

# **Descripción de Sistemas Químicos Utilizando Modelos Termodinámicos Tradicionales y Redes Neuronales Artificiales: Aplicación al Modelo NRTL**

**Del-Mazo-Alvarado O.\* , Bonilla-Petriciolet A.**

Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Aguascalientes, México.

\*octavio.dmal@gmail.com

**Recibido:** 16 de mayo de 2024

**Aceptado:** 8 de junio de 2024

## **RESUMEN**

La comprensión del comportamiento de diferentes tipos de sistemas químicos es un tema relevante dentro del campo de la Ingeniería Química, ya que en los procesos industriales se utiliza una gran variedad de compuestos químicos que son sometidos a diferentes tipos de transformaciones para llegar al producto final. En este trabajo, se analizó el desempeño de una popular ecuación termodinámica (NRTL) en la descripción de sistemas químicos con presencia de líquidos parcialmente miscibles. Se analizaron diferentes estrategias numéricas, así como la implementación de una red neuronal artificial para describir este tipo de sistemas. El uso de estos modelos inteligentes mejoró notablemente la calidad de las predicciones para los sistemas estudiados. En mezclas parcialmente miscibles, el enfoque que incluye redes neuronales artificiales mejoró las estimaciones del comportamiento de equilibrio líquido-líquido incluyendo la determinación de azeótropos. La implementación y evaluación de redes neuronales artificiales más sofisticadas y herramientas de inteligencia artificial alternativas se sugiere para mejorar el modelado de equilibrio líquido-vapor particularmente en sistemas con presencia de azeótropos. En conclusión, este estudio muestra cómo la aplicación conjunta de modelos de inteligencia artificial y modelos termodinámicos clásicos puede ser una estrategia eficaz para describir el comportamiento de sistemas químicos.

**Palabras clave:** NRTL, inteligencia artificial, líquido-vapor, líquido-líquido, equilibrio de fases.

## **ABSTRACT**

Understanding the behavior of different types of chemical systems is a relevant topic within the field of Chemical Engineering, since in industrial processes a wide variety of chemical compounds are used that are subjected to different types of transformations to reach the final product. In this work, the performance of a popular thermodynamic equation (NRTL) in the description of chemical systems with the presence of partially miscible liquids was analyzed. Different numerical strategies were analyzed, as well as the implementation of an artificial neural network to describe this type of systems. The use of these intelligent models significantly improved the quality of the predictions for the systems studied. In partially miscible mixtures, the approach including artificial neural networks improved estimates of liquid-liquid equilibrium behavior including the determination of azeotropes. The implementation and evaluation of more sophisticated artificial neural networks and alternative artificial intelligence tools is suggested to improve vapor-liquid equilibrium modeling particularly in systems with the presence of azeotropes. In conclusion, this study shows how the joint application of artificial intelligence models and classical thermodynamic models can be an effective strategy to describe the behavior of chemical systems.

**Keywords:** NRTL, artificial intelligence, vapor-liquid, liquid-liquid, phase equilibrium.

## 1. INTRODUCCIÓN

La ingeniería química aborda diversos tipos de procesos de separación, por ejemplo, destilación, extracción, adsorción, entre otros. La descripción de estos procesos resulta crucial para evaluar costos operativos, rendimientos, consumos energéticos y otras variables clave (Yan *et al.*, 2013). El diseño de un proceso de separación convencional requiere el conocimiento de las propiedades termodinámicas de sustancias puras y sus mezclas.

Estas propiedades pueden incluir, por ejemplo, condiciones críticas, información experimental relacionando presión, volumen y temperatura, viscosidades, capacidades caloríficas y, fundamentalmente, el comportamiento de equilibrio de fases (Chouai *et al.*, 2002). Para un sistema químico donde se observan dos fases, es importante determinar la cantidad que existe de cada componente del sistema en cada una de ellas. Este tipo de cálculos conforma uno de los pilares fundamentales dentro del diseño, simulación y mejora de procesos de separación (Wakeham *et al.*, 2004).

La termodinámica y los procesos de separación están estrechamente entrelazados. Al comprender cómo la energía y la materia interactúan, la termodinámica es la ciencia que establece las reglas y principios fundamentales para diseñar métodos de separación efectivos donde es posible optimizar la utilización de recursos. En procesos como la destilación o la extracción, la termodinámica ayuda a determinar las condiciones ideales de temperatura y presión para lograr la separación deseada de los diferentes componentes. Además, también se brinda información sobre la cantidad de energía requerida para llevar a cabo cierta separación, y permite desarrollar estrategias para maximizar la eficiencia de un proceso. Al entender el comportamiento de sustancias puras y mezclas, la termodinámica permite prever cómo se distribuirán los componentes en diferentes fases durante la separación.

En el contexto del modelado matemático del equilibrio de fases, la ecuación NRTL (Non-Random Two-Liquid) (Renon *et al.*, 1968) emerge como un modelo termodinámico que es confiable para describir la no idealidad en las mezclas líquidas, convirtiéndose en una ecuación de referencia que ha sido utilizada ampliamente por alrededor de treinta años (Prausnitz *et al.*, 2004). Al incorporar parámetros específicos para cada sistema, el modelo NRTL puede ser capaz de describir de forma precisa el comportamiento de las fases líquidas, lo cual es fundamental para entender la distribución de los componentes en este tipo de sistemas. Su versatilidad y su capacidad descriptiva convierten esta ecuación en una herramienta especialmente útil en el diseño de equipos y en la simulación de procesos de separación, ofreciendo estimaciones robustas del comportamiento de equilibrio de fases que permiten estudiar diferentes procesos de una manera precisa y confiable.

