

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS
DE ALQUILAMONIO EN LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS AZEOTRÓPICA
ETANOL E HIDROCARBURO ALIFÁTICOS LINEALES A 298.15 K**

Trabajo presentado para optar por el título de Ingeniero Químico por:

Julio Eduardo Sosa Parra

Código: 1120570753

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA NORTE DE SANTANDER COLOMBIA**

2017

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS
DE ALQUIL-AMONIO EN LA SEPARACIÓN DE LAS MEZCLAS AZEOTRÓPICA
ETANOL E HIDROCARBURO ALIFÁTICOS LINEALES A 298.15 k**

Julio Eduardo Sosa Parra

Código: 1120570753

DIRECTOR: Ana Belén Pereiro Estévez, PhD

DIRECTOR: Eliseo Amado González, PhD

CODIRECTOR: João Miguel Mendes de Araújo, PhD

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
PAMPLONA NORTE DE SANTANDER COLOMBIA**

2017

Agradecimientos

Hoy más que nunca quiero agradecerle a mi Dios y a la virgen por haberme dado una segunda oportunidad, además dedicarles este premio a las personas que más amo y a las que me apoyaron con un agradecimiento.

Primero quiero agradecerle al Profesor Eliseo Amado González por haberme dado una oportunidad en su grupo de investigación e iniciar mi camino en la vida de investigativa.

Quiero agradecerle a la Vicerrectoría De Investigaciones de la Universidad De Pamplona, por todo el apoyo brindado a la presente investigación.

Quiero agradecerle al programa De Ingeniería Química de la Universidad De Pamplona y a sus docentes por toda su formación durante mi proceso académico, ya que si no fuera por la exigencia y constancia de sus docentes no tuviera las bases para lograr culminar mi trabajo.

Quiero agradecerle a la Doctora Ana Pereiro por haberme dado la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, además su apoyo constante, confianza, entusiasmo, correcciones, por su disponibilidad, por ser el eje principal en la dirección, ejecución de mi trabajo de grado y su formación en este camino de investigación, Ya que estas simples líneas no es suficiente por el agradecimiento que tengo.

Al Doctor João Araújo por sus buenos comentarios para olvidar que estaba lejos de mis seres queridos, sus consejos, correcciones y motivación durante el trascurso de mi trabajo.

A mis compañeras las candidatas Doctorales del grupo de investigación fluidos alternativos para la química verde, Nicole, Sara, Joana, Margarida. C, Ana. O, Ana. C por los cafés y por siempre estar dispuestas a apoyarme en solucionar cualquier inconveniente que se presentara.

La candidata doctoral Margarida Ferreira siempre tendrá un agradecimiento especial por ser esa persona que en todos los momentos difíciles durante mi trabajo siempre tenía tiempo para darme ese apoyo, sus correcciones, compartir su conocimiento y experiencia.

A la Universidad Nova De Lisboa por permitirme desarrollar y hacer parte de esta gran universidad durante el desarrollo de mi trabajo.

A ti amada mía, Andrea Calderón por estar siempre a mi lado, creer en mi desde el inicio de mi carrera, por ser mi apoyo en aquellos momentos que dude que lo podía lograr, por siempre luchar a mi lado para que fuera mejor persona y salir de la rutina. A ti te debo haber hecho este sueño realidad y te dedico este triunfo.

A mi madre, mi madre y mis hermanos les dedico este triunfo muy especial, Si no fuera por esos buenos consejos, buena formación, aquellos sacrificios que hicieron por mí no fuera logrado culminar con éxito esta meta.

No puedo olvidar a mis buenos amigos, Jhovany, Wilfred y Jair porque desde la distancia siempre estuvieron pendientes con sus buenos comentarios para alegrar mis días.

A todos muchas gracias por su confianza, apoyo, ya que si no fuera por todos ustedes no fuera llegado tan lejos y haber logrado con éxito terminar esta meta.

Resumen

Los procesos de extracción de las plantas químicas actuales tienen que ser sostenibles y amigables con el medioambiente. En estas plantas, la industria química actual tiene un particular interés en la separación de mezclas azeotrópicas para que puedan ser reutilizados nuevamente sus componentes en el proceso. Los procesos más conocidos en la separación de azeótropos es la destilación azeotrópica o extractiva pero para llevar a cabo esta clase de procesos se requieren condiciones extremas (altas temperaturas y altas presiones). Por lo tanto, una gran cantidad de energía es necesaria para lograr con éxito la separación, lo que hace que aumenten los costes de producción. En la última década los líquidos iónicos han demostrado poseer la capacidad de actuar como disolventes de extracción y han surgido como una alternativa mucho más ecológica que los solventes orgánicos volátiles usados en la industria química en este tipo de procesos. Los líquidos iónicos han demostrado también su gran capacidad de extracción en la separación de mezclas azeotrópicas.

En este trabajo, se sintetizó tres líquidos iónicos formiato de 2-hidroxietilamonio, $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$, propaniato de 2-hidroxietilamonio, $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$ y butanoato de 2-hidroxietilamonio, $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$ y fueron utilizados en la separación de mezclas azeotrópicas etanol + hexano y etanol + heptano. Se determinaron los equilibrios líquido-líquido de los sistemas antes mencionados a 101.2 kPa y 298.15 K. Además, se realizó la determinación de los parámetros binarios de NRTL con el simulador Aspen Plus V.9 para los sistemas experimentales y los sistemas de literatura. Por último, se simuló una planta de extracción líquido-líquido mediante el simulador Aspen Hysys V.9 con los sistemas antes mencionados con el fin de tener conocimiento de la eficacia de estos líquidos iónicos a escala industrial.

Abstract

The extraction processes of the current chemical plants have to be sustainable and friendly to the environment. Nowadays, chemical industry has a particular interest in these plants namely in the separation of azeotropic mixtures. The components resulting from these separations can be reused again in the industrial processes, which make them more advantageous. The most known process in the separation of azeotropes is the azeotropic or extractive distillation. However, to carry out this kind of process, it is required extreme conditions (high temperatures and high pressures). Therefore, a large amount of energy is necessary to successfully achieve the separation increasing the production costs. In the last decade, ionic liquids have proved their capacity to act as extraction solvents and have emerged as more sustainable alternative to the volatile organic solvents used in the chemical industry in this type of processes. Ionic liquids have also demonstrated their great extraction ability in the separation of azeotropic mixtures.

In this work, three ionic liquids were synthesized: 2-hydroxyethylammonium formiate, $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{HCO}_2]$; 2-hydroxyethylammonium propanoate, $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2]$; and 2-hydroxyethylammonium butanoate, $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$. All of them were used in the separation of azeotropic mixtures (ethanol + hexane and ethanol + heptane). The liquid-liquid equilibria of these systems were determined at 101.2 kPa and 298.15 K. In addition, the binary parameters of NRTL thermodynamic model were determined with the Aspen Plus V.9 simulator for experimental and literature systems. Finally, a liquid-liquid extraction plant was modelled using the Aspen Hysys V.9 simulator for the same systems in order to determine the efficacy of these ionic liquids as solvent in extraction processes at industrial scale.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: Introducción y objetivos	1
1.1. Separación de Azeótropos	3
1.2. Líquidos Iónicos (LIs)	5
1.3. Objetivos	8
CAPÍTULO 2: Reactivos empleados, síntesis y caracterización de líquidos iónicos	9
2.1. Reactivos empleados	11
2.1.1. Compuestos orgánicos	11
2.1.2. Síntesis de los líquidos iónicos	12
2.1.2.1. Análisis de pureza de los líquidos iónicos	14
2.1.3. Propiedades termodinámicas	15
2.1.3.1. Análisis termogravimétrico	15
2.1.3.2. Calorimetría diferencial de barrido	16
2.2. Densidad, viscosidad e índice de refracción	17
CAPÍTULO 3: Líquidos iónicos como disolventes de extracción de mezclas azeotrópicas	23
3.1. Introducción	25
3.2. Aspectos generales en el equilibrio líquido-líquido (ELL)	26
3.2.1. Coeficientes de actividad	29
3.3. Metodología experimental	30
3.3.1. Equilibrio sólido líquido (ESL)	30
3.3.2. Equilibrio líquido-líquido (ELL)	31
3.3.3. Resultados experimentales y análisis de los resultados	33

CAPÍTULO 4: Simulación de una planta de extracción líquido-líquido	39
4.1. Diseño de procesos de extracción	41
4.2. Correlación de los datos experimentales y de literatura mediante el simulador Aspen Plus V.9	43
4.3. Simulación del proceso de extracción con Aspen Hysys V.9	54
CAPÍTULO 5: Conclusiones	57
CAPÍTULO 6: Bibliografía	57
ANEXOS	69
Anexo A	71
Anexo B	81
Anexo C	86

Lista de Figuras

Figura 1.1. Temperatura de composición del ELV del diagrama de un azeótropo de punto de ebullición mínimo.....	4
Figura 2.1. Reacción de la obtención de los líquidos iónicos de alquilamonio.....	13
Figura 2.2. Espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz.....	14
Figura 2.3. Equipo Labsys Evo Sta Termogravimétrico.....	15
Figura 2.4. Calorímetro diferencial de barrido (DSC), TA Instruments Modelo Q500.....	17
Figura 2.5. Viscosímetro-densímetro SVM 3000 Anton Para.....	18
Figura 2.6. Refractómetro ABBEMAT 500.....	18
Figura 2.7. Densidad de $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ y su respectiva curva de ajuste en función de la temperatura de estudio.....	20
Figura 2.8. Índice de refracción de $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ y su respectiva curva de ajuste en función de la temperatura de estudio.....	20
Figura 2.9. Gráfico de Arrhenius para la viscosidad dinámica frente al inverso de la temperatura y correspondiente línea de ajuste para el líquido iónico $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$	21
Figura 3.1. Diagrama de fases líquido-líquido en el que los componentes A y B son parcialmente miscibles.....	26
Figura 3.2. Diferentes comportamientos de del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios con diferentes regiones de solubilidad.....	26
Figura 3.3. Celdas de líquido-líquido.....	30
Figura 3.4. Digital VWR.....	31
Figura 3.5. Diagramas de los ELL los sistemas donde él \bullet y $---$, datos ESL; \bullet , curva de solubilidad; \bullet y $---$ líneas de reparto para los siguientes sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$ (3), c) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$ (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ (3), e)	

Hexano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂] (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂] (3).35

Figura 3.6. Selectividad frente a la composición de etanol en la fase orgánica donde: ●, [N_{0002(OH)}][HCO₂]; ■, [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂]; ♦, [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂] para los siguientes sistemas, a) Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3) y b) Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3).....37

Figura 3.7. Coeficiente de partición frente a la composición de etanol en la fase orgánica donde el ●, [N_{0002(OH)}][HCO₂]; ■, [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂]; ♦, [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂], para los siguientes sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3) y b) Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3).....37

Figura 4.1. Diagrama triangular para la visualización de la composición de las fases, M1 y M2, cuando se mezcla la alimentación azeotrópica, F (0.4828 en fracción molar de etanol y 0.5172 en fracción molar de hidrocarburo), con el LI (mezcla F+D) con una fracción molar de etanol de 0.20, D.....42

Figura 4.2. Diagramas de los ELL donde: ● y ———, son los datos de ESL; ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][HCO₂] (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂] (3), c) Heptano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂] (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][HCO₂] (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂] (3).....45

Figura 4.3. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₆C₁Im][CF₃SO₃] (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₆C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₆C₁Im][N(CN)₂] (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₆C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁pyr][N(CN)₂] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁pyr][CF₃SO₃] (3).....46

Figura 4.4. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][C₁SO₄] (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁pyr][CF₃SO₃] (3), e) Hexano (1) +

Etanol (2) + [C₄C₁py][N(CF₃SO₂)₂] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₁C₁Im][C₁C₁PO₄]
(3).....47

Figura 4.5. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂C₂PO₄] (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][C₄C₄PO₄](3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [N₁₁₁₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + [N₁₄₄₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₁C₁Im][C₁SO₄] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂SO₄] (3).....48

Figura 4.6. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁pyr][N(CN)₂] (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁pyr][CF₃SO₃](3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₁C₁Im][C₁C₁PO₄] (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂C₂PO₄] (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][C₄C₄PO₄] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₁C₁Im][C₁SO₄] (3).....49

Figura 4.7. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + 0.55 [C₂C₁Im][C₂SO₄] + 0.45 [NH₄][SCN] (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + 0.67 [C₂C₁Im][C₂SO₄] + 0.33 [NH₄][SCN] (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + 0.83 [C₂C₁Im][C₂SO₄] + 0.17 [NH₄][SCN] (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₆C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₃C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][N(CF₃SO₂)₂]
(3).....50

Figura 4.8. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][N(CF₃SO₂)₂] (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + [N₁₄₄₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [N₁₄₄₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][C₁SO₄] (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂SO₄] (3), f) Heptano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][SCN] (3).....51

Figura 4.9. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para el sistema Heptano (1) + Etanol (2) + 0.90 [C₂C₁Im][SCN] + 0.10 [C₂SO₄] (3).....52

Figura 4.10. Desviación estándar de los datos de literatura donde ■, datos de literatura y ■, datos correlacionados para los sistemas Hexano (1) + Etanol (2) + LIs (3).....53

Figura 4.11. Desviación estándar de los datos de literatura donde ■, datos de literatura y ■, datos correlacionados para los sistemas Heptano (1) +Etanol (2) +LIs (3).....53

Figura 4.11. Desviación estándar de los datos de literatura donde ■, datos de literatura y ■, datos correlacionados para los sistemas Heptano (1) +Etanol (2) +LIs (3).....55

Figura 4.13. Resultados del proceso de extracción para el sistema Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido Iónico (3) para el refinado donde: ■, corresponde a la fracción molar de Hexano en la corriente de refinado; y ■, corresponde a la fracción molar de Etanol en la corriente de refinado.....56

Figura 4.14. Resultados del proceso de extracción para el sistema Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido Iónico (3) para el refinado donde ■, corresponde a la fracción molar de Heptano en la corriente de refinado; y ■, corresponde a la fracción molar de Etanol en la corriente de refinado.....56

Lista de Tablas

Tabla 1.1. Fuentes bibliográficas que contienen trabajos de líquidos iónicos en la separación azeotrópicas en estudio en este trabajo: Etanol + Alcanos (heptano o hexano).....	6
Tabla 2.1. Pureza de los compuestos orgánicos.....	11
Tabla 2.2. Comparación de los datos experimentales y los publicados por literatura a 298.15 K y 1.015bar.....	12
Tabla 2.3. Cantidades utilizadas en la síntesis de los líquidos iónicos.....	13
Tabla 2.4. Estructura de los líquidos iónicos sintetizados.....	13
Tabla 2.5. Temperaturas de degradación de los líquidos iónicos estudiados en este trabajo.....	16
Tabla 2.6. Resultados de los análisis calorimétricos.....	17

1.

Introducción y Objetivos

Introducción y Objetivos

Introducción y Objetivos

Debido al gran crecimiento tecnológico que se está presentando en la industria actualmente y el afán de sustituir los disolventes convencionales por disolventes que sean amigables con el medioambiente ha surgido un gran interés en la separación de mezclas líquidas en sus componentes puros para poder ser reutilizados. Sin embargo, surgen inconvenientes debido a que muchas de estas mezclas de interés industrial contienen azeótropos, cuya separación es uno de los problemas más antiguos de la ingeniería química.^[1]

1.1. Separación de Azeótropos

El azeótropo es una mezcla líquida de composición definida que tiene un punto de ebullición a una temperatura constante diferente a la temperatura de los compuestos puros. Además, las composiciones de la fases de vapor y del líquido de estas mezclas azeotrópicas tienen la misma composición.^[2] Por lo tanto, el análisis del diagrama de equilibrio vapor-líquido (EVL) de estas mezclas (**Figura 1.1**) muestra un azeótropo positivo o mezclas de punto de ebullición mínimo (el punto de ebullición del azeótropo es inferior al de sus componentes puros) de los compuestos X y Y. La región entre el trazo superior e inferior de esta figura indica dónde existen las fases de líquido y vapor simultáneamente en equilibrio. Por ejemplo, si una mezcla que contiene 25% X + 75% Y se calienta hasta una temperatura AB, se genera un vapor de la composición B en equilibrio con un líquido de composición A. Si el vapor se enfría al punto C, entonces el líquido obtenido (destilado) es más rico en el compuesto X que el líquido del punto A. Este líquido puede destilarse y enfriarse sucesivamente, destilando un líquido que es más rico en X en el punto E, hasta que las dos curvas se encuentren. Este punto se llama punto azeotrópico y no importa cuántas veces se destile este líquido, el vapor y el líquido tendrán siempre la misma composición, que no cambiará solo por un simple proceso de ebullición y enfriamiento.

Introducción y Objetivos

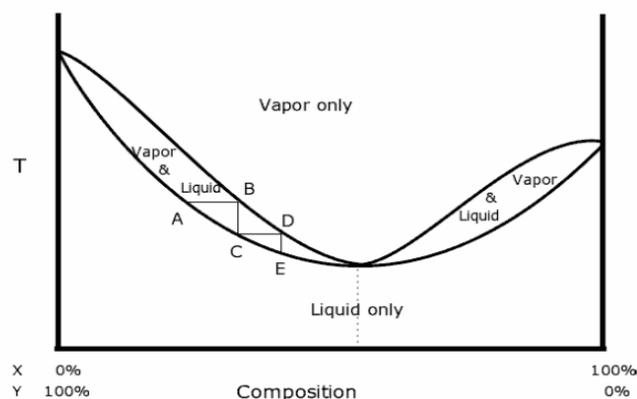


Figura 1.1. Temperatura de composición del ELV del diagrama de un azeótropo de punto de ebullición mínimo.^[2]

De cualquier manera, en la industria química ya hay varios procesos industriales para la separación de azeótropos, tales como: destilación azeotrópica; destilación extractiva; separación por membranas, adsorción y extracción líquido-líquido.^[3-5] La destilación extractiva es el proceso más común para separar uno de los componentes presentes en estas mezclas azeotrópicas, pero su mayor inconveniente es el elevado costo de energía.^[3] Por lo tanto, el proceso de extracción líquido-líquido es un método basado en la inmiscibilidad entre las dos fases que se generan a temperatura ambiente y presión constante, siendo un proceso económico. Por tal motivo, este proceso de separación de azeótropos se ha convertido en una opción amigable al medio ambiente y con muy buenos resultados.^[3] En este campo es donde se pone de manifiesto la importancia, a priori, del comportamiento de las mezclas en el diseño de la secuencia de separación y en su optimización, tanto operativa como en lo que al disolvente separador se refiere. En este trabajo se realizará el estudio del comportamiento termodinámico de los sistemas multicomponentes presentes en cada una de las separaciones azeotrópicas utilizando líquidos iónicos como disolventes.

