

## APLICACIÓN DEL MÉTODO DE OPTIMIZACIÓN DE RECOCIDO SIMULADO EN LA REGRESIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Adrián BONILLA-PETRICIOLET\*, María Guadalupe LIRA-PADILLA y Carlos A. SOTO-BECERRA

Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. Adolfo López Mateos 1801, Aguascalientes 20256 Ags.\*petriciolet@hotmail.com. Tel./Fax: (449) 9105002 ext. 127

*(Recibido agosto 2005, aceptado octubre 2005)*

Palabras clave: recocido simulado, regresión no lineal de parámetros, adsorción

### RESUMEN

El ajuste de parámetros en modelos termodinámicos, entre ellos las isotermas de adsorción, es un problema multivariable y no lineal que puede presentar diversos óptimos locales. Generalmente los métodos de optimización utilizados en el ajuste de isotermas de adsorción son eficientes pero poco robustos. El objetivo de este trabajo es la aplicación del método estocástico de optimización global de recocido simulado en la regresión no lineal de modelos para isotermas de adsorción. Este método ha sido utilizado en el ajuste de datos experimentales empleando las isotermas de Toth y Sips. Los resultados obtenidos indican que dicho método es más confiable que las estrategias convencionales utilizadas en la obtención de los parámetros de las isotermas de adsorción.

Key words: simulated annealing, nonlinear regression, adsorption

### ABSTRACT

The nonlinear parameter estimation of thermodynamic models, including the adsorption isotherms, is a multivariable and nonlinear problem that can present several local optimums. The conventional optimization methods used in the parameter estimation of adsorption isotherms are efficient but they are not reliable to solve such problem. In this paper, we describe the application of the stochastic global optimization method simulated annealing in the nonlinear regression of adsorption isotherms. This method has been applied with Toth and Sips models. Our results indicate that this method is a reliable optimization strategy for parameter estimation in adsorption isotherms.

### INTRODUCCIÓN

Los procesos de separación basados en la adsorción presentan diversas aplicaciones industriales y son muy utilizados en la industria petroquímica, particularmente en la refinación del petróleo (Ruthven 1984). En el ámbito de la ingeniería ambiental, diversos contami-

nantes, tanto en fase líquida como gaseosa, pueden ser removidos empleando materiales adsorbentes tales como el carbón activado, de zeolitas y la alúmina activada (Ruthven 1984).

Los datos experimentales del proceso de adsorción son representados a través de isotermas donde se muestra la distribución en el equilibrio del soluto

en la fase líquida o gaseosa y del adsorbente. Existen diferentes clases de isothermas de adsorción que pueden ajustarse a modelos teóricos, semiteóricos o empíricos. El modelo teórico de Langmuir es el de mayor aplicación aunque generalmente no puede representar los datos experimentales de diversos sistemas. Debido a esto, otros modelos más sofisticados y con mayor número de parámetros han sido propuestos (Valenzuela y Myers 1989).

Las isothermas de adsorción, y por consecuencia su correlación, son importantes en el diseño y análisis de las columnas empacadas. En el proceso de ajuste de parámetros de los modelos de isothermas generalmente se utilizan métodos de optimización convencionales tales como el método Simplex, el algoritmo de Brent, el algoritmo de Levenberg-Marquardt ó métodos del tipo de Newton (Hindarso *et al.* 2001, Yildirim *et al.* 2003). Si bien es cierto que los modelos para isothermas de adsorción son sencillos y presentan pocas constantes de ajuste, la función objetivo empleada en la regresión puede ser no convexa y presentar múltiples óptimos locales. Bajo estas condiciones, dichos métodos pueden converger a condiciones que correspondan a mínimos locales y, por tanto, la capacidad de descripción del modelo es inferior a la obtenida para el óptimo global. En algunos casos, el modelo con los parámetros de un óptimo local es incapaz de predecir algún tipo de fenómeno o propiedad del sistema, tal y como se ha demostrado para otro tipo de modelos termodinámicos (Gau *et al.* 2000).