La estimación de parámetros del modelo NRTL es un paso fundamental en su aplicación a sistemas químicos específicos. Este proceso implica ajustar los valores de los parámetros del modelo para que se adapten de la mejor manera a los datos experimentales disponibles (Englezos *et al.*, 2001).

Comúnmente, se emplean técnicas de regresión no lineal para realizar esta tarea, minimizando las diferencias entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. Como antecedentes de esta temática se puede indicar que Olaya *et al.* (2020) correlacionaron datos de equilibrio líquido-líquido de 30 sistemas binarios utilizando el modelo NRTL. Los parámetros estimados fueron validados por inspección de la superficie de la energía libre de Gibbs y el análisis de la condición de equilibrio a través del plano tangente común identificando un desempeño adecuado del modelo en todos los sistemas.

Ebrahimkhani *et al.* (2022) realizaron la modelación del equilibrio líquido-líquido del sistema agua + ácido acético + 1-octanol en un rango de temperaturas de 298 a 328 K utilizando el modelo NRTL. Dos métodos de optimización, Algoritmo Genético y Optimización de Enjambre de Partículas, fueron empleados para estimar los parámetros del modelo.

Fernández *et al.* (2022) presentaron un enfoque de estimación de parámetros del modelo NRTL utilizando un algoritmo de optimización multiobjetivo y evaluando el efecto del esquema de modelado dentro de un proceso de separación de metanoato de metilo y pentano.

Labarta *et al.* (2022) analizaron la capacidad de predicción del modelo NRTL en sistemas que presentan equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor. Para el primer caso, los autores establecieron ecuaciones empíricas utilizadas como restricciones en el modelado de equilibrio de fases con la finalidad de acotar el espacio de búsqueda y mejorar el desempeño general del proceso de modelación. Labarta *et al.* (2023) analizaron el modelo NRTL en sistemas ternarios que exhiben equilibrio líquido-líquido. Estos autores crearon una base de datos con más de 200 sistemas, y al mismo tiempo desarrollaron una interfaz gráfica para el usuario.

Estas herramientas permiten obtener un conjunto de parámetros de interacción iniciales para el proceso de modelado de equilibrio de fases de sistemas con componentes parcialmente inmiscibles, así como una representación gráfica de la energía libre de Gibbs.

Klerk y Schwarz (2023a) evaluaron las capacidades predictivas del modelo NRTL en condiciones isobáricas e isotérmicas, y al mismo tiempo presentaron un enfoque de modelado para el equilibrio líquido-vapor. La estrategia de estimación de parámetros fue evaluada en diferentes sistemas binarios alcohol + hidrocarburo. Klerk y Schwarz (2023b) presentaron un enfoque alternativo para el modelado de equilibrio de fases líquido-líquido utilizando el modelo NRTL. Esta estrategia consistió en obtener un par de parámetros de interacción para cada dato experimental de determinado sistema. El criterio de estabilidad (distancia del plano tangente) fue incluido en el proceso de modelado para asegurar la consistencia termodinámica de 29 sistemas binarios. Estos trabajos demuestran la relevancia del problema de estimación de parámetros en el área de Ingeniería Química, resaltando la importancia de una determinación adecuada de éstos para los modelos termodinámicos (en este caso la ecuación NRTL) con el objetivo de obtener simulaciones precisas y confiables del comportamiento de equilibrio de fases.

En esta dirección, las redes neuronales han demostrado ser herramientas poderosas en la regresión de datos no lineales, ofreciendo una notable capacidad para modelar relaciones complejas entre variables (Karimi *et al.*, 2007; Barhmi *et al.*, 2020; Ottaiano *et al.*, 2021). En lugar de utilizar modelos matemáticos tradicionales, las redes neuronales utilizan un enfoque más flexible y adaptativo, inspirado en la estructura del cerebro humano. Estas redes aprenden automáticamente patrones y conexiones dentro de los datos experimentales, permitiendo capturar relaciones no lineales de manera efectiva. Al entrenar la red con un conjunto de datos, se ajustan sus parámetros internos para minimizar las diferencias entre las estimaciones y los valores experimentales. Este enfoque ha sido utilizado en diferentes campos, donde la complejidad de las relaciones en los datos hace que las técnicas tradicionales de regresión con modelos tradicionales sean limitadas.

En este trabajo se evaluó el desempeño de la ecuación NRTL para describir el comportamiento de equilibrio de fases en sistemas líquido-líquido y líquido-vapor utilizando diversos conjuntos de parámetros de interacción obtenidos a través de diferentes estrategias de regresión de datos. Así mismo, se implementó un modelo conjunto entre la ecuación NRTL y un modelo de red neuronal artificial buscando incrementar las capacidades descriptivas del modelo NRTL aprovechando las ventajas de las herramientas de inteligencia artificial.