Los azeótropos están involucrados en procesos químicos comunes, incluida la producción de acetato de metilo, isopropanol y acetato de vinilo.^[6] Además, debido a su creciente popularidad, los procesos de biocombustibles típicamente producen productos fermentados que forman azeótropos con agua, que es abundante en el fermentador. Entre esos productos, el etanol es el ejemplo más importante, debido a sus excelentes propiedades como combustible alternativo.^[7]

Introducción y Objetivos

1.2. Líquidos Iónicos (LIs)

Los líquidos iónicos son sales muy asimétricos y de gran tamaño que presentan fuerzas atractivas catión-anión más débiles que las que se dan en las sales iónicas convencionales.^[8] Este hecho provoca que sean líquidos con un gran intervalo de temperaturas, incluyendo en algunos casos la temperatura ambiente o incluso temperaturas inferiores a esta. Las propiedades, tales como el punto de fusión, la viscosidad y la solubilidad de los materiales de partida y otros disolventes, se determinan por los sustituyentes en el componente orgánico y por el contraión. Muchos líquidos iónicos incluso se han diseñado “*a la carta*” para problemas específicos. Por esta razón, los líquidos iónicos se han denominado “disolventes de diseño”.^[9, 10]

Una de las propiedades más conocidas e importante de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor a temperaturas y presiones moderadas por lo que se les considera disolventes no volátiles.^[7] Esta característica es la base del gran interés que suscitan estos compuestos en la “Química Verde” para sustituir a los VOC (compuestos orgánicos volátiles) y crear una química más limpia y sostenible que no dañe el medioambiente.^[11] Además, como se ha comentado anteriormente, la elección del catión y del anión determina la solubilidad y miscibilidad de los LIs en agua y en los disolventes orgánicos tradicionales, siendo incontables las combinaciones existentes.^[12] Esto los hace interesantes en procesos de extracción puesto que siempre podremos encontrar un LI adecuado para nuestro sistema concreto de extracción. Por otro lado, al considerar a los LIs disolventes no volátiles, se facilita su recuperación ya que la diferencia de volatilidades de los compuestos presentes en el proceso de extracción se maximiza, reduciendo en gran medida el consumo de disolventes. En los últimos años, muchos autores han utilizado los líquidos iónicos como disolventes potenciales en procesos de extracción líquido-líquido para la separación de mezclas azeotrópicas.^[3] Los mejores resultados en la separación de este tipo de mezclas se han obtenido para la separación de hidrocarburos alifáticos (hexano y heptano) y etanol, cuyo proceso de extracción se ha estudiado a escala laboratorio.^[3, 13-16] Estas mezclas azeotrópicas fueron las seleccionadas para este trabajo y la **Tabla 1.1** muestra los trabajos bibliográficos que han estudiado los equilibrios de fase de mezclas ternarias usando líquidos iónicos como disolventes, teniendo buenos resultados en el proceso de extracción. El nombre completo de cada uno de los cationes y aniones de esta tabla se encuentra en la **Tabla A.1** del **Anexo A**.

Introducción y Objetivos

Tabla 1.1. Fuentes bibliográficas que contienen trabajos de líquidos iónicos en la separación azeotrópicas en estudio en este trabajo: Etanol + Alcanos (heptano o hexano).

AZEOTROPO	LIs	REFERENCIA
	0.55 [C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄] + 0.45 [NH ₄][SCN]	[17]
	0.67 [C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄] + 0.33 [NH ₄][SCN]	[17]
	0.83 [C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄] + 0.17 [NH ₄][SCN]	[17]
	[C ₄ C ₁ Im][C ₁ SO ₄]	[15]
	[C ₄ C ₁ Im][C ₄ C ₄ PO ₄]	[18]
	[C ₄ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[19]
	[C ₄ C ₁ pyr][N(CN) ₂]	[20]
	[C ₄ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃]	[20]
	[N ₁₁₁₄][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[21]
	[C ₂ C ₁ Im][C ₁ CO ₂]	[22]
	[C ₂ C ₁ Im][SCN]	[23]
	0.90 [C ₂ C ₁ Im][SCN] + 0.10 [C ₂ SO ₄]	[23]
	0.67 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.33 [C ₃ H ₆ O ₃]	[24]
	0.50 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.50 [C ₂ H ₄ O ₃]	[24]
	0.33 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.67 [C ₅ H ₈ O ₃]	[25]
	0.33 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.67 [HBD Glycerol]	[25]
ETANOL -	0.33 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.67 [C ₂ H ₆ O ₂]	[25]
HEPTANO	[C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄]	[26]
	[C ₂ C ₁ Im][C ₂ C ₂ PO ₄]	[18]
	[C ₂ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[19]
	[C ₂ C ₁ py][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[27]
	[C ₆ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[19]
	[C ₆ C ₁ Im][PF ₆]	[28]
	[C ₁ C ₁ Im][C ₁ C ₁ PO ₄]	[18]
	[C ₁ C ₁ Im][C ₁ SO ₄]	[14]
	[C ₈ C ₁ Im][PF ₆]	[29]
	[C ₃ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[19]
	[C ₃ C ₁ py][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[27]
	[N ₁₄₄₄][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[21]
	0.67 [C ₂ C ₁ Im][C ₁ CO ₂] + 0.33 [NH ₄][C ₁ CO ₂]	[22]
	0.67 [C ₂ C ₁ Im][C ₁ CO ₂] + 0.33 [NH ₄][SCN]	[22]
	0.67 [C ₂ C ₁ Im][C ₁ CO ₂] + 0.33 [NH ₄]Cl	[22]
	[C ₄ C ₁ Im][C ₄ C ₄ PO ₄]	[30]
	[C ₄ C ₁ Im][C ₁ SO ₄]	[13]
	[C ₄ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[31]
	[C ₄ C ₁ py][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[31]
	[C ₄ C ₁ py][CF ₃ SO ₃]	[31]

Introducción y Objetivos

	[C ₄ C ₁ pyr][N(CN) ₂]	[20]
	[C ₄ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃]	[20]
	[N ₁₁₁₄][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[21]
	0.67 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.33 [C ₃ H ₆ O ₃]	[24]
	0.50 [N _{1112(OH)}]Cl + 0.50 [C ₂ H ₄ O ₃]	[24]
	[C ₂ C ₁ Im][C ₂ SO ₄]	[26]
ETANOL - HEXANO	[C ₂ C ₁ Im][C ₂ C ₂ PO ₄]	[30]
	[C ₂ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[31]
	[C ₂ C ₁ py][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[27]
	[C ₆ C ₁ Im][PF ₆]	[29]
	[C ₆ C ₁ Im][N(CN) ₂]	[32]
	[C ₆ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[32]
	[C ₆ C ₁ Im][CF ₃ SO ₃]	[32]
	[C ₁ C ₁ Im][C ₁ C ₁ PO ₄]	[30]
	[C ₁ C ₁ Im][C ₁ SO ₄]	[16]
	[C ₈ C ₁ Im][PF ₆]	[29]
	[C ₃ C ₁ Im][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[32]
	[C ₃ C ₁ py][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[27]
	[N ₁₄₄₄][N(CF ₃ SO ₂) ₂]	[21]
	[N _{1163(OH)}][BF ₄]	[33]

Como se mencionó anteriormente, algunos líquidos iónicos han sido considerados por mucho tiempo como solventes de diseño, basadas sobre la capacidad de variar de forma independiente sus cationes y aniones. La posibilidad de un ajuste apropiado puede lograr que sea un disolvente óptimo para una aplicación determinada. El concepto solvente diseñador ha llevado a un estudio intenso de como el cambio de aniones en los líquidos iónicos puede efectuar a sus propiedades fisicoquímicas. A pesar de que es muy amplia la capacidad de diseñar líquidos iónicos por selección de cationes y aniones, recientemente se han realizado intentos para desarrollar esta idea mediante el uso de mezclas de ILs.^[18] Estas mezclas de líquidos iónicos también han sido usados para la separación de los azeótropos alcanos + etanol, como es mostrado en la **Tabla 1.1**.

La notable capacidad de líquidos iónicos para romper azeótropos, han permitido el reconocimiento como posibles alternativas a los solventes tradicionales, como el sulfolano y el tetraetilenglicol.^[4] Además, las propiedades físicas de los líquidos iónicos son generalmente más adecuadas para procesos de separación que las de las sales inorgánicas fundidas, con graves problemas de corrosión, lo que permite la consideración de su uso en procesos de separación azeotrópica.

Introducción y Objetivos

1.3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de tres líquidos iónicos de alquilamonio como disolventes en la separación de las mezclas azeotrópicas alcanos + etanol mediante extracción líquido-líquido a 298.15 K. Estos líquidos iónicos fueron seleccionados debido a su capacidad de crear fuertes interacciones con los alcoholes, lo que a priori favorecerá la separación de estas mezclas azeotrópicas. Los sistemas estudiados son los siguientes:

- Hexano + Etanol + {Formiato de 2-hidroxiethylamonio, Propaniato de 2-hidroxiethylamonio, Butanoato de 2-hidroxiethylamonio}.
- Heptano + Etanol + {Formiato de 2-hidroxiethylamonio, Propaniato de 2-hidroxiethylamonio, Butanoato de 2-hidroxiethylamonio}.

Además, en este trabajo se tuvo en cuenta la selección de las mezclas azeotrópicas que tienen más presencia en la industria química actual y la evaluación de la estrategia más adecuada en la selección del líquido iónico que tuviese mejor resultados teniendo en cuenta el grado de pureza del compuesto separado de las mezclas azeotrópicas.

Para llevar a cabo este objetivo, se desarrollaron las siguientes tareas:

- Síntesis y caracterización de los líquidos iónicos para el estudio de las separaciones de las mezclas azeotrópicas.
- Determinación experimental del equilibrio líquido-líquido de los sistemas (mezcla azeotrópica + líquido iónico).
- Correlación mediante un modelo termodinámico de los datos experimentales de equilibrio líquido-líquido estudiados en este trabajo y de los sistemas de la bibliografía que usan líquidos iónicos como disolvente para la separación de estos azeótropos.
- Simulación de planta de extracción líquido-líquido mediante el simulador Aspen HYSYS V9 de todos los sistemas estudiados en este trabajo, tanto los estudiados experimentalmente en este trabajo como los obtenidos desde la revisión bibliográfica.

2.

**Reactivos Empleados,
Síntesis y Caracterización de
Líquidos Iónicos**

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

2.1. Reactivos Empleados

En este capítulo se describirá los reactivos utilizados en la parte experimental y directamente relacionados con las distintas separaciones de las mezclas azeotrópicas en estudio, de esta manera, se especificará el tratamiento al que fueron sometidos para aumentar la pureza.

En este trabajo se utilizaron mezclas azeotrópicas de interés industrial que presentan azeótropos homogéneos mínimos como se puede ver en la **Figura 1.1** del **Capítulo 1**, donde la temperatura de ebullición es en todos los casos es menor que la de los compuestos puros.

- Etanol – Hexano
- Etanol – Heptano

Por otro lado, se sintetizaron los líquidos iónicos que se utilizaron como disolventes potenciales en extracción líquido-líquido de las mezclas azeotrópicas antes mencionadas.

2.1.1. Compuestos Orgánicos

En el momento de desarrollar una investigación experimental se debe minimizar el error mediante la verificación de la pureza de los reactivos, todos ellos fueron suministrados Carlo Erba, Alfa Aesar y Sigma-Aldrich tal como se muestra en la **Tabla 2.1**.

Tabla 2.1. Pureza de los compuestos orgánicos

Compuesto	Fuente	Método de purificación	Pureza (fracción másica %)
Etanol	Carlo Erba, CAS No 64-17-5	Ninguna	99.9
Hexano	Carlo Erba, CAS No 110-54-5	Ninguna	99.0
Heptano	Carlo Erba, CAS No 142-82-5	Ninguna	99.0
Etanolamina	Sigma Aldrich, CAS No 141-35-5	Ninguna	≥ 98.0
Acido fórmico	Carlo Erba, CAS No 64-18-6	Ninguna	99.0
Acido propiónico	Alfa Aesar, CAS No 79-09-4	Ninguna	99.0
Acido butírico	Alfa, CAS No 107-92-6	Ninguna	99.0

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

A la hora de desarrollar acabo medidas experimentales, se intenta minimizar al máximo posibles errores, por tal motivo se midieron dos propiedades físicas de los compuestos orgánicos y se compararon con los datos reportados en la literatura a 298.15 K tal como se muestra en la **Tabla 2.2**. Una vez determinada la pureza de los compuestos orgánicos se procedió a la síntesis de los líquidos iónicos seleccionados en este estudio.

Tabla 2.2. Comparación de los datos experimentales y los publicados por literatura a 298.15 K y 101.3 Kpa.

Componente	$\frac{\rho}{g \cdot cm^{-3}}$		n_D	
	Experimental	Bibliografía	Experimental	Bibliografía
Hexano	0.6551	0.65484 ^[29]	1.372336	1.37226 ^[29]
Heptano	0.6797	0.67946 ^[29]	1.385357	1.38511 ^[29]
Etanol	0.7853	0.78517 ^[29]	1.359362	1.35949 ^[29]

2.1.2. Síntesis de los Líquidos Iónicos

Los tres líquidos iónicos seleccionados en este estudio fueron sintetizados y caracterizados en el laboratorio de Fluidos Alternativos para la Química Verde de la Universidade Nova de Lisboa (Lisboa, Portugal). La metodología utilizada en la síntesis fue establecida anteriormente por Niyazi Bicak, ^[34] donde el líquido iónico es el producto de una reacción exotérmica equimolar entre una amina primaria y un ácido orgánico, tal como se puede ver en la **Figura 2.1**. Las cantidades de cada uno de los reactivos utilizados en las síntesis se encuentran en la **Tabla 2.3**. La metodología se basó en el enfriamiento de la etanolamina aproximadamente 4 minutos con una agitación vigorosa. Seguidamente, se vertió el ácido gota a gota sobre la etanolamina aproximadamente durante 40 minutos. Después de incorporar la totalidad de ácido sobre la amina, se retira el producto de la reacción del baño termostato y se deja durante 24 horas a temperatura ambiente con agitación vigorosa. Pasadas las 24 horas se lava el producto de la reacción 4 veces con éter dietílico, con el fin de remover los remanentes de ácido en exceso que pudieron haber quedado. Seguidamente se rotaevapora para remover el éter dietílico y ácido restante. Por último, para aumentar la pureza se llevan los líquidos iónicos a una línea de alto vacío ($3 \cdot 10^{-2}$ Torr) obteniéndose el líquido iónico puro. La estructura y características de los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo son mostrados en la **Tabla 2.4**.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

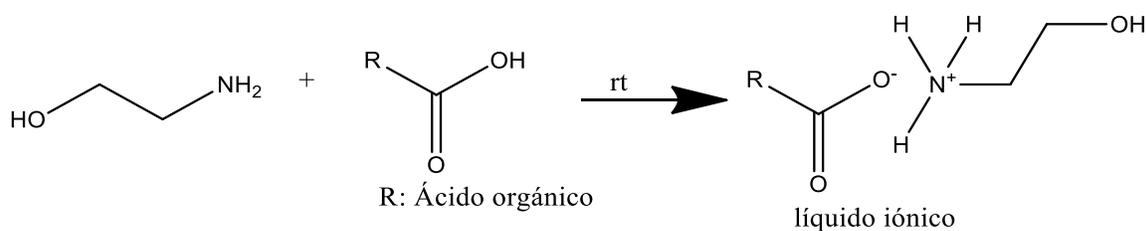


Figura 2.1. Reacción de la obtención de los líquidos iónicos de alquilamonio.

Tabla 2.3. Cantidades utilizadas en la síntesis de los líquidos iónicos.

Reactivo (gr)	[N _{0002(OH)}][HCO ₂]	[N _{0002(OH)}][C ₂ H ₅ CO ₂]	[N _{0002(OH)}][C ₃ H ₇ CO ₂]
Etanolamina	5.4345	14.1932	11.2646
Ácido Fórmico	7.2122	–	–
Ácido Propiónico	–	14.1932	–
Ácido Butírico	–	–	16.4623

Tabla 2.4. Estructura de los líquidos iónicos sintetizados

Nombre	Estructura	Características
Formiato de 2-hidroxiethylamonio [N _{0002(OH)}][HCO ₂]		Líquido, Amarillo
Propanoato de 2-hidroxiethylamonio [N _{0002(OH)}][C ₂ H ₅ CO ₂]		Sólido, Amarillo
Butanoato de 2-hidroxiethylamonio [N _{0002(OH)}][C ₃ H ₇ CO ₂]		Sólido, Amarillo

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

2.1.2.1 Análisis de Pureza de los Líquidos Iónicos

El análisis de pureza de los líquidos iónicos se realizó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de ^1H RMN se realizaron mediante el espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz (**Figura 2.2**), donde se utilizó DMSO y agua como solventes deuterados. Los espectros se pueden ver en la **Figuras A.1 – A.3** en el **Anexo A**

El contenido de agua de los líquidos iónicos utilizados en esta memoria se analizó mediante la técnica de valoración Karl Fischer (KF, Metrohm Ion analysis, 831 KF Coulometer). Siendo el contenido de agua inferior a 500 ppm para todos los líquidos iónicos sintetizados.



Figura 2.2. Espectrómetro Bruker Avance III de 400 MHz.

