



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: ELV,
ELL, ELS, ELLL Y ELLS. LIMITACIONES Y
ESTRATEGIAS PARA SUPERARLAS

Paloma Carbonell Hermida



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA
Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos

Escuela Politécnica Superior

CORRELACIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: ELV, ELL, ELS, ELLL Y ELLS. LIMITACIONES Y ESTRATEGIAS PARA SUPERARLAS

Paloma Carbonell Hermida

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Doctorado en Ingeniería Química

Dirigida por:

María del Mar Olaya López

Antonio Francisco Marcilla Gomis

Estudios financiados por la Generalitat Valenciana: Conselleria de Educación, Investigación, Cultura y Deporte. “Subvenciones para la contratación de personal investigador de carácter predoctoral (ACIF/2019/040)”.

Dña. MARÍA DEL MAR OLAYA LÓPEZ, profesora titular del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante, y

D. ANTONIO FRANCISCO MARCILLA GOMIS, catedrático del Departamento de Ingeniería Química de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante

CERTIFICAN:

Que Dña. PALOMA CARBONELL HERMIDA, Graduada en Ingeniería Química, ha realizado bajo nuestra dirección en el Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos de la Escuela Politécnica Superior de la Universidad de Alicante, el trabajo que con título “CORRELACIÓN DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: ELV, ELL, ELS, ELLL Y ELLS. LIMITACIONES Y ESTRATEGIAS PARA SUPERARLAS” constituye su memoria para aspirar al Grado de Doctora, reuniendo, a nuestro juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en San Vicente del Raspeig a, 26 de octubre de 2022.

Fdo. Dra. María del Mar Olaya López

Fdo. Dr. Antonio Marcilla Gomis

*No hay nada en el mundo más difícil que convencer a alguien de una
verdad desconocida*

El temor de un hombre sabio

Patrick Rothfuss, 2011



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE GENERAL

PARTE I: INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA	15
CAPÍTULO 2. RESUMEN.....	19
CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN	25
1. INTERÉS DE LA CORRELACIÓN Y EL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES	27
2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS BINARIOS Y TERNARIOS	27
2.1. Diagramas de equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios en función de la temperatura.....	29
2.2. Diagramas de equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios: clasificación de Treybal	34
2.2.1. Sistemas ternarios tipo 1	34
2.2.2. Sistemas ternarios tipo 2	35
2.2.3. Sistemas ternarios tipo 3	37
2.2.4. Sistemas ternarios tipo 4	38
2.2.5. Sistemas ternarios tipo 0 o “isla”	41
3. TERMODINÁMICA CLÁSICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES.....	41
3.1. Modelos para la energía libre de Gibbs de exceso de la fase líquida. Coeficiente de actividad	45
3.1.1. Modelos empíricos	46
3.1.2. Modelos basados en el concepto de composición local	47
3.1.3. Modelos de contribución de grupos	47
4. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: CRITERIO DE ESTABILIDAD BASADO EN LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLA 48	
4.1. Interpretación gráfica del isopotencial químico. Test de Gibbs de la menor recta tangente común.....	51
4.1.1. Extensión del criterio de estabilidad a sistemas que presentan equilibrio entre fases con distintos estados de agregación	54
5. NOMENCLATURA	58
CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA.....	61

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS	67
CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA	71
1. CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS	73
1.1. Energía libre de Gibbs de mezcla en fase vapor	73
1.2. Energía libre de Gibbs de mezcla en fase líquida	73
1.3. Energía libre de Gibbs del sólido.....	74
2. FORMULACIÓN DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO	76
2.1. Condición de equilibrio para sistemas que presentan ELV	76
2.2. Condición de equilibrio para sistemas que presentan ELL.....	76
2.3. Condiciones de equilibrio para sistemas que presentan formación de fases sólidas ..	76
3. INTERPRETACIÓN DEL CRITERIO DE ESTABILIDAD BASADO EN EL SIGNO DE LA SEGUNDA DERIVADA DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLA.....	78
3.1. Sistemas binarios	78
3.2. Sistemas ternarios	79
4. LOCALIZACIÓN DEL PUNTO DE PLIEGUE EN SISTEMAS TERNARIOS	81
5. OBTENCIÓN DE LAS TEMPERATURAS CRÍTICAS DE DISOLUCIÓN UCST Y LSCT EN SISTEMAS BINARIOS	81
6. RESOLUCIÓN DE LA CONDICIÓN DE EQUILIBRIO. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO	82
6.1. Funciones objetivo.....	82
6.2. Criterio de comparación y método de optimización	84
6.3. Parámetros a optimizar en la correlación.....	85
6.4. Restricciones en los parámetros binarios de NRTL.....	87
7. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	89
8. NOMENCLATURA	90
PARTE II: RESULTADOS	93
CAPÍTULO 7. CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS BINARIOS CON DISTINTO COMPORTAMIENTO DE MISCIBILIDAD EMPLEANDO EL MODELO NRTL DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA	95
1. INTRODUCCIÓN	97
2. SISTEMAS SELECCIONADOS	100
3. CORRELACIÓN	101
4. CONSISTENCIA DE LA CORRELACIÓN	102

5. CÁLCULO DE LA TEMPETATURA CRÍTICA DE DISOLUCIÓN	102
6. RESULTADOS.....	103
7. CONCLUSIONES	117
8. NOMENCLATURA	117
9. APÉNDICE A7	118
CAPÍTULO 8. CORRELACIÓN DE DATOS DE ELV DONDE LOS MODELOS CLÁSICOS FALLAN SIN RAZÓN APARENTE	129
1. INTRODUCCIÓN	131
2. DESARROLLO TEÓRICO	133
3. CASOS DE ESTUDIO.....	135
3.1. Dependencia de la presión en los parámetros de NRTL	140
4. PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN DE LOS DATOS DE ELV	146
5. IMPLICACIONES EN LOS TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA	150
6. CONCLUSIONES	155
7. NOMENCLATURA	155
CAPÍTULO 9. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELV Y ELL DEL SISTEMA BINARIO ACETONA + ACETATO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO	157
1. INTRODUCCIÓN	159
2. MODELADO Y PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN	160
3. RESULTADOS.....	163
3.1. NRTL con parámetros constantes	163
3.2. NRTL con parámetros dependientes de la temperatura.....	165
3.3. Análisis del problema. Proposición de un término de corrección para el modelo NRTL	171
4. CONCLUSIONES	178
5. NOMENCLATURA	179
CAPÍTULO 10. NECESIDAD DE IMPONER LA MISCIBILIDAD TOTAL PARA DETERMINADOS BINARIOS EN LAS CORRELACIONES DE DATOS DE ELL TERNARIOS.....	181
1. INTRODUCCIÓN	183
2. SISTEMAS SELECCIONADOS Y TRATAMIENTO DE DATOS	185
3. MODELO DE CORRELACIÓN PROPUESTO	186
4. RESULTADOS.....	189
5. CONCLUSIONES	199

6. NOMENCLATURA	200
7. APÉNDICE A10	201
CAPÍTULO 11. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELLSSH DE SISTEMAS TERNARIOS APTS.....	213
1. INTRODUCCIÓN	215
2. SISTEMAS SELECCIONADOS	216
3. TRATAMIENTO DE DATOS.....	218
4. RESULTADOS	221
4.1. Correlación individual a cada temperatura	222
4.2. Correlación simultánea a distintas temperaturas	227
4.3. Correlación del ELL	227
4.4. Consistencia de la correlación	228
5. CONCLUSIONES	231
6. NOMENCLATURA	232
7. APÉNDICE A11	233
CAPÍTULO 12. CORRELACIÓN DEL ELLLS DE SISTEMAS TERNARIOS QUE CONTIENEN UN LÍQUIDO IÓNICO	237
1. INTRODUCCIÓN	239
2. SISTEMAS SELECCIONADOS	240
3. PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN	247
4. RESULTADOS	249
5. CONCLUSIONES	257
6. NOMENCLATURA	257
CAPÍTULO 13. CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA	259
1. INTRODUCCIÓN	261
2. LIMITACIONES DE NRTL EN LA CORRELACIÓN DE DATOS DE ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA.....	262
3. SISTEMAS SELCCIONADOS	266
4. MÉTODO DE CORRELACIÓN	267
4.1. Método empírico propuesto.....	267
4.2. Interpretación de los parámetros del modelo.....	268
4.3. Algoritmo de correlación.....	270
5. RESULTADOS	271

5.1. Variables de composición ficticias.....	277
6. CONCLUSIONES	282
7. NOMENCLATURA.....	283
8. APÉNDICE A13	284

PARTE III: CONCLUSIONES Y CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS **287**

CAPÍTULO 14. CONCLUSIONES..... **289**

CAPÍTULO 15. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS.... **297**

1. PUBLICACIONES EN REVISTAS	299
2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	300

REFERENCIAS **301**



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

PARTE I: INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 2. RESUMEN

CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS

CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 1. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

El trabajo realizado en esta tesis doctoral se ha llevado a cabo entre los años 2018 y 2022 en el grupo de investigación *Cálculo y correlación del equilibrio entre fases* del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, el cual pertenece al Instituto Universitario de Ingeniería de los Procesos Químicos. Este estudio ha sido financiado por la Generalitat Valenciana: Conselleria de Educación, Investigación, Cultura y Deporte mediante las “Subvenciones para la contratación de personal investigador de carácter predoctoral”, concretamente, la subvención ACIF/2019/040.

La presente memoria de tesis está dividida en cuatro partes, las cuales, a su vez, están subdivididas en capítulos.

La **Parte I: Introducción** consta de seis capítulos en los que se describe la estructura de la memoria (Capítulo 1) de la presente tesis doctoral y un resumen de la misma (Capítulo 2). Asimismo, se detalla una introducción sobre conceptos termodinámicos (Capítulo 3), los antecedentes que han dado lugar a la investigación realizada (Capítulo 4) y los objetivos de la tesis doctoral (Capítulo 5). Finalmente, se presenta la metodología empleada a lo largo de las distintas partes que componen la presente investigación (Capítulo 6).

La **Parte II: Resultados** recoge siete capítulos que tratan sobre la correlación del equilibrio entre fases de sistemas binarios y ternarios.

Respecto al ajuste de los datos de equilibrio experimentales de sistemas binarios, en esta parte se puede encontrar la correlación del equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas binarios en función de la temperatura (Capítulo 7), la correlación de datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) donde los modelos clásicos fallan sin razón aparente (Capítulo 8) y, finalmente, la correlación simultánea del equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV) de un sistema binario que contiene un líquido iónico (Capítulo 9).

En relación con el ajuste del equilibrio entre fases de sistemas ternarios, se presenta la correlación de los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios en los que es necesario imponer la miscibilidad total de ciertos subsistemas binarios que son homogéneos para conseguir el comportamiento adecuado (Capítulo 10); la correlación simultánea del equilibrio líquido-líquido (ELL), líquido-sólido (ELS), líquido-líquido-sólido hidratado (ELLSH) y líquido-sólido-sólido hidratado (ELSSH) de sistemas ternarios ATPS (*Aqueous Two-Phase Systems*) (Capítulo 11); la correlación simultánea del equilibrio líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-líquido (ELLL) y líquido-sólido (ELS) de sistemas ternarios que contienen un líquido iónico (Capítulo

12) y, finalmente, la correlación del equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios tipo isla (Capítulo 13).

En la **Parte III: Conclusiones y contribuciones científicas** se recogen las conclusiones globales de la presente memoria de tesis (Capítulo 14) y las contribuciones científicas derivadas de la presente investigación, que han sido publicadas en revistas o presentadas como comunicaciones a congresos (Capítulo 15).

Finalmente, se encuentran las referencias bibliográficas citadas a lo largo de toda la investigación.

En relación con la numeración de las ecuaciones, tablas y figuras, cada capítulo posee su propia numeración (X.Y), en la que la primera cifra (X) hace referencia al número del capítulo en cuestión y la segunda (Y), a la posición numérica correspondiente. Los apéndices que se encuentran en algunos de los capítulos se han numerado anteponiendo la letra A delante del número del capítulo en el que se encuentran (AX). Las tablas y figuras de los apéndices siguen una numeración similar a la empleada en los correspondientes capítulos, pero añadiendo la letra A delante de la cifra correspondiente al capítulo (AX.Y).

CAPÍTULO 2. RESUMEN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESUMEN

El trabajo de investigación desarrollado en la presente tesis trata sobre la correlación del equilibrio entre fases de sistemas binarios y ternarios que presentan algún tipo de complejidad, como la presencia de distintas regiones de equilibrio que combinan fases sólidas, líquidas y vapor, así como sobre las limitaciones encontradas en los modelos termodinámicos clásicos para el coeficiente de actividad y las estrategias empleadas para superarlas.

En lo referente a la correlación del equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas binarios, existe la tendencia generalizada de ajustar cada dato de equilibrio (recta de reparto) a cada temperatura de forma independiente, por lo que los resultados obtenidos tienen escasa utilidad práctica para el diseño y desarrollo de procesos químicos. En esta investigación se han correlacionado simultáneamente todos los datos de ELL a diferentes temperaturas para cada uno de los 30 sistemas binarios seleccionados, que presentaban entre sí diferentes comportamientos de miscibilidad: 15 sistemas con temperatura superior de cosolubilidad (UCST), 5 sistemas con temperatura inferior de cosolubilidad (LCST) y 10 sistemas tipo isla en los que la región de ELL forma una curva de solubilidad cerrada rodeada de una región homogénea. El modelo NRTL, junto con una expresión frecuentemente utilizada en la bibliografía para la dependencia de la temperatura en los parámetros de interacción binaria, ha permitido un ajuste aceptable de todos los sistemas. Los parámetros obtenidos han sido validados por la inspección de la función de energía libre de Gibbs de mezcla, en cuanto al cumplimiento de la condición de equilibrio de Gibbs de la menor tangente común, para evitar posibles soluciones de equilibrio metaestables. Las temperaturas críticas de disolución se han calculado por extrapolación utilizando los parámetros de NRTL obtenidos para todos los sistemas binarios seleccionados. Además, los valores de los parámetros de NRTL se han analizado utilizando algunas representaciones propuestas, que también incluyen la curva límite entre las regiones miscible (L) y parcialmente miscible (LL). Estas representaciones gráficas son útiles porque muestran los requisitos de los valores de los parámetros para reproducir los comportamientos UCST, LCST o tipo isla.

Respecto a la correlación del equilibrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binarios, en esta tesis se discute la necesidad de utilizar una dependencia de la presión (P) o de la temperatura (T) en la energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida ($g^{M,L}$) para algunos conjuntos de datos de ELV isotermos o isobáricos, respectivamente. Se propone una representación gráfica obtenida directamente a partir de los datos experimentales como método para clasificar claramente el comportamiento de los sistemas y seleccionar el modelo adecuado (es decir, incluyendo la dependencia de T o P cuando proceda) para correlacionarlos. El resultado es que muchos de los

sistemas para los que no se ha encontrado un ajuste de los datos experimentales de ELV aceptable podrían ser modelados con precisión utilizando el procedimiento correcto con funciones adecuadas de P o T . Se utilizan algunos ejemplos para ilustrar la validez de estas ideas, proporcionando resultados de correlación satisfactorios para los sistemas seleccionados. Las conclusiones derivadas de este trabajo revelan aspectos importantes relacionados con la aplicación inadecuada de algunas pruebas de consistencia termodinámica (CT), frecuentemente utilizadas para evaluar la calidad de los conjuntos de datos experimentales de ELV previamente a su publicación.

Asimismo, en la literatura es poco frecuente correlacionar de forma simultánea, con un único conjunto de parámetros, el equilibrio líquido-vapor (ELV) y el equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas binarios. En esta línea, se han seleccionado datos de ELV isobáricos a 101.32, 50 y 30 kPa y los datos de ELL a temperaturas comprendidas entre 298.15 y 328.35 K y a presión atmosférica para el sistema binario formado por acetona (1) + acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (2), considerado este último un líquido iónico. La región de desdoblamiento líquido-líquido de este sistema presenta una forma inusual de cuello de botella. En la correlación simultánea de las regiones de ELV y ELL a 101.32 kPa, se probó el modelo NRTL considerando diferentes opciones para formular la dependencia de la temperatura de los parámetros y se encontró, en todos los casos, que era incapaz de correlacionar todo el conjunto de datos de equilibrio. Un análisis detallado de la energía libre de Gibbs de exceso mostró las limitaciones de esta ecuación clásica y permitió definir un término empírico adicional que, sumado a NRTL a modo de corrección, permitió correlacionar *simultáneamente* ambos conjuntos de datos de equilibrio, ELL y ELV, con desviaciones muy bajas respecto a los datos experimentales. Además, la función NRTL corregida de esta forma supera algunos problemas de incertidumbre que pueden darse en los cálculos de equilibrio líquido-líquido.

En relación con el modelado del equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios, se ha detectado que en la literatura existe un problema serio de publicación de parámetros inconsistentes. Entre estas inconsistencias se encuentran aquellas en las que los parámetros de ajuste predicen un tipo de sistema distinto del experimental, es decir, reproducen miscibilidad parcial para subsistemas binarios que son totalmente miscibles, y también aquellas en las que los parámetros binarios publicados no satisfacen el criterio de Gibbs de la menor tangente común. Además, se ha comprobado que simuladores comerciales, como Aspen Plus o CHEMCAD, contienen las mismas limitaciones que existen actualmente en esta materia. La correlación de datos de ELL de mezclas multicomponentes se lleva a cabo con frecuencia sin utilizar ningún procedimiento para garantizar que los parámetros del modelo obtenidos para las mezclas binarias totalmente miscibles incluidas en el sistema multicomponente sean coherentes con dicho

comportamiento, es decir, que no den lugar a dos fases líquidas en equilibrio. En otras palabras, el comportamiento del modelo más allá de la región de ELL ajustada (rectas de reparto experimentales) no se suele considerar en las correlaciones de ELL. Parece que se asume erróneamente que la mera ausencia de rectas de reparto en regiones totalmente miscibles debería garantizar que los parámetros resultantes de la correlación del ELL conducen a la miscibilidad total en dichas regiones homogéneas. Se ha comprobado que, para la correlación de ciertos sistemas ternarios tipo 1 (clasificación de Treybal), existe una alta probabilidad de obtener parámetros del modelo inconsistentes, que conducen a un comportamiento ternario de tipo 2 en lugar de tipo 1, a menos que se impongan restricciones específicas para dichos parámetros durante la correlación. Las herramientas comerciales para realizar este tipo de ajuste de datos, que frecuentemente se incluyen en los paquetes de simulación de procesos como Aspen Plus, no incluyen la posibilidad de aplicar dichas restricciones y, en consecuencia, podrían proporcionar este tipo de resultados de correlación inconsistentes con graves consecuencias en el diseño de los equipos. Por consiguiente, se ha llevado a cabo la correlación de datos de ELL para determinados sistemas ternarios tipo 1 utilizando Aspen Plus, obteniéndose resultados inconsistentes de tipo 2. Estos mismos sistemas se han correlacionado satisfactoriamente utilizando herramientas propias de correlación, incluyendo restricciones para asegurar el comportamiento de miscibilidad requerido y obteniendo así parámetros consistentes. Un problema similar podría darse en la correlación de los sistemas ternarios tipo isla. También se presentan algunos ejemplos para este tipo de sistemas.

En lo que respecta a los sistemas ternarios que presentan formación de fases sólidas (ELL, ELS, ELSh, ELLSh y ELSSh) es poco frecuente la correlación de todas las regiones presentes en el diagrama de equilibrio, sino que es habitual el ajuste exclusivo de la región de ELL, sobre todo en los sistemas ATPS (*Aqueous Two-Phase Systems*), por lo que los parámetros obtenidos tienen una utilidad limitada. En esta línea, se ha llevado a cabo la correlación *simultánea* de los datos de equilibrio de las distintas regiones que forman el diagrama de fases de sistemas ternarios formados por agua + alcohol (etanol o 1-propanol) + sal con el modelo NRTL. Para ello, fueron necesarias algunas restricciones para garantizar la miscibilidad del subsistema binario agua + alcohol. La correlación individual a cada temperatura y la correlación simultánea de los datos a todas las temperaturas condujo a una representación adecuada de todo el diagrama de fases. Se comprobó que las desviaciones obtenidas eran similares a las obtenidas correlacionando exclusivamente la región de ELL. En todos los casos, las desviaciones determinadas para los sistemas que contienen 1-propanol son mayores debido a la proximidad de la región de ELL al subsistema binario miscible agua + 1-propanol, lo que dificultaba la correlación.

Continuando con el ajuste de datos de equilibrio de sistemas ternarios, se ha llevado a cabo la correlación *simultánea* de datos de equilibrio líquido-líquido-líquido (ELLL), líquido-líquido (ELL) y líquido-sólido (ELS) de sistemas ternarios formados por agua + líquido iónico (LI) + hidrocarburo (n-octano, tolueno o ciclohexano). Para ello, se ha empleado el modelo NRTL y se han requerido estrategias de cálculo específicas. Se obtuvieron desviaciones bajas entre los datos experimentales y los calculados y una buena representación de los diagramas de fases. Un análisis topológico basado en el criterio de Gibbs de la menor tangente común y el test de estabilidad permitieron validar los parámetros de correlación obtenidos.

Finalmente, se ha llevado a cabo la correlación del ELL de sistemas ternarios tipo isla (según la clasificación de Treybal), que presentan una región ternaria heterogénea con ELL, mientras que los tres subsistemas binarios son completamente miscibles. A pesar de que este comportamiento no es muy común, se ha observado en un número no despreciable de sistemas. Sin embargo, los parámetros de correlación de los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL o UNIQUAC, no suelen publicarse en la literatura para este tipo de sistemas. En esta tesis se discuten las limitaciones del modelo NRTL para correlacionar datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla y se ha propuesto una nueva expresión empírica para la energía libre de Gibbs de exceso. El modelo propuesto tiene dos contribuciones que se combinan para cumplir los requerimientos topológicos de las superficies de energía libre de Gibbs de mezcla para los sistemas ternarios tipo isla, según el criterio de Gibbs del plano tangente común junto con el análisis de estabilidad de fases. Una de esas contribuciones es una función tipo gaussiana, que es la que permite generar el desdoblamiento líquido-líquido, y la otra contribución corresponde al comportamiento de las mezclas líquidas homogéneas no necesariamente ideales. El modelo propuesto ha permitido correlacionar de forma satisfactoria los datos de ELL de varios sistemas ternarios tipo isla para los cuales no se obtenían resultados satisfactorios con modelos clásicos como NRTL.

CAPÍTULO 3. INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INTRODUCCIÓN

1. INTERÉS DE LA CORRELACIÓN Y EL CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

En el diseño de quipos industriales destinados a operaciones de separación de mezclas multicomponentes como la destilación, extracción, absorción, etc., son necesarios los datos de equilibrio entre las fases que coexisten. Sin embargo, la variedad y la complejidad de los sistemas existentes dificultan la determinación experimental y el modelado de los datos de equilibrio de los sistemas que pueden ser de interés para la industria química.

La descripción con precisión de los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) tiene gran relevancia en los procesos de separación industrial, como la destilación o la rectificación [1]. La obtención y correlación de datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) es importante en otras operaciones de separación como la extracción con disolventes en fase líquida, que constituye una técnica de separación muy frecuente que, en algunos casos, se emplea en sustitución de otras operaciones de separación más costosas, como puede ser la destilación, la evaporación y la cristalización fraccionada [2].

La predicción de la existencia de distintas fases líquidas resulta de gran interés en la industria química para el diseño de equipos, ya que la presencia de varias fases líquidas puede suponer un problema en operaciones como el bombeo o la destilación. Otras operaciones, como la extracción con disolventes, dependen únicamente de la miscibilidad parcial de las fases líquidas implicadas. Por ello, es importante poder reproducir con precisión el comportamiento experimental del ELL mediante un modelo que, durante el proceso de optimización, minimice la desviación entre los datos de composición experimentales y calculados, a la vez que encuentra el mejor conjunto de valores para los parámetros de dicho modelo (correlación de los datos de equilibrio entre fases).

2. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS BINARIOS Y TERNARIOS

La extracción líquido-líquido o extracción con disolventes es una operación de separación de transferencia de materia comúnmente usada en la industria química para la separación o

purificación de sustancias. Se trata de un método indirecto de separación que conlleva la adición de una sustancia (disolvente) distinta a las que componen la mezcla inicial.

En esta operación, la solución a ser extraída se denomina **alimento o refinado inicial** (formada por el soluto y el eluyente) y el líquido con el que se pone en contacto es el **disolvente o extractante**. La fase resultante rica en disolvente se denomina **extracto** y el líquido residual, del cual se ha eliminado el soluto, se denomina **refinado**.

Se considera que la extracción líquido-líquido, a diferencia de otras operaciones de separación, transcurre en condiciones isoterma. Esto es debido a que todos los componentes del sistema permanecen en fase líquida y, por tanto, los efectos caloríficos que se producen son debidos a las entalpías de disolución, cuyo orden de magnitud es inferior a los calores latentes asociados a los cambios de fase que tienen lugar en otras operaciones como la rectificación, la evaporación o la destilación.

Dada la inversión económica que conlleva la adición de un componente como es el disolvente o la estrategia para su recuperación total o parcial, es una operación que se suele realizar cuando el método directo de separación, como puede ser la destilación o la evaporación, es más costoso o imposible de llevarse a cabo. Por ejemplo, la extracción en fase líquida sustituye a la operación de destilación cuando las sustancias tienen puntos de ebullición próximos o volatilidades similares. Asimismo, se emplea en sustitución de la destilación a vacío cuando las sustancias que forman el sistema se descomponen térmicamente y en la separación de mezclas que forman azeótropos, entre otras.

La eficacia de la extracción líquido-líquido viene dada por la correcta elección del disolvente. Los principales factores que se han de considerar para una correcta elección del disolvente son [2,3]:

- **Alta selectividad:** efectividad de un disolvente a los efectos de separación de los componentes de una mezcla.
- **Coefficiente de distribución elevado:** concentración relativa del soluto entre las fases extracto y refinado.
- **Elevada inmiscibilidad entre los disolventes:** insolubilidad del disolvente extractante con el componente mayoritario del refinado, es decir, el eluyente.
- **Fácil recuperación del disolvente o extractante.** Generalmente la recuperación del disolvente para su reutilización se lleva a cabo por rectificación, por lo que el soluto y el disolvente no deben formar azeótropos y deben tener volatilidades relativas muy distintas.

El componente minoritario del extracto (soluto) debe ser el más volátil. En caso contrario, si el disolvente es el componente más volátil, es deseable que su calor latente de vaporización sea lo más pequeño posible.

- **Densidad entre fases muy distinta:** empleo de disolventes con densidad lo más distinta posible a la de la mezcla líquida a tratar (refinado inicial).
- **Tensión interfacial entre fases muy alta:** para favorecer la coalescencia de las gotas que forman la fase dispersa.
- **Otras propiedades:** baja reactividad, inflamabilidad, corrosividad, toxicidad, etc.

La extracción líquido-líquido puede llevarse a cabo por contacto continuo o por etapas, dependiendo del contacto existente entre las fases líquidas. Según la forma en la que el disolvente entra al extractor y se mezcla con el alimento, la separación por etapas puede efectuarse en **contracorriente** si el disolvente extractante circula de etapa en etapa en sentido contrario al que lo realiza el refinado, o mediante la adición de **disolvente nuevo en cada etapa**.

Respecto a los equipos en los que se lleva a cabo la extracción líquido-líquido, estos deben favorecer el contacto entre las dos fases líquidas parcialmente miscibles [4]. Cuando la operación se realiza por etapas pueden emplearse mezcladores-sedimentadores, columnas de extracción con platos perforados, equipos tipo Karr (con platos perforados y agitación mecánica) o columnas pulsadas (agitación mediante pulsos de aire). Para la extracción por contacto continuo, se suelen emplear torres de relleno (columnas empaquetadas), extractores centrífugos o equipos de contacto de disco rotatorio (RDC) en los que la agitación se produce de forma mecánica.

2.1. Diagramas de equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios en función de la temperatura

Los sistemas formados por dos componentes en fase líquida pueden clasificarse en total o parcialmente miscibles, puesto que se considera que no existe la inmiscibilidad completa de forma estricta, sino que todos los líquidos se disuelven mutuamente, aunque sea en un grado muy pequeño [2]. En la extracción líquido-líquido con disolventes solamente son de interés los sistemas parcialmente miscibles.

El equilibrio líquido-líquido binario está muy influenciado por la temperatura, pero es poco dependiente de la presión al tratarse de fases condensadas. La variación del ELL de sistemas binarios con la temperatura se muestra en diagramas de temperatura frente a la composición, como el representado en la Figura 3.1. De esta forma, a una temperatura dada, una recta

horizontal interseca la curva de solubilidad en dos puntos, que se corresponden con las dos fases líquidas en equilibrio.

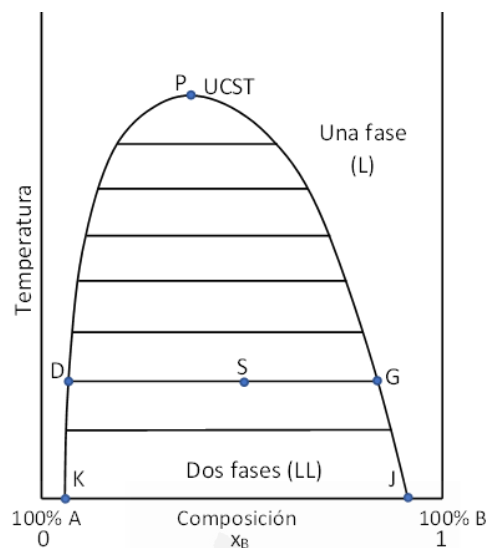


Figura 3.1. Diagrama de equilibrio líquido-líquido de un sistema binario con temperatura superior de cosolubilidad (UCST).

En la Figura 3.1, a una temperatura dada y considerando que dos líquidos A y B son parcialmente miscibles, cuando se agrega A a B en pequeñas cantidades, se obtiene una única fase líquida, es decir, se produce una disolución completa de ambos componentes. No obstante, a medida que se agrega más compuesto A a la disolución se llega al límite de solubilidad de A en B (punto J). Una adición posterior de A dará lugar a la formación de dos fases líquidas en equilibrio: una solución saturada de A en B (punto J) y otra de B en A (punto K). Si se continúa agregando A, el sistema volverá a ser homogéneo (se disolverá en A todo el compuesto B presente en el sistema). Por lo que, dada una presión y temperatura, para un intervalo de composiciones en el sistema existen dos fases líquidas en equilibrio, que son soluciones saturadas. La curva desde K hasta P representa las soluciones saturadas de B en A y la curva que va desde J a P, las de A en B. La línea formada por estas dos curvas representa la **curva binodal** o curva de solubilidad del sistema. La curva de solubilidad representa el límite de la región de desdoblamiento de fases, por lo que cualquier mezcla de composición S que se encuentre en el interior de esta región se separará en dos fases líquidas en equilibrio D y G. La temperatura que corresponde al punto P se denomina **temperatura de cosolubilidad, de consoluta o temperatura crítica de disolución**. Es el máximo (o mínimo, según la evolución de la solubilidad con la temperatura de los componentes que forman el sistema) de la curva binodal y no tiene por qué coincidir con el punto

medio de composición. Representa aquella temperatura a partir de la cual las disoluciones de los componentes del sistema son homogéneas (forman una única fase líquida).

En lo que respecta al análisis de los sistemas binarios en función de la temperatura, se pueden encontrar distintos tipos de comportamiento en función de la evolución de la miscibilidad de las mezclas con la temperatura. El caso más frecuente es aquel en el que la miscibilidad del sistema aumenta al incrementar la temperatura, como el representado en la Figura 3.1. Estos sistemas presentan una **temperatura superior de cosolubilidad** o **UCST** (cuyas siglas proceden del término en inglés *Upper Critical Solution Temperature*), a partir de la cual, si se aumenta la temperatura del sistema, este es completamente miscible. Como ejemplo de sistema binario que presenta este comportamiento de ELL con la temperatura se puede citar el sistema el sistema fenol + octano [5]. Asimismo, existen sistemas que presentan un comportamiento opuesto, es decir, la miscibilidad de los componentes del sistema aumenta al descender la temperatura (Figura 3.2). Estos sistemas presentan una **temperatura inferior de cosolubilidad** o **LCST** (del término inglés *Lower Critical Solution Temperature*). El sistema propanal + agua [5] constituye un ejemplo de este tipo de comportamiento.

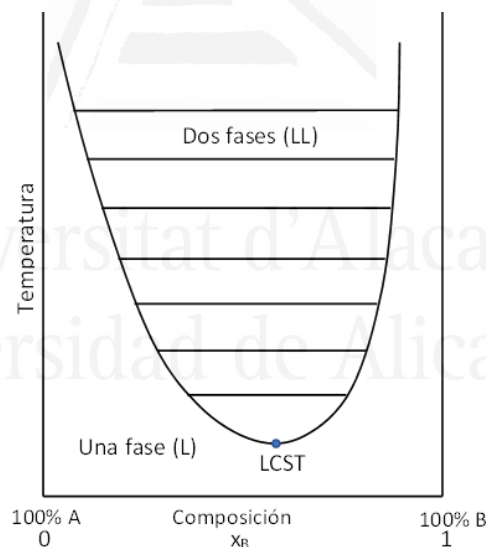


Figura 3.2. Diagrama de equilibrio líquido-líquido de un sistema binario con temperatura inferior de cosolubilidad (LCST).

Existen sistemas que presentan ambas temperaturas críticas de solubilidad, UCST y LCST. Estos pueden formar una región heterogénea encerrada por la curva de solubilidad (sistema tipo isla), como es el caso del sistema tetrahidrofurano + agua [5], en el que la temperatura $UCST > LCST$ (Figura 3.3), o pueden aparecer dos regiones de ELL separadas por una región homogénea en la que la temperatura $LCST > UCST$ (Figura 3.4), como es el caso del sistema azufre + benceno [6].

Asimismo, existen sistemas como el mostrado en la Figura 3.5 correspondiente al sistema agua + éter [6], que no presentan ninguna temperatura de cosolubilidad. En estos sistemas sin UCST ni LCST puede aparecer una fase sólida por enfriamiento o una fase vapor por calentamiento antes de la aparición de las temperaturas LCST y UCST, respectivamente [2].

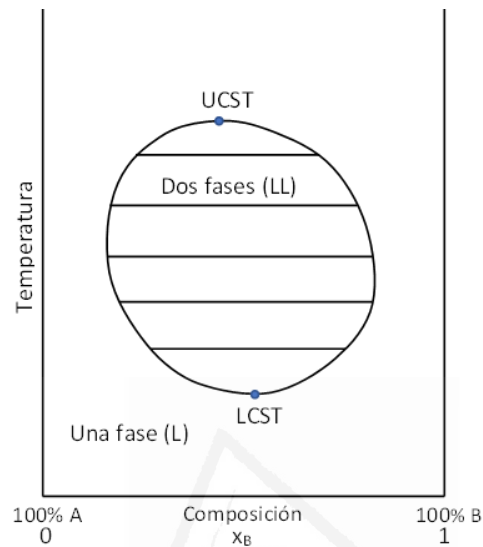


Figura 3.3. Diagrama de equilibrio líquido-líquido de un sistema binario con una región heterogénea con temperaturas superior (UCST) e inferior de cosolubilidad (LCST) (UCST > LCST).

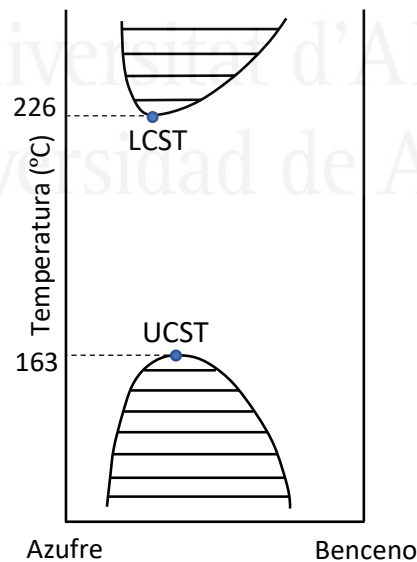


Figura 3.4. Diagrama de equilibrio de un sistema binario con dos regiones heterogéneas con temperaturas superior (UCST) e inferior de cosolubilidad (LCST) (LCST > UCST) [6].

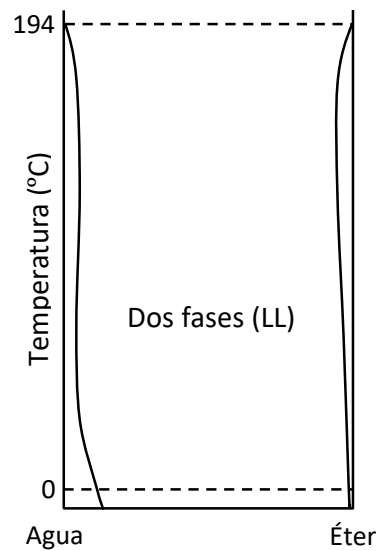


Figura 3.5. Diagrama de equilibrio de un sistema binario sin temperaturas de cosolubilidad [6].

En aquellos sistemas en los que la presión de vapor de las fases líquidas en equilibrio es mayor que la de uno de los componentes del sistema, no se llegará a la temperatura crítica de solubilidad UCST. En estos casos aparecerán dos regiones de ELV, como las que se muestran en la Figura 3.6, y un azeótropo binario heterogéneo a una determinada temperatura (ELLV).

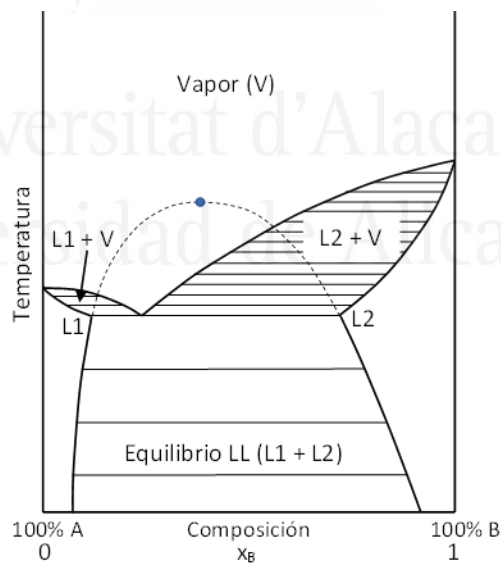


Figura 3.6. Diagrama de equilibrio de un sistema binario que presenta un azeótropo heterogéneo (ELLV).

2.2. Diagramas de equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios: clasificación de Treybal

Como en el caso de los sistemas binarios, el efecto de la presión es relativamente insignificante en el equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios. El número mínimo de componentes necesarios para la extracción con disolventes a temperatura constante que dan lugar a la formación de sistemas ternarios es tres: soluto, eluyente y disolvente extractante. Dependiendo de la miscibilidad mutua entre los componentes que forman cada sistema, Treybal [2] clasificó los sistemas ternarios en varios tipos, los cuales pueden presentar distintas formas por efecto de la temperatura dentro de cada grupo.

2.2.1. Sistemas ternarios tipo 1

Se trata de sistemas ternarios que presentan un **único subsistema binario** (par de compuestos) **parcialmente miscible**. En la Figura 3.7 se muestra una representación genérica de un sistema ternario tipo 1, en la que los pares binarios A-C y B-C son totalmente miscibles en cualquier proporción a la temperatura del sistema. Los compuestos A y B son parcialmente miscibles entre sí, por lo que los puntos D y E representan disoluciones saturadas de esta mezcla binaria. El sistema 2-metil-1-propanol + 2-propanol + agua a 25 °C [7] constituye un ejemplo de sistema ternario tipo 1.

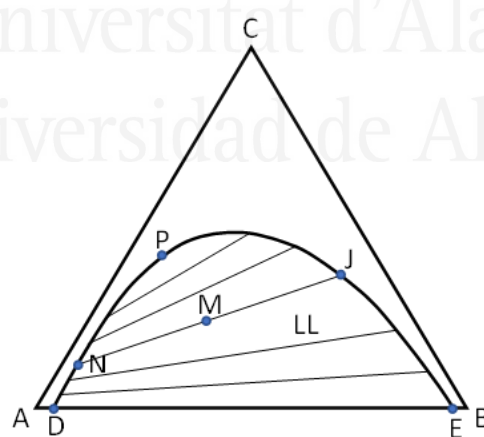


Figura 3.7. Clasificación de Treybal: sistema ternario tipo 1.

La curva DNPJE, denominada **curva binodal** o curva de solubilidad, representa todas las soluciones saturadas del sistema. Todas las mezclas situadas en un punto exterior a la curva binodal forman mezclas homogéneas de una sola fase líquida (L), mientras que las mezclas que

se encuentren en el interior del área limitada por la curva binodal y la línea formada por los puntos DE formarán dos fases líquidas en equilibrio (LL).

Una mezcla de composición M en el interior de la región heterogénea forma dos fases líquidas de composiciones J y N. La recta JN, denominada **recta de reparto**, es el lugar geométrico de los puntos en el que todas las mezclas globales forman fases conjugadas de la misma composición, J y N. Como se puede observar en la Figura 3.7, a medida que aumenta la proporción del componente C en la mezcla, la solubilidad mutua entre A y B aumenta, hasta llegar al punto de equisolubilidad P, también llamado **punto de pliegue**. En ese punto las dos fases líquidas en equilibrio tienen la misma composición y densidad y son, por tanto, indistinguibles. El punto de pliegue es, por tanto, el punto de intersección entre las dos ramas de la curva de solubilidad, la más rica en eluyente y la más rica en disolvente, y no coincide, necesariamente, con el punto máximo de la curva binodal.

2.2.2. Sistemas ternarios tipo 2

Se trata de sistemas ternarios que presentan **dos subsistemas binarios parcialmente miscibles** y pueden presentar una o dos regiones heterogéneas (LL) según la temperatura del sistema. Por ejemplo, en la Figura 3.8 se muestra una representación de un sistema ternario tipo 2 con una única región de desdoblamiento líquido-líquido que se extiende desde el subsistema binario A-B hasta el B-C, ambos parcialmente miscibles, mientras que el binario A-C es totalmente miscible en cualquier proporción a la temperatura del sistema. En este tipo de sistemas con una única región de ELL no hay punto de pliegue

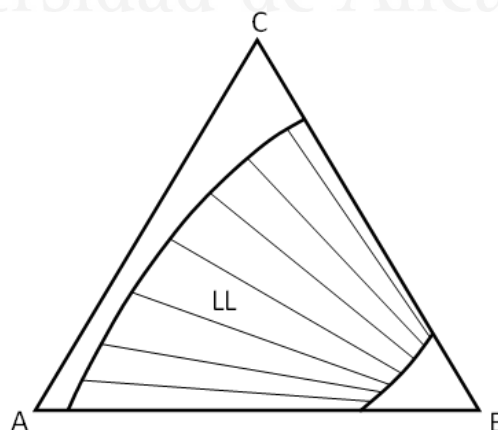


Figura 3.8. Clasificación de Treybal: sistema ternario tipo 2 con una región de ELL.

Como se muestra en la Figura 3.9, este tipo de comportamiento puede originarse a partir de un cambio en la temperatura de un sistema ternario tipo 1. A una temperatura (T_1) entre la temperatura crítica de disolución del binario A-B y la temperatura crítica de disolución del par B-C (T_2) el sistema es de tipo 1. Sin embargo, al disminuir la temperatura (T_3) por debajo de T_2 , la solubilidad del binario B-C disminuye (comportamiento más frecuente) y se forma un sistema tipo 2 ($T_1 > T_2 > T_3$). El sistema n-hexano + metilciclopentano + anilina [8] constituye un ejemplo de la formación de un sistema ternario tipo 2 a partir de un sistema tipo 1.

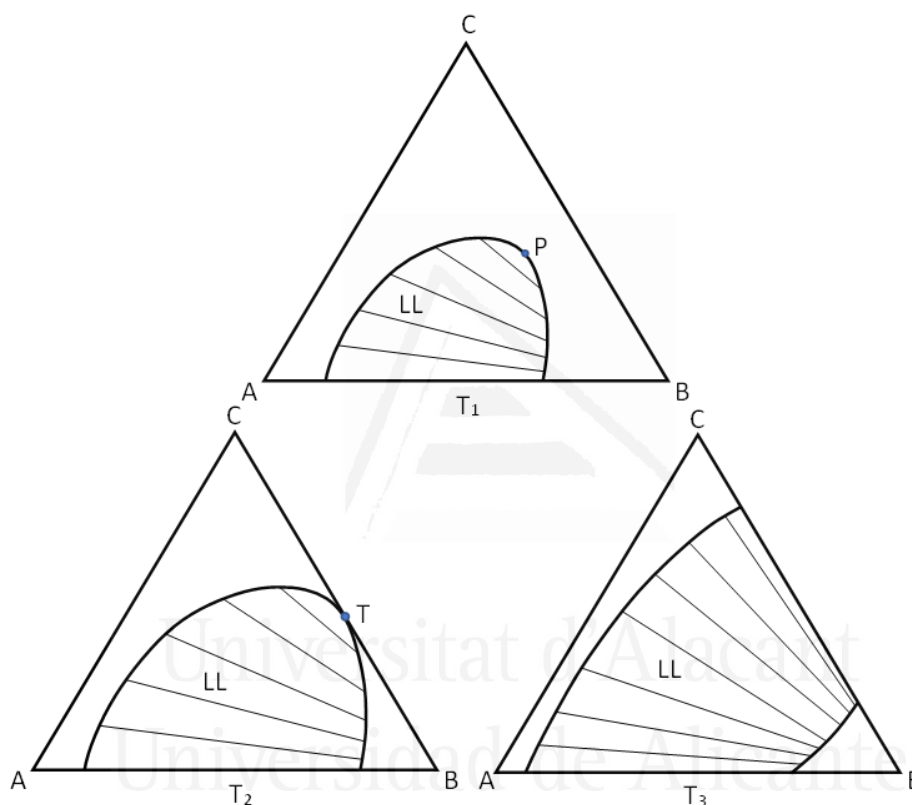


Figura 3.9. Formación de un sistema ternario tipo 2 a partir de un sistema tipo 1.

En la Figura 3.10 se muestra otro tipo de comportamiento de los sistemas tipo 2 que corresponde a aquellos casos en los que, a ciertas temperaturas (por ejemplo, T_1 y T_2 en la figura), el sistema presenta dos regiones de equilibrio líquido-líquido independientes. La figura también muestra cómo los cambios de temperatura pueden hacer que el comportamiento evolucione hacia un sistema tipo 2 con una única región de desdoblamiento líquido-líquido. Así, al descender la temperatura ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) las regiones heterogéneas aumentan de tamaño (comportamiento más frecuente) hasta que los puntos de pliegue P_1 y P_2 convergen en un único punto D (T_3). Al ir disminuyendo la temperatura se forma una única región de ELL que conecta los dos binarios parcialmente miscibles (T_4), ensanchándose “el cuello” formado conforme desciende la

temperatura y aumentando el área de la región heterogénea (T_5). El sistema metanol + isooctano + nitrobenzono [6] presenta el comportamiento mostrado en la Figura 3.10 siendo $14.1\text{ }^\circ\text{C}$ la temperatura T_3 en la que ambas regiones heterogéneas están conectadas por un único punto que es, además, el punto de pliegue del sistema.

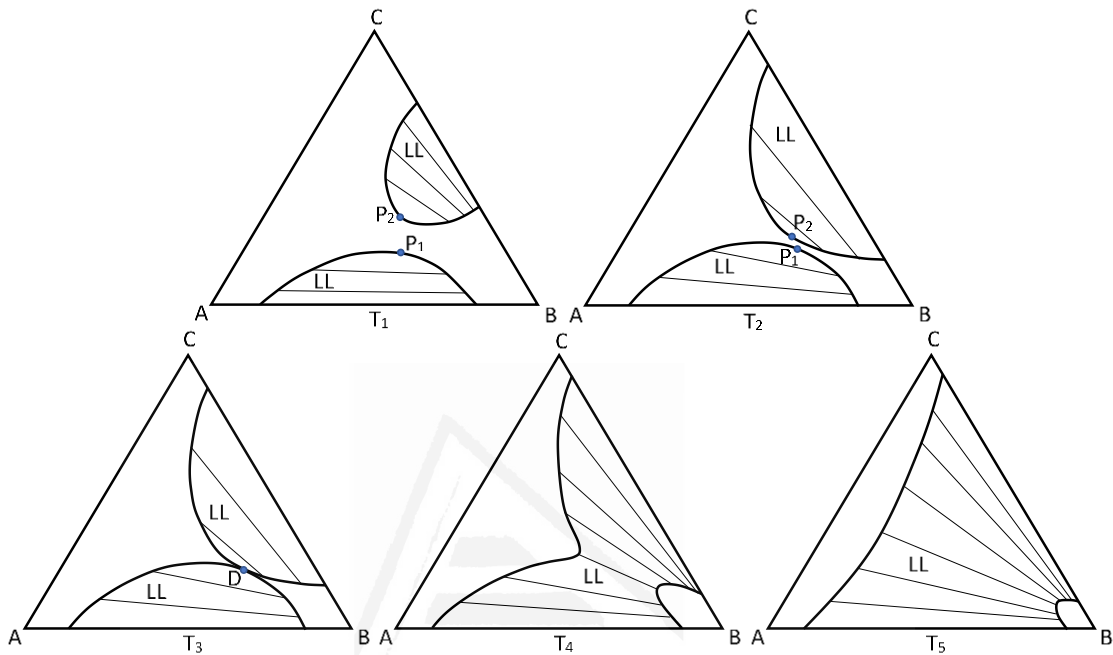


Figura 3.10. Evolución con la temperatura de un sistema ternario tipo 2.

2.2.3. Sistemas ternarios tipo 3

Se trata de sistemas ternarios cuyos **tres subsistemas binarios** son parcialmente miscibles. Estos sistemas pueden mostrar una región ternaria, comúnmente llamada **triángulo de reparto**, en la que coexisten tres fases líquidas en equilibrio (ELLL).

Como se muestra en la Figura 3.11, este tipo de sistemas, al igual que ocurre con los sistemas tipo 2, surgen de cambios en las condiciones de temperatura del sistema bajo estudio. En este caso, los binarios A-B, A-C y B-C son parcialmente miscibles y a T_1 se observan tres regiones heterogéneas con desdoblamiento LL. Al disminuir la temperatura a T_2 ($T_1 > T_2$), dos de las curvas binodales pueden converger dando lugar a dos regiones con ELL (combinación de sistemas tipo 1 y tipo 2). Sin embargo, también puede darse una situación más compleja en la que se forme una región con tres fases líquidas en equilibrio (ELLL), tal y como se puede observar que ocurre a la temperatura T_3 ($T_1 > T_3$). Desde cualquiera de las situaciones presentadas a T_2 o a T_3 , si la temperatura desciende, puede obtenerse el diagrama presentado a T_4 ($T_2 > T_4$, $T_3 > T_4$) en el que se muestra una región central de desdoblamiento LLL (triángulo de reparto). En esta discusión se

ha asumido que la miscibilidad mutua disminuye al reducir la temperatura, que es el comportamiento más frecuente. El sistema 1-nonanol + nitrometano + agua a 45.1 y 23 °C [9] constituye un ejemplo del comportamiento de sistemas ternarios tipo 3 presentado en la Figura 3.11 a T_2 y T_4 , respectivamente.

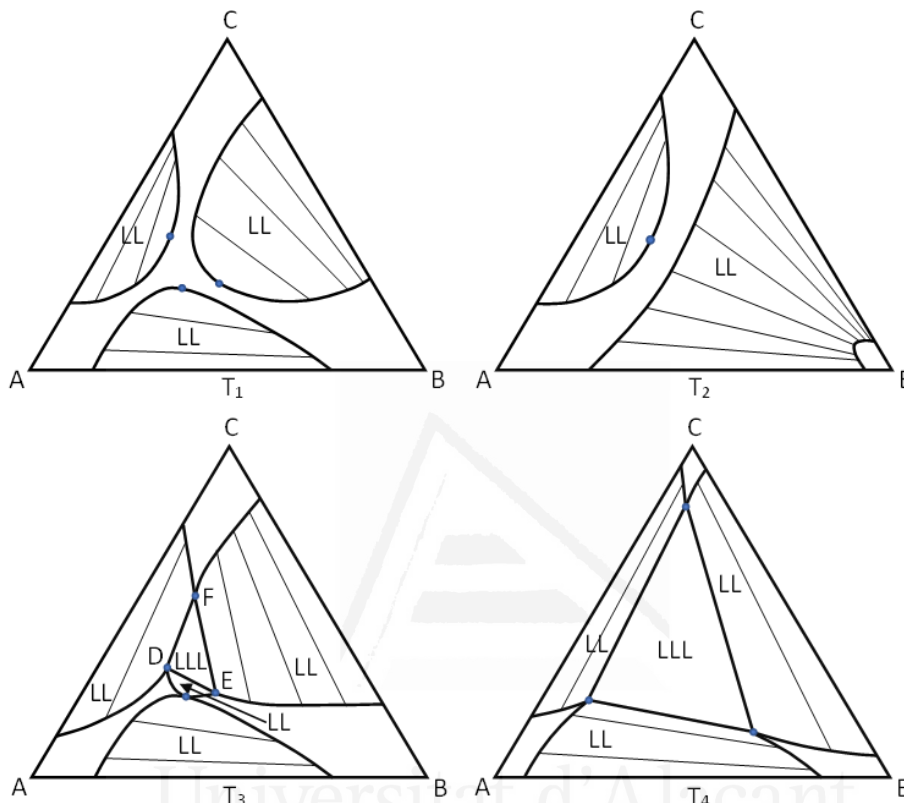


Figura 3.11. Clasificación de Treybal: sistemas ternarios tipo 3. ($T_1 > T_2 > T_4$), ($T_1 > T_3 > T_4$).

2.2.4. Sistemas ternarios tipo 4

Se trata de sistemas ternarios en los que se forman fases sólidas. El diagrama de equilibrio de estos sistemas puede llegar a ser muy complejo debido al número de regiones de equilibrio existentes, siendo las situaciones más comunes en la extracción en fase líquida las que se muestran en la Figura 3.12. A temperatura T_1 , los compuestos A y B son parcialmente miscibles, mientras que S es un compuesto en fase sólida. Los puntos D y E representan las solubilidades de S en A puro y B puro, respectivamente. Sin embargo, la solubilidad del sólido se modifica cuando están presentes los dos componentes A y B, tal y como se puede apreciar en la curva DE. Las mezclas de los tres componentes, como la representada por el punto F, forman dos fases en equilibrio (ELS): una disolución saturada G y los cristales del sólido S. A temperatura T_1 también se puede observar una región de ELL limitada por la curva JPH similar a las presentadas por los

sistemas tipo 1. Las dos regiones heterogéneas están separadas por una región con una sola fase líquida.

Al descender la temperatura a T_2 ($T_1 > T_2$), si las solubilidades mutuas de los compuestos disminuyen (comportamiento más frecuente), las regiones heterogéneas se expanden, hasta conectar. A una temperatura inferior T_3 ($T_2 > T_3$), la curva de solubilidad del sólido interseca la curva binodal que limita la región de ELL, dando lugar a la formación de una región (triángulo SKJ) donde coexisten tres fases en equilibrio (ELLS): el sólido S y dos fases líquidas saturadas K y J. El comportamiento mostrado a T_3 es típico de los sistemas formados por agua + disolvente orgánico + sal inorgánica y, como ejemplo de ellos, se podrían citar los sistemas agua + 1-butanol + NaCl a 25°C [10] y anilina + naftaleno + isooctano a 20 °C [6].

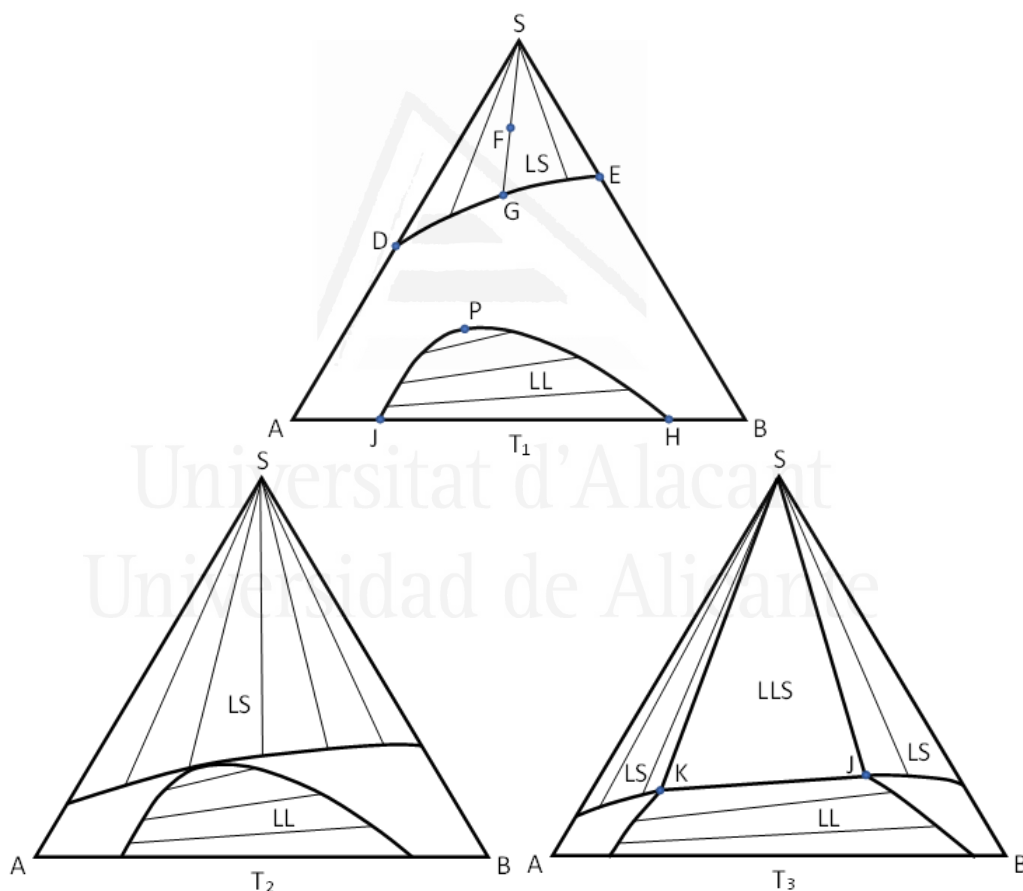


Figura 3.12. Clasificación de Tretyal: sistemas ternarios tipo 4 (formación de fases sólidas) con un subsistema binario parcialmente miscible (A-B).

En algunos sistemas, el área de desdoblamiento LL no parte del eje A-B, es decir, los compuestos A y B son totalmente miscibles entre sí a la temperatura fijada. Este comportamiento se muestra en la Figura 3.13.

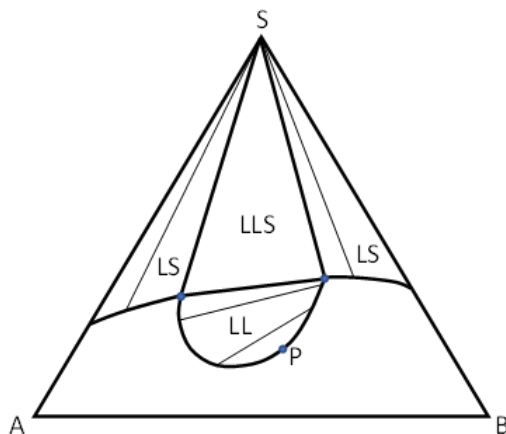


Figura 3.13. Clasificación de Treybal: sistemas ternarios tipo 4 (formación de fases sólidas) con un subsistema binario totalmente miscible (A-B).

Cuando se forman sales hidratadas (Sh) o compuestos solvatados, el diagrama de fases del sistema puede ser más complejo, como el presentado en la Figura 3.14. En este diagrama se pueden observar dos regiones con tres fases en equilibrio (LLSh y LSSh). Cualquier mezcla con una composición global que se encuentre en la región LLSh desdoblará en tres fases en equilibrio: dos fases líquidas saturadas y cristales de sólido hidratado. Esta región está limitada por una región de ELL y dos regiones de ELSh. Cualquier mezcla con una composición global que se encuentre en la región LSSh formará una fase líquida saturada en equilibrio con cristales de sólido hidratado y de sólido anhidro. Esta región ternaria está limitada por dos regiones de equilibrio líquido-sólido: una con el sólido hidratado (LSh) y otra con el sólido anhidro (LS). Un ejemplo de este tipo de diagrama de equilibrio con formación de fases sólidas en el sistema agua + 1-butanol + LiCl a 25°C [11].

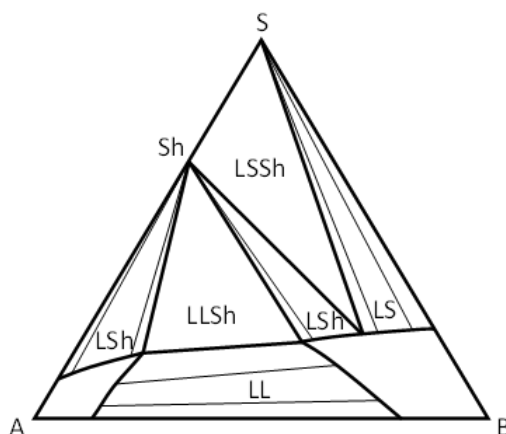


Figura 3.14. Clasificación de Treybal: sistema ternario tipo 4 (formación de fases sólidas) con un sólido hidratado (Sh), un sólido anhidro (S) y un subsistema binario parcialmente miscible (A-B).

2.2.5. Sistemas ternarios tipo 0 o “isla”

Los sistemas ternarios tipo isla presentan una región de desdoblamiento LL sienta los **tres subsistemas binarios totalmente miscibles**, tal y como se muestra en la Figura 3.15. Estos sistemas, que presentan una curva de solubilidad cerrada, se forman por efecto de un aumento o disminución de la temperatura en sistemas tipo 1 que tienen una temperatura crítica de disolución ternaria [2]. Las curvas binodales características de este tipo de sistemas ternarios presentan dos puntos de pliegue (P_1 y P_2 en la Figura 3.15). Como se ha mencionado, estos sistemas aparecen por efecto de un cambio de temperatura, por ejemplo, el sistema fenol (1) + tetrahidrofurano (2) + agua (3) es de tipo 1, pero al aumentar la temperatura se convierte en un sistema tipo isla entre 63.9 y 71.8 °C [12].

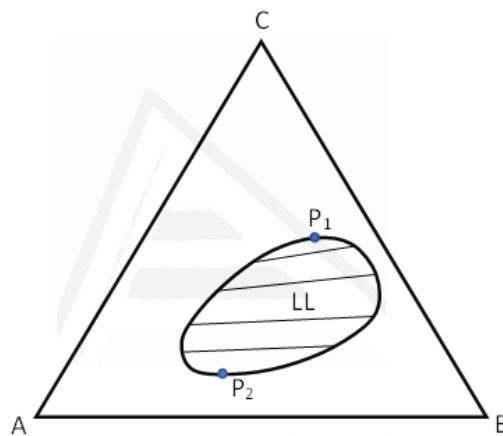


Figura 3.15. Clasificación de Treybal: sistema ternario tipo isla con una región de desdoblamiento LL ternaria y tres subsistemas binarios totalmente miscibles.

3. TERMODINÁMICA CLÁSICA DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

La transferencia de materia de los componentes que constituyen un sistema entre las distintas fases tiene lugar mientras que exista una fuerza impulsora, es decir, hasta que se alcanza el equilibrio entre fases. Las composiciones de equilibrio dependen de variables intensivas como la presión, la temperatura y la composición global de la mezcla, así como de la naturaleza química de los componentes. La termodinámica del equilibrio entre fases establece una relación entre las distintas variables que determinan el equilibrio de un sistema, permaneciendo constantes una vez que este se ha alcanzado, y proporciona un lenguaje matemático que permite dar solución al problema del cálculo de equilibrio entre fases.

Considerando un sistema global y heterogéneo **cerrado** a P y T constantes, formado por F fases (I, II, \dots, F) y C componentes ($1, 2, \dots, C$), la variación de la energía de Gibbs viene dada por la Ec. (3.1):

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.1)$$

Como cada fase del sistema global se comporta como un sistema abierto, ya que existe transferencia de materia entre las distintas fases adyacentes hasta alcanzar el equilibrio, estado en el que la composición de cada fase es constante, se ha de añadir un término a la Ec. (3.1) relativa al cambio de composición. Para ello, primero define el potencial químico del componente i en la fase F (μ_i^F) como la energía libre de Gibbs molar parcial (Ec. (3.2)):

$$\mu_i^F = \left(\frac{\partial G^F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i^F \quad (3.2)$$

De forma que la variación de la energía de Gibbs para una fase F (sistemas abiertos) de un sistema global cerrado y heterogéneo se define según la Ec. (3.3). Esta nueva expresión se denomina “**relación de la propiedad fundamental**”.

$$dG^F = -S^F dT + V^F dP + \sum_{i=1}^C \mu_i^F dn_i^F \quad (3.3)$$

Donde G^F es la energía libre de Gibbs de la fase F , S^F y V^F son su entropía y su volumen molar, respectivamente, y n_i^F es el número de moles del componente i en dicha fase.

Dado que se ha considerado que el sistema global es cerrado, la condición necesaria y suficiente de equilibrio es que la energía libre de Gibbs del sistema sea mínima ($dG = 0$).

$$dG = \sum_{F=1}^F dG^F = \sum_{F=1}^F \left[-S^F dT + V^F dP + \sum_{i=1}^C \mu_i^F dn_i^F \right] = 0 \quad (3.4)$$

Como el sistema se encuentra en equilibrio mecánico y térmico, y teniendo en cuenta consideraciones matemáticas sencillas, se puede deducir a partir de la Ec. (3.4) que la condición de equilibrio exige el cumplimiento del isopotencial químico, es decir, que el potencial químico del componente i en cada una de las fases F ha de ser el mismo (Ecs. (3.5)-(3.6)) [13]:

$$\sum_{F=1}^F \sum_{i=1}^C \mu_i^F dn_i^F = 0 \quad (3.5)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^F \quad (3.6)$$

El empleo del potencial químico no resulta útil de forma directa por tratarse de una magnitud abstracta que no tiene un equivalente inmediato con el mundo físico. Por ello, es deseable expresar el potencial químico en relación con una magnitud, como es la fugacidad (f_i), que se identifica más fácilmente con la realidad física. Para poder determinar la relación entre ambas se ha de definir el volumen y la entropía molar parcial del componente i en la fase F , \bar{v}_i^F y \bar{s}_i^F , respectivamente.

$$\bar{v}_i^F = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.7)$$

$$\bar{s}_i^F = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.8)$$

Teniendo en cuenta la definición del potencial químico descrita en la Ec. (3.2) y del volumen y la entropía molar parcial (Ecs. (3.7)-(3.8)) se llega a la Ec. (3.9):

$$d\mu_i^F = -\bar{s}_i^F dT + \bar{v}_i^F dP \quad (3.9)$$

Como el sistema se encuentra a temperatura constante, se obtiene:

$$d\mu_i^F = \bar{v}_i^F dP \quad (3.10)$$

Considerando que la especie i se comporta como un gas ideal e integrando la Ec. (3.10) entre el estado de referencia y el estado real del sistema, se obtiene la Ec. (3.11):

$$\bar{\Delta G}_i = \Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (3.11)$$

donde \bar{G}_i es la energía de Gibbs molar parcial del componente i , μ_i^0 es el potencial químico del componente i en el estado de referencia, p_i y p_i^0 son las presiones parciales del componente i en el sistema y en el estado de referencia, respectivamente, y R es la constante de los gases. Se suele escoger como estado de referencia el estado estándar, es decir, el estado del componente i puro a la P , T y estado de agregación de la fase de la que forma parte [14].

Para poder emplear la Ec. (3.11) para cualquier fluido i a T constante, se sustituye la presión por la fugacidad, la cual es una presión parcial (i en una mezcla) o total (i puro) corregida mediante un coeficiente de fugacidad que mide la desviación del comportamiento respecto al del gas ideal (Ec. (3.12)):

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i^F}{f_i^0} \quad (3.12)$$

donde f_i es la fugacidad del componente i en la fase F y f_i^0 representa la fugacidad del componente puro en el estado estándar.

De esta forma, se puede reescribir la condición de equilibrio de isopotencial químico a P y T constantes (Ec. (3.6)) como la isofugacidad del componente i en las fases en equilibrio que forman el sistema global (Ec. (3.13)):

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^F \quad (3.13)$$

Como se ha comentado, el coeficiente de fugacidad φ_i , definido en la Ec. (3.14), es un factor de corrección que proporciona una medida de la desviación respecto del comportamiento ideal

$$\varphi_i = \frac{f_i^F}{p_i} = \frac{f_i^F}{P x_i} \quad (3.14)$$

La Ec. (3.12) junto con las relaciones de Maxwell y las ecuaciones fundamentales de la termodinámica, permiten obtener una expresión para el cálculo de la fugacidad del componente i en una mezcla:

$$f_i^F = P x_i \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i^{-F} - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (3.15)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i , P es la presión total del sistema, T es la temperatura, y \bar{v}_i^{-F} el volumen molar parcial del componente i en la fase F , que se puede obtener a partir de ecuaciones de estado (EoS, *Equations of State*).

Combinado las Ecs. (3.14)-(3.15) se obtiene una expresión para el cálculo del coeficiente de fugacidad:

$$\varphi_i^F = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i^{-F} - \frac{RT}{P} \right) dP \right] \quad (3.16)$$

El cálculo de la fugacidad en función del coeficiente de fugacidad se usa más frecuentemente cuando la fase F es vapor. En el caso de mezclas en fase líquida, la medida de la desviación respecto del comportamiento de disolución ideal (en lugar de gas ideal) se realiza a través del coeficiente de actividad γ_i .

La actividad del componente i en la fase F (a_i^F) representa la desviación de la fugacidad debida a la mezcla en fase líquida y se define, según la Ec. (3.17), como el cociente entre la fugacidad del componente i en la disolución (f_i^F) y la fugacidad del componente i puro en el estado de referencia (f_i^0), que es el componente puro en el mismo estado de agregación, P y T de la mezcla.

$$a_i^F = \frac{f_i^F}{f_i^0} \quad (3.17)$$

Para una disolución ideal, la fugacidad del componente i en la fase F viene dada por la regla de Lewis-Randall (Ec. (3.18)), mientras que, para una disolución real, la fugacidad viene dada por la Ec. (3.19):

$$f_i^{F,ideal} = f_i^0 x_i^F \quad (3.18)$$

$$f_i^F = f_i^0 x_i^F \gamma_i^F \quad (3.19)$$

De las Ecs. (3.18)-(3.19) se deduce que, para una disolución ideal, el coeficiente de actividad del componente i es igual a la unidad ($\gamma_i^{F,ideal} = 1$) y que la actividad es igual a la fracción molar del componente i ($a_i^{F,ideal} = x_i^F$). Para una mezcla no ideal, la actividad del componente i en la fase F es:

$$a_i^F = x_i^F \gamma_i^F \quad (3.20)$$

Al aplicar la condición de isofugacidad (Ec. (3.13)) a **mezclas líquidas en equilibrio** se obtiene la condición de **isoactividad** (Ec. (3.21)), debido a que el estado de referencia es el mismo para las distintas fases líquidas en equilibrio (f_i^0).

$$a_i^I = a_i^{II} = \dots = a_i^F \quad (3.21)$$

El cálculo del coeficiente de actividad se realiza a través de la derivación de la energía libre de Gibbs de exceso (G^E) descrita por distintos modelos termodinámicos, como se presenta en el siguiente apartado.

3.1. Modelos para la energía libre de Gibbs de exceso de la fase líquida. Coeficiente de actividad

A partir de las Ecs. (3.12), (3.19) y (3.20), se puede deducir la siguiente expresión para el cálculo del potencial químico de un componente i en la fase líquida L :

$$\mu_i^L - \mu_i^{0,L} = RT \ln a_i^L = RT \ln(x_i^L \gamma_i^L) \quad (3.22)$$

A partir de la Ec. (3.22) se define el potencial químico de exceso (μ^E) como la diferencia existente entre el potencial químico del componente i en la fase líquida L , es decir, en la mezcla o disolución real (μ_i^L), y el potencial químico correspondiente a la mezcla líquida ideal (μ_i^{ideal})

$$\mu^E = \mu_i^L - \mu_i^{ideal} = RT \ln(x_i^L \gamma_i^L) - RT \ln(x_i^L) = RT \ln(\gamma_i^L) \quad (3.23)$$

Teniendo en cuenta la relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial químico (Ec. (3.2)), a partir de la Ec. (3.23) se puede definir la energía libre de Gibbs molar de exceso (G^E) según la (Ec. (3.24)):

$$G^E = \sum_{i=1}^C x_i \mu_i^E = \sum_{i=1}^C x_i RT \ln(\gamma_i) \quad (3.24)$$

La expresión para determinar el **coeficiente de actividad** a partir de la energía de Gibbs de exceso se obtiene teniendo en cuenta la definición de propiedad molar parcial y las Ecs. (3.23) y (3.24).

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} + \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^C x_j \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{k \neq j}} \quad (3.25)$$

La estimación de la desviación del comportamiento de las mezclas líquidas respecto al de la disolución ideal se realiza a través del coeficiente de actividad. Los modelos para la obtención del coeficiente de actividad se escriben en función de unos parámetros de ajuste, que se optimizan correlacionando con el modelo los datos de equilibrio experimentales.

Los modelos de coeficiente de actividad se basan en la definición de la energía libre de Gibbs de exceso (G^E), que depende de la presión (P), la temperatura (T) y la fracción molar de los componentes del sistema (x_i). No obstante, para el caso de mezclas líquidas a presiones bajas y moderadas, se considera despreciable la dependencia de la energía libre de Gibbs de exceso con la presión.

Existen distintos modelos para la determinación del coeficiente de actividad, que se clasifican en empíricos, basados en el concepto de composición local y modelos de contribución de grupos.

3.1.1. Modelos empíricos

Los modelos empíricos para el coeficiente de actividad son el resultado de ajustes de datos de equilibrio experimentales (composiciones en fracciones molares) a funciones matemáticas.

Margules [15] o Van Laar [16] constituyen dos de los modelos empíricos más empleados para representar la desviación de la idealidad de la fase líquida en sistemas binarios.

3.1.2. Modelos basados en el concepto de composición local

Los modelos basados en el concepto de “composición local” se fundamentan en la existencia de una segregación de las moléculas en la mezcla debida a las distintas energías de interacción entre ellas, siendo la distribución molecular no homogénea. De este concepto se deduce que las composiciones locales pueden ser distintas de la composición global de la mezcla. Dentro de este grupo de modelos para el coeficiente de actividad cabe destacar Wilson [17], NRTL (*Non-Random Two-Liquids*) [18] y UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) [19]. Al contrario de lo que ocurre con NRTL o UNIQUAC, el modelo de Wilson no predice el desdoblamiento líquido-líquido, por lo que se emplea para representar la desviación de la idealidad de mezclas líquidas homogéneas en ELV, pero no se puede utilizar en el caso de ELL.

Los modelos NRTL y UNIQUAC son los más empleados en la correlación y cálculo del ELL de sistemas binarios y ternarios, muestra de ello es que las bases de datos de equilibrio, como la colección DECHEMA Chemistry Data Series, incluyen los parámetros de estos dos modelos para describir la no idealidad de las fases líquidas [5,9].

3.1.3. Modelos de contribución de grupos

Los modelos de contribución de grupos para el coeficiente de actividad se basan en la idea de que una propiedad física es el resultado de las contribuciones a dicha propiedad de los grupos funcionales que forman la molécula. La forma y el tamaño de los grupos funcionales, así como las interacciones entre ellos, determinan el comportamiento de la mezcla líquida. Uno de los modelos más representativos de este grupo es UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*) [20,21], extendido posteriormente por Hansen y col. [22]. Se trata de un modelo basado en UNIQUAC y se emplea para la estimación del ELV de mezclas multicomponentes de no-electrolitos [22]. Para el ELL, los resultados obtenidos son menos precisos que los determinados con UNIQUAC y, por tanto, solamente se utiliza con carácter predictivo cuando no se conocen los parámetros binarios de otros modelos para el sistema de interés.

4. CÁLCULO DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES: CRITERIO DE ESTABILIDAD BASADO EN LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLA

Teniendo en cuenta la condición de equilibrio, establecida como el isopotencial químico de los distintos componentes en cada una de las fases, y la interpretación geométrica de la magnitud molar parcial, se puede deducir que los puntos representativos de dos fases que se encuentran en equilibrio poseen una recta, plano o hiperplano tangente común a la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla g^M adimensional ($g^M = G^M/RT$) en el caso de un sistema binario, ternario o multicomponente, respectivamente.

El **test de Gibbs de la menor recta (o plano) tangente común** muestra gráficamente que la solución más estable del equilibrio entre fases para un sistema a P y T constantes es la solución de menor energía libre de Gibbs de mezcla.

Si se considera una mezcla binaria ideal (homogénea) en fase líquida, como la que se muestra en la Figura 3.16, la energía libre de Gibbs de mezcla g^M es igual a la energía libre de Gibbs ideal g^{id} (Ec. (3.26)). La curva de energía libre de Gibbs de mezcla frente a la composición (en fracción molar) es simétrica y convexa, por lo que la mezcla de los dos componentes, a cualquier composición, no desdoblará en dos fases líquidas en equilibrio. Geométricamente, significa que no es posible trazar ninguna recta tangente común a dos puntos de la curva g^M cuya energía pueda ser menor que la energía libre de Gibbs correspondiente a la composición de la mezcla inicial (sin desdoblar).

$$g^{id} = \frac{G^{id}}{RT} = \sum_i^C x_i \ln(x_i) \quad (3.26)$$

Si el sistema es homogéneo, pero no ideal, la energía libre de Gibbs de mezcla será igual a la suma de las contribuciones de la energía libre de Gibbs ideal (g^{id}) y la de exceso (g^E), según la Ec. (3.27). La contribución de la energía libre de Gibbs de exceso modificará la forma de la curva g^M , pero esta seguirá siendo convexa por tratarse de una mezcla homogénea, aunque asimétrica, como se muestra en la Figura 3.17. En este caso tampoco se formarán dos fases líquidas, dada cualquier composición de la mezcla global.

$$g^M = \frac{G^M}{RT} = \frac{G^{id}}{RT} + \frac{G^E}{RT} = g^{id} + g^E \quad (3.27)$$

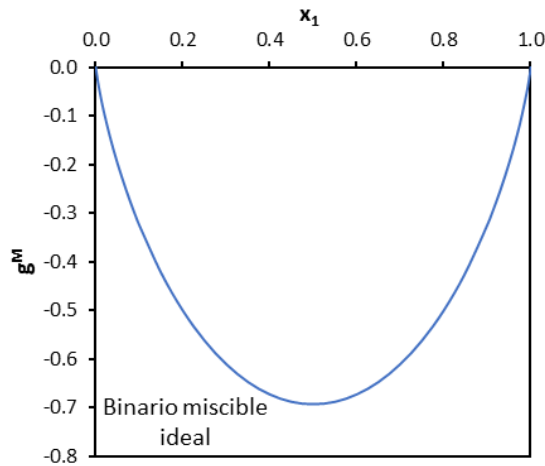


Figura 3.16. Energía libre de Gibbs de mezcla g^M (adimensional) frente a la composición para un binario homogéneo ideal. Composición en fracciones molares.

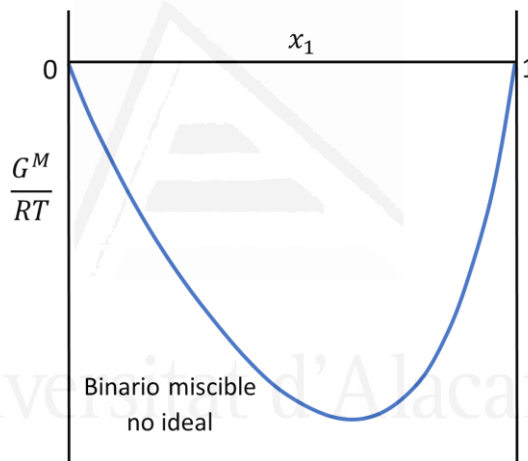


Figura 3.17. Energía libre de Gibbs de mezcla g^M (adimensional) frente a la composición para un binario homogéneo no ideal.

Sin embargo, cuando el sistema presenta una elevada no idealidad puede llegar a ser heterogéneo. En estos casos, la curva g^M presenta una zona cóncava en la que una mezcla global M de composición z_i desdoblará en dos fases líquidas en equilibrio, I y II , de composiciones x_i^I y x_i^{II} , con un menor valor de energía global del sistema M' ($M' < M$). La energía global del sistema se puede calcular mediante la Ec. (3.28):

$$G^M = m^I G^{M,I} + m^{II} G^{M,II} = m^I \sum_{i=1}^2 \left(x_i^I \bar{G}_i^I \right) + m^{II} \sum_{i=1}^2 \left(x_i^{II} \bar{G}_i^{II} \right) \quad (3.28)$$

donde m^I y m^{II} son las cantidades relativas de cada una de las fases. En la Figura 3.18 se puede observar que los puntos correspondientes a las dos fases líquidas en equilibrio, de composiciones x_I^I y x_I^{II} , poseen una recta tangente común a la curva de energía libre de Gibbs de mezcla g^M .

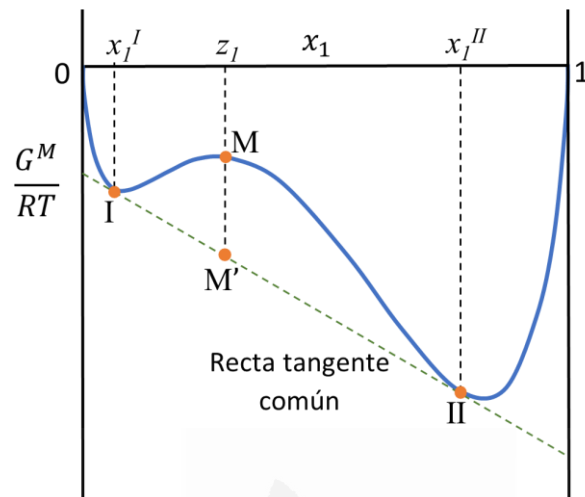


Figura 3.18. Energía libre de Gibbs de mezcla g^M (adimensional) frente a la composición para un binario parcialmente miscible.

Este análisis realizado sobre la función g^M del líquido y, por tanto, aplicable al ELL, se puede extrapolar a mezclas que presenten equilibrio entre fases con distintos estados de agregación como el ELV y ELS, teniendo en cuenta que la función de g^M será distinta para cada fase.

El **criterio de estabilidad** de una mezcla a presión y temperatura constantes, basado en la **minimización de la energía libre de Gibbs de mezcla**, es el cumplimiento del criterio de la **menor recta tangente común** para un sistema binario (plano o hiperplano para un sistema ternario o multicomponente, respectivamente). Esta condición establece que, para que una mezcla sea estable, no debe existir ningún punto de la función g^M por debajo de la recta (plano o hiperplano) tangente a dicha función en el punto correspondiente a la composición global de la mezcla considerada. En caso contrario, la mezcla desdoblará en dos o más fases en equilibrio que presentarán una tangente común, proporcionando un valor más pequeño para la g^M global del sistema [23]. Este criterio es condición necesaria y suficiente para el análisis del equilibrio entre fases y tiene en cuenta la condición necesaria, pero no suficiente, del cumplimiento del isopotencial químico, y, por tanto, de la isofugacidad.

4.1. Interpretación gráfica del isopotencial químico. Test de Gibbs de la menor recta tangente común

Se va a realizar un análisis gráfico de la condición de equilibrio basada en el isopotencial químico, considerando un sistema binario con ELL [24]. Para ello, se ha de considerar la definición de propiedad total en función de la propiedad parcial, en este caso, de la energía libre de Gibbs molar parcial (Ec. (3.29)):

$$G^M = \sum_{i=1}^C x_i \bar{G}_i = \bar{G}_1 x_1 + \bar{G}_2 x_2 \quad (3.29)$$

donde \bar{G}_i es la energía libre de Gibbs molar parcial del componente i .

Se puede escribir la energía libre de Gibbs de mezcla en función del potencial químico:

$$G^M = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 = \frac{\partial G^M}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial G^M}{\partial x_2} x_2 \quad (3.30)$$

Diferenciando la Ec. (3.30) respecto de x_1 (Ec.(3.31)) y teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem a T y P constantes (Ec. (3.32)), se obtiene que la derivada de la energía de Gibbs de mezcla G^M respecto de x_1 (dG^M/dx_1) es la diferencia entre el potencial químico del componente 1 y 2, μ_1 y μ_2 , respectivamente (Ec. ((3.33))):

$$\frac{dG^M}{dx_1} = \mu_1 - \mu_2 + \frac{d\mu_1}{dx_1} x_1 + \frac{d\mu_2}{dx_1} x_2 \quad (3.31)$$

$$\sum_i^C x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (3.32)$$

$$\frac{dG^M}{dx_1} = \mu_1 - \mu_2 \quad (3.33)$$

Para obtener una expresión que permita determinar un valor y representar gráficamente el potencial químico de cada componente como aparece en la Figura 3.19, primero se ha de multiplicar por x_2 ambos términos de la Ec. (3.33):

$$x_2 \frac{dG^M}{dx_1} = x_2 (\mu_1 - \mu_2) \quad (3.34)$$

Se puede obtener una expresión de la que se puede despejar el potencial químico del componente 1 (μ_1) teniendo en cuenta las Ecs. (3.30) y (3.34):

$$x_2 \frac{dG^M}{dx_1} = x_2 \mu_1 - G^M + x_1 \mu_1 \quad (3.35)$$

Finalmente, el potencial químico del componente 1 (μ_1) viene dado por la Ec. (3.36):

$$\mu_1 = G^M + x_2 \frac{dG^M}{dx_1} = G^M + (1-x_1) \frac{dG^M}{dx_1} \quad (3.36)$$

Si se realiza el mismo procedimiento multiplicando por x_1 ambos términos de la Ec. (3.33), se obtiene una expresión para el potencial químico del componente 2 (μ_2):

$$\mu_2 = G^M + x_1 \frac{dG^M}{dx_1} \quad (3.37)$$

En la Figura 3.19 se ha representado la curva de energía libre de Gibbs de mezcla $g^M = G^M/RT$ frente a la composición del componente 1 para una mezcla binaria líquida homogénea. Como se puede observar, la intersección de la recta tangente a la curva g^M en un punto de mezcla M de composición z_1 con los ejes donde $x_1 = 1$ y $x_1 = 0$ proporciona los valores de la propiedad molar parcial, en este caso, del potencial químico del componente 1 (μ_1) y del componente 2 (μ_2), respectivamente.

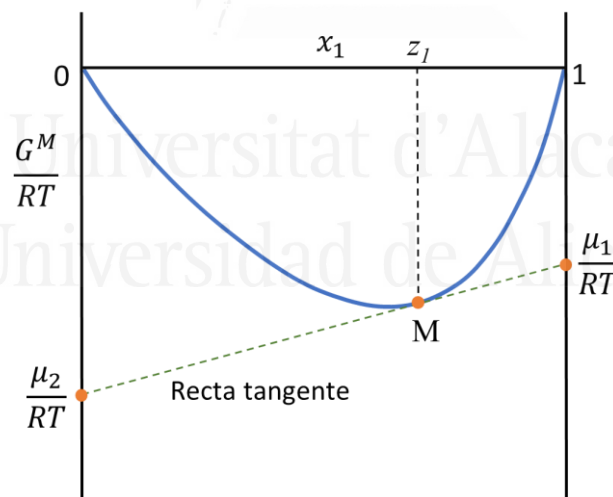


Figura 3.19. Interpretación gráfica del potencial químico (energía libre de Gibbs molar parcial) de los componentes de un sistema binario miscible no ideal. Composición en fracciones molares.

Si se considera un sistema binario heterogéneo como el representado en la Figura 3.20 la intersección de la recta tangente común a la curva g^M en los dos puntos de equilibrio I y II (de composición x_1^I y x_1^{II} , respectivamente) con los ejes donde $x_1 = 1$ y $x_1 = 0$, proporciona el valor del potencial químico de cada componente en cada una de las fases. Como se puede apreciar, se

cumple la condición de equilibrio (el potencial químico de cada especie en las dos fases en equilibrio es el mismo), además del test de Gibbs de la menor recta tangente común, proporcionando la solución de menor energía. De esta forma, se manifiesta la equivalencia entre el criterio de equilibrio líquido-líquido basado en el isopotencial químico y el criterio basado en la recta tangente común.

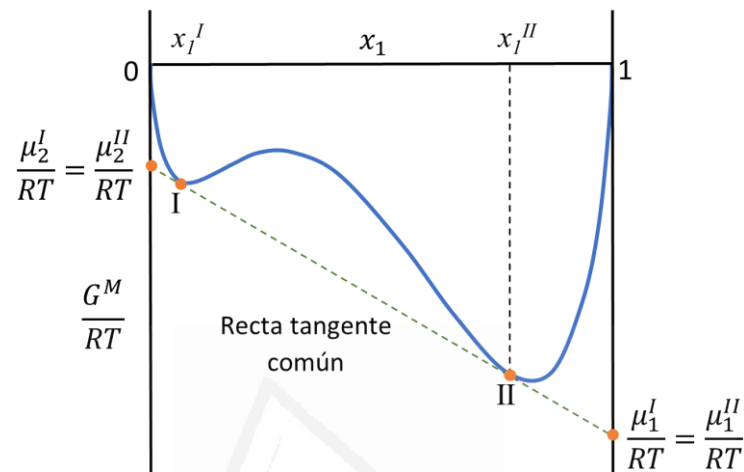


Figura 3.20. Interpretación gráfica del potencial químico (energía libre de Gibbs molar parcial) de los componentes de un sistema binario parcialmente miscible (ELL). Composición en fracciones molares.

