



ALGORITMOS GENÉTICOS EN EL ESTUDIO DE LÍQUIDOS IÓNICOS PARA ENFRIAMIENTO SOLAR

GENETIC ALGORITHMS IN STUDYING OF IONIC LIQUIDS FOR SOLAR COOLING

Yair Castro García ^{*1}, Rafael Enrique Cabanillas López ¹, Josefa García Sánchez ²

¹ Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 83000, México.

² Depto. de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales, Univ. de Vigo, 36310, Vigo. España.

RESUMEN

Se conjugó el modelo PC-SAFT y la Teoría de Fricción (PC-SAFT+f-theory) a través de las presiones atractiva y repulsiva moleculares para modelar el comportamiento de fases densimétrico y viscosimétrico de los compuestos puros 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) que actúa como refrigerante y el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [C₄m][PF₆] como absorbente. El conjunto de parámetros del modelo PC-SAFT+f-theory se optimizó usando algoritmos genéticos. Se comparó la densidad calculada con datos experimentales y se estudiaron los coeficientes de fricción en la viscosidad. Los resultados muestran que los Algoritmos Genéticos son métodos potentes para la optimización del conjunto de parámetros del modelo PC-SAFT + Teoría de fricción permitiendo la correlación/predicción del equilibrio de fases y del comportamiento volumétrico de fluidos de trabajo en sistemas de enfriamiento por absorción activados con energía solar.

Palabras Clave: Algoritmos genéticos, líquidos iónicos, enfriamiento.

ABSTRACT

PC-SAFT model and the Theory of Friction (PC-SAFT + f-theory) were conjugated through molecular attractive and repulsive pressures to model the viscosimetric and densimetric phases behavior of pure compounds 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) as the coolant and the ionic liquid 1-butyl-methylimidazolium hexafluorophosphate-3 [C₄m][PF₆] as absorbent. The set of parameters PC-SAFT + f-theory models were optimized using Genetic Algorithms. The calculated density was compared with experimental data and the friction coefficients in the viscosity are studied. The results showed that genetic algorithms are powerful methods to optimize parameter sets of PC-SAFT + Theory friction allowing the correlation/prediction of phase equilibria and volumetric behavior of working fluids in absorption cooling systems activated by solar energy.

Keywords: Genetic algorithms, ionic liquids, cooling.

INTRODUCCIÓN

Debido a la crisis energética en la década de 1970, se ha puesto atención al cuidado y uso de la energía. Los sistemas de enfriamiento por absorción aprovechan la propiedad que puede tener alguna combinación de fluido de

trabajo compuesto por dos sustancias, una para absorber (absorbente) a otra (refrigerante). Además, estos sistemas pueden utilizar energía solar como fuente motriz para lograr su objetivo contribuyendo, así, significativamente al ahorro de energía eléctrica.

Los líquidos iónicos (LIs) se encuentran en reciente estudio y se consideran una alternativa verde porque son candidatos potenciales para uso en dichos sistemas de enfriamiento, ya que actúan como absorbentes para múltiples refrigerantes, además de que trabajan adecuadamente con la energía solar para lograr una presión de vapor casi despreciable dentro de dichos sistemas, también se pueden combinar con una gran variedad de refrigerantes, pueden disminuir significativamente los inconvenientes tóxicos, corrosivos y la complejidad de corrientes en ciclos. Actualmente, los estudios se están haciendo sobre una amplia variedad de combinaciones entre aniones y cationes, por lo que se incrementa rápidamente el número de LIs. García *et al.*, 2008, modelaron con PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) el comportamiento de las densidades en estado saturado y comprimido de las mezclas CO₂-polialquilenglicol (PAG) y CO₂-poliolester (POE) para usarse en sistemas de compresión. La información experimental se representa satisfactoriamente con el modelo y se utiliza para predecir el comportamiento de fases de las mezclas de CO₂ con los aceites lubricantes PAG o POE. Currás *et al.*, 2011, presentan el análisis de un fluido de trabajo aplicado a sistemas de refrigeración por absorción en donde un LI es el absorbente y TFE el refrigerante. La información obtenida de los datos experimentales se utiliza para estudiar la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión térmica isobárica en función de la temperatura, presión y composición. Villanueva *et al.*, 2013, investigaron la estabilidad térmica de tres líquidos iónicos con el mismo anión, realizando un análisis termogravimétrico para considerar su aplicación como absorbentes en sistemas de absorción. Evaluaron la descomposición térmica y el límite inferior y superior del tiempo de trabajo de los LIs con la finalidad de mostrar su envejecimiento para usarse como absorbentes. Ayou *et al.*, 2014, realizaron un análisis en el que efectúan un estudio termodinámico de un ciclo de absorción de simple efecto y otro de doble etapa, utilizando pares compuestos por líquidos iónicos como absorbentes y TFE como refrigerante. Los resultados muestran que los pares de trabajos basados en líquidos iónicos son factibles para reemplazar al par de trabajo H₂O-LiBr, además