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 SELECCIÓN DE SISTEMAS DE ESTUDIO**

Cinco sistemas químicos fueron seleccionados considerando la disponibilidad de datos experimentales de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor reportados en la literatura, ver Tabla 1.

### **2.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El problema de estimación de parámetros del modelo NRTL se puede definir como un problema de optimización donde se busca encontrar el valor mínimo de una expresión matemática en función de los parámetros del modelo. Diferentes expresiones pueden ser empleadas para esta finalidad. Por ejemplo, Sørensen *et al.* (1979) establecen y discuten una serie de expresiones adecuadas para estimar parámetros de modelos basados en coeficientes de

actividad, por ejemplo, la ecuación NRTL. En este sentido, una serie de ocho expresiones fueron consideradas en este trabajo, que por consideraciones de extensión y simplicidad se referenciarán como se muestra en la Tabla 2 indicando sus principios y funcionalidades.

**Tabla 1. Mezclas binarias estudiadas y rangos de temperatura y presión correspondientes a la región de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor.**

No.	Sistema	Condiciones experimentales	
		Región líquido-líquido	Región líquido-vapor
1	metanol + ciclohexano	318 K, 29.460 – 69.31 kPa	277 – 317 K, 101.3 kPa
2	agua + acetato de etilo	323 K, 17.070 – 43.06 kPa	273 – 343 K, 101.32 kPa
3	agua + acrilonitrilo	325 – 352 K, 53.33 kPa	273 – 343 K, 101.32 kPa
4	n-heptano + n-metil-2-pirrolidona	340 K, 5.430 – 35.88 kPa	288 – 323 K, 101.325 kPa
5	n-hexano + acetonitrilo	348 K, 83.700 – 188.0 kPa	313 – 348 K, 350.0 kPa

**Tabla 2. Funciones objetivo empleadas para la estimación de los parámetros del modelo NRTL.**

Función objetivo	Principio
$F_1$	Criterio de equilibrio líquido-líquido considerando composiciones experimentales para calcular el coeficiente de actividad.
$F_2$	Suma del error cuadrático entre composiciones experimentales y calculadas para ambas fases líquidas.
$F_3$	Error cuadrático relativo entre el coeficiente de actividad experimental y calculado.
$F_4$	Criterio de equilibrio de fases líquido-vapor al cuadrado considerando gas ideal.
$F_5$	Suma del error cuadrático entre composiciones experimentales y calculadas de la fase líquida y de la fase vapor.
$F_6$	Combinación de la función objetivo 1 y 3, es decir, $F_6 = F_1 + F_3$ .
$F_7$	Combinación de la función objetivo 1 y 4, es decir, $F_7 = F_1 + F_4$ .
$F_8$	Combinación de la función objetivo 2 y 5, es decir, $F_8 = F_2 + F_5$ .

Las expresiones  $F_6$  a  $F_8$  fueron diseñadas con el objetivo de encontrar un conjunto de parámetros del modelo NRTL capaz de representar ambas regiones de equilibrio, líquido-líquido y líquido-vapor, de manera simultánea. Por otro lado, las funciones  $F_3$  y  $F_4$  requieren valores de la presión de saturación de cada uno de los componentes del sistema, los cuales fueron calculados utilizando la ecuación de Antoine extendida

$$\ln P_i^{sat} = C_{i1} + \frac{C_{i2}}{C_{i3}+T} + C_{i4}T + C_{i5} \ln T + C_{i6}T^{C_{i7}} \quad [1]$$

donde  $C_{i1-7}$  son valores constantes para cada componente de los diferentes sistemas químicos, y  $T$  es la temperatura expresada en K.

Para resolver este tipo de problemas es necesario utilizar un algoritmo de optimización que permita encontrar los parámetros de interacción del modelo NRTL que resulten en los valores más bajos posibles de las funciones objetivo, es decir,  $F_1$ - $F_8$ . En este trabajo se utilizó el método de optimización global Recocido Simulado (Kirkpatrick *et al.*, 1983) debido a su efectividad en la resolución de problemas de optimización global en Ingeniería Química (Fonseca-Pérez *et al.*, 2021). Los parámetros de control de este algoritmo se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3. Parámetros de control del método de Recocido Simulado.**

