad* a la composición analítica de una mezcla o disolución que está *saturada* con uno de los componentes de la mezcla o disolución. La *solubilidad* se expresa en términos de la proporción del componente designado en la mezcla o solución estudiada[23].

La solubilidad es una propiedad termodinámica básica pero muy importante influyendo en la mayoría de las cuestiones ambientales [82]. La solubilidad en agua, por ejemplo, es una propiedad físico-química de una sustancia y juega un papel importante en el destino y transporte de *xenobióticos ambientales*[18]. Las sustancias, que son fácilmente solubles en agua, se disolverán libremente en ésta en caso de derrame accidental y tenderá a permanecer en solución acuosa hasta degradarse [18]. Por otro lado, la *solubilidad* juega un papel importante en el control de la corrosión. Cualquier forma de corrosión húmeda implica dos reacciones electroquímicas que tienen lugar simultáneamente en el metal donde los iones metálicos de reacción anódica se disuelven y en el medio de reacción catódica [82]. Incluso la contaminación de suelos, residuos y aguas por elementos de traza *geoquímica* resultan de la alta solubilidad del contaminante. Un estudio apropiado de la solubilidad del contaminante puede resolver este problema por inmovilización *in situ* mediante la adición de reactivos apropiados [47]. Un caso de especial interés en esta investigación son los *líquidos iónicos*. Existen trabajos sobre solubilidad que muestran las propiedades de los líquidos iónicos como solventes en procesos de separación [37].

La solubilidad juega un rol importante para estudiar el comportamiento de mezclas binarias puras o de mayor complejidad. A continuación se presentan los fundamentos termodinámicos de la *solubilidad*.

4.4. Energía libre de Gibbs y potenciales químicos

La ecuación fundamental para una fase abierta de un sistema formado por la mezcla de k componentes está dada por:

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_k^\alpha dx_k \quad k = 1, 2, 3 \dots N \quad (4.4.1)$$

donde U es la *energía interna* del sistema, T es la *temperatura* del sistema, P es la *presión* del sistema, V es el *volumen* del sistema, S es la *entropía* del sistema, x_i la fracción molar y μ_i es el *potencial químico* de los componentes en la fase α que puede ser *líquida, vapor o sólida*[28].

La relación 4.4.1 puede escribirse como:

$$\begin{aligned} dU^\alpha &= d(TS^\alpha) - S^\alpha dT - d(PV^\alpha) + V^\alpha dP + \mu_i^\alpha dx_i \\ \Rightarrow dU^\alpha - d(TS^\alpha) + d(PV^\alpha) &= -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \mu_i^\alpha dx_i \\ \Rightarrow d(U^\alpha - TS^\alpha + PV^\alpha) &= -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \mu_i^\alpha dx_i \end{aligned} \quad (4.4.2)$$

Donde $(U^\alpha - TS^\alpha + PV^\alpha)$ es conocida como la Energía libre de Gibbs y se denota por G^α , estará dada por[26]:

$$G = \mu_1^\alpha x_1 + \mu_2^\alpha x_2 + \mu_3^\alpha x_3 \dots + \mu_k^\alpha x_k \quad (4.4.3)$$

Utilizando 4.4.3 se define el *potencial químico* para un i -ésimo componente de una mezcla como **una energía libre molar** dada por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{P, T, x_j} \quad (4.4.4)$$

Finalmente podemos escribir la *ecuación fundamental* 4.4.1 de la forma:

$$\boxed{dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \mu_k^\alpha dx_k} \quad (4.4.5)$$

4.5. Potencial químico a Temperatura constante

En general y por simplificación, cuando se estudia el *equilibrio químico* una de las variables se mantiene *constante*. Para los fines de esta investigación, será la *temperatura* la variable que se mantendrá *constante*. A continuación se estudia como varía el *potencial químico* de un *gas ideal* puro a temperatura constante cuando varía sólo la presión. Utilizando 4.4.3 en 4.4.5 nos queda:

$$d(\mu_k^\alpha x_k) = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \mu_k^\alpha dx_k \quad (4.5.1)$$

utilizando la *regla de la cadena* en 4.5.1 y luego integrando se obtiene:

$$\int_{\mu_k^0}^{\mu_k} d\mu_i^\alpha x_i = - \int_{T_i}^{T_f} S^\alpha dT + \int_{P_i}^{P_f} V^\alpha dP \quad (4.5.2)$$

Dado que la temperatura es constante, entonces $-\int_{T_i}^{T_f} S^\alpha dT = 0$. Además, si dividimos 4.5.2 por x_i y definimos el volumen molar como $V_m = \frac{V}{x_i}$, nos queda:

$$\int_{\mu_i}^{\mu_i} d\mu_k^\alpha = \int_{P_i}^{P_f} V_m^\alpha dP \quad (4.5.3)$$

Sustituyendo en 4.5.3 el valor del *volumen molar* V_m por la ecuación de estado del gas ideal se obtiene:

$$\int_{\mu_k}^{\mu_i} d\mu_k^\alpha = RT \int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{P^\alpha} dP$$

$$\mu_{kf} - \mu_{ki} = RT (\ln P_{fin} - \ln P_{ini}) \quad (4.5.4)$$

Si la presión inicial es $P_i = P^0 = 1$ bar, se puede definir el *potencial químico estándar* del gas puro ideal a una temperatura T como $\mu_{i,ini}(T, P) = \mu^0$. Luego, la expresión 4.5.4 queda:

$$\mu_k^\alpha - \mu_k^{\alpha 0} = RT \ln \frac{P}{P^0} \Rightarrow \mu_k^\alpha = \mu_k^{\alpha 0} + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.5.5)$$

Es posible escribir el *potencial químico* para una sustancia que no es un gas ideal [50] de la forma:

$$\boxed{\mu_k^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})} \quad r = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.5.6)$$

Donde r es la *cantidad* de componentes y $a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})$ es la *actividad* de la sustancia que será definida más adelante.

4.6. Ecuación general de la termodinámica para el estudio de la Solubilidad

Sea una mezcla cuyas fases son α y β . Un componente B en la fase α está en equilibrio con el mismo componente en fase β sólo si:

$$B(\text{fase}\alpha) = B(\text{fase}\beta) \quad (4.6.1)$$

Si se cumple 4.6.1, los *potenciales químicos* también estarán en equilibrio. Para un equilibrio termodinámico completo, cada fase debe estar en equilibrio térmico (temperatura uniforme, T) y equilibrio mecánico (presión uniforme, P). Luego se tiene:

$$\mu_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (4.6.2)$$

Utilizando 4.5.6 en la lado izquierdo se tiene:

$$\mu_k^{0\alpha} + RT \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (4.6.3)$$

Ordenando convenientemente tenemos que:

$$\frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (4.6.4)$$

Por otro lado, la *actividad* $a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})$ está relacionada con el *coeficiente de actividad* γ de la forma:

$$\boxed{\gamma(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \equiv \frac{a_i(T, P, x^\beta, \dots, x_{r-1}^\beta)}{x_i}} \quad (4.6.5)$$

Utilizando la relación 4.6.5 en la ecuación 4.6.4 nos queda:

$$\frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = \ln(\phi_k x_k)$$

Finalmente, aplicando la función exponencial y luego dividiendo por γ se obtiene:

$$\boxed{x_k = \gamma_k^{-1} \exp \frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{0\alpha}}{RT}} \quad (4.6.6)$$

Donde la ecuación 4.6.6 es formalmente la definición analítica de la *solubilidad*[6].

Por otro lado, otra relación se puede obtener utilizando la relación 4.5.6 en la ecuación 4.6.2:

$$\mu_k^{0\alpha} + RT \ln(a_k^\alpha) = \mu_k^{0\beta} + RT \ln(a_k^\beta) \quad (4.6.7)$$

Si sumamos $-(RT \ln a_k^\beta + \mu_k^{0\beta})$ a la ecuación 4.5.6 y luego la dividimos por RT se obtiene:

$$\frac{\mu_k^{0\beta} - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = \ln(a_k^\alpha) - \ln(a_k^\beta)$$

$$\frac{\mu_k^{0\beta} - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = \ln\left(\frac{a_k^\alpha}{a_k^\beta}\right)$$

$$\frac{\mu_k^{0\beta} - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = -\ln\left(\frac{a_k^\beta}{a_k^\alpha}\right)$$

(4.6.8)

La ecuación general 4.6.8 permite el cálculo de la mayoría de los equilibrios de fases si se conocen los parámetros necesarios para el comportamiento *no ideal*. Sin embargo, la ecuación 4.6.8 no puede ser aplicada para sistemas que poseen un punto de mezcla crítico (solubilidad de líquidos en líquidos) o si poseen fases sólidas tales como hidratos de sales o compuestos intermetálicos que se disocian en *disolución*[29].

4.7. Fugacidad

Considere una fase que consiste en una mezcla de gases con fracciones molares x_B, x_C, \dots de los gases B, C, . . . Si la fase de gas es *no ideal*, es decir, que se aparta de la ecuación de Estado del gas ideal $\frac{PV_m}{RT} = 1$, (donde V_m es el volumen molar del gas a presión P y temperatura T) entonces las desviaciones a partir del comportamiento del gas ideal se describen en términos de la *fugacidad*. La *fugacidad* f está relacionada además con la *actividad* a_k de la forma[6]:

$$a_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \equiv \frac{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P^0}$$

(4.7.1)

Utilizando 4.7.1 en 4.5.6 conduce al *potencial químico* para una gas real, dado por:

$$\mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^0(T, P) + RT \ln \frac{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P^0}$$
(4.7.2)

Si consideramos el límite cuando $P \rightarrow 0$, es decir:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\mu_k^0(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) + RT \ln \frac{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P^0} \right)$$

reordenando convenientemente tenemos:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (\mu(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu^0(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})) = \lim_{P \rightarrow 0} RT \ln \frac{f(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P}$$

Dado que en el límite de presión nula μ y μ^0 coinciden, nos queda:

$$\lim_{P \rightarrow 0} RT \ln \frac{f(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P} = 0$$

es decir:

$$\boxed{\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1})}{P} = 1} \quad (4.7.3)$$

Luego podemos escribir la *fugacidad* para un gas *no ideal* de la forma:

$$\boxed{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = P \exp \frac{\mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^0}{RT}} \quad (4.7.4)$$

Donde se puede interpretar de 4.7.4 que la *fugacidad* es una *presión corregida*, donde la exponencial representa la corrección que se debe hacer a la presión P debido a que estamos estudiando el comportamiento de un gas real.

Por otro lado, tenemos que:

$$\mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^0 + RT \ln \left(\frac{P_k}{P_k^0} \right)$$

que podemos escribir como:

$$\begin{aligned} \mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) &= \mu_k^0 + \int_{P^0}^P \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_k^0}{\partial P} \right)_T dP \\ \mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) &= \mu_k^0(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) + \int_{P^0}^P (v_k - v_k^0) dP \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \mu_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^0(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \int_{P^0}^P (v_k - v_k^0) dP \quad (4.7.5)$$

Luego, utilizando la relación 4.7.5 en la ecuación 4.7.4 se obtiene:

$$\boxed{f_k(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = P_k \exp \int_{P^0}^P \frac{(v_k - v_k^0)}{RT} dP} \quad (4.7.6)$$

Esta definición de *fugacidad* será más útil para el desarrollo de la siguiente sección.

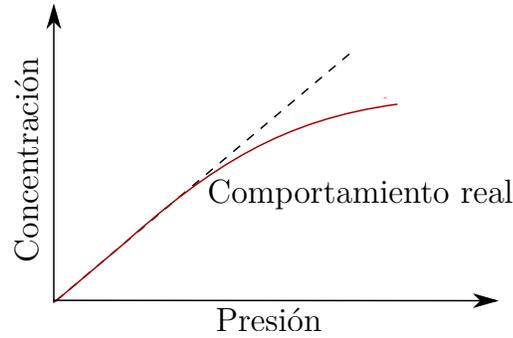


Figura 4.1: **Comportamiento de la Solubilidad:** Comportamiento real de la concentración de una sustancia en función de la presión. Con línea continua el comportamiento real de un gas y con línea discontinua el comportamiento ideal. Fuente: Elaboración propia.

4.8. Equilibrio de los solutos y Ley de Henry

Si se desea determinar la *presión de vapor* de los *solutos* de una *disolución diluida* basta establecer como condición de equilibrio la igualdad de las *fugacidades* de cada componente de la mezcla en ambas fases vista en 4.6.1[61]:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (4.8.1)$$

Donde \hat{f} quiere decir que es una *disolución diluida*. En casos en que el *soluto* esté disuelto en un líquido a bajas concentraciones, la *fugacidad* de un componente en la fase líquida sigue una relación lineal con la concentración de aquel componente dada por:

$$\hat{f}_i^L = xH_i(T, P)$$

Donde $H_i(T, P)$ se conoce como *constante de Henry* y se define como:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{f(T, P, x)}{x} \right) = H_i(T, P) \quad (4.8.2)$$

La *Ley de Henry*, que es satisfecha (aproximadamente) por los *solutos* de una *disolución diluida*, establece que: "*la presión parcial de vapor (a T fija) es proporcional a su fracción molar sólo en la región $x_k \ll 1$* ". En el caso de una *disolución ideal*, los *solutos* satisfacen esta ley para cualquier valor de su fracción molar. En general, los componentes de una *disolución real* satisfacen la *Ley de Raoult*[6] cuando su fracción molar es próxima a la unidad y la Ley de Henry si la fracción molar de todos menos el disolvente es muy pequeña. La Figura 4.1 muestra el comportamiento *ideal* según la Ley de Henry y el real en las condiciones que acaban de señalarse.

La *Ley de Henry* no restringe el número de componentes en la mezcla, la única consideración es que la composición de un componente i dado (se podría utilizar más de uno) es baja en la fase *líquida*. De esta forma se puede determinar la fugacidad del soluto en fase líquida utilizando el modelo de la *ecuación de estado* y utilizando 4.7.6 (que se presentará en el capítulo 5) y la fugacidad del soluto en fase vapor utilizando la *Ley de Henry*.

4.8.1. Ley de Henry corregida para altas concentraciones

Es claro que a partir de 4.8.2 la *constante de Henry* depende de la temperatura y la presión, ya que la fugacidad del soluto en la fase líquida depende de la temperatura y la presión. Además, la *Ley de Henry* es aplicable a bajas concentraciones, sin embargo este valor no está claramente definido, pero depende del tipo de disolvente y el tipo de soluto. Si se aplica la *ley de Henry* a mayores solubilidades, se debe agregar un término de corrección que incluye el coeficiente de actividad para dar cuenta de la concentración de soluto. Para tener en cuenta ambos factores se utiliza el modelo *Krichevski-Kasarnovsky-Ilinskaya*, como comúnmente se hace en la literatura [83][61]:

$$\ln \frac{f_1^L}{x_i} = \ln H_1(P_2^s) + \frac{V_1^\infty}{RT}(P - P_2^s) + \frac{A}{RT}(x_1^2 - 1) \quad (4.8.3)$$

El segundo término en el lado derecho de la ecuación 4.8.3 fue propuesto por Krichevski y Kasarnovsky y el tercer término por Krichevski e Ilinskaya [83]. En la ecuación 4.8.3, V_1^∞ es el volumen molar parcial a dilución infinita del soluto gas en la solución salina y P_2^s es la presión de vapor del disolvente a la temperatura del sistema. Además, A es un parámetro de la *ecuación de Margules* utilizado por Krichevski e Ilinskaya para representar el coeficiente de actividad del soluto gas en el disolvente líquido.

Dentro de los intervalos de presión de los sistemas estudiados el segundo término del lado derecho de la ecuación 4.8.3 es pequeño (para sistemas $H_2S + LI$ la presión máxima es de 1.9 MPa y para sistemas *Refrigerantes + LI* es de 1 MPa). Sin embargo, para los intervalos de solubilidad (0.016 a 0.767 para sistemas $H_2S + LI$ en fracción molar y 0.014 a 0.802 para sistemas *Refrigerantes + LI*) el tercer término en el lado derecho de la ecuación 4.8.3, puede alcanzar valores que afectan la *constante de Henry*, dependiendo del valor del parámetro de Margules. Por lo tanto, para estudiar estos efectos se ha considerado determinar la *constante de Henry* en tres situaciones: i) ecuación 4.8.3 con efecto de P y x_i ; ii) ecuación 4.8.4 con sólo efecto de P ; y iii) ecuación 4.8.5 sin efecto de P ni de x_i .

$$\ln \frac{f_1^L}{x_i} = \ln H_1(P_2^s) + \frac{V_1^\infty}{RT}(P - P_2^s) \quad (4.8.4)$$

$$\ln \frac{f_1^L}{x_i} = \ln H_1(P_2^s) \quad (4.8.5)$$

Para determinar la *fugacidad* del *soluto* en la fase líquida, cumpliendo con la ecuación fundamental del *equilibrio de fases*, se utiliza el método de la *ecuación de estado* que será estudiado en los próximos capítulos.



Capítulo 5

Consistencia Termodinámica

Introducción

En esta tesis se utilizarán datos de equilibrio *líquido-vapor* disponibles en la literatura para la estimación de la solubilidad. Para garantizar que estos datos son confiables serán sometidos a un test de consistencia termodinámica utilizando la ecuación de *Gibbs-Duhem*. En este capítulo, se muestra el fundamento teórico entregado por el formalismo de la termodinámica, partiendo de la ecuación fundamental, para obtener la relación de *Gibbs-Duhem* hasta derivar a la ecuación que lleva el mismo nombre. Finalmente se presentan los criterios utilizados en este trabajo para determinar si los datos de equilibrio *líquido-vapor* aprueban o no el test de consistencia.

5.1. Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem

Los *principios de la Termodinámica* son válidos para sistemas simples (y compuestos) monocomponentes como también para sistemas pluricomponentes. La diferencia entre los sistemas monocomponentes y los pluricomponente proviene de introducir en el *I postulado*¹ de la Termodinámica, establecido por *Callen* [6], los r número de moles de cada una de las r sustancias químicas que constituyen el sistema como parámetros que caracterizan los estados de equilibrio junto con la energía interna y el volumen. El *II postulado*², consecuentemente, introducirá la *entropía* como función de los $r + 2$ parámetros de estado [6]. La *ecuación fundamental* en términos de la energía será:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (5.1.1)$$

¹El postulado I establece lo siguiente: "*Existen los estados de equilibrio de un sistema simple monocomponente que están caracterizados completamente por los valores de los siguientes parámetros de estados extensivos: la energía interna (U), el volumen (V) y el número de moles (N)*"

²El postulado II establece lo siguiente: "*Existe una función de estado de un sistema simple monocomponente, llamada entropía (S), que es extensiva, es una función continua y diferenciable de U , V y N , y función monótonamente creciente de U* "

Donde r es la cantidad de sustancias, U es la energía interna, S es la entropía, V volumen y $N_{i=1,2,\dots,r}$ es el número de moles del componente i .

La propiedad de *homogeneidad* de primer orden de la *ecuación fundamental* permite escribir esta relación de una manera conveniente[61]. Para ello recordemos que la propiedad de *homogeneidad* significa que:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = \lambda U(S, V, N_j) \quad (5.1.2)$$

Donde λ es un *parámetro*. Derivando el lado izquierdo de 5.1.2 con respecto al *parámetro* λ se tiene:

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda S} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda V} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda N_k} N_k = \lambda U(S, V, N_j) \quad (5.1.3)$$

Donde $j, k = 1, 2, 3, \dots, r$. Evaluando en $\lambda = 1$ y utilizando las siguientes notaciones en 5.1.3:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N'} \quad (5.1.4)$$

Se obtiene:

$$\boxed{U = TS - VP + \mu_k N_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, r} \quad (5.1.5)$$

A través de estas expresiones puede hallarse una relación entre los *parámetros intensivos* del sistema. Para ello tomamos el diferencial de U .

$$dU = TdS + PdV + \mu_k dN_k + (SdT + VdP + N_k d\mu_k)$$

$$0 = SdT - VdP + N_k d\mu_k \quad (5.1.6)$$

Reordenando convenientemente se obtiene:

$$\boxed{N_k d\mu_k = -SdT + VdP} \quad (5.1.7)$$

La expresión dada en 5.1.7 es conocida como la *relación de Gibbs-Duhem*.

5.2. Test de consistencia Termodinámica de datos de Equilibrio Líquido-Vapor.

Las medidas experimentales de equilibrio están sujetas a errores que pueden ser observados en las representaciones gráficas con la distribución no-uniforme de ciertas magnitudes obtenidas de manera directa (temperatura, presión y solubilidad) o las calculadas indirectamente (energía libre de Gibbs de exceso G^E , coeficiente de fugacidad ϕ_i entre otras)[8]. Sin embargo la *Termodinámica* además de proporcionar los criterios que rigen el equilibrio y el cálculo de variables, también permite el análisis de los datos con el fin de valorar su calidad.

Al análisis Termodinámico de los datos se le conoce como **test de consistencia termodinámica** y se puede obtener por medio del desarrollo de la relación de Gibbs-Duhem 5.1.7.

Normalmente, los datos de Equilibrio *líquido-vapor* se presentan como un conjunto de datos (T, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios *isobáricos* y de (P, x_i, y_i, γ_i) para los equilibrios *isotérmicos*[8]. Por esta razón escribiremos la relación de *Gibbs-Duhem* en términos de estas variables.

Partiendo de 5.1.7 y dividiéndola por $\sum_{k=0}^r N_k$ considerando un equilibrio *isotérmico* se obtiene:

$$x_i d\mu_i = V^E dP \quad (5.2.1)$$

Donde $x_i = \frac{N_i}{\sum_{k=1}^r N_k}$ es la *fracción molar* y definiremos $V^E = \frac{V}{\sum_{k=1}^r N_k}$. Utilizando el *potencial químico* dado por la expresión 4.5.6 para un gas *no ideal* está dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \ln(a_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, r \quad (5.2.2)$$

Donde μ_i^0 es una constante aditiva que depende de la *temperatura* y a_i es la *actividad*. Utilizando la relación 5.2.2 en la ecuación 5.2.1 se obtiene:

$$x_i d \ln(a_i) = V^E dP \Rightarrow x_i d \ln(a_i) - V^E dP = 0 \quad (5.2.3)$$

Donde la expresión 5.2.3 es la **ecuación de Gibbs-Duhem** para un equilibrio *isotérmico*. Esta ecuación es una de las más importantes relaciones de la termodinámica de disoluciones. Su forma más usual es presentarla en condiciones de presión y temperatura constantes en las que resulta muy simplificada. A continuación estudiaremos procesos *isotérmicos* (temperatura constante) que son de interés en esta investigación.

5.3. Mezcla binaria gaseosa a temperatura constante

Consideremos una mezcla binaria gaseosa homogénea a temperatura constante. La *ecuación de Gibbs-Duhem* puede ser escrita de la siguiente manera:

$$x_1 d \ln(a_1) + x_2 d \ln(a_2) - V^E dP = 0$$

Donde a_1 y a_2 son las *actividades* del componente 1 y 2 respectivamente. Luego reordenando:

$$V^E dP = x_1 d \ln(a_1) + x_2 d \ln(a_2)$$

Donde x_1 e x_2 son la *fracción molar* de los componente 1 y 2, respectivamente. La ecuación 5.3 puede ser escrita en términos de los *coeficientes de fugacidad* ϕ_i [81] y el *factor de compresibilidad* Z [82].

$$\left(\frac{Z-1}{P} \right) dP = x_1 d \ln(\phi_1) + x_2 d \ln(\phi_2) \quad (5.3.1)$$

Para situaciones de interés, sólidos o líquidos disueltos en gases a alta presión, la ecuación 5.3.1 se divide por $(Z-1)x_2$, obteniendo:

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{x_2} = \frac{x_2}{Z-1} \frac{d \ln \phi_2}{x_2} + \frac{1-x_2}{Z-1} \frac{d \ln \phi_1}{x_2} \quad (5.3.2)$$

Por otro lado, $d \ln \phi = \frac{1}{\phi} d\phi$. Utilizando este resultado e integrando la ecuación 5.3.2 nos queda:

$$\int \frac{1}{P} \frac{dP}{x_2} = \int \frac{1}{Z-1} \frac{d\phi_2}{\phi_2} + \int \frac{1-x_2}{\phi_1(Z-1)} \frac{d\phi_1}{x_2} \quad (5.3.3)$$

Las propiedades ϕ_1 , ϕ_2 y Z pueden ser calculadas usando una *ecuación de estado* y adecuadas *reglas de mezclas* [81]. Cuando evaluamos las integrales en la ecuación 5.3.3, en realidad estamos calculando *áreas*. Si etiquetamos cada integral de la siguiente forma:

$$A_P = \int \frac{1}{P x_2} dP \quad (5.3.4)$$

$$A_\phi = A_{\phi_1} + A_{\phi_2} \quad (5.3.5)$$

con:

$$A_{\phi_1} = \int \frac{1-x_2}{x_2(Z-1)\phi_1} d\phi_1 \quad (5.3.6)$$

$$A_{\phi_2} = \int \frac{1}{(Z-1)\phi_2} d\phi_2 \quad (5.3.7)$$

Entonces finalmente podemos escribir la ecuación 5.3.3 como:

$$\boxed{A_P - A_\phi = 0} \quad (5.3.8)$$

En esta ecuación, A_P se calcula a partir de los datos *isotermales* $P-x$ mientras que A_ϕ se determina con alguna *ecuación de estado*. Para el cálculo de las *áreas*, los datos experimentales se toman de a pares consecutivos, obteniendo $(N - 1)$ áreas para un conjunto de N datos. Por lo tanto, si un conjunto de datos es *consistente* A_P debiera ser igual a A_ϕ dentro de algún margen de error definido.

Existen numerosos trabajos en donde sea aplicado el *test de consistencia* a datos de equilibrio *líquido-vapor*. Valderrama y Álvarez (2004) aplican el test de consistencia termodinámica a los datos de equilibrio de fases en mezclas binarias que contienen un soluto líquido y un fluido supercrítico [76]. Valderrama y Robles (2006) prueban la consistencia termodinámica aplicada a datos de mezclas binarias de gas-sólido de alta presión y la extienden a mezclas ternarias que contienen gas comprimido y dos solutos sólidos [79]. Mohammadi et al. (2011) presentan una prueba de consistencia termodinámica basado en la ecuación de *Gibbs-Duhem* para determinar la fiabilidad de los datos experimentales de solubilidad de ceras de parafina ($n - C_{24}H_{50}$ a $n - C_{33}H_{68}$) disponibles en la literatura [54]. En los últimos años se han encontrado en la literatura algunos estudios de consistencia termodinámica de mezclas entre gases y LI. Valderrama et al. (2008) prueban la consistencia termodinámica de datos de equilibrio *líquido-vapor* de ocho mezclas binarias que contienen un LI y dióxido de carbono [78]. Faúndez et al. (2013a) aplican el test de consistencia a datos de fase de equilibrio temperatura-presión-solubilidad ($P-T-x$) de amoníaco en diferentes LI [19]. El mismo año Faúndez et al. (2013b) prueban la consistencia termodinámica de datos de fase de equilibrio ($P - T - x$) de refrigerantes del tipo hidrofluorocarbonos en diferentes tipos de LI [22]. Recientemente, Faúndez et al. (2014) aplica el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* a mezclas binarias de H_2S en varios líquidos iónicos [20].

Capítulo 6

Ecuaciones de Estado

Introducción

Como ya se mencionó en los capítulos 4 y 5, para modelar datos de equilibrio líquido-vapor $P - T - x$ y $P - T - y$ es necesaria la elección de un modelo termodinámico. En este trabajo se ha elegido la *ecuación de estado* como modelo termodinámico para el test de consistencia de *Gibbs-Duhem* y la *Ley de Henry*. A continuación en este capítulo se presentan las ecuaciones de estado y cuáles son los distintos propósitos de éstas en la termodinámica. Se estudia en particular la ecuación de estado cúbica de *Peng-Robinson* con la regla de mezcla propuesta por *Kwak-Masoori*. Finalmente, se detalla en este trabajo el procedimiento utilizado con la *ecuación de estado* de *Peng-Robinson*.

6.1. Variables termodinámicas

Los estados de equilibrio de un sistema termodinámico, se especifican mediante un conjunto reducido de magnitudes físicas que se conocen como variables termodinámicas[10].

Las variables termodinámicas pueden ser agrupadas en *extensivas* e *intensivas*. Las primeras son variables aditivas (por ejemplo el volumen), mientras que las segundas son variables locales (por ejemplo la presión)[10][25].

Experimentalmente se observa que estas magnitudes no son todas independientes entre sí, sino que sólo son necesarios los valores de un conjunto de ellas para especificar los estados de equilibrio. Tal conjunto recibe el nombre de variables de estado, pudiéndose expresar tal dependencia a través de formas analíticas, conocidas como *ecuaciones de estado*[78].

El número de *variables de estado* depende de cada sistema en concreto. En el caso sistemas cerrados monocomponentes, el número de variables de estado es $r + 1$, siendo r el número de las diferentes formas de realizar *trabajo reversible*.

En la práctica es conveniente utilizar *variables de estado* que puedan medirse fácilmente, y expresar el resto en término de estas variables. En este sentido, para un sistema cerrado simple, las *ecuaciones de estado* más utilizadas corresponden a dos tipos[61]:

- Las denominadas *ecuaciones térmicas* (o empíricas) de estado, que expresan la relación entre la temperatura, la coordenada de *trabajo* y su *fuerza conjugada*. En caso de un *sistema hidrostático* cerrado dicha ecuación corresponde a una función del tipo:

$$F(T, V, P) = 0 \quad (6.1.1)$$

Donde T es la *temperatura*, V es el *volumen* y P es la *presión* del sistema.

- Las denominadas ecuaciones *energéticas* (o calóricas) de estado, que relacionan la energía interna U con la *temperatura* y la coordenada de *trabajo* del sistema. Dicha ecuación está dada por:

$$U = U(T, V) \quad (6.1.2)$$

La termodinámica asegura la existencia de las *ecuaciones de estado*, en particular, de las ecuaciones 6.1.1 y 6.1.2 para un *sistema hidrostático*, pero no propone ninguna forma analítica para dichas ecuaciones. Lo que hace la termodinámica es proporcionar *relaciones diferenciales* que permiten conectar dichas ecuaciones.

