

**PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
MEZCLAS TERNARIAS DE HIDROCARBUROS Y LÍQUIDOS
IÓNICOS CON UN MÉTODO TERMODINÁMICO**

Oscar Ramiro Flórez González

Código: 1053612996

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
JUNIO 2018**

**PREDICCIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE
MEZCLAS TERNARIAS DE HIDROCARBUROS Y LÍQUIDOS
IÓNICOS CON UN MÉTODO TERMODINÁMICO**

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Oscar Ramiro Flórez González
Codigo:1053612996

Directores:

M.Sc. Ph.D. Ing. Edwin Gustavo Fuentes Ordoñez
M.Sc. Ph.D Eliseo Amado González

**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
JUNIO 2018**

DEDICATORIA

A madre y a mi padre por haberme dado la oportunidad de alcanzar mis sueños y han estado siempre apoyándome a pesar de las adversidades.

A mi hermano por ser la fuente de inspiración.

Con mucho cariño.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Mercedes González y Ramiro Florez y mi hermano Fabián Florez por haberme apoyado incondicionalmente y por ser fuente de inspiración y motivación para la culminación de mi trabajo.

A los profesores Edwin Gustavo Fuentes y Eliseo Amado González que confiaron en mis capacidades y me permitieron trabajar bajo su dirección y fueron de gran apoyo para la culminación de este trabajo.

A los jurados, Profesor Erick Germán Yanza y la profesora Angela Idagarra Vélez por haber aceptado y confiado en mis capacidades.

A los profesores que estuvieron a lo largo de mi formación académica por compartir su conocimiento y contribuir mi crecimiento personal y profesional.

Finalmente, a mis Amigos, especialmente a Jessyka Villamizar, Rubén Becerra y Walter Sánchez por haber estado apoyándome durante el transcurso de mi proyecto académico

RESUMEN

Se realizó la determinación de los parámetros de interacción de grupo para los pares CH₂/SO₄, ArCH/SO₄, CYCH/SO₄, Imid/SO₄ con el modelo de contribución de grupos ASOG y los parámetros de interacción binaria de los modelos de composición local UNIQUAC y NRTL, a partir de datos de equilibrio líquido-líquido de la literatura de 26 sistemas ternarios de mezclas de hidrocarburos aromáticos (Tolueno, Benceno), hidrocarburos alifáticos (Hexano, Heptano, Octano y Nonano), hidrocarburos alifáticos cíclicos (Ciclo hexano, Cicloctano y metil-ciclohexano) y los líquidos iónicos ([Emim][EtSO₄] y [Bmim][MSO₄]) para el cálculo de los coeficientes de actividad. Para el modelo ASOG se estimaron los parámetros mediante el ajuste de 217 líneas de reparto usando un algoritmo desarrollado en el lenguaje de programación del software libre OCTAVE 4.2.1, la comparación de datos de literatura y calculados con este modelo obtuvo una desviación absoluta media cuadrática *rms* (por sus siglas en inglés) de 0,51±0,28%. Se desarrolló un algoritmo para la estimación de los parámetros de interacción binaria mediante la herramienta computacional m-OCTAVE, los datos ajustados con este software presentan una *rms* de 0,15± 0,13, 0,11±0,08 % para los modelos NRTL y UNIQUAC respectivamente. También se determinaron los parámetros con el simulador de procesos ASPEN PLUS, encontrando que los datos presentan una desviación de 0,96±0,5% y 0,71±0,47 % para NRTL y UNIQUAC respectivamente.

Palabras clave:

Líquidos iónicos, Parámetros binarios, UNIQUAC, NRTL, ASOG, Ternarios, coeficientes de actividad.

ABSTRACT

The group interaction parameters were determined for the pairs CH₂ / SO₄, ArCH / SO₄, CYCH / SO₄, Imid / SO₄ with the model group contribution ASOG, and the binary interaction parameters of the local composition models UNIQUAC and NRTL from liquid-liquid equilibrium literature data of 26 ternary mixture systems: aromatic hydrocarbons (Toluene, Benzene), aliphatic hydrocarbons (Hexane, Heptane, Octane and Nonane), cyclic aliphatic hydrocarbons (cycloHexane cyclooctane and methyl-cyclohexane) and the ionic liquids ([Emim] [EtSO₄] and [Bmim] [MSO₄]). For the ASOG model the parameters were estimated by adjusting 217 distribution lines using an algorithm developed in the programming language m-OCTAVE, the comparison of literature and calculated data with this model obtained a root mean square (rms) of $0.51 \pm 0.28\%$. An algorithm was developed for the estimation of the binary interaction parameters by means of the m-OCTAVE computational tool; the data adjusted with this software have a rms of $0,15 \pm 0,13$, $0,11 \pm 0,08$ for the NRTL and UNIQUAC models, respectively. The parameters were also determined with the ASPEN PLUS process simulator; it was found that the data presented a deviation rms of $0.96 \pm 0.5\%$ and $0.71 \pm 0.47\%$ for NRTL and UNIQUAC, respectively.

Keywords:

Ionic Liquid, Binary parameters, UNIQUAC, NRTL, ASOG, Ternary, activity coefficients

TABLA DE CONTENIDO

Acta de sustentacion.....	3
Dedicatoria	4
Agradecimientos.....	5
Resumen.....	6
Palabras clave:.....	6
ABSTRACT	7
Keywords:	7
Lista de figuras	10
Lista de tablas.....	12
Lista de abreviaturas.....	13
1. Planteamiento del problema y justificación	15
1.1. Objetivos	16
1.1.1. General	16
1.1.2. Específicos	16
2. Marco Teorico.....	17
2.1. Introducción	17
2.2. Líquidos iónicos	18
2.3. Separación de hidrocarburos	19
2.4. Equilibrio Líquido-Líquido	20
2.5. Modelos termodinámicos	21
2.5.1. Modelos de composición local	21
2.5.2. Modelos de contribución de grupos	24
2.6. Estimación de parámetros	26
2.7. Extracción líquido-líquido.....	26
2.1. Aspen Plus.....	27

3.	Estado del arte	28
4.	Metodología	32
4.1.	Selección de líquidos iónicos	32
4.2.	Recopilación de datos.....	33
4.3.	Determinación de parámetros en m-OCTAVE	35
4.4.	Determinación de parámetros en ASPEN PLUS.....	36
4.5.	Análisis de datos y reporte de resultados	37
5.	Resultados y análisis	38
5.1.	Parámetros estimados con ASOG	38
5.2.	Parámetros estimados con NRTL.....	40
5.3.	Parámetros estimados con UNIQUAC.....	43
5.4.	Comparación de modelos	47
6.	Conclusiones	51
7.	Recomendaciones.....	52
8.	Bibliografía	53
	ANEXO A Diagramas ternarios.....	61
	ANEXO B codigos en m-OCTAVE	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Publicaciones sobre líquidos iónicos desde 1965 hasta 2017	18
Figura 2.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos, Fuente Autor.....	19
Figura 2.3 Representación gráfica de la teoría de contribución de grupos Fuente: unifac.org[37][38].	24
Figura 4.1 Resumen general de la metodología Fuente: Autor.....	32
Figura 4.2 Algoritmo para la determinación de parámetros en M-OCTAVE.....	35
Figura 4.3: Algoritmo para la determinación de parámetros en ASPEN PLUS.....	36
Figura 5.1 Fracciones molares experimentales vs calculadas para los 26 sistemas y todos componentes con el método ASOG. Fuente Autor.	39
Figura 5.2 datos experimentales vs calculados para los 26 sistemas con el modelo NRTL en M- OCTAVE. Fuente Autor.	41
Figura 5.3 Comparación de las fracciones molares experimentales vs calculadas para los 26 sistemas. Fuente Autor.	43
Figura 5.4 datos experimentales vs calculados para los 26 sistemas con el modelo UNIQUAC en M-OCTAVE Fuente Autor.....	45
Figura 5.5 Datos de fracciones molares experimentales vs calculadas para todos los sistemas usando ASPEN PLUS Fuente: Autor.	47
Figura 5.6 Desviación <i>rms</i> para cada sistema con los modelos NRTL, UNIQUAC y ASOG. Fuente Autor.....	50
Figura 0.1 Equilibrio líquido-líquido de Hexano (1) + Benceno (2) + [Emin][ESO4] a T = 308,15, con (A) ASOG, (B) UNIQUAC en M-OCTAVE, (C) UNIQUAC en ASPEN (D) NRTL en M- OCTAVE y (E) NRTL en ASPEN.....	62
Figura 0.2 Equilibrio líquido-líquido de Ciclohexano (1) + Tolueno (2) + [Emim][ESO4], a 308,15 con (A) ASOG, (B) UNIQUAC en M-OCTAVE, (C) UNIQUAC en ASPEN (D) NRTL en M- OCTAVE y (E) NRTL en ASPEN.....	63
Figura 0.3 Equilibrio líquido-líquido de Metilciclohexano (1) + Benceno (2) + [EMim][ESO4] (3) a T = 298,15 K con (A) ASOG, (B) UNIQUAC en M-OCTAVE, (C) UNIQUAC en ASPEN (D) NRTL en M-OCTAVE y (E) NRTL en ASPEN.....	64

Figura 0.4 Equilibrio líquido- líquido de Ciclo octano (1)+ Benceno (2) + [Emin][ESO4] a T= 298,15 K con (A) ASOG,(B) UNIQUAC en M-OCTAVE ,(C) UNIQUAC en ASPEN (D) NRTL en M-OCTAVEy (E) NRTL en ASPEN..... 65

Figura 0.5 Equilibrio líquido-líquido de Hexano (1) + Benceno (2) + [Bmin][MSO4] a T = 328 K, con (A) ASOG,(B) UNIQUAC en M-OCTAVE ,(C) UNIQUAC en ASPEN (D) NRTL en M-OCTAVE y (E) NRTL en Aspen 66

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1 Líquidos iónicos usados en este trabajo.	33
Tabla 4.2 Sistemas ternarios que incluyen los líquidos iónicos mostrados anteriormente reportados en la literatura	34
Tabla 5.1 Los valores de v_{ki} y v_i^{FH} para cada componente.	38
Tabla 5.2 Parámetros usados de grupo ASOG en este trabajo.	38
Tabla 5.3 Parámetros de interacción de grupo estimados.	39
Tabla 5.4 Parámetros de interacción binaria modelo NRTL para cada sistema.	40
Tabla 5.5 Parámetros de interacción binaria modelo NRTL modelados con ASPEN PLUS para cada sistema.	42
Tabla 5.6 Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC.	44
Tabla 5.7 Parámetros r y q de cada componente Fuente:[34]	45
Tabla 5.8 Parametros $\Delta\mu_{ij}$ del modelo UNIQUAC estimados con ASPEN PLUS, Fuente Autor.....	46
Tabla 5.9 Comparación de la desviación cuadrática media rms del modelo ASOG con NRTL y UNIQUAC.	48

LISTA DE ABREVIATURAS

P	Presión
T	Temperatura absoluta
μ	Potencial Químico
f	Fugacidad
x	Fracción molar
n	Número de componentes
g^E	Energía libre de Gibbs
N	Número de componentes del sistema
τ_{ij}	Parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura
a_{ij}, b_{ij}, e_{ij} y f_{ij}	Parámetros de interacción binaria no simétricos independientes de la temperatura
α_{ij}	Parámetros de no aleatoriedad
c_{ij} y d_{ij}	Parámetros de aleatoriedad independientes de la temperatura
r	Parámetro asociado al volumen
q	Parámetro asociado a la superficie
z	Numero de coordinación
$a_{l/k}$	Parámetros de interacción de grupo dependientes de la temperatura
C	Componente
D	Numero de sets datos
Eqs	Ecuaciones
$m_{l/k}, n_{l/k}$	Parámetros de interacción de grupo interdependientes de la temperatura
N	Numero de Sistemas
M	Numero de lineas de reparto
NC	Número de Componentes
NDP	Número de puntos de datos
NG	Número de grupos en la mezcla
FO	Función Objetivo
X	Fracción molar del grupo
rms	Desviación absoluta media cuadrática

Letras griegas

Γ	Coeficientes de actividad del grupo
γ	Coeficientes de actividad
ν	Número de grupos
Φ_i^*	Fracción de volumen
θ_i	Fracción de área
μ	Potencial Químico
f	Fugacidad

Subíndices y superíndices

C	Combinatorio
FH	Contribución de tamaño
G	Contribución de grupo
(i)	Estado estándar (componente puro i)
I,II	Fase líquida
R	Residual
$1,2, i,j$	Molécula 1,2, i,j
$Calc$	Valor calculado
Exp	Valor experimental
k,l,m	Grupo k,l y m
k,i	Grupo k en la molécula i

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

En los últimos años el consumo de productos y servicios ha aumentado como consecuencia del aumento de la población y la globalización. En este sentido es indispensable la creación de nuevos productos con el fin de satisfacer las demandas globales, contribuir al desarrollo económico de las regiones e incrementar la calidad de vida de la población. Muchos de los productos y materiales de la actualidad requieren de productos intermedios en las diferentes etapas de proceso que generan impactos negativos en el medio ambiente. Para reducir la contaminación es importante cambiar la forma de pensar en la de cómo hacer la química y la ingeniería química mediante la creación de protocolos “verdes” que ayuden a las personas y al planeta encontrando formas para reducir el desperdicio, conservar energía y remplazar sustancias peligrosas[1].

Los nuevos disolventes o “solventes verdes” tienen que tener propiedades que permitan su reutilización y fácil separación. Esto convierte a los líquidos iónicos en posibles sustitutos; sin embargo, para iniciar la implementación de estos disolventes en procesos de separación se requiere conocer sus propiedades tanto las del componente puro como las de mezcla. Por esta razón es necesario ampliar la investigación en este tema, mediante el estudio experimental de los equilibrios de fase para mezclas binarias, ternarias y multi-componente, propiedades dependientes de la temperatura que permitan determinar correlaciones que faciliten su aplicación[2].

El modelamiento de mezclas mediante el concepto de equilibrio termodinámico es de gran importancia para establecer las condiciones de diseño y operación de columnas de destilación, destilación extractiva y extracción líquido-líquido[3]. Por lo tanto, es necesario modelar el equilibrio de mezclas que contengan líquidos iónicos, debido a que estos por su baja presión de vapor y las posibilidades de recuperación se han convertido en una alternativa sustentable para el mejoramiento de los procesos que involucran operaciones de extracción, y a las posibles aplicaciones en simulación.

