



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas – Programa de
Doctorado en Ciencias con Mención en Física

**INFLUENCIA DE DATOS DECLARADOS
TERMODINÁMICAMENTE INCONSISTENTES EN EL
MODELADO DE LA SOLUBILIDAD DE GASES
REFRIGERANTES EN LÍQUIDOS IÓNICOS MEDIANTE UN
PERCEPTRÓN MULTICAPA.**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

ELÍAS NICOLÁS FIERRO ANTIPI

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

Concepción – Chile

2022



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

Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente al Dr. Claudio Faúndez por darme la oportunidad de participar en esta investigación. Además de ser el director de mi tesis, fue un guía en los momentos difíciles. Sus consejos y experiencia me permitieron superar cada una de las dificultades que surgieron durante esta investigación.

También agradecer a la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo ANID, por el financiamiento recibido a través de la beca Doctorado de Nacional 21171075.

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.

Abstract

A thermodynamic consistency test is applied to analyze phase equilibrium data (PTx) for binary refrigerant and ionic liquid mixtures. The Valderrama-Patel-Teja (VPT) equation of state and the Kwak and Mansoori (KM) mixing rules are employed to correlate the solubility data of several refrigerants in different ionic liquids, and the Gibbs-Duhem equation is employed to check the thermodynamic consistency of six hundred forty-two experimental data points. The main purpose of this work is to analyze the influence of experimental data that are declared thermodynamically inconsistent on modeling the solubilities of refrigerants in ionic liquids using an artificial neural network. The results obtained via the test are classified into three categories: thermodynamically consistent, not fully consistent and thermodynamically inconsistent. Subsequently, a multilayer perceptron is trained to predict solubility in three cases: i) learning with isotherms that are declared thermodynamically consistent; ii) learning with isotherms, including those that are declared thermodynamically consistent and those that are not fully consistent; and iii) learning with all isotherms, even those that are declared thermodynamically inconsistent. For each case, the architecture, input combination and number of parameters necessary to achieve reasonable predictions are determined. The results show that the use of thermodynamically consistent and not fully consistent data is sufficient for finding an artificial neural network with a reasonable number of parameters.

Resumen

Un test de consistencia termodinámica es aplicado para analizar datos de equilibrio de fase de mezclas binarias de gases refrigerantes y líquidos iónicos. Los datos experimentales de la presión de estos sistemas son correlacionados con la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja con la regla mezcla propuesta por Kwak y Mansoori (KM), y la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem es utilizada para revisar la consistencia termodinámica de 642 datos experimentales de presión, temperatura y solubilidad (P, T, x). El principal propósito de esta tesis es analizar la influencia de los datos experimentales que son declarados como termodinámicamente inconsistentes en el modelado de la solubilidad x de gases refrigerantes en líquidos iónicos mediante una red neuronal artificial. Los resultados obtenidos por el test de consistencia son clasificados en tres categorías: termodinámicamente consistentes, no completamente consistentes y termodinámicamente inconsistentes. Posteriormente, un perceptrón multicapa es entrenado para predecir la solubilidad en tres casos: i) aprendizaje con isotermas declaradas termodinámicamente consistentes, ii) aprendizaje con isotermas declaradas termodinámicamente consistentes y no completamente consistentes y, iii) aprendizaje utilizando todas las isotermas, incluso aquella que fueron declaradas termodinámicamente inconsistentes. Para cada caso, se determina la arquitectura de la red, la combinación de variables de entrada y el número de parámetros de la red. Los resultados muestran que el uso de datos termodinámicamente consistentes y no completamente consistentes son suficientes para encontrar una red neuronal artificial con un número razonable de parámetros, en comparación con los datos experimentales.

Introducción

Las actuales demandas medioambientales han motivado a la industria de la refrigeración a buscar alternativas energéticamente eficientes . Algunas alternativas tecnológicas incluyen métodos de enfriamiento por absorción que pueden ser alimentado mediante energía geotérmica, solar o calor residual de las industrias [1]. Investigación reciente entorno a la refrigeración por absorción se ha enfocado en la búsqueda de un par refrigerante/absorbente que sea eficiente y amigable con el medio ambiente [2][3][4][5].

Dentro de los posibles candidatos se encuentran los *líquidos iónicos* (LIs). Estas sustancias han probado ser una excelente alternativa debido a su alta capacidad de absorción con respecto a algunas gases refrigerantes comunes, su alta estabilidad térmica y su baja volatilidad [6][7][8][9][10]. Esto ha impulsado un importante trabajo experimental entorno a las propiedades del equilibrio líquido-vapor de mezclas compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos [11][12][13][14] [15][16] [17][18] [19] .

Debido a la gran cantidad de LIs disponibles y el alto costo del trabajo experimental asociado a la medición de la solubilidad, se han desarrollado métodos teóricos y computacionales para predecir propiedades de equilibrio de fase de sistemas compuestos de gases refrigerantes y LIs [20][21]. Por este motivo, para estimar datos de equilibrio líquido-vapor frecuentemente se utilizan modelos termodinámicos tales como ecuaciones de estado (EdE), coeficiente universal de actividad de

grupos funcionales cuasi químicos (UNIFAC) y el modelo no aleatorio de dos líquidos (NRTL)[22][23][24][25]. Sin embargo, la implementación de estos modelos termodinámicos no es simple debido a sus términos complejos y número de parámetros asociados. Una alternativa a los modelos termodinámicos tradicionales son las denominadas redes neuronales artificiales (RNAs) las cuales son capaces de predecir propiedades termodinámicas con resultados aceptables. Dentro de los métodos ampliamente utilizados está el *perceptrón multicapa* [26][27][28][29][30][31][32][33]. En este modelo, las ecuaciones son reemplazadas por parámetros llamados *pesos* y *bias*. Estos parámetros están determinados por la arquitectura de la red artificial y la cantidad de variables de entrenamiento. Una buena RNA será aquella que obtenga resultados aceptables en predicción utilizando un número razonable de parámetros en comparación con los datos experimentales [33]. Desafortunadamente, hay estudios que no cumplen con esto, empleando complejas RNAs para predecir un conjunto reducido de datos [34][35][36].

Otro aspecto no observado en los trabajos que utilizan RNAs para predecir propiedades termodinámicas es un estudio previo de la calidad de los datos utilizados. La Termodinámica provee mecanismos para este propósito dentro de los cuales se destaca el test de consistencia basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem [37][38]. En particular, el test de áreas basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem ha sido ampliamente utilizado para estudiar la calidad de datos de equilibrio líquido-vapor [39][40][41][42][43]. A pesar de los trabajos disponibles en la literatura relacionados con el test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem, no hay información acerca de los resultados que proporciona el test y la influencia de éste en el modelado con RNAs.

El objetivo general de esta tesis doctoral es estudiar la influencia de datos declarados termodinámicamente inconsistentes (datos experimentales no confiables) por el test de consistencia basado en la ecuación de Gibbs-Duhem en el modelado

de la solubilidad con un perceptrón multicapa. Para alcanzar este objetivo general, los siguientes objetivos específicos fueron propuestos:

- Implementar una completa base de datos de solubilidad de mezclas compuestas por gases refrigerantes y LIs.
- Implementar el modelo termodinámico de la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja con la regla de mezcla propuesta de Kwak-Mansoori para modelar la presión de burbuja de los sistemas considerados en la investigación.
- Implementar el test de consistencia basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem y categorizar los datos en tres conjuntos según los resultados del test: i) datos declarados termodinámicamente consistentes (TC); ii) datos declarados no completamente consistentes (NCC) y; iii) datos declarados termodinámicamente inconsistentes (TI).
- Implementar un *perceptron multicapa* para predecir la solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos.
- Aplicar el perceptrón para tres casos: i) entrenamiento y validación empleando datos declarados TC; ii) entrenamiento y validación empleando datos declarados TC y NCC y; iii) entrenamiento y validación empleando datos declarados TC, NCC y TI.
- Analizar la influencia de los datos declarados TI considerando el número de parámetros de la RNA y los resultados obtenidos en el proceso de predicción de la solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos.

Plan de la tesis

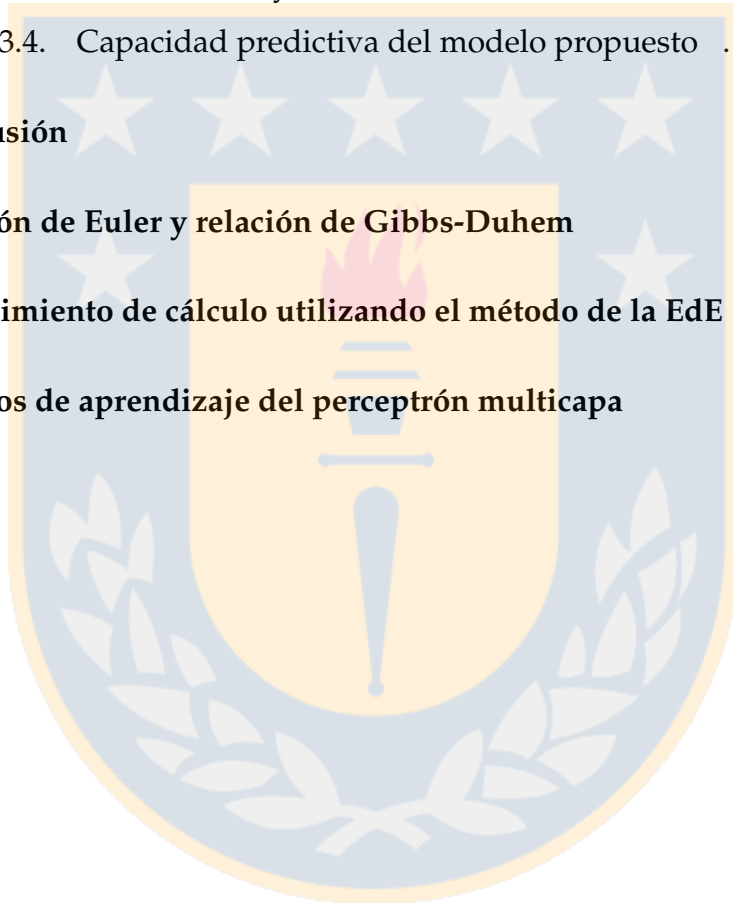
En el Capítulo 1 se define la solubilidad y se hace una breve descripción sobre el formalismo de la termodinámica para mezclas y soluciones. Se presenta la solubilidad como una propiedad termodinámica y se introducen los líquidos iónicos como sustancias de interés para el mejoramiento de procedimientos de refrigeración por absorción. El Capítulo 2 aborda los fundamentos del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem. En este capítulo también se presenta el modelo termodinámico de la EdE de Valderrama-Patel-Teja y se describe el procedimiento utilizado para correlacionar la presión de burbuja de los sistemas considerados en esta investigación. En el Capítulo 3 se describen las principales características de las redes neuronales artificiales basadas en el modelo del perceptrón multicapa. En el Capítulo 4 se presentan y discuten los principales resultados obtenidos. La influencia de los datos declarados termodinámicamente inconsistentes en modelado con redes neuronales es analizado y se presentan los hallazgos del estudio. La tesis se finaliza con las conclusiones obtenidas.

Tabla de Contenido

Agradecimientos	II
Abstract	III
Resumen	IV
Introducción	V
Tabla de Contenido	IX
Lista de figuras	XII
Lista de Tablas	XII
1. Solubilidad de mezclas binarias Líquido-Vapor	2
1.1. Solubilidad	3
1.1.1. Definiciones: Sistema, componentes, fases, mezclas y disoluciones.	3
1.1.2. Definición de solubilidad	4
1.1.3. Potencial químico a Temperatura constante	4
1.2. Definición analítica de la Solubilidad	6
1.3. Solubilidad de mezclas binarias que contienen Líquidos iónicos	7
1.3.1. Sales líquidas	7

<i>CONTENIDOS</i>	x
1.3.2. Líquidos iónicos como disolventes verdes	7
1.3.3. Mezclas de gases refrigerantes y LIs	8
1.3.4. Propiedades críticas de los líquidos iónicos	9
2. Test de Consistencia Termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem	13
2.1. Ecuación de Gibbs-Duhem	14
2.2. Test de áreas para una mezcla binaria gaseosa a temperatura constante	15
2.3. Ecuaciones de estado cúbicas	16
2.4. EdE Patel-Teja-Valderrama	18
2.4.1. Regla de mezcla	20
2.5. Regla de mezcla de Kwak y Mansoori (KM)	21
3. Métodos de redes neuronales artificiales	23
3.1. Neurona artificial	24
3.2. Modelos de neuronas	25
3.2.1. Neuronas de McCulloch-Pitts	25
3.2.2. Perceptrón	25
3.3. Perceptrón multicapa	26
3.4. Regla delta generalizada	28
3.4.1. Esquemas de aprendizaje	31
3.4.2. Algoritmo de aprendizaje Levenberg-Marquardt	32
4. Resultados	34
4.1. Modelado con la EdE de Valderrama-Patel-Teja.	35
4.2. Test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem.	37
4.3. Modelo de red neuronal artificial basado en el Perceptrón Multicapa	40

<i>Índice</i>	XI
4.3.1. Caso 1: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC	42
4.3.2. Caso 2: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC y NCC	43
4.3.3. Caso 3: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC, NCC y TI	46
4.3.4. Capacidad predictiva del modelo propuesto	49
5. Conclusión	55
A. Ecuación de Euler y relación de Gibbs-Duhem	59
B. Procedimiento de cálculo utilizando el método de la EdE	62
C. Procesos de aprendizaje del perceptrón multicapa	66



Índice de figuras

3.1. Neurona tipo perceptrón	26
3.2. Perceptrón multicapa	27
3.3. Esquemas de aprendizaje	32
4.1. Modelado EdE-VPT	36
4.2. Resultados TCT-GD: datos declarados termodinámicamente consis- tentes	38
4.3. Resultados TCT-GD: datos declarados no completamente consistentes	39
4.4. Resultados TCT-GD: datos declarados termodinámicamente incon- sistentes	39
4.5. 1st Hidden Layer	41
4.6. Correlación entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 1	43
4.7. Dispersión entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 1	44
4.8. Correlación entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 2	45
4.9. Dispersión entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 1	46
4.10. Correlación entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 3	48

4.11. Dispersión entre datos experimentales y calculados por medio de la
RNA para el Caso 3 49



Índice de tablas

1.1. Propiedades de los líquidos iónicos	8
1.2. Algunos trabajos experimentales de mezclas compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos	10
1.3. Método de contribución de grupos modificado	11
1.4. Grupos considerados en el método de Valderrama-Robles	12
2.1. EdE cúbicas	18
4.1. Resultados Test de Consistencia Termodinámica: Primera parte . . .	50
4.2. Resultados Test de Consistencia Termodinámica: Segunda parte . . .	51
4.3. Código Matlab para el Perceptrón Multicapa	52
4.4. Resultados Caso 1	53
4.5. Resultados Caso 2	53
4.6. Resultados Caso 3	54
4.7. Capacidad de extrapolación del modelo	54

Capítulo 1

Solubilidad de mezclas binarias

Líquido-Vapor

Introducción

En este capítulo se presenta el concepto de solubilidad empleado para el estudio de mezclas binarias en equilibrio *líquido-vapor*. Se desarrollan además los conceptos que serán utilizados a lo largo de esta tesis y se obtiene una expresión analítica para la solubilidad utilizando el formalismo de la termodinámica. Posteriormente se presenta una breve descripción de los *líquidos iónicos* y sus propiedades como disolventes verdes útiles para procesos que involucran gases refrigerantes.

1.1. Solubilidad

1.1.1. Definiciones: Sistema, componentes, fases, mezclas y disoluciones.

A la porción física delimitada que es objeto de estudio llamaremos *sistema físico* o simplemente *sistema* [44]. 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].

Para describir cualquier *fase* que contiene más de un *componente* se utilizan los términos *mezcla* y *disolución*. En general, una *mezcla termodinámica* es un sistema compuesto de varias partes termodinámicamente distinguibles, es decir, que contienen más de una *fase* [46]. 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 *solute*. Si la suma de las fracciones molares de los solutos es pequeño en comparación a la unidad, la disolución se conoce como *disolución diluida* [47].

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].

1.1.2. Definición de solubilidad

La *solubilidad* es una propiedad de las mezclas que determina la cantidad máxima de soluto que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente (para una temperatura definida). 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 [48]. Esta propiedad termodinámica es relevante para estudiar problemas ambientales [49][50] [50][49][51] [52]. Además, 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*.

1.1.3. Potencial químico a Temperatura constante

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

$$dU^\alpha = TdS^\alpha - PdV^\alpha + \mu_k^\alpha dx_k \quad k = 1, 2, 3 \dots N \quad (1.1.1)$$

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* [53].

La relación 1.1.1 permite definir la *energía libre de Gibbs* G^α como [54]:

$$G^\alpha = \mu_1^\alpha x_1 + \mu_2^\alpha x_2 + \mu_3^\alpha x_3 \dots + \mu_k^\alpha x_k \quad (1.1.2)$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{P,T,x_j} \quad (1.1.3)$$

Finalmente podemos escribir la *ecuación fundamental* 1.1.1 de la forma:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \mu_k^\alpha dx_k \quad (1.1.4)$$

Sea una mezcla donde la temperatura se mantiene constante. Integrando 1.1.2 y considerando la definición 1.1.4 se obtiene:

$$\mu_{kf} - \mu_{ki} = RT (\ln P_f - \ln P_i) \quad (1.1.5)$$

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 $\mu_{i,ini}(T, P) = \mu^0$. De esta manera es posible escribir el *potencial químico* para una sustancia que no es un gas ideal [46] como:

$$\mu_k^\alpha = \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad r = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1.1.6)$$

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 se relacionada con el *coeficiente de actividad* γ de la forma:

$$\gamma(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \equiv \frac{a_i(T, P, x^\beta, \dots, x_{r-1}^\beta)}{x_i} \quad (1.1.7)$$

1.2. Definición analítica 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:

$$B(\text{fase}\alpha) = B(\text{fase}\beta) \quad (1.2.1)$$

Si se cumple 1.2.1, los *potenciales químicos* también estarán en equilibrio, de tal manera que,

$$\mu_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) = \mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1.2.2)$$

Para un equilibrio termodinámico completo, cada fase debe estar en equilibrio térmico (temperatura uniforme, T) y equilibrio mecánico (presión uniforme, P). Utilizando la definición de *potencial químico* y de *actividad* se tiene,

$$\frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{0\alpha}}{RT} = \ln a_k^\alpha(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) \quad (1.2.3)$$

Considerando la relación entre la *actividad* y el *coeficiente de actividad* dado en 1.1.7,

$$x_k = \gamma_k^{-1} \exp \frac{\mu_k^\beta(T, P, x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_k^{0\alpha}}{RT} \quad (1.2.4)$$

Donde la ecuación 1.2.4 es formalmente la definición analítica de la *solubilidad*[55].