- $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{HCO}_2]$: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3); δ 8.53-8.38 ppm (s. 1H. H-(CO)O-); δ 6.57-4.73 ppm (4H. NH_3^+); δ 3.61-3.52 ppm (t. 2H. -CH₂-N); δ 2.86-2.77 (t. 2H. -O-CH₂).
- $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2]$: ^1H -NMR (400 MHz, D_2O); δ 8.53-8.38 ppm (s. 1H. H-(CO)O-); δ 6.57-4.73 ppm (4H. NH_3^+); δ 3.61-3.52 ppm (t. 2H. -CH₂-N); δ 2.86-2.77 ppm (t. 2H. -O-CH₂).
- $[\text{N}_{0002(\text{OH})}][\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$: ^1H -NMR (400 MHz, D_2O); δ 3.76-3.71 ppm (t. 2H. -O-CH₂); δ 3.08-3.03 ppm (t. 2H. -CH₂-N); δ 2.10-2.04 ppm (t. 2H. -CH₂-CH₂-CH₂-O-); δ 1.52-1.44 ppm (2H. CH₃-CH₂-CH₂); δ 0.84-0.78 ppm (t. 3H. -CH₂-CH₃).

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

2.1.3. Propiedades Termodinámicas

Cada líquido iónico, utilizado en este trabajo como disolvente de extracción, fue caracterizado a través de sus propiedades termodinámicas. Todas las muestras de los líquidos iónicos usados se mantuvieron bajo una atmosfera de nitrógeno, con el fin de que no absorbiera humedad.

2.1.3.1 Análisis Termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico (TGA) se utilizó el equipo LABSYS evo STA (análisis térmico simultáneo) que se ilustra en la **Figura 2.3**.

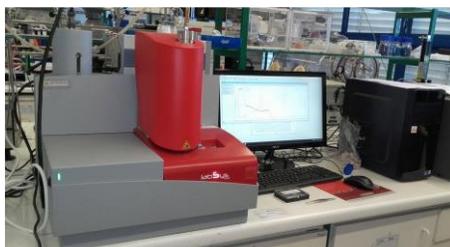


Figura 2.3. Equipo Labsys Evo Sta Termogravimétrico.

Este equipo es utilizado para medir el análisis de pérdida de peso de las muestras en función de la temperatura. Estos análisis son importantes ya que proporcionan información útil sobre la descomposición de los líquidos iónicos puros y el rango de temperaturas en que se pueden usar, lo cual es crucial para cualquier aplicación industrial. Una muestra de entre 5-10 mg de líquido iónico fue introducido en un crisol estándar de aluminio y purgada continuamente con $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ de argón puro gaseoso. Además, las muestras fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta 873.15 K a una velocidad de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, esto con el fin de asegurar la degradación térmica de la muestra. La incertidumbre relativa de la temperatura del equipo es $\pm 1 \text{ K}$. Los resultados que se obtienen al final del análisis son:

- **temperatura de inflexión (T_{onset}):** corresponde a la temperatura en la cual la pendiente de la curva de referencia cambio de pendiente durante el calentamiento;
- **temperatura de inicio (T_{start}):** corresponde a la temperatura en la cual la muestra pierde el 1% de su masa inicial;
- **temperatura de descomposición (T_{dec}):** corresponde a la temperatura en la cual la muestra a perdido el 50% de su masa total.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

Los resultados de los análisis de TGA se encuentran en las **Figura A.4 – A.6** en el **Anexo A** y los resultados de las temperaturas calculadas para cada uno de los líquidos iónicos estudiados en este trabajo se encuentran en la **Tabla 2.5**.

Tabla 2.5. Temperaturas de degradación de los líquidos iónicos estudiados en este trabajo.

<i>Líquido iónico</i>	T_{start} / K	T_{onset} / K	T_{dec} / K
[N _{0002(OH)}][HCO ₂]	388.74	482.78	485.83
[N _{0002(OH)}][C ₂ H ₅ CO ₂]	345.89	431.37	432.18
[N _{0002(OH)}][C ₃ H ₇ CO ₂]	359.28	434.82	435.77

2.1.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido

En el análisis de calorimetría se utilizó el equipo de TA Instruments modelo Q500 (**Figura 2.4**), para medir las transiciones de fase de los líquidos iónicos de alquilamonio. Una muestra de 5 a 10 mg líquido iónico fue introducido en un crisol estándar de aluminio y fue purgada mediante un flujo de 50 ml·min⁻¹ dinitrógeno. Se realizaron ciclos de enfriamiento y calentamiento, los cuales se repitieron por triplicado, a tres diferentes velocidades de barrido (10 K·min⁻¹, 5 K·min⁻¹ y 1 K·min⁻¹). Esta metodología garantiza la mejor delineación de las diferentes transiciones de fase solido-líquido que pueden tener los líquidos iónicos estudiados. La incertidumbre del equipo se estimó en ± 2 K. El software Universal Analysis 2000 v. 4.5A (TA instruments) fue utilizado para integrar los picos obtenidos en el DSC y determinar las diferentes temperaturas de cada una de las transiciones de fase (temperatura de fusión, T_m , temperatura de una transición sólido-sólido, $T_{sol-sol}$, y la temperatura vitrea, T_g). Estas temperaturas son mostradas en la **Tabla 2.6**. Los diagramas obtenidos en el DSC para la mejor velocidad de barrido están representados en las **Figuras A.7 – A.9** del anexo del **Anexo A**.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos



Figura 2.4. Calorímetro diferencial de barrido (DSC), TA Instruments Modelo Q500.

Tabla 2.6. Resultados de los análisis calorimétricos

Líquido iónico	T_m / K	$T_{sol-sol} / \text{K}$	T_g / K
$[\text{N}_{0002}(\text{OH})][\text{HCO}_2]$	270.37	191.91	----
$[\text{N}_{0002}(\text{OH})][\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2]$	----	----	208.69
$[\text{N}_{0002}(\text{OH})][\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$	----	----	206.91

2.2. Densidad, Viscosidad e Índice de Refracción

Las mediciones de viscosidad y densidad se realizaron en el rango de temperatura entre 283.15 y 343.15 K a presión atmosférica usando un viscosímetro-densímetro Stabinger rotacional automático SVM 3000 Anton Paar, **Figura 2.5**. El SVM 3000 utiliza elementos Peltier para una termoestabilidad rápida y eficiente. La incertidumbre de la temperatura es de ± 0.02 K. La incertidumbre de las mediciones de viscosidad dinámica es de $\pm 0.1\%$ y la incertidumbre absoluta de la densidad es de $\pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos



Figura 2.5. Viscosímetro-densímetro SVM 3000 Anton Paar.

El índice de refracción de los líquidos iónicos puros se determinó utilizando el refractómetro automático ABBEMAT 500 Anton Paar, **Figura 2.6**, con una resolución de $\pm 10^{-6}$ y la incertidumbre en las mediciones experimentales de $\pm 4.10^{-5}$. Esta unidad está provista de un termostato Peltier que mide la temperatura de la muestra con una precisión de $\pm 0,03$ K y una estabilidad de $\pm 0,02$ K. Se han utilizado para el calibrado del refractómetro, como fluidos de referencia, agua de calidad "mili-Q" y tetracloroetileno (suministrado por el proveedor). La verificación de la calibración se realizó de forma rutinaria antes de cada serie de medidas usando agua "mili-Q", antes de cada serie de mediciones.



Figura 2.6. Refractómetro ABBEMAT 500.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

Se determinó la densidad, índice de refracción y viscosidad del líquido iónico $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ ya que es el único que se encuentra líquido a temperatura ambiente, los resultados experimentales son mostrados en la **Tabla A.2** en el **Anexo A** y en las **Figuras 2.7 - 2.9**. El ajuste de estos datos nos permiten una interpolación o extrapolación de datos de modo que se pueda representar el comportamiento del componente puro estudiado de forma experimental. Por otro lado, esta representación nos permite conocer el comportamiento en condiciones distintas a las experimentales. En esta memoria se utilizó el ajuste por el método de optimización de mínimos cuadrados, usando las **Ecuaciones 2.1 y 2.2**:

$$\ln \rho = A_0 + A_1 T \quad 2.1$$

$$n_D = A_0 + A_1 T \quad 2.2$$

donde ρ y n_D corresponden a la densidad e índice de refracción, respectivamente, T es la temperatura, y A_0 y A_1 son los parámetros de ajuste que se encuentran en la **Tabla A.3** del **Anexo A**. El ajuste de la viscosidad dinámica, η , se realizó mediante un ajuste de Arrhenius con la **Ecuación 2.3** de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{B}{T - T_0} \quad 2.3$$

donde η_0 , T_0 y B son los parámetros de ajuste que se encuentran en la **Tabla A.4** del **Anexo A**. La desviación estándar de los ajustes de todas las propiedades fisicoquímicas estudiadas en este trabajo se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$D.S. = \left(\frac{\sum_i^{n_{DAT}} (val_{exp} - val_{adjust})^2}{n_{DAT}} \right)^{1/2} \quad 2.4$$

donde el valor de n_{DAT} es el número de los datos experimentales y val las fisicoquímicas del líquido iónico. Estas desviaciones son mostradas en las **Tablas A.3 y A.4** del **Anexo A** y demuestran el buen ajuste con respecto a los resultados experimentales, como se puede verificar en las **Figuras**

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

2.7 - 2.9 se muestran los resultados experimentales de las propiedades físicas en el rango de temperaturas en el que se realizó el estudio.

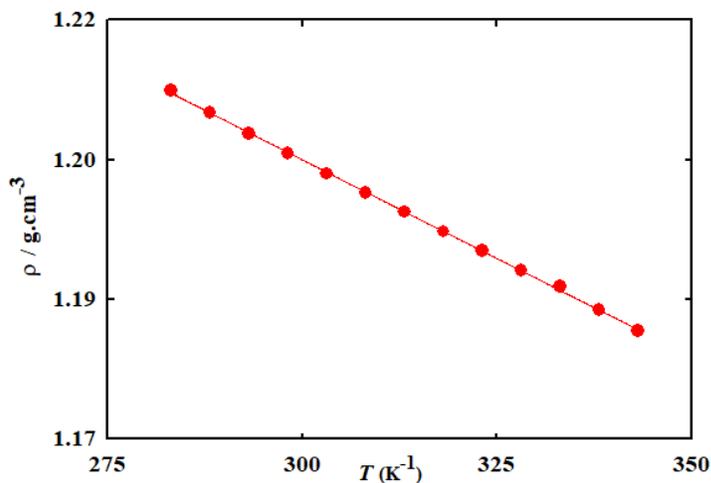


Figura 2.7. Densidad de $[\text{N}_{0002}(\text{OH})][\text{HCO}_2]$ y su respectiva curva de ajuste en función de la temperatura de estudio.

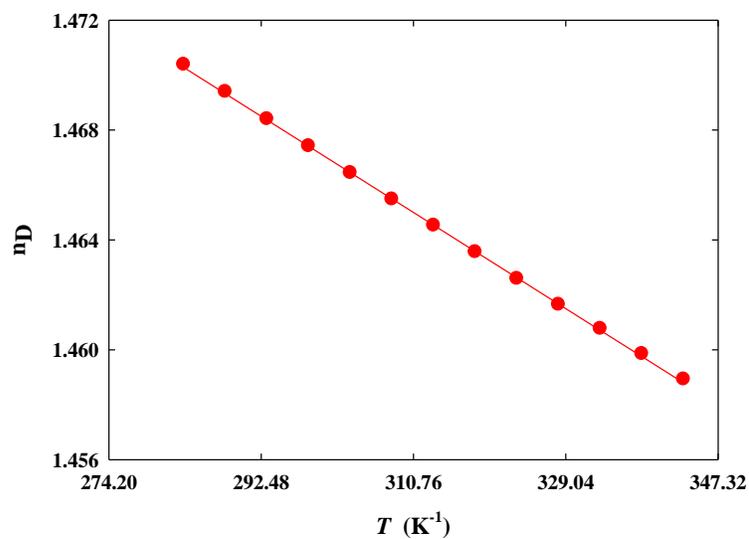


Figura 2.8. Índice de refracción de $[\text{N}_{0002}(\text{OH})][\text{HCO}_2]$ y su respectiva curva de ajuste en función de la temperatura de estudio.

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

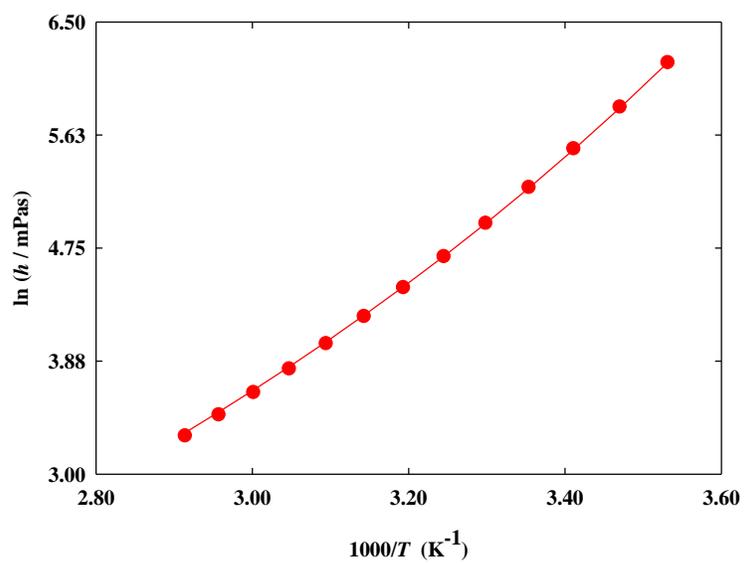


Figura 2.9. Gráfico de Arrhenius para la viscosidad dinámica frente al inverso de la temperatura y correspondiente línea de ajuste para el líquido iónico [N_{0002(OH)}][HCO₂].

Reactivos Empleados, Síntesis y Caracterización de Líquidos Iónicos

3.

**Líquidos Iónicos como
Disolventes en Extracción de
Mezclas Azeotrópicas**

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

3.1. Introducción

Una de las principales ventajas que tienen los líquidos iónicos es la baja volatilidad,^[35] de esta manera facilita que sea recuperado en la corriente de extracto o refinado, pueda ser reutilizado en el proceso y sustituya a los disolventes de extracción convencionales.^[36,37] La presión de vapor de estos nuevos disolventes de extracción es prácticamente nula en condiciones ambientales. Esta propiedad hace que el uso de los líquidos iónicos como disolventes sean amigables para el medio ambiente y no contribuyan en emisiones a la atmosfera que normalmente ocurre con los disolventes tradicionales. En el momento de realizar una extracción líquido-líquido se tiene en cuenta que el disolvente tiene que disminuir el número de etapas de extracción y la recuperación del mismo, con el fin de disminuir los costes del proceso. Este hecho favorece a los líquidos iónicos por su menor costo de recuperación.

En general, un sistema líquido-líquido tiene tres componentes, A, B, C y dos fases en equilibrio. Teniendo en cuenta la regla de fases se deben sustituir los tres grados de libertad, las variables (temperatura, presión) y las tres concentraciones. En los casos estudiados en este trabajo, sólo es posible especificar dos de las tres concentraciones en fracciones másica de una fase, la tercera se determina entre la diferencia de las fracciones que se conocen y el total de la fracción másica que corresponde a un valor de 1 (**Ecuación 3.1**).^[38]

$$w_a + w_b + w_c = 1 \quad 3.1$$

Las coordenadas triangulares equiláteras se usan con mucha frecuencia para representar los datos de equilibrio de un sistema de tres componentes. Siempre se tienen tres ejes, como se observa en la **Figura 3.1**. Cada uno de los tres vértices representa un componente puro, A, B o C. El punto M representa una mezcla de A, B y C, la distancia perpendicular desde el punto M hasta la base AB representa la fracción másica w_c de C en la mezcla en el punto M, la distancia a la base CB es la fracción másica w_a de A, y la distancia a la base AC es la fracción másica w_b de B.^[38]

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

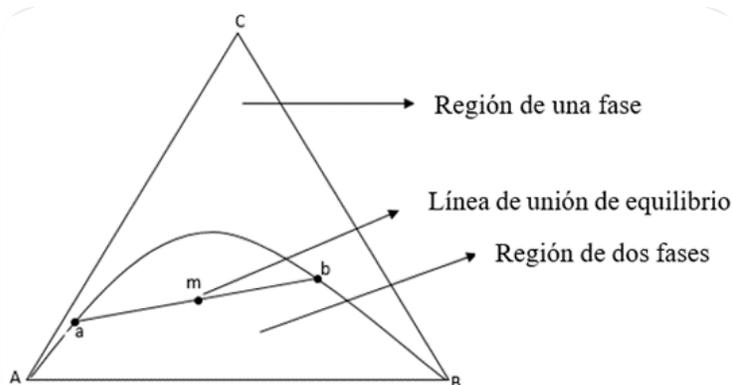


Figura 3.1. Diagrama de fases líquido-líquido en el que los componentes A y B son parcialmente miscibles.^[38]

Para el caso de mezclas ternarias a una cierta temperatura, en sistemas de interés industrial y científico, se obtienen diagramas de fases como los mostrados en la **Figura 3.2**. Estos diagramas definen distintas regiones de solubilidad, obteniéndose dos fases líquidas en las zonas bajo las curvas, mientras que las zonas blancas corresponden a una sola fase.

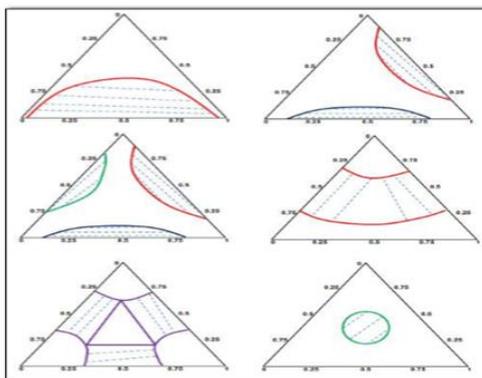


Figura 3.2. Diferentes comportamientos de del equilibrio líquido-líquido de sistemas ternarios con diferentes regiones de solubilidad.^[38]

3.2. Aspectos Generales en el Equilibrio Líquido-Líquido (ELL)

Muchos compuestos son parcialmente miscibles, donde hay una relación especial entre la energía de Gibbs de exceso y las solubilidades mutuas. Considerando que dos sistemas binarios forman dos fases líquidas en el equilibrio, la condición necesaria y suficiente para que un sistema cerrado, multicomponentes y heterogéneo se encuentre en equilibrio es que, a una determinada presión y temperatura constante, la energía de Gibbs sea mínima.^[39,40] De esta manera, cualquier

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

variación de la composición, que tenga lugar en el equilibrio a temperatura y presión constante, no origina cambios estables en la energía de Gibbs en el sistema (**Ecuación 3.2**).

$$(dG)_{P,T} = 0 \quad 3.2$$

Normalmente, es más práctico expresar el equilibrio utilizando propiedades intensas en función de la temperatura, presión y los potenciales químicos. De esta manera para un sistema de n componentes, la energía interna está en función del número de moles de los compuestos presentes, partiendo de la **Ecuación 3.2** podemos obtener un criterio general para el equilibrio de fases a presión y temperatura constante como se puede ver (**Ecuación 3.3**):

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^m, (i=1, 2, \dots, n) \quad 3.3$$

donde $\mu_i^1, \mu_i^2, \dots, \mu_i^m$ son los potenciales químicos del componente i en las fases $1, 2, \dots, m$ y n el número de componentes de la mezcla.