La determinación del equilibrio líquido-líquido es importante para establecer condiciones de diseño y operación de equipos de extracción con solventes. Por tanto, se requiere conocer cuáles son las concentraciones efectivas de los componentes en una mezcla mediante la introducción del coeficiente de actividad. Los ajustes de los datos experimentales se realizan con modelos termodinámicos que mediante las funciones de exceso realiza las correcciones en las concentraciones. La precisión con que los modelos ajustan los datos experimentales es dependiente

del número de parámetros que involucren y los supuestos teóricos sobre los cuales se construyen. En este sentido, se propone la comparación de los modelos termodinámicos de composición local NRTL y UNIQUAC con el modelo de contribución de grupos ASOG para el cálculo de los parámetros binarios que permitirán estimar el valor de los coeficientes de actividad. El éxito de los modelos termodinámicos radica en ajustar los datos experimentales con la mayor precisión y de esta manera predecir el equilibrio líquido-líquido a distintas concentraciones. De otra parte, la utilización de herramientas computacionales como m-OCTAVE V4.2.1 para la correlación de los datos experimentales a los modelos termodinámicos y comparación posterior con el simulador de procesos ASPEN PLUS V8.8, el cual permiten realizar la estimación del líquido-líquido, a presión o temperatura constante, con los paquetes termodinámicos que posee, para apreciar la precisión de cada software en el tratamiento de datos de equilibrio.

1.1.Objetivos

1.1.1.General

- Ajustar los datos experimentales de literatura de equilibrio líquido-líquido de mezclas ternarias que contienen líquidos iónicos con modelos termodinámicos para generalizar su aplicación.

1.1.2.Específicos

- Desarrollar un algoritmo que permita ajustar los datos experimentales para diferentes modelos termodinámicos, haciendo provecho las herramientas computacionales que tiene el software m-OCTAVE.
- Predecir equilibrio líquido-líquido de los sistemas en estudio para los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC usando el software ASPEN PLUS V8.8.
- Contrastar y comparar los datos obtenidos en el simulador con los obtenidos mediante algoritmo desarrollado.

2. MARCO TEORICO

2.1.Introducción

La separación de hidrocarburos es uno de los procesos más comunes en la industria petroquímica. Generalmente se realiza mediante destilación fraccionada, y presenta algunos inconvenientes debido a que los componentes de la mezcla pueden presentar puntos de ebullición cercanos o se encuentran limitados termodinámicamente por la formación de azeótropos. Cuando se presenta un azeótropo es necesario utilizar otras técnicas de separación. La destilación extractiva, destilación azeotrópica, pervaporación y la extracción líquido-líquido son alternativas a la separación convencional[4], [5].

La extracción líquido-líquido permite lograr un alto grado de separación de los componentes, trabajar a presiones y temperaturas bajas usando un agente másico de separación. en la actualidad en la industria se usan solventes polares como el sulfolano [5][6], N -metilpirrolidona (NMP), N -formilmorfolina (NFM), etilenglicoles[7], [8]; para la separación de hidrocarburos alifáticos de los hidrocarburos aromáticos, estos solventes tienen desventajas por su alta inflamabilidad, toxicidad y además requieren unidades de destilación adicionales para la separación del solvente del extracto y del refinado y su purificación, esto implica inversiones adicionales y consumo energético[9].

Los principios de química verde establecen que los nuevos solventes deben permitir un alto grado de separación y ser amigables con el medio ambiente. Las propiedades de los líquidos iónicos como solubilidad en sustancias polares y no polares, estabilidad térmica a altas temperaturas, baja presión de vapor, los convierte en posibles sustitutos de los solventes convencionales, además la baja presión de vapor facilita la recuperación a bajo costo[10].

En el diseño, operación y optimización de procesos de extracción se requieren herramientas que permitan predecir adecuadamente el equilibrio líquido-líquido (ELL). Los modelos de coeficientes de actividad han sido utilizados satisfactoriamente en la predicción del ELL de mezclas líquidas incluyendo las que contienen líquidos iónicos. Donde los modelos más utilizados son los modelos de composición local NRTL y UNIQUAC[11]–[13]. El modelo de contribución ASOG ha tomado interés recientemente debido a que permite la estimación de coeficientes de actividad[14]–[16].

2.2.Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (ILs) son sales compuestas por iones asimétricos y voluminosos que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente, generalmente tienen puntos de fusión inferiores a 100°C. La distribución de carga de los ILs es menor a la de las sales convencionales cuyo efecto es la reducción de la temperatura de cristalización y solidificación[17].

Han sido investigados desde 1914 cuando Walden sintetizó el nitrato de etilamonio. Esta sal tiene un punto de fusión de 12°C. En los años 50 se sintetizaron sales de cloro aluminato para galvanoplastia a bajas temperaturas, entre las décadas de los 70 y 80 se estudiaron principalmente las aplicaciones electroquímicas, a mediados de los años 80 fueron propuestos como solventes para síntesis orgánica, y en los años 90 se les asignó el nombre de líquidos iónicos a temperatura ambiente RTIL [2].

En la actualidad hay un gran interés en la investigación de líquidos iónicos como se observa en la Figura 2.1, esto se debe a sus principalmente a sus propiedades.

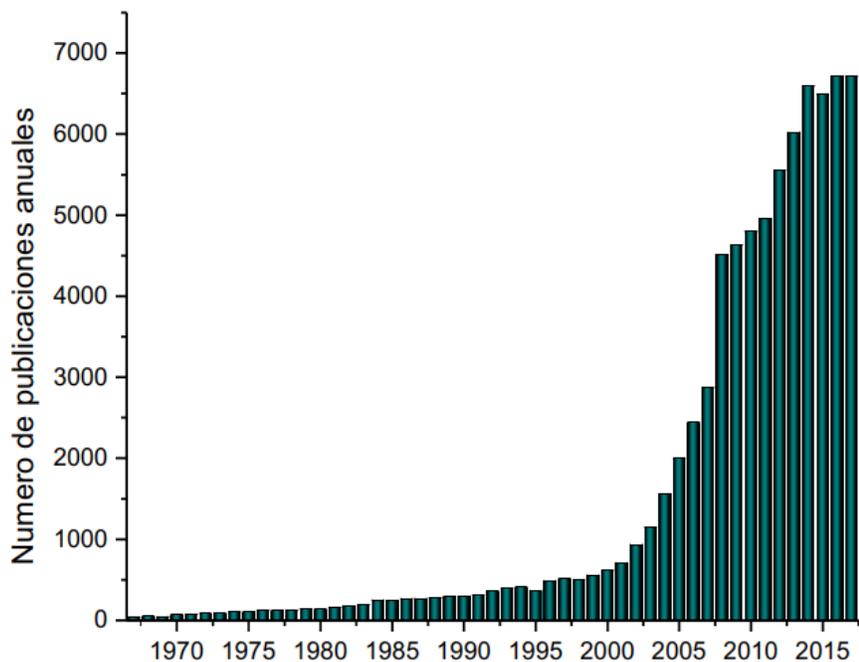


Figura 2.1 Publicaciones sobre líquidos iónicos desde 1965 hasta 2017

Fuente: Autor., datos tomados de scopus[18].

Entre estas destacan: (1) la baja presión de vapor, que facilita la separación y recuperación en unidades de destilación disminuyendo el costo energético. Convirtiéndolos en una excelente

alternativa para la sustitución de los solventes convencionales en marco de la química verde [2]; (2) la solubilidad selectiva en ciertos componentes, lo que los convierte en posibles candidatos en procesos de extracción donde estos pueden servir como agente de extracción[19];(3) La posibilidad de diseño, debido a que se pueden adecuar las propiedades físicas y químicas mediante la combinación de aniones y cationes, permitiendo obtener líquidos iónicos con características específicas para un determinado proceso industrial[20];(4) La alta polaridad producto de las fuerzas coulumbicas que actúan entre los iones en fase líquida, que permiten su aplicación en catálisis[21].

En la Figura 2.2 se muestran las numerosas aplicaciones que pueden tener los líquidos iónicos debido a sus propiedades.

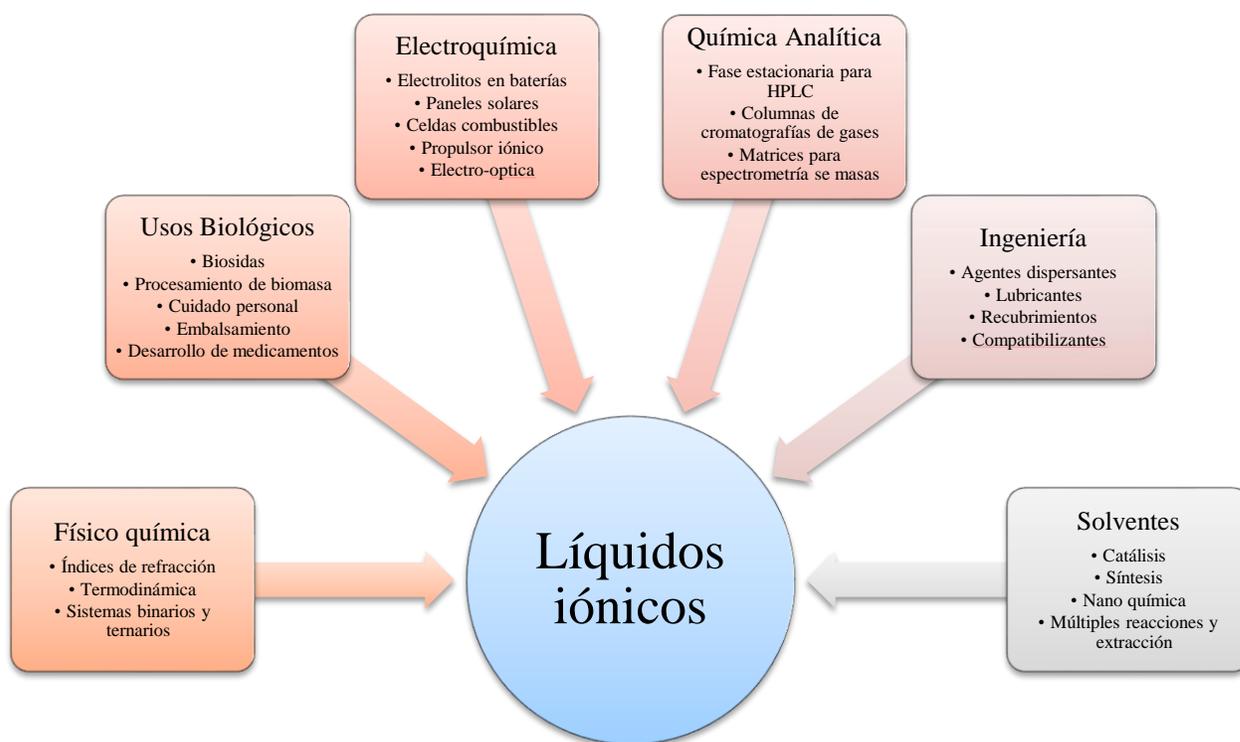


Figura 2.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos, Fuente Autor.

2.3. Separación de hidrocarburos

La separación de mezclas de hidrocarburos aromáticos (Tolueno, Benceno, Etilbenceno y xilenos) de hidrocarburos C_4 a C_{10} , es un desafío para la ingeniería química, debido a pueden presentar puntos de ebullición cercanos, y en algunos casos azeotropos que dificultan la separación por

destilación simple. Las operaciones unitarias convencionales para la extracción de aromáticos de alifáticos o nafta se clasifican según la composición de aromáticos en el efluente de alimentación, siendo la extracción líquido adecuada para mezclas con un contenido entre 20 a 65 % en peso del aromático, la destilación extractiva para el intervalo 65 al 90% en peso de aromáticos y la destilación azeotrópica para mezclas con altos contenidos > 90% en peso de aromático. el problema de las técnicas citadas anteriormente está relacionado la necesidad de mezclar un solvente con la alimentación y debe ser separado posteriormente de las corrientes de extracto y refinado mediante unidades de destilación adicionales para separar el producto de extracción de las fases de extracto y/o refinado, y para purificar el disolvente, por consiguiente se requieren inversiones adicionales[22], [23].

El proceso UOP Sulfolano es usado para la recuperación de Aromáticos de alta pureza de mezclas hidrocarbonadas. El solvente usado para la separación es el 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno o sulfolano y se puede realizar mediante combinación la extracción Líquido-Líquido (ELL) y la destilación extractiva (ED) con una alimentación adecuada. Este proceso es usado para la reducción en la concentración de aromáticos en la refinación de gasolina[24].

La pervaporización es una alternativa que ha atraído la atención industrial, pues en ella se combinan los procesos de permeación y evaporación, en la que la separación de los componentes ocurre por las diferentes velocidades de sorción y difusión de los componentes de alimentación vaporizada a través de una membrana. La principal ventaja de la pervaporacion es que es independiente de las volatilidades relativas y por lo tanto no está limitada por el equilibrio vapor-liquido convirtiéndose en una alternativa para la separación de mezclas azeotrópicas[25].

2.4. Equilibrio Líquido-Líquido

Cuando dos o más líquidos se mezclan a ciertas condiciones de temperatura y presión se pueden obtener dos o más fases de diferentes concentraciones que están en equilibrio termodinámico. Este fenómeno es conocido como Equilibrio Líquido-Líquido[26]. Para un determinado sistema se deben cumplir las siguientes condiciones de igualdad,

$$T^I = T^{II} = L = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^I = P^{II} = L = P^\pi \quad (2.2)$$

$$\mu^I = \mu^{II} = L = \mu^\pi \quad (2.3)$$

Las Ecuaciones (2.1), (2.2), y (2.3) representan los equilibrios térmico, mecánico y químico respectivamente y establece que deben ser analizados los procesos de: transferencia de calor, transferencia de cantidad de movimiento y transferencia de masa. Estos procesos se deben a los gradientes de temperatura T , presión P y potencial químico μ . El potencial químico es un criterio fundamental para el equilibrio de fases, debido a que su valor es difícil de encontrar. El equilibrio puede ser representado como función de la fugacidad f en cada fase,

$$f^I(P, T, x_i^I) = f^{II}(P, T, x_i^{II}) = f^\pi(P, T, x_i^\pi) \quad i = 1, 2, 3, L, n \quad (2.4)$$

Para una mezcla líquida bifásica, introduciendo el concepto de coeficientes de actividad se obtiene,

$$x_i^I \gamma_i^I(P, T, x_i^I) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(P, T, x_i^{II}) \quad i = 1, 2, 3, L, n \quad (2.5)$$

El coeficiente de actividad γ_i es función de la composición de cada componente (x_i) donde i representa cualquier componente desde 1 hasta n y es capaz de representar el comportamiento de las soluciones reales. En el equilibrio las composiciones en las fases coexistentes son los conjuntos de las fracciones molares que satisfacen las ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^n x_i^I = 1 \quad \sum_{i=1}^n x_i^{II} = 1 \quad (2.6)$$

2.5. Modelos termodinámicos

La descripción de la no idealidad de una fase líquida puede ser descrita mediante un modelo de energía libre de Gibbs de exceso. Varios modelos de energía libre de Gibbs de exceso han sido propuestos con el objetivo de calcular coeficientes de actividad. Estos modelos tienen parámetros relacionados a las interacciones de las moléculas de una mezcla siendo [27], *Non Random Two Liquid* (NRTL)[28] modelo que utiliza el concepto de composición local, *Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC)[29] y *Analytical Solutions Group* (ASOG)[30] métodos que tienen parámetros relacionados con los grupos funcionales que constituyen las moléculas conocidos como modelos de contribución de grupos, y *Universal Quasi Chemical* (UNIQUAC) [31] que tiene como base teórica la mecánica estadística.