El enfoque tradicional utilizado para localizar al óptimo global, empleando métodos de optimización de convergencia local, se basa en el uso de diferentes estimaciones iniciales (Valenzuela y Myers 1989); sin embargo, no existe garantía de que dicho óptimo pueda localizarse aun con esta estrategia. Debido a esto, es necesario contar con métodos de optimización robustos, y preferentemente eficientes, para obtener los parámetros de las isothermas que permitan la mejor representación del sistema en análisis.

Como una alternativa para la resolución de este problema se pueden utilizar métodos de optimización global (Esposito y Floudas 1998, Gau *et al.* 2000) que se clasifican en deterministas y estocásticos. Los deterministas ofrecen una garantía teórica para minimizar globalmente a la función objetivo. No obstante, éstos se caracterizan por ser demandantes en tiempo de cómputo y generalmente requieren reformulaciones del problema (Gau *et al.* 2000). Por otra parte, los estocásticos son herramientas confiables que presentan un tiempo de cómputo razonable en la optimización global de funciones multivariantes y multiobjetivo.

Entre éstos se puede mencionar al método de Tunneling (Gómez y Levy 1982), la búsqueda Tabú (Glover 1989), el recocido simulado (Kirkpatrick *et al.* 1983) y el algoritmo genético (Davis 1991); siendo estos dos últimos los más utilizados en el área de optimización (Michalewicz y Fogel 1999).

Las características de los métodos de optimización estocásticos resultan atractivas para su aplicación y evaluación en el ajuste de isothermas de adsorción y otro tipo de modelos termodinámicos no lineales. Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es aplicar del método de optimización de Recocido Simulado (RS) en la estimación de parámetros de modelos para isothermas de adsorción.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Descripción del método estocástico de optimización global de recocido simulado

El método de recocido simulado (RS) es una generalización de los métodos Monte Carlo para localizar estadísticamente al óptimo global de una función multivariable (Kirkpatrick *et al.* 1983, Goffe *et al.* 1994). Este algoritmo realiza una búsqueda parcial estocástica dentro de la región permitida para un conjunto de variables de optimización. En problemas de minimización, las perturbaciones que ocasionan incrementos en el valor de la función objetivo son aceptadas con una probabilidad controlada empleando el criterio de Metropolis *et al.* (1953). Estas perturbaciones se realizan en varias ocasiones y permiten que el algoritmo escape de mínimos locales.

Generalmente, el RS puede localizar al óptimo global de la función objetivo o una aproximación a éste, en tiempos de cómputo razonables. Diversos algoritmos han sido desarrollados para el RS, que difieren principalmente en los mecanismos para perturbar a las variables de optimización y en el procedimiento para modificar los parámetros del RS durante la secuencia de optimización (Van Laarhoven y Aarts 1987).

El algoritmo propuesto por Corana *et al.* (1987) es uno de los métodos más utilizados en aplicaciones científicas y de ingeniería. En este algoritmo un punto de prueba es generado en forma aleatoria con una longitud de paso, almacenada en un vector *VM*, partiendo de un valor inicial. La función objetivo es evaluada en este punto de prueba y su valor es comparado con el obtenido para el punto inicial. El criterio de Metropolis *et al.* (1953) es utilizado para aceptar o rechazar el punto de prueba, con una probabilidad de aceptación definida por

$$M(T_{SA}) = \min\{1, \exp(-(f_{new} - f_{old})/T_{SA})\} \quad (1)$$

donde  $f_{new}$  y  $f_{old}$  son los valores de la función objetivo en el punto de prueba y punto inicial;  $T_{SA}$  es una variable del RS que representa hipotéticamente al proceso de enfriamiento del sistema (minimización de la función objetivo). Al inicio de la secuencia de optimización se sugieren valores altos para  $T_{SA}$  con la finalidad de permitir una búsqueda exhaustiva. Si el punto de prueba es aceptado, se continúa con la búsqueda a partir de ese valor mientras que, en caso de rechazo, se selecciona otro punto. Cada elemento del vector  $VM$  es ajustado en forma periódica considerando la cantidad de funciones evaluadas que son aceptadas. El parámetro  $T_{SA}$  es modificado después de realizar un conjunto de  $NT * NS * nv$  perturbaciones siendo  $NT$  el número de iteraciones antes de la reducción de  $T_{SA}$ ,  $NS$  el número de ciclos para el ajuste de  $VM$  y  $nv$  el número de variables consideradas en el proceso de optimización, respectivamente. La actualización del parámetro  $T_{SA}$  se realiza a través de la siguiente expresión