Por ejemplo, en el caso de las ecuaciones 6.1.1 y 6.1.2 existe la relación:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) - P \quad (6.1.3)$$

Es posible establecer relaciones analíticas para construir *ecuaciones de estado* utilizando los siguientes métodos:

- Mediante la *mecánica estadística*, a partir de un modelo microscópico para el sistema de estudio.
- En el laboratorio, mediante medidas experimentales de los denominados *coeficientes termodinámicos* o mediante la medida directa de los equilibrios dados por la ecuación de estado.

En la Figura 6.1 se muestra un esquema que representa los propósitos de una EdE.

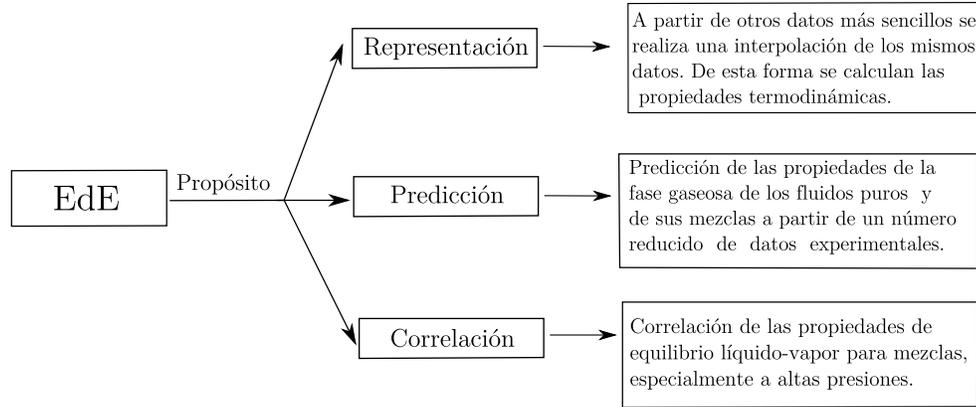


Figura 6.1: **Propósitos de las EdE:** Esquema representativo de los propósitos de la *EdE*. Fuente: Elaboración propia.

6.2. Ecuaciones de estado cúbicas

El nombre de este tipo de *EdE* se debe a que cuando se expresa la *EdE* como una función del volumen, este se transforma en un polinomio de tercer grado[49][59].

En ella, la presión se expresa como la suma de un término que representa las *fuerzas repulsivas*, y otro que representa las *fuerzas atractivas*.

La presión puede expresarse como:

$$P = P_{re} - P_{atr} \quad (6.2.1)$$

Siendo P_{rep} la presión repulsiva y P_{atr} la presión atractiva[49]. A modo de ejemplo consideremos la ecuación de *van der Waals*.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (6.2.2)$$

Mediante la ecuación 6.2.2, *van der Waals* demostró que la existencia de los fluidos se debe a la acción conjunta de una fuerza *atractiva* de largo alcance, y otra *repulsiva* de corto alcance que explica la pequeña *compresibilidad* de los fluidos.

En la ecuación 6.2.2 el término *repulsivo* está dado por:

$$P_{rep} = \frac{RT}{v - b} \quad (6.2.3)$$

y el término *atractivo* en la ecuación 6.2.2 esta dado por:

$$P_{atr} = \frac{a}{v^2} \quad (6.2.4)$$

La mayoría de las *EdE* cúbicas han mantenido la expresión propuesta por *van der Waals* para el término repulsivo (aunque el término $(v - b)^{-1}$ no es totalmente correcto, pero proporciona una descripción cualitativa del comportamiento repulsivo de las moléculas del fluido)[59]. Con respecto al término atractivo se han propuesto distintas expresiones. En forma genérica, las expresiones para el término atractivo de la presión puede representarse como:

$$P_{atr} = \frac{\phi(T)}{\theta(v)} \quad (6.2.5)$$

Donde $\phi(T)$ es una función de la *temperatura* y $\theta(v)$ es una función del *volumen molar* dada por:

$$\theta(v) = b_0 + b_1v + \frac{b_2}{v^2} \quad (6.2.6)$$

Donde v es el volumen molar, b_0 , b_1 y b_2 son constantes para un determinado fluido, tomando distintos valores para distintas *EdE* propuestas. En la tabla 6.1 se muestran los valores de dichas constantes en algunas de las *EdE* cúbicas más utilizadas actualmente. Los parámetros b y c se determinan a partir de los datos de las *constantes críticas* y uno o varios parámetros experimentales.

Tabla 6.1: **EdE cúbicas:** Valores de las constantes de algunas *EdE* cúbicas. Fuente: Elaboración propia.

Ecuación	Año	b_0	b_1	b_2
Van der Waals	1873	0	0	1
Redlich-Kwong	1949	0	b	1
Soave	1972	0	b	1
Peng-Robinson	1976	$-b^2$	$2b$	1
Patel-Teja	1982	$-cb$	$b + c$	1
Valderrama	1990	$-cb$	$b + c$	1

Mediante estas *EdE* cúbicas puede representarse el comportamiento del líquido y el vapor sobre rangos restringidos de presión y temperatura[70]. A pesar de estas limitaciones, las *EdE* cúbicas han sido utilizadas en un gran número de aplicaciones, sobre todo en el campo de la ingeniería química de procesos, ya que son relativamente simples desde el punto de vista *numérico*, aunque no del punto de vista *analítico*.

6.3. EdE de Peng-Robinson (PR)

En 1976 Ding-Yu Peng y Donald Robinson publicaron el trabajo científico: "A new two constant equation of state"[59], que consistió en la propuesta de una nueva EdE cúbica, la que contiene dos nuevas constantes. De esta forma, proporcionaron un mayor rango de utilidad en el estudio de diferentes tipos de sistemas, especialmente en mezclas binarias.

La EdE de Peng-Robinson (*PR*) está dada por:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (6.3.1)$$

Para un fluido puro, la forma que adopta la constante b es:

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

mientras que $a(T)$ depende de la temperatura y se representa como:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T)$$

Siendo:

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad ; \quad \alpha(T) = [1 + \beta(1 - \sqrt{T/T_c})]^2$$

Donde T_c es la *temperatura crítica* y m es un parámetro que depende del *factor acéntrico* ω de la forma:

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,026992\omega^2 \quad ; \quad 0 \leq \omega \leq 0,5$$

Para gases monoatómicos como el argón, kriptón, xenón entre otros, el factor acéntrico ω toma el valor cero, mientras que para sustancias cuyas moléculas son aproximadamente esféricas, como el metano, tomará valores muy pequeños. Por el contrario, para moléculas muy pesadas como algunos hidrocarburos y moléculas polares, el valor de ω aumenta considerablemente[61].

La ecuación de *PR* no se utiliza para modelar sistemas puros, sino más bien sistemas de mezclas *no ideales*.

Generalmente cuando se estudia una sustancia pura, no hay mayores problemas en su tratamiento utilizando las EdE cúbicas ya que los coeficientes a , b , ω , etc son suficientes. Sin embargo en el terreno de las mezclas, es decir sustancias con dos o más componentes, deben utilizarse la denominadas *reglas de mezclado* o *reglas de mezcla* para hallar las constantes de dicha mezcla [70].

6.4. Regla de mezcla

Las *reglas de mezclas* son ecuaciones que expresan la dependencia de los parámetros de la EdE con la *composición*. Las EdE cúbicas entregan modelos para el *coeficiente de fugacidad* de gases, que pueden extenderse en primera instancia a mezclas binarias (dos componentes). El *coeficiente de fugacidad* de la mezcla dependerá de las relaciones para los coeficientes a y b y las subsecuentes *relaciones de composición*.

En las Reglas *clásicas* de mezcla, las propiedades de la mezcla se consideran como las propiedades de un fluido hipotético a la misma *presión y temperatura* de la mezcla, pero con sus constantes características convenientemente ponderadas en relación a la composición.

La mayoría de las *reglas de mezcla* han basado su propuesta en antecedentes empíricos e intuición careciendo de fundamento teórico[70]. No obstante, la reglas han tenido éxito en el campo de las EdE cúbicas.

En general, las *reglas de mezcla* son casos particulares de la expresión cuadrática que aplicada al parámetro a resulta:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (6.4.1)$$

Donde a es el valor del parámetro de la mezcla y a_{ij} representa el parámetro de interacción entre las especies i y j .

Para el parámetro b , por lo general se utiliza una media aritmética b_{ij} de la forma:

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (6.4.2)$$

Todos los modelos exitosos utilizan la expresión 6.4.2 ya que relaciona b directamente con el volumen promedio.

El parámetro a_{ij} ha sido modificado en los últimos años para mejorar los resultados de la regla de mezcla *clásica*, donde este término es independiente de la composición. Así se ha logrado que la regla de mezcla no sólo sea aplicada a mezclas de *hidrocarburos* sino que a sustancias polares o líquidos asociados[70]. Esto condujo la aparición de reglas de dos parámetros y tres parámetros en el que el término a_{ij} es función de la composición[70]. En la actualidad existen varios tipos de regla de mezclas, algunas de ellas son: *Huron-Vidal* en 1979[32], *Panagiotopoulos-Reid* en 1985 [57], *Wong-Sandler* en 1992 [85] y Kwak-Mansoori

[42] en 1986, esta última de principal interés en esta tesis. La regla de *Kwak-Masoori* ha sido aplicada a algunas EdE cúbicas como la de PR y será presentada a continuación.

6.5. Regla de mezcla de Kwak y Mansoori (KM)

En 1986 Kwak y Masoori desarrollaron un nuevo concepto de regla de mezcla, utilizadon como fundamento la *Mecánica estadística*[42]. Esta nueva regla de mezcla contiene tres parámetros de interacción a , b y d pudiendo ser aplicada a diferentes EdE cúbicas.

La forma de definir la *regla de mezcla* es:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad d_m = \sum_i \sum_j x_i x_j d_{ij} \quad (6.5.1)$$

Donde los parámetros presentes en las relaciones 6.5.1 se definen como:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i b_i} (1 - k_{ij}); \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{3} \right)^3 (1 - \beta_{ij}); \quad d_{ij} = \left(\frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \delta_{ij}) \quad (6.5.2)$$

Y la forma de reescribir los parámetros a_i y d_i es la siguiente:

$$a_i = a_c (1 + m_i)^2 \quad ; \quad d_i = a_c m_i^2 / RT_{ci} \quad ; \quad b_i = 0,07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (6.5.3)$$

Donde m es un parámetro que depende del *factor acéntrico* ω . Esta *regla de mezcla* posee dos tratamientos para el estudio de los *equilibrios termodinámicos*:

- Considerar $d_m = 0$, quedando sólo dos parámetros (a_m , b_m). Este procedimiento se denomina *regla de Kwak-Mansoori* de dos parámetros (*KM2*).
- Considerar los tres parámetros a_m , b_m y d_m . Este procedimiento se denominada *regla de Kwak-Mansoori* de tres parámetros (*KM3*).

La EdE cúbica de *Peng-Robinson* utilizando la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* adopta la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m} RT}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (6.5.4)$$

6.6. Procedimiento de cálculo utilizando el método de la EdE

Consideremos un sistema binario, es decir, compuesto por los componentes 1 y 2. Para una fase *vapor* y una fase *líquida* a *presión* y *temperatura* constante que está en equilibrio, es decir:

$$\begin{aligned} f_1^L &= f_1^V \\ f_2^L &= f_2^V \end{aligned} \quad (6.6.1)$$

Debe cumplirse que:

$$\begin{aligned} T^L &= T^V \\ P^L &= P^V \end{aligned} \quad (6.6.2)$$

Donde los superíndices L y V indican fase líquida y vapor respectivamente. Estas cuatro condiciones deben satisfacerse de forma simultánea. El cálculo es a través de una EdE, requerida para obtener la relación de equilibrio para ambas fases.

Podemos escribir para la presión:

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \end{aligned} \quad (6.6.3)$$

Luego, para el equilibrio de las fugacidades tendríamos:

$$\begin{aligned} f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^L, T, V^L) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^L, T, V^L) \end{aligned} \quad (6.6.4)$$

Además debe cumplirse el balance de materia para ambas fases. Esto es;

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 1 \\ y_1 + y_2 &= 1 \end{aligned} \quad (6.6.5)$$

Las ecuaciones 6.6.3, 6.6.4 y 6.6.5 constituyen un set de seis ecuaciones y 8 variables: $T, P, V^L, V^V, x_1, x_2, y_1, y_2$, quedando un sistema de cuatro ecuaciones y seis incógnitas, es decir:

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \\ f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^L, T, V^L) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^L, T, V^L) \end{aligned} \quad (6.6.6)$$

Dada la complejidad de la EdE válidas para ambas fases, el sistema de ecuaciones 6.6.6 debe ser resuelto en forma *numérica*.

Para que el análisis tenga solución es preciso fijar dos variables cualesquiera. Pero, dependiendo de las variables asignadas, el cálculo de la otras variables reciben los siguientes nombres[44][61][10].

- Cálculo de la temperatura de Burbuja: (T, x)
- Cálculo de la temperatura de Rocío: (T, y)
- Cálculo de la presión de Burbuja: (P, x)
- Cálculo de la presión de Rocío: (P, y)

Se observa que en todos los casos se requieren los datos de los componentes puros, debido a que se suponen conocidos y no ingresan como variables al problema.

Ahora, en las ecuaciones 6.6.6 debemos expresar las fugacidades f_i^L y f_i^V a través de los coeficientes de fugacidad, según la definición:

$$\begin{aligned} f_i^L &= x_i \phi_i^L P \\ f_i^V &= y_i \phi_i^V P \end{aligned} \quad (6.6.7)$$

de esta forma el sistema 6.6.6 se reduce a:

$$\begin{aligned} P^L &= P^L(y_1, T, V^L) \\ P^L &= P^L(x_1, T, V^L) \\ x_1 \phi_1^L(x_1, P^L, T, V^L) P^L &= y_1 \phi_1^V(y_1, P^V, T, V^V) P^V \\ (1 - x_1) \phi_2^L(x_1, P^L, T, V^L) P^L &= (1 - y_1) \phi_2^V(y_1, P^V, T, V^V) P^V \end{aligned} \quad (6.6.8)$$

Donde las ecuaciones del *coeficiente de fugacidad* para el estado líquido y para el estado vapor están dadas por:

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad (6.6.9)$$

y

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT} \quad (6.6.10)$$

Donde n_i es la cantidad de sustancia de los i -componentes y n_T es la cantidad de sustancia total en cada una de las fases.

Finalmente, hemos obtenido un sistema de ecuaciones dependientes de las variables termodinámicas esenciales para un sistema binario en equilibrio *líquido-vapor*.

Se destaca que las ecuaciones del sistema 6.6.8 son la representación general para hallar el equilibrio termodinámico para distintos tipos de mezcla. Sin embargo, la elección adecuada de la EdE para modelar es de vital importancia. En el desarrollo de esta tesis se utilizará la EcE de *Peng-Robinson*.

Capítulo 7

Métodos de redes neuronales artificiales

Introducción

Como modelo para predecir la solubilidad de datos equilibrio *líquido-vapor* se utilizará el método de las *redes neuronales artificiales*. En este capítulo se presenta la *inteligencia artificial* como un mecanismo útil en el modelado de datos. Se estudian los modelos de *neuronas* que han jugado un rol importante para el desarrollo de las actuales redes neuronales artificiales y se presentan los distintos mecanismos de aprendizaje. Finalmente se presenta el *perceptrón multicapa*, sus característica y el algoritmo de aprendizaje *Levenberg-Marquardt* utilizados en este trabajo.

7.1. Inteligencia artificial

Un problema fundamental desde tiempos ancestrales para filósofos y científicos ha sido cuál es la característica que nos diferencia de los animales y seres vivos en general. Esta problemática nos lleva al concepto de *inteligencia*, estudiado en diferentes ramas de la ciencia, siendo uno de los retos más importantes que enfrenta el ser humano en la actualidad, a saber, la construcción de *sistemas inteligentes*. La disciplina científica que estudia estos mecanismos se denomina *inteligencia artificial (IA)*[33].

Dentro de la *IA* existen dos perspectivas: la *IA Simbólica* y la *IA Subsimbólica*[33]. Una Perspectiva *Simbólica* consiste en el estudio de los mecanismos de razonamiento humano de alto nivel: cómo enfrentamos el problema, cómo lo abordamos y resolvemos. Por otro lado, la perspectiva *Subsimbólica* trata de estudiar los mecanismos físicos que nos capacitan como *seres inteligentes*. El mecanismo fundamental que nos capacita para tareas complejas no *preprogramadas* se denomina *sistema nervioso*.

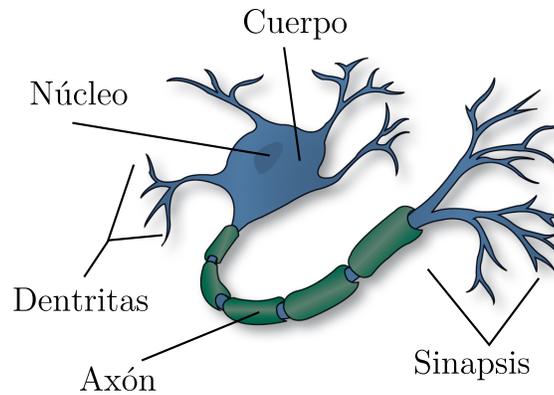


Figura 7.1: **Neurona biológica:** Diagrama simplificado de una neurona biológica. Fuente: Elaboración propia.

7.1.1. Sistema nervioso

El objetivo de las *redes neuronales artificiales* (RNA) es diseñar máquinas con elementos neuronales que imiten de la forma más fiel posible el comportamiento de los sistemas neuronales de los animales. Este comportamiento ha sido ampliamente estudiado y se encuentra descrito en la literatura [40]. A continuación se hará una breve descripción.

El sistema de comunicación neuronal se compone de tres partes: las células sensoriales denominadas *receptores*, las células nerviosas denominadas *sistema nervioso* y los músculos y glándulas denominados *órganos diana* o *efectores*.

La *célula nerviosa* o *neurona* es un elemento estructural y funcional esencial en la comunicación neuronal. En la Figura 7.1 se muestra un diagrama de una *célula nerviosa* y sus principales componentes. La misión de una neurona comprende cinco funciones parciales [33]:

- Recoger la información procedente de *receptores* o otras neuronas.
- La información es integrada a un código de activación propio de la célula.
- El axón efectúa la distribución espacial de los mensajes.
- En la zona de *sinapsis* (unión entre *axón* y *dentrítas*) se transmiten los impulsos a las neuronas subsiguientes o a células *efectoras*.

El resultado de este proceso es una enorme malla que propaga señales electroquímicas de unas células a otras, modificando sucesivamente la concentración de iones de las *sinapsis*. Alrededor de 100000 millones de neuronas están conectadas cada una con 10000 neuronas, lo que significa que cada actividad neuronal afecta a otras 10000, siendo una red enorme que no puede ser emulada con la tecnología actual.

7.2. Neurona Artificial

Como ya se mostró, el principal objetivo de la *inteligencia artificial* es crear una célula nerviosa artificial siguiendo filosofías de diseño, reglas de aprendizaje y funciones de construcción de las respuestas. Para ello se han desarrollado modelos computacionales de neuronas artificiales que puedan posteriormente generar redes más complejas.

Una *neurona artificial* es un elemento que posee un estado interno denominado *nivel de activación* o *activación* que puede recibir señales que modifiquen este estado. Los *niveles de activación* dependen de las entradas recibidas E_i y de los valores sinápticos. El valor de E_i se determina sumando todas las entradas ponderadas por ciertos valores denominados *pesos* w_i de la forma:

$$E = x_1w_1 + x_2w_2 + \cdots + x_nw_n$$

Los cambios de *nivel de activación* estarán mediados por una *función de activación* \mathcal{F} que procesará las señales de entrada E_i . Esta función \mathcal{F} puede ser *lineal*, *Umbral* o cualquier función apropiada para el estudio cuya tarea será producir una señal de salida. Se denominará S a la señal de salida, la cual consistirá en el conjunto de estados posibles cuyos valores podrán ser *booleanos*, n -valores (con n natural) o un intervalo continuo. En la Figura 7.2 se muestra un esquema representativo de una unidad de proceso típica de una neurona.

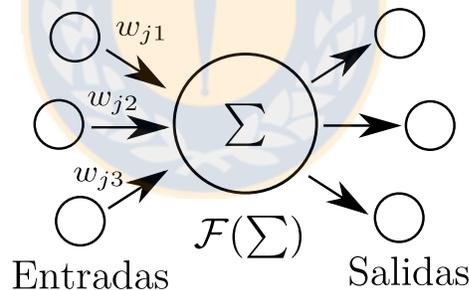


Figura 7.2: **Unidad de proceso:** Unidad de proceso típica de una neurona. Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico*, Isasi y Galván, 2004.

7.3. Modelos de neuronas

7.3.1. Neuronas de McCulloch-Pitts

Uno de los primeros modelos de neurona fue propuesto por Warren McCulloch y Walter Pitts en 1943 [51]. En este trabajo consideraba neuronas con dos estados posibles: Apagado (0) y encendido (1).

Cada célula se caracteriza por $n + 1$ valores reales: n -valores binarios $X = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ y un valor de *Umbral* θ . Estos $n + 1$ valores generan una única salida S que estará dada por:

$$S(n + 1) = \begin{cases} 1 & \sum_i w_i x_i > \theta \\ 0 & \text{En caso distinto} \end{cases} \quad (7.3.1)$$

En la Figura 7.3 se muestra un esquema representativo de la neurona de McCulloch-Pitts donde se observa que una salida puede actuar sobre varias entradas, pero una entrada viene a lo sumo de una salida. Una red neuronal de este tipo tiene la capacidad de cómputo Universal, es decir, es posible representar funciones lógicas como *Not*, *And* y *OR* propias de un computador. La estructura de este modelo fue el punto de partida para generación de neuronas más complejas.

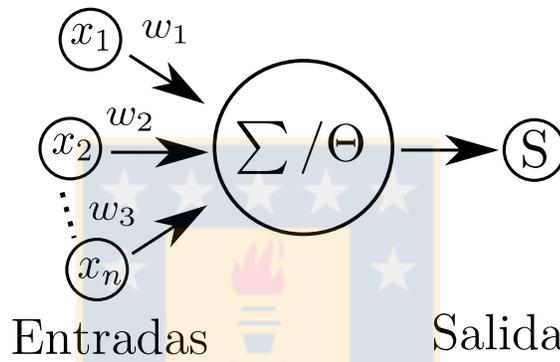


Figura 7.3: **Neurona McCulloch-Pitts:** Esquema representativo de una neurona según el modelo de *McCulloch-Pitts*. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico, Isasi y Galván, 2004*.

7.3.2. Perceptrón

El modelo del *Perceptrón* fue propuesto por Frank Rosenblatt en 1957 [65]. Este modelo es una generalización de las neuronas de McCulloch-Pitts. Este sistema es capaz de realizar tareas de clasificación automática a partir de un conjunto de ejemplos de clases diferentes.

Consideremos un conjunto de entradas $X = \{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$. Para determinar la *activación* de la neurona se debe calcular la suma ponderada de los pesos dadas por:

$$y' = \sum_{i=1}^n w_i x_i \quad (7.3.2)$$

Luego a esta salida se le aplica una *función de activación* $\mathcal{F}(y', \theta)$ para obtener una salida definitiva y dada por:

$$y = \mathcal{F}(y', \theta) \quad (7.3.3)$$

$$y = \mathcal{F} \left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + \theta \right) \quad (7.3.4)$$

Si hacemos $x_0 = -1$ y lo multiplicamos por $w_0 = \theta$, la ecuación 7.3.4 nos queda:

$$y = \mathcal{F} \left(\sum_{i=1}^n w_i x_i + w_0 x_0 \right) \quad (7.3.5)$$

$$y = \mathcal{F} \left(\sum_{i=0}^n w_i x_i \right) \quad (7.3.6)$$

Podemos notar que la función \mathcal{F} ya no depende de ningún parámetro quedando entonces:

$$\mathcal{F}(y') = \begin{cases} 1 & \text{si } y' > 0 \\ -1 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (7.3.7)$$

En la Figura 7.4 se muestra un esquema representativo de un perceptrón.

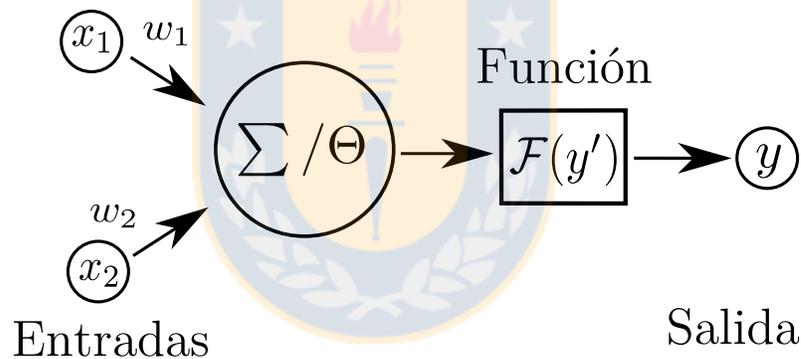


Figura 7.4: **Neurona tipo perceptrón:** Esquema representativo de una neurona según el modelo del *perceptrón*. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico*, Isasi y Galván, 2004.

La función \mathcal{F} es una función *binaria* capaz de discriminar clases. Si consideramos dos clases A y B la salida *binaria* se traduce a una clasificación de la siguiente forma [33]:

- Si la red produce salida 1, la entrada pertenece a la categoría A .
- Si la red produce salida -1 , la entrada pertenece a la categoría B .

En la Figura 7.5 se muestra un conjunto de datos que pertenecen a distintas clases. Como es de notar, el problema de la red consiste en encontrar la recta, plano o hiperplano que separa las distintas clases.

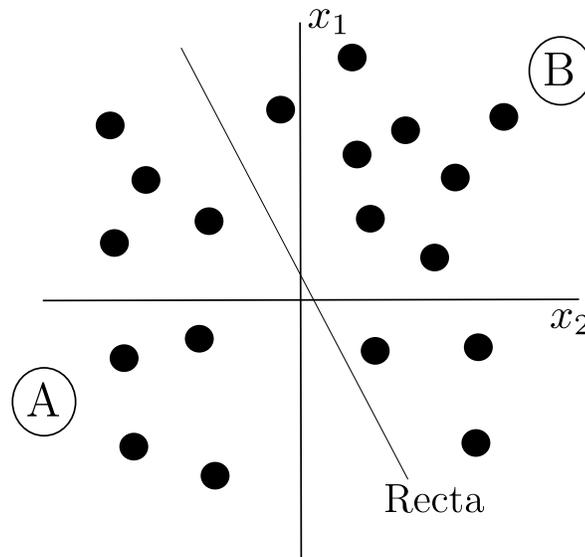


Figura 7.5: **Discriminación de Clases:** Esquema de cómo el *perceptrón* discrimina dos clases por medio de una recta. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico, Isasi y Galván, 2004.*

Si llamamos χ a cada uno de los patrones de entrenamiento y $d(\chi)$ a su clase asociada el proceso de aprendizaje del *perceptrón* se puede describir de la siguiente forma:

- 1- Empezar con valores aleatorios para los pesos y el umbral.
- 2- Seleccionar un vector de entrada χ del conjunto de ejemplo de entrenamiento.
- 3- Si $y \neq d(\chi)$, la red da una respuesta incorrecta. Modificar w_i de acuerdo con:

$$\delta w_i = d(\chi)x_i$$

- 4- Si no se ha cumplido el criterio de finalización volver a 2.

El modelo de *Perceptrón* se ha descrito para entradas binarias clasificando únicamente en dos categorías, sin embargo, la extensión a entradas no binarias es inmediata. En la *regla de aprendizaje* el valor de cada conexión se incrementa o decrementa.

7.3.3. Adaline

El modelo *Adaline* del acrónimo *Adaptative Linear Element* fue propuesto por Bernard Widrow y Marcian Hoff en 1960 [84]. Esta neurona posee un mecanismo físico capaz de realizar aprendizaje, recibiendo un conjunto de entradas y combi-nándolas para producir una salida. Su estructura es idéntica al *Perceptrón*, pero el aprendizaje incluye la diferencia entre el valor *real* producido en la capa de salida

para un patrón de entrada x^p y el que debería haber producido dicho patrón d^p . A esta regla de aprendizaje se le denomina *regla delta*.

El objetivo de este modelo es obtener un valor determinado $y = d^p$ cuando el conjunto de valores X_i^p con $i = 1, \dots, n$ se introduce en la entrada. Luego, el problema es obtener los valores de los pesos w_i que permitan realizar esto para un número arbitrario de patrones de entrada. Esto implica evaluar globalmente el error cometido por la red para todos los patrones [33].

7.3.4. Esquemas de aprendizaje

Dependiendo del problema a resolver, se distinguen tres tipos de esquemas de aprendizaje:

- **Aprendizaje no supervisado:** Los datos del conjunto de aprendizaje sólo tienen información de los ejemplos, y no hay nada que permita guiar en el proceso de aprendizaje. La red modificará los valores de los pesos a partir de información interna. En la Figura 7.6 en (a) se muestra un esquema representativo de este esquema de aprendizaje.
- **Aprendizaje supervisado:** Los datos del conjunto de aprendizaje tienen dos tipos de atributos: los datos propiamente dichos y cierta información relativa a la resolución del problema. Cada vez que un ejemplo es introducido y se procesa para obtener una salida, dicha salida se compara con la salida que debería haber producido, y de la que se dispone al estar incluida dicha información en el conjunto de aprendizaje. En la Figura 7.6 en (b) se muestra un esquema representativo de este esquema de aprendizaje.
- **Aprendizaje por refuerzo:** Es una variante del aprendizaje supervisado en el que no se dispone de información concreta del error cometido por la red en cada ejemplo de aprendizaje, sino que simplemente se determina si la salida producida para dicho patrón es o no adecuada.