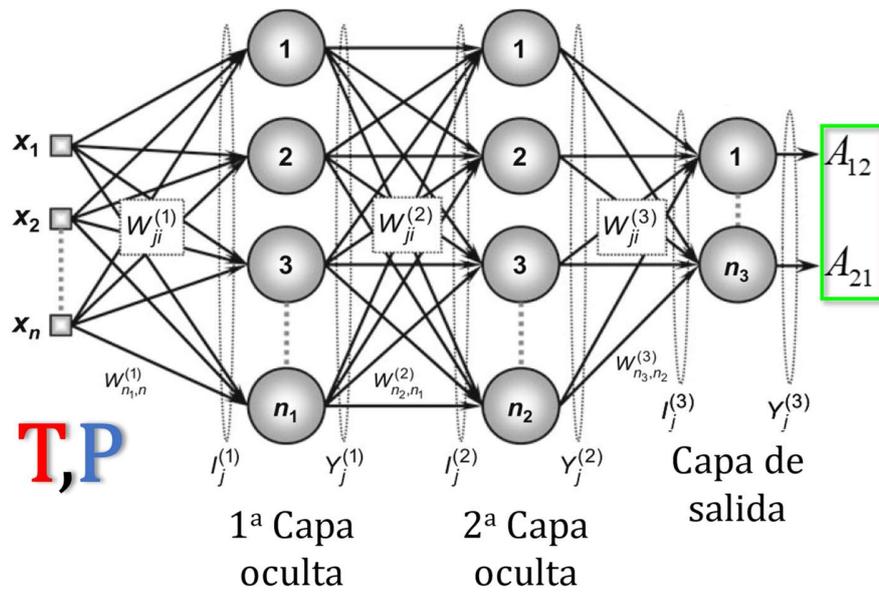
Parámetro	Valor
Temperatura inicial	1000
Factor de reducción de temperatura	0.85
Número máximo de iteraciones	$100 \times n_{variables}$

### 2.3 IMPLEMENTACIÓN DEL MODELO DE RED NEURONAL ARTIFICIAL

Los parámetros de interacción del modelo NRTL muestran una dependencia de la temperatura del sistema. Algunos estudios han mostrado que esta funcionalidad puede no ser suficiente para representar ambas regiones de equilibrio, líquido-líquido y líquido-vapor, utilizando métodos convencionales de regresión de datos (Hradetzky *et al.*, 1991; Mitsos *et al.*, 2009). Bajo estas consideraciones, se implementó un modelo de red neuronal artificial multicapa como se describe en la Figura 1.

El modelo de red neuronal artificial propuesto contiene 2 capas ocultas, también conocidas como capas intermedias, y una capa de salida donde se calculan los valores estimados de los parámetros de interacción del modelo NRTL,  $A_{12}$  y  $A_{21}$ . Esta red considera las variables de estado del sistema, es decir, temperatura y presión, como variables de entrada. Los modelos de redes neuronales artificiales contienen un componente llamado función de activación que determina el valor de salida de cada neurona en función del valor de entrada correspondiente. En este trabajo se utilizó una función de activación de tipo tangente hiperbólica. Es importante mencionar que los valores de entrada de la red neuronal fueron normalizados de 0 a 1 para mejorar el desempeño general del modelo.

La estrategia de regresión de datos utilizando el modelo de red neuronal considera la minimización de las funciones  $F_6$ - $F_8$  variando los parámetros internos de la red, es decir, pesos  $W_{ji}$  y sesgos  $\Theta_{ji}$ , utilizando el método de optimización de Recocido Simulado. En el texto subsecuente, estos casos serán referenciados como  $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$ .



**Figura 1. Diagrama general del modelo de red neuronal propuesto. Figura adaptada de Silva, I. N. D., Spatti, D. H., Flauzino, R. A., Liboni, L. H. B., & Alves, S. F. D. R. (2017). Artificial neural networks: A practical course. Springer.**

El modelo de red neuronal artificial, así como los sistemas de ecuaciones y las fórmulas necesarias para resolver los diferentes problemas fueron implementados en el lenguaje de programación Fortran dentro del entorno de desarrollo integrado Visual Studio 2019. Los cálculos fueron realizados utilizando un equipo de cómputo estándar con procesador Intel i3-8130U 2.20 GHz y 8 GB de RAM.

### 3. RESULTADOS

La ecuación NRTL se utilizó para describir el comportamiento de equilibrio de cinco sistemas químicos en las regiones líquido-líquido y líquido-vapor utilizando diferentes conjuntos de parámetros de interacción. La Figura 2 muestra una serie de gráficas que sintetizan los resultados de las estimaciones de equilibrio de fases. De manera general, los resultados obtenidos indicaron que la incorporación de la red neuronal artificial en el esquema de estimación de parámetros incrementó la exactitud de los cálculos de equilibrio de fases, particularmente en sistemas líquido-líquido. Este resultado sugiere que los modelos de inteligencia artificial pueden ser herramientas útiles dentro de la termodinámica del equilibrio de fases y el diseño y simulación de procesos. En las siguientes subsecciones se presentan los resultados obtenidos para cada sistema.

#### 3.1 SISTEMA 1: METANOL + CICLOHEXANO

En general, el error promedio calculado para la mezcla metanol(1) + ciclohexano(2) fue 49 % utilizando los parámetros del modelo NRTL estimados con base en las funciones  $F_1$  a  $F_8$  y las funciones  $F_6^{RNA}$  a  $F_8^{RNA}$  para el modelo con red neuronal artificial, ver Figura 2a. La función  $F_2$  generó desviaciones de 61 %, mientras que la función  $F_6^{RNA}$  generó un error de 36.64 %. Las desviaciones asociadas a las funciones  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$  se estimaron en 36.77 % y 36.78 %. La desviación estándar entre las diferentes métricas de error fue de 8.25 %.