de que supera el intervalo de funcionamiento de los ciclos bajo diferentes condiciones de operación. En el trabajo de Curras *et al.*, 2014, consideran que la combinación de fluidos de trabajo compuestos por TFE + LIs constituyen una nueva posibilidad como refrigerante/absorbente para utilizarse en sistemas de refrigeración y calentamiento. Estudiaron el comportamiento volumétrico con la finalidad de estimar su potencial para ser usados en absorción. En el trabajo de Salgado *et al.*, 2014, se determinan las viscosidades para diferentes mezclas en el rango de temperatura 278.15 a 333.15 K bajo presión atmosférica.

A pesar de los estudios teóricos y experimentales, se considera que la falta de conocimiento de cómo puede afectar la estructura de los LIs a las propiedades físico-químicas es una limitante importante para su aplicación. En este contexto, se presenta un estudio de las propiedades termofísicas de los compuestos puros TFE que actúa como refrigerante y del LI *1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato* [C_4H_9N][PF_6] como absorbente. La finalidad es obtener conocimiento que ayude a comprender la estructura del fluido y las interacciones moleculares, de tal forma que sea la base para mejorar los modelos termodinámicos que representan el comportamiento de los LIs en sus aplicaciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Modelo PC-SAFT

La teoría PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) desarrollada por Gross y Sadowski, 2001 permite predecir las propiedades termodinámicas de los LIs y otros compuestos en estado puro/mezcla. Las interacciones moleculares se explican con base a una división del potencial en una parte atractiva y otra repulsiva. z es el factor de compresibilidad (1), en donde z^{id} es la contribución de gas ideal, z^{hc} es la contribución de cadena rígida, y z^{disp} y z^{assoc} son las contribuciones de las fuerzas dispersivas y de asociación.

$$z = z^{id} + z^{hc} + z^{disp} + z^{assoc} \quad (1)$$

Los tres primeros términos dependen de tres parámetros moleculares puros (m , σ_{ii} y ϵ_{ii}) que representan el número de segmentos, el diámetro del segmento y la energía dispersiva por segmento, respectivamente. Con respecto a la contribución debido a la asociación, son dos los parámetros que determinan la asociación: la energía de asociación (ϵ^{AiBi}) y el volumen efectivo de asociación (κ^{AiBi}). i y j son los sitios de asociación del componente puro.

Teoría de Fricción

La Teoría de Fricción (*f-Theory*), desarrollada por Quiñones-Cisneros *et al.*, 2000, usa el concepto de la presión atractiva y repulsiva propuesta por Van der Waals en su ecuación de estado para modelar la viscosidad de compuestos puros y mezclas. Los autores establecen que la viscosidad total es una suma de los términos del gas ideal y del término residual de fricción. El término de gas ideal es despreciado

debido a que el presente trabajo se enfoca a líquidos densos, por lo tanto, solamente se considera el término residual de fricción (η_r), que es función de la presión atractiva y repulsiva presentes en la ecuación (2), en donde η_a y η_r son las contribuciones atractiva y repulsiva para la presión termodinámica, κ_a y κ_r son los parámetros de fricción que dependen de la temperatura, los cuales se optimizan utilizando datos experimentales de viscosidad a diferentes temperaturas.

$$\eta_r = \kappa_r p_r + \kappa_a p_a \quad (2)$$

Algoritmos Genéticos

Se necesitan cinco parámetros para aplicar el modelo PC-SAFT en los compuestos puros cuando se tiene en cuenta la asociación y dos parámetros para aplicar la Teoría de Fricción. Todos los rangos en los que toman valores cada uno de los parámetros son diferentes en el campo de los valores reales y se desconocen sus respectivos límites superiores e inferiores. En tales condiciones se conforma un espacio de soluciones amplio en el que existe la posibilidad de contar con varias combinaciones (óptimos locales) de valores que pueden tomar los parámetros considerando hasta seis cifras decimales. El objetivo es encontrar la combinación óptima global que genere una desviación relativa al cuadrado porcentual mínima.