No obstante, pueden existir soluciones al problema del equilibrio entre fases que cumplan el criterio de isopotencial químico sin corresponderse con una solución estable o real del sistema. En la Figura 3.21 se muestran varios pares de puntos (A-B, C-D, E-F y G-H) entre los que existe una recta tangente común a la curva g^M . Sin embargo, a pesar de que todas esas parejas de mezclas cumplen los criterios de isopotencial químico, isofugacidad e isoactividad, solamente una de ellas (G-H) es una solución estable del ELL por ser la que da lugar a la menor energía del sistema. Las soluciones A-B, C-D y E-F son metaestables, ya que proporcionan valores de energía global del sistema mayores. Por tanto, las condiciones de isopotencial químico, isofugacidad e isoactividad son necesarias, pero no suficientes para el equilibrio de fases y pueden generar soluciones metaestables.

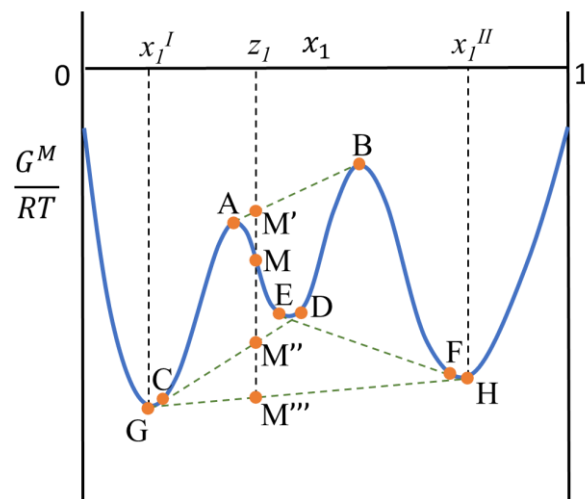


Figura 3.21. Energía libre de Gibbs de mezcla g^M (adimensional) frente a la composición para un binario parcialmente miscible que presenta soluciones de ELL metaestables.

El **criterio necesario y suficiente** para la estabilidad de una mezcla a P y T constantes es el cumplimiento del **Test de Gibbs de la menor recta tangente común** [23], según el cual no debe existir ningún punto de la curva (superficie o hipersuperficie) de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) por debajo de la recta (plano o hiperplano) tangente a dicha función en el punto correspondiente a la composición de la mezcla global binaria (ternaria o multicomponente) considerada. Por tanto, las **soluciones de equilibrio** serán aquellas que tengan una recta (plano o hiperplano) **tangente común** y que proporcionen la solución de **menor g^M global** del sistema.

4.1.1. Extensión del criterio de estabilidad a sistemas que presentan equilibrio entre fases con distintos estados de agregación

En el apartado anterior se ha mostrado el desarrollo del criterio de estabilidad considerando un sistema que presenta ELL y, por tanto, donde la función de energía libre de Gibbs de mezcla g^M es la misma para ambas fases. Sin embargo, esto no ocurre así cuando el equilibrio se da entre fases que presentan distintos estados de agregación, como puede ser el ELV y el ELS. Existe una expresión distinta para representar la energía libre de Gibbs de mezcla según el estado de agregación de la materia, pero se ha de emplear un estado de referencia común para cada componente en todas las fases en equilibrio, por ejemplo, el componente puro en fase líquida a la P y T del sistema. Marcilla y col. [25] adaptaron la condición de estabilidad para una mezcla a P y T constantes estableciendo que, en el punto correspondiente a la composición global de la mezcla considerada, no debe existir ningún punto de la función de energía libre de Gibbs de mezcla por debajo de la recta (plano o hiperplano) tangente común a las funciones de energía de Gibbs de los distintos estados de agregación de las fases en equilibrio.

En la Figura 3.22 se muestra un sistema binario que presenta ELS. El componente 1 se encuentra en fase líquida y el componente 2 es un sólido. La energía del sólido puro (g^S) es distinta de cero, ya que se ha escogido como estado de referencia el componente puro en fase líquida a P y T del sistema. Cabe mencionar que, en el estado de referencia escogido, el componente puro puede no existir, siendo, en tal caso, un estado hipotético.

Teniendo en cuenta el test de estabilidad de la menor recta tangente común, en la Figura 3.22a se observa una región heterogénea con ELS en la que cualquier mezcla preparada entre el punto L_1 y el componente 2 puro (g^S) desdoblará en una fase líquida (L_1) en equilibrio con el sólido puro (g^S), puesto que existe una recta tangente a la curva de energía libre de Gibbs de la fase líquida ($g^{M,L}$) que contiene el punto g^S . En la Figura 3.22b se muestra un caso que presenta una región heterogénea con ELL entre los puntos L_2 y L_3 , además de la región heterogénea con ELS entre los puntos L_1 y g^S . Los puntos L_2 y L_3 tienen una recta tangente en común, por lo que cualquier mezcla global preparada entre estos dos puntos desdoblará en dos fases líquidas en equilibrio (L_2 y L_3). Finalmente, la Figura 3.22c muestra un caso en el que existe una solución de ELL metaestable entre los puntos L_2 y L_3 . Estos puntos presentan una recta tangente común, pero existe una recta tangente común entre los puntos L_1 y g^S (ELS) que proporciona una solución de menor energía, por lo que cualquier mezcla global preparada entre los puntos L_1 y g^S desdoblará en una fase líquida (L_1) en equilibrio con el sólido puro (g^S).

Similares conclusiones se pueden extraer para el caso de sistemas binarios que presentan ELV, como los que aparecen en la Figura 3.23. En la Figura 3.23a se muestra una región heterogénea en la que cualquier mezcla global preparada entre los puntos L_1 y V desdoblará en dos fases en equilibrio: una fase líquida (L_1) y una fase vapor (V). En la Figura 3.23b se presenta un caso en el que, además de existir una región con ELV entre los puntos L_1 y V , hay una región con ELL entre los puntos L_2 y L_3 , que tienen una recta tangente en común, por lo que cualquier mezcla global preparada entre estos dos puntos, desdoblará en dos fases líquidas (L_2 y L_3) en equilibrio. En la Figura 3.23c se muestra un caso en el que existe una solución de ELL metaestable entre los puntos L_2 y L_3 , que tienen una recta tangente común. No obstante, existe una recta tangente común entre los puntos L_1 y V (ELV) que proporciona una solución de menor energía, por lo que cualquier mezcla global preparada entre los puntos L_1 y V desdoblará en una fase líquida L_1 en equilibrio con una fase vapor V .

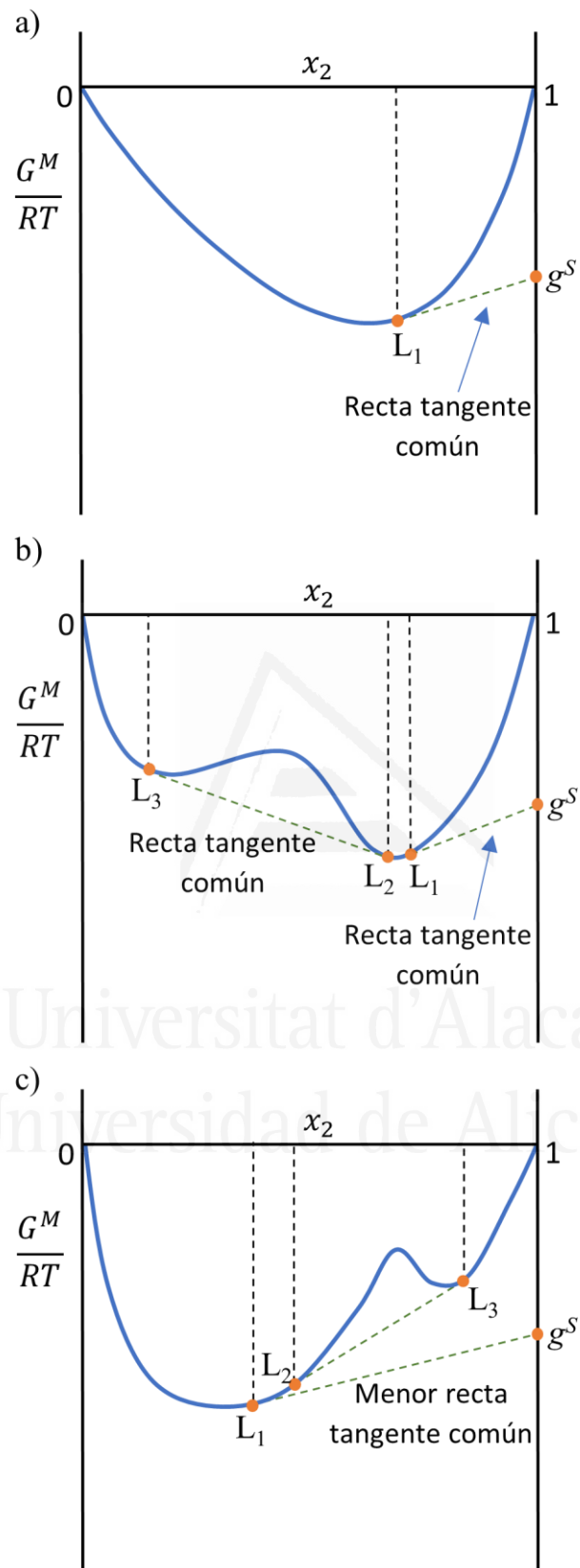


Figura 3.22. Energía libre de Gibbs de mezcla frente a la composición para un sistema binario que presenta: a) ELS, b) ELL y ELS, y c) ELS y solución metaestable con ELL. Composiciones en fracciones molares.

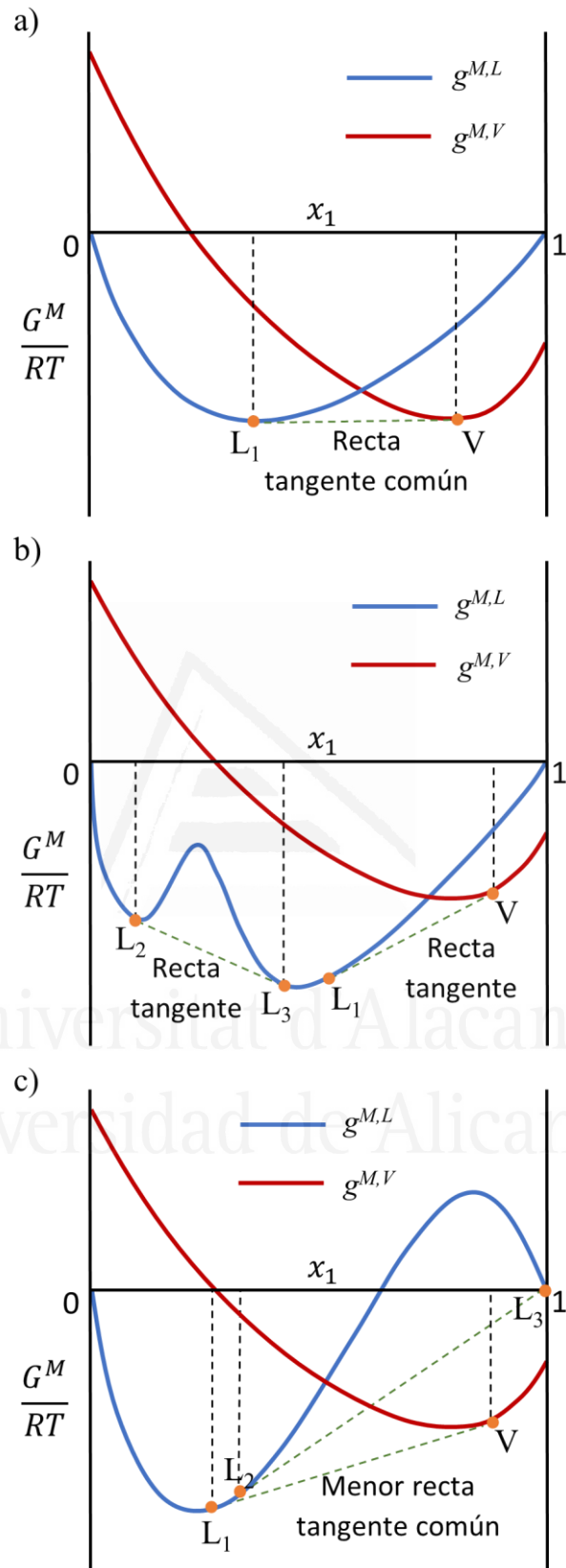


Figura 3.23. Energía libre de Gibbs de mezcla frente a la composición para un sistema binario que presenta: a) ELV, b) ELL y ELV, y c) ELV y solución metaestable con ELL. Composiciones en fracciones molares.

5. NOMENCLATURA

a_i	Actividad del componente i
C	Componentes
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELLL	Equilibrio líquido-líquido-líquido
ELLS	Equilibrio líquido-líquido-sólido
ELLSH	Equilibrio líquido-líquido-sólido hidratado
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ELS	Equilibrio líquido-sólido
ELSh	Equilibrio líquido-sólido hidratado
ELSSh	Equilibrio líquido-sólido-sólido hidratado
EoS	Ecuación de estado
f_i^F	Fugacidad del componente i en la mezcla (Pa)
f_i^0	Fugacidad del componente i en el estado de referencia (Pa)
G	Energía libre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
\bar{G}_i	Energía libre de Gibbs molar parcial del componente i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
G^E, g^E	Energía libre de Gibbs de exceso ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
G^{id}, g^{id}	Energía libre de Gibbs ideal ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
G^M, g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
g^S	Energía libre de Gibbs del sólido (adimensional)
L	Líquido
LCST	Temperatura inferior de cosolubilidad (K o °C)
LL	Líquido-líquido
LV	Líquido-vapor
n_i	Número de moles del componente i (mol)
P	Presión total (Pa o kPa)
p_i	Presión parcial del componente i (Pa o kPa)
p_i^0	Presión del componente i en el estado de referencia (Pa o kPa)
R	Constante de los gases ideales ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S	Entropía ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
\bar{s}_i^F	Entropía molar parcial del componente i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Temperatura (K o °C)
UCST	Temperatura superior de cosolubilidad (K o °C)
V	Vapor
V	Volumen molar ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

\bar{v}_i^F	Volumen molar parcial del componente i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida

Símbolos griegos

Δ	Variación
φ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
μ_i	Potencial químico del componente i

Subíndices

i, j	Componentes
--------	-------------

Superíndices

0	Estado de referencia
I, II	Fases en equilibrio
F	Fase
$id, ideal$	ideal
S	Sólido

CAPÍTULO 4. ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Al principio de cada uno de los capítulos correspondientes a la parte de resultados de la presente investigación (Parte II, Capítulos 7-13) se presenta una introducción en la que se explica con detalle los antecedentes y el estado actual de cada una de las temáticas específicas que se trata en cada uno de dichos capítulos sobre la correlación de datos de equilibrio entre fases. En el presente apartado se tratan los antecedentes y el estado del tema de forma más general.

La correlación de datos de equilibrio experimentales de mezclas multicomponentes es fundamental en la industria química, puesto que se requiere una descripción detallada del equilibrio en muchas operaciones frecuentes en la Ingeniería Química, como puede ser la extracción con disolventes o los procesos de rectificación. Dada esta necesidad, muchos autores han abordado la correlación de datos de equilibrio experimentales de distintos tipos: líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV), líquido-sólido (ELS), etc., por lo que, a lo largo de los años, se han ido publicando parámetros de distintos modelos termodinámicos para un gran número de sistemas.

No obstante, actualmente existen limitaciones en lo referente a este tema, algunas de las cuales están relacionadas con los modelos y otras con los algoritmos empleados en la correlación del equilibrio entre fases. Asimismo, existen limitaciones asociadas a la necesidad de establecer mecanismos eficaces que garanticen la consistencia de los parámetros de correlación obtenidos.

En la descripción del ELV y del ELL de sistemas multicomponente ha sido primordial el desarrollo de modelos de composición local basados en los parámetros de interacción binaria, como NRTL [18] o UNIQUAC [19]. Sin embargo, a pesar del avance que han supuesto estos modelos, existen sistemas que han sido pobremente correlacionados y no consiguen reproducir con precisión el equilibrio entre fases experimental, cuyo efecto es negativo en el desarrollo de procesos y en el diseño de equipos industriales. En esta línea, Marcilla y col. [1] han discutido las capacidades y las limitaciones de los modelos existentes, como NRTL, poniendo de manifiesto comportamientos de ELV y ELL que no pueden ser descritos. A pesar de que NRTL es el modelo de coeficiente de actividad más representativo, presenta ciertas limitaciones como la presencia de huecos (*gaps*) [26] en la función de energía libre de Gibbs de exceso (g^E) frente a la composición, lo que imposibilita en considerables ocasiones la descripción del ELV y del ELL de numerosos sistemas.

En cuanto a la correlación del ELL de sistemas ternarios, se ha detectado que existe un serio problema de publicación de resultados inconsistentes por distintos motivos: algoritmo

inadecuado, solución metaestable, etc. En este sentido, un estudio realizado por Marcilla y col. [27] reveló que, de 25 trabajos escogidos al azar entre las 5 revistas más relevantes sobre el tema, 13 de ellos presentaban serias inconsistencias en los resultados de correlación que proporcionaban. En algunos casos, los parámetros binarios predecían un tipo de sistema, según la clasificación de Treybal [2], distinto del experimental. Por ejemplo, reproducían miscibilidad parcial para subsistemas binarios que son totalmente miscibles. Otras inconsistencias encontradas se debían a que las rectas de reparto (LL) calculadas con los parámetros publicados no satisfacían el criterio de estabilidad de Gibbs de la menor tangente común por tratarse de soluciones metaestables.

Para identificar estas inconsistencias, el grupo de investigación desarrolló una Interfaz Gráfica de Usuario (GUI, *Graphical User Interface*) programada en MATLAB [28], que permite detectar fácilmente inconsistencias en los parámetros obtenidos como resultado de la correlación del ELL mediante los modelos NRTL y UNIQUAC. Esta herramienta permite comprobar el cumplimiento de la condición de equilibrio entre fases basada en el test de Gibbs de la menor tangente común, así como que se satisface el tipo de sistema experimental en cuanto a la miscibilidad total o parcial de los subsistemas binarios incluidos en el sistema considerado.

En lo que respecta al ELL de sistemas binarios, existe una tendencia generalizada a correlacionar los datos de equilibrio de forma independiente a cada temperatura, en lugar de realizar la correlación simultánea de todos los datos de equilibrio del sistema binario a distintas temperaturas mediante un único conjunto de parámetros del modelo. Esto conduce a unos resultados de correlación de poca utilidad práctica [29]. Lo mismo ocurre en el caso de la correlación del ELV (a presión constante), donde generalmente se utilizan parámetros independientes de la temperatura en los modelos de coeficiente de actividad como NRTL [5], incluso cuando los resultados de correlación no son satisfactorios. Estos hechos revelan la necesidad de introducir en los ajustes de datos de equilibrio una dependencia adecuada con la temperatura, tanto en el ELL como en el ELV.

Los simuladores comerciales como Aspen Plus [30] o CHEMCAD [31], pese a haber supuesto un gran avance en los cálculos relativos al equilibrio entre fases, contienen las mismas limitaciones e inconsistencias que existen actualmente en esta materia. Por ejemplo, no son capaces de correlacionar adecuadamente el ELL de sistemas tipo 3 (tanto en presencia como en ausencia de triángulo de reparto LLL) o tipo isla. Además, en muchos casos tienden a proporcionar parámetros de correlación que no reproducen el comportamiento real del sistema. En concreto, en muchas ocasiones proporcionan parámetros correspondientes a sistemas tipo 2 o 3 para sistemas que son realmente tipo 1.

En lo que respecta a los sistemas que presentan formación de fases sólidas, es una práctica extendida correlacionar exclusivamente la región de ELL, lo que puede conducir a conjuntos de parámetros de utilidad limitada que no representen adecuadamente todas las regiones de equilibrio de los diagramas de fases de los sistemas bajo estudio.

Finalmente, se ha de mencionar que las revistas especializadas en el tema están empezando a ser conscientes de toda esta problemática y de la necesidad de introducir los mecanismos necesarios para resolverla, como indica el editorial publicado en la revista *Chemical & Engineering Data: Ensuring That Correlation Parameters for Liquid–Liquid Equilibrium Produce the Right Results* [32]. Sin embargo, está pendiente elaborar una estrategia adecuada en la dirección correcta en la cual deben ser parte activa tanto los investigadores como los revisores y editores de las revistas relacionadas con este campo de investigación. En este sentido, el grupo de investigación en el que se integra la presente tesis ha mantenido contactos con revistas como *Fluid Phase Equilibria* o *Chemical Engineering Data*, así como con el NIST (*National Institute of Standards and Technology*), que se muestran preocupados por el tema e interesados en abordar una estrategia en la dirección adecuada para su solución.

CAPÍTULO 5. OBJETIVOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

OBJETIVOS

Los objetivos principales de esta tesis doctoral son la correlación del equilibrio entre fases (ELV, ELL, ELS, ELLL, ELLV, ELLS) asegurando la consistencia de los resultados obtenidos, el estudio de las limitaciones que presentan los modelos de coeficiente de actividad, así como la propuesta de estrategias que permitan solventarlas. A partir de estos objetivos generales, se han establecido unos objetivos concretos:

1. Correlacionar el equilibrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binarios (obtenido en condiciones isotermas) mediante el modelo NRTL con parámetros dependientes de la presión para aquellos sistemas en los que el ELV, aparentemente cercano a la idealidad, no se puede ajustar con ninguno de los modelos clásicos para el coeficiente de actividad.
2. Correlacionar el equilibrio líquido-líquido (ELL) de un número elevado de sistemas binarios que presenten distintos comportamientos de solubilidad en función de la temperatura, empleando el modelo NRTL con parámetros dependientes de la temperatura, mediante una expresión similar a la incluida en el simulador de procesos Aspen Plus [30]. Este objetivo se justifica por el hecho de que en la bibliografía no se correlacionan simultáneamente los datos de equilibrio de este tipo de sistemas a distintas temperaturas, sino que se utiliza un conjunto de parámetros distinto para cada temperatura, siendo esta información de escasa utilidad práctica en el diseño de procesos químicos.
3. Correlacionar los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios tipo 1 (clasificación de Treybal [2]) empleando el modelo NRTL, cuyos parámetros previamente publicados en la bibliografía no son consistentes con el comportamiento experimental del sistema. Esto es debido a que los resultados de correlación publicados proporcionan sistemas tipo 2, en lugar de tipo 1, por no reproducir correctamente la miscibilidad total de alguno de los subsistemas binarios incluido en el ternario [9]. La justificación de este objetivo está relacionada con el problema planteado en el Editorial publicado por el grupo de investigación *Cálculo y correlación del equilibrio entre fases* del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante [32] en el que se expone la importancia de validar los resultados de las correlaciones previamente a su publicación.
4. Correlacionar conjuntamente los datos de equilibrio líquido-líquido-sólido (ELLS) de sistemas ternarios ATPS (*Aqueous-Two Phase Systems*) y los datos de equilibrio líquido-líquido-líquido (ELLL) y líquido-sólido (ELS) de sistemas ternarios que contienen un líquido iónico con el modelo NRTL, de forma que se obtenga un único conjunto de parámetros para

describir las distintas regiones de equilibrio del sistema considerado. Cuando se emplean modelos de coeficiente de actividad para la correlación de sistemas que presentan formación de fases sólidas, no se suele considerar la región de equilibrio líquido-sólido (ELS), sino que se correlaciona exclusivamente la región de equilibrio líquido-líquido (ELL).

5. Estudiar posibles modificaciones de los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL, para conseguir mejores resultados en la correlación de datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). En esta línea, se propone el estudio de la modificación del modelo NRTL mediante la introducción de una función gaussiana con parámetros dependientes de la temperatura para correlacionar simultáneamente el equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV) de un sistema binario que contiene un líquido iónico.
6. Correlacionar los datos experimentales de equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios tipo isla (clasificación de Treybal [2]) empleando el modelo NRTL. Asimismo, se pretende correlacionar los sistemas tipo isla seleccionados empleando una nueva expresión para la energía libre de Gibbs de exceso basada en una función gaussiana. Esta segunda parte se justifica por la incertidumbre en el cálculo de las composiciones de equilibrio que se produce cuando se correlacionan estos sistemas con modelos clásicos de coeficiente de actividad como NRTL [27,33,34].
7. Establecer los mecanismos para asegurar que los parámetros obtenidos como resultado de la correlación del equilibrio entre fases son consistentes con el comportamiento del sistema en las condiciones de presión y temperatura establecidas y en todo el rango de composiciones.
8. Desarrollar y aplicar estrategias para garantizar el cumplimiento del test de estabilidad de Gibbs basado en la menor tangente común a la función de energía libre de Gibbs de mezcla para descartar cualquier posible solución metaestable que, aun cumpliendo el criterio de equilibrio basado en la igualdad de fugacidades o potenciales químicos, no correspondería con la solución estable de menor energía.

CAPÍTULO 6. METODOLOGÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El principal problema que se encuentra en la correlación y cálculo del equilibrio entre fases está relacionado con las limitaciones que presentan los modelos para reproducir el comportamiento experimental de los datos de equilibrio, así como los algoritmos empleados. En el presente apartado se muestran las estrategias y los conceptos empleados durante el proceso de investigación en la correlación de datos de equilibrio entre fases.

1. CÁLCULO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

1.1. Energía libre de Gibbs de mezcla en fase vapor

A presiones moderadas, es frecuente considerar comportamiento ideal de la fase vapor. En estos casos, la energía libre de Gibbs adimensional de la fase vapor $g^{M,V}$ se puede determinar mediante la Ec. (6.1):

$$g^{M,V,ideal} = \frac{G^{M,V,ideal}}{RT} = \sum_i^c y_i \ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) = \sum_i^c y_i \ln \left(\frac{P y_i}{p_i^0} \right) \quad (6.1)$$

donde y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor, p_i es la presión parcial del componente i , p_i^0 es la presión de vapor del componente i puro y P es la presión total del sistema.

La Ec. (6.1) se ha empleado para determinar la energía libre de Gibbs de mezcla de la fase vapor en el ELV de sistemas binarios (Capítulos 8 y 9). No obstante, también se ha hecho uso de una ecuación tipo Wilson, como alternativa a las ecuaciones de estado, para modelar la fase vapor en aquellos casos en los que no se puede asumir comportamiento ideal de la fase vapor, como se describe en el Capítulo 8.

1.2. Energía libre de Gibbs de mezcla en fase líquida

La energía libre de Gibbs de mezcla en fase líquida $g^{M,L}$ es el resultado de dos contribuciones: la energía libre de Gibbs ideal (g^{id}) y la energía libre de Gibbs de exceso (g^E) (Ec. (6.2)).

$$g^{M,L} = \frac{G^M}{RT} = \frac{G^{id}}{RT} + \frac{G^E}{RT} = g^{id} + g^E = \sum_i^c x_i \ln(x_i) + g^E \quad (6.2)$$

La energía libre de Gibbs de exceso se determina mediante un modelo termodinámico. NRTL [18] y UNIQUAC [19] son los modelos más empleados en la correlación y el cálculo de datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). En la presente investigación se ha empleado el modelo NRTL con parámetros dependientes de la temperatura para correlacionar datos de ELL de sistemas binarios en función de la temperatura (Capítulo 7), NRTL con parámetros dependientes de la presión para representar la no idealidad de la fase líquida en el ELV de sistemas binarios (Capítulo 8) y NRTL con parámetros constantes para la correlación del ELL de sistemas ternarios a temperatura constante (Capítulo 10), así como para el modelado de la fase líquida de sistemas que presentan ELS y ELLS (Capítulos 11 y 12) también a temperatura constante. Asimismo, se han empleado nuevas funciones empíricas para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso, basadas en una función gaussiana, para la correlación del ELLV binario (Capítulo 9) y del ELL de sistemas ternarios tipo isla (Capítulo 13).

1.3. Energía libre de Gibbs del sólido

La energía libre de Gibbs de un sólido puro (g^S), que puede coexistir en equilibrio con una disolución, se calcula mediante un ciclo termodinámico, teniendo en cuenta que el estado de referencia elegido es el componente puro en fase líquida y en las condiciones de P y T del sistema [13]. La Figura 6.1 muestra los pasos del ciclo termodinámico necesario para calcular la energía del sólido (estado 4) desde el estado de referencia elegido (estado 1). En la primera fase, se pasa del estado 1 al estado 2 (1→2). En ella, el compuesto puro i en fase líquida se calienta desde la temperatura T del sistema hasta alcanzar la temperatura de fusión normal T_f . En la segunda fase (2→3), el compuesto i cambia de fase: pasa de ser un líquido a ser un sólido a la temperatura T_f . Finalmente, en la tercera fase (3→4), el compuesto i puro en fase sólida se enfría desde T_f a la temperatura T del sistema.

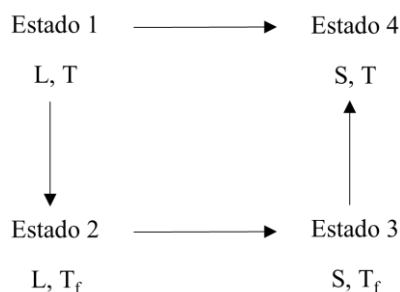


Figura 6.1. Ciclo termodinámico para la obtención de la energía libre de Gibbs del sólido g^S .

Teniendo en cuenta la variación del potencial químico, dada por la Ec. (6.3), y la variación en la energía de Gibbs a partir de los cambios de entalpía y entropía, según la Ec. (6.4),

$$\Delta\mu_i^S = \frac{\mu_i^S - \mu_i^0}{RT} \quad (6.3)$$

$$\Delta G_{1 \rightarrow 4} = \Delta H_{1 \rightarrow 4} - T\Delta S_{1 \rightarrow 4} \quad (6.4)$$

se puede obtener una expresión para determinar la energía de Gibbs del sólido g^S (Ec. (6.9)).

Las variaciones de entalpía y entropía se obtienen a partir de la Ecs. (6.6) y (6.8) teniendo en cuenta el ciclo termodinámico expuesto en la Figura 6.1.

$$\Delta H_{1 \rightarrow 4} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 4} \quad (6.5)$$

$$\Delta H_{1 \rightarrow 4} = \int_T^{T_f} C_{p,L} dT + (-\Delta H_f)_{T_f} + \int_{T_f}^T C_{p,S} dT = -\Delta H_f + \int_T^{T_f} \Delta C_p dT \quad (6.6)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 4} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} \quad (6.7)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 4} = \int_T^{T_f} \frac{C_{p,L}}{T} dT + \frac{-\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_{p,S}}{T} dT = \frac{-\Delta H_f}{T_f} + \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6.8)$$

La energía libre de Gibbs del sólido g^S se determina como:

$$g^S = \frac{\Delta\mu_i^S}{RT} = \frac{\Delta G_i^S}{RT} = \frac{\Delta H_f}{RT_f} \left(1 - \frac{T_f}{T}\right) + \frac{1}{RT} \int_T^{T_f} \Delta C_p dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (6.9)$$

donde T_f es la temperatura de fusión normal, ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la entalpía de fusión a la temperatura de fusión normal T_f y ΔC_p ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) es la diferencia entre la capacidad calorífica del componente puro en fase líquida y sólida.

La Ec. (6.9) permite determinar la energía de Gibbs del sólido conociendo algunas propiedades del compuesto puro como las capacidades caloríficas del sólido y del líquido, así como la entalpía de fusión. No obstante, estos datos no han estado disponibles en todos los casos de estudio y, por ello, en estos casos, g^S se ha determinado como un parámetro de ajuste durante el proceso de correlación de datos de ELS y de ELLS experimentales (Capítulos 11 y 12).

2. FORMULACIÓN DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO

2.1. Condición de equilibrio para sistemas que presentan ELV

La función de equilibrio, basada en la isofugacidad, empleada para los cálculos de temperatura de burbuja en la correlación de datos de ELV ($F.E_{.LV}$) en los que se asume comportamiento ideal de la fase vapor, viene dada por la Ec. (6.10):

$$F.E_{.LV} = \sum_{k=1}^{n_{LV}} \left(\sum_{i=1}^C \frac{p_{i,k}^0 x_{i,k} \gamma_{i,k}^{cal}}{P} - 1 \right)^2 < \varepsilon \quad (6.10)$$

donde $x_{i,k}$ es la fracción molar del componente i en la fase líquida en la recta de reparto k (LV), n_{LV} es el número total de datos de equilibrio LV, C es el número total de componentes del sistema, $\gamma_{i,k}^{cal}$ es el coeficiente de actividad calculado del componente i , p_i^0 es la presión del vapor del componente i puro, P es la presión total del sistema y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de la función de equilibrio.

2.2. Condición de equilibrio para sistemas que presentan ELL

La función de equilibrio empleada en la correlación de datos de ELL ($F.E_{.LL}$) es el criterio de isoactividad, dado por la Ec. (6.11):

$$F.E_{.LL} = \sum_{n=1}^{n_{LL}} \sum_{i=1}^C (a_{i,n}^I - a_{i,n}^{II}) < \varepsilon \quad (6.11)$$

donde $a_{i,n}$ es la actividad del componente i en la recta de reparto n (LL), n_{LL} es el número total de datos de equilibrio LL, I y II hacen referencia a las dos fases líquidas en equilibrio, C es el número total de componentes del sistema y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de la función de equilibrio.

2.3. Condiciones de equilibrio para sistemas que presentan formación de fases sólidas

Las condiciones de equilibrio formuladas a partir de los requerimientos topológicos de la función de energía libre de Gibbs de mezcla, de acuerdo con el criterio de equilibrio del menor plano tangente común para un sistema con formación de fases sólidas, como el representado en la Figura 3.14, se presentan en las Ecs. (6.14)-(6.23). Las condiciones de equilibrio deben resolverse

simultáneamente y se han formulado asumiendo que la energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida g^M es una función de las composiciones en fracciones molares, según la Ec. (6.12).

$$g^M = g^M(x_1, x_2, x_3) \quad (6.12)$$

Haciendo uso del balance de materia, se sustituye x_3 por x_1 y x_2 , por lo que la Ec. (6.12) se transforma en la Ec. (6.13):

$$g^M = g^M(x_1, x_2) \quad (6.13)$$

- Región LL. Debe existir en la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla g^M una región con pares de puntos conjugados (dos fases α y β en equilibrio) con un plano tangente común entre ellas que cumplirá las siguientes condiciones:

$$F_1 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\beta} = 0 \quad (6.14)$$

$$F_2 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\beta} = 0 \quad (6.15)$$

$$F_3 \equiv (g^{M,\beta} - g^{M,\alpha}) - (x_1^{\beta} - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.16)$$

- Regiones LS y LSh. En la región de ELS deben existir planos tangentes a la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla g^M de la fase líquida α que contengan el punto representativo de la energía libre de Gibbs del sólido g^* . La energía libre de Gibbs del sólido g^* será igual a g^S en el caso del sólido anhidro y a g^{Sh} en el caso del sólido hidratado. La ecuación del plano correspondiente viene dada por:

$$F_4 \equiv (g^* - g^{M,\alpha}) - (x_1^* - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^* - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.17)$$

- Región LLSh. En la región de ELLSh debe existir un plano tangente en dos puntos, fases α y β , a la superficie de energía de Gibbs de mezcla g^M que contenga el punto representativo de la energía del sólido hidratado g^{Sh} :

$$F_5 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\beta} = 0 \quad (6.18)$$

$$F_6 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\beta} = 0 \quad (6.19)$$

$$F_7 \equiv (g^{M,\beta} - g^{M,\alpha}) - (x_1^{\beta} - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^{\beta} - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.20)$$

$$F_8 \equiv (g^{Sh} - g^{M,\alpha}) - (x_1^{Sh} - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^{Sh} - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.21)$$

- Región LSSh. En la región de ELSSh debe existir un plano tangente en un punto α de la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla g^M que contenga los puntos representativos de la energía del sólido anhidro (g^S) y del sólido hidratado (g^{Sh}):

$$F_9 \equiv (g^S - g^{M,\alpha}) - (x_1^S - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^S - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.22)$$

$$F_{10} \equiv (g^{Sh} - g^{M,\alpha}) - (x_1^{Sh} - x_1^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{P,T,x_2}^{\alpha} - (x_2^{Sh} - x_2^{\alpha}) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_2} \right)_{P,T,x_1}^{\alpha} = 0 \quad (6.23)$$

3. INTERPRETACIÓN DEL CRITERIO DE ESTABILIDAD BASADO EN EL SIGNO DE LA SEGUNDA DERIVADA DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE MEZCLA

3.1. Sistemas binarios

El test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla g^M para un sistema binario con ELL establece que una fase será estable (o metaestable) cuando la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla respecto de la composición en fracciones molares (σ) sea positiva (Ec. (6.24)) [35], siendo $x_2 = 1 - x_1$.

$$\sigma = \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} > 0 \quad (6.24)$$

Por tanto, en las regiones estable y metaestable de una mezcla binaria parcialmente miscible, la segunda derivada de g^M será positiva ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2 > 0$), mientras que en la región intrínsecamente inestable adquiere un valor negativo ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2 < 0$). Para un sistema homogéneo el signo de la

segunda derivada será positivo en todo el intervalo de composición porque no presenta región de inestabilidad o, lo que es lo mismo, de desdoblamiento líquido-líquido.

En la Figura 6.2 se ha representado la curva de energía libre de Gibbs de mezcla g^M junto con las curvas de la primera y segunda derivada de g^M . Los puntos I y II, de composiciones de equilibrio x_I^I y x_I^{II} , respectivamente, cumplen el criterio de la menor recta tangente común. Las composiciones x_I^A y x_I^B representan el corte de la curva $\partial^2 g^M / \partial x_I^2$ con el eje de abscisas. Son los puntos de inflexión de g^M y delimitan las regiones donde esta curva es convexa.

Este criterio de estabilidad únicamente elimina la región “intrínsecamente inestable”, comprendida entre las composiciones x_I^A y x_I^B . Las composiciones x_I^I y x_I^{II} son las únicas que cumplen el criterio de la menor tangente común y representan el límite entre las zonas estables y metaestables del sistema. Por consiguiente, una mezcla binaria será estable cuando la composición x_I ($x_2 = 1 - x_I$) este comprendida entre $0 < x_I < x_I^I$ y $x_I^{II} < x_I < 1$, será metaestable en las regiones comprendidas entre $x_I^I < x_I < x_I^A$ y $x_I^B < x_I < x_I^{II}$ y será “intrínsecamente inestable” en la región comprendida entre $x_I^A < x_I < x_I^B$.

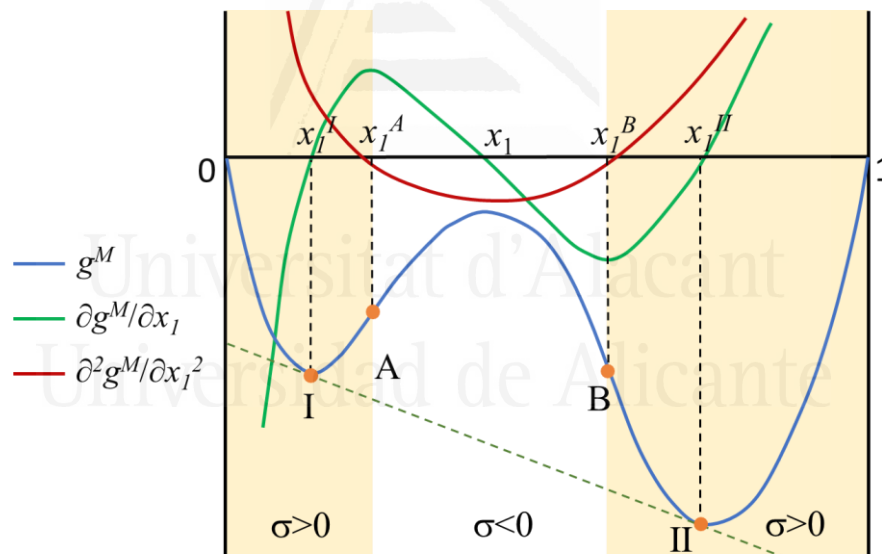


Figura 6.2. Criterio de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M para un sistema binario con ELL. Composiciones en fracciones molares.

3.2. Sistemas ternarios

El criterio de estabilidad (incluyendo metaestabilidad) para sistemas ternarios que presentan ELL es que la matriz Hessiana de la función de energía libre de Gibbs de mezcla g^M sea definida positiva, según las Ecs. (6.25)-(6.27), siendo $x_3 = 1 - x_1 - x_2$, lo que corresponde a una superficie de g^M convexa en la que se buscan las composiciones de equilibrio.

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} > 0 \quad (6.25)$$

$$\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} > 0 \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2^2} > 0 \quad (6.27)$$

La solución del determinante $\sigma = 0$ (Ec. (6.25)) proporciona los puntos de inflexión de la superficie g^M , los cuales forman la curva espinodal. Esta curva separa la región “intrínsecamente inestable ($\sigma < 0$) de la región estable de equilibrio ($\sigma > 0$). La curva binodal, formada por los puntos de equilibrio, separa la región estable de la metaestable.

La Figura 6.3 muestra el criterio de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M para un sistema ternario con ELL, en la que se ha representado cualitativamente la trayectoria de la curva espinodal y la curva binodal.

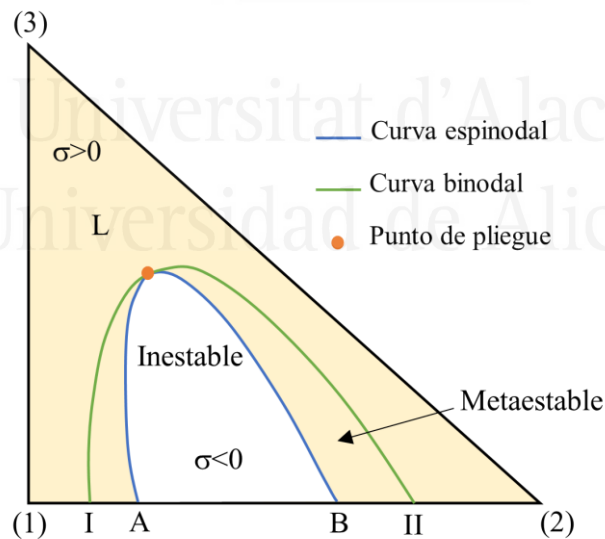


Figura 6.3. Criterio de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M para un sistema ternario con ELL.

4. LOCALIZACIÓN DEL PUNTO DE PLIEGUE EN SISTEMAS TERNARIOS

El punto de pliegue es el punto donde la curva binodal y la espinodal coinciden, como se puede observar en la Figura 6.3. Para la determinación del punto de pliegue se ha empleado la extensión de las condiciones de Reid y Modell [36] propuesta por Marcilla y col. [37] partiendo de la definición en función de los componentes 1-2 y siendo $x_3 = 1 - x_1 - x_2$. Así, en el punto de pliegue se han de cumplir simultáneamente las tres ecuaciones que se indican a continuación:

$$\sigma = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.28)$$

$$\delta = \begin{vmatrix} \frac{\partial \sigma}{\partial x_1} & \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.29)$$

$$\delta' = \begin{vmatrix} \frac{\partial \sigma}{\partial x_2} & \frac{\partial \sigma}{\partial x_1} \\ \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (6.30)$$

La determinación del punto de pliegue a partir de las Ecs. (6.28)-(6.30) en sistemas ternarios tipo 1 y tipo isla correlacionados con el modelo NRTL (Capítulo 10) se ha realizado a través de la GUI (*Graphical User Interface*) programada en MATLAB por Labarta y col. [28]. Ello implica el cálculo y representación (en un diagrama ternario de composiciones) de las tres curvas correspondientes a cada una de las ecuaciones anteriores y la posterior identificación del punto de intersección entre ellas, que corresponderá con el punto de pliegue del sistema.

5. OBTENCIÓN DE LAS TEMPERATURAS CRÍTICAS DE DISOLUCIÓN UCST Y LCST EN SISTEMAS BINARIOS

La temperatura superior (UCST) e inferior (LCST) de cosolubilidad en sistemas binarios se puede obtener mediante la interpretación de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla $\partial^2 g^M / \partial x_i^2$. Dada una temperatura, para un sistema homogéneo, la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla será positiva en todo el intervalo de composición ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2 > 0$).

Sin embargo, cuando el sistema es heterogéneo, la curva de $\partial^2 g^M / \partial x_1^2$ intersecará dos veces el eje de abscisas. Por tanto, la temperatura UCST o LCST, es aquella en la que la curva de $\partial^2 g^M / \partial x_1^2$ es tangente al eje de abscisas ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2 = 0$). De acuerdo con la Figura 6.4, cuando $T_3 < T_2 < T_1$ la temperatura T_2 se corresponde con una temperatura superior de cosolubilidad UCST, mientras que si $T_3 > T_2 > T_1$ la temperatura T_2 es una temperatura inferior de cosolubilidad LCST.

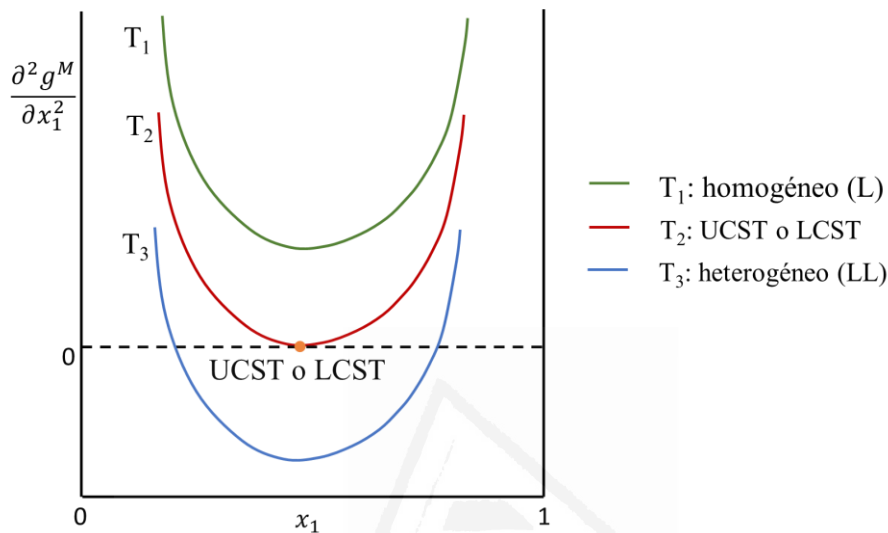


Figura 6.4. Determinación de las temperaturas UCST ($T_3 < T_2 < T_1$) o LCST ($T_3 > T_2 > T_1$) a partir de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla. Composiciones en fracciones molares.

Las derivadas de la energía libre de Gibbs de mezcla se han obtenido de forma numérica empleando fórmulas de derivación compleja, según las Ecs. (6.31)-(6.32) [38].

$$f' = \frac{\text{Im}[f(x + ih_1)]}{h_1} \quad (6.31)$$

$$f''(x) = 2! \frac{[f(x) - \text{Re}[f(x + ih_2)]]}{h_2^2} \quad (6.32)$$

6. RESOLUCIÓN DE LA CONDICIÓN DE EQUILIBRIO. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO

6.1. Funciones objetivo

La estimación de los parámetros del modelo se lleva a cabo mediante la minimización de una función objetivo, la cual es el resultado de distintas contribuciones según el estado en el que se

encuentren las distintas fases en equilibrio. A continuación, se describen las funciones objetivo empleadas a lo largo de toda la investigación para resolver el problema del equilibrio entre fases.

- Función objetivo para sistemas binarios con ELV:

$$F.O_{.LV} = \min \sum_{k=1}^{n_{LV}} \sum_{i=1}^C \left(\frac{\gamma_{i,k}^{exp} - \gamma_{i,k}^{cal}}{\gamma_{i,k}^{exp}} \right)^2 \quad (6.33)$$

donde $\gamma_{i,k}$ es el coeficiente de actividad del componente i en la recta de reparto k (LV), n_{LV} es el número total de rectas de reparto de ELV, exp y cal hacen referencia al coeficiente de actividad obtenido con los datos experimentales y calculados, respectivamente, y C es el número total de componentes del sistema.

La minimización de la función objetivo $F.O_{.LV}$ está sujeta al cumplimiento de la condición de equilibrio LV dada por la Ec. (6.10).

- Función objetivo para sistemas binarios o ternarios que presentan ELL:

$$F.O_{.LL} = \min \sum_{n=1}^{n_{LL}} \sum_{i=1}^C \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right] \quad (6.34)$$

donde $x_{i,n}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto n (LL), n_{LL} es el número total de datos del ELL (rectas de reparto), I y II son las dos fase líquidas en equilibrio, C es el número total de componentes del sistema y exp y cal hacen referencia a los datos experimentales y calculados, respectivamente.

La minimización de la función objetivo $F.O_{.LL}$ está sujeta al cumplimiento de la condición de equilibrio LL dada por la Ec. (6.11).

- Función objetivo para sistemas ternarios que presentan ELS:

$$F.O_{.LS} = \min \sum_{t=1}^{n_{LS}} \sum_{i=1}^C \left(x_{i,t}^{L,exp} - x_{i,t}^{L,cal} \right)^2 \quad (6.35)$$

donde $x_{i,t}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto t (LS), n_{LS} es el número total de datos del ELS (rectas de reparto), L hace referencia a la fase líquida del ELS, C es el número total de componentes del sistema y exp y cal hacen referencia a los datos experimentales y calculados, respectivamente.

La minimización de la función objetivo $F.O_{.LS}$ está sujeta al cumplimiento de la condición de equilibrio LL dada por la Ec. (6.17).

En el caso de sistemas binarios que presentan ELV, ELL y ELLV, se puede definir la función objetivo como la suma de las funciones objetivo de la región con ELV ($F.O_{LV}$) y la región con ELL ($F.O_{LL}$), dadas por las Ecs. (6.33) y (6.34), respectivamente. Además, en la correlación del dato de ELLV, se considera que está formado por dos pares LV (L_1V y L_2V) y un par LL (L_1L_2). Estas rectas de reparto se incluyen en las $F.O_{LV}$ y $F.O_{LL}$, pero cumplen la característica particular de que la composición de las fases líquidas en el LL (L_1 y L_2) son las mismas que en los pares LV (L_1V y L_2V). Esta condición se ha de imponer como restricción durante el proceso de correlación.

En el ajuste sistemas ternarios que presentan una región de ELLL (triángulo de reparto) se considera que están formados por tres pares LL (L_1L_2 , L_1L_3 , L_2L_3) y se incluyen en las funciones objetivo $F.O_{LL}$ (Ec. (6.34)) de cada región de ELL. Estos pares LL cumplen la característica de que la composición de las fases líquidas (L_1 , L_2 y L_3) son las mismas en cada par LL, por lo que realmente se trata de un triángulo LLL y no de rectas de reparto independientes.

Respecto a los sistemas ternarios tipo 4 que presentan sales que forman hidratos y, por tanto, distintas regiones de equilibrio con formación de fases sólidas (ELS, ELSh, ELLSh y LSSh), la función objetivo total puede considerarse como la suma de las funciones objetivo de la región de ELL ($F.O_{LL}$) y las regiones de ELS ($F.O_{LS}$), dadas por las Ecs. (6.34) y (6.35), respectivamente. La minimización de esta función objetivo total está sujeta al cumplimiento de las condiciones de equilibrio LL, LS, LSh, LLSh y LSSh, según las Ecs. (6.14)-(6.23). El triángulo LLSh se considera que está formado por un par LL y dos pares LSh, y el triángulo LSSh se considera que está formado por un par LSh y un par LS. Estas rectas de reparto se incluyen en las $F.O_{LL}$ y $F.O_{LS}$, pero cumplen la característica de que la composición de las fases líquidas (L) en el LL son las mismas que en los pares LSh (región LLSh) y la composición de la fase líquida (L) es la misma en los pares LS y LSh (región LSSh), por lo que realmente se trata de triángulos y no de rectas de reparto independientes.

6.2. Criterio de comparación y método de optimización

Respecto al criterio de comparación o emparejamiento empleado entre los datos experimentales y los calculados, en algunos casos se ha fijado la composición calculada de un componente en una de las fases igual a la experimental, como puede ser para la resolución del ELV, ELS y ELL, mientras que en el caso concreto del ELL ha habido otras ocasiones en las que ha resultado más conveniente fijar el punto medio de la recta de reparto experimental como punto de mezcla global para obtener la recta de reparto calculada asociada a ella.

La minimización de las funciones objetivo se ha llevado a cabo empleando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) [39,40]. Este método depende de los valores iniciales y puede dar lugar a soluciones triviales en el cálculo del equilibrio entre fases. No obstante, para solventar esas limitaciones, se han adoptado distintas estrategias para acotar las composiciones y favorecer la convergencia hacia la solución, que se detallan en otras partes de esta memoria.

6.3. Parámetros a optimizar en la correlación

Como se ha descrito previamente, el proceso de correlación de datos de equilibrio entre fases consiste en obtener los valores de los parámetros del modelo para los cuales se minimizan las diferencias entre las composiciones experimentales y calculadas. En este proceso de cálculo, las incógnitas, que se tratan como parámetros a optimizar, son los propios parámetros de ajuste del modelo utilizado y las composiciones de equilibrio calculadas. En el caso de estas últimas, se ha comprobado que, en ciertas ocasiones, resulta problemático el tener que restringirlas entre los valores 0 y 1, como corresponde a las fracciones molares, ya que con ello el algoritmo de optimización puede no evolucionar de la forma adecuada para converger hacia la solución. Para resolver este problema, se ha utilizado una estrategia que consiste en no optimizar directamente las composiciones (fracciones molares), sino definir estas en función de otros parámetros (P_i) que pueden tomar cualquier valor positivo o negativo. En el presente trabajo se ha comprobado que la utilización de estos parámetros favorece la evolución del algoritmo de optimización facilitando la convergencia hacia la solución.

A continuación, se describen las ecuaciones empleadas para un sistema ternario con ELL en el que se incluye esta estrategia en el proceso de correlación. En una de las fases líquidas (por ejemplo, fase I) se utilizan las Ecs. (6.36)-(6.38), donde los parámetros a optimizar serían P_1^I y P_2^I .

$$x_1^{I,cal} = \frac{|P_1^I|}{|P_1^I| + |P_2^I| + 1} \quad (6.36)$$

$$x_2^{I,cal} = \frac{|P_2^I|}{|P_1^I| + |P_2^I| + 1} \quad (6.37)$$

$$x_3^{I,cal} = 1 - x_1^{I,cal} - x_2^{I,cal} \quad (6.38)$$

Las ecuaciones para la otra fase líquida conjugada (fase II) dependen del criterio utilizado para establecer la equivalencia entre una recta de reparto experimental y una calculada. Así, en

aquellos casos en los que se fija la composición calculada de un componente (por ejemplo, el componente 2) en una de las fases líquidas (por ejemplo, la fase *II*) igual a la experimental, se utilizarían las Ecs. (6.39)-(6.41) en la fase *II*, donde el parámetro a optimizar sería P_I^{II} :

$$x_1^{II,cal} = \frac{|P_1^{II}|(1-x_2^{II,cal})}{|P_1^{II}|+1} \quad (6.39)$$

$$x_2^{II,cal} = x_2^{II,exp} \quad (6.40)$$

$$x_3^{II,cal} = 1 - x_1^{II,cal} - x_2^{II,cal} \quad (6.41)$$

Sin embargo, si se fija el punto medio de la recta de reparto experimental como punto de mezcla global para obtener la recta de reparto calculada, entonces las ecuaciones para la fase *II* vienen dadas por las Ecs. (6.42)-(6.44):

$$x_1^{II,cal} = \frac{|P_1^{II}|(1+m \cdot x_1^M - x_2^M)}{m|P_1^{II}|+|P_1^{II}|+1} \quad (6.42)$$

$$x_2^{II,cal} = m \cdot x_1^{I,cal} - m \cdot x_1^M - x_2^M \quad (6.43)$$

$$x_3^{II,cal} = 1 - x_1^{II,cal} - x_2^{II,cal} \quad (6.44)$$

siendo

$$x_1^M = \frac{x_1^{I,exp} + x_1^{II,exp}}{2} \quad (6.45)$$

$$x_2^M = \frac{x_2^{I,exp} + x_2^{II,exp}}{2} \quad (6.46)$$

$$m = \frac{x_2^{I,cal} - x_2^M}{x_1^{I,cal} - x_1^M} \quad (6.47)$$

donde x_i hace referencia a la fracción molar del componente i ($i = 1, 2$ o 3), *I* y *II* representan las dos fases líquidas en equilibrio, *exp* y *cal* se refieren a las rectas de reparto experimentales y calculadas, respectivamente, *M* es el punto medio de la recta de reparto experimental, *m* representa la pendiente de la recta de reparto calculada y P_i son los parámetros a optimizar.

6.4. Restricciones en los parámetros binarios de NRTL

En aquellos casos en los que se ha empleado el modelo NRTL durante el proceso de optimización, se ha restringido el valor de los parámetros para garantizar el comportamiento de miscibilidad de los subsistemas binarios mediante relaciones polinómicas existentes entre los parámetros adimensionales del modelo $\tau_{ji} = f(\tau_{ij})$ [41]. Estas relaciones, definidas en la Ecs. (6.48)-(6.50), forman una frontera que separa la región miscible (L) y la parcialmente miscible (LL), como se puede apreciar en la Figura 6.5, y se han obtenido para un valor del parámetro de ordenación $\alpha_{ij} = 0.2$. El par binario i - j será miscible (L) para $\tau_{ji} < \tau_{ji}^F$ y desdoblará en dos fases líquidas (LL) en equilibrio cuando $\tau_{ji} > \tau_{ji}^F$. La representación de τ_{ji} frente a τ_{ij} para valores de α_{ij} cercanos a 0.2 muestra una variación poco significativa de la frontera descrita en las Ecs. (6.48)-(6.50). No obstante, Labarta y col. [42] obtuvieron en un estudio reciente una expresión matemática para la frontera que separa las regiones L y LL en función del valor del parámetro α_{ij} .

$$\tau_{ij} < -3 \quad \tau_{ji}^F = -1.833\tau_{ij} + 1.423 \quad (6.48)$$

$$-3 < \tau_{ij} < 7 \quad \tau_{ji}^F = -4.191 \cdot 10^{-3} \tau_{ij}^3 + 9.089 \cdot 10^{-2} \tau_{ij}^2 - 1.206 \tau_{ij} + 2.481 \quad (6.49)$$

$$\tau_{ij} > 7 \quad \tau_{ji}^F = -0.545\tau_{ij} + 0.7758 \quad (6.50)$$

El empleo de la frontera definida evita la generación de resultados inconsistentes del problema de equilibrio, como el representado en la Figura 6.6. En ella se muestra un diagrama equilibrio del sistema ternario tipo 1 agua (1) + N-metilformamida (2) + benceno (3) a 20 °C [9]. Sin embargo, los parámetros de NRTL propuestos como solución de equilibrio reproducen el comportamiento de un sistema ternario tipo 2.

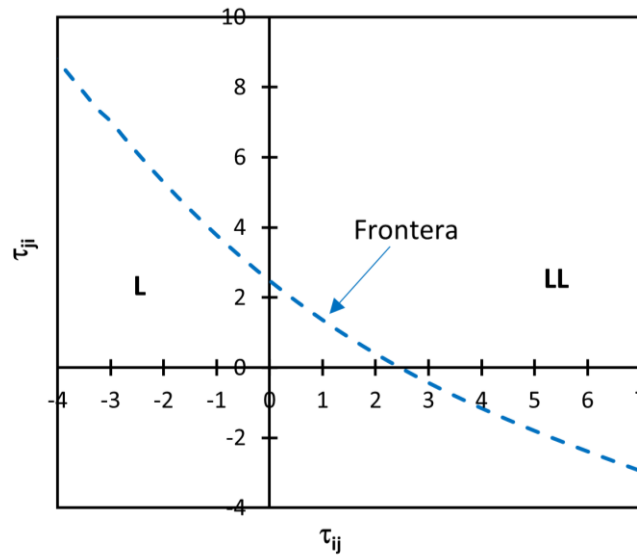


Figura 6.5. Representación de la ecuación frontera (modelo NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) que separa la región miscible (L) de la parcialmente miscible (LL) en función de los parámetros binarios adimensionales.

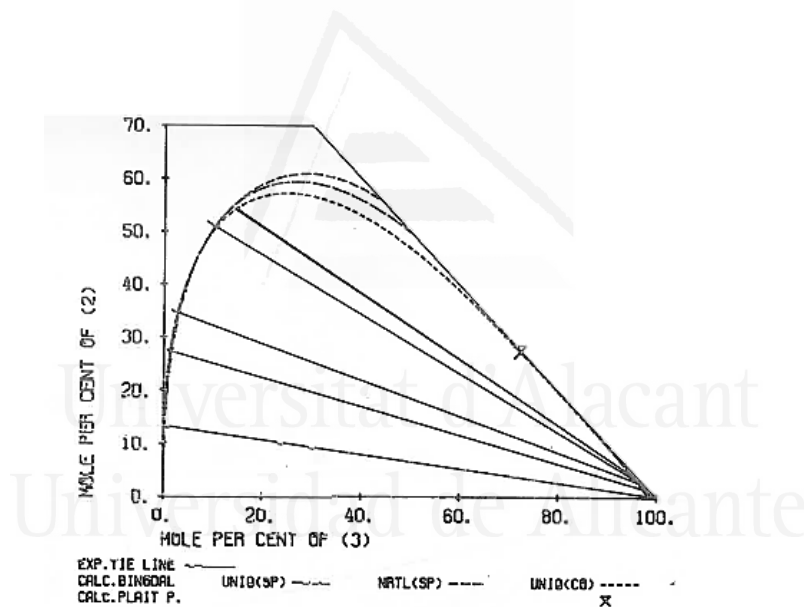


Figura 6.6. Solución inconsistente de la correlación del ELL del sistema ternario tipo 1 agua (1) + N-metilformamida (2) + benceno (3) a 20 °C [9]: los parámetros del modelo NRTL generan un sistema ternario tipo 2. Composiciones en porcentajes molares.

En el caso de los sistemas ternarios tipo isla, el requisito para la generación de una región heterogénea con ELL empleando el modelo NRTL, junto con la imposición de la miscibilidad total de los tres subsistemas binarios, es la existencia de un par binario “dispar”, cuya energía de Gibbs de mezcla mínima es más negativa que la de los otros dos subsistemas binarios [34]. Teniendo en cuenta estas condiciones, se establecen las restricciones dadas por las Ecs. (6.51)-

(6.53) para los parámetros binarios adimensionales, considerando que el binario 1-2 es el subsistema binario dispar.

$$\tau_{12} + \tau_{21} < 0 \quad (6.51)$$

$$\tau_{13} + \tau_{31} > 0 \quad (6.52)$$

$$\tau_{23} + \tau_{32} > 0 \quad (6.53)$$

Las restricciones dadas por las Ecs. (6.51)-(6.53) junto con el cumplimiento de $\tau_{ji} < \tau_{ji}^F$ (τ_{ji}^F definido en las Ecs. (6.48)-(6.50)) para garantizar la miscibilidad total de los tres subsistemas binarios, dan lugar a las condiciones de los parámetros binarios adimensionales de NRTL que permiten generar sistemas ternarios con ELL tipo isla (Ecs. (6.54)-(6.56)) [41].

$$-\tau_{12} > \tau_{21} \quad (6.54)$$

$$-\tau_{13} < \tau_{31} < \tau_{31}^F \quad (6.55)$$

$$-\tau_{23} < \tau_{32} < \tau_{32}^F \quad (6.56)$$

7. VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

El análisis topológico de la energía libre de Gibbs de mezcla permite comprobar si los parámetros del modelo obtenidos durante el proceso de correlación de datos de equilibrio generan una superficie compatible con el comportamiento del sistema experimental. Para ello, en los sistemas ternarios se comprueba que, para cada solución de equilibrio, existe un plano tangente a la superficie g^M que no corta a dicha superficie en ningún otro punto, de acuerdo con el criterio de estabilidad del menor plano tangente común. En el caso de sistemas binarios, la forma de operar es equivalente, pero aplicando el test de Gibbs de la menor recta (en lugar de plano) tangente común. La inspección de las superficies g^M generadas, así como de los cortes seccionales realizados a dicha superficie en la dirección de las rectas de reparto calculadas, permiten determinar que la solución de equilibrio corresponde a un mínimo de energía global, descartando posibles soluciones metaestables de la condición de equilibrio basada en el isotencial químico.

8. NOMENCLATURA

$a_{i,n}$	Actividad del componente i en la recta de reparto n
C	Componentes
C_p	Capacidad calorífica ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELLL	Equilibrio líquido-líquido-líquido
ELLSH	Equilibrio líquido-líquido-sólido hidratado
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ELS	Equilibrio líquido-sólido
ELSh	Equilibrio líquido-sólido hidratado
ELSSh	Equilibrio líquido-sólido-sólido hidratado
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
G	Energía libre de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
G^E, g^E	Energía libre de Gibbs de exceso ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
G^{id}, g^{id}	Energía libre de Gibbs ideal ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
G^M, g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ y adimensional)
g^S	Energía libre de Gibbs del sólido (adimensional)
H	Entalpía ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
H_f	Entalpía de fusión a la temperatura de fusión normal ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
LCST	Temperatura inferior de cosolubilidad (K o °C)
n_{LL}	Datos de ELL (rectas de reparto)
n_{LS}	Datos de ELS (rectas de reparto)
n_{LV}	Datos de ELV (rectas de reparto)
P	Presión total (Pa o kPa)
P_i	Parámetro a optimizar para el cálculo de la composición
p_i	Presión parcial del componente i (Pa o kPa)
p_i^0	Presión de vapor del componente i puro (Pa o kPa)
R	Constante de los gases ideales ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
S	Entropía ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
T	Temperatura (K o °C)
T_f	Temperatura de fusión normal (K)
UCST	Temperatura superior de cosolubilidad (K o °C)
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor

Símbolos griegos

Δ	Variación
ΔC_p	Diferencia entre la capacidad calorífica del componente puro en fase líquida y sólida ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
μ_i	Potencial químico del componente i
τ_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (adimensional)

Subíndices

i, j	Componentes
k	Recta de reparto LV
LL	Líquido-líquido
LLS	Líquido-líquido-sólido
LLV	Líquido-líquido-vapor
LS	Líquido-sólido
LV	Líquido-vapor
n	Recta de reparto LL
t	Recta de reparto LS o LSh

Superíndices

*	Sólido anhidro o hidratado
0	Estado de referencia
α, β	Fases líquidas
I, II	Fases en equilibrio
<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental
F	Frontera
L	Líquido
V	Vapor
S	Sólido anhidro
Sh	Sólido hidratado

PARTE II: RESULTADOS

CAPÍTULO 7. CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS BINARIOS CON DISTINTO COMPORTAMIENTO DE MISCIBILIDAD EMPLEANDO EL MODELO NRTL DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA

CAPÍTULO 8. CORRELACIÓN DE DATOS DE ELV DONDE LOS MODELOS CLÁSICOS FALLAN SIN RAZÓN APARENTE

CAPÍTULO 9. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELV Y ELL DEL SISTEMA BINARIO ACETONA + ACETATO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO

CAPÍTULO 10. NECESIDAD DE IMPONER LA MISCIBILIDAD TOTAL PARA DETERMINADOS BINARIOS EN LAS CORRELACIONES DE DATOS DE ELL TERNARIOS

CAPÍTULO 11. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELLS_h DE SISTEMAS TERNARIOS ATPS

CAPÍTULO 12. CORRELACIÓN DEL ELLS DE SISTEMAS TERNARIOS QUE CONTIENEN UN LÍQUIDO IÓNICO

CAPÍTULO 13. CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA

**CAPÍTULO 7. CORRELACIÓN DEL
VLE DE SISTEMAS BINARIOS CON
DISTINTO COMPORTAMIENTO DE
MISCIBILIDAD EMPLEANDO EL
MODELO NRTL DEPENDIENTE DE
LA TEMPERATURA**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS BINARIOS CON DISTINTO COMPORTAMIENTO DE MISCIBILIDAD EMPLEANDO EL MODELO NRTL DEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA

1. INTRODUCCIÓN

El modelado de datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) es crucial en el diseño de muchos procesos químicos y operaciones de separación, como la extracción con disolventes. En estos casos, la variación del ELL con la temperatura es especialmente relevante. El límite de la región de dos fases en equilibrio en el diagrama temperatura frente a composición se llama temperatura crítica de disolución o de consoluto. En muchos casos, las mezclas binarias presentan una temperatura superior de cosolubilidad UCST (*Upper Critical Solution Temperature*), comportamiento en el que la miscibilidad mutua de los dos componentes aumenta con la temperatura, mientras que otros sistemas muestran el comportamiento contrario con la presencia de una temperatura inferior de cosolubilidad LCST (*Lower Critical Solution Temperature*). Adicionalmente, existen sistemas que presentan ambos comportamientos, UCST y LCST. En estos casos, la región intermedia puede ser total o parcialmente miscible. En este último caso, el diagrama de fases de estos sistemas presenta una curva de solubilidad cerrada con la temperatura (sistemas binarios tipo isla).

La existencia del comportamiento UCST generalmente se justifica por las fuerzas intermoleculares existentes entre las distintas moléculas. La interpretación del comportamiento LCST es más difícil, pero generalmente se acepta que ocurre cuando está presente un efecto de entropía desfavorable, es decir, cuando la entropía de mezcla negativa supera las entalpías de mezcla negativas [43]. En general, la presencia de una temperatura UCST es el caso más frecuente en mezclas binarias de pequeñas moléculas (no poliméricas). El comportamiento LCST ocurre para algunos sistemas específicos, como aquellos que involucran puentes de hidrógeno y soluciones poliméricas, a pesar de que este tipo de sistemas también puede presentar el comportamiento UCST o ser un sistema tipo isla.

Los modelos de coeficiente de actividad y ecuaciones de estado (EoS, *Equations of State*) han sido ampliamente utilizados para modelar el ELL de sistemas binarios. A presiones moderadas, son preferibles los modelos de coeficiente de actividad, mientras que las EoS se usan frecuentemente a presiones elevadas. Se ha demostrado que los modelos clásicos de coeficiente

de actividad, como NRTL [18] o UNIQUAC [19], presentan una dependencia débil con la temperatura [29]. Por lo tanto, en estos casos se puede utilizar una función adecuada de los parámetros de interacción binaria de estos modelos para expresar la dependencia con la temperatura del ELL. No obstante, es una práctica común la publicación de diferentes conjuntos de parámetros del modelo para cada uno de los datos de ELL isotérmicos [44–47]. Por ejemplo, el tomo *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection (Binary systems)* de DECHEMA Chemistry Data Series [5] incluye la correlación con NRTL y UNIQUAC de datos experimentales de ELL, pero no se ha considerado la variación de los parámetros con la temperatura, sino que proporcionan un conjunto de parámetros distinto para cada temperatura. Los parámetros obtenidos de esta forma tienen una utilidad limitada, por ejemplo, para su uso directo en simuladores de procesos como Aspen Plus [30] o CHEMCAD [31].

Además, hasta donde se sabe, no se ha publicado ningún estudio en el que se discuta la aplicación del modelo clásico de coeficiente de actividad NRTL con parámetros dependientes de la temperatura para los comportamientos UCST, LCST y sistemas binarios tipo isla. Se ha publicado alguna discusión sobre este asunto con respecto a otros modelos. Por ejemplo, Radfarnia y col. [43] establecieron que el modelo de red (*lattice model*) más usado para soluciones de polímeros, la teoría de Flory-Huggins [48], no puede describir el comportamiento de la temperatura inferior de cosolubilidad (LCST). Otros estudios se han dedicado a la determinación experimental y correlación del ELL de soluciones poliméricas. Radfarnia y col. [43] utilizaron el modelo de volumen libre UNIQUAC-NRF (*free-volume UNIQUAC-NRF model*) para correlacionar los datos de ELL de algunas soluciones binarias poliméricas a varias temperaturas que mostraban un comportamiento LCST. Jung y Bae [49] propusieron una extensión de la expansión de Redlich-Kister (*extended Redlich-Kister expansion*) para modelar el ELL de varias soluciones de polímeros, con los comportamientos UCST, LCST, UCST y LCST simultáneos y sistemas tipo isla. Von Solms y col. [50] probaron la ecuación de estado PC-SAFT (*Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*) para predecir y correlacionar datos de ELL en sistemas formados por polímero + disolvente, empleando distintos polímeros y disolventes, tanto asociados como no asociados. Estos sistemas presentaban UCST, LCST y ambas temperaturas críticas de solubilidad. Oh y Bae [51] discutieron el comportamiento de fases de sistemas binarios tipo isla en soluciones poliméricas y propusieron un modelo de doble red modificado (*modified double lattice model*) para este tipo de sistemas. Yang y col. [52–55] desarrollaron un nuevo modelo de red para soluciones de polímeros combinando la simulación molecular con la mecánica estadística para describir varios tipos de diagramas de fases con UCST, LCST y sistemas tipo isla.

Para mezclas no poliméricas, la mayoría de los artículos tratan exclusivamente de la correlación de sistemas que presentan UCST. Domańska y col. [56] estudiaron el comportamiento UCST de líquidos iónicos con alcoholes e hidrocarburos, y emplearon el modelo NRTL, con una dependencia lineal de los parámetros con la temperatura, para correlacionar los datos experimentales de ELL. Królikowska y col. [57] emplearon un modelo similar para la correlación de algunos sistemas binarios formados por líquido iónico + agua con UCST. Maia y col. [58] también determinaron datos de ELL para algunos sistemas binarios formados por agua + líquido iónico y correlacionaron los datos experimentales obtenidos empleando las ecuaciones de NRTL y eNRTL con una dependencia cuadrática de la temperatura, pero nuevamente, todos los sistemas estudiados presentaban temperatura superior de cosolubilidad. Gonzalez y col. [59] proporcionaron las curvas de coexistencia de ELL con comportamiento UCST para mezclas que contienen nitrilos aromáticos y emplearon el modelo de contribución de grupos DISQUAC (*DISQUAC group contribution model*) para calcular esos datos. La ecuación de estado de contribución de grupos (GC-EoS, *Group Contribution Equation of State*) se ha utilizado para representar el comportamiento UCST en el ELL de sistemas binarios formados por benceno + líquido iónico [60]. Harwood y col. [61] utilizaron el método Monte Carlo para simular el ELL de sistemas binarios formados por dodecano + etanol a diferentes presiones totales, desde 0.1 hasta 100 MPa. Las simulaciones reprodujeron cualitativamente el aumento de la temperatura UCST con el aumento de la presión, pero la descripción cuantitativa presentó desviaciones sustanciales. Concluyeron que los protocolos de simulación que incluyen campos de fuerza deben mejorarse para la descripción del ELL. En otros trabajos se considera el comportamiento LCST. Por ejemplo, Bauduin y col. [62] estudiaron la dependencia de la temperatura de mezclas acuosas de éteres alquílicos de propilenglicol industriales (PGAEs) que presentan una temperatura LCST cercana a la temperatura ambiente. Khoshshima and Dehghani [63] emplearon la ecuación de estado PSHC (*Perturbed Sphere Hard Chain*) para modelar el equilibrio líquido-vapor (ELV) y el ELL de sistemas surfactantes de etilenglicol y determinaron las temperaturas UCST para mezclas de hidrocarburos + surfactantes y LCST para mezclas de agua + surfactantes.

Pocos trabajos han estudiado la correlación de datos de ELL de sistemas binarios tipo isla utilizando diferentes ecuaciones de estado. Por ejemplo, Herslund y col. [64] estudiaron la aplicación de la ecuación de estado CPA (*Cubic-Plus-Association*) para modelar el ELL de mezclas binarias de agua + tetrahidrofurano. Lee [65] utilizó la ecuación de estado PSHC-AS (*Perturbed Sphere Hard Chain Association*) para soluciones acuosas de poli (óxido de etileno). Avlund y col. [66] aplicaron la ecuación de estado simplificada PC-SAFT para mezclas binarias que contienen etilenglicol. NguyenHuynh y col. [67] utilizaron la ecuación de estado PC-SAFT para la predicción del ELL a alta presión basándose en datos de ELL a baja presión para mezclas de 2-alcoxi-etanol. Goldstein y Walker [68] estudiaron y generalizaron los modelos de red para

fase gas (*lattice-gas models*) mediante una expansión en serie para su aplicación a mezclas líquidas con separación de fases.

2. SISTEMAS SELECCIONADOS

Se han correlacionado los datos de ELL de 30 sistemas binarios empleando el modelo NRTL con parámetros dependientes de la temperatura. En la Tabla 7.1 se muestran los sistemas seleccionados de la colección DECHEMA Chemistry Data Series [5]: 15 sistemas presentan temperatura superior de cosolubilidad (UCST), 5 con temperatura inferior de cosolubilidad (LCST) y 10 sistemas con temperaturas superior e inferior de cosolubilidad con una única región heterogénea (sistemas binarios tipo isla, UCST>LCST). Los sistemas seleccionados son mezclas acuosas y no acuosas, y han sido escogidos para cubrir una gran variedad de temperaturas e intervalos de composición para la región de desdoblamiento líquido-líquido.

Tabla 7.1. Sistemas binarios correlacionados empleando el modelo NRTL con parámetros dependientes de la temperatura.

Temperatura crítica	Sistema	Componente (1) + (2)
UCST	S1	Ácido fórmico + benceno
	S2	Nitrometano + glicerol
	S3	Nitrometano + 1-butanol
	S4	Nitrometano + 1-pentadecanol
	S5	Furfural + agua
	S6	Ciclohexanol + agua
	S7	Fenol + octano
	S8	Fenol + agua
	S9	1-Butanol + agua
	S10	2-Metil-1-propanol + agua
	S11	3-Nitrofenol + agua
	S12	2-Nitroanilina + agua
	S13	Anilina + agua
	S14	Ácido benzoico + agua
	S15	4-Metilfenol + agua
LCST	S16	3-Etil-4-metilpiridina + agua
	S17	1-Etil-3-isopropil gliceril éter + agua
	S18	2,2-Dimetil-1,3-oxipropano + agua
	S19	2-Metiltetrahydrofurano + agua
	S20	Propanal + agua
Islas (UCST>LCST)	S21	Tetrahydrofurano + agua
	S22	3-Buten-2-ona + agua
	S23	Glicerol + 3-aminotolueno
	S24	Glicerol + bencil(etil)amina
	S25	2,6-Dimetilpiridina + agua
	S26	1-Aza-cicloheptano + agua
	S27	Nicotina + agua
	S28	2-Butoxietanol + agua
	S29	Glicerol + 2-metoxifenol
	S30	1-Propoxi-2-propanol + agua

3. CORRELACIÓN

La correlación del ELL de los sistemas seleccionados (Tabla 7.1) se ha realizado empleando el modelo NRTL y el criterio de equilibrio basado en la isoactividad, por lo que las composiciones calculadas deben cumplir la función de equilibrio ($F.E_{LL}$) definida en la Ec. (7.1):

$$F.E_{LL}(a) = \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^2 (a_{i,n}^I - a_{i,n}^{II}) = 0 \quad (7.1)$$

donde $a_{i,n}$ es la actividad del componente i en la recta de reparto n , I y II representan las dos fases líquidas en equilibrio y nd es el número total de rectas de reparto LL.

Con el fin de correlacionar simultáneamente los datos de equilibrio experimentales para todas las temperaturas de cada sistema, se ha considerado la dependencia de la temperatura en los parámetros de interacción binaria, empleando para ello una expresión matemática similar a la incluida en Aspen Plus [30] o CHEMCAD [31], Ec. (7.2).

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (7.2)$$

Donde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} y d_{ij} son los parámetros de ajuste y T es la temperatura (K).

La dependencia de la temperatura también se puede incluir en el parámetro de ordenación α_{ij} según la Ec. (7.3). Sin embargo, se ha empleado un valor de 0.2 sugerido para el ELL [5], por lo que $e_{ij} = 0.2$ y $f_{ij} = 0$.

$$\alpha_{ij} = e_{ij} + f_{ij}(T - 273.15) \quad (7.3)$$

Los parámetros del modelo han sido optimizados empleando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) [39,40] para minimizar la función objetivo ($F.O_{LL}$) de composición definida en la Ec. (7.4)

$$F.O_{LL} = \min \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^2 \left[(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal})^2 + (x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal})^2 \right] \text{ sujeta a } F.E_{LL}(a) < \varepsilon \quad (7.4)$$

donde $x_{i,n}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto n , exp y cal son las composiciones experimentales y calculadas, respectivamente, y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento la condición de equilibrio basada en la isoactividad (Ec. (7.1)). Adicionalmente, se deben cumplir los balances de materia en cada una de las fases en equilibrio.

La desviación media (%) entre los datos de ELL experimentales (*exp*) y calculados (*cal*) se ha obtenido mediante la Ec. (7.5):

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^2 \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right]}{4nd}} \quad (7.5)$$

donde todas las variables han sido previamente definidas.

4. CONSISTENCIA DE LA CORRELACIÓN

Se han comprobado los resultados de las correlaciones obtenidos para los 30 sistemas binarios seleccionados empleando el test de Gibbs de la menor recta tangente común junto con el criterio de estabilidad de Gibbs para garantizar la consistencia de los parámetros obtenidos y descartar posibles soluciones de equilibrio metaestables. Para ello, se ha representado la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional ($g^M = G^M/RT$) y la segunda derivada de dicha función ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2$) frente a la composición (en fracciones molares) y la temperatura. El análisis topológico de estas representaciones 3D permitió comprobar la existencia de rectas tangentes comunes en las composiciones calculadas de ELL, que no deben intersectar la función g^M en ninguna otra composición para una misma temperatura. Asimismo, se comprobó el cambio de signo (+/-) de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2$) para cada sistema. La inspección visual de las representaciones 3D permitió validar los resultados de las correlaciones, asegurando la consistencia de los parámetros obtenidos.

5. CÁLCULO DE LA TEMPETATURA CRÍTICA DE DISOLUCIÓN

La segunda derivada de la energía libre de Gibbs adimensional ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2$) a diferentes temperaturas se puede emplear para obtener las temperaturas críticas de disolución UCST y LCST, o ambas, según el tipo de sistema, tal y como se muestra en la Figura 7.1. Para una temperatura dada, $\partial^2 g^M / \partial x_i^2$ es positiva en todo el intervalo de composición para sistemas homogéneos. Sin embargo, si el sistema binario presenta dos fases líquidas en equilibrio a la temperatura seleccionada, esta curva presenta una región negativa entre los dos puntos en los que la curva $\partial^2 g^M / \partial x_i^2$ corta el eje de abscisas ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2 = 0$). De esta forma, la temperatura de transición entre el comportamiento homogéneo y heterogéneo es aquella en la que la curva $\partial^2 g^M / \partial x_i^2$ frente a x_i es tangente al eje de abscisas, es decir, cuando solamente hay una única solución a la ecuación $\partial^2 g^M / \partial x_i^2 = 0$. De acuerdo con la Figura 7.1, cuando $T_3 < T_2 < T_1$, se tiene el

caso más común en el que la temperatura T_2 es UCST, mientras que si $T_1 < T_2 < T_3$, la temperatura T_2 es de tipo LCST. Los cálculos de las temperaturas críticas de disolución fueron implementados en MATLAB [69]. Las derivadas de la energía libre de Gibbs de mezcla ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$) se han obtenido de forma numérica empleando fórmulas de derivación compleja [38].

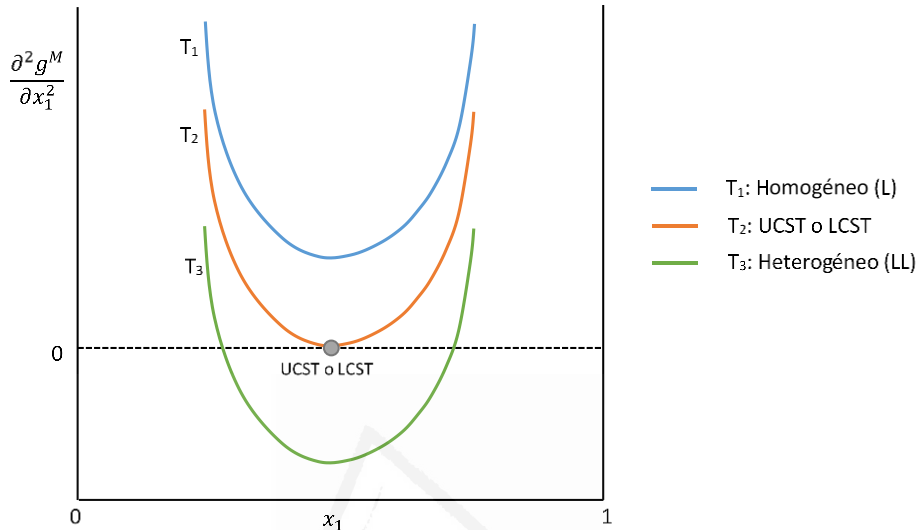


Figura 7.1. Determinación de las temperaturas UCST y LCST empleando la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$) para un sistema binario.

6. RESULTADOS

En las Tablas 7.2-7.4 se muestran los resultados de las correlaciones obtenidos empleando el modelo NRTL dependiente de la temperatura para los sistemas seleccionados con UCST, LCST y tipo isla (UCST > LCST), respectivamente. En estas tablas se incluyen los parámetros binarios dependientes de la temperatura, de acuerdo con la Ec. (7.2), las temperaturas críticas de disolución UCST, LCST, o ambas en el caso de los sistemas tipo isla, la composición (fracción molar del componente 1, x_1) de los puntos críticos y las desviaciones medias (%) entre los datos experimentales y los calculados obtenidas utilizando la Ec. (7.5).

Tabla 7.2. Resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) del ELL de los sistemas binarios seleccionados con UCST: parámetros del modelo, temperatura crítica de disolución (°C) y composición (fracciones molares) a la que se produce y desviación media (%).

Sistema	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)	UCST (°C)	$x_{1,UCST}$	σ (%)
S1	1	2	-13.320	981.09	2.1480	-0.0004	75.6	0.616	0.28
	2	1	7.8180	-2024.6	1.9850	-0.0379			
S2	1	2	-5.0300	123.37	1.0360	-0.0002	133.2	0.540	1.01
	2	1	6.3110	1571.3	-0.34300	-0.0178			
S3	1	2	51.370	1309.4	-9.5270	-0.0004	18.0	0.581	0.87
	2	1	19.420	-2273.0	-0.00200	-0.0377			
S4	1	2	-113.63	6985.0	17.370	-0.0098	80.0	0.870	0.57
	2	1	-5.1760	3786.0	-1.0560	-0.0022			
S5	1	2	-87.290	3406.2	14.660	-0.0254	124.8	0.192	2.00
	2	1	75.530	-6010.4	-7.3000	-0.0322			
S6	1	2	7.0260	-1696.7	0.75100	-0.0218	189.8	0.111	0.45
	2	1	3.3800	-2022.8	2.5700	-0.0199			
S7	1	2	-0.92800	6176.0	-8.0200	0.0925	49.8	0.586	0.10
	2	1	14.640	-8233.7	10.030	-0.1440			
S8	1	2	-20.230	-2319.6	7.9260	-0.0637	69.6	0.091	0.54
	2	1	15.950	-769.65	-1.3270	0.0011			
S9	1	2	62.670	-2153.3	-10.110	0.0034	127.3	0.121	0.54
	2	1	27.210	-5621.7	2.4220	-0.0559			
S10	1	2	-4.5290	775.49	0.31600	-0.0025	133.9	0.131	0.73
	2	1	43.730	-6847.0	0.29400	-0.0582			
S11	1	2	-96.890	5099.7	13.890	-0.0055	99.0	0.080	0.35
	2	1	190.00	-14766	-18.310	-0.0935			
S12	1	2	-23.990	-2068.6	7.6920	-0.0438	210.8	0.120	0.35
	2	1	32.510	-502.58	-4.3190	0.0010			
S13	1	2	-39.510	-346.40	9.0840	-0.0371	170.2	0.162	0.57
	2	1	41.690	-1417.7	-5.6310	0.0005			
S14	1	2	-48.140	-3714.5	15.430	-0.0957	116.3	0.071	0.70
	2	1	123.99	-15972	-6.1840	-0.1006			
S15	1	2	-97.800	2811.8	17.160	-0.0359	145.9	0.091	0.39
	2	1	67.370	-9243.3	-1.3630	-0.0734			

Tabla 7.3. Resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) del ELL de los sistemas binarios seleccionados con LCST: parámetros del modelo, temperatura crítica de disolución (°C) y composición (fracciones molares) a la que se produce y desviación media (%).

Sistema	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)	LCST (°C)	$x_{i,LCST}$	σ (%)
S16	1	2	30.560	-9352.8	3.0350	-0.0662	8.7	0.041	0.62
	2	1	0.14100	2516.0	-0.00100	0.0004			
S17	1	2	370.90	-19224	-53.950	-0.0054	32.2	0.091	0.19
	2	1	-242.00	12155	35.490	0.0168			
S18	1	2	-244.80	5664.3	43.670	-0.0781	-35.8*	0.243	0.07
	2	1	-184.70	4384.9	33.320	-0.0538			
S19	1	2	0.02200	-1873	2.2600	-0.0215	-31.9*	0.253	0.11
	2	1	-0.01800	1138.0	-1.4590	0.0268			
S20	1	2	-95.630	-6.3028	20.490	-0.0685	12.7	0.424	0.43
	2	1	-102.70	-6.5408	21.040	-0.0511			

*LCST con alta incertidumbre.