### 3.2 SISTEMA 2: AGUA + ACETATO DE ETILO

El error promedio calculado para la mezcla agua(1) + acetato de etilo(2) fue 26.85 % , ver Figura 2b. En este caso, la función  $F_8^{RNA}$  generó un error de 54.83 %. La expresión basada en coeficientes de actividad  $F_1$  permitió encontrar un par de parámetros de interacción binaria del modelo NRTL que derivó en un error de modelado de 12.50 %, seguido de las funciones  $F_7^{RNA}$  y  $F_6^{RNA}$  con errores de 17.01 % y 18.52 %, respectivamente. La desviación estándar fue de 12.70 %.

### 3.3 SISTEMA 3: AGUA + ACRILONITRILO

Para la mezcla agua(1) + acrilonitrilo(2), el error global promedio calculado fue 30.64 %. Los errores en las diferentes funciones asociadas al modelo de red neuronal artificial ( $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$ ) fueron 29.34 %, 29.26 % y 30.23 %. Los parámetros de interacción binaria obtenidos a través de la función  $F_5$  generaron un error de 27.05 %, mientras que la función  $F_3$  resultó en un error de 41 %. En este sistema, la desviación estándar de la métrica de error asociada a cada función objetivo fue de 4.42 %.

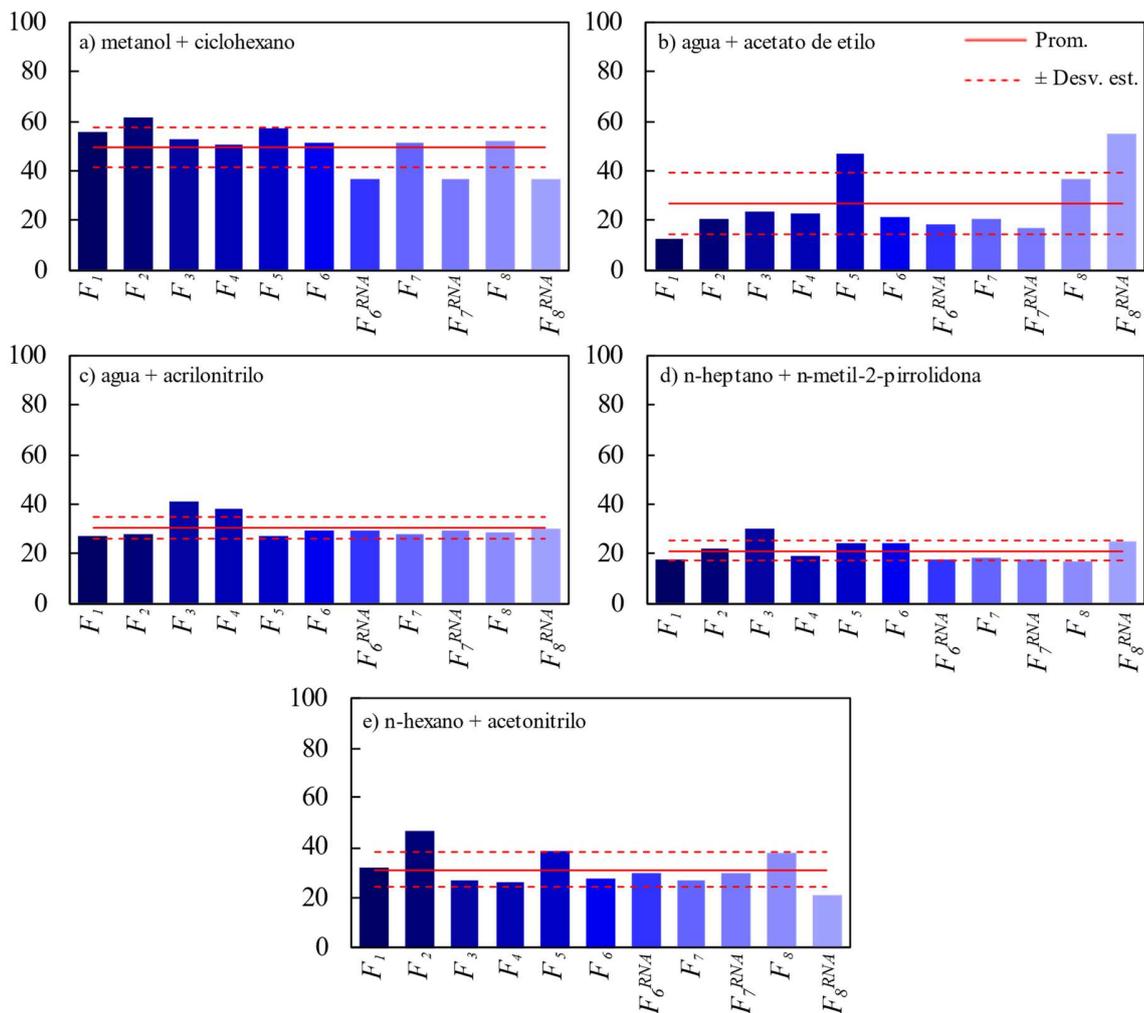


Figura 2. Errores de modelado de los cálculos de equilibrio de fases utilizando el modelo NRTL y el modelo basado en redes neuronales artificiales con diferentes conjuntos de parámetros de interacción.