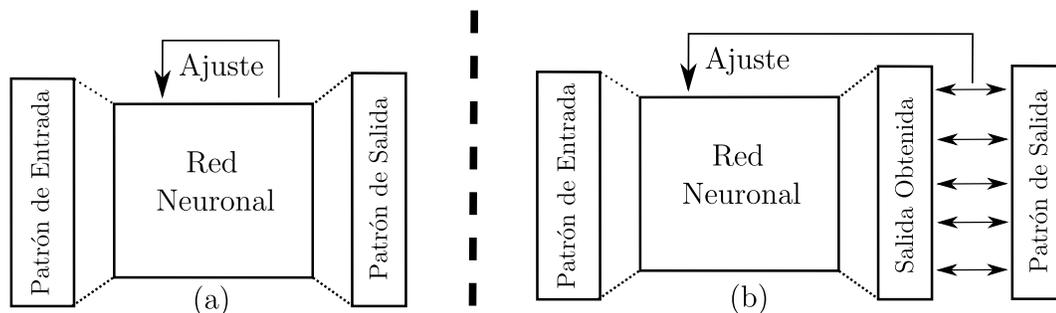


Figura 7.6: **Esquemas de aprendizaje:** En (a) el aprendizaje *no supervisado* y el (b) el aprendizaje *supervisado*. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico, Isasi y Galván, 2004*.

7.4. Perceptrón multicapa

En 1969 Minsky y Papert mostraron que la combinación de varios *perceptrones* simples era adecuado para solucionar problemas *no-lineales* [52], sin embargo no presentaron una solución para el problema de la propagación de error. Fue en 1986 donde Rumelhart, Hinton y Williams, presentaron una manera de *retropropagar* los errores dando lugar a lo que se conoce como *regla delta generalizada*[66][53]. Dentro del marco de la redes neuronales el *Perceptrón multicapa* es en la actualidad uno de los modelos más utilizados en la resolución de problemas.

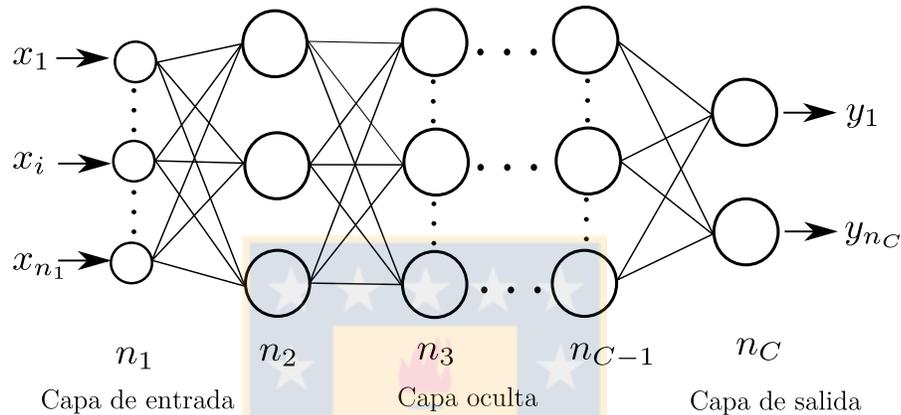


Figura 7.7: **Perceptrón multicapa:** Arquitectura del *Perceptrón multicapa*. Fuente: Elaboración propia.

Este modelo de red se caracteriza por que sus neuronas están agrupadas en tres niveles: capa de entrada, capas ocultas y capas de salida. En la Figura 7.7 se muestra la estructura de un *perceptrón multicapa* donde podemos notar que cada neurona recibe información unidireccionalmente por lo que se le denominan *redes feedforward* [33].

7.4.1. Descripción matemática del modelo

Sea un *perceptrón multicapa* con C capas, $C - 2$ capas ocultas y n_q neuronas en la capa q , para $q = 1, 2, 3, \dots, C$. Además, sea $W^q = (w_{ij})^q$ la matriz de pesos asociada a las conexiones de la capa q a la capa $q + 1$ para $q = 1, 2, 3, \dots, C - 1$ donde $(w_{ij})^q$ representa el peso de la conexión de la neurona i de la capa q a la neurona j de la capa $q + 1$; y sea $U^q = (u_i^q)$ el vector de umbrales de las neuronas de la capa q para $q = 2, \dots, C$. Denotaremos como a_i^q a la *activación* de la neurona i de la capa q .

La activación para la capa de entrada a_i^1 estará dada por las señales recibidas del exterior, es decir;

$$a_i^1 = x_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_1 \quad (7.4.1)$$

Donde $X = (x_1, x_2, \dots, x_{n_1})$ representa el vector o patrón de entrada a la red.

Por otro lado, la *activación* para las neuronas ocultas a_i^q estará dada por:

$$a_i^q = \mathcal{F} \left(\sum_{j=1}^{n_{q-1}} w_{ij}^{q-1} + u_i^q \right) \quad (7.4.2)$$

Con $i = 1, 2, 3, \dots, n_q$, $q = 2, 3, \dots, C - 1$ y donde a_j^{q-1} son las activaciones de las neuronas de la capa $q - 1$.

Finalmente, la *activación* de las neuronas de la capa de salida a_i^C estarán dadas por una *función de activación* \mathcal{F} :

$$y_i = a_i^C = \mathcal{F} \left(\sum_{j=1}^{n_{C-1}} w_{ji}^{C-1} a_j^{C-1} + u_i^C \right) \quad (7.4.3)$$

para $i = 1, 2, 3, \dots, n_C$ y donde $Y = (y_1, y_2, \dots, y_{n_C})$ es el vector de salida de la red.

7.4.2. Funciones de activación para el perceptrón multicapa

La función de activación juega un rol importante dentro de la estructura de una red neuronal artificial. Para el *Perceptrón multicapa* las funciones de activación más utilizadas son la función *sigmoideal* y la función *tangente hiperbólica*. Dichas funciones poseen un rango continuo de valores dentro de los intervalos $[0, 1]$ y $[-1, 1]$ respectivamente. Las funciones de activación utilizadas en esta tesis se muestran a continuación:

- *Tansig*

$$\mathcal{F}(x) = f_3(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (7.4.4)$$

- *Purelin*

$$\mathcal{F}(x) = f_4(x) = f(n) = n \quad (7.4.5)$$

La función 7.4.4 posee dos niveles de saturación: El máximo que proporciona una salida 1 y el mínimo que proporciona una salida -1 .

7.5. Algoritmo de Retropropagación del error

El objetivo de una red *supervisada* es que la salida de la red sea lo más próxima a la salida deseada. Por tanto, el aprendizaje del *Perceptrón multicapa* es equivalente a encontrar un mínimo de la *función error*, es decir:

$$\text{Min}_W E \quad (7.5.1)$$

Donde W son los parámetros de la red (pesos y umbrales) y E es el error que evalúa la diferencia entre las salidas de la red y las salidas deseadas.

Es común definir el *función error* de la siguiente forma:

$$E = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e(n) \quad (7.5.2)$$

Donde N es el número de patrones o muestras y $e(n)$ es el error cometido por la red para el patrón n . Si llamamos a los vectores de salida de la red como $\{y_1(n), y_1(n), \dots, y_{n_C}(n)\}$ y los vectores de salidas deseadas $\{s_1(n), s_2(n), \dots, s_{n_C}(n)\}$ el error cometido por la red puede ser escrito como:

$$e(n) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_C} (s_i(n) - y_i(n))^2 \quad (7.5.3)$$

El problema de minimización es *no lineal* debido a que las *funciones de activación* no son lineales. Esto implica que las técnicas de optimización sean *no lineales*. En particular, para el *perceptrón multicapa* es común utilizar el método *Descenso de Gradiente* que consiste en adaptar los parámetros en dirección negativa, es decir, la dirección en que la función decrecerá será la negativa.

Finalmente se procede a minimizar los errores sucesivamente para cada patrón $e(n)$. Por tanto cada parámetro w de la red se modifica para cada patrón de entrada n de acuerdo con la siguiente *Ley de Aprendizaje*:

$$w(n) = w(n-1) - \alpha \frac{\partial e(n)}{\partial w} \quad (7.5.4)$$

Donde α es la razón de aprendizaje o tasa de aprendizaje, parámetro que influye en la magnitud del desplazamiento en la superficie del error.

Es posible generalizar la ecuación 7.5.4 y obtener la *Ley para modificar los pesos* obteniendo lo siguiente:

$$w_{ij}^{C-1}(n) = w_{ij}^{C-1}(n-1) + \alpha \delta_i^C(n) a_j^{C-1}(n) \quad (7.5.5)$$

Donde w_{ij}^{C-1} es el peso de la conexión de la neurona j de la capa $C-1$ a la neurona i de la capa de salida y δ_i^C se define como:

$$\delta_i^C = -(s_i(n) - y_i(n))\mathcal{F}'\left(\sum_{j=1}^{n_C-1} w_{ij}^{C-1} a_j^{C-1} + u_i^C\right) \quad (7.5.6)$$

La ley de aprendizaje 7.5.6 puede generalizarse para los sumbrales de las neuronas de salida obteniendo lo siguiente:

$$u_i^C(n) = u_i^C(n-1) + \alpha \delta_i^C(n) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_C \quad (7.5.7)$$

7.5.1. Deficiencias del algoritmo de aprendizaje

A pesar del éxito del algoritmo de *retropropagación* para entrenar el perceptrón multicapa, este posee también una serie de deficiencias. Entre las más importantes se encuentran:

- **Mínimo locales:** El error E se define como una superficie en función de los distintos parámetros de la red. Esta superficie está llena de valles y colinas, por lo cuál al utilizar el *método del descenso de gradiente* se corre el riesgo de que el proceso de minimización finalice en un mínimo local. Cuando sucede esto, una posible vía para evitar dicho problema es aumentar el número de neuronas ocultas en la red.
- **Parálisis:** Se produce cuando la entrada total a una neurona de la red produce valores muy altos, tanto positivos como negativos. Debido a que las funciones de activación poseen dos asíntotas horizontales si la entrada a una neurona alcanza un valor alto, ésta se satura, y alcanza un valor de activación máximo o mínimo. Para evitar este tipo de problemas es conveniente partir de valores iniciales aleatorios próximos a cero. Sin embargo, esto hace que el algoritmo converja muy lento.

7.5.2. Algoritmo de aprendizaje Levenberg-Marquardt

El algoritmo de aprendizaje *Levenberg-Marquardt* tiene un excelente desempeño en el entrenamiento de redes neuronales donde el rendimiento de la red esté determinado por el error cuadrático medio.

El algoritmo de optimización no lineal *Levenberg-Marquardt* (LM) está basado en el uso de las derivadas de segundo orden. Este algoritmo combina el método de *Retropropagación* y el *método de Newton*[64].

En el algoritmo de *LM* se aproxima a la matriz *Hessiana* como el producto de una matriz *Jacobiana* de derivadas parciales de primer orden:

$$\mathbf{H} \approx \mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (7.5.8)$$

El gradiente es calculado como el producto del *jacobiano* y un vector, \mathbf{e} , que contiene los errores que han sido minimizados:

$$\mathbf{G} = \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (7.5.9)$$

Esto nos da la fórmula de actualización del peso

$$\Delta w = -(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (7.5.10)$$

Donde \mathbf{I} es la matriz identidad y μ es el parámetro de control.

Esta ecuación, cuando $\mu \rightarrow 0$, se convierte en la ecuación del *método de Newton* con la aproximación a la matriz *hessiana*. Es decir;

$$\Delta w \approx -(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (7.5.11)$$

Para valores muy grandes de μ esta ecuación se aproxima al método *gradiente descendente*, es decir;

$$\Delta w \approx -(\mu \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (7.5.12)$$

En primer lugar se prueba la ecuación con el *método de Newton*. Si al evaluarla, el algoritmo no converge se incrementa el valor de μ , con el fin de minimizar el efecto de la matriz \mathbf{H} en la actualización de los pesos. Si μ es muy grande el efecto de la matriz \mathbf{H} es despreciable y la actualización de los pesos se hace esencialmente con el *algoritmo de gradiente descendente*. Si el algoritmo tiene una clara tendencia a la convergencia se disminuye el valor μ con el fin de aumentar el efecto de la matriz \mathbf{H} y de esta manera se garantiza que el algoritmo se comporta con un predominio del *método de Newton* [64].

7.6. Procesos de aprendizaje del perceptrón multicapa

Sea $\{(X(n), S(n)), n = 1, 2, 3, \dots, N\}$ el conjunto de muestras o patrones que representan el problema a resolver, $X(n) = (x_1(n), \dots, x_{n_1}(n))$ son los patrones de dicha entrada a la red, $S(n) = (s_1(n), \dots, S_C(n))$ son las salidas deseadas para dichas entradas y N es el número de patrones disponibles. Los pasos que componen el proceso de aprendizaje del *Perceptrón multicapa* son los siguientes:

- 1- Se inicializan los pesos y los umbrales de la red. Generalmente esa inicialización es aleatoria y con valores alrededor del cero.
- 2- Se toma el patrón n del conjunto de entrenamiento, $(X(n), S(n))$, y se propaga hacia la salida de la red el vector de entrada $X(n)$ utilizando las relaciones vistas y obteniendo así la respuesta de la red para dicho vector de entrada $Y(n)$.
- 3- Se evalúa el error cuadrático medio cometido por la red para el patrón n .
- 4- Se aplica el algoritmo *Levenberg-Marquard* para modificar los pesos y umbrales de la red.

- 5- Se repiten los pasos 2, 3 y 4 para todos los patrones de entrenamiento, completando así una iteración.
- 6- Se evalúa el error total E cometido por la red. Dicho error también recibe el nombre de error de entrenamiento, pues se calcula utilizando los patrones de entrenamiento.
- 7- Se repiten los pasos 2, 3, 4, 5 y 6 hasta alcanzar un mínimo del error de entrenamiento, para lo cuál se realizan m iteraciones.

El proceso de aprendizaje descrito anteriormente es el que será utilizado en este trabajo para el proceso de entrenamiento.



Capítulo 8

Resultados

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar el test de consistencia termodinámica de *Gibb-Duhem* a datos de solubilidad de mezclas de gases + LI y también se muestran los resultados de la estimación de la solubilidad de esos sistemas utilizando los métodos de RNA y la *Ley de Henry*. En la primera sección se presentan los resultados al aplicar el Test de consistencia a mezclas binarias compuestas por $H_2S + LI$ y mezclas compuestas por *Refrigerantes + LI*. En la sección 2 se presentan los resultados al estimar la solubilidad utilizando el método de *redes neuronales artificiales* de los sistemas $H_2S + LI$ y *Refrigerantes + LI* declarados termodinámicamente consistentes y no completamente consistentes. En la sección 3 se presentan los resultados al aplicar la *Ley de Henry* para calcular la solubilidad de mezclas binarias *Refrigerantes + LI* y de $H_2S + LI$ utilizando el modelo termodinámico de la *EdE* de *PR* (Peng-Robinson), con la regla de mezcla propuesta por *Kwak y Mansoori (KM)*. En la Figura 8.1 se muestra un esquema del desarrollo de esta investigación.

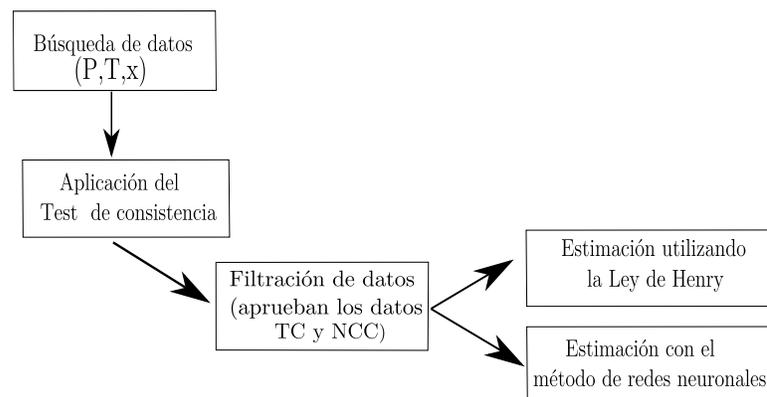


Figura 8.1: **Desarrollo de la investigación:** En este esquema se muestra el procedimiento utilizado en esta tesis para testear los datos y estimar la solubilidad. Fuente: Elaboración propia.

8.1. Aplicación del Test de Consistencia de Gibbs-Duhem

Los datos experimentales de las mezclas binarias utilizados en este estudio, fueron analizados para determinar su consistencia termodinámica siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 5.

El área A_P (ecuación 5.3.4) se determina usando los datos P - x a una temperatura fija y el área A_ϕ (ecuación 5.3.5) se determina utilizando la EdE *Peng-Robinson* con la regla de mezcla propuesta por *Kwak-Mansoori* (PR/KM). Para mezclas, la ecuación PR/KM está dada por la relación 6.5.4 vista en el capítulo 6.

Para determinar la precisión de la EdE de *PR* se calcularon, para una temperatura dada, las desviaciones absolutas promedio de presión en cada punto del sistema binario como:

$$|\Delta P \%| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| \quad (8.1.1)$$

Las desviaciones relativas promedio se calcularon como:

$$\Delta P \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \quad (8.1.2)$$

y las desviaciones relativas individuales se calcularán como:

$$\Delta p \% = 100 \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \quad (8.1.3)$$

El modelo termodinámico fue aceptado cuando las desviaciones relativas dadas por 8.1.3 estaban dentro del intervalo de 10 % al -10 %.

Posteriormente, se aplicó el test de áreas. Para determinar si los datos isotérmicos son *termodinámicamente consistentes* (TC), *no completamente consistentes* (NCC) o *termodinámicamente inconsistentes* (TI) se calculó la desviación absoluta de las áreas como:

$$|\Delta A \%| = 100 \left| \frac{A_\phi - A_P}{A_P} \right| \quad (8.1.4)$$

y las desviaciones relativas de las áreas se calcularon como:

$$\Delta A \% = 100 \frac{A_\phi - A_P}{A_P} \quad (8.1.5)$$

Como criterio para declarar que los datos son Termodinámicamente Consistente (TC) se admitió una desviación relativa entre A_P a A_ϕ dentro del intervalo

de +20 % o -20 % dada por 8.1.5. Sin embargo, no sólo el criterio de las desviaciones es considerado para declarar un conjunto de datos como termodinámicamente consistente o termodinámicamente inconsistente, también la distribución de tales desviaciones. Si unos pocos datos (hasta el 25 % de los datos originales) no satisfacen el test de las áreas, no hay razón para eliminar todos los datos. Por lo tanto esos puntos son eliminados del análisis y se aplica el test al resto de los datos. Si estos pasan la prueba de consistencia, este conjunto reducido de datos es declarado termodinámicamente consistente y el conjunto de datos originales es declarado *no completamente consistente* (NCC). Pero, si más del 25 % de los datos originales no satisface el test de las áreas, la totalidad del conjunto de datos es declarado termodinámicamente inconsistente (TI).

Para el cálculo utilizando la EdE de *PR* y posteriormente la aplicación del test de áreas se adaptó un software en lenguaje *Visual Basic para aplicaciones* (VBA) mediante un libro de Excel habilitado para macros. El software determina en forma rigurosa las constantes de las ecuaciones de estado que ajustan en forma óptima los datos de solubilidad disponibles.

Para optimizar la búsqueda de los parámetros óptimos se aplica el método de *Levenberg-Mardquart*. El método utiliza como función objetivo la desviación absoluta media entre la presión de burbuja calculada y la experimental. Los parámetros óptimos son aquellos valores de κ_{ij} , β_{ij} , y δ_{ij} (vistas en 6.5.2) que dan la desviación media más baja para la presión de burbuja. En la Figura 8.2 se muestra un diagrama de flujo del test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem* aplicado en esta tesis.

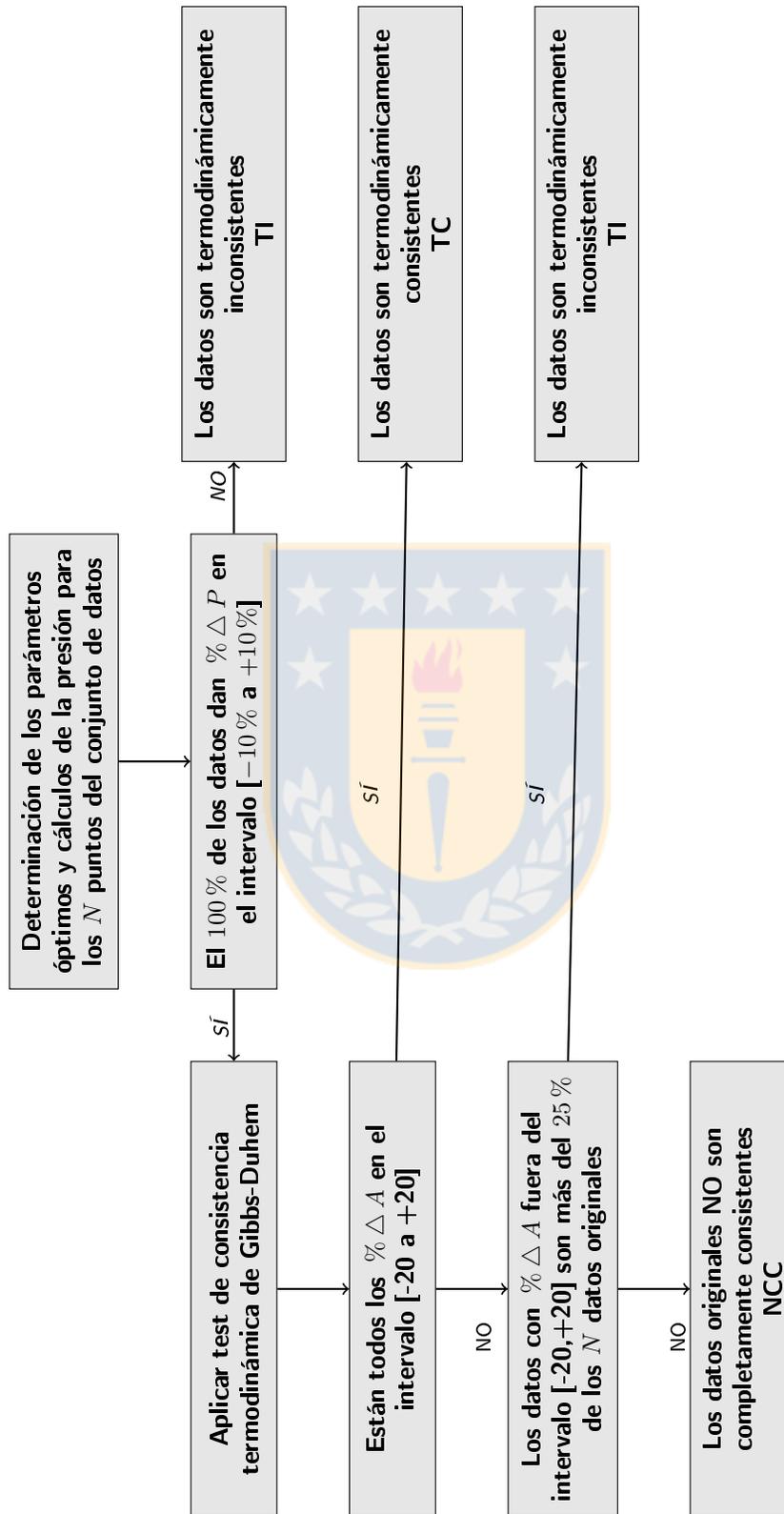


Figura 8.2: Procedimiento test de las áreas: Diagrama de flujo propuesto por Valderrama y Zavaleta utilizado en esta tesis. Fuente: *Avances sobre Métodos de Consistencia Termodinámica de datos de Equilibrio entre Fases de Mezclas Binarias que Contienen Líquidos Iónicos, Valderrama y Zavaleta, 2005.*

8.1.1. Resultados del test de Consistencia aplicado a sistemas compuestos por H_2S y LI

A continuación se presentan los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación al aplicar el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem*[20]. Los datos fueron obtenidos de la literatura [36][39][62][74][35][38][68]. En la Tabla 8.3 se muestran los LI considerados, los intervalos de presión y solubilidad y las isothermas estudiadas.

De un total de 518 datos experimentales disponibles para los sistemas $H_2S + LI$, el 76.8% aprobaron el test de consistencia (398 datos). En la Figura 8.3 se muestra la desviación relativa de área para el sistema $H_2S + [hmin][TF_2N]$ a $T = 353K$ declarado *termodinámicamente consistente*. Como se aprecia en la Figura 8.3, todas las desviaciones individuales son menores al $|20\%|$ siendo la desviación relativa máxima cercana al -3% , cumpliendo de esta manera con el criterio establecido para el test de las áreas y declarando al conjunto de datos experimentales como *Termodinámicamente Consistente* (TC).

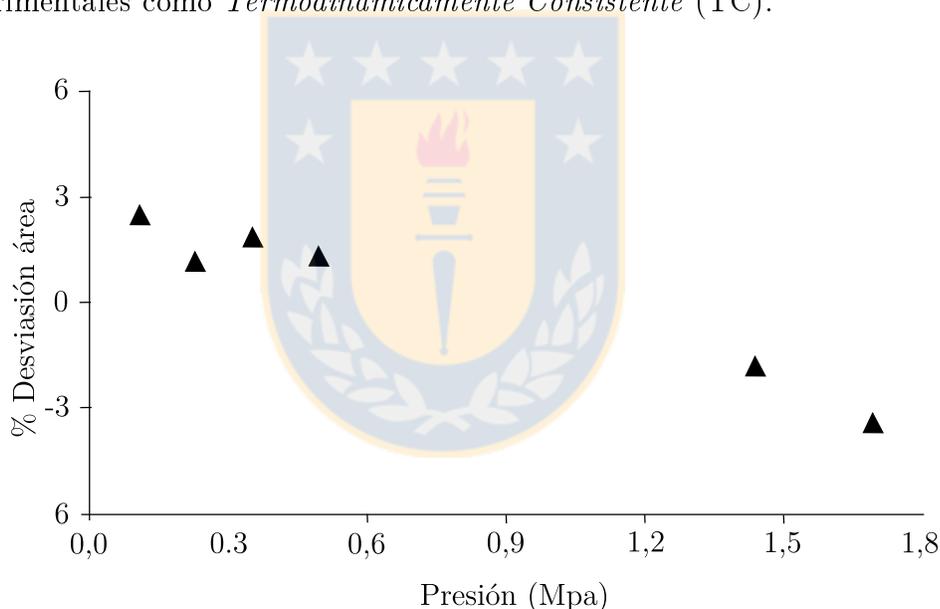


Figura 8.3: **Datos $H_2S + LI$ declarados TC:** Desviación relativa de área para el sistema $H_2S + [hmin][TF_2N]$ a $T = 353K$ declarado *termodinámicamente consistente*. Fuente: Elaboración propia.

Del total de datos experimentales disponibles para los sistemas $H_2S + LI$, el 18.9% fue declarado no completamente consistente (98 datos). En la Figura 8.4 se muestra la desviación relativa del área para el sistema $H_2S + [Bmin][BF_4]$ a $T = 303K$ declarado *no completamente consistente*. Como se aprecia en la Figura 8.4, sólo dos datos (un 25% del conjunto total de datos) obtuvieron desviaciones mayores al 20%, cumpliendo de esta manera con el criterio establecido para declarar a un conjunto de datos como *No Completamente Consistente* (NCC).

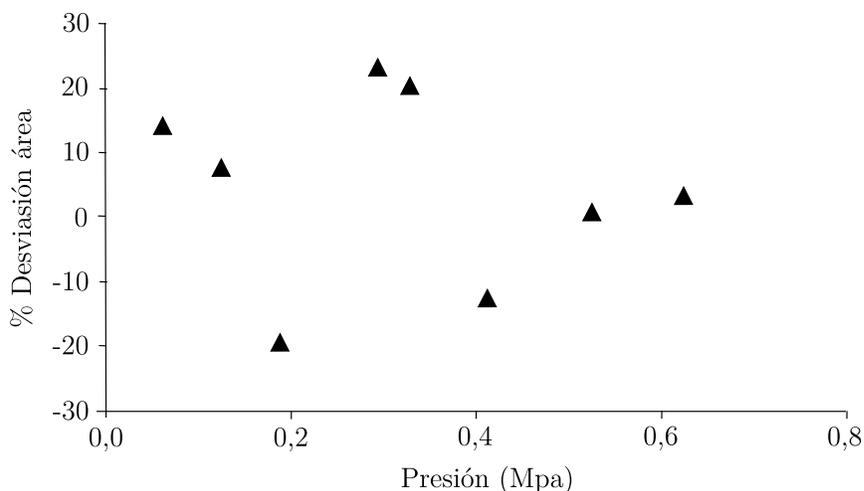


Figura 8.4: **Datos $H_2S + LI$ declarados NCC:** Desviación relativa del área para el sistema $H_2S + [Bmin][BF_4]$ a $T = 303K$ declarado *no completamente consistente*. Fuente: Elaboración propia.

Del total de datos disponibles, sólo el 3.7% reprobó el test de consistencia (22 datos). En la Figura 8.5 se muestra la desviación relativa del área para el sistema $H_2S + [C_8min][TF_2N]$ a $T = 313K$ declarado *termodinámicamente inconsistente*. En la Figura 8.5 se observa que el 50% de los datos tienen desviaciones individuales mayores al |20%|, cumpliendo de esta manera con el criterio establecido para declarar a un conjunto de datos experimentales como *Termodinámicamente Inconsistente* (TI).

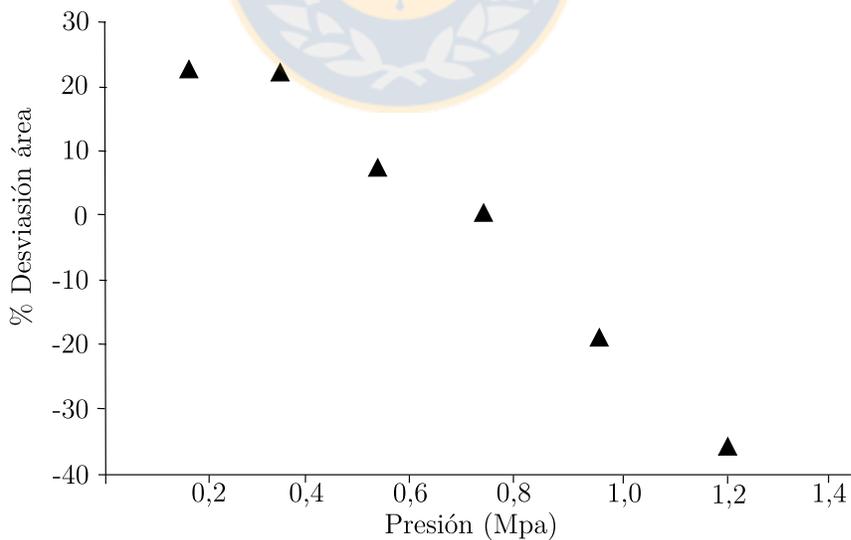


Figura 8.5: **Datos $H_2S + LI$ declarados TI:** Desviación relativa del área para el sistema $H_2S + [C_8min][TF_2N]$ a $T = 313K$ declarado *termodinámicamente inconsistente*. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 8.6 se muestra la distribución de los datos *termodinámicamente consistentes*, *no completamente consistentes* y *termodinámicamente inconsistentes*. Para el proceso de estimación se utilizaron sólo datos TC y NCC lo que da un total de 496 datos experimentales.

