

ESTRATEGIA PARA LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS PARA EL MODELADO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

PARAMETER ESTIMATION STRATEGY FOR VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM MODELING

A. NARVÁEZ GARCÍA¹
J. C. ZAVALA LORÍA¹

FECHA DE RECEPCIÓN: 22 DE MARZO DEL 2007. FECHA DE ACEPTACIÓN: 19 DE JUNIO DEL 2007.

RESUMEN

En la destilación coexisten dos fases, una líquida y otra gaseosa, generalmente consideradas en equilibrio, también conocido como Equilibrio Vapor-Líquido (EVL). El comportamiento de este equilibrio puede ser predicho a partir de modelos matemáticos que involucran la determinación de parámetros utilizando el ajuste de datos experimentales. Una fuente por excelencia de tales datos experimentales y de los parámetros, (Gmehling *et al.*, 1990). Sin embargo, se ha demostrado que los valores ahí presentados pueden ser únicamente mínimos locales y no mínimos globales (Gau *et al.*, 2000), lo que introduce incertidumbres que pueden ser trasladadas a lo largo de un proceso en propiedades como la volatilidad relativa. En este trabajo se presenta una metodología sencilla para la obtención

de los valores óptimos globales de los parámetros usando la ecuación de Wilson.

PALABRAS CLAVE: MÍNIMOS, FUNCIÓN OBJETIVO, FACTOR DE INCERTIDUMBRE ESTÁTICA.

ABSTRACT

Distillation has two phases, liquid and vapor, generally considered in equilibrium, also known as Vapor-Liquid Equilibrium (VLE). The equilibrium behavior can be predicted from mathematical models that involve the determination of parameters using the experimental data fit. An excellent source of the experimental data and parameters is DECHEMA (Gmehling *et al.*, 1990), however, it was demonstrated that parameters values can be only local minima and not global minima (Gau *et al.*, 2000), thus introducing uncertainties

¹ DES DAIT Universidad Autónoma del Carmen, Ciudad del Carmen, Campeche, México. Colonia Burócratas. C.P. 24180.
Autor para correspondencia: jzavala@pampano.unacar.mx

that can be transferred along any process in regards to properties such as the Relative Volatility. Then, this work shows a simple methodology to obtain the required global values of the parameters by using the Wilson's equation.

KEYWORDS: MINIMA, OBJECTIVE FUNCTION, STATIC UNCERTAINTY FACTOR.

INTRODUCCIÓN

Los modelos matemáticos utilizados para la simulación de la destilación discontinua han sido determinísticos en naturaleza, sin embargo, es innegable la asociación de incertidumbres. En procesos, donde se requiere el ajuste de datos experimentales para la obtención de los parámetros del modelo, se pueden presentar incertidumbres (como en el cálculo de las propiedades termodinámicas) y entonces el proceso se convierte en estocástico. Para trabajar con procesos estocásticos se puede hacer uso de los fundamentos de lo que se conoce como teoría de opción real.

Esta teoría se encuentra constituida por conceptos desarrollados en el área de la economía pero que pueden ser aplicados a problemas de ingeniería (Rico Ramírez *et al.*, 2003), el lema de Ito, también conocido como teorema fundamental del cálculo estocástico y las condiciones de optimalidad desarrolladas desde hace algún tiempo (Merton, 1990).

El problema principal en la estimación de los parámetros es que está basada en criterios de optimización, generalmente

la minimización del error de ajuste de datos experimentales y que puede requerir la solución de ecuaciones no lineales lo que frecuentemente lleva a resolver funciones objetivo no convexas, o que tengan múltiples mínimos.

Con la finalidad de obtener mejores valores de los parámetros de una de las ecuaciones más utilizadas para la predicción de propiedades termodinámicas, la ecuación de Wilson, en este trabajo se aplica un método de optimización matemática (programación cuadrática sucesiva -SQP) utilizando diferentes puntos de inicio que permita tener la certeza de que se obtiene uno o varios valores óptimos locales (Farhat *et al.*, 1990). En sí, esta manera de buscar al óptimo global dentro del rango de validez es una derivación del método de análisis por intervalos, ya que cada punto de inicio cubre un cierto intervalo dentro del rango en cuestión.