### 3.4 SISTEMA 4: N-HEPTANO + N-METIL-2-PIRROLIDONA

El error promedio global para la mezcla n-heptano(1) + n-metil-2-pirrolidona(2) fue de 21.32 %, ver Figura 2d. La desviación estándar entre los errores asociados a cada función fue 4.12 %. Las funciones asociadas al modelo de red neuronal artificial registraron errores de modelado de 20.18 % en promedio, observando un valor aproximado de 17 % para  $F_6^{RNA}$  y  $F_7^{RNA}$ , y 25.20 % para  $F_8^{RNA}$ .

### 3.5 SISTEMA 5: N-HEXANO + ACETONITRILO

La Figura 3 muestra los resultados de los cálculos de equilibrio de fases líquido-líquido utilizando diferentes parámetros de interacción binaria obtenidos a través de las funciones  $F_2$ ,  $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$ . Se puede observar una evidente desviación en las estimaciones de equilibrio líquido-líquido utilizando la función  $F_2$ . A pesar de que esta expresión está basada directamente en composiciones de equilibrio, el modelo termodinámico no es capaz de representar el sistema con la estructura tradicional de los parámetros de interacción binaria  $A_{ji}$ ,  $A_{ij}$ . En el caso de las expresiones que incorporan red neuronal artificial, se puede observar un sobreajuste en la Figura 3b, mientras que las expresiones  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$  proporcionan una representación adecuada del sistema. Para este sistema, la función  $F_8^{RNA}$  generó un error de 20.81 %, mientras que las expresiones  $F_6^{RNA}$  y  $F_7^{RNA}$  registraron una desviación de 29.43 % y 29.84 %, respectivamente, ver Figura 2e.

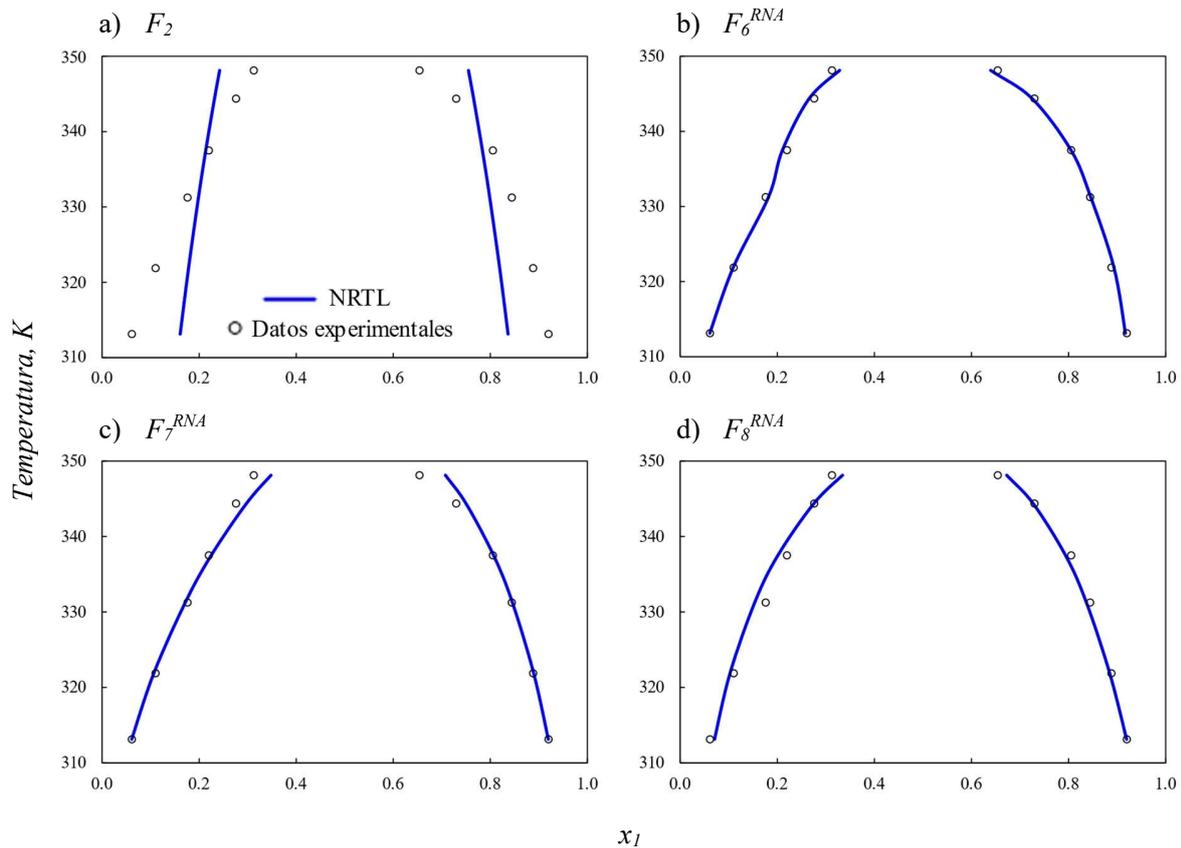


Figura 3. Modelado de equilibrio líquido-líquido de la mezcla n-hexano(1) + acetonitrilo(2) a 350 kPa utilizando la ecuación NRTL y parámetros de interacción binaria estimados con las funciones: a)  $F_2$ , b)  $F_6^{RNA}$ , c)  $F_7^{RNA}$  y d)  $F_8^{RNA}$ .