Tabla 7.4. Resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) del ELL de los sistemas binarios tipo isla seleccionados: parámetros del modelo, temperaturas críticas de disolución (°C) y composiciones (fracciones molares) a las que se producen y desviación media (%).

Sistema	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)	UCST (°C)	$x_{i,UCST}$	LCST (°C)	$x_{i,LCST}$	σ (%)
S21	1	2	-122.10	-6.3316	25.040	-0.0722	138.3	0.192	70.8	0.232	0.75
	2	1	-147.30	-6.5670	30.010	-0.0712					
S22	1	2	-35.910	-6939.6	16.780	-0.1242	86.3	0.202	26.4	0.273	0.61
	2	1	-175.30	9693.4	24.110	0.0289					
S23	1	2	-68.670	70.219	14.950	-0.0499	120.6	0.505	3.1	0.596	3.26
	2	1	-136.60	-11.676	28.360	-0.0807					
S24	1	2	-0.77900	-136.08	1.1440	-0.0080	311.3	0.566	15.1*	0.717	2.00
	2	1	-60.820	4.3864	11.950	-0.0250					
S25	1	2	-170.80	-7.0859	33.820	-0.0848	164.4	0.101	39.4*	0.071	0.54
	2	1	22.200	-2.4209	-2.4050	-0.0038					
S26	1	2	-113.60	-141.31	21.740	-0.0466	224.0	0.111	66.3	0.061	0.67
	2	1	-148.50	25.449	31.870	-0.0884					
S27	1	2	-334.70	-6.3761	65.810	-0.1540	233.6	0.071	56.4	0.041	1.43
	2	1	207.30	-6.5299	-39.080	0.0849					
S28	1	2	-129.40	-6.4518	25.790	-0.0706	128.7	0.061	47.4	0.061	0.65
	2	1	-318.70	-6.6442	67.000	-0.1884					
S29	1	2	-79.450	-13.548	16.890	-0.0513	84.5	0.545	38.4	0.545	0.75
	2	1	-330.60	-15.043	68.920	-0.2060					
S30	1	2	-139.20	-4.6567	28.110	-0.0778	176.0	0.091	31.7	0.101	0.87
	2	1	5.7140	-2.4595	-0.22200	0.0042					

* LCST con alta incertidumbre.

En la Figura 7.2 se muestran las composiciones experimentales y calculadas (en fracciones molares) para un sistema binario de cada tipo (UCST, LCST e isla). En las Figuras A7.1-A7.30 del Apéndice A7 se muestran representaciones similares para todos los sistemas enumerados en la Tabla 7.1. Estas figuras también incluyen las temperaturas críticas de disolución calculadas por extrapolación de los resultados de la correlación.

De estos resultados se deduce que el modelo NRTL con parámetros dependientes de la temperatura, formulados según al Ec. (7.2), es capaz de reproducir los distintos comportamientos de ELL (UCST, LCST e islas) con una precisión aceptable para los 30 sistemas seleccionados. Las desviaciones medias obtenidas para algunos sistemas con UCST han sido superiores a las de los sistemas que presentan LCST. Esto se debe a la marcada asimetría en la curva binodal que presentan algunos de los sistemas UCST seleccionados (por ejemplo, S5), lo que conduce a una desviación apreciable en la recta de reparto más cercana al punto UCST, proporcionando una desviación media del 2.00%. La desviación media más alta, 3.26%, se ha obtenido para el sistema tipo isla S23. Este resultado se justifica por la dificultad del modelo para representar simultáneamente las temperaturas superior e inferior de cosolubilidad (UCST y LCST). Estas dificultades se detallan cuando se presentan y analizan las superficies de energía libre de Gibbs de mezcla adimensional g^M de los sistemas tipo isla. Asimismo, para algunos sistemas seleccionados se ha comprobado que eliminando algunos de los parámetros de la Ec. (7.2), se puede obtener un conjunto de parámetros con distintos valores que proporcionan desviaciones similares entre las composiciones de equilibrio experimentales y calculadas. Se ha intentado encontrar cuál es el número mínimo de parámetros necesarios para modelar cada tipo de sistema (UCST, LCST e isla), pero no se ha encontrado ningún patrón general de comportamiento.

En la mayoría de los casos, la adición de parámetros conduce a una disminución significativa en la desviación estándar. Por ejemplo, la Tabla 7.5 muestra los resultados obtenidos usando seis combinaciones diferentes de parámetros para el sistema S1. En todos los casos se ha incluido el parámetro b_{ij} , que corresponde a la formulación original del modelo NRTL, combinado secuencialmente con los demás parámetros. La desviación media más baja (0.28%) se obtuvo cuando se usaron todos los parámetros de la Ec. (7.2), mientras que el mejor resultado obtenido al eliminar los parámetros uno por uno duplicó la desviación estándar, es decir, usando la combinación de b_{ij} , c_{ij} y d_{ij} la desviación media fue 0.53%. En consecuencia, se optó por usar todos los parámetros de la Ec. (7.2) para todas las correlaciones, asegurando de esta manera los mejores resultados de correlación proporcionados por el modelo utilizado.

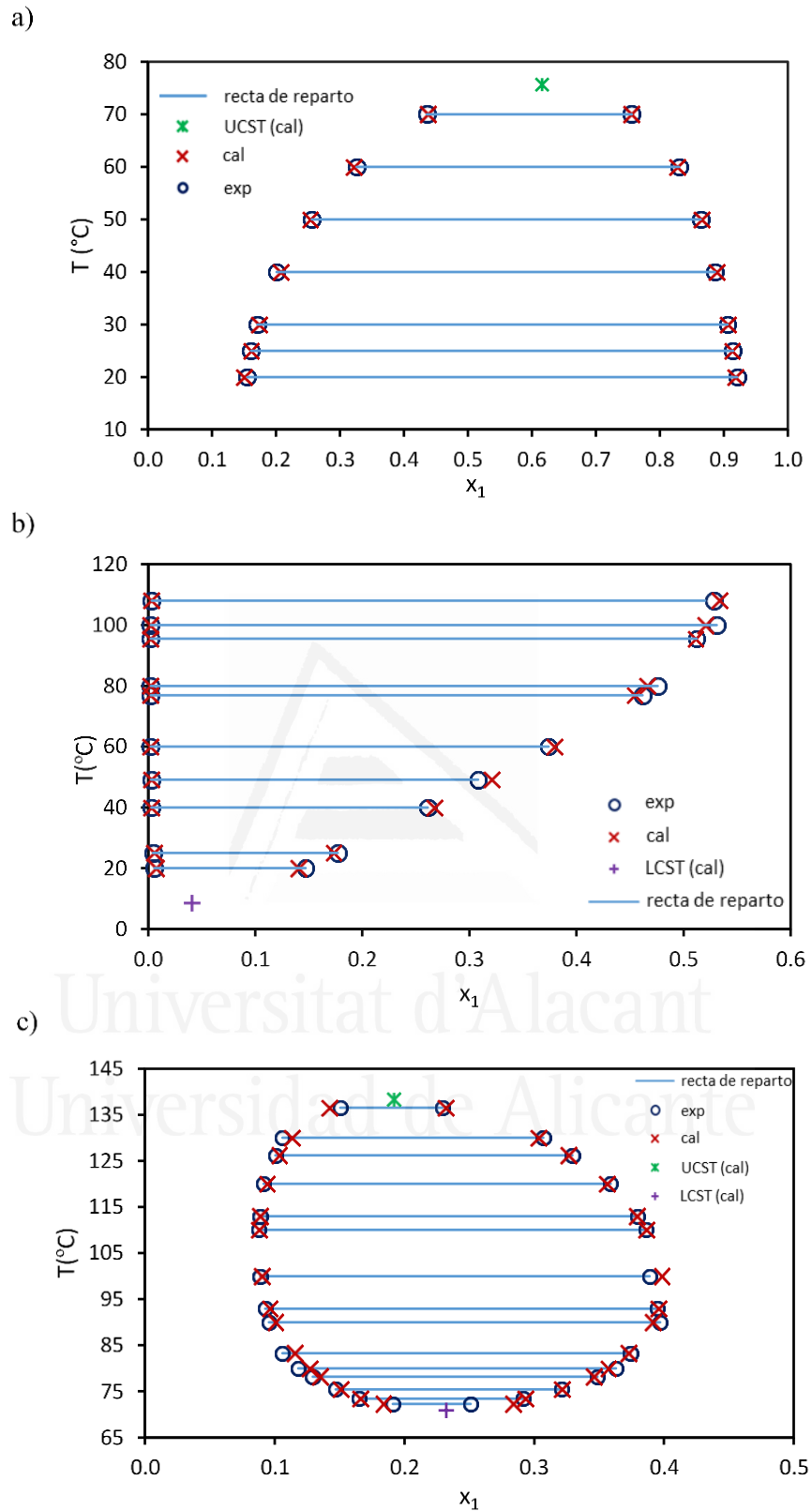


Figura 7.2. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para algunos sistemas binarios: a) sistema S1 (UCST), b) sistema S16 (LCST), y c) sistema S21 (tipo isla). Composiciones en fracciones molares.

Tabla 7.5. Resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) del ELL del sistema binario S1 empleando distintas combinaciones de los parámetros del modelo y desviación media obtenida (%).

Combinación de parámetros	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>b_{ij}</i> (K)	<i>c_{ij}</i>	<i>d_{ij}</i> (K ⁻¹)	σ (%)
1	1	2	-	560.48	-	-	5.58
	2	1	-	267.47	-	-	
2	1	2	-3.8061	1838.2	-	-	2.14
	2	1	0.82503	-0.15599	-	-	
3	1	2	-	1009.9	-0.18882	-	1.03
	2	1	-	668.32	-0.23194	-	
4	1	2	-	553.81	-	0.00091	0.69
	2	1	-	717.10	-	-0.00457	
5	1	2	-	290.48	0.31224	-0.00214	0.53
	2	1	-	181.22	0.71368	-0.01219	
6	1	2	-13.316	981.09	2.1482	-0.00038	0.28
	2	1	7.8178	-2024.6	1.9850	-0.03793	

En cuanto a las temperaturas críticas de disolución, determinadas para todos los sistemas por extrapolación a partir de los parámetros de correlación obtenidos, su fiabilidad depende básicamente de dos factores: a) la desviación entre los datos de ELL experimentales y calculados y b) la diferencia de temperatura que existe entre los datos de ELL más cercanos a los puntos críticos de disolución y la temperatura crítica de disolución calculada (ΔT_c). Obviamente, en ambos casos son preferibles los valores pequeños. Estas condiciones se cumplen para la mayoría de los sistemas excepto para los sistemas S18 y S19, donde el cálculo de la temperatura LCST implica 35.8 y 31.9 °C para ΔT_c , respectivamente, y para los sistemas tipo isla S24 y S25 las diferencias para ΔT_c en el cálculo de la LCST son de 44.9 y 20.6 °C, respectivamente. Por esta razón, las temperaturas críticas de disolución para estos sistemas están en cursiva en las Tablas 7.3 y 7.4 e identificadas con un asterisco. En estos casos, sería aconsejable medir experimentalmente rectas de reparto adicionales más cerca del punto crítico de disolución para realizar cálculos de LCST más fiables.

Para validar los resultados de las correlaciones, se han calculado las superficies de energía libre de Gibbs de mezcla g^M y de la segunda derivada de esta función ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$) empleando los parámetros obtenidos del modelo y se han representado frente a la composición x_1 (fracción molar) y la temperatura. Las Figuras 7.3, 7.4 y 7.5 muestran estas representaciones para los sistemas binarios S5 (con UCST), S19 (con LCST) y S23 (sistema tipo isla), respectivamente. En las Figuras 7.3a, 7.4a y 7.5a se puede observar cómo las rectas de reparto de ELL son tangentes a la superficie de g^M (a las temperaturas correspondientes) para las mezclas líquidas calculadas con los parámetros de NRTL obtenidos en las correlaciones. En las Figuras 7.3b, 7.4b y 7.5b se

ha representado la función de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla calculada ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2$) junto con el plano $\partial^2 g^M / \partial x_i^2 = 0$ para observar la región donde $\partial^2 g^M / \partial x_i^2$ toma valores negativos, correspondientes a la existencia de desdoblamiento líquido-líquido. En las Figuras 7.3b, 7.4b y 7.5b los puntos en magenta identifican las temperaturas críticas de disolución calculadas (UCST, LCST o ambas).

Como cabría esperar para un sistema binario con UCST, la superficie de g^M se vuelve más negativa cuando aumenta la temperatura, promoviendo la miscibilidad (Figura 7.3a). Por el contrario, para un sistema tipo LCST, la superficie de g^M se vuelve más positiva cuando aumenta la temperatura, promoviendo la inmiscibilidad (Figura 7.4a). Por extensión, la función g^M para sistemas tipo isla debe presentar ambos comportamientos, es decir, cuando la temperatura aumenta a valores de T más bajos, la superficie de g^M se vuelve más positiva, pero a valores de T más altos sucede lo contrario, como se muestra en la Figura 7.5a.

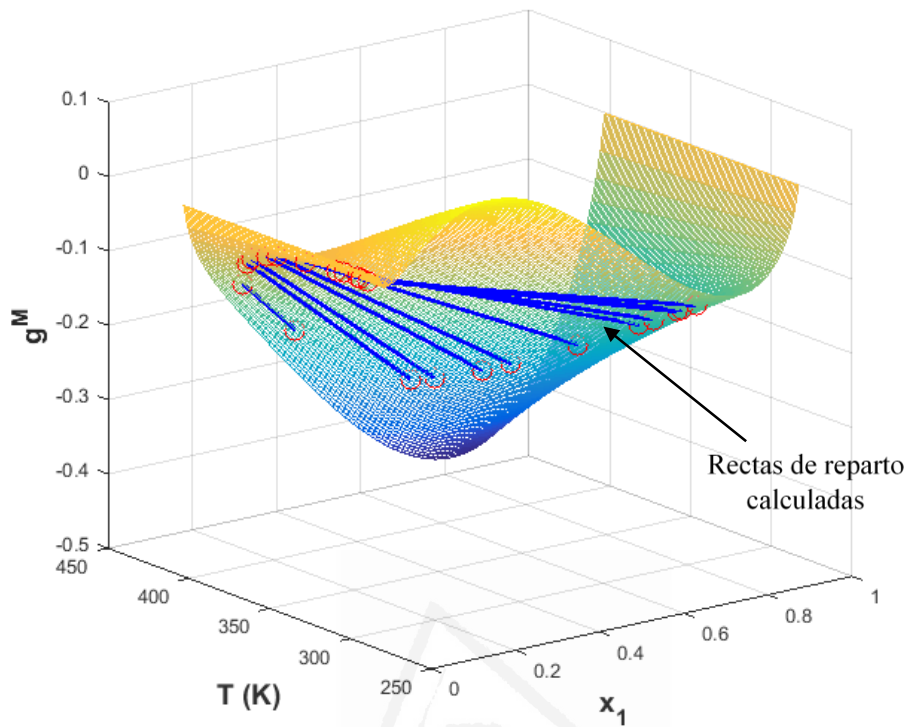
Como consecuencia, el modelo utilizado para la correlación del ELL de sistemas tipo isla necesariamente debe proporcionar una función g^M con la topología descrita y, por tanto, con cambios de curvatura en dos direcciones: i) en la dirección x_i a T constante (para satisfacer la condición de equilibrio de la menor recta tangente común requerida); ii) en la dirección T a x_i constante (para la evolución de la miscibilidad con la temperatura recién discutida). El modelo NRTL con la dependencia de la temperatura empleada ha demostrado que satisface estos requisitos topológicos, siendo adecuado para la correlación de sistemas binarios tipo isla.

Además, se han estudiado los valores requeridos de los parámetros del modelo NRTL para reproducir el comportamiento de cada tipo de sistema (UCST, LCST e isla). Con este objetivo, en la Figura 7.6 se ha representado $\tau_{ji} = f(\tau_{ij})$ obtenido para cada sistema junto con la frontera entre la región homogénea (L) y la heterogénea (LL) [41]. Esta definición de frontera entre ambas regiones $\tau_{ji}^B = f(\tau_{ij})$, se ha adaptado a una única ecuación (Ec. (7.6)) que es válida para el intervalo de τ_{ij} empleado en este estudio.

$$-5 < \tau_{ij} < 7 \quad \tau_{ji}^B = -2.123 \cdot 10^{-3} \tau_{ij}^3 + 7.601 \cdot 10^{-2} \tau_{ij}^2 - 1.202 \tau_{ij} + 2.534 \quad (7.6)$$

El par i - j es totalmente miscible cuando $\tau_{ij} < \tau_{ji}^B$ y presenta desdoblamiento LL cuando $\tau_{ij} > \tau_{ji}^B$. Estas restricciones, que dependen del parámetro de ordenación α_{ij} , se han obtenido para un valor de $\alpha_{ij} = 0.2$, que ha sido el valor empleado en este estudio.

a)



b)

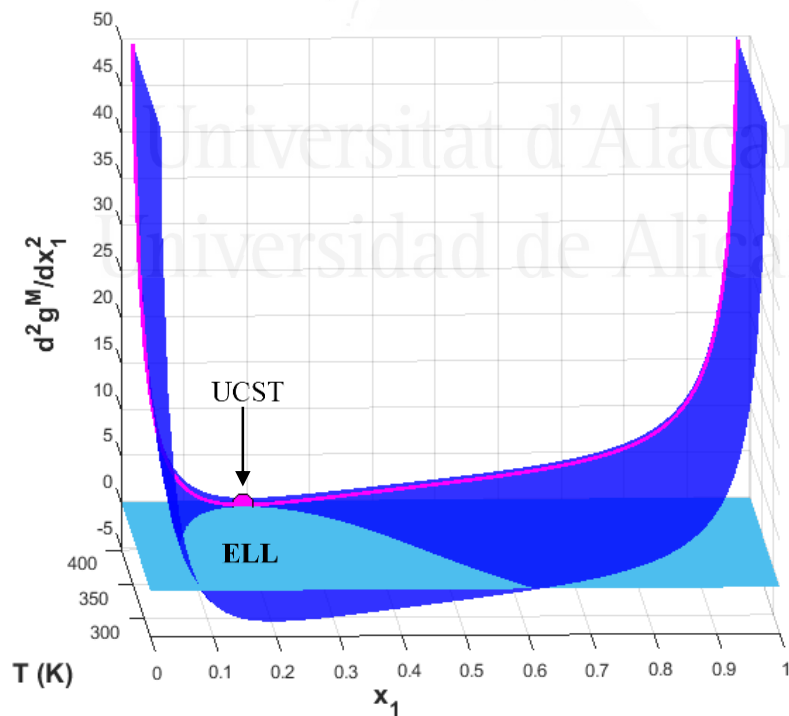
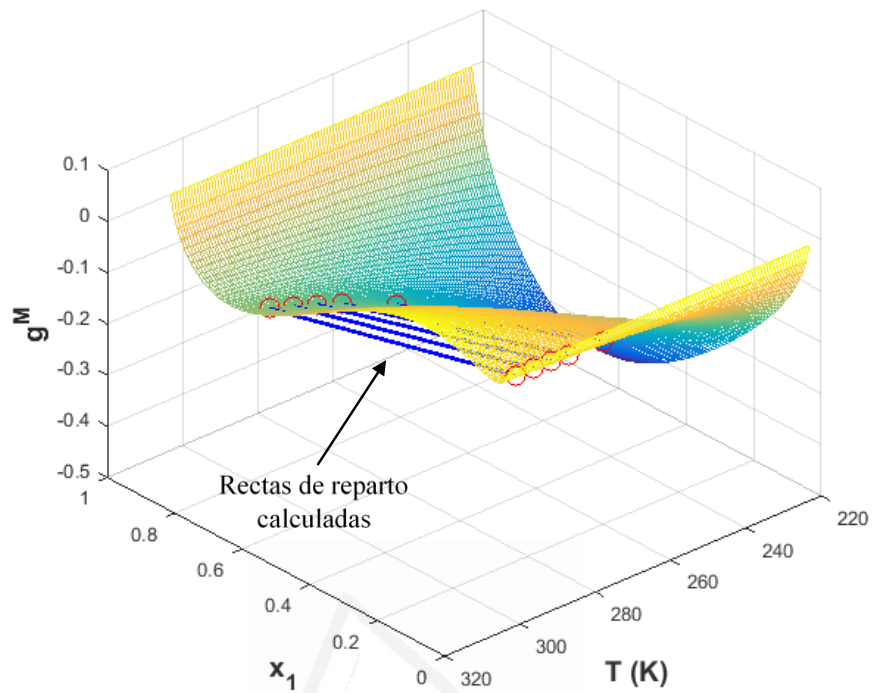


Figura 7.3. Comprobación de los resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S5 (con UCST): a) superficie calculada de energía libre de Gibbs de mezcla adimensional g^M , y b) superficie calculada de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$). Composiciones en fracciones molares. Parámetros del modelo en la Tabla 7.2.

a)



b)

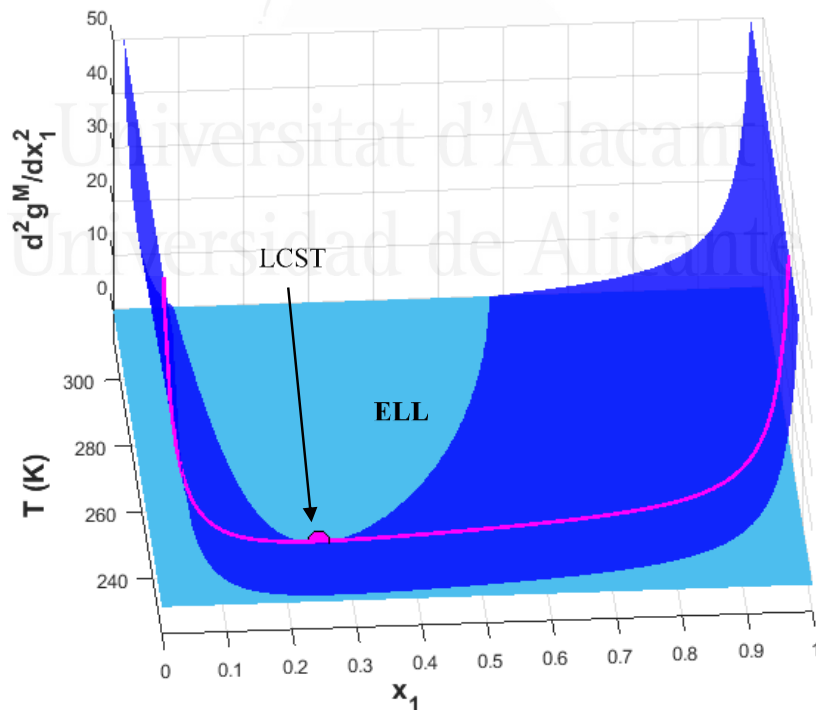
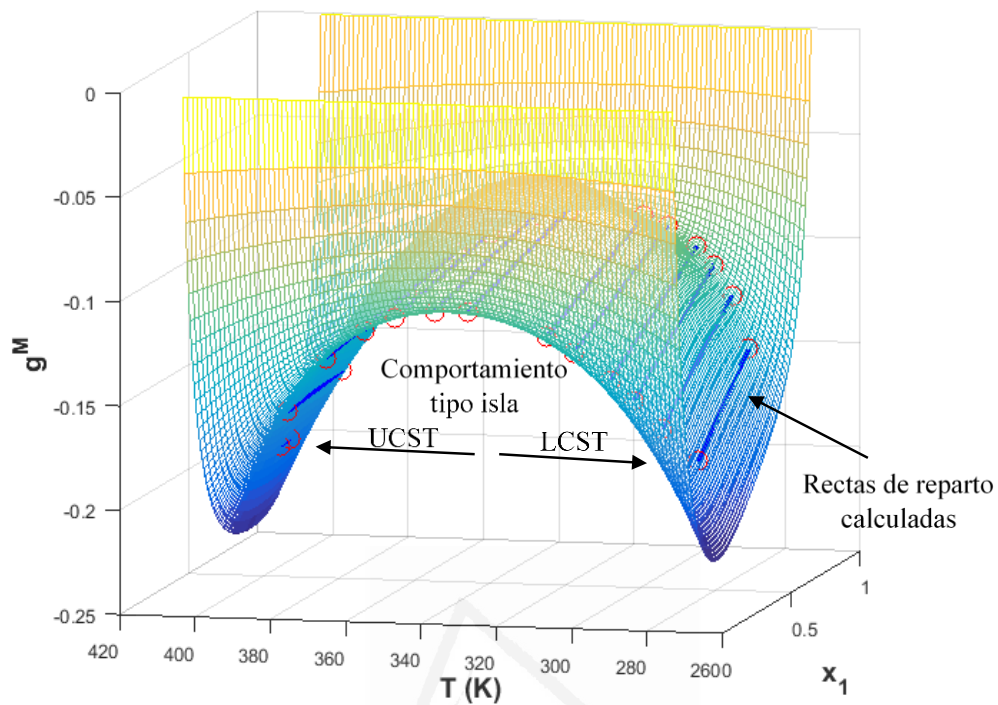


Figura 7.4. Comprobación de los resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S19 (con LCST): a) superficie calculada de energía libre de Gibbs de mezcla adimensional g^M , y b) superficie calculada de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$). Composiciones en fracciones molares. Parámetros del modelo en la Tabla 7.3.

a)



b)

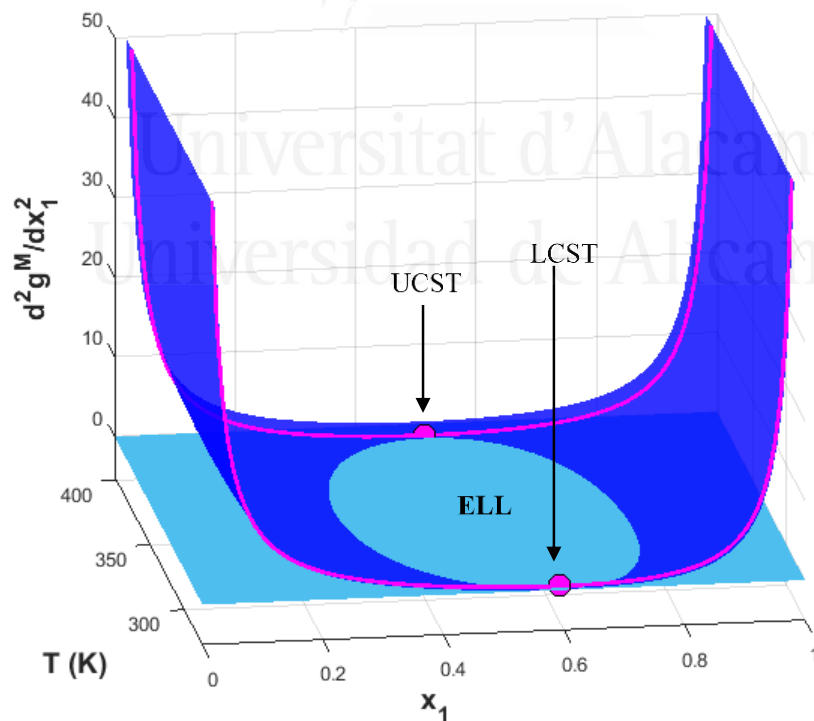


Figura 7.5. Comprobación de los resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S23 (tipo isla): a) superficie calculada de energía libre de Gibbs de mezcla adimensional g^M , y b) superficie calculada de la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional ($\partial^2 g^M / \partial x_1^2$). Composiciones en fracciones molares. Parámetros del modelo en la Tabla 7.4.

En la Figura 7.6 se muestra como todos los valores de los parámetros del modelo NRTL obtenidos como resultado de las correlaciones están dentro de la región de desdoblamiento LL, siendo los puntos críticos de disolución aquellos que se ubican en la frontera. Esto implica que los sistemas que presentan un comportamiento UCST y LCST solo tienen un punto en este límite, mientras que los sistemas tipo isla tienen dos puntos en él. Sin embargo, la Figura 7.6 no muestra la evolución de los valores de los parámetros con la temperatura, lo que permitiría diferenciar entre los comportamientos de UCST y LCST. Para ello, se ha definido la variable $\Delta\tau = \tau_{21} - \tau_{21}^B$, que representa la diferencia entre τ_{21} obtenido en la correlación para cada τ_{12} y su valor en la frontera (τ_{21}^B). En la Figura 7.7, esta variable se ha representado frente a la temperatura (K) para sistemas con UCST, LCST y tipo isla. El comportamiento esperado para estas curvas es el siguiente:

- Sistemas con UCST: curvas decrecientes que intersecan el eje x ($\Delta\tau = 0$) en el punto UCST.
- Sistemas con LCST: curvas crecientes que intersecan el eje x ($\Delta\tau = 0$) en el punto LCST.
- Sistemas tipo isla: curvas con un máximo y dos puntos de intersección en el eje x ($\Delta\tau = 0$) correspondientes a los puntos LCST y UCST de menor y mayor temperatura, respectivamente.

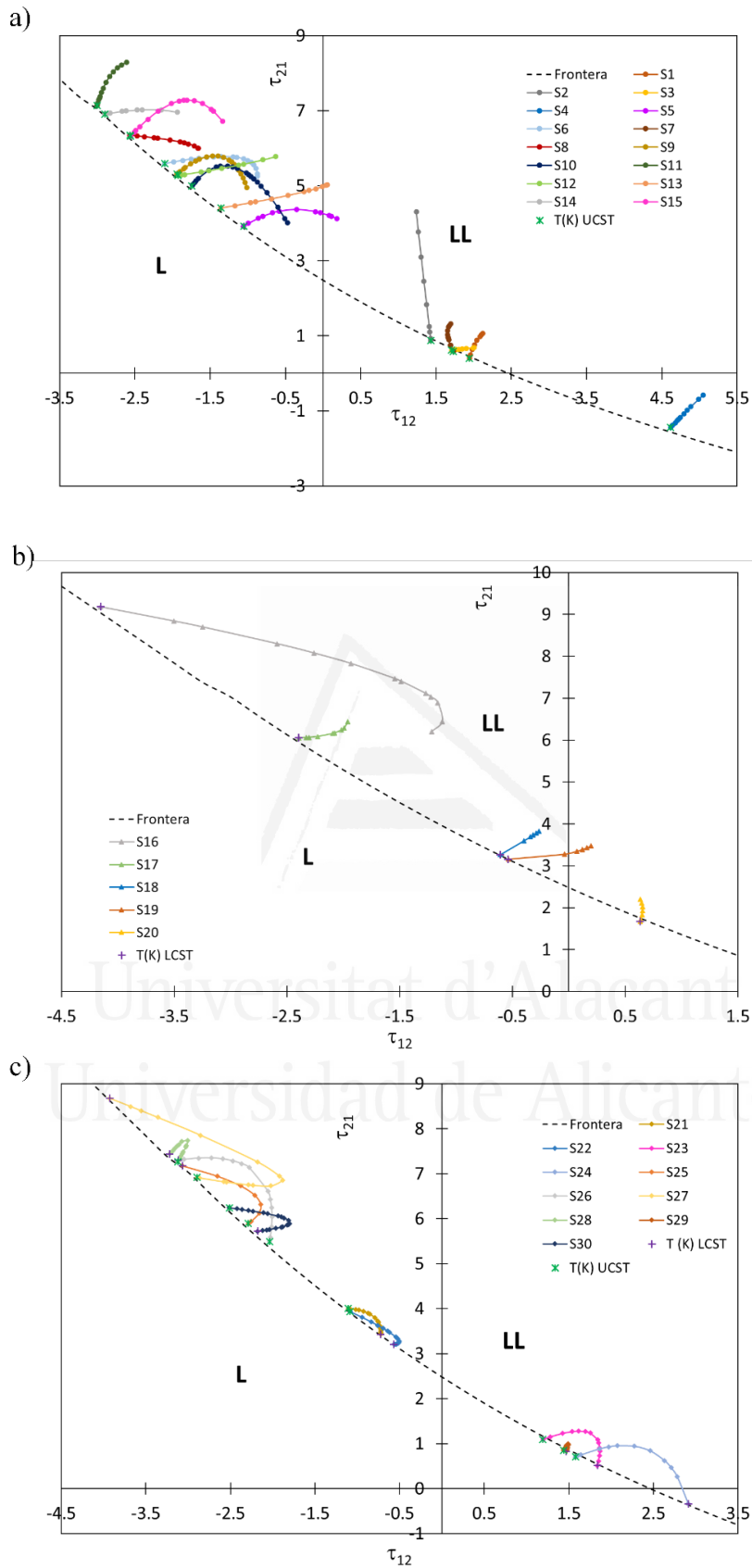


Figura 7.6. Parámetros de NRTL ($\alpha_{ij} = 0.2$) τ_{21} frente a τ_{12} obtenidos en la correlación del ELL de los sistemas binarios seleccionados: a) sistemas con UCST, b) sistemas con LCST, y c) sistemas tipo isla. Parámetros en las Tablas 7.2-7.4.

Para la mayoría de los sistemas de la Figura 7.7 el comportamiento es el esperado, excepto las curvas para los sistemas S6, S9, S10 y S15 (Figura 7.7a) y para el sistema S16 (Figura 7.7b), que presentan un máximo y, por lo tanto, corresponderían a un resultado de correlación de sistemas tipo isla si se considera un rango más amplio de temperaturas. Todas las curvas de la Figura 7.7c presentan el comportamiento esperado en sistemas tipo isla. Esto significa que los sistemas que habían sido clasificados inicialmente como UCST o LCST (en vista de los datos de ELL experimentales en función de la temperatura) pueden conducir a resultados de correlación correspondientes a sistemas tipo isla, más allá de los datos experimentales de ELL ajustados. Es importante conocer esta posibilidad, especialmente cuando los parámetros del modelo se van a utilizar para extrapolar datos de ELL a otras temperaturas. Esta situación es más probable en sistemas con UCST o LCST con cambios muy pequeños en la composición de una de las ramas de la curva binodal, de forma que esta resulta casi vertical, como se puede observar en las Figuras A7.6, A7.9 y A7.16. Es importante conocer esta posibilidad cuando los parámetros del modelo se van a utilizar para extrapolar datos de ELL en condiciones de temperatura para las que no se han medido los datos experimentales. Debido a que en la representación $\Delta\tau$ vs. T se requieren curvas monótonas decrecientes y crecientes para los sistemas con UCST y LCST, respectivamente, se deben cumplir las siguientes condiciones para la primera derivada:

- Sistemas con UCST: $d\tau/dT < 0$.
- Sistemas con LCST: $d\tau/dT > 0$.
- Sistemas tipo isla: debe haber un cambio en el signo en la función $d\tau/dT$, con $d\tau/dT = 0$ correspondiente a la recta de reparto con una mayor diferencia de composición entre sus extremos.

Estas condiciones pueden imponerse durante la correlación de los datos de ELL, en el caso de que se conociera el comportamiento de miscibilidad del sistema en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, en algunos casos, como en los sistemas S6, S9 y S19, se desconoce el comportamiento de miscibilidad más allá de los datos de ELL experimentales. En otras palabras, no se sabe realmente si estos sistemas son UCST (S6 y S9) y LCST (S19), como se clasificaron inicialmente, o sistemas tipo isla y, por tanto, no se ha impuesto ninguna restricción durante la correlación. En estos casos, los resultados de correlación que proporciona el modelo son los que mejor reproducen los datos de ELL experimentales y solo deben utilizarse con garantías a temperaturas dentro de las experimentales.

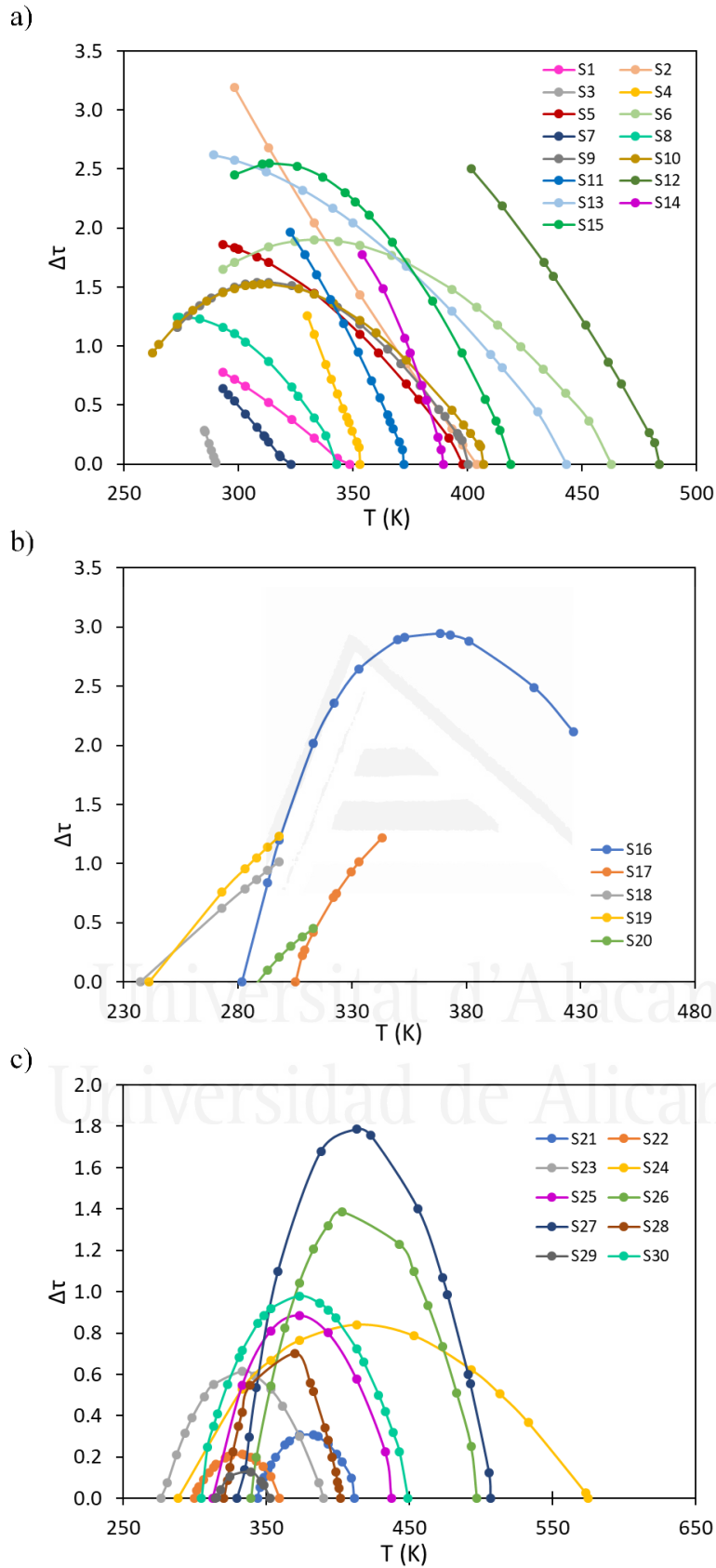


Figura 7.7. Representación de $\Delta\tau$ frente a T (K) obtenidos en la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) del ELL de los sistemas binarios seleccionados: a) sistemas con UCST, b) sistemas con LCST, y c) sistemas tipo isla.

7. CONCLUSIONES

El modelo NRTL, junto con la ecuación empleada para la dependencia de la temperatura de los parámetros, ha permitido la correlación de los datos de ELL experimentales para los diferentes tipos de sistemas binarios seleccionados: UCST, LCST e isla. Debido a que la dependencia de la temperatura en el propio modelo NRTL es tan débil, realmente es la función utilizada para la dependencia de la temperatura en los parámetros la que le da al modelo la capacidad de reproducir los distintos comportamientos. Las desviaciones entre los datos de ELL experimentales y calculados son ligeramente mayores para los sistemas tipo isla debido a la mayor dificultad que supone reproducir comportamientos opuestos de UCST y LCST, para el mismo sistema y conjunto de parámetros, en función del intervalo de temperatura. Los resultados de la correlación se han validado utilizando el criterio de estabilidad de Gibbs de la menor recta tangente común, con el fin de garantizar la consistencia de todos los conjuntos de parámetros obtenidos y descartar cualquier posible solución metaestable. Además, los parámetros obtenidos en las correlaciones han sido utilizados para calcular las temperaturas para las cuales $\partial^2 g^M / \partial x_i^2 = 0$ y así obtener las temperaturas críticas de disolución (UCST y/o LCST) para todos los sistemas seleccionados. Finalmente, se utilizan algunas representaciones de los valores de los parámetros obtenidos para inspeccionar los resultados de las correlaciones.

8. NOMENCLATURA

$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$	Parámetros de interacción binaria del modelo NRTL dependiente de la temperatura
$a_{i,n}$	Actividad del componente i en la recta de reparto n
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELV	Equilibrio líquido-vapor
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
G^M, g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla ($J \cdot mol^{-1}$ y adimensional)
LCST	Temperatura inferior de cosolubilidad (K o °C)
nd	Datos de ELL (rectas de reparto)
NRTL	Modelo NRTL
T	Temperatura (K o °C)
UCST	Temperatura superior de cosolubilidad (K o °C)
x_i	Fracción molar del componente i

Símbolos griegos

α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
$\Delta\tau$	Diferencia entre τ_{21} obtenido en la correlación para cada τ_{12} y su valor en la frontera (τ_{21}^B)
τ_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (adimensional)

Superíndices

<i>I, II</i>	Fases líquidas en equilibrio
<i>B</i>	Valor del parámetro τ_{21} calculado con la función frontera (Ec. (7.6))
<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental

Subíndices

<i>i, j</i>	Componentes
<i>n</i>	Recta de reparto LL
<i>LL</i>	Líquido-líquido

9. APÉNDICE A7

Este apéndice contiene representaciones de los datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) junto con las temperaturas críticas de disolución calculadas por extrapolación para todos los sistemas binarios seleccionados en la Tabla 7.1. Los parámetros del modelo se encuentran en las Tablas 7.2-7.4.

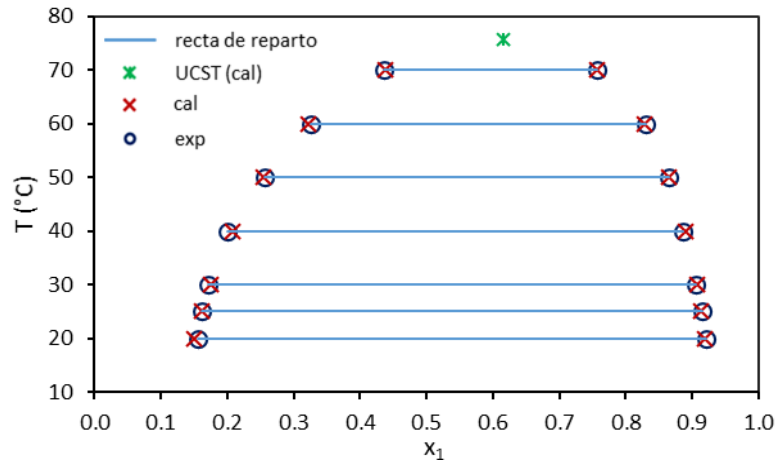


Figura A7.1. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S1. Composiciones en fracciones molares.

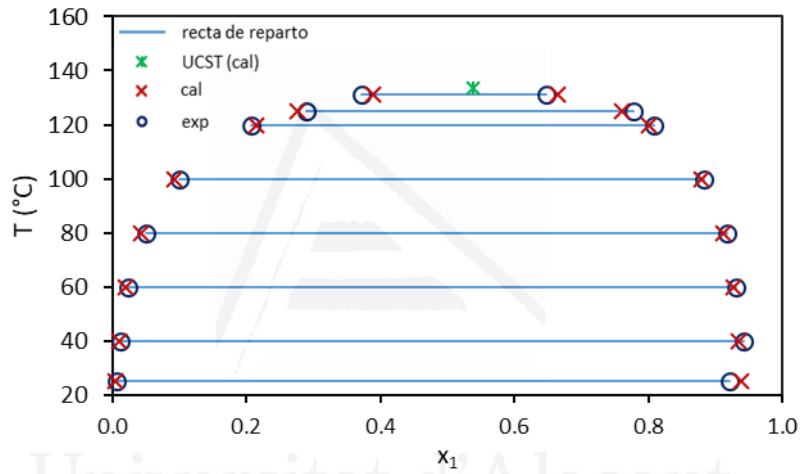


Figura A7.2. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S2. Composiciones en fracciones molares.

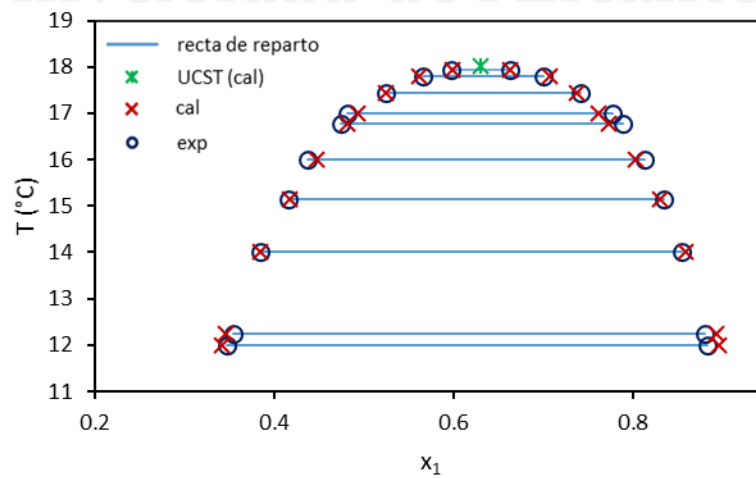


Figura A7.3. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S3. Composiciones en fracciones molares.

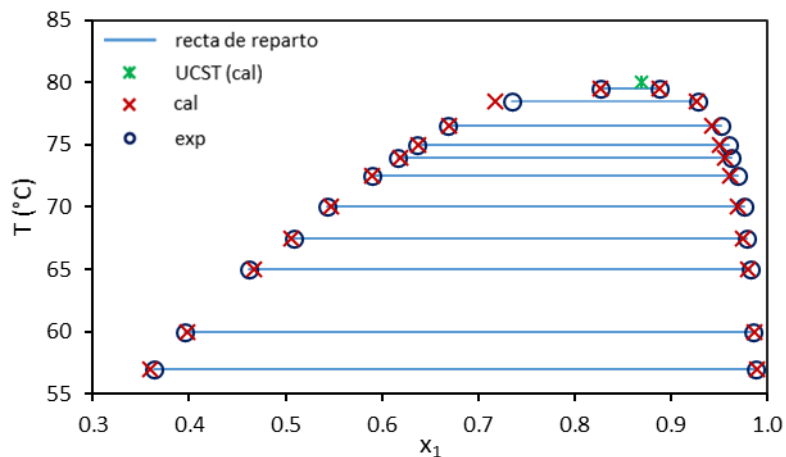


Figura A7.4. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S4. Composiciones en fracciones molares.

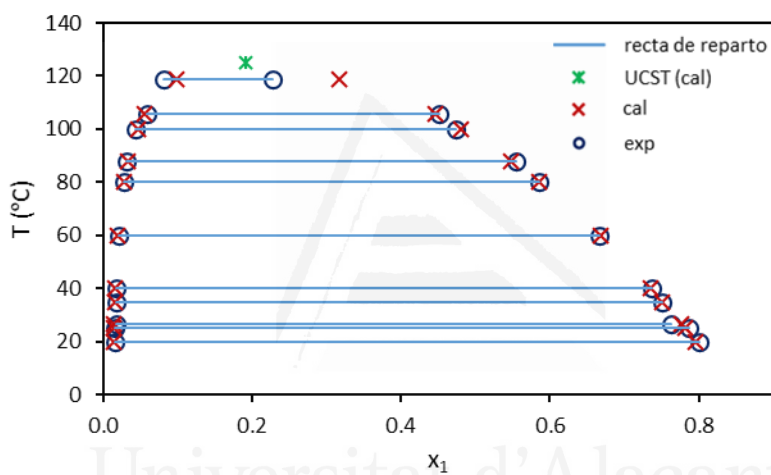


Figura A7.5. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S5. Composiciones en fracciones molares.

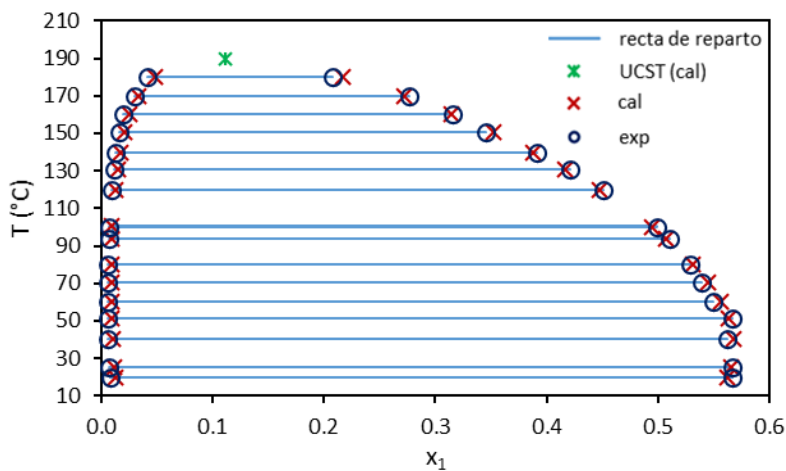


Figura A7.6. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S6. Composiciones en fracciones molares.

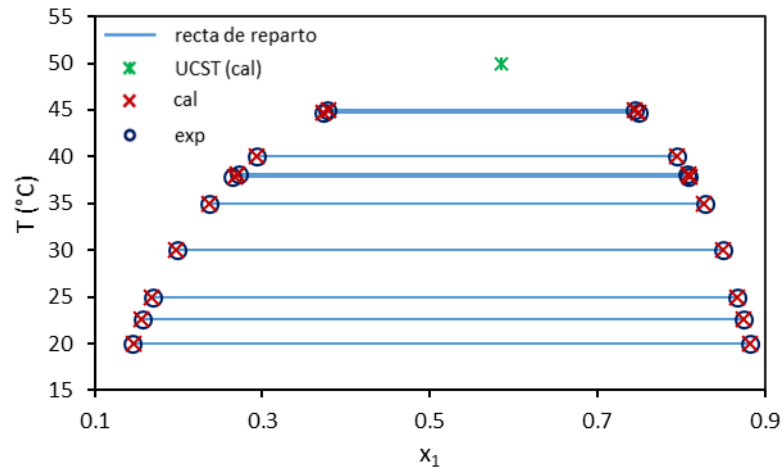


Figura A7.7. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S7. Composiciones en fracciones molares.

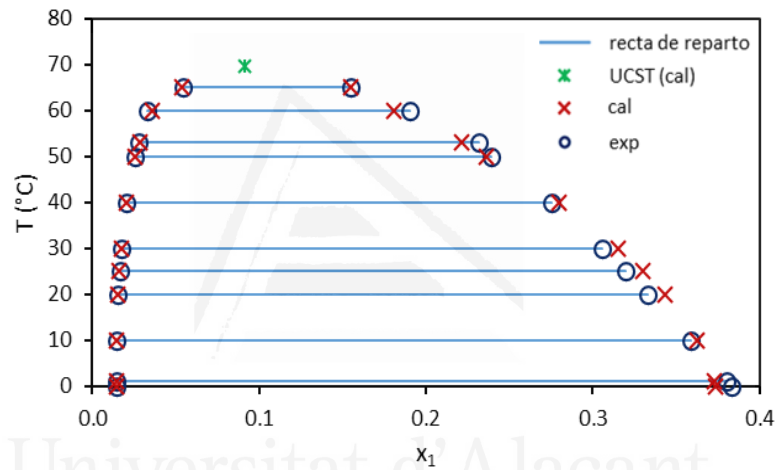


Figura A7.8. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S8. Composiciones en fracciones molares.

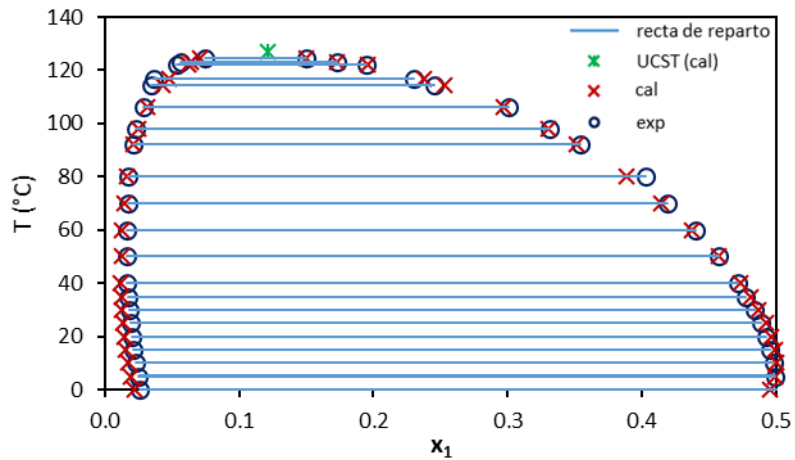


Figura A7.9. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S9. Composiciones en fracciones molares.

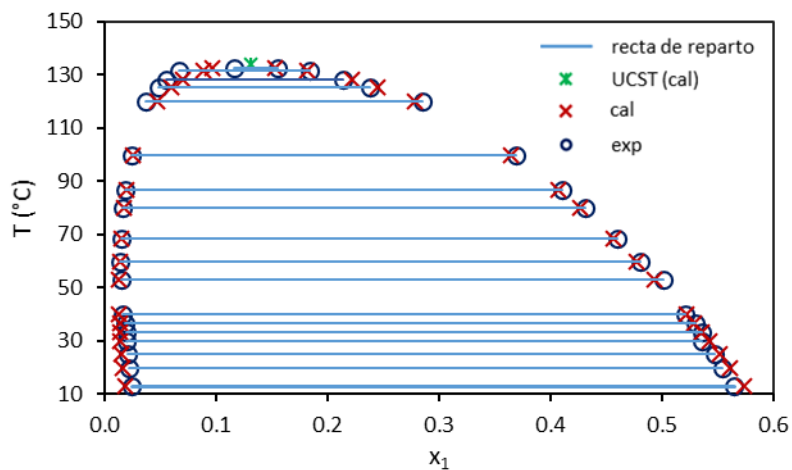


Figura A7.10. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S10. Composiciones en fracciones molares.

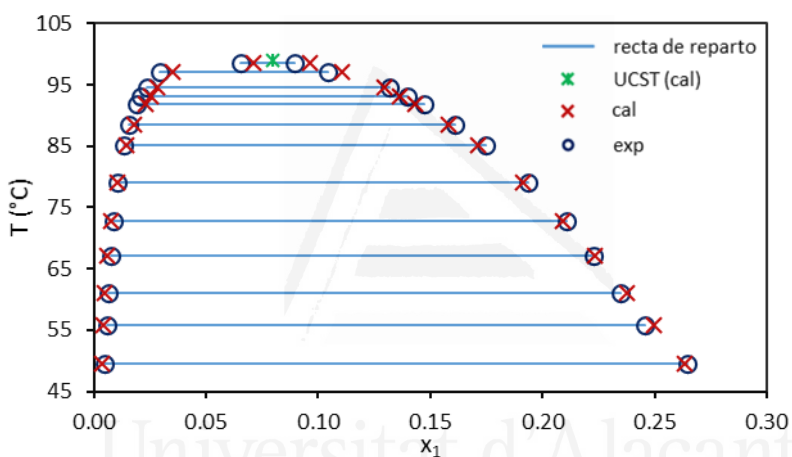


Figura A7.11. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S11. Composiciones en fracciones molares.

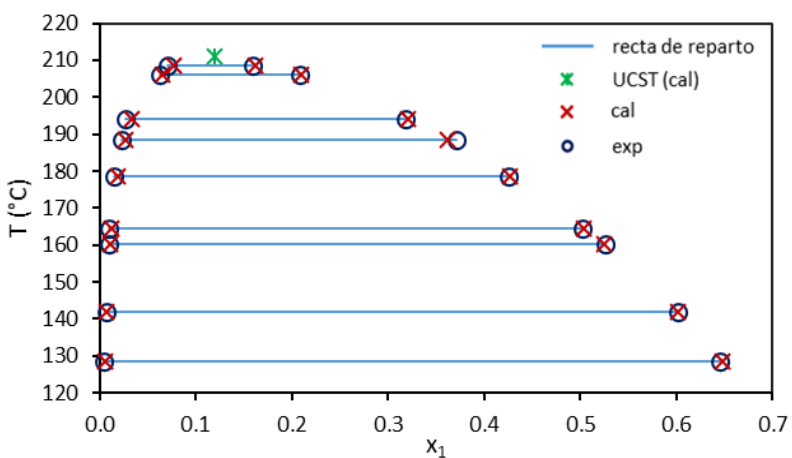


Figura A7.12. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S12. Composiciones en fracciones molares.

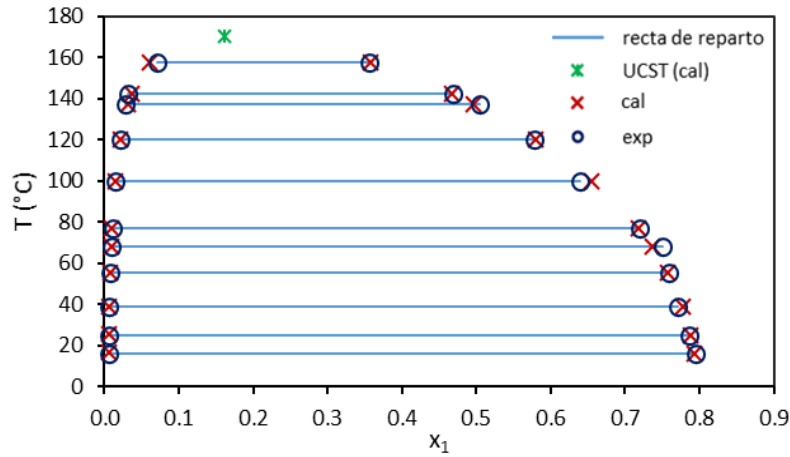


Figura A7.13. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S13. Composiciones en fracciones molares.

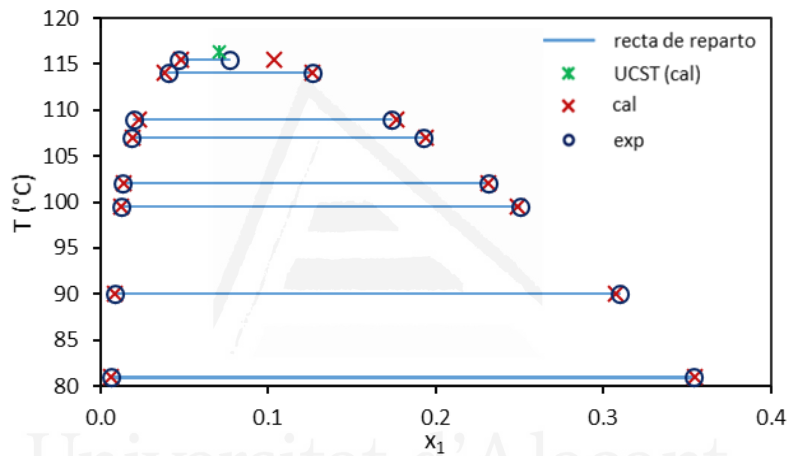


Figura A7.14. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S14. Composiciones en fracciones molares.

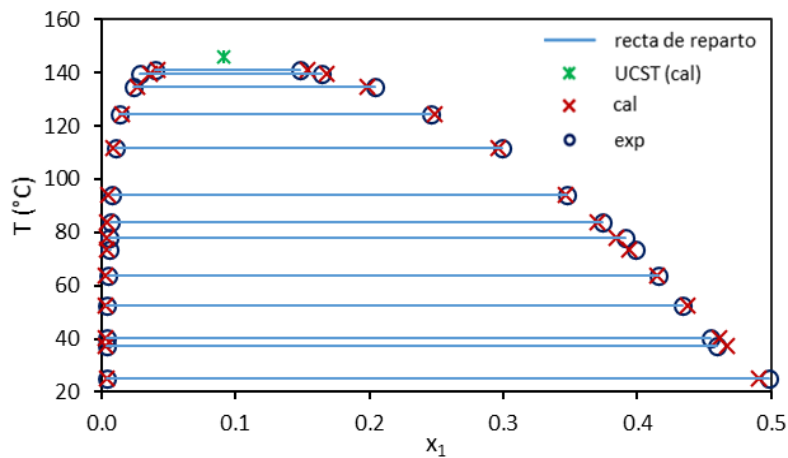


Figura A7.15. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S15. Composiciones en fracciones molares.

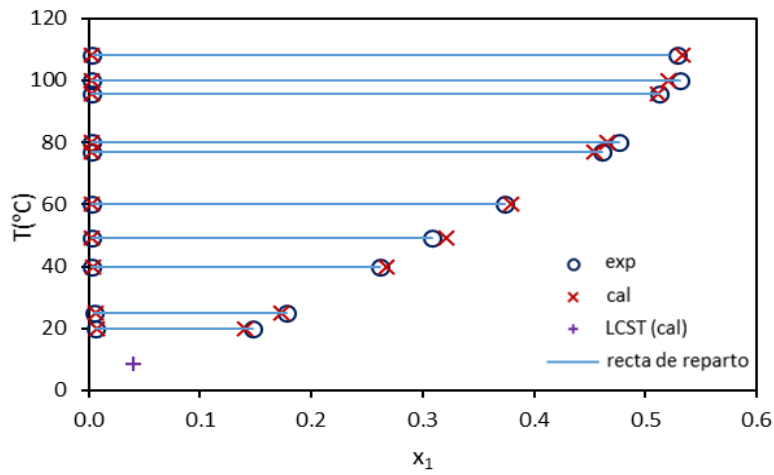


Figura A7.16. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S16. Composiciones en fracciones molares.

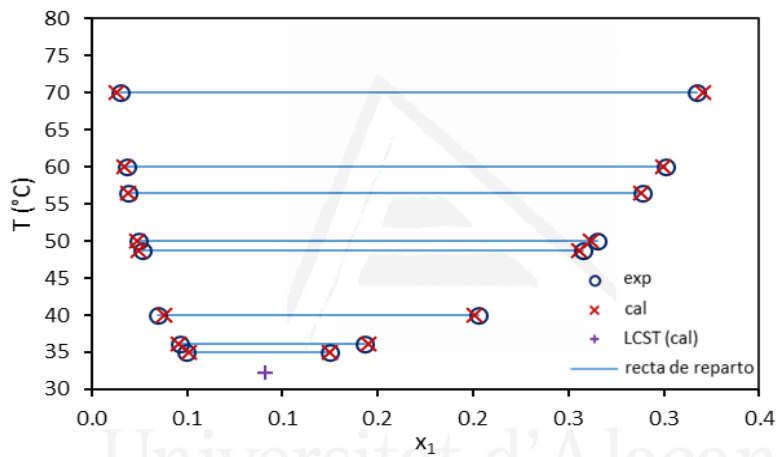


Figura A7.17. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S17. Composiciones en fracciones molares.

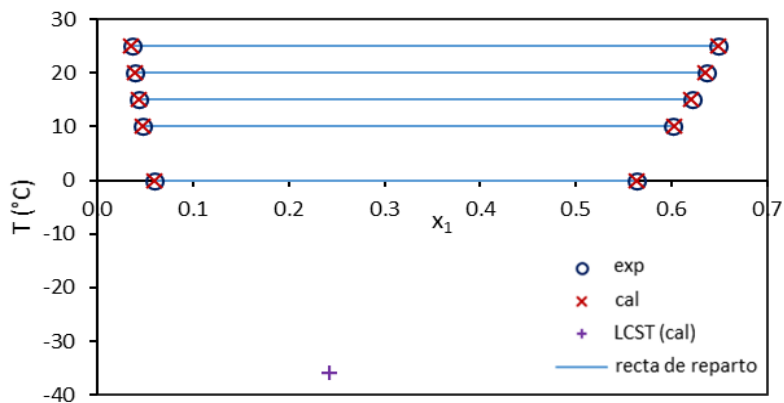


Figura A7.18. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S18. Composiciones en fracciones molares.

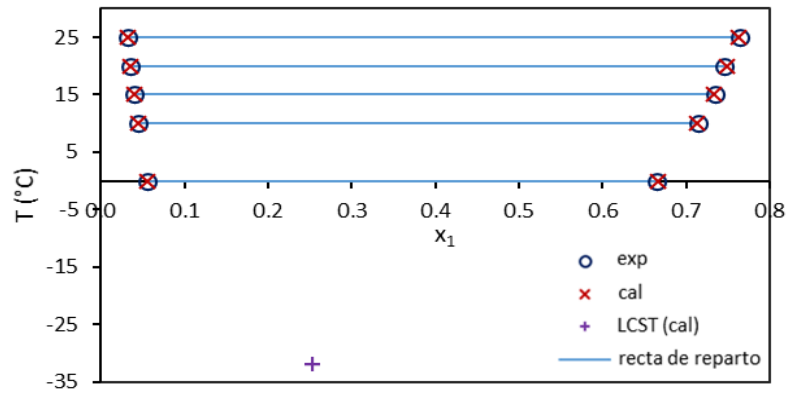


Figura A7.19. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S19. Composiciones en fracciones molares.

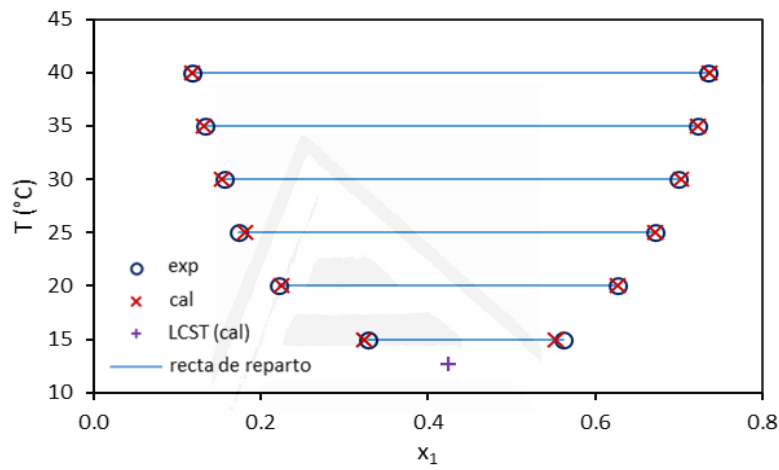


Figura A7.20. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S20. Composiciones en fracciones molares.

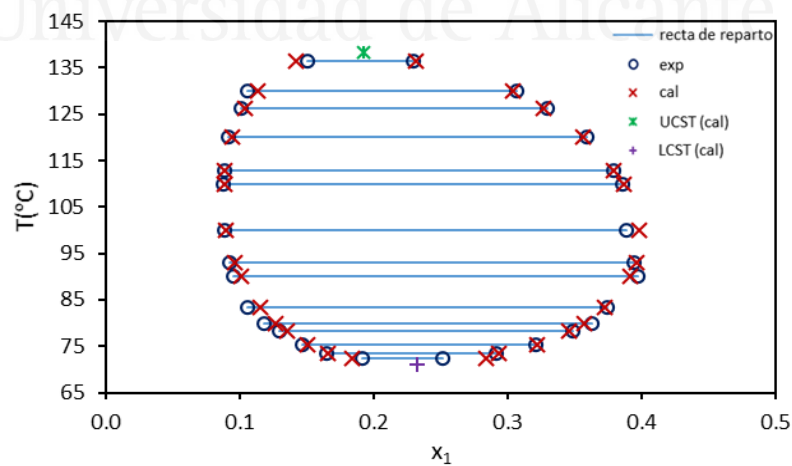


Figura A7.21. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S21. Composiciones en fracciones molares.

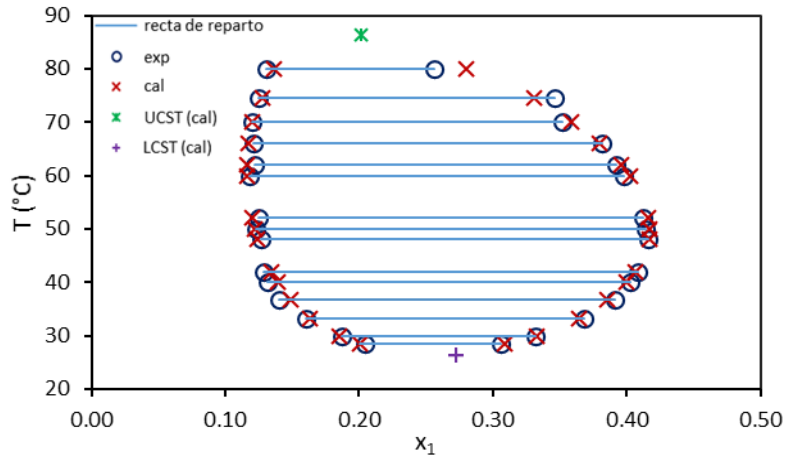


Figura A7.22. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S22. Composiciones en fracciones molares.

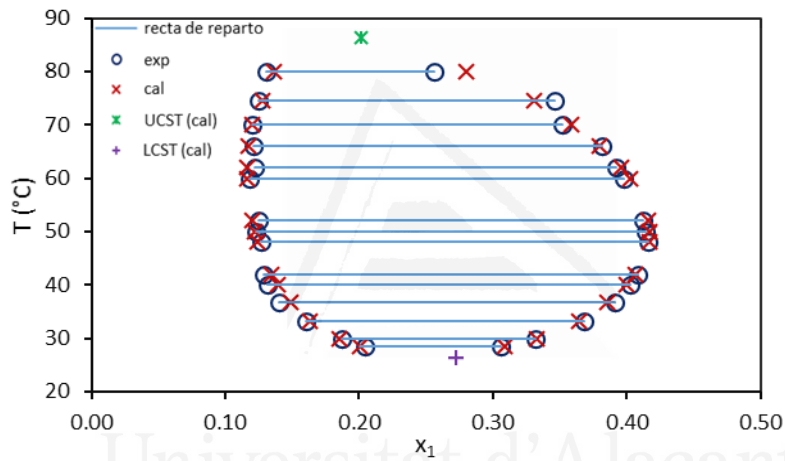


Figura A7.23. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S23. Composiciones en fracciones molares.

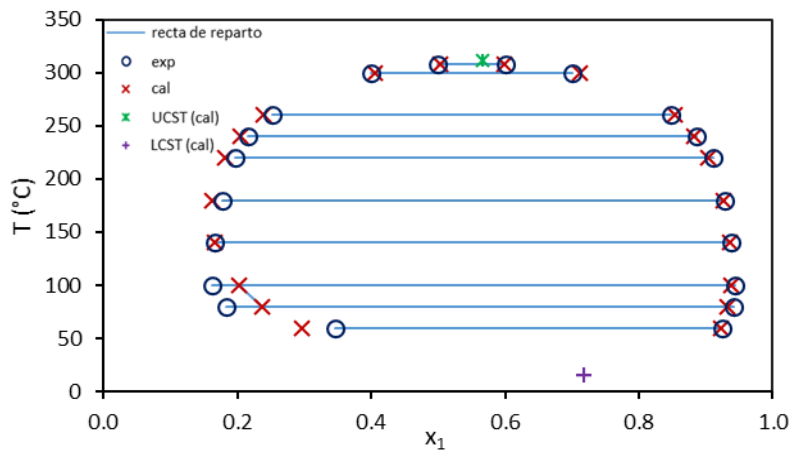


Figura A7.24. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S24. Composiciones en fracciones molares.

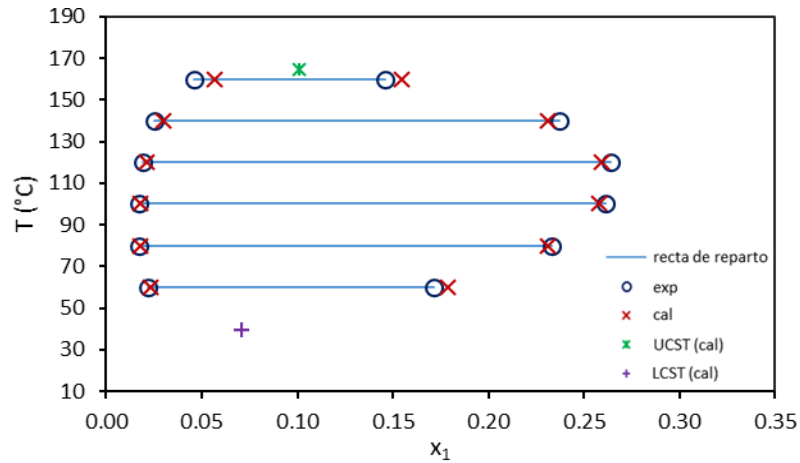


Figura A7.25. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S25. Composiciones en fracciones molares.

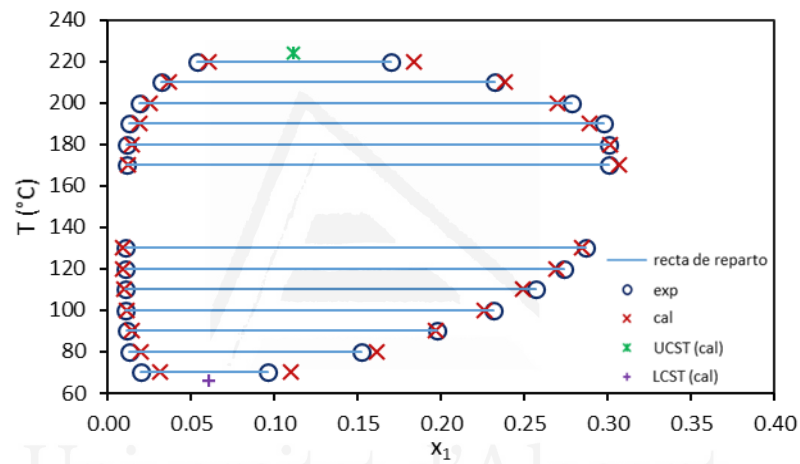


Figura A7.26. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S26. Composiciones en fracciones molares.

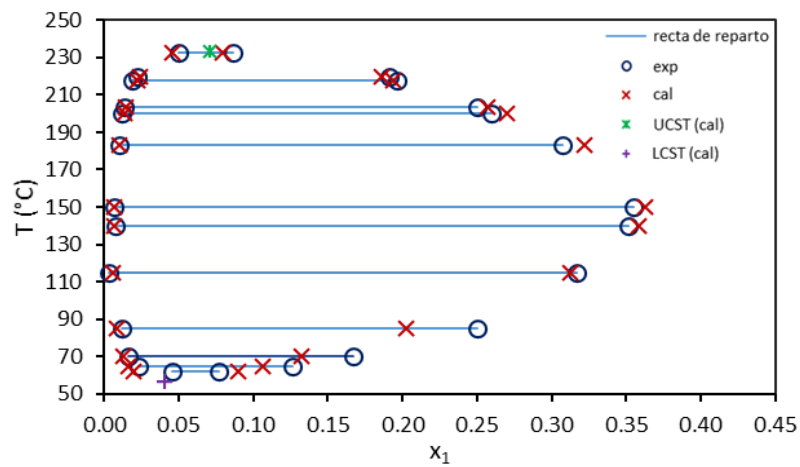


Figura A7.27. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S27. Composiciones en fracciones molares.

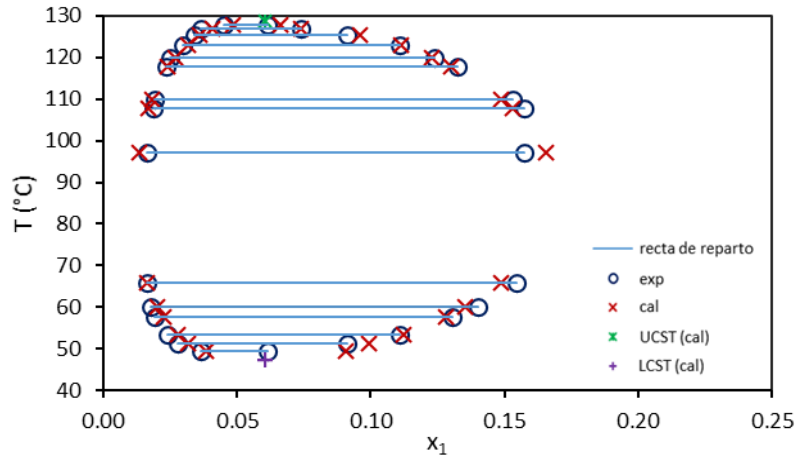


Figura A7.28. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S28. Composiciones en fracciones molares.

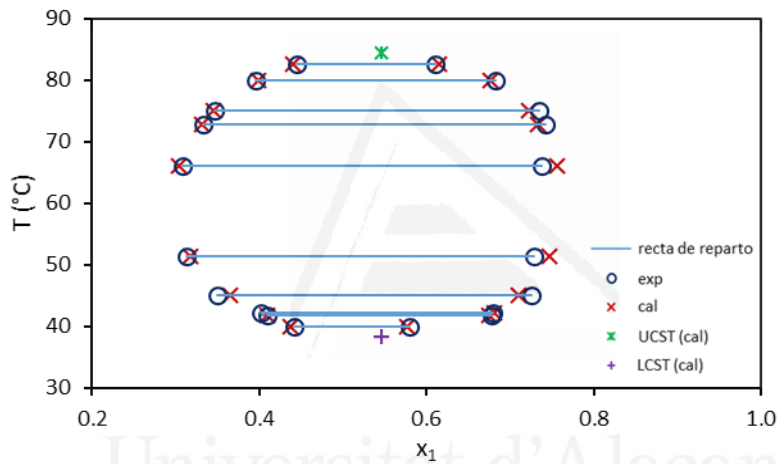


Figura A7.29. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S29. Composiciones en fracciones molares.

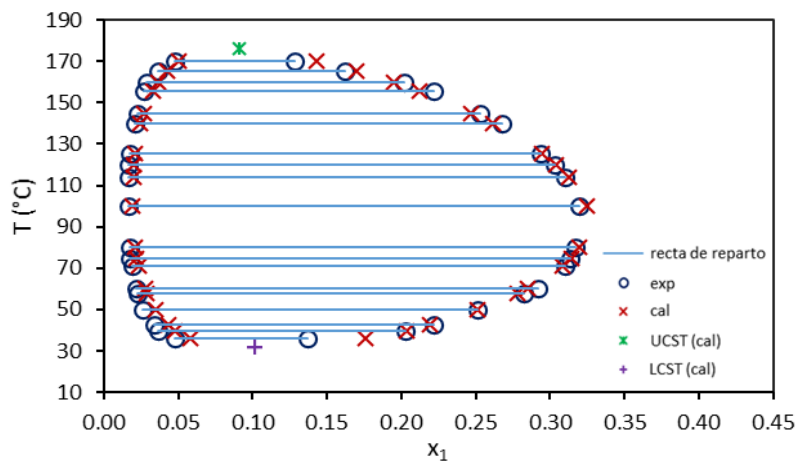


Figura A7.30. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema S30. Composiciones en fracciones molares.

**CAPÍTULO 8. CORRELACIÓN DE
DATOS DE ELV DONDE LOS
MODELOS CLÁSICOS FALLAN SIN
RAZÓN APARENTE**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN DE DATOS DE ELV DONDE LOS MODELOS CLÁSICOS FALLAN SIN RAZÓN APARENTE

1. INTRODUCCIÓN

Una revisión de los datos de equilibrio líquido-vapor (ELV) publicados para sistemas binarios, y de sus resultados de correlación, muestra que un gran número de estos conjuntos de datos presenta un ajuste pobre, sin que haya para ello ninguna justificación evidente. En otras palabras, algunos comportamientos de ELV aparentemente cercanos a la idealidad no se pueden modelar con ninguna de las ecuaciones existentes para el coeficiente de actividad, cuando otros datos comparables, que muestran tendencias similares, pueden correlacionarse satisfactoriamente. Los parámetros obtenidos en el ajuste de estos sistemas, pobremente correlacionados, se publican junto con valores elevados de desviación entre las propiedades experimentales y las calculadas, sin ningún razonamiento detrás de tales resultados.

Los datos experimentales de ELV a presiones bajas y moderadas se correlacionan frecuentemente empleando un modelo clásico de coeficiente de actividad, como NRTL [18] o UNIQUAC [19]. Estos modelos de composición local para formular la energía de Gibbs de exceso ($g^E = G^E/RT$) de disoluciones no ideales, o alternativamente el coeficiente de actividad de cada componente, no incluyen la dependencia con la presión total (P) y cuando se incluye la dependencia con la temperatura (T), esta es muy débil. Para superar esta limitación, en el caso de la correlación de datos de ELV isobáricos, los parámetros de interacción binaria se formulan ocasionalmente con una expresión matemática en función de la T . Por ejemplo, el simulador de procesos químicos Aspen Plus [30] incluye la siguiente expresión:

$$\tau_{ij} = a + \frac{b}{T} + c \cdot \ln T + d \cdot T \quad (8.1)$$

Cuando se emplea el modelo NRTL en la correlación, la dependencia con la temperatura puede usarse también en el parámetro de ordenación α_{ij} :

$$\alpha_{ij} = e + f(T - 273.15K) \quad (8.2)$$

donde a , b , c , d , e y f son los parámetros del modelo, que pueden ser obtenidos por correlación de los datos de ELV experimentales y T es la temperatura (K). Este es un procedimiento aceptado para proporcionar al modelo una dependencia mayor con la T . Sin embargo, el caso de la presión

es diferente. Está ampliamente aceptado que, a presiones bajas y moderadas, la influencia de la presión en la energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) para las fases líquidas, calculada como la suma de las contribuciones ideal (g^{id}) y de exceso (g^E), es despreciable. Únicamente se ha encontrado un artículo [70] en el que se considera el efecto de la presión en la función g^M para la fase líquida, dentro de una ecuación empírica multiparamétrica empleada como parte de la comprobación de la consistencia termodinámica de conjuntos de datos de ELV. La suposición generalizada de que los coeficientes de actividad son prácticamente independientes de la presión conduce a la práctica habitual de correlacionar conjuntos de datos de ELV isoterms sin dependencia de la presión en las mezclas líquidas. Por ejemplo, este es el procedimiento empleado en la base de datos de ELV recopilada por DECHEMA [71], que incluye la correlación con distintos modelos (Margules, Wilson, NRTL y UNIQUAC) de conjuntos de datos de ELV experimentales. En esta base de datos no hay una variación de los parámetros con la presión (datos isotérmicos) o con la temperatura (datos isobáricos). Esto es un hecho común en los trabajos publicados sobre el tema. El efecto de la P solamente se considera para datos de ELV isoterms a presiones altas, pero, en estos casos, se usan frecuentemente ecuaciones de estado (EoS, *Equations of State*), en lugar de modelos de coeficiente de actividad.

Esta aproximación está relacionada con la incompresibilidad de las fases líquidas a presiones bajas. Como consecuencia, cuando una correlación aceptable de un conjunto de datos de ELV isoterms a baja P no es posible, se cree que se debe a la falta de flexibilidad del modelo de coeficiente de actividad. Aunque este hecho podría ser correcto en algunos casos, en este estudio se muestra que, para otros, la variación con la P en la función $g^{M,L}$ es obligatoria, ya que, de lo contrario, se obtiene una situación inconsistente. En un trabajo anterior [29], se llegó a conclusiones similares en el caso de la temperatura, demostrando que para algunos conjuntos de datos de ELV isobáricos, el uso de una dependencia con T adicional, como la presentada en las Ecs. (8.1)-(8.2), no se emplea para aumentar la flexibilidad del modelo por el uso de un mayor número de parámetros, sino que es exigida por el propio conjunto de datos de ELV. El punto clave es que, en estos casos, ningún modelo sería capaz de ajustar los datos de equilibrio sin esa dependencia de la temperatura. En otras palabras, el ajuste de los datos de ELV sin utilizar una dependencia adicional de la T en los parámetros de interacción no tiene sentido para esos sistemas. En aquel estudio previo, se partía de la fase vapor ideal y se empleaba el criterio de estabilidad Gibbs de la recta tangente común para obtener los valores adimensionales de $g^{M,L}$ ($G^{M,L}/RT$) y las pendientes ($dg^{M,L}/dx_1$) para cada composición experimental del líquido (fracciones molares). Con esta información, se identificó aquellos casos en los que una única curva de $g^{M,L}$ no era capaz de satisfacer simultáneamente todos estos valores de $g^{M,L}$ y sus derivadas ($dg^{M,L}/dx_1$), requiriendo una alta dependencia de T , como la mostrada en la Ec. (8.1),

para superar la débil o inexistente influencia de la temperatura en los modelos de coeficiente de actividad empleados.

En el presente estudio se ha realizado un razonamiento para la presión paralelo al que se ha descrito para la temperatura y que se aplica en aquellos conjuntos de datos de ELV obtenidos en condiciones isotermas. Sin embargo, en este caso las conclusiones obtenidas son más significativas, ya que, a diferencia de la temperatura, la variación con la presión no es habitual ni en los parámetros ni directamente en los modelos de coeficiente de actividad empleados para mezclas líquidas. Además, en el presente estudio se muestra que es posible conocer si se requerirá la dependencia con la P , solamente comprobando los conjuntos de datos experimentales de ELV, sin utilizar ningún modelo y antes de proceder con la correlación. Esto reduce el enfoque frecuente de “prueba y error” habitualmente utilizado en el ajuste de datos de equilibrio.

Las ideas presentadas conducen a una clasificación de los distintos conjuntos de datos de ELV, que permite aplicar el procedimiento de correlación más adecuado en cada caso. En este estudio se presentan algunos ejemplos para ilustrar todas estas ideas. Asimismo, se presentan nuevos resultados de correlación que describen con precisión los datos experimentales de ELV para los sistemas que habían sido ajustados pobremente en la bibliografía. Los resultados obtenidos tienen consecuencias directas en la aplicación de algunos test empleados frecuentemente para evaluar la consistencia termodinámica de los conjuntos de datos de ELV experimentales. Este aspecto se desarrolla en el apartado 5 de este capítulo.

2. DESARROLLO TEÓRICO

Para que exista equilibrio líquido-vapor en un sistema binario, debe haber una recta tangente común entre las funciones de energía libre de Gibbs de mezcla de la fase vapor y de la fase líquida, $g^{M,V}$ y $g^{M,L}$, respectivamente, proporcionando el mínimo global de energía, según el criterio de estabilidad de Gibbs, como se muestra cualitativamente en la Figura 8.1 [29]. En esta figura, z_1 representa la fracción molar del componente más ligero en la mezcla binaria global (M) de los componentes 1 y 2, x_1^L y y_1^V se utilizan para las fracciones molares (del componente 1) en las fases líquida y vapor en equilibrio, L y V, respectivamente.

A presiones moderadas, se considera frecuentemente el comportamiento ideal de la fase vapor. En estos casos la curva adimensional de $g^{M,V}$ para un sistema binario (si se considera como estado de referencia el líquido puro a la T y P de la mezcla) viene dada por la Ec. (8.3).

$$g^{M,V} = \frac{G^{M,V}}{RT} = y_1 \ln \left(\frac{P \cdot y_1}{P_1^0} \right) + y_2 \ln \left(\frac{P \cdot y_2}{P_2^0} \right) \quad \forall y_1, y_2 \in [0,1] \quad (8.3)$$

Donde p_i^0 es la presión de vapor del componente i puro y P es la presión total.

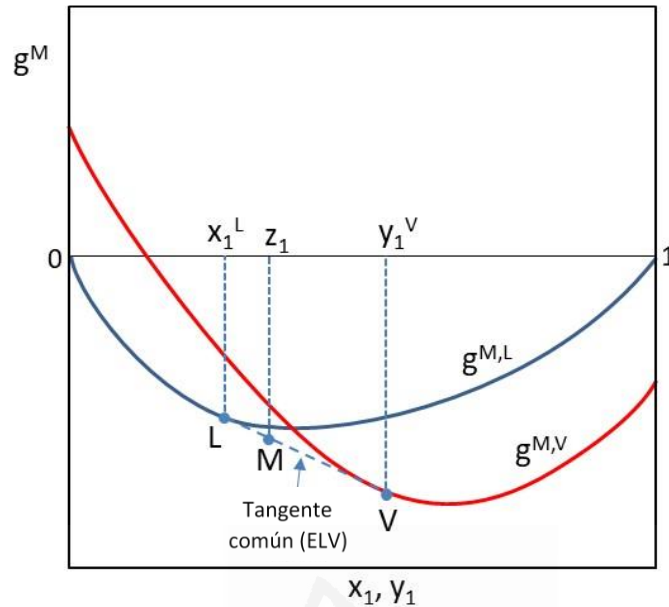


Figura 8.1. Representación cualitativa del criterio de equilibrio de Gibbs de la menor recta tangente común aplicado al ELV de un sistema binario a una T y P específica.