2.5.1. Modelos de composición local

Los modelos de composición local están basados generalmente en el principio de la energía libre de Gibbs g^E , generalmente son usados para describir la dependencia de los coeficientes de actividad (γ) con la temperatura (T) y la composición (x). Se basan en la teoría de que la composición del

sistema en la vecindad de una molécula no es necesariamente la misma que la composición de ese volumen debido al efecto de las fuerzas intermoleculares. Estas podrían ser el resultado de las interacciones tales como los puentes de hidrogeno y las inducidas por enlaces dipolo-dipolo, y así la hipótesis de composición local descrita anteriormente por la diferencia energética conduce a la no aleatoriedad que causa que las reglas de mezcla cuadrática se rompan. Usando los modelos de composición local, se puede predecir el comportamiento de sistemas multi-componentes usando solamente datos binarios[32].

2.5.1.1. Non Random Two Liquid NRTL

Este modelo se fundamenta en una teoría de dos fluidos, en la que se asume que un líquido tiene una estructura formada por celdas de moléculas de dos tipos, en una mezcla binaria cada molécula se considera que está rodeada por moléculas de ambos tipos, en proporciones determinadas por la energía de interacción de Gibbs[28].

Usando la notación empleada por software de ASPEN PLUS, la ecuación para el modelo NRTL es:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^N x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \quad (2.7)$$

$$\text{Para } T_{min} \leq T \leq T_{max} \quad (2.8)$$

Donde:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ji}) \quad (2.9)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij} / T + e_{ij} \ln T + f_{ij} T = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad (2.10)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} / (T - 273.15K) \quad (2.11)$$

Donde N es el número de componentes del sistema, τ_{ij} ($\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$) son los parámetros binarios asociados a la energía de interacción dependientes de la temperatura, g_{ij} es la energía de interacción entre un par de moléculas, los parámetros a_{ij}, b_{ij}, e_{ij} y f_{ij} son parámetros no simétricos, α_{ij} ($\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$) son los parámetros no aleatorios y c_{ij} y d_{ij} son parámetros simétricos.

La principal fortaleza de la ecuación NRTL es que representa particularmente a los datos experimentales, es usada para modelar fuertemente mezclas no ideales y sistemas parcialmente inmiscibles. Sin embargo requiere herramientas de ajuste para la determinación de parámetros.[32]

El modelo NRTL, es usado ampliamente para predecir el comportamiento de los equilibrios líquido vapor EVL, y equilibrios líquido-líquido ELL, de mezclas no electrolíticas, con múltiples aplicaciones en la ingeniería química en unidades de destilación y extracción líquido-líquido, el modelo puede predecir los equilibrios de sistemas electrolíticos y poliméricos ampliando la versatilidad del modelo[33].

2.5.1.2. Universal Quasi Chemical, UNICUAC.

El modelo Universal Quasi Chemical, UNIQUAC, para la energía de exceso de Gibbs (g^E) está conformado por dos términos aditivos, un término combinatorio, entrópico, que tiene en cuenta los efectos de tamaño y forma de las moléculas y una contribución residual, entálpica, que explica los efectos de interacción energética, el modelo está dado por la siguiente expresión[31], [34], [35]:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g_{comb}^E}{RT} \right) + \left(\frac{g_{res}^E}{RT} \right) \quad (2.12)$$

$$\left(\frac{g_{comb}^E}{RT} \right) = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} \quad (2.13)$$

$$\left(\frac{g_{res}^E}{RT} \right) = - \sum_i q_i' x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \quad (2.14)$$

donde la fracción de volumen Φ_i^* y las fracciones de área θ_i están dadas por:

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_j q_j' x_j} \quad \Phi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.15)$$

los parámetros r , q y q' son parámetros de estructura molecular del componente puro, que representa el volumen y la superficie. Para la mayoría de las sustancias $q=q'$ excepto el agua y algunos alcoholes pequeños. El número de coordinación z se fija como 10 para cualquier componente i y el coeficiente de actividad viene dado por:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_j x_j l_j + q' \times \left(1 - \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j' \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (2.16)$$

Donde:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (2.17)$$

Para cada mezcla binaria hay dos parámetros que son ajustables τ_{ij} y τ_{ji} que están dados por:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right) \quad \left| \quad \tau_{ji} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ji}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

En donde, Δu_{ij} y Δu_{ji} , son parámetros característicos de la energía de las interacciones i-j, y son débilmente dependientes de la temperatura.

2.5.2. Modelos de contribución de grupos

Los modelos de contribución de grupo no consideran una mezcla de moléculas sino una mezcla de los grupos funcionales que conforman cada una de las moléculas individuales, como se muestra en la Figura 2.3. Cada molécula está dividida en una serie de grupos funcionales y se asume que una propiedad física de una solución es la suma de las contribuciones de cada grupo funcional. Estos métodos son aproximados pues consideran grupos funcionales iguales que conforman moléculas distintas[36].

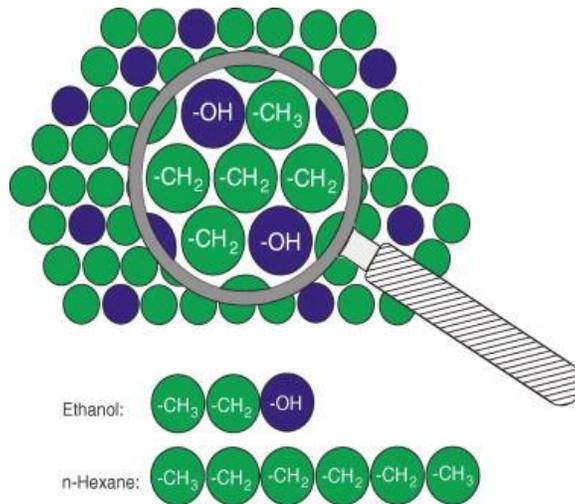


Figura 2.3 Representación gráfica de la teoría de contribución de grupos Fuente: unifac.org[37][38].

2.5.2.1. Analytical solutions group ASOG

ASOG (*Analytical solutions group*) es un método de contribución de grupos que determina la energía libre de Gibbs en exceso teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: *Una contribución entrópica*, contribución combinatoria, que considera las diferencias de tamaño y forma de las moléculas de una mezcla. *Una contribución entálpica*, contribución residual, en la cual se consideran las interacciones energéticas entre los grupos que conforman las moléculas[14], [30], [39].

El modelo de coeficientes de actividad ASOG para el componente i es un método de contribución de grupos para calcular los coeficientes de actividad, está dado por las siguientes ecuaciones,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (2.19)$$

$$\ln \gamma_i^{FH} = 1 + \ln \left(\frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^N x_j v_j^{FH}} \right) - \frac{v_i^{FH}}{\sum_{j=1}^N x_j v_j^{FH}} \quad (2.20)$$

$$\ln \gamma_i^G = v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (2.21)$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_l X_l a_{k/l} - \sum_l \left(\frac{X_l a_{k/l}}{\sum_m X_m a_{k/m}} \right) \quad (2.22)$$

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^N x_i v_{ki}}{\sum_{i=1}^N x_i \sum_k v_{ki}} \quad (2.23)$$

Donde v_i^{FH} es el número de átomos (diferentes al átomo de hidrogeno) en la molécula, v_{ki} es el número de átomos diferentes al hidrogeno en el grupo k en la molécula i , $\Gamma_k^{(i)}$ es el grupo de coeficientes de actividad en el grupo k en estado estándar (componente i puro) y X_k es la fracción de grupo en el grupo k , como $a_{k/k} \neq a_{l/k}$ son parámetros del grupo Wilson y son calculadas con la siguiente expresión en función de la temperatura,

$$\ln a_{k/l} = m_{k/l} + \frac{n_{k/l}}{T} \quad (2.24)$$

donde $m_{k/l}$ y $n_{k/l}$ son parámetros de grupo binarios[30].

2.6. Estimación de parámetros

Para los modelos de composición local NRTL y UNIQUAC los parámetros de interacción binaria pueden ser estimados mediante la minimización una función objetivo basada en la composición

$$FO = \sum_j^M \sum_i^N \left[(x_{ij}^{I,Exp} - x_{ij}^{I,Cal})^2 + (x_{ij}^{II,Exp} - x_{ij}^{II,Cal})^2 \right] \quad (2.25)$$

Asimismo, los parámetros de interacción de grupos del modelo ASOG pueden ser estimados mediante un método de optimización que consiste en la minimización de la función objetivo FO, basada en la composición.

$$FO = \sum_k^D \sum_j^M \sum_i^N \left[(x_{ijk}^{I,Exp} - x_{ijk}^{I,Cal})^2 + (x_{ijk}^{II,Exp} - x_{ijk}^{II,Cal})^2 \right] \quad (2.26)$$

Donde D es el número de conjuntos de datos, N y M son los números de componentes y de líneas de reparto en cada conjunto de datos, I y II son las dos fases en equilibrio, Exp y Cal se refieren a los valores experimentales y calculados de las concentraciones de las fases líquidas. Con estos parámetros se puede calcular el equilibrio de fases líquido-líquido.

La predicción puede ser evaluada mediante la comparación de los datos calculados con los datos experimentales de ambas fases y de cada componente a través de la desviación absoluta cuadrática media *rms* por sus siglas en ingles. La cual está dada por la siguiente expresión.

$$rms = 100 \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N (x_{ij}^{I,Exp} - x_{ij}^{I,Cal})^2 + (x_{ij}^{II,Exp} - x_{ij}^{II,Cal})^2}{2MN}} \quad (2.27)$$

2.7. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es la segunda operación unitaria más usada en la industria después de la destilación, se conoce como extracción con disolventes, en donde una mezcla de dos componentes se separa por contacto con un disolvente parcial o totalmente inmiscible, distribuyendo de manera distinta los componentes en dos fases líquidas (extracto y refinado)[40]. El extracto es la fase que contiene el solvente y el soluto extraído, mientras que el refinado es la fase pobre en soluto o la fase líquida a la cual se le ha eliminado el soluto[41].

Esta operación está sujeta al fenómeno del equilibrio líquido-líquido para la separación de componentes, cuando no hay idealidad en el sistema es posible que coexistan en el equilibrio dos fases líquidas inmiscibles, la extracción implica la transferencia de componentes entre dos fases líquidas y puede realizarse en múltiples etapas, en corrientes cruzadas o contracorriente, donde dos corrientes de líquido de entrada se mezclan, alcanzan el equilibrio y se separan en dos corrientes de salida[42].

2.1.Aspen Plus

El programa *Advanced System for Process Engineering*, ASPEN, más conocido como ASPEN PLUS trabaja simulaciones de flujo, en donde se usa información del software para modelar cuantitativamente unidades de reacción, además incluye etapas de pre-tratamiento y post-tratamiento, de acuerdo a esto es posible realizar simulaciones de todo un proceso químico, a partir de las materias primas hasta el producto terminado, representando simbólicamente las unidades de operación, corrientes de materia de entrada y salida, señales eléctricas y neumáticas mediante iconos. Los iconos del simulador de flujo ASPEN PLUS, se predicen comportamientos de proceso mediante relaciones de ingeniería básica, en donde se describe un proceso físico (real) dado por un conjunto de procesos linealmente independientes; ecuaciones algebraicas/ diferenciales tales que el número de variables o (cantidades conocidas) sea igual al número de ecuaciones[43].

Para llevar a cabo la simulación en las diferentes unidades de proceso, ASPEN PLUS tiene una base de datos (Aspen Properties) con información de las propiedades de los componentes puros y parámetros de mezclas, además puede ser usado para la determinación de parámetros de los equilibrios termodinámicos, pues posee herramientas o algoritmos que permiten correlacionar variables usando las ecuaciones de estado y modelos termodinámicos[44]

3. ESTADO DEL ARTE

En el modelado del equilibrio líquido-líquido de mezclas que contienen líquidos iónicos más alcanos, alquenos, ciclo alcanos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, aromáticos y compuestos azufrados se han utilizado los modelos de coeficientes de actividad NRTL[17], [33], [45], [46], UNIQUAC[34], [35], [47], [48], COSMO_RS[49]–[54] con resultados satisfactorios en el determinación del equilibrio.

La separación de mezclas de hidrocarburos alifáticos y aromáticos mediante extracción con solventes usando líquidos iónicos ha sido estudiada ampliamente mediante la determinación del equilibrio líquido-líquido de mezclas binarias, ternarias y cuaternarias[7] [55]. Algunos de líquidos iónicos usados para la extracción de aromáticos son [Emim][EtSO₄][13], [56]–[60], [Bmin][MSO₄][12], [61], [Emin][DCA][62] entre otros.

El modelo UNIQUAC ha sido usado (por Santiago, Santos, & Aznar,2009,2010). para determinar el equilibrio líquido-líquido de 91 sistemas que involucran un total de 35 líquidos iónicos diferentes que están compuestos por 787 líneas de reparto. En los líquidos iónicos usaron los paquetes GAUSSIAN 03 y GAMESS 7.1 para calcular las áreas y volúmenes moleculares mediante la teoría funcional de densidad (DFT) y un modelo continuo polarizable (PCM). Obtuvieron una correlación exitosa debido a que las desviaciones entre las composiciones experimentales y calculadas presentaron valores de aproximadamente 2% [34], [35].

Los coeficientes de actividad para la separación mezclas líquidas hidrocarbonadas compuestas por olefinas y parafinas, usando líquidos iónicos como solvente de extracción han sido correlacionados exitosamente con el modelo de NRTL[63]

(Anzar,2007) correlaciono los datos de literatura del equilibrio líquido-líquido de 24 sistemas que involucran varios líquidos iónicos y compuestos orgánicos como alcanos, alquenos, agua, éteres y aromáticos con el modelo NRTL con resultados satisfactorios con desviaciones de aproximadamente 1.4% [64]

Se ha modelado la separación de mezclas de hidrocarburos alifáticos con hidrocarburos aromáticos usando líquidos iónicos como solvente extractor, mediante el uso del método COSMO-RS, el cual demuestra que puede predecir el equilibrio líquido-líquido para este tipo de sistemas, se propone

como una herramienta útil para la preselección del líquido iónico adecuado para la separación de mezclas de hidrocarburos aromáticos de hidrocarburos alifático[65].