Es decir, para un sistema de m fases que se encuentran a la misma T y P , la condición de equilibrio se satisface cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases. La **Ecuación 3.3** no se suele aplicar de forma directa. Habitualmente, el potencial químico se expresa en términos de alguna función termodinámica relacionada con las magnitudes medibles experimentalmente, como puede ser la fugacidad.

La fugacidad del componente i en una fase m , f_i^m , está directamente relacionada con su potencial químico mediante la **Ecuación 3.4**:

$$\mu_i^m = RT^m \ln f_i^m + C \quad 3.4$$

siendo R la constante universal de los gases; T la temperatura absoluta y C el parámetro dependiente de la temperatura y de la naturaleza del componente.

A partir de las **Ecuaciones 3.3 y 3.4**, y admitiendo el equilibrio térmico, se deduce una nueva formulación del criterio de equilibrio en función de las fugacidades (**Ecuación 3.5**):

$$f_i^1 = f_i^2 = \dots = f_i^m, (i=1, 2, \dots, n) \quad 3.5$$

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

Este último criterio para el equilibrio de fases requiere que, para que un sistema de m fases a la misma T y P se encuentre en equilibrio, la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases. Se puede pues, expresar el estado de equilibrio para un sistema formado por dos fases líquidas, I y II , como se muestra en la **Ecuación 3.6**:

$$f_i^I = f_i^{II}, (i=1, 2, \dots, n) \quad 3.6$$

donde f_i^I , f_i^{II} son el coeficiente de fugacidad del componente i en las fases líquidas I y II ; respectivamente, y n es el número de componentes de la mezcla. Para los sistemas reales, la fugacidad para las fases líquidas se define en función del coeficiente de actividad de cada componente como se muestra en la **Ecuación 3.7**:

$$f_i^I = \gamma_i^I x_i^I f_i^o \quad 3.7$$

donde f_i^I es el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase líquida I ; γ_i^I es el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida I ; x_i^I es la fracción molar del componente i en la fase líquida I ; y f_i^o es la fugacidad de referencia del componente i . En consecuencia, para los sistemas reales de dos fases líquidas, el criterio de equilibrio vendrá dado por la **Ecuación 3.8**:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad 3.8$$

donde γ_i^I , γ_i^{II} son el coeficiente de actividad del componente i en las fases líquidas I y II ; respectivamente, y x_i^I , x_i^{II} son la fracción molar del componente i en las fases líquidas I y II , respectivamente.

El coeficiente de actividad informa de la desviación con respecto a la idealidad que presenta una mezcla líquida real y se relaciona directamente con la energía libre de Gibbs de exceso mediante la **Ecuación 3.9**:

$$\Delta G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i \quad 3.9$$

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

Expresando la energía libre de Gibbs de exceso como función de la temperatura y la composición, obtenemos la **Ecuación 3.10**:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad \mathbf{3.10}$$

El problema se centra en encontrar ecuaciones que representen los coeficientes de actividad como función de la composición y de la temperatura. Para resolver esta disyuntiva han surgido, en los últimos años, diferentes modelos que relacionan estas magnitudes.

3.2.1. Coeficientes de Actividad

Los coeficientes de actividad aportan un valor fundamental en la propiedad física y se requiere en el diseño de equipos de separación, ya que los datos de equilibrio líquido- líquido son esenciales para una correcta comprensión de los procesos de extracción.^[39-42] El análisis de la composición de las dos fases en equilibrio suministra información considerable para los cálculos de balance masa, transferencia de energía, diseño y optimización de los procesos de separación.^[39-42] Asimismo, la relación entre la actividad del componente *i* y una medida conveniente de la concentración, que normalmente es la fracción molar, proporciona una medida de la desviación del comportamiento del sistema con respecto del comportamiento ideal de la mezcla.

Para evaluar el coeficiente de actividad en la fase líquida, uno de los modelos que mejor se ajusta es el modelo NRTL (Non Random Two Liquid) que consiste en una extensión del concepto de Wilson aplicable a sistemas multicomponentes de tipo vapor-líquido, líquido-líquido, y vapor-líquido-líquido. La ecuación tiene dos o tres parámetros ajustables, que ayudan a correlacionar de manera precisa los datos experimentales.^[41] La correlación de los sistemas ternarios estudiados en este trabajo, junto con varios sistemas de la bibliografía, son realizados y presentados en el próximo capítulo (**Capítulo 4**) donde explicaremos con más detalle cómo se realizaron estas correlaciones.

3.3. Metodología Experimental

3.3.1. Equilibrio Sólido-Líquido (ESL)

Como dos de los líquidos iónicos usados en este trabajo son sólidos a temperatura ambiente, antes de la determinación del equilibrio líquido-líquido se determinó la región de equilibrio sólido-líquido en los correspondientes diagramas ternarios. Esta metodología nos permite caracterizar la zona a partir de la cual se puede encontrar el equilibrio líquido-líquido y nos informa de las regiones donde podemos trabajar de manera experimental (en la determinación de las líneas de reparto en la zona bifásica para la separación de azeótropos usando líquidos iónicos como disolventes de extracción).

El equilibrio sólido-líquido se determinó usando un método dinámico de detección visual de las transiciones de fase. Esta metodología se basa en adicionar una mezcla conocida de 4 gramos del hidrocarburo (hexano o heptano) con su respectivo líquido iónico en la celda de equilibrio como se muestra en la **Figura 3.3**. En la **Figura 3.4** se muestra el equipo con el que se termostató esta celda de equilibrio a una temperatura de 298.15 K y presión constante. Mediante titulación se adiciona gota a gota una cantidad de etanol (soluto de estos sistemas ternarios) hasta que desaparezca el último sólido de la mezcla binaria.



Figura 3.3. Celdas de líquido-líquido.

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas



Figura 3.4. Digital VWR.

3.3.2. Equilibrio Líquido-Líquido (ELL)

En esta investigación, la técnica empleada para la obtención de los datos de equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios estuvo comprendida de tres partes diferenciadas para un análisis más preciso de las composiciones de los extremos de las rectas de reparto.

La primera parte consistió en determinar la curva de solubilidad por el método de punto niebla,^[43] empleando una celda encamisada de vidrio (**Figura 3.3**). La celda se termostató a 298.15 K con el equipo Digital VWR que tiene una incertidumbre de ± 0.01 K (**Figura 3.4**). Mientras se agita, se introduce en la celda 3 ml de mezcla inmiscible de composición conocida (de los dos componentes inmiscibles del sistema ternario, líquido iónico e inerte, en nuestro caso alcanos).

A continuación, se añade lentamente gota a gota el otro componente (soluto, en nuestro caso etanol, miscible con el líquido iónico e inerte, hidrocarburo) manteniendo la agitación hasta que desaparezca la segunda fase líquida inmiscible; este proceso nos indica que se ha llegado a la región homogénea del sistema ternario. El proceso se repite en todo el rango de composiciones inmiscible del sistema, de esta manera, se delimita claramente la dimensión de la curva de solubilidad del sistema ternario correspondiente.

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

Una vez terminada la curva de solubilidad, se empieza con la segunda etapa que consistió en determinar la obtención de los datos del equilibrio líquido-líquido y la preparación de las curvas de calibración de índice de refracción. Las especificaciones de este equipo están explicadas en la **Sección 2.2 del Capítulo 2**. Para la preparación de las curvas de calibrado se seleccionaron el mayor número de puntos que fueran necesarios de la región homogénea, muy próximos a la curva de solubilidad. Se preparan las disoluciones con esas composiciones ternarias por pesada, de modo que se conoce la composición exacta y se determinó el índice de refracción a 298.15 K de cada uno de los puntos. Posteriormente fueron utilizadas estas curvas de calibración en la determinación de las composiciones de cada una de las fases de equilibrio usando el programa Matlab mediante la correlación de las **Ecuaciones 3.11, 3.12 y 3.13**:

$$n_D = A \cdot w_1 + B \cdot w_1^2 + C \cdot w_1^3 + D \cdot w_1^4 + C \cdot w_2 + F \cdot w_2^2 + G \cdot w_2^3 + H \cdot w_2^4 + I \cdot w_3 + J \cdot w_3^2 + K \cdot w_3^3 + L \cdot w_3^4 \quad 3.11$$

$$w_3 = M \cdot \exp[(N \cdot w_1^{0,5}) - (O \cdot w_1^3)] \quad 3.12$$

$$w_3 = 1 - (w_1 + w_2) \quad 3.13$$

donde w_1, w_2 y w_3 corresponde a la fracción másica de las composiciones del hidrocarburo, etanol, líquido iónico y los parámetros de A hasta O son los parámetros ajustables respectivos de cada sistema. Para medir las desviaciones entre los ajustes del modelo y los valores experimentales se utilizó la siguiente ecuación de RMSD (**Ecuación 3.14**):

$$RMSD = \left(\sum_1^n \frac{(Y_{exp} - Y_{cal})^2}{n} \right)^{1/2} \quad 3.14$$

donde Y_{exp}, Y_{cal} corresponde a los datos experimentales y calculados y n es el número de puntos de la curva de calibración.

La tercera parte que se realizó, en la determinación del equilibrio líquido-líquido, fue la obtención de los datos experimentales de las rectas de reparto de los 6 sistemas en estudio en este trabajo. Las medidas experimentales de los sistemas ternarios se realizaron mediante la adición de 8 gr de una mezcla ternaria inmiscible de composición conocida a la celda de equilibrio; posteriormente la mezcla se mantuvo a la temperatura de 298.15 K y se agitó durante dos horas. Trascurrido ese tiempo, se detuvo la agitación y se dejó en reposo un mínimo de 24 horas hasta que se alcance el equilibrio, dependiendo el comportamiento del sistema.

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

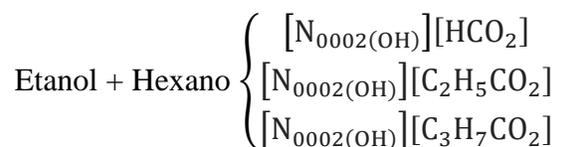
Una vez alcanzado el equilibrio se extrajo a través de las salidas laterales de la celda una muestra de cada fase con un volumen aproximado de 1.5 ml. Asimismo, de cada una de las muestras se determinó los índices de refracción con el equipo anteriormente mencionado, con el fin de determinar las líneas de reparto sobre toda la región de los sistemas en estudio.

3.3.3. Resultados Experimentales y Análisis de los Resultados

En el estudio de la separación de mezclas azeotrópicas es preciso estudiar las solubilidades de los componentes de la mezcla en los líquidos iónicos. En este trabajo se determinó experimentalmente los equilibrios líquido-líquido para los 6 sistemas estudiados en este trabajo para evaluar la separación del azeótropo etanol + hexano y etanol + heptano. Este estudio sentará las bases de la implementación del proceso industrial de extracción más ventajoso.

En los procesos de la industria petroquímica, con la reducción de plomo en las gasolinas, han aparecido un gran número de procesos en los cuales alcanos y alcoholes coexisten para la producción de aditivos oxigenados para gasolinas,^[44] la mezcla etanol y hexano están presente en estos procesos y forman azeótropo homogéneo mínimo (331.83 K) con una composición molar de etanol 0.33. La purificación del alcano se realiza mediante destilación azeotrópica.^[45]

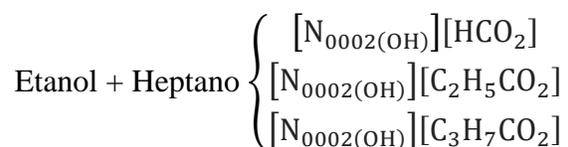
Con el objetivo de estudiar la separación de este azeótropo se determinó experimentalmente los siguientes equilibrios líquido-líquidos:



La mezcla etanol y heptano forman un azeótropo homogéneo mínimo (345.15 K) con una composición molar de 0.67 en heptano, este es otro ejemplo de un proceso en los cuales alcanos y alcoholes coexisten para la producción de aditivos en las gasolinas, los procesos de purificación del alcano se hacen mediante osmosis inversa,^[45] pervaporación^[46] y destilación azeotrópica.^[47]

En este trabajo, con el objetivo de estudiar la separación de este azeótropo, se determinó experimentalmente los siguientes equilibrios:

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas



La **Figura 3.5** muestra las curvas de solubilidad y equilibrio líquido-líquido de los sistemas ternarios estudiados en este trabajo usando como disolvente 3 distintos líquidos iónicos para cada uno de los azeótropos, etanol + hexano y etanol + heptano. Las **Tablas B.1 a B.4** en el **Anexo B**, muestran los datos experimentales de las rectas de reparto obtenidas para la separación de etanol con los correspondientes alcanos (hexano o heptano). Para los dos líquidos iónicos que son sólidos a temperatura ambiente también se representa en estas figuras las regiones de equilibrio sólido-líquido a 298.15 K y presión atmosférica. En estas figuras se puede observar que en el estudio de las separaciones de los azeótropos de etanol con alcanos (hexano o heptano), los sistemas presentan una región de inmiscibilidad bastante grande. Además, el alcano y el líquido iónico son prácticamente inmiscibles.

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

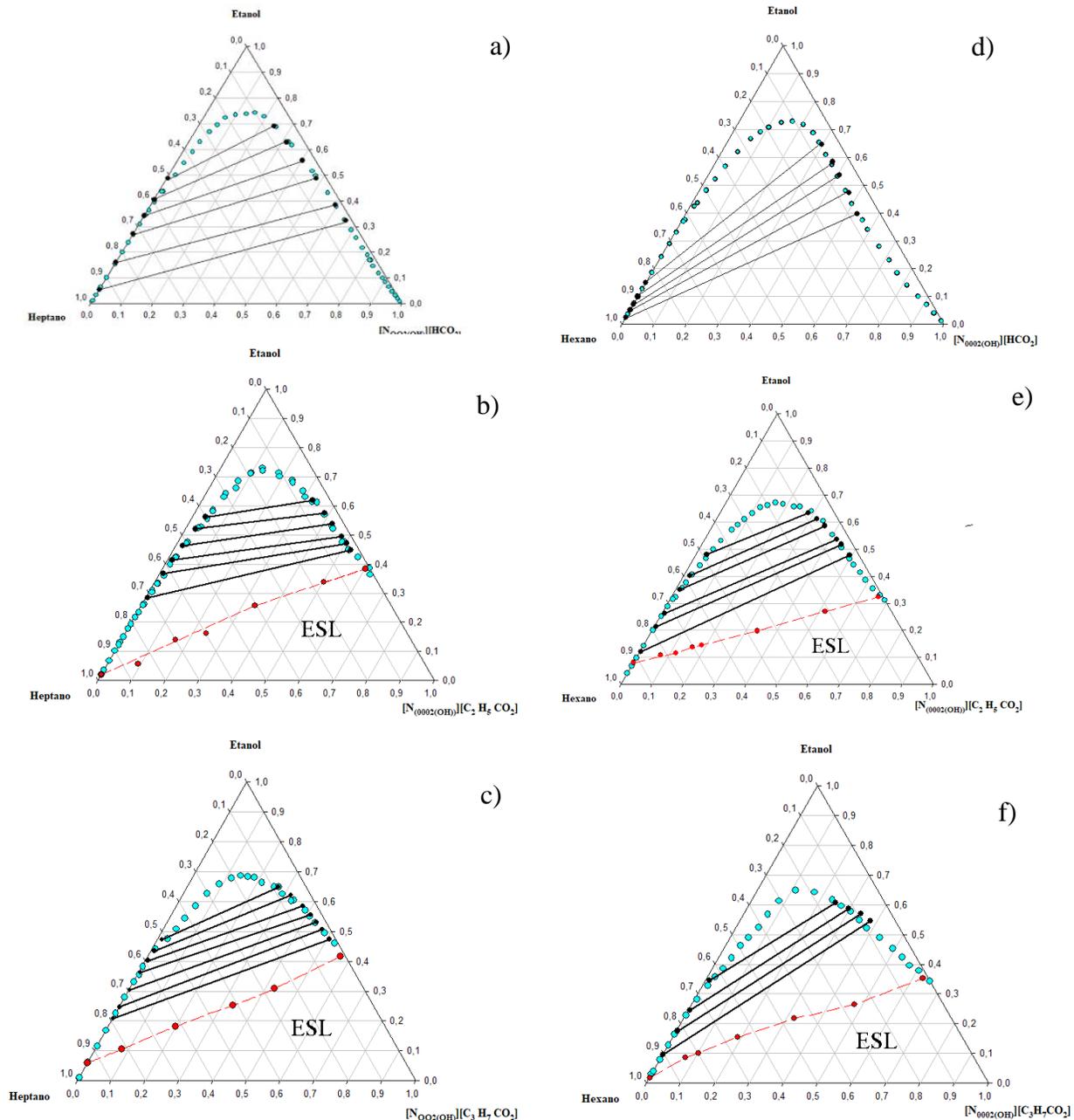


Figura 3.5. Diagramas de los ELL los sistemas donde él ● y —, datos ESL; ●, curva de solubilidad; ● y — líneas de reparto para los siguientes sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{HCO}_2]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2]$ (3), c) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$ (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{HCO}_2]$ (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002}(\text{OH})][\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2]$ (3).