1.3. Solubilidad de mezclas binarias que contienen Líquidos iónicos

1.3.1. Sales líquidas

A mediados de siglo XX, Hurley y Weir descubren la posibilidad de sintetizar sales líquidas a temperatura ambiente [56]. Mezclando cloruro de alquilpiridino con cloruro de aluminio producen una reacción cuyo resultado es una sustancia incolora, denominada *líquido iónico (LI)*. Los *LIs* se caracterizan por su bajo *punto de fusión* y amplio abanico de combinaciones de iones (cationes (+) inorgánicos y aniones (–) orgánicos) posibles, lo que permite el diseño de *LIs* para cada tipo de proceso [57][58]. 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 [56].

1.3.2. Líquidos iónicos como disolventes verdes

Los *líquidos iónicos* han recibido especial atención de la comunidad científica ya que podrían remplazar a 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 [59]. Los *LIs* 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 [57]. En la Tabla 1.1 se presentan algunas de las propiedades de los *LIs*.

Tabla 1.1: **Propiedades de los líquidos iónicos:** Algunas propiedades 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
Presión de vapor	Generalmente despreciable

1.3.3. Mezclas de gases refrigerantes y LIs

Las actuales demandas medioambientales han motivado a la industria de la refrigeración a buscar alternativas energéticamente eficientes. Recientemente, investigaciones entorno a la refrigeración por absorción se han enfocado en la búsqueda de un par refrigerante/absorbente que sea eficiente y amigable con el medio ambiente [2][3][4][5]. Numerosos son los trabajos experimentales que han abordado el estudio de la solubilidad de gases refrigerantes en LIs como una posible solución a los actuales problemas que enfrenta la industria. Recientemente, Shiflett y sus colaboradores han documentado la solubilidad de de diferentes mezclas de gases refrigerantes con LIs [11][12][13][14]. Kumelan et al. [15] utilizó una técnica de visión de alta-presión para determinar la solubilidad de tetrafluoromethane in (Hmim)(TF2N). Dong et al. [16] estudió el comportamiento de la solubilidad de difluoromethane en 4 LIs usando un aparato de síntesis isotérmico para cuatro temperaturas y presiones en los rangos de 0.04 a 1.0 MPa. Liu et al. [?] mediante resultados experimentales, mostró que los gases R-161 y R-143a son más solubles en (Hmim)(TF2N) que in CO₂ y pequeños hidrocarburos. Liu et al. [18] mostraron con datos experimentales que la solubilidad de algunos hidrocarburos en LIs a base de fosfonio mejora con el incremento de la temperatura y decremento de la presión. Minnick y Shiflett [60][19] miden la solubilidad y difusividad del clorodi-

fluorometano y bromodifluorometano en LIs basados de imidazolio utilizando la técnica de microbalanza gravimétrica. En la Tabla 1.2 se presentan algunos trabajos relacionados con la determinación de la solubilidad de mezclas compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos.

1.3.4. Propiedades críticas de los líquidos iónicos

A menudo se necesitan datos adicionales para el modelado de mezclas binarias de interés. Para determinar el comportamiento de fase de los LIs en varios sistemas algunos modelos requieren conocer la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico de los LIs. Si bien una alternativa para acceder a esta información adicional son las mediciones experimentales, éstas son costosas y requieren tiempo. Por otro lado, la mayoría de los LIs comienzan a descomponerse cuando las temperaturas se acercan a sus puntos de ebullición normales lo que dificulta la determinación experimental de sus propiedades críticas. Dado que no hay acceso a esta información, en el último tiempo se han desarrollado métodos para determinar las propiedades críticas de LIs. Dentro de los métodos presentes en la literatura, se encuentra los métodos de optimización y de contribución de grupo. Valderrama y colaboradores [65][66] proponen un método modificado de contribución de grupos basado en los conceptos de Lydersen [67] y de Joback y Reid [68]. El método considera las ecuaciones propuestas por Lydersen para la presión crítica y volumen crítico, y por otro lado, la ecuaciones propuestas por Joback-Reid para la temperatura normal de ebullición y la temperatura crítica. Valderrama y colaboradores [66] añaden nuevos grupos a los propuestos por Joback-Reid y extienden la aplicabilidad de método para líquidos iónicos con masa molecular mayor a 500 g/mol. En la Tabla 1.3 se presentan los parámetros y expresiones del método modificado de Lydersen-Joback-Reid propuesto por Valderrama et al. [66] y en la Tabla 1.4 se detallan los valores de las contribuciones.

Tabla 1.2: Trabajos experimentales relacionados con solubilidad de mezclas compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos. Fuente: Elaboración propia.

Ref.	Descripción	Modelado
[11]	La solubilidad de fluorometano, fluoroetano y 1,1,2,2-tetrafluorometano fueron estudiados en (bmim)(PF6) en un rango de temperatura entre 283 K y 348 K y presiones hasta 2.0 Mpa.	Datos experimentales de solubilidad fueron correlacionados con el modelo de Margules, Wilson y modelo de coeficiente de actividad (NRTL).
[12]	Los autores reportan datos de solubilidad de 6 gases refrigerantes (R-23, R-32, R-125, R-134a, R-143a y R-152a) en (Bmim)(PF6) y (Bmim)(BF4) a temperaturas entre 283 K y 348 K y presiones menores a 2.0 Mpa.	Los datos de solubilidad fueron correlacionados con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL).
[13]	Medidas experimentales de solubilidad de R-32 en varios líquidos iónicos fue reportada a temperaturas entre 283 K y 348 K y presiones entre 0.01 Mpa y 1.0 Mpa.	Los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL).
[15]	Los autores presentan datos experimentales de solubilidad del tetrafluorometano en (Hmim)(TF2N) a temperaturas entre 293 K y 414 K y presiones hasta 9.6 Mpa.	Se utilizan dos métodos: correlación por medio de la Ley de Henry extendida y la correlación con la ecuación de estado de Redlich-Kwong.
[19]	Utilizando el método de microbalanza gravimétrica, la solubilidad fue medida por hidrofluorocarbonos y hidrofluoroéteres en (emim)(TF2N) para temperaturas entre 283 K y 348 K.	Para analizar los datos de equilibrio líquido-vapor, los autores emplean la ecuación cúbica de estado de Redlich-Kwong.
[61]	Reportan datos experimentales sobre la solubilidad de R-134a en 4 líquidos iónicos del tipo imidazolio: (Emim)(TF2N), (Hmim)(TF2N), (HMIM)(TF2N), (HMIM)(BF4) y (Hmim)(PF6) para temperaturas entre 273 K y 378 K y una presión máxima de 330 bares.	La ecuación de estado de Peng-Robinson con la regla de mezcla de van der Waals con dos parámetros y la estimación de puntos críticos fueron empleados para modelar y correlacionar los datos experimentales.
[16]	La solubilidad de los gases refrigerantes R-32 y R-152a en los líquidos iónicos (Bmim)(TFO) y (Emim)(TFO) fueron determinados para temperaturas entre 273 K y 348 K y presiones entre 0.04 Mpa y 1.0 Mpa.	Los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL).
[17]	Los autores muestran datos experimentales de la solubilidad de los gases refrigerantes R-161 y R-143a en el líquido iónico (Hmim)(TF2N) a temperaturas entre 302 K y 344 K y presiones hasta 1.6 Mpa.	Los resultados experimentales fueron correlacionados mediante la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky.
[18]	Datos de solubilidad de los gases refrigerantes R-32, R-245fa, R-227ea y R-236fa en el líquido iónico (P14666)(TMPP) son presentados a temperaturas entre 292 K y 344 K y presiones desde 0.01 hasta 1.07 Mpa.	Se utiliza la ecuación modificada de Krichevsky-Kasarnovsky para correlacionar la solubilidad de todos los sistemas.
[62]	Datos experimentales de solubilidad del (Hmim)(TF2N) en tres gases refrigerantes fueron reportados a temperaturas entre 303.2 K y 344.1 K y presiones entre 0.03 y 1.22 Mpa.	Los resultados experimentales fueron correlacionados con la ecuación de Krichevsky-Kasarnovsky.
[63]	Los autores estudian la solubilidad de los gases refrigerantes R-32, R-161 y R-152a en los líquidos iónicos (Hmim)(FEP) en los rangos de temperatura de 293 K a 343 K y a presiones hasta 0.5 Mpa.	La solubilidad fue correlacionada con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL)
[64]	Utilizando el método de saturación isocórica se mide la solubilidad del gas refrigerante trans-R1234ze(E) en (Bmim)(PF6), (Hmim)(PF6) y (Omim)(PF6) para temperaturas entre 283.15 K y 343.15 K.	Los nuevos datos fueron correlacionados con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL) y por medio de la ecuación de Krichevsky-Ilinskays.

Tabla 1.3: Método de contribución de grupos modificado: En las ecuaciones, M se mide en g/mol, T_b y T_c se mide en bar, P_c en bar y V_c en cm^3/mol . Fuente: recuperado de [66].

	$M < 500g/mol$	$M > 500g/mol$
Temperatura de ebullición	$T_b(K) = 198,2 + \sum n\Delta T_b$	$T_b^*(K) = T_b(K) - \delta T_b$
Temperatura crítica	$T_c(K) = \frac{T_b}{A+B\sum n\Delta T_c - C(\sum n\Delta T_c^2)}$ $A = 0,5703; B = 1,0121$	$\delta T_b = 0,000388M^2 - 0,39M + 113$ $T_c^*(K) = f_T \cdot \frac{T_b^*}{A+B\sum n\Delta T_c - C(\sum n\Delta T_c^2)}$
Presión crítica	$P_c(bar) = \frac{M}{(C+\sum n\Delta P_c)^2}$ $C = 0,2573$	$A = 0,5703; B = 1,0121$ $f_T = \frac{1-0,05794\lambda}{1,025-0,05704\lambda}$ $P_c^*(K) = f_p \cdot P_c$
Volumen crítico	$V_c(cm^3/mol) = 6,75 + \sum n\Delta V_c$	$F_p = 1,05\lambda + 0,0011$ $V_c^*(cm^3/mol) = 6,75 + \delta V_c$
Factor acéntrico	$\omega = \frac{(T_b-43)(T_c-43)}{(T_c-T_b)(0,7T_c-43)} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1$ $- \frac{T_c-43}{T_c-T_b} \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] + \log \left[\frac{P_c}{P_b} \right] - 1$ $P_b = 1,01325bar$	$\delta V_c = 15,13\lambda + 3,328$ $\omega = \frac{(T_b^*-43)(T_c^*-43)}{(T_c^*-T_b^*)(0,7T_c^*-43)} \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] - 1$ $- \frac{T_c^*-43}{T_c^*-T_b^*} \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] + \log \left[\frac{P_c^*}{P_b^*} \right] - 1$ $P_b = 1,01325bar$

Tabla 1.4: Grupos considerados en el método de Valderrama-Robles. Fuente: recuperado de [66].

	ΔT_c	ΔP_c	ΔT_b
-CH ₃	0.0275	0.3031	23.58
-CH ₂ -	0.0159	0.2165	22.88
> CH-	0.0002	0.114	21.74
> C <	-0.0206	0.0539	18.25
= CH ₂	0.017	0.2493	18.18
= CH-	0.0182	0.1866	24.96
= C <	-0.0003	0.0832	24.14
= C =	-0.0029	0.0934	26.15
≡ CH-	0.0078	0.1429	
≡ C-	0.0078	0.1429	
-OH	0.0723	0.1343	92.88
-O-	0.0051	0.13	22.42
> C = O	0.0247	0.2341	94.97
-CHO	0.0294	0.3128	72.24
-COOH	0.0853	0.4537	169.06
-COO-	0.0377	0.4139	81.10
-HCOO-	0.036	0.4752	
= O	0.0273	0.2042	-10.50
-NH ₂	0.0364	0.1692	73.23
-NH ₃	0.0364	0.1692	73.23
-NH-	0.0119	0.0322	50.17
> N-	-0.0028	0.0304	11.74
= N-	0.0172	0.1541	74.60
-CN	0.0506	0.3697	125.66
-NO ₂	0.0448	0.4529	152.54
-F	0.0228	0.2912	-0.03
-Cl	0.0188	0.3738	38.13
-Br	0.0124	0.5799	66.86
-I	0.0148	0.9174	93.84
-P	-0.0084	0.1776	34.86
-B	0.0352	0.0348	-24.56
-S-	0.0006	0.6901	117.52
O = S = O	-0.0563	-0.0606	147.24
CH ₂	0.0116	0.1982	27.15
> CH-	0.0081	0.1773	21.78
= CH-	0.0114	0.1693	26.73
> C <	-0.018	0.0139	21.32
= C <	0.0051	0.0955	31.01
-O-	0.0138	0.1371	31.22
-OH fenol	0.0291	0.0493	76.34
> C = O	0.0343	0.2751	94.97
-NH-	0.0244	0.0724	52.82
> N-	0.0063	0.0538	68.16
= N-	-0.0011	0.0559	57.55

Capítulo 2

Test de Consistencia Termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem

Introducción

Este capítulo presenta el fundamento teórico, entregado por el formalismo de la termodinámica, para el test de consistencia basado en la ecuación de Gibb-Duhem. Posteriormente se introduce el modelo termodinámico de la ecuación de estado y se describe el modelo de Valderrama-Patel-Teja con regla de mezcla de Kwak-Mansoori utilizada en esta investigación.

2.1. Ecuación de Gibbs-Duhem

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 experimentales se le conoce como test de consistencia termodinámica y su objetivo es determinar si un conjunto de datos experimentales cumplen con las relaciones termodinámicas básicas, de tal manera que éstos representen el comportamiento real de los sistemas analizados.

Dentro de los procedimientos se encuentran las relaciones termodinámicas basadas en las *propiedades de exceso y fugacidades*, sin embargo la mayoría se basan en diferentes tratamientos de la *ecuación de Gibb-Duhem* [69][70] [71] [72]. El test de consistencia basado en la ecuación de Gibbs-Duhem puede ser de tres tipos: test de punto, test de dilución infinita y test de áreas.

Normalmente, los datos de Equilibrio *líquido-vapor* se presentan como un conjunto de datos de T, x_i, y_i y γ_i para los equilibrios *isobáricos* y de P, x_i, y_i y γ_i para los equilibrios *isotérmicos* donde T es la temperatura, P es la presión, x_i es la concentración en la fase líquida, y_i es la concentración en la fase de vapor y γ_i es la fugacidad [73]. Por este motivo escribiremos la relación de *Gibbs-Duhem* en términos de estas variables.

La *relación de Gibbs-Duhem* para un equilibrio isotérmico se puede escribir de la siguiente forma,

$$x_i d\mu_i = V^E dP \quad (2.1.1)$$

Donde x_i es la *fracción molar* y V^E es el *volumen específico*. Utilizando el *potencial químico* dado por la expresión 1.1.6 para un gas *no ideal* se tiene que,

$$\boxed{x_i d \ln(a_i) - V^E dP = 0} \quad (2.1.2)$$

Donde a_i es la *actividad*. La expresión 2.1.2 es la *ecuación de Gibbs-Duhem* para un equilibrio *isotérmico*. Esta ecuación es una de las más importantes relaciones de la termodinámica de disoluciones y ha sido ampliamente utilizada para analizar la consistencia termodinámica de datos de equilibrio *líquido-vapor*. A continuación estudiaremos procesos *isotérmicos* para una mezcla binaria.

2.2. Test de áreas para una mezcla binaria gaseosa a temperatura constante

Consideremos una mezcla binaria homogénea con un componente gaseoso 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. 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 2.2 puede ser escrita en términos de los *coeficientes de fugacidad* ϕ_i [74] y el *factor de compresibilidad* Z [49] como sigue,

$$\left(\frac{Z - 1}{P} \right) dP = x_1 d \ln(\phi_1) + x_2 d \ln(\phi_2) \quad (2.2.1)$$

Considerando situaciones para sólidos o líquidos disueltos en gases a alta presión, podemos integrar la ecuación 2.2.1,

$$\int \frac{1}{P} \frac{dP}{x_2} = \int \frac{1}{Z-1} \frac{d\phi_2}{\phi_2} + \int \frac{1-x_2}{\phi_1(Z-1)} \frac{d\phi_1}{x_2} \quad (2.2.2)$$

Las propiedades ϕ_1 , ϕ_2 y Z pueden ser calculadas usando una *ecuación de estado* y una *regla de mezcla* adecuadas [74]. Las integrales en la ecuación 2.2.2 puede ser identificadas como *áreas* tal que $A_P = \int \frac{1}{P} \frac{dP}{x_2}$ y $A_\phi = \int \frac{1}{Z-1} \frac{d\phi_2}{\phi_2} + \int \frac{1-x_2}{\phi_1(Z-1)} \frac{d\phi_1}{x_2}$.

Finalmente, siempre se debe verificar que,

$$A_P - A_\phi = 0 \quad (2.2.3)$$

En esta ecuación, A_P se calcula a partir de los datos *isotermicos* $P - x$ mientras que A_ϕ se determina con algún modelo termodinámico como una *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.

Como ya se mencionó, 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. A continuación, se presentan una conceptualización de las ecuaciones de estado, estudiando en particular la ecuación de estado cúbica de *Valderrama-Patel-Teja* con la regla de mezcla propuesta por *Kwak-Masoori*.

2.3. Ecuaciones de estado cúbicas

La termodinámica asegura la existencia de *ecuaciones de estado* que permiten modelar un sistema termodinámico por medio de variables de estado. Si bien la termodinámica no propone ninguna forma analítica para dichas ecuaciones, si proporciona *relaciones diferenciales* que permiten conectar dichas ecuaciones.

Es posible establecer relaciones analíticas para construir *ecuaciones de estado* utilizando la *mecánica estadística* (a partir de un modelo microscópico para el sistema de estudio) o mediante medidas experimentales de los *coeficientes termodinámicos*.

En particular, las ecuaciones de estado cúbicas son relaciones analíticas de las variables termodinámicas que se expresan en función del *volumen* V como un polinomio de tercer grado[75][76]. Desde un punto de vista general, en una ecuación de estado cúbica la presión se expresa como la suma de un término que representa las *fuerzas repulsivas*, y otro que representa las *fuerzas atractivas* [75].

A modo de ejemplo consideremos la ecuación de *van der Waals*,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.3.1)$$

Mediante la ecuación 2.3.1, *van der Waals* demostró que la existencia de los fluidos se debe a la acción conjunta de una fuerza *atractiva* de largo alcance dada por $P_{atr} = \frac{a}{v^2}$, y otra *repulsiva* de corto alcance dada por $P_{rep} = \frac{RT}{v-b}$ que explica la pequeña *compresibilidad* de los fluidos.