La Ec. (8.3) establece la curva de $g^{M,V}$ a cada presión de la serie de datos experimentales de ELV isotermos. Las dos composiciones de equilibrio experimentales x_1^L y y_1^V en la Figura 8.1 son conocidas para cada dato de ELV. La combinación de esta información junto con la condición necesaria y suficiente del criterio de equilibrio de Gibbs de la menor recta tangente común establece unívocamente el valor de $g^{M,L}$ y su derivada para cada P para la fase líquida (L) en equilibrio con cada fase vapor (V) ideal, proporcionando las siguientes ecuaciones:

$$\left(g^{M,L}\right)^L = \left(x_1^L - y_1^V\right) \left[\ln \left(\frac{y_1^V \cdot p_2^0}{y_2^V \cdot p_1^0} \right) \right] + \left[y_1^V \ln \left(\frac{P \cdot y_1^V}{p_1^0} \right) + y_2^V \ln \left(\frac{P \cdot y_2^V}{p_2^0} \right) \right] \quad (8.4)$$

$$\left(\frac{dg^{M,L}}{dx_1} \right)_{T,P}^L = \left(\frac{dg^{M,V}}{dy_1} \right)_{T,P}^V = \ln \left(\frac{y_1^V \cdot p_2^0}{y_2^V \cdot p_1^0} \right) \quad (8.5)$$

En consecuencia, el valor de $g^{M,L}$ para la fracción molar experimental x_1^L (Ec. (8.4)) y la pendiente de la recta tangente a esta función en este mismo punto (Ec. (8.5)) están fijados en cada P por: las presiones de vapor de los componentes puros a cada T y las composiciones experimentales de las fases V y L en equilibrio.

Desde este punto de vista, una correlación hipotéticamente perfecta para un conjunto de datos de ELV isoterms se obtendrá cuando se encuentre un conjunto de parámetros del modelo de coeficiente de actividad empleado para la fase líquida que reproduzca satisfactoriamente los valores de $g^{M,L}$ y sus derivadas obtenidas a partir de la $g^{M,V}$ de la fase vapor. En otras palabras, la fase vapor determina exactamente el valor y la pendiente de la curva de $g^{M,L}$ en cada una de las composiciones de equilibrio del líquido (L).

Muchos de los conjuntos de datos de ELV isobáricos o isoterms correlacionados en la literatura satisfacen estas condiciones empleando funciones que son casi constantes con la temperatura o constantes con la presión, respectivamente. Este es el caso de todos los sistemas que han sido ajustados satisfactoriamente.

El artículo [29], se centró en las condiciones isobáricas y en él se demostró que, para algunos conjuntos de datos de ELV específicos, no es posible satisfacer simultáneamente tanto el valor como la pendiente de la curva de $g^{M,L}$ en cada una de las composiciones del líquido. Este tratamiento del problema, que no se considera frecuentemente, ha demostrado su rol relevante en la comprensión de la verdadera naturaleza de las limitaciones relativas a la correlación de datos isobáricos de ELV. En el presente estudio, estos argumentos son extendidos y aplicados a la correlación de datos de ELV en condiciones isoterms.

3. CASOS DE ESTUDIO

Se han seleccionado los siguientes conjuntos de datos de ELV de la base de datos DECHEMA Chemistry Data Series para ilustrar las ideas expuestas en los apartados anteriores.

- Ejemplo 1: tolueno (1) + 1-pentanol a 30 °C [72].
- Ejemplo 2: agua (1) + ácido acético a 30 °C [73].
- Ejemplo 3: hexano (1) + etanol (2) a 30 °C [74].
- Ejemplo 4: acetonitrilo (1) + agua (2) a 20 °C [73].
- Ejemplo 5: diisopropil éter (1) + etilbenceno (2) a 50 °C [75].
- Ejemplo 6: hexano (1) + 2-nitropropano (2) a 25 °C [76].

En la Figura 8.2 se ha representado $g^{M,V}$ y los valores requeridos de $g^{M,L}$ a cada composición experimental de la fase líquida, en el caso de los tres primeros sistemas (ejemplos 1-3), mostrando las rectas de reparto que conectan las fases conjugadas V y L en equilibrio.

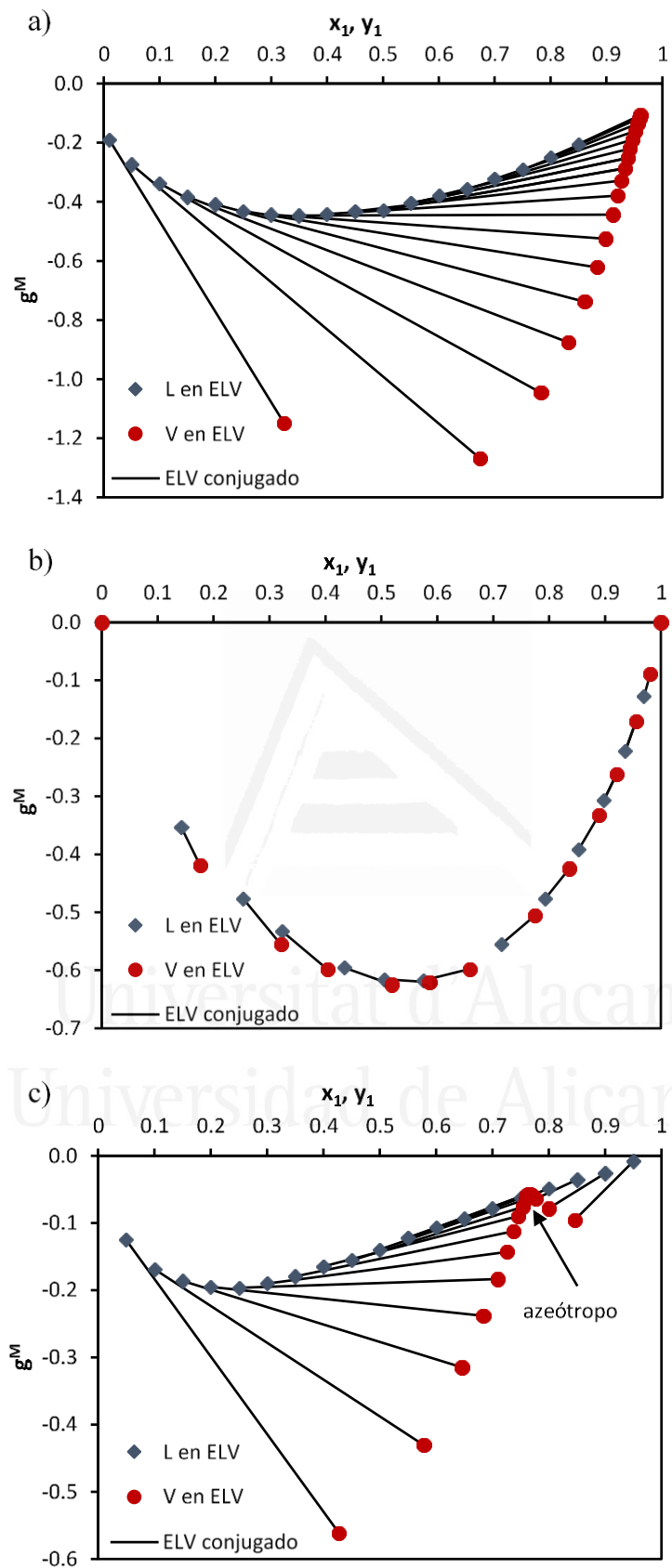


Figura 8.2. Representación de las rectas que conectan las fases conjugadas del ELV y que son tangentes a las curvas de $g^{M,V}$ (gas ideal) para los sistemas que no requieren dependencia de P en la función de $g^{M,L}$: a) ejemplo 1, b) ejemplo 2, y c) ejemplo 3.

Estas rectas de reparto indican las pendientes de las rectas tangentes comunes que deben existir entre las fases L y V en equilibrio para un comportamiento de vapor ideal. En estos tres casos es posible dibujar una curva suave que pasa por todos los puntos de equilibrio del líquido y que satisface las pendientes requeridas en cada punto. Esto significa que podría ser posible encontrar una correlación satisfactoria de los datos experimentales de ELV empleando un modelo para $g^{M,L}$ sin dependencia de la presión (solo una curva para todos los puntos de equilibrio a diferentes presiones). De hecho, estos tres sistemas han sido adecuadamente ajustados en la bibliografía utilizando el modelo NRTL sin el empleo de la dependencia de la P en la función $g^{M,L}$ [72–74]. Se han seleccionado estos sistemas para mostrar, además, distintas posibilidades de apariencia de las rectas de reparto ELV en la representación de g^M vs. x,y , para sistemas que no requieren dependencia de la presión. En el ejemplo 1, los puntos representativos de cada fase vapor están fuera de la trayectoria de los puntos de $g^{M,L}$ (Figura 8.2a), mientras que en el caso del sistema 2 se encuentran muy cerca de esa trayectoria (Figura 8.2b). Finalmente, el ejemplo 3 es representativo de aquellos casos que presentan un azeótropo (Figura 8.2c).

Si ahora se consideran los datos de ELV experimentales del sistema acetonitrilo (1) + agua (2) a 20 °C (ejemplo 4), los resultados publicados de los ajustes de estos datos de ELV, utilizando cualquiera de los modelos de coeficiente de actividad existentes, son muy pobres [73]. Por ejemplo, en las Figuras 8.3a-8.3d se han representado los resultados publicados empleando el modelo NRTL en las gráficas P vs. x,y (fracciones molares), la curva de equilibrio y vs. x , los valores de $g^{M,L}$ calculados y las pendientes de las rectas tangentes a $g^{M,L}$, respectivamente, junto con los valores experimentales para su comparación. En la Tabla 8.1a se muestran los parámetros de interacción binaria junto con la función objetivo calculada con la Ec. (8.6) y las desviaciones en la presión y la fracción molar de la fase vapor (desviación media y máxima).

$$F.O.(\gamma) = \min \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\gamma_{i,k}^{exp} - \gamma_{i,k}^{cal}}{\gamma_{i,k}^{exp}} \right)^2 \quad (8.6)$$

En la Ec. (8.6) $\gamma_{i,k}$ hace referencia al coeficiente de actividad del componente i en la recta de reparto de ELV k , n es el número total de datos de ELV, cal representa el coeficiente de actividad obtenido utilizando el modelo y exp , el coeficiente de actividad obtenido a partir los datos experimentales empleando la Ec. (8.7) y considerando que la fase vapor se comporta idealmente.

$$\gamma_i^{exp} = \left(\frac{P \cdot y_i}{P_i^0 \cdot x_i} \right) \quad (8.7)$$

Se ha empleado la comparación de los coeficientes de actividad en la función objetivo definida por la Ec. (8.6) debido a que es el procedimiento más utilizado, por ejemplo, es el utilizado en la

base de datos DECHEMA Chemistry Data Series [71–76]. Se puede apreciar en la Tabla 8.1a y en la Figura 8.3a que este sistema (ejemplo 4) no ha podido ser correlacionado satisfactoriamente empleando el modelo NRTL. Tampoco otras ecuaciones como UNIQUAC, Wilson, etc., han proporcionado mejores resultados [73].

Tabla 8.1. Resultados de la correlación de los datos experimentales de ELV del ejemplo 4 empleando el modelo NRTL: a) con parámetros constantes (NRTL) [73], y b) con parámetros dependientes de la presión (NRTL f(P)). Función objetivo (Ec. (8.6)) y desviaciones media y máxima en P y en y_1 .

a) NRTL						
A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α_{12}				
1133.67	890.574	0.5296				
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.893	5.68	16.48	0.0511	0.1485		
b) NRTL f(P)						
ij	a_{ij}	b_{ij} (mmHg)	c_{ij}	d_{ij} (mmHg ⁻¹)	e_{ij}	f_{ij} (mmHg ⁻¹)
12	44.4118	0.873161	-6.87589	-0.158597	0.147648	0
21	-452.753	-2.59140	77.1902	-0.566901	-0.039320	0
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.0145	0.972	1.735	0.0044	0.0086		

Teniendo en cuenta el enfoque presentado en el presente estudio, el ajuste satisfactorio de los datos experimentales de ELV requeriría una descripción precisa de la función $g^{M,L}$ y sus derivadas calculadas a partir de la fase vapor, con el fin de satisfacer la condición de equilibrio Gibbs de la menor recta tangente común. Esta condición debe satisfacerse independientemente de la función objetivo empleada, por ejemplo, la función objetivo de coeficiente de actividad $F.O.(\gamma)$ dada por la Ec. (8.6).

Por lo tanto, para analizar las dificultades en la correlación de algunos sistemas específicos, es muy útil representar los valores de $g^{M,L}$ y las pendientes de sus rectas tangentes, ambas calculadas a partir de los datos de la fase de vapor (Ecs. (8.4)-(8.5)), y compararlos con los calculados con el modelo NRTL. Las Figuras 8.3c y 8.3d muestran que no hay una buena concordancia entre ambas series de datos. Cuando se representa esta información mostrando todas las fases conjugadas V y L en equilibrio (a cada P) conectadas con una línea recta (Figura 8.4), se puede observar que estas rectas de reparto son secantes (no tangentes) a cualquier curva suave que pueda pasar por todos los puntos L. Esta curva suave representaría cualquier modelo hipotético de coeficiente de actividad sin variación con la presión. Este hecho revela que para algunos conjuntos de datos de ELV isoterms, como los de este ejemplo, el ajuste de los datos de equilibrio con cualquier modelo hipotético (tan capaz como se pueda imaginar) es imposible sin

tener en cuenta la variación de la curva $g^{M,L}$ con la presión. Intentar esta tarea no tendría sentido para estos casos que, además, se pueden identificar fácilmente de antemano mediante una representación como la de la Figura 8.4.

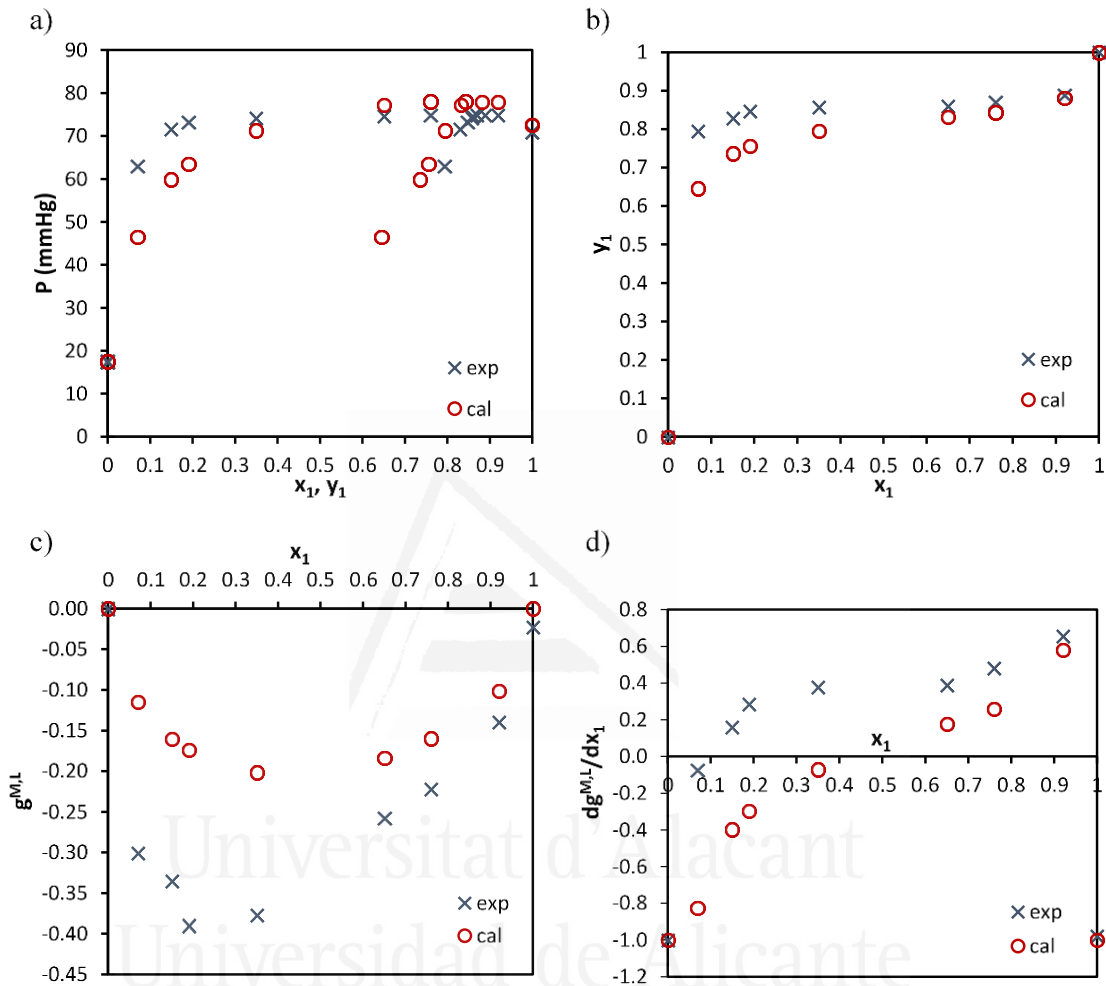


Figura 8.3. Datos experimentales y resultados de la correlación del ELV empleando el modelo NRTL [73] para el ejemplo 4: a) P vs. x_1, y_1 , b) y_1 vs. x_1 , c) $g^{M,L}$ vs. x_1 , y d) valores de las pendientes para las rectas tangentes a la curva $g^{M,L}$ vs. x_1 .

En este tipo de figura, se puede observar fácilmente la incompatibilidad entre los valores de $g^{M,L}$ y las pendientes requeridas para las fases líquidas L, que han sido obtenidas a partir de las fases vapor V (ideal) imponiendo el criterio de equilibrio de Gibbs de la recta tangente común. Mientras que las rectas de reparto que conectan las dos fases conjugadas en equilibrio L y V sean claramente secantes a cualquier curva suave de $g^{M,L}$ que conecte todos los puntos de las fases líquidas (L), no será posible obtener un ajuste aceptable de los datos experimentales de ELV sin una adecuada dependencia de la P en el modelo. Esta situación (ejemplo 4) es la opuesta a las representadas en la Figura 8.2 (ejemplos 1-3), en las que las rectas de reparto LV son tangentes

a una curva suave de $g^{M,L}$ que conecta todas las fases líquidas, por lo que es posible encontrar un modelo como NRTL sin dependencia de P que reproduzca adecuadamente esta curva.

Para sistemas como el discutido (ejemplo 4), si el comportamiento de la fase vapor está adecuadamente representado por el modelo ideal (aceptado a presiones bajas o moderadas), la única posibilidad de superar las limitaciones expuestas es asumir el efecto de la presión en las fases líquidas. Si se utilizan parámetros dependientes de P en el modelo de coeficiente de actividad, cada uno de los puntos $g^{M,L}$ (a cada P experimental) pertenecería a una curva $g^{M,L}$ diferente y, de esta forma, sería posible satisfacer simultáneamente tanto los valores de $g^{M,L}$ como los de las pendientes de sus tangentes requeridas por la condición del ELV, como se mostrará a continuación. Si aun así los resultados no son aceptables, la única opción a considerar es un comportamiento no ideal del vapor.

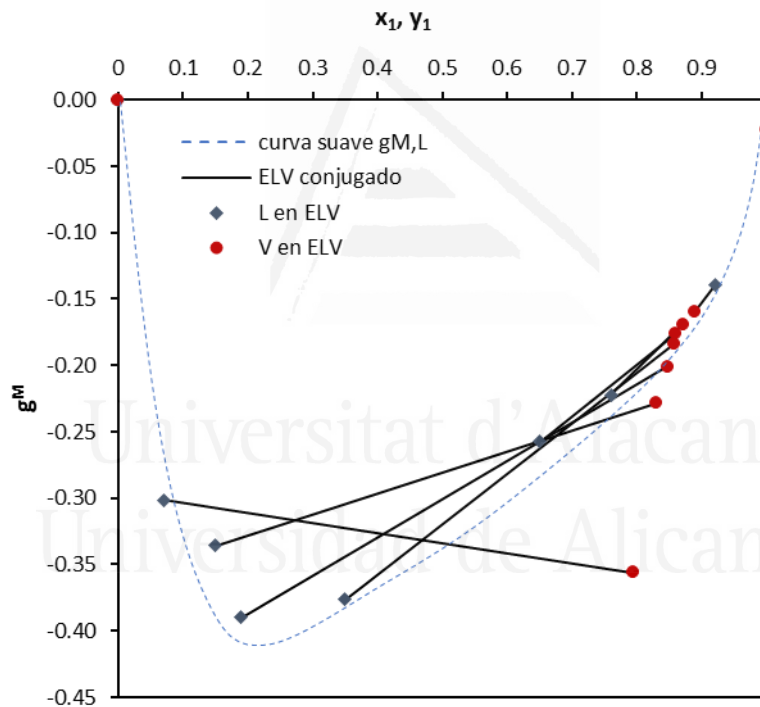


Figura 8.4. Representación de las rectas que conectan las fases conjugadas del ELV del ejemplo 4 y que son tangentes a las curvas de $g^{M,V}$ (vapor ideal). Se ha incluido una curva suave de $g^{M,L}$ que pasa aproximadamente por las fases L.

3.1. Dependencia de la presión en los parámetros de NRTL

Para considerar la dependencia con P en los parámetros de interacción binaria del modelo se ha empleado una formulación similar a la incluida en Aspen Plus Chemical Optimization Software [30] para la temperatura (Ec. (8.1)):

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{P} + c_{ij} \ln P + d_{ij}P \quad (8.8)$$

Si fuera necesario, se puede considerar también la dependencia con la P en el parámetro de ordenación del modelo NRTL en la correlación:

$$\alpha_{ij} = e_{ij} + f_{ij}P \quad (8.9)$$

donde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} y f_{ij} son los parámetros del modelo, que pueden ser obtenidos por correlación de los datos experimentales de ELV isoterms; i, j son los componentes del sistema.

Es importante señalar que los parámetros de NRTL publicados empleando el procedimiento “convencional”, como por ejemplo en DECHEMA Chemistry Data Series [71], pueden emplearse como punto de partida en la correlación en la que se considera la influencia de la presión en los parámetros. Para ello, los parámetros de NRTL previamente publicados en el ajuste de datos de ELV (por ejemplo, en cal/mol) deben transformarse en valores adimensionales (dividiendo por RT) para obtener el parámetro a_{ij} en la Ec. (8.8). Empleando este procedimiento se asegura que la solución convencional (conocida en muchos casos) está presente en la optimización desde el principio y cualquier otra solución obtenida durante el proceso de ajuste siempre será mejor que esta para aquellos casos en los que sea necesario incluir una cierta dependencia con la P .

Se ha llevado a cabo la correlación de los datos de ELV del sistema binario acetonitrilo (1) + agua (2) a 20 °C (ejemplo 4) usando este procedimiento, combinando las Ecs. (8.8)-(8.9) con el modelo de coeficiente de actividad (NRTL) y la función objetivo descrita en la Ec. (8.6). En la Tabla 8.1b y en la Figura 8.5 se muestran los resultados de la correlación obtenidos, etiquetados como NRTL f(P). No se ha restringido el valor del parámetro α_{ij} durante el proceso de ajuste con el fin de lograr una mejor aproximación a los datos de ELV experimentales, independientemente de su supuesto significado físico, pero el uso de la dependencia de la P en α_{ij} no ha sido necesaria, ya que $f_{ij} = 0$ en la Ec. (8.9).

Los resultados revelan que la introducción de la dependencia de la P en la función $g^{M,L}$ ha permitido obtener resultados satisfactorios de la correlación de los datos de ELV. Las presiones calculadas y las fracciones molares del vapor reproducen de forma satisfactoria los valores experimentales.

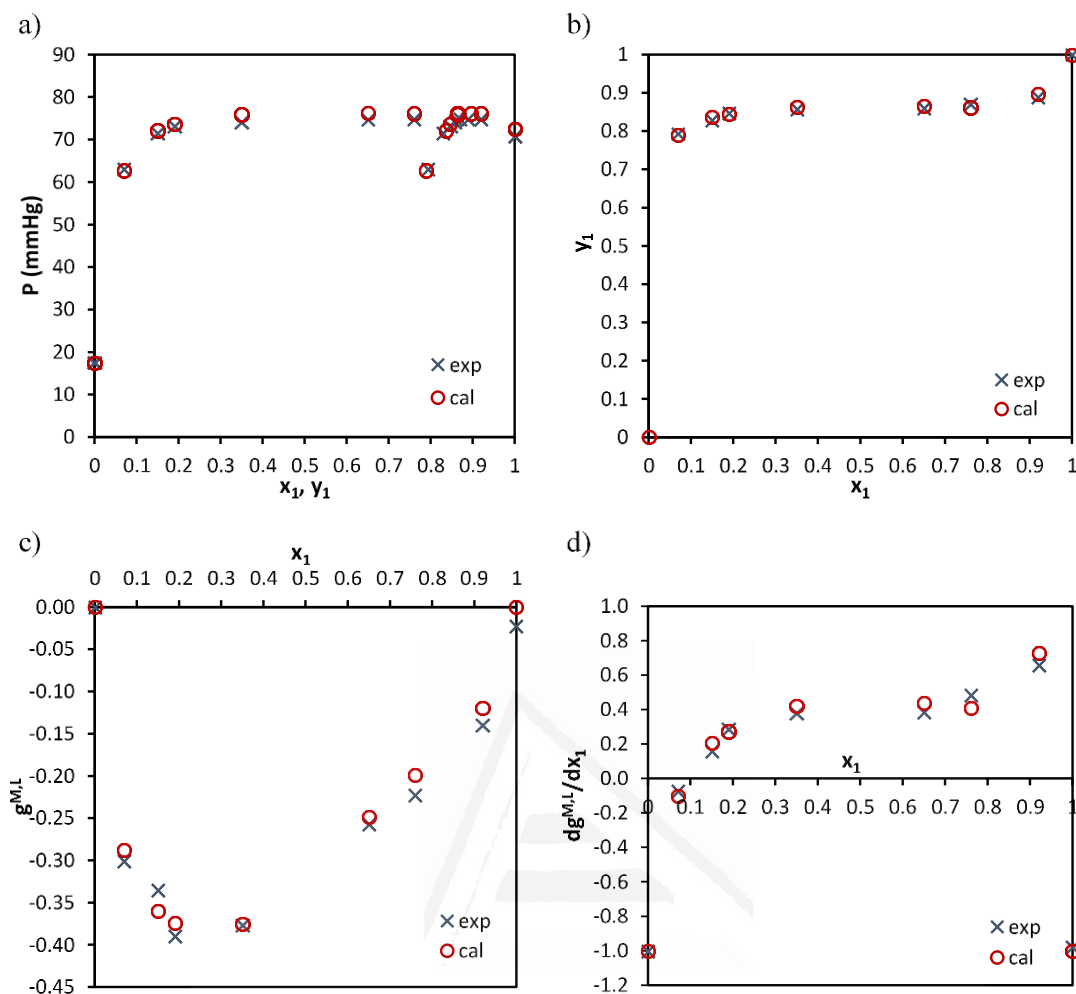


Figura 8.5. Datos experimentales y resultados de la correlación del ELV empleando el modelo NRTL $f(P)$ para el ejemplo 4: a) P vs. x_1, y_1 , b) y_1 vs. x_1 , c) $g^{M,L}$ vs. x_1 , y d) valores de las pendientes para las rectas tangentes a la curva $g^{M,L}$ vs. x_1 .

Esto se debe a que utilizando el procedimiento propuesto ha sido posible satisfacer simultáneamente los valores de $g^{M,L}$ y de las pendientes $dg^{M,L}/dx_1$, como se muestra en la Figura 8.6. En esta figura también se puede observar la evolución de las curvas de $g^{M,L}$ con la presión, que era necesaria para satisfacer los requisitos del ELV en el intervalo de presiones de este conjunto de datos. En la Figura 8.6b se han representado para $P = 62.8$ mmHg las curvas de $g^{M,L}$ y de $g^{M,V}$ como ejemplo para mostrar el cumplimiento de la condición de equilibrio de Gibbs de la menor recta tangente común. Las tangentes comunes requeridas entre las fases líquida y vapor también se satisfacen para el resto de presiones de este conjunto de datos de ELV. Se ha de mencionar que, para alcanzar este resultado de la correlación, el modelo proporciona para algunas presiones un desdoblamiento líquido-líquido metaestable (ELL). Sin embargo, la solución estable en todos estos casos corresponde con las fases vapor y líquido en equilibrio (ELV), como

se muestra en la Figura 8.6b para una presión específica. Por esta razón, la estabilidad debe comprobarse en todos los cálculos de equilibrio entre fases.

Es importante señalar que los puntos L y V (correspondientes a las rectas de reparto LV) y los que están a la izquierda de L y a la derecha de V tienen una existencia real. Las composiciones entre los puntos de equilibrio L y V no son estables y, por tanto, los puntos de la curva en este intervalo son ficticios. Las curvas de $g^{M,L}$ calculadas en la Figura 8.6 permiten satisfacer las condiciones de equilibrio reproduciendo fielmente los datos experimentales de ELV y, al mismo tiempo, la influencia de la presión en las mezclas líquidas existentes sigue siendo débil.

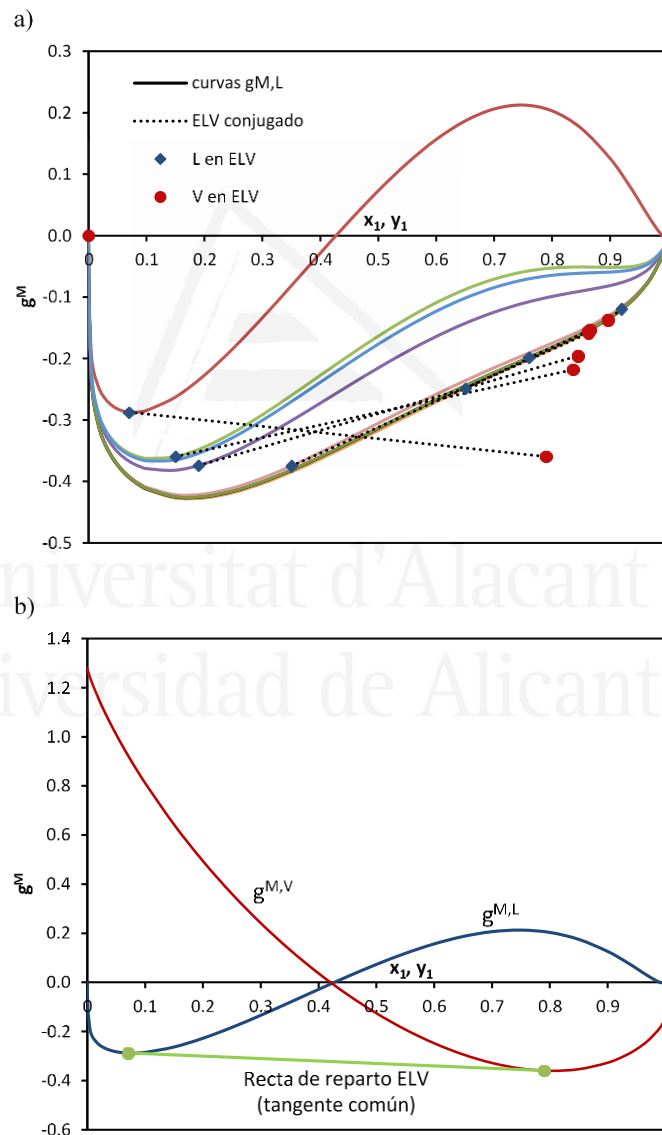


Figura 8.6. a) Representación de las rectas que conectan las fases conjugadas del ELV para el ejemplo 4 y de las curvas $g^{M,L}$ calculadas usando el modelo NRTL $f(P)$, y b) curvas $g^{M,L}$ y $g^{M,V}$, recta de reparto ELV y el criterio de Gibbs de la menor recta tangente común a $P = 62.8$ mmHg. Parámetros en la Tabla 8.1b.

Se ha aplicado este mismo procedimiento de correlación a otros conjuntos de datos de ELV pobremente ajustados en la bibliografía con cualquier modelo, como los ejemplos 5 y 6. En estos casos también ha sido necesaria la adición de la dependencia de la presión en el modelo para que el comportamiento del vapor y del líquido fuera compatible con los datos experimentales de ELV. En las Tablas 8.2-8.3 y en las Figuras 8.7-8.8 se presentan los resultados del ajuste de estos dos sistemas. Estos resultados muestran la necesidad de considerar la dependencia de la P en la función $g^{M,L}$ (nombrada como NRTL $f(P)$) para conseguir un ajuste aceptable de los datos experimentales.

Tabla 8.2. Resultados de la correlación de los datos experimentales de ELV del ejemplo 5 empleando el modelo NRTL: a) con parámetros constantes (NRTL) [75], y b) con parámetros dependientes de la presión (NRTL $f(P)$). Función objetivo (Ec. (8.6)) y desviaciones media y máxima en P y en y_1 .

a) NRTL						
A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α_{12}				
835.626	-461.593	0.2749				
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.649	6.65	14.7	0.0293	0.0620		
b) NRTL $f(P)$						
ij	a_{ij}	b_{ij} (mmHg)	c_{ij}	d_{ij} (mmHg ⁻¹)	e_{ij}	f_{ij} (mmHg ⁻¹)
12	41.6503	65.5484	-13.1781	-0.039177	-0.171954	0
21	1.21027	-31.3570	0.699303	-0.011635	0.681666	0
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.0638	4.22	18.8	0.0061	0.019		

Tabla 8.3. Resultados de la correlación de los datos experimentales de ELV del ejemplo 6 empleando el modelo NRTL: a) con parámetros constantes (NRTL) [76], y b) con parámetros dependientes de la presión (NRTL $f(P)$). Función objetivo (Ec. (8.6)) y desviaciones media y máxima en P y en y_1 .

a) NRTL						
A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α_{12}				
847.988	780.622	0.6421				
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.396	8.52	20.5	0.0112	0.0318		
b) NRTL $f(P)$						
ij	a_{ij}	b_{ij} (mmHg)	c_{ij}	d_{ij} (mmHg ⁻¹)	e_{ij}	f_{ij} (mmHg ⁻¹)
12	46.9449	243.191	-3.38461	0.046585	0.199393	0
21	-7.85728	52.2899	2.52101	-0.027135	-0.577396	0
$F.O.(\gamma)$	ΔP media (mmHg)	ΔP máx (mmHg)	Δy_1 media	Δy_1 máx		
0.102	1.10	3.18	0.0053	0.0186		

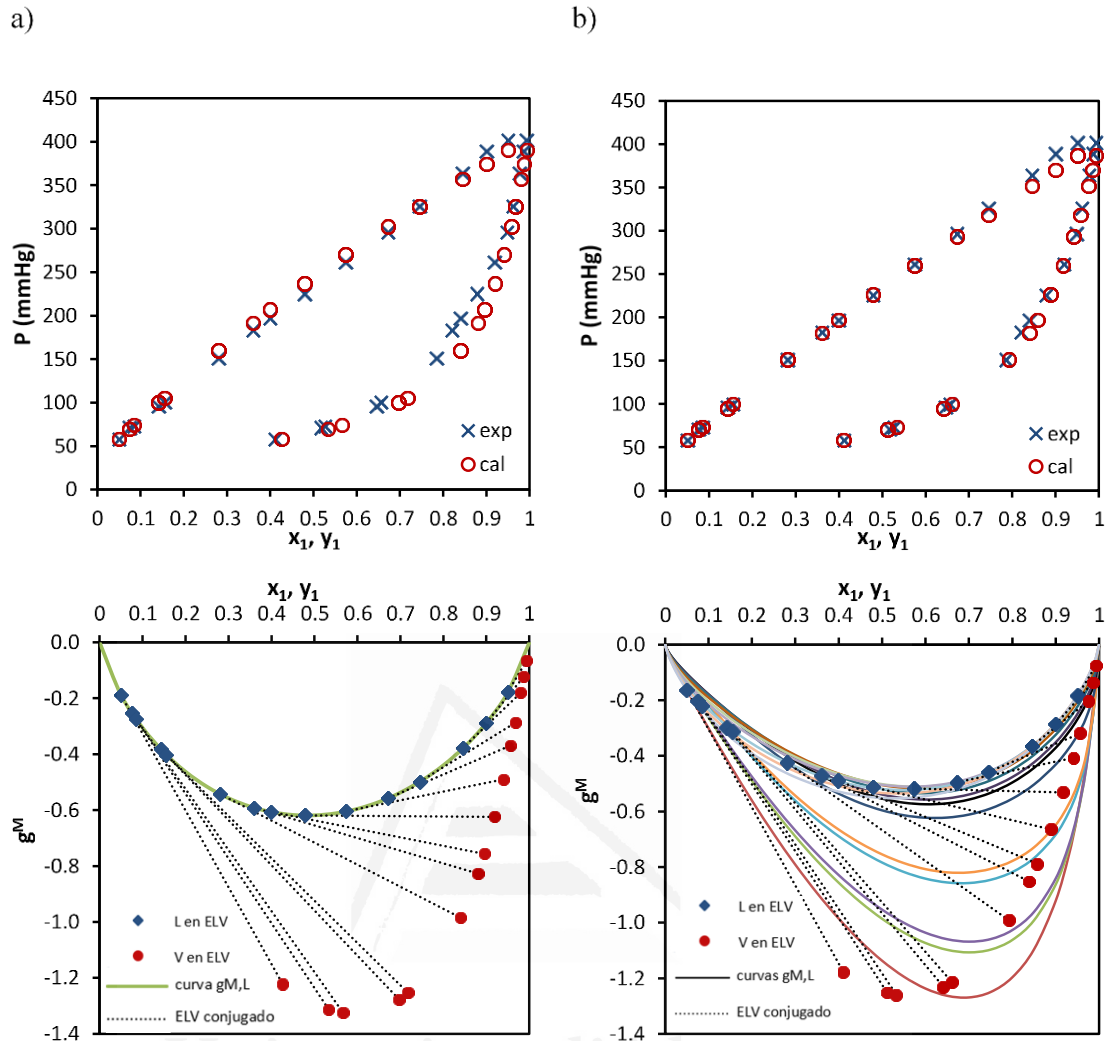


Figura 8.7. Datos de ELV experimentales y calculados del ejemplo 5, representados en diagramas P vs. x_1, y_1 y g^M vs. x_1, y_1 para observar las rectas de reparto del ELV y las curvas $g^{M,L}$ generadas por el modelo: a) NRTL [75], y b) NRTL $f(P)$.

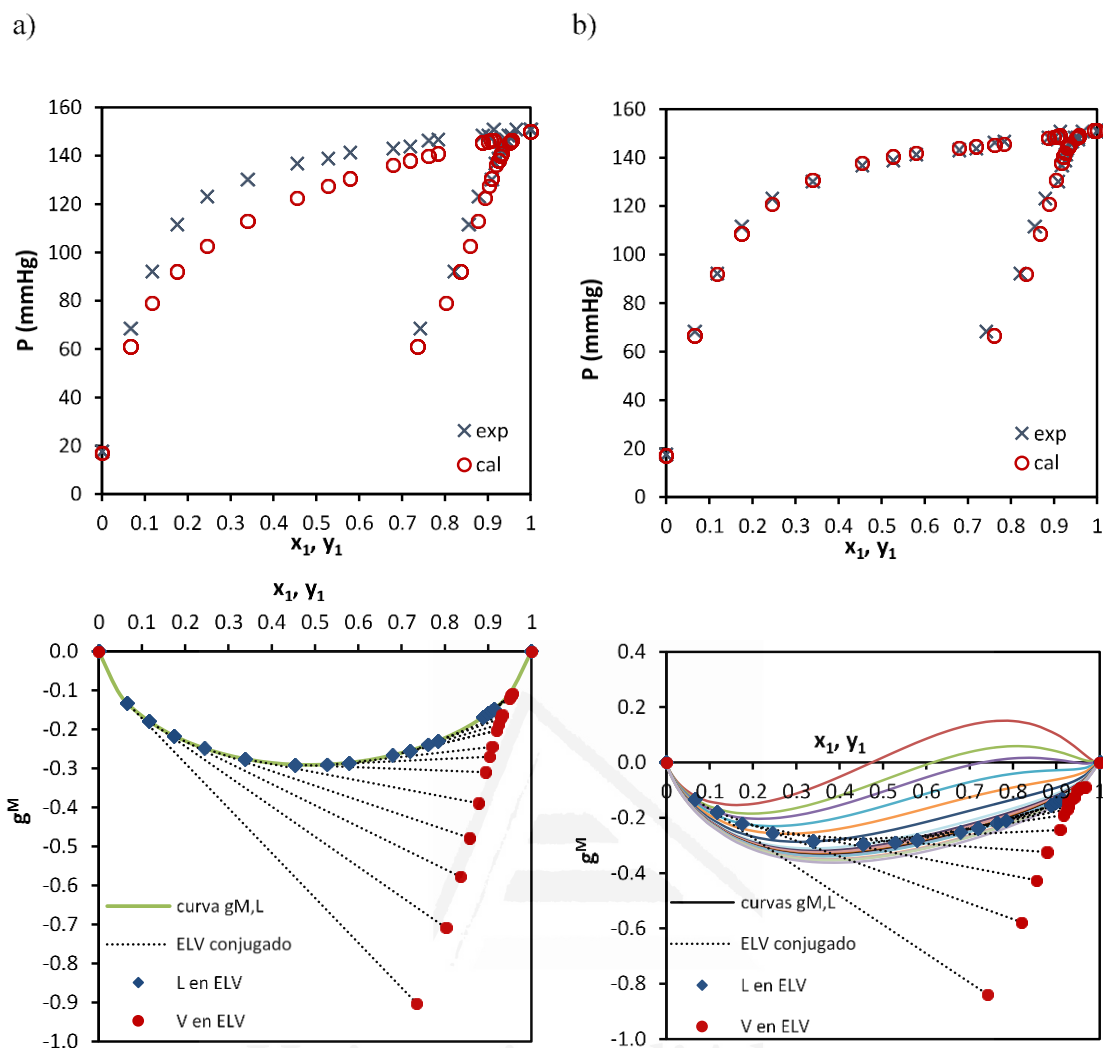


Figura 8.8. Datos de ELV experimentales y calculados del ejemplo 6, representados en diagramas P vs. x_1, y_1 y g^M vs. x_1, y_1 para observar las rectas de reparto del ELV y las curvas $g^{M,L}$ generadas por el modelo: a) NRTL [76], y b) NRTL $f(P)$.

4. PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN DE LOS DATOS DE ELV

Existe un número considerable de conjuntos de datos de ELV tanto isobáricos como isotermos, con una apariencia estándar que, inexplicablemente, no pueden correlacionarse adecuadamente con ninguno de los modelos de coeficiente de actividad existentes para la formular la no idealidad de las mezclas líquidas. Desde el punto de vista presentado en este estudio para las condiciones isotermas, y en un trabajo anterior para las condiciones isobáricas [29], se ha demostrado que para estos sistemas ningún modelo, tan flexible como se pueda imaginar, puede ajustar los datos de equilibrio si la dependencia de la P o de la T , respectivamente, no está incluida en los parámetros del modelo.

Analizando las curvas de g^M de un gran número de conjuntos de datos de ELV a T o P constante, tanto para sistemas azeotrópicos como no azeotrópicos, se han identificado los siguientes tipos de comportamiento:

- Grupo 1: formado por la mayoría de los sistemas. Se trata de sistemas que presentan una curva de $g^{M,L}$ experimental suave que puede acomodar adecuadamente las tangentes comunes a las fases vapor y líquido en equilibrio (Figura 8.2).
- Grupo 2: formado por un número no despreciable de conjuntos de datos de ELV, isotermos e isobáricos, que presentan una curva de $g^{M,L}$ experimental suave que no puede acomodar las tangentes comunes a las fases vapor y líquido en equilibrio.
 - Grupo 2A. Incluye aquellos sistemas que pueden ser ajustados satisfactoriamente considerando una variación adecuada de $g^{M,L}$ con T o P (Figuras 8.6 y 8.7). Generalmente, este enfoque proporcionará un ajuste adecuado de todas las variables, incluyendo los coeficientes de actividad, $g^{M,L}$, las fracciones molares del vapor y_i y T o P .
 - Grupo 2B. Adicionalmente requiere considerar la no idealidad de la fase vapor para permitir el acoplamiento de las tangentes comunes existentes entre las fases vapor y líquido a las funciones de g^M . A presiones bajas y moderadas, las ecuaciones de estado (EoS) convencionales no proporcionan, en la mayoría de los casos, una modificación notable del comportamiento ideal del vapor. Como alternativa para estos casos, una ecuación tipo Wilson podría ser adecuada para formular el coeficiente de fugacidad ϕ_i .

La mayoría de los sistemas ajustados satisfactoriamente en la bibliografía pertenecen al grupo 1. Respecto al grupo 2, en el presente estudio se han mostrado algunos ejemplos de conjuntos de datos de ELV isotermos del grupo 2A y los datos de ELV en condiciones isobáricas han sido previamente publicados [29]. A continuación, se discute un ejemplo perteneciente al grupo 2B: agua (1) + dimetilacetamida (2) a $P = 200$ mmHg [77]. Los resultados obtenidos en la correlación de este sistema empleando el modelo NRTL, o cualquier otro modelo clásico, reproducen pobremente los datos experimentales. Además, se ha comprobado que la adición de una dependencia con la T en los parámetros de interacción binaria, como la mostrada en la Ec. (8.1), no resuelve el problema. En este caso, y en otros similares, la única posibilidad para hacer que los datos experimentales de ELV sean compatibles con la condición de equilibrio, formulada conforme al criterio de la menor recta tangente común a las funciones $g^{M,L}$ y $g^{M,V}$, es la modificación de la función $g^{M,V}$ ideal. Puesto que en muchos casos a presiones moderadas no se puede lograr una modificación sustancial de la función $g^{M,V}$ haciendo uso de las EoS típicas, se ha empleado como alternativa una ecuación tipo Wilson para modelar el comportamiento no ideal de $g^{M,V}$ obteniendo buenos resultados. Este modelo no permite el desdoblamiento del vapor

en dos fases vapor en equilibrio, lo cual resulta una ventaja frente a otros modelos también formulados originalmente para la no idealidad de la fase líquida y que, por ello, no podrían adaptarse para su utilización en la fase vapor. En la Tabla 8.4 se muestran los resultados de la correlación obtenidos para este sistema empleando los procedimientos expuestos. En la Figura 8.9 se ha representado una comparación entre los resultados experimentales y los calculados obtenidos con los parámetros presentados en la Tabla 8.4b, mostrando un ajuste satisfactorio de los datos de ELV. En todos los casos como este, que pertenece al grupo 2B, es necesario un elevado número de parámetros para conseguir un ajuste aceptable de los datos experimentales de ELV. Sin embargo, respecto a este asunto, conviene comentar los siguientes aspectos: i) la necesidad de este elevado número de parámetros está totalmente justificada, y ii) estos parámetros se han seleccionado en un proceso en el que se ha tenido en cuenta los requerimientos del comportamiento de equilibrio entre fases experimental del sistema considerado. En algunos casos, se añaden parámetros de ajuste sin ningún criterio en un intento de conseguir mejores resultados, práctica que no es recomendable. Por ejemplo, considerando el caso discutido en este estudio, en el que la función $g^{M,L}$ requiere una dependencia de la P (o la T) y, en consecuencia, se incrementa el número de parámetros en el modelo utilizado para representar $g^{M,L}$, el ajuste sería imposible sin dicha consideración. Es erróneo considerar que únicamente el incremento del número de parámetros permitirá reproducir de forma sencilla cualquier comportamiento de equilibrio. La clave para conseguir resultados de correlación satisfactorios es la combinación de las funciones que contienen el número adecuado de parámetros requeridos junto con la comprobación del criterio de estabilidad de Gibbs.

Tabla 8.4. Resultados de la correlación de los datos experimentales de ELV del sistema agua (1) + N,N-dimetilacetamida (2) a $P = 200$ mmHg empleando el modelo NRTL: a) con parámetros constantes (NRTL) [77], y b) con parámetros dependientes de la temperatura (NRTL $f(T)$) y fase vapor no ideal (Wilson). Función objetivo (Ec. (8.6)) y desviaciones media y máxima en T y en y_1 .

a) NRTL						
	A_{12} (cal/mol)	A_{21} (cal/mol)	α_{12}			
	3.0940	-53.8757	0.3024			
	$F.O.(\gamma)$	ΔT media (°C)	ΔT máx (°C)	Δy_1 media	Δy_1 máx	
	0.898	0.770	1.986	0.0374	0.0941	
b) NRTL $f(T)$ y fase vapor no ideal (Wilson)						
ij	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)	e_{ij}	f_{ij} (K ⁻¹)
12	-0.001587	697.900	-0.804139	0.008289	0.2	0
21	-0.080572	153.715	0.018984	-0.002705	0.2	0
ij	A_{ij} (Wilson)					
12	0.794					
21	1.779					
	$F.O.(\gamma)$	ΔT media (°C)	ΔT máx (°C)	Δy_1 media	Δy_1 máx	
	0.020	0.317	1.202	0.0047	0.0299	

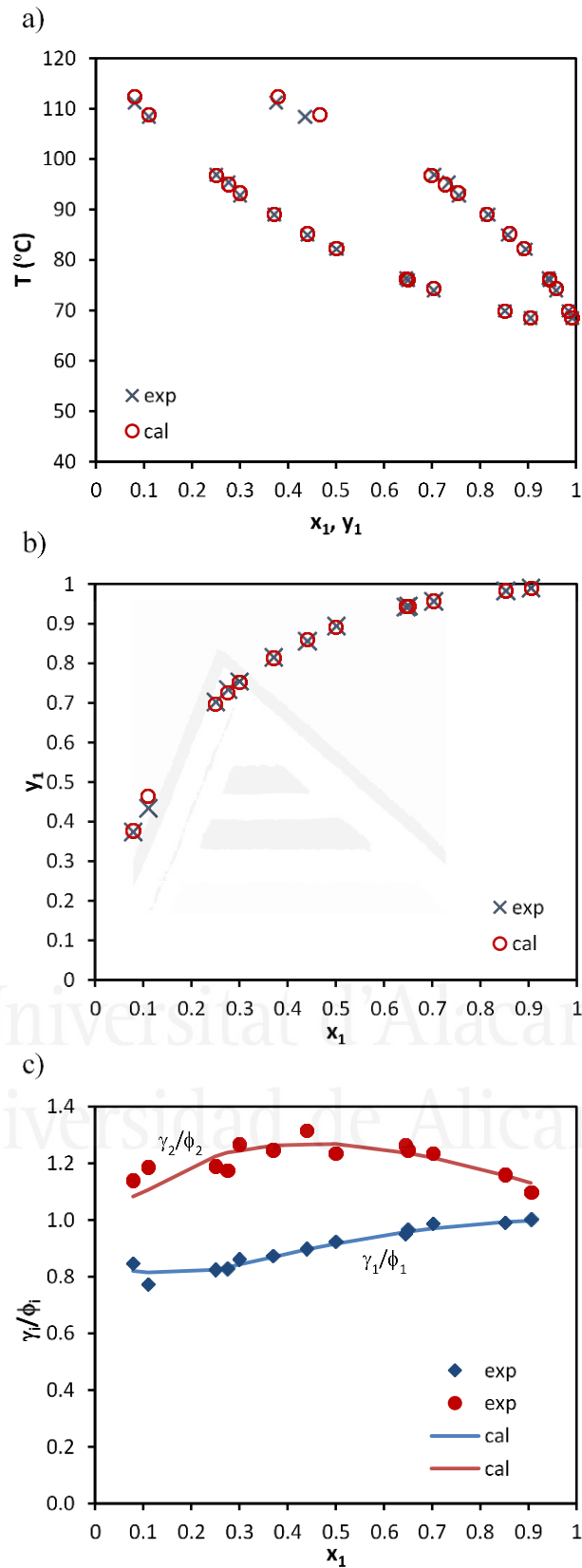


Figura 8.9. Datos experimentales y resultados de la correlación del ELV empleando el modelo NRTL $f(T)$ considerando la fase vapor no ideal (Ec. tipo Wilson) para el sistema agua (1) + N,N-dimetilacetamida (2) a $P = 200$ mmHg: a) T vs. x_1, y_1 , b) y_1 vs. x_1 , y c) γ_i/ϕ_i vs. x_1 . Parámetros en la Tabla 8.4b.

5. IMPLICACIONES EN LOS TEST DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

Las ideas expuestas en los apartados anteriores tienen algunas implicaciones en la veracidad de los resultados obtenidos cuando se aplican algunos test de consistencia termodinámica (CT) para la evaluación de los datos experimentales de ELV. Wisniak y col. [78] presentan un excelente resumen del estado y la aplicación de los test de CT. El cumplimiento de la ecuación de Gibbs-Duhem (GD) es el criterio más ampliamente empleado para la consistencia de los datos de ELV:

$$\int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^E}{RT^2} dT - \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{v^E}{RT} dP + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (8.10)$$

donde h^E y v^E son la entalpía y el volumen de exceso, respectivamente, en el proceso de mezcla.

Dado que esta ecuación puede manejarse de distintas maneras, en la bibliografía puede encontrarse una gran variedad de test de CT que se combinan con frecuencia para producir un único factor de calidad del conjunto de datos de ELV. Por ejemplo, NIST Thermodata Engine (TDE) [79] incluye el algoritmo propuesto por Kang y col. [80] para evaluar la calidad de los datos experimentales de ELV. Este algoritmo consiste en una combinación de cinco test: Test de Herington (Test del Área) [81], Test de Van Ness [82], Test punto a punto [83], Test de Dilución Infinita [84] y Test de Consistencia de los Componentes Puros [80]. El resultado de este algoritmo es el llamado factor de calidad global Q_{ELV} para el conjunto de datos de ELV. Algunos de estos test han sido seriamente cuestionados en la bibliografía [78,85–87]. Sin embargo, su uso sigue estando muy extendido, hasta el punto de ser un requisito en muchas revistas y bases de datos para la publicación de conjuntos de datos de ELV experimentales.

Los resultados presentados en este estudio aportan razones adicionales para cuestionar la forma en la que se aplican estos test. Por ejemplo, el Test de Van Ness es considerado como una prueba de capacidad de modelado de los datos en la que se suele utilizar la ecuación de NRTL [80]. Sin embargo, al hacerlo se utilizan parámetros constantes con la presión y una variación muy débil con la temperatura. Por ejemplo, Thermodata Engine (TDE) utiliza una versión de NRTL con cinco parámetros para mezclas binarias: A_{12}^A , A_{21}^A , A_{12}^B , A_{21}^B , α_{12} [88]. Para conjuntos de datos isobáricos, la dependencia con la T en los parámetros se representa según la Ec. (8.11):

$$A_{ij} = A_{ij}^A + \frac{A_{ij}^B}{T} \quad (8.11)$$

Para conjuntos de datos isotermos, los parámetros de interacción binaria se consideran dependientes de la composición (Ec. (8.12)):

$$A_{ij} = A_{ij}^A + A_{ij}^B (x_i - x_j) \quad (8.12)$$

Por tanto, la dependencia de la temperatura considerada en el modelo para comprobar la calidad de los datos experimentales es muy débil y la dependencia de la presión no existe. Como se ha demostrado que algunos conjuntos de datos de ELV isobáricos e isotermos requieren que la función de la energía libre de Gibbs de mezcla incluya *necesariamente* una marcada dependencia con la T o la P , respectivamente, e intentar el ajuste de otra manera sería incongruente, está claro que la penalización de estos datos experimentales de ELV por ello no sería correcta ni estaría justificada. En otras palabras, el mismo conjunto de datos de ELV invalidado podría pasar la prueba de CT con un alto factor de calidad Q_{ELV} si se utilizara una forma adecuada del modelo, considerando convenientemente la dependencia de la T o la P . Teniendo en cuenta que algunas pruebas de CT se basan en la capacidad de modelización de los datos experimentales de ELV, pero en su aplicación no son utilizadas frecuentemente todas las herramientas disponibles para lograr un ajuste adecuado, el resultado es que, en muchas ocasiones, los conjuntos de datos experimentales de ELV se penalizan erróneamente por no ser termodinámicamente consistentes. En estos casos, el problema está en la aplicación de los test de CT y no en los propios datos de equilibrio experimentales.

Recientemente, Fernández y col. [70] han propuesto un método más riguroso para evaluar la consistencia de los datos experimentales de ELV y ELLV que evita la necesidad de realizar varios test simultáneamente. La aplicación de este método requiere el uso de un modelo matemático para la energía libre de Gibbs de mezcla que represente adecuadamente el comportamiento experimental del sistema. Los autores proponen uno que es función de P , T y las fracciones molares, de acuerdo con las ideas expuestas en este trabajo.

La versión del Test del Área propuesta por Herington para los datos de ELV isobáricos propone una aproximación para evaluar el término de entalpía de exceso en la ecuación de Gibbs-Duhem (Ec. (8.13)).

$$\int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^E}{RT^2} dT + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (8.13)$$

Este término de entalpía de exceso podría considerarse como una corrección del cumplimiento del Test del Área (o áreas iguales) de Redlich-Kister (restringido a T y P constantes) para datos de ELV isobáricos en los que la T es variable. Este término requiere datos que son difíciles de medir, pero que no son despreciables, especialmente para procesos de mezcla acompañados de efectos térmicos fuertes. De lo contrario, solo cuando T y P son constantes es posible asegurar que los coeficientes de actividad de los componentes 1 y 2 (para una mezcla binaria) se crucen

entre sí, permitiendo que se evalúen tanto las áreas positivas como las negativas requeridas en el test de Redlich-Kister. Esto se muestra en la Figura 8.10a, en la que se ha representado una superficie cualitativa de $g^{M,L}$ como una función de $\Psi = \Psi_0$ (T para datos isobáricos y P para isoterms) y de la fracción molar x . En este caso, la proyección de todas las curvas de $g^{M,L}$ a Ψ constante, que se corresponden con los datos experimentales de ELV, es una curva única que necesariamente proporciona el cruce en las curvas de $\ln\gamma_i$ para $i=1$ y 2 (Figura 8.11a). En el caso contrario, cada punto representativo de cada dato de ELV se sitúa en una curva distinta de $g^{M,L}$ (Figura 8.10b), y en este caso, las curvas de $\ln\gamma_i$ no pueden cruzarse entre sí, como se muestra en la Figura 8.11b. Un ejemplo de un sistema que muestra este tipo de comportamiento es el sistema agua (1) + N,N-dimetilacetamida (2) a $P = 200$ mmHg [77]. La cuestión que se plantea es cómo podría afectar esto a la aplicación del Test de Herington. Sin entrar en detalles en las ecuaciones propuestas por Herington, ya que han sido ampliamente descritas en la bibliografía [78,81], el método está basado en la información de un número muy escaso de sistemas. Su aplicación a aquellos sistemas con fuertes efectos térmicos, como los que se están discutiendo, podría producir resultados falsos. La magnitud requerida en el término de entalpía de exceso para aquellos sistemas con curvas de $\ln\gamma_i$ que no se cruzan y, en consecuencia, sin cambios en el signo del área en la representación de Redlich-Kister [89], es mucho mayor que los valores proporcionados por el método de Herington. Como resultado, la prueba podría declarar algunos conjuntos de datos como inconsistentes cuando en la práctica no lo son. Esta es una crítica adicional al método de Herington, cuya falta de rigor ya se ha discutido en varios artículos [78,85–87], pero que se sigue utilizando en algunos algoritmos muy populares para la evaluación de la CT de conjuntos de datos de ELV.

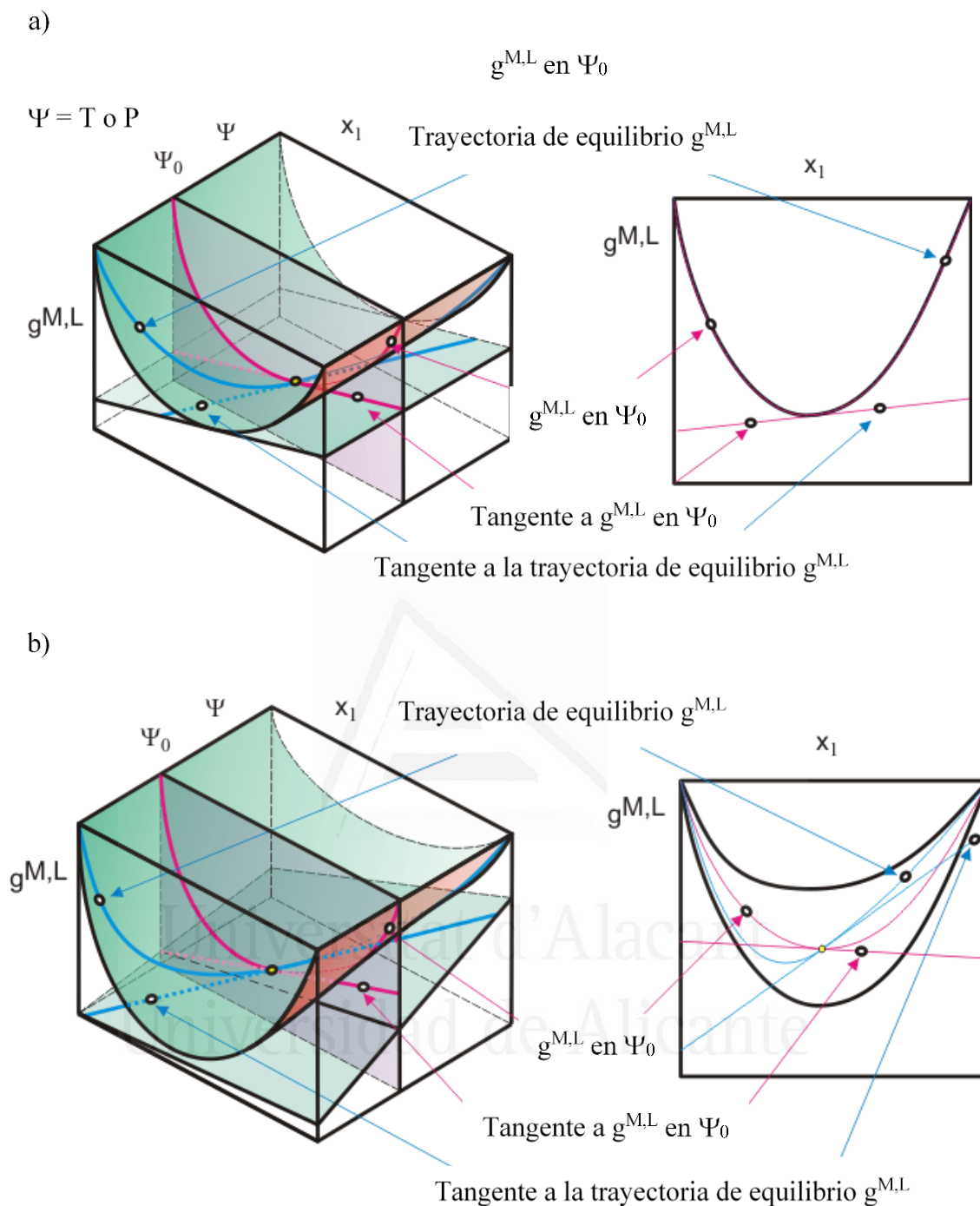


Figura 8.10. Representación esquemática de la función de energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida ($g^{M,L}$) para distintos comportamientos de conjuntos de datos de ELV experimentales: a) grupo 1 con una dependencia despreciable de Ψ , y b) grupo 2 con una dependencia considerable de Ψ . $\Psi = T$ para datos isobáricos y $\Psi = P$ para datos isotermos.

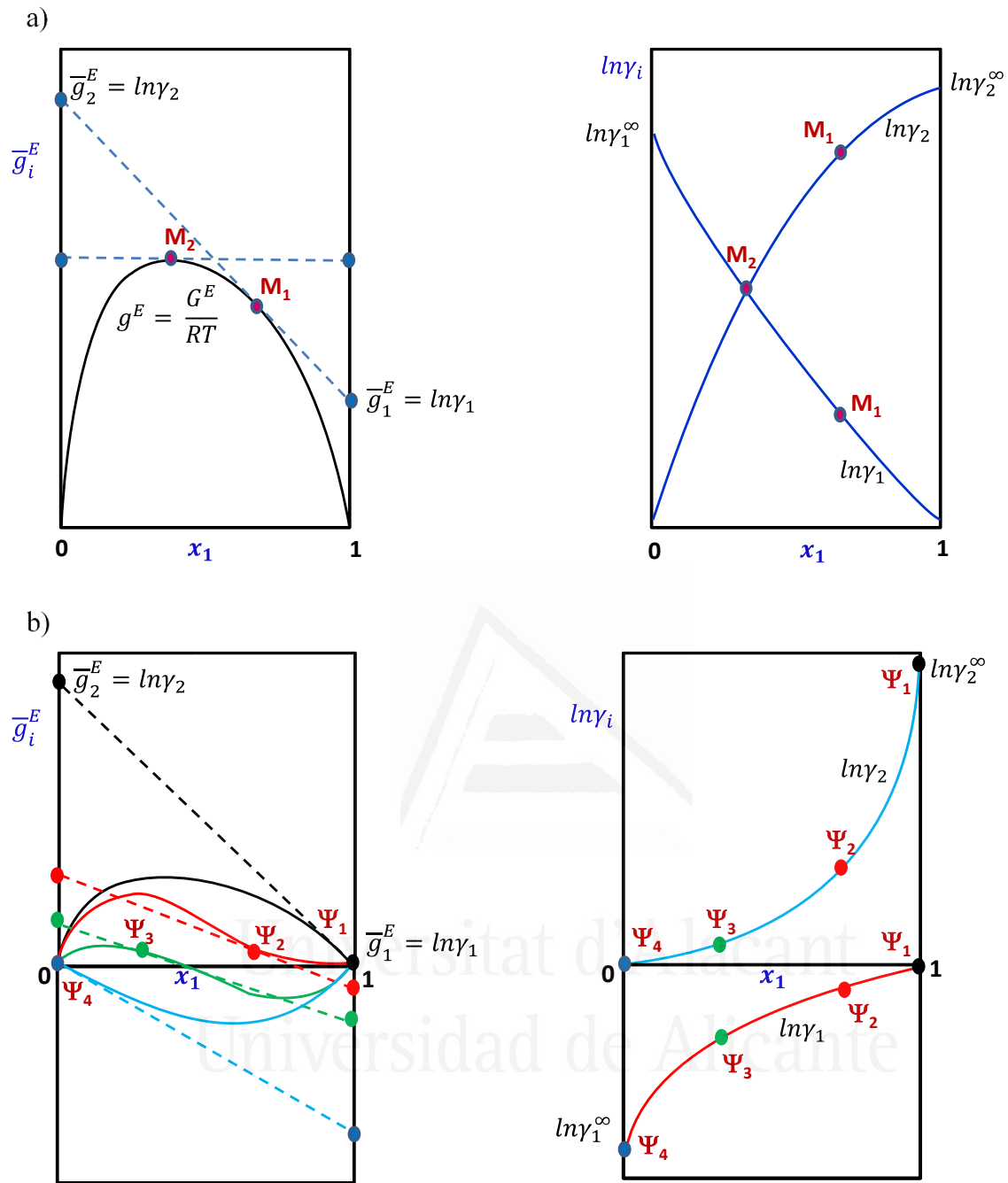


Figura 8.11. Representación esquemática de las curvas de coeficiente de actividad ($\ln \gamma_i$) para los componentes de un sistema binario: a) la función $g^{M,L}$ no depende (o tiene una dependencia débil) con Ψ , y b) $g^{M,L}$ depende notablemente de Ψ .

6. CONCLUSIONES

Muchos de los conjuntos de datos experimentales de ELV que aparecen pobremente correlacionados en la bibliografía utilizando modelos de coeficiente de actividad, como NRTL o UNIQUAC, requieren una cierta dependencia de la temperatura (P constante) o de la presión (T constante) en la función de energía libre de Gibbs de exceso, que no se considera con frecuencia. Para este tipo de sistemas, el uso de tales funciones no es una opción sino una necesidad, y ningún modelo hipotético, tan flexible como se pueda imaginar, podría ajustar los datos si no se considera esta dependencia. Se ha propuesto un tipo de representación gráfica, basada en el análisis de la función g^M de las fases vapor y líquida, para mostrar cuándo se requiere la dependencia de la P (o la T) en el modelo. La ventaja de este método es que puede llevarse a cabo antes de realizar la correlación utilizando exclusivamente los datos experimentales de ELV. Esto es muy útil para evitar los frecuentes procedimientos de ensayo y error que terminan en muchas ocasiones con resultados de ajuste insatisfactorios para sistemas que podrían ser bien ajustados. También es importante identificar aquellos sistemas en los que la fase vapor no puede ser considerada ideal y la función $g^{M,V}$ debe ser modificada para obtener una buena correlación del ELV experimental. Se ha presentado una clasificación de los sistemas basada en sus características para conseguir un modelado óptimo en el contexto de los datos de ELV. Además, los aspectos discutidos en este estudio revelan una inadecuada aplicación de las pruebas de consistencia termodinámica (CT) que se realizan en muchos casos y cuyo resultado podría ser la penalización errónea de la calidad de ciertos conjuntos de datos experimentales de ELV. Por último, del estudio se deriva la conveniencia de que los autores aseguren no solo la calidad de los datos experimentales, sino también de los resultados de correlación que se obtienen.

7. NOMENCLATURA

$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$	Parámetros para la dependencia de P (o T)
A_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo
CT	Consistencia termodinámica
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ELLV	Equilibrio líquido-líquido-vapor
$F.O.$	Función objetivo
GD	Ecuación de Gibbs-Duhem
g^E	Energía libre de Gibbs de exceso (adimensional)

g^{id}	Energía libre de Gibbs ideal (adimensional)
G^M, g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla ($J \cdot mol^{-1}$ y adimensional)
h^E	Entalpía de exceso ($J \cdot mol^{-1}$)
n	Datos de ELV (rectas de reparto)
P	Presión (Pa)
p_i^0	Presión de vapor del componente i (Pa)
Q_{ELV}	Factor de calidad global del conjunto de datos de ELV
R	Constante de los gases ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
v^E	Volumen de exceso ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
T	Temperatura (K)
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor
z_i	Fracción molar del componente i en la mezcla global

Símbolos griegos

α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
Δ	Desviación
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
φ_i	Coefficiente de fugacidad del componente i
τ_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (adimensional)
Ψ	T para datos isobáricos y P para datos isotermos

Superíndices

cal	Calculado
exp	Experimental
L	Líquido
V	Vapor

Subíndices

i, j	Componentes
k	Recta de reparto LV

**CAPÍTULO 9. CORRELACIÓN
SIMULTÁNEA DEL ELV Y ELL DEL
SISTEMA BINARIO ACETONA +
ACETATO DE 1-ETIL-3-
METILIMIDAZOLIO**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELV Y ELL DEL SISTEMA BINARIO ACETONA + ACETATO DE 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO

1. INTRODUCCIÓN

El interés generado por los líquidos iónicos (LIs) en las últimas décadas ha favorecido el desarrollo de muchos procesos basados en estas sales, que tienen puntos de fusión cercanos a la temperatura ambiente. Actualmente se conocen un gran número de aplicaciones comerciales o a escala piloto que utilizan estos disolventes alternativos [90], y un gran número de investigaciones en curso que, sin duda, darán lugar a nuevas aplicaciones. El diseño de cualquier proceso industrial que implique transferencia de masa basada en el equilibrio requiere el conocimiento de datos experimentales rigurosos y modelos adecuados para representar su comportamiento.

A pesar del interés de estos estudios, el número de publicaciones con LIs que implican varias regiones de equilibrio con fases líquidas y vapor es escaso [91–99]. Además, la dificultad en el tratamiento de los datos lleva a la práctica generalizada de correlacionar cada región de equilibrio con un conjunto de parámetros distintos. En la literatura se pueden encontrar algunos estudios [91–93] que determinan experimentalmente el equilibrio líquido-líquido-vapor (ELLV), pero falta el tratamiento de datos. Chen y col. [94] utilizaron el modelo NRTL-SAC para correlacionar los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita para compuestos orgánicos en LIs, y luego para predecir el comportamiento de los sistemas que contienen esos LIs. Llegaron a la conclusión de que la descripción simultánea del equilibrio líquido-vapor (ELV) y del equilibrio líquido-líquido (ELL) solo puede hacerse cualitativamente. Orchillés y col. [95] midieron datos isobáricos de ELV y ELL para el sistema ternario cloroformo + etanol + trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio a 100 kPa, pero correlacionaron exclusivamente la región de ELV utilizando el modelo eNRTL de Mock. El equilibrio entre fases de los sistemas binarios que contienen el LI 1-alkil-3-metilimidazolio bis{(trifluorometil)sulfonil}imida y una amina fueron estudiados por Jacquemin y col. [96]. Determinaron el ELV y el ELL, pero solamente se correlacionó el ELL empleando las ecuaciones modificadas de Flory-Huggins y UNIQUAC. Cai y col. [97] correlacionaron por separado el ELV y el ELL del sistema ternario 1-metil-3-octilimidazolio hexafluorofosfato + butan-1-ol + acetato de butilo empleando el modelo NRTL. Los datos de ELV y ELL se determinaron mediante cromatografía de gases con la técnica *Headspace* para los sistemas ternarios ciclohexano + benceno + LI y, de nuevo, solamente se realizó un tratamiento parcial de los datos de equilibrio, correlacionando únicamente el ELV con

el modelo NRTL [18]. El ELV y ELLV se determinaron experimentalmente, empleando la misma técnica, para los sistemas ternarios metilcicloalcano + benceno + (dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio o tiocianato de etil-3-metilimidazolio) y el sistema cuaternario metilciclopentano + metilciclohexano + benceno + (dietil-3-metilimidazolio dicianamida o tiocianato de 1-etil-3-metilimidazolio) a varias temperaturas [99]. La ecuación de estado CPA se utilizó para describir los equilibrios involucrados en las destilaciones extractivas heterogéneas relacionadas. En un estudio reciente [100], el modelo COSMO-SAC fue comparado con los modelos GA-NRTL y GA-UNIQUAC, ambos modelos basados en el algoritmo genético (GA), para predecir el ELLV en la destilación extractiva de mezclas alifáticas/aromáticas empleando LIs como extractantes. Se obtuvo una descripción razonable del equilibrio con el modelo COSMO-SAC, aunque, como era de esperar, se encontraron pequeñas desviaciones en los modelos de correlación.

Para aquellos sistemas que presentan ELLV y, en consecuencia, tanto ELV como ELL, se prefiere la correlación simultánea de los datos de equilibrio de ambas regiones. El único conjunto de parámetros obtenidos en la correlación permitiría representar el equilibrio en un intervalo amplio de condiciones. Esto no es posible con los parámetros obtenidos de la correlación individual de cada región, ELV y ELL, que tienen una utilidad más limitada. No obstante, existen limitaciones que impiden, en la mayoría de los casos, la correlación simultánea de ambas regiones de equilibrio, siendo la principal la flexibilidad limitada de los modelos existentes para hacer compatibles, de forma simultánea, los requisitos del equilibrio en cada una de ellas.

2. MODELADO Y PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN

En este estudio se han seleccionado los datos de ELV isobáricos a 101.32, 50 y 30 kPa (Tabla 9.1) y de ELL (Tabla 9.2) a 101.32 kPa del sistema binario acetona (1) + acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (2) ($[C_2mim][OAc]$), determinados a varias temperaturas [101]. La región de ELL de este sistema a presión atmosférica presenta una forma particular de cuello de botella. En este estudio, se han correlacionado de forma simultánea los datos de ELV y ELL a presión atmosférica y, con los resultados obtenidos, se ha realizado el cálculo del ELV a 50 y 30 kPa. La determinación experimental de estos datos de equilibrio no ha formado parte del presente trabajo de tesis, sino que ha sido realizada por el grupo de investigación *Procesos de Separación Sostenible* (EQUIFASE) de la Universidad de Santiago de Compostela (en concreto por M.K. Wojtczuk, H. Rodríguez, E. Rodil y A. Soto). Sin embargo, se ha considerado conveniente reproducir dichos datos en la presente memoria, ya que son la base del tratamiento teórico aplicado.

Tabla 9.1. Datos de ELV isobáricos a 101.32, 50 y 30 kPa para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) [101]. Composiciones en fracciones molares.

<i>P</i> (kPa)					
101.32		50		30	
<i>T</i> (K)	<i>x</i> ₁	<i>T</i> (K)	<i>x</i> ₁	<i>T</i> (K)	<i>x</i> ₁
330.60	0.5606	310.94	0.6447	298.84	0.6548
332.61	0.5081	311.95	0.5879	299.99	0.5986
333.49	0.4835	313.25	0.5347	301.39	0.5532
337.51	0.4216	315.79	0.4613	304.04	0.4869
339.08	0.3863	316.60	0.4492	306.60	0.4347
341.21	0.3718	318.85	0.4290	309.29	0.3947
345.67	0.3290	326.48	0.3284		
350.57	0.2890	328.30	0.3191		
356.15	0.2435	329.14	0.3075		
362.81	0.2031	334.27	0.2788		
373.36	0.1578	337.58	0.2504		
		340.91	0.2264		
		343.82	0.2048		
		347.40	0.1812		

Tabla 9.2. Datos de ELL a presión atmosférica para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) [101]. Composiciones en fracciones molares.

<i>T</i> (K)	<i>x</i> _{1-SUP}	<i>x</i> _{1-INF}
278.15	0.949	0.769
288.15	0.936	0.775
298.15	0.925	0.787
308.15	0.917	0.807
318.15	0.920	0.800
323.15	0.954	0.717
328.35	0.979	0.610

Para correlacionar los datos de equilibrio se ha seleccionado el modelo NRTL para formular la no idealidad de las mezclas líquidas y, por tanto, el coeficiente de actividad de los dos componentes del sistema. La Ec. (9.1) representa la función de equilibrio (*F.E._{LV}*) empleada en la región de ELV para el cálculo de la temperatura de burbuja:

$$F.E._{LV} = \sum_{k=1}^{n_{LV}} \left(\sum_{i=1}^2 \frac{p_{i,k}^0 x_{i,k} \gamma_{i,k}^{cal}}{P} - 1 \right)^2 = 0 \quad (9.1)$$

donde *x_{i,k}* es la fracción molar en la fase líquida del componente *i* en la recta de reparto *k* (LV), *n_{LV}* es el número total de datos de ELV, *p_i⁰* es la presión de vapor y *γ_{i,k}^{cal}* es el coeficiente de actividad del componente *i* en la recta de reparto *k* calculado con la ecuación de NRTL.

La función de equilibrio de la región de ELL se ha formulado empleando el criterio de isoactividad. Por tanto, las composiciones calculadas en cada recta de reparto deben satisfacer la Ec.(9.2):

$$F.E_{.LL} = \sum_{n=1}^{n_{LL}} \sum_{i=1}^2 (a_{i,n}^I - a_{i,n}^{II})^2 = 0 \quad (9.2)$$

donde $a_{i,n}$ es la actividad del componente i en la recta de reparto n (LL), I y II representan las dos fases líquidas en equilibrio y n_{LL} es el número total de datos de ELL (rectas de reparto).

En la optimización de los parámetros del modelo se ha empleado la función objetivo $F.O_{.LV}$ para la región de ELV definida en la Ec. (9.3).

$$F.O_{.LV} = \min \sum_{k=1}^{n_{LV}} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\gamma_{i,k}^{exp} - \gamma_{i,k}^{cal}}{\gamma_{i,k}^{exp}} \right)^2 \quad \text{sujeta a } F.E_{.LV} < \varepsilon \quad (9.3)$$

Donde ε es un valor de tolerancia muy pequeño ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de las condiciones de equilibrio de la región LV (Ec. (9.1)). El coeficiente de actividad $\gamma_{i,k}^{exp}$ que aparece en la Ec. (9.3) se ha obtenido a partir de los datos experimentales de ELV empleando la Ec. (9.4) y considerando la fase vapor ideal.

$$\gamma_{i,k}^{exp} = \left(\frac{P \cdot y_i}{P_i^0 \cdot x_i} \right) \quad (9.4)$$

Donde y_i es la fracción molar del componente i en la fase vapor y P_i^0 es la presión de vapor del componente i .

La función objetivo $F.O_{.LL}$ empleada en la región de ELL es:

$$F.O_{.LL} = \min \sum_{n=1}^{n_{LL}} \sum_{i=1}^2 \left[(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal})^2 + (x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal})^2 \right] \quad \text{sujeta a } F.E_{.LL} < \varepsilon \quad (9.5)$$

donde $x_{i,n}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto n (LL), exp y cal hacen referencia a las composiciones de equilibrio experimentales y calculadas, respectivamente, y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de la condición del equilibrio de la región LL descrita en la Ec. (9.2).

El Método Generalizado del Gradiente Reducido No lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) [39,40] se ha empleado para optimizar los parámetros de ajuste que minimizan la función objetivo definida en la Ec. (9.6). Esta ecuación es la suma de dos contribuciones: la

función objetivo para la región de ELV ($F.O_{LV}$) y la función objetivo para la región de ELL ($F.O_{LL}$).

$$F.O. = F.O_{LV} + F.O_{LL} \quad (9.6)$$

Las desviaciones entre las fracciones molares experimentales y calculadas en las regiones de ELV y ELL se han obtenido utilizando las Ecs. (9.7) y (9.8), respectivamente, y la Ec. (9.9) se ha empleado para determinar las desviaciones de la temperatura en la región de ELV. Las desviaciones media y máxima (máx) en Δy_1 , Δx_1 y ΔT se han tabulado junto con los parámetros de ajuste obtenidos para caracterizar la calidad de las correlaciones.

$$\Delta y_1 = |y_1^{exp} - y_1^{cal}| \quad (9.7)$$

$$\Delta x_1 = |x_1^{exp} - x_1^{cal}| \quad (9.8)$$

$$\Delta T = |T^{exp} - T^{cal}| \quad (9.9)$$

Las desviaciones de las fracciones molares se han determinado de forma separada para las regiones de ELV y ELL a pesar de que se ha realizado la correlación simultánea de las dos regiones con el fin de evaluar por separado la calidad de las correlaciones en cada región de equilibrio.

3. RESULTADOS

3.1. NRTL con parámetros constantes

El modelo NRTL (Ecs. (9.10)-(9.12)) es representativo de los modelos clásicos de coeficiente de actividad. Por ello, se ha seleccionado como primera opción para correlacionar simultáneamente los datos de ELV y ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_l G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_l G_{lj} x_l} \right) \quad (9.10)$$

$$\tau_{ij} (\text{adimensional}) = \frac{A_{ij}}{T} \quad (9.11)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (9.12)$$

En su forma más sencilla, los parámetros de interacción binaria del modelo son constantes con la temperatura y el valor del parámetro de ordenación α_{ij} se fija en un valor constante de 0.2. Los resultados de la correlación obtenidos fijando estas condiciones se presentan en la Tabla 9.3 y están representados en la Figura 9.1.

La ecuación de Antoine (Ec. (9.13)) se ha empleado para calcular la presión de vapor de la acetona:

$$\log p^0 = A - \frac{B}{C+T} \quad (9.13)$$

donde T es la temperatura (°C) y p^0 la presión de vapor (mmHg). Los valores de los parámetros son: $A = 7.11714$, $B = 1210.595$ y $C = 229.664$.

Tabla 9.3. Resultados de la correlación simultánea de los datos de ELV y ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica utilizando el modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0.2$, parámetros constantes): parámetros del modelo A_{ij} (K) y desviaciones media y máxima (máx).

i	j	A_{ij} (K)	Δy_1 media	Δy_1 máx	ΔT media	ΔT máx	Δx_1 media	Δx_1 máx
1	2	1503.2	$7.55 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	1.76	3.03	0.0527	0.125
2	1	-461.66						

Como se puede apreciar, la región de ELV ha sido reproducida bastante bien por el modelo a las temperaturas más altas. Sin embargo, cerca del ELLV, y especialmente en la región de ELL, las composiciones de equilibrio calculadas están lejos de las experimentales. La optimización del parámetro de ordenación α_{ij} no ha producido ninguna mejora en los resultados. Se ha discutido previamente que la dependencia de la temperatura de los modelos de composición local, como NRTL, es extremadamente débil a menos que sea considerada en los parámetros [29]. A pesar de esto, es una práctica extendida el empleo de parámetros constantes con la temperatura en estos modelos debido a que los resultados obtenidos en la correlación del ELV de un gran número de sistemas son razonablemente buenos. Sin embargo, para la región de ELL de este sistema se requiere una relación de dependencia con la temperatura más compleja.

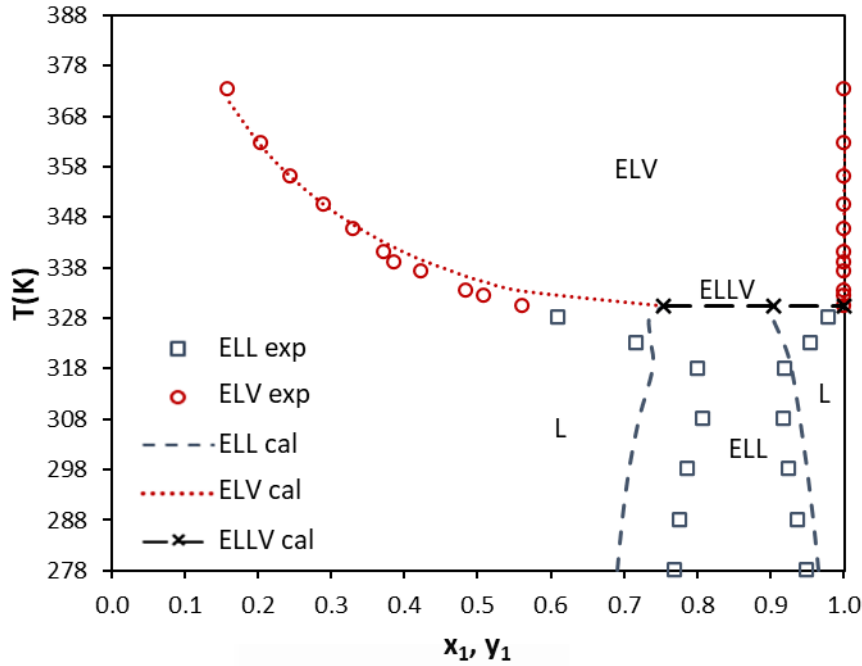


Figura 9.1. Datos de ELV y ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$, parámetros constantes) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.3.

3.2. NRTL con parámetros dependientes de la temperatura

Se ha realizado un nuevo intento de correlación empleando la dependencia de la temperatura en los parámetros de interacción binaria que incluye Aspen Plus [30]:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (9.14)$$

donde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} y d_{ij} son los parámetros del modelo obtenidos en la correlación de los datos de equilibrio experimentales y T es la temperatura (K). Se da por sentado que esta ecuación, combinada con el modelo de coeficiente de actividad, puede proporcionar una dependencia con la temperatura alta de la función de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) y, en consecuencia, de los coeficientes de actividad, siempre que los datos de equilibrio lo requieran. En la Tabla 9.4 y la Figura 9.2 se presentan los resultados de la correlación con este modelo, denominado a partir de ahora NRTL $f(T)$. Se puede observar que se ha conseguido una gran mejora de los resultados con respecto al modelo NRTL con parámetros constantes. Sin embargo, la región de ELL, que presenta una forma de cuello de botella, no ha podido ser reproducida adecuadamente por el modelo. Por ejemplo, a 318 K la fracción molar de acetona en la fase líquida más pobre en acetona (izquierda en la figura) es de 0.80, mientras que el valor calculado es de 0.72, lo que representan un error relativo del 10%, demasiado elevado para algunas aplicaciones.

Tabla 9.4. Resultados de la correlación simultánea de los datos de ELV y ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con el modelo NRTL f(T) ($\alpha_{ij} = 0.2$, parámetros dependientes de la temperatura): parámetros del modelo y desviaciones media y máxima (máx).

i	j	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)
1	2	-11.220	20869	-24.951	0.29704
2	1	-5.4386	-1166.6	1.7865	-0.0088744
Δy_1 media	Δy_1 máx	ΔT media	ΔT máx	Δx_1 media	Δx_1 máx
$6.09 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.953	1.39	0.0203	0.0632

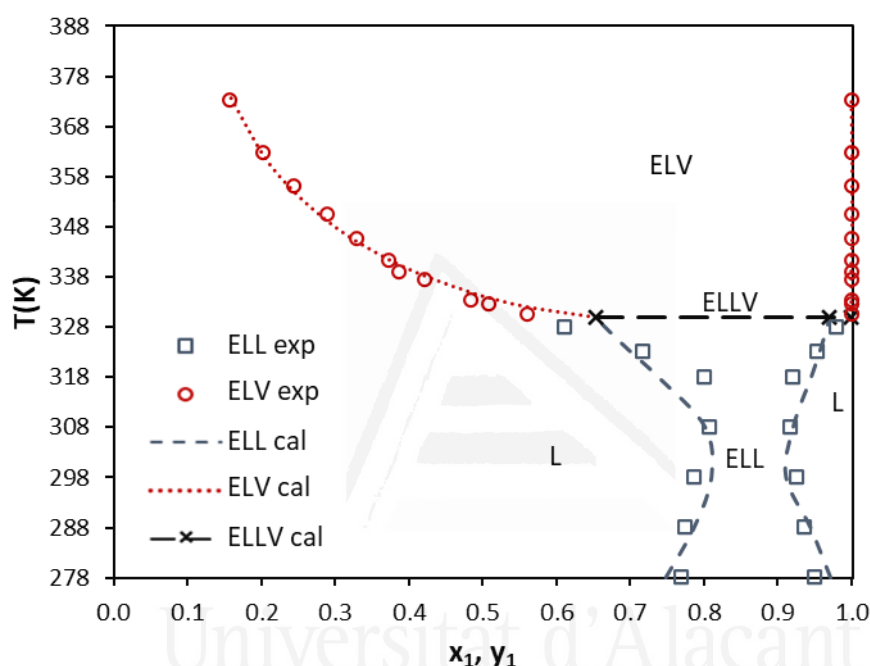


Figura 9.2. Datos de ELV y ELL experimentales y calculados (NRTL f(T), $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.4.