Considerando el rango de validez de la propiedad (coeficiente de actividad), el conjunto de óptimos locales proporciona una forma sencilla de obtener un mínimo global sin la necesidad de recurrir a un proceso complejo de optimización matemática (Gau *et al.*, 2000). Por supuesto, el óptimo global así encontrado únicamente es válido dentro del rango considerado, mismo que para este caso está delimitado por los coeficientes de actividad a dilución infinita. De la misma manera, se menciona que para un gran número de sistemas binarios los parámetros de energía caen dentro del rango [-8119, 123419] cal/mol y considerando un margen de seguridad este rango puede ser extendido a [-

8500, 320000] cal/mol (Gau *et al.*, 2000). Esta misma consideración fue utilizada en este trabajo.

ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

El comportamiento termodinámico de muchas de las mezclas a separar en una columna de destilación no puede ser predicho de forma exacta por los modelos termodinámicos debido a la existencia de muy pocos datos experimentales, los errores experimentales, las no idealidades que impactan directamente en el cálculo de las propiedades termodinámicas y a las limitantes y consideraciones que se realizan al modelo.

Como ya se mencionó, el efecto de las incertidumbres termodinámicas se debe a que los parámetros utilizados o las funciones que los contienen son no lineales, además de que son derivados de datos experimentales, por ejemplo, en el cálculo del Equilibrio Líquido-Vapor (EVL) se utiliza el método de mínimos cuadrados, y en muchos de los casos, la función objetivo es no convexa y puede tener más de un óptimo (mínimo), es decir, se pueden tener múltiples óptimos locales (Ulas y Diwekar, 2004).

Algunos autores (Gau *et al.*, 2000) demostraron que algunos de los datos (valores de los parámetros para predecir los coeficientes de actividad) publicados en la colección de datos de equilibrio vapor-líquido (Gmehling *et al.*, 1990) son mínimos locales y no mínimos globales, además, de que si se tiene un óptimo global se mejora significativamente la capacidad predictiva del modelo. Por otra parte,

como el valor del óptimo depende del punto de inicio el parámetro genera incertidumbres, mismas que pueden ser estáticas o dinámicas. La primera se refiere al valor del parámetro y la segunda a la forma de cómo se propaga a través del tiempo y del modelo. En este trabajo únicamente se aborda la incertidumbre estática.

Para la cuantificación de las incertidumbres, fue definido el factor de incertidumbre (UF por sus siglas en inglés), (Ki Joo y Diwekar 2002), pero que en realidad es el factor de incertidumbre estática (FIE) como la relación del coeficiente de actividad calculado y el coeficiente de actividad experimental, es decir:

$$FIE (i) = \frac{\gamma_{i,calc}}{\gamma_{i,exp}} \quad (1)$$

siendo

$$\gamma_{exp}^{(i)} = \frac{y_{exp}^{(i)} P_{exp}}{x_{exp}^{(i)} P_i^{sat}} \quad (2)$$

donde se considera que el comportamiento de la fase gaseosa es ideal. El cálculo de la presión de saturación puede darse a partir de la ecuación de Antoine (Yaws y Yang, 1989), se pueden encontrar los coeficientes para casi 700 componentes orgánicos más utilizados con una desviación absoluta promedio de un 0.12 % respecto a los datos experimentales. Ahora bien, utilizando el modelo de solución de Wilson para el cálculo del coeficiente de fugacidad, se tiene que:

$$\ln(\gamma_{i,calc}) = 1 - \ln\left(\sum_{j=1}^n x^{(i)}\Lambda_{ij}\right) - \sum_{k=1}^n \left(\frac{x^{(k)}\Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x^{(j)}\Lambda_{kj}}\right) \quad (3)$$

y los parámetros binarios son calculados mediante la expresión:

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_L^{(j)}}{V_L^{(i)}} \exp\left(-\frac{\theta_i}{RT}\right) \quad (4)$$

donde V es el volumen molar del líquido puro, T la temperatura del sistema y θ el parámetro de energía que debe ser estimado mediante un proceso de minimización del error entre el coeficiente de actividad calculado y el experimental. El Volumen molar de líquido puro esta dado por:

$$V_L = \frac{M}{\rho} \quad (5)$$

siendo M el peso molecular del líquido puro y ρ la densidad. La función objetivo a utilizar para minimizar el error entre el coeficiente los coeficientes de actividad calculados y experimentales es:

$$J(\theta) = \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^n \left[\frac{\gamma_{ij,exp} - \gamma_{ij,calc}(\theta)}{\gamma_{ij,exp}} \right]^2 \quad (6)$$