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)[76]. 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:

$$P_{atr} = \frac{\phi(T)}{\theta(v)} \quad (2.3.2)$$

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

$$\theta(v) = b_0 + b_1v + \frac{b_2}{v^2} \quad (2.3.3)$$

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 2.1 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 2.1: 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

2.4. EdE Patel-Teja-Valderrama

En 1990, J.O. Valderrama publicó su trabajo titulado "*A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures*"[77], que consistió en la propuesta de una generalización de la EDE de Patel-Teja.

La EDE de Patel-Teja-Valderrama (PTV) está dada por,

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha(T_R)}{[v(v + 6) + c(v - b)]} \quad (2.4.1)$$

Donde b y c son constantes de volumen, a_c es el *parámetro de energía atractiva*, $\alpha(T_r)$ es una *función de atracción* de la EdE cúbica que depende de la *temperatura reducida* T_R . Estos términos están dados por:

$$a_c = \Omega_a RT^2 / P_c$$

$$b = \Omega_b RT_c / P_c$$

$$c = \Omega_c RT_c / P_c$$

$$\alpha(T_R) = [1 + F(1 - \sqrt{T_R})^2]$$

Donde Ω_a es el *coeficiente de fuerza constante*, Ω_b y Ω_c son los *coeficientes de volumen constante* y F es un parámetro experimental ajustable.

$$\Omega_a = 0,66121 - 0,76105Z_c$$

$$\Omega_b = 0,02207 - 0,20868Z_c$$

$$\Omega_c = 0,057765 - 1,87080Z_c$$

$$F = 0,46283 + 3,58230(\omega \cdot Z_c) + 8,19417(\omega \cdot Z_c)^2$$

Donde Z_c es el *factor de compresibilidad crítico* y ω es el *factor acéntrico*. La ecuación 2.4.1 ha dado buenos resultados para propiedades de fluidos puros polares y no polares, y de equilibrio *vapor-líquido* en mezclas que contengan sustancias polares y no polares[77].

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad \text{y} \quad c_m = \sum_i x_i c_i$$

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 cuando se estudian mezclas, es decir sustancias con dos o más componentes, deben utilizarse *reglas de mezclado* o *reglas de mezcla* para determinar las constantes de dicha mezcla [78].

2.4.1. 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[78]. No obstante, las reglas han tenido éxito en el campo de las EdE cúbicas.

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

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j a_{ij} \quad (2.4.2)$$

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,

$$b = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j b_{ij} \quad (2.4.3)$$

Todos los modelos exitosos utilizan la expresión 2.4.3 ya que relaciona b directamente con el volumen promedio.

El parámetro a_{ij} ha sido modificado en los últimos años para mejorar los re-

sultados de la regla de mezcla *clásica*, donde este término es independiente de la composición. De esta forma, la regla de mezcla no sólo se aplica a mezclas de *hidrocarburos* sino que también a sustancias polares o líquidos asociados [78]. Esto condujo la aparición de reglas de dos parámetros y tres parámetros en el que el término a_{ij} es función de la composición [78]. En la actualidad existen varios tipos de regla de mezclas, algunas de ellas son: *Huron-Vidal* en 1979 [79], *Panagiotopoulos-Reid* en 1985 [80], *Wong-Sandler* en 1992 [81] y *Kwak-Mansoori* [82] en 1986, esta última de principal interés en esta tesis. La regla de *Kwak-Mansoori* ha sido aplicada a algunas EdE cúbicas.

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

En 1986, Kwak y Mansoori desarrollaron un nuevo concepto de regla de mezcla, utilizaron como fundamento la *mecánica estadística* [82]. 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,

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad d_m = \sum_i \sum_j x_i x_j d_{ij} \quad (2.5.1)$$

Donde los parámetros presentes en las relaciones 2.5.1 se definen como,

$$a_{ij} = \sqrt{a_i b_i} (1 - k_{ij}); \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{3} \right)^3 (1 - \beta_{ij}); \quad d_{ij} = \left(\frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \delta_{ij}) \quad (2.5.2)$$

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

$$a_i = a_c (1 + m_i)^2 \quad ; \quad d_i = a_c m_i^2 / RT_{Ci} \quad ; \quad b_i = 0,07780 \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \quad (2.5.3)$$

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 denomina *regla de Kwak-Mansoori* de tres parámetros (KM3).

Por otro lado, la EDE cúbica de *Valderrama-Patel-Teja* utilizando la regla de mezcla de *Kwak-Mansoori* adopta la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m + RTd_m - 2\sqrt{a_m d_m RT}}{v(v + b_m) + c_m(v - b_m)} \quad (2.5.4)$$

Capítulo 3

Métodos de redes neuronales artificiales

Introducción

Este capítulo se presenta el modelo de red neuronal artificial del *Perceptrón Multicapa*. Se describen sus características y se desarrolla la ley de aprendizaje basada en la *regla delta generalizada*. Finalmente se presentan los algoritmos de aprendizaje utilizados en esta investigación.

3.1. Neurona artificial

La disciplina científica que estudia los mecanismos que rigen los sistemas inteligentes se denomina *inteligencia artificial (IA)* [83]. Dentro de la *IA* existen dos perspectivas: la *IA Simbólica* y la *IA Subsimbólica* [83]. La perspectiva *simbólica* estudia los mecanismos de razonamiento humano de alto nivel: cómo enfrentamos el problema, cómo lo abordamos y resolvemos. Por otro lado, la perspectiva *Subsimbólica* estudia los mecanismos físicos que nos capacitan como *seres inteligentes*.

Dentro del campo de la *IA* se encuentran las redes neuronales artificiales (RNAs), que son un conjunto de unidades proceso llamadas neuronas artificiales. 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*, siguiendo la estructura de las células nerviosas humanas [84]. De esta forma, dado un vector de información x_i , el valor de entrada E_i asociado se determina sumando todas las componentes del vector X_i por valores sinápticos denominados *pesos* w_i ,

$$E_i = x_1w_1 + x_2w_2 + \dots + x_iw_i$$

Los cambios de *nivel de activación* estarán mediados por una *función de activación* \mathcal{F} que procesará el resultado de E_i . Esta función \mathcal{F} puede ser *lineal*, *umbral* o cualquiera que sea 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.

3.2. Modelos de neuronas

3.2.1. Neuronas de McCulloch-Pitts

En 1943, Warren McCulloch y Walter Pitts [85] proponen un modelo de neurona 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). De esta forma, la salida S de una neurona de McCulloch-Pitts se expresa matemáticamente de la forma,

$$S(n + 1) = \begin{cases} 1 & \sum_i w_i x_i > \theta \\ 0 & \text{En caso distinto} \end{cases} \quad (3.2.1)$$

Una red de neuronas de McCulloch-Pitts tiene la capacidad de 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.

3.2.2. Perceptrón

En 1957, Frank Rosenblatt [86] generaliza la neurona de McCulloch-Pitts para 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,

$$y = \mathcal{F} \left(\sum_{i=0}^n w_i x_i \right) \quad (3.2.2)$$

Donde se ha considerado $x_0 = -1$ y $w_0 = \theta$. La función de activación \mathcal{F} es binaria capaz de discriminar clases y puede ser representada matemáticamente como,

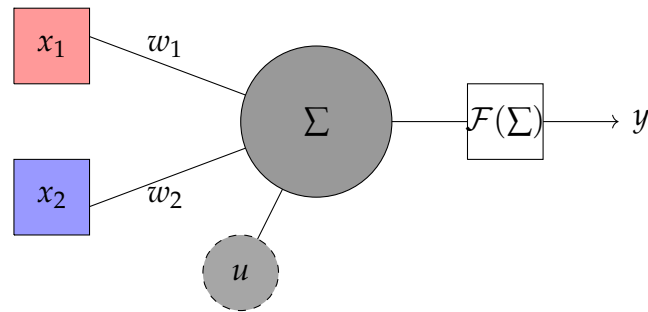


Figura 3.1: **Neurona tipo perceptrón:** Esquema representativo de una neurona según el modelo del *perceptrón*. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico*, Isasi y Galván, 2004.

$$\mathcal{F}(y') = \begin{cases} 1 & \text{si } y' > 0 \\ -1 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (3.2.3)$$

En la Figura 3.1 se muestra un esquema representativo de una unidad de proceso típica de una neurona tipo perceptrón.

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* de un perceptrón el valor de cada conexión se incrementa o decrementa.

3.3. Perceptrón multicapa

En 1969, Minsky y Papert mostraron que la combinación de varios *perceptrones* simples era adecuado para solucionar problemas *no-lineales* [87], sin embargo no presentaron una solución para el problema de la propagación de error. Fue en 1986 donde Rumelhart, Hinton y Willians, presentaron una manera de *retropropagar* los errores dando lugar a lo que se conoce como *regla delta generalizada* [88][89]. 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.

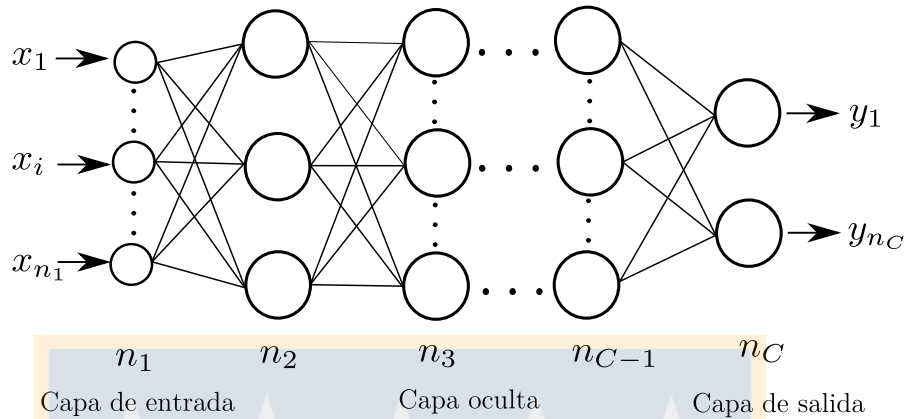


Figura 3.2: **Perceptrón multicapa:** Arquitectura del *Perceptrón multicapa*. Fuente: Elaboración propia.

Un *perceptrón multicapa* puede ser descrito como un conjunto de 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 .

Las neuronas se agrupan en tres niveles: capa de entrada, capas ocultas y capa de salida. En la Figura 3.2 se muestra la estructura de un *perceptrón multicapa* donde podemos observar que cada neurona recibe información unidireccionalmente por lo que se le denominan redes *feedforward* [83].

Para la capa de entrada la *activación* a_i^1 estará dada por las señales $X = (x_1, x_2, \dots, x_{n_1})$ recibidas del exterior, como sigue,

$$\boxed{a_i^1 = x_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_1} \quad (3.3.1)$$

Para la capa oculta la *activación* a_i^q estará dada por,

$$a_i^q = \mathcal{F} \left(\sum_{j=1}^{n_{q-1}} w_{ij}^{q-1} + u_i^q \right) \quad (3.3.2)$$

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} ,

$$y_i = a_i^C = \mathcal{F} \left(\sum_{j=1}^{n_{C-1}} w_{ji}^{C-1} a_j^{C-1} + u_i^C \right) \quad (3.3.3)$$

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. La función de activación \mathcal{F} posee un rango continuo de valores dentro de un intervalo determinado. En esta tesis se utilizarán las funciones de activación *tansig* y *purelin* dadas por las relaciones 3.3.4 y 3.3.5 respectivamente,

$$\mathcal{F}(x) = f_3(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (3.3.4)$$

$$\mathcal{F}(x) = f_4(x) = f(n) = n \quad (3.3.5)$$

3.4. Regla delta generalizada

El proceso de aprendizaje del *Peceptrón multicapa* es equivalente a encontrar un mínimo de una *función error* que evalúa la diferencia entre las salidas de la red y las salidas deseadas. La *ley de aprendizaje* que modifica los parámetros (*pesos*) w de un perceptrón multicapa está dada por,

$$w(n) = w(n - 1) - \alpha \frac{\partial e(n)}{\partial w} \quad (3.4.1)$$

Donde α es la *razón de aprendizaje* o *tasa de aprendizaje*, parámetro que influye en la magnitud del desplazamiento en la superficie del error y $e(n)$ es el error cometido por la red. Si llamamos a los vectores de salida de la red como $\{y_1(n), y_1(n), \dots, y_{n_C}(n)\}$ y a los vectores de salida deseadas $\{s_1(n), s_2(n), \dots, s_{n_C}(n)\}$ podemos definir $e(n)$ como sigue,

$$e(n) \doteq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_C} (s_i(n) - y_i(n))^2 \quad (3.4.2)$$

A la función dada en 3.4.2 se le conoce como *error cuadrático medio* (MSE). El problema de minimización es *no lineal* debido a que las *funciones de activación* no son lineales. Por esta razón, para minimizar la función $e(n)$ se deben emplear técnicas de optimización sean *no lineales* como el *descenso del gradiente*. Esta técnica consiste en que dada una neurona n_i de la capa de salida C que se conecta con otra neurona n_j por medio de w_{ji} , la ley para modificar los pesos estará dada por,

$$w_{ji}^{C-1}(n) = w_{ji}^{C-1}(n-1) - \alpha - (s_i(n) - y_i(n)) \frac{\partial y_i(n)}{\partial w_{ji}^{C-1}} \quad (3.4.3)$$

Donde se ha considerado la función MSE. De esta manera la salida y_i respecto del peso w_{ij}^{C-1} estará dada por,

$$\frac{\partial y_i(n)}{\partial w_{ji}^{C-1}} = \mathcal{F}' \left(\sum_{j=1}^{n_{C-1}} \left(w_{ji}^{C-1}(n-1) - \alpha - (s_i(n) - y_i(n)) \frac{\partial y_i(n)}{\partial w_{ji}^{C-1}} \right) a_j^{C-1} + u_i^C \right) a_j^{C-1}(n) \quad (3.4.4)$$

Definiendo,

$$\delta_i^C(n) \doteq - (s_i(n) - y_i(n)) \mathcal{F}' \left(\sum_{j=i}^{n_{C-1}} w_{ji}^{C-1} a_j^C + u_i^{C-1} \right) \quad (3.4.5)$$

De esta manera la ley de aprendizaje para modificar los pesos será

$$w_{ji}^{C-1}(n) = w_{ji}^{C-1}(n-1) + \alpha \delta_i^C a_j^{(C-1)} \quad (3.4.6)$$

Análogamente para los umbrales se tiene

$$\boxed{u_i(n)^C = u_i(n)^{C-1}(n-1) + \alpha \delta_i^C} \quad (3.4.7)$$

Por otro lado, si consideramos la neurona n_j de la capa $C-1$ que se conecta con la neurona n_k de la capa $C-2$, la ley de aprendizaje se expresa como,

$$w_{kj}^{C-2}(n) = w_{kj}^{C-2}(n-1) + \alpha \frac{\partial e(n)}{\partial w_{kj}^{C-2}} \quad (3.4.8)$$

Donde se debe tener en cuenta que de $a_j^{C-1} = a_j^{C-1}(w_{jk}^{C-2})$ de modo que,

$$\frac{\partial y_i(n)}{\partial w_{kj}^{C-2}} = \mathcal{F}' \left(\sum_{j=1}^{n_{C-1}} w_{ji}^{C-1} a_j^{C-1} + u_i^C \right) w_{ji}^{C-1} \frac{\partial a_j^{C-1}}{\partial w_{kj}^{C-2}} \quad (3.4.9)$$

Derivando la activación respecto a dicho peso se obtiene,

$$\frac{\partial a_j^{C-1}}{\partial w_{kj}^{C-2}} = \mathcal{F}' \left(\sum_{k=1}^{n_{C-2}} w_{kj}^{C-2} a_k^{C-2} + u_j^{C-1} \right) a_k^{C-2} \quad (3.4.10)$$

$$\boxed{w_{kj}^{C-2}(n) = w_{kj}^{C-2}(n-1) + \alpha \delta_j^{C-1}(n) a_k^{C-2}(n)} \quad (3.4.11)$$

Análogamente para los umbrales,

$$\boxed{u_j^{q+1}(n) = u_j^{q+1}(n-1) - \alpha \delta_j^{q+1}(n)} \quad (3.4.12)$$

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 encuentra la existencia de *mínimos locales* y la *parálisis* de la red. Para este tipo de situaciones se recomienda aumentar el número de neuronas ocultas en la red y inicializar los pesos con valores aleatorios próximos a cero [83].

3.4.1. 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 3.3 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 3.3 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.

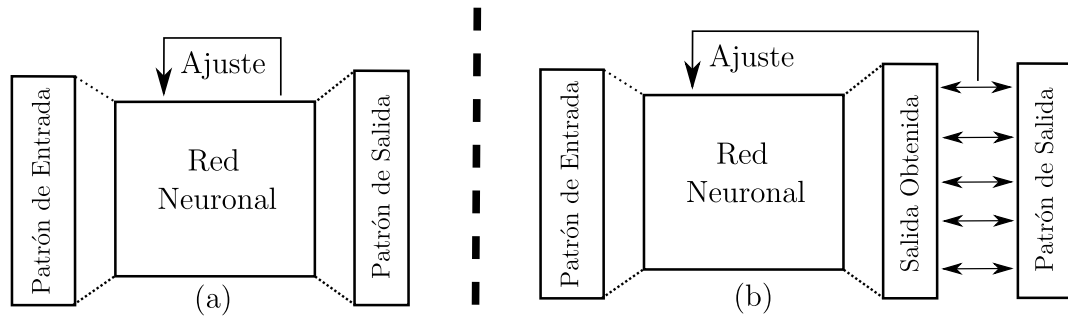


Figura 3.3: Esquemas de aprendizaje: En (a) el aprendizaje *no supervisado* y el (b) el aprendizaje *supervisado*. Fuente: Fuente: *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico, Isasi y Galván, 2004.*

3.4.2. Algoritmo de aprendizaje Levenberg-Marquardt

El algoritmo de aprendizaje *Levenberg-Marquardt* (LM) 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 LM es no lineal y está basado en el uso de las derivadas de segundo orden. Este algoritmo combina el método de *Retropropagación* y el *método de Newton* [90].

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

$$H \approx J^T J \quad (3.4.13)$$

El gradiente \mathbf{G} es calculado como el producto del *Jacobiano* \mathbf{J} y un vector, \mathbf{e} , que contiene los errores que han sido minimizados, tal que el gradiente del error esta dado por,

$$\mathbf{G} = J^T \mathbf{e} \quad (3.4.14)$$

Esto nos da la fórmula de actualización del peso

$$\Delta w = -(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T e \quad (3.4.15)$$

Donde \mathbf{I} es la matriz identidad y μ es el parámetro de control. Esta ecuación se convierte en la ecuación del *método de Newton* para $\mu \rightarrow 0$ con la aproximación a la matriz *hessiana*. Es decir;

$$\Delta w \approx -(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T e \quad (3.4.16)$$

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

$$\Delta w \approx -(\mu \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T e \quad (3.4.17)$$

El algoritmo LM 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* [90].