Para averiguar si este problema en la correlación está relacionado con la forma especial de la región de ELL o con la correlación simultánea del ELV y ELL, se ha realizado la correlación de los datos de ELL por separado, empleando el modelo NRTL f(T). Los resultados se muestran en la Tabla 9.5 y en la Figura 9.3. Aunque, como se esperaba, las desviaciones son considerablemente más pequeñas que cuando se ajustan simultáneamente el ELV y el ELL, los resultados no han sido tampoco satisfactorios. Cabe destacar que en este caso hay siete rectas de reparto (catorce fracciones molares desconocidas) y se está empleando un modelo con ocho parámetros de ajuste o diez si se incluye la dependencia de la temperatura en el parámetro de ordenación α_{ij} mediante la Ec. (9.15), sin ninguna mejora apreciable en los resultados.

$$\alpha_{ij} = e_{ij} + f_{ij}(T - 273.15) \quad (9.15)$$

Tabla 9.5. Resultados de la correlación del ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con el modelo NRTL f(T) ($\alpha_{ij} = 0.2$, parámetros dependientes de la temperatura): parámetros del modelo y desviaciones media y máxima (máx).

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>a_{ij}</i>	<i>b_{ij}</i> (K)	<i>c_{ij}</i>	<i>d_{ij}</i> (K ⁻¹)	Δx_1 media	Δx_1 máx
1	2	15.966	16900	-23.487	0.22341	0.0197	0.0420
2	1	-31.692	2899.5	0.94378	0.049070		

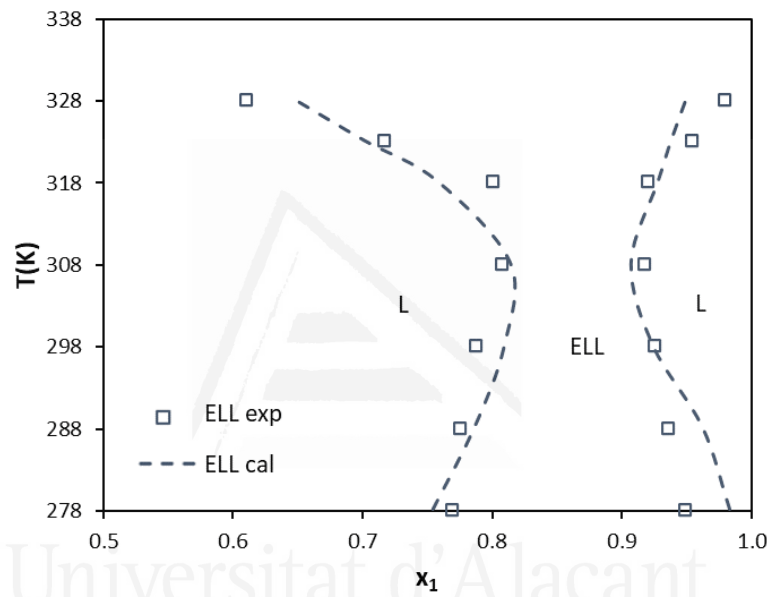


Figura 9.3. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL f(T), $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.5.

Es una creencia común que cuando el número de parámetros es elevado, es posible ajustar cualquier tipo de comportamiento. No obstante, esta idea no es del todo correcta, ya que es necesario que el modelo sea capaz de reproducir los requerimientos topológicos del sistema experimental.

Se ha probado también una función polinómica de segundo grado (Ec. (9.16)) para la dependencia de los parámetros con la temperatura [58]:

$$\tau_{ij} = A_{ij}T^2 + B_{ij}T + C_{ij} \quad (9.16)$$

En la Tabla 9.6 y la Figura 9.4 se muestran los resultados obtenidos en la correlación. Nuevamente, el modelo no ha sido capaz de reproducir simultáneamente las regiones de ELV y

ELL del sistema con precisión. La región de ELV ha sido reproducida correctamente, pero las rectas de reparto calculadas de ELL presentan mayores desviaciones que cuando se emplea la función de temperatura dada por la Ec. (9.14). Por ejemplo, las desviaciones media y máxima en fracciones molares (x_i) son 0.0737 y 0.181 para la función polinómica de segundo grado (Ec. (9.16)) comparado con los valores de 0.0203 y 0.0632 obtenidos usando la Ec. (9.14).

Tabla 9.6. Resultados de la correlación simultánea de los datos de ELV y ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con el modelo NRTL $f(T)$ ($\alpha_{ij} = 0.2$, polinomio de segundo grado): parámetros del modelo y desviaciones media y máxima (máx).

i	j	$A_{ij} (\text{K}^{-2})$	$B_{ij} (\text{K}^{-1})$	C_{ij}	
1	2	0.0010727	-0.74748	146.74	
2	1	0.0011044	0.12175	2.3477	
Δy_i media	Δy_i máx	ΔT media	ΔT máx	Δx_i media	Δx_i máx
$6.09 \cdot 10^{-6}$	$9.00 \cdot 10^{-6}$	0.590	1.65	0.0737	0.181

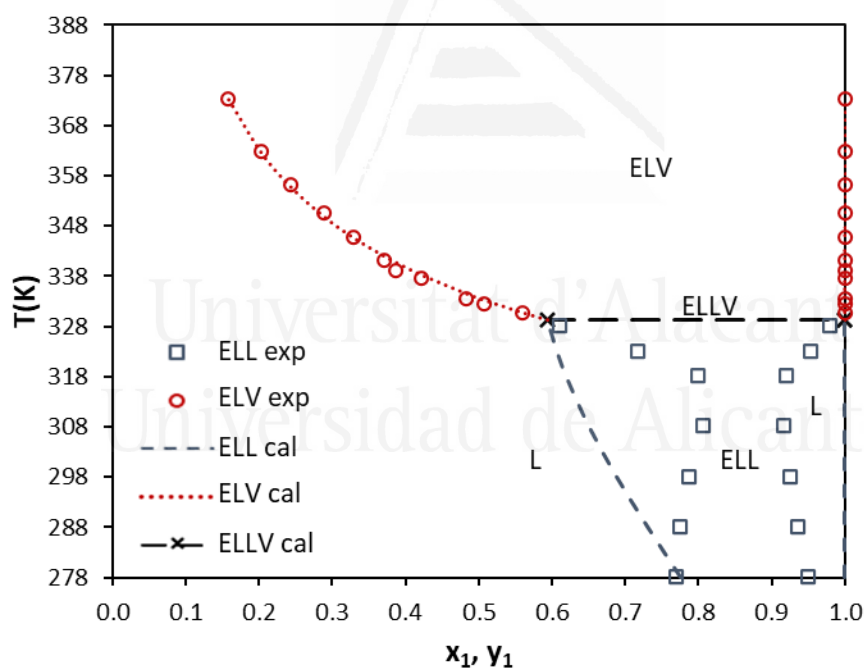


Figura 9.4. Datos de ELV y ELL experimentales y calculados (NRTL $f(T)$, $\alpha_{ij} = 0.2$, polinomio de segundo grado) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.6.

Tras realizar varios intentos de correlación simultánea de los datos de ELV y ELL sin lograr los resultados esperados, se ha realizado un enfoque distinto para hallar una solución al problema de la correlación. Para tal fin, se ajustó de forma independiente cada una de las rectas de reparto experimentales de la región de ELL para obtener los valores de τ_{12} y τ_{21} que reproducen

exactamente cada dato de ELL a cada temperatura. La representación de esos valores de τ_{12} y τ_{21} frente a la temperatura proporcionaría la función de los parámetros del modelo NRTL capaz de reproducir el comportamiento de cuello de botella que presentan los datos de ELL de este sistema. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 9.7 y se han representado en la Figura 9.5.

Tabla 9.7. Parámetros del modelo NRTL (τ_{ij}) obtenidos de forma independiente para cada recta de reparto LL a diferente temperatura para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica.

T (°C)	τ_{12}	τ_{21}
5	5.4566	-1.8730
15	5.2112	-1.7688
25	5.0965	-1.7318
35	5.1238	-1.7760
45	5.1150	-1.7613
50	5.2211	-1.6528
55	5.5071	-1.4712

Para ajustar adecuadamente el comportamiento τ_{ij} frente a T (Tabla 9.7) se ha empleado una función polinómica de quinto grado:

$$\tau_{ij} = A_{ij}T^5 + B_{ij}T^4 + C_{ij}T^3 + D_{ij}T^2 + E_{ij} \quad (9.17)$$

donde T es la temperatura en °C para evitar problemas asociados a los decimales de los parámetros A_{ij} - F_{ij} que surgen cuando la temperatura se expresa en Kelvin. Los parámetros obtenidos, junto con los ajustes de las curvas se presentan en la Tabla 9.8 y la Figura 9.5, respectivamente.

Tabla 9.8. Parámetros del polinomio de quinto grado (Ec. (9.17)) para τ_{ij} frente a la temperatura en la región LL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica: parámetros del modelo y desviaciones media y máxima (máx).

i	j	A_{ij} (°C ⁻⁵)	B_{ij} (°C ⁻⁴)	C_{ij} (°C ⁻³)	D_{ij} (°C ⁻²)	E_{ij} (°C ⁻¹)	F_{ij}
1	2	$5.1200 \cdot 10^{-8}$	$-6.8675 \cdot 10^{-6}$	$3.2903 \cdot 10^{-4}$	$-6.267 \cdot 10^{-3}$	0.024123	5.4559
2	1	0	$4.1010 \cdot 10^{-7}$	$-2.9762 \cdot 10^{-5}$	$3.3858 \cdot 10^{-4}$	0.011718	-1.9374
Δy_l media	Δy_l máx	ΔT media	ΔT máx	Δx_l media	Δx_l máx		
$9.00 \cdot 10^{-7}$	$9.00 \cdot 10^{-7}$	10.6	29.7	0.00208	0.00773		

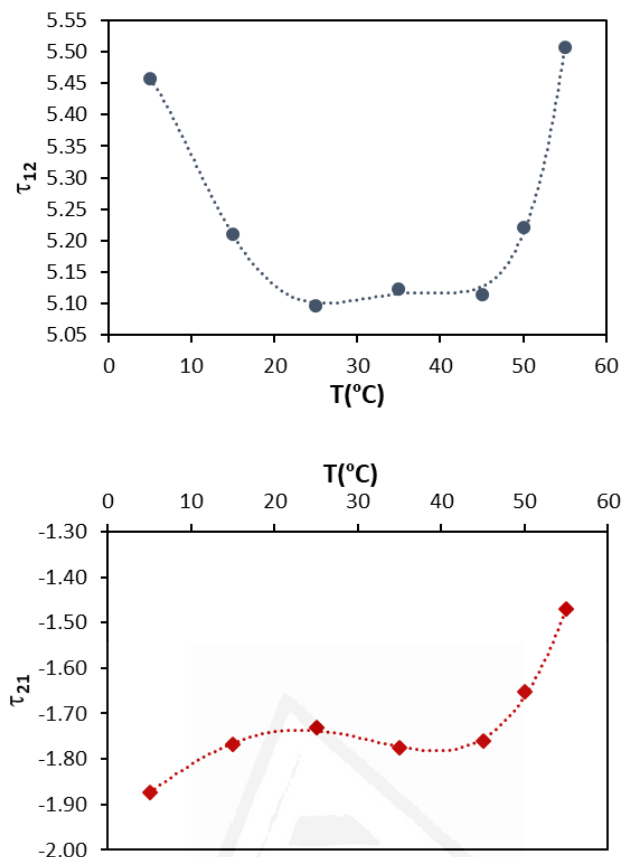


Figura 9.5. Representación de los parámetros adimensionales del modelo NRTL (τ_{ij}) obtenidos de forma independiente para cada recta de reparto (LL) frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para el sistema binario acetona (1) + $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ (2) a presión atmosférica. Curvas obtenidas por ajuste de la Ec. (9.17). Parámetros en la Tabla 9.8.

Como era de esperar, cuando se utilizan estos dos polinomios para τ_{12} y τ_{21} , cuyos parámetros están representados en la Tabla 9.8, las rectas de reparto calculadas reproducen exactamente los datos experimentales de ELL. Sin embargo, cuando el polinomio de quinto grado para τ_{ij} frente a T obtenido en la región de ELL (entre 5°C y 55°C aproximadamente) se extrapoló a la región de ELV (entre 60°C y 100°C aproximadamente), se obtuvieron resultados sin sentido porque τ_{ij} alcanzó valores muy grandes a esas temperaturas (Figura 9.5). Como consecuencia, la región de ELV calculada presenta desviaciones severas de temperatura, por ejemplo, 29.7°C (Tabla 9.8), siendo la temperatura calculada inferior al experimental (Figura 9.6). No se ha encontrado ninguna función capaz de ajustar el comportamiento requerido de τ_{ij} frente a la T en la región de ELL que proporcione al mismo tiempo resultados adecuados para la región de ELV. Por lo tanto, la única alternativa posible al llegar a esta situación sería una modificación del modelo de coeficiente de actividad empleado, en este caso NRTL.

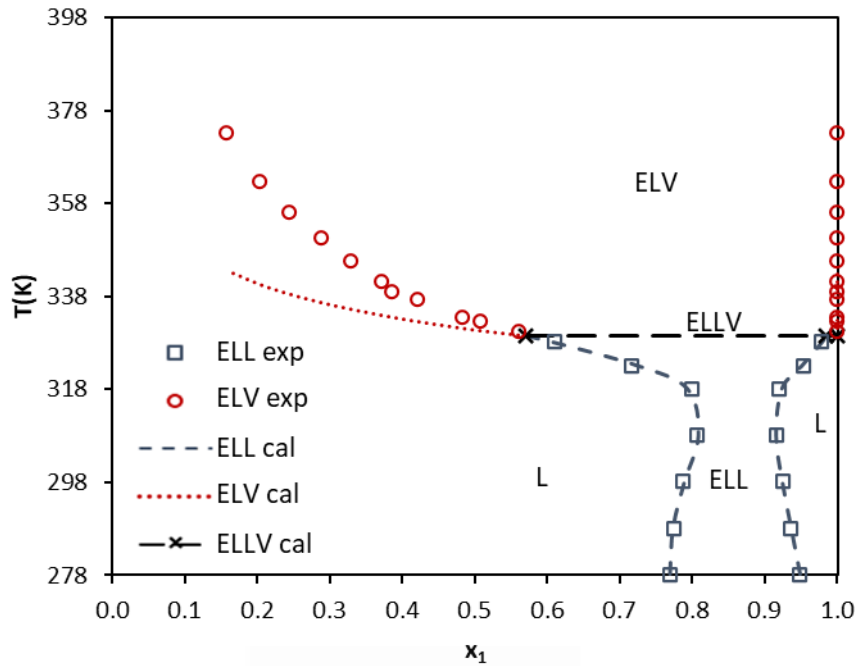


Figura 9.6. Datos de ELV y ELL experimentales y calculados (NRTL $f(T)$, Ec. (9.17) polinomio de quinto grado) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.8.

3.3. Análisis del problema. Proposición de un término de corrección para el modelo NRTL

En la Figura 9.7 se muestra un diagrama de fases cualitativo de un sistema binario como el formado por acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica, aunque en este sistema en concreto la región de ELV entre T₂ y T₄ es muy pequeña.

Con el objetivo de encontrar una solución al problema de la correlación del sistema binario mencionado, se analizaron los requisitos de la función de energía libre de Gibbs de mezcla g^M . El objetivo es encontrar una función capaz de satisfacer simultáneamente el criterio de equilibrio de Gibbs de la menor recta tangente común en las regiones de ELV y ELL. En la Figura 9.8, las gráficas de la columna izquierda muestran la energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida, $g^{M,L}$, y de la fase vapor, $g^{M,V}$, frente a la composición. La superficie debe evolucionar con la temperatura para ser compatible con las regiones de ELV y de ELL. Las figuras de la columna derecha de la Figura 9.8 muestran el plano de corte correspondientes a las temperaturas desde T₁ hasta T₅. (ver Figura 9.7) donde se representan la curva $g^{M,L}$ y el punto $g^{M,V}$. También se ha representado la proyección del comportamiento del equilibrio en un plano temperatura-composición (línea rosa). En el caso particular del sistema acetona + LI, la función $g^{M,V}$ siempre está asociada a una composición extremadamente cercana al componente puro debido a que la

presión de vapor de la sal es insignificante. Por tanto, la función $g^{M,V}$ es una línea recta en el plano $x_1 = 1$ que decrece cuando la temperatura aumenta.

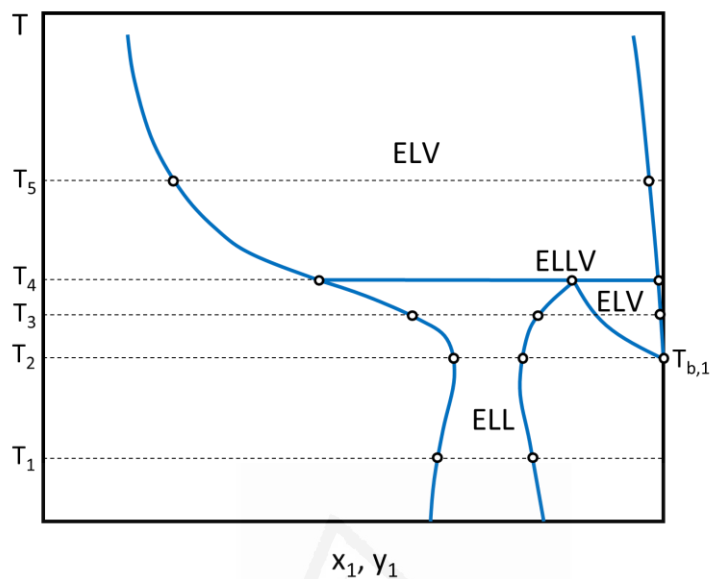


Figura 9.7. Diagrama de fases general con una región de ELL con forma de cuello de botella y regiones de ELV y ELLV.

Debido a la forma de cuello de botella de la región de ELL, las composiciones de ELL a bajas temperaturas se aproximan cuando la temperatura aumenta, pero a temperaturas superiores, aún en la región de ELL, el comportamiento es el opuesto. Las rectas tangentes comunes a la superficie de $g^{M,L}$ en la Figura 9.8 (derecha) muestran este comportamiento. La Figura 9.8a muestra la situación a cualquier temperatura T_1 en esta región de ELL. En el punto de ebullición del componente 1, el sistema incluye las fases vapor y líquido del componente 1 puro y dos fases líquidas en equilibrio (Figura 9.8b). A la temperatura T_3 , hay dos regiones de equilibrio, ELV y ELL, por lo que existen dos rectas tangentes comunes a las fases conjugadas de ELL y ELV, respectivamente (Figura 9.8c). El límite de la región de ELL se alcanza a la temperatura T_4 donde se produce el ELLV. La Figura 9.8d muestra la situación de $g^{M,L}$ y $g^{M,V}$ en T_4 en la que existe una recta tangente común a las dos fases líquidas y a la fase vapor en equilibrio. A temperaturas más altas, por ejemplo, T_5 , solo aparece la región de ELV con la recta tangente común correspondiente. La fase vapor está formada en todos los casos por componente 1 puro (Figura 9.8e).

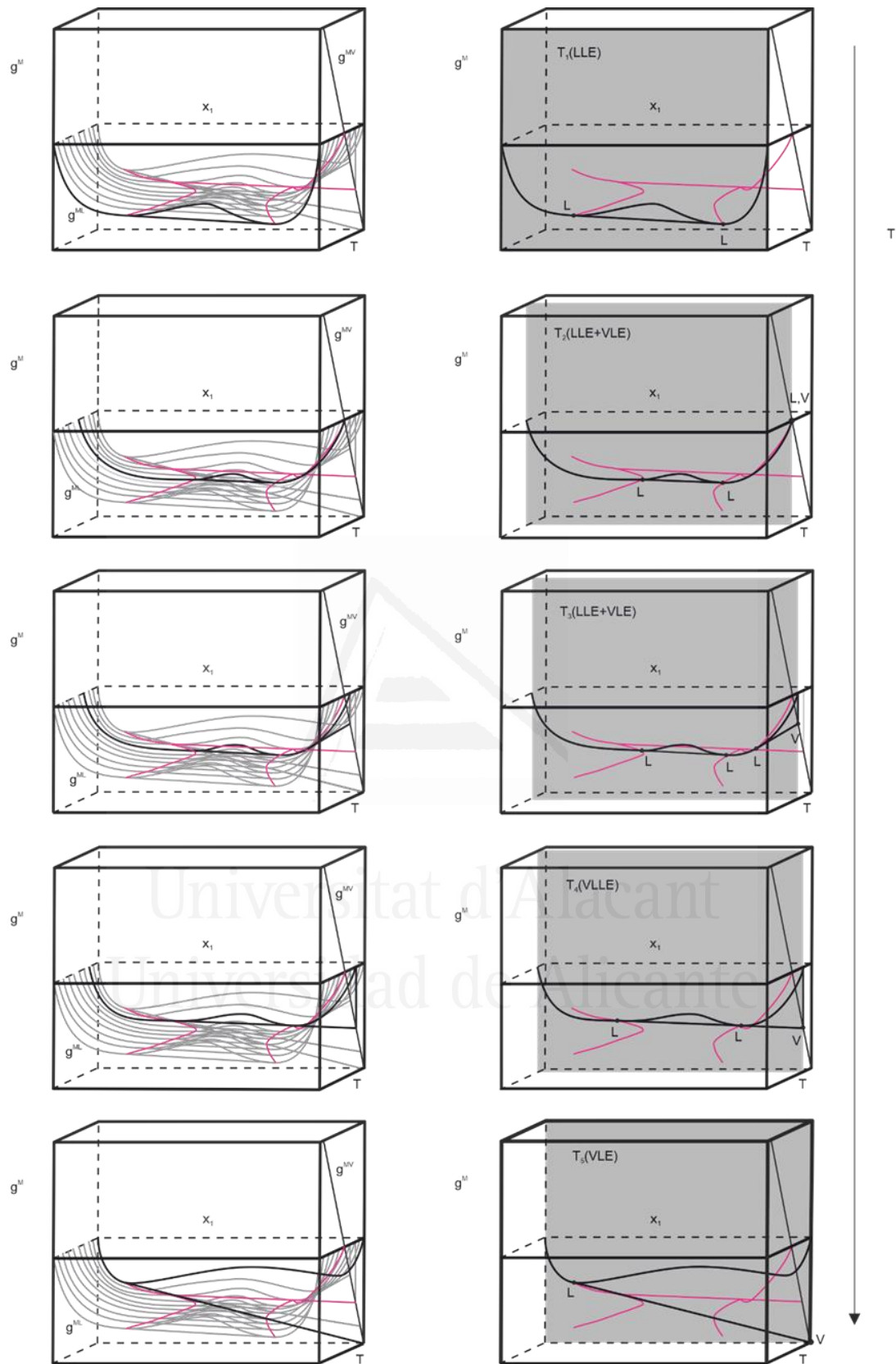


Figura 9.8. Energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) en función de la composición y la temperatura para el diagrama de fases general mostrado en la Figura 9.7. El comportamiento de equilibrio para algunas temperaturas seleccionadas desde T_1 hasta T_5 (Figura 9.7) se ha marcado en magenta y se muestran en la columna derecha.

El modelo empleado en la correlación para formular la energía libre de Gibbs de exceso g^E (o alternativamente el coeficiente de actividad) debe satisfacer todos estos requisitos. Los resultados previamente obtenidos muestran que estas condiciones tan exigentes no pueden satisfacerse con el modelo NRTL en su formulación original. Para solventar este problema, en el presente trabajo se ha propuesto la adición al modelo de energía de Gibbs de exceso de un término de corrección (g^E_C):

$$g^E = g^E_{NRTL} + g^E_C \quad (9.18)$$

o equivalentemente

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,NRTL} + \ln \gamma_{i,C} \quad (9.19)$$

La nueva contribución en la energía libre de Gibbs de exceso debe ser cero para los componentes puros, no debe introducir discontinuidades y debe proporcionar una superficie de g^M compatible con el comportamiento requerido del ELLV. Para formular matemáticamente esta corrección, se analizaron desde el punto de vista topológico los requerimientos de g^M (y también de g^E) para satisfacer el criterio de equilibrio de la menor recta tangente común (Figura 9.8). Se investigaron varias funciones matemáticas, pero una función gaussiana, como la presentada en la Ec. (9.20), presentó las ventajas de un mayor control de la función g^E por medio de los parámetros a (máximo de g^E_C), b (relacionado con la anchura o amplitud de la gaussiana) y c (posición del máximo de g^E_C):

$$g^E_C = a \cdot e^{-\frac{b(x_1-c)^2}{x_1 x_2}} \quad (9.20)$$

Cabe destacar que la solución propuesta al problema de correlación no es única y que otras ecuaciones podrían proporcionar resultados similares. De la Ec. (9.20) se puede deducir la expresión del coeficiente de actividad (Ec. (9.22)) aplicando la Ec. (9.21).

$$\ln \gamma_i = g^E + \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right)_{T,P} - \sum_{j=1}^c \left[x_j \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_j} \right)_{T,P} \right] \quad (9.21)$$

$$\ln \gamma_{i,C} = \frac{a \left(2bx_1(x_1-c)(1-x_1) + b(x_1-c)^2(1-2x_1) \right)}{x_1^2(1-x_1)^2} e^{-\frac{b(x_1-c)^2}{x_1 x_2}} \quad (9.22)$$

Además, se requiere introducir una determinada dependencia de los parámetros de la Ec. (9.20) con la temperatura para realizar una buena aproximación del comportamiento experimental del sistema en la región de ELL. La dependencia de los parámetros a , b y c en la Ec. (9.20) con la

temperatura (K) se ha obtenido a través de la correlación independiente de cada recta de reparto experimental a cada temperatura (Tabla 9.2). Las expresiones para la dependencia de la temperatura de los distintos parámetros están definidas en las Ecs. (9.23)-(9.25).

$$a = a_0 \cdot T + a_1 \quad (9.23)$$

$$b = b_0 \cdot e^{-b_1(T-b_2)^2} \quad (9.24)$$

$$c = \text{constant} \quad (9.25)$$

Estas ecuaciones junto con las Ecs. (9.1)-(9.6) y las Ecs. (9.10)-(9.12) se han empleado para correlacionar simultáneamente los datos de ELV y de ELL del sistema acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. En la Tabla 9.9 se presentan los parámetros y las desviaciones obtenidas en esta correlación. La Figura 9.9 muestra que con los resultados obtenidos en la correlación las regiones de ELV y ELL se representan adecuadamente. Se ha de mencionar que el modelo propuesto consta de ocho parámetros, el mismo número que tiene el modelo NRTL f(T) ampliamente usado en Aspen Plus [30] (en ambos casos α_{ij} se ha fijado en un valor constante). Sin embargo, NRTL f(T) fue incapaz de correlacionar adecuadamente los datos de equilibrio de este sistema. Esto significa que no es el elevado número de parámetros, sino la función empleada en la energía libre de Gibbs de exceso, que puede ser deducida a partir de los datos experimentales, la que puede proporcionar resultados de correlación satisfactorios. En otras palabras, en estas correlaciones complejas de datos de equilibrio, el procedimiento adecuado consistiría en analizar la topología requerida de la función de energía libre de Gibbs de mezcla (frente a la composición y temperatura) para satisfacer el criterio de estabilidad de Gibbs de la menor recta tangente común para descartar soluciones de equilibrio metaestables [27].

Tabla 9.9. Resultados de la correlación simultánea de los datos de ELV y ELL del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con el modelo NRTL corregido ($\alpha_{ij} = 0.2$): parámetros del modelo y desviaciones media y máxima (máx).

NRTL			Parámetros del término de corrección					
<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A_{ij}</i> (K)	<i>a</i>		<i>b</i>			<i>c</i>
			<i>a₀</i> (K ⁻¹)	<i>a₁</i>	<i>b₀</i>	<i>b₁</i> (K ⁻²)	<i>b₂</i> (K)	
1	2	1459.66						
2	1	-484.086	-0.00212357	0.814162	134324	0.00188473	256.008	0.881561
Δy_l media		Δy_l máx	ΔT media	ΔT máx	Δx_l media		Δx_l máx	
1.27·10 ⁻⁴		6.17·10 ⁻⁴	0.270	0.760	0.00873		0.0233	

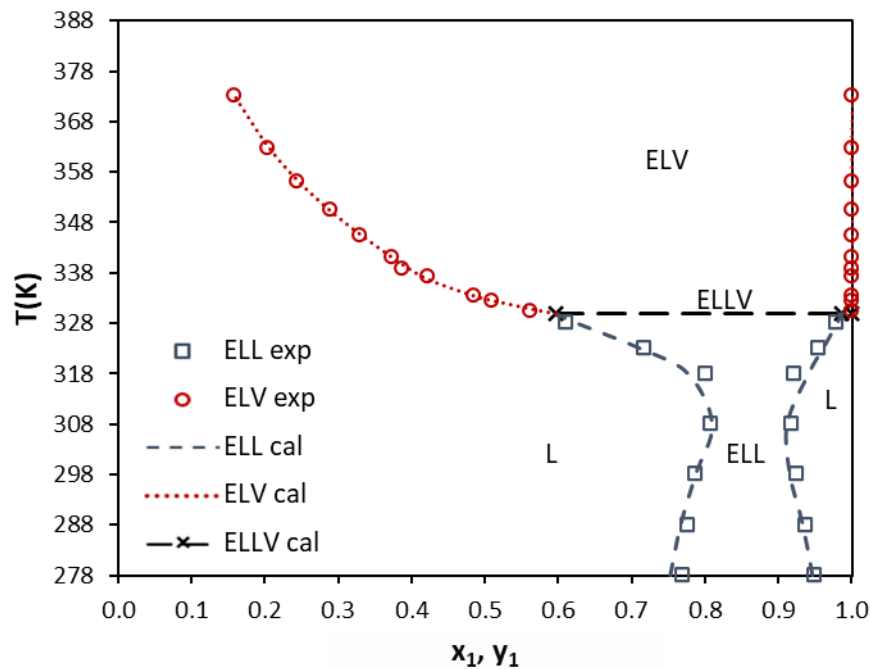


Figura 9.9. Datos de ELV y ELL experimentales y calculados (NRTL corregido, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica. Composiciones en fracciones molares. Parámetros de correlación en la Tabla 9.9.

Como se ha mencionado anteriormente, la solución propuesta no es única, y otras ecuaciones alternativas o correcciones del modelo NRTL pueden proporcionar también resultados de correlación satisfactorios del sistema bajo estudio. Sin embargo, en el término de corrección propuesto en la Ec. (9.20) se consideró otra limitación importante del modelo NRTL y de otros modelos clásicos de coeficiente de actividad, a saber, la incertidumbre en la solución de equilibrio cuando las dos composiciones del líquido están muy próximas. Este problema ha sido discutido en otras investigaciones [33] y se ilustra en la Figura 9.10, donde las funciones de $g^{M,L}$ obtenidas con y sin el término de corrección propuesto se han representado para el sistema acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a una temperatura de 318.15 K y a presión atmosférica. En ambos casos, la recta de reparto calculada está próxima a la recta de reparto experimental: $x_I^I = 0.920$ (fase I) y $x_I^{II} = 0.800$ (fase II). Sin embargo, mientras que el modelo NRTL $f(T)$ (parámetros en la Tabla 9.4) proporciona una curva de $g^{M,L}$ muy plana entre las dos fases en equilibrio (Figura 9.10a), dando lugar a problemas numéricos en los cálculos de equilibrio, la curva de $g^{M,L}$ obtenida con la adición del término de corrección sugerido (parámetros en Tabla 9.9) evita este problema mostrando una recta tangente común adecuadamente definida entre las dos composiciones de equilibrio (Figura 9.10b).

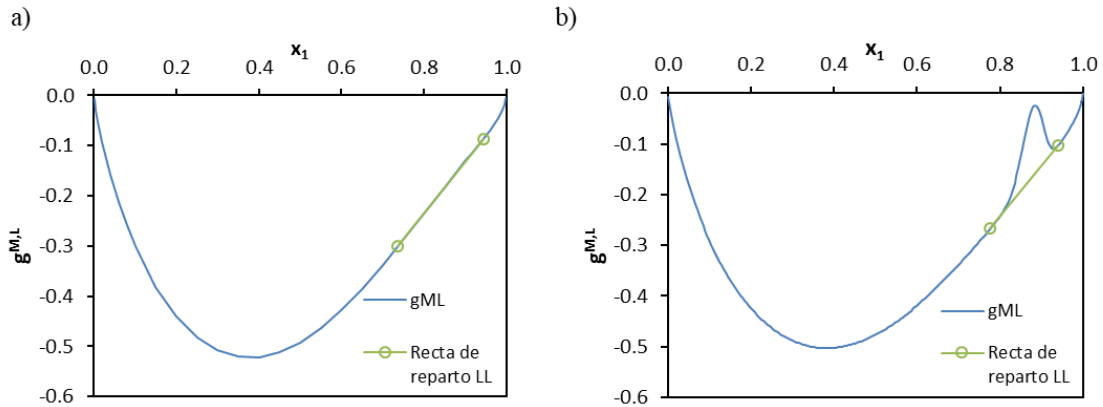


Figura 9.10. Curvas de energía libre de Gibbs de mezcla para una recta de reparto ($T = 318.15$ K) del sistema binario acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con composiciones muy cercanas: a) modelo NRTL $f(T)$ (parámetros en la Tabla 9.4), y b) modelo NRTL corregido (parámetros en la Tabla 9.9). Composiciones en fracciones molares.

Dado que no se dispone de mediciones de g^M en función de la composición y la temperatura, los resultados del ajuste deben considerarse como una solución *compatible* con el comportamiento del equilibrio del sistema y una posible solución práctica para el problema de correlación de este tipo particular de diagrama de fases. Sin embargo, más allá de la corrección utilizada y de los resultados de correlación obtenidos, la principal contribución de este estudio es el método propuesto para la correlación cuando los modelos clásicos fallan. En estos casos, la solución del problema debe abordarse analizando el comportamiento requerido por la función g^M para satisfacer el equilibrio entre fases del sistema de acuerdo con el criterio de estabilidad de Gibbs de la menor recta tangente común.

Los datos calculados del ELV a 50 y 30 kPa, según los parámetros obtenidos en la correlación simultánea de las regiones de ELV y ELL a 101.32 kPa (Tabla 9.9), se muestran en las Figuras 9.11a y 9.11b, respectivamente. Existe una desviación muy pequeña entre los datos de ELV experimentales y calculados, un poco más pronunciada a 50 kPa, teniendo en cuenta el carácter predictivo de los cálculos. Se podría haber combinado estos datos de equilibrio con los de la correlación del ELV y del ELL a 101.32 kPa, con objeto de realizar la correlación simultánea de todos ellos. Sin embargo, en ese caso se obtendría una representación peor de las distintas regiones de equilibrio a 101.32 kPa, que era el principal objetivo del presente trabajo.

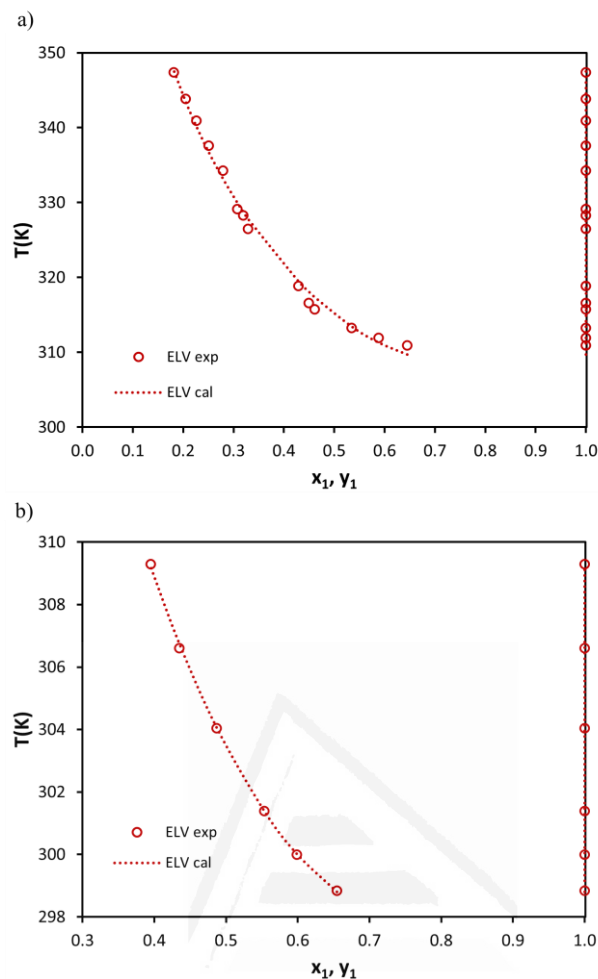


Figura 9.11. Datos de ELV experimentales y calculados empleando el modelo NRTL corregido con los parámetros del modelo obtenidos por correlación simultánea del ELL y ELL a 101.32 kPa: a) ELV a 50 kPa, y b) ELV a 30 kPa. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 9.9.

4. CONCLUSIONES

En la correlación del equilibrio entre fases de sistemas que presentan ambas regiones de equilibrio, ELV y ELL, a menudo se obtienen varios conjuntos de parámetros de ajuste para las diferentes regiones de equilibrio del sistema, lo que limita su aplicación. La razón es que, en muchos casos, existe cierta incompatibilidad entre los datos de ELV y de ELL. Este problema se encontró en el caso del sistema acetona (1) + $[C_2mim][OAc]$ (2) cuando se empleó el modelo NRTL. Este mismo problema también es aplicable a cualquier otro modelo clásico de coeficiente de actividad. La limitación no es la función de la temperatura utilizada en el modelo, sino la necesidad de una formulación diferente para la energía libre de Gibbs de exceso. Las condiciones topológicas para satisfacer esta función y cumplir los requisitos del equilibrio se analizaron de acuerdo con el criterio de equilibrio de Gibbs de la menor recta tangente común. La adición de un término de corrección en la energía de Gibbs de exceso formulada con el modelo NRTL es

una herramienta que ha permitido correlacionar de forma satisfactoria este tipo de sistemas. De este modo, se ha podido correlacionar simultáneamente el ELV y el ELL del sistema binario acetona (1) +[C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica con un único conjunto de parámetros, obteniendo pequeñas desviaciones de los datos experimentales. La función propuesta permitió modelar satisfactoriamente la región de ELL que presenta una forma particular de cuello de botella. Además, la modificación propuesta del modelo NRTL tiene la ventaja adicional de resolver algunos problemas de incertidumbre en los cálculos de equilibrio asociados a las funciones de energía libre de Gibbs de exceso de los modelos clásicos cuando las composiciones de ELL son bastante cercanas entre sí. Más allá de la ecuación y la solución encontradas en este sistema específico, que no son únicas y tienen principalmente un interés práctico, se puede concluir que la correlación de estos sistemas debe basarse en los requerimientos topológicos de la función g^M .

5. NOMENCLATURA

A_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (K)
$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$	Parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura del modelo NRTL [30]
A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}	Parámetros del polinomio de segundo grado para la dependencia de la temperatura del modelo NRTL
$A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij}, E_{ij}$	Parámetros del polinomio de quinto grado para la dependencia de la temperatura del modelo NRTL
$a, a_0, a_1, b, b_1, b_2, c$	Parámetros del término de corrección (C) para la energía libre de Gibbs de exceso
$a_{i,n}$	Actividad del componente i en la recta de reparto n
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELV	Equilibrio líquido-vapor
ELLV	Equilibrio líquido-líquido-vapor
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
G^E, g^E	Energía libre de Gibbs de exceso (J·mol ⁻¹ y adimensional)
g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla (adimensional)
n_{LL}	Datos de ELL (rectas de reparto)
n_{LV}	Datos de ELV (rectas de reparto)
NRTL	Modelo NRTL

P	Presión (Pa o kPa)
p_i^0	Presión de vapor del componente i (Pa o mmHg)
T	Temperatura (K o °C)
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
y_i	Fracción molar del componente i en la fase vapor

Símbolos griegos

α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
Δ	Desviación
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
τ_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (adimensional)

Superíndices

I, II	Fases líquidas en equilibrio
cal	Calculado
exp	Experimental
L	Fase líquida
V	Fase vapor

Subíndices

C	Término de corrección del modelo NRTL
i, j, l, r	Componentes
k	Recta de reparto ELV
LL	Líquido-líquido
LV	Líquido-vapor
n	Recta de reparto ELL
$NRTL$	Modelo NRTL

**CAPÍTULO 10. NECESIDAD DE
IMPONER LA MISCIBILIDAD
TOTAL PARA DETERMINADOS
BINARIOS EN LAS
CORRELACIONES DE DATOS DE
ELL TERNARIOS**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

NECESIDAD DE IMPONER LA MISCIBILIDAD TOTAL PARA DETERMINADOS BINARIOS EN LAS CORRELACIONES DE DATOS DE ELL TERNARIOS

1. INTRODUCCIÓN

La determinación experimental y la correlación de datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) son necesarias para algunos procesos químicos importantes como la extracción con disolventes. En estos procesos de separación, el número mínimo de componentes es de tres, por lo que los sistemas ternarios disolvente + soluto + extractante se estudian con frecuencia como paso previo a la extracción en fase líquida de sistemas multicomponentes. Existen diferentes tipos de comportamiento de ELL para sistemas ternarios a temperatura (T) y presión (P) constantes, dependiendo, entre otros factores, de la miscibilidad mutua de los componentes. Treybal [2] propuso una clasificación basada en el número de subsistemas binarios parcialmente miscibles incluidos en el sistema ternario. Según esta clasificación, los sistemas ternarios tipo 0 (o isla), 1, 2 y 3 son los que tienen 0, 1, 2 o 3 pares de componentes parcialmente miscibles, respectivamente. Obviamente, el número de subsistemas binarios parcialmente miscibles para el sistema ternario a la temperatura establecida no coincide necesariamente con el número de regiones de ELL independientes que existen en el sistema.

La correlación de los datos de ELL se lleva a cabo con frecuencia para obtener los parámetros del modelo requeridos en los simuladores de procesos químicos para el diseño de un proceso. Los modelos de coeficiente de actividad, como NRTL [18] o UNIQUAC [19], suelen emplearse en estas correlaciones de datos de ELL con el objetivo de obtener un conjunto de parámetros que minimicen las diferencias entre las fracciones molares experimentales y las calculadas para las fases líquidas en equilibrio (rectas de reparto). Sin embargo, en este procedimiento no se utiliza información de las regiones totalmente miscibles del sistema, donde no hay rectas de reparto. En consecuencia, a menos que se incluyan durante la correlación algunas restricciones adecuadas en los parámetros del modelo para imponer dicho comportamiento de miscibilidad, no existirá ninguna garantía de que los parámetros obtenidos reproduzcan la miscibilidad total para los subsistemas binarios homogéneos. Se ha comprobado que algunos simuladores de procesos ampliamente utilizados como Aspen Plus [30] o CHEMCAD [31] no incluyen la posibilidad de imponer la miscibilidad total para ciertos subsistemas binarios durante las correlaciones de conjuntos de datos de ELL de sistemas multicomponentes cuando se optimizan los parámetros

de ajuste del modelo. Esta “debilidad” de los algoritmos usados frecuentemente en la correlación de datos de ELL es especialmente importante para aquellos sistemas que tienen más probabilidades de presentar este tipo de problemas. Entre estos sistemas se encuentran los sistemas ternarios tipo 1 (Figura 10.1) en los que se da al menos una de estas situaciones:

- La región de desdoblamiento LL está muy cerca de un subsistema binario totalmente miscible (“región heterogénea grande”) (Figura 10.1a).
- La curva binodal es muy plana, lo que suele asociarse a composiciones muy diferentes en las fases conjugadas en equilibrio (rectas de reparto largas) cerca del punto de pliegue (Figura 10.1b).

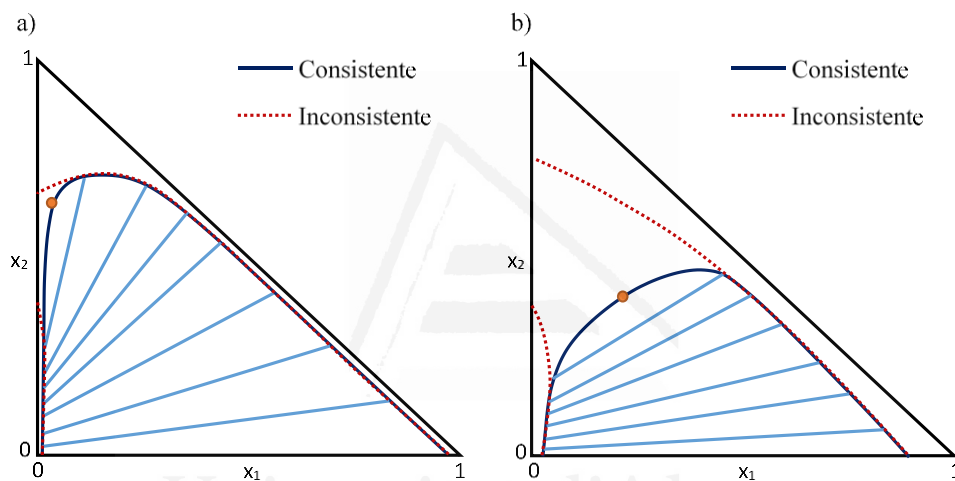


Figura 10.1. Posibles soluciones inconsistentes de tipo 2 en la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo 1: a) la región de desdoblamiento de ELL está muy cerca de un subsistema binario totalmente miscible, y b) la curva binodal es muy plana.

En la Figura 10.1 se ha representado, de forma cualitativa, estas posibles situaciones mostrando el resultado de correlación consistente requerido y las soluciones incoherentes obtenidas frecuentemente para estos casos que conducen a un comportamiento calculado de tipo 2 en lugar del comportamiento real de tipo 1 que presentan los sistemas. Situaciones similares podrían ocurrir en la correlación de sistemas ternarios tipo isla, que conducirían a parámetros compatibles con sistemas ternarios tipo 1 o tipo 2 y, en consecuencia, incoherentes con el comportamiento real del sistema. En los sistemas ternarios tipo 2 es menos probable que se produzca este tipo de problema, ya que en estos sistemas la región de ELL está limitada por dos subsistemas binarios parcialmente miscibles. Sin embargo, también en estos sistemas sería conveniente comprobar la consistencia de los parámetros del modelo obtenidos para el único subsistema binario totalmente

miscible. Los sistemas ternarios tipo 3 no presentan ningún binario totalmente miscible, por lo que este problema no puede darse en estos sistemas.

En el presente estudio, se han seleccionado conjuntos de datos de ELL para algunos sistemas ternarios tipo 1 con las características mencionadas. Los conjuntos de datos de ELL de sistemas tipo 1 se han ajustado con el modelo NRTL utilizando Aspen Plus [30]. Los resultados obtenidos en todos estos casos son inconsistentes, puesto que dan lugar a parámetros que reproducen comportamientos de tipo 2 en lugar de tipo 1. Se han repetido las correlaciones utilizando un programa propio de ajuste de datos de ELL en el que se han incluido algunas restricciones en los parámetros para garantizar la miscibilidad total de aquellos binarios que lo requieran. Además, hasta donde se sabe, los sistemas ternarios tipo isla a temperatura constante no pueden ser ajustados por Aspen Plus [30] ni por otro programa de simulación equivalente, pero los problemas que podrían presentarse en estos sistemas son los mismos. También se han ajustado dos sistemas tipo isla y se ha comprobado la necesidad de utilizar restricciones en los parámetros de ajuste para evitar datos inconsistentes de ELL tipo 1 o 2 en lugar de tipo isla.

2. SISTEMAS SELECCIONADOS Y TRATAMIENTO DE DATOS

En este estudio se han seleccionado ocho sistemas ternarios tipo 1, con un único subsistema binario parcialmente miscible (1-3), cuyos parámetros binarios encontrados en la bibliografía [9] reproducen un comportamiento inconsistente de tipo 2. Asimismo, se han seleccionado dos sistemas ternarios tipo isla. Los sistemas ternarios seleccionados se muestran en la Tabla 10.1.

En primer lugar, se han ajustado los datos de equilibrio de los sistemas ternarios tipo 1 utilizando Aspen Plus [30] con el objetivo de comprobar la posibilidad de obtener inconsistencias en los resultados proporcionados por esta herramienta tan extendida. El modelo seleccionado ha sido NRTL [18] con parámetros independientes de la temperatura ($A_{ij}(K)$), tal y como se encuentra en DECHEMA Chemistry Data Series [9]. Como se discute en los siguientes apartados, los parámetros de ajuste obtenidos en las correlaciones para los sistemas ternarios tipo 1 seleccionados utilizando Aspen Plus han resultado ser inconsistentes porque predicen un comportamiento erróneo: tipo 2 en lugar de tipo 1. Esto es consecuencia de que estos programas no tienen la posibilidad de imponer la miscibilidad total de cualquier par binario. No se han podido obtener resultados de correlación para los sistemas tipo isla utilizando Aspen Plus, ya que esta herramienta no está preparada para calcular datos de ELL para sistemas ternarios o superiores cuando todos los subsistemas binarios son totalmente miscibles.

Los resultados obtenidos utilizando algunas de las herramientas de correlación comunes muestran la necesidad de adoptar nuevas estrategias para el ajuste de datos de ELL que permitan al usuario imponer la miscibilidad total o parcial de los pares de compuestos implicados, garantizando un comportamiento de miscibilidad consistente del sistema en todo el rango de composición. Por ello, se ha propuesto y aplicado una novedosa estrategia para resolver este problema, obteniendo nuevos conjuntos de parámetros del modelo NRTL consistentes y validados, que reproducen adecuadamente el comportamiento de los sistemas previamente seleccionados. Todos los resultados de las correlaciones, tanto los consistentes como los inconsistentes, se presentan y discuten en la sección "4. Resultados".

Tabla 10.1. Sistemas ternarios seleccionados para comprobar la consistencia de los resultados de las correlaciones del ELL.

Clasificación de Treybal [2]	Nº sistema	Sistema	T (°C)
1	S1	2-Metil-2-butene (1) + 2-metil-1,3-butadieno (2) + dimetilsulfóxido (3)	30.0
1	S2	Diclorometano (1) + ácido butanoico (2) + agua (3)	20.0
1	S3	Agua (1) + metanol (2) + 2-metil-1,3-butadieno (3)	15.0
1	S4	Agua (1) + metanol (2) + ciclohexeno (3)	25.0
1	S5	Tolueno (1) + acetonitrilo (2) + agua (3)	30.0
1	S6	*Dimetilbenceno (1) + acetonitrilo (2) + agua (3)	31.0
1	S7	1,2-Dicloroetano (1) + ácido butanoico (2) + agua (3)	30.0
1	S8	Agua (1) + N-metilformamida (2) + benceno (3)	20.0
0	S9	Ácido tricloroacético (1) + antipirina (2) + agua (3)	30.0
0	S10	Agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahidrofurano (3)	20.0

*La fuente de los datos de ELL indica mezcla de isómeros.

3. MODELO DE CORRELACIÓN PROPUESTO

El modelo NRTL (Ecs. (10.1)-(10.3)) se ha empleado para realizar el ajuste de los datos experimentales de ELL de los sistemas ternarios presentados en la Tabla 10.1:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{G_{ij} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r \tau_{rj} G_{rj} x_r}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (10.1)$$

$$\tau_{ij} \text{ (adimensional)} = \frac{A_{ij}}{T} \quad (10.2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (10.3)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i , τ_{ij} y A_{ij} son los parámetros de interacción binaria adimensionales y en K, respectivamente, x_i representa la fracción molar del componente i , α_{ij} es el parámetro de ordenación del modelo NRTL y T es la temperatura en K.

El parámetro de ordenación α_{ij} se ha fijado en un valor constante de 0.2 sugerido para las correlaciones del ELL [9]. Se ha empleado el criterio de isoactividad para formular la condición de equilibrio, de forma que las composiciones calculadas deben satisfacer la función de equilibrio dada por la Ec. (10.4):

$$F.E.(a) = \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left(a_{i,n}^I - a_{i,n}^{II} \right)^2 = 0 \quad (10.4)$$

donde $a_{i,n}$ es la actividad del componente i en la recta de reparto n ; I y II representan las dos fases líquidas en equilibrio y nd es el número total de datos de ELL (rectas de reparto).

La optimización se ha llevado a cabo empleando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) [39,40] para optimizar los parámetros de ajuste del modelo, que minimizan la función objetivo de composición dada por la Ec. (10.5):

$$F.O. = \min \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right] \quad \text{sujeta a } F.E._{LL} < \varepsilon \quad (10.5)$$

donde $x_{i,n}$ representa la fracción molar del componente i en la recta de reparto n , *exp* y *cal* son los datos de equilibrio experimentales y calculados, respectivamente, y ε es un valor de tolerancia ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de la condición de isoactividad (Ec. (10.4)), que ha sido adicionalmente comprobada mediante el test de estabilidad basado en el menor plano tangente común para evitar soluciones metaestables. El ajuste de los parámetros se ha llevado a cabo exclusivamente con datos de ELL de sistemas ternarios. En algunos casos, estos conjuntos de datos incluían la recta de reparto del subsistema binario 1-3, por lo que estos datos binarios también se incluyeron en las correlaciones para estos sistemas. Se realizaron cálculos *flash* de equilibrio en el punto medio de las rectas de reparto experimentales para establecer una correspondencia entre las rectas de reparto experimentales y las calculadas.

Se ha empleado una relación polinómica entre los parámetros de NRTL [102], dada por la Ec. (10.6), para asegurar la miscibilidad adecuada de los subsistemas binarios y obtener parámetros de ajuste consistentes con el comportamiento del sistema:

$$A_{ij} = f(A_{ji}) = -4.46564 \cdot 10^{-8} A_{ji}^3 + 2.95745 \cdot 10^{-4} A_{ji}^2 - 1.20662 A_{ji} + 766.908 \quad (10.6)$$

La Ec. (10.6) define la frontera entre las regiones heterogénea y homogénea para un par de componentes: el par i - j desdoblará en dos fases líquidas (LL) para $A_{ij} > f(A_{ji})$ y será totalmente miscible (L) para $A_{ij} < f(A_{ji})$. Se han empleado estas condiciones matemáticas para imponer la miscibilidad total en los parámetros de interacción binaria que corresponden a los pares 1-2 y 2-3 en las correlaciones de los sistemas ternarios tipo 1, donde el par de componentes 1-3 es el único parcialmente miscible, y para los tres pares (1-2, 1-3 y 2-3) en los sistemas ternarios tipo isla, en los que no ha de ser posible el desdoblamiento líquido-líquido para ninguno de los tres subsistemas binarios incluidos en el sistema ternario. La Ec. (10.6) se ha obtenido para un valor constante de $\alpha_{ij} = 0.2$, como se recomienda para las relaciones del ELL. Podrían obtenerse ecuaciones análogas para diferentes valores de α_{ij} y utilizarse con el mismo fin.

La desviación media (%) entre los datos de ELL experimentales (exp) y calculados (cal) se ha obtenido empleando la Ec. (10.7):

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right]}{6nd}} \quad (10.7)$$

Los puntos de pliegue han sido calculados teniendo en cuenta la condición establecida por Reid y Modell [36] y más recientemente discutidas por Marcilla y col. [37]. El proceso de localización de los puntos de pliegue calculados no ha sido guiado por los puntos experimentales debido a que estos valores son desconocidos en todos los casos. Como consecuencia, los puntos de pliegue calculados son el resultado de la extrapolación del mejor ajuste encontrado con el modelo NRTL de las rectas de reparto de ELL experimentales.

Una vez obtenidos los resultados de la correlación, se ha comprobado su fiabilidad mediante el uso de una Interfaz Gráfica de Usuario (GUI, *Graphical User Interface*) para la representación de la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional ($g^M = G^M/RT$), que permite al usuario saber si la solución satisface el comportamiento de miscibilidad requerido y también garantizar la estabilidad de la solución evitando la metaestabilidad. Esta herramienta informática, desarrollada por el grupo de investigación en el que se enmarca la presente tesis doctoral, se publicó en un trabajo previo [28] en el que se aplicaba a un elevado número de sistemas permitiendo identificar un porcentaje sorprendentemente alto de trabajos que presentaban resultados de correlación inconsistentes.

4. RESULTADOS

En la Tabla 10.2 se presentan los parámetros de interacción binaria del modelo NRTL (A_{ij}), la desviación media (%) entre los datos experimentales (*exp*) y los calculados (*cal*) (Ec. (10.7)) y los valores de la *F.O.* (Ec. (10.5)) obtenidos en la correlación de los conjuntos de datos de ELL para los sistemas ternarios presentados en la Tabla 10.1 utilizando el procedimiento propuesto. En esta tabla se incluyen también los resultados obtenidos en los ajustes realizados con Aspen Plus [30] y los publicados anteriormente en DECHEMA Chemistry Data Series [9] para los sistemas ternarios tipo 1, que proporcionan un comportamiento incongruente de tipo 2 en todos los casos. Para los sistemas ternarios tipo isla, en la Tabla 10.2 se han incluido los resultados obtenidos con y sin el uso de la ecuación de frontera entre las regiones L y LL descrita por la Ec. (10.6). Para estos sistemas tipo isla se ha comprobado que, cuando en el algoritmo de correlación no se implementan las restricciones de miscibilidad total a los tres subsistemas binarios, el resultado de las correlaciones conduce a sistemas ternarios tipo 1 y, por tanto, inconsistentes con el comportamiento real del sistema (parámetros en cursiva).

Los resultados muestran que, con el procedimiento de correlación propuesto, los datos de ELL han sido ajustados satisfactoriamente con el modelo NRTL para todos los sistemas ternarios tipo 1 seleccionados, evitando resultados inconsistentes como los publicados previamente u obtenidos con algunas herramientas comerciales de correlación. Las Figuras 10.2a-10.2d muestran una comparación entre los datos de equilibrio experimentales y calculados para los sistemas S3, S7, S9 y S10. Representaciones similares para todos los sistemas listados en la Tabla 10.1 se presentan en las Figuras A10.1-A10.10 del Apéndice A10. Estas figuras también muestran el punto de pliegue calculado para cada sistema ternario tipo 1 y los dos puntos de pliegue para los sistemas tipo isla. De estos resultados se deduce que el modelo NRTL con el uso de la frontera entre las regiones homogénea y heterogénea ha sido capaz de reproducir de forma consistente el comportamiento de miscibilidad de los sistemas ternarios seleccionados. Las desviaciones medias obtenidas para los sistemas tipo 1 van desde el 0.392% para el sistema S3 hasta 2.47% para el sistema S7. La desviación media de este último sistema es más alta debido a la proximidad de la recta de reparto más cercana al punto de pliegue a un par binario totalmente miscible (2-3), lo que muestra una limitación del modelo para reproducir este comportamiento particular. El mayor valor de desviación media (3.92%) se ha obtenido para el sistema ternario tipo isla S10, debido a cierta falta de flexibilidad del modelo NRTL para reproducir este comportamiento complejo. Los parámetros para los sistemas tipo isla habían sido publicados previamente [34], pero las desviaciones medias obtenidas en aquel trabajo (7.40% para el sistema S9 y 5.83% para el S10) fueron superiores a los valores calculados en el presente estudio. Especialmente, para el

sistema S9 se ha conseguido un ajuste bastante satisfactorio, con una notable reducción de la desviación media hasta un valor de 0.641%.

Tabla 10.2. Resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) de los datos de ELL de los sistemas ternarios tipo 1 y tipo isla: parámetros del modelo, función objetivo (*F.O.*) y desviación media (%).

Nº sistema	T (°C)	A ₁₂ (K)	A ₂₁ (K)	A ₁₃ (K)	A ₃₁ (K)	A ₂₃ (K)	A ₃₂ (K)	σ (%)	F.O.
S1 ^a	30	-872.55	654.65	1386.7	162.96	675.04	-56.58	1.38	0.0207
S1 ^b		358.84	-208.47	1177.7	249.72	713.37	114.99	<i>Inconsistente</i>	
S1 ^c		-208.44	141.52	1237.0	222.48	701.21	47.635	<i>Inconsistente</i>	
S2 ^a	20	-1217.7	2001.1	1617.2	1236.6	-344.5	1089.5	1.10	0.00364
S2 ^b		-104.52	253.58	1561.2	1367.5	-366.94	1423.3	<i>Inconsistente</i>	
S2 ^c		-15.680	-28.176	1599.4	1127.2	-357.11	1320.6	<i>Inconsistente</i>	
S3 ^a	15	-2173.7	7.9994	1798	875.51	349.16	-881.04	0.392	0.000739
S3 ^b		-278.37	-99.657	5358.5	1281.6	884.58	159.25	<i>Inconsistente</i>	
S3 ^c		-433.50	11.073	1378.6	955.66	524.07	295.83	<i>Inconsistente</i>	
S4 ^a	25	-1395.4	9.3335	1086.4	1072.3	411.25	237.60	0.635	0.00169
S4 ^b		-601.17	1338.8	3275.7	3740.4	700.57	534.20	<i>Inconsistente</i>	
S5 ^c		-209.25	34.904	1559.9	1392.3	507.40	529.89	<i>Inconsistente</i>	
S5 ^a	30	34.325	94.801	1401.9	1708.5	187.47	510.8	0.748	0.00370
S5 ^b		262.77	61.220	887.07	1798.9	290.65	457.71	<i>Inconsistente</i>	
S5 ^c		440.17	-70.267	1068.5	1703.7	295.31	451.76	<i>Inconsistente</i>	
S6 ^a	31	-173.38	458.28	190.68	2098.9	699.23	-27.466	0.915	0.00351
S6 ^b		5.6995	674.81	148.58	2041.1	706.01	197.24	<i>Inconsistente</i>	
S6 ^c		-68.894	531.22	144.72	1768.4	1078.6	-21.915	<i>Inconsistente</i>	
S7 ^a	30	-197.23	145.32	1845.6	1474.5	-487.92	1381.2	2.47	0.0365
S7 ^b		515.11	2.3414	739.19	1606.9	-460.95	1600.1	<i>Inconsistente</i>	
S7 ^c		171.80	0.21285	1251.1	1511.5	-445.69	1478.2	<i>Inconsistente</i>	
S8 ^a	20	78.626	-565.49	1696.3	1016.3	-49.437	727.29	1.12	0.00449
S8 ^b		1210.9	-1037.6	2028.2	980.32	491.72	366.81	<i>Inconsistente</i>	
S8 ^c		364.20	-621.17	2200.2	959.94	-8.2538	817.93	<i>Inconsistente</i>	
S9 ^a	30	-3030.3	-3587.2	-770.92	-648.88	859.48	-1986.4	0.641	0.00123
S9 ^d		-666.15	-862.19	-533.73	1501.9	323.88	405.62	<i>Inconsistente</i>	
S10 ^a	20	84.408	-1597.6	615.23	-270.65	1148.2	-619.06	3.92	0.0645
S10 ^d		-2326.3	4864.1	750.78	26.484	1267.9	-1972.7	<i>Inconsistente</i>	

^a Parámetros del modelo obtenidos en el presente estudio que proporcionan comportamientos consistentes de tipo 1 (S1-S8) o tipo isla (S9 y S10) para los sistemas ternarios seleccionados.

^b Parámetros del modelo obtenidos con Aspen Plus [30] para sistemas ternarios tipo 1 (en cursiva) que proporcionan comportamientos inconsistentes de tipo 2.

^c Parámetros del modelo publicados en DECHEMA Chemistry Data Series [9] para sistemas ternarios tipo 1 (en cursiva) que proporcionan comportamientos inconsistentes de tipo 2.

^d Parámetros del modelo para sistemas tipo isla (en cursiva) sin el uso de ninguna restricción en los parámetros, que proporcionan comportamientos inconsistentes de tipo 1.

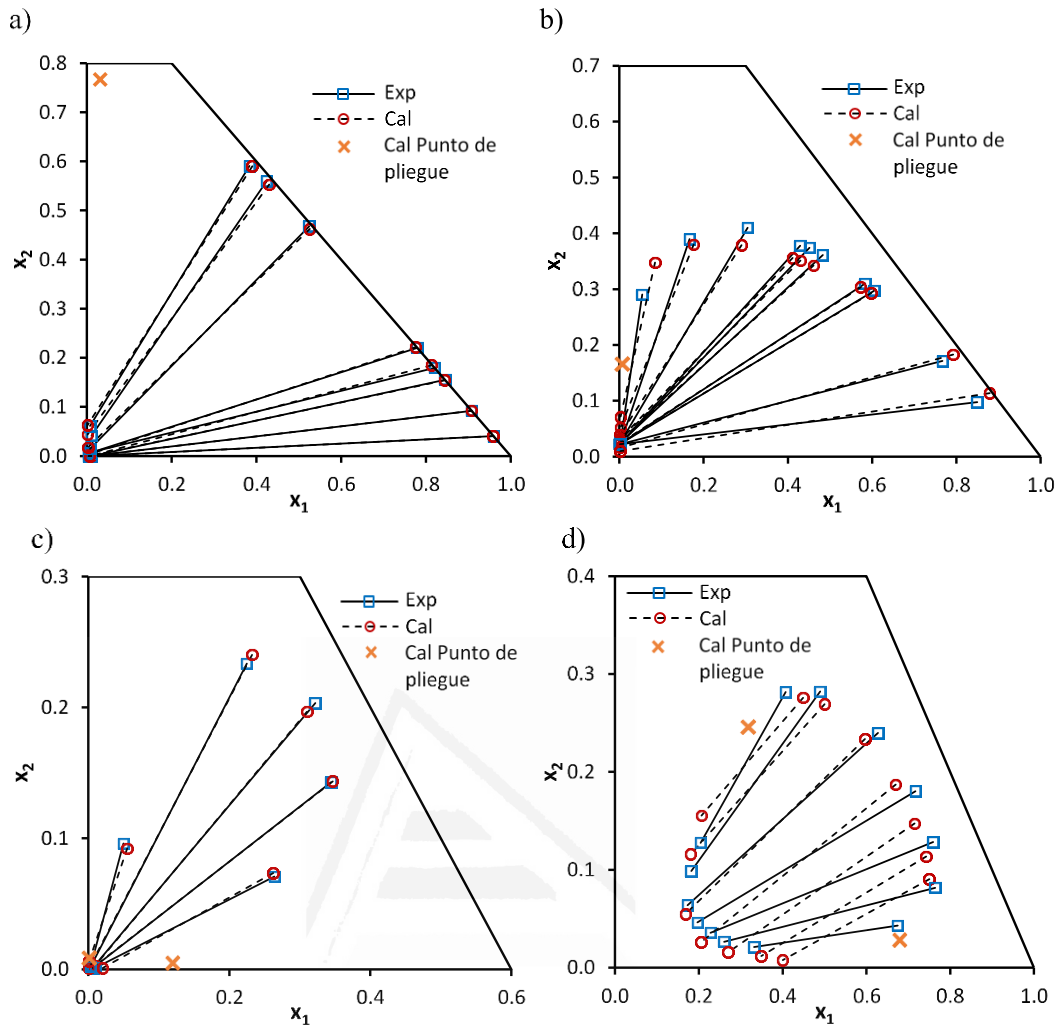


Figura 10.2. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$), y puntos de pliegue calculados para algunos sistemas tipo 1 y tipo isla: a) sistema tipo 1 S3, b) sistema tipo 1 S7, c) sistema tipo isla S9, y d) sistema tipo isla S10. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

Todos los resultados de correlación obtenidos se han comprobado utilizando una GUI [28] para garantizar la fiabilidad de los resultados de la correlación. De esta forma, se calcularon las funciones $g^M = G^M/RT$ y se representaron frente a la composición (fracciones molares) junto con las rectas de reparto ELL calculadas. El análisis topológico de estas representaciones 3D permitió validar los resultados comprobando la existencia de planos tangentes comunes en las composiciones de equilibrio calculadas.

Como ejemplo, la función g^M y las rectas de reparto calculadas para los sistemas S7 (tipo 1) y S9 (tipo isla) se han representado en las Figuras 10.3a y 10.3b, respectivamente. Estas figuras muestran la consistencia de los resultados de correlación obtenidos. Se han obtenido algunos cortes seccionales para asegurar que estos planos tangentes no intersecan la superficie g^M en ningún otro punto, tal y como es requerido. A modo de ejemplo, las Figuras 10.4a y 10.4b

presentan los planos seccionales en la dirección definida por las rectas de reparto 4 y 7, respectivamente, para el sistema S7 (organizado en orden creciente de la fracción molar del componente 2). La forma de la superficie g^M (Figura 10.3a) y de las curvas g^M (Figuras 10.4a y 10.4b) muestran el cumplimiento del test de estabilidad y del criterio de Gibbs de la menor tangente común. Se ha comprobado para todos los sistemas que, para cada recta de reparto, existe un plano tangente común a la función g^M frente a la composición (fracciones molares) entre las composiciones de equilibrio calculadas que no interseca la superficie g^M en ningún otro punto.

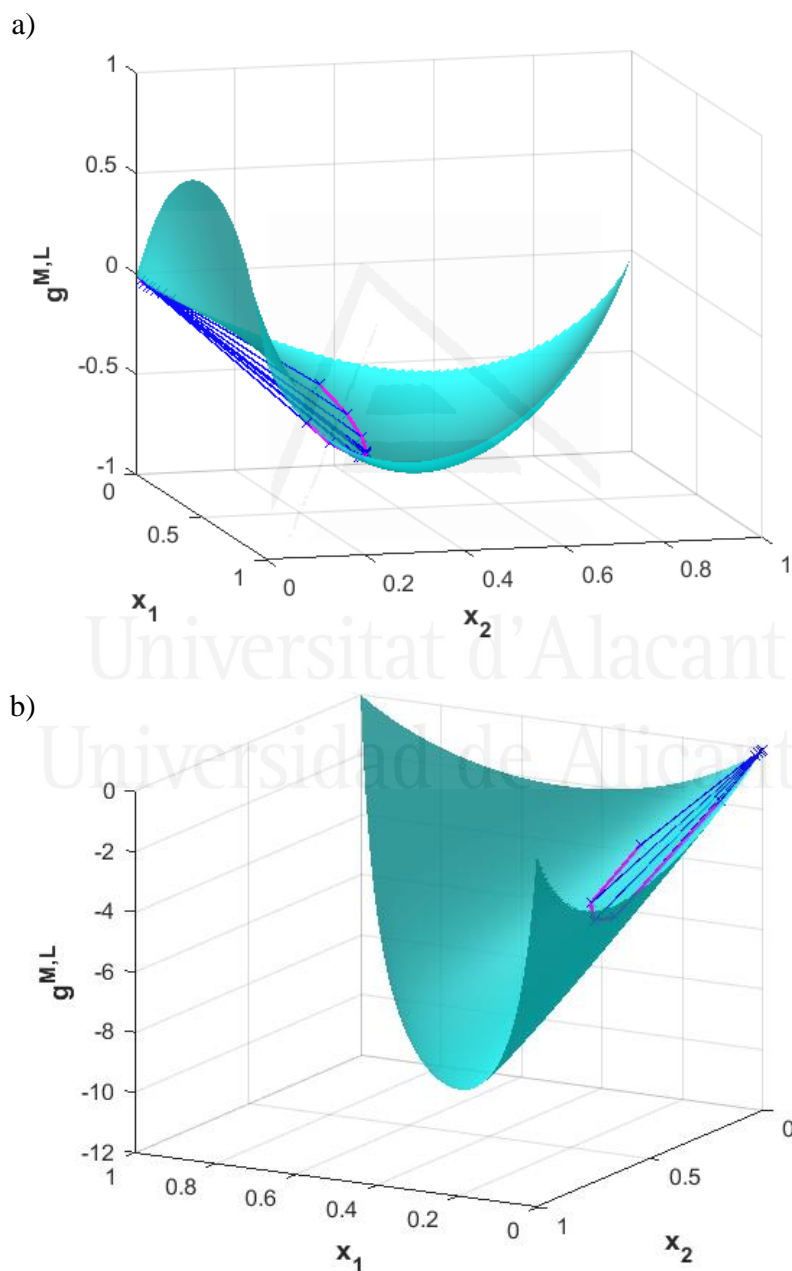


Figura 10.3. Superficies g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) y rectas de reparto calculadas: a) sistema ternario tipo 1 S7, y b) sistema ternario tipo isla S9. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

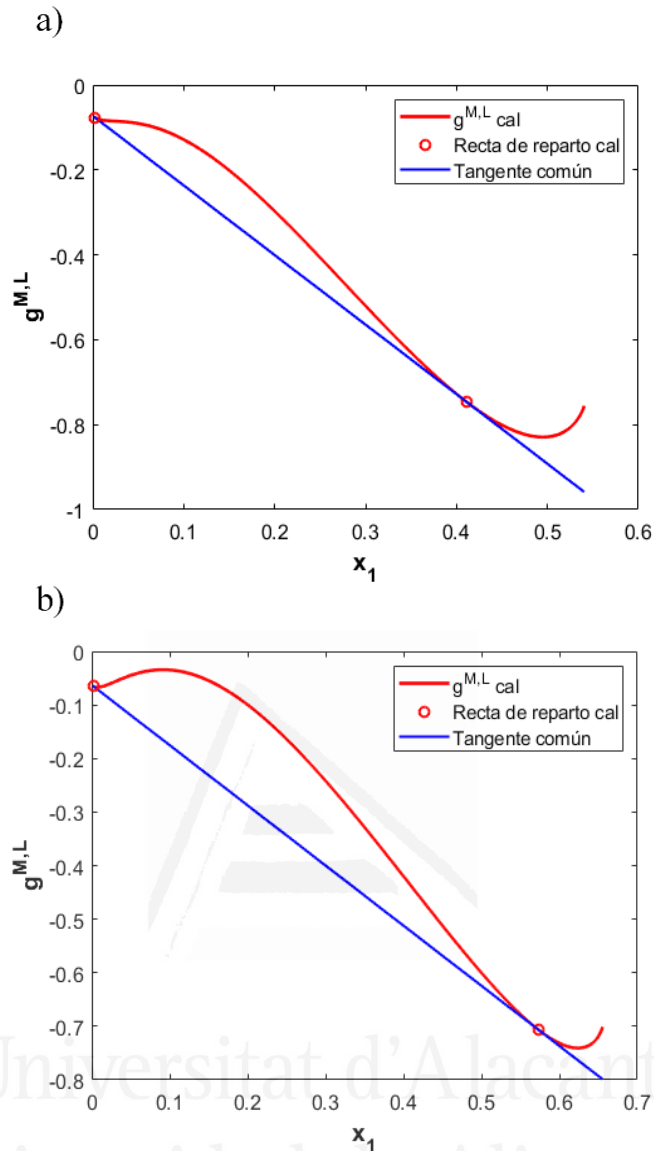


Figura 10.4. Criterio de Gibbs de la menor tangente común para el sistema ternario tipo 1 S7. Cortes seccionales de la superficie g^M en la dirección de algunas rectas de reparto: a) 4ª recta de reparto, y b) 7ª recta de reparto. Composiciones en fracciones molares.

Además, en la Figura 10.3b se puede observar el cumplimiento del requisito para generar un sistema ternario tipo isla, que se presentó en un trabajo anterior [34]: la curva g^M para uno de los tres subsistemas binarios incluidos en el sistema ternario debe ser más negativa (binario "dispar") que las otras dos curvas binarias de g^M . Esto se puede observar mejor en la Figura 10.5, donde se han representado las curvas binarias de g^M para los tres subsistemas binarios incluidos en los dos sistemas ternarios tipo isla (S9 y S10). Para ambos sistemas ternarios, la mezcla binaria dispar es el par 1-2.

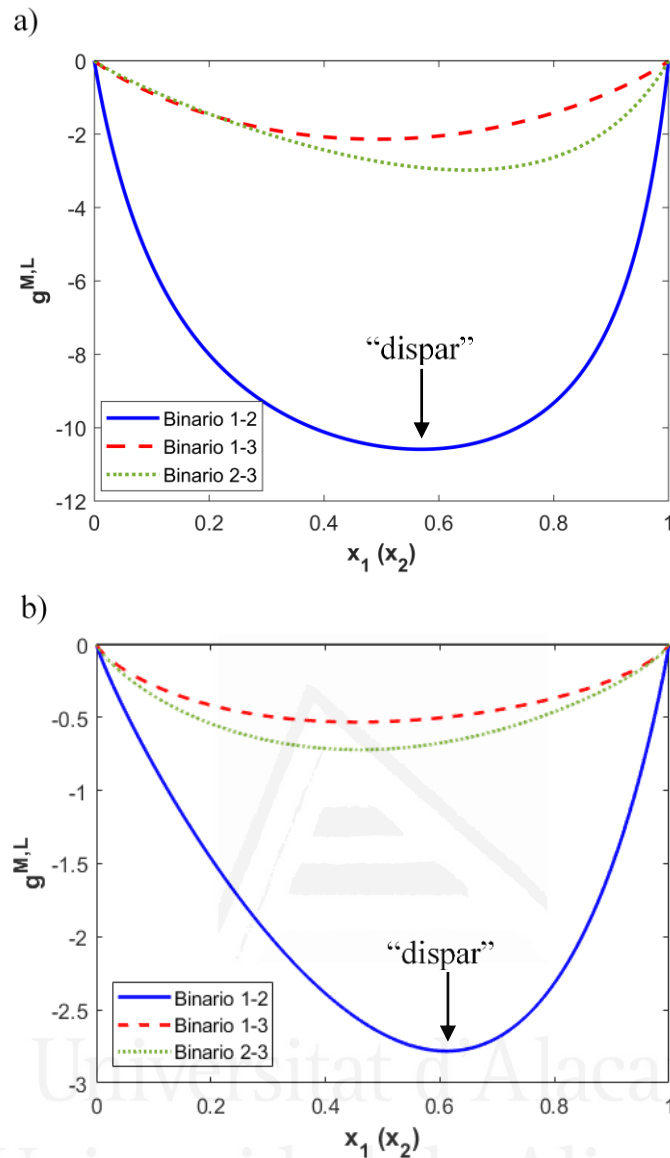


Figura 10.5. Curvas g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para los tres subsistemas binarios incluidos en los sistemas ternarios tipo isla: a) sistema S9, y b) sistema S10. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

La existencia de esta curva binaria de g^M dispar es lo que hace posible la coexistencia de la región ternaria heterogénea con desdoblamiento ELL junto con los tres subsistemas binarios totalmente miscibles. Desde el punto de vista topológico de la función g^M y del criterio de equilibrio de Gibbs de la menor tangente común, esta curva g^M dispar mucho más negativa es la que proporciona la transición convexa/cóncava requerida para la superficie de g^M ternaria cuando se combina con las dos curvas de g^M homogéneas de los otros dos subsistemas binarios. Sin embargo, el resultado es una superficie de g^M con una transición convexa/cóncava muy suave, como puede comprobarse en la Figura 10.3b, que muestra una superficie de g^M extremadamente plana en la región de ELL. Esto es más evidente al inspeccionar cualquier sección (plano

seccional) de la superficie g^M en la dirección de alguna recta de reparto. Como ejemplo, en la Figura 10.6 se han representado las curvas de g^M en la dirección de dos rectas de reparto del sistema tipo isla S9.

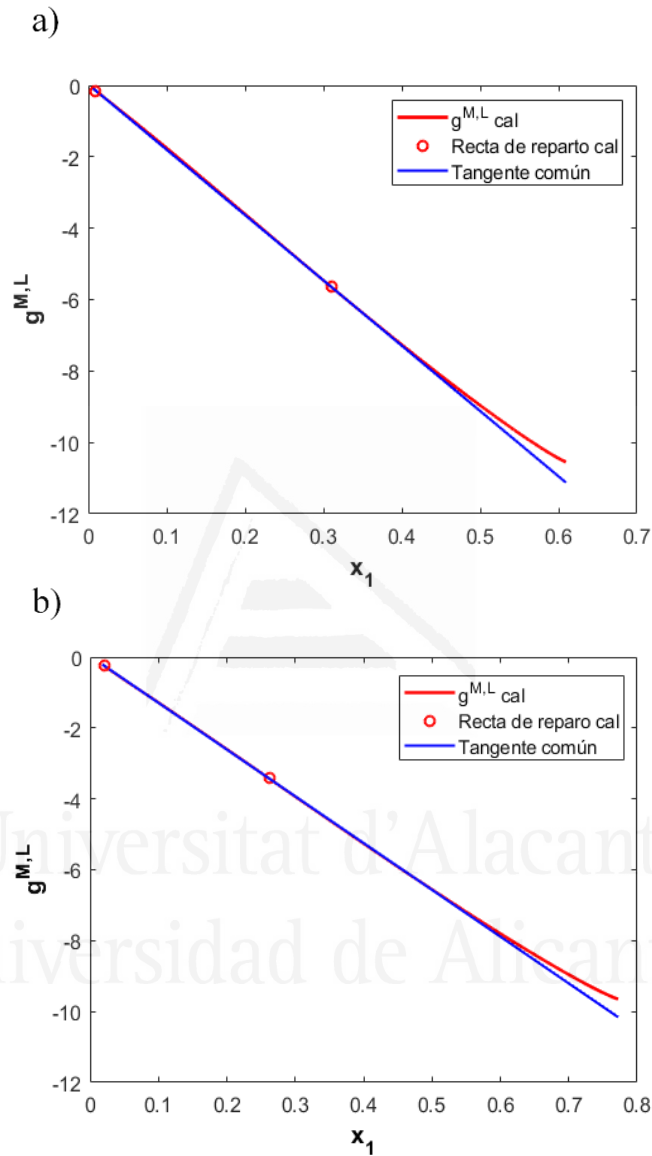


Figura 10.6. Criterio de Gibbs de la menor tangente común para el sistema ternario tipo isla S9. Cortes seccionales de la superficie g^M en la dirección de algunas rectas de reparto: a) 1ª recta de reparto, y b) 3ª recta de reparto. Composiciones en fracciones molares.

Comparando la Figura 10.6 con la Figura 10.4 es posible observar que para el sistema ternario tipo 1 se obtiene una buena definición de la recta tangente común, mientras que para el sistema tipo isla la curva g^M en función de la composición es extremadamente plana entre los puntos de equilibrio, lo que conduce a una alta incertidumbre en la solución de ELL y supone una severa limitación del modelo. Se ha encontrado que esta es una debilidad generalizada de los modelos

de coeficiente de actividad (por ejemplo, NRTL), que dificulta el cálculo numérico de las soluciones de ELL de sistemas ternarios tipo isla porque las tangentes comunes están mal definidas en estos casos, lo que genera incertidumbre. Para otros sistemas (no tipo isla), este problema solo se presenta cuando existen diferencias muy pequeñas de composición entre las fases líquidas en equilibrio, por ejemplo, cerca del punto de pliegue. Sin embargo, para los sistemas tipo isla, este problema está presente en toda la región de ELL (para todas las rectas de reparto). La explicación ya ha sido mencionada: la correlación de los datos de ELL para los sistemas ternarios tipo isla requiere una superficie de g^M con planos tangentes comunes a dos puntos en la región ternaria de composiciones donde se encuentran las rectas de reparto (transición entre convexidad/concavidad en la superficie g^M), mientras que en los límites correspondientes a los tres subsistemas binarios, que son totalmente miscibles, la función g^M no debe presentar ninguna recta tangente común (curvas g^M convexas). Parece que este es un requisito muy exigente para el modelo y la razón por la que la ecuación de NRTL solo puede alcanzar esta condición proporcionando superficies de energía libre de Gibbs de mezcla extremadamente planas. El problema es que estas soluciones conducen a una elevada incertidumbre en los cálculos de ELL porque casi cualquier combinación de dos composiciones proporciona valores extremadamente bajos para la función objetivo de isoactividad $F.E.(a)$, dada por la Ec. (10.4), sin ser una recta de reparto real del sistema. Este es un problema importante que afecta a la posibilidad de correlacionar satisfactoriamente los datos de ELL para los sistemas ternarios tipo isla.

Siguiendo con la validación de los resultados obtenidos, para demostrar que el comportamiento de miscibilidad para todos los subsistemas binarios incluidos en los sistemas ternarios era el requerido (e impuesto) para cada tipo de sistema, se ha representado la segunda derivada de g^M utilizando los parámetros de NRTL obtenidos. La segunda derivada de g^M debe ser positiva en todo el rango de composición para los subsistemas binarios totalmente miscibles, pero si el par es parcialmente miscible, esta curva corta el eje x en dos puntos para los cuales $d^2g^M/dx^2 = 0$. Las Figuras 10.7a y 10.7b muestran el cumplimiento de este test para el binario 2-3 de los sistemas ternarios tipo 1 S3 y S7 (línea azul). Estas representaciones también incluyen la segunda derivada de g^M calculada con los parámetros obtenidos con Aspen Plus [30] (línea roja) y DECHEMA Chemistry Data Series [9] (línea verde). Representaciones similares para todos los sistemas ternarios tipo 1 se han presentado en las Figuras A10.11-A10.18 en el Apéndice A10. Estas figuras muestran que, para los sistemas ternarios tipo 1 presentados en la Tabla 10.1, los parámetros publicados en DECHEMA Chemistry Data Series [9] y los obtenidos en las correlaciones con Aspen Plus [30] (presentados en la Tabla 10.2) también predicen un desdoblamiento de ELL para el par binario 2-3, que ha de ser totalmente miscible, mientras que las correlaciones obtenidas en el presente estudio son consistentes con dicho comportamiento.

En consecuencia, incluso en aquellos casos en los que el punto de pliegue calculado está muy cerca del par 2-3 (S2, S4, S5, S7, S8 y S9), se puede asegurar que los parámetros obtenidos en este estudio son consistentes con la miscibilidad total de esas mezclas.

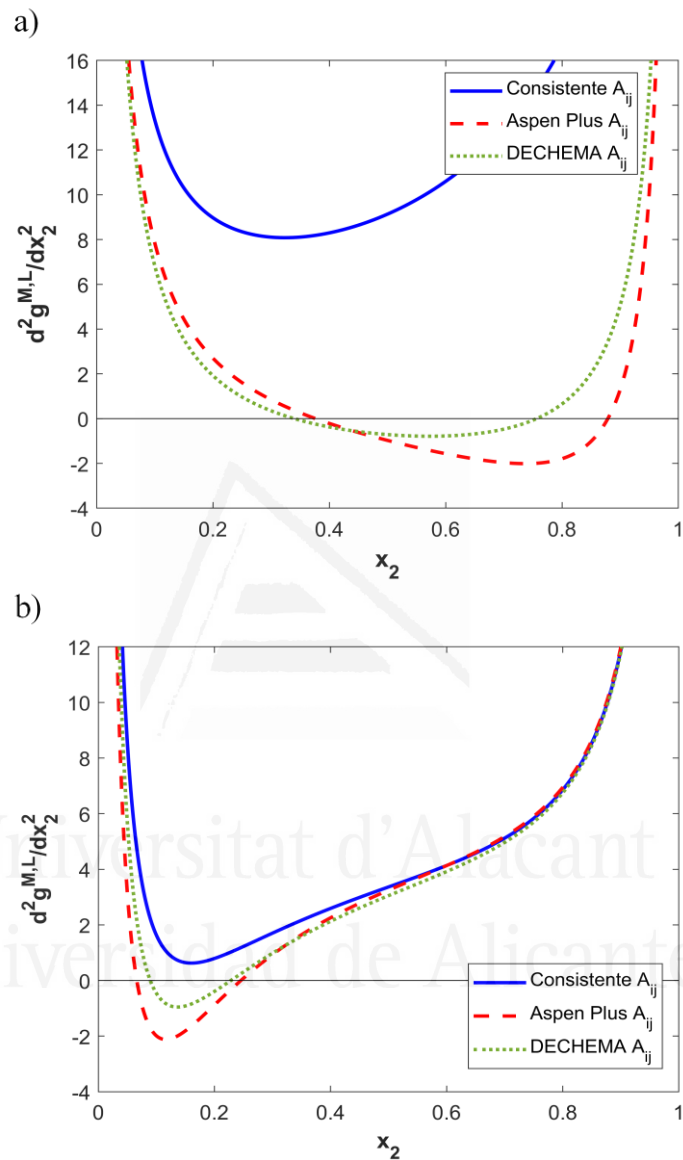


Figura 10.7. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el binario 2-3 incluido en los siguientes sistemas ternarios tipo 1 con el binario 1-3 como único par parcialmente miscible: a) sistema S3, y b) sistema S7. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

Como ejemplo, la Figura 10.8 presenta la comparación del diagrama de equilibrio ternario obtenido para el sistema S1 utilizando los tres métodos de correlación discutidos en este trabajo. La Figura 10.9 muestra el cumplimiento del test de estabilidad basado en la segunda derivada de g^M para los tres subsistemas binarios incluidos en los sistemas ternarios tipo isla S9 y S10

utilizando los parámetros obtenidos en el presente estudio. Las curvas representadas son positivas en todo el intervalo de composición, tal y como exige la miscibilidad total de todos los subsistemas binarios que componen el sistema ternario tipo isla. Tras la validación de los resultados de correlación presentados en la Tabla 10.2, se puede concluir que el uso de restricciones, como la función frontera entre las regiones L y LL (Ec. (10.6)) en el algoritmo de correlación, ha demostrado ser una herramienta útil para reproducir de forma consistente el comportamiento correcto de los sistemas ternarios tipo 1 y tipo isla durante el ajuste de los datos de ELL.