$$T_{SAj+1} = (T_{SAj})RT \quad (2)$$

donde  $j$  es la contador de iteraciones y  $RT$  es el factor para reducir a  $T_{SA}$  respectivamente. Si  $T_{SA}$  decrece, las perturbaciones que ocasionan incrementos en la función objetivo, para el caso de problemas de minimización, tienen menor probabilidad de ser aceptadas. Esto causa que los componentes del vector  $VM$  se reduzcan y el RS se enfoca en la región más prometedora para la optimización de la función objetivo. Una descripción completa de este algoritmo es presentada por Corana *et al.* (1987). Goffe *et al.* (1994) han desarrollado una subrutina codificada en lenguaje FORTRAN para este algoritmo, la cual ha sido utilizada en el presente trabajo.

### Evaluación del método RS en la regresión no lineal de isotermas de adsorción

Dos conjuntos de datos experimentales han sido utilizados para evaluar al método RS en la regresión de modelos no lineales para isotermas de adsorción. En el proceso de ajuste se emplearon los siguientes parámetros para el RS:  $T_{SA} = 10$ ,  $RT = 0.85$  y  $NT = 5n_p$ , donde  $n_p$  es el número de parámetros de ajuste de la isoterma. Para las variables restantes del RS se utilizaron los valores sugeridos por Corana *et al.* (1987). La función objetivo utilizada en el ajuste de las isotermas es la siguiente:

$$F = \sum_{i=1}^n \left( \frac{q_i^{\text{exp}} - q_i^{\text{calc}}}{q_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (3)$$

donde  $q_i^{\text{exp}}$  es la cantidad adsorbida medida experimentalmente,  $q_i^{\text{calc}}$  es la cantidad adsorbida predicha por el modelo y  $n$  es el número de datos experimentales utilizados en el proceso de ajuste de parámetros, respectivamente.

Debido a la naturaleza estocástica del método RS, todos los problemas se resolvieron en 25 ocasiones con estimaciones iniciales aleatorias. En todos los cálculos realizados se contabilizó en cuantas ocasiones fue evaluada la función objetivo durante la secuencia de optimización ( $NFEV$ ) y este parámetro se relacionó con la eficiencia del método. Se consideró una tolerancia de  $1.0E-09$  para la convergencia del algoritmo RS en todos los cálculos.

Con fines comparativos, todos los ejemplos fueron resueltos utilizando el paquete STATISTICA© empleando el módulo "Nonlinear Estimation" y las mismas estimaciones iniciales utilizadas en los cálculos con el RS. Se aplicó un método del tipo de Newton con una tolerancia de  $1.0E-06$ , que corresponde al valor mínimo permitido por el STATISTICA©. En la siguiente sección se presenta la discusión de los resultados obtenidos en este trabajo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Adsorción de benceno en carbón activado

El primer sistema analizado corresponde a la adsorción de benceno en soluciones acuosas empleando carbón activado (Hindarso *et al.* 2001). Para este sistema se reportan 54 datos experimentales a tres temperaturas: 303.15, 313.15 y 323.5 °Kelvin. Estos datos fueron ajustados a la isoterma de Sips, es decir:

$$q_e = \frac{q_0(dC_e)^{1/S}}{1 + (dC_e)^{1/S}} \quad (4)$$

Los parámetros de la isoterma están definidos como función de la temperatura y corresponden a las siguientes expresiones:

$$d = d_0 \exp \left[ \frac{\Delta H}{RT} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (5)$$

**CUADRO I.** RESULTADOS OBTENIDOS EN EL AJUSTE DE LA ISOTERMA DE SIPS PARA LA ADSORCIÓN DE BENCENO EN CARBÓN ACTIVADO EMPLEANDO EL STATISTICA©<sup>1</sup>