Como antes se mencionó, para la obtención del mínimo global es necesario considerar un intervalo de validez dado por los coeficientes de actividad a dilución infinita (Gau *et al.*, 2000), y para una mezcla binaria está dado por:

$$\ln(\gamma_1^\infty) = 1 - \ln(\Lambda_{12}) - \Lambda_{21} \quad (7)$$

$$\ln(\gamma_2^\infty) = 1 - \ln(\Lambda_{21}) - \Lambda_{12} \quad (8)$$

Se reitera que se ha utilizado un intervalo propuesto (Gau *et al.*, (2000) derivado de los valores obtenidos de las ecuaciones (7) y (8). Para comprobar que los óptimos proporcionados por los datos de la colección del equilibrio vapor-líquido (Gmehling *et al.*, 1990) pueden ser locales, se presentan los siguientes dos casos de estudio que utilizan mezclas binarias diferentes a las reportadas en la literatura citada.

CASOS DE ESTUDIO

Se consideraron dos mezclas binarias, una zeotrópica (ideal) y la otra azeotrópica. La mezcla ideal utilizada fue pentano-hexano; la otra, etanol-agua. El proceso de optimización se efectuó en GAMS (Brooke *et al.*, 2004) utilizando el programa SNOPT (Gill *et al.*, 2001). Los resultados para los parámetros energéticos (θ_1 y θ_2) así como de la función objetivo se encuentran dados en los Cuadros 1 y 2. En cada caso se obtuvieron valores de mínimos globales, lo que por supuesto, mejora la predicción del comportamiento de la fugacidad de las mezclas. En las Figuras 1 y 2, se muestra que el error de ajuste del modelo de Wilson con los nuevos valores de los parámetros es más pequeño y se observa que los resultados son más cercanos a cero que con los parámetros de las series de datos químicos (Gmehling y col *et al.*, 1990).

Los óptimos globales fueron encontrados calculando los mínimos locales realizando un "barrido" dentro del intervalo considerado y observando el valor más pequeño.

Por supuesto, la utilización de parámetros optimizados de forma local, en lugar

de global, introducen incertidumbre estática a la simulación de los procesos donde se hace uso de ellos. En todo caso, el ideal será que el valor promedio de FIE sea la unidad, es decir, el ajuste del modelo matemático es perfecto con los datos experimentales. Si FIE es mayor o menor que la unidad significa

que existen desviaciones mayores o menores del modelo con respecto a los datos experimentales. En este caso, la varianza del FIE se ve reducida en un 13% utilizando el óptimo global. La Fig. 3, muestra el comportamiento del factor de incertidumbre estática para el pentano.

Cuadro 1. Datos de la obtención puntual del mínimo global de los parámetros del sistema Pentano-Hexano. (Datos experimentales tomados de Gmehling et al., 1990).

Parámetro	θ (Límite inferior)	θ	θ (Límite superior)	Óptimos locales	Error $J(\theta)$
θ_1	-8500	-79.991	320000	4	0.01291563 (mínimo global)
θ_2		36.947			
θ_1		2492.826			
θ_2		-826.886			
θ_1		369.873			
θ_2		-355.537			
θ_1		1128.564			
θ_2		-680.251			
Valores del DECHEMA					
θ_1	-8500	-77.2274	320000		0.013
θ_2		39.7345			

Cuadro 2. Datos de la obtención puntual del mínimo global de los parámetros del sistema Etanol-Agua. (Datos experimentales tomados del Gmehling et al., 1990).

Parámetro	θ (Límite inferior)	θ	θ (Límite superior)	Óptimos locales	Error $J(\theta)$
θ_1	-8500	1460.445	320000	7	0.00810284
θ_2		819.018			
θ_1		6088.266			0.0080943 (mínimo global)
θ_2		791.722			
θ_1		202.525			0.0082282
θ_2		957.159			
θ_1		202.525			0.0082282
θ_2		957.159			
θ_1		-512.951			0.00897803
θ_2		1253.005			
θ_1		341.851			
θ_2		927.238			
θ_1		-425.641			
θ_2		1198.616			
Valores del DECHEMA					
θ_1	-8500	6093.9548	320000		0.193
θ_2		773.6819			