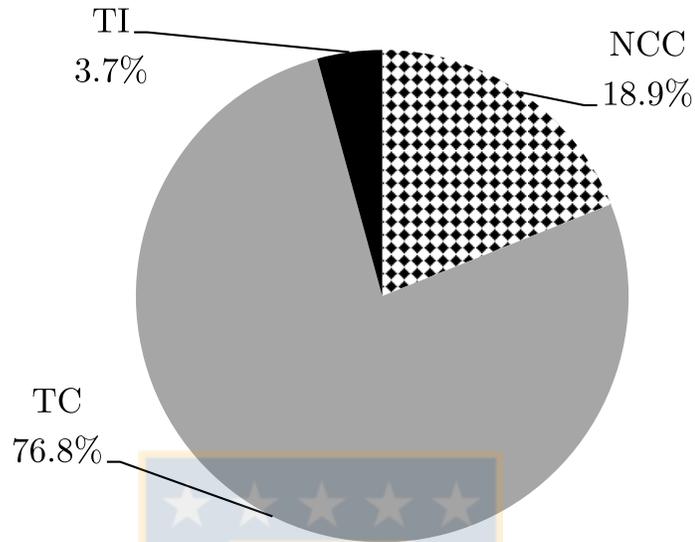


Figura 8.6: **Distribución de resultados para mezclas $H_2S + LI$** : El 77% corresponde a datos que aprobaron el test de consistencia, el 20% corresponde a datos que no aprobaron completamente el test de consistencia, pero que si pueden ser utilizados para el proceso de estimación, y el 3% corresponde a datos termodinámicamente inconsistentes. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 8.2 se presentan las desviaciones absolutas promedio obtenidas para la presión y área al aplicar el test de consistencia de *Gibbs-Duhem*. También se muestran los valores de los parámetros ajustables κ_{ij} , β_{ij} y δ_{ij} de la ecuación de estado de *PR/KM*.

Tabla 8.1: **Mezclas $H_2S + LI$ utilizadas es esta tesis:**
Intervalos de Temperatura, Presión y solubilidad de los
sistemas $H_2S + LI$ utilizados en este estudio. Fuente:
Elaboración propia.

Sistema	Referencia	$T(K)$	x	$P_{exp}(Mpa)$
$H_2S + [Bmim][BF_4]$	[36]	303	0.039-0.354	0.0608-0.7360
		313	0.039-0.354	0.0608-0.7360
		323	0.039-0.354	0.0608-0.7360
		333	0.039-0.354	0.0608-0.7360
		343	0.039-0.354	0.0608-0.7360
$H_2S + [Bmim][PF_6]$	[39][36]	298	0.046-0.840	0.0690-2.0000
		303	0.113-0.405	0.2170-0.8260
		313	0.110-0.369	0.2370-0.9050
		323	0.047-0.333	0.1230-0.9930
		333	0.044-0.285	0.1370-1.0110
		343	0.065-0.212	0.2290-0.8230
		373	0.025-0.767	0.1350-9.2000
		403	0.016-0.643	0.1320-9.6300
$H_2S + [Bmim][Tf_2N]$	[36]	303	0.070-0.510	0.0944-0.8260
		313	0.065-0.434	0.1070-0.8250
		323	0.060-0.403	0.1200-0.8880
		333	0.055-0.322	0.1330-0.8350
		343	0.051-0.299	0.1460-0.9160
$H_2S + [Hmim][PF_6]$	[62]	303	0.067-0.441	0.1380-0.9170
		313	0.063-0.428	0.1560-1.0700
		323	0.058-0.370	0.1780-1.0900
		333	0.054-0.306	0.1990-1.0400

Continuación de la tabla

Sistema	Referencia	$T(K)$	x	$P_{exp}(Mpa)$
		343	0.050-0.247	0.2200-0.9570
$H_2S + [Hmim][BF_6]$	[62]	303 313 323	0.144-0.499 0.139-0.491 0.134-0.451	0.1960-0.8730 0.2300-1.0400 0.2660-1.1000
$H_2S + [Hmim][Tf_2N]$	[62]	303 313 323 333 343 353	0.054-0.701 0.050-0.648 0.044-0.560 0.042-0.536 0.039-0.513 0.037-0.492	0.0685-1.5043 0.0767-1.5740 0.0846-1.5317 0.0924-1.7012 0.0999-1.8633 0.1073-2.0168
$H_2S + [Hemim][BF_4]$	[74]	303 313 323 333 343 353	0.039-0.247 0.028-0.217 0.026-0.176 0.025-0.133 0.041-0.137 0.020-0.126	0.1360-1.0270 0.1210-1.0660 0.1420-1.0030 0.1550-0.8680 0.3000-1.0660 0.1650-1.0470
$H_2S + [Emim][EtSO_4]$	[35]	303 313 323 333 343 353	0.020-0.118 0.018-0.107 0.034-0.100 0.031-0.092 0.031-0.088 0.012-0.086	0.1137-0.9505 0.1215-1.0126 0.2847-1.1122 0.1363-1.1560 0.1431-1.2178 0.1499-1.2704
$H_2S + [C_8mim][Tf_2N]$	[38]	303 313 323 333	0.167-0.736 0.160-0.667 0.150-0.652 0.141-0.630	0.2007-1.5087 0.2206-1.5558 0.2394-1.7395 0.2576-1.9119

Continuación de la tabla

Sistema	Referencia	$T(K)$	x	$P_{exp}(Mpa)$
$H_2S + [C_8mim][Tf_2N]$	[38]	343 353	0.066-0.536 0.063-0.518	0.1127-1.5771 0.1343-1.6869
$H_2S + [Hoemim][PF6]$	[68]	303 313 323 333 343 353	0.048-0.491 0.043-0.451 0.041-0.352 0.038-0.331 0.037-0.285 0.035-0.271	0.1336-1.5080 0.1444-1.6850 0.1550-1.5340 0.1646-1.6440 0.1740-1.5920 0.1828-1.6830
$H_2S + [Hoemim][OTf]$	[68]	303 313 323 333 343 353	0.126-0.588 0.051-0.468 0.048-0.432 0.043-0.398 0.039-0.329 0.036-0.306	0.2547-1.6310 0.1171-1.5090 0.1278-1.6800 0.1379-1.8390 0.1472-1.6450 0.1561-1.7560
$H_2S + [Homim][Tf_2N]$	[68]	303 313 323 333 343 353	0.080-0.601 0.077-0.521 0.069-0.491 0.065-0.468 0.062-0.376 0.058-0.358	0.1562-1.5450 0.1704-1.5440 0.1838-1.6910 0.1966-1.8320 0.2078-1.5390 0.2192-1.6340

Tabla 8.2: **Detalle de resultados obtenidos al aplicar el test de áreas a mezclas $H_2S + LI$:** A continuación se muestran los parámetros óptimos encontrados para la EdE de PR/KM, las desviaciones obtenidas para la presión y las áreas y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas $H_2S + LI$. Fuente: Elaboración propia.

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
$H_2S + [Bmim][BF_4]$	303	0.194	-0.252	0.721	2.3	-5.2	12.6	NCC
	313	0.309	-0.252	0.899	0.6	-2.4	5.5	TC
	323	-0.230	-0.297	0.129	2.1	-7.6	11.3	NCC
	333	0.377	-0.267	1.012	2.7	-3.7	15	NCC
	343	0.132	-0.321	0.317	0.9	-2.4	9.7	NCC
	298	-0.307	-0.368	-0.014	1.2	-3.8	7.6	TC
$H_2S + [Bmim][PF_6]$	303	0.275	-0.369	0.895	1.0	-4.3	8.1	TC
	313	-0.282	-0.396	0.079	1.7	3.8	12.4	NCC
	323	-0.290	-0.387	0.052	0.4	-1.8	5.3	TC
	333	0.031	-0.386	0.538	0.7	-1.2	1.0	TC
	343	-0.640	-0.348	-0.540	0.6	0.9	4.2	TC
	373	-0.664	-0.298	-0.638	3.2	5.8	14.1	NCC
$H_2S + [Bmim][Tf_2N]$	403	-0.144	-0.380	0.226	7.5	-9.9	7.2	TC
	303	-0.231	-0.392	-0.223	1.3	-3.4	7.3	TC
	313	-0.252	-0.393	-0.253	0.9	-3.8	6.1	TC
	323	-0.010	-0.431	0.406	1.2	-8.7	3.7	TC
	333	0.131	-0.425	0.677	1.6	-5.5	8	TC
	343	-0.197	-0.407	-0.085	1.3	-3.4	7.3	TC
$H_2S + [Hmim][PF_6]$	303	-0.216	-0.455	0.255	2.9	-9.7	8.7	NCC

Continuación de la tabla

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
	313	-0.122	-0.460	0.401	2.5	-7.4	8.5	TC
	323	-0.199	-0.464	0.299	2.7	-9.5	9.6	NCC
	333	-0.067	-0.481	0.510	2.8	-6.8	11.4	TC
	343	-0.121	-0.506	0.482	2.7	-6.9	11.2	NCC
$H_2S + [Hmim][BF_4]$	303	-0.281	-0.354	0.147	1.4	4.5	10.2	TC
	313	-0.290	-0.351	0.138	1.5	-4.6	8.9	TC
	323	-0.204	-0.357	0.276	1.9	6.0	10.7	TC
	303	0.202	-0.467	0.808	2.1	-4.2	5.6	TC
$H_2S + [Hmim][Tf_2N]$	313	0.161	-0.469	0.740	1.4	-5.1	5.2	TC
	323	0.113	-0.469	0.652	2.3	-9.9	5.7	TC
	333	0.001	-0.474	0.457	1.3	-3.1	4.5	TC
	343	-0.012	-0.474	0.439	0.9	-2.8	3.2	TC
	353	0.134	-0.474	0.699	0.6	-1.4	2.6	TC
	303	0.080	-0.258	0.511	1.8	-4.9	8.1	NCC
$H_2S + [Hemim][BF_4]$	313	-0.151	-0.259	0.154	0.8	-2.7	6.3	TC
	323	-0.158	-0.274	0.174	0.8	-3.2	4.8	TC
	333	0.352	-0.259	0.896	0.7	1.8	5.2	TC
	343	-0.122	-0.268	0.216	0.5	1.2	6.9	TC
	353	-0.25	-0.289	0.081	0.8	1.9	5.9	TC
	303	-0.030	-0.148	-0.445	2.1	4.8	6.2	TC
$H_2S + [Emim][EtSO_4]$	313	-0.020	-0.132	-0.449	2.1	4.4	7.1	TC
	323	0.147	-0.155	0.021	1.9	-3.9	5.7	TC
	333	0.360	-0.180	0.582	1.8	6.3	9.3	NCC
	343	-0.157	-0.112	-0.785	2.9	6.1	11.5	NCC
	353	0.029	-0.184	-0.113	1.6	-1.5	6.3	TC
	303	0.034	-0.517	0.575	4.4	-8.8	15.8	NCC
$H_2S + [C_8mim][Tf_2N]$	303	0.034	-0.517	0.575	4.4	-8.8	15.8	NCC

Continuación de la tabla

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
$H_2S + [C_8mim][Tf_2N]$	313	-0.057	-0.503	0.399	5.8	-9.8	16.7	TI
	323	0.010	-0.506	0.524	5.6	-9.4	14.8	TI
	333	-0.084	-0.506	0.376	5.3	8.3	14.0	NCC
	343	0.058	-0.513	0.627	2.8	-8.4	7.7	TC
	353	0.125	-0.513	0.752	3.5	-9.7	10.0	TC
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	303	-0.134	-0.368	0.290	0.4	-1.2	2.3	TC
	313	-0.057	-0.366	0.402	0.5	-1.6	4.7	TC
	323	-0.130	-0.360	0.934	0.6	1.1	3.7	TC
	333	-0.064	-0.359	0.390	0.7	-1.3	4.1	TC
	343	-0.118	-0.351	0.310	0.5	-1.9	1.7	TC
353	-0.212	-0.348	0.184	0.5	-2	1.5	TC	
$H_2S + [Hoemim][TfO]$	303	-0.066	-0.266	0.247	3.0	9.3	11.8	TC
	313	0.008	-0.268	0.395	2.6	7.7	10.4	TC
	323	-0.002	-0.263	0.370	2.4	7.1	10.2	TC
	333	0.113	-0.469	0.652	2.3	-9.9	5.7	TC
	343	-0.099	-0.265	0.204	1.8	4.2	5.1	TC
353	0.043	-0.269	0.468	1.5	2.4	4.7	TC	
$H_2S + [Homim][Tf_2N]$	303	0.119	-0.37	0.624	2.7	8.4	7.5	TC
	313	0.156	-0.372	0.701	1.2	2.8	7.3	TC
	323	0.114	-0.371	0.625	2.0	5.7	5.9	TC
	333	0.058	-0.375	0.54	1.0	-2.5	6.1	TC
	343	0.169	-0.373	0.738	0.6	1.3	3.7	TC
353	-0.049	-0.372	0.359	0.8	-2.4	4.1	TC	

8.1.2. Resultados del test de Consistencia aplicado a sistemas compuestos por Refrigerantes y LI

El test de consistencia fue aplicado a sistemas *Refrigerantes + LI*. Los datos fueron obtenidos de la literatura [71][73][72][14][63][46][41]. En la Tabla 8.3 se muestran los gases refrigerantes y LI considerados, la presión y solubilidad además de las isotermas.

De un total 550 datos experimentales disponibles para los sistemas *Refrigerantes + LI*, el 62% aprobó el test de consistencia lo que constituye 48 isotermas. Como se observa en la Tabla 8.4, algunos sistemas como el $R-23 + [bmin][PF_6]$, $R-32 + [bmin][BF_4]$ y $R-32 + [emin][BEI]$ entre otros, aprobaron el test de consistencia para todas las isotermas. En la Figura 8.7 se muestra la desviación relativa del área del sistema $R-32 + [bmim][PF_6]$ para $T = 323K$ declarada *termodinámicamente consistente*. Como se observa en la Figura 8.7 todas las desviaciones son menores al |20%| siendo la desviación máxima cercana 10% para este conjunto.

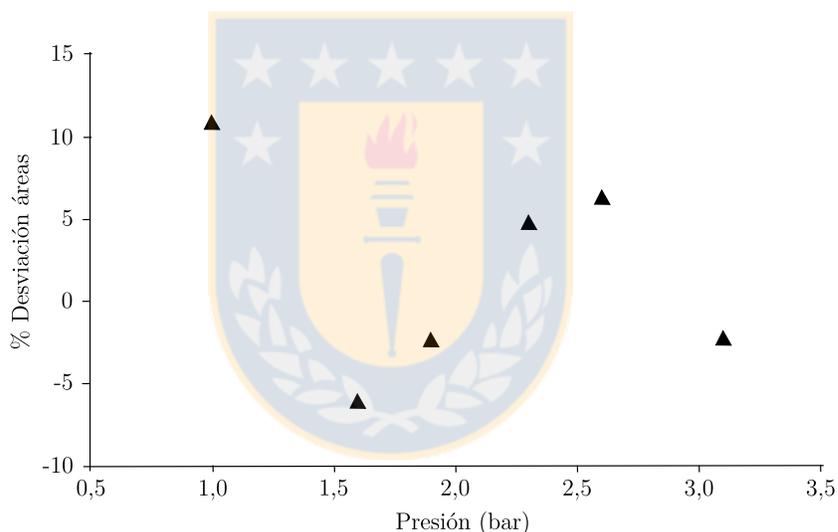


Figura 8.7: **Datos $H_2S + LI$ declarados TC:** Desviación relativa del área para el sistema $R-32 + [bmim][PF_6]$ para $T = 323K$ declarado *Termodinámicamente consistente*. Fuente: Elaboración propia.

Del total de los datos experimentales disponibles, el 20% fue declarado *no completamente consistente* lo que constituye 14 isotermas. En particular, como se observa en la Tabla 8.4, en sistemas como el $R-125 + [bmin][PF_6]$, $R-143 + [bmin][PF_6]$ y $R-152a + [bmin][PF_6]$ la mayoría de las isotermas aprobaron el test siendo declarado sólo una como *no completamente consistente*. En la Figura 8.8 se muestra la desviación relativa del área para el sistema $R-152a + [bmim][PF_6]$ a $T = 283K$ declarado *no completamente inconsistente*. Como se observa en la Figura 8.8, sólo un dato (el 20% respecto del total) obtuvo una desviación mayor al |20%|.

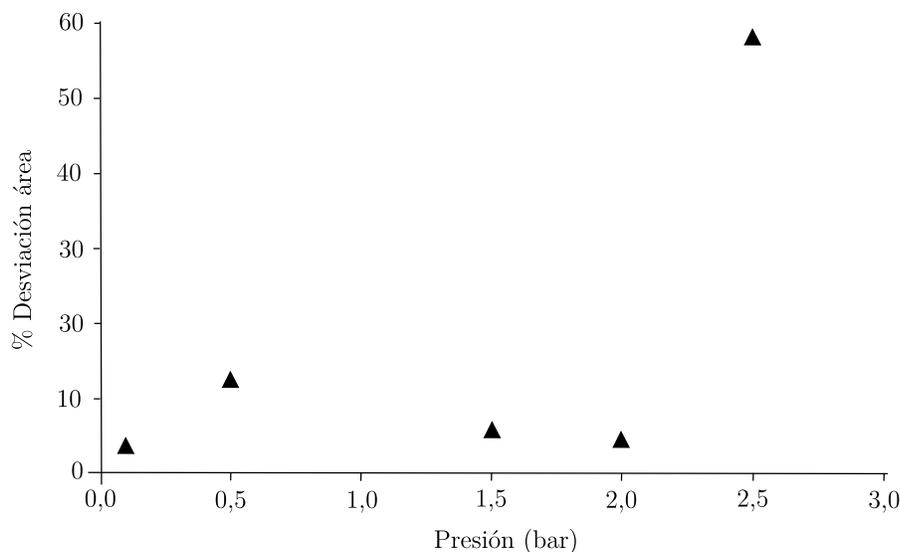


Figura 8.8: **Datos Refrigerantes + LI declarados NCC:** Desviación relativa del área para el sistema $R - 152a + [bmim][PF_6]$ para $T = 283K$ declarado *no completamente inconsistente*. Fuente: Elaboración propia.

De la totalidad de los datos disponibles, el 18 % reprobó el test de consistencia. En particular, como se observa en la Tabla 8.4, todas las isotermas correspondientes al sistema $R - 134 + [hmin][TF_2N]$ fueron declaradas *termodinámicamente inconsistentes*. En la Figura 8.9 se muestra la desviación relativa del área para el sistema $R - 134a + [bmim][PF_6]$ a $T = 283K$ declarada *termodinámicamente inconsistente*. En la Figura 8.9 se aprecia que el 33 % de los datos obtuvo desviaciones para las áreas mayores al 20 %.

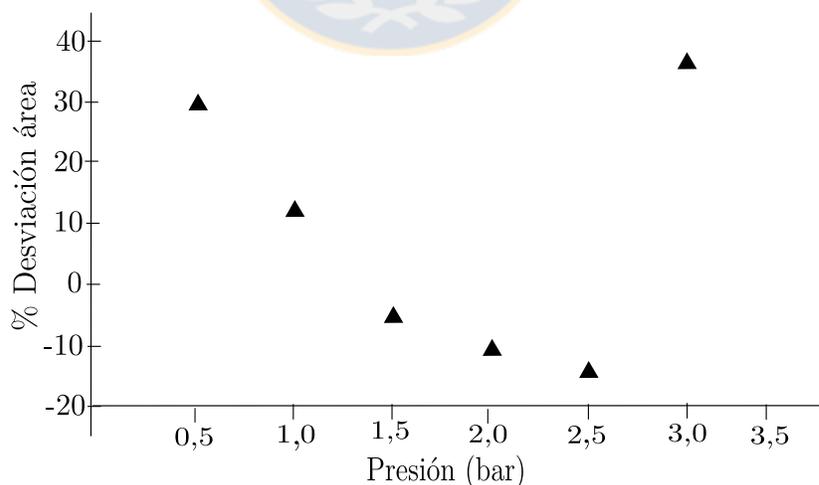


Figura 8.9: **Datos Refrigerantes + LI declarados TI:** desviación relativa del área para el sistema $R - 134a + [bmim][PF_6]$ para $T = 283K$ declarada *termodinámicamente inconsistente*. Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 8.10 se muestra la distribución de los datos *termodinámicamente consistentes*, *no completamente consistentes* y *termodinámicamente inconsistentes*. Para el proceso de estimación se utilizaron sólo datos declarados TC y NCC lo que da un total de 451 datos.

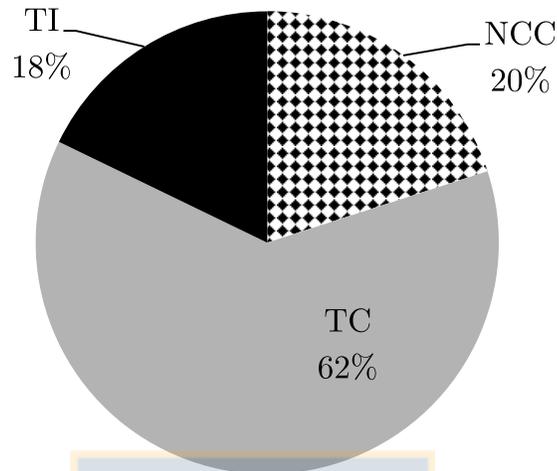


Figura 8.10: **Distribución de resultados para sistemas *Refrigerantes + LI***: El 62% corresponde a datos que aprobaron el test de consistencia, el 20% corresponde a datos que no aprobaron completamente el test de consistencia, pero que pueden utilizarse en el proceso de estimación, y el 18% corresponde a datos que no aprobaron el test de consistencia. Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 8.4 se presentan las desviaciones absolutas promedio obtenidas para la presión y área al aplicar el test de consistencia de Gibbs-Duhem. También se muestran los valores de los parámetros ajustables κ_{ij} , β_{ij} y δ_{ij} de la EdE de PR/KM.

Tabla 8.3: **Mezclas Refrigerantes + LI utilizadas en esta tesis:** Intervalos de Temperatura, Presión y solubilidad de los sistemas *refrigerantes + LI* utilizados en este estudio. Fuente: Elaboración propia.

Sistema	Referencia	$T(K)$	$P_{exp}(Mpa)$	x
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	[73]	283	0.111-2.000	0.028-0.535
		298	0.059-1.999	0.008-0.373
		323	0.099-1.999	0.011-0.231
		348	0.099-2.000	0.008-0.149
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	[73]	283	0.099-0.849	0.099-0.759
		298	0.099-0.999	0.071-0.588
		323	0.099-0.999	0.040-0.345
		348	0.099-0.999	0.024-0.214
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	[73]	283	0.099-0.849	0.106-0.815
		298	0.099-0.999	0.076-0.628
		323	0.099-0.999	0.047-0.382
		348	0.099-0.999	0.029-0.248
$R - 32 + [Emim][BEI]$	[71]	283	0.100-0.850	0.145-0.802
		298	0.099-1.000	0.104-0.672
		323	0.099-0.999	0.059-0.454
		348	0.100-0.999	0.038-0.321
$R - 32 + [Bmim][TFES]$	[71]	298	0.099-0.998	0.072-0.556
$R - 32 + [Emim][TFES]$	[71]	298	0.099-1.001	0.054-0.477
$R - 32 + [Bmim][HFPS]$	[71]	298	0.100-1.000	0.104-0.670
$R - 32 + [Bmim][TTES]$	[71]	298	0.100-0.999	0.096-0.650
$R - 32 + [Bmim][OTF]$	[14]	273	0.104-0.636	0.140-0.683

Continuación de la tabla

Sistema	Referencia	$T(K)$	$P_{exp}(Mpa)$	x
$R - 32 + [Emim][OTF]$	[14]	298 273 298	0.098-0.902 0.101-0.692 0.098-0.902	0.069-0.521 0.123-0.630 0.069-0.521
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	[14]	283 298 323 348	0.049-1.999 0.049-1.999 0.099-1.999 0.100-1.999	0.021-0.637 0.014-0.484 0.017-0.332 0.014-0.238
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	[72]	283 298 323 348	0.099-0.799 0.099-0.999 0.099-0.999 0.199-0.999	0.034-0.660 0.023-0.363 0.013-0.154 0.016-0.088
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	[72]	298 323 348	0.049-0.350 0.049-0.349 0.049-0.349	0.042-0.326 0.021-0.154 0.009-0.085
$R - 134a + [Hmim][BF_4]$	[63]	323 348	0.086-1.227 0.986-1.970	0.030-0.707 0.200-0.523
$R - 134a + [Hmim][PF_6]$	[63]	323 348	0.089-1.283 0.623-2.057	0.029-0.767 0.199-0.636
$R - 134a + [Hmim][TF_2N]$	[63]	298 323 348	0.075-0.586 0.104-1.192 0.502-1.878	0.076-0.757 0.065-0.764 0.243-0.716
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	[72]	285 298 323 348	0.099-0.748 0.099-0.750 0.100-1.000 0.100-1.000	0.029-0.241 0.023-0.169 0.013-0.131 0.009-0.086
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	[72]	283	0.009-0.319	0.021-0.799

Continuación de la tabla

Sistema	Referencia	$T(K)$	$P_{exp}(Mpa)$	x
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	[72]	298 323 348	0.050-0.450 0.050-0.450 0.050-0.450	0.077-0.577 0.030-0.256 0.018-0.150
$R - 152a + [Bmim][OTF]$	[14]	323 348	0.105-0.813 0.107-0.879	0.078-0.536 0.060-0.470
$R - 152a + [Emim][OTF]$	[14]	323 348	0.116-0.756 0.111-0.848	0.061-0.473 0.048-0.429
$R - 161 + [Hmim][TF_2N]$	[46]	303 323	0.030-0.3276 0.041-0.479	0.035-0.388 0.033-0.374
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	[72]	283 298 323 343	0.100-0.499 0.100-0.699 0.099-0.700 0.100-0.700	0.107-0.575 0.073-0.496 0.041-0.270 0.025-0.170
$R - 14 + [hmim][TF_2N]$	[41]	333 373 413	1.428-7.695 1.127-8.386 1.202-9.006	0.017-0.072 0.012-0.074 0.012-0.078

Tabla 8.4: **Detalle de los resultados obtenidos al aplicar el test de la área a sistemas *Refrigerantes* + *LI***: A continuación se muestran los parámetros óptimos encontrados para la EdE PR/KM, la desviación obtenida para la presión y la áreas y el resultado del test de Gibbs-Duhem para los sistemas *Refrigerantes* + *LI*. Fuente: Elaboración propia.