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

A partir de los datos de equilibrio se pueden calcular el coeficiente^[43] de distribución del soluto (en este caso etanol), β , o la selectividad del disolvente, S . El coeficiente de distribución del soluto compara las capacidades del disolvente y del inerte (en este trabajo cada uno de los alcanos) para disolver al soluto, etanol. Pero en un proceso de extracción también se debe tener en cuenta la cantidad de inerte que es arrastrado por el disolvente; así como, la cantidad de disolvente que es retenido por el inerte en la fase orgánica. Con este fin se evalúa la selectividad del disolvente, que además de tener en cuenta la relación de distribución, considera también la del propio inerte. En esta memoria se calculan estos parámetros a partir de cada una de las rectas de reparto de los ELL ternarios estudiados para la separación de las distintas mezclas azeotrópicas. La capacidad de los distintos LIs utilizados como disolventes en las separaciones de las distintas mezclas azeotrópicas se evalúa a partir de los datos de selectividad y coeficientes de distribución del soluto de cada uno de los sistemas ternarios de ELL estudiados en esta memoria, buscando que estos parámetros tengan valores altos. Los dos parámetros se calculan a partir de las **Ecuaciones 3.15 y 3.16**:

$$\beta = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad 3.15$$

$$S = \left(\frac{x_1^{\text{I}}}{x_1^{\text{II}}} \right) \cdot \left(\frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \right) \quad 3.16$$

donde x es la fracción molar, los subíndices I y 2 son el inerte y el soluto, y los superíndices I y II corresponden con la fase rica en componente orgánico o en LI, respectivamente.

Los valores de los coeficientes de distribución del soluto y de las selectividades de estos 6 sistemas se muestran en el **Anexo B** en las **Tablas 3.1 a 3.6** las composiciones de sus correspondientes rectas de reparto. Los datos de selectividades y coeficientes de distribución del soluto proporcionan la información sobre la capacidad de los disolventes utilizados ([N_{0002(OH)}][HCO₂], [N_{0002(OH)}][C₂H₅CO₂] y [N_{0002(OH)}][C₃H₇CO₂]) en la separación de los azeótropos de etanol con los dos alcanos (hexano y heptano). Como se puede ver en las **Figuras 3.6 y 3.7**, los valores de estos dos parámetros demuestran la eficacia de estos líquidos iónicos para la separación de estos dos azeótropos

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

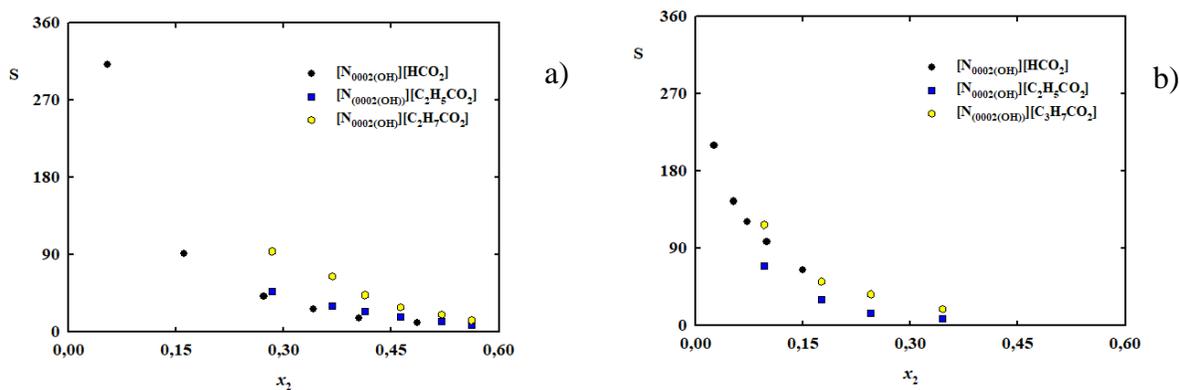


Figura 3.6. Selectividad frente a la composición de etanol en la fase orgánica donde: ●, [N₀₀₀₂(OH)][HCO₂]; ■, [N₀₀₀₂(OH)][C₂H₅CO₂]; ◆, [N₀₀₀₂(OH)][C₃H₇CO₂] para los siguientes sistemas, a) Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3) y b) Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3).

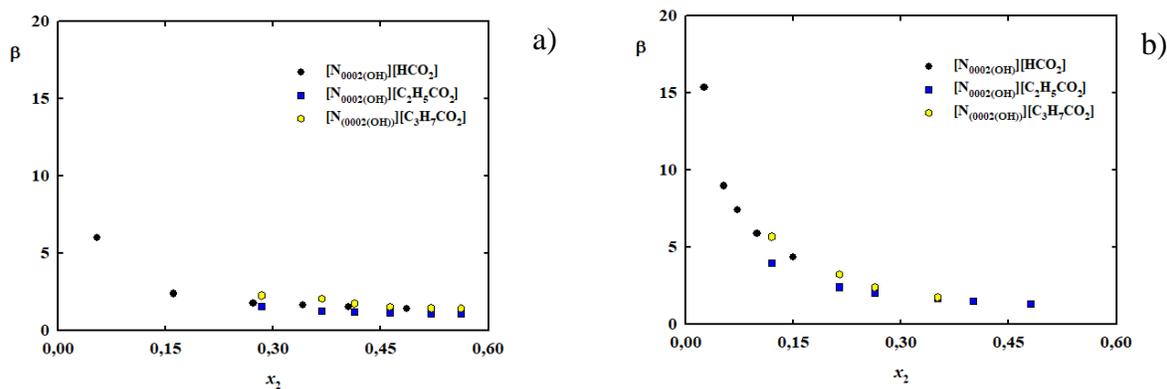


Figura 3.7. Coeficiente de partición frente a la composición de etanol en la fase orgánica donde el ●, [N₀₀₀₂(OH)][HCO₂]; ■, [N₀₀₀₂(OH)][C₂H₅CO₂]; ◆, [N₀₀₀₂(OH)][C₃H₇CO₂], para los siguientes sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3) y b) Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido iónico (3).

A la vista de los resultados se puede concluir que la separación de alcanos con etanol, tanto de hexano con etanol como de heptano con etanol, es buena cuando se utilizan como estos LI como disolventes en extracción líquido-líquido. En los seis sistemas ternarios estudiados para la separación de estos azeótropos, la mayoría de las rectas de reparto obtienen valores de selectividad mayores que 100, hecho que indica que la separación de estos azeótropos es muy favorable y anima a estudiar estas separaciones en una unidad de extracción líquido-líquido a escala laboratorio.

Líquidos Iónicos como Disolventes de Extracción de Mezclas Azeotrópicas

4.

**Simulación de una Planta de
Extracción Líquido-Líquido.**

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

4.1. Diseño de Procesos de Extracción

En el desarrollo de un nuevo proceso extracción, no suele ser posible confiar por completo en los datos de equilibrio, obtenidos con productos cuidadosamente purificados, pues los disolventes contienen componentes menores cuyos efectos a menudo son impredecibles. Además, dentro del mismo proceso se pueden generar pequeñas impurezas cuyo destino en el proceso de extracción no siempre puede preverse. Antes de realizar el proceso una simulación de una planta piloto, se debe hacer una correlación a los datos experimentales y las variables a tener en cuenta para diseñar correctamente el proceso de extracción más eficiente. Con este objetivo en mente, se correlacionaron los datos experimentales y a los datos encontrados en la literatura para la separación de las mezclas azeotrópicas alcanos + etanol usando como disolventes líquidos iónicos (datos mostrados en la **Tabla 1.1** de la Introducción. Por esta razón se determinaron los parámetros binarios de NRTL mediante el simulador Aspen plus V.9. Este simulador permite adaptarse a varios tipos de componentes puros o introducir un nuevo componente que no esté en la base de datos y determinar cualquier propiedad termodinámica o parámetro no conocido. A nivel industrial, el proceso de extracción líquido-líquido tiene mayor eficacia si se realiza en contracorriente y estos procesos son necesariamente en continuo. Estas condiciones son las elegidas para el diseño de procesos de separación azeotrópica de etanol con alcanos (hexano y heptano) en el simulados Aspen Hysys V.9.

4.1.1 Estudio de las Condiciones de Extracción

Las condiciones de operación en el proceso de extracción estudiado en este trabajo se eligieron teniendo en cuenta:

- La pureza de la corriente de refinado;
- La relación de caudales máxicos (D/F) entre el disolvente (D) y la alimentación (F);
- La pureza de la corriente de disolvente.

En este trabajo se buscó, en todo momento, obtener una alta pureza en la corriente de refinado (del alcano correspondiente) teniendo, al mismo tiempo, una relación de los caudales máxicos D/F mínima, ya que si este último parámetro se minimiza se consigue:

- Tratar la mayor cantidad de mezcla azeotrópica;

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

- Consumir la mínima cantidad de disolvente necesaria para lograr la purificación del alcano (en la corriente de refinado) desde su mezcla azeotrópica con etanol.

En anteriores trabajos^[3,13-16] se realizó un estudio de la influencia de la pureza del líquido iónico en la capacidad de este disolvente para extraer etanol desde su mezcla azeotrópica con el alcano usando LIs como disolventes. Una disminución de la pureza de la corriente de disolvente, utilizada en la columna de extracción, supone una disminución del coste en la unidad de recuperación del disolvente, disminuyendo así el coste global del proceso de extracción. En este trabajo se consideraron las mismas condiciones (mejor relación de alimentación y de solvente como se puede ver en la **Figura 4.1**) para poder realizar una comparación directa con los resultados obtenidos para otros LIs.

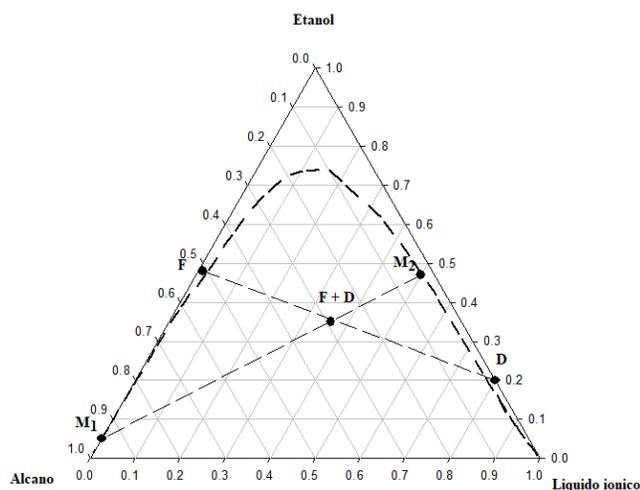


Figura 4.1. Diagrama triangular para la visualización de la composición de las fases, M_1 y M_2 , cuando se mezcla la alimentación azeotrópica, F (0.4828 en fracción molar de etanol y 0.5172 en fracción molar de hidrocarburo), con el LI (mezcla $F+D$) con una fracción molar de etanol de 0.20, D .

En la **Figura 4.1.** se puede observar la corriente que se consideró para el estudio de las purzas de la corriente del refinado cuando se mezcla con la alimentación (etanol + alcano) con diferentes purzas del disolvente. En esta figura también se representan las corrientes de refinado M_1 y de extracto M_2 que se obtendrían en una etapa ideal cuando se mezclan el azeótropo y el LI, $F+D$.

En este trabajo se utilizó el simulador Aspen Plus V.9 para realizar la correlación a 37 sistemas de la literatura con el fin de validar el método y aplicarlo a los 6 sistemas que se terminaron de manera experimental en este trabajo. Estos parámetros de correlación se usaron para alimentar el simulador Aspen Hysys V.9 y realizar el estudio de una planta de extracción líquido-líquido con

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

el objetivo de optimizar las condiciones de trabajo, ya que este simulador optimiza las condiciones para poder extrapolarlo a un proceso real.

4.2. Correlación de los Datos Experimentales y de Literatura Mediante el Simulador Aspen Plus V.9

Siguiendo la metodología usada ampliamente para Lis, ^[48-53] el modelado de NRTL (Non Random Two Liquid) se aplicó a sistemas parcialmente miscibles en el simulador Aspen Plus. La determinación de los parámetros binarios de NRTL se realizó mediante la correlación de datos experimentales y la definición de compuestos hipotéticos que no están en la base de datos del simulador. La **Ecuación 4.1** define el coeficiente de actividad del componente i en una fase líquida de n -componentes. ^[39, 40]

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad 4.1$$

donde x son las fracciones molares de los componentes respectivos en la fase líquida en estudio, mientras los parámetros G y τ se determinan de las **Ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4**

$$G_{ij} = \exp(-C_{ij} \tau_{ij}) \quad 4.2$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} = \frac{\Delta g_{IJ}}{RT} \quad 4.3$$

$$a_{ii}, b_{ii}, c_{ii} = 0, \tau_{ii} = 0, G_{ii} = 1 \quad 4.4$$

El valor de τ depende directamente de la temperatura del binario entre las interacciones de las especies i y j , donde Δg_{IJ} es la energía entre las interacciones entre las moléculas, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Los parámetros ajustables a , b y c se conocen en algunos de los constituyentes de la mezcla más comunes, es decir, etanol, hexano y heptano ya que están disponibles en fuentes bibliográficas. Sin embargo, al momento de calcular los parámetros con líquidos iónicos se debe tener en cuenta las recomendaciones de Renon y Prausnitz ^[40] y Simoni.^[41] Teniendo en cuenta estas recomendaciones, el proceso de minimización de los parámetros de ajuste se realizó usando la siguiente función objetivo en la **Ecuación 4.5**:

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

$$\begin{aligned}
 \text{F.O.} = & \sum_{i=1}^n \left[\left(x_{1i}^I - x_{1i}^I(\text{calc}) \right)^2 + \left(x_{2i}^I - x_{2i}^I(\text{calc}) \right)^2 \right] + \\
 & \sum_{i=1}^n \left(\left(x_{1i}^{\text{II}} - x_{1i}^{\text{II}}(\text{calc}) \right)^2 + \left(x_{2i}^{\text{II}} - x_{2i}^{\text{II}}(\text{calc}) \right)^2 \right)
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

donde x_{1i}^I , x_{2i}^I , x_{1i}^{II} , x_{2i}^{II} y $x_{1i}^I(\text{calc})$, $x_{2i}^I(\text{calc})$, $x_{1i}^{\text{II}}(\text{calc})$, $x_{2i}^{\text{II}}(\text{calc})$ son las fracciones molares experimentales y calculadas, respectivamente. Se determinó la desviación estándar a los datos determinados por el simulador y se calculó a partir de la **Ecuación 4.6**:

$$D.S = \left(\left(\frac{\sum_i^n (x_{ilm}^{\text{exp}} - x_{ilm}^{\text{cal}})^2}{6k} \right) \right)^{1/2} \tag{4.6}$$

donde i es el componente, l es la fase, m es la recta de reparto y k es el número de rectas de reparto. Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, se correlacionaron todos los sistemas ternarios de ELL de las mezclas azeotrópicas de la bibliografía y los LIs sintetizados en este trabajo. Los resultados se pueden ver en las **Figuras 4.2 – 4.9** y sus respectivos parámetros de ajuste en las **Tablas C.1 – C.41** del **Anexo C**.

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

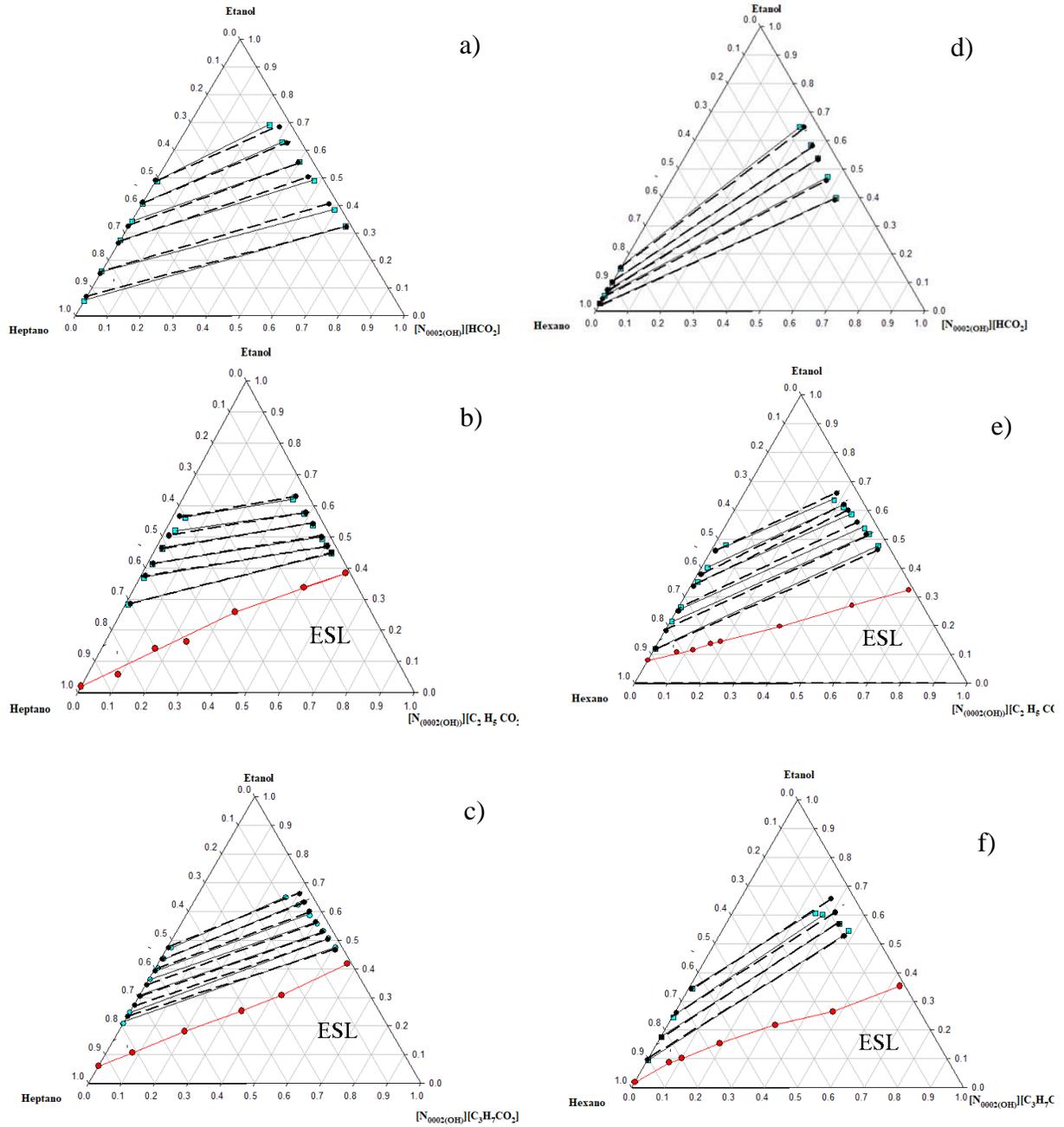


Figura 4.2. Diagramas de los ELL donde: ● y —, son los datos de ESL; ■ y —, son los datos experimentales; ● y — son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$ (3), c) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$ (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$ (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