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El análisis realizado para las diferentes estrategias de estimación de parámetros del modelo NRTL, en mezclas binarias con equilibrio de fases simultáneo líquido-líquido y líquido-vapor, proporcionó información valiosa sobre el efecto de la incorporación de un modelo de red neuronal artificial dentro del esquema de regresión de datos tradicional de la ecuación NRTL. En los siguientes párrafos se describirán los principales hallazgos identificando a las mejores estrategias encontradas.

En el sistema metanol(1) + ciclohexano(2), la función  $F_2$  generó el error global más alto, aproximadamente 12 % mayor al error promedio, es decir 49 %. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el modelo de red neuronal representado por las funciones  $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$ . La diferencia entre los errores asociados a cada una de estas funciones fue muy baja, es decir 0.09 %, por lo que se puede concluir que el modelo de red neuronal artificial logra describir adecuadamente el comportamiento de equilibrio de este sistema con cualquiera de estas expresiones.

Para la mezcla agua(1) + acetato de etilo(2), los errores de modelado asociados a las funciones  $F_6^{RNA}$  y  $F_7^{RNA}$  (18.52 % y 17.01 %, respectivamente) son considerablemente menores en comparación con la función  $F_8^{RNA}$  a pesar de que todas estas expresiones utilizan a la red neuronal artificial. Este comportamiento puede sugerir que el modelo de red neuronal artificial experimentó una mayor dificultad para representar el sistema usando la estructura matemática de la función  $F_8^{RNA}$ , es decir, la diferencia entre composiciones experimentales y calculadas de ambas fases. El menor desempeño fue observado con la función  $F_2$ , mientras que los mejores resultados fueron obtenidos empleando la expresión tradicional  $F_1$ .

En el caso del sistema agua(1) + acrilonitrilo(2), la función objetivo  $F_5$  representó con mayor exactitud el comportamiento del sistema, mientras que la función  $F_3$  fue la expresión que generó parámetros de interacción menos representativos. Los resultados obtenidos con las tres funciones que incorporan el modelo de red neuronal artificial  $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8^{RNA}$  fueron muy similares (desviación estándar de 0.54 % y promedio de 29.61 %). Estas observaciones permiten concluir que la implementación de este modelo particular de red neuronal artificial no logró generar una capacidad superior de modelado de equilibrio de fases en la ecuación NRTL. A pesar de estos resultados, no se descarta que otro tipo de herramientas de inteligencia artificial puedan aportar capacidades añadidas que permitan describir el comportamiento de equilibrio de fases de manera robusta. En este sentido se sugiere continuar en esta línea de investigación.

El menor error promedio global se observó para la mezcla n-heptano + n-metil-2-pirrolidona con un valor de 21.32 %, ver Figura 2d. La desviación estándar resultó ligeramente menor en comparación con el sistema 3, agua(1) + acrilonitrilo(2). Las funciones  $F_1$ ,  $F_6^{RNA}$ ,  $F_7^{RNA}$  y  $F_8$  tuvieron un comportamiento muy similar con un error promedio de  $17.57 \% \pm 0.17 \%$ . El mayor error estuvo asociado a la expresión  $F_8^{RNA}$  donde este resultado confirma que esta función objetivo generó la mayor desviación entre las alternativas relacionadas con el modelo de red neuronal. Por otro lado, a pesar de que las funciones  $F_2$  y  $F_5$  no lograron conseguir los menores errores en la modelación de este sistema (22.50 % y 24.59 %, respectivamente), la combinación de estas dos expresiones (es decir, la función  $F_8$ ) permitió identificar un conjunto de parámetros que lograron una descripción con mayor exactitud. En particular, esta última expresión generó los mejores resultados entre las diferentes funciones objetivo.

Para el sistema n-hexano(1) + acetonitrilo(2), los mejores resultados se obtuvieron con la función  $F_8^{RNA}$  (20.81 %), ver Figura 2e y 3d. Este resultado se encuentra 10.30 % por debajo del error promedio de todas las funciones, es decir, 31.11 %. En este caso, el comportamiento de las funciones  $F_6^{RNA}$  y  $F_7^{RNA}$  fue opuesto al observado en ejemplos anteriores, donde se encontraron desviaciones menores al error asociado a la función  $F_8^{RNA}$ , ver Figura 3b y 3c. La expresión que resultó en los errores de modelado más altos fue la función  $F_2$ , ver Figura 3a.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un análisis numérico del desempeño de dos modelos matemáticos (la ecuación NRTL y una red neuronal artificial) para representar el comportamiento de equilibrio de fases (líquido-líquido y líquido-vapor) en sistemas de dos componentes utilizando parámetros de interacción estimados a partir de diferentes funciones objetivo. De manera general, los resultados indicaron que el uso de un modelo de red neuronal mejoró la exactitud de las estimaciones de las composiciones de equilibrio para los diferentes sistemas. A pesar de que esta mejora no se observó en todos los casos, se identificó que este tipo de modelos pueden ser herramientas efectivas para resolver problemas de estimación de parámetros a través de enfoques alternativos donde se aproveche la robustez de los modelos termodinámicos clásicos, como la ecuación NRTL, para desarrollar esquemas de regresión de datos con mayor versatilidad y aplicación a la amplia gama de mezclas de compuestos dentro de la Ingeniería Química.