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
$R - 23 + [bmim][PF_6]$	283	-0.771	-0.056	-1.489	1.3	7.5	4.8	TC
	298	-0.866	0.028	-1.791	2.6	9.6	8.1	TC
	323	0.966	1.956	-3.026	1.4	3.5	5.5	TC
	348	-0.111	-0.276	0.077	1.7	3.8	6.1	TC
$R - 32 + [bmim][BF_4]$	283	-0.029	-0.207	0.234	0.3	1.5	5.2	TC
	298	-0.476	-0.130	-0.686	0.9	2.8	3.9	TC
	323	-0.645	-0.042	-1.099	0.2	1.1	1.5	TC
	348	-0.091	-0.191	0.096	0.5	1.4	2.0	TC
$R - 32 + [bmim][PF_6]$	283	0.064	-0.290	0.449	1.6	3.7	10.5	NCC
	298	-0.614	-0.131	-1.034	1.5	6.0	5.9	TC
	323	0.112	-0.268	0.482	0.3	0.8	1.9	TC
	348	-0.279	-0.235	-0.202	0.2	0.5	2.7	TC
$R - 32 + [bmim][HFPS]$	298	-0.533	-0.066	-1.468	0.6	2.5	3.9	TC
$R - 32 + [bmim][TFES]$	298	0.087	-0.277	0.399	0.3	0.6	2.4	TC
$R - 32 + [bmim][TTES]$	298	0.075	-0.342	0.446	0.3	0.7	2.9	TC
$R - 32 + [emim][TFES]$	298	-0.284	-0.021	-1.080	0.2	0.3	2.1	TC
$R - 32 + [bmim][OTf]$	273	0.0433	-0.231	0.256	0.3	1.0	2.3	TC
	298	0.044	-0.238	0.283	0.6	1.4	5.1	TC

Continuación de la tabla

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
$R - 32 + [emim][BEI]$	283	0.0169	-0.372	0.271	0.2	0.4	4.6	TC
	298	0.025	-0.370	0.290	0.2	0.8	3.0	TC
	323	-0.397	-0.085	-1.477	0.4	2.0	2.1	TC
	348	0.160	-0.389	0.599	0.4	2.1	1.5	TC
$R - 32 + [emim][OTf]$	273	-0.027	-0.118	-0.138	1.3	4.7	4.9	TC
	298	-0.232	-0.013	-0.884	0.5	1.4	4.9	TC
$R - 125 + [bmim][PF_6]$	283	0.123	-0.223	0.437	1.5	5.6	8.7	NCC
	298	-0.547	-0.025	1.233	1.1	4.7	4.4	TC
	323	-0.528	0.036	-1.129	0.8	4.3	3.3	TC
	348	0.171	1.305	-2.556	0.9	2.1	7.3	TC
$R - 134a + [bmim][PF_6]$	283	0.112	-0.209	0.409	4.7	9.6	17.5	TI
	298	0.214	-0.185	0.559	0.3	0.6	2.3	TC
	323	0.157	-0.187	0.435	0.4	2.1	1.8	TC
	348	-0.651	-0.201	-1.001	5.0	8.7	14.8	NCC
$R - 134a + [hmim][BF_4]$	323	-0.335	-0.106	-0.504	3.0	9.8	10.6	NCC
	298	-0.696	0.036	-1.538	5.9	-21	24.6	TI
$R - 134a + [Hmin][BF_4]$	348	-0.725	-0.017	-1.397	0.2	-0.3	4.9	TC
	298	-0.550	-0.079	-1.104	3.6	-16.0	15.5	TI
$R - 134a + [hmim][PF_6]$	348	-0.599	-0.051	-1.115	0.3	0.9	4.0	TC
	323	0.216	-0.219	0.574	1.6	6.5	10.1	NCC
$R - 134a + [hmim][Tf_2N]$	298	-0.351	-0.007	-1.446	1.3	6.9	6.2	NCC
	323	-0.338	-0.017	-1.275	1.8	9.7	6.7	NCC
$R - 143a + [bmim][PF_6]$	285	-0.548	0.076	-1.562	0.8	2.6	4.7	TC
	298	0.153	-0.182	0.379	1.6	7.7	9.7	NCC
	323	-0.575	0.252	-1.876	0.6	3.1	2.9	TC
	348	-0.088	1.012	-2.508	0.5	0.8	2.1	TC

Continuación de la tabla

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\max}\%$	$ A\% $	Resultados
$R - 143a + [hmim][TF_2N]$	303	-0.382	0.017	-1.605	1.8	-4.1	21.7	TI
	313	-0.366	-0.016	-1.402	1.7	-7.7	10.6	TI
	323	0.128	-0.256	0.449	3.0	-7.7	31.9	TI
	333	-0.413	0.083	-1.785	1.6	-4.7	32.5	TI
	343	-0.418	0.135	-1.932	2.8	-6.7	20.8	TI
$R - 152a + [bmim][PF_6]$	283	-0.171	-0.169	-0.168	1.9	6.3	15.5	NCC
	298	0.366	-0.150	0.828	1.6	6.9	4.7	TC
	323	-0.482	-0.038	-1.025	0.2	0.6	1.3	TC
	348	-0.058	-0.166	0.027	0.5	1.5	2.2	TC
$R - 152a + [bmim][OTf]$	323	0.126	-0.172	0.446	0.4	1.0	6.2	TC
	348	-0.291	-0.037	-0.786	1.0	2.0	8.5	TC
$R - 152a + [emim][OTf]$	323	-0.221	0.067	-0.989	0.9	2.7	7.0	TC
	348	0.029	-0.173	0.312	1.0	3.4	6.2	TC
$R - 14 + [hmin][TF_2N]$	293	-0.286	-0.292	-0.636	0.7	-3.7	124.2	TI
	333	0.394	-0.376	0.774	0.6	-2.4	20.6	NCC
	373	0.509	-0.376	0.922	0.4	-1.6	19.3	NCC
	413	0.413	-0.377	0.781	0.2	-0.5	13.0	NCC
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	283	-0.762	-0.133	-1.310	3.1	6.2	8.1	TC
	298	-9.976	0.004	-1.934	2.0	-8.4	6.1	TC
	323	0.659	1.821	-3.433	1.1	-1.6	4.4	TC
	348	0.802	1.918	-3.111	0.6	1.3	1.9	TC
$R - 161 + [hmin][TF_2N]$	303	0.181	-0.324	0.711	3.0	-5.2	17.0	NCC
	313	0.157	-0.324	0.659	2.0	5.7	14.9	TI
	323	0.230	-0.324	0.798	1.9	5.5	15.2	NCC
	333	0.407	-0.309	1.095	2.5	5.9	18.1	TI
343	0.315	-0.318	0.940	2.1	5.0	13.9	TI	

Continuación de la tabla

Sistemas	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	$ P\% $	$P_{\text{máx}}\%$	$ A\% $	Resultados
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	283	0.031	-0.220	0.289	1.4	-4.9	5.2	TC
	298	0.049	-0.219	0.312	0.7	1.5	2.4	TC
	323	0.109	-0.217	0.406	0.6	-2.1	2.2	TC
	348	0.095	-0.219	0.368	0.6	-3.5	1.9	TC



8.2. Aplicación del método de RNA

Para la estimación de la solubilidad se utilizaron sólo conjuntos de datos experimentales que aprobaron el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem*. El modelo utilizado fue el *perceptrón multicapa* visto en el Capítulo 7. Para aplicar este modelo, se diseñó un código en lenguaje de programación *MATLAB* utilizando el Toolbox de redes neuronales implementado en el programa.

Para determinar el número de neuronas por capa se estudiaron arquitecturas no demasiado complejas (respecto a la cantidad de capas y cantidad de neuronas de cada capa) y sin exceder en la cantidad de parámetros (pesos y umbrales). Por esta razón, se optó por la arquitectura más simple que corresponde a una red neuronal de 3 capas: una capa de entrada, una capa de salida y una capa oculta. En la Figura 8.11 se muestra la arquitectura utilizada en esta tesis.

Se estudiaron varias arquitecturas de tres capas y se seleccionó la más sencilla y precisa. El número óptimo de neuronas se determinó por ensayo y error. Para la elección del número de neuronas en la capa oculta, se fijó un límite apropiado de tal forma de evitar el *overfitting* (Bishop, 1995). Por esta razón se estudiaron arquitecturas desde 2 hasta 15 neuronas en la capa oculta.

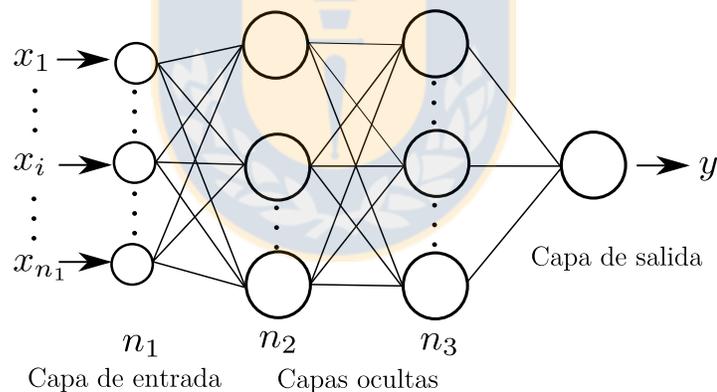


Figura 8.11: **Arquitectura de la RNA utilizada en esta tesis:** Para la estimación de la solubilidad se utilizaron redes compuestas por tres capas: Una capa de entrada, una capa oculta y una capa de salida. Fuente: Elaboración Propia.

Para optimizar la matriz de pesos, se utilizó el algoritmo de aprendizaje *Levenberg-Marquardt* y la función error fue el *error cuadrático medio*. En la tabla 8.2 se muestran las características de la red utilizada en esta tesis. En la Figura 8.12 se muestra un diagrama de flujo del proceso de entrenamiento desarrollado por el *perceptrón multicapa* en este trabajo.

La exactitud de la red final, se determinó calculando la desviación absoluta y relativa de los datos después del proceso de entrenamiento respecto a los datos

experimentales obtenidos de la literatura. La desviación absoluta promedio $|\Delta x \%$ y la desviación relativa promedio $\Delta x \%$ para un conjunto de N puntos son definidas como:

$$|\Delta x \%| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right| \tag{8.2.1}$$

$$\Delta x \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \tag{8.2.2}$$

Tabla 8.5: **Criterio de la RNA:** Características del perceptrón multicapa utilizado en este trabajo. Fuente: Elaboración propia.

Característica	Elección
Algoritmo de aprendizaje	Levenberg-Marquardt
Cantidad de Iteraciones	900
Funcion activación capa oculta	tansing
Función activación capa de salida	pureling
Criterios de finalización	Número de iteraciones Error mínimo entre prueba de $1 \cdot 10^{-4}$

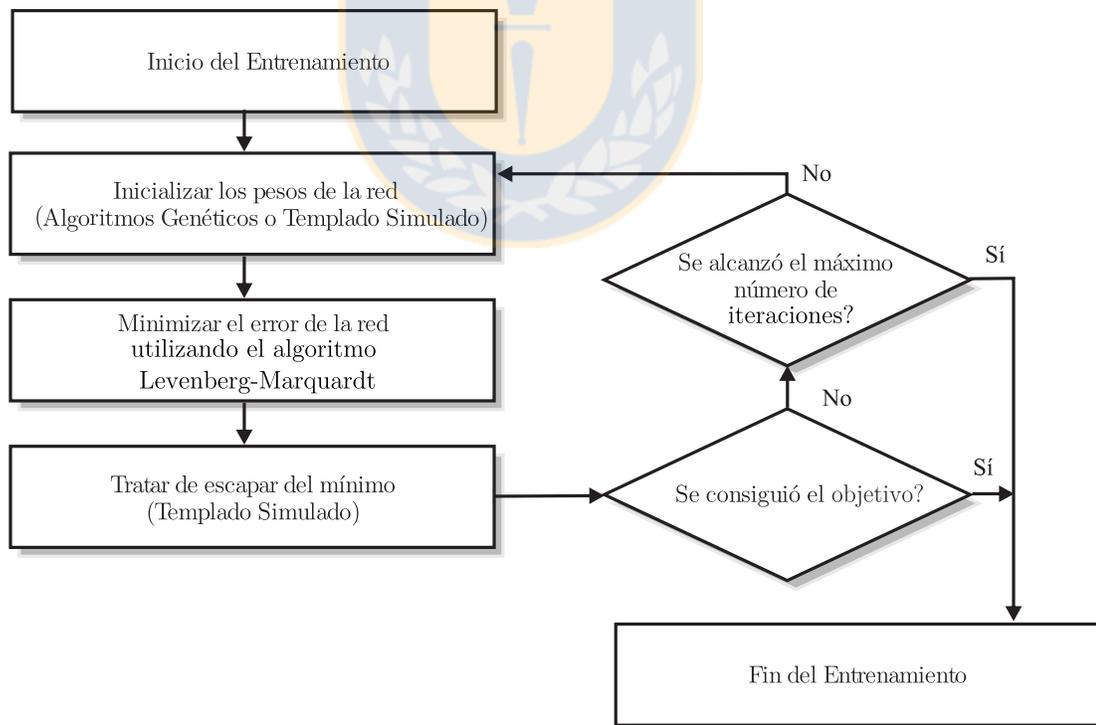


Figura 8.12: **Entrenamiento RNA:** Diagrama de flujo del entrenamiento del perceptrón multicapa utilizado en este estudio. Fuente: elaboración propia.

8.2.1. Resultados de la RNA para los sistemas $H_2S + LI$

Para el caso de los sistemas $H_2S + LI$ se utilizaron 496 datos experimentales que aprobaron el test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem*. De éstos, 392 datos (79 %) se utilizaron para el entrenamiento y 104 datos (21 %) para la predicción. Las variables para el aprendizaje fueron la presión crítica P_C y la temperatura crítica T_C de los líquidos iónicos y la presión P y la temperatura T de la mezcla binaria. La arquitectura elegida está compuesta por seis neuronas en la capa de entrada, diez neuronas en la capa oculta y una neurona en la capa de salida, es decir una arquitectura 6-10-1. En la Figura 8.13 se puede observar las desviaciones obtenidas en el entrenamiento y predicción para distintas arquitecturas estudiadas de la familia 6-N-1. Como se aprecia en la Figura 8.13, la menor desviación absoluta promedio, tanto en entrenamiento como en predicción, se obtuvo para $N = 10$.

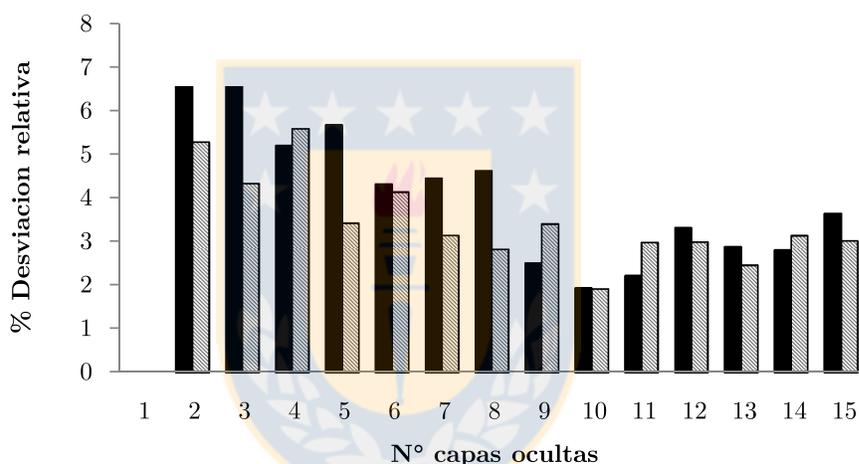


Figura 8.13: **Arquitecturas 6-N-1 para sistemas $H_2S + LI$** : Desviaciones absolutas promedio obtenidas en el entrenamiento. En negro la desviación absoluta promedio para el conjunto de datos de entrenamiento y en gris la desviación absoluta promedio para el conjunto de predicción. Fuente: Elaboración propia.

Durante el proceso de entrenamiento de la red, la mayoría de los datos estimados obtuvieron desviaciones absolutas menores al 10 % siendo sólo 7 datos (de un total de 392) los que superaron este porcentaje. En el anexo 10.1 se muestran las desviaciones absolutas individuales obtenidas en el entrenamiento. La desviación absoluta media fue de 1.9 % y la desviación relativa promedio fue de 0.2 %. Las desviaciones relativas más altas se concentraron en aquellos datos con valores de solubilidades bajas en el intervalo de 0.016 a 0.075. Este hecho se puede atribuir al error asociado a la medición. En la Figura 8.14 se muestra la distribución de las desviaciones relativas para cada dato obtenidas en el proceso de entrenamiento.

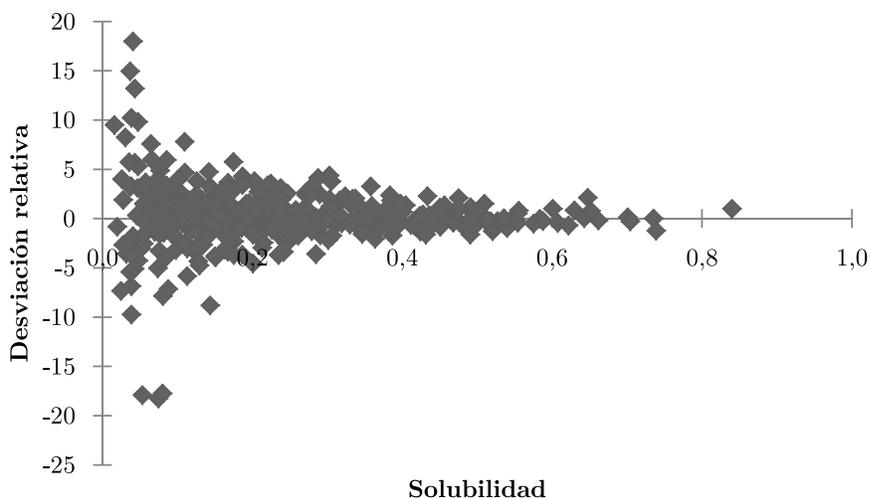


Figura 8.14: **Desviaciones relativas en el entrenamiento:** Obtenidas para los 392 datos utilizados. Fuente: Elaboración propia.

Los resultados obtenidos en el entrenamiento son suficientes para afirmar que la red de arquitectura 6-10-1 aprendió de forma apropiada. Por lo tanto, se procedió a probar su capacidad de predicción utilizando el conjunto de 104 datos. Para éstos datos la desviación relativa promedio fue de 0.4 % y la desviación absoluta promedio fue de un 1.9 %. Se obtuvo una desviación absoluta individual máxima de un 12.6 % en el sistema $H_2S + [emin][EtSO_4]$ siendo la desviación absoluta para el resto de datos menor al 10 %. En el anexo 10.2 se muestran las desviaciones absolutas individuales obtenidas en la predicción. En la Figura 8.15 se muestra la distribución de las desviaciones relativas para el proceso de predicción. En la Figura 8.15 se observa que las desviaciones relativas más altas se concentraron en aquellos puntos con solubilidades bajas en torno al 0.025 y 0.076.

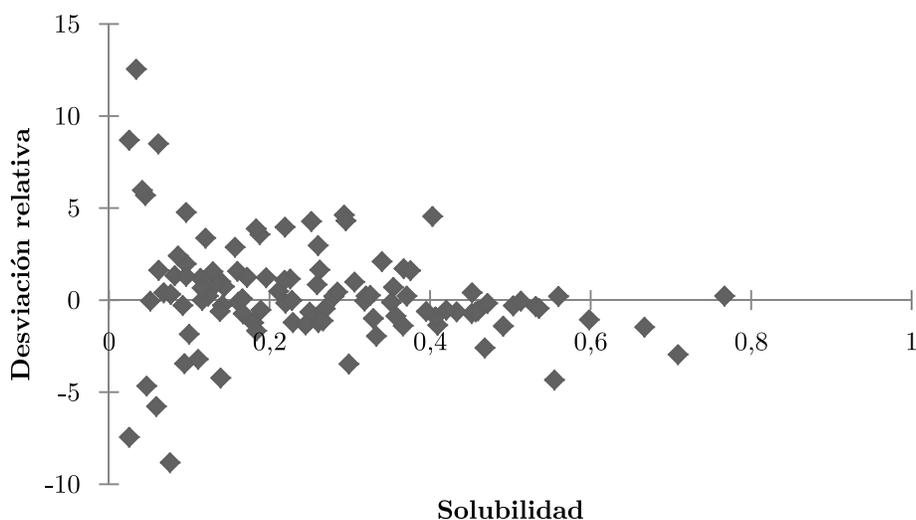


Figura 8.15: **Desviaciones relativas en predicción:** Obtenidas para los 104 datos utilizados. Fuente: Elaboración propia.

8.2.2. Resultados de la RNA para los sistemas Refrigerantes+LI

Para el caso de los sistemas de *Refrigerantes+LI* se utilizaron 451 datos que aprobaron el test de consistencia termodinámica. De éstos, 366 datos (81 %) fueron utilizados para el entrenamiento y 85 (18.8 %) para la predicción. Las variables utilizadas para el entrenamiento fueron la presión crítica P_C y temperatura crítica T_C de los *LI* y *Refrigerantes*, temperatura T y presión P del sistema y además de incorporó el factor acéntrico ω de los refrigerantes y *LI*. La arquitectura elegida está compuesta por seis neuronas en la capa de entrada, ocho neuronas en la capa oculta y una neurona en la capa de salida, es decir una arquitectura 6-8-1. En la Figura 8.16 se puede observar las desviaciones obtenidas en el entrenamiento y predicción para distintas arquitecturas estudiadas de la familia 6-N-1. Como se observa en la Figura 8.16, las desviaciones mínimas se encuentran para la capa oculta $N = 8$.

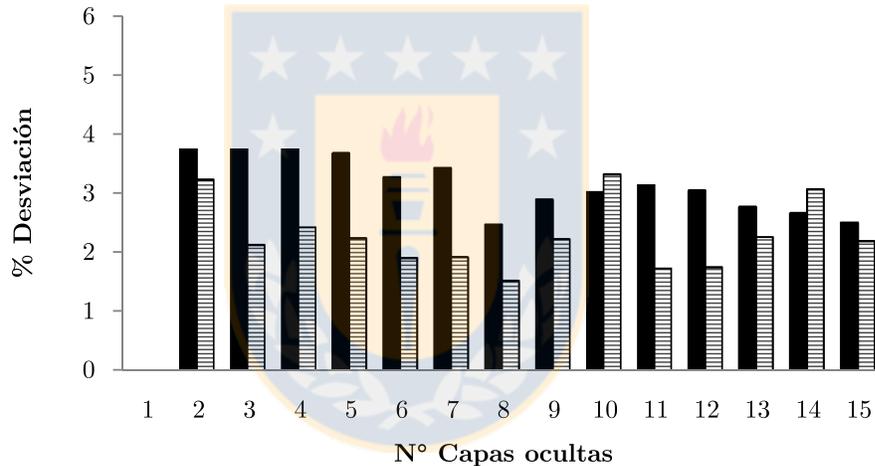


Figura 8.16: **Arquitecturas 6-N-1 para sistemas *Refrigerantes+LI***: Desviaciones absolutas promedio obtenidas en el entrenamiento. En negro la desviación absoluta promedio para el conjunto de datos de entrenamiento y en achurado la desviación absoluta promedio para el conjunto de predicción. Fuente: Elaboración propia.

Durante el proceso de entrenamiento de la red, la mayoría de los datos estimados obtuvieron desviaciones absolutas menores al 10 % con respecto a los valores experimentales (349 datos de un total de 366 datos de entrenamiento). En el anexo 10.3 se muestran las desviaciones absolutas individuales obtenidas en el entrenamiento. La desviación absoluta promedio fue de 2.7 % y la desviación relativa promedio fue de -0.2 %. En la Figura 8.17 se muestra la distribución de las desviaciones relativas de cada dato obtenidas en el proceso de entrenamiento. Como se observa en la Figura 8.17, las desviaciones relativas individuales más altas se concentraron en aquellos datos con solubilidades bajas en el intervalo de 0.018 a 0.070.

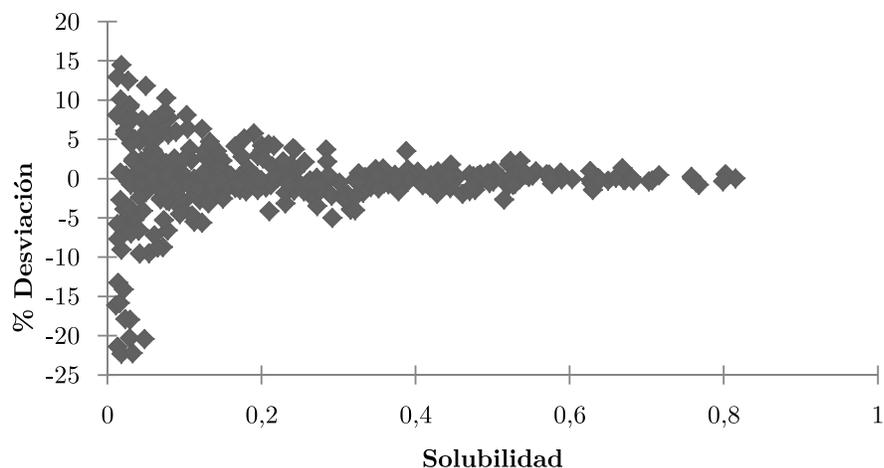


Figura 8.17: **Desviaciones relativas en entrenamiento:** Obtenidas para los 366 datos utilizados. Fuente: Elaboración propia.

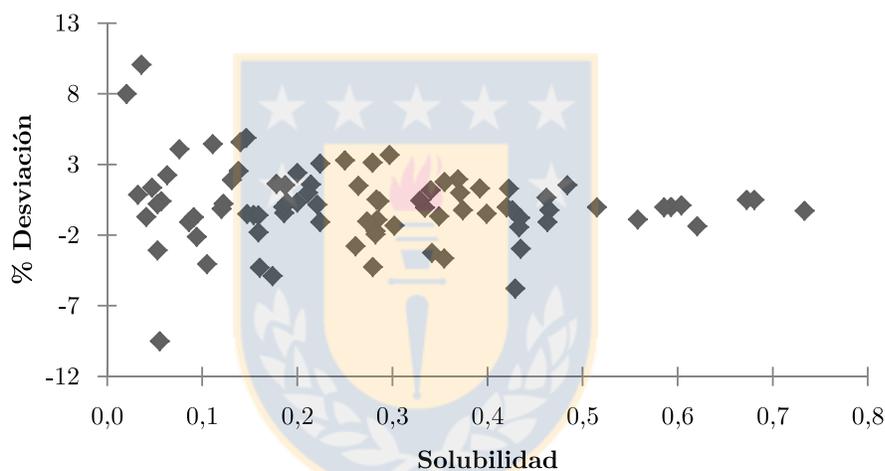


Figura 8.18: **Desviaciones relativas en predicción:** Obtenidas para los 85 datos utilizados. Fuente: Elaboración propia.

Con los resultados obtenidos en entrenamiento, se procedió a probar su capacidad de predicción utilizando el conjunto de 85 datos para predicción. Para éste conjunto de datos, la desviación relativa promedio fue de 0.1% y la desviación absoluta promedio fue de un 1.8%. Se obtuvo una desviación absoluta individual máxima de un 10.04% para el $R-143a+[bmim][PF_6]$ siendo la desviación absoluta del resto de datos menor al 10%. En el anexo 10.4 se muestran las desviaciones absolutas individuales obtenidas en la predicción. Como se observa en la Figura 8.18, nuevamente las desviaciones relativas se concentraron en aquellos puntos con solubilidades bajas en torno al 0.02 y 0.04.

8.3. Estimación de la solubilidad utilizando la Ley de Henry

En esta sección se han seleccionado algunas mezclas binarias de $H_2S + LI$ y *refrigerantes + LI* y se estima la *solubilidad* utilizando la *Ley de Henry* vista en el capítulo 4. El modelo termodinámico utilizado, es la ecuación de estado de *Peng-Robinson* (PR) con la regla de mezcla propuesta por *Kwak y Mansoori* (KM) descrita en el capítulo 6.

Estimación de la solubilidad de sistemas $H_2S + LI$ utilizando el método de la Ley de Henry

Para el caso de mezclas binarias de $H_2S + LI$ se estimó la solubilidad de 135 datos $P-T-x$. Los sistemas elegidos fueron: $H_2S + [bmin][PF_6]$, $H_2S + [bmin][TF_2N]$ y $H_2S + [hmin][TF_2N]$. La Tabla 8.6 muestra los resultados obtenidos para la constante de Henry y los parámetros utilizados para EdE de *PR/KM*.

Tabla 8.6: **Constantes de Henry para sistemas $H_2S + LI$:** A continuación se muestran los valores para las constantes H_1 calculadas y los parámetros de optimización utilizados del modelo de EdE *PR/KM*. Fuente: Elaboración propia.

Sistema	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	H_1
$H_2S[bmin] + [PF_6]$	298	-0.307	-0.368	-0.014	14.4
	303	0.027	-0.369	0.895	17.3
	313	-0.282	-0.396	-0.079	21.6
	323	-0.290	-0.387	0.052	25.6
	348	0.031	-0.386	0.538	22.4
	343	-0.640	-0.348	-0.540	34.4
	373	-0.664	-0.298	-0.638	52.3
	403	-0.144	-0.380	0.226	86.2
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	303	-0.231	-0.392	-0.223	12.8
	313	-0.252	-0.393	-0.253	15.7
	323	-0.010	-0.431	0.406	18.9
	333	0.130	-0.425	0.677	21.5
	343	-0.020	-0.424	0.364	26.3
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	303	0.202	-0.467	0.808	11.9
	313	0.161	-0.469	0.740	14.5
	323	0.113	-0.469	0.652	17.1
	333	0.001	-0.474	0.457	20.6

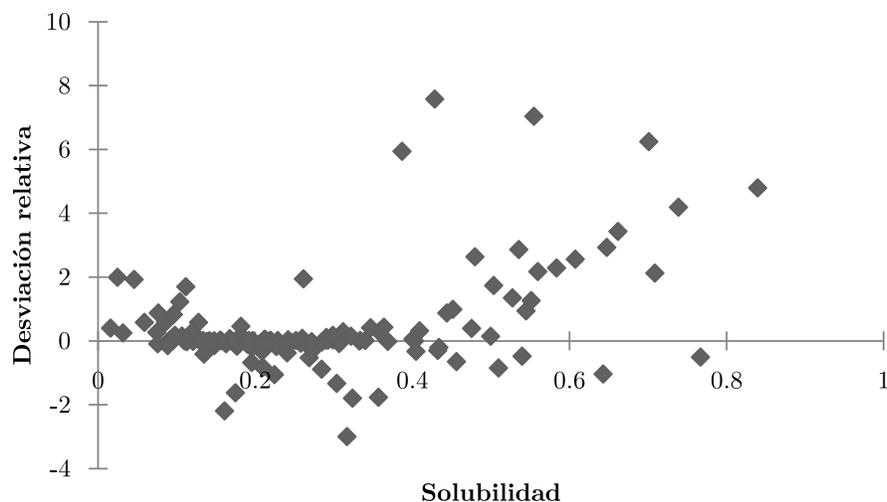


Figura 8.19: **Desviaciones individuales obtenidas con la ley de Henry:** Resultados del cálculo de la solubilidad de los 135 datos a los que se les aplicó la *Ley de Henry* utilizando el modelo de la EdE de *PR/KM*. Fuente: Elaboración propia.

Al estimar la solubilidad utilizando las constantes de Henry calculadas, la desviación relativa promedio obtenida para este conjunto de datos fue de un 0.4 % y la desviación absoluta promedio fue de un 2.0 %. La desviación absoluta individual máxima fue de un 7.6 % y correspondió al sistema $H_2S + [hmin][TF_2N]$ para $T = 333K$. En el anexo 10.5 se muestran las desviaciones absolutas individuales de la estimación de la solubilidad obtenidas en este trabajo utilizando las *constantes de Henry* para los sistemas $H_2S + LI$. En la Figura 8.19 se muestra un gráfico de dispersión de la desviación relativa de los 135 datos estimados. Como se observa en la Figura 8.19, las mayores desviaciones individuales se encontraron en solubilidades altas entre de 0.387 y 0.840. Esto muestra que las constantes de *Henry* calculadas son sensibles para concentraciones altas dado que las mayores desviaciones están en la región de mayor solubilidad.

Al comparar los resultados obtenidos con el método de RNA al mismo conjunto de datos, se obtuvo una desviación relativa de 0,25 % y una desviación absoluta promedio de 2,0 %. La desviación absoluta individual máxima fue de un 18.3 %. Esto muestra que, en términos generales, el método de la *Ley de Henry* fue más preciso en la estimación de la solubilidad. Sin embargo, al analizar los sistemas por separado podemos encontrar casos en los que la RNA obtuvo menores desviaciones que la *Ley de Henry*. En la Figura 8.20 se muestran las desviaciones absolutas promedio por isoterma, obtenidas para el sistema $H_2S + [hmin][TF_2N]$ con ambos métodos. En la Figura se observa que la RNA obtuvo desviaciones menores a la *Ley de Henry* en todas las isotermas.