Los Algoritmos Genéticos (AGs) presentados por Holland 1975, son métodos que se utilizan para resolver problemas de optimización y se basan en el proceso evolutivo de los organismos. En la Figura 1 se ilustra la secuencia del AG estándar que se aplica para optimizar los parámetros de ambos modelos. Se utiliza la representación real y la población es de 100 individuos. La función de evaluación es la desviación relativa al cuadrado porcentual que ayuda a minimizar la diferencia entre los valores experimentales y los encontrados por los AGs (calculados): en donde η_{exp} y η_{calc} son cada uno de los puntos experimentales, η_{calc} es el punto calculado, siendo esta $ARD\% \leq [0.01, 0.001]$. Para identificar a los individuos que se cruzan se aplica el operador de selección por torneo binario, y enseguida se aplica elitismo para conservar al individuo con mayor aptitud de todas las generaciones iteradas hasta el momento. En el caso de que se detecte convergencia prematura, se aplica diversidad conservando 10% de la población con individuos intactos, 60% de los individuos se sustituyen con nuevos generados como en la población inicial y el 30% restante se sustituyen con el individuo reservado de mayor aptitud. En el cruzamiento se aplica el cruce intermedio con probabilidad 0.8, en donde se consideran dos padres η_1 y η_2 que se cruzan en la posición η , para generar dos hijos η_3 y η_4 , con $\eta = \eta_1 + (\eta_2 - \eta_1) \cdot r$. Se aplica el operador de mutación uniforme con probabilidad 0.002, en donde se muta a un individuo con una distribución uniforme en η , donde η_{min} y η_{max} definen los rangos mínimos y máximos de la variable η , generando η_{new} . Si se cumple el criterio de paro, termina el proceso evolutivo y se entrega el mejor individuo que contiene los parámetros optimizados del modelo PC-SAFT o de la Teoría de Fricción, si no, se reemplaza a la generación anterior con la actual para proseguir con el proceso evolutivo para efectuar una generación más.

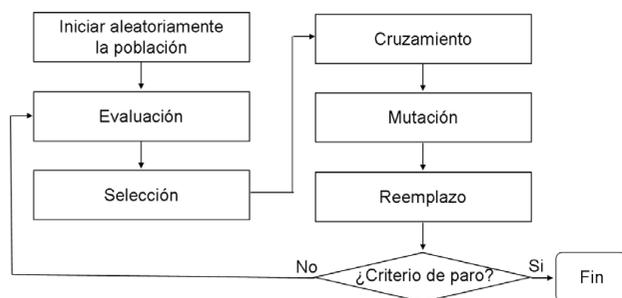


Figura 1. Diagrama de flujo del AG estándar utilizado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se observa que la densidad modelada de los compuestos puros 2,2,2-trifluoroetanol (TFE) y el LI 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato [C₁C₄im][PF₆] siguen la misma tendencia de la experimental reportada por Kobashi y Nagashima (1985) y por Harris *et al.*, (2005), respectivamente. La desviación relativa al cuadrado porcentual que existe bajo diferentes temperaturas, en el rango de [0.02, 5.93] para el TFE y [0.004, 1.28] para el LI, se debe a la dificultad para encontrar la combinación de valores óptimos globales de los cinco parámetros que pertenecen al modelo PC-SAFT, además de que se considera baja rigurosidad utilizada en la función de evaluación. Dichas desviaciones encontradas en la densidad se consideran aceptables para que se permita aplicar el modelo PC-SAFT en el estudio de LIs.

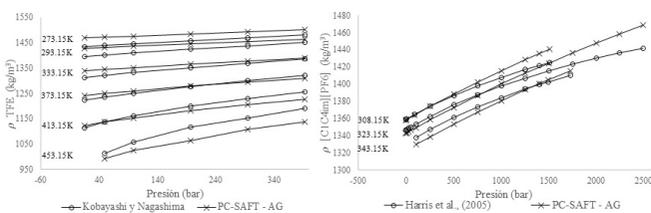


Figura 2. Comparación entre la Densidad experimental y calculada con PC-SAFT - AG.

Figure 2. Comparison between experimental and calculated (PC-SAFT - AG) density.