(Hernández-Fernández et al, 2008). estudiaron dieciséis equilibrios líquido-líquido de mezclas de hidrocarburos (n- hexano) + compuestos orgánicos y líquidos iónicos, los datos obtenidos fueron correlacionados en el simulador de procesos CHEMCAD al modelo termodinámico NRTL encontrando un ajuste satisfactorio con desviaciones estándar cercanas a cero [66].

(Domańska, Walczak, & Zawadzki,2014) realizaron estudios sobre la desulfuración de hidrocarburos con líquidos iónicos a 308,15 K y presión atmosférica, usando cromatografía de gases para el análisis de composición, encontrando que los compuestos de azufre pueden extraerse satisfactoriamente con los líquidos iónicos empleados. Además, los datos de equilibrio determinados fueron ajustados con el modelo termodinámico NRTL con un resultado de las desviaciones de correlación menores a 1,1%. Afirmando que los datos experimentales y los calculados coincidieron relativamente bien[67].

En los trabajos de (Chafer et al,2015,2016,2017) se determinaron equilibrios líquido-líquido de sistemas de interés industrial en la actualidad que se presentan en procesos que buscan la sustitución de los combustibles provenientes de fuentes fósiles. Entre ellos se encuentran sistemas de alcoholes + agua y diferentes líquidos iónicos, los cuales fueron modelados mediante los modelos de equilibrio tales como UNIQUAC y NRTL. Encontrando que se ajustan satisfactoriamente a cada uno de los modelos con desviaciones menores a 1,3 % y 1,5 % respectivamente sin embargo destacan que el modelo UNIQUAC es mejor que el NRTL para el modelamiento de este tipo de sistemas [47], [68], [69].

(Robles Et al , 2009,2012,2015,2016) realizaron el modelamiento a sistemas de mezclas que contienen líquidos iónicos más alcanos, alquenos, cicloalcanos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y aromáticos entre binarios y ternarios a 25°C y 101.3 KPa, de los cuales 32 sistemas con líquidos iónicos que contienen el anión tetraflouoroborato [70], 11 sistemas binarios y 17 ternarios que contienen hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazolio [71], 25 sistemas binarios y 7 ternarios con líquidos iónicos que contienen el anión bis [(trifluorometil) sulfonil] imida (NTF2)[16],15 binarios y 17 ternarios que contienen líquidos iónicos con el anión tetraflouoroborato[16],19 sistemas binarios y 27 ternarios con líquidos iónicos que contienen el anión hexafluorofosfato [15]. Todos fueron modelados con el modelo ASOG minimizando la función

objetivo con el método simplex modificado encontrando los parámetros de grupo a partir de datos de la literatura que se ajustan satisfactoriamente con desviaciones *rms* del 3 y 4%.

(Rafael Rocha,2016) determino el equilibrio de los equilibrios de líquidos iónicos (disolvente) agua/metanol/etanol (soluto)+acetato de metilo/etilo/propilo(diluyente) a 25 °C, los líquidos iónicos trabajados son fueron proticos y se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier FT-IR,y resonancia magnética nuclear RMN. los equilibrios líquido-líquido fueron modelados utilizando los modelos termodinámicos NRTL y ASOG. Ambos fueron capaces de describir los datos de equilibrio estudiados con bajas desviaciones en relación a la composición, presentando desviaciones globales medias del 0,90%, NRTL, y el 2,68%, ASOG[72].

En el trabajo de (Lei, Zhang, Li, & Chen,2009). se discute sobre la identificación de una relación entre la estructura molecular de los líquidos iónicos y el rendimiento en la separación de sistemas líquido-líquido con líquidos iónicos, mediante la combinación de datos experimentales provenientes de la literatura con el modelo UNIFAC, especialmente abordaron sistemas de separación de hidrocarburos y otros sistemas relevantes como etanol-agua [73] En el trabajo de (Meindersma, Podt, & de Haan,2006)se estudiaron los sistemas de mezclas ternarias de tolueno + n-heptano + líquidos iónicos a 312k y 0.1MPa, los datos obtenidos los correlacionaron y determinaron los parámetros de interacción binaria con el modelo termodinámico NRTL usando el software ASPEN PLUS, estos parámetros encontrados satisfacen el modelo de coeficientes de actividad con desviaciones por debajo de 1,5% [74].

(Meindersma, Podt, & de Haan,2008) observaron que para la época no existían procesos de separación de corrientes con mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, con baja proporción de estos últimos, con concentraciones entre 10 y 25 % del componente aromático. Debido a esto desarrollaron un proceso conceptual para la extracción de hidrocarburos aromáticos con el líquido iónico 4-metil- N- butilpiridinio usando ASPEN, encontrando que el líquido iónico da un margen positivo alrededor de 20 millones de euros en comparación con el sulfonato que da un orden negativo de 10 millones de euros[23]. En esta misma línea (J. de Riva et al,2016), utilizaron una metodología que integra el modelado molecular con COSMO y la simulación de procesos en ASPEN para analizar tres configuraciones de proceso diferentes para la separacion de mezclas de nafta con un 10% de hidrocarburos aromaticos aproximadamente. El líquido iónico usado como agente de extraccion es el N-butilpiridinio tetrafluoroborato. El desempeño de los procesos se evaluó mediante: purzas, recuperacion de productos, consumo de solvente y energía. Los resultados encontrados demuestran que la estrategia computacional utilizada es capaz de discriminar

entre alternativas de procesos complejos similares[75].

Los modelos clásicos como NRTL y UNIQUAC representan satisfactoriamente el equilibrio de mezclas ternarias con líquidos iónicos. Por lo anterior se ha decidido usarlos en los sistemas propuestos en este trabajo con datos obtenidos en el Instituto de Biocombustibles y Energías Alternativas y Renovables y otros datos provenientes de la literatura. Asimismo, se propone el método de contribución de grupos ASOG para la determinación de los coeficientes de actividad en los sistemas propuestos. La determinación de los parámetros de grupo es de utilidad para la predicción de nuevos sistemas y en la literatura se ha demostrado que se obtienen buenos resultados.

4. METODOLOGÍA

En la Figura 4.1 se muestra un resumen general de las actividades relacionadas con la realización de este trabajo en el orden cronológico en el que se realizaron.

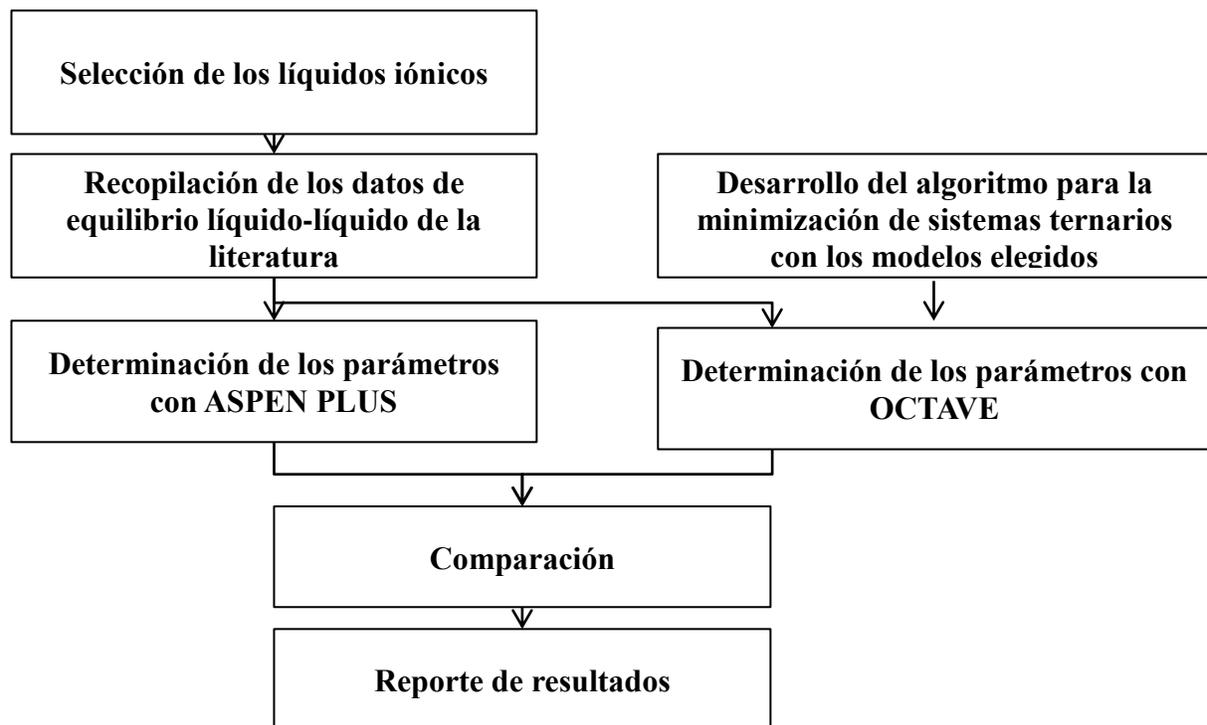
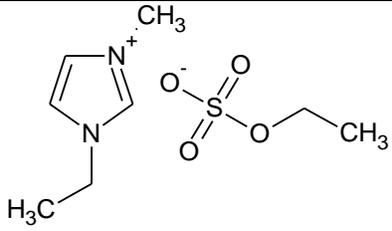
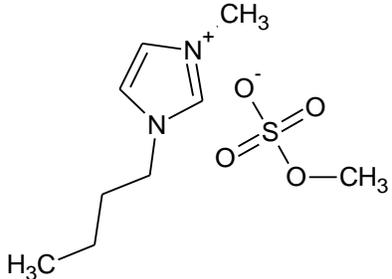


Figura 4.1 Resumen general de la metodología Fuente: Autor.

4.1. Selección de líquidos iónicos

En este trabajo se eligieron los líquidos iónicos mostrados en la Tabla 4.1 debido al gran interés que han tenido en la comunidad científica, especialmente en la determinación del equilibrio líquido-líquido. Además, existe una amplia cantidad de datos que pueden ser usados para la determinación de los parámetros de grupo del ASOG.

Tabla 4.1 Líquidos iónicos usados en este trabajo.

Nº	Nombre	Abreviación	Formula
1	1-Etil-3-Metil Imidazolium Etil Sulfato	[Emim][EtSO ₄]	
2	1-Butil-3-Metil Imidazolium Metil Sulfato	[Bmin][MSO ₄]	

4.2. Recopilación de datos

En una revisión bibliográfica se seleccionaron sistemas ternarios teniendo en cuenta la aplicación de los líquidos iónicos en la separación de mezclas de hidrocarburos alifáticos de hidrocarburos aromáticos. Incluyendo datos que fueron estimados en el Instituto de Biocombustibles y Energías Alternativas y Renovables IBEAR de la Universidad de Pamplona(Amado-González & Martínez - Reina, 2014), mostrados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Sistemas ternarios que incluyen los líquidos iónicos mostrados anteriormente reportados en la literatura .

Nº	Sistema	T [K]	ND	Referencia
1	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[77]
2	Heptano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[77]
3	Ciclo Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[77]
4	Hexano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[11]
5	Heptano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[11]
6	Ciclo Hexano +Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	8	[11]
7	Ciclo Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	8	[58]
8	Metil Ciclohexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	10	[58]
9	Ciclo Octano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	9	[58]
10	Hexano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	9	[13]
11	Heptano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	8	[13]
12	Octano +Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	7	[13]
13	Nonano +Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	7	[13]
14	Ciclohexano +Tolueno+[Bmim][MSO ₄]	298,15	9	[12]
15	Metil Ciclo Hexano +Tolueno+[Bmim][MSO ₄]	298,15	10	[12]
16	Ciclo Octano + Tolueno+[Bmim][MSO ₄]	298,15	10	[12]
17	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,2	8	[60]
18	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	313,2	8	[60]
19	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	328,2	8	[60]
20	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	298,2	8	[61]
21	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	313,2	8	[61]
22	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	328,2	8	[61]
23	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	8	[59]
24	Heptano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	8	[59]
25	Octano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	9	[59]
26	Nonano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	9	[59]

4.3. Determinación de parámetros en m-OCTAVE

La determinación de los parámetros en m-OCTAVE inicia con la escritura de las funciones de modelo termodinámico, usando el lenguaje m y los diferentes tipos de datos que usa el programa M-OCTAVE®, teniendo en cuenta que como argumentos de entrada se tienen las composiciones y la temperatura para todos los modelos y los parámetros de grupo $m_{l/k}$ y $n_{l/k}$, para el modelo de contribución de grupos ASOG. Los parámetros Δu_{ij} asociados a la energía de interacción y los parámetros r y q asociados a la estructura molecular del componente puro para el modelo UNIQUAC. Y finalmente los parámetros de interacción binaria Δg_{ij} y α_{ij} para el modelo NRTL. Como argumento de salida los coeficientes de actividad.

Para la escritura de la función objetivo se utilizan las funciones previamente descritas de acuerdo al modelo a utilizar y como argumento de entrada debe contener únicamente los parámetros binarios o de grupo dependiendo del caso. Para la minimización se utiliza la función interna de m-OCTAVE *fminsearch*, un método que requiere una función objetivo y una solución inicial x_0 , itera usando el algoritmo *Nelder & Mead Simplex (usa un método libre de derivadas)*, que le permite adaptarse mejor a funciones con discontinuidades. El método no garantiza encontrar un mínimo local y permite adecuar el máximo número de iteraciones *MaxIter*, la mínima tolerancia *TolX* y el máximo número de evaluaciones *MaxFunEval* para mejorar la minimización [78], [79].

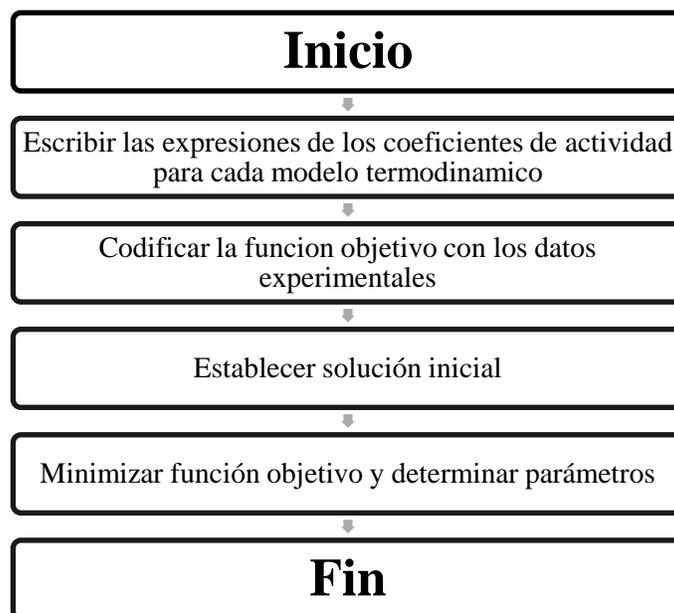


Figura 4.2 Algoritmo para la determinación de parámetros en M-OCTAVE.