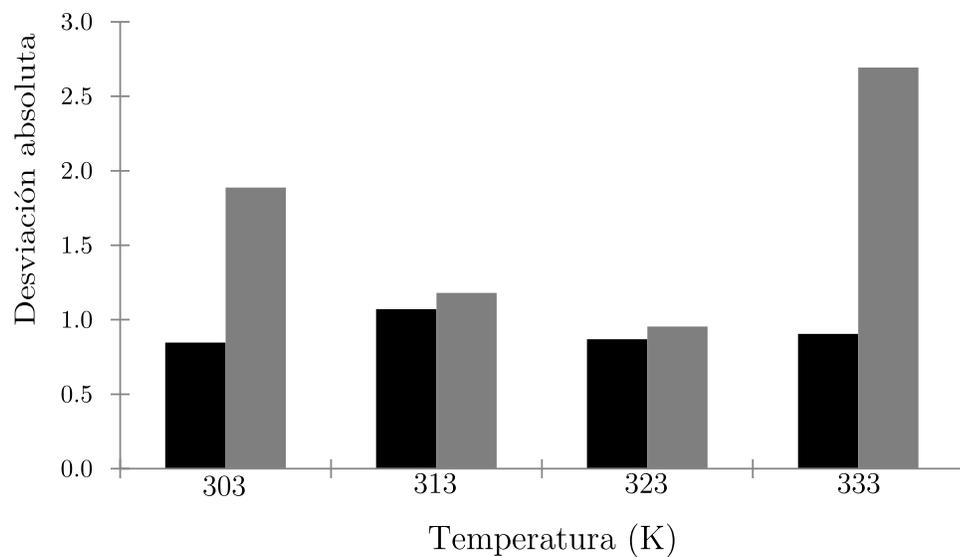


Figura 8.20: **Comparación con RNA para datos de mezclas $H_2S + LI$:** Desviaciones absolutas promedio por isoterma para el sistema $H_2S + [bmin][PF_6]$. En color gris los resultados con la *Ley de Henry* y en negro los resultados de la RNA. Fuente: Elaboración propia.



8.3.1. Estimación de la solubilidad de sistemas *Refrigerantes+LI* utilizando el método de la Ley de Henry

Para el caso de mezclas binarias de *refrigerantes+LI* se estimó la solubilidad de 83 datos $P - T - x$. Los sistemas elegidos fueron: $R - 32 + [emin][BEI]$, $R - 41 + [bmin][PF_6]$ y $R - 161 + [bmin][PF_6]$. La Tabla 8.7 muestra los resultados para las constantes de Henry calculadas y los parámetros utilizados para EdE PR/KM .

Tabla 8.7: **Constante de Henry H_1 para sistemas *Refrigerantes+LI***: Valores de constantes H_1 calculadas y los parámetros de optimización utilizados modelo para la EdE PR/KM . Fuente: Elaboración propia.

Sistema	$T(K)$	κ_{12}	β_{12}	δ_{12}	H_1
$R - 32 + [emin][BEI]$	283	0.017	-0.372	0.270	7.6
	298	0.025	-0.370	0.290	10.4
	323	-0.397	-0.085	-1.477	17.2
	348	0.169	-0.390	0.617	25.6
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	283	-0.762	-0.133	-1.310	22.4
	298	-0.975	0.003	-1.934	31.5
	323	0.659	1.821	-3.433	52.8
	348	0.802	1.918	-3.111	70.1
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	283	0.031	-0.220	0.289	9.1
	298	0.049	-0.219	0.312	13.8
	323	0.109	-0.217	0.406	23.6
	248	0.094	-0.219	0.368	38.3

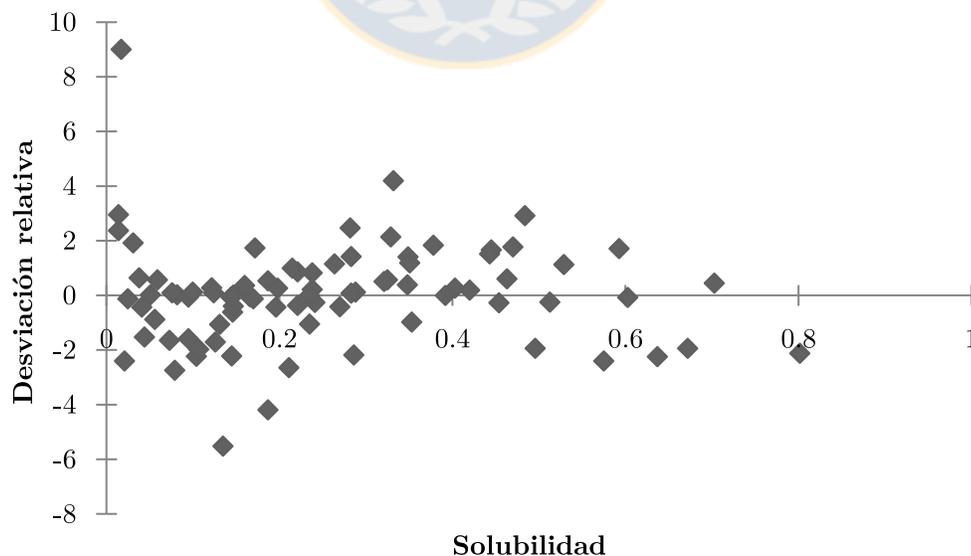


Figura 8.21: **Desviaciones individuales obtenidas con la ley de Henry**: Resultados de cálculo de la solubilidad de los 83 datos utilizando el modelo de la EdE de PR/KM . Fuente: Elaboración Propia.

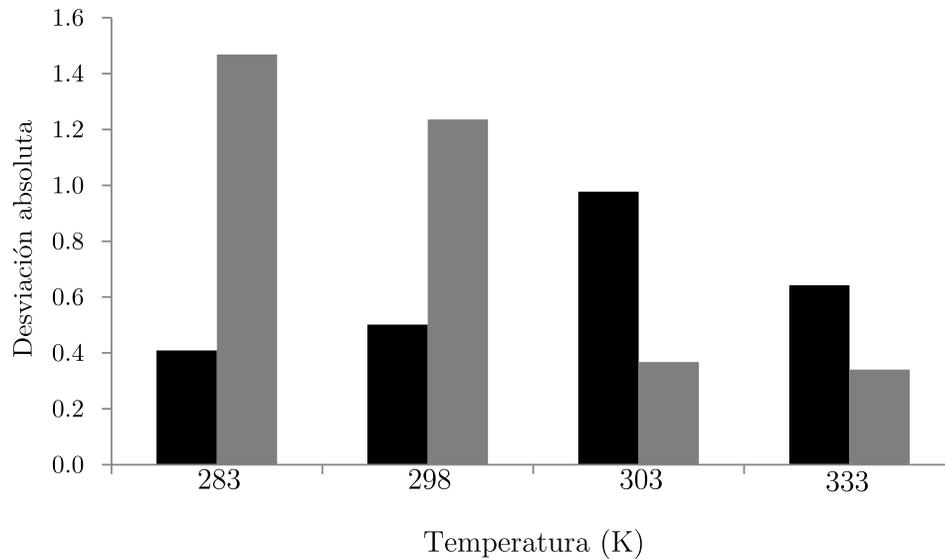


Figura 8.22: **Comparación con RNA para datos de mezclas Refrigerantes + LI:** Desviaciones absolutas promedio por isoterma para el sistema $R - 32 + [bmin][BEI]$. En gris los resultados de la *Ley de Henry* y en negro los resultados con RNA. Elaboración propia.

Al estimar la solubilidad utilizando las constantes de *Henry* calculadas, la desviación relativa promedio obtenida para este conjunto de datos fue de un 0,02 % y la desviación absoluta promedio fue de un 1,3 %. La desviación máxima fue de 9.0 % y correspondió al sistema $R - 41 + (bmin)(PF_6)$ para $T = 323K$. En el anexo 10.6 se muestran las desviaciones absolutas individuales obtenidas en este trabajo utilizando la ley de *Henry* para los sistemas *refrigerantes + LI*. En la Figura 8.21 se muestra la dispersión de las desviaciones relativas obtenidas. Como se puede observar de la Figura 8.21 las desviación mayores esta vez se encontraron entre solubilidades de 0.017 y 0.332. Para el caso de sistemas *Refrigerante + LI* las constantes de Henry calculadas no mostraron ser sensibles para altas concentraciones.

Al comparar los resultados obtenidos con el método de *RNA* al mismo conjunto de datos, la desviación relativa promedio fue de $-0,03\%$ y la desviación absoluta promedio fue de 1,6 %. La desviación absoluta individual máxima fue de 13.6 % . Estos resultados muestran que la RNA puede competir con métodos convencionales como la *Ley de Henry* para estimar la solubilidad de sistemas *Refrigerantes + LI* . En la Figura 8.22 se muestran las desviaciones absolutas promedio por isoterma obtenidas para el sistema $R - 32 + [emin][BEI]$ con ambos métodos. En la Figura se observa que la RNA obtuvo desviaciones menores a la *Ley de Henry* en las isothermas $T = 283K$ y $T = 298K$.

Capítulo 9

Conclusiones

En este trabajo se propuso como objetivo general, evaluar el método de redes neuronales artificiales para la estimación de la solubilidad de mezclas binarias $H_2S + LI$ y *Refrigerante + LI* utilizando datos experimentales que aprobaron el test de consistencia de *Gibbs-Duhem*. Los resultados obtenidos fueron comparados con la estimación utilizado la *Ley de Henry* para un conjunto de datos seleccionado.

A continuación se presentan las conclusiones generales de la tesis planteada, a partir de los resultados obtenidos:

Test de consistencia termodinámica de *Gibbs-Duhem*

- Al aplicar el test de consistencia termodinámica a los 518 datos de mezclas binarias de $H_2S + LI$ no todos aprobaron el test sino que sólo el 76.8 % fue declarado TC. Del resto de los datos, un 18.9 % fue declarado *no completamente consistente*. Por último, se consideró *termodinámicamente inconsistente* al 3.7 % de los datos totales, lo cuál invalida su utilización en modelado de la solubilidad. Si bien este 3.7 % se traduce sólo a 22 datos para el caso de mezclas binarias entre $H_2S + LI$, cuando se aplica el mismo test a datos experimentales de mezclas binarias de *Refrigerantes + LI* los resultados son más relevantes. Al aplicar el test de consistencia a datos $P - T - x$ de mezclas binarias de *Refrigerantes + LI* se encontró que sólo el 62 % de los datos aprobaron el test de consistencia, un 20 % se declaró *no completamente consistente* y un 18 % no aprobó el test de áreas. Esto significa que 98 datos experimentales no eran confiables. Un caso llamativo son los datos del sistema $R - 143a + [hmin][TF_2N]$, donde todas las isotermas reprobaron el test de consistencia. Esto muestra que no se puede confiar *a priori* en un conjunto de datos y plantea la necesidad de implementar un mecanismo de filtrado como el test de consistencia termodinámica de *Gibb-Duhem* al momento de utilizar datos disponibles en la literatura.

Estimación de la solubilidad con el método de redes neuronales artificiales

- Al aplicar el método de redes neuronales artificiales a los 496 datos de mezclas binarias $H_2S + LI$ declarados *termodinámicamente consistentes* y *no completamente consistentes*, el modelo fue capaz de estimar adecuadamente la solubilidad utilizando la arquitectura 6 – 10 – 1. En el proceso de entrenamiento, donde se utilizaron 392 datos, la desviación absoluta promedio de las solubilidades estimadas fue de un 2.0 % donde sólo 7 datos obtuvieron desviaciones absolutas individuales mayores al 10.04 %. El gráfico de dispersión 8.14 visto en el capítulo 8 muestra que las desviaciones relativas individuales más altas se concentraron en aquellos datos con solubilidades bajas en el intervalo de 0.016 a 0.075. Estos resultados respaldan la utilización, como variables de entrada para el aprendizaje de la red, de la temperatura crítica y presión crítica de los líquidos iónicos y refrigerantes además de las presiones y temperaturas individuales para cada punto del sistema. Al aplicar la arquitectura 6 – 10 – 1 y la matriz de pesos obtenida en el proceso de entrenamiento a los 104 datos de predicción los resultados obtenidos mostraron que la red tenía capacidad de generalización. La desviación absoluta promedio para predicción fue de un 1.9 % y sólo un dato estimado obtuvo una desviación absoluta individual mayor al 10 %. Al observar el gráfico de dispersión 8.15 visto en el capítulo 8, nuevamente se observa que las desviaciones relativas mayores se encuentran en las solubilidades bajas en torno al 0.025 y 0.076. Que las desviaciones relativas más altas, tanto en entrenamiento como en predicción, se distribuyan de la forma que se observó puede ser explicado por el error asociado y por la poca cantidad de datos con solubilidades bajas con las que se contaba en el proceso de entrenamiento, lo que no le permite a red lograr aprender a estimarlas con precisión. Al comparar los resultados obtenidos por la red neuronal artificial con el método de la ley de *Henry*, en términos generales, la red no logró la misma precisión. Sin embargo, al analizar los sistemas por separado se observan casos en los que el método de redes neuronales artificiales obtuvo menores desviaciones. En términos generales estos resultados muestran que la red aprendió de forma adecuada y logró generalizar para nuevos datos. De esta manera el método de redes neuronales artificiales mostró ser una buena herramienta para la estimación de la solubilidad de mezclas de $H_2S +$ líquidos iónicos.
- Al aplicar el método de redes neuronales artificiales a los 451 datos de mezclas binarias *Refrigerantes + LI* declarados *termodinámicamente consistentes* y *no completamente consistentes*, el modelo fue capaz de estimar adecuadamente la solubilidad utilizando la arquitectura 6 – 8 – 1. En el proceso de entrenamiento, donde se utilizaron 366 datos, la desviación absoluta promedio de las solubilidades estimadas fue de un 2.7 % donde sólo 17 datos obtuvieron desviaciones absolutas individuales mayores al 10 %. El gráfico de dispersión 8.18 vista en el capítulo 8 muestra que las desviaciones

relativas individuales más altas se concentraron en aquellos datos con solubilidades bajas en el intervalo de 0.018 a 0.070. Estos resultados respaldan la utilización de las variables de entrada de la red, donde además de las utilizadas para mezclas $H_2S + LI$ se incorpora una nueva variable que es el factor acéntrico ω de los líquidos iónicos y refrigerantes. Al aplicar la arquitectura 6 – 8 – 1 y la matriz de pesos obtenida en el proceso de entrenamiento a los 85 datos de predicción, la red también mostró capacidad de generalización. La desviación absoluta promedio en predicción fue de un 1.8 % donde sólo 1 dato obtuvo una desviación absoluta promedio mayor al 10 %. Al observar el gráfico de dispersión 8.17 visto en el capítulo 8, nuevamente notamos que las desviaciones relativas mayores se encuentran en la región de solubilidades bajas en torno al 0.020 y 0.040. Que las desviaciones relativas individuales más altas, tanto en entrenamiento como en predicción, se distribuyan de la forma que se observa puede ser explicado por el error asociado y porque nuevamente no se disponía de un número adecuado de datos con bajas solubilidades para un mejor aprendizaje de la red. Al comparar éstos resultados con los obtenidos con el método de la ley de *Henry* para un conjunto acotado de datos, se observó que las desviaciones eran similares para la estimación de la solubilidad. En términos generales, estos resultados muestran que la red aprendió de forma adecuada y logró generalizar para nuevos datos. De esta manera el método de redes neuronales artificiales mostró ser una buena herramienta para la estimación de la solubilidad de mezclas de *Refrigerantes* + líquidos iónicos.

Finalmente, con todo lo antes expuesto, podemos concluir que: *i*) el test de consistencia de Gibbs-Duhem es un excelente mecanismo de filtrado de datos para modelados termodinámicos y que; *ii*) el método de redes neuronales artificiales es aplicable para la estimación de la solubilidad de sistemas $H_2S + LI$ y *Refrigerantes* + *LI* arrojando desviaciones similares a las obtenidas con el método de la *Ley de Henry*.

Capítulo 10

ANEXOS

10.1. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para la solubilidad obtenidas en el entrenamiento al aplicar el método RNA de los sistemas $H_2S + LI$

SISTEMAS	$T(K)$	P	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [bmin][PF_6]$	298	0.069	0.046	0.3	2.7
		0.115	0.077	4.9	
		0.128	0.086	5.9	
		0.276	0.175	5.8	
		0.559	0.317	1.9	
		1.100	0.540	0.9	
		1.700	0.739	1.2	
		2.000	0.840	1.0	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	303	0.165	0.075	18.3	2.8
		0.217	0.113	3.0	
		0.277	0.148	0.2	
		0.333	0.177	0.5	
		0.393	0.206	0.1	
		0.444	0.229	0.6	
		0.515	0.260	1.5	
		0.625	0.312	0.6	
		0.737	0.358	1.2	
		0.826	0.405	1.4	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	403	0.132	0.016	9.5	2.4
		0.262	0.032	3.6	
		0.630	0.076	3.3	
		1.150	0.135	1.3	
		2.530	0.269	0.4	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ _{isoterma}
$H_2S + [bmin][PF_6]$	403	4.210	0.401	0.7	2.4
		7.020	0.545	0.2	
		9.630	0.643	<0.1	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	313	0.237	0.110	7.8	2.4
		0.313	0.142	4.7	
		0.385	0.169	1.5	
		0.453	0.197	1.0	
		0.514	0.220	<0.1	
		0.580	0.242	1.8	
		0.674	0.290	2.5	
		0.793	0.334	2.0	
		0.905	0.369	0.5	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	333	0.289	0.090	1.6	2.5
		0.424	0.130	0.9	
		0.588	0.176	2.3	
		0.726	0.213	3.0	
		0.839	0.242	3.4	
		1.011	0.285	3.6	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	343	0.338	0.093	2.3	1.2
		0.447	0.121	1.1	
		0.545	0.146	0.9	
		0.642	0.171	1.4	
		0.727	0.192	1.5	
		0.823	0.212	0.2	
$H_2S + [bmin][BF_4]$	303	0.124	0.081	7.8	2.2
		0.188	0.120	1.2	
		0.293	0.163	3.1	
		0.328	0.183	0.7	
		0.411	0.228	2.8	
		0.524	0.270	0.2	
		0.624	0.310	0.7	
		0.736	0.354	0.8	
$H_2S + [bmin][BF_4]$	323	0.170	0.074	5.1	2.7
		0.257	0.110	0.1	
		0.401	0.168	3.6	
		0.450	0.187	4.3	
		0.562	0.225	3.6	
		0.613	0.240	2.6	
		0.757	0.280	0.1	
		0.813	0.303	2.0	
$H_2S + [bmin][BF_4]$	333	0.195	0.070	1.1	2.6
		0.294	0.105	1.6	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [bmin][BF_4]$	333	0.459	0.150	3.8	2.6
		0.514	0.169	2.2	
		0.639	0.201	4.5	
		0.755	0.235	3.7	
		0.836	0.269	1.0	
$H_2S + [bmin][BF_4]$	343	0.222	0.066	6.0	2.3
		0.332	0.097	3.0	
		0.518	0.149	1.5	
		0.579	0.161	1.6	
		0.718	0.203	1.0	
		0.813	0.227	0.6	
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	303	0.177	0.128	4.3	1.6
		0.246	0.174	1.0	
		0.297	0.209	1.2	
		0.350	0.241	1.2	
		0.406	0.273	0.8	
		0.478	0.307	1.7	
		0.583	0.364	2.0	
		0.715	0.444	0.1	
		0.826	0.510	1.5	
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	313	0.200	0.120	1.2	1.3
		0.279	0.163	0.2	
		0.338	0.196	1.6	
		0.399	0.227	1.5	
		0.464	0.258	0.9	
		0.547	0.291	1.7	
		0.667	0.347	1.5	
		0.825	0.434	2.3	
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	333	0.243	0.107	2.5	2.8
		0.345	0.148	2.8	
		0.419	0.177	3.1	
		0.494	0.206	3.4	
		0.583	0.238	3.1	
		0.682	0.272	2.7	
		0.835	0.322	2.1	
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	343	0.270	0.098	3.2	1.7
		0.378	0.134	2.7	
		0.460	0.163	0.8	
		0.542	0.190	0.1	
		0.640	0.215	2.4	
		0.748	0.246	2.5	
		0.916	0.299	0.2	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [hmin][PF_6]$	303	0.222	0.113	5.8	1.1
		0.310	0.166	0.3	
		0.462	0.244	0.5	
		0.572	0.296	0.5	
		0.685	0.345	0.1	
		0.809	0.396	0.2	
		0.917	0.441	0.3	
$H_2S + [hmin][PF_6]$	313	0.251	0.108	0.7	0.7
		0.354	0.159	2.8	
		0.536	0.233	0.3	
		0.665	0.284	0.2	
		0.799	0.333	0.2	
		0.944	0.383	0.4	
		1.070	0.428	0.4	
$H_2S + [hmin][PF_6]$	323	0.286	0.101	0.2	0.2
		0.408	0.149	0.4	
		0.611	0.222	0.4	
		0.761	0.271	0.1	
		0.917	0.319	0.1	
		1.090	0.370	0.1	
$H_2S + [hmin][PF_6]$	343	0.355	0.088	7.1	3.7
		0.508	0.133	1.5	
		0.755	0.203	3.8	
		0.957	0.247	2.6	
$H_2S + [hmin][BF_4]$	303	0.196	0.144	8.8	2.3
		0.327	0.233	0.1	
		0.431	0.303	4.4	
		0.599	0.380	1.1	
		0.733	0.441	0.3	
		0.792	0.469	0.5	
		0.873	0.499	0.6	
$H_2S + [hmin][BF_4]$	323	0.266	0.134	2.6	1.7
		0.446	0.219	1.0	
		0.591	0.288	4.1	
		0.825	0.363	0.2	
		1.020	0.424	1.3	
		1.100	0.451	0.8	
$H_2S + [hmin][BF_4]$	333	0.303	0.129	2.6	1.7
		0.510	0.212	0.1	
		0.677	0.280	3.3	
		0.947	0.354	0.8	
$H_2S + [hmin][BF_4]$	343	0.342	0.124	3.4	2.0

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [hmin][BF_4]$	343	0.576	0.205	1.1	2.0
		0.765	0.272	2.4	
		1.070	0.345	1.1	
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	303	0.147	0.112	0.8	0.8
		0.228	0.168	1.7	
		0.315	0.225	2.4	
		0.486	0.324	2.3	
		0.770	0.456	0.1	
		0.871	0.500	0.3	
		1.011	0.552	0.2	
		1.179	0.608	0.4	
		1.358	0.662	0.2	
1.504	0.701	0.1			
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	313	0.164	0.104	1.7	1.1
		0.254	0.155	1.4	
		0.353	0.210	1.9	
		0.546	0.304	1.2	
		0.874	0.433	0.7	
		0.991	0.476	0.3	
		1.155	0.528	0.2	
		1.357	0.584	<0.1	
		1.574	0.648	2.1	
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	333	0.197	0.089	1.3	0.9
		0.306	0.133	0.1	
		0.426	0.182	0.7	
		0.661	0.262	1.7	
		1.073	0.387	1.7	
		1.224	0.429	1.0	
		1.435	0.480	0.6	
		1.701	0.536	<0.1	
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	353	0.227	0.076	3.9	1.1
		0.353	0.115	1.9	
		0.494	0.157	1.0	
		0.767	0.230	0.3	
		1.257	0.347	0.3	
		1.439	0.387	0.2	
		1.695	0.436	0.3	
		2.017	0.492	0.7	
$H_2S + [emin][etso_4]$	303	0.253	0.041	18.0	3.8
		0.404	0.058	0.5	
		0.599	0.083	<0.1	
		0.770	0.101	0.4	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$H_2S + [emin][etso_4]$	303	0.951	0.118	0.1	3.8
$H_2S + [emin][etso_4]$	313	0.269	0.037	14.9	3.7
		0.429	0.052	3.0	
		0.637	0.075	<0.1	
		0.820	0.091	0.2	
		1.013	0.107	0.5	
$H_2S + [emin][etso_4]$	333	0.300	0.031	8.2	3.4
		0.476	0.043	5.1	
		0.707	0.062	0.9	
		0.916	0.077	1.5	
		1.156	0.092	1.5	
$H_2S + [emin][etso_4]$	343	0.315	0.028	1.9	2.3
		0.498	0.039	6.8	
		0.739	0.058	2.5	
		0.975	0.072	<0.1	
		1.218	0.088	0.1	
$H_2S + [emin][etso_4]$	353	0.330	0.025	7.3	4.2
		0.520	0.037	5.4	
		0.769	0.055	2.9	
		1.012	0.070	2.0	
		1.270	0.086	3.4	
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	303	0.201	0.167	3.3	1.3
		0.346	0.274	0.8	
		0.513	0.384	2.4	
		0.682	0.475	2.1	
		0.871	0.556	0.8	
		1.076	0.622	0.7	
		1.365	0.705	0.3	
		1.509	0.736	<0.1	
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	323	0.239	0.150	1.0	0.5
		0.415	0.247	0.3	
		0.620	0.347	0.6	
		0.832	0.431	0.2	
		1.073	0.510	0.1	
		1.341	0.576	0.5	
		1.740	0.652	0.8	
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	333	0.258	0.141	1.7	0.9
		0.447	0.234	1.5	
		0.671	0.331	0.6	
		0.901	0.412	0.6	
		1.166	0.490	0.2	
		1.464	0.554	0.4	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	333	1.912	0.630	0.8	0.9
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	353	0.291	0.132	0.8	1.1
		0.506	0.218	1.6	
		0.762	0.305	1.1	
		1.027	0.385	1.8	
		1.337	0.458	1.1	
		1.687	0.518	0.3	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	303	0.136	0.039	9.7	2.9
		0.164	0.048	4.3	
		0.289	0.081	1.2	
		0.462	0.126	1.1	
		0.532	0.144	1.9	
		0.652	0.174	2.8	
		0.703	0.187	3.4	
		0.802	0.208	2.7	
		0.969	0.235	1.1	
		1.027	0.247	0.9	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	313	0.121	0.028	2.7	0.9
		0.235	0.055	1.5	
		0.338	0.076	0.9	
		0.505	0.112	0.2	
		0.641	0.140	0.1	
		0.760	0.162	0.8	
		0.890	0.186	0.9	
		0.969	0.202	0.1	
		1.066	0.217	1.1	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	323	0.142	0.026	4.0	1.2
		0.250	0.047	3.1	
		0.350	0.065	1.0	
		0.444	0.083	1.5	
		0.531	0.097	0.6	
		0.606	0.111	0.1	
		0.675	0.123	0.1	
		0.793	0.142	0.6	
		0.931	0.164	0.8	
		1.003	0.176	0.4	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	343	0.300	0.041	1.8	1.4
		0.408	0.055	2.5	
		0.518	0.070	1.3	
		0.613	0.082	1.4	
		0.755	0.099	1.9	
		0.872	0.115	0.1	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [hemin][BF_4]$	343	0.989	0.127	1.4	1.4
		1.066	0.137	0.5	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	353	0.165	0.020	0.8	1.9
		0.318	0.039	3.7	
		0.442	0.055	1.7	
		0.644	0.079	0.4	
		0.845	0.102	1.1	
		0.964	0.115	1.7	
		1.047	0.126	3.8	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	303	0.134	0.048	5.3	1.1
		0.281	0.099	<0.1	
		0.428	0.150	1.0	
		0.576	0.200	1.0	
		0.742	0.254	0.8	
		0.947	0.319	0.5	
		1.157	0.384	0.2	
		1.270	0.417	0.2	
		1.508	0.491	1.2	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	313	0.144	0.043	5.7	1.1
		0.465	0.137	0.4	
		0.628	0.183	0.3	
		0.813	0.234	0.0	
		1.041	0.291	0.7	
		1.280	0.348	1.2	
		1.407	0.383	0.1	
		1.685	0.451	0.7	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	333	0.165	0.038	3.3	1.0
		0.348	0.080	1.0	
		0.533	0.120	0.4	
		0.721	0.160	0.4	
		0.940	0.204	0.7	
		1.210	0.252	0.4	
		1.495	0.302	0.1	
		1.644	0.331	1.4	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	343	0.174	0.037	3.3	1.1
		0.368	0.077	2.7	
		0.565	0.114	0.9	
		0.763	0.151	0.6	
		0.997	0.192	0.1	
		1.286	0.238	0.3	
		1.592	0.285	0.1	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	353	0.183	0.035	2.4	0.9

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	353	0.388	0.073	0.6	0.9
		0.594	0.109	0.4	
		0.804	0.143	0.4	
		1.051	0.182	0.9	
		1.356	0.226	1.1	
		1.683	0.271	0.3	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	303	0.106	0.054	17.9	3.4
		0.255	0.126	3.0	
		0.403	0.194	0.8	
		0.602	0.278	2.4	
		0.829	0.360	1.3	
		1.116	0.457	1.3	
		1.328	0.513	<0.1	
		1.631	0.588	0.2	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	323	0.128	0.048	9.8	3.4
		0.309	0.110	4.7	
		0.490	0.168	3.1	
		0.738	0.239	2.0	
		1.026	0.302	2.2	
		1.398	0.386	0.7	
		1.680	0.432	1.6	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	333	0.138	0.043	13.2	3.2
		0.334	0.101	4.0	
		0.530	0.154	1.8	
		0.800	0.219	0.8	
		1.117	0.283	0.8	
		1.526	0.356	0.2	
		1.839	0.398	1.5	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	343	0.147	0.039	10.2	2.7
		0.358	0.091	0.2	
		0.568	0.140	1.7	
		0.860	0.201	1.6	
		1.198	0.262	0.8	
		1.645	0.329	1.7	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	353	0.156	0.036	5.7	3.9
		0.381	0.085	3.9	
		0.604	0.130	4.7	
		0.915	0.187	3.7	
		1.277	0.244	1.6	
		1.756	0.306	3.8	
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	303	0.156	0.080	17.7	3.4
		0.301	0.151	3.9	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	303	0.490	0.238	0.5	3.4
		0.738	0.342	1.4	
		1.034	0.451	1.1	
		1.107	0.475	1.0	
		1.378	0.554	0.5	
		1.545	0.601	1.0	
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	313	0.170	0.077	1.6	1.5
		0.328	0.144	3.2	
		0.524	0.221	3.4	
		0.814	0.318	0.3	
		1.148	0.424	0.3	
		1.224	0.442	0.5	
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	323	0.184	0.069	3.6	1.4
		0.355	0.130	2.1	
		0.582	0.206	0.8	
		0.885	0.299	0.2	
		1.252	0.396	0.6	
		1.336	0.416	0.7	
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	333	0.197	0.065	7.6	1.8
		0.379	0.122	2.2	
		0.622	0.194	0.1	
		0.948	0.280	1.3	
		1.346	0.371	0.9	
		1.440	0.395	0.3	
$H_2S + [Hoemim][TF_2N]$	353	0.219	0.058	3.7	2.8
		0.424	0.111	2.5	
		0.698	0.175	3.7	
		1.068	0.253	1.8	
		1.526	0.338	2.1	
		1.634	0.358	3.3	