Capítulo 4

Resultados

Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la investigación. El capítulo se divide en 3 secciones. En la primera sección, se muestran los resultados del modelado de la presión de burbuja por medio de la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja con regla de mezcla de kwak-Mansoori (EdE VPT/KM). En la segunda sección se presentan los resultados de la aplicación del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem, el cuál fue aplicado a 22 mezclas binarias compuestas de gases refrigerantes y líquidos iónicos. En la última sección, se estudia la influencia de los datos declarados termodinámicamente inconsistentes en la predicción de la solubilidad por medio del modelo un Percetrón Multicapa.

4.1. Modelado con la EdE de Valderrama-Patel-Teja.

En el presente estudio, sistemas binarios compuestos por diferentes mezclas de gases refrigerantes y líquidos iónicos (LI) fueron modelados utilizando la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja con regla de mezcla de Kwak-Mansoori (VP-T/KM). En total se consideraron 22 sistemas con temperaturas entre 283 K y 348 K, presiones entre 0.009 MPa y 9.006 MPa y solubilidades entre 0.008 y 0.815. Un total de 90 isotermas fueron modeladas con la EdE de VPT/KM lo que constituye un total de 642 datos experimentales $P - T - x_1$. En la Tabla 4.2 se presentan los rangos de temperatura, presión y solubilidad para cada isoterma considerada en esta investigación.

La búsqueda de los parámetros óptimos se llevó a cabo por medio del método de *Levenberg-Mardquart*. Como función objetivo se consideró la desviación absoluta media entre la presión de burbuja calculada y la experimental. Los parámetros óptimos son aquellos valores de k_{ij} , l_{ij} , m_{ij} y n_{ij} que dan la desviación media más baja para la presión de burbuja.

Para determinar la precisión del modelo termodinámico para una temperatura dada, se analizaron los valores de las desviaciones absolutas promedio, las desviaciones relativas promedio y las desviaciones relativas individuales de la presión de burbuja dadas por las ecuaciones (4.1.1), (4.1.2) y (4.1.3) respectivamente.

$$\left| \Delta P \% \right| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \right| \quad (4.1.1)$$

$$\Delta P \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \quad (4.1.2)$$

$$\Delta P_{ind} \% = 100 \sum_{i=1}^N \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{P_i^{exp}} \quad (4.1.3)$$

El modelo termodinámico fue aceptado cuando las desviaciones relativas dadas por 4.1.3 estaban dentro del intervalo $[10\%, -10\%]$ [39][40][41].

Los hallazgos muestran que el modelo termodinámico VPT/KM reproduce la presión de burbuja con resultados aceptables. La desviación absoluta promedio obtenida no supero el 6,0% para todas las isotermas consideradas. Es posible observar una clara correlación entre los datos de presión experimentales y los obtenidos con el modelo. En la Figura 4.1 se muestra la correlación de datos para los sistemas $R - 32 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 323K$, $R - 152a + (Bmim)(PF6)$ a $T = 298K$, y $R - 161 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 333K$. Los resultados para las otras isotermas consideradas son similares a las presentadas anteriormente. La desviación máxima absoluta en la presión obtenida por el modelo VPT/KM fue un 5,9% para el $R - 41 + (Bmim)(PF6)$ a $T = 323K$. Por otro lado, la desviación máxima individual en la presión fue 9,9% para el $R - 32 + (Bmim)(OTF)$ a $T = 323K$. En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros ajustables obtenidos para el modelo VPT/KM para cada uno de los sistemas considerados en esta investigación.

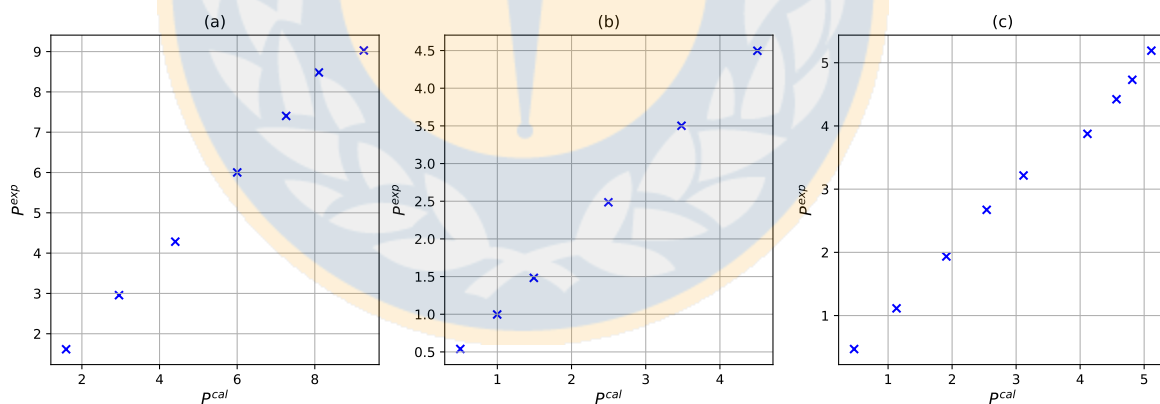


Figura 4.1: **Modelado EdE VPT:** Resultados obtenidos para los sistemas: (a) $R - 32 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 323K$; (b) $R - 152a + (Bmim)(PF6)$ a $T = 298K$; y (c) $R - 161 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 333K$. Fuente: Elaboración propia.

4.2. Test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem.

La solubilidad de los gases refrigerantes en diferentes LIs fue sometida al test de consistencia de Gibbs-Duhem (TCT/GD). El procedimiento determina el área A_P por medio de los datos P - x a una temperatura fija y el área A_ϕ se determina utilizando el modelo VPT/KM. La desviación absoluta y relativa de las áreas se determina utilizando las ecuaciones (4.2.1) y (4.2.2) respectivamente.

$$\left| \Delta A \% \right| = 100 \left| \frac{A_\phi - A_P}{A_P} \right| \quad (4.2.1)$$

$$\Delta A \% = 100 \frac{A_\phi - A_P}{A_P} \quad (4.2.2)$$

Como criterio para declarar que los datos son termodinámicamente consistente (TC) se admitió una desviación relativa entre las áreas dentro del rango de $[+20\%, -20\%]$. Sin embargo, no sólo el criterio de las desviaciones es considerado para declarar un conjunto de datos como termodinámicamente consistente o termodinámicamente inconsistente. Si sólo el 25% de los datos originales no satisfacen el test de las áreas, no se justifica eliminar todo el conjunto de datos. En este caso, se eliminan los datos cuestionados 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). Por otro lado, 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). Estos criterios han sido aplicados en otros trabajos presentados en la literatura [39][40][41].

Al aplicar el TCT/GD se encontró un total 61 isoterma declaradas termodinámicamente consistentes (TC). Dentro de los sistemas que se encontraron en esta

categoría, a modo de ejemplo, está el sistema $R - 23 + (Bmim)(PF6)$ a $T = 283K$, la cual alcanzó una desviación absoluta en la presión de 1,1 % y un 4,6 % en el test de áreas, por lo que el conjunto de datos fue declarado TC. En la Figura 4.2 se presenta una descripción gráfica donde se puede observar que ninguno de los $(n - 1)$ datos excedió el 14,0 % de desviación individual relativa establecida como criterio para el test de área.

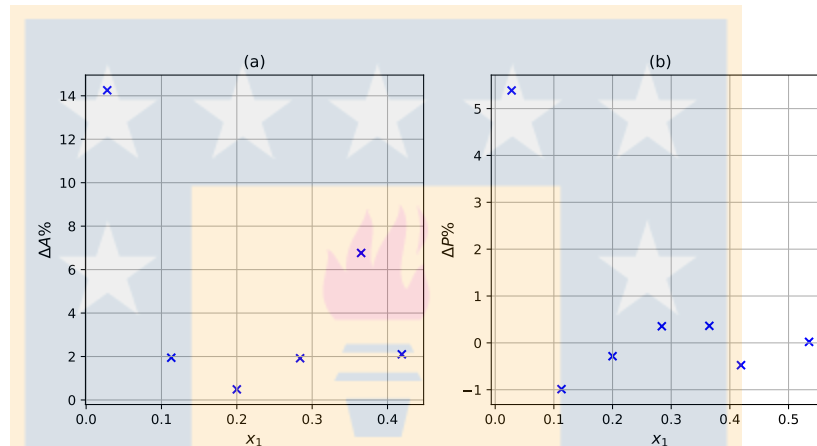


Figura 4.2: Mezcla $R - 23 + (Bmim)(PF6)$ a $T = 283K$ declarado TC: (a) Desviación individual relativa obtenida en el test de área para cada $(n - 1)$ -dato; (b) Desviación individual relativa de la presión obtenida para cada n-dato por el modelo VPT/KM. Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, 20 isotermas fueron declaradas No Completamente Consistentes (NCC) por el TCT/GD. Dentro de esta categoría se encuentra el sistema $R - 134a + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 323K$ que alcanzó una desviación absoluta en presión de 1,4 % y una desviación absoluta promedio de 6,8 % para el test de áreas. A pesar de que los resultados del modelado se encuentran dentro de los límites establecidos, los $(n - 1)$ puntos del conjunto de datos alcanza una desviación de 27,2 % en el test de áreas. En la Figura 4.3 se presenta una representación gráfica de los resultados mencionados.

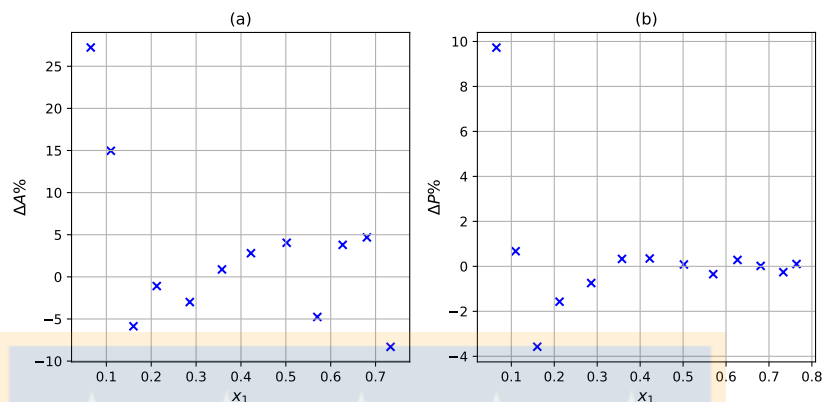


Figura 4.3: Mezcla $R - 134a + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 323\text{K}$ declarado NCC: (a) Desviación individual relativa obtenida en el test de área para cada $(n - 1)$ puntos; (b) Desviación individual relativa de la presión obtenida para cada n-dato por el modelo VPT/KM. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, 90 isotermas fueron declaradas termodinámicamente inconsistentes (TI) por medio del TCT/GD, lo que constituye un total de 76 datos. Dentro de los conjuntos declarados TI, a modo de ejemplo, se encuentra el sistema $R - 161 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 313\text{K}$, el cual a pesar de lograr resultados en el modelado, alcanzó una desviación absoluta de 14,6 % en aceptables el test de áreas. Como se puede observar en la Figura 4.4, algunos puntos no reúnen los criterios establecidos por el test de consistencia. La Tabla 4.2 presenta los resultados obtenidos por medio del TCT/GD para todos los sistemas considerados en este estudio.

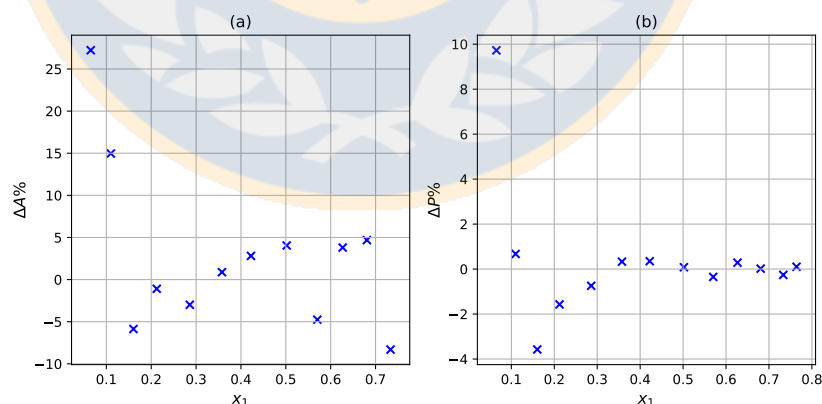


Figura 4.4: Mezcla $R - 161 + (Hmim)(TF2N)$ a $T = 313\text{K}$ declarado TI: (a) Desviación individual relativa obtenida en el test de área para cada $(n - 1)$ -puntos; (b) Desviación individual relativa de la presión obtenida para cada n-dato por el modelo VPT/KM. Fuente: Elaboración propia.

4.3. Modelo de red neuronal artificial basado en el Perceptrón Multicapa

Para el entrenamiento de la red neuronal artificial (RNA) basada en el Perceptrón Multicapa, los datos fueron divididos en tres conjuntos: Conjunto de entrenamiento, conjunto de validación y conjunto de predicción. Por otro lado, las variables de entrenamiento consideradas para el proceso de aprendizaje fueron la temperatura y la presión experimental (T, P), la temperatura y presión crítica (T_c, P_c), el factor acéntrico (ω) y el factor de compresibilidad crítico (Z_c) [91][92]. Se estudiaron tres combinaciones de estas variables de aprendizaje: ($T - P - T_c - P_c$), ($T - P - T_c - P_c - \omega$) y ($T - P - T_c - P_c - \omega - Z_c$). Para eliminar del análisis arquitecturas que arrojaran valores negativos o mayor de 1 en la predicción de la solubilidad, se determinó la desviación absoluta promedio y la desviación absoluta individual máxima dadas por las ecuaciones (4.3.1) y (4.3.2) respectivamente.

$$\left| \Delta x \% \right| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right| \quad (4.3.1)$$

$$\Delta x_{M\acute{a}x} \% = M\acute{a}x \left| \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right| \quad (4.3.2)$$

La arquitectura considerada en este estudio es del tipo $(l, m, n, 1)$, donde $l = 4, 5, 6$ corresponde a la capa de entrada y $m = 1, 2, 3, \dots, 10$ y $n = 2, 4, \dots, 10$ constituyen las capa ocultas. Para la optimización de la capa oculta m se estableció un valor fijo $n = 2$ y valor $l = 4$ (que contempla la combinación de variables de entrada $(T - P - T_c - P_c)$). En la Tabla 4.3 se presenta el código utilizado para implementar el perceptrón multicapa para la predicción de la solubilidad.

Los resultados muestran que para $m = 6$ se obtienen desviaciones absolutas promedio aceptables (4,5% para el conjunto de entrenamiento, 2,5% para el con-

junto de validación y 3,1 % para el conjunto de predicción). En la Figura (4.5) se presentan los resultados obtenidos para las arquitecturas del tipo $(4, m - 2, 1)$ consideradas en esta investigación.

Para optimizar la capa oculta n se fijo $m = 6$ y se consideraron la misma combinación de variables de aprendizaje. Cada arquitectura del tipo $(4, 6, n, 1)$ se ejecutaron 50 veces.

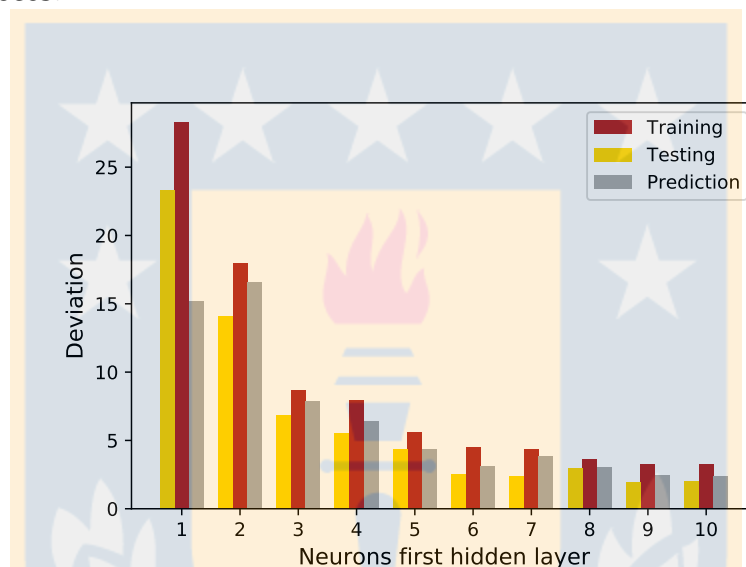


Figura 4.5: **Optimización de primera capa oculta:** Resultados obtenidos para arquitecturas del tipo $(4, m, 2, 1)$ con $m = 1, 2, 3, \dots, 10$. Elaboración propia.

Para estudiar la influencia de los datos declarados termodinámicamente inconsistentes (TI) en la predicción de las solubilidad por medio del PMC, se analizaron tres casos: *i*) entrenamiento y validación empleando sólo datos declarados TC; *ii*) entrenamiento y validación considerando datos declarados TC y NCC; y *iii*) entrenamiento y validación considerando todos los datos (incluyendo aquellos declarados como TI). A continuación se presentan los resultados para los tres casos analizados.

4.3.1. Caso 1: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC

El total de datos declarados como termodinámicamente consistentes (TC) fue separado en tres conjuntos de datos: 347 datos para el conjunto de entrenamiento, 34 datos declarados para el conjunto de validación y 29 datos para el conjunto de datos de predicción. La Tabla (4.4) presenta los mejores resultados obtenidos para los tres conjuntos de datos utilizando el modelo de PMC. Los resultados están agrupados según las tres combinaciones de variables de entrenamiento consideradas, a saber: $(T, P, T_c - P_c)$, $(T - P - T_c - P_c - \omega)$ y $(T - P - T_c - P_c - \omega - Z_c)$.

Cuando se emplearon las variables de entrenamiento $(T - P - T_c - P_c)$ la arquitectura $(4, 6, 10, 1)$ presentó la más baja desviación absoluta individual y absolutas promedio con un 19,1 % y 2,6 % respectivamente. Por otro lado, la arquitectura $(4, 6, 6, 1)$ presenta mejores desviaciones absolutas promedio para el conjunto de validación y predicción con un 1,8 % y 1,6 % respectivamente. Además, la arquitectura $(4, 6, 10, 1)$ está compuesta sólo de 91 parámetros.

Al añadir el factor acéntrico ω las desviaciones mejoran levemente. Al observar los resultados obtenidos con la arquitectura $(5, 6, 10, 1)$ la desviación absoluta promedio para el conjunto de entrenamiento alcanza un 2,7 % con una desviación máxima de 33,8 %. El conjunto de validación y predicción presenta desviaciones absolutas promedio de 2,2 % en ambos casos, con desviaciones máximas individuales menores al 10 %.