4.4. Determinación de parámetros en ASPEN PLUS

El programa ASPEN PLUS tiene una gran gama de componentes entre ellos los líquidos iónicos, pero carece de parámetros de propiedades que permitan el modelado de sistemas de equilibrio de fases. Sin embargo, contiene herramientas para realizar regresiones y determinar parámetros tanto de propiedades de componentes puros, como propiedades de mezcla a partir de datos experimentales usando las ecuaciones o modelos de que pertenecen al sistema. La función objetivo por defecto para cualquier minimización es *Maximum likelihood* o función objetivo de máxima verosimilitud la cual es una generalización el método de mínimos cuadrados en la que se consideran los errores de todas las variables con el fin de obtener máxima verosimilitud.

En la figura 4.3 se describe los pasos a seguir para realizar la regresión del equilibrio líquido-líquido en ASPEN PLUS.

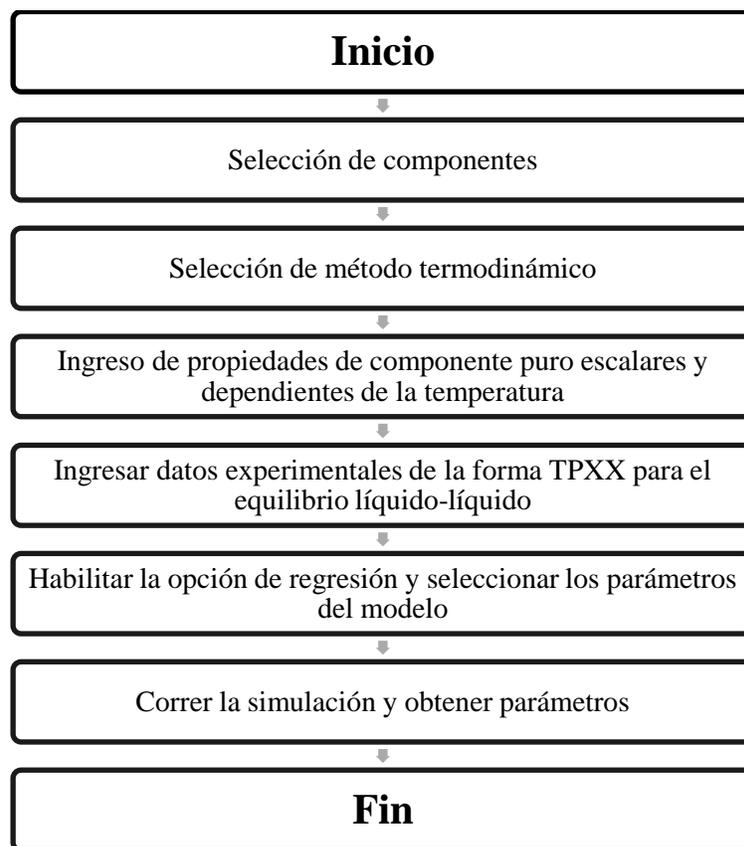


Figura 4.3: Algoritmo para la determinación de parámetros en ASPEN PLUS

4.5. Análisis de datos y reporte de resultados

En este trabajo se muestran los parámetros estimados para cada sistema usando los diferentes modelos termodinámicos en el capítulo de resultados y análisis. Además, se muestran las desviaciones de los datos experimentales y mediante graficas se comparan los datos estimados con los datos experimentales.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el Anexo B se muestran los códigos desarrollados en m-OCTAVE para la determinación de los parámetros de grupo del Modelo ASOG y de interacción binaria de los modelos NRTL y UNIQUAC respectivamente de acuerdo a la metodología mostrada en la sección 4.3.

5.1. Parámetros estimados con ASOG

En la Tabla 5.1 se muestran los parámetros v_{ki} y v_i^{FH} del modelo ASOG descritos en la sección 2.5.2.1 para cada componente estudiado en este trabajo

Tabla 5.1 Los valores de v_{ki} y v_i^{FH} para cada componente.

N°	Componente	v_{ki}					v_i^{FH}
		CH ₂	ArCH	CyCH	Imid	SO ₄	
1	Hexano	6	0	0	0	0	6
2	Heptano	7	0	0	0	0	7
3	Octano	8	0	0	0	0	8
4	Nonano	9	0	0	0	0	9
5	Ciclo hexano	0	0	6	0	0	6
6	Ciclo octano	0	0	8	0	0	8
7	Metil ciclo hexano	1	0	6	0	0	7
8	Tolueno	1	6	0	0	0	7
9	Benceno	0	6	0	0	0	6
10	[EMIM][ESO ₄]	5	0	0	5	5	15
11	[Bmin][mSO ₄]	6	0	0	5	5	16

La Tabla 5.2 se muestran los parámetros de grupo $m_{k/l}$ y $n_{k/l}$ para los pares de grupo ArCH/imid, ArCH/CYCH, CH₂/Imid, CH₂/CyCH, CH₂/ArCH e imid/CYCH que han sido estimados por Robles et al [80] y Tochigi et al [39].

Tabla 5.2 Parámetros usados de grupo ASOG en este trabajo.

Gropo k	Grupo l	$m_{k/l}$	$m_{l/k}$	$n_{k/l}$	$n_{l/k}$
ArCH	Imid	-0,9517	3,4086	-8,1351	11,133
ArCH	CyCH	-0,3288	0,5301	156,3	-251
CH ₂	Imid	-2,3117	3,6123	33,103	-29,013
CH ₂	CyCH	0,153	-0,1842	2,1	0,3
CH ₂	ArCH	-0,7457	0,7297	146	-176,8
Imid	CyCH	-196,36	-1,2254	-0,955	1,0133

En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros de grupo ASOG estimados en este trabajo con la función objetivo realizada en m-OCTAVE

Tabla 5.3 Parámetros de interacción de grupo estimados.

Group k	Group l	$m_{k/l}$	$m_{l/k}$	$n_{k/l}$	$n_{l/k}$
CH2	SO4	-0,5886	2,2108	0,9953	-0,0009
ArCH	SO4	-0,0658	3,4921	0,5561	2,2734
CyCH	SO4	0,0486	1,0850	2,0349	1,6463
Imid	SO4	5,9986	4,1231	1,1986	1,5804

La Figura 5.1 muestra la comparación de los valores experimentales de los 26 sistemas y todos los componentes con el modelo ASOG, en la cual se observa que el modelo predice satisfactoriamente el conjunto de datos de los sistemas.

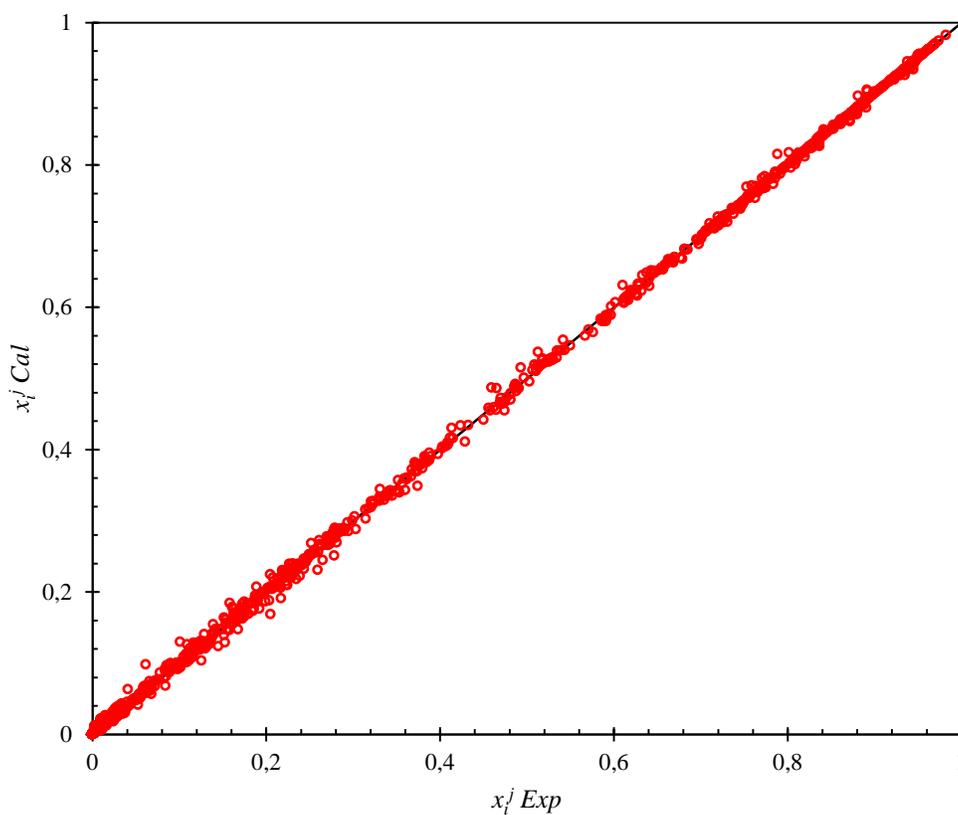


Figura 5.1 Fracciones molares experimentales vs calculadas para los 26 sistemas y todos componentes con el método ASOG. Fuente Autor.

5.2. Parámetros estimados con NRTL

En la Tabla 5.4 se muestran los parámetros binarios $\tau_{ij} = a_{ij}$ de la Ecuación (2.10) de la Sección 2.5.1.1 estimados con el modelo NRTL, mediante el código desarrollado en m-OCTAVE. el parámetro α_{ij} fue fijado como 0.1 para cada sistema.

Tabla 5.4 Parámetros de interacción binaria modelo NRTL para cada sistema.

N°	a_{ij}						α_{ij}
	1-2	1-3	2-3	2-1	3-1	3-2	
1	-0,6584	8,3530	5,9910	0,9296	1,3886	-2,5321	0,1
2	-2,2331	13,3928	1,9687	6,4661	15,3583	0,9618	0,1
3	-0,2878	36,1507	7,7957	0,5439	2,4912	-2,8401	0,1
4	1,0574	9,5438	7,8394	-0,5461	1,2511	-2,1205	0,1
5	1,0574	9,5438	7,8394	-0,5461	1,2511	-2,1205	0,1
6	-3,1767	9,4190	7,9029	5,2574	-0,3631	-2,1325	0,1
7	-0,0224	10,2450	9,2074	-0,1471	-0,2218	-3,2523	0,1
8	-1,1214	18,1927	8,0141	1,6130	1,2739	-2,9192	0,1
9	-1,4822	18,0376	7,3573	2,1851	1,3566	-2,7415	0,1
10	-1,2295	22,7866	8,3408	1,6740	2,2239	-2,1811	0,1
11	2,2377	4,8415	11,7762	-1,7881	2,3598	-2,2685	0,1
12	3,6670	7,5023	9,7545	-2,7267	2,5998	-2,3698	0,1
13	-2,8004	13,5400	10,2589	3,2066	32,3671	-2,3773	0,1
14	-1,1650	8,5986	8,9614	1,4511	-0,2928	-2,6788	0,1
15	-0,3033	9,6130	8,1493	0,4392	0,1701	-2,5272	0,1
16	-0,7716	7,5719	10,8726	0,7984	0,6093	-2,8773	0,1
17	-2,7409	5,9562	10,5687	3,7320	1,7044	-3,6132	0,1
18	-1,9047	9,9706	6,4155	4,0479	1,1141	-2,0945	0,1
19	-1,4950	15,1259	4,9290	2,9712	1,3766	-1,5982	0,1
20	-2,2014	12,2981	5,5732	3,6591	0,9388	-2,5506	0,1
21	-0,7687	20,1029	5,4418	1,6188	1,5128	-2,4119	0,1
22	-2,7904	6,8320	11,8106	5,9994	0,3886	-3,1333	0,1
23	-2,6100	72,2077	10,5210	3,3531	4,5379	-3,4653	0,1
24	-2,8330	4,2025	9,5822	4,1885	2,5035	-3,2248	0,1
25	0,7578	9,3696	10,6850	-1,1481	2,4777	-3,5067	0,1
26	-2,4830	28,6484	8,1157	3,5361	4,5195	-2,9848	0,1

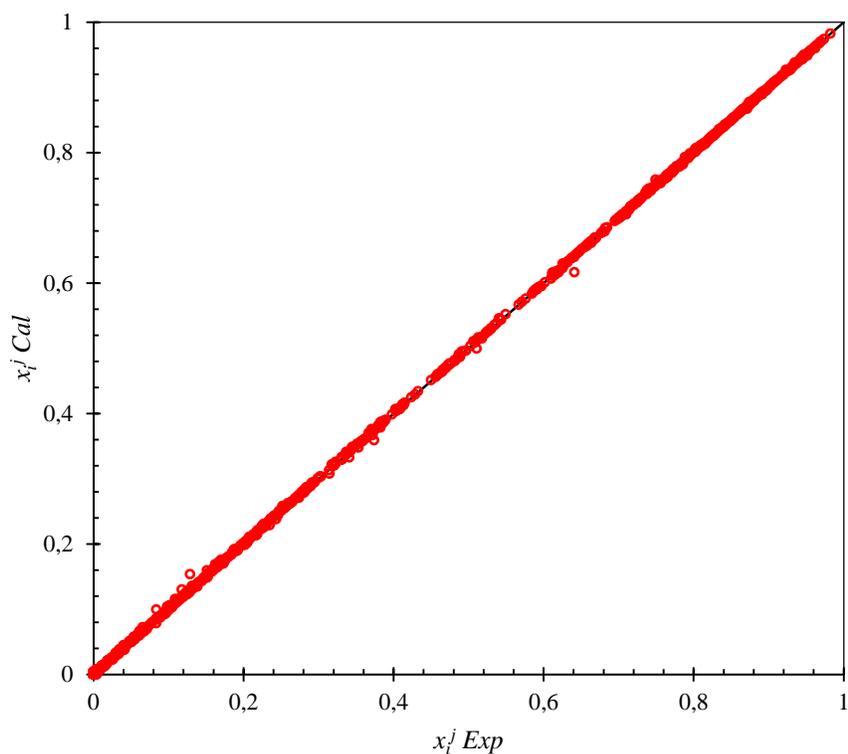


Figura 5.2 datos experimentales vs calculados para los 26 sistemas con el modelo NRTL en M-OCTAVE.
Fuente Autor.

En la Figura 5.2 se comparan los datos de cada componente en cada fase para los 26 sistemas trabajados. Como se observa los datos presentan desviaciones muy pequeñas entre los experimentales y los calculados mediante el modelo. Debido a esto se puede afirmar que los parámetros estimados con el software M-OCTAVE presiden satisfactoriamente el equilibrio líquido-líquido.