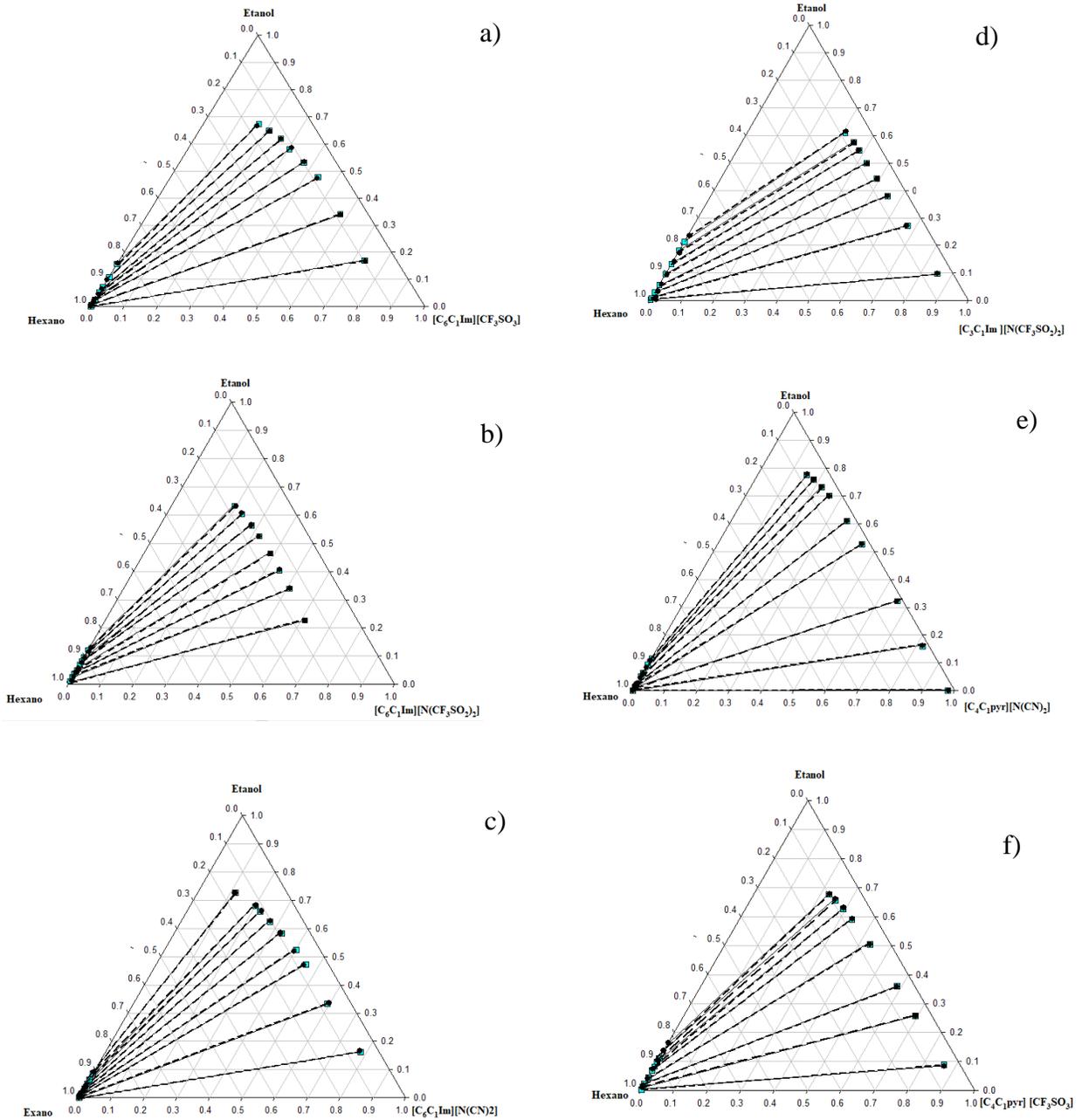


Figura 4.3. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_6C_1Im][CF_3SO_3]$ (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_6C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_6C_1Im][N(CN)_2]$ (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_6C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1pyr][N(CN)_2]$ (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

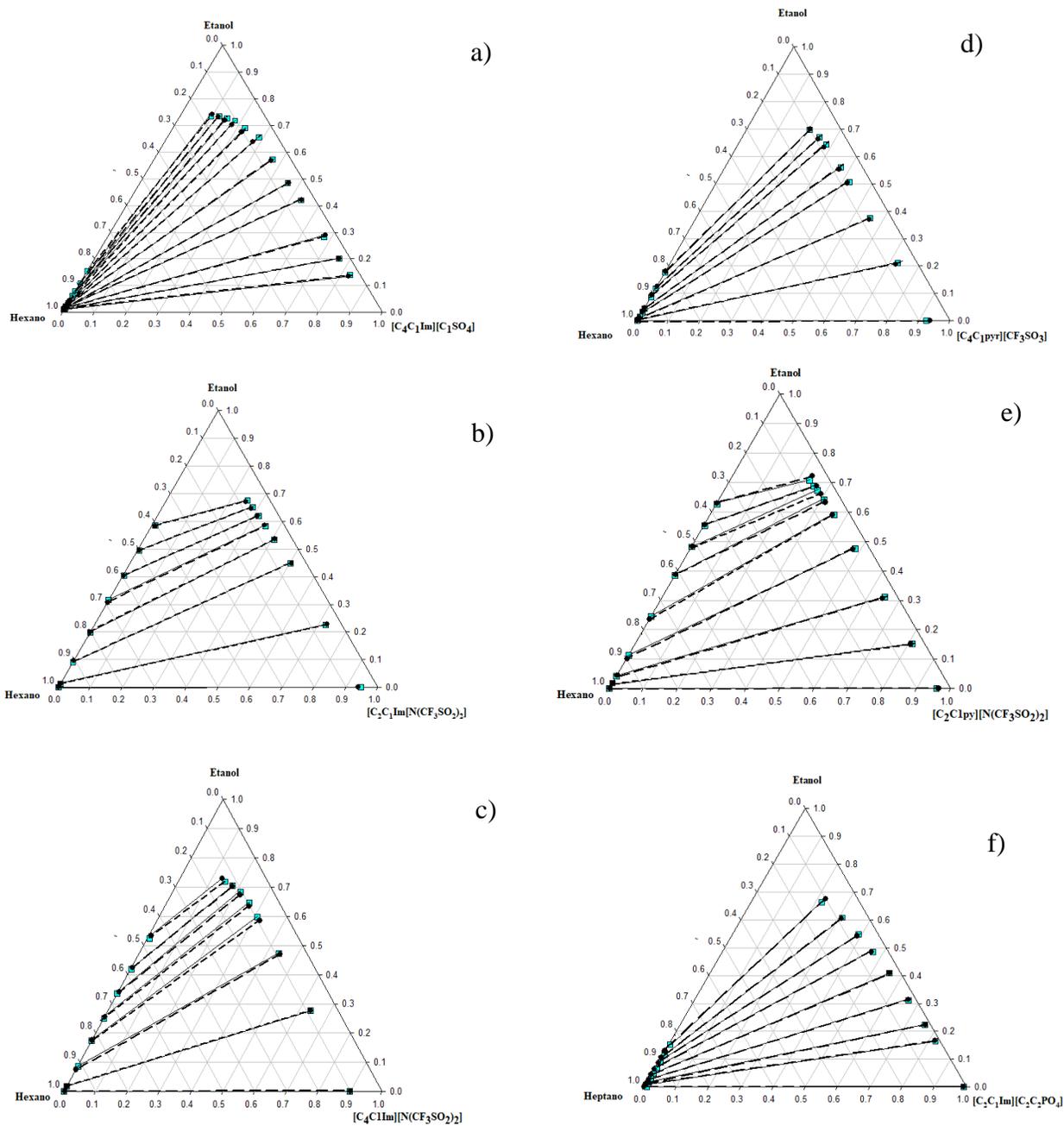


Figura 4.4. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1Im][C_1SO_4]$ (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3]$ (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1py][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_1C_1Im][C_1C_1PO_4]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

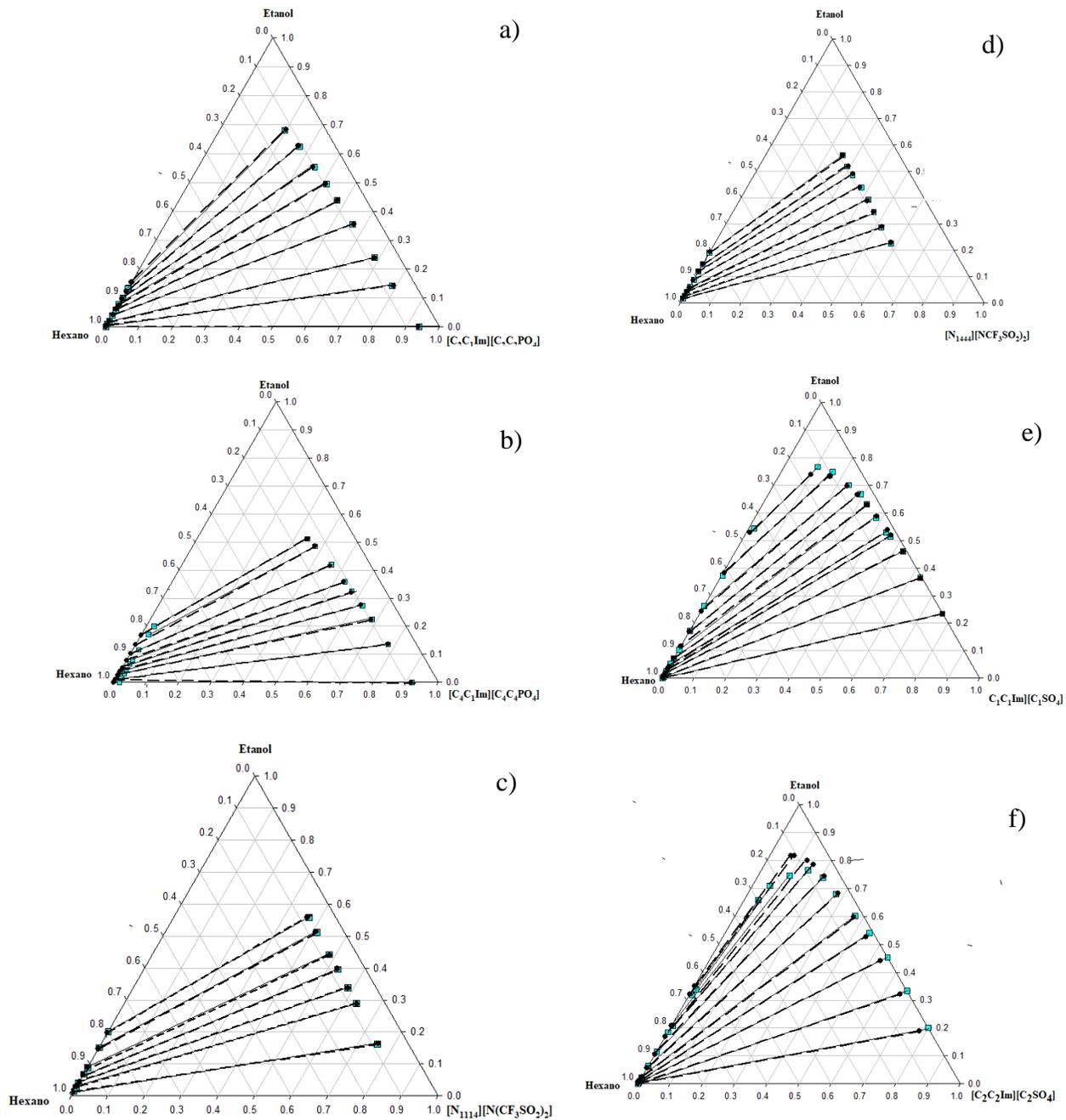


Figura 4.5. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y — son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂C₂PO₄] (3), b) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₄C₁Im][C₄C₄PO₄](3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + [N₁₁₁₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), d) Hexano (1) + Etanol (2) + [N₁₄₄₄][N(CF₃SO₂)₂] (3), e) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₁C₁Im][C₁SO₄] (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + [C₂C₁Im][C₂SO₄] (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

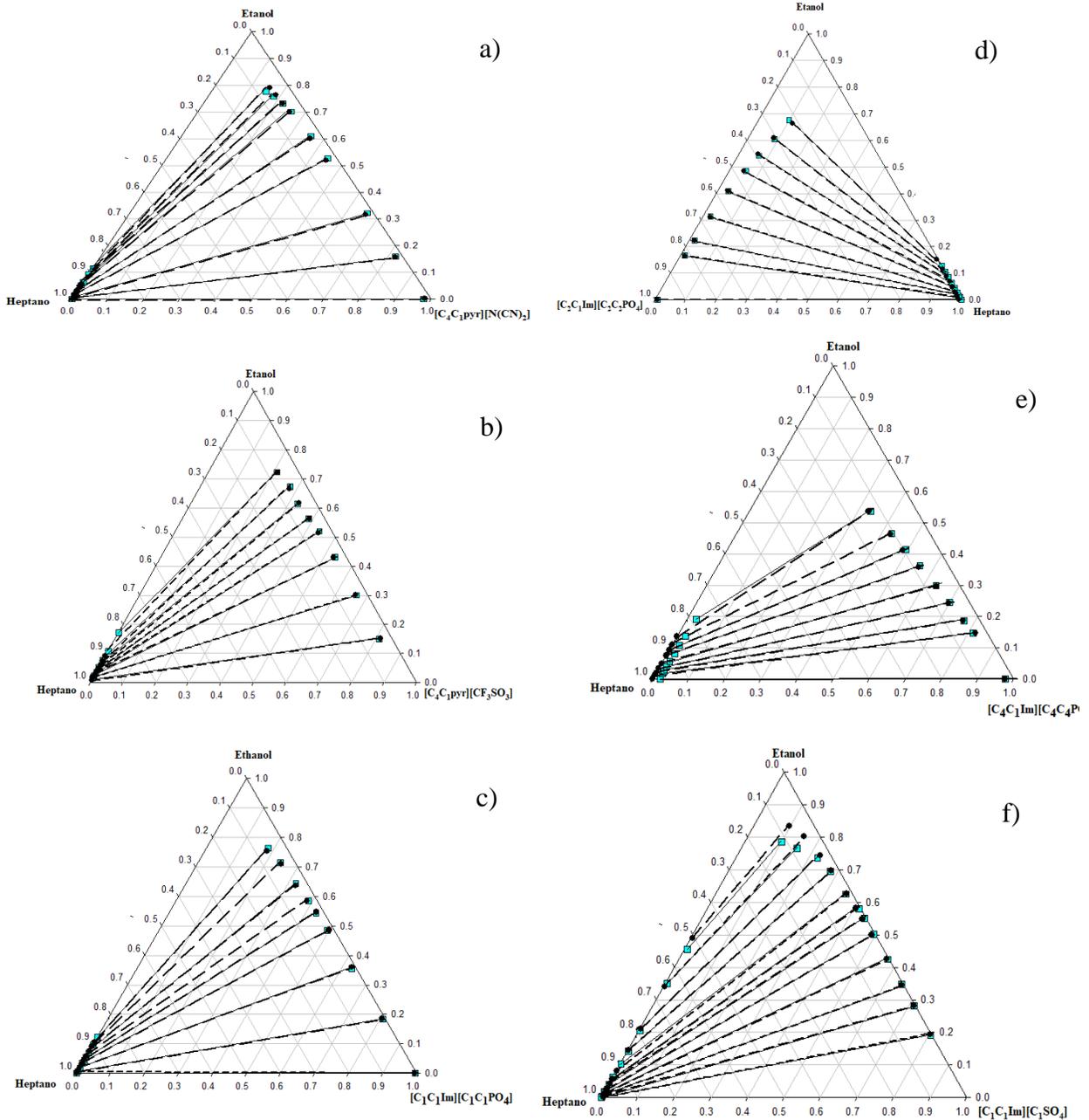


Figura 4.6. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y ——— son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1pyr][N(CN)_2]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_1C_1Im][C_1C_1PO_4]$ (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][C_2C_2PO_4]$ (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1Im][C_4C_4PO_4]$ (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_1C_1Im][C_1SO_4]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