Al considerar todas las variables de entrenamiento $(T, P, T_c, P_c, \omega$ y $Z_c)$, la arquitectura $(6, 6, 2, 1)$ presenta resultados razonables. A pesar de que las arquitecturas no presentaron el mejor entrenamiento, el modelo es simple (sólo 83 parámetros) con desviaciones absolutas promedio en validación y predicción de 2,0 % y 2,3 % respectivamente, y con desviaciones absolutas individuales menores de 10,0 %.

Con estos resultados, podemos seleccionar como el modelo que se ajusta a los

requerimientos de esta investigación para el Caso 1 a la arquitectura (6,6,2,1) con las variables de entrenamiento T , P , T_c , P_c , ω y Z_c con 83 parámetros. En la Figura 4.6 podemos observar la correlación de la solubilidad calculada por el modelo con los datos experimentales de solubilidad considerados por este trabajo. La Figura 4.7 muestra la desviación relativa individual obtenida por los conjuntos de entrenamiento, validación y predicción para la arquitectura (6,6,2,1) empleando la combinación de variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c , ω y Z_c . Como se puede observar en la Figura (4.7) las más altas desviaciones individuales relativas se encuentran en la región de baja solubilidad (ver Figura (4.7(a))). Esto es razonable, debido a que es en esta región donde se encuentran las mayores incertidumbres experimentales.

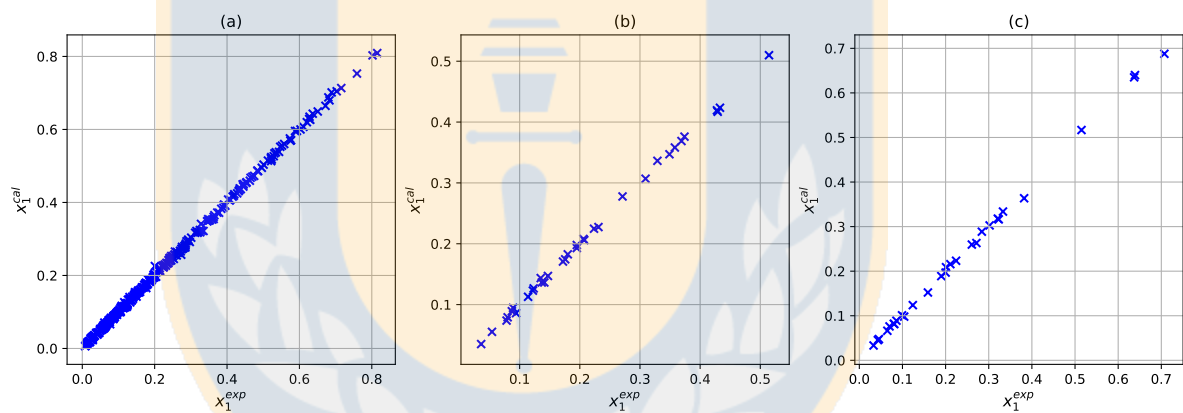


Figura 4.6: Correlación entre datos experimentales y calculados por la RNA para el Caso 1: Considerando las variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c , ω y Z_c y la arquitectura (6,6,2,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

4.3.2. Caso 2: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC y NCC

En este caso, se consideraron para el aprendizaje de la RNA los datos declarados TC y NCC. El total de datos fue dividido en tres conjuntos: 483 datos para el conjunto de entrenamiento, 53 datos para el conjunto de validación y 29 datos pa-

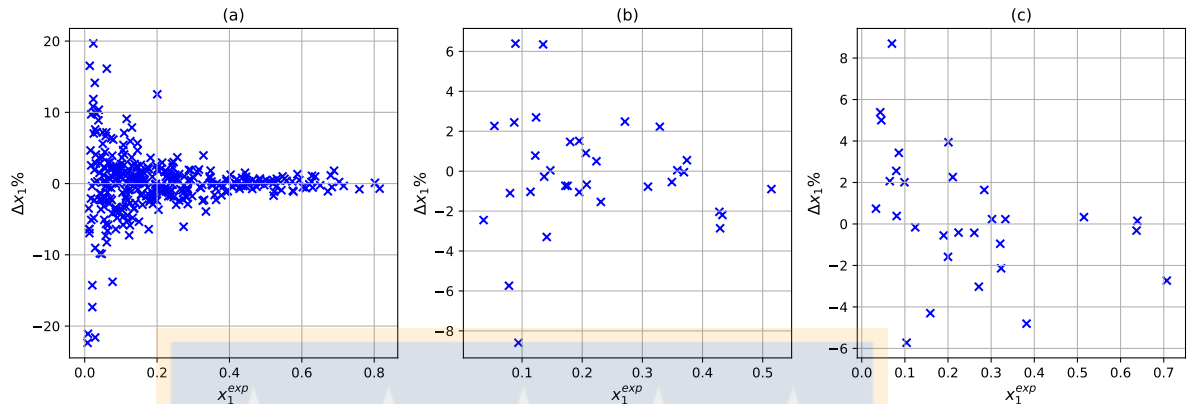


Figura 4.7: **Dispersión entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 1:** Considerando las variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c , ω y Z_c y la arquitectura (6,6,2,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

ra el conjunto de predicción. Al añadir los datos declarados NCC, se sumaron 166 nuevos datos al conjunto de entrenamiento y 90 datos al conjunto de validación. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados obtenidos para las arquitecturas del tipo $(l, 6, n, 1)$.

Con las variables de aprendizaje T , P , T_c y P_c , se obtuvieron resultados razonables para el entrenamiento con la arquitectura (4,6,8,1) con desviaciones absolutas promedio de 3,1% y una desviación absoluta promedio de 43,3%. La desviación absoluta promedio para el conjunto de validación y predicción fue de 3,1% pero las desviaciones absolutas individuales máximas superaron el 10%.

Al añadir el factor acéntrico ω , se encuentra un modelo más simple con resultados similares al anterior ya comentado. En particular, la arquitectura (5,6,8,1) para el conjunto de entrenamiento alcanza una desviación absoluta promedio y una desviación absoluta máxima de 2,8% y 47,5% respectivamente. Las desviaciones absolutas promedio para los conjuntos de validación y predicción fueron de 1,9% y 2,1% respectivamente, con desviaciones máximas menores al 10%.

Cuando se considera el factor de compresibilidad crítico Z_c , la arquitectura (6,6,10,1) obtiene el mejor resultado para el conjunto de entrenamiento, con una desviación absoluta promedio de 2,3% y una desviación absoluta individual má-

xima de 29,9 %. Sin embargo, con esta arquitectura las desviaciones absolutas individuales máximas para el conjunto de predicción exceden el 10 %.

Para el Caso 2, la arquitectura (5,5,8,1) con las variables de entrenamiento T , P , T_c , P_c y ω es un modelo simple y con resultados razonables. A pesar de que es claro que con este modelo hay un incremento en la cantidad de parámetros respecto al mejor modelo considerado para el Caso 1, el conjunto total de datos para el Caso 2 se incrementó en un 40,3 %. Por otro lado, a pesar de que el número de parámetros aumenta en 36 para el caso 2 (Caso 1= 83 parámetros; Caso 2= 119 parámetros), la incorporación de los datos declarados NCC amplía el rango de predicción de la RNA. La Figura 4.8 muestra la correlación entre los datos experimentales y los calculados por la RNA con el modelo propuesta para el caso 2. La Figura 4.9 muestra las dispersión de los datos para los conjuntos de entrenamiento, validación y predicción. Como es esperado, las desviaciones relativas individuales más altas se encuentran en la región de bajas solubilidades.

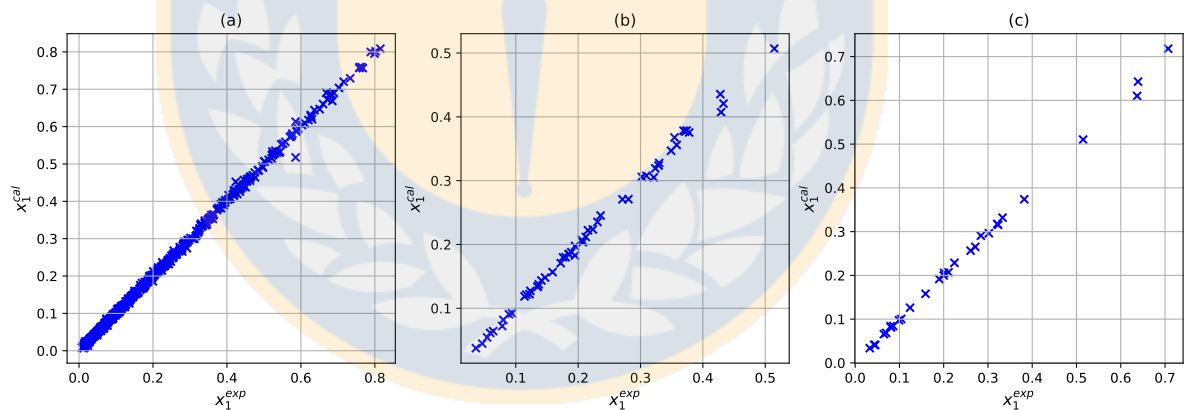


Figura 4.8: Correlación entre datos experimentales y calculados por la RNA para el Caso 2: Considerando las variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c y ω y la arquitectura (5,6,8,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

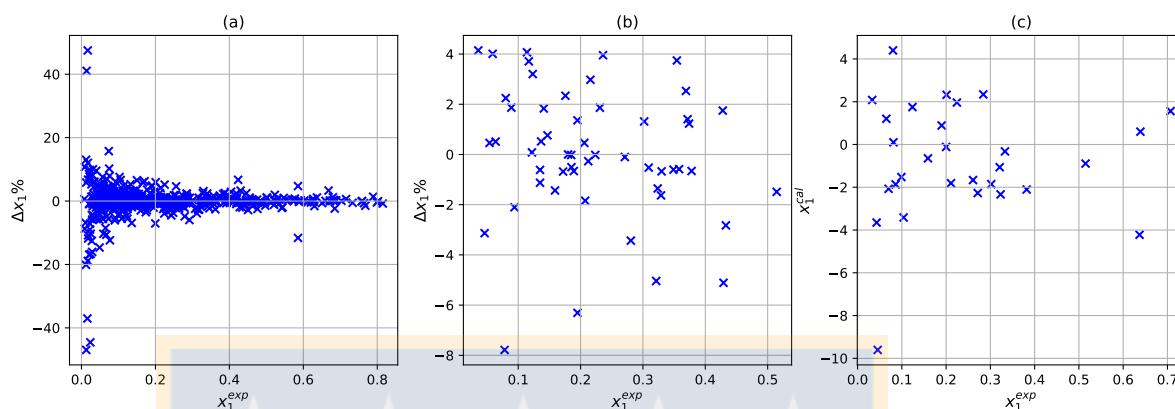


Figura 4.9: **Dispersión entre datos experimentales y calculados por la RNA para el Caso 2:** Considerando las variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c y ω y la arquitectura (5,6,8,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

4.3.3. Caso 3: Entrenamiento y validación utilizando datos declarados TC, NCC y TI

En el tercer caso analizado, la totalidad de los datos fueron considerados, incluidos los declarados como termodinámicamente inconsistentes (TI). Los datos fueron agrupados en tres conjuntos: 553 datos para el conjunto de entrenamiento, 60 datos para el conjunto de validación y 29 datos para el conjunto de predicción. Al considerar los datos declarados TI, se añadieron 70 datos al conjunto de entrenamiento y 6 datos al conjunto de validación. La Tabla 4.6 presenta los resultados obtenidos con las arquitecturas del tipo $(l, 6, n, 1)$ para las tres combinaciones de variables de entrenamiento consideradas en esta investigación.

En el caso 3, se observa un incremento en las desviaciones absolutas promedios en la mayoría de las arquitecturas estudiadas. Al emplear las variables de entrenamiento T , P , T_c y P_c y la arquitectura (4, 6, 10, 1) compuesta por 123 parámetros, se obtuvieron desviaciones absolutas promedio menores al 4 % para los tres conjuntos (ver Tabla 4.6) con desviaciones absolutas individuales máximas menores al 10 % para el conjunto de predicción.

Al añadir el factor acéntrico ω como variable de entrenamiento los resultados

mejoran. Por ejemplo, para la arquitectura 5,6,10,1 con 135 parámetros, la desviación absoluta promedio es de un 2,7%, 2,4% y 1,7% para el conjunto de entrenamiento, validación y predicción respectivamente. Por otro lado, la desviación individual absoluta no excede 10% para el conjunto de validación y predicción.

Al incorporar el factor de compresibilidad crítico Z_c como variable de entrenamiento (T, P, T_c, P_c, ω y Z_c), la arquitectura (6,6,8,1) presenta resultados razonables. Las desviaciones absolutas promedio fueron menores o igual a 3,0% en los tres conjuntos de datos (3,0% para el conjunto de entrenamiento, 2,4% para el conjunto de validación y 1,9% para el conjunto de predicción). Por otro lado, las desviaciones máximas individuales no superaron el 10,0% en los conjuntos de validación y predicción.

Los resultados permiten seleccionar a la arquitectura (6,6,8,1), con las variables de aprendizaje T, P, T_c, P_c, ω y Z_c , como el modelo más simple con 131 parámetros. La Figura 4.10 muestra la correlación entre los datos experimentales y los calculados por el modelo propuestos. En la Figura 4.11 se observa un gráfico de dispersión de los datos donde nuevamente podemos apreciar que las mayores desviaciones se concentran en la región de bajas solubilidades.

Al comparar el modelo seleccionado para el Caso 3, podemos observar nuevamente un incremento en la cantidad de parámetros del modelo en comparación con los seleccionados para en Caso 1 y Caso 2. El incremento en el número de parámetros se puede justificar, debido a que nuevamente se han incorporado más datos en proceso de entrenamiento. En concreto, para el caso 3 hubo un incremento del 12,0% del conjunto total de datos. Esto se tradujo en la incorporación de 76 nuevos datos para el conjunto de entrenamiento y 12 nuevos datos para el conjunto de validación. No obstante lo anterior, si comparamos el incremento de los datos y el incremento de los parámetros del modelo observado en el Caso 3 con lo observado en el caso 2, no es justificable la incorporación de los datos declarados TI. Además

de no cumplir con el test de consistencia termodinámica de Gibbs-Duhem, agregar estos datos implica considerar modelos más complejos para la predicción de la solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos utilizando un perceptrón multicapa. Además, los resultados muestran que hay un incremento en las desviaciones absolutas promedio del conjunto de entrenamiento. Si bien la cantidad de datos TI no es significativa, es probable que un aumento de estos datos afecte las desviaciones absolutas promedio.

Nuestros hallazgos sugieren una reformulación del procedimiento para la predicción de la solubilidad por medio de un Perceptrón Multicapa. Específicamente, se propone un estudio de la calidad de los datos considerados para el entrenamiento de la RNA utilizando las herramientas termodinámicas como la ecuación de Gibbs-Duhem. Nuestros resultados muestran que el uso del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación de Gibbs-Duhem con el modelo termodinámico de la ecuación de estado de VPT/KM permiten filtrar los datos, de tal manera de facilitar a una RNA como el modelo de PMC encontrar un modelo simple respecto al número de parámetros. Se propone de esta manera considerar para un modelado con RNA/PMC sólo aquellos datos que son declarados TC y NCC por medio del test de consistencia termodinámico de Gibbs-Duhem.

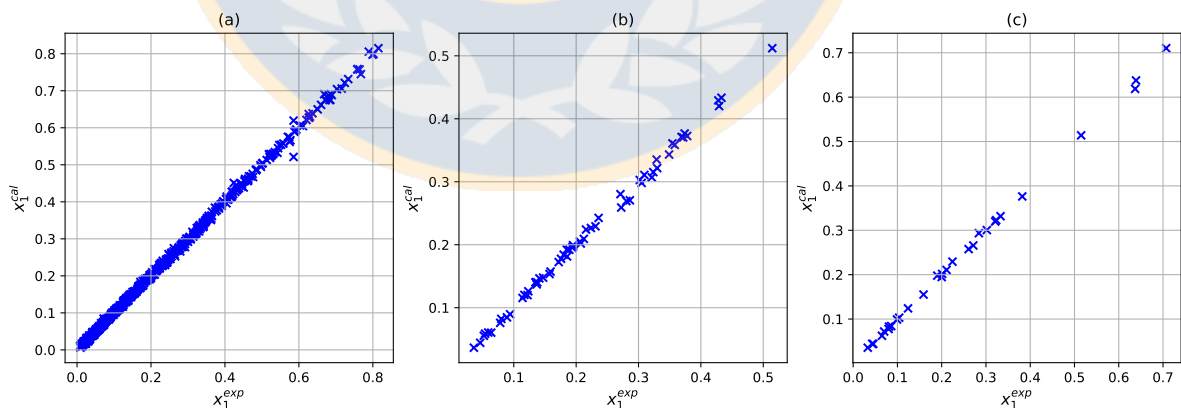


Figura 4.10: **Correlación entre datos experimentales y calculados por la RNA para el Caso 3:** Considerando las variables de aprendizaje T, P, T_c, P_c, ω y Z_c y la arquitectura (6,6,8,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

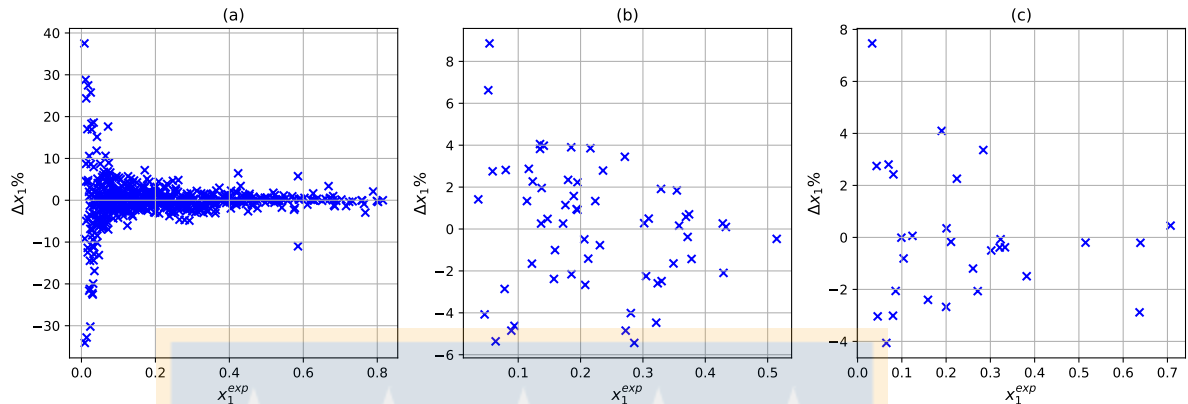


Figura 4.11: **Dispersión entre datos experimentales y calculados por medio de la RNA para el Caso 3:** Considerando las variables de aprendizaje T , P , T_c , P_c , ω y Z_c y la arquitectura (6,6,8,1): (a) Conjunto de entrenamiento; Conjunto de validación; y (c) Conjunto de predicción. Elaboración propia.