$q_0$	Parámetros de la isoterma				Resultados del ajuste	
	$d_0$	$\Delta H$	$S_0$	$\beta$	$F$	$R$
<b>268.8835</b>	<b>.071572</b>	<b>29657.23</b>	<b>2.076273</b>	<b>.289878</b>	<b>.005438936</b>	<b>.99926</b>
268.8976	.071595	29694.05	2.076726	.291014	.005439170	.99926
269.3404	.072557	31053.43	2.092739	.331974	.005773142	.99923
269.4188	.072797	31354.07	2.096101	.340797	.005932164	.99921

<sup>1</sup> En el 24 % de los cálculos, el paquete STATISTICA© no convergió con las estimaciones iniciales y el método numérico utilizado. Por otra parte, en el 64 % de los cálculos se convergió al óptimo localizado por el método de recocido simulado. En negritas se indica el óptimo localizado por el método RS

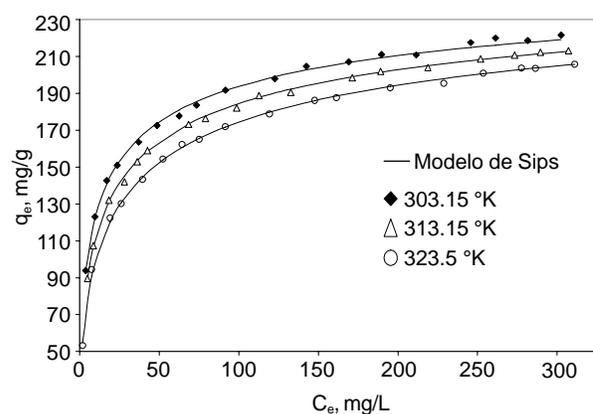
$$1/S = 1/S_0 + \frac{\beta}{T} (T - T_0) \quad (6)$$

donde  $q_0$ ,  $d_0$ ,  $\Delta H$ ,  $S_0$ ,  $\beta$ , son los parámetros de ajuste de la isoterma,  $q_e$  es la cantidad adsorbida expresada en mg/g,  $C_e$  es la concentración del benceno en el equilibrio expresada en mg/L,  $T$  es la temperatura expresada en grados Kelvin,  $T_0$  es una temperatura de referencia e igual a 303.15 °K y  $R$  es la constante universal de los gases con un valor de 8.3145 J/mol, respectivamente.

Los parámetros de la isoterma fueron ajustados en los siguientes intervalos que se definieron en forma arbitraria:  $q_0$  (0.001, 400),  $d_0$  (0.001, 0.7),  $\Delta H$  (0.001, 40000),  $S_0$  (0.01, 4.0) y  $\beta$  (0.001, 0.9). Las estimaciones iniciales utilizadas en el ajuste fueron generadas en forma aleatoria dentro de estos intervalos.

En todos los cálculos realizados para este sistema, el método RS encontró el siguiente óptimo de la función objetivo:  $F = 0.0054389$ , independientemente de las estimaciones iniciales utilizadas. Los valores de los parámetros de la isoterma ajustada y el coeficiente de correlación para dicho óptimo se reportan en el **cuadro I**. La **figura 1** muestra los resultados experimentales y sus correspondientes isothermas de adsorción. Durante la optimización de la función objetivo, el método RS presentó un valor promedio de  $NFEV = 376101$  en los diferentes cálculos realizados. Al resolver este problema con el paquete STATISTICA©, utilizando las mismas estimaciones que con el RS, diferentes soluciones fueron encontradas (**Cuadro I**). En el 24 % de los cálculos realizados con el STATISTICA© no se convergió mientras que en el 64 % se localizó al mismo óptimo calculado por el RS. Para este caso en particular, los valores de la función objetivo de las diferentes soluciones encontradas no presentan diferencias significativas. Si bien

es cierto que el método numérico utilizado en el STATISTICA© es más eficiente, ya que en todos los casos se requirieron menos de 150 iteraciones para alcanzar la convergencia, su robustez es muy inferior a la mostrada por el método RS.