Es interesante estudiar el comportamiento de los parámetros de fricción al conjugar ambos modelos a través de la presión atractiva y repulsiva. La Figura 3 muestra la tendencia de los coeficientes de fricción para cada compuesto puro en función de la temperatura inversa reducida. El comportamiento entre ambos compuestos es opuesta y de menor rango para el TFE. El compuesto [C₁C₄im][PF₆] presenta un comportamiento más complejo en donde cambia de negativo a positivo alrededor de . Para ambos compuestos se encuentra una excelente correlación de para el TFE y para el [C₁C₄im][PF₆].

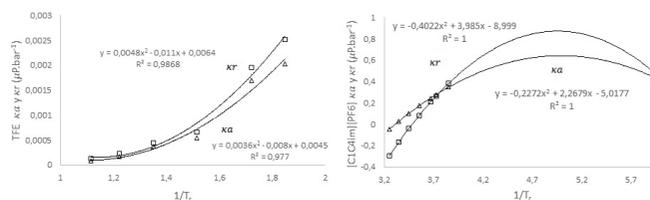


Figura 3. Correlación de las constantes de fricción obtenida con F-Theory – AG.

Figure 3. Correlation of friction constants obtained with F-Theory – AG.

CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los algoritmos genéticos optimizan satisfactoriamente el conjunto de parámetros de las teorías PC-SAFT y de fricción cuando se modelan compuestos puros bajo diferentes condiciones de temperatura-presión. Esto permite que se modelen y estudien las propiedades termofísicas de los fluidos de trabajo que contemplan a los líquidos iónicos como candidatos potenciales en el uso de sistemas de enfriamiento por absorción y que trabajan con energía solar. Se pretende extender el estudio para los cationes: [bmin]⁺ (1-butil-3-metilimidazolio), [emim]⁺ (1-etil-3-metilimidazolio) con los aniones más usuales: PF₆ (Hexafluorofosfato), BF₄ (Tetrafluoroborato).

REFERENCIAS

Ayou, D., Currás, M., Salavera, D., García, J., Bruno, J. y Coronas, A. 2014. Performance analysis of absorption heat transformer cycles using ionic liquids based on imidazolium cation as absorbents with 2,2,2-trifluoroethanol as refrigerant. *Energy Conversion and Management*. 84: 512-523.

Currás, M. R., Pascale, H. A., Pádua, A. H., Costa, G. M. F. y García, J. 2014. High-Pressure Densities of 2,2,2-Trifluoroethanol + Ionic Liquid Mixtures Useful for Possible Applications in Absorption Cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53: 10791–10802.

García, J., Paredes, X., y Fernández, J. 2008. Modeling of phase behavior and volumetric behavior of several binary systems containing carbon dioxide and lubricants for transcritical refrigeration systems. *The Journal of Supercritical Fluids*. 45: 261-271.

Gross, J., Sadowski, G. 2001. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 1244-1260.

Harris, K. R., Woolf, L. A. y Kanakubo, M. 2005. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Chem. Eng. Data*, 50: 1777-1782.

Holland, J. H. 1975. *Adaptation in natural and artificial systems*. University of Michigan Press. Ann Arbor, MI.

Kobayashi, K. y Nagashima, A. 1985. Measurement of Viscosity of Trifluoroethanol and its Aqueous Solutions under High Pressure. *Bulletin of JSME*. V. 28, No. 41, 1453-1458.

Quiñones-Cisneros, S. E., Zérberg-Mikkelsen, C. K. y Stenby, E. H. 2000. The friction theory (f-theory) for viscosity modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 169: 249-276.

Ríos-Currás, M., Vijande, J., Piñeiro, M., Lugo L., Salgado, J. y García J. 2011. Behaviour of the Environmentally Compatible Absorbent 1-Butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate

with 2,2,2-Trifluoroethanol: Experimental Densities at High Pressures and Modeling of PVT and Phase Equilibria Behaviour with PC-SAFT EoS. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50: 4065-4076.

Salgado, J., Regueira, T., Lugo, L., Vijande, J., Fernández, J. y García, J. 2014. Density and viscosity of three(2,2,2-trifluoroethanol+1-butyl-3-methylimidazolium) ionic liquid

binary systems. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 70: 101-110.

Villanueva, M., Parajó, J.J., Sánchez, P. B., García J. y Salgado J. 2015. Liquid Range Temperature of Ionic Liquids as Potential Working Fluids for Absorption Heat Pumps. *J. Chem. Thermodyn.* 91: 127-135.