En la Tabla 5.6 se muestran los parámetros binarios $\tau_{ij} = a_{ij}$ de la Ecuación (2.10) descritos en la sección estimados con el modelo NRTL mediante el simulador ASPEN PLUS. donde el parámetro α_{ij} fue fijado como 0.1 para cada sistema.

En la determinación de parámetros en ASPEN se requirió incluir propiedades escalares tales como presión crítica (P_c), Temperatura Crítica (T_c), Temperatura de ebullición normal (T_b) factor acéntrico (ω), peso molecular (PM) para los líquidos iónicos los cuales se tomaron del trabajo de (Valderrama & Rojas,2009) [81].

Tabla 5.5 Parámetros de interacción binaria modelo NRTL modelados con ASPEN PLUS para cada sistema.

N°	a_{ij}						α_{ij}
	1-2	1-3	2-3	2-1	3-1	3-2	
1	2,0022	8,0018	86,2758	-0,4822	1,3906	1,9211	0,1
2	0,1238	7,7474	17,2459	-2,2792	2,2946	-4,0468	0,1
3	0,1743	9,8870	13,3141	-0,0380	-0,5420	-3,2093	0,1
4	-2,7463	8,2179	12,0493	5,7841	1,1193	-2,0720	0,1
5	-2,7997	7,7089	11,9814	6,3881	1,7494	-1,8055	0,1
6	-3,2330	9,7005	12,4348	5,5654	-0,4745	-2,3730	0,1
7	-3,2330	9,7005	12,4348	5,5654	-0,4745	-2,3730	0,1
8	-0,2642	8,8070	13,6709	0,1271	0,6001	-3,3299	0,1
9	1,7662	8,9517	14,5462	-2,0703	0,9120	-3,5427	0,1
10	-2,9988	8,3399	12,0810	4,4040	0,9145	-2,3802	0,1
11	-3,1426	8,1339	11,8879	5,5932	1,1927	-2,1031	0,1
12	1,3284	7,9358	13,0802	-1,4797	2,1820	-2,4498	0,1
13	0,4395	7,8391	12,7998	-0,2904	2,0309	-2,3885	0,1
14	-1,8405	9,6934	12,4811	2,7558	-0,4537	-2,6562	0,1
15	-1,7672	9,1882	12,3529	2,7558	0,0473	-2,5357	0,1
16	-1,8785	8,8536	12,5181	2,7558	0,3953	-2,6756	0,1
17	-0,4554	8,0115	18,2060	-0,5850	1,4758	-3,7184	0,1
18	0,2453	8,2014	17,2236	-0,9148	1,2634	-3,3469	0,1
19	-1,6229	8,3593	12,8369	11,4797	0,8835	-0,7606	0,1
20	-0,7397	8,4080	18,6954	-1,1182	0,9728	-4,4897	0,1
21	-0,7460	8,8915	14,9889	80,0000	0,3685	-4,0924	0,1
22	-0,3137	9,0874	15,2199	80,0000	0,1698	-3,8038	0,1
23	-1,7046	8,4595	13,9363	1,3171	0,8495	-3,6349	0,1
24	0,0739	8,2233	15,2558	-0,9161	1,4152	-3,6750	0,1
25	-1,2624	7,5411	14,4395	0,1668	2,3862	-3,8044	0,1
26	-1,3321	7,3143	14,5389	0,3447	2,7985	-3,7748	0,1

En la Figura 5.3 se muestra la comparación de los datos las fracciones molares de los 26 sistemas modelados con NRTL en ASPEN PLUS. En la cual se puede apreciar que gran parte de los datos se ajustan satisfactoriamente con los parámetros estimados, los cuales se encuentran en la Tabla 5.5. sin embargo, los datos presentan mayores desviaciones a los mostrados en la Figura 5.2 que fueron estimados con el mismo modelo termodinámico y m-OCTAVE.

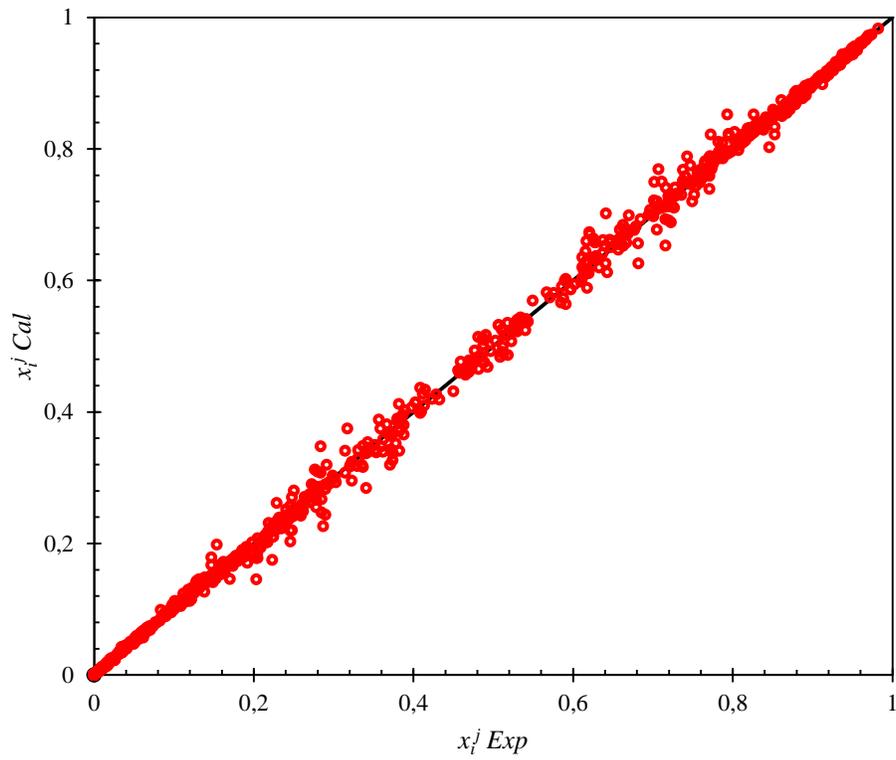


Figura 5.3 Comparación de las fracciones molares experimentales vs calculadas para los 26 sistemas. Fuente Autor.

5.3. Parámetros estimados con UNIQUAC.

En la Tabla 5.6 se muestran los parámetros estimados con el modelo UNIQUAC mediante M-OCTAVE

Tabla 5.6 Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC.

N°	$\Delta\mu_{ij} \text{ kJ}/(\text{mol } k)$					
	1-2	1-3	2-3	2-1	3-1	3-2
1	-3,6056	-8,3141	-0,7487	2,0316	-1,0026	-0,5601
2	0,4331	-16,4201	0,1304	-5,7186	-1,2405	-3,6464
3	0,2028	-2,7179	-3,0098	-0,6718	-1,1692	0,3429
4	-1,7469	-7,6182	-2,2660	0,9879	-0,8884	-0,0875
5	-2,0711	-10,2149	0,5177	1,0474	-8,6281	-2,6485
6	2,1060	-5,8337	-20,8510	-4,7065	-0,4516	1,0885
7	0,0131	-5,5336	-6,1609	-0,1968	-0,6074	1,0947
8	-1,0263	-14,4237	-3,7215	0,4681	-0,4532	0,6306
9	-0,8792	-31,5291	-1,6304	0,2185	-0,1187	-0,2786
10	1,0039	-1,3392	-2,1984	-1,6632	-2,0467	-0,1298
11	0,0037	-2,7452	-2,6431	-0,3406	-1,1546	-0,0175
12	0,3969	-6,5151	-1,8005	-0,7311	-0,5372	-0,3265
13	-0,6153	-3,7601	-0,9170	0,4005	-30,2515	-0,9219
14	0,4148	-10,5516	-4,4565	-0,8766	0,0853	1,3587
15	0,1183	-11,4248	-2,3910	-0,5179	0,2036	0,7534
16	-0,0236	-22,5895	-4,5183	-0,4310	0,3969	1,3542
17	-1,0542	-6,8858	-0,0572	0,2546	-0,8951	-0,7922
18	-0,0571	-95,4802	-0,4921	-1,1019	-0,5900	-0,7852
19	0,0599	-3,1685	-1,8919	-0,7171	-1,3552	0,2733
20	0,8545	-55,9331	-1,5639	-2,0840	-0,3480	0,5114
21	-0,3315	-4,6639	-1,0355	-0,5578	-0,6141	0,0491
22	-0,6723	-18,7278	-1,2071	-0,6177	-0,0382	-0,0904
23	-0,0562	-25,0418	-4,2203	-0,3126	-0,5035	0,7853
24	-0,4622	-3,3838	-2,4552	-0,0444	-0,9975	0,1796
25	0,1219	-3,7040	-2,4504	-0,5911	-1,0114	0,1758
26	-0,8223	-4,8396	-1,0837	0,1509	-5,9393	-0,6917

En la Tabla 5.7 se muestran los parámetros de estructura molecular r y q del modelo termodinámico UNIQUAC para cada componente usado en este trabajo. los cuales fueron tomados de los trabajo de Santiago Et al:[34], [35]

Tabla 5.7 Parámetros r y q de cada componente Fuente:[34]

Solvente	r	q
Hexano	4,5000	3,856
Heptano	5,1740	4,396
Octano	5,8490	4,936
Nonano	6,5230	5,476
Ciclohexano	4,0464	3,240
Ciclooctano	5,395	4,320
Metilciclohexano	4,720	3,7760
Benceno	3,1880	2,400
Tolueno	3,9228	2,968
[emim][EtSO ₄]	8,3927	6,626
[bmim][MeSO ₄]	8,9208	7,090

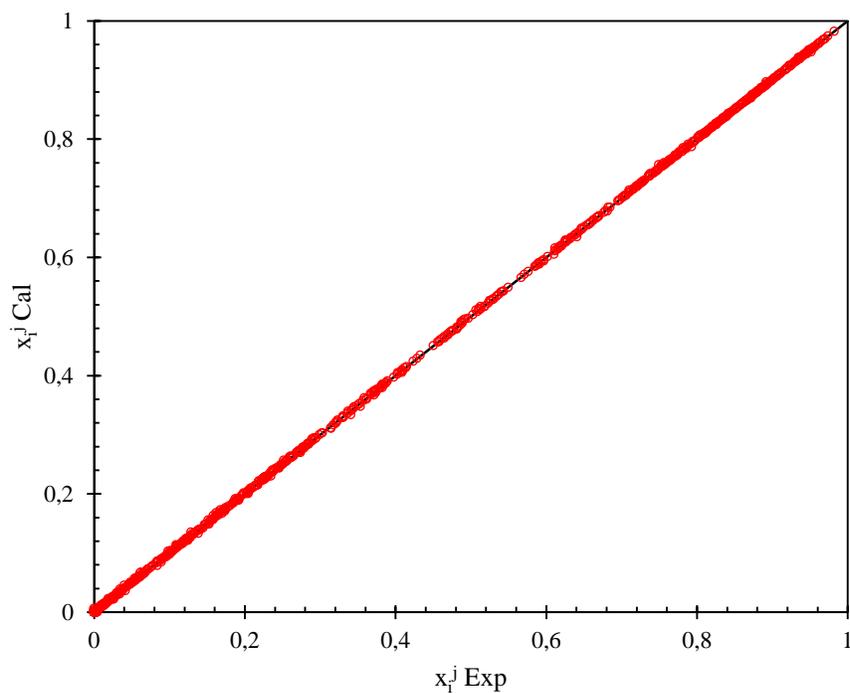


Figura 5.4 datos experimentales vs calculados para los 26 sistemas con el modelo UNIQUAC en M-OCTAVE Fuente Autor.

En la Figura 5.4 se muestra la comparación de los datos de las fracciones molares experimentales vs calculados estimados con UNIQUAC en m-OCTAVE. En la cual se puede apreciar que los parámetros de la Tabla 5.5 ajustan satisfactoriamente los datos

En la Tabla 5.8 se muestran los parámetros de $\Delta\mu_{ij}$ para todos los sistemas modelados con UNIQUAC usando ASPEN PLUS

Tabla 5.8 Parametros $\Delta\mu_{ij}$ del modelo UNIQUAC estimados con ASPEN PLUS, Fuente Autor

N°	$\Delta\mu_{ij} \text{ kJ}/(\text{mol } k)$					
	1-2	1-3	2-3	2-1	3-1	3-2
1	0,1043	-2,5905	-40,7445	-0,3169	-1,5338	1,3923
2	2,3594	-2,5893	-4,8912	-184,3655	-1,4295	0,5362
3	0,8970	-3,0955	-5,0547	-1,5036	-0,9550	0,8869
4	1,3983	-2,6012	-4,6727	-3,3837	-1,4893	0,4536
5	1,5779	-2,6047	-4,8565	-5,6536	-1,3961	0,1225
6	0,5488	-3,1051	-4,7326	-0,9358	-0,9647	0,6831
7	1,1997	-2,8553	-5,0202	-1,6384	-1,1064	1,0137
8	1,1380	-2,6419	-4,9222	-2,3923	-1,4775	0,8026
9	0,3651	-3,0373	-4,9233	-1,2268	-0,7526	0,7127
10	1,4903	-2,5773	-4,4914	-2,1430	-1,2965	0,6233
11	1,4482	-2,7731	-4,3791	-2,6752	-0,9824	0,4192
12	-0,0835	-2,7523	-4,8287	-0,1549	-1,0523	0,6056
13	-0,2898	-3,0390	-4,8418	-0,1362	-0,6312	0,5990
14	1,2251	-2,3713	-4,2460	-2,0623	-1,2621	0,7870
15	1,0940	-2,3038	-4,2238	-1,9558	-1,2936	0,7396
16	1,0174	-2,5559	-4,3242	-1,7201	-0,8579	0,8179
17	0,4578	-2,4141	-29,8492	-0,9948	-1,6059	1,3699
18	0,2711	-2,6249	-9,2681	-0,7534	-1,5271	1,1851
19	-0,0843	-2,8152	-12,2799	-0,0926	-1,5062	1,2687
20	No fue posible realizar la minimización					
21	0,4439	-2,4156	-7,7901	-1,1763	-1,3438	1,3452
22	0,0871	-2,6489	-7,6510	-1,2618	-1,2261	1,1042
23	1,5764	-2,5859	-5,2223	-3,6611	-1,2680	0,7999
24	1,0402	-2,7279	-5,5552	-75,9412	-0,9967	-0,1624
25	0,7836	-2,6342	-5,2899	-1,0421	-1,1680	1,0579
26	0,2830	-2,7547	-5,4154	0,2830	-2,7547	-5,4154

Los valores determinados difieren a los encontrados con m-OCTAVE debido a que difieren en el método solución. Además, no tienen el mismo grado de ajuste. En la Figura 5.5 se observa la comparación de los datos de las fracciones molares experimentales vs calculadas en las dos fases modeladas con ASPEN PLUS. como se observa los datos se ajustan satisfactoriamente con una desviación mayor a la presentada en la Figura 5.4 los cuales fueron modelados con UNIQUAC usando m-OCTAVE.