**Fig. 1.** Isothermas de adsorción de benceno en carbón activado

### Adsorción de tolueno en carbón activado

Los resultados experimentales reportados por Hindarso *et al.* (2001) para la adsorción de tolueno en carbón activado fueron utilizados en este problema. El modelo de Toth fue ajustado a 54 datos experimentales de tres isothermas de adsorción (303.15, 313.15 y 323.5 °K). La isoterma de Toth está definida como:

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{(1 + (b C_e)^t)^{1/t}} \quad (7)$$

Nuevamente, los parámetros de la isoterma se consideraron dependientes de la temperatura, es decir:

**CUADRO II.** RESULTADOS OBTENIDOS EN EL AJUSTE DE LA ISOTERMA DE TOTH PARA LOS DATOS DE ADSORCIÓN DE TOLUENO EN CARBÓN ACTIVADO EMPLEANDO EL STATISTICA©<sup>1</sup>

$q_0$	Parámetros de la isoterma				Resultados del ajuste	
	$b_0$	$\Delta H$	$t_0$	$\alpha$	$F$	$R$
<b>305.1431</b>	<b>2.488225</b>	<b>35169.50</b>	<b>.329630</b>	<b>.124489</b>	<b>.003051079</b>	<b>.99953</b>
306.0344	2.575021	36347.58	.327482	.143999	.003057714	.99953
302.4077	2.235013	31414.10	.336510	.059612	.003120430	.99952
300.6863	2.085131	28924.87	.341086	.014362	.003245385	.99951
316.1091	3.719324	48411.58	.305878	.320947	.003846409	.99943
323.0003	4.702388	55646.81	.293373	.407809	.004900591	.99929
334.2357	6.734332	66154.02	.275918	.510180	.007140032	.99899
352.5298	11.49765	80705.71	.253173	.610328	.011541542	.99838
357.8870	13.31461	84491.32	.247522	.629299	.012924036	.99819

<sup>1</sup> En el 16 % de los cálculos, el paquete STATISTICA© convergió al óptimo localizado por el método de recocido simulado. En negritas se indica el óptimo localizado por el método RS

$$b = b_0 \exp \left[ \frac{\Delta H}{RT} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \quad (8)$$

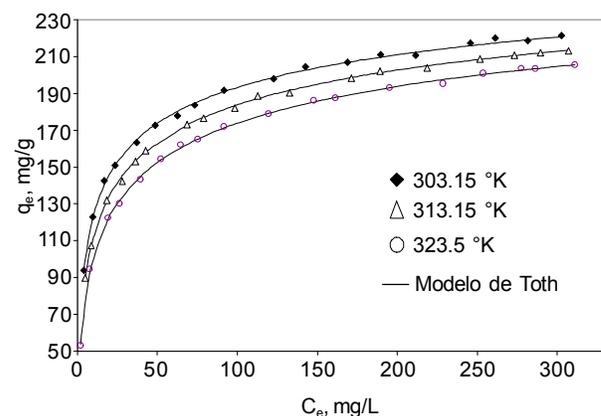
$$t = t_0 + \alpha \left[ 1 - \frac{T_0}{T} \right] \quad (9)$$

donde  $q_e$  es la cantidad adsorbida expresada en mg/g y  $C_e$  es la concentración del tolueno en el equilibrio expresada en mg/L, respectivamente. Los parámetros de la isoterma son los siguientes: ( $q_0$ ,  $b_0$ ,  $\Delta H$ ,  $t_0$ ,  $\alpha$ ) donde la temperatura de referencia  $T_0$  se estableció como 303.15 K. Estos parámetros fueron ajustados dentro de los siguientes intervalos:  $q_0$  (0.001, 500),  $b_0$  (0.001, 5),  $\Delta H$  (0.001, 90000),  $t_0$  (0.01, 3) y  $\alpha$  (0.001, 0.99). En todos los cálculos realizados, el RS convergió solamente al siguiente óptimo:  $F = 0.003051$ ; las coordenadas de dicho óptimo y el coeficiente de correlación del modelo se reportan en el **cuadro II**. El método RS requirió, en promedio,  $NFEV = 148501$  para minimizar a la función objetivo. Los datos experimentales y sus correspondientes isothermas, para el óptimo localizado por el RS, se reportan en la **figura 2**.