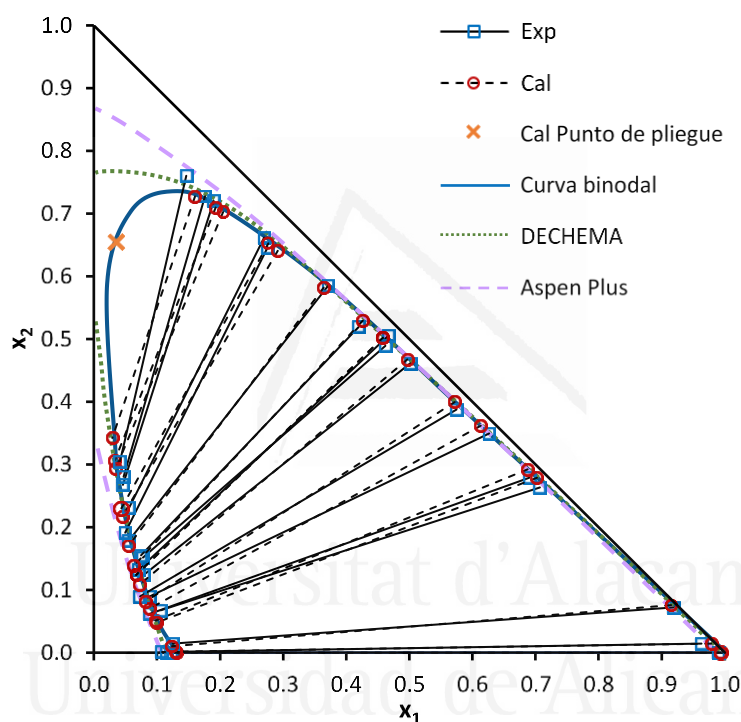


Figura 10.8. Diagrama de equilibrio ternario para el sistema ternario tipo 1 S1. Comparación de los datos experimentales de ELL con los resultados de la correlación (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) obtenidos empleando distintos métodos. Los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con el comportamiento tipo 1 del sistema. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

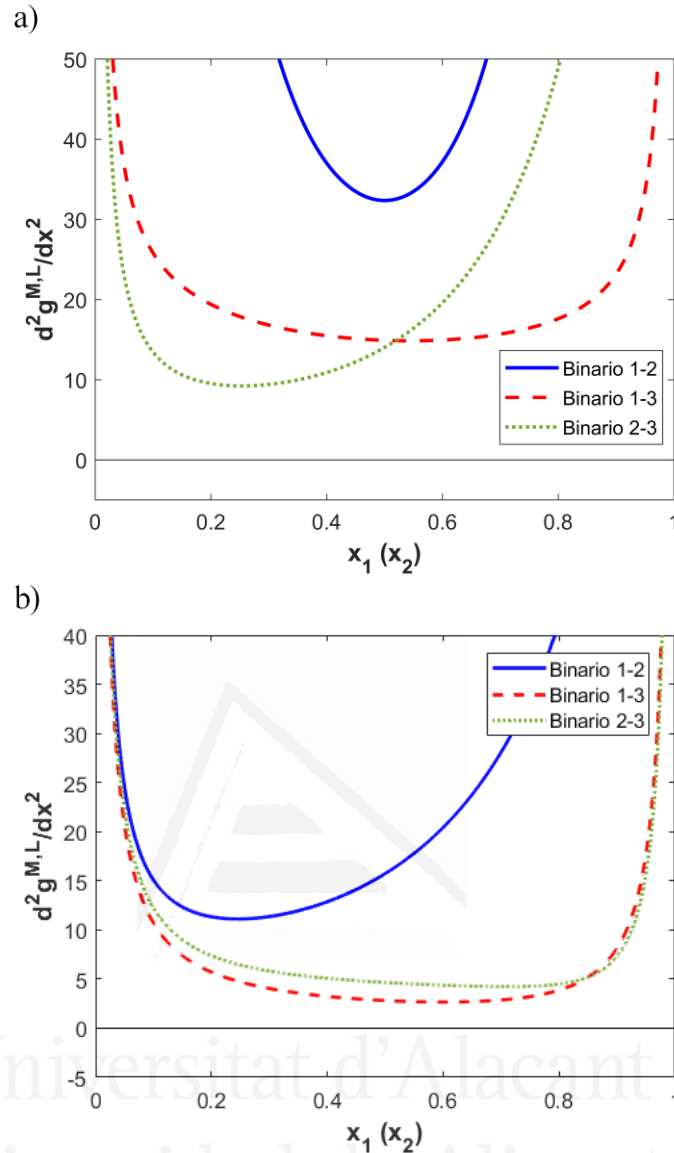


Figura 10.9. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para los siguientes sistemas ternarios tipo isla: a) sistema S9, y b) sistema S10. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

5. CONCLUSIONES

Algunos resultados previos sugieren que en los algoritmos de correlación del ELL se suele asumir erróneamente que la mera ausencia de rectas de reparto en las regiones totalmente miscibles garantiza, por sí misma, la consistencia de los parámetros en dichas regiones. En otras palabras, se da por sentado que los parámetros resultantes de las correlaciones de datos de ELL conducen a la miscibilidad total en las regiones homogéneas, incluidas las de los subsistemas binarios totalmente miscibles. En este estudio se muestra que, en muchas ocasiones, esta suposición conduce a resultados de correlación erróneos con graves consecuencias cuando dichos

parámetros se utilizan para el diseño de equipos. Por lo tanto, debería integrarse en los algoritmos de correlación del ELL un procedimiento para garantizar que los parámetros del modelo, obtenidos por optimización, satisfacen el comportamiento de miscibilidad también en las regiones homogéneas, incluyendo los pares de componentes totalmente miscibles. El uso de la ecuación que, para el modelo de coeficiente de actividad seleccionado, define el límite entre las regiones miscible (L) y parcialmente miscible (LL), ha demostrado ser un procedimiento adecuado para imponer el comportamiento de miscibilidad deseado en el algoritmo de correlación. En este caso, se ha utilizado el modelo de coeficiente de actividad NRTL, pero pueden extrapolarse conclusiones similares para otros modelos de coeficiente de actividad. Los resultados de los ajustes obtenidos han sido, en todos los casos, consistentes con el comportamiento del sistema en todo el intervalo de composiciones. Además, para los sistemas ternarios tipo 1 el modelo NRTL ha proporcionado una muy buena aproximación a los datos experimentales de ELL. Para los sistemas tipo isla seleccionados, los resultados de la correlación con NRTL son consistentes con el comportamiento de miscibilidad, pero para uno de estos dos sistemas la desviación media obtenida ha sido elevada. Asimismo, se ha ilustrado y discutido la existencia de un problema generalizado de incertidumbre en los cálculos de ELL para los sistemas tipo isla. La solución a estos problemas presentes en la correlación de los datos de ELL para los sistemas ternarios tipo isla (a temperatura constante) parece requerir necesariamente la modificación de los modelos de coeficientes de actividad.

6. NOMENCLATURA

A_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (K)
$a_{i,n}$	Actividad del componente i en la recta de reparto n
ELL	Equilibrio líquido-líquido
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
G^M, g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla ($J \cdot mol^{-1}$ y adimensional)
nd	Datos de ELL (rectas de reparto)
NRTL	Modelo NRTL
P	Presión (Pa)
R	Constante de los gases ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
T	Temperatura (K)
$x_{i,n}$	Fracción molar del componente i en la recta de reparto n

Símbolos griegos

α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
σ	Desviación media (%)
τ_{ij}	Parámetro de interacción binaria del modelo NRTL (adimensional)

Superíndices

I, II	Fases líquidas en equilibrio
cal	Calculado
exp	Experimental

Subíndices

i, j, k, r	Componentes
n	Recta de reparto ELL

7. APÉNDICE A10

Este apéndice contiene las referencias originales de los conjuntos de datos de ELL de los sistemas ternarios seleccionados de la colección DECHEMA Chemistry Data Series [9], las composiciones de ELL calculadas para el sistema ternario tipo 1 S1 (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$), los puntos de pliegue calculados por extrapolación para todos los sistemas ternarios seleccionados, las representaciones de los datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para todos los sistemas ternarios listados en la Tabla 10.1, así como el test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M para todos los sistemas ternarios tipo 1 seleccionados. Los parámetros del modelo se encuentran en la Tabla 10.2.

Tabla A10.1. Referencias originales de los conjuntos de datos de ELL de los sistemas ternarios seleccionados, publicados en DECHEMA Chemistry Data Series [9].

Sistema	Referencia
S1	M. Enomoto, M. Uchida, Kagaku Kogaku 35 (1971) 1037.
S2	V. E. Sabinin, N. V. Kiya-Oglu, V. P. Gorichnina, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 43 (1970) 1776.
S3	T. M. Lesteva, S. K. Ogorodnikov, V. I. Morozova, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 39 (1966) 2134.
S4	E. R. Washburn, C. L. Graham, G. B. Arnold, L. F. Transue, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1454.
S5	D. Subba Rao, K. Venkateswara Rao, A. Ravi Prasad, C. Chiranjivi, J. Chem. Eng. Data 24 (1979) 241.
S6	C. Venkata Siva Rama, K. Venkateswara Rao, A. Raviprasad, C. Chiranjivi, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 23.
S7	A. S. Dubovskaya, M. Kh. Karapetyants, Zh. Fiz. Khim. 44 (1970) 2299.
S8	H. Steib, J. Prakt. Chem. 4, 30 (1965) 39.
S9	I. L. Krupatkin, E. P. Rozhentsova, Zh. Fiz. Him. 45 (1971) 556.
S10	T. Wolski, Roczn. Chem. 44 (1970) 2237.

Tabla A10.2. Fracciones molares calculadas para el sistema ternario tipo 1 S1 2-metil-2-buteno (1) + 2-metil-1,3-butadieno (2) + dimetilsulfóxido (3) a 30 °C con el modelo NRTL ($\alpha_{ij} = 0.2$). Parámetros (S1^a) en la Tabla 10.2.

Fase I			Fase II		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0.99339	0.00000	0.00661	0.13154	0.00000	0.86846
0.99339	0.00000	0.00661	0.13153	0.00000	0.86847
0.97840	0.01457	0.00703	0.12989	0.00157	0.86854
0.91492	0.07607	0.00901	0.12378	0.01016	0.86606
0.68769	0.29237	0.01994	0.09749	0.05111	0.85140
0.70233	0.27866	0.01901	0.09948	0.04800	0.85252
0.61315	0.36161	0.02523	0.08798	0.07020	0.84182
0.57195	0.39939	0.02865	0.08237	0.08206	0.83557
0.49673	0.46731	0.03596	0.07236	0.10817	0.81948
0.45810	0.50152	0.04039	0.06705	0.12363	0.80932
0.45774	0.50185	0.04041	0.06717	0.12415	0.80868
0.42598	0.52956	0.04447	0.06281	0.13827	0.79892
0.36416	0.58216	0.05368	0.05448	0.17029	0.77524
0.29165	0.64062	0.06772	0.04486	0.21690	0.73824
0.27648	0.65241	0.07110	0.04352	0.22993	0.72655
0.20490	0.70264	0.09246	0.03461	0.29378	0.67161
0.19314	0.70990	0.09696	0.03333	0.30654	0.66013
0.16041	0.72730	0.11229	0.02891	0.34229	0.62880

Tabla A10.3. Puntos de pliegue calculados por extrapolación para todos los sistemas ternarios presentados en la Tabla 10.1. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

Nº sistema	x_1^{cal}	x_2^{cal}	x_3^{cal}
S1	0.0350	0.6550	0.3100
S2	0.0055	0.2240	0.7705
S3	0.0310	0.7670	0.2020
S4	0.0019	0.6400	0.3582
S5	0.0010	0.4250	0.5740
S6	0.0378	0.5900	0.3722
S7	0.0060	0.1670	0.8270
S8	0.0075	0.3300	0.6625
S9	0.0010	0.0084	0.9906
	0.1194	0.0051	0.8755
S10	0.3170	0.2460	0.4370
	0.6790	0.0280	0.2930

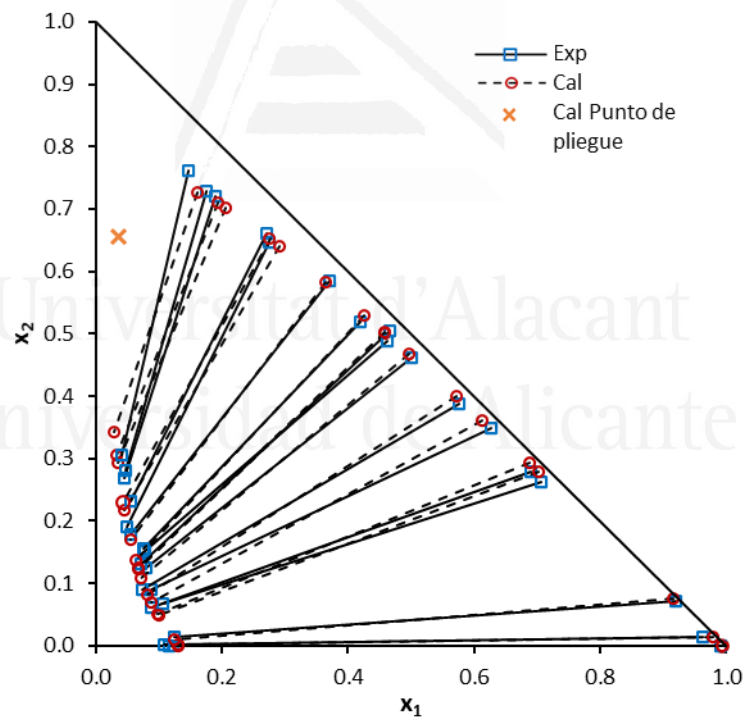


Figura A10.1. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S1. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

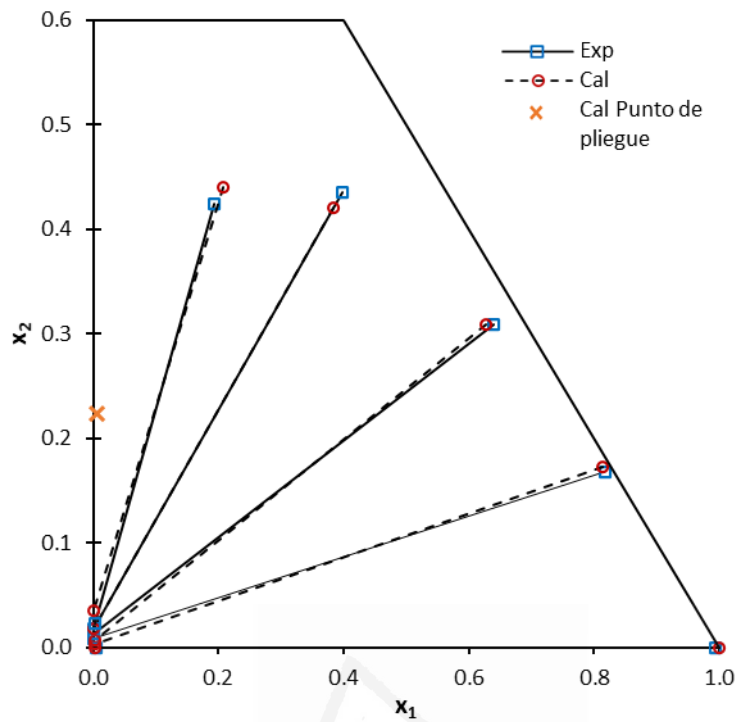


Figura A10.2. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S2. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

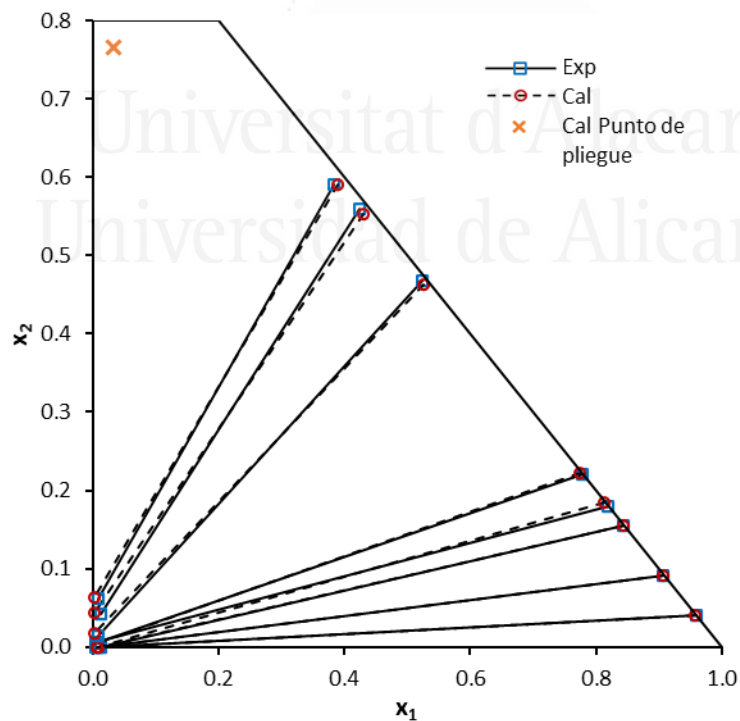


Figura A10.3. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S3. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

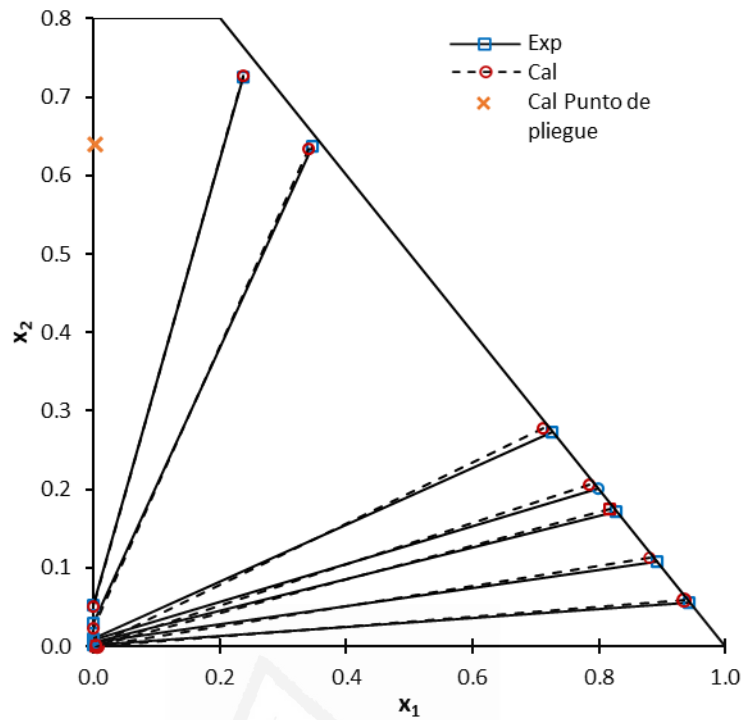


Figura A10.4. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S4. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

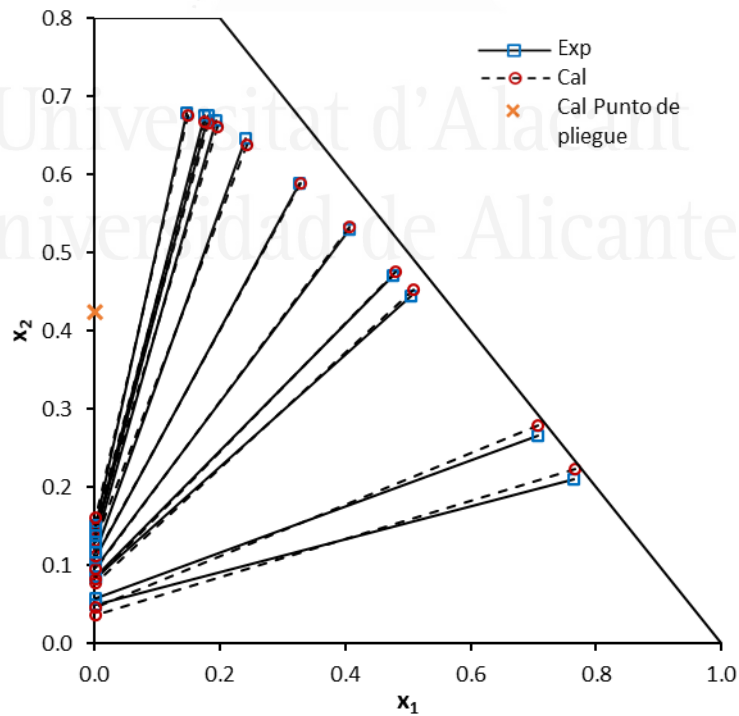


Figura A10.5. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S5. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

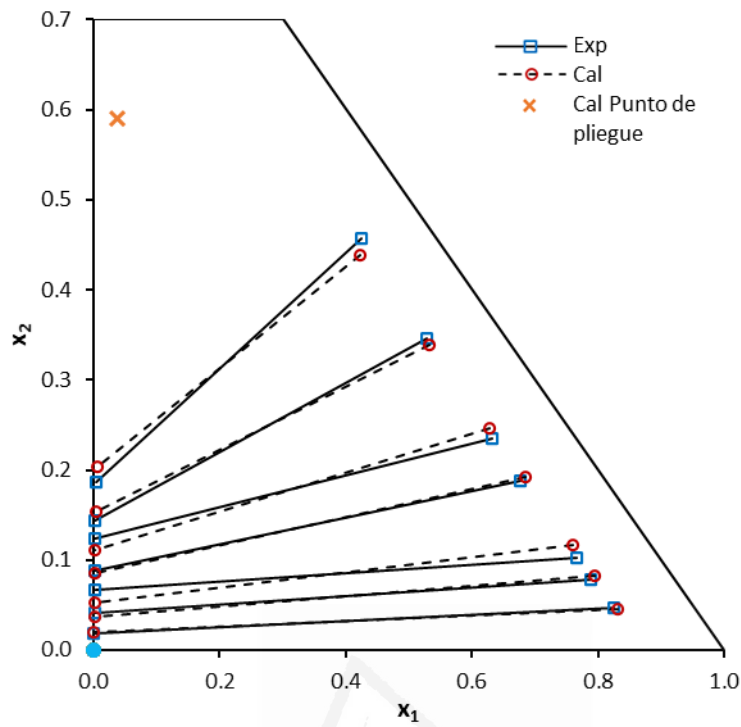


Figura A10.6. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S6. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

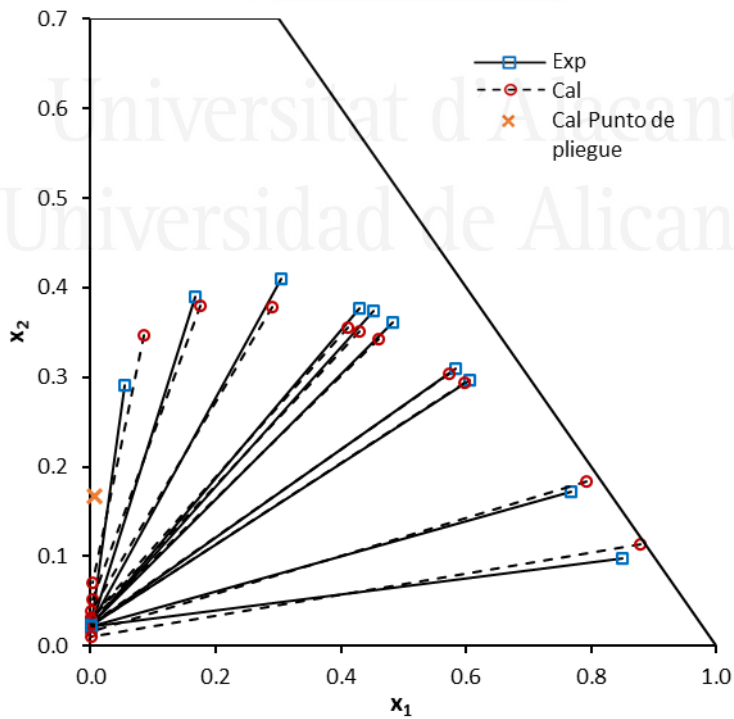


Figura A10.7. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S7. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

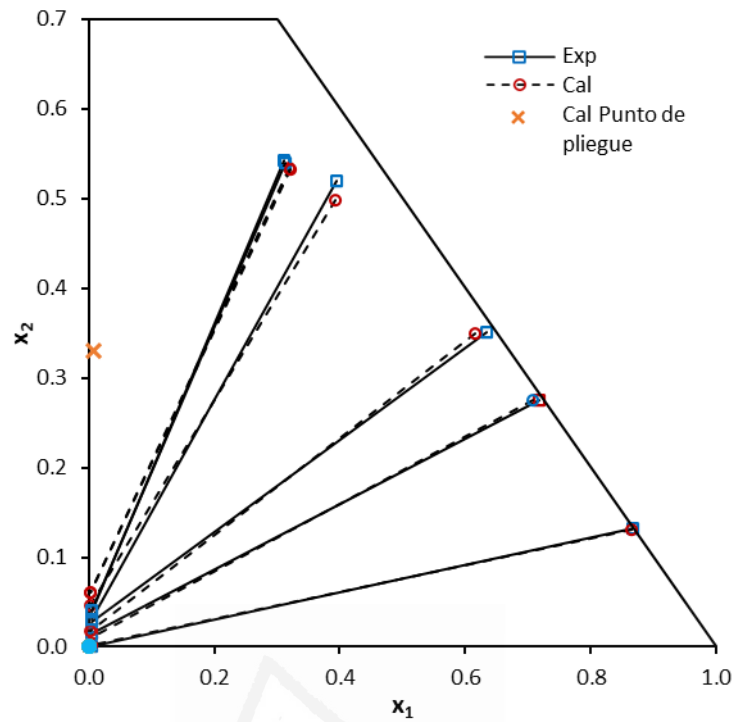


Figura A10.8. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S8. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

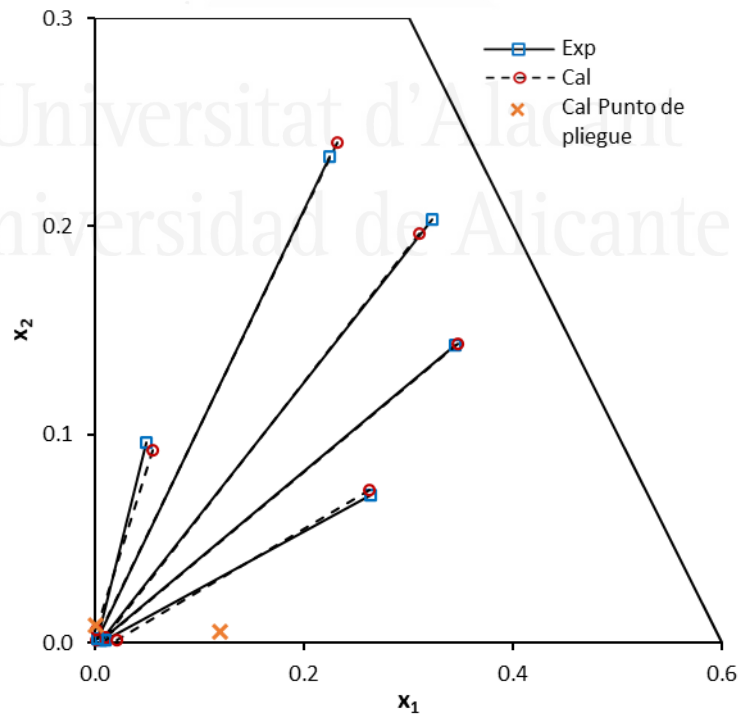


Figura A10.9. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo 1 S9. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

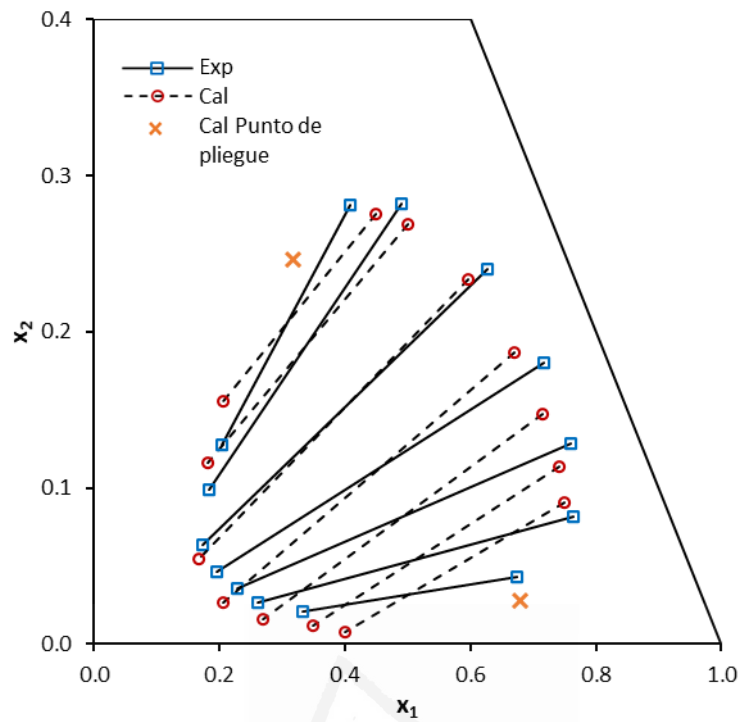


Figura A10.10. Datos de ELL experimentales y calculados (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el sistema ternario tipo isla S10. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

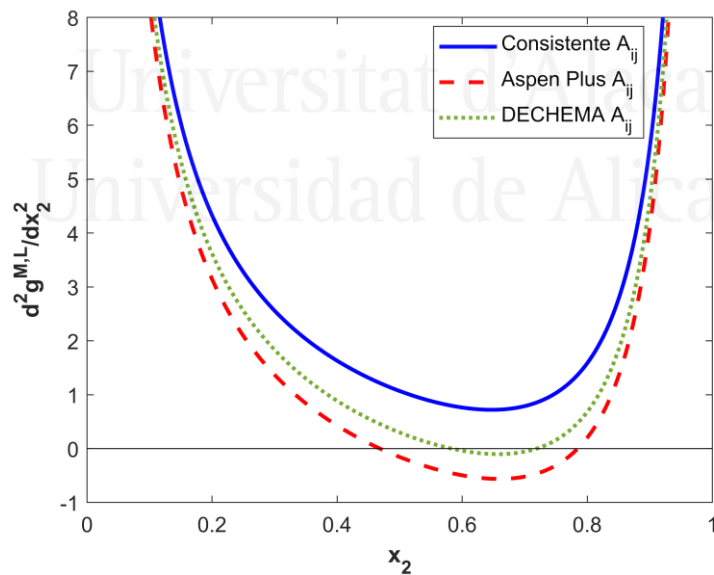


Figura A10.11. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S1. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

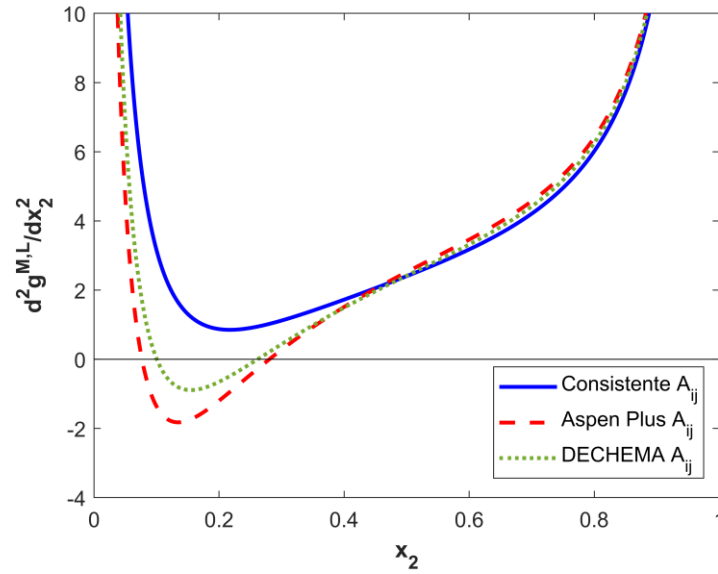


Figura A10.12. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S2. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

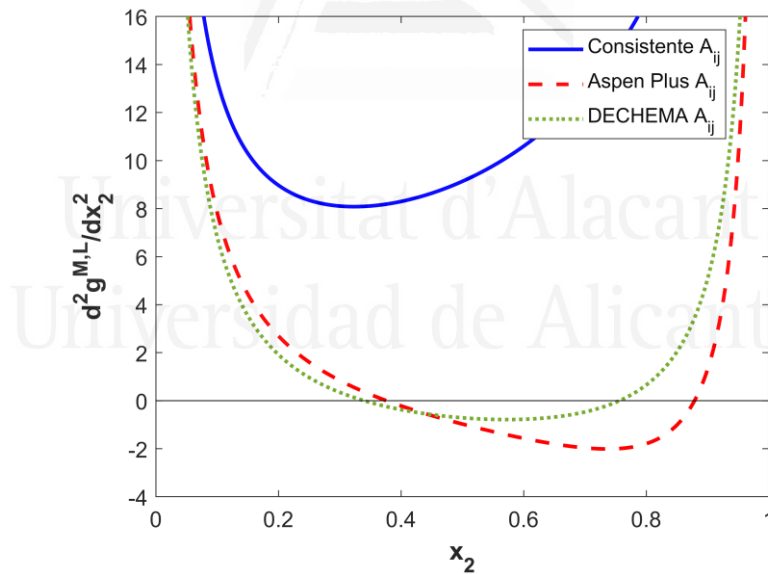


Figura A10.13. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S3. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

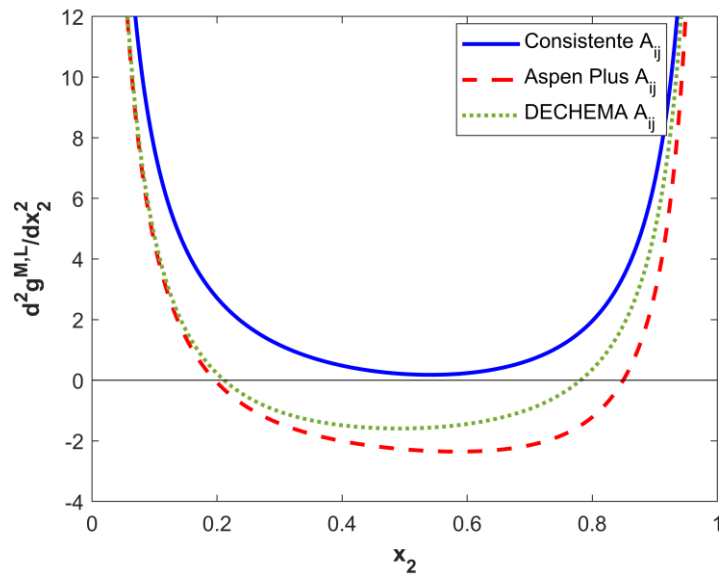


Figura A10.14. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S4. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

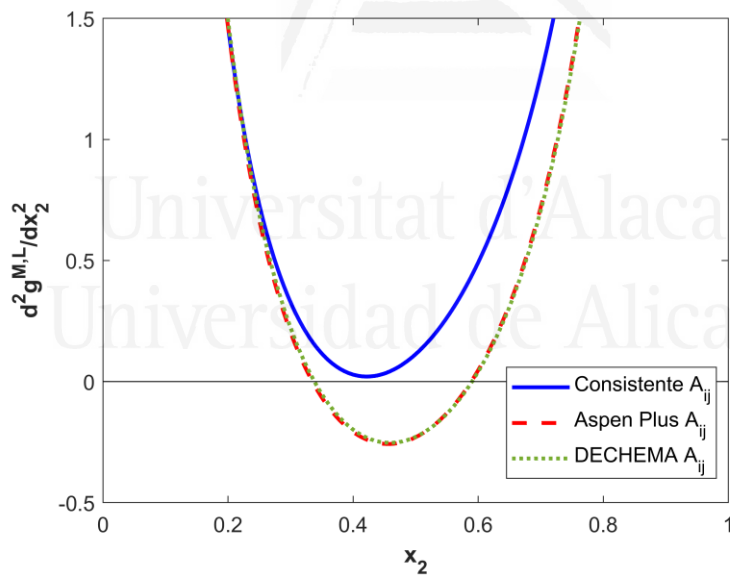


Figura A10.15. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S5. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

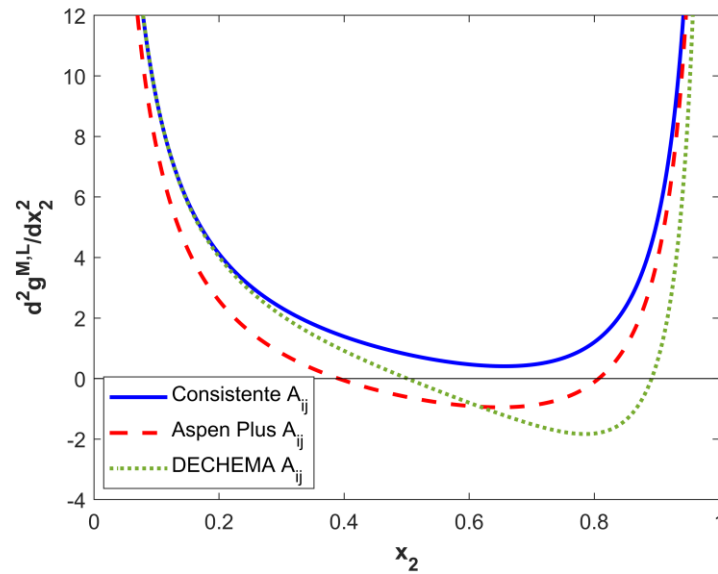


Figura A10.16. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S6. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

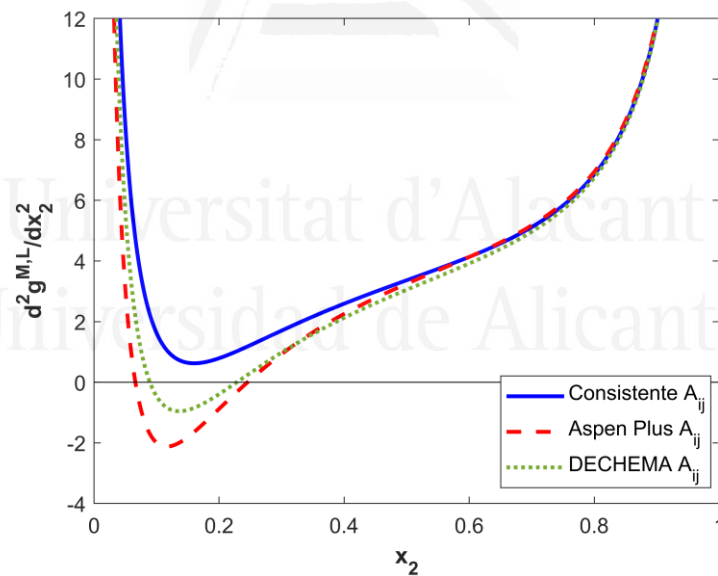


Figura A10.17. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S7. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.

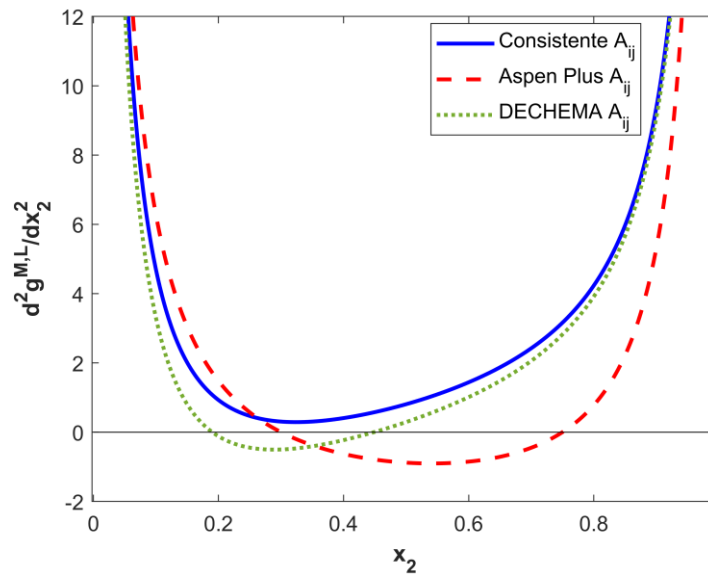


Figura A10.18. Test de estabilidad basado en el signo de la segunda derivada de g^M (NRTL, $\alpha_{ij} = 0.2$) para el subsistema binario 2-3 incluido en el sistema ternario tipo 1 S8. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 10.2.



Universitat d'Alacant
 Universidad de Alicante

CAPÍTULO 11. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELLSSh DE SISTEMAS TERNARIOS ATPS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN SIMULTÁNEA DEL ELLSh DE SISTEMAS TERNARIOS ATPS

1. INTRODUCCIÓN

El interés de los sistemas ATPS (*Aqueous Two-Phase Systems*) radica en el rango de concentraciones y condiciones en las que una baja cantidad de productos químicos da lugar a dos fases acuosas en equilibrio, como indica su nombre. Tradicionalmente, se han utilizado dos polímeros o un polímero y una sal como agentes formadores de fase para generar fases acuosas inmiscibles en equilibrio [103]. Pero hoy en día, se ha propuesto una gran variedad de productos químicos como agentes formadores de fase, incluyendo pequeñas moléculas orgánicas, azúcares, tensioactivos, líquidos iónicos, etc. [104–108].

Cuando una sal es uno de los componentes formadores de fase, el comportamiento global de equilibrio entre fases del sistema incluye la presencia de sólidos, ya sean anhidros (S) o hidratados (Sh), en equilibrio con las fases líquidas. La Figura 11.1 muestra una representación general de un ATPS formado por agua + alcohol + sal en el que se han considerado todas las posibles regiones de equilibrio. La práctica habitual en este tipo de sistemas es determinar los datos de equilibrio exclusivamente en la región de ELL, e incluso en un intervalo de composiciones limitado dentro de dicha región que pueda resultar de interés para una aplicación concreta. Además, el tratamiento de los datos se limita con frecuencia a la aplicación de modelos empíricos o semiempíricos, como las ecuaciones de Merchuck o Guan y col. [109,110]. Esta práctica generalizada de determinar y correlacionar los datos de equilibrio solo en la región de ELL proporciona un conocimiento parcial del comportamiento de fases del sistema y el conjunto de parámetros del modelo obtenidos con estos datos tiene una utilidad limitada. Por lo tanto, si estos parámetros del modelo se incluyeran en un *software* convencional para la simulación de procesos químicos, la extrapolación fuera de los márgenes donde se han obtenido estos parámetros podría proporcionar cálculos de equilibrio entre fases erróneos. Para obtener parámetros útiles para cualquier cálculo de equilibrio, no únicamente para la región ternaria de ELL, se requiere una correlación más rigurosa. La correlación simultánea (con un único conjunto de parámetros) del comportamiento de equilibrio de fases global del sistema requiere datos distribuidos homogéneamente en todas las regiones de equilibrio (a la temperatura y presión establecidas). Esto significa que los parámetros deben satisfacer las condiciones de equilibrio no solamente en la región de ELL, sino también en todas las regiones líquido-sólido (LS) y líquido-

líquido-sólido (LLS) existentes, incluyendo la posible presencia de sal anhidra (S) e hidratada (Sh): ELS_h, ELLS_h, ELSS_h, etc.

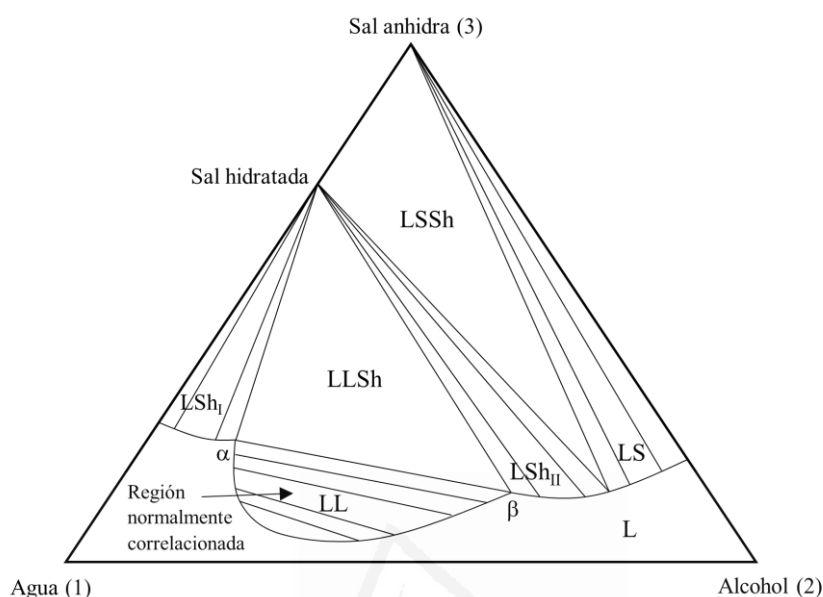


Figura 11.1. Representación esquemática de las regiones de equilibrio para un sistema ternario formado por agua (1) + alcohol (2) + sal (3).

2. SISTEMAS SELECCIONADOS

Se han seleccionado los datos de equilibrio (ELL, ELS_h, ELS, ELLS_h y ELSS_h) de los sistemas ternarios agua + etanol + tartrato dipotásico y agua + 1-propanol + tartrato dipotásico medidos a presión atmosférica y a varias temperaturas: 288.15, 298.15 y 308.15 K [111]. Estos sistemas se han utilizado como caso de estudio para analizar las ventajas e inconvenientes de llevar a cabo una correlación parcial (únicamente datos de ELL) frente a la correlación completa considerando todas las regiones de equilibrio entre fases involucradas. Con este objetivo, se ha seleccionado el modelo NRTL [18], representativo de los modelos de coeficiente de actividad. Estudios futuros podrían considerar el uso de modelos más avanzados, como ePC-SAFT o eCOSMO-RS, que ya han demostrado su utilidad en la modelización del efecto de la sal en el ELL [112,113].

En las Tablas 11.1 y 11.2 se muestran los datos experimentales de todas las regiones de equilibrio de los sistemas ternarios ATPS agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) y agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) [111]. En ambos sistemas, las regiones LS y LSh cercanas a los subsistemas binarios alcohol + sal y agua + sal, respectivamente, son muy pequeñas. Como se ya se ha comentado en algún capítulo previo, la determinación experimental de estos datos de equilibrio no ha formado parte del presente trabajo de tesis, sino que ha sido realizada por el

grupo de investigación *Procesos de Separación Sostenible* (EQUIFASE) de la Universidad de Santiago de Compostela (en concreto por M. González-Amado, O. Rodríguez y A. Soto). Sin embargo, se ha considerado conveniente reproducir dichos datos en la presente memoria, ya que son la base del tratamiento teórico aplicado.

Tabla 11.1. Datos de equilibrio experimentales para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) determinados a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa [111]. Composiciones en fracciones molares.

T (K)	Región	x_1^α	x_2^α	x_3^α	x_1^β	x_2^β	x_3^β	x_1^γ	x_2^γ	x_3^γ	
288.15	LL	0.896	0.014	0.090	0.533	0.465	0.002				
		0.902	0.030	0.068	0.670	0.327	0.003				
		0.903	0.033	0.064	0.694	0.302	0.004				
		0.903	0.039	0.058	0.725	0.270	0.005				
		0.899	0.048	0.053	0.758	0.235	0.007				
		0.895	0.059	0.046	0.788	0.202	0.010				
		0.888	0.073	0.040	0.813	0.172	0.015				
	LLSh	0.893	0.012	0.095	0.513	0.485	0.002	0.333	0.000	0.667	
	LSh _I	0.900	0.000	0.100				0.333	0.000	0.667	
	LSh _{II}	0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667	
	LS	0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000	
	298.15	LL	0.898	0.015	0.087	0.529	0.469	0.002			
			0.903	0.032	0.065	0.653	0.344	0.003			
0.906			0.034	0.060	0.680	0.317	0.003				
0.904			0.041	0.055	0.709	0.286	0.005				
0.899			0.051	0.050	0.739	0.255	0.006				
0.897			0.059	0.044	0.769	0.223	0.008				
0.889			0.071	0.040	0.789	0.199	0.012				
LLSh		0.891	0.012	0.097	0.476	0.522	0.002	0.333	0.000	0.667	
LSh _I		0.898	0.000	0.102				0.333	0.000	0.667	
LSh _{II}		0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667	
LS		0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000	
308.15		LL	0.898	0.016	0.086	0.502	0.496	0.002			
			0.902	0.033	0.065	0.631	0.367	0.002			
	0.904		0.038	0.058	0.662	0.334	0.004				
	0.901		0.045	0.054	0.686	0.310	0.004				
	0.900		0.051	0.049	0.714	0.280	0.006				
	0.894		0.062	0.044	0.741	0.251	0.008				
	0.890		0.070	0.040	0.758	0.233	0.009				
	LLSh	0.889	0.009	0.102	0.438	0.560	0.002	0.333	0.000	0.667	
	LSh _I	0.894	0.000	0.106				0.333	0.000	0.667	
	LSh _{II}	0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667	
	LS	0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000	

Tabla 11.2. Datos de equilibrio experimentales para el sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) determinados a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa [111]. Composiciones en fracciones molares.

T (K)	Región	x_1^α	x_2^α	x_3^α	x_1^β	x_2^β	x_3^β	x_1^γ	x_2^γ	x_3^γ
288.15	LL	0.916	0.000	0.084	0.349	0.648	0.003			
		0,924	0,002	0,074	0.387	0.611	0.002			
		0.938	0.010	0.052	0.474	0.524	0.002			
		0.948	0.014	0.038	0.569	0.430	0.001			
		0.950	0.022	0.028	0.601	0.398	0.001			
		0.948	0.028	0.023	0.642	0.357	0.001			
	LLSh	0.896	0.000	0.104	0.324	0.674	0.002	0.333	0.000	0.667
	LSh _I	0.896	0.000	0.104				0.333	0.000	0.667
	LSh _{II}	0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667
	LS	0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000
298.15	LL	0.903	0.001	0.096	0.309	0.689	0.002			
		0.925	0.001	0.074	0.378	0.620	0.002			
		0.938	0.009	0.053	0.465	0.533	0.002			
		0.947	0.013	0.040	0.517	0.481	0.002			
		0.949	0.019	0.032	0.565	0.433	0.002			
		0.949	0.026	0.025	0.615	0.384	0.001			
	LLSh	0.892	0.000	0.108	0.294	0.703	0.003	0.333	0.000	0.667
	LSh _I	0.892	0.000	0.108				0.333	0.000	0.667
	LSh _{II}	0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667
	LS	0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000
308.15	LL	0.911	0.000	0.089	0.341	0.657	0.002			
		0.928	0.000	0.072	0.385	0.613	0.002			
		0.940	0.008	0.051	0.469	0.530	0.001			
		0.948	0.013	0.039	0.520	0.479	0.001			
		0.951	0.019	0.030	0.565	0.434	0.001			
		0.952	0.023	0.025	0.592	0.407	0.001			
	LLSh	0.889	0.000	0.111	0.305	0.693	0.002	0.333	0.000	0.667
	LSh _I	0.889	0.000	0.111				0.333	0.000	0.667
	LSh _{II}	0.001	0.998	0.001				0.333	0.000	0.667
	LS	0.000	1.000	0.000				0.000	0.000	1.000

3. TRATAMIENTO DE DATOS

Para la correlación de los datos de equilibrio, se ha aplicado el criterio de equilibrio de Gibbs de la tangente común, considerando la posible existencia de fases líquidas y sólidas. Este procedimiento resuelve simultáneamente las derivadas ortogonales, las ecuaciones de los planos tangentes y los balances de materia, como ya se explicó en un trabajo anterior [114].

En la región LL, una mezcla ternaria con dos fases líquidas α y β en equilibrio (recta de reparto) está definida por la ecuación del plano tangente común (Ec. (11.1)):

$$F_1 \equiv (g^\beta - g^\alpha) - (x_1^\beta - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^{\alpha \circ \beta} - (x_2^\beta - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^{\alpha \circ \beta} = 0 \quad (11.1)$$

donde g hace referencia a la energía libre de Gibbs de mezcla molar adimensional ($g = G/RT$), y x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2, respectivamente. Además, se deben cumplir las siguientes condiciones:

$$F_2 \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\beta = 0 \quad (11.2)$$

$$F_3 \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha - \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\beta = 0 \quad (11.3)$$

En las regiones LS y LSh, una mezcla ternaria constituida por una fase líquida (α) en equilibrio con un sólido está definida por un plano tangente a la superficie de g en la composición de equilibrio del líquido x_i^α , que también incluye el valor de la energía libre de Gibbs del el sólido g^* (g^S o g^{Sh}), según la Ec. (11.4):

$$F_4 \equiv (g^* - g^\alpha) - (x_1^* - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - (x_2^* - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha = 0 \quad (11.4)$$

En la región LLSh, el plano tangente a la superficie de g en las dos fases líquidas (α y β) también contiene el punto correspondiente a la energía del sólido hidratado (g^{Sh}) (Ecs. (11.5)-(11.8)):

$$F_5 \equiv (g^\beta - g^\alpha) - (x_1^\beta - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^{\alpha \circ \beta} - (x_2^\beta - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^{\alpha \circ \beta} = 0 \quad (11.5)$$

$$F_6 \equiv (g^{Sh} - g^\alpha) - (x_1^{Sh} - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - (x_2^{Sh} - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha = 0 \quad (11.6)$$

$$F_7 \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\beta = 0 \quad (11.7)$$

$$F_8 \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha - \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\beta = 0 \quad (11.8)$$

Finalmente, en la región LSSh, el plano que contiene a los puntos representativos de g^S y g^{Sh} debe ser tangente a la superficie de g en la composición de la fase líquida x_i^α , según las Ecs. (11.9)-(11.10):

$$F_9 \equiv (g^S - g^\alpha) - (x_1^S - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - (x_2^S - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha = 0 \quad (11.9)$$

$$F_{10} \equiv (g^{Sh} - g^\alpha) - (x_1^{Sh} - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2}^\alpha - (x_2^{Sh} - x_2^\alpha) \left(\frac{\partial g}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1}^\alpha \quad (11.10)$$

Para la correlación de los datos de equilibrio se ha utilizado el modelo NRTL. En un trabajo anterior [11] se comprobó que, en la práctica, el uso del modelo eNRTL no mejoraba de forma apreciable los resultados obtenidos utilizando el modelo NRTL en las correlaciones de datos de ELL en presencia de sales. Por esta razón, se ha elegido un modelo muy extendido y simple, como NRTL, para correlacionar los datos de equilibrio de ambos sistemas ternarios a 288.15, 298.15 y 308.15 K (considerando todas las regiones de equilibrio implicadas). En todos los casos, el parámetro de ordenación α_{ij} se ha optimizado durante el proceso de correlación porque el uso de un valor constante de 0.2 o 0.3, recomendado en algunos casos para sistemas más simples, proporciona para estos sistemas ATPS resultados de correlación pobres.

Para llevar a cabo la correlación simultánea de los datos de equilibrio a todas las temperaturas para cada sistema ternario, se ha considerado la dependencia con la temperatura de los parámetros de ajuste del modelo NRTL de acuerdo con la Ec. (11.11):

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T \quad (11.11)$$

donde a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} y d_{ij} son los parámetros del modelo y T es la temperatura (K).

La optimización de los parámetros del modelo NRTL se ha llevado a cabo utilizando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No Lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) para minimizar la función objetivo ($F.O.$) definida en la Ec. (11.12) junto con el cumplimiento de todas las condiciones de equilibrio dadas en las Ecs. (11.1)-(11.10):

$$F.O.(x) = \min \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 (x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal})^2 \quad \text{sujeta a} \quad \sum_{r=1}^{10} (F_r)^2 < \varepsilon \quad (11.12)$$

Esta función objetivo incluye la comparación entre las fracciones molares (x_i) experimentales (exp) y las calculadas (cal) para todos los componentes i en las fases líquidas en equilibrio tanto con otras fases líquidas (recta de reparto n) o sólidas. nd es el número total de datos de equilibrio

de la fase líquida y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de las condiciones de equilibrio basadas en el criterio de Gibbs del menor plano tangente.

Un problema importante en la correlación de este tipo de sistemas suele aparecer cuando no se incluye ninguna restricción durante el proceso de ajuste. El subsistema binario 1-2 (Figura 11.1) tiende fácilmente a desdoblarse en ELL, proporcionando un resultado inconsistente. Esto se debe a la proximidad de la región de ELL a este subsistema binario (agua + alcohol, en este caso). Esta cuestión ha sido estudiada anteriormente [27,41,102,115]. Por tanto, para garantizar la miscibilidad del subsistema binario agua + alcohol, se han de definir nuevas restricciones. Marcilla y col. [41] definieron matemáticamente la frontera $\tau_{ji} = f(\tau_{ij})$ entre las regiones miscible (L) y parcialmente miscible (LL) para los parámetros adimensionales del modelo NRTL (τ_{ij} y τ_{ji}) y $\alpha_{ij} = 0.2$. Esta definición de frontera entre ambas regiones viene dada por las Ecs. (11.13)-(11.15):

$$\tau_{ij} < -3 \quad \tau_{ji}^F = -1.833\tau_{ij} + 1.423 \quad (11.13)$$

$$-3 < \tau_{ij} < 7 \quad \tau_{ji}^F = -4.191 \cdot 10^{-3} \tau_{ij}^3 + 9.089 \cdot 10^{-2} \tau_{ij}^2 - 1.206 \tau_{ij} + 2.481 \quad (11.14)$$

$$\tau_{ij} > 7 \quad \tau_{ji}^F = -0.545\tau_{ij} + 0.7758 \quad (11.15)$$

El par i - j es totalmente miscible para $\tau_{ji} < \tau_{ji}^F$ y desdobra en ELL para $\tau_{ji} > \tau_{ji}^F$. Estas restricciones dependen del valor del parámetro de ordenación (α_{ij}). Sin embargo, la representación de τ_{ji} frente a τ_{ij} para diferentes valores de α_{ij} ha mostrado que la variación de la frontera no es muy significativa y puede tomarse como aproximación. Los resultados de las correlaciones se han obtenido empleando este tipo de restricciones y han resultado consistentes con el comportamiento real de miscibilidad total del subsistema binario agua + alcohol.

4. RESULTADOS

El tratamiento de datos requiere conocer los valores de g^S y g^{Sh} para el sólido anhidro e hidratado, respectivamente. Estos valores pueden obtenerse como un cambio en el potencial químico desde el líquido puro (estado de referencia) hasta la sal sólida pura en las condiciones de P y T , usando un ciclo termodinámico [13]:

$$g^* = \frac{\Delta\mu_i^*}{RT} = \frac{\Delta h_f}{RT_f} \left(1 - \frac{T_f}{T} \right) + \frac{1}{RT} \int_T^{T_f} \Delta C_p dT - \frac{1}{R} \int_T^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (11.16)$$

Donde μ^* es el potencial químico del sólido, Δh_f es la entalpía de fusión a la temperatura de fusión normal, ΔC_p es la diferencia entre las capacidades caloríficas del líquido y del sólido, y T_f es el punto de fusión normal. Sin embargo, la Ec. (11.16) requiere conocer algunas propiedades físicas del tartrato dipotásico anhidro y hemihidrato que no están disponibles en la bibliografía o son difíciles, incluso imposibles, de medir debido a la descomposición de la sal. Considerando esta limitación, g^S y g^{Sh} han sido considerados parámetros de correlación.

4.1. Correlación individual a cada temperatura

En las Tablas 11.3 y 11.4 se presentan los parámetros de interacción binaria (J/mol) obtenidos con el modelo NRTL en la correlación de todos los datos de equilibrio de los sistemas ternarios agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) y agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3), respectivamente, a 288.15, 298.15 y 308.15 K y presión atmosférica. Estas tablas también incluyen los valores de energía libre de Gibbs del sólido anhidro (g^S) e hidratado (g^{Sh}), optimizados durante el proceso de correlación, los valores de la función objetivo (Ec. (11.12)) y las desviaciones medias entre las fracciones molares experimentales y las calculadas utilizando la Ec. (11.17):

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_{i,n}^{\alpha,exp} - x_{i,n}^{\alpha,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{\beta,exp} - x_{i,n}^{\beta,cal} \right)^2 \right]}{6 \cdot nd}} \quad (11.17)$$

Las Figuras 11.2 y 11.3 muestran, para cada sistema ternario, la comparación entre los datos experimentales y calculados a 288.15 K. Se han obtenido representaciones similares para el resto de temperaturas. En las Figuras 11.4 y 11.5 se ha realizado una ampliación para visualizar mejor la región de ELL a 288.15, 298.15 y 308.15 K. Se puede observar que el ajuste simultáneo de todas las regiones de equilibrio permite una representación aceptable de la región ELL, teniendo en cuenta la dificultad adicional que supone.

Las desviaciones medias entre las fracciones molares experimentales y las calculadas son significativamente mayores para el sistema que contiene 1-propanol que las obtenidas para el etanol. Estos valores son 3.23, 3.72 y 4.87% a 288.15, 298.15 y 308.15 K, respectivamente, mientras que fueron inferiores a 1 en todos los casos para el etanol. La forma del diagrama de fases del sistema que incluye 1-propanol (Figura 11.3) causaría dificultades para ajustar los datos con cualquier modelo particular. La razón es la proximidad entre la región ternaria de ELL y la región binaria totalmente miscible de agua + 1-propanol. En ambos casos, con etanol o 1-propanol, los valores de g^* aumentan con la temperatura, siendo los valores de la sal hidratada (g^{Sh}) inferiores a los de la anhidra (g^S).

Tabla 11.3. Resultados de la correlación de todos los datos de equilibrio mostrados en la Tabla 11.1 del sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, energía del sólido anhidro (g^S) e hidratado (g^{Sh}), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

T (K)	i	j	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	g^S	g^{Sh}	$F.O.$	σ (%)
288.15	1	2	5083.09	-3323.41	0.4818	-1.066	-6.315	0.0033	0.63
	1	3	16526.4	-8372.56	0.5716				
	2	3	4175.42	21578.3	0.1045				
298.15	1	2	5472.70	-3293.47	0.4155	-1.020	-5.794	0.0022	0.52
	1	3	15879.8	-7674.96	0.6713				
	2	3	4218.63	22507.9	0.1076				
308.15	1	2	4742.60	-2219.63	0.5544	-0.801	-5.358	0.0036	0.66
	1	3	15069.1	-7516.44	0.6755				
	2	3	4325.87	23142.7	0.1002				

Tabla 11.4. Resultados de la correlación de todos los datos de equilibrio mostrados en la Tabla 11.2 del sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, energía del sólido anhidro (g^S) e hidratado (g^{Sh}), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

T (K)	i	j	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	g^S	g^{Sh}	$F.O.$	σ (%)
288.15	1	2	9019.40	-11758.0	0.7829	-0.293	-3.803	0.0814	3.23
	1	3	5094.11	-13861.4	0.9900				
	2	3	11569.8	20910.3	0.0825				
298.15	1	2	7761.42	-9717.80	0.7882	-2.087	-8.269	0.1080	3.72
	1	3	-15097.7	-12406.5	0.9900				
	2	3	4038.17	81858.4	0.0549				
308.15	1	2	9853.72	-10453.2	0.6713	-2.002	-4.740	0.1849	4.87
	1	3	7087.21	-13949.8	0.8383				
	2	3	9352.62	27414.5	0.1182				

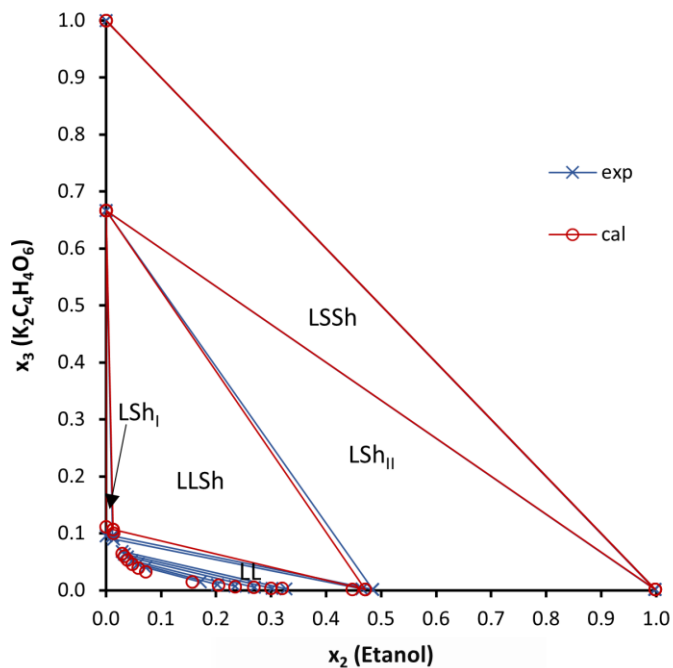


Figura 11.2. Composiciones (fracciones molares) experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K. Parámetros en la Tabla 11.3.

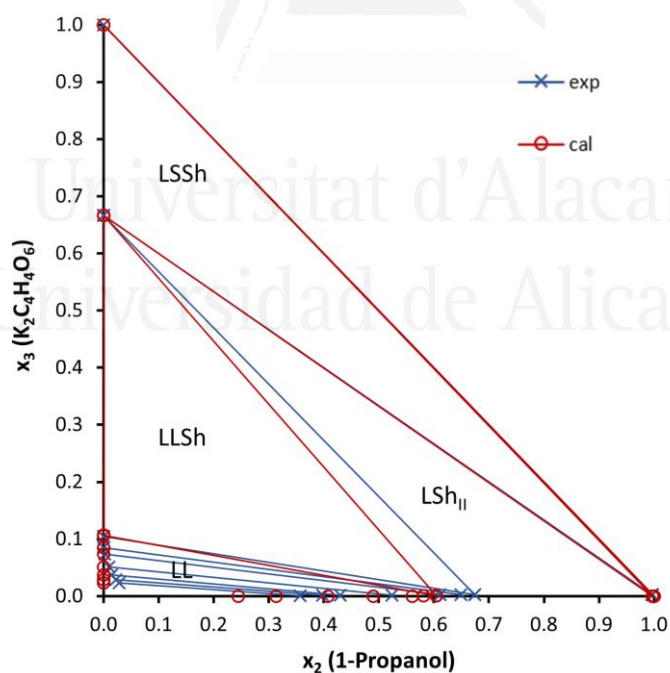


Figura 11.3. Composiciones (fracciones molares) experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K. Parámetros en la Tabla 11.4.

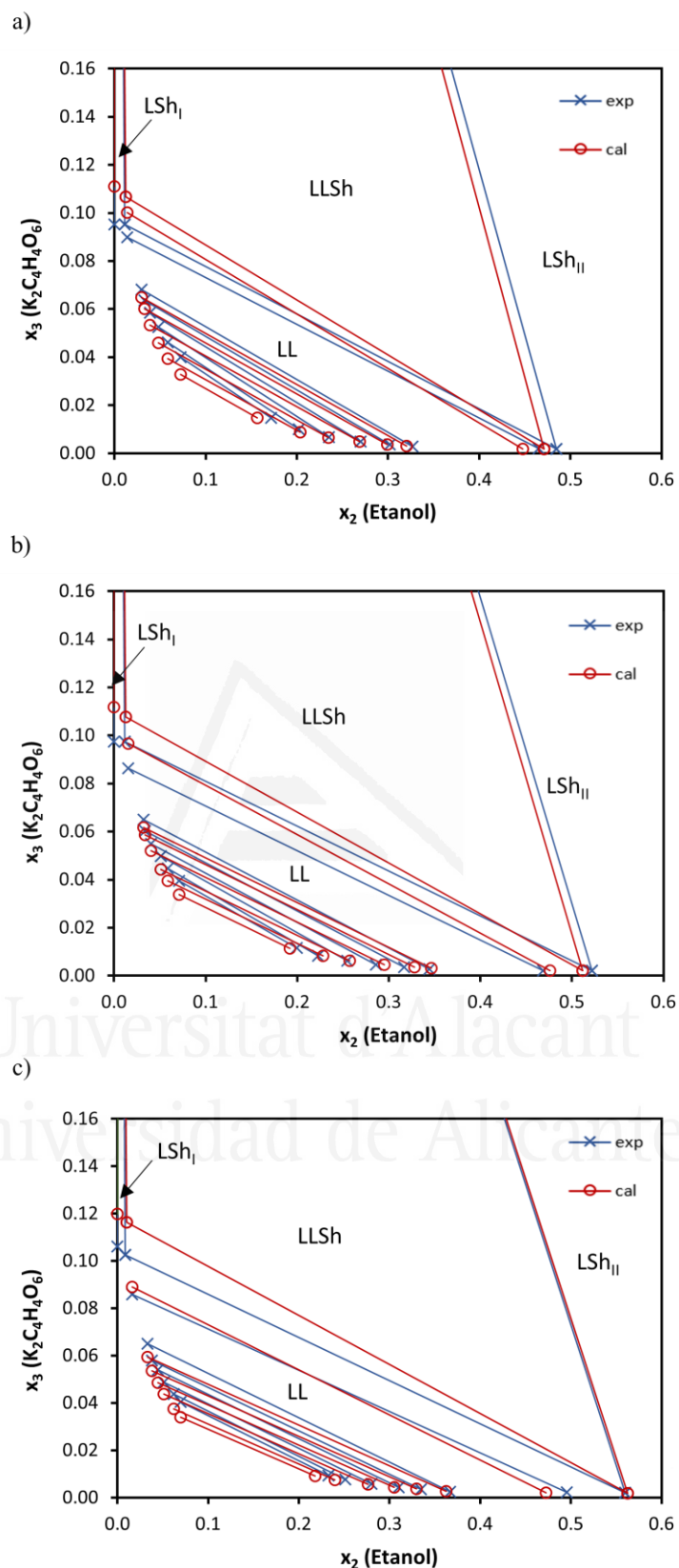


Figura 11.4. Rectas de reparto ELL experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a distintas temperaturas: a) 288.15 K, b) 298.15 K, y c) 308.15 K. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 11.3.

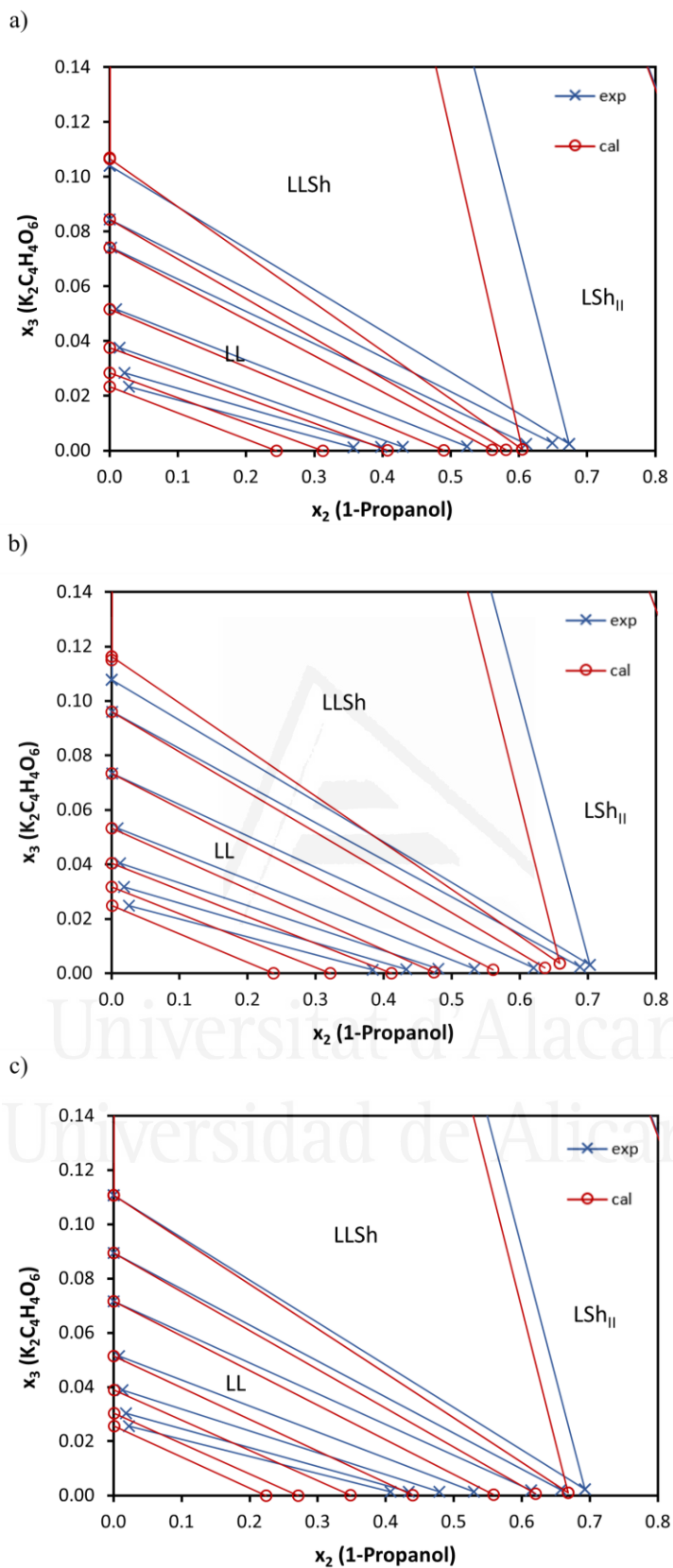


Figura 11.5. Rectas de reparto ELL experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) a distintas temperaturas: a) 288.15 K, b) 298.15 K, y c) 308.15 K. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 11.4.

4.2. Correlación simultánea a distintas temperaturas

Se ha realizado la correlación simultánea de todos los datos de equilibrio del sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a las distintas temperaturas. Los resultados se presentan en la Tabla 11.5. Se ha obtenido una representación aceptable de todas las regiones de equilibrio del sistema y a todas las temperaturas, utilizando un único conjunto de parámetros del modelo (NRTL $f(T)$). Los valores de las desviaciones medias y de la función objetivo son ligeramente superiores a los obtenidos en las correlaciones individuales, a pesar de utilizar un número elevado de parámetros. A diferencia del caso de la correlación individual, los valores de g^* obtenidos para la sal hidratada (g^{Sh}) son superiores a los de la anhidra (g^S), lo que se espera para captar mejor el efecto de la temperatura. Debido a los problemas encontrados en la correlación individual del sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3), no se realizó la correlación simultánea de todos los conjuntos de datos, ya que se esperaban altas desviaciones.

Tabla 11.5. Resultados de la correlación simultánea de todos los datos de equilibrio mostrados en la Tabla 11.1 a todas las temperaturas para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3): parámetros del modelo NRTL $f(T)$, energía del sólido anhidro (g^S) e hidratado (g^{Sh}), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

i	j	a_{ij}	b_{ij} (K)	c_{ij}	d_{ij} (K ⁻¹)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$
1	2	-5.5955	1033.2	-0.18986	0.016834	0.3448
2	1	0.89529	-898.99	0.92395	-0.011396	0.3448
1	3	6.3983	-1389.3	-10.955	0.16271	0.008381
3	1	4.9930	-1512.4	3.0705	-0.078615	0.008381
2	3	-32.006	2700.0	-7.7092	0.14639	0.01476
3	2	18.117	2973.9	-1.1774	0.42831	0.01476
T (K)	g^S	g^{Sh}	$F.O.$	σ (%)		
288.15	-13.270	-11.888	0.0025	0.54		
298.15	-12.905	-11.282	0.0037	0.66		
308.15	-12.509	-10.599	0.0141	1.29		

4.3. Correlación del ELL

En la mayoría de los casos, el interés de los sistemas ATPS reside en la región de ELL. Por ello, se ha realizado un análisis crítico de las ventajas e inconvenientes de la correlación de las rectas de reparto únicamente en esta región. Los datos de ELL para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15, 298.15 y 308.15 K se correlacionaron utilizando la ecuación de NRTL y los resultados se muestran en la Tabla A11.1 del Apéndice A11. Las desviaciones medias obtenidas son 0.69, 0.52 y 0.79% a 288.15, 298.15 y 308.15 K, respectivamente. Estos

datos pueden compararse con las desviaciones obtenidas en la correlación de los datos de equilibrio de todas las regiones del diagrama de fases: 0.63, 0.52 y 0.66%. Como se puede apreciar, la correlación más rigurosa, que incluye todas las regiones de equilibrio del sistema, proporciona desviaciones muy similares. Se obtuvieron resultados similares para el sistema con 1-propanol (Tabla A11.2). Las desviaciones medias obtenidas en este caso son de 3.35, 4.02 y 4.07% a 288.15, 298.15 y 308.15 K, respectivamente. Estos valores son cercanos a las desviaciones obtenidas en la correlación de todos los datos de equilibrio: 3.23, 3.72 y 4.87%, respectivamente. En este sistema particular es evidente que las limitaciones para que el modelo NRTL reproduzca el equilibrio ya existen en el ajuste de los datos de ELL sin considerar los sólidos en equilibrio.

4.4. Consistencia de la correlación

Las soluciones obtenidas para todas las correlaciones se han comprobado para descartar cualquier posible solución de equilibrio metaestable [27] y garantizar la consistencia de los parámetros en todo el rango de composición. Se ha representado la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla ($g^{M,L}$) para la fase líquida a cada temperatura y también los valores de g^* para los sólidos anhidro e hidratado. A partir de estas figuras, se ha comprobado la validez de la correlación a través de planos tangentes en las composiciones de equilibrio calculadas en todas las regiones, asegurando que no intersecan la superficie $g^{M,L}$ en cualquier otra composición. A modo de ejemplo, la Figura 11.6 muestra esta representación para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K. También se ha incluido una ampliación para una mejor visualización de la región de ELL. La Figura 11.7 muestra los límites de esta figura 3D, correspondientes a los tres subsistemas binarios: agua + etanol (Figura 11.7a), agua + tartrato dipotásico (Figura 11.7b) y etanol + tartrato dipotásico (Figura 11.7c). Se puede observar que los parámetros de correlación (Tabla 11.3) proporcionan una curva de $g^{M,L}$ que satisface la miscibilidad total del subsistema binario agua + etanol. Una recta tangente que conecta las fases líquida y sólida en equilibrio puede verse en los otros dos subsistemas binarios. El par 2-3 presenta una curva de $g^{M,L}$ con desdoblamiento metaestable LL. No obstante, la Figura 11.7c muestra que la solución de equilibrio estable es el equilibrio líquido-sólido (recta tangente a la curva $g^{M,L}$ que incluye el punto g^S) porque conduce a la menor energía. Por último, algunos planos seccionales de la Figura 11.6 se muestran en el Apéndice A11 (Figura A11.1). El contenido en sal disminuye de la Figura A11.1a a la Figura A11.1c. Es interesante observar el cumplimiento del plano tangente común y cómo la región LL se desvanece cerca del subsistema binario agua + etanol.

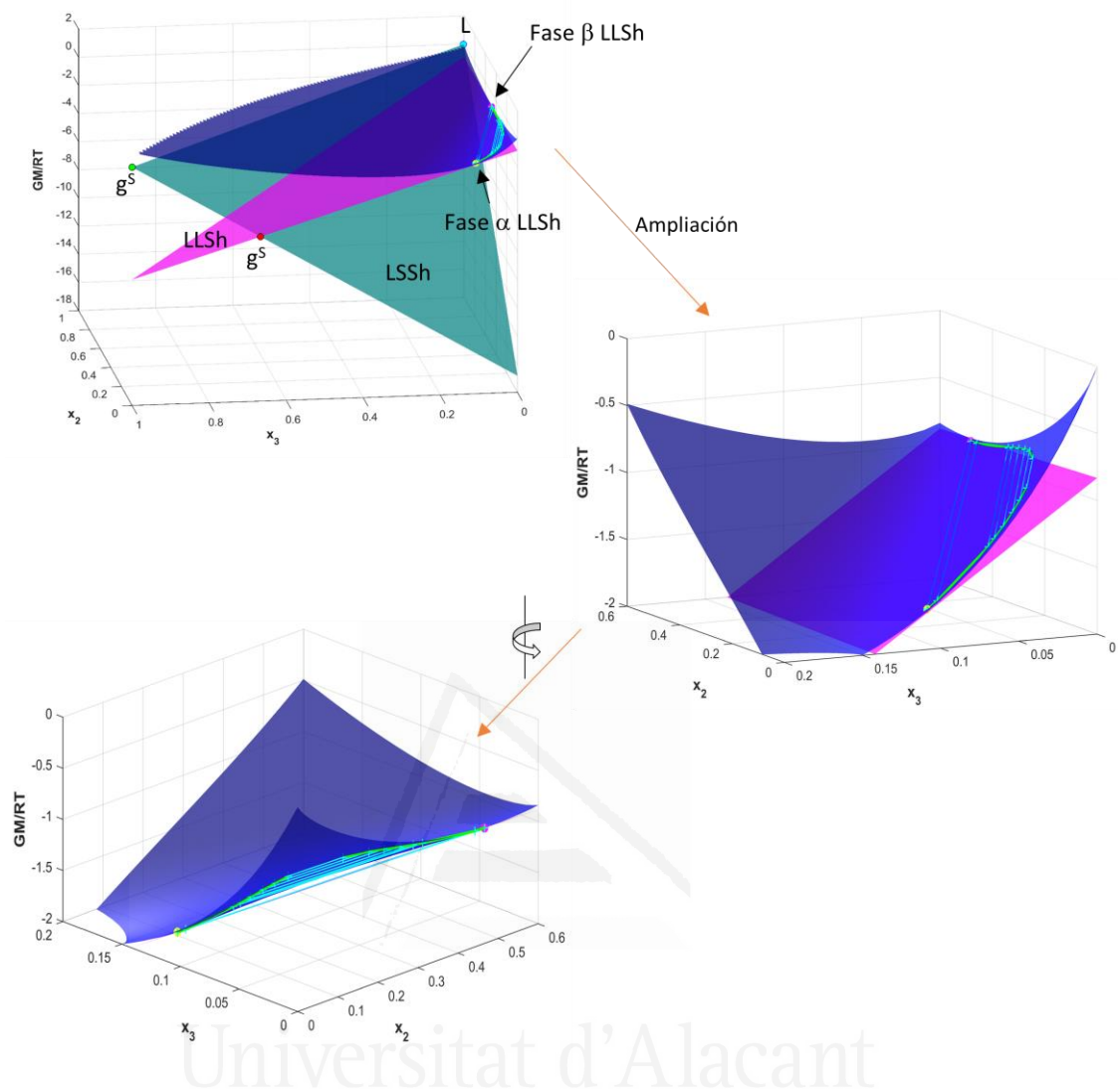


Figura 11.6. Superficie $g^{M,L}$ calculada (modelo NRTL) y valores de g^S y g^{Sh} para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K. La figura muestra las rectas y los planos tangentes en cada región: LL, LSh, LLSH y LS. Se ha incluido una ampliación y una rotación de la superficie para una mejor visualización de la región LL. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 11.3.

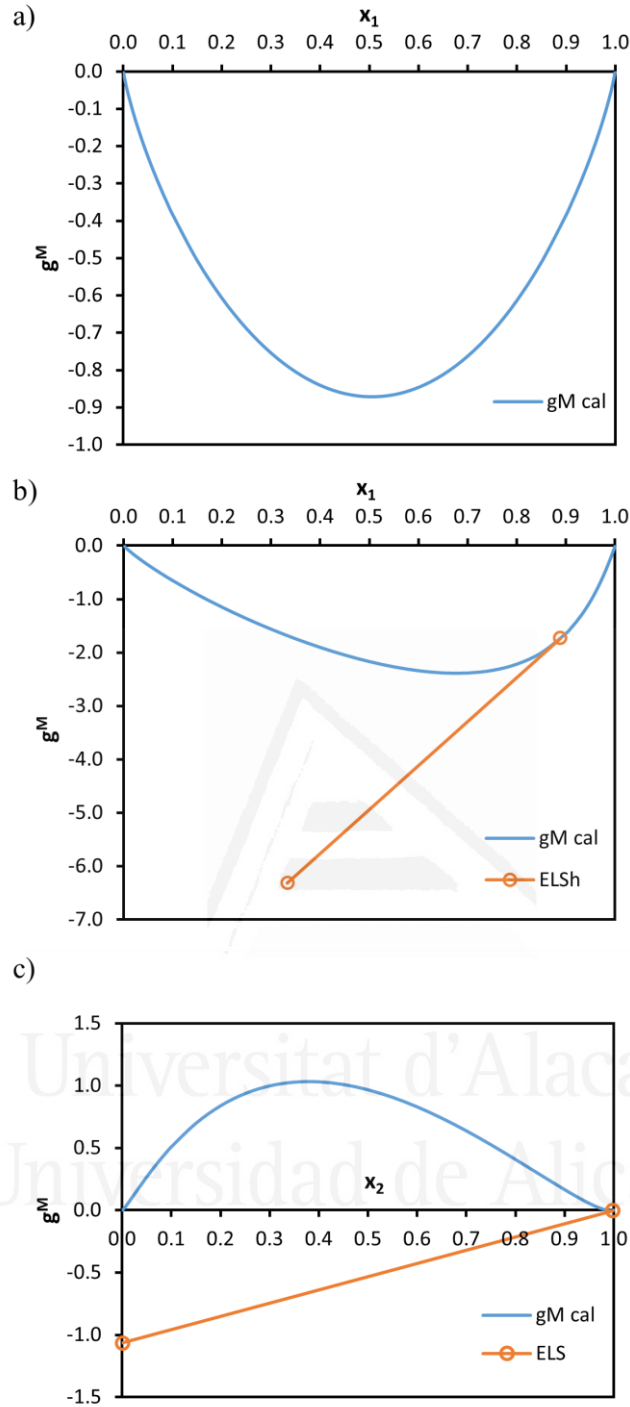


Figura 11.7. Curvas g^M calculadas (modelo NRTL) para cada uno de los subsistemas binarios del sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K: a) binario 1-2, b) binario 1-3, y c) binario 2-3. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 11.3.

5. CONCLUSIONES

La adición de tartrato dipotásico a una mezcla de agua + etanol o agua + 1-propanol genera un diagrama de fases con regiones de equilibrio muy diferentes: LL, LS, LSh, LLSh, y LSSh, siendo Sh la sal hemihidratada. La correlación de todos los datos de equilibrio de las diferentes regiones requiere ecuaciones que reproduzcan el equilibrio en cada región. Además, la miscibilidad total del subsistema binario agua + alcohol debe imponerse como restricción durante el procedimiento de correlación para evitar el desdoblamiento líquido-líquido de este binario. Esto se debe a la extrema proximidad de las rectas de reparto ternarias de la región de ELL al par miscible agua + alcohol. Teniendo en cuenta estas consideraciones, el modelo NRTL ha permitido correlacionar adecuadamente todo el diagrama de fases para cada sistema ternario a cada temperatura. Las desviaciones entre las fracciones molares experimentales y calculadas para el sistema con etanol son menores que las obtenidas para el sistema con 1-propanol. Esto se debe a la proximidad de la región de ELL al subsistema binario totalmente miscible agua + 1-propanol. El modelo NRTL también ha sido capaz de correlacionar simultáneamente, para cada sistema, todos los datos de equilibrio de todas las regiones y a todas las temperaturas, utilizando para ello parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura. Las desviaciones son ligeramente mayores que en el caso de la correlación individual a cada temperatura. La correlación de las rectas de reparto correspondientes únicamente a la región de ELL en el sistema con etanol a 288.15 K conduce a desviaciones similares a las obtenidas en la correlación de todas las regiones de equilibrio. Como en el caso anterior, las desviaciones también son mayores en el caso del sistema con 1-propanol. La ventaja de este tipo de correlación parcial de la región de ELL es su facilidad de cálculo, pero el inconveniente es que los parámetros solo son válidos para dicha región. El criterio de la tangente común para minimizar la energía libre de Gibbs de mezcla ha resultado ser un método muy útil para comprobar la consistencia de los parámetros de ajuste, descartando posibles soluciones de equilibrio metaestables. Generalmente, los diagramas de fases de sistemas tipo ATPS se restringen a la región de ELL, ya que es la región de interés práctico en los procesos de extracción. De hecho, la mayoría de los trabajos sobre este tema solo presentan un conjunto limitado de rectas de reparto que ni siquiera cubren toda la región de ELL. La correlación de dichas rectas de reparto puede conducir a un conjunto de parámetros que prediga un comportamiento erróneo en otras regiones de equilibrio del diagrama de fases, con efectos dramáticos en las simulaciones de procesos químicos, como la inmiscibilidad alcohol/agua para aquellos casos, como los del presente estudio, donde dicho par de compuestos es totalmente miscible en las condiciones de temperatura establecidas. Este estudio demuestra que, la correlación simultánea de todas las regiones de equilibrio del diagrama de fases no afecta

negativamente a la calidad de la correlación, a la vez que proporciona conjuntos de parámetros más fiables para su uso en la simulación de procesos.

6. NOMENCLATURA

$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}$	Parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura del modelo NRTL [30]
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELLSh	Equilibrio líquido-líquido-sólido hidratado
ELS	Equilibrio líquido-sólido
ELSh	Equilibrio líquido-sólido hidratado
ELSSh	Equilibrio líquido-sólido-sólido hidratado
F	Función referida al plano tangente existente entre dos fases
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
G, g	Energía libre de Gibbs ($J \cdot mol^{-1}$ y adimensional)
nd	Datos de ELL (rectas de reparto)
NRTL	Modelo NRTL
P	Presión (Pa)
R	Constante de los gases ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
T	Temperatura (K)
T_f	Temperatura de fusión normal (K)
$x_{i,n}$	Fracción molar del componente i en la recta de reparto n

Símbolos griegos

α, β	Fases líquidas
α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
γ	Fase sólida (sólido anhidro o hidratado)
ΔC_p	Diferencia entre las capacidades caloríficas del líquido y el sólido ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Δg_{ij}	Parámetros de interacción binaria del modelo NRTL ($J \cdot mol^{-1}$)
Δh_f	Entalpía de fusión a la temperatura de fusión normal ($J \cdot mol^{-1}$)
$\Delta \mu^s$	Potencial químico del sólido
σ	Desviación media (%)

τ_{ij} Parámetro de interacción binaria (adimensional)

Superíndices

* Sólido anhidro o hidratado
cal Calculado
exp Experimental
F Función frontera que separa la región homogénea (L) de la heterogénea (LL) para los parámetros adimensionales del modelo NRTL
L Fase líquida
M Referido a la energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida
S Sólido anhidro
Sh Sólido hidratado

Subíndices

i, j Componentes
n Recta de reparto ELL
r Ecuación *F* de planos tangentes

7. APÉNDICE A11

Este apéndice contiene los resultados de la correlación individual del ELL de los sistemas ternarios agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) y agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa, así como una representación de los cortes seccionales, en la dirección de algunas rectas de reparto calculadas, de la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla de la fase líquida en la región de ELL del sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K.