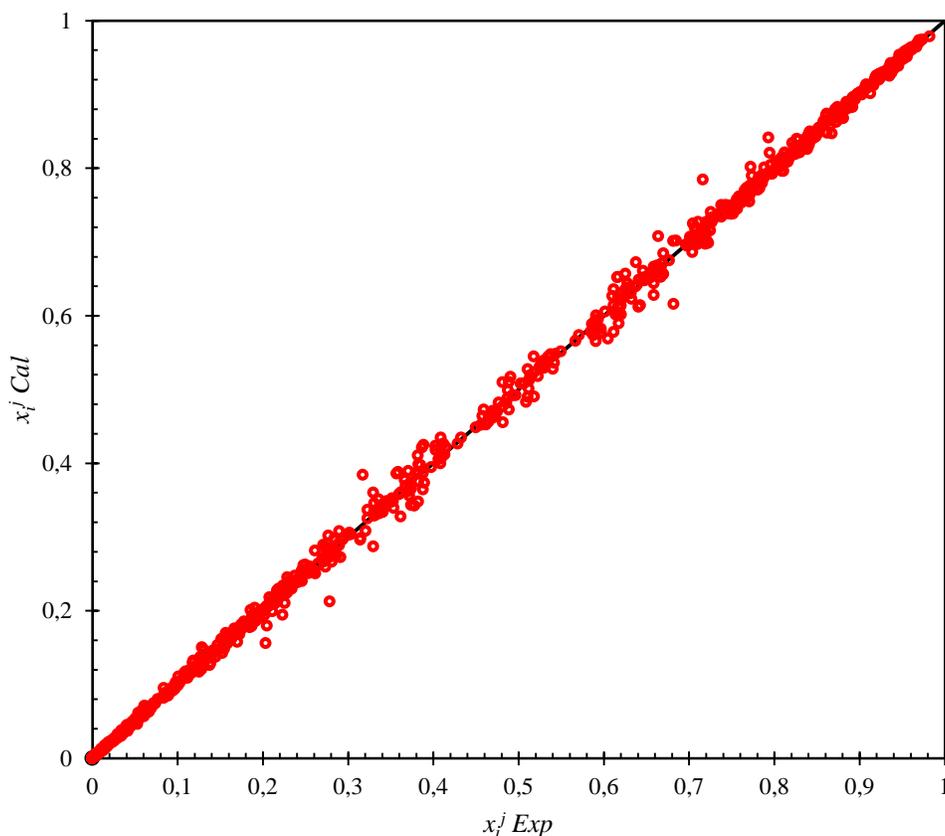


Figura 5.5 Datos de fracciones molares experimentales vs calculadas para todos los sistemas usando ASPEN PLUS Fuente: Autor.

5.4.Comparación de modelos

Con el fin de tener una mejor apreciación del grado de ajuste se determinó la desviación media *rms*, para cada sistema y modelo termodinámico utilizado tanto para los ajustes realizados con m-OCTAVE y para los realizados ASPEN tal como se muestran en la Tabla 5.9 y la

Tabla 5.9 Comparación de la desviación cuadrática media *rms* del modelo ASOG con NRTL y UNIQUAC.

N°	Sistema	T	% <i>rms</i>				
			NRTL M-OCTAVE	NRTL ASPEN	UNIQUAC M-OCTAVE	UNIQUAC ASPEN	ASOG
1	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,205	0,264	0,117	0,5669	0,478
2	Heptano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,257	1,860	0,181	2,1732	1,331
3	Ciclo Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,284	1,815	0,294	0,8445	0,566
4	Hexano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,223	1,618	0,192	1,1890	0,694
5	Heptano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,223	1,668	0,301	1,5137	0,608
6	Ciclo Hexano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	308,15	0,255	1,149	0,244	0,7182	1,037
7	Ciclo Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,117	1,149	0,123	0,8108	0,346
8	Metil Ciclohexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,059	1,249	0,054	0,5347	0,208
9	Ciclo Octano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,137	1,247	0,081	0,8942	0,371
10	Hexano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,068	0,690	0,127	1,1275	0,427
11	Heptano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,188	0,675	0,088	0,3791	0,258
12	Octano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,100	1,057	0,044	0,8475	0,506
13	Nonano + Tolueno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,198	0,911	0,198	0,8616	0,615
14	Ciclohexano + Tolueno + [Bmim][Mso ₄]	298,15	0,094	0,790	0,042	0,2405	0,482
15	Metilciclohexano + Tolueno + [Bmim][Mso ₄]	298,15	0,110	1,702	0,055	0,7318	0,112
16	Ciclo Octano + Tolueno + [Bmim][Mso ₄]	298,15	0,080	0,950	0,071	0,4073	0,228
17	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,2	0,115	0,261	0,074	0,1518	0,785
18	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	313,2	0,043	0,247	0,040	0,1287	0,269
19	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	328,2	0,033	0,605	0,035	0,1377	0,836
20	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	298,2	0,053	0,597	0,050	-	0,734

Tabla 5.9 Continuación.

N°	Sistema	T [K]	% rms				
			NRTL m- OCTAVE	NRTL ASPEN	UNIQUAC m- OCTAVE	UNIQUAC ASPEN	ASOG
21	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	313,2	0,105	0,676	0,123	0,2283	0,447
22	Hexano + Benceno + [Bmim][MSO ₄]	328,2	0,117	0,791	0,067	0,1313	0,347
23	Hexano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,050	0,791	0,064	0,5931	0,282
24	Heptano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,179	1,396	0,061	0,9628	0,244
25	Octano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,157	0,729	0,117	0,9573	0,512
26	Nonano + Benceno + [Emim][EtSO ₄]	298,15	0,062	0,850	0,118	0,6355	0,430

El modelo NRTL ajusta satisfactoriamente los datos en los dos casos, sin embargo, el modelado realizado con m-OCTAVE es más preciso al realizado con ASPEN PLUS V8.8. El modelo UNIQUAC demuestra ser el más apropiado para el modelado de los sistemas tratados en este trabajo, debido a que es el que presenta menor desviación *rms*. Finalmente, el modelo ASOG modelado en m-OCTAVE ajusta satisfactoriamente los datos y es bastante preciso a pesar de su naturaleza intrínseca.

En las Figuras (0.1), (0.2), (0.3), (0.4) y (0.5) del Anexo A se muestran los diagramas triangulares con las comparaciones de los datos experimentales y los calculados con los modelos ASOG, UNIQUAC y NRTL de los sistemas 1,6,8,9,22 descritos en la sección 4.2 respectivamente mostrados en la Tabla 4.2 donde se puede apreciar que todos los modelos se ajustan satisfactoriamente a los datos experimentales, sin embargo los parámetros estimados con ASPEN PLUS son menos precisos para la determinación del equilibrio.

En la Figura 5.6 se puede evidenciar que el modelo UNIQUAC representa mejor el equilibrio líquido-líquido que el modelo NRTL independientemente del método utilizado para la estimación de los parámetros de interacción binaria.

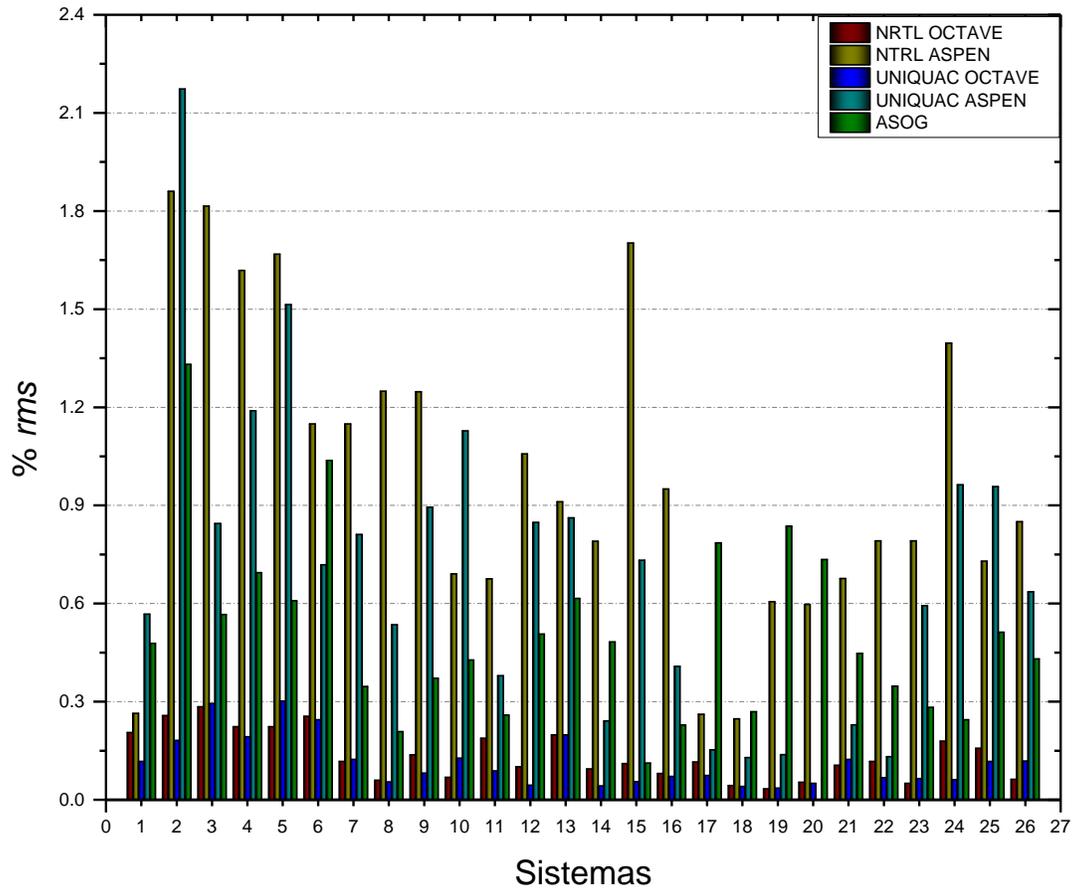


Figura 5.6 Desviación *rms* para cada sistema con los modelos NRTL, UNIQUAC y ASOG. Fuente Autor
 Los valores de NRTL modelados con m-OCTAVE difieren a los estimados por ASPEN PLUS debido a que se pueden presentar múltiples soluciones en la optimización y a la resolución del método de optimización, además, los métodos de minimización no garantizan obtener un mínimo local ni un mínimo global debido si se cumple alguna de las restricciones o alcanza el máximo de iteraciones.

6. CONCLUSIONES

Se desarrollaron los códigos en m-Octave para estimar los parámetros de grupo del modelo ASOG y de interacción binaria de los modelos UNIQUAC y NRTL mediante la minimización con el método *Nelder & Mead Simplex*

En este trabajo, se determinaron los nuevos parámetros de grupo ASOG independientes de la temperatura para los pares de grupos CH₂/SO₄, ArCH/SO₄, CYCH/SO₄, Imid/SO₄ a partir de 26 sistemas ternarios compuestos por hidrocarburos alifáticos + hidrocarburos aromáticos y líquidos iónicos, El total de 217 líneas de reparto ajustadas, Las desviaciones absolutas medias son siempre menores a 1,4 y la desviación media promedio de 0.51 ± 0.28 . concluyendo que el modelo ASOG se ajusta con precisión a los sistemas tratados.

Se estimaron los parámetros de interacción binaria con el modelo NRTL de los 26 sistemas ternarios de hidrocarburos y líquidos iónicos en m-OCTAVE y ASPEN PLUS, encontrando que poseen desviaciones *rms* siempre menores a 0,3 y 1,7 % respectivamente y desviaciones medias en promedio de $0,15 \pm 0,13$ y $0,96 \pm 0,5\%$, determinando que el software m-OCTAVE encontró parámetros que representan de forma más precisa el equilibrio de los sistemas tratados. igualmente se estimaron los parámetros para el modelo UNIQUAC encontrando que presentan desviaciones *rms* inferiores a 0.3 y 2.3 para m-OCTAVE y ASPEN PLUS respectivamente y desviaciones medias *rms* en promedio en el orden de $0,11 \pm 0,08$ % para m-OCTAVE y $0,71 \pm 0,47$ % para ASPEN PLUS.

Todos los modelos ajustan satisfactoriamente los sistemas de equilibrio termodinámico sin importar el método de solución utilizado debido a que presentaron desviaciones inferiores al 2.3% para todos los sistemas modelos utilizados.

Se estimaron 306 nuevos parámetros e interacción de binaria para el modelo UNIQUAC y 312 parámetros de interacción binaria del modelo NRTL que pueden servir para modelar y/o simular el equilibrio líquido-líquido de los sistemas.

7. RECOMENDACIONES

Determinar nuevos parámetros para los métodos NRTL y UNIQUAC para el modelado del comportamiento del equilibrio líquido-líquido en sistemas con líquidos iónicos ya que han demostrado ser precisos en la determinación del equilibrio.

Ampliar la base de datos de los parámetros independientes de la temperatura del modelo termodinámico ASOG para sistemas que contienen líquidos iónicos, ya que este presenta resultados aceptables y puede ser usado con fines predictivos en sistemas multicomponente.

Utilizar el software m-OCTAVE para la determinación de parámetros termodinámicos de sistemas termodinámicos complejos ya que tiene un lenguaje de alto nivel basado en matrices y compatible con m-OCTAVE y tiene herramientas de optimización que facilitan la obtención de parámetros.

Usar el software ASPEN PLUS para el diseño conceptual de equipos de extracción líquido-líquido usando sistemas con líquidos iónicos determinar la factibilidad económica en posibles aplicaciones industriales

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. L. Vekariya, “A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations,” *J. Mol. Liq.*, vol. 227, pp. 44–60, 2017.
- [2] K. N. Marsh, J. Boxall, and R. Lichtenthaler, “Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 219, no. 1, pp. 93–98, 2004.
- [3] Juergen-gmehling, “Thermodynamic Models.” [Online]. Available: <http://www.uni-oldenburg.de/juergen-gmehling/research/thermodynamics-models/>. [Accessed: 18-Feb-2018].
- [4] G. Wytze Meindersma, A. Podt, and A. B. de Haan, “Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 59–70, 2005.
- [5] G. W. Meindersma and A. B. de Haan, “Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 745–752, no. 7, 2008.
- [6] J. H. Gary, G. E. Handwerk, and M. J. Kaiser, *Petroleum refining: technology and economics*. CRC press, 2007.
- [7] M. Larriba, P. Navarro, J. García, and F. Rodríguez, “Liquid–liquid extraction of toluene from n-heptane by {[emim][TCM] + [emim][DCA]} binary ionic liquid mixtures,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 364, pp. 48–54, Feb. 2014.
- [8] S. H. Ali, H. M. S. Lababidi, S. Q. Merchant, and M. A. Fahim, “Extraction of aromatics from naphtha reformat using propylene carbonate,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 214, no. 1, pp. 25–38, 2003.
- [9] U. Domańska, A. Pobudkowska, and M. Królikowski, “Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using ammonium ionic liquid C₂N₂F₂ at T = 298.15 K,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 259, no. 2, pp. 173–179, Oct. 2007.
- [10] S. K. Shukla, S. Pandey, and S. Pandey, “Applications of ionic liquids in biphasic separation: Aqueous biphasic systems and liquid–liquid equilibria,” *J. Chromatogr. A*, 2017.