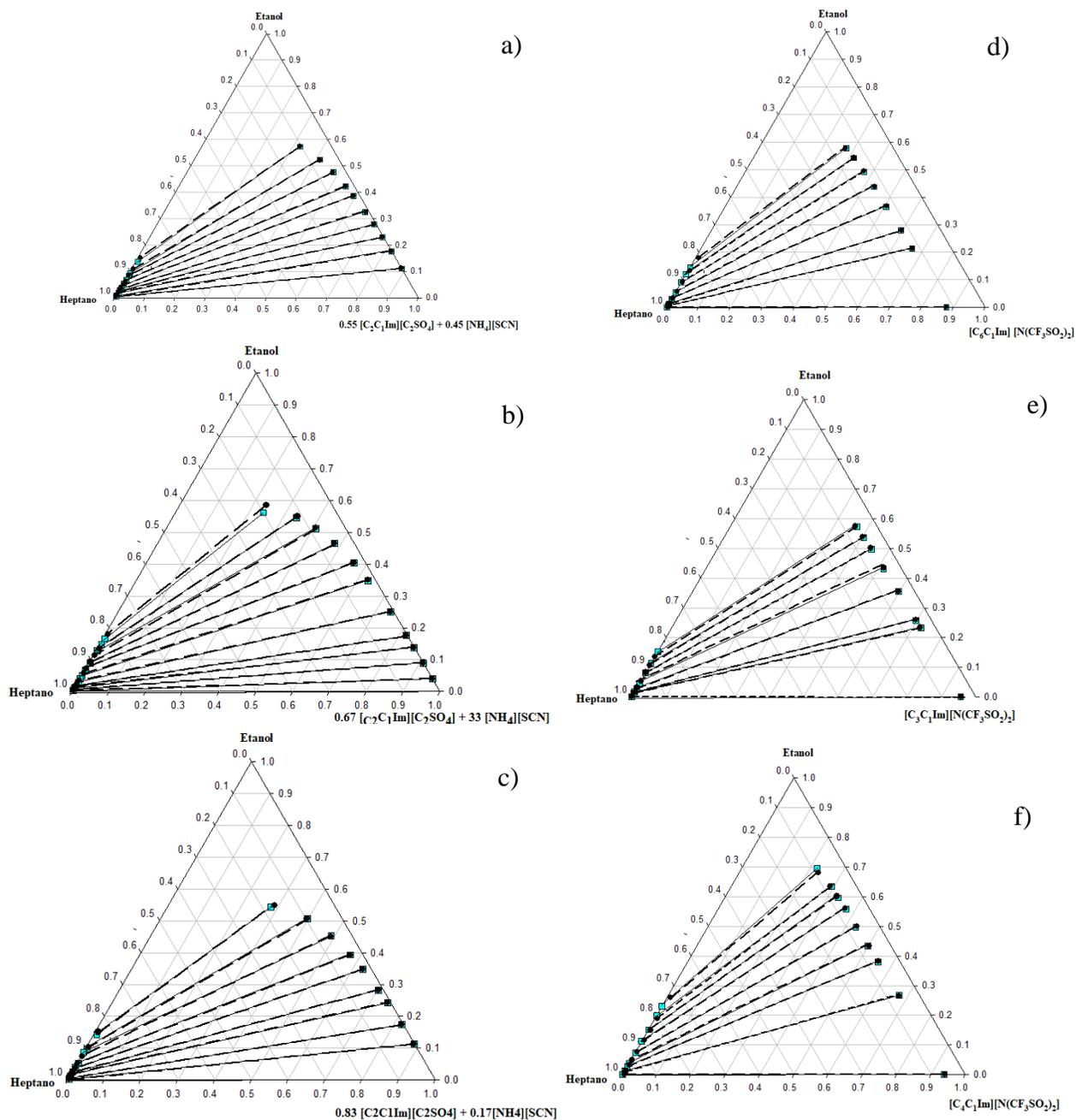


Figura 4.7. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y — — — son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $0.55 [C_2C_1Im][C_2SO_4] + 0.45 [NH_4][SCN]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $0.67 [C_2C_1Im][C_2SO_4] + 0.33 [NH_4][SCN]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $0.83 [C_2C_1Im][C_2SO_4] + 0.17 [NH_4][SCN]$ (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_6C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_3C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), f) Hexano (1) + Etanol (2) + $[C_4C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

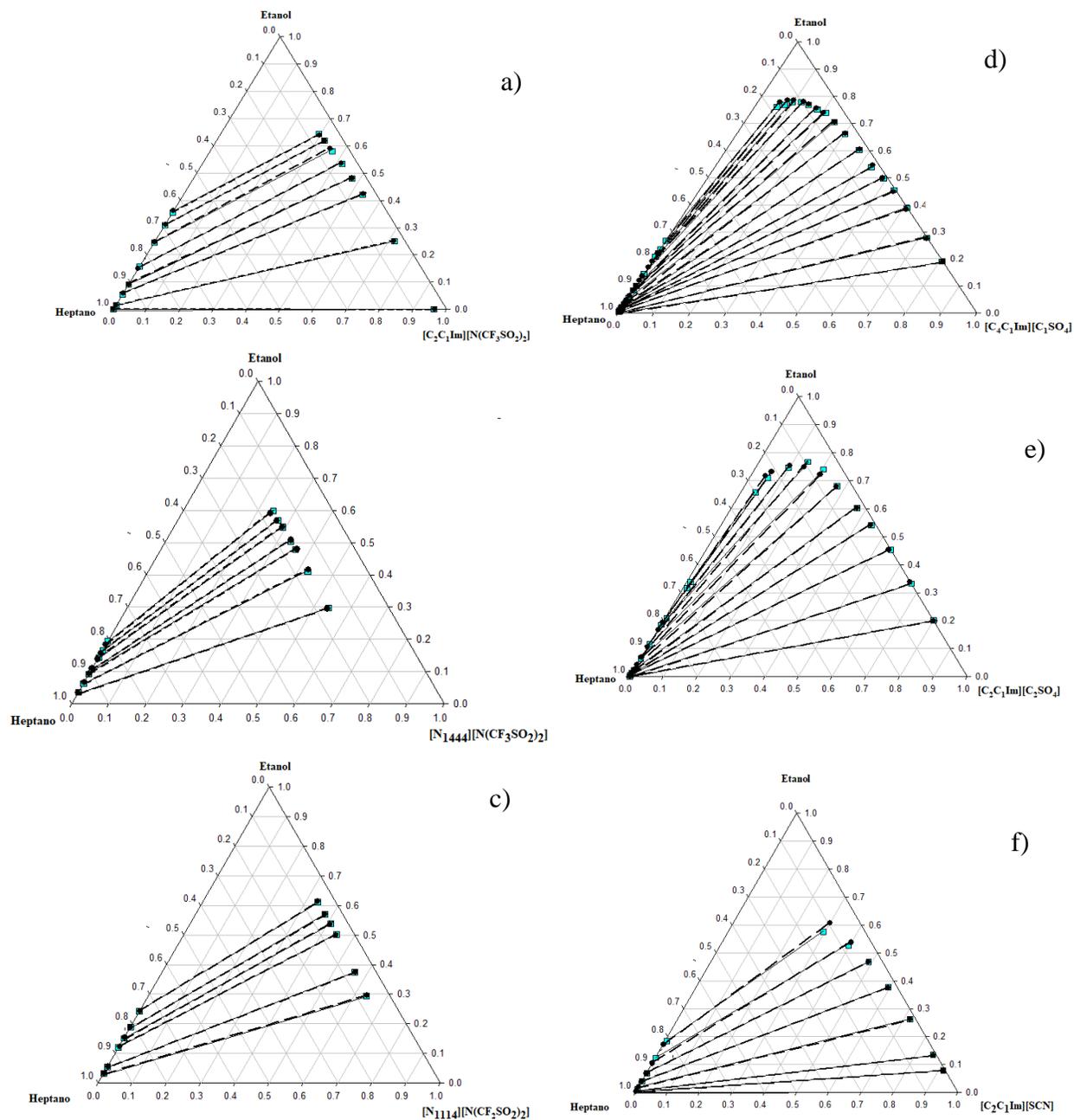


Figura 4.8. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y — son los ajustes de NRTL para los sistemas: a) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), b) Heptano (1) + Etanol (2) + $[N_{1444}][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), c) Hexano (1) + Etanol (2) + $[N_{1444}][N(CF_3SO_2)_2]$ (3), d) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][C_1SO_4]$ (3), e) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][C_2SO_4]$ (3), f) Heptano (1) + Etanol (2) + $[C_2C_1Im][SCN]$ (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

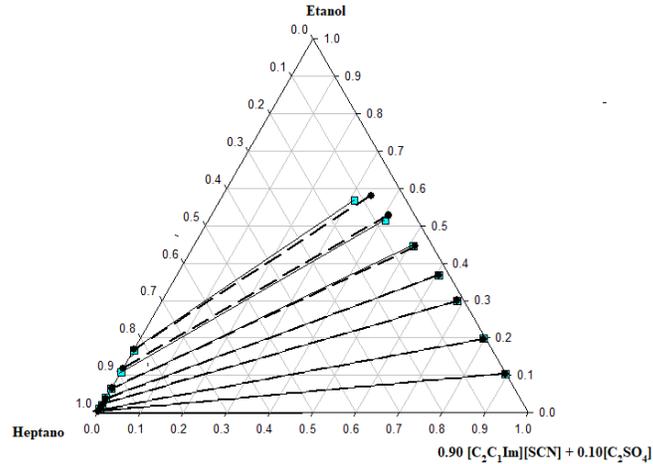


Figura 4.9. Diagramas de los ELL donde: ■ y —, son los datos experimentales; ● y — — — son los ajustes de NRTL para el sistema Heptano (1) + Etanol (2) + 0.90 [C₂C₁Im][SCN] + 0.10 [C₂SO₄] (3).

De acuerdo con el análisis y a la validación de los resultados obtenidos en los sistemas estudiados mediante la correlación de los datos experimentales (mediante el simulador Aspen Plus V9) se puede concluir que la desviación estándar utilizando la **Ecuación 4.6** mejora considerablemente en comparación con los datos reportados en literatura para los sistemas en estudio (ver **Figura 4.10** y **4.11**). Estas menores desviaciones estándar se deben a los buenos ajustes que permite realizar el simulador. Por lo tanto, se recomienda utilizar el simulador como herramienta de regresión de los datos provenientes de los equilibrios líquido-líquido para este tipo de procesos de extracción.

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

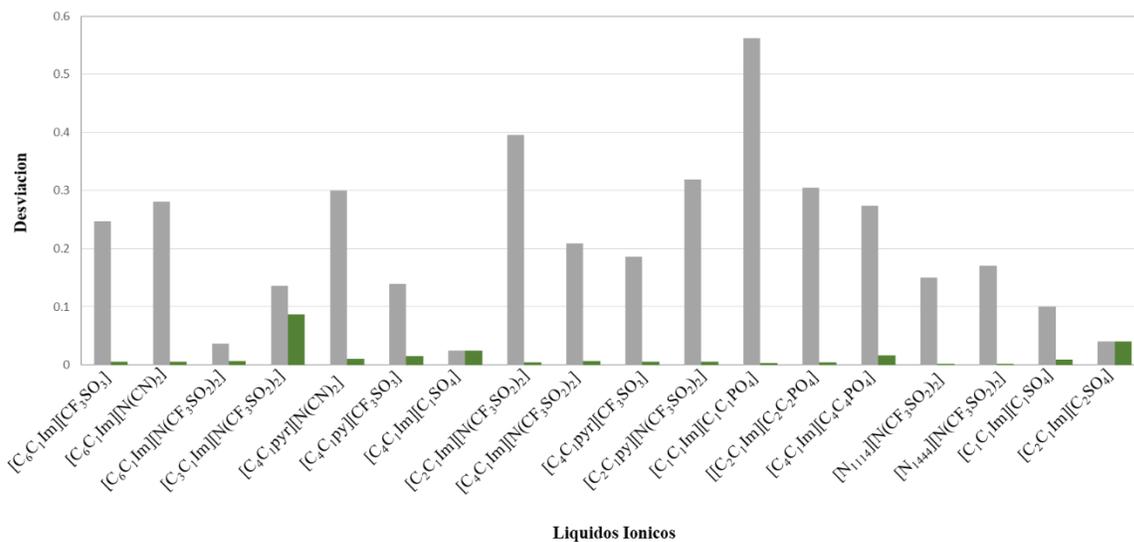


Figura 4.10. Desviación estándar de los datos de literatura donde ■, datos de literatura y ■, datos correlacionados para los sistemas Hexano (1) +Etanol (2) +LIs (3).

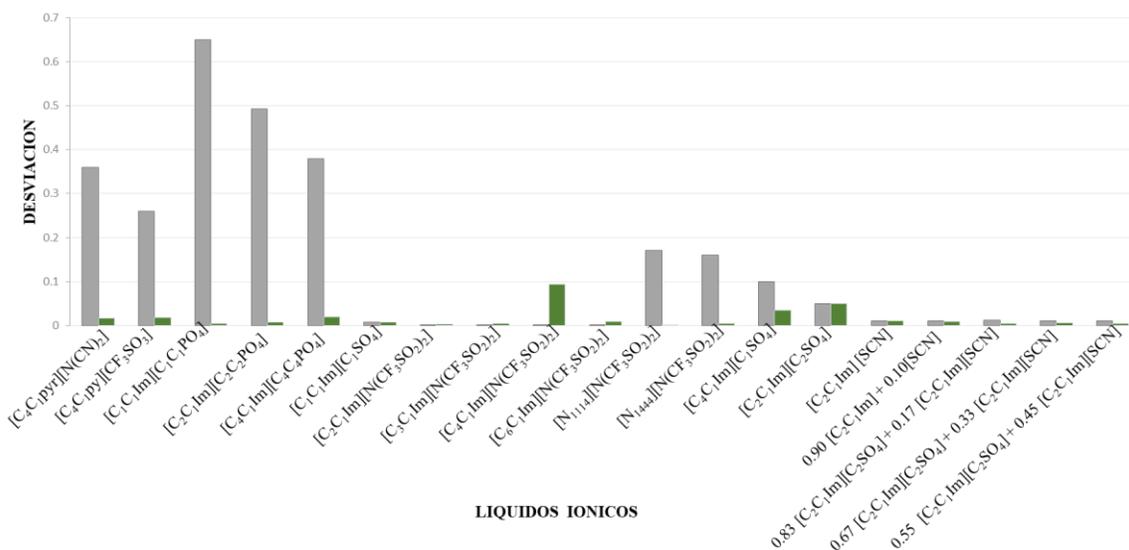


Figura 4.11. Desviación estándar de los datos de literatura donde ■, datos de literatura y ■, datos correlacionados para los sistemas Heptano (1) +Etanol (2) +LIs (3).

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

4.3. Simulación del Proceso de Extracción con Aspen Hysys V.9

En esta memoria se realizó el estudio de la simulación de los procesos de extracción líquido-líquido que se correlacionaron en el apartado anterior con el objetivo de obtener una información aproximada del proceso real de extracción de etanol desde su mezcla azeotrópica con hexano o heptano, utilizando como disolventes los líquidos iónicos antes mencionados. La simulación se realizó en el software comercial Aspen Hysys V.9 (Aspen Technology Inc., Cambridge, MA, USA).

Como primer paso, se ingresaron los líquidos iónicos en el simulador con el objetivo de que formen parte de la base de datos de los compuestos y poder utilizarlos en la simulación de los procesos de extracción, estos líquidos iónicos no están dentro de la base de datos de este programa. Para ello, básicamente, se introducen las propiedades físicas conocidas de estos líquidos iónicos puros que se encuentran en la literatura y las que se determinaron experimentalmente en esta memoria, y valores aproximados de las demás propiedades para definir el comportamiento de estas sustancias. Un ejemplo de estos valores aproximados son los coeficientes de la ecuación de Antoine que deben ser adecuados para que la presión de vapor de los líquidos iónicos sea despreciable. Esta información de los líquidos iónicos es introducida en el simulador y se considera suficiente para definir la capacidad de éstos en la extracción de etanol desde su mezcla azeotrópica con alcanos; ya que, las unidades que se consideran no son excesivamente complejas y los resultados obtenidos posteriormente responden a su comportamiento real.

Como segundo paso, se introducen los parámetros binarios de interacción entre los distintos componentes del sistema ternario de alcano (hexano o heptano) + etanol + líquido iónico obtenidos de la ecuación de correlación de los datos experimentales y literatura con el modelo de NRTL. Estos parámetros permiten simular el comportamiento de estos sistemas binarios dentro de la columna de extracción líquido-líquido. Los resultados que se obtendrán en la simulación de esta columna deben considerarse fiables debido a que este software sólo necesita, en esta columna de extracción, de balances de materia y de datos de ELL para simular el proceso.

El esquema de la planta química simulada para el proceso de purificación de alcanos desde su mezcla azeotrópica con etanol se muestra en la **Figura 4.12**. Donde las unidades seleccionadas fueron una columna de extracción líquido-líquido y una “*short cut distillation*”. Estas unidades

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

fueron seleccionadas por la similitud a las unidades presentes en el proceso de extracción a previos trabajos realizados a escala laboratorio ^[13-16].

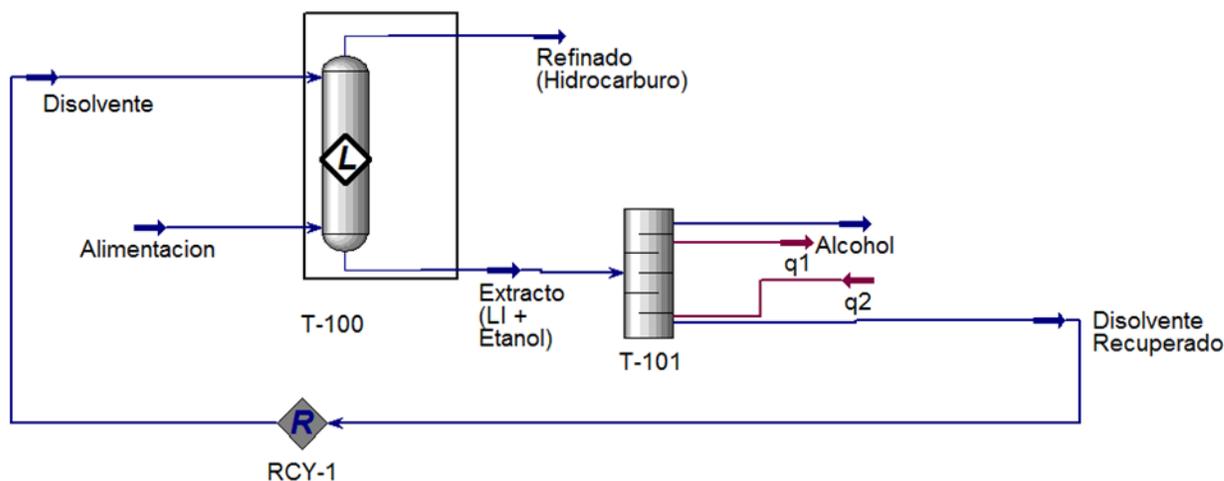


Figura 4.12. Planta de extracción líquido.

La columna de extracción líquido-líquido se fijó a una sola etapa de equilibrio ideal y las condiciones de operación fueron a una temperatura de 298.15 K y a una presión de 101.32 KPa. La relación de la corriente de disolvente está definida con 0.80 en fracción molar de líquido iónico y 0.20 en fracción molar de etanol, mientras que la corriente de alimentación está definida con 0.4828 en fracción molar de etanol y 0.5172 en fracción molar del hidrocarburo (hexano/heptano). Las relaciones de las alimentaciones fueron tomadas debido a los buenos resultados que se han obtenido en previos trabajos.^[13-16] Además, al seleccionar las mismas condiciones se pueden realizar una comparación directa con los resultados obtenidos anteriormente para otros LIs.^[24, 34-38] De esta manera, se seleccionó el “*short cut distillation*” porque es uno de los equipos del simulador que permite fijar la composición de la corriente de disolvente que posteriormente es recuperada y recirculada nuevamente al proceso. Las condiciones de todas las corrientes presentes en la planta de extracción líquido-líquido se muestran en las **Tablas 42 y 43** del **Anexo C**.