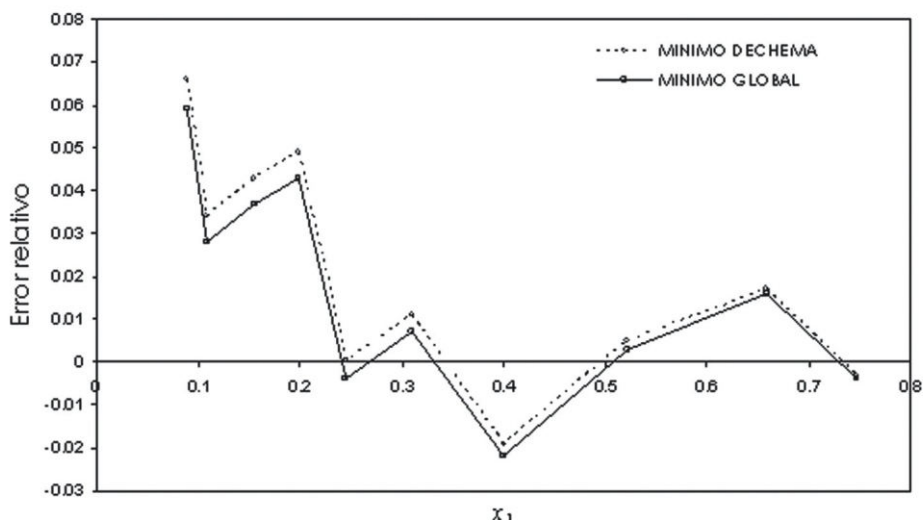


Fig. 1. Comparación del error relativo para la mezcla Pentano-Hexano utilizando los parámetros, las bases de datos químicos (Gmehling *et al.*, 1990) y el valor óptimo global encontrado.

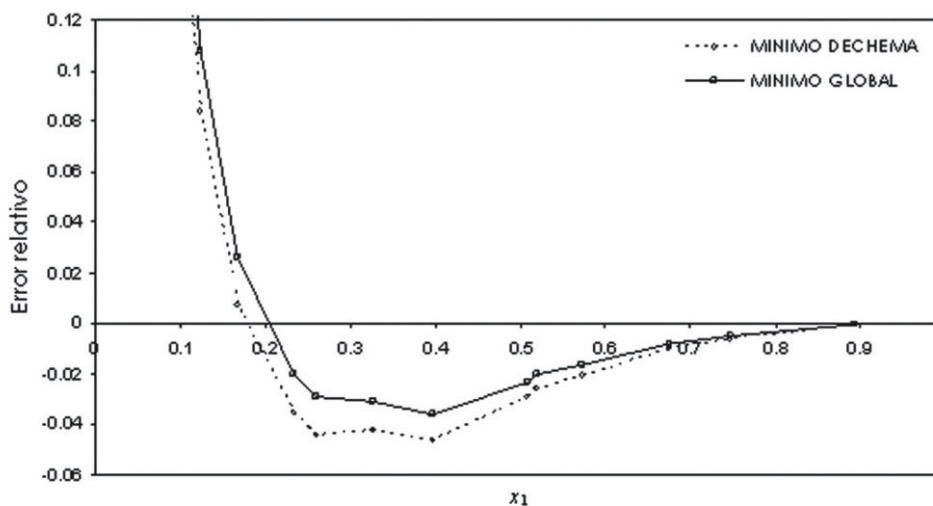


Fig. 2. Comparación del error relativo para la mezcla Etanol-Agua utilizando los parámetros de las bases de datos químicos (Gmehling *et al.*, 1990) y el valor óptimo global encontrado. Los puntos $x_1 < 0.1161$ no parecen en la figura debido a que están fuera de escala.