- [11] M. D. Martinez Reina, E. Amado González, and Y. M. Muñoz, “Study of Liquid-Liquid Equilibria of Toluene + (Hexane, Heptane, or Cyclohexane) with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate at 308.15 K,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 85, no. 10, pp. 1138–1144, 2012.
- [12] I. Domínguez, N. Calvar, E. Gómez, and Á. Domínguez, “Separation of toluene from cyclic hydrocarbons using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquid at T = 298.15 K and atmospheric pressure,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 5, pp. 705–710, May 2011.
- [13] E. J. González, N. Calvar, I. Domínguez, and Á. Domínguez, “Extraction of toluene from aliphatic compounds using an ionic liquid as solvent: Influence of the alkane on the (liquid + liquid) equilibrium,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 4, pp. 562–568, Apr. 2011.
- [14] P. A. Robles Vásquez, “Modelado del equilibrio líquido-líquido de sistemas que contienen líquidos iónicos usando el método ASOG,” Universidad de antofagasta, 2012.
- [15] P. A. Robles, J. W. Morales, and L. A. Cisternas, “Modeling of liquid-liquid equilibrium for binary and ternary systems containing ionic liquids with the hexafluorophosphate anion using the ASOG method,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 429, pp. 119–126, 2016.
- [16] P. A. Robles and L. A. Cisternas, “Prediction of (liquid + liquid) equilibrium for binary and ternary systems containing ionic liquids with the bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] imide anion using the ASOG method,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 90, pp. 1–7, 2015.
- [17] L. D. Simoni, Y. Lin, J. F. Brennecke, and M. A. Stadtherr, “Modeling liquid– liquid equilibrium of ionic liquid systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 256–272, 2008.
- [18] “Scopus,” 2018. [Online]. Available: www.scopus.com. [Accessed: 20-Feb-2018].
- [19] S. L. I. Toh, J. McFarlane, C. Tsouris, D. W. DePaoli, H. Luo, and S. Dai, “Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid–Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 24, no. 1, pp. 33–56, Mar. 2006.
- [20] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, “Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid-liquid extraction,” *Chem. Commun.*, no. 16, pp. 1765–1766, 1998.

- [21] T. Welton, "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 8, pp. 2071–2084, Aug. 1999.
- [22] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, and A. B. de Haan, "Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 59–70, 2005.
- [23] G. W. Meindersma and A. B. de Haan, "Conceptual process design for aromatic/aliphatic separation with ionic liquids," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 86, no. 7, pp. 745–752, 2008.
- [24] P. D. Robert A. Meyers, "UOP SULFOLANE PROCESS," *Handbook of Petroleum Refining Processes, Fourth Edition*. McGraw Hill Professional, Access Engineering, 2016.
- [25] J. P. G. Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes," *J. Memb. Sci.*, vol. 169, no. 2, pp. 159–174, 2000.
- [26] H. C. V. N. J. M. Smith M. M. Abbott and M. M. Abbott, "Introducción a la termodinámica en ingeniería química." México: McGrawHill, 2007.
- [27] G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, Jan. 1964.
- [28] H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, Jan. 1968.
- [29] A. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, "Group- contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 21, no. 6, pp. 1086–1099, 1975.
- [30] K. Tochigi and K. Kojima, "Prediction of liquid-liquid equilibria by an analytical solutions of group," *J. Chem. Eng. JAPAN*, vol. 10, no. 1, pp. 61–63, 1977.
- [31] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, 1975.
- [32] J. J. Scheepers, "Influence of temperature and intermolecular forces on volatile organic compounds-ester interactions," University of Johannesburg, 2014.
- [33] Z. Li, K. H. Smith, K. A. Mumford, Y. Wang, and G. W. Stevens, "Regression of NRTL parameters from ternary liquid–liquid equilibria using particle swarm optimization and

- discussions,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 398, pp. 36–45, 2015.
- [34] R. S. Santiago, G. R. Santos, and M. Aznar, “UNIQUAC correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach. Part II,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 293, no. 1, pp. 66–72, 2010.
- [35] R. S. Santiago, G. R. Santos, and M. Aznar, “UNIQUAC correlation of liquid – liquid equilibrium in systems involving ionic liquids : The DFT – PCM approach,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 278, pp. 54–61, 2009.
- [36] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler, and E. G. de Azevedo, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3rd ed. Madrid: Prentice Hall, 2000.
- [37] D. Constantinescu and J. Gmehling, “The UNIFAC Consortium Dortmund Data Bank Software & Separation Technology.” .
- [38] J. Gmehling, “Present status and potential of group contribution methods for process development,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 41, no. 6, pp. 731–747, 2009.
- [39] K. Tochigi, M. Hiraga, and K. Kojima, “Prediction of Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems by the ASOG Method,” *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 13, no. 2, pp. 159–162, 1980.
- [40] R. Treybal, *Operaciones con transferencia de masa*. Mc Graw-Hill, Mexico, 1978.
- [41] W. L. McCabe, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Mexico: Mc Graw Hill, 2007.
- [42] F. M. Houry, *Multistage separation processes*. CRC Press, 2004.
- [43] K. I. M. Al-Malah, *Aspen Plus: Chemical Engineering Applications*. John Wiley & Sons, 2016.
- [44] S. I. Sandler, *Using Aspen Plus in thermodynamics instruction: a step-by-step guide*. John Wiley & Sons, 2015.
- [45] U. Domańska, A. Wiśniewska, Z. Dąbrowski, and M. Więckowski, “Evaluation and correlation of separation heptane/ethanol with ionic liquids. Ternary liquid-liquid phase equilibrium data,” *J. Mol. Liq.*, vol. 255, pp. 504–512, 2018.
- [46] M. Karpińska, M. Wlazło, and U. Domańska, “Investigation on the ethylbenzene/styrene separation efficiency with ionic liquids in liquid–liquid extraction,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 128, pp. 214–220, 2017.

- [47] A. Cháfer, J. de la Torre, J. B. Montón, and E. Lladosa, “Experimental Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria Data for a System of Water + Ethanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate at Different Temperatures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 2, pp. 773–779, 2017.
- [48] A. Cháfer, J. de la Torre, M. P. Cumplido, and J. B. Monton, “Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria at different temperatures in water + 1-propanol + 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide or 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ternary systems,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 429, pp. 76–83, 2016.
- [49] A. R. Ferreira, M. G. Freire, J. C. Ribeiro, F. M. Lopes, J. G. Crespo, and J. A. P. Coutinho, “Overview of the liquid–liquid equilibria of ternary systems composed of ionic liquid and aromatic and aliphatic hydrocarbons, and their modeling by COSMO-RS,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 8, pp. 3483–3507, 2012.
- [50] Y. Zhou *et al.*, “Separation of thioglycolic acid from its aqueous solution by ionic liquids: Ionic liquids selection by the COSMO-SAC model and liquid-liquid phase equilibrium,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 118, pp. 263–273, 2018.
- [51] B. Tamal, V. K. Kishore, and K. Ashok, “Liquid–liquid equilibrium for ionic liquid systems using COSMO- RS: Effect of cation and anion dissociation,” *AIChE J.*, vol. 54, no. 7, pp. 1874–1885, Apr. 2008.
- [52] M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, I. M. Marrucho, and J. A. P. Coutinho, “Evaluation of COSMO-RS for the prediction of LLE and VLE of alcohols+ionic liquids,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 255, no. 2, pp. 167–178, 2007.
- [53] U. Domańska, M. Karpińska, and M. Wlazło, “Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, or dicyanamide-based ionic liquids in the liquid–liquid extraction of hex-1-ene from hexane and cyclohexene from cyclohexane,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 105, pp. 375–384, 2017.
- [54] M. Wlazło, E. I. Alevizou, E. C. Voutsas, and U. Domańska, “Prediction of ionic liquids phase equilibrium with the COSMO-RS model,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 424, pp. 16–31, 2016.
- [55] I. Domínguez, E. J. González, and Á. Domínguez, “Liquid extraction of aromatic / cyclic aliphatic hydrocarbon mixtures using ionic liquids as solvent : Literature review and new

- experimental LLE data,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 125, pp. 207–216, 2014.
- [56] M. Martínez Reina, E. Amado González, and Y. M. Muñoz Muñoz, “Estudio del equilibrio líquido-líquido de benceno+(hexano, heptano y ciclohexano) con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato a 308, 15 k,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 41, no. 1, pp. 89–107, 2012.
- [57] E. Amado Gonzalez and M. D. Martinez Reina, *Equilibrio de fases de mezclas de hidrocarburos y líquidos iónicos de imidazolio*. Universidad de Pamplona, 2014.
- [58] E. J. González, N. Calvar, B. González, and Á. Domínguez, “Liquid Extraction of Benzene from Its Mixtures Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate as a Solvent,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 4931–4936, Nov. 2010.
- [59] E. J. González, N. Calvar, E. Gómez, and Á. Domínguez, “Separation of Benzene from Linear Alkanes (C6–C9) Using 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate at T = 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 3422–3427, Sep. 2010.
- [60] J. García, A. Fernández, J. S. Torrecilla, M. Oliet, and F. Rodríguez, “Liquid–liquid equilibria for {hexane+benzene+1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298.2, 313.2 and 328.2)K,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 282, no. 2, pp. 117–120, 2009.
- [61] J. García, A. Fernández, J. S. Torrecilla, M. Oliet, and F. Rodríguez, “Ternary Liquid–Liquid Equilibria Measurement for Hexane and Benzene with the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Methylsulfate at T = (298.2, 313.2, and 328.2) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 1, pp. 258–261, Jan. 2010.
- [62] M. Larriba, P. Navarro, J. García, and F. Rodríguez, “Liquid–liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA],[bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 7, pp. 2714–2720, 2013.
- [63] M. Karpińska, M. Wlazło, M. Zawadzki, and U. Domańska, “Liquid-liquid separation of hexane/hex-1-ene and cyclohexane/cyclohexene by dicyanamide-based ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 116, no. Supplement C, pp. 299–308, 2018.
- [64] M. Aznar, “Correlation of (liquid + liquid) equilibrium of systems including ionic liquids,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 143–149, 2007.
- [65] I. Domínguez, E. J. González, J. Palomar, and Á. Domínguez, “Phase behavior of ternary

- mixtures {aliphatic hydrocarbon + aromatic hydrocarbon + ionic liquid}: Experimental LLE data and their modeling by COSMO-RS,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 77, pp. 222–229, 2014.
- [66] F. J. Hernández-Fernández, A. P. de los Ríos, D. Gómez, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, and G. Villora, “Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane + an organic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2 ,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 263, no. 2, pp. 190–198, 2008.
- [67] U. Domańska, K. Walczak, and M. Zawadzki, “Separation of sulfur compounds from alkanes with 1-alkylcyanopyridinium-based ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 69, pp. 27–35, 2014.
- [68] A. Cháfer, J. de la Torre, A. Font, and E. Lladosa, “Liquid–Liquid Equilibria of Water + Ethanol + 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ternary System: Measurements and Correlation at Different Temperatures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 8, pp. 2426–2433, 2015.
- [69] A. Chafer, J. De la Torre, E. Lladosa, J. Pla-Franco, and M. P. Cumplido, “Liquid–Liquid Equilibria of the Water + 1-Propanol + 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ternary System: Study of the Ability of Ionic Liquid as a Solvent,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 12, pp. 4006–4012, 2016.
- [70] P. A. Robles Vásquez, T. A. Graber, and M. Aznar, “Prediction of liquid – liquid equilibrium for ternary systems containing ionic liquids with the tetrafluoroborate anion using ASOG,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 296, pp. 154–158, 2010.
- [71] P. A. Robles, T. A. Graber, and M. Aznar, “Prediction by the ASOG method of liquid–liquid equilibrium for binary and ternary systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 287, no. 1, pp. 43–49, 2009.
- [72] R. R. Pinto, “Equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários com Líquidos Iônicos baseados no íon amônio, incluindo a síntese e purificação dos mesmos,” Universidade Estadual de Campinas, 2016.
- [73] Z. Lei, J. Zhang, Q. Li, and B. Chen, “UNIFAC model for ionic liquids,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 5, pp. 2697–2704, 2009.
- [74] G. W. Meindersma, A. J. G. Podt, and A. B. de Haan, “Ternary liquid–liquid equilibria for

- mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 247, no. 1–2, pp. 158–168, 2006.
- [75] J. de Riva, V. R. Ferro, D. Moreno, I. Diaz, and J. Palomar, “Aspen Plus supported conceptual design of the aromatic–aliphatic separation from low aromatic content naphtha using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 146, pp. 29–38, 2016.
- [76] E. Gonzalez and M. Martínez - Reina, “Equilibrio de fase en mezclas de hidrocarburos y líquidos iónicos de imidazolio,” Pamplona, 2014.
- [77] M. Martínez Reina, E. Amado González, and Y. M. Muñoz Muñoz, “Estudio del equilibrio Líquido-líquido de Benceno +(Hexano. Heptano y ciclohexano) con el líquido iónico 1-Etil-3-metilimidazolio Etilsulfato a 308,15K,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 41, no. 1, pp. 89–107, 2012.
- [78] OCTAVE-FORGE, “Manual GNU Octave Version 4.2.1,” 2018. [Online]. Available: <https://octave.sourceforge.io/octave/function/fminsearch.html>. [Accessed: 18-Apr-2018].
- [79] Mathworks, “Documentacion fminsearch.” [Online]. Available: https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/fminsearch.html?s_tid=srchtitle. [Accessed: 18-Apr-2018].
- [80] P. A. Robles, T. A. Graber, and M. Aznar, “Predicción de Equilibrio Líquido-Líquido de Sistemas Binarios y Ternarios conteniendo Líquidos Iónicos usando el Método ASOG,” Universidad de Antofagasta, 2012.
- [81] J. O. Valderrama and R. E. Rojas, “Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 14, pp. 6890–6900, Jul. 2009.