4.3.4. Capacidad predictiva del modelo propuesto

La capacidad predictiva del modelo propuesto no sólo fue evaluada por medio de la predicción en situaciones donde todas las variables se encuentran dentro de los rangos considerados en el proceso de entrenamiento de la RNA (interpolación). El modelo también fue testeado para rangos más amplios de solubilidad. Algunos resultados son presentados en la Tabla 4.7. Como se observa, para los sistemas $R - 41 + (bmin)(BF4)$ y $R - 32 + (bmin)(PF6)$ la solubilidad predicha está por encima del rango considerado en la etapa de entrenamiento. Por otro lado, para los sistemas $R - 41 + (emin)(BEI)$ y $R - 134a + (hmin)(BF4)$, la solubilidad se encuentra por debajo del rango considerado en el entrenamiento de la RNA. En todos los casos presentados en la Tabla, las desviaciones obtenidas por el modelo son aceptables. Ciertamente son necesarios más datos para establecer una conclusión definitiva, sin embargo los resultados presentados en las Tablas 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 sugieren que el modelo propuesto permite alcanzar resultados aceptables para la interpolación y extrapolación de datos de solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos.

Tabla 4.1: **Test de Consistencia Termodinámica:** Se presentan los parámetros obtenidos para el modelo de EdE de Valderrama-Patel-Teja y los resultados del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem.

Systems	T(K)	P(Mpa)	x_1	k_{12}	l_{12}	m_{12}	n_{12}	$ \Delta P\% $	$\Delta P_{max}\%$	$ \Delta A\% $	Test	Cita
R-23 + (Bmim)(PF6)	283	0.111-2.000	0.028-0.535	0.14825	-0.61367	0.48233	1.25044	1.1	-5.4	4.6	TC	[11]
	298	0.059-1.999	0.008-0.373	-0.03747	0.06758	0.32152	-202834	1.6	-5.6	4.9	TC	
	323	0.099-2.000	0.011-0.231	0.77138	-0.81029	123597	2.46342	1.8	-9.9	4.4	TC	
	348	0.099-2.000	0.008-0.149	-0.12602	-0.35240	0.0521	0.06564	1.8	-3.4	6.1	TC	
R-32 + (Bmim)(BF4)	283	0.099-0.849	0.099-0.759	-0.02932	-0.39558	0.23266	0.90214	0.1	4.3	5.0	TC	[11]
	298	0.099-0.999	0.071-0.588	-0.59397	0.17626	-0.84323	0.15520	0.8	-1.3	4.9	TC	
	323	0.099-0.999	0.040-0.345	-0.02895	-0.38338	0.21285	0.92647	0.5	-2.6	2.0	TC	
	348	0.099-0.999	0.024-0.214	-0.16995	-0.21785	0.01924	-0.05073	0.4	-1.5	1.9	TC	
R-32 + (Bmim)(OTF)	273	0.104-0.636	0.140-0.683	0.08395	-0.29574	0.33738	0.16514	0.1	-1.2	2.4	TC	[15]
	298	0.098-0.902	0.069-0.521	-0.30139	-0.18938	-113356	1.00304	0.5	-1.3	4.9	TC	
	323	0.101-0.507	0.047-0.191	0.07658	-0.34947	0.3168	0.5125	0.6	9.9	10.2	NFC	
	348	0.103-0.500	0.033-0.137	-0.24624	-0.09239	-107394	0.97249	1.4	-5.4	7.1	TC	
R-32 + (Bmim)(PF6)	283	0.099-0.849	0.106-0.815	-0.00186	-0.67030	0.23215	1.43586	0.5	1.0	6.7	TC	[11]
	298	0.099-0.999	0.076-0.628	-0.03107	-0.73744	0.12373	1.84087	0.2	0.7	2.8	TC	
	323	0.099-0.999	0.047-0.382	-0.65951	-0.15729	-121642	0.28052	0.1	0.4	1.2	TC	
	348	0.099-0.999	0.029-0.248	0.49284	-0.42424	0.99004	0.57127	0.2	-0.5	2.7	TC	
R-32 + (Emim)(BEI)	283	0.100-0.850	0.145-0.802	0.01057	-0.30287	0.28885	-0.71313	0.3	-0.5	4.7	TC	[13]
	298	0.099-1.000	0.104-0.672	0.04188	-0.50295	0.29344	0.23935	0.1	-0.2	2.7	TC	
	323	0.099-0.999	0.059-0.454	-0.36097	-0.16234	-147692	0.23481	0.4	-1.9	2.1	TC	
	348	0.100-0.999	0.038-0.321	-0.35476	-0.25492	-145175	0.72701	0.3	-1.1	1.3	TC	
R-32+(Emim)(OTF)	273	0.101-0.692	0.123-0.630	-0.01040	-0.14807	-0.14664	0.17997	1.4	-2.7	6.5	TC	[15]
	298	0.102-0.857	0.061-0.432	0.12441	-0.23582	0.39755	0.14298	0.6	-2.4	3.9	TC	
	323	0.097-0.598	0.039-0.197	0.90568	0.37121	173977	-3.48232	1.2	-2.2	9.3	TC	
	348	0.209-0.510	0.052-0.114	0.22220	0.76629	222415	1.40225	0.5	1.5	4.0	TC	
R-32 + (Hmim)(TF2N)	303	0.114-0.640	0.111-0.497	0.06853	-0.60002	0.39732	0.94048	1.4	-3.1	13.9	NFC	[16]
	313	0.139-0.779	0.106-0.486	-0.02956	-0.81745	0.02035	2.42279	0.9	1.9	7.2	TC	
	323	0.162-0.903	0.101-0.476	-0.07345	-0.78103	-0.08185	2.27839	1.9	-4.5	27.6	NFC	
	333	0.183-1.069	0.097-0.463	0.16866	-0.46402	0.67137	0.05070	2.0	-4.1	16.8	NFC	
	343	0.208-1.221	0.092-0.451	0.10593	-0.63488	0.46052	1.15188	2.0	7.7	25.1	NFC	
R-41 + (Bmim)(PF6)	283	0.049-1.999	0.021-0.637	0.19210	-0.70636	0.55094	1.58546	0.8	-3.5	4.6	TC	[12]
	298	0.049-1.999	0.014-0.484	0.59872	-0.87066	106930	2.5196	0.4	-1.7	3.6	TC	
	323	0.099-1.999	0.017-0.332	-0.13250	-0.84261	-0.12370	2.44000	5.9	-9.7	5.4	NFC	
	348	0.100-1.999	0.014-0.238	104589	-0.91084	152137	2.99102	0.5	-2.3	2.6	TC	
R-14 + (Hmim)(TF2N)	293	0.010-0.249	0.031-0.789	-0.11536	-0.26773	-0.20707	-0.80897	0.7	-3.5	44.2	TI	[14]
	333	1.428-7.695	0.017-0.072	-0.51617	-0.45699	-122913	1.44281	0.5	-2.0	9.7	NFC	
	373	1.127-8.386	0.012-0.074	-0.50821	-0.37307	-205171	2.97006	0.4	0.8	10.0	NFC	
	413	1.202-9.006	0.012-0.078	0.42139	0.74322	-266385	0.41994	0.3	-0.5	4.5	TC	
R-125 + (Bmim)(PF6)	283	0.099-0.799	0.034-0.660	-0.19768	0.13037	-0.11534	-2.13185	0.9	-3.4	7.2	NFC	[11]
	298	0.099-0.999	0.023-0.363	0.10891	-0.42674	0.33785	0.94422	1.2	-5.9	4.2	TC	
	323	0.099-0.999	0.013-0.154	0.00017	-0.52730	0.04864	1.62337	0.8	-4.1	3.3	TC	
	348	0.199-0.999	0.016-0.088	-0.33475	0.61368	-234735	1.35845	1.0	-2.2	7.3	TC	
R-134 + (Bmim)(PF6)	283	0.010-0.250	0.031-0.789	0.02272	-0.53482	0.29156	1.51652	1.9	-5.6	10.9	NFC	[12]
	298	0.011-0.350	0.024-0.689	-0.16865	-0.34090	-0.09577	0.62291	0.3	1.2	3.5	TC	
	323	0.050-0.351	0.049-0.346	-0.04916	-0.70616	-0.04849	2.81907	0.5	1.5	2.8	TC	
	348	0.051-0.350	0.029-0.196	-0.10923	-0.34102	-0.00095	0.64268	0.5	-1.1	3.7	TC	

Tabla 4.2: **Test de Consistencia Termodinámica:** Se presentan los parámetros obtenidos para el modelo de EdE de Valderrama-Patel-Teja y los resultados del test de consistencia termodinámica basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem.

Systems	T(K)	P(Mpa)	x_1	k_{12}	l_{12}	m_{12}	n_{12}	$ \Delta P\% $	$\Delta P_{max}\%$	$ \Delta A\% $	Test	Cita
R-134a + (Bmim)(PF6)	283	0.050-0.349	0.050-0.724	0.00635	-0.48927	0.11668	1.26828	2.9	-9.8	15.0	TI	[11]
	298	0.050-0.350	0.042-0.326	-0.00710	-0.36538	0.07996	0.78346	0.3	0.8	2.2	TC	
	323	0.050-0.349	0.021-0.154	0.20120	-0.29208	0.49946	0.33996	0.4	-2.0	1.8	TC	
	348	0.050-0.349	0.009-0.085	-0.19629	-0.54195	-0.01503	0.75347	5.2	-9.7	15.7	NFC	
R-134a + (Hmim)(PF6)	298	0.133-0.576	0.124-0.651	-0.49163	0.18283	-0.81609	-165914	0.5	-1.0	5.9	TC	[25]
	323	0.089-1.283	0.029-0.767	0.14960	-0.65994	0.38157	1.77216	1.9	-7.4	10.0	NFC	
	348	0.623-2.057	0.199-0.636	0.55344	-0.61767	100130	1.73807	0.2	-0.8	4.1	TC	
R-134a + (Hmim)(BF4)	298	0.156-0.512	0.131-0.522	0.05106	0.26786	0.41163	-283388	0.7	-1.2	7.5	TC	[25]
	323	0.086-1.227	0.030-0.707	-0.01481	0.25124	0.30682	-272962	1.4	-3.6	6.9	TC	
	348	0.986-1.970	0.201-0.524	-0.73466	-0.22246	-129055	1.00219	0.1	0.2	5.0	TC	
R-134a + (Hmim)(TF2N)	298	0.075-0.586	0.076-0.758	-0.12158	0.24392	-0.10777	-326298	1.3	-7.3	6.3	NFC	[25]
	323	0.104-1.192	0.065-0.764	-0.31499	-0.09043	-128896	0.44537	1.4	-9.7	6.8	NFC	
	348	0.502-1.878	0.243-0.716	-0.01631	-0.25802	0.15187	-0.17722	0.3	0.6	4.3	TC	
R-143 + (Bmim)(PF6)	283	0.099-0.748	0.029-0.241	0.57251	-0.61739	0.99624	2.15092	0.8	-4.9	4.5	TC	[11]
	298	0.099-0.750	0.023-0.169	-0.02790	-0.21037	0.01873	0.01031	1.6	-8.0	9.7	NFC	
	323	0.100-1.000	0.013-0.131	0.92544	-0.87241	134095	3.73467	0.7	-3.3	3.0	TC	
	348	0.100-1.000	0.009-0.086	-0.08935	-0.21151	-0.03874	-0.13363	0.6	-4.7	2.2	TC	
R-152a + (Bmim)(PF6)	283	0.009-0.319	0.021-0.799	0.00097	-0.15697	0.22216	-0.35634	1.5	4.1	11.6	NFC	[11]
	298	0.050-0.450	0.077-0.577	0.33145	-0.13155	0.79577	-0.27779	1.6	7.7	4.6	TC	
	323	0.050-0.451	0.030-0.256	0.11254	-0.45460	0.29127	1.15483	0.1	0.4	1.3	TC	
	348	0.050-0.450	0.018-0.150	-0.04781	-0.21329	0.04042	0.04314	0.5	0.5	2.2	TC	
R-161 + (Bmim)(PF6)	283	0.100-0.499	0.107-0.575	0.02358	-0.53420	0.18402	1.38816	0.5	1.2	4.9	TC	[12]
	298	0.100-0.699	0.073-0.496	0.40908	-0.54062	0.84584	1.55435	0.2	-0.5	1.7	TC	
	323	0.100-0.701	0.041-0.270	0.34542	-0.56875	0.70016	1.67383	0.2	-0.4	1.5	TC	
	348	0.100-0.700	0.025-0.170	0.30192	-0.62217	0.57661	1.95369	0.5	-2.4	1.8	TC	
R-161 + (Hmim)(TF2N)	303	0.030-0.327	0.035-0.388	0.24847	-0.02310	0.88705	-2.25224	2.5	-4.0	14.8	NFC	[16]
	313	0.035-0.400	0.034-0.381	0.20590	-0.49585	0.71854	0.79648	2.0	-1.4	14.6	TI	
	323	0.033-0.374	0.041-0.497	0.22496	-0.29002	0.81833	-0.57365	1.9	5.0	15.2	NFC	
	333	0.047-0.582	0.032-0.365	0.04553	-0.35501	0.41091	-0.10105	2.6	6.2	18.7	TI	
	343	0.053-0.673	0.030-0.356	-0.21025	-0.36953	-0.27842	0.35723	1.9	6.0	15.2	TI	
R-125 + (Hmim)(TF2N)	303	0.109-0.544	0.072-0.328	0.16041	-0.29432	0.60808	-0.11706	0.4	-1.3	0.5	TC	[11]
	313	0.126-0.654	0.068-0.319	-0.20979	-0.17046	-0.44495	-0.22461	1.0	2.4	6.4	TC	
	323	0.149-0.781	0.063-0.293	-0.13181	-0.23236	-0.17183	-0.67820	0.7	1.6	6.8	TC	
	333	0.173-0.917	0.058-0.276	-0.07182	-0.28943	0.00343	0.17816	0.5	1.5	3.9	TC	
	343	0.195-1.059	0.053-0.255	-0.15171	-0.35964	-0.32553	1.05074	0.4	0.9	4.1	TC	
R-143a + (Hmim)(TF2N)	303	0.056-0.356	0.130-0.913	-0.35292	0.03043	-151604	-0.19669	1.9	-2.9	22.2	TI	[11]
	313	0.151-0.046	0.052-0.341	0.17734	0.01790	0.62502	-198465	1.7	-4.4	11.5	NFC	
	323	0.169-1.208	0.048-0.322	0.15775	-0.63445	0.36407	2.17952	2.1	-6.2	18.9	TI	
	333	0.188-1.381	0.045-0.302	0.31089	-0.63133	0.71802	2.05607	2.0	-5.5	16.7	TI	
	343	0.204-1.545	0.043-0.285	0.17173	-0.66260	0.36439	2.39577	3.0	-7.2	20.4	TI	
R-152a + (Hmim)(TF2N)	303	0.038-0.134	0.067-0.253	0.10101	-0.33707	0.50596	-0.02969	0.9	-2.0	9.1	TC	[16]
	313	0.048-0.175	0.065-0.246	-0.36970	-0.09581	-180479	0.96189	0.9	1.4	7.1	TC	
	323	0.058-0.210	0.063-0.240	-0.07866	-0.30595	0.05871	-0.07902	1.4	3.5	14.6	NFC	
	333	0.069-0.256	0.060-0.233	0.25029	-0.05375	0.85585	-1.70814	0.4	1.1	3.9	TC	
	343	0.374-0.798	0.225-0.570	-0.41343	0.08391	-191015	0.22067	0.6	-1.4	4.3	TC	

Tabla 4.3: Código Matlab optimizado para modela la solubilidad con un Perceptrón Multicapa.

```

1 p = xlsread('solubilidad_gases_LIs.xlsx','Read_Variables_Training');p=p';
2 %Reading the dependent variable for training
3 t = xlsread('solubilidad_gases_LIs.xlsx','Read_R_Training');t=t';
4 % Normalization of all data (values between -1 y +1)
5 [pn,minp,maxp,tn,mint,maxt] = premmx(p,t);
6 % Definition of ANN
7 net=newff(minmax(pn),[6,3,1],{'tansig','tansig','purelin'},'trainlm');
8 % Definition of frequency of visualization of errors during training
9 net.trainParam.show = 10;
10 % Definition of number of maximum iterations and global error
11 net.trainParam.epochs = 900; net.trainParam.goal = 1e-4;
12 %Network starts: reference random weights and gains
13 w1 = net.IW{1,1}; w2 = net.LW{2,1}; w3 = net.LW{3,2};
14 b1 = net.b{1}; b2 = net.b{2}; b3 = net.b{3};
15 %First iteration with reference values and correlation coefficient
16 before_training = sim(net,pn);
17 corrbefore_training= corrcoeff(before_training ,tn);
18 %Training process and results
19 [net, tr]=train(net,pn,tn);
20 after_training = sim(net,pn);
21 % Back-Normalization of results
22 after_training = postmnmx(after_training ,mint,maxt);
23 after_training=after_training';
24 Res = sim(net,pn);
25 % Saving results , correlated densities in an excel file
26 xlswrite('solubilidad_gases_LIs.xlsx',after_training , 'RESULTS_CORRELATION');
27 %Saving the network (weigths and other files)
28 save w1_solub
29 %VALIDATION SECTION
30 %Reading weighth and other characteristics
31 load w1_solub
32 % Reading of Excel file with new indepent variables to predict densities
33 pnnew = xlsread('solubilidad_gases_LIs.xlsx','Read_Variables_Validation'); pnnew=pnnew';
34 % Normalization of all variable (values between -1 y +1)
35 pnnew = trammx(pnnew,minp,maxp);
36 % Validation the ANN
37 anewn = sim(net,pnnew);
38 % Transformation of the normalized exits (between -1 y +1) to real values
39 anewn = postmnmx(anewn,mint,maxt); anewn=anewn';
40 % Saving the predicted properties in en Excel file
41 xlswrite('solubilidad_gases_LIs.xlsx',anewn, 'Results_Validation');
42 %PREDICTING SECTION
43 %Reading weighth and other characteristics
44 load w1_solub
45 % Reading of Excel file with new indepent variables to predict densities
46 pnnew = xlsread('solubilidad_gases_LIs.xlsx','Read_Variables_Prediction'); pnnew=pnnew';
47 % Normalization of all variable (values between -1 y +1)
48 pnnew = trammx(pnnew,minp,maxp);
49 % Testing the ANN
50 anewn = sim(net,pnnew);
51 % Transformation of the normalized exits
52 anewn = postmnmx(anewn,mint,maxt); anewn=anewn';
53 % Saving the predicted properties in en Excel file
54 xlswrite('solubilidad_gases_LIs.xlsx',anewn, 'Results_Predicted','g2');

```

Tabla 4.4: **Optimización capa oculta n Caso 1:** Resultados para la arquitectura $(l, 6, n, 1)$ utilizando diferentes combinaciones de variables de aprendizaje.