Los resultados obtenidos después de haber simulados cada uno de los líquidos iónicos se puede observar en las **Figuras 4.13 y 4.14**, tanto para los sistemas de la literatura como para los sistemas estudiados en este trabajo. Analizando los resultados, se puede concluir que el líquido iónico más eficiente para la separación azeotrópica hexano + etanol líquido iónico $[C_4C_1pyr][N(CN)_2]$, obteniéndose una pureza de 0.9975 en fracción molar de hexano en la corriente de refinado. Además, para esta misma separación, los líquidos iónicos $[C_6C_1Im][CF_3SO_3]$ y $[C_4C_1Im][C_1SO_4]$

Simulación de una Planta de Extracción Líquido-Líquido

obtuvieron purezas de 0.977 en fracción molar de hexano en la corriente de refinado, siendo un valor muy representativo sobre los demás líquidos iónicos en estudio con este azeótropo. Por otro lado, en la separación de la mezcla azeotrópica de heptano + etanol se logró recuperar heptano con una pureza de 0.998 en fracción molar con el líquido iónico $[C_2C_1Im][C_2SO_4]$.

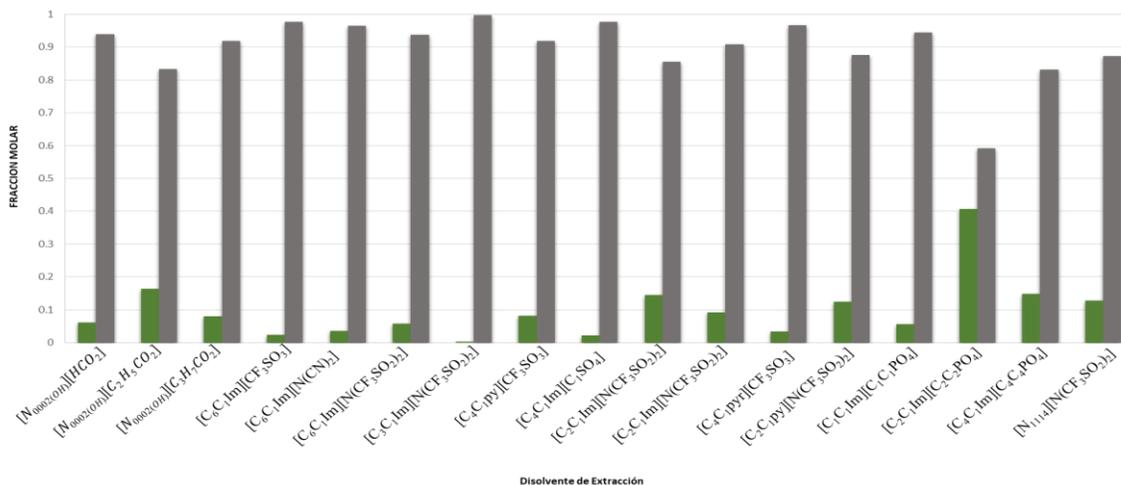


Figura 4.13. Resultados del proceso de extracción para el sistema Hexano (1) + Etanol (2) + Líquido Iónico (3) para el refinado donde: ■, corresponde a la fracción molar de Hexano en la corriente de refinado; y ■, corresponde a la fracción molar de Etanol en la corriente de refinado.

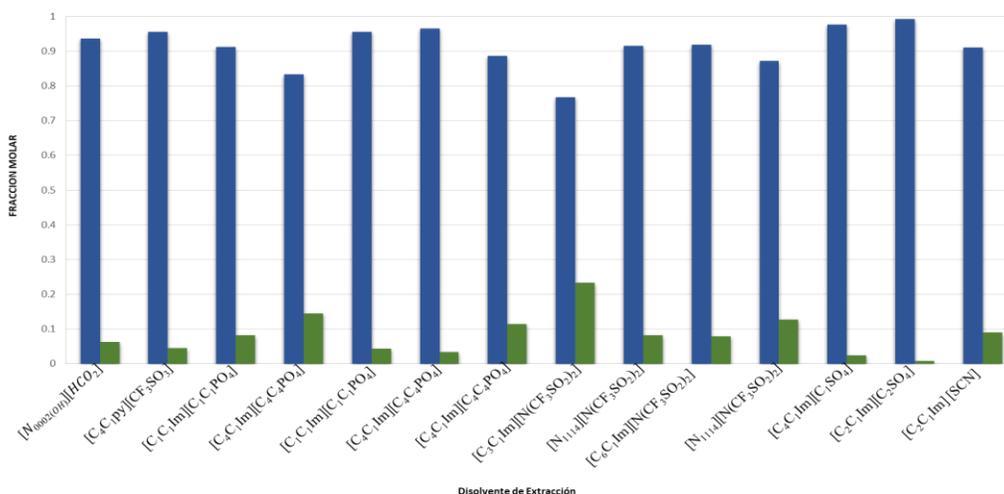


Figura 4.14. Resultados del proceso de extracción para el sistema Heptano (1) + Etanol (2) + Líquido Iónico (3) para el refinado donde: ■, corresponde a la fracción molar de Heptano en la corriente de refinado; y ■, corresponde a la fracción molar de Etanol en la corriente de refinado.

5.

Conclusiones

Conclusiones

Conclusiones

En esta memoria se realizó el estudio de la separación azeotrópicas mediante los procesos de extracción líquido-líquido para los siguientes azeótropos: etanol + hexano y etanol + heptano utilizando como disolventes la familia de líquidos iónicos de alquilamonio que se detallan a continuación: $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$, $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$, $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$. Los LIs que se utilizaron como disolventes de extracción se sintetizaron en nuestro laboratorio y podemos concluir que la pureza de estos LIs es elevada como se observa en los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN). Los líquidos iónicos $[N_{0002(OH)}][C_2H_5CO_2]$ y $[N_{0002(OH)}][C_3H_7CO_2]$ son sólidos hasta temperaturas cercanas a su descomposición, con lo que solo se ha podido caracterizar las propiedades fisicoquímicas del líquido iónico $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$, determinándose su densidad, viscosidad e índice de refracción en un amplio rango de temperaturas. Los LIs después de su utilización se pueden regenerar y reutilizar en la parte experimental.

Se determinaron experimentalmente los equilibrios líquido-líquido de 6 sistemas ternarios (alcanos (hexano o heptano) + etanol + líquido iónico) con el objetivo de estudiar la separación de cada una de las mezclas azeotrópicas antes mencionadas. La capacidad de los líquidos iónicos como disolventes de extracción fue evaluada a partir de los datos de selectividad y coeficiente de distribución del soluto. El líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ demostró una elevada eficiencia en la separación de los dos azeótropos: alcano + etanol obteniendo una pureza de alcano mayor (hasta una pureza de 97% en una sola etapa ideal). Estos resultados demuestran que el aumento de la cadena hidrogenada en el anión reduce la eficacia en la extracción de alcano desde su mezcla azeotrópica con el correspondiente alcano. Además, el $[N_{0002(OH)}][HCO_2]$ separa con más eficiencia el azeótropo heptano + etanol (97.41% en una sola etapa ideal) que el azeótropo hexano + etanol (pureza de hexano de un 94.61%). Las correlaciones usando el modelo termodinámico de NRTL, para los sistemas medidos experimentalmente y los sistemas de la literatura, han demostrado unas desviaciones mínimas cuando los comparamos con los encontrados en la literatura. Esto se debe, a que el simulador Aspen Plus v.9 se puede alimentar con información de los componentes puros medido experimentalmente para reproducir el comportamiento real de estos compuestos.

En esta memoria se seleccionaron las mezclas azeotrópicas de etanol con alcanos (hexano y heptano) para estudiar su separación en un proceso de extracción líquido-líquido. Las condiciones de operación se optimizaron con la simulación de estos procesos de extracción con el software comercial Aspen Hysys V.9. Este proceso se realizó en una columna de extracción utilizando como

Conclusiones

disolventes los LIs, sintetizados en este trabajo y los encontrados en la literatura, y recuperando posteriormente el disolvente utilizado en el proceso con el objetivo de volver a introducirlo en la columna de extracción. Teniendo en cuenta los resultados se puede concluir que los procesos de extracción líquido-líquido obtienen purezas de hexano por encima del 99.19 % con el $[C_4C_1pyr][N(CN)_2]$ y de heptano por encima del 99.75% con el $[C_2C_1Im][C_2SO_4]$. De esta manera los líquidos iónicos han demostrado una gran capacidad como disolventes para la separación de estas mezclas azeotrópicas. Además, este tipo de herramientas son muy útiles por que permiten predecir de una manera efectiva distintas configuraciones y condiciones de los procesos de separación que después se pueden utilizar para la construcción de plantas químicas a nivel industrial.

6.

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Hilmen, E. K., *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation*. Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, **2000**, PhD Thesis.
- [2] Moore, W. J., *Physical Chemistry*, 3rd ed., Prentice-Hall Inc., New York, **1962**.
- [3] Pereiro, A. B.; Araújo, J.M.M.; Esperança, J.M.S.S.; Marrucho, I.M.; Rebelo, L.P.N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 46, 2–28.
- [4] Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H.W.; Morari, M. Homogeneous Azeotropic Distillation: Comparing Entrainers. *Can., J. Chem. Eng.*, **1991**, 69, 1302–1319.
- [5] Okada, T.; Matsuura, T. A new transport model for pervaporation. *J. Memb. Sci.*, **1991**, 59, 133–150.
- [6] Lux, S.; Winkler, T.; Siebenhofer, M. Synthesis and Isolation of Methyl Acetate through Heterogeneous Catalysis with Liquid-Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49, 10274–10278.
- [7] Prasad, S.; Anoop, S.; Joshi, H.C. Review Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation and Recycling*, **2007**, 50, 1–39.
- [8] Malvaldi, M.; Chiappe, C. From molten salts to ionic liquids: effect of ion asymmetry and charge distribution. *J. Phys. Condens. Matter*, **2008**, 20, 035108 (9pp).
- [9] Earle, M. J.; Esperança, J.M.S.S.; Gilea, M.A.; Canongia Lopes, J.N.; Rebelo, L.P.N.; Magee, J.W.; Seddon, K.R.; Widegren, J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, **2006**, 439, 83–834.
- [10] Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton, T. Mixtures of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7780–7802.
- [11] Kirchhoff, M. Promoting sustainability through green chemistry. *Resources, Conservation and Recycling*, **2005**, 44, 237–243.
- [12] Klahn, M.; Stuber, C.; Seduraman, A. What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction. *J. Phys. Chem.*, 2010, 114, 2856–2868.

Bibliografía

- [13] Pereiro A. B.; Rodriguez, A. Purification of hexane with effective extraction using ionic liquid as solvent. *Green Chem.*, **2009**, 11, 346–350.
- [14] Pereiro A. B.; Rodriguez, A. Separation of Ethanol-Heptane Azeotropic Mixtures by Solvent Extraction with an Ionic Liquid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 1579–1585.
- [15] Pereiro, A. B.; Rodriguez, A. Azeotrope-breaking using [BMIM] [MeSO₄] ionic liquid in an extraction column. *Sep. Purif. Technol.*, **2008**, 62, 733–738.
- [16] Pereiro, A. B.; Rodríguez, A. Effective extraction in packed column of ethanol from the azeotropic mixture ethanol+ hexane with an ionic liquid as solvent. *Chem. Eng. J.*, **2009**, 153, 80–85.
- [17] Oliveira, F. S.; Dohrn, R.; Pereiro, A. B.; Araújo, J. M. M.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Designing high ionicity ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulphate for effective azeotrope breaking. *Fluid Phase Equilibria*, **2016**, 419, 57-66.
- [18] Cai, F.; Xiao, G. Liquid–liquid equilibria for ternary systems ethanol+ heptane+ phosphoric-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, **2015**, 386, 155–161.
- [19] Seoane, R. G.; González, E. J.; González, B. 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents in the separation of azeotropic mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, **2012**, 53, 152–157.
- [20] González, B.; Corderí, S. Capacity of two 1-butyl-1-methylpyrrolidinium-based ionic liquids for the extraction of ethanol from its mixtures with heptane and hexane. *Fluid Phase Equilibria*, **2013**, 354, 89–94.
- [21] Aranda, N. M.; González, B. Cation effect of ammonium imide based ionic liquids in alcohols extraction from alcohol-alkane azeotropic mixtures. *J. Chem. Thermodynamics*, **2014**, 68, 32–39.
- [22] Oliveira, F. S.; Dohrn, R.; Rebelo, L. P.; Marrucho, I. M. Improving the separation of n-heptane+ ethanol azeotropic mixtures combining ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate with different inorganic salts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55, 5965-5972.
- [23] Bastos, P. D.; Oliveira, F. S.; Rebelo, L. P. N.; Pereiro, A. B.; Marrucho, I. M. Separation of azeotropic mixtures using high ionicity ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate. *Fluid Phase Equilibria*, **2015**, 389, 48–54.

Bibliografía

- [24] Rodríguez, N. R.; Santacruz, M.; Kroon, C. Aliphatic+ ethanol separation via liquid–liquid extraction using low transition temperature mixtures as extracting agents. *Fluid Phase Equilibria*, **2015**, 394, 71–82.
- [25] Oliveira, F.S.; Pereiro, A.B.; Rebelo, L.P.N.; Marrucho, I. M. Deep eutectic solvents as extraction media for azeotropic mixtures. *Green Chem.*, **2013**, 15, 1326–1330.
- [26] Pereiro, A. B.; Deive, F. J.; Esperança, J. M. S. S.; Rodríguez, A. Alkylsulfate-based ionic liquids to separate azeotropic mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **2010**, 291, 13–17.
- [27] González, B.; Corderí, S.; Santamaria, A. Application of 1-alkyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids for the ethanol removal from its mixtures with alkanes. *J. Chem. Thermodynamics*, **2013**, 60, 9–14.
- [28] Pereiro, A. B.; Tojo, E.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J. Ionic liquid that separates the azeotropic mixture ethanol HMIImPF₆. *Green Chem.*, **2006**, 8, 307–310.
- [29] Pereiro, A. B.; Rodríguez, A. A study on the liquid–liquid equilibria of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, **2008**, 270, 23–29.
- [30] Cai, F.; Zhao, M.; Wang, Y.; Wang, F.; Xiao, G. Phosphoric-based ionic liquids as solvents to separate the azeotropic mixture of ethanol and hexane. *J. Chem. Thermodynamics*, **2015**, 81, 177–183.
- [31] Corderí, S.; González, B. Ethanol extraction from its azeotropic mixture with hexane employing different ionic liquids as solvents. *J. Chem. Thermodynamics*, **2012**, 55, 138–143.
- [32] Corderí, S.; González, B.; Calvar, N.; Gómez, E. Ionic liquids as solvents to separate the azeotropic mixture hexane/ethanol. *Fluid Phase Equilibria*, **2013**, 337, 11–17.
- [33] Domanska, U.; Zołek-Tryznowska, Z.; Pobudkowska, A. Separation of Hexane/Ethanol Mixtures. LLE of Ternary Systems (Ionic Liquid or Hyperbranched Polymer + Ethanol + Hexane) at T = 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 54, 972–976.
- [34] Bicak, N. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *J. Mol. Liq.*, **2005**, 116, 15–18.

Bibliografía

- [35] Esperança, J. M. S. S.; Canongia, J. N.; Tariq, M.; Santos, L. M.; Magee, J. W.; Rebelo, L. P. N. Volatility of Aprotic Ionic Liquids - A Review. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, 55, 3–12.
- [36] Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction. *Chem. Commun.*, **1998**, 16, 1765–1766.
- [37] Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C. *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2th edition, Editorial Marcel Dekker, New York, **2004**.
- [38] Geankoplis, C.J. *Procesos de transporte y principios de procesos de separación*. 4th edition, Editorial continental, México, **2006**.
- [39] Vera, J. H.; Sayegh, S. G.; Ratcliff, G. A. A quasi lattice-local composition model for the excess Gibbs free energy of liquid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, **1977**, 1, 113–135.
- [40] Renon, H.; Prausnitz, J. M. Derivation of the three-parameter Wilson equation for the excess Gibbs energy of liquid mixtures. *AIChE Journal*, **1969**, 15, 785–785.
- [41] Pitzer, K. S.; Simonson, J. M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3005–3009.
- [42] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, **1975**, 21, 116–128.
- [43] Briggs, S. W.; Comings, E. W. Effect of temperature on liquid-liquid equilibrium. *Ind. Eng. Chem.*, **1943**, 35, 411–417.
- [44] Pucci, A. Phase equilibria of alkanol/alkane mixtures in new oil and gas process development. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1363–1372.
- [45] Marwil, S. J. Separation of hydrocarbon and alcohol azeotropic mixtures by distillation with anhydrous ammonia. **1984**, U.S. Patent No. 4,437,941. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [46] Okada, T.; Yoshikawa, M.; Matsuura, T. A study on the pervaporation of ethanol/water mixtures on the basis of pore flow model. *Journal of Membrane Science*, **1991**, 59, 151–168.

Bibliografía

- [47] Laroche, L.; Andersen, H. W.; Morari, M.; Bekiaris, N. The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation-Implications for Entrainer Selection comparing entrainers. *Can. J. Chem. Eng.*, **1992**, 38, 1309–1328.
- [48] Kubiczek, A.; Kaminski, W.; Gorak, A. Modeling of single and multi-stage extraction in the system of water, acetone, butanol, ethanol and ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, **2014**, 384, 114–121.
- [49] Merzougui, A.; Hasseine, A.; Laiadi, D. Liquid–liquid equilibria of {n-heptane+ toluene+ aniline} ternary system: Experimental data and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, **2011**, 308, 142–146.
- [50] Schefflan, R. *Teach Yourself the Basics of Aspen Plus.*, 1th edition, Editorial John Wiley & Sons, **2011**.
- [51] Sandler, S. *Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction: A Step-by-Step Guide.* 1th edition, Editorial Wiley & Sons, **2015**.
- [52] K, AlMalah., *Aspen Plus: Chemical Engineering Applications.* 1th edition, Editorial John Wiley & Sons, **2016**.
- [53] Chaves, I. Guevara, J., García, L., Robayo, L. *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering.* 1th edition, Editorial Springer, **2015**.