## 6. REFERENCIAS

- Barhmi, S., Elfatni, O., & Belhaj, I. (2020). Forecasting of wind speed using multiple linear regression and artificial neural networks. *Energy Systems*, 11(4), 935-946. <https://doi.org/10.1007/s12667-019-00338-y>.
- Chouai, A., Laugier, S., & Richon, D. (2002). Modeling of thermodynamic properties using neural networks. *Fluid Phase Equilibria*, 199(1-2), 53-62. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00801-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00801-9).
- Ebrahimkhani, M. J., Azadian, M., & Ghanadzadeh Gilani, H. (2022). Experimental Data and Thermodynamic Modeling of the Liquid-Liquid Equilibrium Ternary System (Water + Acetic Acid + 1-Octanol) at Several Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 67(2), 404-415. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00716>.
- Englezos, P., Kalogerakis, N. (2001). *Applied parameter estimation for chemical engineers*. Marcel Dekker.
- Fernández, L., Ortega, J., & Sosa, A. (2022). Parametrization of the NRTL Model with a Multiobjective Approach: Implications in the Process Simulation. *Thermo*, 2(3), 267-288. <https://doi.org/10.3390/thermo2030019>.
- Fonseca-Pérez, R. M., Bonilla-Petriciolet, A., Tapia-Picazo, J. C., & Jaime-Leal, J. E. (2021). A reconsideration on the resolution of phase stability analysis using stochastic global optimization methods: Proposal of a reliable set of benchmark problems. *Fluid Phase Equilibria*, 548, 113180. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113180>.
- Hradetzky, G., & Lempe, D. A. (1991). Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s). *Fluid Phase Equilibria*, 69, 285-301. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(91\)90040-E](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)90040-E).
- Karimi, H., & Yousefi, F. (2007). Correlation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Mixtures Using Artificial Neural Networks. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 15(5), 765-771. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60160-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60160-8).
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing. *Science*, 220(4598), 671-680. <https://doi.org/10.1126/science.220.4598.671>.
- Klerk, D. L. D., & Schwarz, C. E. (2023a). Simplified Approach to Understanding, Evaluating, and Parameterizing the NRTL Model for the Description of Binary VLE: T $\tau$ -VLE Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(27), 10629-10643. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00576>.
- Klerk, D. L. D., & Schwarz, C. E. (2023b). Simplified Approach to the Parameterization of the NRTL Model for Partially Miscible Binary Systems: T $\tau$  LLE Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(4), 2021-2035. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03953>.

- Labarta, J. A., Caballero, J. A., & Marcilla, A. F. (2023). Liquid-Liquid Equilibrium Data Correlation: Predicting a robust and consistent set of initial NRTL parameters. *Computer Aided Chemical Engineering*, 52, 3459-3464. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15274-0.50552-7>.
- Labarta, J. A., Olaya, M. M., & Marcilla, A. F. (2022). What does the NRTL model look like? Determination of boundaries for different fluid phase equilibrium regions. *AIChE Journal*, 68(10), e17805. <https://doi.org/10.1002/aic.17805>.
- Mitsos, A., Bollas, G. M., & Barton, P. I. (2009). Bilevel optimization formulation for parameter estimation in liquid-liquid phase equilibrium problems. *Chemical Engineering Science*, 64(3), 548-559. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.09.034>.
- Olaya, M. D. M., Carbonell-Hermida, P., Trives, M., Labarta, J. A., & Marcilla, A. (2020). Liquid-Liquid Equilibrium Data Correlation Using NRTL Model for Different Types of Binary Systems: Upper Critical Solution Temperature, Lower Critical Solution Temperature, and Closed Miscibility Loops. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(17), 8469-8479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00141>.
- Ottaviano, G. Y., Cruz, I. N. S. D., Cruz, H. S. D., & Martins, T. D. (2021). Estimation of vaporization properties of pure substances using artificial neural networks. *Chemical Engineering Science*, 231, 116324. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116324>.
- Prausnitz, J. M., & Tavares, F. W. (2004). Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations. *AIChE Journal*, 50(4), 739-761. <https://doi.org/10.1002/aic.10069>.
- Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1), 135-144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
- Silva, I. N. D., Spatti, D. H., Flauzino, R. A., Liboni, L. H. B., & Alves, S. F. D. R. (2017). *Artificial neural networks: A practical course*. Springer.
- Sørensen, J. M., Magnussen, T., Rasmussen, P., & Fredenslund, A. (1979). Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part II: Correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 3(1), 47-82. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(79\)80027-8](https://doi.org/10.1016/0378-3812(79)80027-8).
- Wakeham, W. A., & Stateva, R. P. (2004). Numerical Solution of the Isothermal, Isobaric Phase Equilibrium Problem. *Reviews in Chemical Engineering*, 20(1-2), 1-56. <https://doi.org/10.1515/REVCE.2004.20.1-2.1>.
- Yan, X., Zhou, Y., Wen, Y., & Chai, X. (2013). Qualitative and Quantitative Integrated Modeling for Stochastic Simulation and Optimization. *Journal of Applied Mathematics*, 2013, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2013/831273>.