Los resultados obtenidos con el STATISTICA© se reportan en el **cuadro II**. En promedio, el STATISTICA© requirió 70 iteraciones para alcanzar la convergencia. Nuevamente, la función objetivo utilizada en el ajuste de la isoterma presenta diferentes óptimos. En algunos casos, existen diferencias superiores al 300 % entre los valores de la función objetivo para los diferentes óptimos encontrados. De los cálculos realizados tan sólo en 4 ocasiones, se convergió al mínimo localizado por el RS. En el resto de los cálculos

se convergió a otras soluciones ó el método numérico divergió. Estos resultados confirman nuevamente que los métodos de optimización local no son robustos para el ajuste de isothermas de adsorción a pesar de que los modelos involucrados son relativamente sencillos y con pocas constantes de ajuste.

Es importante indicar que, al incrementarse el número de constantes de ajuste, los métodos de optimización convencionales presentan mayor dependencia a las estimaciones iniciales y su robustez para localizar los mejores valores para los parámetros de ajuste se puede reducir significativamente. Debido a lo anterior, los autores consideran que el método RS es una herramienta adecuada para la regresión de parámetros en modelos no lineales de isothermas de adsorción. Por otra parte, es necesario realizar un análisis de residuales de los modelos ajustados con el objeto de evaluar integralmente su capacidad de descripción del sistema.

**Fig. 2.** Isothermas de adsorción de tolueno en carbón activado

## CONCLUSIONES

Este trabajo reporta la aplicación del método estocástico de optimización global de recocido simulado en el ajuste de parámetros de modelos de isothermas de adsorción. Los resultados obtenidos indican que el problema de ajuste de parámetros en las isothermas de adsorción de Toth y Sips es no lineal y presenta varios óptimos locales. El método de optimización de recocido simulado es una herramienta adecuada para el ajuste de parámetros en modelos de isothermas de adsorción. No obstante, su eficiencia es menor que la mostrada por los métodos de optimización de convergencia local.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen las facilidades otorgadas por el Instituto Tecnológico de Aguascalientes para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Corana A., Marchesi M., Martini C. y Ridella S. (1987). Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software* 13, 262-280.
- Davis L. (1991). *Handbook of genetic algorithms*. Van Nostrand, Reinhold, Nueva York.
- Esposito W.R. y Floudas C.A. (1998). Global optimization in parameter estimation of nonlinear algebraic models via the error-in-variables approach. *Ing. Eng. Chem. Res.* 37, 1841-1858.
- Gau C.Y., Brennecke J.F. y Stadtherr M.A. (2000). Reliable nonlinear parameter estimation in VLE modeling. *Fluid Phase Equilibria* 168, 1-18.
- Glover F. (1989). Tabu search Part 1. *ORSA J. Comput.* 1, 190-206.
- Goffe B., Ferrier G. y Rogers J. (1994). Global optimization of statistical functions with simulated annealing. *J. Econometrics* 60, 65-99.
- Gómez S. y Levy A.V. (1982). The tunneling method for solving the constrained global optimization problem with several non-connected feasible regions. *Lectures Notes in Mathematics* 909, 34-47.
- Hindarso H., Ismadji S., Wicaksana F., Mudjijati N. y Indraswati N. (2001). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon. *J. Chemic. Eng. Data*, 46, 788-791.
- Kirkpatrick S., Gelatt C. y Vecchi M. (1983). Optimization by simulated annealing. *Science* 220, 671-680.
- Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A. y Teller E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* 21, 1087-1090.
- Michalewicz Z. y Fogel D.B. (1999). *How to solve it? Modern heuristics*. Springer-Verlag, Berlín.
- Ruthven D.M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, EUA.
- STATISTICA© for Windows, Release 5.1, 1984-1997, StatSoft Inc.
- Valenzuela D.P. y Myers A.L. (1989). *Adsorption equilibrium data handbook*. Prentice Hall, Nueva Jersey.
- Van Laarhoven P.J.M. y Aarts E.H.L. (1987). *Simulated annealing: theory and applications*. D. Reidel Publishing, Dordrecht.
- Yildirim N., Akcay F., Okur H. y Yildirim D. (2003). Parameter estimation of nonlinear models in biochemistry: a comparative study on optimization methods. *Appl. Math. Comput.* 140, 29-36.