Tabla A11.1. Resultados de la correlación de los datos de ELL del sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) obtenidos a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, función objetivo (*F.O.*) y desviación media (%).

<i>T</i> (K)	<i>i</i>	<i>j</i>	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	<i>F.O.</i>	σ (%)
288.15	1	2	6639.47	-671.524	0.3538	0.0023	0.69
	1	3	28998.2	-7551.18	0.3401		
	2	3	4557.44	35952.1	0.1192		
298.15	1	2	6640.66	-672.500	0.3418	0.0013	0.52
	1	3	28626.6	-7221.98	0.3808		
	2	3	4601.01	35454.5	0.1308		
308.15	1	2	608.553	-231.548	0.9022	0.0030	0.79
	1	3	2950.97	-1478.02	0.3875		
	2	3	324.779	4050.39	0.1409		

Tabla A11.2. Resultados de la correlación de los datos de ELL del sistema ternario agua (1) + 1-propanol (2) + tartrato dipotásico (3) obtenidos a 288.15, 298.15 y 308.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, función objetivo (*F.O.*) y desviación media (%).

<i>T</i> (K)	<i>i</i>	<i>j</i>	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	<i>F.O.</i>	σ (%)
288.15	1	2	9109.45	-7285.75	0.8565	0.0471	3.35
	1	3	3237.67	-10998.8	0.9900		
	2	3	13448.7	23800.7	0.1304		
298.15	1	2	12311.6	-18353.5	0.4243	0.0680	4.02
	1	3	-17512.4	-21231.0	0.5947		
	2	3	4008.99	81685.6	0.0563		
308.15	1	2	7525.91	-23277.1	0.2634	0.0695	4.07
	1	3	-16193.6	-23121.4	0.5712		
	2	3	4221.12	82455.1	0.0537		

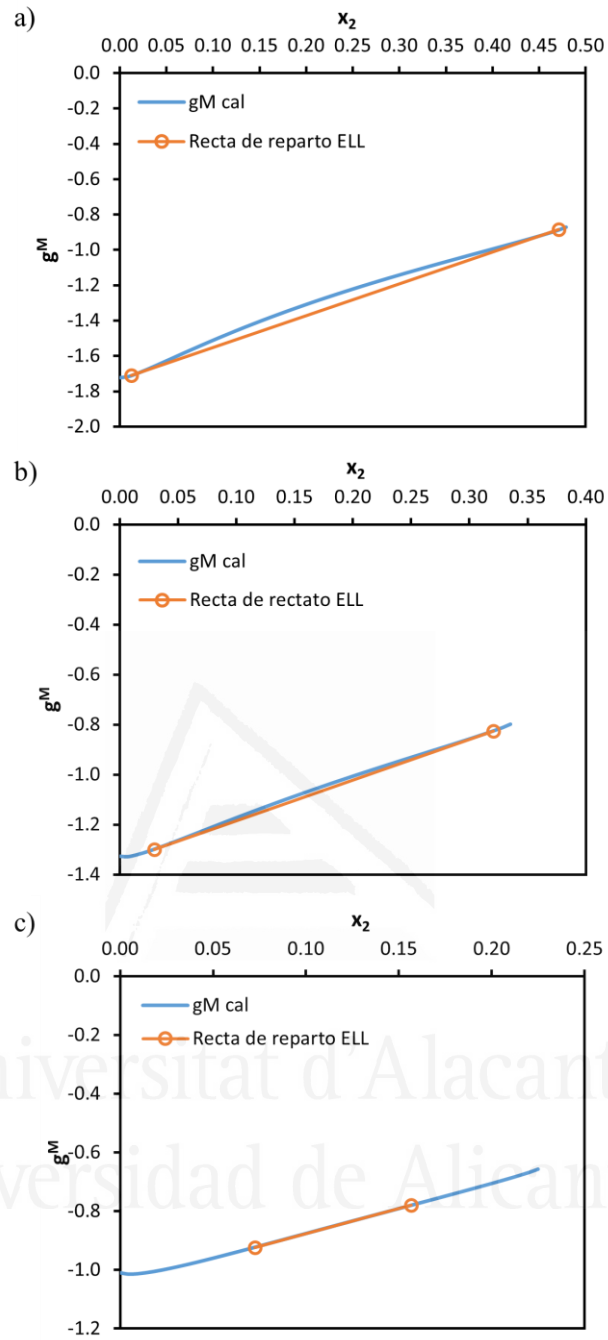


Figura A11.1. Planos seccionales de la superficie de $g^{M,L}$ en la región LL para el sistema ternario agua (1) + etanol (2) + tartrato dipotásico (3) a 288.15 K. El contenido en sal decrece de a) a c).

**CAPÍTULO 12. CORRELACIÓN DEL
ELLS DE SISTEMAS TERNARIOS
QUE CONTIENEN UN LÍQUIDO
IÓNICO**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN DEL ELLLS DE SISTEMAS TERNARIOS QUE CONTIENEN UN LÍQUIDO IÓNICO

1. INTRODUCCIÓN

Las principales características de los líquidos iónicos (LIs), que justifican la intensa investigación actual sobre estas sales, son la nula contaminación atmosférica (debido a su insignificante presión de vapor) y las posibilidades de ajuste para cada aplicación específica. Estos compuestos se están estudiando para su aplicación en tecnologías que ofrezcan una mejora desde el punto de vista del uso eficiente de las materias primas y los recursos energéticos, con una minimización del impacto medioambiental. Un gran número de estos estudios se centran en los procesos de refinería del petróleo: recuperación de petróleo, desasfaltado, eliminación de metales, extracción de aromáticos, desulfuración, etc. [116–118].

Desde la extracción de petróleo hasta la producción petroquímica, los LIs se proponen para la mejora de muchas etapas en las que el agua y los derivados del petróleo coexisten. Estas sales pueden utilizarse como productos químicos para cambiar la humectabilidad o como surfactantes en la recuperación de petróleo mejorada (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) [119]. También se emplean como inhibidores de hidratos de gas [120], desemulsionantes o agentes desaladores una vez extraído el petróleo [121], constituyentes de microemulsiones basados en LI en diferentes reacciones [122], etc. Kar y col. [123] han indicado que uno de los problemas pendientes en la aplicación práctica de los LIs es, claramente, la falta de datos termodinámicos relevantes sobre los procesos de equilibrio. En el caso de las aplicaciones relacionadas con la refinería, los estudios sobre mezclas de hidrocarburos y LIs son comunes. Sin embargo, la deficiencia en la investigación sobre el equilibrio entre fases de los sistemas que involucran agua e hidrocarburos es notable, a pesar del interés de los procesos mencionados.

En la bibliografía se pueden encontrar algunos diagramas de fases que involucran sistemas con tres fases líquidas y que apuntan a la propuesta de los LIs como surfactantes [124,125] o co-surfactantes [126] en EOR. En esta línea, Hejazifar y col. [122] destacaron las ventajas del uso de LIs tensioactivos con agua y heptano para formar microemulsiones estables como medios de reacciones catalíticas. Algunas de las propuestas también muestran un comportamiento trifásico.

El número de estudios experimentales sobre equilibrio entre fases que implican sistemas con agua, hidrocarburos y LIs es realmente escaso en la literatura, y su modelización está poco

estudiada. Los sistemas en los que solo se encuentra una región bifásica se han modelado utilizando modelos de coeficiente de actividad [127–129] o COSMO-SAC [128,129]. Domańska y col. [127] propusieron el uso de N-octilisoquinolinio bis(trifluorometilsulfonyl)imida para recuperar 2-feniletanol de las soluciones acuosas producidas en su biosíntesis. Las rectas de reparto obtenidas en el sistema bifásico se correlacionaron adecuadamente mediante el modelo NRTL [18]. Este modelo y UNIQUAC [19] también se utilizaron con éxito para correlacionar los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) resultantes de la recuperación de diferentes bioaceites (ácido acético, furfural [128] e hidroxiaetona [129]) a partir de soluciones acuosas utilizando los LIs 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida o 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonyl)imida. El modelo COSMO-SAC [130] predijo adecuadamente estos diagramas de fases para los sistemas con ácido acético y furfural [128], pero condujo a altas desviaciones en el caso de la hidroxiaetona [129]. En el caso de los sistemas formados por agua + LI + hidrocarburo en los que aparecen simultáneamente regiones bifásicas y trifásicas, la dificultad de la modelización aumenta drásticamente. Rodríguez-Palmeiro y col. [124] predijeron satisfactoriamente el comportamiento trifásico utilizando PC-SAFT [131]. También se propuso el modelo NRTL para correlacionar simultáneamente las diferentes regiones inmiscibles encontradas en estos sistemas. Para ello, se sugirieron algunas estrategias para aplicar con éxito el algoritmo de isoactividad [125]. No se ha encontrado en la bibliografía ningún modelo para sistemas más complicados, por ejemplo, los que contienen no solo equilibrios entre fases líquidas, sino también sólidas.

Teniendo en cuenta las aplicaciones mencionadas de los sistemas que involucran LIs, agua e hidrocarburos, el objetivo de este estudio es la correlación de los datos de equilibrio de las distintas regiones de los diagramas de fases que involucran al LI 1-hexil-3-metilpiridinio trifluorometanosulfonato ($[C_6C_1py][OTf]$), agua y distintos hidrocarburos. Dado que el LI es sólido a temperatura ambiente [132], se va a analizar la capacidad del modelo NRTL [18] para correlacionar simultáneamente las distintas regiones de equilibrio que forman estos complejos diagramas de fases: líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-líquido (ELLL) y sólido-líquido (ELS).

2. SISTEMAS SELECCIONADOS

Se han seleccionado los datos de equilibrio de tres sistemas ternarios formados por agua (1) + LI (2) + hidrocarburo (3) determinados a 298.15 y 323.15 K y a una presión de 0.1 MPa. Los sistemas son los que se indican a continuación [132]:

- agua (1) + $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ (2) + n-octano (3)
- agua (1) + $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ (2) + tolueno (3)
- agua (1) + $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ (2) + ciclohexano (3).

Los tres sistemas tienen una región con tres fases líquidas en equilibrio (ELLL) rodeada de tres regiones con desdoblamiento líquido-líquido (ELL). Asimismo, las regiones cercanas al LI implican la aparición de fases sólidas en todos los sistemas, ya que el LI $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ es un sólido a ambas temperaturas de trabajo. Por tanto, los diagramas de fases muestran diferentes regiones de equilibrio combinando fases líquidas y el sólido.

El sistema que contiene tolueno presenta regiones ELL, ELLL y ELS a las dos temperaturas consideradas. Las regiones de ELL de los tres subsistemas binarios confluyen generando una región de ELLL, rodeada de tres regiones bifásicas (ELL). A elevadas concentraciones de LI aparece una región de ELS. En este sistema que contiene tolueno, la región de ELLL se ve poco influenciada por la temperatura (T). Sin embargo, la región de ELS decrece al aumentar T .

En los sistemas que contienen n-octano o ciclohexano aparece una región adicional de ELLS. En estos sistemas, la región de ELS aparece para elevadas concentraciones de LI y baja o nula concentración de hidrocarburo. Para bajas concentraciones de agua, una región de ELL limita con la región de ELLS debido a la inmiscibilidad casi total existente entre el LI y estos hidrocarburos (n-octano y ciclohexano) y cuando la temperatura aumenta, disminuye el tamaño de las regiones de ELLL y ELLS. En la Figura 12.1 se muestra una representación esquemática del diagrama de fases de los sistemas ternarios que contienen n-octano o ciclohexano.

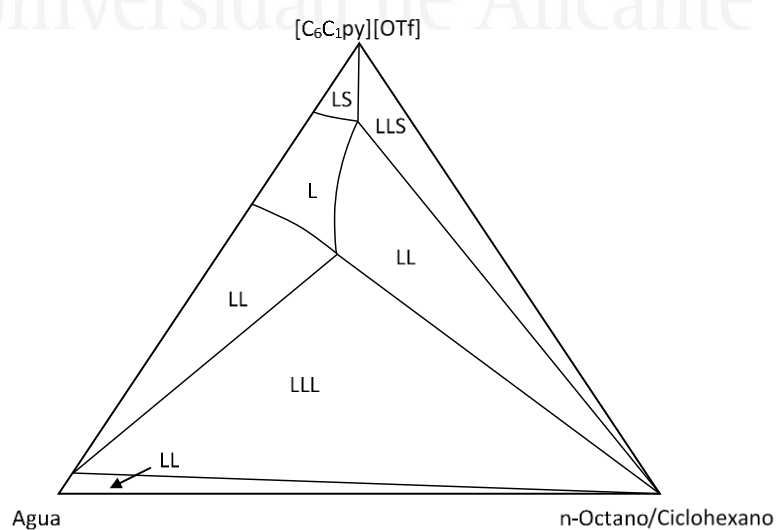


Figura 12.1. Representación esquemática de las regiones de equilibrio para un sistema ternario formado por agua (1) + $[\text{C}_6\text{C}_1\text{py}][\text{OTf}]$ (2) + n-octano o ciclohexano (3).

A pesar de las distintas regiones de equilibrio existentes, únicamente se dispone de datos de las regiones ELL y ELLL para los tres sistemas ternarios y de la región ELS para el sistema que contiene tolueno. Sin embargo, posteriormente al ajuste simultáneo de los datos de ELL y ELLL de los sistemas con n-octano y ciclohexano se ha determinado la energía libre de Gibbs del sólido (g^S) y la composición del líquido en equilibrio con el sólido (recta de reparto del par binario agua (1) + LI (2)).

En las Tablas 12.1-12.7 se muestran los datos experimentales de equilibrio (fracciones másicas) de los sistemas ternarios seleccionados [132]. La determinación experimental de estos datos de equilibrio no ha formado parte del presente trabajo de tesis, sino que ha sido realizada por el grupo de investigación *Procesos de Separación Sostenible* (EQUIFASE) de la Universidad de Santiago de Compostela (en concreto por R. Corchero y A. Soto). Sin embargo, se ha considerado conveniente reproducir dichos datos en la presente memoria, ya que son la base del tratamiento teórico aplicado.

Tabla 12.1. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + n-octano (3) a 298.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 298.15 K								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.986	0.014	0.000			
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.972	0.028	0.000	0.179	0.821	0.000			
$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	0.110	0.879	0.011			
0.000	0.000	1.000	0.092	0.896	0.012			
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.000	0.000	1.000	0.972	0.028	0.000	0.174	0.817	0.009
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$

Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.2. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + n-octano (3) a 323.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 323.15 K								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.975	0.025	0.000			
<i>u</i> (w ₁)=0.001	<i>u</i> (w ₂)=0.001	<i>u</i> (w ₃)=0.001	<i>u</i> (w ₁)=0.003	<i>u</i> (w ₂)=0.003	<i>u</i> (w ₃)=0.001			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.965	0.035	0.000	0.210	0.790	0.000			
<i>u</i> (w ₁)=0.003	<i>u</i> (w ₂)=0.003	<i>u</i> (w ₃)=0.001	<i>u</i> (w ₁)=0.003	<i>u</i> (w ₂)=0.003	<i>u</i> (w ₃)=0.001			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	0.177	0.814	0.009			
0.000	0.000	1.000	0.127	0.862	0.011			
0.000	0.000	1.000	0.060	0.922	0.019			
0.000	0.000	1.000	0.021	0.958	0.020			
<i>u</i> (w ₁)=0.001	<i>u</i> (w ₂)=0.001	<i>u</i> (w ₃)=0.001	<i>u</i> (w ₁)=0.001	<i>u</i> (w ₂)=0.001	<i>u</i> (w ₃)=0.001			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.000	0.000	1.000	0.965	0.035	0.000	0.203	0.788	0.009
<i>u</i> (w ₁)=0.001	<i>u</i> (w ₂)=0.001	<i>u</i> (w ₃)=0.001	<i>u</i> (w ₁)=0.003	<i>u</i> (w ₂)=0.003	<i>u</i> (w ₃)=0.001	<i>u</i> (w ₁)=0.001	<i>u</i> (w ₂)=0.001	<i>u</i> (w ₃)=0.001

 Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.3. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno (3) a 298.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 298.15 K								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.985	0.015	0.000			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.972	0.028	0.000	0.179	0.821	0.000			
0.972	0.028	0.000	0.107	0.787	0.106			
0.972	0.028	0.000	0.078	0.741	0.182			
0.972	0.028	0.000	0.055	0.676	0.270			
<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	0.000	0.550	0.450			
0.000	0.000	1.000	0.022	0.603	0.376			
0.000	0.000	1.000	0.032	0.617	0.351			
0.000	0.000	1.000	0.042	0.627	0.331			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.000	0.000	1.000	0.972	0.028	0.000	0.056	0.639	0.305
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>

Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.4. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno (3) a 323.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 323.15 K								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.983	0.017	0.000			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.965	0.035	0.000	0.210	0.790	0.000			
0.965	0.035	0.000	0.140	0.787	0.073			
0.965	0.035	0.000	0.113	0.767	0.119			
0.965	0.035	0.000	0.097	0.749	0.154			
0.965	0.035	0.000	0.072	0.687	0.241			
<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	0.000	0.559	0.441			
0.000	0.000	1.000	0.012	0.584	0.404			
0.000	0.000	1.000	0.024	0.612	0.364			
0.000	0.000	1.000	0.031	0.623	0.346			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.000	0.000	1.000	0.965	0.035	0.000	0.072	0.649	0.279
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>

Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.5. Datos de ELS experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno (3) a 298.15 y 323.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 298.15 K						T = 323.15 K		
Fase líquida						Fase líquida		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.112	0.888	0.000	0.033	0.967	0.000			
0.055	0.878	0.067	0.023	0.967	0.010			
0.022	0.809	0.169	0.010	0.932	0.058			
0.000	0.641	0.359	0.000	0.896	0.104			
<i>u(w₁)=0.002</i>	<i>u(w₂)=0.002</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			

Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.6. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + ciclohexano (3) a 298.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

T = 298.15 K								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.981	0.019	0.000			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.972	0.028	0.000	0.179	0.821	0.000			
<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃			
0.000	0.000	1.000	0.159	0.818	0.024			
0.000	0.000	1.000	0.124	0.846	0.030			
0.000	0.000	1.000	0.088	0.879	0.033			
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.002</i>	<i>u(w₂)=0.002</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃	w₁	w₂	w₃
0.000	0.000	1.000	0.972	0.028	0.000	0.170	0.803	0.027
<i>u(w₁)=0.001</i>	<i>u(w₂)=0.001</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.003</i>	<i>u(w₂)=0.003</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>	<i>u(w₁)=0.002</i>	<i>u(w₂)=0.002</i>	<i>u(w₃)=0.001</i>

Incertidumbres estándar: $u(P) = 5$ kPa, $u(T) = 0.05$ K.

Tabla 12.7. Datos de ELL y ELLL experimentales para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + ciclohexano (3) a 323.15 K y 0.1 MPa [132]. Composiciones en fracciones másicas.

$T = 323.15 \text{ K}$								
Región bifásica 1								
Fase superior			Fase inferior					
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3			
0.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000			
0.000	0.000	1.000	0.979	0.021	0.000			
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$			
Región bifásica 2								
Fase superior			Fase inferior					
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3			
0.965	0.035	0.000	0.210	0.790	0.000			
$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$			
Región bifásica 3								
Fase superior			Fase inferior					
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3			
0.000	0.000	1.000	0.151	0.820	0.029			
0.000	0.000	1.000	0.116	0.853	0.032			
0.000	0.000	1.000	0.090	0.874	0.036			
0.000	0.000	1.000	0.071	0.890	0.039			
0.000	0.000	1.000	0.042	0.915	0.043			
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.002$	$u(w_2)=0.002$	$u(w_3)=0.001$			
Región trifásica								
Fase superior			Fase media			Fase inferior		
w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3
0.000	0.000	1.000	0.965	0.035	0.000	0.164	0.809	0.027
$u(w_1)=0.001$	$u(w_2)=0.001$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.003$	$u(w_2)=0.003$	$u(w_3)=0.001$	$u(w_1)=0.002$	$u(w_2)=0.002$	$u(w_3)=0.001$

 Incertidumbres estándar: $u(P) = 5 \text{ kPa}$, $u(T) = 0.05 \text{ K}$.

3. PROCEDIMIENTO DE CORRELACIÓN

El criterio de Gibbs de la tangente común se ha utilizado para formular las ecuaciones de equilibrio necesarias durante la correlación. Este método es especialmente adecuado cuando hay fases sólidas en el sistema. El modelo NRTL [18] se ha empleado para calcular la energía libre de Gibbs de mezcla adimensional de la fase líquida ($g^M = G^M/RT$). El parámetro α_{ij} se ha fijado en un valor constante de 0.2, frecuentemente utilizado. El procedimiento resuelve simultáneamente las derivadas ortogonales, las ecuaciones del plano tangente y los balances de materia [114]. A continuación, se describen estas ecuaciones para para las diferentes regiones de equilibrio.

En la región ELL, donde dos fases líquidas α y β están en equilibrio (recta de reparto), se deben cumplir las Ecs. (12.1)-(12.3):

$$F_1 \equiv (g^{M,\beta} - g^{M,\alpha}) - (x_1^\beta - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_3}^{\alpha o \beta} - (x_3^\beta - x_3^\alpha) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_1}^{\alpha o \beta} = 0 \quad (12.1)$$

$$F_2 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_3}^\alpha - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_3}^\beta = 0 \quad (12.2)$$

$$F_3 \equiv \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_1}^\alpha - \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_1}^\beta = 0 \quad (12.3)$$

donde x_1 y x_3 son las fracciones molares de los componentes 1 (agua) y 3 (hidrocarburo), quedando el subíndice 2 para el líquido iónico (LI).

En la región ELLL tres fases líquidas α , β y γ están en equilibrio (triángulo de reparto), por lo que las Ecs. (12.1)-(12.3) deben resolverse junto con otras equivalentes en las que α o β se sustituyen por γ .

Para los sistemas en los que también existe ELS, se impone la Ec. (12.4) para garantizar que existe un plano tangente común a las fases sólida y líquida en equilibrio:

$$F_4 \equiv (g^S - g^{M,\alpha}) - (x_1^S - x_1^\alpha) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_3}^{\alpha o \beta} - (x_3^S - x_3^\alpha) \left(\frac{\partial g^M}{\partial x_3} \right)_{T,P,x_1}^{\alpha o \beta} = 0 \quad (12.4)$$

donde g^S es la energía libre de Gibbs de la fase sólida.

Se ha requerido hacer uso de algunas estrategias útiles para facilitar la convergencia del procedimiento de optimización, en el que se ha obtenido un único conjunto de parámetros de ajuste para representar simultáneamente todas las regiones de equilibrio del sistema a la temperatura y presión de trabajo. Estas estrategias fundamentales se basan en la optimización paso a paso de los parámetros de correlación: primero ajustando los sistemas binarios para obtener unos parámetros de correlación iniciales; en segundo lugar, se añaden los datos del triángulo de reparto (ELLL) y, por último, se incorporan los datos de ELL y ELS (para el sistema que contiene tolueno). Se pueden ver más detalles de este procedimiento en un trabajo previo [125].

La optimización de los parámetros del modelo NRTL se ha llevado a cabo utilizando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No Lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) para

minimizar la función objetivo ($F.O.$) definida en la Ec. (12.5) junto con el cumplimiento de todas las condiciones de equilibrio dadas en las Ecs. (12.1)-(12.4):

$$F.O.(x) = \min \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \frac{(x_{i,n}^{exp} - x_{i,n}^{cal})^2}{(x_{i,n}^{exp} + x_{i,n}^{cal})^2} \quad \text{sujeta a} \quad \sum_{r=1}^t (F_r)^2 < \varepsilon \quad (12.5)$$

donde $x_{i,n}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto n , t depende de las regiones de equilibrio (ELL, ELLL y ELS) presentes en el sistema a correlacionar, ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de las condiciones de equilibrio basadas en el criterio de Gibbs del plano tangente común, exp y cal hacen referencia a las composiciones experimentales y calculadas, respectivamente, y nd es el número total de datos de equilibrio.

Todas las soluciones obtenidas se han comprobado para garantizar la estabilidad global y descartar posibles soluciones de equilibrio metaestables [27].

4. RESULTADOS

En las Tablas 12.8-12.10 se presentan los resultados de las correlaciones para los sistemas ternarios agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + n-octano, tolueno o ciclohexano (3) a 298.15 y 323.15 K. En estas tablas se incluyen los parámetros de interacción binaria del modelo NRTL (J/mol), los valores de las funciones objetivo (Ec. (12.5)) y las desviaciones medias (%) entre las fracciones molares experimentales (exp) y calculadas (cal) determinadas con la Ec. (12.6):

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[(x_{i,n}^{\alpha,exp} - x_{i,n}^{\alpha,cal})^2 + (x_{i,n}^{\beta,exp} - x_{i,n}^{\beta,cal})^2 \right]}{6nd}} \quad (12.6)$$

en la que todas las variables han sido previamente definidas y, según la región de equilibrio, α o β será sustituida por γ . Asimismo, en las Tablas 12.8-12.10 se ha incluido el valor de la energía libre de Gibbs del sólido (g^s) determinada en la correlación simultánea de todos los datos de equilibrio para el sistema que contiene tolueno y calculada posteriormente al ajuste de los datos de equilibrio para los sistemas que contienen n-octano y ciclohexano.

Considerando que los datos de equilibrio en las distintas regiones LL, LLL y LS de un mismo sistema a cada temperatura están correlacionados *simultáneamente* con un único conjunto de parámetros, se puede decir que los resultados de correlación obtenidos con NRTL han sido satisfactorios para todos los sistemas y temperaturas seleccionadas (Figuras 12.2-12.7). Las

desviaciones medias calculadas con la Ec. (12.6) van desde 0.369 hasta 1.70%, con valores más altos para el sistema que contiene tolueno debido a la inclusión de la región ELS en la correlación.

Tabla 12.8. Resultados de la correlación para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + n-octano (3) a 298.15 y 323.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, energía de Gibbs del sólido (g^S), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

T (K)	i	j	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	g^S	$F.O.$	σ (%)
298.15	1	2	23952.1	-8027.27	0.2	-2.43	9.81	0.369
	1	3	23578.0	19322.9	0.2			
	2	3	4800.24	19501.6	0.2			
323.15	1	2	26948.8	-9482.89	0.2	-0.816	11.7	0.478
	1	3	25556.0	20943.9	0.2			
	2	3	3758.62	21758.8	0.2			

Tabla 12.9. Resultados de la correlación para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno (3) a 298.15 y 323.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, energía de Gibbs del sólido (g^S), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

T (K)	i	j	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	g^S	$F.O.$	σ (%)
298.15	1	2	23342.6	-7909.46	0.2	-2.11	7.19	1.70
	1	3	23477.4	18442.1	0.2			
	2	3	-6944.46	28388.3	0.2			
323.15	1	2	26319.9	-9380.68	0.2	-0.602	9.10	1.68
	1	3	25556.0	20943.9	0.2			
	2	3	-7361.19	30592.1	0.2			

Tabla 12.10. Resultados de la correlación para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + ciclohexano (3) a 298.15 y 323.15 K y 0.1 MPa: parámetros del modelo NRTL, energía de Gibbs del sólido (g^S), función objetivo ($F.O.$) y desviación media (%).

T (K)	i	j	Δg_{ij} (J/mol)	Δg_{ji} (J/mol)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}$	g^S	$F.O.$	σ (%)
298.15	1	2	23912.1	-7990.24	0.2	-2.42	8.63	0.571
	1	3	23584.4	19322.0	0.2			
	2	3	-1032.97	22920.1	0.2			
323.15	1	2	27741.3	-9264.83	0.2	-0.815	11.5	1.23
	1	3	25351.7	21116.7	0.2			
	2	3	-471.321	24355.8	0.2			

Los valores de energía libre de Gibbs para el LI sólido (g^S), obtenidos por optimización durante la correlación de los datos de equilibrio de cada sistema y a cada temperatura, también se han incluido en las Tablas 12.8-12.10. El estado de referencia para el LI en estos cálculos es el líquido

puro a la temperatura de trabajo. No se ha impuesto un único valor de g^S para el líquido iónico $[C_6C_1py][OTf]$, común a los tres sistemas, durante el proceso de correlación, sino que se ha calculado independientemente en cada correlación. Aun así, los valores obtenidos son aceptablemente parecidos: 2.43, 2.11 y 2.42 a 298.15 K y 0.816, 0.602 y 0.815 a 323.15 K, para el n-octano, el tolueno y el ciclohexano, respectivamente. Este resultado es consecuencia del procedimiento de correlación utilizado en el presente trabajo, en el que el modelo debe ajustar simultáneamente todas las regiones de equilibrio del sistema proporcionando una solución más significativa. Las principales diferencias se encuentran en el sistema ternario que incluye tolueno, que tiene un comportamiento de equilibrio entre fases bastante diferente al de los otros dos sistemas. El valor de g^S aumenta con la temperatura para los tres sistemas ternarios.

Algo similar ocurre con el sistema binario agua + $[C_6C_1py][OTf]$, que es común a los tres sistemas ternarios: los valores de los parámetros de interacción binaria obtenidos para este subsistema binario a través de la correlación de los sistemas ternarios a cada temperatura son bastante cercanos.

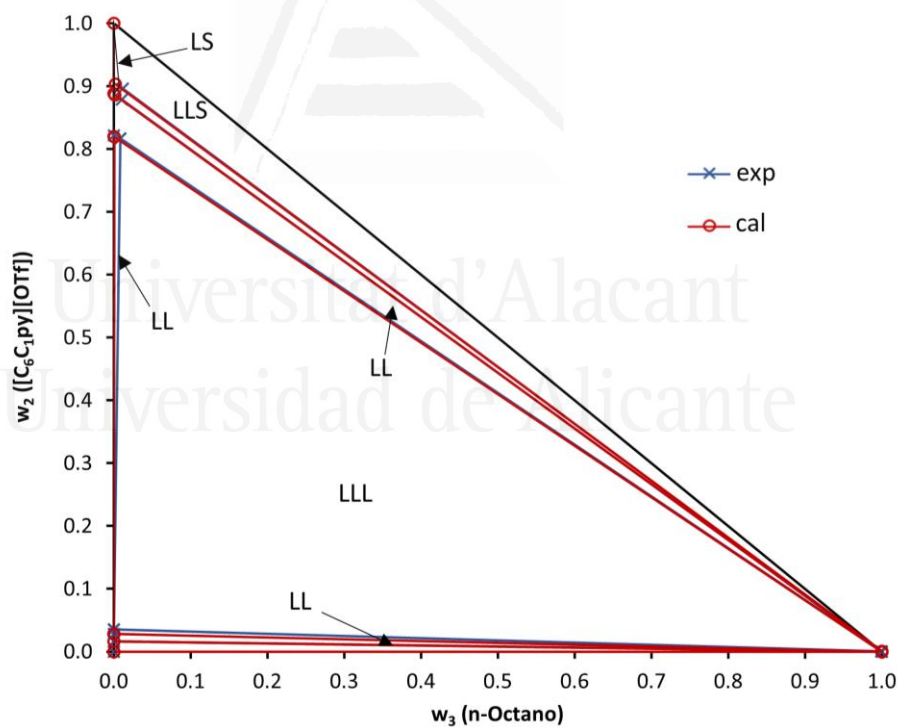


Figura 12.2. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + $[C_6C_1py][OTf]$ (2) + n-octano (3) a 298.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.8.

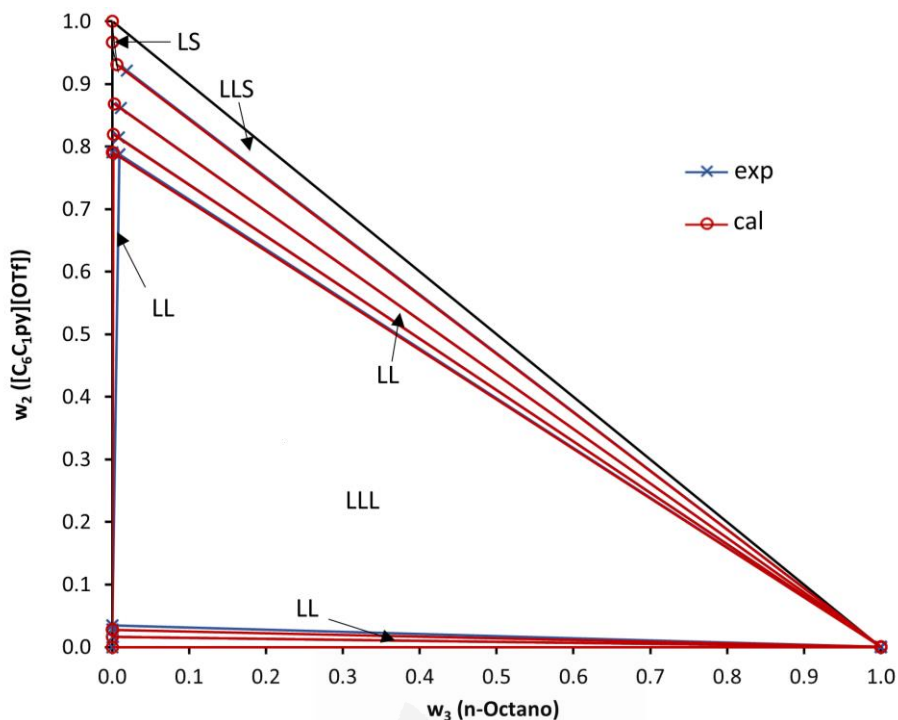


Figura 12.3. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + n-octano (3) a 323.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.8.

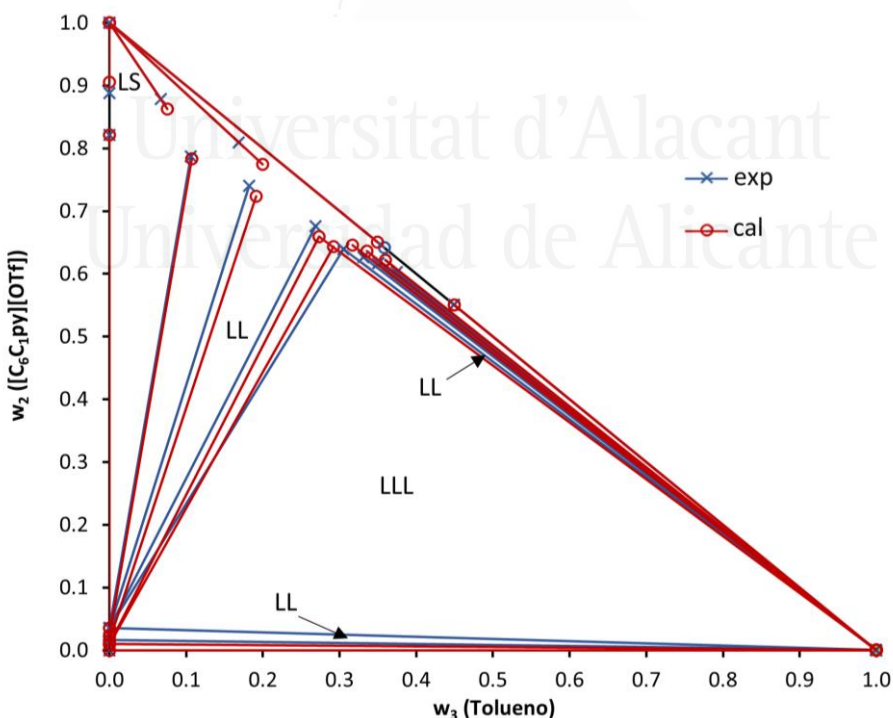


Figura 12.4. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno (3) a 298.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.9.

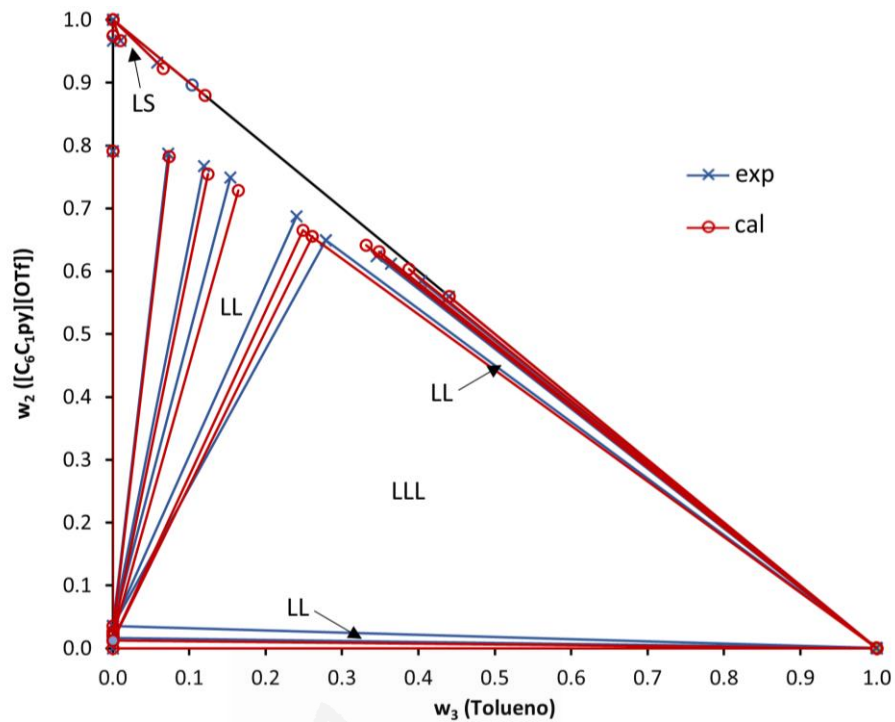


Figura 12.5. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + $[C_6C_1py][OTf]$ (2) + tolueno (3) a 323.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.9.

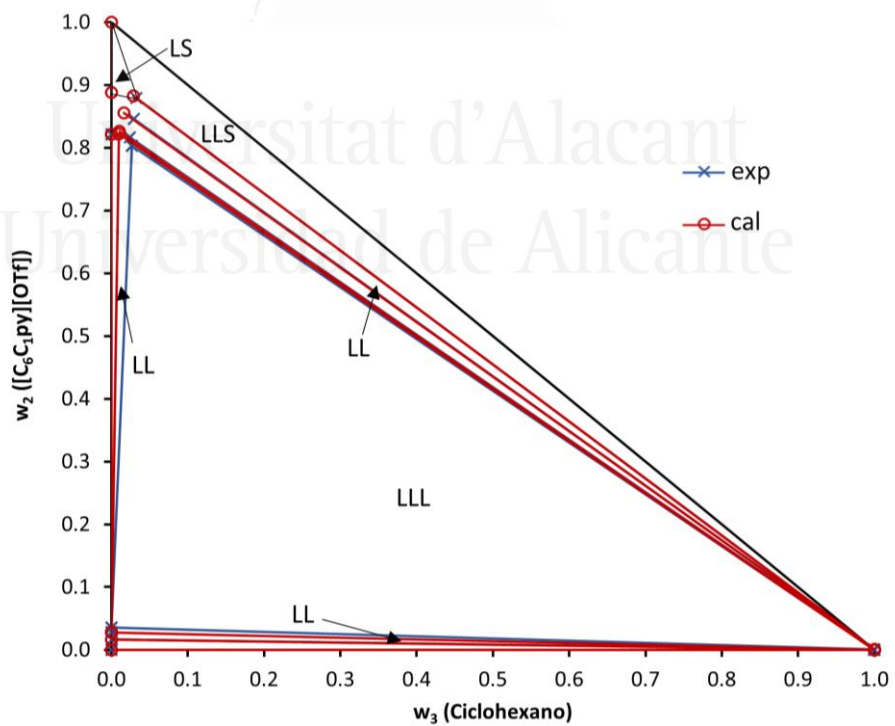


Figura 12.6. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + $[C_6C_1py][OTf]$ (2) + ciclohexano (3) a 298.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.10.

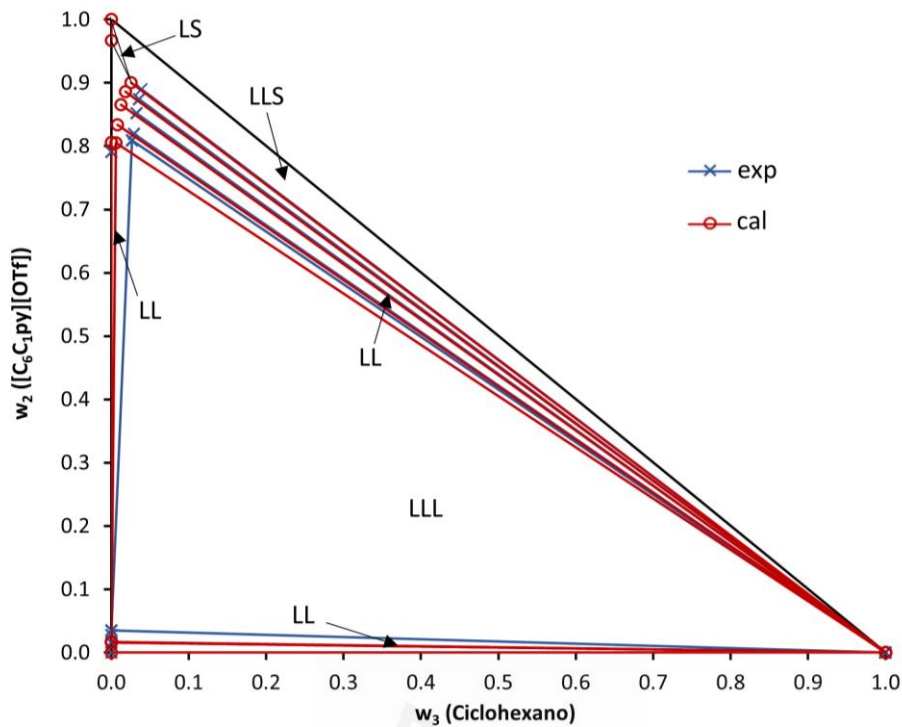


Figura 12.7. Composiciones experimentales y calculadas (modelo NRTL) para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + ciclohexano (3) a 323.15 K y 0.1 MPa. Composiciones en fracciones másicas. Parámetros en la Tabla 12.10.

Se han comprobado todos los resultados de las correlaciones para garantizar la estabilidad global y descartar cualquier posible solución de equilibrio metaestable. Para ello, se han calculado las superficies de energía libre de Gibbs de mezcla para la fase líquida ($g^{M,L}$) y se han representado gráficamente frente a la composición (fracción molar) junto con el punto correspondiente a la fase sólida (g^S), las rectas de reparto ELL y ELS y los triángulos de reparto ELLL calculados. El análisis topológico de estas figuras 3D permitió validar los resultados de la correlación comprobando la existencia de planos tangentes comunes en las composiciones de equilibrio de todas las regiones, y garantizando que estos planos no intersecan la superficie de $g^{M,L}$ en ninguna otra composición. Como ejemplo para el sistema que contiene tolueno, en las Figuras 12.8 y 12.9 se muestran estas representaciones para los subsistemas binarios y para el sistema ternario, respectivamente. La forma de las curvas y de la superficie $g^{M,L}$, así como la posición de los puntos g^S , muestran el cumplimiento de la condición de equilibrio de Gibbs basada en la tangente común y del test de estabilidad.

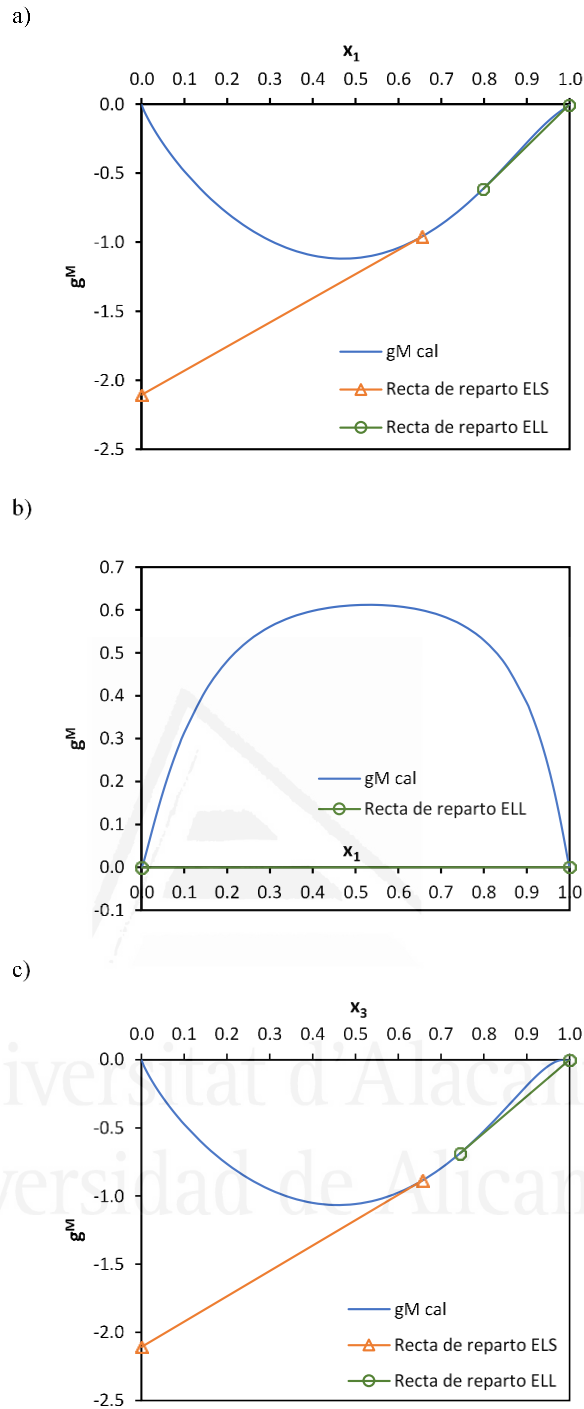


Figura 12.8. Valores de g^M calculados (modelo NRTL) para cada subsistema binario del sistema ternario agua (1) + $[C_6C_1py][OTf]$ (2) + tolueno a 298.15 K y 0.1 MPa. a) binario 1-2, b) binario 1-3, y c) binario 2-3. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 12.9.

En la Figura 12.8 se puede observar la coexistencia del ELL y del ELS en el subsistema agua + LI (Figura 12.8a) y tolueno + LI (Figura 12.8c). La Figura 12.8b muestra la curva típica de $g^{M,L}$ para un sistema altamente inmisible como el par agua + tolueno. La Figura 12.9 es una representación en 3D que ha sido minuciosamente inspeccionada por rotación, para garantizar el

cumplimiento de las tangentes comunes requeridas por las condiciones de equilibrio de Gibbs en las diferentes regiones del sistema. En la Figura 12.9 también se muestran algunos cortes de la figura 3D que han sido seleccionados para ilustrar la consistencia de la solución en las diferentes regiones (ELLL, ELL, ELS y en la región L homogénea).

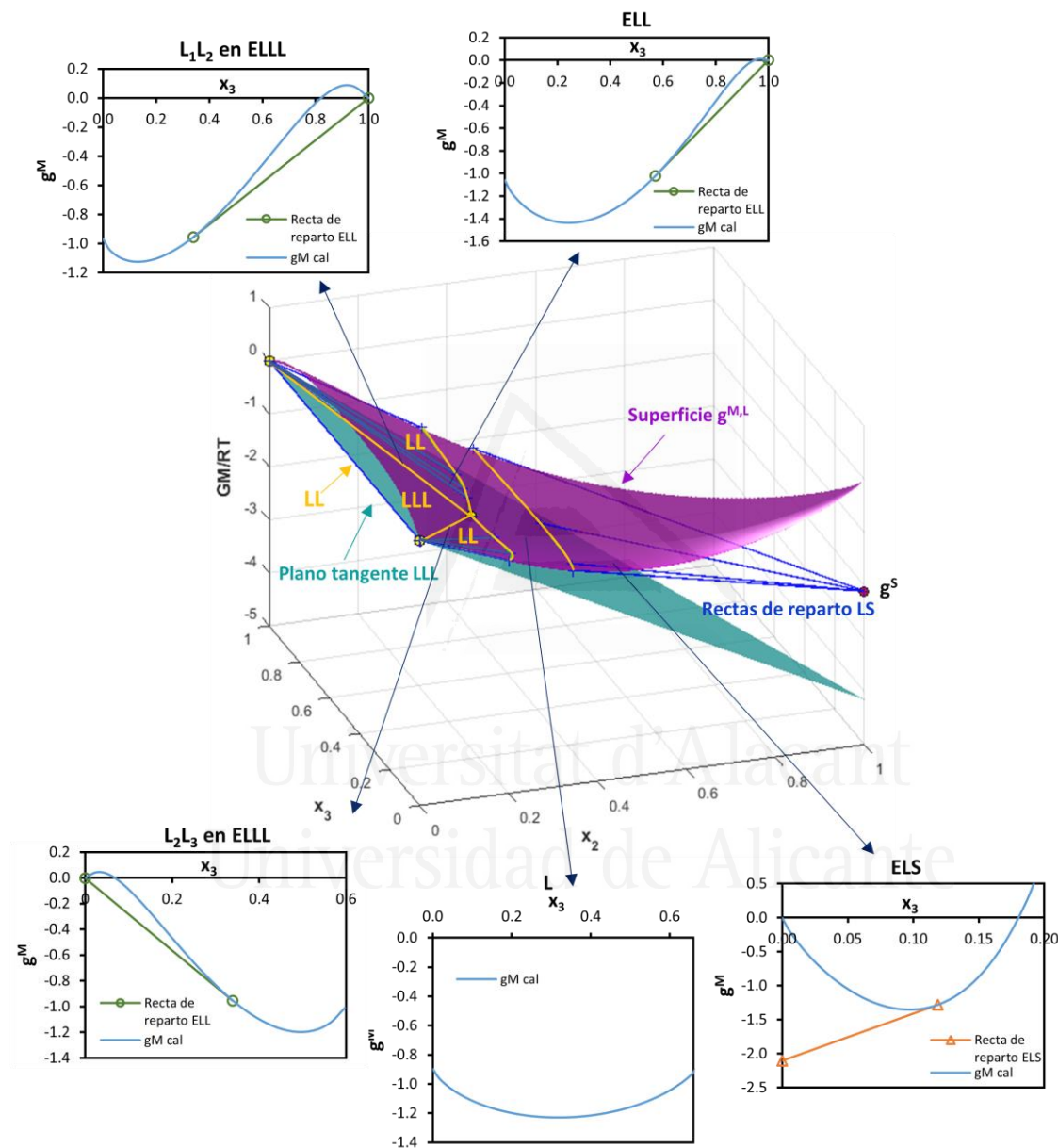


Figura 12.9. Superficie $g^{M,L}$ calculada (modelo NRTL) y valor de g^S para el sistema ternario agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + tolueno a 298.15 K y 0.1 MPa. La figura muestra algunas rectas y planos tangentes en cada región de equilibrio: LL, LS y LLL. Composiciones en fracciones molares. Parámetros en la Tabla 12.9.

5. CONCLUSIONES

Cuando el líquido iónico [C₆C₁py][OTf], que es sólido con un punto de fusión de 336 K, se combina con mezclas de agua y un hidrocarburo a 298.15 y 323.15 K y presión atmosférica, se generan diagramas de fases con muchas regiones de equilibrio (ELL, ELLL ELS y ELLS). Todos los sistemas seleccionados contienen una región con tres fases líquidas en equilibrio (ELLL) rodeada por tres regiones bifásicas (ELL). Las regiones cercanas al LI, en todos los sistemas, implican la aparición de fases sólidas, aunque en el caso de los sistemas que contienen n-octano y ciclohexano, las regiones con fases sólidas son muy pequeñas. El modelo NRTL ha sido una herramienta útil para llevar a cabo la correlación *simultánea* de todas las regiones de equilibrio encontradas en estos diagramas de fases. Sin embargo, para ello se requiere implementar condiciones de equilibrio y estrategias de cálculo adecuadas en el proceso de ajuste de los datos de equilibrio. Se han obtenido mayores desviaciones para el sistema que incluye tolueno debido a la inclusión de la región de ELS en la correlación, pero, incluso en este caso, se ha logrado una representación bastante buena de los datos experimentales en las diferentes regiones de equilibrio (ELL, ELLL y ELS). Los valores de energía de Gibbs (g^S) para el LI [C₆C₁py][OTf] aumentan con la temperatura. El análisis topológico basado en el criterio de Gibbs de la tangente común y el test de estabilidad han permitido validar las soluciones de correlación obtenidas, garantizando la estabilidad global de todas las soluciones.

6. NOMENCLATURA

ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELLL	Equilibrio líquido-líquido-líquido
ELS	Equilibrio líquido-sólido
ELLS	Equilibrio líquido-líquido-sólido
F	Función referida al plano tangente existente entre dos fases
$F.O.$	Función objetivo
g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla (adimensional)
g^S	Energía libre de Gibbs del sólido (adimensional)
nd	Datos de ELL (rectas de reparto)
NRTL	Modelo NRTL
P	Presión (Pa)
R	Constante de los gases ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
T	Temperatura (K)

w_i	Fracción másica del componente i
$x_{i,n}$	Fracción molar del componente i en la recta de reparto n

Símbolos griegos

α, β, γ	Fases líquidas
α_{ij}	Parámetro de ordenación del modelo NRTL
Δg_{ij}	Parámetros de interacción binaria del modelo NRTL ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
σ	Desviación media (%)

Superíndices

cal	Calculado
exp	Experimental
L	Fase líquida
S	Sólido

Subíndices

i, j	Componentes
n	Recta de reparto
r	Ecuación F de planos tangentes
t	Número total de ecuaciones F según las regiones de equilibrio del sistema

CAPÍTULO 13. CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CORRELACIÓN DEL ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA

1. INTRODUCCIÓN

El equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios tipo isla o tipo 0, según la clasificación de Treybal [2], a temperatura (T) y presión (P) constantes presenta una región ternaria heterogénea (LL) rodeada de una región homogénea (L), por lo que los tres subsistemas binarios implicados son totalmente miscibles. La curva binodal definida por esta región de equilibrio líquido-líquido (ELL) tiene, por tanto, dos puntos de pliegue.

Los sistemas ternarios tipo isla son, frecuentemente, el resultado de la presencia simultánea de un ácido débil y una base que forman una sal soluble con una miscibilidad menor que la base o el ácido libres. En esta línea, Becker y Richter [133] determinaron el ELL para sistemas ternarios tipo isla formados por ácido carboxílico (1) + amina terciaria (2) + hidrocarburo (3), como la mezcla ternaria ácido dicloroacético (1) + 1-metil-2-pirrolidinona (2) + 1-hexeno (3) a 293.15, 303.15 y 313.15 K. También pueden formarse sistemas tipo isla a partir de dos polímeros y un disolvente de bajo peso molecular [134].

La correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla es un reto debido a los requisitos topológicos de la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M). En este sentido, las curvas de g^M en función de la composición para los tres subsistemas binarios incluidos en el sistema ternario deben ser homogéneas (L) y, por tanto, convexas en todo el rango de composición. Al mismo tiempo, la superficie g^M debe presentar una región ternaria heterogénea donde deben existir planos tangentes comunes que conecten las dos composiciones de las fases líquidas en equilibrio. Además, estos planos tangentes no deben intersectar la superficie g^M en ninguna otra composición para garantizar la energía mínima del sistema y, por tanto, la estabilidad de la solución. Es evidente que se trata de requisitos muy exigentes para el modelo que pretenda representar la función de g^M y, por tanto, el equilibrio de este tipo de sistemas.

En este sentido, es relevante mencionar que las bases de datos de equilibrio, como DECHEMA Chemistry Data Series [9], no presentan los parámetros de interacción binaria de NRTL [18] ni de UNIQUAQ [19] para los sistemas ternarios tipo isla, mientras que proporcionan resultados de regresión para todos los sistemas ternarios tipo 1 y 2 (clasificación de Treybal [2]). Además, la mayoría de los trabajos que tratan los sistemas ternarios tipo isla solo proporcionan datos experimentales de ELL, pero no suelen dar los resultados del ajuste de los datos obtenidos con algún modelo adecuado [133,134].

Además, las herramientas de correlación incluidas en programas comerciales para el diseño de procesos químicos como CHEMCAD [31] o Aspen Plus [30] no están específicamente preparadas para correlacionar conjuntos de datos de ELL de estos sistemas. En otras palabras, no incluyen la posibilidad de imponer la miscibilidad total para los tres subsistemas binarios mientras se ajusta la región ternaria de ELL, como se requiere en los sistemas ternarios tipo isla para evitar resultados de correlación inconsistentes [33]. Solo se han encontrado unos pocos trabajos que proporcionan resultados de correlación para sistemas ternarios tipo isla. Por ejemplo, Novák y col. [135] emplearon el modelo de disolución regular con parámetros dependientes de la temperatura para describir las curvas críticas de ELL en sistemas ternarios, donde se discutió la aparición de una región de ELL cerrada (tipo isla). Řehák y col. [12] utilizaron los modelos NRTL [18] y Wilson [17], ambos modificados con una corrección ternaria, para la correlación del sistema fenol (1) + tetrahidrofurano (2) + agua (3) a 423.15 K. Olaya y col. [34] y Carbonell-Hermida y col. [33] aplicaron el modelo NRTL [18] para la correlación del ELL de algunos sistemas ternarios tipo isla: agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahidrofurano (3) a 293.15 K [9] y ácido tricloroacético (1) + antipirina (2) + agua (3) a 303.15 K [9]. Zuber y col. [136] estudiaron la aplicación de un algoritmo estocástico para ajustar los datos experimentales de ELL del primero de estos dos sistemas utilizando los modelos NRTL y UNIQUAC.

En principio, los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL, son capaces de generar superficies de g^M con los requisitos básicos de los sistemas ternarios tipo isla. Sin embargo, la falta de flexibilidad de estos modelos para esta aplicación específica solo puede producir resultados de correlación aproximados en la mayoría de los casos y muchos problemas de incertidumbre en el cálculo de dichos resultados.

Con el fin de analizar los problemas que surgen durante el proceso de ajuste y buscar una solución práctica, se han seleccionado datos experimentales de ELL de sistemas tipo isla con diferentes formas de la región heterogénea. En primer lugar, se utilizó el modelo NRTL [18] para correlacionar los conjuntos de datos de ELL de los sistemas tipo isla seleccionados y, tras analizar las limitaciones encontradas, se propuso y aplicó una nueva ecuación empírica para representar el coeficiente de actividad de este tipo de sistemas.

2. LIMITACIONES DE NRTL EN LA CORRELACIÓN DE DATOS DE ELL DE SISTEMAS TERNARIOS TIPO ISLA

En trabajos anteriores se han discutido algunas limitaciones de la ecuación de NRTL (representativa de los modelos clásicos de coeficiente de actividad) en la correlación de datos de

ELL para sistemas ternarios tipo isla [33,34]. La limitación más evidente es su falta de flexibilidad para reproducir, con la precisión requerida, el comportamiento experimental del ELL de este tipo de sistemas.

La correlación de los datos de ELL de los sistemas tipo isla presenta, como ya se ha comentado, una dificultad particular debido a los requisitos topológicos de la superficie de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M): la región ternaria debe presentar una zona heterogénea donde deben existir planos tangentes comunes a la superficie g^M en las composiciones líquidas de equilibrio (ELL), mientras que los tres subsistemas binarios deben ser totalmente miscibles.

Se ha discutido previamente [34] que estas condiciones restrictivas, que son requeridas por la función g^M para describir sistemas ternarios tipo isla, solo se logran cuando la curva g^M para uno de los tres subsistemas binarios es mucho más negativa (sistema binario “dispar”) que las otras dos curvas binarias de g^M . Solo así se consiguen las transiciones entre convexidad/concavidad necesarias en la superficie g^M para reproducir la región de ELL tipo isla, mientras que se debe garantizar que las curvas g^M sean convexas para los tres subsistemas binarios. No obstante, también se ha comprobado que la superficie g^M generada en estas condiciones es extremadamente plana. La Figura 13.1 muestra la superficie g^M del sistema ternario agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahidrofurano (3) a 293.15 K [9] generada con el modelo NRTL (parámetros en [33]). Se puede observar que dicha función es muy plana y que las suaves transiciones entre convexidad/concavidad necesarias para reproducir la región de ELL (criterio de equilibrio de la tangente común) son casi imperceptibles. Este hecho es aún más evidente al inspeccionar los cortes seccionales de la superficie g^M en la dirección de algunas rectas de reparto calculadas (Figura 13.2). Esta figura muestra que las curvas g^M son casi lineales entre los puntos de equilibrio, lo que conduce a una gran incertidumbre en los cálculos de ELL debido a la mala definición de los puntos tangentes comunes a la función g^M . Esta incertidumbre, analizada considerando el criterio de equilibrio de la tangente común, se traduce en otras condiciones de equilibrio alternativas como la isoactividad, frecuentemente utilizada para las correlaciones de datos de ELL.

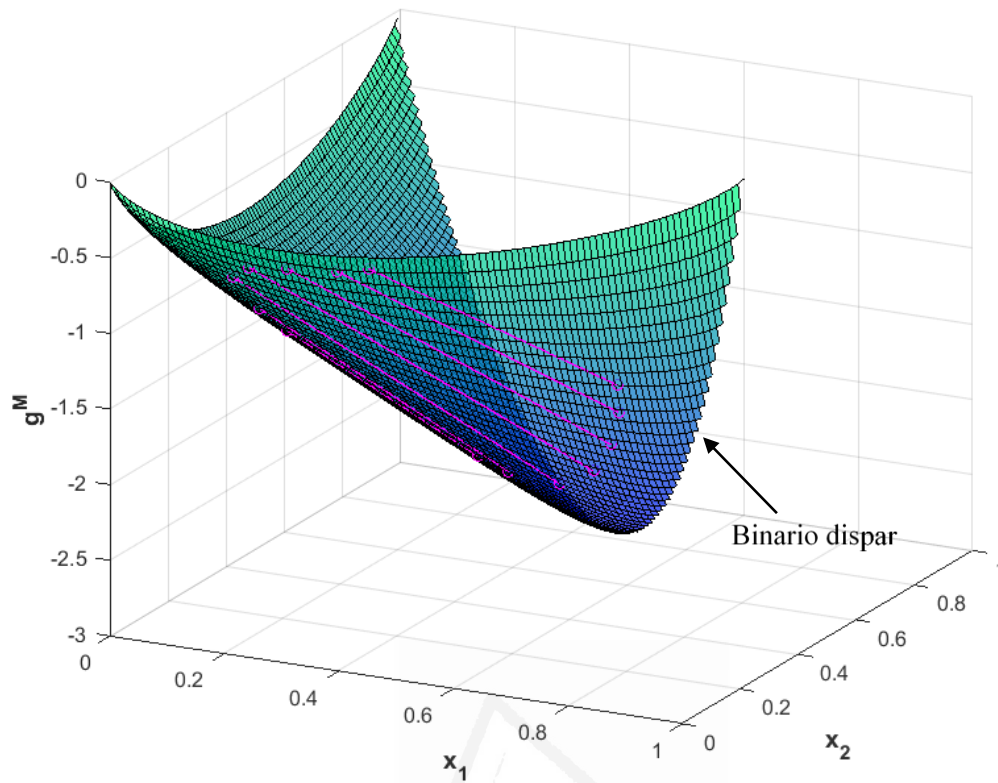


Figura 13.1. Superficie de energía libre de Gibbs de mezcla g^M (modelo NRTL [33]) para el sistema ternario tipo isla agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahidrofurano (3) a 293.15 K. Composiciones en fracciones molares.

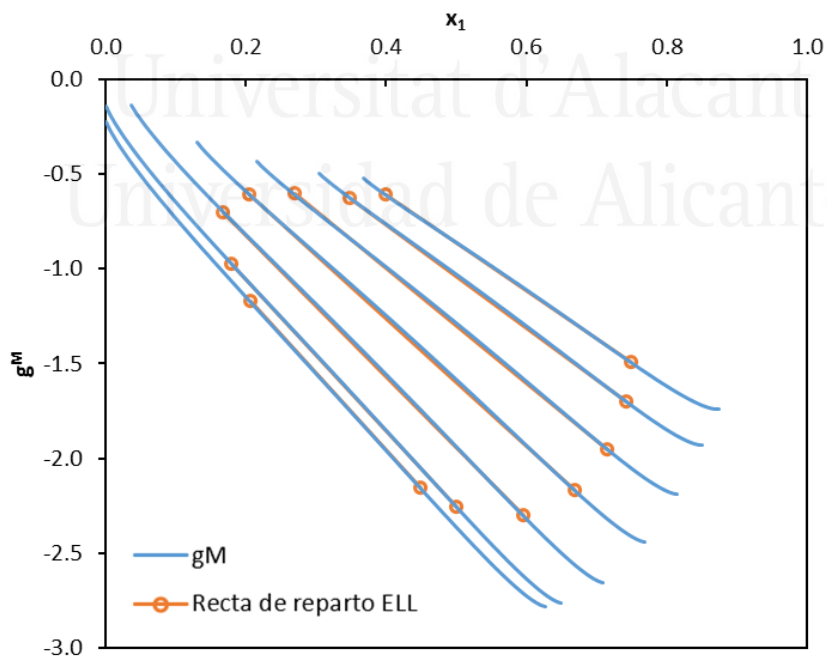


Figura 13.2. Criterio de Gibbs de la menor tangente común para el sistema ternario tipo isla agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahidrofurano (3) a 293.15 K. Cortes seccionales de la superficie g^M (modelo NRTL [33]) en la dirección de las rectas de reparto calculadas. Composiciones en fracciones molares.

En la Figura 13.3 se han representado diferentes posibilidades de curvas binarias para g^M . La Figura 13.3a muestra una curva de g^M homogénea (convexa). En la Figura 13.3b aparece una curva de g^M con una buena definición de los puntos de ELL (recta tangente común) que se corresponden con las fases *I* y *II* en equilibrio. En la Figura 13.3c aparece una situación, como la discutida anteriormente, con una pobre definición de la recta tangente común (incertidumbre en el ELL) y, finalmente, en la Figura 13.3d se ha representado una curva de g^M con dos soluciones de ELL metaestables. En los sistemas ternarios tipo 1 o 2, solo cuando las diferencias de composición son pequeñas entre los dos puntos de equilibrio conjugados, la curva g^M se vuelve muy lineal entre los puntos de equilibrio, produciendo este tipo de incertidumbre en la solución de ELL (como en la Figura 13.3c). Sin embargo, para los sistemas ternarios tipo isla este problema está casi siempre presente, independientemente de la proximidad entre los extremos de las rectas de reparto. La razón parece ser que, para los modelos clásicos de coeficiente de actividad, es difícil proporcionar una función g^M (superficie para sistemas ternarios) con una topología compatible con cortes seccionales como los representados en la Figura 13.3b cuando las curvas de g^M para los tres subsistemas binarios tienen que ser necesariamente convexas en todo el intervalo de composición, como las representadas en la Figura 13.3a. En estos casos, se ha comprobado que las ecuaciones clásicas de coeficiente de actividad, como NRTL, tienden a proporcionar cortes de la función g^M en la región ternaria como la representada en la Figura 13.3c, donde los cambios de curvatura entre convexidad/concavidad son casi inapreciables, con los consecuentes problemas ya mencionados.

Atendiendo a las diversas limitaciones del modelo NRTL y, por extensión, de otros modelos clásicos de coeficiente de actividad, para correlacionar los datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla, se ha propuesto un nuevo conjunto de ecuaciones empíricas. En la formulación de estas ecuaciones se han considerado los requisitos topológicos de la función de energía libre de Gibbs de mezcla para superar las limitaciones existentes. Las ecuaciones propuestas deberían considerarse una alternativa práctica a los modelos clásicos de coeficiente de actividad para la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla.

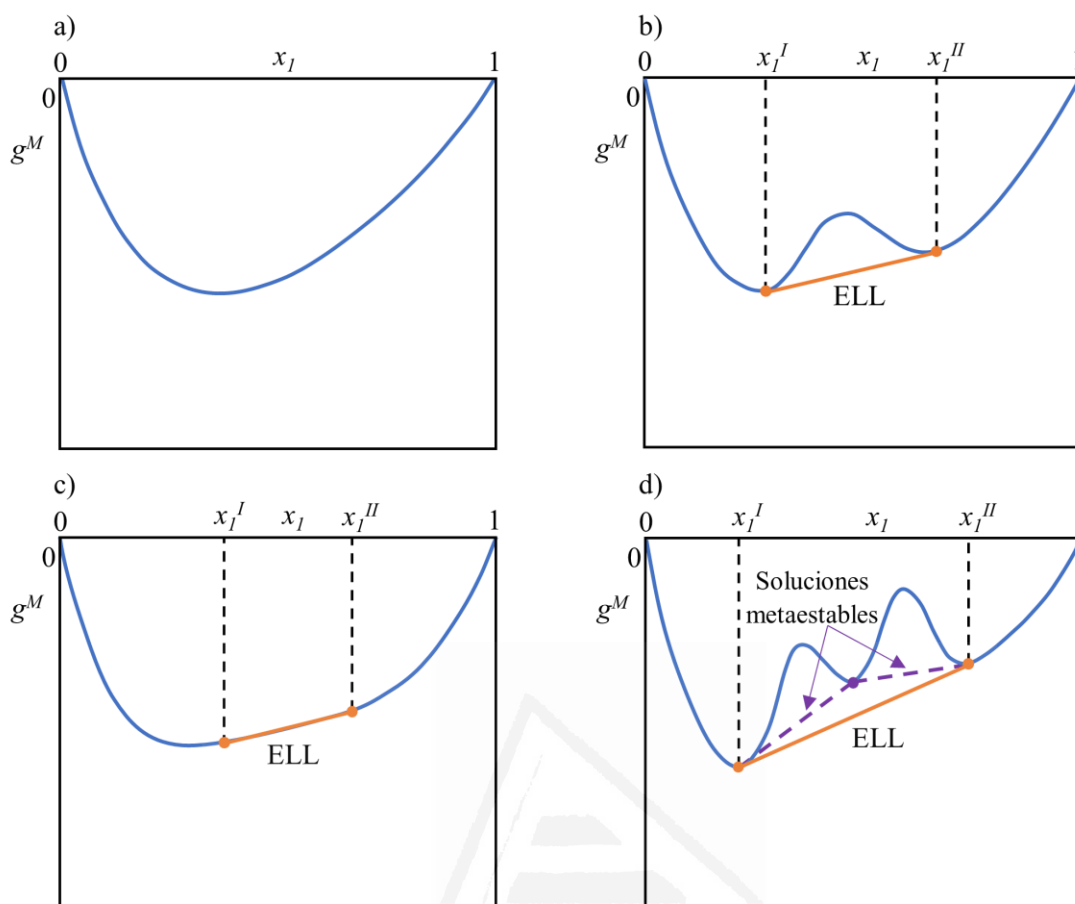


Figura 13.3. Diferentes posibilidades para las curvas de g^M en mezclas binarias: a) homogénea, b) heterogénea (buena definición del ELL), c) heterogénea (pobre definición del ELL), y d) soluciones de ELL metaestables.

3. SISTEMAS SELCCIONADOS

Se han seleccionado datos experimentales de ELL de cuatro sistemas ternarios tipo isla (uno de ellos a dos temperaturas diferentes) [9,133]. En la Tabla 13.1 se presentan estos sistemas y las condiciones de temperatura. Solamente el sistema S1 ha sido previamente ajustado en la bibliografía (usando el modelo NRTL) con resultados no muy satisfactorios [33,34].

Tabla 13.1. Sistemas ternarios tipo isla seleccionados y temperaturas (presión atmosférica).

Nº sistema	Sistema	T (K)
S1	Agua (1) + dimetilsulfóxido (2) + tetrahydrofurano (3)	293.15
S2	Ácido acético (1) + dimetilformamida (2) + ciclohexeno (3)	291.15 293.15
S3	Ácido dicloroacético (1) + 1-metil-2-pirrolidinona (2) + 1-hexeno (3)	293.15
S4	Ácido dicloroacético (1) + N-formilpiperidina (2) + ciclohexano (3)	298.15

4. MÉTODO DE CORRELACIÓN

4.1. Método empírico propuesto

Con el objetivo de encontrar una posible solución al problema de correlación de los datos de ELL para los sistemas ternarios tipo isla, se han considerado los requisitos topológicos de la energía libre de Gibbs de mezcla g^M . Así, la ecuación propuesta para la energía libre de Gibbs de exceso (g^E) no debe introducir discontinuidades y, sumada a la contribución ideal, debe proporcionar una superficie de g^M compatible con el comportamiento del ELL para sistemas ternarios tipo isla, satisfaciendo el criterio de equilibrio de Gibbs de la tangente común y el test de estabilidad de fases. Se investigaron varias funciones matemáticas, pero, entre todas ellas, únicamente una función tipo gaussiana (g^E_C) (Ec. (13.1)) ha satisfecho todos los requisitos. Esta ecuación es una extensión para sistemas ternarios de la propuesta en un estudio anterior para la correlación simultánea de datos de ELL y ELV de un sistema binario con un líquido iónico [101].

$$g_C^E = a \cdot e^{-\frac{[b_1(x_1-c_1)^2 + b_2(x_2-c_2)^2 + b_3(x_3-c_3)^2]}{x_1^d x_2^e x_3^f}} \quad (13.1)$$

Se ha de mencionar que la contribución g^E_C únicamente afecta a la región ternaria, ya que desaparece para los subsistemas binarios. En consecuencia, se necesita una segunda contribución en la energía libre de Gibbs de exceso para modificar la función g^M de los tres subsistemas binarios, que deben ser homogéneos, pero no necesariamente ideales. Esta contribución (g^E_H) (Ec. (13.2)) también permite el cambio de orientación de región de ELL (ternaria) proporcionando más flexibilidad al modelo:

$$g_H^E = (A-1)x_1 \ln x_1 + (B-1)x_2 \ln x_2 + (C-1)x_3 \ln x_3 \quad (13.2)$$

Así pues, el modelo propuesto para la energía libre de Gibbs de exceso (g^E) (Ec. (13.3)), y para el coeficiente de actividad (Ec. (13.4)), es el resultado de dos contribuciones: una función tipo gaussiana (g^E_C) (Ec. (13.1)), que modifica la superficie de g^M definiendo mejor las transiciones entre convexidad/concavidad del ELL, y la energía libre de Gibbs homogénea (g^E_H) (Ec. (13.2)), que confiere flexibilidad al modelo con respecto a las mezclas líquidas homogéneas no ideales:

$$g^E = g_H^E + g_C^E \quad (13.3)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,H} + \ln \gamma_{i,C} \quad (13.4)$$

El coeficiente de actividad del modelo dado por la Ec. (13.4) se puede deducir aplicando la Ec. (13.5) junto con las Ecs. (13.1)-(13.3).

$$\ln \gamma_i = g^E + \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i} \right)_{T,P} - \sum_{j=1}^C x_j \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_j} \right)_{T,P} \quad (13.5)$$

Las ecuaciones propuestas para g^E permiten la existencia de planos tangentes comunes a la superficie g^M en cada par de composiciones de equilibrio conjugadas (rectas de reparto), que no deben intersectar la superficie g^M en otros puntos. Además, cada plano tangente solo debe contener un dato de ELL (recta de reparto).

Las ecuaciones propuestas no consideran ninguna contribución clásica a la energía libre de Gibbs de exceso, como las dadas por NRTL o UNIQUAC. Sin embargo, hay que tener en cuenta que, en este estudio, también se consideró el uso de la función tipo gaussiana (Ec. (13.1)) como contribución a añadir a la ecuación de NRTL con el fin de ampliar su aplicación al ELL de sistemas tipo isla. Sin embargo, esta posibilidad se descartó posteriormente porque en muchos casos surgieron soluciones de ELL múltiples y, por tanto, metaestables (como las representadas en la Figura 13.3d), lo que provocaba problemas adicionales para encontrar la solución de ELL estable. Esta situación se produce por la combinación de dos regiones cóncavas en la función g^E : la que proviene de NRTL (para cierta combinación de parámetros), y la que proviene de la función tipo gaussiana, que siempre está presente. Para evitar este problema de soluciones múltiples, los parámetros de NRTL podrían restringirse a aquellos valores que garantizan un comportamiento homogéneo del líquido y, de esta manera, el desdoblamiento líquido-líquido sería proporcionado exclusivamente por la función tipo gaussiana. Sin embargo, en el presente estudio se ha utilizado para la contribución homogénea no ideal de g^E (g^E_H) una alternativa más conveniente, a nivel práctico, al modelo NRTL, la Ec. (13.2) con solo tres parámetros en lugar de los seis que requiere la ecuación de NRTL para los sistemas ternarios y que no genera desdoblamiento LL de los subsistemas binarios. Se han presentado, por tanto, las principales razones para la selección de las dos contribuciones para formular la energía libre de Gibbs de exceso utilizada en el presente trabajo.

4.2. Interpretación de los parámetros del modelo

Una de las ventajas del modelo propuesto es que la relación entre los valores de los parámetros y las características del ELL calculado puede interpretarse con bastante facilidad. Esta característica permite generar buenas estimaciones iniciales y también orientar y mejorar los resultados de la correlación cuando es necesario, por ejemplo, cuando el algoritmo de optimización no converge al mínimo global. A continuación, se presenta la interpretación de los parámetros de ajuste de la Ec. (13.1) en cuanto a su influencia en el comportamiento del ELL.

El parámetro a ("altura") es el valor máximo de g^E_C y, por tanto, cuando aumenta o disminuye, el máximo de la función ("el pico de la campana de la función gaussiana") alcanza valores más altos o más bajos, respectivamente. Los parámetros b_1 , b_2 y b_3 están relacionados con la "anchura" de esta misma función. Cada uno de estos parámetros está asociado a la composición de un componente: b_1 con x_1 , b_2 con x_2 y b_3 con x_3 . El aumento o disminución de sus valores estrechará o ampliará, respectivamente, la campana de la función g^E_C en la dirección definida por la bisectriz que parte de cada vértice del diagrama de equilibrio ($x_i = 1$): b_1 en la dirección de la bisectriz que parte de $x_1 = 1$, b_2 en la dirección de la bisectriz que parte de $x_2 = 1$ y b_3 en la dirección de la bisectriz que parte de $x_3 = 1$. Los parámetros d , e y f están relacionados con la "propagación" de la campana de la función gaussiana g^E_C , cambiando su extensión. Cada uno de estos últimos parámetros está también asociado a la composición de un componente: d con x_1 , e con x_2 y f con x_3 . Un aumento o disminución de sus valores retraerá o propagará, respectivamente, la función en la dirección definida por la bisectriz que parte de cada vértice del diagrama de equilibrio ($x_i = 1$): d en la dirección de la bisectriz que parte de $x_1 = 1$, e en la dirección de la bisectriz que parte de $x_2 = 1$ y f en la dirección de la bisectriz que parte de $x_3 = 1$. Los parámetros c_1 , c_2 y c_3 representan la "localización" (composición en fracciones molares) del máximo de g^E_C , por lo que sus valores deben cumplir el balance de materia. La modificación de estos parámetros incluidos en la Ec. (13.1) permite, por tanto, orientar la posición y la forma de la región de ELL, así como la pendiente de las rectas de reparto de una manera relativamente fácil e intuitiva, lo que puede resolver ciertos problemas de convergencia y mejorar los resultados de la correlación del ELL. Dicho de otra forma, las características particulares de la Ec. (13.1) han permitido encontrar ciertas relaciones entre los valores de los parámetros de ajuste, que deben ser siempre positivos, con la posición y la forma de la región de ELL. La Figura 13.4 muestra de forma esquemática el efecto producido al cambiar los parámetros de g^E_C . En las Figuras 13.4a-13.4b, el punto naranja representa la localización del máximo de g^E_C y el círculo verde representa la posición de la función gaussiana ($b_1 = b_2 = b_3$ y $d = e = f$), que está a su vez relacionada con la posición de la región de ELL. En la Figura 13.4a se ha representado esquemáticamente el efecto de aumentar (línea discontinua azul) o disminuir (línea discontinua roja) el parámetro b_1 sobre la forma de la región de ELL, que puede extrapolarse a los parámetros b_2 y b_3 . De forma análoga, la Figura 13.4b presenta el efecto de cambiar el parámetro d y las consecuencias pueden extrapolarse a los parámetros e y f . Esta información puede ser muy valiosa en el procedimiento de correlación para generar unos valores iniciales adecuados para dichos parámetros, guiar la convergencia hacia la solución y mejorar, por tanto, los resultados obtenidos en estas optimizaciones.

Asimismo, A , B y C son los parámetros de g^E_H , Ec. (13.2), que modifican el comportamiento no ideal de los subsistemas binarios. Estos tres parámetros deben ser positivos para garantizar la

miscibilidad total de las tres mezclas binarias, como se requiere en los sistemas ternarios tipo isla.

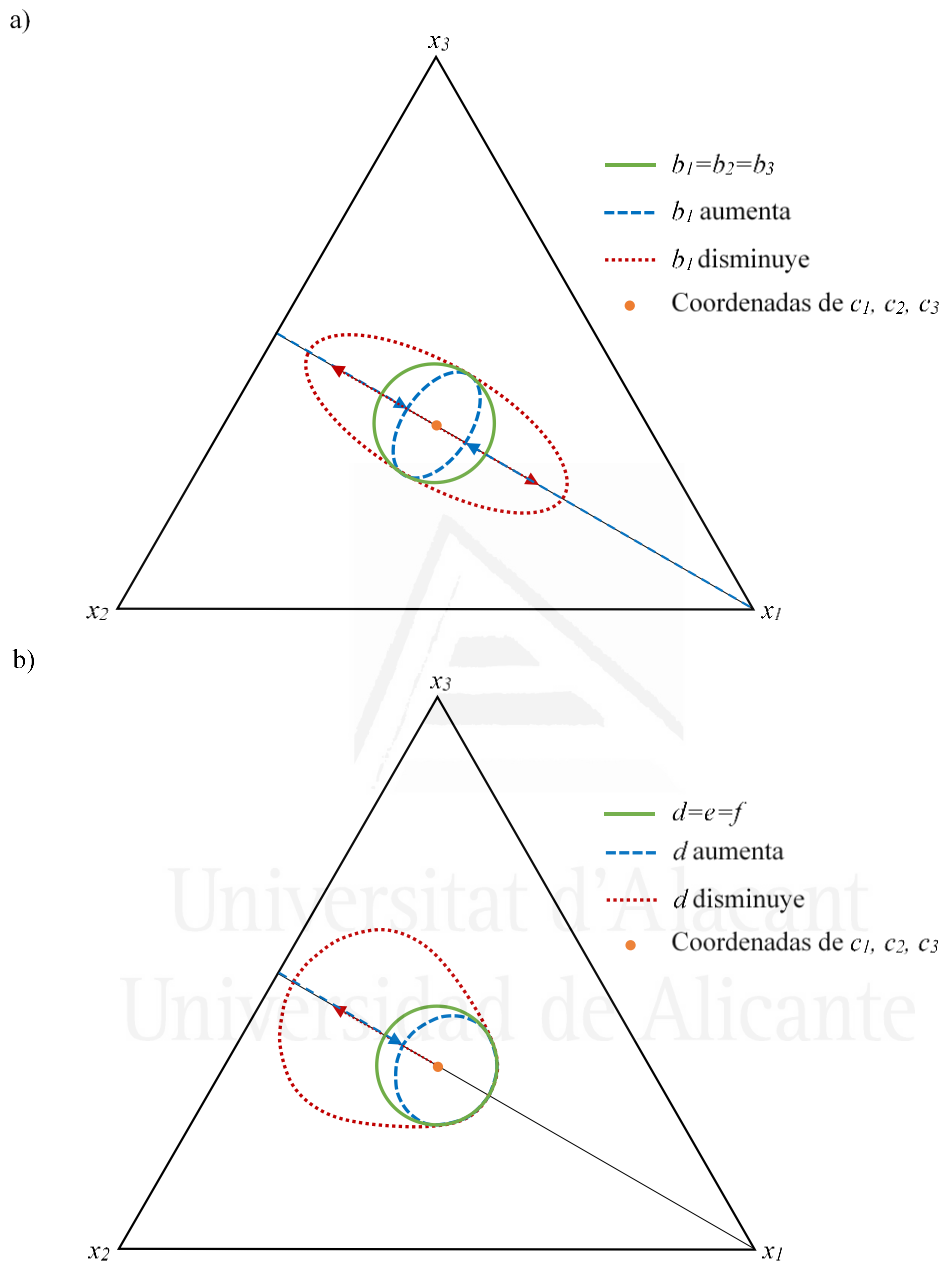


Figura 13.4. Representación esquemática del efecto de la modificación de los parámetros (función g^{E_C}) en la región de ELL: a) cambio en el parámetro b_1 , y b) cambio en el parámetro d .

4.3. Algoritmo de correlación

La condición de equilibrio utilizada en el algoritmo de correlación está basada en el criterio de isoactividad, por lo que las composiciones calculadas deben satisfacer la función de equilibrio ($F.E.$) dada por la Ec. (13.6):

$$F.E. = \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left(a_{i,n}^I - a_{i,n}^{II} \right)^2 < \varepsilon \quad (13.6)$$

donde $a_{i,n}$ es la actividad del componente i en la recta de reparto n , I y II representan las dos fases líquidas en equilibrio, nd es el número total de datos de equilibrio (rectas de reparto) y ε es un valor de tolerancia extremadamente bajo ($\varepsilon < 10^{-9}$) que garantiza el cumplimiento de la condición de equilibrio de isoactividad.

Los parámetros de ajuste se han optimizado empleando el Método Generalizado del Gradiente Reducido No Lineal (GRG, *Generalized Reduced Gradient*) [39,40] para minimizar la función objetivo de composición $F.O.$ definida en la Ec. (13.7):

$$F.O. = \min \sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right] \quad \text{sujeta a } F.E. < \varepsilon \quad (13.7)$$

donde $x_{i,n}$ es la fracción molar del componente i en la recta de reparto n , y exp y cal representan las composiciones experimentales y calculadas, respectivamente. Además, se deben cumplir los balances de materia en cada fase. Se han realizado cálculos *flash* de equilibrio en el punto medio de las rectas de reparto experimentales con el fin de establecer una correspondencia entre los datos de ELL experimentales y calculados.

Para caracterizar la calidad de los ajustes, se ha determinado la desviación media (%) entre los datos de ELL experimentales (exp) y los calculados (cal) mediante la Ec. (13.8), en la que todas las variables han sido previamente definidas.

$$\sigma(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left[\left(x_{i,n}^{I,exp} - x_{i,n}^{I,cal} \right)^2 + \left(x_{i,n}^{II,exp} - x_{i,n}^{II,cal} \right)^2 \right]}{6nd}} \quad (13.8)$$

5. RESULTADOS

En la Tabla 13.2 se muestran los parámetros del modelo propuesto, los valores de la función objetivo $F.O.$ (Ec. (13.7)) y las desviaciones medias entre los datos experimentales (exp) y los calculados (cal) (Ec. (13.8)), obtenidas en la correlación de los conjuntos de datos de ELL de los sistemas ternarios tipo isla presentados en la Tabla 13.1.

Los resultados presentados en la Tabla 13.2 muestran que, con las ecuaciones propuestas para la energía libre de Gibbs de exceso (Ecs. (13.1)-(13.2)), junto con el procedimiento de correlación utilizado, los conjuntos de datos de ELL se ajustan satisfactoriamente, con la excepción del

sistema S3 a 293.15 K, que se discute más adelante. Las Figuras 13.5a y 13.5b muestran la comparación entre los datos de equilibrio experimentales y calculados para los sistemas S1 a 293.15 K y S2 a 291.15 K, respectivamente. En el Apéndice A13 se muestran representaciones similares para los sistemas S2 a 293.15 K y S4 a 298.15 K en las Figuras A13.1-A13.2.

Tabla 13.2. Resultados de la correlación para los sistemas ternarios tipo isla seleccionados a presión atmosférica: parámetros del modelo para g^E_C y g^E_H , función objetivo ($F.O.$) y desviaciones medias (%).

Nº sistema	T (K)	Parámetros de g^E_C						
		a	b_1	b_2	b_3	c_1	c_2	c_3
S1	293.15	0.099389	0.52779	3.1690	0.23049	0.454252	0.110775	0.434973
S2	291.15	2.1085	$8.2965 \cdot 10^{-3}$	0.024257	$1.1667 \cdot 10^{-7}$	0.206969	0.193032	0.599999
S2	293.15	2.0471	0.56398	1.2639	$1.0000 \cdot 10^{-6}$	0.183465	0.215036	0.601499
S4	298.15	1.4548	$9.6174 \cdot 10^{-3}$	0.010836	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.093974	0.054361	0.851665

Nº sistema	T (K)	Parámetros de g^E_C			Parámetros de g^E_H		
		d	e	f	A	B	C
S1	293.15	$9.9950 \cdot 10^{-5}$	0.93210	0.74818	0.21102	0.68366	0.12009
S2	291.15	2.2869	2.9492	2.7567	6.7849	0.17906	6.5263
S2	293.15	2.1302	1.5873	0.80343	10.553	$1.0079 \cdot 10^{-6}$	9.2776
S4	298.15	3.3480	1.6976	2.0642	6.8010	0.54941	4.6584

Nº sistema	T (K)	σ (%)	$F.O.$
S1	293.15	1.23	0.00641
S2	291.15	1.95	0.0274
S2	293.15	2.60	0.0484
S4	298.15	1.39	0.0150

(No se obtuvieron resultados aceptables para el sistema S3 a 293.15 K).