10.2. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para solubilidad obtenidas en la predicción al aplicar el método de la RNA para sistemas de $H_2S + LI$

SISTEMAS	T	P	x_{exp}	$ x \ % $	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	373	0.135	0.025	7.4	3.1
	373	0.332	0.059	5.8	
	373	0.960	0.161	0.1	
	373	2.490	0.357	0.9	
	373	4.700	0.555	4.3	
	373	7.500	0.709	3.0	
	373	9.200	0.767	0.2	
$H_2S + [bmin][PF_6]$	323	0.257	0.096	4.8	2.0
	323	0.380	0.139	1.0	
	323	0.527	0.189	0.5	
	323	0.650	0.229	1.2	
	323	0.749	0.261	1.2	
	323	0.893	0.299	3.5	
	323	0.993	0.333	2.0	
$H_2S + [bmin][BF_4]$	313	0.146	0.076	8.8	1.8
	313	0.221	0.111	3.2	
	313	0.346	0.166	0.1	
	313	0.387	0.180	1.2	
	313	0.485	0.220	0.2	
	313	0.568	0.250	0.6	
	313	0.644	0.280	0.2	
	313	0.757	0.320	0.2	
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	323	0.224	0.114	1.2	3.4
	323	0.313	0.157	2.9	
	323	0.379	0.188	3.6	
	323	0.447	0.219	4.0	
	323	0.521	0.252	4.3	
	323	0.615	0.293	4.6	
	323	0.751	0.340	2.1	
	323	0.888	0.403	4.5	
$H_2S + [hmin][PF_6]$	333	0.321	0.094	3.4	1.2
	333	0.458	0.141	0.3	
	333	0.689	0.211	0.5	
	333	0.860	0.259	0.9	
	333	1.040	0.306	1.0	
$H_2S + [hmin][BF_4]$	313	0.230	0.139	4.2	1.8
	313	0.385	0.226	1.2	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	T	P	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ <small>Isoterma</small>
$H_2S + [hmin][BF_4]$	313	0.509	0.295	4.3	1.8
	313	0.709	0.371	0.2	
	313	0.872	0.433	0.6	
	313	0.943	0.460	0.6	
	313	1.040	0.491	1.4	
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	323	0.181	0.096	2.0	0.9
	323	0.280	0.144	0.7	
	323	0.390	0.196	1.2	
	323	0.604	0.285	0.4	
	323	0.975	0.409	1.4	
	323	1.109	0.452	0.7	
	323	1.297	0.504	0.3	
	323	1.532	0.560	0.2	
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	343	0.212	0.082	1.3	0.8
	343	0.330	0.124	0.2	
	343	0.461	0.167	0.7	
	343	0.715	0.245	1.3	
	343	1.167	0.366	1.4	
	343	1.334	0.407	0.9	
	343	1.568	0.457	0.6	
	343	1.863	0.513	<0.1	
$H_2S + [emin][esto_4]$	323	0.285	0.034	12.6	3.9
	323	0.453	0.047	4.7	
	323	0.673	0.068	0.4	
	323	0.993	0.092	0.3	
	323	1.112	0.100	1.8	
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	313	0.221	0.160	1.6	1.2
	313	0.382	0.263	1.7	
	313	0.569	0.367	1.7	
	313	0.759	0.452	0.4	
	313	0.976	0.532	0.3	
	313	1.212	0.598	1.1	
	313	1.556	0.667	1.5	
$H_2S + [C_8min][TF_2N]$	343	0.275	0.138	0.6	0.3
	343	0.478	0.228	<0.1	
	343	0.718	0.319	0.0	
	343	0.966	0.395	0.6	
	343	1.254	0.472	0.2	
$H_2S + [hemin][BF_4]$	333	0.155	0.025	8.7	2.6
	333	0.277	0.045	5.7	
	333	0.394	0.062	1.6	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	T	P	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ <i>Isoterma</i>
$H_2S + [hemin][BF_4]$	333	0.495	0.077	0.3	2.6
	333	0.613	0.096	1.3	
	333	0.757	0.116	<0.1	
	333	0.868	0.133	0.9	
$H_2S + [Hoemim][PF_6]$	323	0.155	0.041	6.0	1.6
	323	0.327	0.086	2.4	
	323	0.500	0.130	1.5	
	323	0.676	0.172	1.2	
	323	0.879	0.219	1.1	
	323	1.129	0.269	0.5	
	323	1.392	0.325	0.3	
	323	1.534	0.352	0.1	
$H_2S + [Hoemim][Otf]$	313	0.117	0.051	0.1	2.1
	313	0.283	0.120	3.4	
	313	0.447	0.183	3.9	
	313	0.672	0.260	3.0	
	313	0.931	0.329	1.0	
	313	1.261	0.420	0.5	
	313	1.509	0.468	2.6	
$H_2S + [Hoemim][Tf_2N]$	343	0.208	0.061	8.5	2.4
	343	0.402	0.116	0.7	
	343	0.661	0.184	1.7	
	343	1.009	0.267	1.1	
	343	1.438	0.354	0.7	
	343	1.539	0.376	1.6	

10.3. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para solubilidad obtenidas en entrenamiento al aplicar el método de RNA a sistemas de *Refrigerantes + LI*

SISTEMAS	$T(K)$	P	x_{exp}	$ x \%$	$ x \% _{isoterma}$
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	283	0.110	0.0280	9.1	2.0
	283	0.400	0.1130	<0.1	
	283	0.700	0.2000	0.8	
	283	1.300	0.3650	0.7	
	283	1.500	0.4190	1.1	
	283	2.000	0.5350	0.1	
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	298	0.100	0.0180	9.1	3.6
	298	0.399	0.0790	1.6	
	298	1.000	0.1950	2.9	
	298	1.500	0.2840	3.7	
	298	2.000	0.3730	0.5	
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0110	16.1	4.0
	323	0.400	0.0500	1.7	
	323	1.000	0.1210	1.0	
	323	1.299	0.1560	0.9	
	323	1.500	0.1790	0.9	
	323	1.999	0.2310	3.2	
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	348	0.400	0.0330	7.7	3.2
	348	0.700	0.0570	0.5	
	348	0.999	0.0800	2.9	
	348	1.499	0.1200	2.7	
	348	2.000	0.1490	2.3	
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	283	0.100	0.0990	2.9	0.7
	283	0.250	0.2410	0.2	
	283	0.550	0.5010	0.3	
	283	0.700	0.6270	0.2	
	283	0.850	0.7590	<0.1	
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	298	0.100	0.0710	6.0	1.8
	298	0.250	0.1750	2.8	
	298	0.400	0.2720	0.1	
	298	0.550	0.3590	0.6	
	298	0.700	0.4380	0.3	
	298	1.000	0.5880	0.8	
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	323	0.100	0.0400	6.6	1.7
	323	0.250	0.0990	0.6	
	323	0.550	0.2060	1.1	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ _{isoterma}
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	323	0.700	0.2550	1.2	1.7
	323	0.850	0.3010	0.5	
	323	1.000	0.3450	0.5	
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	348	0.100	0.0240	0.4	1.5
	348	0.250	0.0580	3.7	
	348	0.400	0.0920	0.9	
	348	0.550	0.1250	1.0	
	348	0.700	0.1560	1.2	
	348	1.000	0.2140	1.6	
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	283	0.100	0.1060	0.3	0.5
	283	0.250	0.2710	0.1	
	283	0.400	0.4280	1.9	
	283	0.700	0.6800	0.2	
	283	0.850	0.8150	<0.1	
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	298	0.100	0.0760	0.9	1.5
	298	0.250	0.1900	5.8	
	298	0.550	0.3900	1.2	
	298	0.700	0.4750	0.3	
	298	0.850	0.5520	0.4	
	298	1.000	0.6280	0.6	
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0470	2.2	1.7
	323	0.250	0.1130	5.5	
	323	0.550	0.2310	1.8	
	323	0.700	0.2850	0.2	
	323	0.850	0.3350	0.2	
	323	1.000	0.3820	0.3	
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	348	0.100	0.0290	9.4	2.6
	348	0.250	0.0700	2.4	
	348	0.399	0.1090	1.0	
	348	0.550	0.1460	1.0	
	348	0.700	0.1820	1.3	
	348	1.000	0.2480	0.8	
$R - 32 + [Emim][BEI]$	283	0.100	0.1450	0.7	0.5
	283	0.250	0.3250	0.2	
	283	0.400	0.4700	0.5	
	283	0.699	0.7030	0.3	
	283	0.851	0.8020	0.6	
$R - 32 + [Emim][BEI]$	298	0.100	0.1040	0.7	0.5
	298	0.250	0.2380	0.2	
	298	0.549	0.4450	1.2	
	298	0.699	0.5290	0.7	
	298	0.850	0.6030	<0.1	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \% _{isoterma}$
$R - 32 + [Emim][BEI]$	98	1.001	0.6720	0.2	0.5
$R - 32 + [Emim][BEI]$	323	0.100	0.0590	3.5	1.1
	323	0.250	0.1460	0.9	
	323	0.550	0.2880	0.3	
	323	0.700	0.3480	0.8	
	323	0.850	0.4030	0.9	
	323	0.999	0.4540	0.2	
$R - 32 + [Emim][BEI]$	348	0.100	0.0380	0.5	0.7
	348	0.250	0.0950	0.9	
	348	0.550	0.1960	1.1	
	348	0.700	0.2410	0.8	
	348	0.850	0.2830	0.4	
	348	0.999	0.3210	0.1	
$R - 32 + [Bmim][TFES]$	298	0.100	0.0720	8.7	1.7
	298	0.250	0.1720	0.3	
	298	0.397	0.2630	0.2	
	298	0.548	0.3450	0.1	
	298	0.848	0.4900	0.1	
	298	0.999	0.5560	1.0	
$R - 32 + [Emim][TFES]$	298	0.099	0.0540	9.5	3.6
	298	0.248	0.1330	4.7	
	298	0.400	0.2090	4.4	
	298	0.702	0.3480	1.3	
	298	0.848	0.4130	0.6	
	298	1.002	0.4770	1.4	
$R - 32 + [Bmim][HFPS]$	298	0.100	0.1040	6.4	1.6
	298	0.250	0.2420	1.5	
	298	0.400	0.3500	0.8	
	298	0.550	0.4460	0.7	
	298	0.700	0.5270	0.3	
	298	1.000	0.6700	0.1	
$R - 32 + [Bmim][TTES]$	298	0.100	0.0960	3.8	0.8
	298	0.250	0.2230	0.6	
	298	0.550	0.4280	0.1	
	298	0.700	0.5100	0.2	
	298	0.850	0.5830	0.2	
	298	0.999	0.6500	0.2	
$R - 32 + [Bmim][OTF]$	273	0.104	0.1400	2.4	0.7
	273	0.195	0.2430	0.9	
	273	0.303	0.3580	0.3	
	273	0.500	0.5470	0.2	
	273	0.593	0.6390	0.1	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$R - 32 + [Bmim][OTF]$	273	0.636	0.6830	0.2	0.7
$R - 32 + [Bmim][OTF]$	298	0.098	0.0690	0.7	0.6
	298	0.200	0.1390	0.9	
	298	0.400	0.2640	0.4	
	298	0.530	0.3330	0.2	
	298	0.623	0.3840	0.7	
	298	0.830	0.4840	0.4	
	298	0.902	0.5210	0.9	
$R - 32 + [Emim][OTF]$	273	0.101	0.1230	5.6	2.0
	273	0.195	0.2040	0.6	
	273	0.297	0.2850	2.2	
	273	0.494	0.4460	1.8	
	273	0.590	0.5310	0.4	
	273	0.692	0.6300	1.4	
$R - 32 + [Emim][OTF]$	298	0.098	0.0690	2.3	1.2
	298	0.200	0.1390	0.6	
	298	0.400	0.2640	2.1	
	298	0.530	0.3330	0.7	
	298	0.623	0.3840	0.8	
	298	0.723	0.4340	0.1	
	298	0.902	0.5210	1.8	
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	283	0.050	0.0210	6.9	2.1
	283	0.100	0.0440	2.3	
	283	0.399	0.1720	1.4	
	283	1.000	0.3780	1.6	
	283	1.501	0.5130	0.2	
	283	2.000	0.6370	0.1	
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	298	0.050	0.0140	13.3	3.0
	298	0.100	0.0310	0.1	
	298	0.400	0.1260	2.8	
	298	0.999	0.2860	0.4	
	298	1.299	0.3530	0.6	
	298	1.999	0.4840	0.5	
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0170	0.8	2.0
	323	0.400	0.0790	5.7	
	323	0.700	0.1350	2.2	
	323	0.999	0.1870	0.6	
	323	1.300	0.2350	0.9	
	323	1.999	0.3320	1.7	
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	348	0.100	0.0140	7.7	3.0
	348	0.400	0.0560	1.8	
	348	0.700	0.0950	2.7	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ _{isoterma}
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	348	1.000	0.1310	3.1	3.0
	348	1.299	0.1660	1.2	
	348	1.999	0.2380	1.7	
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	283	0.100	0.0340	2.5	2.9
	283	0.200	0.0750	8.5	
	283	0.300	0.1260	3.5	
	283	0.500	0.2550	1.6	
	283	0.600	0.3420	1.1	
	283	0.800	0.6600	0.1	
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	298	0.100	0.0230	6.1	4.9
	298	0.200	0.0500	11.8	
	298	0.300	0.0800	7.7	
	298	0.500	0.1430	1.8	
	298	0.600	0.1800	1.6	
	298	1.000	0.3630	0.3	
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0130	21.4	4.9
	323	0.200	0.0280	4.7	
	323	0.300	0.0420	0.3	
	323	0.500	0.0720	0.7	
	323	0.600	0.0870	1.1	
	323	1.000	0.1540	1.1	
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	348	0.200	0.0160	15.8	4.7
	348	0.300	0.0250	5.0	
	348	0.400	0.0330	2.3	
	348	0.500	0.0430	1.3	
	348	0.800	0.0700	2.3	
	348	1.000	0.0880	1.8	
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	298	0.050	0.0420	2.4	1.2
	298	0.100	0.0860	0.8	
	298	0.150	0.1300	1.1	
	298	0.199	0.1760	0.4	
	298	0.300	0.2750	1.6	
	298	0.350	0.3260	0.7	
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	323	0.050	0.0210	14.1	3.8
	323	0.100	0.0430	0.4	
	323	0.150	0.0650	2.6	
	323	0.199	0.0870	2.6	
	323	0.249	0.1090	2.4	
	323	0.349	0.1540	0.8	
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	348	0.099	0.0220	3.9	1.7
	348	0.150	0.0350	0.5	
	348	0.250	0.0590	1.8	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	348	0.300	0.0720	<0.1	1.7
	348	0.349	0.0850	2.2	
$R - 134a + [Hmim][BF_4]$	323	0.086	0.0308	7.0	1.8
	323	0.170	0.0761	2.0	
	323	0.350	0.1768	0.3	
	323	0.768	0.3953	0.5	
	323	1.060	0.5737	0.5	
	323	1.227	0.7071	0.2	
$R - 134a + [Hmim][BF_4]$	348	0.986	0.2006	4.2	2.8
	348	1.344	0.3155	3.9	
	348	1.970	0.5235	0.1	
$R - 134a + [Hmim][PF_6]$	323	0.089	0.0295	18.0	4.7
	323	0.177	0.0739	8.1	
	323	0.340	0.1659	4.1	
	323	0.512	0.2723	3.5	
	323	0.810	0.4238	1.2	
	323	0.921	0.4809	0.4	
	323	1.193	0.6683	1.3	
	323	1.283	0.7677	0.8	
$R - 134a + [Hmim][PF_6]$	348	0.623	0.1997	0.1	0.3
	348	1.011	0.3231	0.2	
	348	1.713	0.5437	0.5	
	348	2.057	0.6368	0.4	
$R - 134a + [Hmim][TF_2N]$	298	0.075	0.0761	10.3	2.1
	298	0.117	0.1442	1.4	
	298	0.181	0.2360	0.2	
	298	0.346	0.4609	1.9	
	298	0.402	0.5264	0.8	
	298	0.455	0.5893	0.1	
	298	0.586	0.7578	0.2	
$R - 134a + [Hmim][TF_2N]$	323	0.104	0.0652	8.7	2.3
	323	0.155	0.1100	4.6	
	323	0.286	0.2123	0.8	
	323	0.506	0.3577	1.3	
	323	0.748	0.5019	1.0	
	323	0.866	0.5702	0.6	
	323	0.972	0.6267	1.0	
	323	1.192	0.7642	0.5	
$R - 134a + [Hmim][TF_2N]$	348	0.502	0.2429	3.7	1.8
	348	0.874	0.3916	0.2	
	348	1.211	0.5145	2.7	
	348	1.878	0.7157	0.4	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ _{isoterma}
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	285	0.100	0.0290	20.3	6.2
	285	0.198	0.0610	7.2	
	285	0.297	0.0940	4.5	
	285	0.398	0.1250	1.2	
	285	0.598	0.1920	0.3	
	285	0.748	0.2410	3.9	
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	298	0.100	0.0230	17.9	5.0
	298	0.201	0.0420	4.7	
	298	0.299	0.0690	2.6	
	298	0.499	0.1140	2.0	
	298	0.599	0.1360	1.8	
	298	0.750	0.1690	1.0	
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0130	5.8	2.0
	323	0.201	0.0270	0.3	
	323	0.400	0.0540	0.1	
	323	0.501	0.0680	1.4	
	323	0.600	0.0810	1.6	
	323	1.000	0.1310	3.0	
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	348	0.200	0.0180	14.5	8.0
	348	0.300	0.0270	12.5	
	348	0.500	0.0450	7.5	
	348	0.600	0.0540	4.8	
	348	1.000	0.0860	0.8	
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	283	0.050	0.1030	8.1	3.1
	283	0.099	0.2100	4.1	
	283	0.200	0.4090	0.8	
	283	0.250	0.5230	2.3	
	283	0.320	0.7990	0.3	
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	298	0.050	0.0770	2.7	1.5
	298	0.100	0.1360	0.9	
	298	0.149	0.1950	1.4	
	298	0.250	0.3120	2.0	
	298	0.451	0.5770	0.7	
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	323	0.050	0.0300	0.7	3.4
	323	0.100	0.0600	4.8	
	323	0.150	0.0890	6.0	
	323	0.350	0.2010	3.6	
	323	0.451	0.2560	2.1	
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	348	0.050	0.0180	22.3	6.4
	348	0.100	0.0350	5.2	
	348	0.250	0.0860	1.0	
	348	0.350	0.1180	1.2	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	348	0.450	0.1500	2.5	6.4
$R - 152a + [Bmim][OTF]$	323	0.105	0.0780	6.6	2.1
	323	0.248	0.1820	0.7	
	323	0.421	0.3050	2.1	
	323	0.500	0.3500	0.1	
	323	0.734	0.4940	0.7	
	323	0.813	0.5360	2.2	
$R - 152a + [Bmim][OTF]$	348	0.107	0.0600	3.3	2.7
	348	0.223	0.1230	6.4	
	348	0.414	0.2300	1.9	
	348	0.513	0.2910	2.2	
	348	0.641	0.3520	1.2	
	348	0.879	0.4700	1.5	
$R - 152a + [Emim][OTF]$	323	0.116	0.0610	7.5	2.4
	323	0.240	0.1430	3.0	
	323	0.314	0.1940	0.1	
	323	0.368	0.2260	0.8	
	323	0.528	0.3320	1.8	
	323	0.756	0.4730	1.0	
$R - 152a + [Emim][OTF]$	348	0.111	0.0480	20.4	4.6
	348	0.204	0.0880	2.4	
	348	0.423	0.2020	2.6	
	348	0.519	0.2590	0.6	
	348	0.645	0.3250	0.4	
	348	0.848	0.4290	0.9	
$R - 161 + [Hmim][TF_2N]$	303	0.030	0.0351	5.0	3.4
	303	0.066	0.0848	0.7	
	303	0.114	0.1422	3.5	
	303	0.183	0.2281	2.2	
	303	0.220	0.2919	5.0	
	303	0.246	0.3213	4.0	
	303	0.328	0.3878	3.5	
$R - 161 + [Hmim][TF_2N]$	323	0.041	0.0327	22.2	5.3
	323	0.098	0.0787	1.4	
	323	0.165	0.1335	4.3	
	323	0.222	0.1776	5.1	
	323	0.270	0.2158	4.2	
	323	0.371	0.3074	2.6	
	323	0.394	0.3226	2.2	
	323	0.480	0.3738	0.3	
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	283	0.100	0.1070	3.8	1.1
	283	0.199	0.2210	0.1	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x\% $	$ x\% _{isoterma}$
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	283	0.399	0.4430	0.2	1.1
	283	0.499	0.5750	0.1	
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	298	0.100	0.0730	5.3	1.2
	298	0.200	0.1440	0.2	
	298	0.299	0.2150	0.1	
	298	0.499	0.3510	0.5	
	298	0.600	0.4200	0.5	
	298	0.699	0.4960	0.5	
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	323	0.100	0.0410	6.6	1.5
	323	0.200	0.0820	0.3	
	323	0.400	0.1600	0.4	
	323	0.500	0.1980	0.2	
	323	0.600	0.2350	0.7	
	323	0.701	0.2700	0.6	
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	348	0.100	0.0250	7.2	2.9
	348	0.200	0.0510	6.0	
	348	0.400	0.1000	2.5	
	348	0.500	0.1240	0.7	
	348	0.600	0.1470	0.2	
	348	0.700	0.1700	0.6	
$R - 14 + [hmim][TF_2N]$	333.2	1.428	0.0170	2.7	4.2
	333.2	2.508	0.0292	3.8	
	333.2	3.799	0.0420	9.5	
	333.2	6.474	0.0638	2.9	
	333.2	7.695	0.0724	1.9	
$R - 14 + [hmim][TF_2N]$	373.15	1.127	0.0122	8.1	4.3
	373.15	2.131	0.0228	5.7	
	373.15	4.668	0.0461	4.1	
	373.15	6.459	0.0602	2.2	
	373.15	8.386	0.0741	1.5	
$R - 14 + [hmim][TF_2N]$	413.2	1.202	0.0125	12.9	4.8
	413.2	1.693	0.0174	10.1	
	413.2	3.117	0.0308	4.5	
	413.2	4.766	0.0454	0.4	
	413.2	6.451	0.0593	0.1	
	413.2	9.006	0.0779	0.6	

10.4. Desviaciones absolutas individuales y por isoterma para la solubilidad obtenidas en predicción al aplicar el método de RNA a sistemas de *Refrigerantes + LI*

SISTEMAS	$T(K)$	P	x_{exp}	$ x \%$	$ x \% _{isoterma}$
$R - 23 + [Bmim][PF_6]$	283	0.999	0.284	0.9	2.4
	298	0.700	0.138	2.5	
	298	1.301	0.250	3.3	
	323	0.700	0.086	1.1	
	348	1.300	0.105	4.1	
$R - 32 + [Bmim][BF_4]$	283	0.400	0.374	0.2	0.3
	298	0.850	0.515	<0.1	
	323	0.400	0.154	0.6	
	348	0.850	0.186	0.5	
$R - 32 + [Bmim][PF_6]$	283	0.550	0.558	0.9	2.8
	298	0.400	0.297	3.7	
	323	0.400	0.174	4.9	
	348	0.850	0.214	1.6	
$R - 32 + [Emim][BEI]$	283	0.550	0.593	<0.1	0.3
	298	0.400	0.349	0.7	
	323	0.400	0.221	0.1	
	348	0.399	0.147	0.5	
$R - 32 + [Bmim][TFES]$	298	0.700	0.420	<0.1	
$R - 32 + [Emim][TFES]$	298	0.550	0.279	3.1	
$R - 32 + [Bmim][HFPS]$	298	0.849	0.604	0.1	
$R - 32 + [Bmim][TTES]$	298	0.400	0.334	0.1	
$R - 32 + [Bmim][OTF]$	273	0.412	0.465	0.2	1.1
	298	0.301	0.200	2.4	
	298	0.723	0.434	0.8	
$R - 32 + [Emim][OTF]$	273	0.399	0.369	1.9	1.3
	298	0.301	0.200	0.3	
	298	0.830	0.484	1.5	
$R - 41 + [Bmim][PF_6]$	283	0.699	0.282	1.7	1.4
	283	1.299	0.463	1.1	
	298	0.699	0.211	1.0	
	298	1.501	0.392	1.3	
	323	1.500	0.264	1.5	
	348	1.500	0.187	1.5	
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	283	0.400	0.185	<0.1	1.2
	283	0.700	0.462	0.7	
	298	0.400	0.111	4.4	

<i>Continuación de la tabla</i>					
SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \%$	$ x \%$ <i>isoterma</i>
$R - 125 + [Bmim][PF_6]$	298	0.800	0.261	2.8	1.2
	323	0.400	0.057	0.4	
	323	0.800	0.120	0.2	
	348	0.600	0.053	0.2	
$R - 134a + [Bmim][PF_6]$	298	0.250	0.224	1.1	1.4
	323	0.299	0.131	1.9	
	348	0.200	0.047	1.3	
$R - 134a + [Hmim][BF_4]$	323	0.530	0.273	1.0	3.4
	348	1.662	0.429	5.8	
$R - 134a + [Hmim][PF_6]$	323	0.665	0.354	3.6	
	323	1.077	0.586	<0.1	
	348	1.348	0.433	1.4	
$R - 134a + [Hmim][TF_2N]$	298	0.251	0.342	3.3	1.5
	298	0.523	0.672	0.5	
	323	0.213	0.160	4.3	
	323	0.612	0.422	1.3	
	323	1.062	0.681	0.5	
	323	1.143	0.733	0.3	
	323	0.392	0.286	0.4	
	348	1.559	0.621	1.4	
$R - 143a + [Bmim][PF_6]$	285	0.500	0.159	0.6	2.7
	285	0.700	0.224	3.0	
	298	0.402	0.091	0.7	
	298	0.700	0.159	1.8	
	323	0.300	0.041	0.7	
	323	0.700	0.094	2.1	
	348	0.400	0.036	10.0	
	348	0.700	0.063	2.2	
$R - 152a + [Bmim][PF_6]$	283	0.150	0.302	1.3	3.1
	298	0.348	0.435	3.0	
	323	0.250	0.146	4.9	
	348	0.150	0.053	3.1	
$R - 152a + [Bmim][OTF]$	323	0.619	0.426	0.2	0.8
	348	0.313	0.178	1.6	
	348	0.743	0.399	0.5	
$R - 152a + [Emim][OTF]$	323	0.447	0.282	1.9	2.5
	348	0.308	0.140	4.6	
	348	0.741	0.371	1.0	
$R - 161 + [Hmim][TF_2N]$	303	0.147	0.189	0.3	1.9
	303	0.292	0.355	1.7	
	323	0.327	0.279	4.3	
	323	0.436	0.340	1.2	

Continuación de la tabla

SISTEMAS	$T(K)$	$P(Mpa)$	x_{exp}	$ x \ % $	$ x \ \% _{isoterma}$
$R - 161 + [Bmim][PF_6]$	298	0.399	0.283	0.5	1.3
	323	0.300	0.122	0.2	
	343	0.300	0.076	4.1	
	283	0.300	0.329	0.4	
$R - 14 + [hmim][TF_2N]$	333.2	5.323	0.055	9.5	6.1
	373.15	3.133	0.032	0.8	
	413.2	2.010	0.021	8.0	



10.5. Desviaciones absolutas individuales de la solubilidad obtenidas al aplicar el método de la Ley de Henry a sistemas $H_2S + LI$

SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}	x_{cal}	$ x\% $
$H_2S + [bmin][PF_6]$	298	0.046	0.045	1.9
		0.077	0.076	0.9
		0.086	0.085	0.6
		0.175	0.178	1.6
		0.317	0.327	3.0
		0.540	0.543	0.5
		0.739	0.708	4.2
		0.840	0.800	4.8
$H_2S + [bmin][PF_6]$	303	0.075	0.075	0.3
		0.113	0.113	<0.1
		0.148	0.148	0.2
		0.177	0.177	0.2
		0.206	0.206	0.1
		0.229	0.229	0.1
		0.260	0.260	0.1
		0.312	0.311	0.3
		0.358	0.357	0.3
		0.405	0.406	0.3
$H_2S + [bmin][PF_6]$	313	0.110	0.110	<0.1
		0.142	0.142	<0.1
		0.169	0.169	<0.1
		0.197	0.197	<0.1
		0.220	0.220	<0.1
		0.242	0.242	<0.1
		0.290	0.290	<0.1
		0.334	0.334	<0.1
		0.369	0.369	<0.1
$H_2S + [bmin][PF_6]$	323	0.096	0.096	<0.1
		0.139	0.139	<0.1
		0.189	0.189	<0.1
		0.229	0.229	<0.1
		0.261	0.261	<0.1
		0.299	0.299	<0.1
		0.333	0.333	<0.1
$H_2S + [bmin][PF_6]$	333	0.090	0.090	<0.1
		0.130	0.130	<0.1
		0.176	0.176	<0.1
		0.213	0.213	<0.1