Variables de Entrenamiento	Arquitectura	N_p	Prueba	Entrenamiento (347 datos)		Validación (34 datos)		Predicción (29 datos)	
				$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$
T, P, Tc, Pc	6,2,1	59	2	4.5	57.4	2.5	9.3	3.1	9.3
	6,4,1	75	13	3.5	38.3	3.3	11.7	2.6	8.3
	6,6,1	91	24	2.8	33.1	1.8	5.7	1.6	6.0
	6,8,1	107	45	2.8	29.4	2.0	9.4	2.7	8.3
	6,10,1	123	8	2.6	19.1	2.0	5.2	2.7	17.9
T, P, Tc, Pc, ω	6,2,1	71	45	3.1	30.4	2.0	5.02	2.7	14.2
	6,4,1	87	29	2.7	34.3	2.1	8.0	2.5	16.8
	6,6,1	103	23	3.0	33.9	2.3	7.4	2.2	7.1
	6,8,1	119	48	2.7	30.6	2.0	10.4	2.2	14.2
	6,10,1	135	32	2.7	33.8	2.2	7.9	2.2	7.1
T, P, Tc, Pc, ω, Zc	6,2,1	83	42	2.8	22.4	2.0	8.6	2.3	8.7
	6,4,1	99	25	2.5	33.3	1.7	4.0	2.4	16.8
	6,6,1	115	9	2.6	26.2	2.3	8.9	2.4	9.7
	6,8,1	131	8	2.7	29.3	2.0	5.9	2.5	9.1
	6,10,1	147	20	2.7	25.9	2.8	13.0	2.7	16.6

Tabla 4.5: **Optimización capa oculta n Caso 2:** Resultados para la arquitectura $(l, 6, n, 1)$ utilizando diferentes combinaciones de variables de aprendizaje.

Variables de Entrenamiento	Arquitectura	N_p	Prueba	Entrenamiento (483 datos)		Validación (54 datos)		Predicción (29 datos)	
				$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$
T, P, Tc, Pc	6,2,1	59	30	6.7	71.9	4.8	20.9	5.8	32.0
	6,4,1	75	3	7.7	96.0	5.0	26.1	6.5	36.5
	6,6,1	91	22	4.8	62.9	3.0	11.5	3.1	17.1
	6,8,1	107	42	3.9	57.3	3.1	13.4	2.5	8.5
	6,10,1	123	45	3.1	43.3	3.1	17.9	3.1	15.8
T, P, Tc, Pc, ω	6,2,1	71	33	5.6	59.3	3.5	11.1	6.7	25.5
	6,4,1	87	46	3.9	41.2	2.9	10.9	3.1	10.5
	6,6,1	103	38	3.8	39.0	3.1	9.7	3.1	12.3
	6,8,1	119	33	2.8	47.5	1.9	7.8	2.1	9.6
	6,10,1	135	50	2.7	34.0	2.3	8.6	2.1	8.4
T, P, Tc, Pc, ω, Zc	6,2,1	83	10	5.3	62.4	3.6	15.6	2.6	8.5
	6,4,1	99	40	3.9	45.9	3.2	9.4	3.0	7.3
	6,6,1	115	40	3.1	31.4	2.8	11.6	3.0	20.0
	6,8,1	131	22	2.8	46.0	2.2	11.5	2.3	9.5
	6,10,1	147	19	2.3	29.9	1.9	6.6	2.4	16.1

Tabla 4.6: **Optimización capa oculta n Caso 3:** Resultados para la arquitectura $(l, 6, n, 1)$ utilizando diferentes combinaciones de variables de aprendizaje.

Variables de Entrenamiento	Arquitectura	N_p	Prueba	Entrenamiento (483 datos)		Validación (54 datos)		Predicción (29 datos)	
				$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$	$ \Delta x\% $	$\Delta x_{M\acute{a}x}\%$
T, P, Tc, Pc	6,2,1	59	21	6.9	82.7	5.0	23.2	5.2	20.5
	6,4,1	75	12	5.8	82.2	4.5	20.7	5.3	8.3
	6,6,1	91	44	4.6	65.8	3.4	12.2	3.6	15.9
	6,8,1	107	35	3.8	48.6	3.1	12.3	3.4	12.7
	6,10,1	123	24	3.8	59.5	3.4	14.9	2.2	8.1
T, P, Tc, Pc, ω	6,2,1	17	33	5.4	83.8	4.2	19.3	4.3	15.7
	6,4,1	87	37	3.9	57.6	3.2	13.4	3.2	17.7
	6,6,1	103	6	3.6	52.2	2.5	10.6	1.9	11.0
	6,8,1	119	41	3.4	49.5	2.4	8.0	3.1	14.0
	6,10,1	135	24	2.7	39.8	2.4	7.4	1.7	4.9
T, P, Tc, Pc, ω, Zc	6,2,1	5	10	4.6	66.2	3.2	9.5	3.7	15.5
	6,4,1	99	13	4.2	52.7	52.7	3.2	3.3	11.4
	6,6,1	115	20	3.2	43.0	2.9	8.9	3.2	10.7
	6,8,1	131	41	3.0	37.5	2.4	8.9	1.9	7.5
	6,10,1	147	39	2.6	31.7	2.4	16.0	2.4	8.1

Tabla 4.7: **Extrapolación del modelo propuesto:** Resultados de la arquitectura $(5, 6, 8, 1)$ correspondiente al Caso 2 para la predicción para valores fuera del rango considerado en el proceso de entrenamiento.

Sistema	$T(K)$	Rango Entrenamiento	x_1	x_1 Predicción	$\Delta x\%_{Caso1}$	$\Delta x\%_{Caso2}$	$\Delta x\%_{Caso3}$
$R - 41 + (bmin)(BF4)$	283	0.021–0.513		0.637	0.3	4.2	2.9
$R - 32 + (bmin)(PF6)$	323	0.011–0.231		0.382	4.8	2.1	1.5
$R - 41 + (emin)(BE1)$	298	0.238–0.672		0.104	5.7	3.4	0.8
$R - 134a + (hmin)(BF4)$	323	0.076–0.574		0.071	2.7	1.6	0.5

Capítulo 5

Conclusión

En esta tesis se han considerado 642 datos experimentales de solubilidad de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos para ser sometidos al test de consistencia basado en la ecuación fundamental de Gibbs-Duhem empleando como modelo termodinámico la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja con regla de mezcla propuesta por Kwaak-Mansoori. Los resultados del test de consistencia agrupó los datos en tres categorías: i) datos declarados termodinámicamente consistentes (TC); ii) datos declarados no completamente consistentes (NCC) y, iii) datos declarados termodinámicamente inconsistentes (TI). Posteriormente, los datos experimentales de las mezclas binarias de gases refrigerantes y líquidos iónicos fueron consideradas para predecir la solubilidad para tres casos: Caso 1 entrenamiento y validación con datos declarados TC, Caso 2 entrenamiento y validación con datos declarados TC y NCC y, Caso 3 entrenamiento y validación mediante datos declarados TC, NCC y TI. Los resultados obtenidos permiten establecer la siguientes conclusiones:

- En la etapa de modelado con ecuación de estado de VPT/KM se reprodujo la presión de burbuja con desviaciones menores a 6,0 % para todos los conjuntos de datos considerados. Esto permite establecer a la EdE de VPT/KM como

una como una herramienta adecuada para modelar datos $(P - T - x_1)$ de mezclas binarias compuestas por gases refrigerantes y líquidos iónicos.

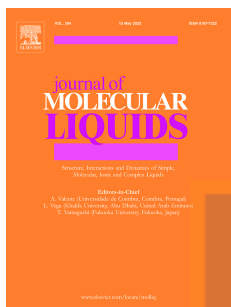
- Para el conjunto de datos considerados, el test de consistencia termodinámica de Gibbs-Duhem permitió declarar 61 isothermas como termodinámicamente consistentes, 20 isothermas como no completamente consistentes y 9 isothermas fueron declaradas como termodinámicamente inconsistentes.
- Para el Caso 1, se seleccionó a la arquitectura $(6, 6, 2, 1)$ con las variables de entrenamiento $(T - P - T_c - P_c - \omega - Z_c)$ como el modelo más simple con 83 parámetros. Con este modelo se obtuvieron desviaciones absolutas promedio de 2,8 %, 2,0 % y 2,3 % para los conjuntos de entrenamiento, validación y predicción respectivamente.
- Para el Caso 2, al incorporar los datos declarados NCC el conjunto de datos incrementó en un 40,3 %. El modelo más simple seleccionado corresponde a una arquitectura $(5, 6, 8, 1)$ con 119 parámetros. Las variables de entrenamiento consideradas son $(T - P - T_c - P_c - \omega)$. Las desviaciones absolutas promedio obtenidas fueron 3,9 %, 2,9 % y 3,1 % para el conjunto de entrenamiento, validación y predicción respectivamente.
- Para el Caso 3, al incorporar los datos declarados TI el conjunto de datos de incrementó en un 12,0 %. El modelo más simple encontrado corresponde a la arquitectura $(6, 6, 8, 1)$ con 131 parámetros y con las variables de entrenamiento $(T - P - T_c - P_c - \omega - Z_c)$. Las desviaciones absolutas promedio obtenidas con este modelo fueron 3,8 %, 3,1 % y 3,4 % para entrenamiento, validación y predicción respectivamente.

Por medio de los resultados presentados, se concluye que la incorporación de datos que no aprobaron el test de consistencia de Gibbs-Duhem (datos declarados

termodinámicamente inconsistentes) producen un aumento en las desviaciones en el conjunto de entrenamiento de un perceptrón multicapa. Este hallazgo es importante considerando el extenso uso de métodos basados en inteligencia artificial. Numerosos son los trabajos que reportan modelos de redes neuronales artificiales para la predicción de propiedades, donde los datos seleccionados para el proceso de entrenamiento no pasan por ningún estudio previo de su calidad. Esto se traduce en modelos que interpretan de manera errónea el comportamiento de los sistemas. El foco no sólo debe ponerse en los resultados de la predicción sino que también debe considerarse la confiabilidad de los datos seleccionados para la etapa de entrenamiento de la red neuronal artificial.

Por todo lo anterior, y considerando los hallazgos presentados en esta tesis, se propone el uso de datos declarados termodinámicamente consistentes (TC) y no completamente consistentes (NCC), mediante la ecuación fundamental Gibb-Duhem, para la predicción de la solubilidad de mezclas binarias de gases refrigerantes y líquidos iónicos empleando un perceptrón multicapa.

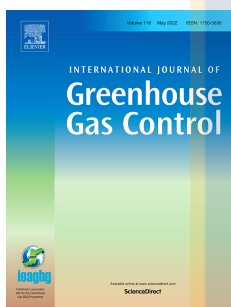
Publicaciones generadas en este trabajo de tesis



Título: Influence of thermodynamically inconsistent data on modeling the solubilities of refrigerants in ionic liquids using an artificial neural network.

Autores: Elías N. Fierro, Claudio A. Faúndez, Ariana S. Muñoz

Estado: Publicado



Título: Application of a Single Multilayer Perceptron model to predict the solubility of CO₂ in 33 different ionic liquids for gas removal processes.

Autores: Elías N. Fierro, Claudio A. Faúndez, Ariana S. Muñoz

Estado: Enviado

Apéndice A

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* [55], 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 [55]. La *ecuación fundamental* en términos de la energía será:

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 "

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (\text{A.0.1})$$

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[93]. Para ello recordemos que la propiedad de *homogeneidad* significa que:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j) = \lambda U(S, V, N_j) \quad (\text{A.0.2})$$

Donde λ es un *parámetro*. Derivando el lado izquierdo de A.0.2 con respecto al *parámetro* λ se tiene:

$$\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda S} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda V} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_j)}{\partial \lambda N_k} N_k = \lambda U(S, V, N_j) \quad (\text{A.0.3})$$

Donde $j, k = 1, 2, 3, \dots, r$. Evaluando en $\lambda = 1$ y utilizando las siguientes notaciones en A.0.3:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k} \right)_{S, V, N'} \quad (\text{A.0.4})$$

Se obtiene:

$$\boxed{U = TS - VP + \mu_k N_k \quad k = 1, 2, 3, \dots, r} \quad (\text{A.0.5})$$

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

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

$$0 = SdT - VdP + N_k d\mu_k \quad (\text{A.0.6})$$

Reordenando convenientemente se obtiene:

$$\boxed{N_k d\mu_k = -SdT + VdP} \quad (\text{A.0.7})$$

La expresión dada en A.0.7 es conocida como la *relación de Gibbs-Duhem*.



Apéndice B

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,

$$\begin{aligned}f_1^L &= f_1^V \\f_2^L &= f_2^V\end{aligned}\tag{B.0.1}$$

Debe cumplirse que,

$$\begin{aligned}T^L &= T^V \\P^L &= P^V\end{aligned}\tag{B.0.2}$$

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,

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \end{aligned} \quad (\text{B.0.3})$$

Luego, para el equilibrio de las fugacidades tendríamos:

$$\begin{aligned} f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^L, T, V^L) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^L, T, V^L) \end{aligned} \quad (\text{B.0.4})$$

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

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &= 1 \\ y_1 + y_2 &= 1 \end{aligned} \quad (\text{B.0.5})$$

Las ecuaciones B.0.3, B.0.4 y B.0.5 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:

$$\begin{aligned} P^V &= P^V(y_1, y_2, T, V^V) \\ P^V &= P^V(x_1, x_2, T, V^V) \\ f_1^L(x_1, P^L, T, V^L) &= f_1^V(y_1, P^L, T, V^L) \\ f_2^L(x_2, P^L, T, V^L) &= f_2^V(y_2, P^L, T, V^L) \end{aligned} \quad (\text{B.0.6})$$

Dada la complejidad de la EdE válidas para ambas fases, el sistema de ecuaciones B.0.6 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[94][93][95].

- 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 B.0.6 debemos expresar las fugacidades f_i^L y f_i^V a través de los coeficientes de fugacidad, según la definición:

$$\begin{aligned} f_i^L &= x_i \phi_i^L P \\ f_i^V &= y_i \phi_i^V P \end{aligned} \quad (\text{B.0.7})$$

de esta forma el sistema B.0.6 se reduce a:

$$\begin{aligned} P^L &= P^L(y_1, T, V^L) \\ P^L &= P^L(x_1, T, V^L) \end{aligned} \quad (\text{B.0.8})$$

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

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

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad (\text{B.0.9})$$

y

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \frac{PV^L}{n_T RT} \quad (\text{B.0.10})$$

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 B.0.8 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 gran importancia. En el desarrollo de esta tesis se utilizará la EdE de *Valderrama-Patel-Teja*.



Apéndice C

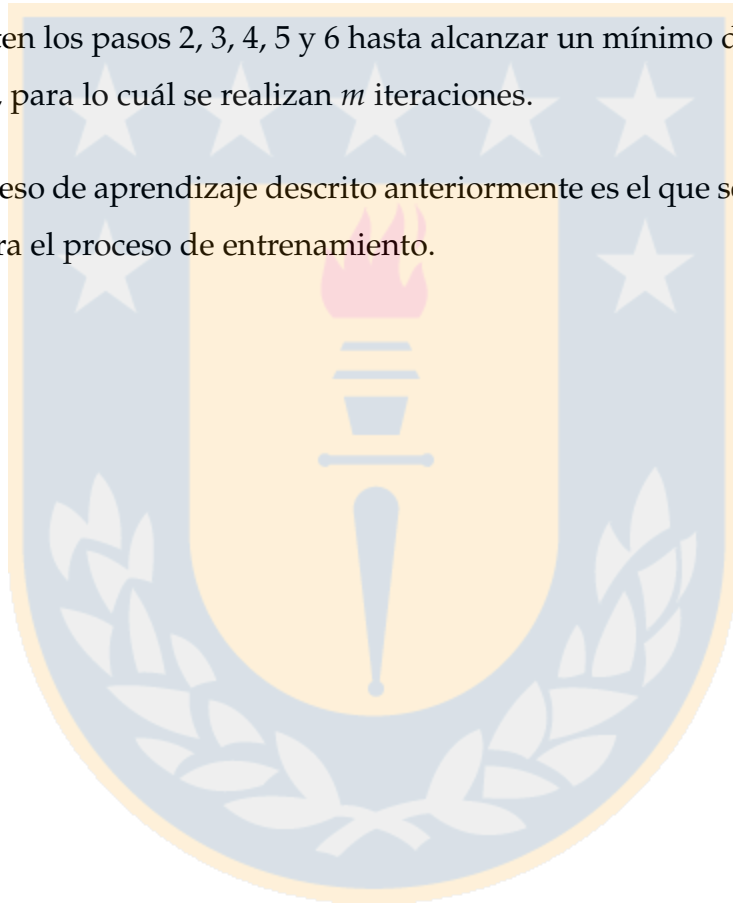
Procesos de aprendizaje del perceptrón multicapa

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:

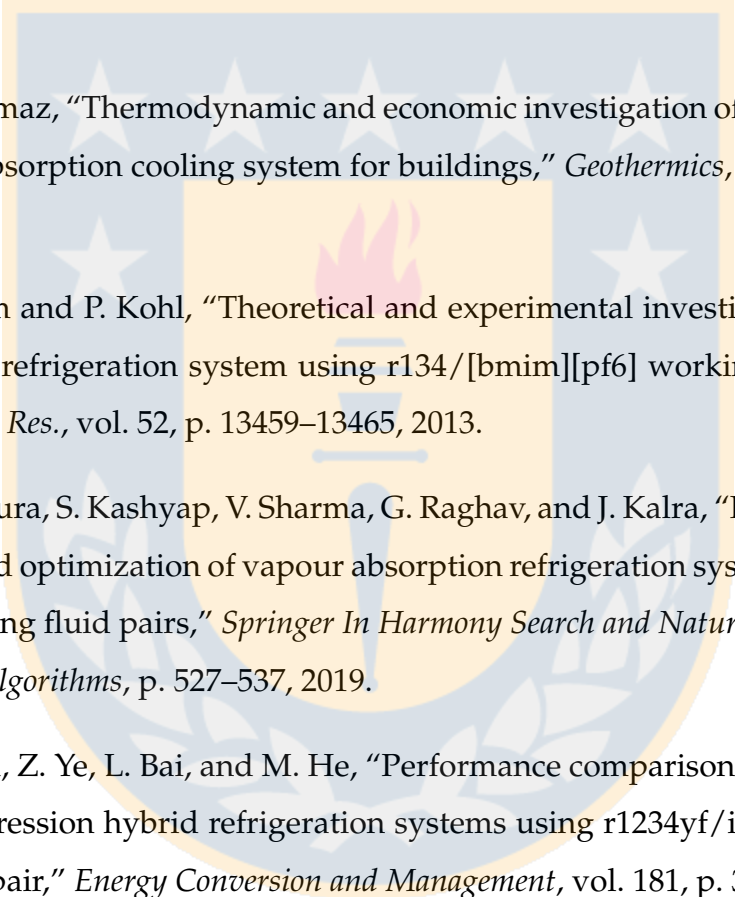
- 1- Se inicializan los pesos y los umbrales de la red. Generalmente esa inicialización es aleatoria y con valores alrededor del cero.
- 2- Se toma el patrón n del conjunto de entrenamiento, $(X(n), S(n))$, y se propaga hacia la salida de la red el vector de entrada $X(n)$ utilizando las relaciones vistas 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.