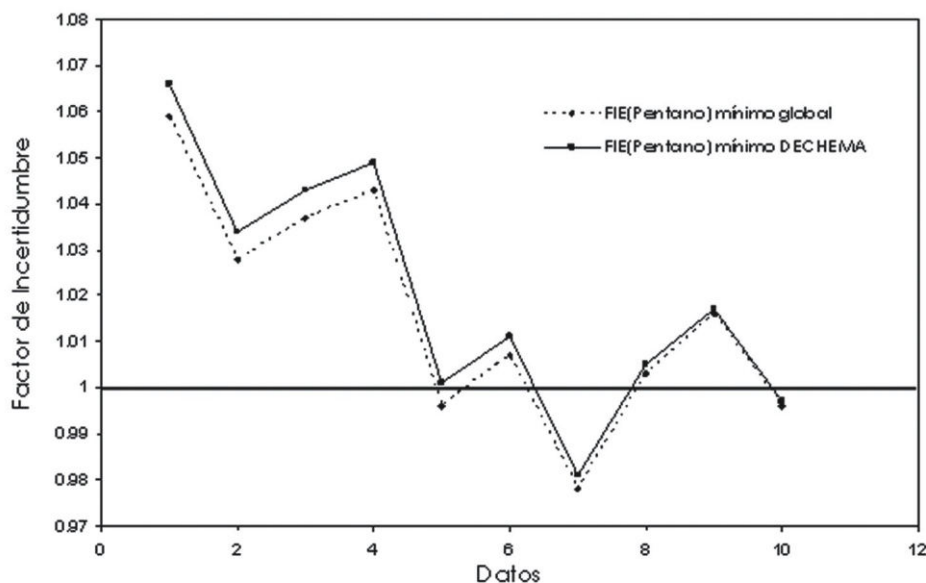


Figura 3. Comparación del FIE del pentano utilizando los parámetros de las bases de datos químicos (Gmehling *et al.*, 1990) y el valor óptimo global encontrado.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha comprobado la existencia de incertidumbres estáticas en los parámetros de los modelos de solución (en este caso Wilson) proporcionados por una colección de datos (Gmehling *et al.*, 1990) ampliamente utilizados en el modelado del equilibrio líquido-vapor. Para garantizar un óptimo global se realizó un barrido computacional dentro de un intervalo de validez para los coeficientes de actividad al igual que en otros trabajos (Gau *et al.*, 2000) se pudo constatar la existencia de óptimos diferentes a los reportados por las colecciones de datos (Gmehling *et al.*, 1990).

Las incertidumbres fueron calculadas a partir de la definición de un factor

de incertidumbre estática definido como la relación entre el coeficiente de fugacidad experimental y el coeficiente de fugacidad calculado. La varianza del factor de incertidumbre estática se vio reducida en un 13% ya que sus valores están más cercanos a la unidad.

A diferencia de otro método matemático (Gau *et al.*, 2000), aquí se utilizó a una metodología más simple para obtener el óptimo global dentro del rango considerado. En el trabajo referenciado se hace uso de una modificación del método de Newton Raphson, mientras que en este trabajo se ha utilizado un barrido puntual dentro del intervalo de validación.

NOMENCLATURA

FIE	Factor de Incertidumbre Estática
γ	Coefficiente de Actividad
x, y	Fracciones molares
P	Presión
Λ	Parámetro binario
V	Volumen molar
$J(\theta)$	Función de error
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura
θ	Parámetro de energía.

BIBLIOGRAFÍA

Brooke, A.; Kendrick, M.; Meeraus, A. and Raman, R. 2004. GAMS- A user guide. GAMS Development Corporation, Washington, D.C. USA. 281 p.

Farhat, S.; Czernicki, M.; Pibouleau, L. and Domenech, S. 1990. Optimization of multiple-fraction batch distillation by nonlinear programming. Am. Inst. Chem. Eng. J. 36(9)1349-1360.

Gau, C. Y.; Brennecke, J. F.; and Stadherr, M. A. 2000. Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. Fluid Phase Equilib. 168(1)1-18.

Gill, P.E.; Murray, W.; Saunders, M.A.; Arne, D. and Kalvelagen, E. 2001. User's Guide for SNOPT version 7: A Fortran package for large-scale nonlinear. USA. 33 p.
Gmehling, J.; Onken, U. and Arlt, W. Eds. 1990. vapor-liquid equilibrium data collection. Chemistry Data Series Ed. Dechema. 2° Ed. Germany

Ki-Joo, K. and Diwekar, U. M. 2002. Efficient combinatorial optimization under uncertainty. 2. application to stochastic solvent development. Ind. Eng. Chem. Res. 41(5)1285-1296.

Merton, R. C. 1990. Continuous-Time finance. Blackwell Cambridge Massachusetts, USA. 700 p.

Rico-Ramírez, V.; Morel, B. and Diwekar, U. M. 2003. Real option theory from finance to batch distillation. Comp. Chem. Eng. 27(15)1867-1882.
Ulas, S. and Diwekar, U. M. 2004. Thermodynamic uncertainties in batch processing and optimal control. Comp. Chem. Eng. 28(11)2245-2258.

Yaws, L. and Yang, H.C. 1989. To estimate vapor pressure easily, Hydrocarbon processing, Property Data. p. 65.