<i>Continuación de la tabla</i>				
SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}	x_{cal}	$ x\% $
$H_2S + [bmin][PF_6]$	333	0.242	0.242	<0.1
		0.285	0.285	<0.1
$H_2S + [bmin][PF_6]$	343	0.093	0.093	<0.1
		0.121	0.121	<0.1
		0.146	0.146	<0.1
		0.171	0.171	<0.1
		0.192	0.192	<0.1
		0.212	0.212	<0.1
$H_2S + [bmin][PF_6]$	373	0.025	0.025	2.0
		0.059	0.059	0.6
		0.161	0.165	2.2
		0.357	0.363	1.8
		0.555	0.516	7.0
		0.709	0.694	2.1
		0.767	0.771	0.5
$H_2S + [bmin][PF_6]$	413	0.016	0.016	0.4
		0.032	0.032	0.2
		0.076	0.076	0.1
		0.135	0.136	0.4
		0.269	0.270	0.5
		0.401	0.401	0.1
		0.545	0.540	0.9
		0.643	0.650	1.0
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	303	0.128	0.127	0.6
		0.174	0.174	0.1
		0.209	0.210	0.3
		0.241	0.242	0.4
		0.273	0.274	0.3
		0.307	0.307	0.1
		0.364	0.362	0.4
		0.444	0.440	0.9
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	313	0.120	0.120	0.3
		0.163	0.163	0.1
		0.196	0.196	0.2
		0.227	0.227	0.2
		0.258	0.258	0.1
		0.291	0.291	0.1
		0.347	0.346	0.4
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	323	0.434	0.435	0.2
		0.114	0.114	<0.1
		0.157	0.157	<0.1

<i>Continuación de la tabla</i>				
SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}	x_{cal}	$ x\% $
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	323	0.188	0.188	<0.1
		0.219	0.219	<0.1
		0.252	0.252	<0.1
		0.293	0.293	<0.1
		0.340	0.340	<0.1
		0.403	0.403	<0.1
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	333	0.107	0.107	0.1
		0.148	0.148	<0.1
		0.177	0.177	0.1
		0.206	0.206	0.1
		0.238	0.238	0.1
		0.272	0.272	<0.1
$H_2S + [bmin][TF_2N]$	348	0.098	0.098	0.2
		0.134	0.134	<0.1
		0.163	0.163	0.1
		0.190	0.190	0.1
		0.215	0.215	0.1
		0.246	0.246	0.1
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	303	0.112	0.110	1.7
		0.168	0.168	0.1
		0.225	0.227	1.1
		0.324	0.330	1.8
		0.456	0.459	0.7
		0.500	0.499	0.1
		0.552	0.545	1.3
		0.608	0.592	2.6
		0.662	0.639	3.4
0.701	0.657	6.2		
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	313	0.104	0.103	1.2
		0.155	0.155	<0.1
		0.210	0.212	0.8
		0.304	0.308	1.3
		0.433	0.434	0.3
		0.476	0.474	0.4
		0.528	0.521	1.3
		0.584	0.571	2.3
0.648	0.629	2.9		
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	323	0.096	0.095	0.8
		0.144	0.144	0.1
		0.196	0.197	0.7

<i>Continuación de la tabla</i>				
SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}	x_{cal}	$ x \%$
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	323	0.285	0.287	0.9
		0.409	0.408	0.3
		0.452	0.447	1.0
		0.504	0.495	1.7
		0.560	0.548	2.2
$H_2S + [hmin][TF_2N]$	333	0.089	0.089	0.2
		0.133	0.133	<0.1
		0.182	0.181	0.4
		0.262	0.257	1.9
		0.387	0.364	5.9
		0.429	0.396	7.6
		0.480	0.467	2.6
0.536	0.521	2.8		



10.6. Desviaciones absolutas individuales de la solubilidad obtenidas al aplicar el método de la Ley de Henry a sistemas *Refrigerantes + LI*

SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}		$ x\% $
$R - 32 + [emin][BEI]$	283	0.145	0.151	4.3
		0.325	0.342	5.3
		0.470	0.491	4.5
		0.593	0.608	2.5
		0.703	0.698	0.7
		0.802	0.762	5.0
$R - 32 + [emin][BEI]$	298	0.104	0.108	4.2
		0.238	0.250	5.2
		0.349	0.366	4.8
		0.445	0.460	3.4
		0.529	0.536	1.3
		0.603	0.594	1.5
$R - 32 + [emin][BEI]$	323	0.672	0.639	4.9
		0.059	0.061	2.9
		0.146	0.148	1.1
		0.221	0.223	0.8
		0.288	0.290	0.7
		0.348	0.349	0.4
$R - 32 + [emin][BEI]$	348	0.403	0.402	0.3
		0.454	0.448	1.4
		0.038	0.039	3.4
		0.095	0.099	3.9
		0.147	0.155	5.4
		0.196	0.211	7.7
$R - 32 + [emin][BEI]$	348	0.241	0.266	10.3
		0.283	0.320	13.0
		0.321	0.372	15.7
		0.021	0.021	1.3
		0.044	0.044	<0.1
		0.172	0.182	5.9
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	283	0.282	0.308	9.3
		0.378	0.420	11.1
		0.463	0.519	12.1
		0.513	0.578	12.6
		0.637	0.730	14.6
		0.014	0.014	3.3
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	298	0.031	0.032	2.5
		0.126	0.126	0.2

<i>Continuación de la tabla</i>				
SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}		$ x \%$
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	298	0.211	0.212	0.6
		0.286	0.293	2.4
		0.353	0.371	5.1
		0.392	0.420	7.0
		0.484	0.546	12.9
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	323	0.017	0.018	7.7
		0.079	0.075	4.4
		0.135	0.125	7.6
		0.187	0.174	6.9
		0.235	0.225	4.3
		0.264	0.257	2.6
$R - 41 + [bmin][PF_6]$	348	0.014	0.014	3.0
		0.056	0.056	0.8
		0.095	0.096	1.2
		0.131	0.135	2.8
		0.166	0.174	5.0
		0.187	0.199	6.4
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	283	0.107	0.100	6.2
		0.221	0.208	5.9
		0.329	0.306	6.9
		0.443	0.401	9.6
		0.575	0.489	15.0
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	298	0.073	0.071	2.6
		0.144	0.141	2.0
		0.215	0.211	1.9
		0.283	0.276	2.4
		0.351	0.338	3.6
		0.420	0.397	5.4
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	323	0.496	0.455	8.3
		0.041	0.041	0.3
		0.082	0.082	0.3
		0.122	0.123	0.8
		0.160	0.162	1.0
		0.198	0.200	1.1
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	348	0.235	0.237	0.9
		0.270	0.272	0.7
		0.025	0.025	<0.1
		0.051	0.051	0.2
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	348	0.076	0.076	0.3
		0.100	0.100	0.4

<i>Continuación de la tabla</i>				
SISTEMAS	$T(K)$	x_{exp}		$ x \%$
$R - 161 + [bmin][PF_6]$	348	0.124	0.125	0.5
		0.147	0.148	0.5
		0.170	0.171	0.4



10.7. Trabajos presentados

A partir de esta tesis se han presentados los siguientes trabajos:

- Se publicó un paper titulado: *Solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids for gas removal processes using artificial neural networks*, en la revista Journal of Environmental Chemical Engineering. El manuscrito fue recepcionado el 11-07-15, revisado el 4-11-15, aceptado el 5-11-15 y actualmente publicado.
- Se presentó el trabajo titulado: *Solubilidad del Difluorometano (R-32) en Líquidos Iónicos utilizando una Ecuación de Estado Generalizada y Reglas de Mezcla Termodinámicamente Consistentes*, en el XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Química realizado en Cusco, Perú 10 – 12 de Octubre 2016.
- Se presentó el trabajo titulado: *Estimación de la Solubilidad de gases refrigerantes en líquidos iónicos con redes neuronales artificiales*, en el XX Simposio de la Sociedad Chilena de Física (SOCHIFI), desarrollado entre los días 30 de Noviembre, 01 y 02 de Diciembre del año 2016.

A continuación se muestran las portadas de cada trabajo.





ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids for gas removal processes using artificial neural networks

Claudio A. Faúndez^a, Elías N. Fierro^a, José O. Valderrama^{b,c,*}^a University of Concepción, Faculty of Physical and Mathematical Sciences, P.O. Box 160-C, Concepción, Chile^b University of La Serena, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Casilla 554, La Serena, Chile^c Center for Technological Information, c/ Monseñor Subercaseaux 667, La Serena, Chile

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2015

Received in revised form 4 November 2015

Accepted 5 November 2015

Available online 10 November 2015

Keywords:

Hydrogen sulfide solubility

Gas removal

Gas–liquid equilibrium

Ionic liquids

Artificial neural networks

ABSTRACT

Artificial neural networks have been used for the correlation and prediction of solubility data of hydrogen sulfide in ionic liquids. The solubility of hydrogen sulfide is highly variable for different types of ionic liquids at the same temperature and pressure and its correlation and prediction is of special importance in the removal of hydrogen sulfide from flue gases for which effective and efficient solvents are required. Several network architectures were tested to finally choose a three layer network with 6, 10 and 1 neuron, respectively (6, 10, 1). Twelve binary hydrogen sulfide + ionic liquids mixtures were considered in the study. Solubility data (pressure, temperature, gas concentration in the liquid phase) for these systems were taken from the literature (392 data points for training and 104 data points for testing). The training variables are the temperature and the pressure of the binary systems being the target variable the solubility of hydrogen sulfide in the ionic liquid. Average absolute deviations are lower than 4.0% and the maximum individual absolute deviation in solubility is 12.6%. The proposed neural network model is a good alternative method for the estimation of solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids for its use in process analysis, process design and process simulation.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The solubility of gases in low-volatility solvents is of importance in several technological applications such as petroleum refining and natural gas processing [1]. In particular, hydrogen sulfide (H₂S) is frequently present as a contaminant in these processes and must be removed, not to affect downstream processes but also to fulfill environmental requirements [2,3]. Alkanolamine–water solutions are currently used in natural gas processes but the increasing of production costs have caused the search for alternative solvents [4], among which ionic liquids represent good candidates due to their especial solvent qualities [5–9].

If ionic liquids are used as solvents to absorb pollutant gases, some mixture properties such as the solubility of the gases in the potential ionic liquid solvents, must be known. Different gas + ionic liquids mixtures have been studied in the literature using various thermodynamic models, mainly equations of state [10–16]. The

application of an equation of state (EoS) to mixtures requires knowing the properties of the mixture components and the use of mixing rules. The accuracy in correlating vapor–liquid equilibrium obtained by the EoS method depends mainly on the mixing and combining rules employed to represent the dependency of the EoS parameters on concentration [17]. Usually, mixing and combining rules include binary interaction parameters to obtain more accurate correlation and predictions. The interaction parameters are obtained by fitting experimental phase equilibrium data using an optimization routine. The optimization process may be complex for some cases and sometimes prediction is not accurate enough, so applications to real processes become difficult to implement [18,19]. Therefore, it is necessary to use new techniques to correlate and predict the behavior of the thermodynamic phase mixtures acid gas with ionic liquids, so that solubility values are applicable to different conditions [20]. The development of alternative estimation methods, such as artificial neural networks (ANN), have shown to be very successful for estimating VLE data that are of interest in chemical engineering [20–23].

Studies on the capture of hydrogen sulfide gases by ionic liquids have received some attention and solubility studies at low and moderate pressures have been presented in the literature. Solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids has been reported

* Corresponding author at: University of La Serena, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, Casilla 554, La Serena, Chile.
Fax: +56 51 551158.

E-mail address: jvalderr@userena.cl (J.O. Valderrama).

Confederación Interamericana de Ingeniería Química (CIIQ)



10-12 de Octubre, Cusco Perú

Solubilidad del Difluorometano (R-32) en Líquidos Iónicos utilizando una Ecuación de Estado Generalizada y Reglas de Mezcla Termodinámicamente Consistentes.

Claudio A. Faúndez Araya
Universidad de Concepción
Depto. Física, Casilla 160-C, Concepción-Chile
claudiofaundez@udec.cl

Elías N. Fierro Antipi
Universidad de Concepción
Depto. Física, Casilla 160-C, Concepción-Chile
elfierro@udec.cl

José O. Valderrama Méndez
Universidad de La Serena
Universidad de La Serena-Chile
Depto. Ing. Mecánica, Casilla 554, La Serena-Chile
Centro de Inform. Tecnológica, Mons. Subercaseaux 667, La Serena-Chile
jvalderr@userena.cl

Preparado para su presentación en
XXVIII Congreso Interamericano de Ingeniería Química
Cusco, Perú
10 – 12 de Octubre 2016

Estimación de la Solubilidad de gases refrigerantes en líquidos iónicos con redes neuronales artificiales

Elías N. Fierro¹, Claudio A. Faúndez¹, José O. Valderrama^{2,3}

¹Universidad de Concepción, Fac. de Ciencias físicas y matemáticas, casilla 160-C, Concepción, Chile

²Universidad de La Serena, Fac. de ingeniería, Depto ing. mecánica, casilla 554, La Serena, Chile

³Centro de información Tecnológica, C/Monseñor Subercaseaux 667, La Serena, Chile

Introducción

Los líquidos iónicos (LI), consisten en un pequeño anión inorgánico y un gran catión orgánico asimétrico [1]. Sus propiedades han despertado un especial interés en procesos de captura de gases [2]. Numerosas investigaciones han sido reportadas en la literatura entorno a este tema. Sin embargo, el alto costo del trabajo experimental plantea la necesidad de un método de estimación para la solubilidad.

En este trabajo se utiliza el método de redes neuronales artificiales para estimar la solubilidad de mezclas binarias de gases refrigerantes en LI.

Desarrollo

Utilizando un código basado en el lenguaje Matlab se programó una red neuronal artificial del tipo *perceptrón multicapa*. En el proceso de actualización de los pesos se utilizó el algoritmo de aprendizaje *Levenberg-Marquard*. Dentro del conjunto de arquitecturas estudiadas la red 6-10-1 arrojó la menor desviación respecto a los datos experimentales.

En la Figura 1 se muestra las desviaciones relativas obtenidas para los 366 datos utilizados en el proceso de entrenamiento. En la Fig. 2 se muestra las desviaciones relativas obtenidas para los 85 datos utilizados en el proceso de predicción.

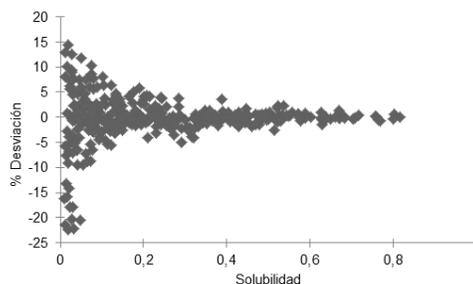


Figura 1. Desviaciones de la solubilidad obtenidas para los datos de entrenamiento.

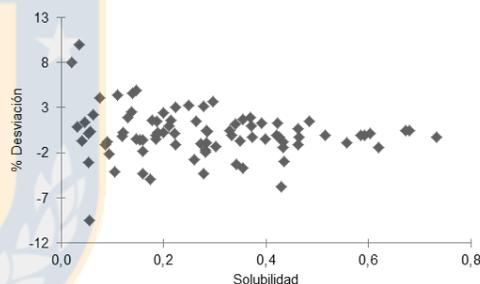


Figura 2. Desviaciones de la solubilidad obtenidas para los datos de predicción.

Conclusión

Se obtuvo una buena precisión de la solubilidad con el método de redes neuronales artificiales con una desviación absoluta promedio de 2,65% para la correlación y un 1,83% para la predicción, donde los puntos predichos mostraron desviaciones menores al 10,05%.

Los autores agradecen a CONICYT por su apoyo a través del proyecto Fondecyt N° 1150802 y al Centro de información tecnológica CIT.

Referencias

- [1] Hekayati et al., Fluid P. Equilib., 403(2015)1-22.
- [2] Shariati, Peters, J. Supercrit. Fluids, 25(2003) 109

Bibliografía

- [1] Refrigerant reference guide. <http://www.refrigerants.com/pdf/NRI-RefRefGuideINT-2016.pdf>, 2016.
- [2] M. Ahmadi, B. Pouladi, Y. Javvi, and S. Alfkhani. Connectionist technique estimates h₂s solubility in ionic liquids through a low parameter approach. *Journal of Supercritical Fluids*, 97:81–87, 2015.
- [3] V. Alvarez and J. Valderrama. A modified lydersen-joback-reid method to estimate the critical properties of biomolecules. *Alimentaria*, 254:55–66, 2004.
- [4] Asefosam & Fenercom & Dirección General de Industria, Energía y Minas. *Manual de manipulación de gases refrigerantes*, 2010.
- [5] ATSDR. Resumen de salud pública: Ácido sulfhídrico. http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs114.pdf, 2006. 21-01-2016.
- [6] J. Biel. *Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica*. Editorial Reverté, España, 1th edition, 1998.
- [7] L. Blanchard, Z. Gu, and J. Brennecke. High-pressure pashe behavior of ionic liquid/co₂ system. *J. phys. Chem. B.*, 105:2437–2444, 2001.
- [8] A. Blanco. *Análisis del equilibrio líquido-vapor a 141,3 KPa de mezclas binarias que contienen Metanol con n-Alcanos y con Esteres Alcalinos*. PhD thesis, Universidad de la Palmas de gran Canaria, 1997.
- [9] J. Brennecke and A. Maginn. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE Journal*, 47(1):2384–2389, 2001.
- [10] H. Callen. *Termodinámica: Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y la termodinámica irreversible*. Editorial AC, 1th edition, 1981.
- [11] A. Chouai, S. Laugier, and D. Richon. Modeling og thermodynamic properties using neural networks application to refrigerants. *Fluid Phase Equilibria*, pages 53–62, 2002.

- [12] D. A. . Co.KGa. Ácido sulfhídrico – información que puede salvar vidas. http://www.draeger.com/sites/assets/PublishingImages/Generic/campaigns/Downstream_1/ES/Dr%C3%A4ger_H2S_Knowledge_ES_201402.pdf, 2013. 21-01-2016.
- [13] S. Deng, W. Su, and L. Zhao. A neural network for predicting normal boiling point of pure refrigerants using molecular groups and a topological index. *International Journal of refrigeration*, pages 63–71, 2016.
- [14] L. Dong, D. Zheng, G. Sun, and X. Wu. Vapor-liquid equilibrium measurements of difluoromethane+[emim]otf, difluoromethane+[bemin]otf and difluoroethane+[bmin]otf system. *J. Chem. Eng. Data*, 56:3665–3668, 2006.
- [15] J. Dupont, C. Consorti, and J. Spencer. Room temperature molten salts: Neoteric green solvents for chemical reactions and processes. *J. Braz.Chem. Soc.*, 11:337–344, 2000.
- [16] D. Eike, J. Brennecke, and E. Maginn. Predicting melting point of quaternary ammonium ionic liquids. *Green Chemistry*, 15:323–328, 2003.
- [17] EMERSON climate technologies. *Manual técnico de refrigeración y aire acondicionado*, 2013.
- [18] E. Estrada, E. Delgado, and Y. Simón-Manso. Modeling the solubility in water of environmentally important organic compounds. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, 183:17–32, 2007.
- [19] C. Faúndez, J. Díaz-Valdéz, and J. Valderrama. Consistency test of solubility data of ammonia in ionic liquids using the modified peng–robinson equation of kwak and mansoori. *Fluid Phase Equilibria*, page 33–38, 2013.
- [20] C. Faúndez, J. Diaz Valdéz, and J. Valderrama. Testing solubility data of h2s and so2 in ionic liquids for sulfur-removal processes. *Fluid Phase Equilibria*, page 152–160, 2014.
- [21] C. Faúndez, F. Quiero, and J. Valderrama. Correlation of solubility data of ammonia in ionic liquids for gas separation processes using artificial neural networks. *C. R. Chimie.*, page 1094–1101, 2014.
- [22] C. J. Faúndez, L. Barrientos, and J. Valderrama. Modeling and thermodynamic consistency of solubility data refrigerants in ionic liquids. *International Journal of Refrigeration*, pages 2242–2250, 2013.
- [23] H. Freiser and G. Nancollas. *Compendium of Analytical Nomenclature*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1th edition, 1987.
- [24] A. Freitas, L. Cunico, M. Aznar, and R. Guirardello. Modeling vapor liquid equilibrium of ionic liquids + gas binary systems at high pressure with cubic equations of state. *Braz. J. Chem. Eng.*, pages 63–73, 2013.

- [25] L. García. *Introducción a la termodinámica clásica*. Editorial Trillas, 1th edition, 1970.
- [26] W. Gibbs. *Transactions of the Connecticut Academy of arts and Sciencies*. Publisher by the academy, 3th edition, 1874.
- [27] M. Gimeno, J. Mayoral, and J. Andrés. Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO_2 en postcombustión. *Boletín grupo Español del Carbón*, 30:1–5, 2013.
- [28] E. Guggenheim. *Thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam, 4th edition, 1959.
- [29] G. Heftner and R. Tomkins. *The experimental determination of solubilities*. John Wiley and Sons LTD, 1th edition, 2003.
- [30] J. Hekayati, A. Roosta, and J. Javanmardi. Liquid density modeling of pure refrigerants using four lattice-hole theory based equations of state. *Phys. Chem. Res.*, pages 17–33, 2016.
- [31] J. Henry and G. Heinke. *Ingeniería ambiental*. Pearson Educación, 1th edition, 1999.
- [32] M. Hurón and J. Vidal. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 3:255–271, 1979.
- [33] P. Isasi. *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico*. Random House Publishing Group, 1th edition, 1997.
- [34] H. J., R. A., and J. J. Thermodynamic modeling of refrigerant solubility in ionic liquids using original and e-modified sanchez-lacombe equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, pages 14–22, 2015.
- [35] A. Jalili, A. Mehdizadeh, M. Shokouhi, A. Ahmadi, G. Hosseini-Jenab, and F. Fateminassab. Solubility and diffusion of CO_2 and H_2S in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate. *J. Chem. Thermodyn.*, 42:1298–1303, 2010.
- [36] A. Jalili, M. Rahmati-Rostami, C. Ghotbi, M. Hosseini-Jenab, and A. Ahmadi. Solubility of H_2S in ionic liquids $[\text{bmin}][\text{PF}_6]$, $[\text{bmin}][\text{PF}_4]$, $[\text{bmin}][\text{TF}_2\text{N}]$. *J. Chem. Eng. Data*, 54:1844–1849, 2009.
- [37] A. Jalili, M. Rahmati-Rostami, C. Ghotbi, M. Hosseini-Jenab, and A. Ahmadi. Solubility of H_2S in ionic liquid (bmin)(pf6), (bmin)(pf4) and (bmin)(tf2n). *American Chemical Society*, 54:1844–1849, 2009.

- [38] A. Jalili, M. Safavi, C. Ghotbi, A. Mehdizadeh, M. Hosseini-Jenab, and V. Taghikhani. Solubility of CO_2 , H_2S and their mixtures in the ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethyl) sulfonylimide. *J. Phys. Chem.*, 116:2758–1774, 2012.
- [39] F. Jou and A. Mather. Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][pf6]. *Int. J. Thermophysics*, 28:490–495, 2007.
- [40] E. Kandel and T. Schwartz, J.H. and Jessell. *Principles of Neural Science*. McGraw-Hill, New York, 4th edition, 2000.
- [41] J. Kumelań, A. Pérez-Salado, D. Tuma, A. Yokozeki, M. Shiflett, and G. Maurer. Solubility of tetrafluoromethane in the ionic liquid [hmim][tf2n]. *J. Phys. Chem. B*, pages 3040–3047, 2008.
- [42] T. Kwak and G. Mansoori. Van der waals mixing rules for cubic equations of state. application for supercritical fluid extraction modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 41:1303–1309, 1986.
- [43] M. Lancaster. Green chemistry: A introductory text. *Royal Society of Chemistry*, pages 163–168, 2002.
- [44] D. Levine. *Fisicoquímica, Quinta Edición*. Editorial Mc Graw Hill, 5th edition, 2003.
- [45] G. Lewis and M. Randall. *Thermodynamics*. McGraw Hill, New York, Toronto, London, 2th edition, 1961.
- [46] X. Liu, N. Lv, C. Su, and M. He. Solubilities of r-32, r-245fa, r-227ea and r-236fa in phosphonium-based ionic liquid. *Journal of molecular Liquids*, pages 525–530, 2016.
- [47] C. Magalhaes and F. Williams. Apatite group minerals: Solubility and environmental remediation. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, 183:327–340, 2007.
- [48] M. Martinez and E. Amado. Binary mixture of ionic liquid with molecular solvent: prediction of excess molar volumes from refractive index. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21:21–40, 2011.
- [49] J. Martín. Cubic equation of state-which? *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18:81–97, 1979.
- [50] I. Martínez. *Termodinámica básica y aplicada*. Editorial Dossat, Madrid, España, 1th edition, 1992.
- [51] P. McCulloch and W. Pitts. A logical calculus of the idea immanent in nervous activity. *Bolletín of mathematical Biophysics*, 1943, volume =.

- [52] M. Minsky and S. Papert. *Perceptrons: An introduction to computational geometry*. The MIT Press, Massachusetts, 1th edition, 1969.
- [53] M. Minsky and S. Papert. *Parallel Distributed Processing, chapter Learning representation by back-propagating*. The MIT Press, Massachusetts, 1th end edition, 1986.
- [54] A. Mohammadi, A. Eslamimanesh, and D. Richon. Wax solubility in gaseous system: Thermodynamic consistency test of experimental data. *Ind. Eng. Chem. Res.*, page 4731–4740, 2011.
- [55] M. Molina and F. Rowland. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destructio of ozone. *Nature*, 249:810–812, 1974.
- [56] M. Oliveira, E. Crespo, F. Llovel, L. Vega, and J. Coutinho. Modeling the vapore-liquid equilibria and water activity coefficients of alternative refrigerant-absorbent ionic liquidewater pairs for absorption systems. *Fluid Phase Equilibria*, pages 1–10, 2016.
- [57] A. Panagiotopoulos and R. Reid. A new mixing ruler for cubic equations of state for highly polar, asymmetric systems, presented at the 189th acs national meeting, miami beach, florida. 1985.
- [58] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, and K. Kwo. Application of ionic liquids in hydrometallurgy. *Int. J. Sci.*, 15:15320–15343, 2014.
- [59] D. Peng and D. Robinson. A new two constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15:59–64, 1976.
- [60] C. Pomelli, C. Chiappe, A. Vidis, G. Laurency, and P. Dyson. Influence of the interaction between hydrogen sulfide and ionic liquids on solubility: Experimental and theoretical investigation. *J. Phys. Chem. B.*, 111:13014–13019, 2007.
- [61] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, and E. Gomez. *Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall PTR New Jersey, 1th edition, 1999.
- [62] M. Rahmati-Rostami, C. Ghotbi, M. Hosseini-Jenab, A. Ahmadi, and A. Jalili. Solubility of h₂s in ionic liquids [hmim][pf₆], [hmim][bf₄], [hmim][tf₂n]. , *J. Chem. Thermodyn.*, 54:1844–1849, 2009.
- [63] W. Ren and A. Scurto. Phase equilibria of imidazolium ionic liquid and the refrigerant gas, 1,1,1,2-tetrafluoroethane (r-134a). *Fluid Phase Equilib*, 286:1–7, 2009.
- [64] V. Rodríguez-Toro, J. Garzón, and J. López. Control neuronal por modelo inverso de un servosistema usando algoritmos de aprendizaje levenberg-marquardt y bayesiano. 2009.

- [65] F. Rosenblatt. *The perceptron: A perceiving and recognizing automation*. Technical Report VG-1196-G-1 Cornell Aeronautical Laboratory, 1957.
- [66] D. Rumelhart, G. Hinton, and R. Williams. Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, pages 533–536, 1986.
- [67] C. Sagan. *Billions and Billions: Thoughts on Life and Death at the Brink of the Millennium*. Random House Publishing Group, 1th edition, 1997.
- [68] M. Sakhaeini, V. Taghikhani, A. Jalili, A. Mehdizadeh, and A. Safekordi. Solubility of H_2S in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium ionic liquid with different anions. *Fluid Phase Equilib*, 298:303–309, 2010.
- [69] A. Salvador. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas. *Rev. R. acad. Cienc. Exact. Fis. Nat*, 102:79–90, 2008.
- [70] R. Sandoval and R. Bazúa. Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas. *Tecnol. ciencia Ed.*, 5(1):39–44, 1990.
- [71] M. Shiflett, M. Harmer, C. Junk, and A. Yokozeki. Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquid. *J. Chem. Eng. data*, pages 483–495, 2006.
- [72] M. Shiflett, M. Harmer, C. Junk, and A. Yokozeki. Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquids. *J. Chem. Eng. Data*, 51:483–495, 2006.
- [73] M. Shiflett and A. Yokozeki. Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids. *AIChE J.*, 52(3):1205–1219, 2006.
- [74] M. Shokouhi, A. Jalili, M. Hosseini-Jenab, and A. Mehdizadeh. Solubility and diffusion of H_2S and CO_2 in the ionic liquid 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *J. Chem. Eng. Data*, 55:1663–1670, 2010.
- [75] P. Srikinrin, S. Aphornratana, and C. S. A review of absorption refrigeration technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5:343–372, 2001.
- [76] J. Valderrama and V. Álvarez. A versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas–liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, page 149–159, 2014.
- [77] J. Valderrama, G. Martínez, and C. Faúndez. Heat capacity of ionic liquids using artificial neural networks and the concept of mass connectivity. *International Journal of Thermophysics*, pages 942–946, 2011.
- [78] J. Valderrama, A. Reátegui, and W. Sanga. Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data for mixtures containing ionic liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:8416–8422, 2008.

- [79] J. Valderrama and P. Robles. Thermodynamic consistency test of high pressure ternary mixtures containing a compressed gas and solid solutes of different complexity. *Fluid Phase Equilibria*, pages 93–102, 2006.
- [80] J. Valderrama and R. Rojas. Avances en la predicción de propiedades físicas, fisicoquímicas y de transporte de líquidos iónicos. *Centro de información tecnológica*, 20:149–160, 2009.
- [81] J. Valderrama and J. Zavaleta. 21 congreso internacional de ingeniería química, lima, Perú. 1997.
- [82] W. van and P. Puomi. Environmental and solubility issues related to novel corrosion control. *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, 183:113–136, 2007.
- [83] S. Walas. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, volume 1th. Butterworth Boston, EUAy, 1985.
- [84] B. Widrow. *An adaptive "adaline" neuron using chemical memistors*. Technical Report 1553-2, Stanford Electronic Laboratory, 1960.
- [85] D. Wong and S. Sandler. A theoretically correct mixing rule equation of state. *A. I. Ch. E. J.*, 38:671–700, 1992.
- [86] M. Zamora. *Termo I: Un estudio de los sistemas Termodinámicos*. Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 1th edition, 1998.