Bibliografía

- 
- [1] C. Yilmaz, "Thermodynamic and economic investigation of geothermal powered absorption cooling system for buildings," *Geothermics*, vol. 70, p. 239–248, 2017.
- [2] S. Kim and P. Kohl, "Theoretical and experimental investigation of an absorption refrigeration system using r134/[bmim][pf6] working fluid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, p. 13459–13465, 2013.
- [3] P. Kalura, S. Kashyap, V. Sharma, G. Raghav, and J. Kalra, "Performance analysis and optimization of vapour absorption refrigeration system using different working fluid pairs," *Springer In Harmony Search and Nature Inspired Optimization Algorithms*, p. 527–537, 2019.
- [4] X. Liu, Z. Ye, L. Bai, and M. He, "Performance comparison of two absorption-compression hybrid refrigeration systems using r1234yf/ionic liquid as working pair," *Energy Conversion and Management*, vol. 181, p. 319–330, 2019.
- [5] A. Papadopoulos, A. Kyriakides, P. Seferlis, and I. Hassan, "Absorption refrigeration processes with organic working fluid mixtures-a review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 109, p. 239–270, 2019.

- [6] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, W. Wu, and N. Nie, "A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, p. 47–68, 2014.
- [7] H. Ariyadi and A. Coronas, "Absorption capacity of ammonia into ionic liquids for absorption refrigeration applications," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 745 (3), p. 032105, 2016.
- [8] M. Wang, T. Becker, W. B. Chouten, T. Vlugt, and C. Ferreira, "Ammonia/ionic liquid based double-effect vapor absorption refrigeration cycles driven by waste heat for cooling in fishing vessels, energy conversion and management," *Energy conversion and management*, vol. 174, p. 824–843, 2018.
- [9] D. Moreno, V. Ferro, J. d. Riva, R. Santiago, C. Moya, M. Larriba, and J. Palomar, "Absorption refrigeration cycles based on ionic liquids: Refrigerant/absorbent selection by thermodynamic and process analysis," *Applied Energy*, vol. 213, p. 179–194, 2018.
- [10] W. Wu, M. Leung, Z. Ding, H. Huang, Y. Bai, L. Deng, and J. Palomar, "Comparative analysis of conventional and low-gwp refrigerants with ionic liquid used for compression-assisted absorption cooling cycles," *Applied Thermal Engineering*, p. 115145, 2020.
- [11] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, "Solubility and diffusivity of hydrofluorocarbons in room-temperature ionic liquids," *AIChE journal*, vol. 52, no. 3, pp. 1205–1219, 2006.
- [12] M. B. Shiflett and A. Yokoseki, "Gaseous absorption of fluoromethane, fluoroethane, and 1, 1, 2, 2-tetrafluoroethane in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 45, no. 18, pp. 6375–6382, 2006.

- [13] M. B. Shiflett, M. A. Harmer, C. P. Junk, and A. Yokozeki, "Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquids," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 51, no. 2, pp. 483–495, 2006.
- [14] M. B. Shiflett and A. Yokozeki, "Binary vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibria of hydrofluorocarbons (hfc-125 and hfc-143a) and hydrofluoroethers (hfe-125 and hfe-143a) with ionic liquid [emim][tf2n]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 53, no. 2, pp. 492–497, 2008.
- [15] J. Kumelan, Á. Pérez-Salado Kamps, D. Tuma, A. Yokozeki, M. B. Shiflett, and G. Maurer, "Solubility of tetrafluoromethane in the ionic liquid [hmim][tf2n]," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 10, pp. 3040–3047, 2008.
- [16] L. Dong, D. Zheng, G. Sun, and X. Wu, "Vapor–liquid equilibrium measurements of difluoromethane+[emim] otf, difluoromethane+[bmim] otf, difluoroethane+[emim] otf, and difluoroethane+[bmim] otf systems," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 56, no. 9, pp. 3663–3668, 2011.
- [17] X. Liu, M. He, N. Lv, X. Qi, and C. Su, "Solubilities of r-161 and r-143a in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 388, pp. 37–42, 2015.
- [18] X. Liu, N. Lv, C. Su, and M. He, "Solubilities of r32, r245fa, r227ea and r236fa in a phosphonium-based ionic liquid," *Journal of molecular Liquids*, vol. 218, pp. 525–530, 2016.
- [19] D. L. Minnick and M. B. Shiflett, "Solubility and diffusivity of bromodifluoromethane (halon-1201) in imidazolium ionic liquids:[c2c1im][tf2n],[c4c1im][bf4], and [c4c1im][pf6]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 65, no. 7, pp. 3277–3286, 2020.

- [20] H. A. Behrooz and R. B. Boozarjomehry, "Prediction of limiting activity coefficients for binary vapor-liquid equilibrium using neural networks," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 433, pp. 174–183, 2017.
- [21] M. Lashkarbolooki, A. Z. Hezave, and M. Bayat, "Thermal diffusivity of hydrocarbons and aromatics: Artificial neural network predicting model," *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 31, no. 3, pp. 621–627, 2017.
- [22] M. Zoubeik, M. Mohamedali, and A. Henni, "Experimental solubility and thermodynamic modeling of co₂ in four new imidazolium and pyridinium-based ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 419, pp. 67–74, 2016.
- [23] M. Wang, T. M. Becker, and C. A. I. Ferreira, "Assessment of vapor–liquid equilibrium models for ionic liquid based working pairs in absorption cycles," *International Journal of Refrigeration*, vol. 87, pp. 10–25, 2018.
- [24] W.-D. Wu, J. Wu, Y. Hou, L. Su, and H. Zhang, "Predicting co₂ solubility in imidazole ionic liquids for use in absorption refrigeration systems by using the group contribution equation of state method," *International Journal of Thermophysics*, vol. 38, no. 9, pp. 1–14, 2017.
- [25] Y. Dong, S. Huang, Y. Guo, and Z. Lei, "Cosmo-unifac model for ionic liquids," *AIChE Journal*, vol. 66, no. 1, p. e16787, 2020.
- [26] J. E. MORA R, C. PEREZ T, F. F. GONZALEZ N, and J. DE DIOS OCAMPO D, "Thermodynamic properties of refrigerants using artificial neural networks," *International journal of refrigeration*, vol. 46, pp. 9–16, 2014.
- [27] H. Yılmaz, A. Şencan Şahin, and R. Selbaş, "An estimation of thermodynamic properties of hydrocarbon refrigerants," *International journal of green energy*, vol. 11, no. 5, pp. 500–526, 2014.

- [28] C. A. Faundez, F. A. Quiero, and J. O. Valderrama, "Correlation of solubility data of ammonia in ionic liquids for gas separation processes using artificial neural networks," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 11, pp. 1094–1101, 2014.
- [29] F. Fotoohi, S. Amjad-Iranagh, K. Golzar, and H. Modarress, "Predicting pure and binary gas adsorption on activated carbon with two-dimensional cubic equations of state (2-d eoss) and artificial neural network (ann) method," *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 54, no. 3, pp. 281–302, 2016.
- [30] A. Najafi-Marghmaleki, A. Barati-Harooni, and M. R. Khosravi-Nikou, "Accurate modeling of vapor–liquid equilibria of binary mixtures of refrigerants using intelligent models," *International Journal of Refrigeration*, vol. 93, pp. 65–78, 2018.
- [31] N. Azizi, M. Rezakazemi, and M. M. Zarei, "An intelligent approach to predict gas compressibility factor using neural network model," *Neural Computing and Applications*, vol. 31, no. 1, pp. 55–64, 2019.
- [32] M. Farzaneh-Gord, B. Mohseni-Gharyehsafa, A. Arabkoohsar, M. H. Ahmadi, and M. A. Sheremet, "Precise prediction of biogas thermodynamic properties by using ann algorithm," *Renewable Energy*, vol. 147, pp. 179–191, 2020.
- [33] C. A. Faúndez, R. A. Campusano, and J. O. Valderrama, "Misleading results on the use of artificial neural networks for correlating and predicting properties of fluids. a case on the solubility of refrigerant r-32 in ionic liquids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 112009, 2020.
- [34] M. Lashkarbolooki, Z. S. Shafipour, A. Z. Hezave, and H. Farmani, "Use of artificial neural networks for prediction of phase equilibria in the binary system containing carbon dioxide," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 75, pp. 144–151, 2013.

- [35] A. R. Bahmani, F. Sabzi, and M. Bahmani, "Prediction of solubility of sulfur dioxide in ionic liquids using artificial neural network," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 211, pp. 395–400, 2015.
- [36] H. Mokarizadeh, S. Atashrouz, H. Mirshekar, A. Hemmati-Sarapardeh, and A. M. Pour, "Comparison of lssvm model results with artificial neural network model for determination of the solubility of so2 in ionic liquids," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 304, p. 112771, 2020.
- [37] A. Muhlbauer, *Phase Equilibria: Measurement & Computation*. CRC press, 1997.
- [38] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'connell *et al.*, *The properties of gases and liquids*. Mcgraw-hill New York, 2001, vol. 5.
- [39] C. A. Faúndez, L. A. Barrientos, and J. O. Valderrama, "Modeling and thermodynamic consistency of solubility data of refrigerants in ionic liquids," *International journal of refrigeration*, vol. 36, no. 8, pp. 2242–2250, 2013.
- [40] J. O. Valderrama, C. A. Faúndez, and J. F. Díaz-Valdés, "Equation of state dependency of thermodynamic consistency methods. application to solubility data of gases in ionic liquids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 449, pp. 76–82, 2017.
- [41] J. O. Valderrama, C. A. Faúndez, and R. Campusano, "An overview of a thermodynamic consistency test of phase equilibrium data. application of the versatile vpt equation of state to check data of mixtures containing a gas solute and an ionic liquid solvent," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 131, pp. 122–132, 2019.
- [42] M. Mashayekhi, H. Sakhaeinia, and M. Shokouhi, "Analysis of thermodynamic consistency behavior of co2 solubility in some associating solvents," *International Journal of Thermophysics*, vol. 41, no. 1, pp. 1–28, 2020.

- [43] A. Saali, M. Shokouhi, H. Sakhaeinia, and N. Kazemi, "Thermodynamic consistency test of vapor–liquid equilibrium data of binary systems including carbon dioxide (CO₂) and ionic liquids using the generic Redlich–Kwong equation of state," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 383–404, 2020.
- [44] M. Zamora, *Termo I: Un estudio de los sistemas Termodinámicos*, 1st ed. Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 1998.
- [45] G. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, 2nd ed. McGraw Hill, New York, Toronto, London, 1961.
- [46] I. Martínez, *Termodinámica básica y aplicada*, 1st ed. Editorial Dossat, Madrid, España, 1992.
- [47] G. Hefter and R. Tomkins, *The experimental determination of solubilities*, 1st ed. John Wiley and Sons LTD, 2003.
- [48] H. Freiser and G. Nancollas, *Compendium of Analytical Nomenclature*, 1st ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- [49] W. van and P. Puomi, "Environmental and solubility issues related to novel corrosion control," *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, vol. 183, pp. 113–136, 2007.
- [50] E. Estrada, E. Delgado, and Y. Simón-Manso, "Modeling the solubility in water of environmentally important organic compounds," *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, vol. 183, pp. 17–32, 2007.
- [51] C. Magalhaes and F. Williams, "Apatite group minerals: Solubility and environmental remediation," *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, vol. 183, pp. 327–340, 2007.

- [52] A. Jalili, M. Rahmati-Rostami, C. Ghotbi, M. Hosseini-Jenab, and A. Ahmadi, "Solubility of H₂S in ionic liquid (bmin)(pf₆), (bmin)(pf₄) and (bmin)(tf₂n)," *American Chemical Society*, vol. 54, pp. 1844–1849, 2009.
- [53] E. Guggenheim, *Thermodynamics*, 4th ed. North-Holland, Amsterdam, 1959.
- [54] W. Gibbs, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3rd ed. Publisher by the academy, 1874.
- [55] J. Biel, *Curso sobre el formalismo y los métodos de la Termodinámica*, 1st ed. Editorial Reverté, España, 1998.
- [56] A. Salvador, "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: Un nuevo medio para las reacciones químicas," *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.*, vol. 102, pp. 79–90, 2008.
- [57] M. Lancaster, "Green chemistry: A introductory text," *Royal Society of Chemistry*, pp. 163–168, 2002.
- [58] L. Blanchard, Z. Gu, and J. Brennecke, "High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ system," *J. Phys. Chem. B.*, vol. 105, pp. 2437–2444, 2001.
- [59] D. Eike, J. Brennecke, and E. Maginn, "Predicting melting point of quaternary ammonium ionic liquids," *Green Chemistry*, vol. 15, pp. 323–328, 2003.
- [60] D. L. Minnick and M. B. Shiflett, "Solubility and diffusivity of chlorodifluoromethane in imidazolium ionic liquids: [emim][tf₂n], [bmim][bf₄], [bmim][pf₆], and [emim][tfes]," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 25, pp. 11 072–11 081, 2019.
- [61] W. Ren and A. M. Scurto, "Phase equilibria of imidazolium ionic liquids and the refrigerant gas, 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R-134a)," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 286, no. 1, pp. 1–7, 2009.

- [62] X. Liu, M. He, N. Lv, X. Qi, and C. Su, "Vapor–liquid equilibrium of three hydrofluorocarbons with [hmim][tf2n]," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 60, no. 5, pp. 1354–1361, 2015.
- [63] X. Liu, P. Pan, and M. He, "Vapor-liquid equilibrium and diffusion coefficients of r32+[hmim][fep], r152a+[hmim][fep] and r161+[hmim][fep]," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 253, pp. 28–35, 2018.
- [64] Y. Sun, Y. Zhang, G. Di, X. Wang, J. M. Prausnitz, and L. Jin, "Vapor–liquid equilibria for r1234ze (e) and three imidazolium-based ionic liquids as working pairs in absorption–refrigeration cycle," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 63, no. 8, pp. 3053–3060, 2018.
- [65] J. Valderrama and P. Robles, "Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 4, pp. 1338–1344, 2007.
- [66] J. O. Valderrama, L. A. Forero, and R. E. Rojas, "Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. update and a new consistency test," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51, no. 22, pp. 7838–7844, 2012.
- [67] A. Lydersen, "Estimation of critical properties of organic compounds," *Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep.* 3, 1955.
- [68] K. G. Joback and R. C. Reid, "Estimation of pure-component properties from group-contributions," *Chemical Engineering Communications*, vol. 57, no. 1-6, pp. 233–243, 1987.
- [69] J. Valderrama and V. Álvarez, "A versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas–liquid mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, p. 149–159, 2014.

- [70] A. Mohammadi, A. Eslamimanesh, and D. Richon, "Wax solubility in gaseous system: Thermodynamic consistency test of experimental data," *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 4731–4740, 2011.
- [71] 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*, pp. 93–102, 2006.
- [72] 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*, p. 33–38, 2013.
- [73] A. Blanco, "Análisis del equilibrio líquido-vapor a 141,3 kpa de mezclas binarias que contienen metanol con n-alcanos y con esteres alcalinos," Ph.D. dissertation, Universidad de la Palmas de gran Canaria, 1997.
- [74] J. Valderrama and J. Zavaleta, "21 congreso internacional de ingeniería química, lima, Perú," 1997.
- [75] J. Martín, "Cubic equation of state-which?" *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 18, pp. 81–97, 1979.
- [76] D. Peng and D. Robinson, "A new two constant equation of state," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 15, pp. 59–64, 1976.
- [77] J. Valderrama, "A generalized patel-teja equation of state for polar and non-polar fluids and their mixtures," *J. of Chem. Eng. Japan*, vol. 23, pp. 87–91, 1990.
- [78] R. Sandoval and R. Bazúa, "Reglas de mezclado para ecuaciones cúbicas," *Tecnol. ciencia Ed.*, vol. 5(1), pp. 39–44, 1990.

- [79] 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*, vol. 3, pp. 255–271, 1979.
- [80] 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.
- [81] D. Wong and S. Sandler, "A theoretically correct mixing rule equation of state," *A. I. Ch. E. J.*, vol. 38, pp. 671–700, 1992.
- [82] T. Kwak and G. Mansoori, "Van der waals mixing rules for cubic equations of state. application for supercritical fluid extraction modeling," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, pp. 1303–1309, 1986.
- [83] P. Isasi, *Redes neuronales artificiales: Un enfoque práctico*, 1st ed. Random House Publishing Group, 1997.
- [84] E. Kandel and T. Schwartz, J.H. and Jessell, *Principles of Neural Science*, 4th ed. McGraw-Hill, New York, 2000.
- [85] P. McCulloch and W. Pitts, "A logical calculus of the idea immanent in nervous activity," *Bolletin of mathematical Biophysics*, 1943, volume =.
- [86] F. Rosenblatt, *The perceptron: A perceivig and recognicig automation*, Technical Report VG-1196-G-1 Cornell Aeronautical Laboratory, 1957.
- [87] M. Minsky and S. Papert, *Perceptrons: An introduction to computational geometry*, 1st ed. The MIT Press, Massachusetts, 1969.
- [88] D. Rumelhart, G. Hinton, and R. Williams, "Learning representations by back-propagating errors," *Nature*, pp. 533–536, 1986.

- [89] M. Minsky and S. Papert, *Parallel Distributed Processing, chapter Learning representation by back-propagating*, 1st ed. The MIT Press, Massachusetts, 1986.
- [90] 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.
- [91] C. A. Faúndez, E. N. Fierro, and J. O. Valderrama, "Solubility of hydrogen sulfide in ionic liquids for gas removal processes using artificial neural networks," *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 4, no. 1, pp. 211–218, 2016.
- [92] E. N. Fierro, C. A. Faúndez, and A. S. Muñoz, "Influence of thermodynamically inconsistent data on modeling the solubilities of refrigerants in ionic liquids using an artificial neural network," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 337, p. 116417, 2021.
- [93] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler, and E. Gomez, *Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 1st ed. Prentice Hall PTR New Jersey, 1999.
- [94] D. Levine, *Fisicoquímica, Quinta Edición*, 5th ed. Editorial Mc Graw Hill, 2003.
- [95] H. Callen, *Termodinámica: Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y la termodinámica irreversible*, 1st ed. Editorial AC, 1981.