

Correlación de Coeficientes de Actividad en Sistemas Electrolíticos Acuosos con Equilibrio Líquido-Vapor: Efecto del Modelo Termodinámico y Función Objetivo

Nota de Divulgación

M. C. José Enrique Jaime-Leal y Dr. Adrián Bonilla-Petriciolet
Dpto. de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes
Av. López Mateos No. 1801 Ote., C.P. 20256. Aguascalientes, Ags.
Tel. 01 (449) 910 50 02. Ext. 127; e-mail: petriciolet@hotmail.com

Introducción

Los sistemas electrolíticos que presentan equilibrio líquido-vapor son importantes en diversas aplicaciones que involucran procesos de separación dentro del área de Ingeniería Química. Dichas aplicaciones requieren de la adecuada modelación de ciertas propiedades termodinámicas del sistema. Esta etapa de modelación es importante y necesaria para el diseño y optimización de los procesos donde intervienen estos sistemas (Maurer *et al.*, 2005). Generalmente, dicha etapa requiere de un proceso de ajuste de parámetros el cual implica una secuencia de optimización. Ya que los modelos termodinámicos son altamente no lineales, por tanto las funciones objetivo empleadas en el proceso de ajuste de parámetros también son no convexas. Esta situación genera problemas numéricos adicionales en el proceso de ajuste, requiriéndose de técnicas de optimización globales que sean robustas y preferentemente eficientes para dichas aplicaciones. La importancia de obtener los parámetros óptimos de los modelos radica en que éstos puedan generar información errónea de ciertas propiedades ó predecir fenómenos inexistentes del sistema bajo estudio. Es importante resaltar que en la literatura generalmente no se considera el efecto de la función objetivo empleada como criterio de minimización dentro del proceso de ajuste de datos. Así, en este trabajo se aborda la modelación de coeficientes de actividad en sistemas electrolíticos con equilibrio líquido-vapor utilizando diversos modelos termodinámicos y funciones objetivo para establecer su efecto en el proceso de ajuste de datos. En esta nota de divulgación se reportan algunos de los resultados obtenidos en dicho estudio.

Metodología Experimental

Dentro de la literatura, Vercher *et al.* (1994, 1996) y Peña *et al.* (1994, 1996) proponen un enfoque de análisis en base a sistemas pseudo-binarios para la correlación de datos experimentales en sistemas electrolíticos que presentan equilibrio líquido-vapor.

De esta manera, la modelación de parámetros puede realizarse empleando modelos no electrolíticos. Así, un sistema ternario agua+solvente orgánico+electrolito puede manejarse como un sistema pseudo-binario constituido del solvente orgánico (pseudo-componente I) y agua+electrolito (pseudo-componente II). Al establecerse el equilibrio entre las fases líquido y vapor, la modelación de los coeficientes de actividad de los pseudo-componentes está dada por $\gamma_i = (y_i \phi_i P) / (x_i P_i^\circ)$ donde x_i y y_i representan a la fracción molar del pseudo-componente i en la fase líquido y vapor, ϕ_i es el coeficiente de fugacidad del pseudo-componente i en la fase vapor, P es la presión del sistema y P_i° es la presión de vapor del pseudo-componente i a la temperatura de equilibrio, respectivamente. Dado que P_i° es una función de la temperatura y de la concentración del electrolito, ésta puede expresarse como $P_i^\circ = P_2^\circ \mathcal{E}$ donde P_2° es la presión de vapor del agua pura y \mathcal{E} es el factor de corrección de la presión de vapor que está en función de la fracción molar de la sal en el pseudo-componente II $x_3^* = x_3 / (x_2 + x_3)$. Los modelos de solución no electrolíticos empleados en este estudio para el proceso de ajuste de datos experimentales fueron el modelo de Margules, Van Laar, NRTL y Wohl. Por otra parte, puesto que la aplicación de distintas funciones objetivo afecta los resultados del proceso de correlación de datos (López *et al.*, 2006), se consideraron las siguientes funciones objetivo en éste estudio

$$F_{obj} \left\{ \begin{array}{l} F_1 = \min \sum_i^{ndat} \left[\ln \gamma^{exp} - \ln \gamma^{calc} \right]^2 \\ F_2 = \min \sum_i^{ndat} \left[\gamma^{calc} - \gamma^{exp} \right]^2 \\ F_3 = \min \sum_i^{ndat} abs \left[\gamma^{calc} - \gamma^{exp} \right] \\ F_4 = \min \sum_i^{ndat} \left[\frac{\gamma^{exp} - \gamma^{calc}}{\gamma^{exp}} \right]^2 \end{array} \right.$$

donde γ^{exp} y γ^{calc} son los coeficientes de actividad experimentales y calculados, y $ndat$ es el número de datos experimentales considerados en el ajuste de datos. Para la minimización de estas funciones se empleó el método estocástico de optimización Simulated Annealing.

Resultados y discusión

A partir de los resultados numéricos obtenidos y aplicando un análisis estadístico con respecto a los errores porcentuales absolutos calculados en el proceso de correlación de los coeficientes de actividad, se puede demostrar que si existe un efecto significativo de las funciones objetivo sobre

los resultados del proceso de correlación, siendo la función objetivo F_4 la que mostró el mejor comportamiento para el ajuste de datos. De igual forma, existen diferencias significativas entre los modelos termodinámicos con respecto a su capacidad de correlación, presentándose la siguiente secuencia: NRTL>Wohl>Van Laar>Margules. Con fines ilustrativos, la Figura 1 muestra los datos experimentales y calculados para cada pseudo-componente y modelo utilizado para uno de los sistemas estudiados empleando a la función objetivo F_4 . Se observa que el modelo de Margules presenta una mayor dispersión de los datos en comparación con el modelo NRTL, siendo este último el modelo que presentó el mejor ajuste de datos.

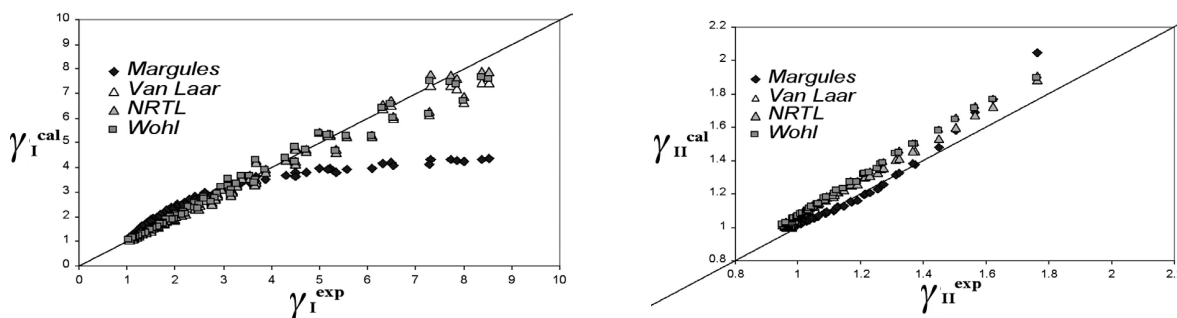


Figura 1. Coeficientes de actividad experimentales y calculados para los pseudo-componentes del sistema electrolítico acuoso Etanol + Agua + Nitrato de Estroncio empleando la función objetivo F_4 .

Referencias

- [1] Peña M.P. et al., 1994, *Journal of Chemical Engineering Data*, 39, 763-766.
- [2] Vercher E. et al., 1996, *Journal of Chemical Engineering Data*, 41, 748-751.

Artículo recibido: 13 de octubre del 2007

Aceptado para publicación: 8 de diciembre del 2007