De estos resultados se deduce que el modelo propuesto ha sido capaz de reproducir de forma consistente el comportamiento de miscibilidad de estos sistemas ternarios tipo isla. Las desviaciones medias van desde 1.23% para el sistema S1 a 293.15 K hasta 2.60% para el sistema S2 a 293.15 K. Los parámetros de interacción binaria del modelo NRTL [18] para el sistema S1 habían sido publicados anteriormente [33,34], pero la desviación media obtenida (5.83% en [34] y 3.92% en [33]) era mucho mayor que la obtenida en el presente trabajo utilizando el modelo empírico propuesto (1.23%).

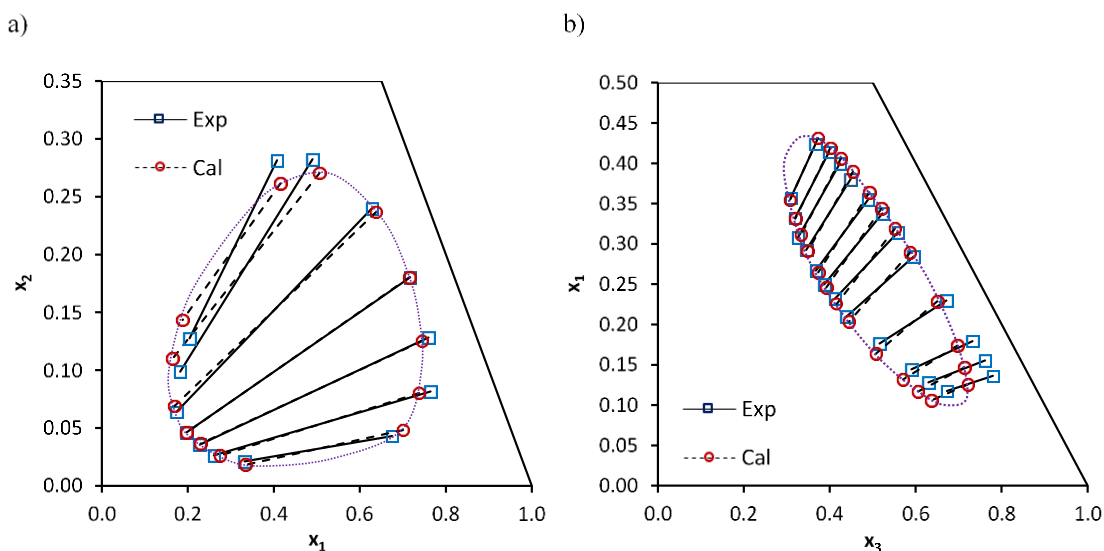


Figura 13.5. Datos de ELL experimentales y calculados para los sistemas ternarios tipo isla: a) S1 a 293.15 K, y b) S2 a 291.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

Se ha utilizado el criterio de Gibbs de la menor tangente común para descartar cualquier posible solución metaestable y garantizar la consistencia de los parámetros de ajuste en todo el rango de composición. Para ello, se han realizado figuras 3D y cortes seccionales con objeto de analizar la topología de la superficie de g^M frente a la composición (en fracciones molares) y comprobar la existencia de planos tangentes comunes en cada par de mezclas de equilibrio calculadas, que no deben intersectar la función g^M en ninguna otra composición. Como ejemplo, las Figuras 13.6a y 13.6b muestran las superficies de g^M calculadas y las rectas de reparto obtenidas en la correlación de los sistemas S1 a 293.15 K y S2 a 291.15 K, respectivamente, utilizando el modelo propuesto. También se han obtenido cortes seccionales para una mejor visualización del criterio de equilibrio de la tangente común. Las Figuras 13.7a y 13.7b presentan cortes seccionales en las direcciones definidas por algunas rectas de reparto calculadas para estos mismos sistemas, S1 a 293.15 K y S2 a 291.15 K, respectivamente. Las curvas obtenidas en estos cortes seccionales de la superficie g^M muestran una buena definición de la recta tangente común. Esto significa que las composiciones de equilibrio pueden ser calculadas sin los frecuentes problemas de incertidumbre que aparecen cuando se utilizan modelos clásicos de coeficientes de actividad, como se ha discutido previamente [27,33,34]. Esto es así incluso para pequeñas diferencias de composición entre las dos fases líquidas en equilibrio (Figura 13.7b). Este hecho es muy evidente en el sistema S1 a 293.15 K. Cuando se utilizó el modelo NRTL en la correlación de este sistema, la superficie de g^M era extremadamente plana (Figura 13.1) y los cortes seccionales en la dirección de las rectas de reparto calculadas eran prácticamente lineales en la región ternaria heterogénea (Figura 13.2). Utilizando el modelo propuesto estos problemas no están presentes, como se muestra en la Figura 13.6a y la Figura 13.7a, respectivamente.

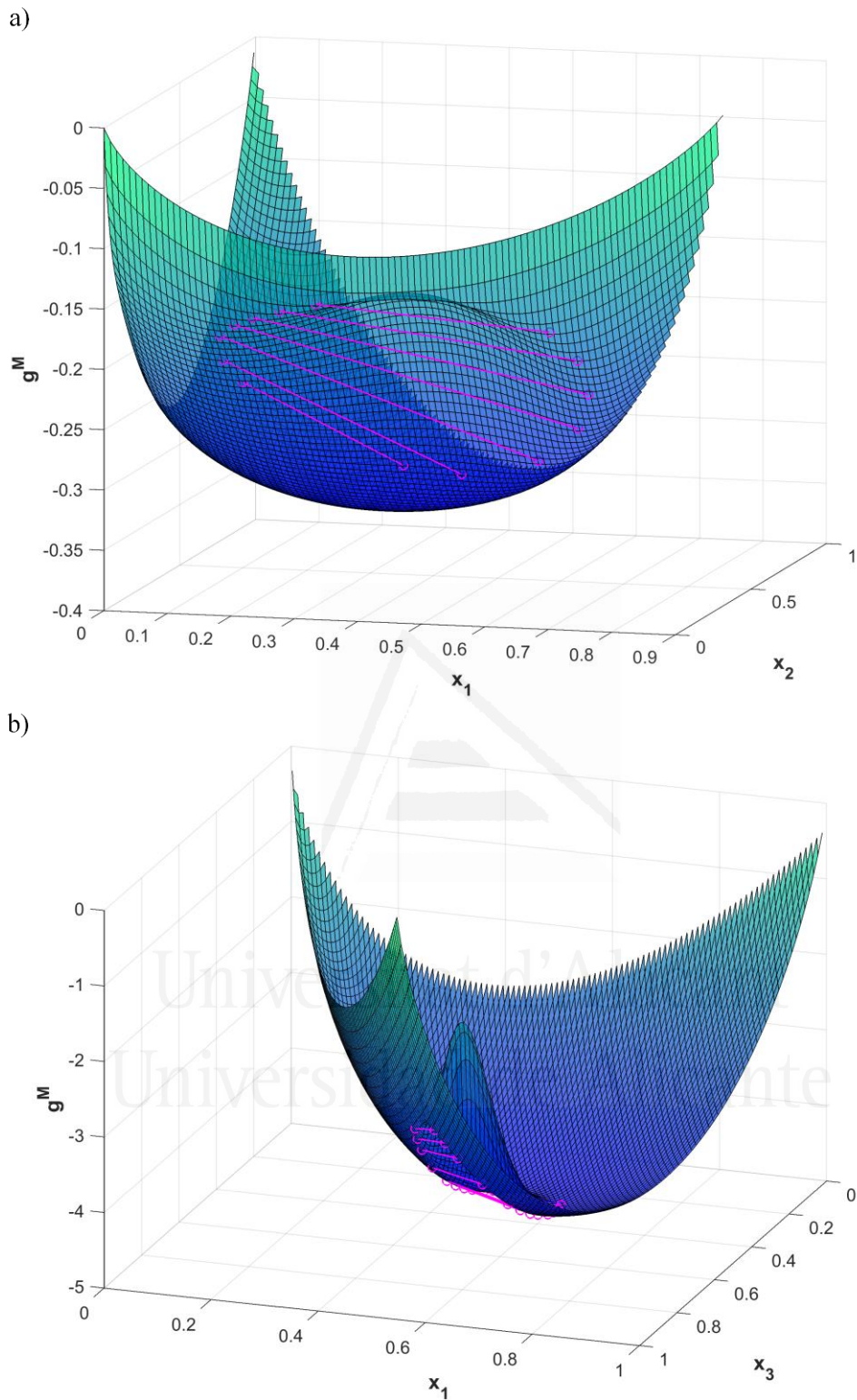


Figura 13.6. Superficie g^M y rectas de reparto calculadas para los sistemas ternarios tipo isla: a) S1 a 293.15 K, y b) S2 a 291.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

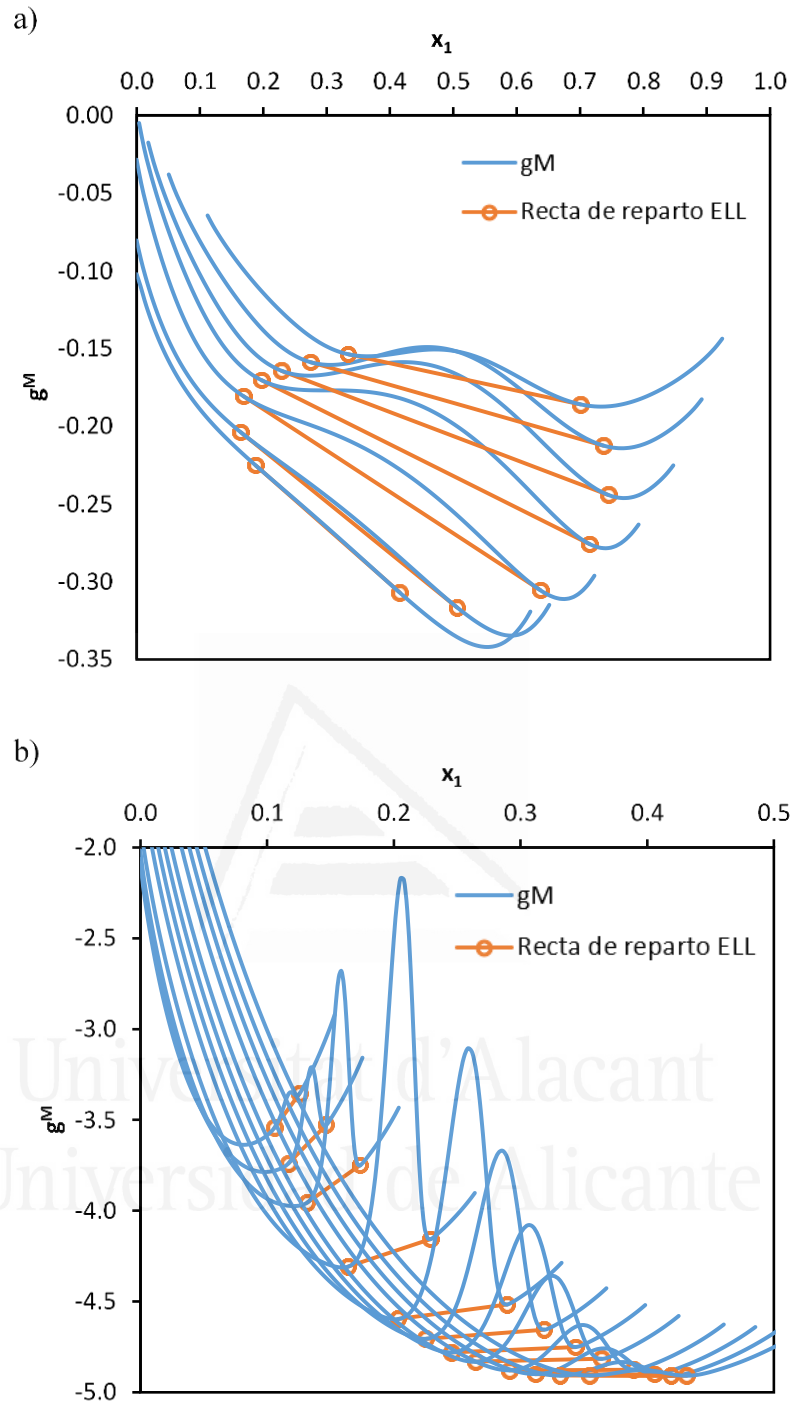


Figura 13.7. Cortes seccionales de la superficie g^M en la dirección de las rectas de reparto calculadas y criterio de Gibbs de la menor tangente común para los sistemas ternarios tipo isla: a) S1 a 293.15 K, y b) S2 a 291.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

Además, se ha comprobado que, con el modelo propuesto, la existencia de una curva binaria de g^M dispar para generar las transiciones entre convexidad/concavidad (ELL) en la superficie de g^M ternaria no es un requisito, como sí ocurre cuando se utiliza el modelo NRTL [34]. Las Figuras 13.8a y 13.8b muestran las tres curvas binarias de g^M para los sistemas S1 a 293.15 K y S2 a

291.15 K, respectivamente, calculadas con las Ecs. (13.1)-(13.2) (parámetros de correlación en la Tabla 13.2). Como era de esperar en los sistemas ternarios tipo isla, las tres curvas binarias de g^M son totalmente miscibles para los sistemas S1 y S2. Además, en la Figura 13.8a se puede observar que para el sistema S1 no hay una curva binaria de g^M mucho más negativa que las otras dos, como se ha comentado anteriormente. Para el sistema S2 a 291.15 K, la curva g^M para el par binario 1-3 es un poco, pero no mucho, más negativa que las otras dos curvas binarias, a diferencia de lo que ocurre empleando el modelo NRTL.

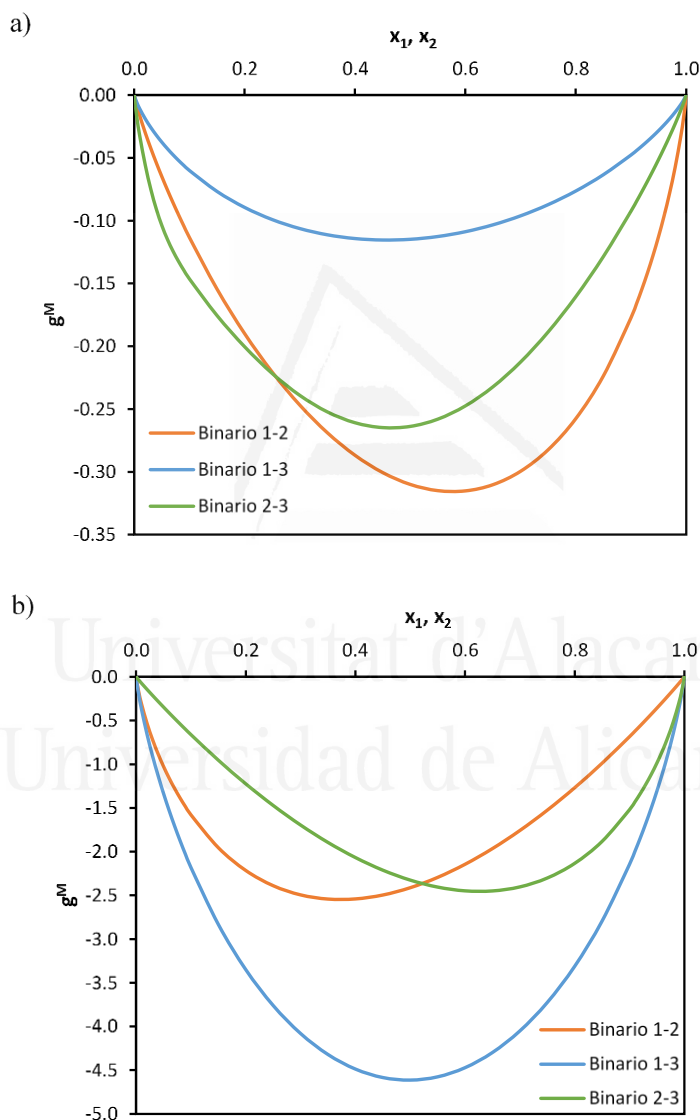


Figura 13.8. Representación de las curvas g^M para los tres subsistemas binarios de los sistemas ternarios tipo isla: a) S1 a 293.15 K, y b) S2 a 291.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

5.1. Variables de composición ficticias

A pesar de las ventajas del conjunto de ecuaciones propuesto (Ecs. (13.1)-(13.2)) para correlacionar sistemas ternarios tipo isla, es posible encontrar sistemas específicos que presentan dificultades especiales para su ajuste. Este es el caso del sistema S3 a 293.15 K, para el que no ha sido posible obtener resultados de correlación aceptables debido, probablemente, a la dificultad de reproducir la región de ELL grande y altamente asimétrica de este sistema. Para solucionar esta limitación, se han evaluado diferentes alternativas, siendo la introducción de un cambio en las variables de composición para la contribución de g^E_C la que ha proporcionado mejores resultados de correlación entre todas ellas. Esta estrategia de cálculo consiste en definir tres nuevas variables de composición ficticias (z_1 , z_2 y z_3) en función de las composiciones reales en fracciones molares (x_1 , x_2 y x_3) y dos nuevos parámetros de optimización (cv_1 y cv_2), según las Ecs. (13.9)-(13.11), y utilizarlas en la contribución g^E_C (Ec. (13.1)) sustituyendo las fracciones molares (x_i):

$$z_1 = \frac{x_1}{x_1 + cv_1 x_2 + cv_2 x_3} \quad (13.9)$$

$$z_2 = \frac{cv_1 x_2}{x_1 + cv_1 x_2 + cv_2 x_3} \quad (13.10)$$

$$z_3 = \frac{cv_2 x_3}{x_1 + cv_1 x_2 + cv_2 x_3} \quad (13.11)$$

Este enfoque implica dos parámetros de optimización adicionales en el modelo, que podrían ser necesarios para ajustar los datos de ELL de ciertos sistemas ternarios tipo isla especialmente complejos. El cambio en las variables de composición, combinado con el modelo empírico propuesto (Ecs. (13.1)-(13.2)), ha proporcionado la flexibilidad necesaria a las ecuaciones para obtener unos resultados de correlación satisfactorios para el sistema S3, que presenta particulares problemas de ajuste. Aunque esta estrategia de cálculo, que utiliza un mayor número de parámetros, no es estrictamente necesaria para los demás sistemas, ya que los resultados obtenidos para ellos han sido aceptables, se ha aplicado a todos los sistemas de este estudio para poder cuantificar la reducción de las desviaciones conseguidas.

En la Tabla 13.3 se presentan los resultados de correlación para todos los sistemas ternarios tipo isla listados en la Tabla 13.1 con el modelo propuesto (Ecs. (13.1)-(13.2)), incluyendo el uso de variables de composición ficticias (Ecs. (13.9)-(13.11)) en la contribución g^E_C (Ec. (13.1)). Las desviaciones medias van desde el 0.710% para el sistema S2 a 291.15 K hasta 1.48% para el sistema S3 a 293.15 K. La introducción de las variables de composición ficticias en la

contribución g^E_C ha permitido obtener valores de desviación media más bajos en todas las correlaciones. La disminución de los valores de desviación media ha sido más notable en el sistema S2 a 293.15 K, cuyo valor de desviación ha disminuido de 2.60% (Tabla 13.2) a 0.841% (Tabla 13.3), seguido del sistema S2 a 291.15 K, cuyo nuevo valor es de 0.710% (Tabla 13.3), en comparación con el valor de 1.95% (Tabla 13.2). Para el sistema S3 a 293.15 K se ha obtenido una desviación media de 1.48% debido a la dificultad de representar las rectas de reparto experimentales cuando aumenta el componente (1), pero, en cualquier caso, este resultado es mejor que sin utilizar variables de composición ficticias (resultado no aceptable).

Tabla 13.3. Resultados de la correlación para los sistemas ternarios tipo isla seleccionados a presión atmosférica: parámetros del modelo para g^E_C (con variables de composición ficticias) y g^E_H , función objetivo ($F.O.$) y desviaciones medias (%).

Nº sistema	T (K)	Parámetros de g^E_C						
		a	b_1	b_2	b_3	c_1	c_2	c_3
S1	293.15	0.085623	1.0214	3.6037	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.52597	0.13456	0.33947
S2	291.15	0.40112	0.010947	0.014581	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.27619	0.27786	0.44595
S2	293.15	0.40040	0.011193	0.015625	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.28216	0.26986	0.44798
S3	293.15	0.10071	$4.0293 \cdot 10^{-3}$	0.21113	0.17306	0.41087	0.42039	0.16874
S4	298.15	1.4120	$8.8389 \cdot 10^{-3}$	0.011793	$1.0000 \cdot 10^{-4}$	0.09422	0.06084	0.84494

Nº sistema	T (K)	Parámetros de g^E_C			Parámetros de g^E_H		
		d	e	f	A	B	C
S1	293.15	$1.0000 \cdot 10^{-6}$	0.84195	0.99264	0.18906	0.51234	0.045049
S2	291.15	2.7835	3.5561	1.8070	0.71628	0.25474	0.20810
S2	293.15	3.0512	3.4207	1.8805	0.79906	0.41378	0.19205
S3	293.15	1.9249	1.5154	0.21350	1.2582	0.099856	0.49365
S4	298.15	3.4614	1.6093	2.1253	6.8126	0.51365	4.3973

Nº sistema	T (K)	Parámetros de composición artificial			$F.O.$
		cv_1	cv_2	σ (%)	
S1	293.15	1.1342	0.81522	0.935	0.00367
S2	291.15	1.1843	0.39915	0.710	0.00424
S2	293.15	1.1093	0.41839	0.841	0.00551
S3	293.15	0.76014	0.034439	1.48	0.0330
S4	298.15	0.90708	0.85779	0.799	0.00498

Las Figuras 13.9a-13.9b muestran la comparación entre los datos de ELL experimentales y calculados para los sistemas S2 y S3, ambos a 293.15 K, obtenidos mediante el procedimiento presentado. En las Figuras A13.3-A13.5 del Apéndice A13 se presentan representaciones similares para los demás sistemas listados en la Tabla 13.1. De estas figuras se deduce que la contribución g^E_C , modificada mediante la utilización de variables de composición ficticias, ha

sido capaz de reproducir de forma satisfactoria el comportamiento de miscibilidad de estos sistemas, incluido el sistema S3 a 293.15K que presentaba dificultades especiales.

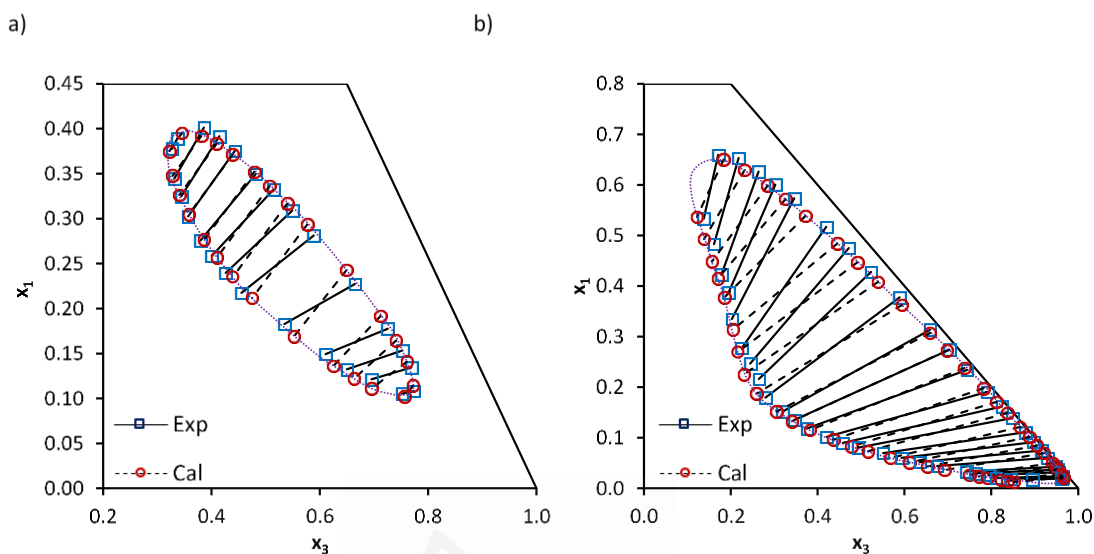


Figura 13.9. Datos de ELL experimentales y calculados para los sistemas ternarios tipo isla: S2 a 293.15 K y, b) S3 a 293.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

Se ha utilizado el criterio de Gibbs de la menor tangente común para verificar la consistencia de los resultados de correlación obtenidos, mediante la inspección de las representaciones 3D de la función g^M y de los cortes seccionales de dicha superficie en las direcciones de las rectas de reparto calculadas. Como ejemplo, las Figuras 13.10a-13.10b muestran la superficie g^M para los sistemas S2 y S3, ambos a 293.15 K, y las Figuras 13.11a-13.11b presentan cortes seccionales en las direcciones de las rectas de reparto calculadas para estos mismos sistemas. En estas figuras se puede observar que los planos tangentes a cada curva están bien definidos, evitando los frecuentes problemas de incertidumbre en los cálculos de equilibrio que aparecen cuando se utiliza el modelo NRTL para sistemas ternarios tipo isla. Estas comprobaciones se hicieron para todos los sistemas de la Tabla 13.1 para asegurar que, para cada recta de reparto, existe un plano tangente común a la superficie de g^M frente a las composiciones (fracciones molares), que no interseca la superficie de g^M en ningún otro punto, garantizando la energía mínima y, por tanto, la solución estable de ELL. Se ha demostrado que la validación de las soluciones de las correlaciones mediante la inspección de la función de energía libre de Gibbs de mezcla, junto con el criterio de equilibrio de la menor tangente común a dicha función en los puntos de equilibrio del sistema, es una herramienta muy valiosa para evitar soluciones de ELL inconsistentes que se encuentran con demasiada frecuencia en la literatura. Por último, las ecuaciones empíricas y las estrategias de cálculo propuestas en el presente trabajo deben

considerarse como una posible solución práctica al problema de correlación del ELL de sistemas tipo isla, aunque se podrían encontrar otras posibles alternativas para ello.

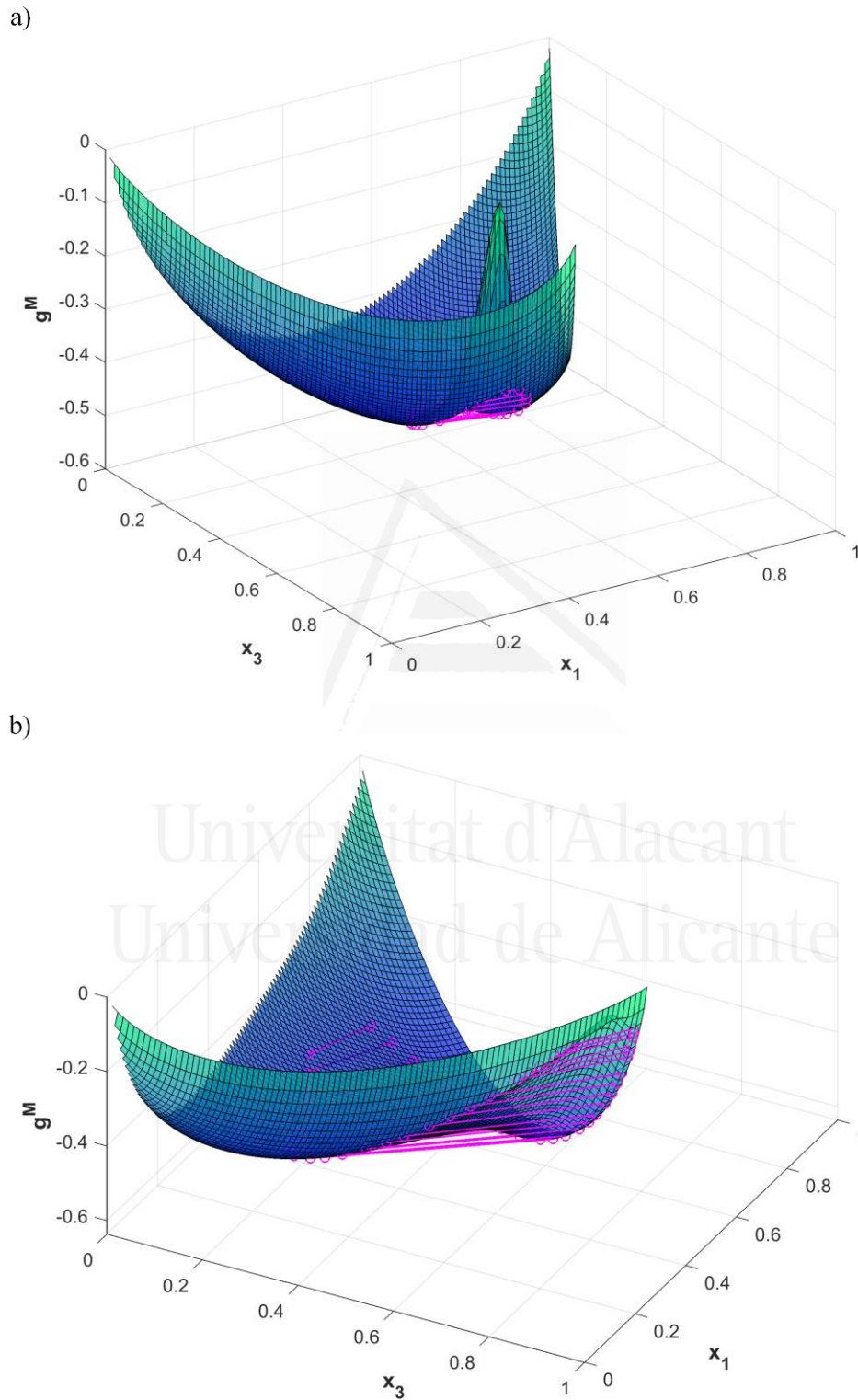


Figura 13.10. Superficie g^M y rectas de reparto calculadas para los sistemas ternarios tipo isla: a) S2 a 293.15 K, y b) S3 a 293.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

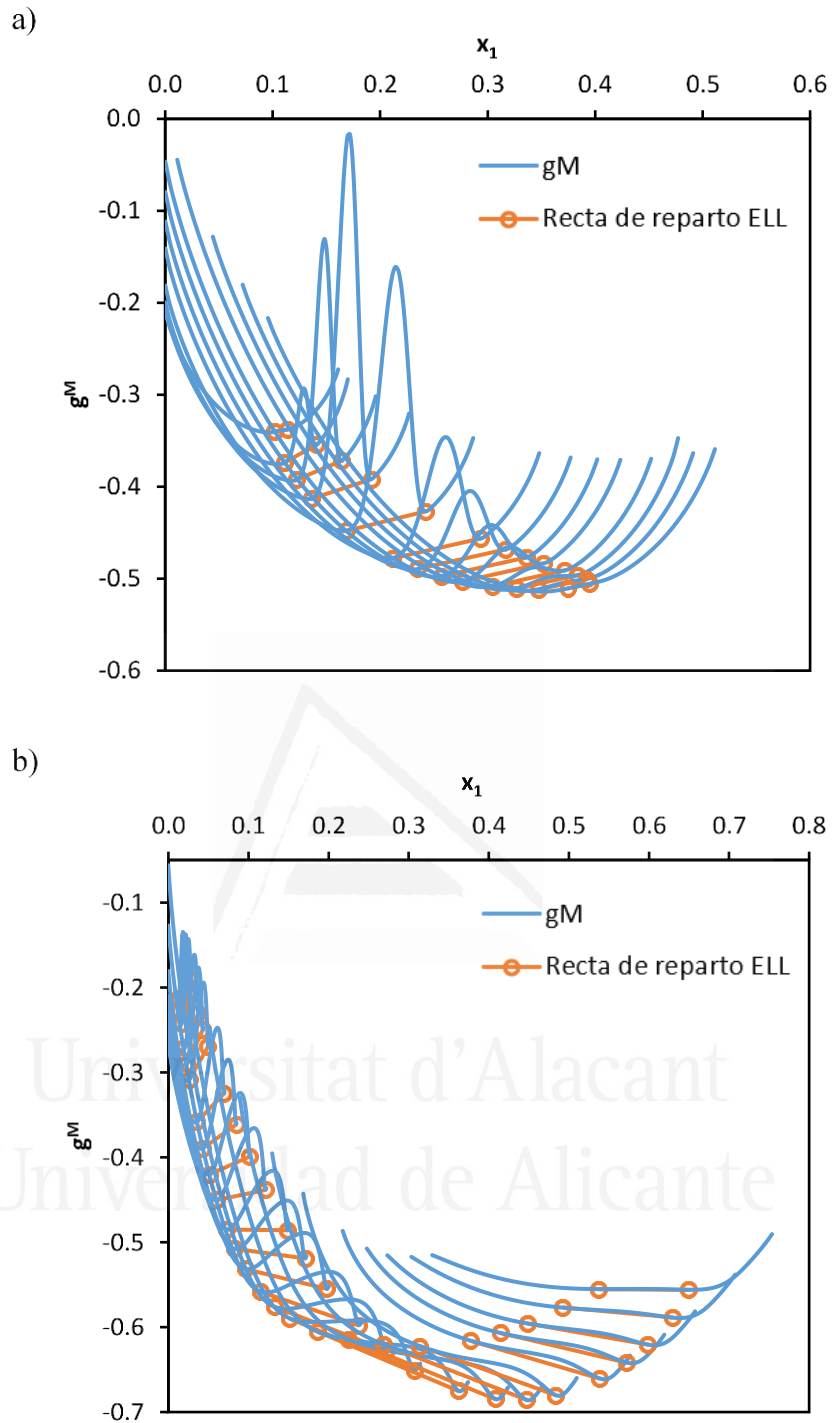


Figura 13.11. Cortes seccionales de la superficie g^M en la dirección de las rectas de reparto calculadas y criterio de Gibbs de la menor tangente común para los sistemas ternarios tipo isla: a) S2 a 293.15 K, y b) S3 a 293.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

6. CONCLUSIONES

Se han confirmado algunas limitaciones importantes de los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL, para la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla. La falta de flexibilidad y las superficies de g^M generadas extremadamente planas, que causan incertidumbre en los cálculos de equilibrio, son los principales problemas de la aplicación de estos modelos a los sistemas ternarios tipo isla. Para superar estos problemas desde un punto de vista práctico, se ha propuesto un modelo empírico alternativo de coeficiente de actividad. Este modelo ha permitido una buena definición de las transiciones entre convexidad/concavidad en la superficie g^M , lo que evita los problemas de incertidumbre, a la vez que se mantiene la miscibilidad total de los tres subsistemas binarios incluidos en el sistema ternario, tal y como se requiere para los sistemas ternarios tipo isla.

El modelo propuesto para la energía libre de Gibbs de exceso es el resultado de dos contribuciones: una función tipo gaussiana (g^E_C) y una energía libre de Gibbs homogénea no ideal (g^E_H), que combinadas son capaces de cumplir los requisitos de g^M para el ELL de sistemas ternarios tipo isla, según el criterio de Gibbs de la menor tangente común. Estas ecuaciones han permitido correlacionar los datos de ELL tipo isla para diferentes sistemas ternarios que no han podido ser ajustados de forma adecuada con modelos clásicos de coeficiente de actividad como NRTL. Las desviaciones obtenidas entre las rectas de reparto experimentales y calculadas han sido bastante bajas, teniendo en cuenta la dificultad de este tipo de correlaciones. Además, se ha obtenido una buena definición de los planos tangentes comunes a las superficies de g^M en todos los casos, evitando los problemas de incertidumbre de los modelos clásicos de coeficiente de actividad cuando se utilizan para sistemas tipo isla. Otra ventaja del modelo propuesto es que existe una relación bastante directa entre los valores de los parámetros y las características del ELL calculado que generan. Esto permite disponer de buenas suposiciones iniciales para los parámetros de ajuste y guiar el algoritmo de correlación cuando se producen problemas de convergencia. En la contribución de g^E_C se han utilizado variables de composición ficticias, que proporcionan al modelo una mayor flexibilidad, la cual puede ser necesaria para la correlación de determinados sistemas. El número de parámetros en las ecuaciones propuestas es algo elevado, pero en este estudio no ha sido posible obtener resultados de correlación aceptables con un número menor de parámetros. La solución presentada no es única, sino que debe considerarse como una alternativa práctica a los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL o UNIQUAC, para superar algunas limitaciones y obtener mejores resultados para la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla.

7. NOMENCLATURA

A, B, C	Parámetros de la contribución homogénea de la energía libre de Gibbs de exceso (g^E_H)
$a, b_1, b_2, b_3, c_1, c_2, c_3, d, e, f$	Parámetros de la contribución tipo gaussiana de la energía libre de Gibbs de exceso (g^E_C)
$a_{i,n}$	Actividad del componente i en la recta de reparto n
cv_1, cv_2	Parámetros de las variables de composición ficticias
ELL	Equilibrio líquido-líquido
ELV	Equilibrio líquido- vapor
$F.E.$	Función de equilibrio
$F.O.$	Función objetivo
g^E	Energía libre de Gibbs de exceso (adimensional)
g^M	Energía libre de Gibbs de mezcla (adimensional)
nd	Datos de ELL (rectas de reparto)
P	Presión (Pa)
T	Temperatura (K)
x_i	Fracción molar del componente i en la fase líquida
z_i	Fracción molar ficticia del componente i

Símbolos griegos

γ_i	Coefficiente de actividad del componente i
σ	Desviación media (%)

Superíndices

I, II	Fases líquidas en equilibrio
cal	Calculado
exp	Experimental

Subíndices

C	Contribución gaussiana de la energía libre de Gibbs de exceso
-----	---

H	Contribución homogénea de la energía libre de Gibbs de exceso
i, j	Componentes
n	Recta de reparto ELL

8. APÉNDICE A13

Este apéndice contiene las representaciones de los datos de ELL experimentales y calculados para los sistemas ternarios S2 a 293.15 K y S4 a 298.15 K, cuyos parámetros del modelo se encuentran en la Tabla 13.2, así como las representaciones de los datos de ELL experimentales y calculados (con variables de composición ficticias en g^E_c) para los sistemas S1 a 293.15 K, S2 a 291.15 K y S4 a 298.15 K. Los parámetros del modelo de estos sistemas se encuentran en la Tabla 13.3.

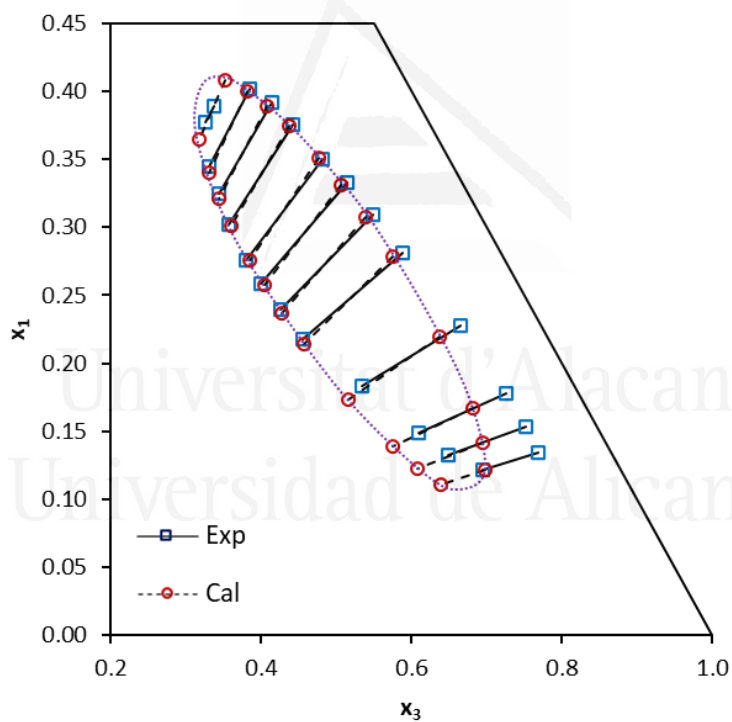


Figura A13.1. Datos de ELL experimentales y calculados para el sistema ternario tipo isla S2 a 293.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

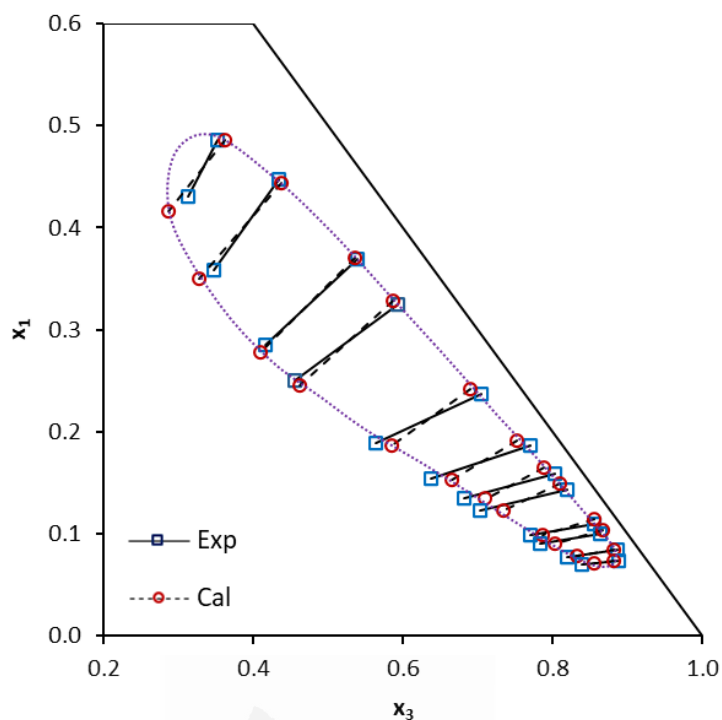


Figura A13.2. Datos de ELL experimentales y calculados para el sistema ternario tipo isla S4 a 298.15 K. Parámetros en la Tabla 13.2. Composiciones en fracciones molares.

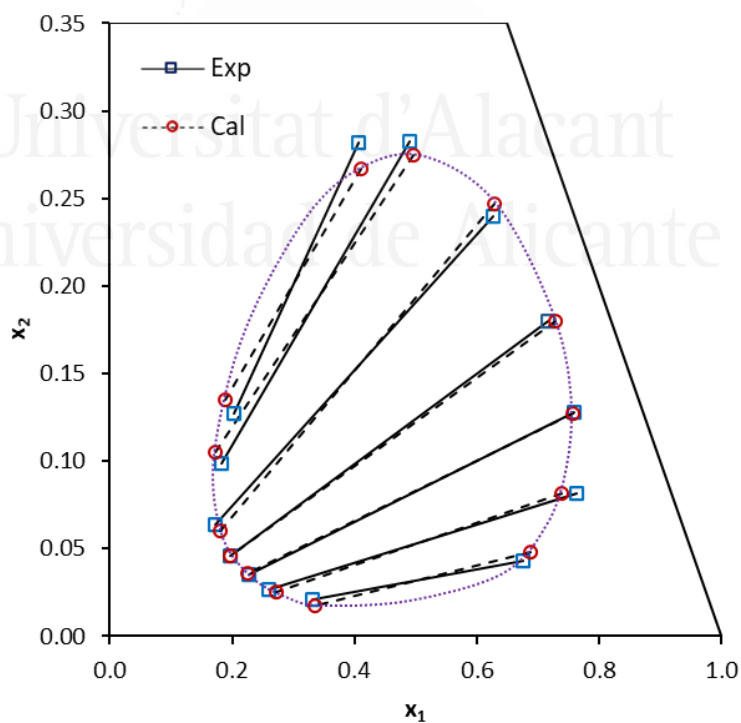


Figura A13.3. Datos de ELL experimentales y calculados para el sistema ternario tipo isla S1 a 293.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

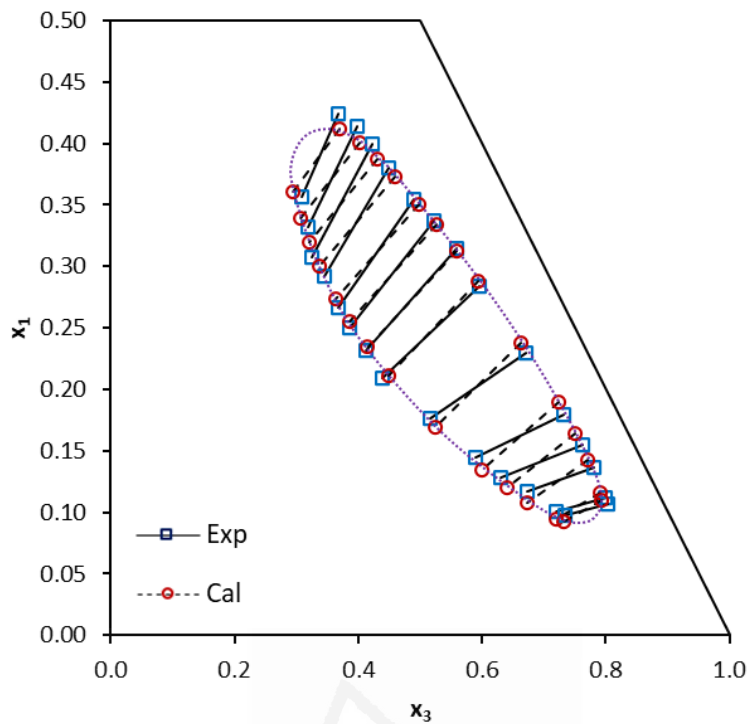


Figura A13.4. Datos de ELL experimentales y calculados para el sistema ternario tipo isla S2 a 291.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

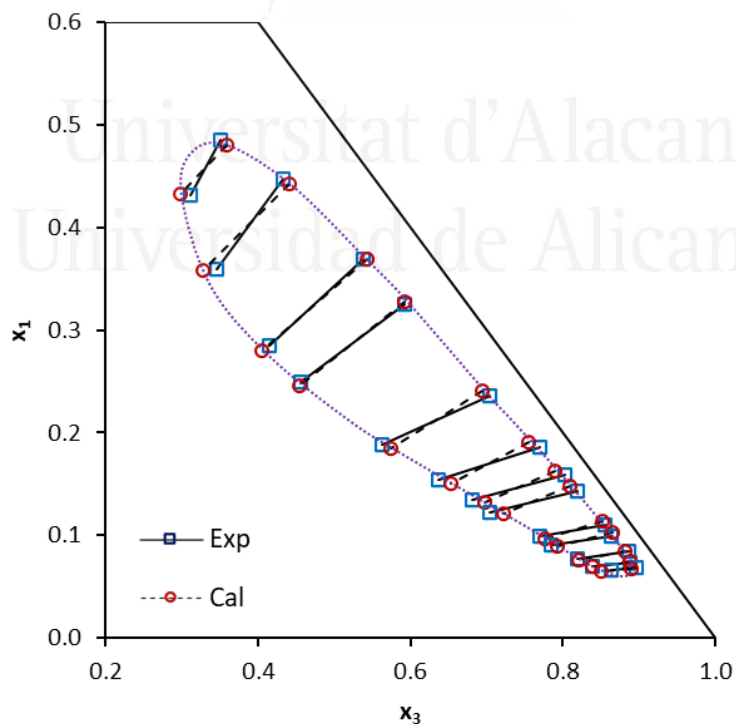


Figura A13.5. Datos de ELL experimentales y calculados para el sistema ternario tipo isla S4 a 298.15 K. Parámetros en la Tabla 13.3. Composiciones en fracciones molares.

PARTE III: CONCLUSIONES Y CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

CAPÍTULO 14. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 15. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 14. CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONCLUSIONES

En la presente tesis doctoral se aborda la correlación de los datos de equilibrio entre fases de las distintas regiones que pueden presentar los diagramas de fases de varios tipos de sistemas binarios y ternarios. Los principales resultados obtenidos llevan a las siguientes conclusiones, que se han agrupado por el tipo de sistema de que se trata, aunque al final se añaden algunas conclusiones generales que afectan a todos ellos:

1. Correlación del ELL de sistemas binarios con distinto comportamiento de miscibilidad empleando el modelo NRTL dependiente de la temperatura

- El modelo NRTL, con una determinada dependencia de la temperatura en los parámetros binarios, ha permitido correlacionar satisfactoriamente los datos experimentales de ELL de sistemas binarios con distinto comportamiento de miscibilidad: UCST, LCST e isla.
- Las desviaciones medias obtenidas son superiores para los sistemas binarios tipo isla debido a la dificultad que supone el reproducir simultáneamente los comportamientos opuestos UCST y LCST.
- Los parámetros obtenidos en las correlaciones se han empleado para determinar las temperaturas críticas de solubilidad (UCST y/o LCST) para las cuales la segunda derivada de la energía libre de Gibbs de mezcla es igual a cero ($\partial^2 g^M / \partial x_i^2 = 0$).

2. Correlación de datos de ELV donde los modelos clásicos fallan sin razón aparente

- Existen conjuntos de datos experimentales de ELV que no pueden ser correlacionados con los modelos clásicos de coeficiente de actividad debido a que requieren una fuerte dependencia de la temperatura (P constante) o de la presión (T constante) en la función de energía libre de Gibbs de exceso (g^E), que no se considera frecuentemente.
- Una determinada representación gráfica, basada en el análisis de la función de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) de las fases vapor y líquida, permite mostrar cuándo se requiere la dependencia de la presión (o de la temperatura) en el modelo empleado, lo que puede ser de utilidad de forma previa a la correlación.
- También es importante identificar los sistemas en los que la fase vapor no puede ser considerada ideal, ya que en estos casos la función $g^{M,V}$ debe ser modificada para obtener una correlación satisfactoria del ELV experimental.

- Se ha propuesto una clasificación de los sistemas basada en sus características para establecer una estrategia óptima de correlación en el contexto de los datos de ELV.
- Los aspectos discutidos en el estudio revelan lo inadecuado de ciertas pruebas de consistencia termodinámica (CT) que se realizan, cuyo resultado podría ser la penalización errónea de la calidad de ciertos conjuntos de datos experimentales de ELV.

3. Correlación simultánea del ELV y ELL del sistema binario acetona + acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (líquido iónico)

- En muchos casos existe una cierta incompatibilidad entre los datos de ELV y ELL desde el punto de vista de la aplicación de un determinado modelo, como se ha comprobado que ocurre en el sistema acetona (1) + [C₂mim][OAc] (2) a presión atmosférica cuando se empleó el modelo NRTL, lo que imposibilitaba su correlación simultánea.
- La adición de un término de corrección, basado en una función gaussiana, en la energía libre de Gibbs de exceso formulada con el modelo NRTL, ha permitido correlacionar *simultáneamente* con un único conjunto de parámetros el ELV y el ELL del sistema, incluso cuando este último presentaba una forma particularmente compleja de cuello de botella.
- La modificación propuesta resuelve algunos problemas de incertidumbre en los cálculos de equilibrio, asociados a las funciones de energía libre de Gibbs de exceso de los modelos clásicos cuando las composiciones de ELL son bastante cercanas entre sí.

4. Necesidad de imponer la miscibilidad total para determinados binarios en las correlaciones de datos de ELL ternarios (o superiores)

- Algunos resultados obtenidos sugieren que en los algoritmos de correlación del ELL de sistemas ternarios se suele asumir, *erróneamente*, que la ausencia de rectas de reparto en las regiones totalmente miscibles garantiza, por sí misma, la consistencia de los parámetros en dichas regiones, en las que se incluyen los subsistemas binarios totalmente miscibles de los sistemas tipo 1, tipo 2 y tipo isla.
- Se ha comprobado la necesidad de integrar en los algoritmos de correlación del ELL algún procedimiento para garantizar que los parámetros del modelo obtenidos por optimización satisfacen el comportamiento de miscibilidad también en las regiones homogéneas, incluyendo los pares de componentes totalmente miscibles.

- El uso de la ecuación que define el límite, o frontera, entre las regiones miscible (L) y parcialmente miscible (LL) ha sido adecuado para imponer el comportamiento de miscibilidad deseado en el algoritmo de correlación, lo que ha permitido correlacionar de forma correcta algunos sistemas tipo 1 y tipo isla para los cuales los simuladores comerciales proporcionaban resultados inconsistentes. En este caso, se ha utilizado para el modelo NRTL, pero este procedimiento puede aplicarse para cualquier otro modelo de coeficiente de actividad.

5. Correlación simultánea del ELLSh de sistemas ternarios ATPS

- La adición de tartrato dipotásico a una mezcla de agua + etanol o de agua + 1-propanol genera un comportamiento tipo ATPS, cuyo diagrama de fases presenta múltiples regiones de equilibrio: LL, LS, LSh, LLSh, y LSSh, siendo Sh la sal hemihidratada. En este tipo de sistemas, el tratamiento de datos solo suele abordar la región de equilibrio LL, es decir, no se realiza generalmente la correlación simultánea de las diferentes regiones del sistema, lo que conduciría a parámetros de mayor utilidad.
- Utilizando el modelo NRTL ha sido posible correlacionar adecuadamente, con un único conjunto de parámetros, todo el diagrama de fases para cada sistema ternario a cada temperatura. Además, utilizando parámetros dependientes de la temperatura en el modelo, también ha sido posible correlacionar simultáneamente de forma satisfactoria los datos de equilibrio en todo el diagrama para distintas temperaturas.
- Ha sido necesario imponer la miscibilidad total requerida para el subsistema binario agua + alcohol como restricción durante la correlación del ELL ternario para evitar la tendencia al desdoblamiento LL de dicho binario por su proximidad a la región heterogénea.
- Las desviaciones entre las fracciones molares experimentales y calculadas para el sistema con etanol son menores que las obtenidas para el sistema con 1-propanol.
- La ampliación de la correlación, para incluir todas las regiones del diagrama de fases, no ha afectado negativamente a la calidad del ajuste en relación con los resultados obtenidos cuando solo se considera la región de ELL, a la vez que proporciona conjuntos de parámetros de mayor utilidad y fiabilidad para su uso en la simulación de procesos.
- Las desviaciones obtenidas al correlacionar simultáneamente los datos de equilibrio a varias temperaturas han sido solo ligeramente mayores que cuando se realiza la correlación individual a cada temperatura.

6. Correlación del ELLS de sistemas ternarios que contienen un líquido iónico

- El modelo NRTL se ha empleado para correlacionar satisfactoriamente de forma *simultánea* todas las regiones de equilibrio de los sistemas formados por agua (1) + [C₆C₁py][OTf] (2) + hidrocarburo (3) (n-octano, tolueno o ciclohexano) en condiciones de T en las que aparecen distintos tipos de equilibrio: ELL, ELLL ELS y ELLS.
- Se han obtenido mayores desviaciones para el sistema que incluye tolueno debido a la inclusión de la región de ELS en la correlación, pero, incluso en este caso, se ha logrado una representación bastante buena de los datos de equilibrio.
- A partir de los resultados de las correlaciones se han obtenido los valores teóricos para la energía libre de Gibbs (g^S) del líquido iónico [C₆C₁py][OTf], que no habían podido ser determinados de otra forma. Se ha comprobado que estos valores aumentan con la temperatura.

7. Correlación del ELL de sistemas ternarios tipo isla

- Se han confirmado algunas limitaciones importantes de los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL, para la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla a T y P constantes, como son su falta de flexibilidad (desviaciones muy elevadas) y las superficies de energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) extremadamente planas que se generan y que causan incertidumbre en los cálculos de equilibrio, hasta el punto de que, en numerosas ocasiones, no se puede llegar a ningún resultado de correlación.
- Se ha propuesto un modelo empírico de coeficiente de actividad que ha permitido correlacionar de forma satisfactoria varios sistemas tipo isla, que no habían podido ser ajustados con modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL.
- El modelo propuesto es el resultado de dos contribuciones para la energía libre de Gibbs de exceso: una función tipo gaussiana (g^E_C), que es la que produce el desdoblamiento LL, y otra correspondiente a las regiones homogéneas no necesariamente ideales (g^E_H). La combinación de estos dos términos proporciona una buena definición de las superficies g^M , lo que evita los problemas de incertidumbre, a la vez que garantiza la miscibilidad total de los tres subsistemas binarios incluidos en el sistema ternario tipo isla.
- Una ventaja del modelo propuesto es que las relaciones entre los valores de los parámetros y el ELL calculado pueden deducirse fácilmente, lo que permite generar buenas suposiciones

iniciales para los parámetros y guiar el algoritmo de correlación cuando se producen problemas de convergencia.

- Para la correlación de determinados sistemas ternarios tipo isla especialmente complejos, se pueden utilizar variables de composición ficticias en la contribución gaussiana para g^E_C , lo que proporciona al modelo una mayor flexibilidad.
- La solución presentada no es única, sino que debe considerarse como una alternativa práctica a los modelos clásicos de coeficiente de actividad, como NRTL o UNIQUAC, para superar algunas limitaciones y obtener mejores resultados para la correlación de datos de ELL de sistemas ternarios tipo isla.

8. Conclusiones generales

Además, de forma general, se han de destacar las siguientes conclusiones:

- El análisis topológico basado en el criterio de Gibbs de la tangente común junto con el test de estabilidad ha permitido validar todas las soluciones de correlación obtenidas, garantizando la estabilidad global de todas ellas y su correcto comportamiento en todas las regiones del equilibrio de cada sistema.
- Además, el análisis de la función de la energía libre de Gibbs de mezcla (g^M) ha resultado ser una herramienta muy útil en el estudio de las limitaciones de ciertos modelos de coeficiente de actividad clásicos y en el desarrollo de nuevos modelos para determinadas aplicaciones.

Universitat d'Alicante
Universidad de Alicante

CAPÍTULO 15. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS DERIVADAS DE LA TESIS

A continuación, se citan las publicaciones y contribuciones a congresos en las que se encuentran publicados los resultados de la investigación relativa a la presente tesis doctoral. En los artículos 1.2, 1.3 y 1.6 la parte relativa a la determinación experimental de los datos de equilibrio de los sistemas correspondientes ha sido realizada por el grupo de investigación “*Procesos de Separación Sostenible*” (EQUIFASE) de la Universidad de Santiago de Compostela.

1. PUBLICACIONES EN REVISTAS

- 1.1. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, P. Carbonell-Hermida, Procedure for the correlation of normal appearance VLE data, where the classical models dramatically fail with no apparent reason, *Fluid Phase Equilib.* 493 (2019) 88–101. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.001>.
- 1.2. R. Corchero, A. Marcilla, M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, A. Soto, Equilibria and correlation of systems involving 1-hexyl-3-methylpyridinium trifluoromethanesulfonate, *RSC Adv.* 9 (2019) 42524–42532. <https://doi.org/10.1039/c9ra09283h>.
- 1.3. M. González-Amado, O. Rodríguez, A. Soto, P. Carbonell-Hermida, M.M. Olaya, A. Marcilla, Aqueous Two-Phase Systems: A Correlation Analysis, *Ind Eng Chem Res.* 59 (2020) 6318–6328. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06078>.
- 1.4. M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, M. Trives, J.A. Labarta, A. Marcilla, Liquid-Liquid Equilibrium Data Correlation Using NRTL Model for Different Types of Binary Systems: Upper Critical Solution Temperature, Lower Critical Solution Temperature, and Closed Miscibility Loops, *Ind Eng Chem Res.* 59 (2020) 8469–8479. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00141>.
- 1.5. P. Carbonell-Hermida, A. Marcilla, M.M. Olaya, Necessity of imposing total miscibility for certain binary pairs in LLE data correlations, *Fluid Phase Equilib.* 538 (2021) 112985. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112985>.
- 1.6. A. Marcilla, M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, M.K. Wojtczuk, H. Rodríguez, E. Rodil, A. Soto, Acetone + 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate phase diagram: A correlation

challenge, Fluid Phase Equilib. 557 (2022) 113419.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113419>.

1.7. A. Marcilla, M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, A new empirical model for the excess Gibbs free energy: correlation of liquid-liquid equilibrium (LLE) for island type ternary systems (en proceso).

2. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

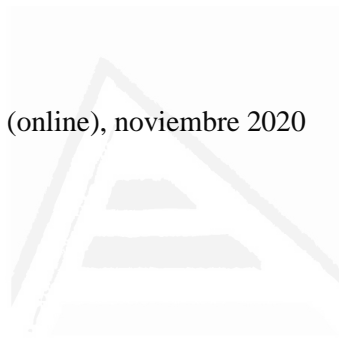
2.1. Autores: M.M Olaya, P. Carbonell-Hermida, M. Trives, J.A. Labarta, A. Marcilla

Título: NRTL model for UCST, LCST and Closed miscibility loops LLE Behaviour

Entidad organizadora: 14th Mediterranean Congress of Chemical Engineering

Tipo de participación: ponencia

Lugar de celebración: Barcelona (online), noviembre 2020



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

REFERENCIAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

REFERENCIAS

- [1] A. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, Comments on the correlation of vapor–liquid equilibrium (VLE) data in azeotropic ternary systems, *Fluid Phase Equilib.* 426 (2016) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.02.010>.
- [2] R.E. Treybal, *Liquid Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- [3] A. Marcilla Gomis, *Introducción a las operaciones de separación: contacto continuo*, Universidad de Alicante, 1999.
- [4] E.J. Henley, J.D. Seader, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, 2a ed., Reverté, Barcelona, 1998.
- [5] J.M. Sørensen, W. Arlt, *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series, Vol. V. Part 1: Binary Systems*, DECHEMA, Frankfurt, 1979.
- [6] A.W. Francis, *Liquid-liquid equilibria*, Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York · London, 1963.
- [7] Y. Wang, Y. Liu, P. Cui, Measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium data for 2-methyl-1-propanol+2-propanol+water at several temperatures, *Fluid Phase Equilib.* 340 (2013) 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.11.040>.
- [8] B.B. Darwent, C.A. Winkler, The system n-hexane–methylcyclopentane–aniline, *J Phys Chem.* 47 (1943) 442–454. <https://doi.org/10.1021/j150429a005>.
- [9] J.M. Sørensen, W. Arlt, *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series, Vol. V. Part 2: Ternary Systems*, DECHEMA, Frankfurt, 1980.
- [10] A. Marcilla, F. Ruiz, M.M. Olaya, Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-1-butanol-sodium chloride at 25°C, *Fluid Phase Equilib.* 105 (1995) 71–91. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02804-N](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02804-N).
- [11] M.M. Olaya, A. Marcilla, M.D. Serrano, A. Botella, J.A. Reyes-Labarta, Simultaneous Correlation of Liquid-Liquid, Liquid-Solid, and Liquid-Liquid-Solid Equilibrium Data for Water + Organic Solvent + Salt Ternary Systems. Anhydrous Solid Phase, *Ind Eng Chem Res.* 46 (2007) 7030–7037. <https://doi.org/10.1021/ie0705610>.

- [12] K. Řehák, J. Matouš, J.P. Novák, Phase equilibria of phenol + tetrahydrofuran + water system and its thermodynamic description, *Fluid Phase Equilib.* 109 (1995) 113–129. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)96894-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)96894-3).
- [13] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3rd ed., Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- [14] E. Costa Novella, *Ingeniería química. Vol. 5, Transferencia de materia, 1ª parte*, 1988.
- [15] M. Margules, Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen, *Sitzungsber Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Klasse, II, Wiss. (Viena)*, 1895.
- [16] J.J. van Laar, Über Dampfspannungen von binären Gemischen (The vapor pressure of binary mixtures), *Z Physik Chem.* 72 (1910) 723–751.
- [17] G.M. Wilson, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J Am Chem Soc.* 86 (1964) 127–130. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>.
- [18] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AICHE Journal.* 14 (1968) 135–144.
- [19] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AICHE Journal.* 21 (1975) 116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>.
- [20] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AICHE Journal.* 21 (1975) 1086.
- [21] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, *Vapour-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [22] H.K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M. Schiller, J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension, *Ind Eng Chem Res.* 30 (1991) 2352–2355. <https://doi.org/10.1021/ie00058a017>.
- [23] L.E. Baker, A.C. Pierce, K.D. Luks, Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, *Society of Petroleum Engineers Journal.* 22 (1982) 731–742. <https://doi.org/10.2118/9806-PA>.
- [24] M.D. Serrano Cayuelas, *Correlación del equilibrio entre fases condensadas de sistemas ternarios. Limitaciones de los modelos de GE y de la metodología de cálculo. Propuesta de alternativas*, Universidad de Alicante, 2010.

- [25] A. Marcilla, J.A. Conesa, M.M. Olaya, Comments on the problematic nature of the calculation of solid-liquid equilibrium, *Fluid Phase Equilib.* 135 (1997) 169–178. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(97\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(97)00075-7).
- [26] A. Marcilla, M.M. Olaya, M.D. Serrano, J.A. Reyes-Labarta, Methods for improving models for condensed phase equilibrium calculations, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.026>.
- [27] A. Marcilla, J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, Should we trust all the published LLE correlation parameters in phase equilibria? Necessity of their assessment prior to publication, *Fluid Phase Equilib.* 433 (2017) 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.009>.
- [28] J.A. Labarta, M.M. Olaya, A. Marcilla, GMcal_TieLinesLL: Graphical User Interface (GUI) for the Topological Analysis of Calculated GM Surfaces and Curves, including Tie-Lines, Hessian Matrix, Spinodal Curve, Plait Point Location, etc. for Binary and Ternary Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) Data. <http://hdl.handle.net/10045/51725>, (n.d.).
- [29] A. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, The unavoidable necessity of considering temperature dependence of the liquid Gibbs energy of mixing for certain VLE data correlations, *Fluid Phase Equilib.* 473 (2018) 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.025>.
- [30] ASPEN-PLUS Chemical Process Optimization Software; Aspen Technology Inc.: Cambridge, MA.
- [31] CHEMCAD Chemical Process Engineering Software; Chemstations, Inc., Houston, TX.
- [32] A. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, Ensuring That Correlation Parameters for Liquid-Liquid Equilibrium Produce the Right Results, *J Chem Eng Data.* 63 (2018) 1133–1134. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00260>.
- [33] P. Carbonell-Hermida, A. Marcilla, M.M. Olaya, Necessity of imposing total miscibility for certain binary pairs in LLE data correlations, *Fluid Phase Equilib.* 538 (2021) 112985. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.112985>.
- [34] M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, R. Velasco, I. Ibarra, A. Marcilla, Modelling liquid-liquid equilibria for island type ternary systems, *Fluid Phase Equilib.* 265 (2008) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.12.010>.

- [35] J.M. Sørensen, T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction, Part II: Correlation, Fluid Phase Equilib. 3 (1979) 47–82.
- [36] R. Reid, M. Modell, Thermodynamics and Its Application, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1983.
- [37] A. Marcilla, M.D. Serrano, J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, Checking liquid-liquid plait point conditions and their application in ternary systems, Ind Eng Chem Res. 51 (2012) 5098–5102. <https://doi.org/10.1021/ie202793r>.
- [38] J.R.R.A. Martins, P. Sturdza, J.J. Alonso, The complex-step derivative approximation, ACM Transactions on Mathematical Software. 29 (2003) 245–262. <https://doi.org/10.1145/838250.838251>.
- [39] J. Abadie, J. Carpentier, “Generalization of Wolfe’s reduced gradient method for the case of nonlinear constraints” in Optimization, Academic, New York, 1969.
- [40] J. Abadie, “Application of the GRG algorithm to optimal control problems” in Integer and Nonlinear Programming, North-Holland, The Netherlands, Amsterdam, 1970.
- [41] A. Marcilla Gomis, J.A. Reyes-Labarta, M.D. Serrano Cayuelas, M.M. Olaya López, GE Models and Algorithms for Condensed Phase Equilibrium Data Regression in Ternary Systems: Limitations and Proposals, The Open Thermodynamics Journal. 5 (2011) 48–62. <https://doi.org/10.2174/1874396x01105010048>.
- [42] J.A. Labarta, M.M. Olaya, A.F. Marcilla, What does the NRTL model look like? Determination of boundaries for different fluid phase equilibrium regions, AIChE Journal. (2022). <https://doi.org/10.1002/aic.17805>.
- [43] H.R. Radfarnia, C. Ghotbi, V. Taghikhani, G.M. Kontogeorgis, (Liquid + liquid) equilibria of binary polymer solutions using a free-volume UNIQUAC-NRF model, Journal of Chemical Thermodynamics. 38 (2006) 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.10.005>.
- [44] M. Qasim, N.A. Darwish, Prediction of stability limits and critical conditions of binary liquid mixtures containing nitro-methane using the NRTL model, Fluid Phase Equilib. 360 (2013) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.001>.
- [45] K. Xiong, S. Shen, Y. Wang, Y. Chen, Measurements and correlation of liquid–liquid equilibrium data for the ternary (methyl tert-butyl ketone + o, m, p-benzenediol + water)

- system at (333.2, 343.2 and 353.2) K, *Chin J Chem Eng.* 27 (2019) 905–911. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.09.011>.
- [46] A. Cháfer, J. de la Torre, S. Loras, J.B. Montón, Study of liquid–liquid extraction of ethanol + water azeotropic mixtures using two imidazolium-based ionic liquids, *Journal of Chemical Thermodynamics.* 118 (2018) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.11.006>.
- [47] Y. Dou, H. Li, X. Gao, G. Liu, L. Xu, Investigation of liquid–liquid equilibrium of the ternary system (water + 1,6-diaminohexane + 2-methyl-1-propanol or 3-methyl-1-butanol) at different temperatures, *Chin J Chem Eng.* (2020) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.06.009>.
- [48] P.J. Flory, *Principles of polymer Chemistry*, 7th ed., Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [49] J.G. Jung, Y.C. Bae, Liquid-liquid equilibria of polymer solutions: Applicability of extended Redlich-Kister expansion, *Eur Polym J.* 46 (2010) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.10.026>.
- [50] N. von Solms, I.A. Kouskoumvekaki, T. Lindvig, M.L. Michelsen, G.M. Kontogeorgis, A novel approach to liquid-liquid equilibrium in polymer systems with application to simplified PC-SAFT, *Fluid Phase Equilib.* 222–223 (2004) 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.031>.
- [51] S.Y. Oh, Y.C. Bae, Closed miscibility loop phase behavior of polymer solutions, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 4469–4474. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.055>.
- [52] J. Yang, Q. Xin, L. Sun, H. Liu, Y. Hu, J. Jiang, A new molecular thermodynamic model for multicomponent Ising lattice, *Journal of Chemical Physics.* 125 (2006) 164506. <https://doi.org/10.1063/1.2360946>.
- [53] J. Yang, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, Liquid-liquid equilibria of polymer solutions with oriented interactions, *Fluid Phase Equilib.* 249 (2006) 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.09.022>.
- [54] J. Yang, Q. Yan, H. Liu, Y. Hu, A molecular thermodynamic model for binary lattice polymer solutions, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 5187–5195. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.009>.

- [55] J. Yang, C. Peng, H. Liu, Y. Hu, J. Jiang, A generic molecular thermodynamic model for linear and branched polymer solutions in a lattice, *Fluid Phase Equilib.* 244 (2006) 188–192. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.04.012>.
- [56] U. Domańska, E.V. Lukoshko, J. Szydłowski, Phase behavior of tricyanomethanide-based ionic liquids with alcohols and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 387 (2015) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.003>.
- [57] M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, Phase equilibria study of (ionic liquid+water) binary mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 354 (2013) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.06.012>.
- [58] F.M. Maia, O. Rodríguez, E.A. Macedo, LLE for (water+ionic liquid) binary systems using [Cx_{mim}][BF₄] (x=6, 8) ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 296 (2010) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.05.003>.
- [59] J.A. Gonzalez, F. Hevia, L.F. Sanz, I. García de la Fuente, C. Alonso-Tristán, Thermodynamics of mixtures containing a very strongly polar compound. 12. Systems with nitrobenzene or 1-nitroalkane and hydrocarbons or 1-alkanols, *Fluid Phase Equilib.* 471 (2018) 24–39. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.04.022>.
- [60] E.J. González, S.B. Bottini, S. Pereda, E.A. Macedo, Liquid-liquid equilibria of binary systems {benzene+[x-Mim][NTf₂] ionic liquid}: Experimental data and thermodynamic modeling using a group contribution equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 362 (2014) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.048>.
- [61] D.B. Harwood, C.J. Peters, J.I. Siepmann, A Monte Carlo simulation study of the liquid-liquid equilibria for binary dodecane/ethanol and ternary dodecane/ethanol/water mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 407 (2015) 269–279. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.07.011>.
- [62] P. Bauduin, L. Wattebled, S. Schrödle, D. Touraud, W. Kunz, Temperature dependence of industrial propylene glycol alkyl ether/water mixtures, *J Mol Liq.* 115 (2004) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2004.01.001>.
- [63] A. Khoshsima, M.R. Dehghani, Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium calculations in mixtures containing non-ionic glycol ether surfactant using PHSC equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 377 (2014) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.05.041>.
- [64] P.J. Herslund, K. Thomsen, J. Abildskov, N. von Solms, Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to model the fluid phase behaviour of binary mixtures

- of water and tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilib.* 356 (2013) 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.036>.
- [65] B.S. Lee, Pressure, temperature and concentration effects on hydrogen bonding in poly(ethylene oxide) aqueous solution, *J Mol Liq.* 262 (2018) 527–532. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.127>.
- [66] A.S. Avlund, G.M. Kontogeorgis, M.L. Michelsen, Application of simplified PC-SAFT to glycol ethers, *Ind Eng Chem Res.* 51 (2012) 547–555. <https://doi.org/10.1021/ie2011406>.
- [67] D. NguyenHuynh, T.T. Nguyen, T.T.X. Nguyen, Prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria at high pressures of 2-alkoxyethanol mixtures using PC-SAFT EoS, *Fluid Phase Equilib.* 434 (2017) 7–20. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.020>.
- [68] R.E. Goldstein, J.S. Walker, Theory of multiple phase separations in binary mixtures: Phase diagrams, thermodynamic properties, and comparisons with experiments, *J Chem Phys.* 78 (1983) 1492–1512. <https://doi.org/10.1063/1.444839>.
- [69] MATLAB, release 2016a; The Math Works, Inc.: Natick, MA, 2016.
- [70] L.J. Fernández, J. Ortega, J. Wisniak, A rigorous method to evaluate the consistency of experimental data in phase equilibria. Application to VLE and VLLE, *AIChE Journal.* 63 (2017) 5125–5148. <https://doi.org/10.1002/aic.15876>.
- [71] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series. Vol I, DECHEMA, Frankfurt.
- [72] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series, Vol. I. Part 2b: Organic Hydroxy Compounds: Alcohols and Phenols, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1990.
- [73] J. Gmehling, U. Onken, J.R. Rarey-Nies, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series, Vol I. Part 1b: Aqueous Systems Supplement 2, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1988.
- [74] J. Gmehling, U. Onken, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series, Vol I. Part 2a: Organic Hydroxy Compounds: Alcohols, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1977.

- [75] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series. Vol I. Parts 3+4: Aldehydes and Ketones, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1979.
- [76] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series. Vol I. Part 6a: Aliphatic Hydrocarbons C4-C6, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1997.
- [77] J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series. Vol I. Part 1a: Aqueous-Organic Systems Supplement 1, DECHEMA, Frankfurt, 1998.
- [78] J. Wisniak, J. Ortega, L. Fernández, A fresh look at the thermodynamic consistency of vapour-liquid equilibria data, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 105 (2017) 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.038>.
- [79] NIST Standard Reference Database 103b: ThermoData Engine.
- [80] J.W. Kang, V. Diky, R.D. Chirico, J.W. Magee, C.D. Muzny, I. Abdulagatov, A.F. Kazakov, M. Frenkel, Quality assessment algorithm for vapor-liquid equilibrium data, *J Chem Eng Data*. 55 (2010) 3631–3640. <https://doi.org/10.1021/je1002169>.
- [81] E.F.G. Herington, Test for the consistency of experimental isobaric vapor-liquid equilibrium data, *J. Inst. Pet.* 37 (1951) 457–470.
- [82] H.C. van Ness, S.M. Byer, R.E. Gibbs, Vapor-Liquid Equilibrium: Part I. Appraisal of Data Reduction Methods, *AIChE J.* 19 (1973) 238–244.
- [83] K. Kojima, H.M. Moon, K. Ochi, Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data: -Methanol~ water, benzene ~ cyclohexane and ethyl methyl ketone ~ water -, *Fluid Phase Equilib.* 56 (1990) 269–284. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85108-M](https://doi.org/10.1016/0378-3812(90)85108-M).
- [84] K. Kurihara, Y. Egawa, K. Ochi, K. Kojima, Evaluation of thermodynamic consistency of isobaric and isothermal binary vapor-liquid equilibrium data using the PAI test, in: *Fluid Phase Equilib*, 2004: pp. 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.01.018>.
- [85] A. Marcilla, M.M. Olaya, M.D. Serrano, M.A. Garrido, Pitfalls in the evaluation of the thermodynamic consistency of experimental VLE data sets, *Ind Eng Chem Res.* 52 (2013) 13198–13208. <https://doi.org/10.1021/ie401646j>.

- [86] J. Wisniak, The Herington Test for Thermodynamic Consistency, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [87] P.L. Jackson, R.A. Wilsak, Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: data evaluation and model testing, ELSEVIER, 1995.
- [88] NIST Standard Reference Database 103b: ThermoData Engine. User's Guide.
- [89] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions, *Ind Eng Chem.* 40 (1948) 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>.
- [90] M.B. Shiflett, Commercial Applications of Ionic Liquids, Springer Cham, 2020.
- [91] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, Vapor-liquid-liquid Equilibria of Pentafluoroethane and Ionic Liquid [bmim][PF6] Mixtures studied with the Volumetric Method, *Journal of Physical Chemistry B.* 110 (2006) 14436–14443. <https://doi.org/10.1021/jp062437k>.
- [92] M.B. Shiflett, A. Yokozeki, Vapor-Liquid-Liquid equilibria of Hydrofluorocarbons + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *J Chem Eng Data.* 51 (2006) 1931–1939. <https://doi.org/10.1021/je060275f>.
- [93] M.B. Shiflett, 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], *J Chem Eng Data.* 53 (2008) 492–497. <https://doi.org/10.1021/je700588d>.
- [94] C.C. Chen, L.D. Simoni, J.F. Brennecke, M.A. Stadtherr, Correlation and prediction of phase behavior of organic compounds in ionic liquids using the nonrandom two-liquid segment activity coefficient model, *Ind Eng Chem Res.* 47 (2008) 7081–7093. <https://doi.org/10.1021/ie800048d>.
- [95] A.V. Orchillés, P.J. Miguel, E. Vercher, A. Martínez-Andreu, Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for chloroform + methanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate at 100 kPa, *J Chem Eng Data.* 55 (2010) 1209–1214. <https://doi.org/10.1021/je900594h>.
- [96] J. Jacquemin, M. Bendová, Z. Sedláková, M. Blesic, J.D. Holbrey, C.L. Mullan, T.G.A. Youngs, L. Pison, Z. Wagner, K. Aim, M.F.C. Gomes, C. Hardacre, Phase behaviour, interactions, and structural studies of (Amines+Ionic liquids) binary mixtures, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 1825–1835. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100952>.

- [97] J. Cai, S. Zhen, D. Gao, X. Cui, Phase equilibrium (VLE, LLE, and VLLE) data of the ternary system: Ionic liquid [OMIM][PF6] + butan-1-ol + butyl acetate, *J Chem Eng Data*. 59 (2014) 2171–2176. <https://doi.org/10.1021/je5000296>.
- [98] M. Ayuso, A. Cañada-Barcala, M. Larriba, P. Navarro, N. Delgado-Mellado, J. García, F. Rodríguez, Enhanced separation of benzene and cyclohexane by homogeneous extractive distillation using ionic liquids as entrainers, *Sep Purif Technol*. 240 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116583>.
- [99] M. Ayuso, P. Navarro, A.M. Palma, M. Larriba, N. Delgado-Mellado, J. García, F. Rodríguez, J.A.P. Coutinho, P.J. Carvalho, Separation of benzene from methylcycloalkanes by extractive distillation with cyano-based ionic liquids: Experimental and CPA EoS modelling, *Sep Purif Technol*. 234 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116128>.
- [100] P. Bairagya, D. Kundu, T. Banerjee, Simplified COSMO-SAC-based phase equilibria predictions for extractive distillation of toluene–heptane mixtures using ionic liquids, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 15 (2020). <https://doi.org/10.1002/apj.2513>.
- [101] A. Marcilla, M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, M.K. Wojtczuk, H. Rodríguez, E. Rodil, A. Soto, Acetone + 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate phase diagram: A correlation challenge, *Fluid Phase Equilib*. 557 (2022) 113419. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113419>.
- [102] J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, R. Velasco, M.D. Serrano, A. Marcilla, Correlation of the liquid-liquid equilibrium data for specific ternary systems with one or two partially miscible binary subsystems, *Fluid Phase Equilib*. 278 (2009) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.12.002>.
- [103] B.Y. Zaslavsky, *Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications*, CRC Press Marcel Dekker, New York, 1995.
- [104] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, *Chem Soc Rev*. 41 (2012) 4966. <https://doi.org/10.1039/c2cs35151j>.
- [105] M.G. Freire, *Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems Fundamentals and Applications*, Springer Nature Heidelberg, Berlin, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52875-4>.

- [106] A.L. Grilo, M.R. Aires-Barros, A.M. Azevedo, Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Fundamentals, Applications and Trends, *Separation and Purification Reviews*. 45 (2016) 68–80. <https://doi.org/10.1080/15422119.2014.983128>.
- [107] S.D. Hann, D. Lee, K.J. Stebe, Tuning interfacial complexation in aqueous two phase systems with polyelectrolytes and nanoparticles for compound all water emulsion bodies (AWE-somes), *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 23825–23831. <https://doi.org/10.1039/c7cp02809a>.
- [108] M.A. Torres-Acosta, K. Mayolo-Deloya, J. González-Valdez, M. Rito-Palomares, Aqueous Two-Phase Systems at Large Scale: Challenges and Opportunities, *Biotechnol J*. 14 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1002/biot.201800117>.
- [109] J.C. Merchuk, B.A. Andrews, J.A. Asenjo, Aqueous two-phase systems for protein separation studies on phase inversion, *J Chromatogr B Biomed Appl*. 711 (1998) 285–293. [https://doi.org/10.1016/S0378-4347\(97\)00594-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4347(97)00594-X).
- [110] Y. Guan, T.H. Lilley, T.E. Treffry, A New Excluded Volume Theory and Its Application to the Coexistence Curves of Aqueous Polymer Two-Phase Systems, *Macromolecules*. 26 (1993) 3971–3979. <https://doi.org/10.1021/ma00067a037>.
- [111] M. González-Amado, O. Rodríguez, A. Soto, P. Carbonell-Hermida, M.M. Olaya, A. Marcilla, Aqueous Two-Phase Systems: A Correlation Analysis, *Ind Eng Chem Res*. 59 (2020) 6318–6328. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06078>.
- [112] S. Mohammad, G. Grundl, R. Müller, W. Kunz, G. Sadowski, C. Held, Influence of electrolytes on liquid-liquid equilibria of water/1-butanol and on the partitioning of 5-hydroxymethylfurfural in water/1-butanol, *Fluid Phase Equilib*. 428 (2016) 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.05.001>.
- [113] S. Mohammad, C. Held, E. Altuntepe, T. Köse, T. Gerlach, I. Smirnova, G. Sadowski, Salt influence on MIBK/water liquid-liquid equilibrium: Measuring and modeling with ePC-SAFT and COSMO-RS, *Fluid Phase Equilib*. 416 (2016) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.11.018>.
- [114] A. Marcilla, J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya, M.D. Serrano, Simultaneous correlation of liquid-liquid, liquid-solid, and liquid-liquid-solid equilibrium data for water + organic solvent + salt ternary systems: Hydrated solid phase formation, *Ind Eng Chem Res*. 47 (2008) 2100–2108. <https://doi.org/10.1021/ie071290w>.

- [115] A. Marcilla, M.M. Olaya, M.D. Serrano, J.A. Reyes-Labarta, Aspects to be considered for the development of a correlation algorithm for condensed phase equilibrium data of ternary systems, *Ind Eng Chem Res.* 49 (2010) 10100–10110. <https://doi.org/10.1021/ie1010383>.
- [116] A.R. Ferreira, M.G. Freire, J.C. Ribeiro, F.M. Lopes, J.G. Crespo, J.A.P. Coutinho, Overview of the liquid-liquid equilibria of ternary systems composed of ionic liquid and aromatic and aliphatic hydrocarbons, and their modeling by COSMO-RS, *Ind Eng Chem Res.* 51 (2012) 3483–3507. <https://doi.org/10.1021/ie2025322>.
- [117] M.H. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. Hashim, A. Hayyan, The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 76 (2017) 1534–1549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194>.
- [118] A. Soto, Ionic liquids for extraction processes in refinery-related applications, in: H. Rodríguez (Ed.), *Ionic Liquids for Better Separation Processes*, Springer-Verlag, Berlín, 2016.
- [119] A. Bera, H. Belhaj, Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review, *J Mol Liq.* 224 (2016) 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.105>.
- [120] A.A. Sulaimon, M.Z.M. Tajuddin, Application of COSMO-RS for pre-screening ionic liquids as thermodynamic gas hydrate inhibitor, *Fluid Phase Equilib.* 450 (2017) 194–199. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.07.023>.
- [121] N. Hazrati, A.A. Miran Beigi, M. Abdouss, Demulsification of water in crude oil emulsion using long chain imidazolium ionic liquids and optimization of parameters, *Fuel.* 229 (2018) 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.010>.
- [122] M. Hejazifar, M. Earle, K.R. Seddon, S. Weber, R. Zirbs, K. Bica, Ionic Liquid-Based Microemulsions in Catalysis, *Journal of Organic Chemistry.* 81 (2016) 12332–12339. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02165>.
- [123] M. Kar, N. v. Plechkova, K.R. Seddon, J.M. Pringle, D.R. MacFarlane, Ionic Liquids—Further Progress on the Fundamental Issues, *Aust J Chem.* 72 (2019) 3–10. <https://doi.org/10.1071/CH18541>.
- [124] I. Rodríguez-Palmeiro, O. Rodríguez, A. Soto, C. Held, Measurement and PC-SAFT modelling of three-phase behaviour, *Physical Chemistry Chemical Physics.* 17 (2015) 1800–1810. <https://doi.org/10.1039/c4cp04336g>.

- [125] I. Rodríguez-Escontrela, A. Arce, A. Soto, A. Marcilla, M.M. Olaya, J.A. Reyes-Labarta, Correlation of three-liquid-phase equilibria involving ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 21610–21617. <https://doi.org/10.1039/c6cp03467e>.
- [126] R. Corchero, I. Rodríguez-Escontrela, O. Rodríguez, A. Soto, Phase equilibria of 1-hexyl-3-methylimidazolium acetate with water and oil, *Fluid Phase Equilib.* 483 (2019) 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.11.010>.
- [127] U. Domańska, M. Zawadzki, M. Królikowski, A. Lewandrowska, Phase equilibria study of binary and ternary mixtures of {N-octylisoquinolinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide+hydrocarbon, or an alcohol, or water}, *Chemical Engineering Journal*. 181–182 (2012) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.001>.
- [128] A. Bharti, T. Banerjee, Enhancement of bio-oil derived chemicals in aqueous phase using ionic liquids: Experimental and COSMO-SAC predictions using a modified hydrogen bonding expression, *Fluid Phase Equilib.* 400 (2015) 27–37. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.04.029>.
- [129] A. Bharti, R. Verma, Prerna, S. Namdeo, A. Malviya, T. Banerjee, S.I. Sandler, Liquid-liquid equilibria and COSMO-SAC modeling of organic solvent/ionic liquid - hydroxyacetone - water mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 462 (2018) 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.01.026>.
- [130] S.T. Lin, S.I. Sandler, A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model, *Ind Eng Chem Res.* 41 (2002) 899–913. <https://doi.org/10.1021/ie001047w>.
- [131] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind Eng Chem Res.* 40 (2001) 1244–1260. <https://doi.org/10.1021/ie0003887>.
- [132] R. Corchero, A. Marcilla, M.M. Olaya, P. Carbonell-Hermida, A. Soto, Equilibria and correlation of systems involving 1-hexyl-3-methylpyridinium trifluoromethanesulfonate, *RSC Adv.* 9 (2019) 42524–42532. <https://doi.org/10.1039/c9ra09283h>.
- [133] F. Becker, P. Richter, Non-aqueous ternary mixtures with “island” miscibility gaps, *Fluid Phase Equilib.* 49 (1989) 157–166.
- [134] D. Patterson, Polymer compatibility with and without a solvent, *Polym Eng Sci.* 22 (1982) 64–73. <https://doi.org/10.1002/pen.760220204>.

- [135] J.P. Novák, K. Řehák, P. Voňka, J. Matouš, Critical curves of liquid-liquid equilibria in ternary systems: Description by a regular-solution model, *Fluid Phase Equilib.* 208 (2003) 199–221. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(03\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(03)00037-2).
- [136] A. Zuber, R. Raimundo, M.R. Mafra, L. Cardozo Filho, J.V. Oliveira, M.L. Corazza, Thermodynamic Modeling of Ternary Liquid-Liquid Systems with Forming Immiscibility Islands, *Braz. Arch. Biol. Technol.* 56 (2013) 1034–1042.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante