

---

---

Universidad Autónoma Metropolitana  
Unidad Iztapalapa

---

---

“Extracción de aromáticos en  
mezclas de hidrocarburos:  
Experimentos y Simulación”

Tesis que para recibir el título de:

Maestría en Química

presenta:

Miguel Angel Balderas Altamirano

Diciembre 2003

---

---

Asesorado por:

Dr. Arturo Trejo y  
Dr. José R. Alejandro.

---

---

En todos los tiempos hay mucho que aprender.  
Estos, son los tiempos que confunden el capitalismo con un estilo de supervivencia que es vida. La solución parece ser una paradoja.

La realidad no es sino la libre elección de una de las muchas puertas que se abren en toda la mente. La imagen que cada hombre tiene del mundo es y será siempre una construcción mental, a la que no se le puede comprobar otro tipo de existencia. Construimos este mundo en su totalidad, sin darnos cuenta, sólo por qué no sabemos cómo lo hacemos.

Hesse-Schrödinger-Gloseresfeld

La mayor parte de los hombres no tiene que nadar antes de saber. ¡No desean nadar, obviamente! Nacieron para la tierra, no para el agua; han sido creados para la vida, ¡no para pensar!. Evidentemente, y el que piensa, el que hace de pensar lo principal, ése podrá llegar muy lejos en esto, y justamente ése ha confundido la tierra con el agua, y tarde o temprano se ahogará.

El lobo estepario, Herman Hesse

Las descripciones verbales, que solo se pueden definir por medio de otras descripciones verbales, la dan la oportunidad a los seres humanos de convencerse de que saben todo sobre algo que no saben nada.

La era de la manipulación, W.B. Key

Toda la información entre los seres humanos solo se puede intercambiar dentro de un campo de tolerancia para la incertidumbre. Todos los juicios, en especial los científicos, se encuentran al filo del error.

Werner Heisenberg

Una palabra o imagen es simbólica cuando comprende algo más que su significado evidente e inmediato. Es constante nuestro uso de términos simbólicos para representar conceptos que no sabemos definir o entender bien.

El hombre y sus límites, C.G. Jung

Cuándo alguien está buscando, es muy fácil que lo único que sus ojos puedan ver es aquello que están buscando, es decir, no encuentran nada, no dejan que nada entre a su mente. Por que siempre piensan en nada, pero el objeto de su búsqueda tiene una meta y comúnmente se obsesionan por ella.

Buscar significa: tener una meta. Pero encontrar significa: ser libre, estar abierto, no tener meta.

Sidharta, Herman Hesse

Debemos recordar que no observamos a la naturaleza como es en realidad, sino como una naturaleza expuesta a nuestros métodos de percepción (modos de ver). Las teorías determinan qué podemos o no podemos observar.

El significado de la relatividad, A. Einstein

## Agradecimientos

Dr. J. R. Alejandre y Dr. A. Trejo, por el tiempo dedicado para asesorar este trabajo y por facilitar los recursos necesarios.

A los grupos de:

Química Cuántica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa

y Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo,

por material e infraestructura, que incluye capital humano.

Al CONACYT, que mucho ayudo con la beca otorgada para realizar este trabajo.

Al Instituto Mexicano del petróleo, por la infraestructura de laboratorio y material necesario para desarrollar este trabajo.

Muchas personas contribuyeron directa o indirectamente a desarrollar el presente trabajo. El espacio disponible es poco, por lo que omito sus nombres.

## Dedicatoria

Una imagen en el tiempo, es un recuerdo de la evolución de la historia del universo, del mundo, de la humanidad y de cada persona. Un granito que cumple su función en un instante de tiempo para después seguir evolucionando. Solo los muertos dejan de evolucionar y eso es algo que me temo puede ser refutado. Para mí que los muertos también evolucionan, aunque parezca a veces un círculo.

No cabe duda que el conocimiento depende del tiempo, y con él muchas cosas siguen apreciándose, nuevamente le doy las gracias a los padres que tengo que me siguen enseñando mucho aún después de tantos años, pero me da la impresión que siguen siendo unos niños al igual que yo.

Miguel Balderas y Margarita Altamirano

Mis hermanos no se quedan atrás, aún con sus flojeras para continuar estudiando, espero que cambien un poco, ya que hay mucho que aprender y poco tiempo para dedicarse a ello.

Mayte, Julio, Hector, Nelly, Juan, Miriam e Isaías

Los enanitos, ahora ya son 6 enanitos, que dentro de poco serán mayores y causarán más lata de la que ya es costumbre, por favor no se maten y sigan dando lecciones de lo bello que es reírse de lo más simple y que eso jamás se les olvide.

No se como decirlo pero mis dos bellas cuñadas han participado domando a esas fieras que hoy son enanitos, mañana lo seguirán siendo aunque ellos ya no lo piensen así.

Isa, como agradecer el tiempo que me has dedicado.

A mis supercuates potosinos, hay que sumar mis supercuates chilangos que no son otra cosa que poblanos, dfeños, guerrerenses, jaliscienses, oaxaqueños, mexiquenses, tabasqueños, veracruzanos, cubanos, chilenos, españoles, gays, etc que hemos convivido y platicado, intercambiando ideas o tonterías durante este pequeño lapso de tiempo.

Índice	
Objetivo	1
Motivación	1
Resumen	2
I. Introducción a la química del petróleo	
a) ¿Qué es el petróleo?	4
b) ¿Cuál es su composición?	4
c) Separación y Refinación	6
d) Descripción general del fenómeno de extracción	9
e) Referencias	11
II. Termodinámica del Equilibrio Líquido-Líquido	
a) Diagramas de fases Líquido-Líquido	13
b) Planteamiento Termodinámico	16
c) Ecuación NRTL	18
d) Ecuación UNICUAC	18
e) Análisis de Estabilidad	19
f) Descripción del programa NRTL	21
g) Referencias	25
III. Metodología y resultados experimentales	
a) Cromatografía gas-líquido para medir la concentración	26
b) Sistemas a estudiar en este trabajo	31
c) Resultados de mezclas ternarias y pseudo-ternarias	31
i) Efecto de la concentración de DEG en el disolvente	33
ii) Efecto de la temperatura en la mezcla extractante	34
iii) Coeficiente de distribución	34
iv) Selectividad	37
d) Referencias	41
IV. Metodología y resultados de Dinámica Molecular	
a) Breve introducción de la Dinámica Molecular	42
i) Potenciales y fuerzas intramoleculares	44
ii) Potenciales y fuerzas intermoleculares	45
b) Cálculo de propiedades	47
i) Temperatura	47
ii) Presión	47
iii) Perfil de densidad	48
c) Programa de dinámica molecular	49
d) Resultados de dinámica molecular	50
i) Validación del programa NPT	50
ii) Simulaciones de hidrocarburos y NMP en una fase líquida	50
iii) Simulaciones del equilibrio líquido-líquido binario	53

Equilibrio vapor-líquido-líquido-vapor Heptano-NMP	53
Equilibrio líquido-líquido Heptano-NMP	56
Equilibrio líquido-líquido Undecano-NMP	58
iv) Simulaciones del Equilibrio líquido-líquido ternario	62
e) Referencias	66
V. Conclusiones y Perspectivas	68
Anexo I	
Descripción general del funcionamiento de un cromatógrafo de gases	70
Anexo II	
Criterios de minimización o estabilidad	72
Anexo III	
Parámetros para la Dinámica Molecular y Consideraciones básicas	75
Anexo IV	
Validación del programa NRTL y UNIQUAC	82
Anexo V	
Gráficos y Resultados de las correlaciones de NRTL y UNIQUAC para mezclas ternarias, seudoternarias y cuaternarias de NMP-DGE-Heptano-Tolueno a distintas temperaturas.	88

## Objetivo

Estudiar la separación de compuestos aromáticos en mezclas de hidrocarburos por medio de técnicas experimentales y métodos de simulación molecular.

## Motivación

En los procesos de refinación de un crudo se obtienen mezclas de hidrocarburos ligeros y pesados. Los productos de mayor masa molecular contienen una alta concentración de compuestos aromáticos y se usan para obtener lubricantes. Para mejorar las propiedades del lubricante es necesario disminuir al máximo la concentración de aromáticos. La separación se hace usando disolventes polares, los cuales, forman un equilibrio líquido-líquido con los hidrocarburos.

En los lubricantes los componentes aromáticos precipitan en forma de lodos en procesos a alta temperatura. En las gasolinas es necesario disminuir el contenido de aromáticos para mejorar la combustión y evitar un deterioro rápido del motor. En este trabajo se estudia la separación de compuestos aromáticos usando técnicas experimentales y de simulación molecular. El uso de ambas metodologías permitirá entender mejor el fenómeno de separación. El propósito es seleccionar un disolvente que pudiera ser utilizado industrialmente en la separación de compuestos aromáticos en mezclas de hidrocarburos.

La parte experimental se desarrolló en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), bajo la asesoría del Dr. Arturo Trejo. Se analizó el efecto de la temperatura y la concentración en un sistema pseudo-ternario, el disolvente está formado por dos componentes. El papel que juegan las interacciones moleculares en el equilibrio entre dos fases se analizó con métodos de dinámica molecular con la cuál se obtienen propiedades termodinámicas a partir del conocimiento de parámetros atómicos. Los estudios de simulación se llevaron acabo en la UAM-I y fueron dirigidos por el Dr. José Alejandre.

## Resumen

En este trabajo se presentan resultados experimentales de la solubilidad de compuestos aromáticos en el equilibrio líquido-líquido, obtenidos con cromatografía gas-líquido en función de la concentración de disolvente y de la temperatura. Además se calculó con dinámica molecular, el equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios en función de la temperatura y un sistema ternario en función de la concentración de aromático.

El objetivo es obtener un disolvente que podría ser utilizado industrialmente en la separación de compuestos aromáticos en mezclas de hidrocarburos.

En la parte experimental se utilizó una mezcla de disolventes para mejorar las características de selectividad y capacidad de extracción de compuestos aromáticos.

El disolvente es una mezcla binaria de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y de dietilenglicol (DEG), ambos compuestos son altamente polares. Los resultados que se presentan son para dos mezclas constituidas de 90%NMP + 10%DEG y 70%NMP + 30%DEG (la concentración es en % en masa). Como hidrocarburo parafínico se estudió al heptano y como el compuesto aromático al tolueno. Las mezclas estudiadas son sistemas pseudo-ternarios (disolvente-hidrocarburo-aromático) y forman un equilibrio líquido-líquido con una fase rica en el disolvente y la otra rica en heptano. El compuesto aromático, tolueno, se distribuye en ambas fases.

Determinar la concentración de cada componente en cada fase en el equilibrio líquido-líquido es uno de los objetivos de este trabajo. La concentración de cada componente en cada fase líquida se determinó por medio de cromatografía gas-líquido a distintas temperaturas y concentraciones de disolvente. La evaluación de las mezclas se llevó a cabo mediante el análisis de la región de inmiscibilidad parcial, selectividad y capacidad de extracción de aromático. Además se aplicaron los modelos de correlación NRTL (non random two liquids) y UNIQUAC (universal quasi-chemical), para obtener los parámetros de interacción, las curvas de coexistencia y el punto crítico.

De acuerdo con los resultados experimentales se observó que: i) la inclusión de DEG en el disolvente NMP aumentó la región de insolubilidad parcial, ii) el incremento en la temperatura aumenta la solubilidad de ambas fases líquidas y iii) los modelos de correlación describen adecuadamente los diagramas de fases.

Por otro lado, los resultados de simulación molecular se obtuvieron para los sistemas binarios NMP-heptano y NMP-undecano y para sistemas ternarios NMP-heptano-benceno. El primer paso fue obtener, mediante dinámica molecular a presión constante, la densidad de NMP en fase líquida a distintas temperaturas para validar los parámetros del potencial. Para los otros componentes los parámetros fueron tomados de la literatura. Las mezclas binarias se estudiaron a

distintas temperaturas y las mezclas ternarias a la misma temperatura pero a distintas concentraciones del hidrocarburo aromático.

Los resultados de simulación predicen: i) la formación del equilibrio líquido-líquido entre NMP y un hidrocarburo parafínico (heptano o undecano), ii) que en mezclas binarias la solubilidad del hidrocarburo parafínico (parafina) en la fase rica en NMP es mayor que la solubilidad de NMP en la fase rica en parafina, y iii) que NMP extrae compuesto aromático de la mezcla parafina-benceno. Los resultados están en buen acuerdo con datos experimentales.

## CAPITULO I

### Introducción a la Química del Petróleo

El estudio de los procesos de separación es una labor compleja. La mayoría de los procesos son afectados por múltiples componentes y es difícil encontrar sistemas que puedan ser descritos de una manera sencilla y general.

Un fenómeno de interés industrial es el equilibrio líquido-líquido que se presenta cuando dos líquidos que están en contacto comienzan a transferir sus componentes y después de transcurrido cierto tiempo este intercambio parece detenerse, es decir, han llegado a su estado de equilibrio termodinámico.

Este trabajo está dirigido al estudio del equilibrio líquido-líquido de sistemas de interés industrial, específicamente a la purificación de aceites lubricantes y gasolinas en la industria de refinación petrolera.

El petróleo es una fuente energética en el mundo moderno y debido a su carácter de no renovable es necesario aprovechar la mayor parte de los componentes que posee. Las siguientes secciones describen brevemente ¿qué es el petróleo?, ¿cuál es su composición?, ¿cómo se separa en fracciones y como se refina?, así como el interés de la aplicación en nuestro trabajo.

#### a) ¿Que es el Petróleo?

El petróleo es un líquido combustible que se encuentra debajo de la superficie de la tierra embebido en cavidades rocosas. Es una mezcla compleja de hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, aromáticos) y de compuestos con átomos de oxígeno (O), azufre (S) y nitrógeno(N)<sup>1</sup>.

El color del petróleo depende de su contenido y de las estructuras hidrocarbonadas que incluye. Se conocen petróleos oscuros, claros e incoloros. El petróleo es más ligero que el agua y casi no se disuelve en ésta. Su viscosidad se determina con la composición y en todos los casos es más alta que la del agua.

El origen del petróleo no está bien establecido y es uno de los problemas más complicados de la ciencia moderna.

#### b) ¿Cuál es su composición?

La composición en fracciones de destilado es una manera de distinguir a los tipos de petróleo, debido a que las composiciones varían extraordinariamente dependiendo del lugar de extracción<sup>1</sup>.

Los elementos principales que integran los componentes del petróleo son C (carbono) e H (hidrógeno). El contenido promedio en masa oscila de (83.5 a

4

87)% en C y de (11.5 a 14)% en H. Sin embargo todos los tipos de petróleo podrían tener además alrededor de 0.03% de N, 1% de O y hasta un 10% de S. Por ejemplo el petróleo mexicano contiene de 3.7% a 5.3% de S y en un petróleo alemán se encontró que tenía hasta 9.60% de S. También pueden encontrarse pequeñas cantidades de elementos metálicos como vanadio (V), níquel (Ni), hierro (Fe), magnesio (Mg), cromo (Cr), titanio (Ti), cobalto (Co), potasio (K), calcio (Ca), sodio (Na), germanio (Ge), etc. La cantidad de azufre en el petróleo tiene consecuencias directas en su precio.

En la fracción del destilado del cual se obtienen las gasolinas están presentes prácticamente solo tres clases de hidrocarburos: alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos (contienen anillos bencénicos en su estructura). En las fracciones de queroseno y gasóleo la mayor parte la constituyen los hidrocarburos bi y tricíclicos. Las regiones de temperatura donde se llevan a cabo estas destilaciones se indican más adelante en esta misma sección.

La fracción del destilado con masas moleculares menores a 305 g/mol y que se destilan hasta temperaturas cercanas a 350°C, contiene los hidrocarburos cuya serie homóloga es:

*Tabla 1. Series Homólogas de hidrocarburos en el petróleo.*

Formula	Nombre
$C_nH_{2n+2}$	Alcanos (parafinas)
$C_nH_{2n}$	Alquenos (olefinas) y Cicloalcanos (naftenos)
$C_nH_{2n-2}$	Bicicloalcanos, hidrocarburos polimetilénicos bicíclicos (pentagonales, hexagonales y mixtos)
$C_nH_{2n-4}$	Tricicloalcanos, hidrocarburos polimetilénicos tricíclicos (pentagonales, hexagonales y mixtos).
$C_nH_{2n-6}$	Cicloalcanos-arenos bicíclicos mixtos (hidrocarburos nafteno-aromáticos)
$C_nH_{2n-8}$	Aromáticos Bicíclicos

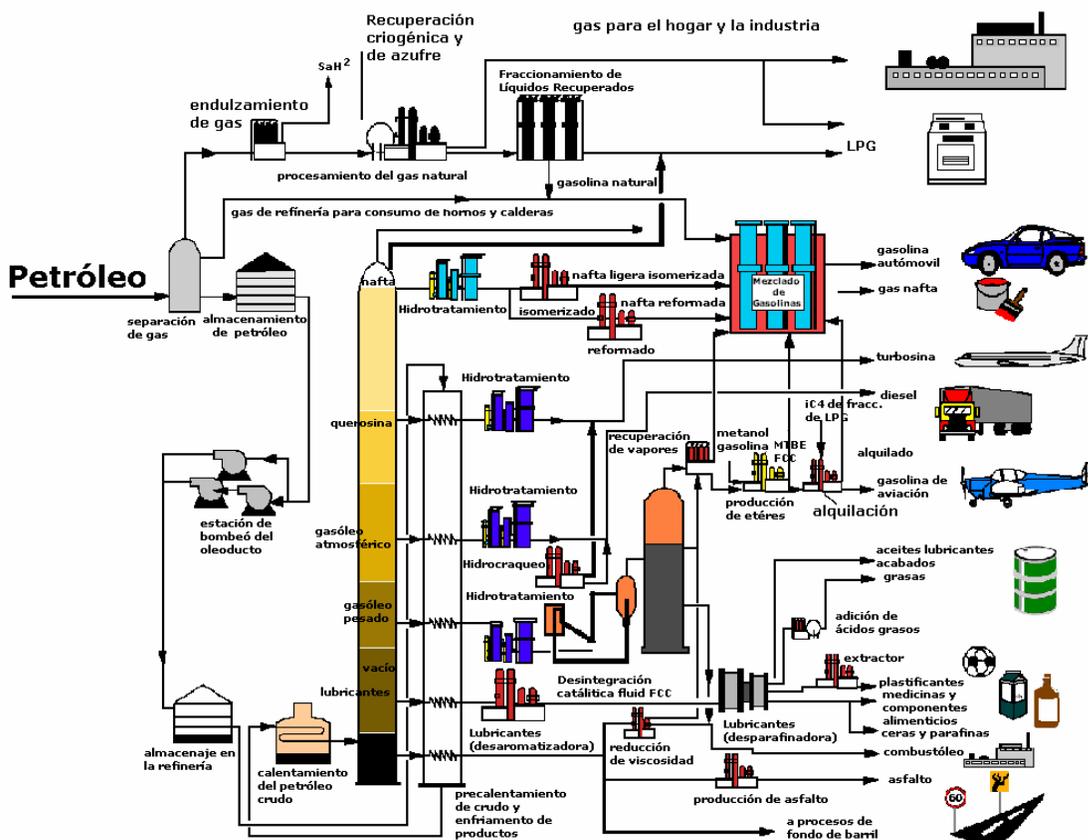
Está poco estudiada la composición química de la fracción destilada por arriba de los 350°C. Esta parte contiene estructuras macromoleculares y en la práctica, se trata de las fracciones de aceite, lubricantes y alquitrán. La masa molecular de estas fracciones oscila entre (300 y 1000) g/mol. Esta mezcla hidrocarbonada tiene composición y estructura diversas, tales como:

- 1) alcanos
- 2) cicloalcanos mono y policíclicos con cadena de alcanos
- 3) aromáticos mono y policíclicos con cadenas de alcanos
- 4) cicloalcanos-aromáticos policíclicos mixtos con cadenas de alcanos
- 5) compuestos orgánicos con anillos y cadenas de alcanos con heteroátomos S, O, o N
- 6) resinas y asfaltenos, donde se concentran O, N y metales.

## c) Separación y Refinación

El esquema general de separación y refinación del petróleo se muestra en la *figura 1*. El proceso de desaromatización en mezclas de hidrocarburos se muestra en la región inferior de la *figura 1*. Es en esta etapa donde los disolventes estudiados en este trabajo podrían ser utilizados.

Una vez extraído el petróleo del pozo, se separan los gases que se encuentran disueltos. Posteriormente los componentes líquidos se separan en la columna de destilación produciendo mezclas a distintas densidades que van desde lubricantes hasta naftas, ver la columna de destilación de la *figura 1*.



*Figura 1. Esquema general de la separación del petróleo en compuestos de interés industrial<sup>2</sup>*

La destilación es el proceso utilizado para separar los constituyentes del petróleo, se llevan a cabo dos tipos de destilación donde los compuestos que ebullen a baja temperatura se separan primero.

La primera destilación aplicada al petróleo se conoce como destilación atmosférica; en este caso se obtienen las siguientes fracciones o destilados: gasolina, la fracción de 180°C; queroseno, la fracción de 180°C a 240°C;

combustible para motores Diesel, la fracción de 240°C a 350°C. A partir de estos destilados se producen los derivados del petróleo claros: gasolinas, gasolinas-disolventes, queroseno para aviación y diferentes clases de combustibles para motores Diesel.

El residuo de la destilación atmosférica se destila a vacío y las fracciones que se toman son de 350°C a 420°C, aceites destilados ligeros; 420°C a 500 °C, aceites destilados pesados o la fracción de 350°C a 480°C que lleva el nombre de gasóleo (gasoil en inglés) de vacío.

El residuo en este proceso dependiendo de su viscosidad se denomina alquitrán o semialquitrán, compuestos que tienen la mayor densidad, ver la región inferior de la columna de destilación mostrada en la *figura 1*. El alquitrán sirve de materia prima para la obtención de aceites lubricantes altamente viscosos y de betunes (grasa de zapatos).

Los siguientes procesos aplicados a las fracciones de destilación se utilizan para mejorar la calidad de las mezclas del destilado. Así existen los procesos de desaromatización, desparafinación, etc. que producirán componentes o mezclas con menor cantidad de impurezas.

En la *figura 2* se describen dos de las primeras etapas de la refinación del petróleo para obtener lubricantes y gasolinas: destilación y desaromatización. En el proceso de destilación se separan mezclas de hidrocarburos que contienen principalmente compuestos aromáticos y alcanos. Estas mezclas deben tratarse con disolventes polares para disminuir la concentración de aromáticos y mejorar las propiedades de lubricantes y gasolinas.

El proceso de desaromatización<sup>3</sup> consiste en agregar uno o más disolventes polares a una mezcla que contiene alcanos y compuestos aromáticos. En la primera etapa el sistema se agita para mantenerlos en contacto y posteriormente se deja en reposo hasta alcanzar el equilibrio. En este estado el sistema se separa en dos fases líquidas, una rica en el disolvente y la otra rica en alcanos. Los compuestos aromáticos se distribuyen en las dos fases. El disolvente debe de extraer la mayor cantidad posible de aromáticos. Los aromáticos son posteriormente purificados para su uso en otras aplicaciones, los presentes en las gasolinas son principalmente Benceno, Tolueno y Xilenos. En el caso de lubricantes la estructura molecular de los aromáticos es más compleja.

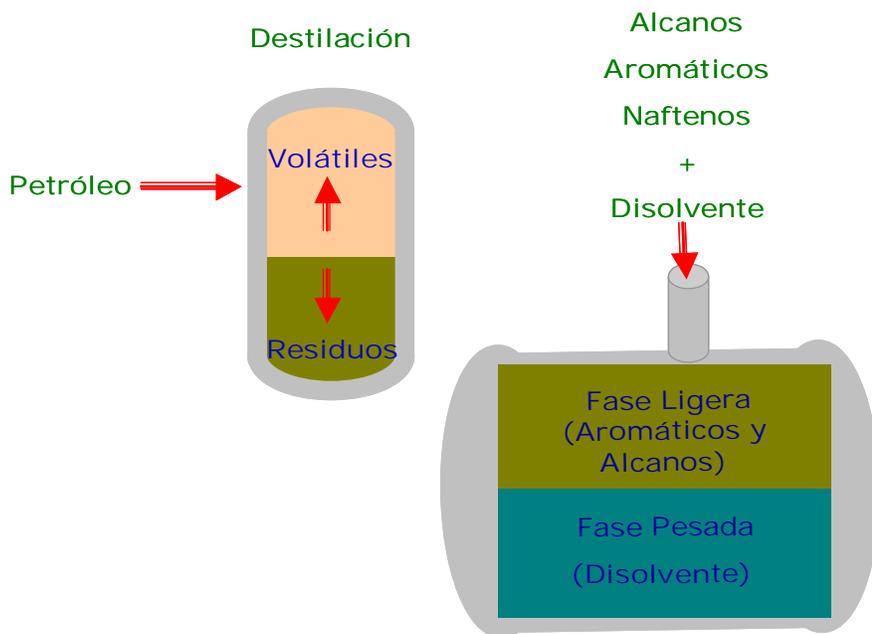


Figura 2. Esquema del proceso de destilación y desaromatización.

Disolventes como la N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-formilmorfolina (NFM), glicoles y sulfolanos son usados en la extracción de aromáticos en mezclas multicomponentes de hidrocarburos<sup>5-9</sup> debido a sus propiedades de extracción. Los disolventes deben tener, además de alta selectividad hacia los aromáticos, coeficiente de distribución alto, capacidad de formar dos fases a temperaturas de extracción, capacidad de separación rápida de fases (alta densidad y baja viscosidad), buena estabilidad térmica, y deben de ser no corrosivos y no reactivos.

Una alternativa es usar una mezcla de disolventes para mejorar la extracción de aromáticos y disminuir el consumo de energía y de disolvente, lo cual haría al proceso de desaromatización menos costoso.

El analizar mezclas multicomponentes de hidrocarburos directamente obtenidas de la planta petrolera, tiene varios inconvenientes: es costoso, no se conoce bien su composición ni la estructura molecular de cada componente, la temperatura de ebullición es muy alta y dificulta el análisis de solubilidad. Sin embargo se han reportado algunos estudios usando este tipo de mezclas<sup>4</sup>.

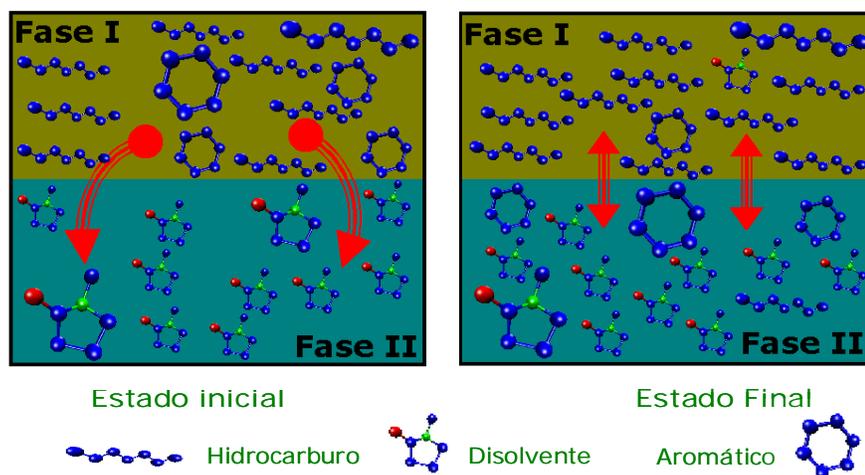
Para hacer un análisis cuantitativo de la solubilidad de un componente en una mezcla es conveniente estudiar mezclas modelo y controlar las variables que determinan el equilibrio líquido-líquido y después extrapolar los resultados a problemas de interés industrial.

En un sistema modelo se puede hacer un estudio sistemático sobre la solubilidad y controlar el efecto de temperatura, presión, concentración de disolvente, estructura molecular de hidrocarburos, etc. Los resultados obtenidos a nivel laboratorio se pueden usar para extrapolar el comportamiento en mezclas hidrocarbonadas industriales. Ejemplos de resultados del diagrama de fases líquido-líquido en mezclas modelo entre disolvente-hidrocarburo se encuentran en las referencias [10-13].

#### d) Descripción general del fenómeno de extracción

En esta sección se describe el sistema modelo que se estudia en este trabajo para analizar la extracción de compuestos aromáticos en un hidrocarburo parafínico a partir de un disolvente polar. Se desarrollará trabajo experimental y de simulación molecular.

Tanto en el estudio experimental como en el de simulación se estudia el equilibrio líquido-líquido como el mostrado en la *figura 3*. La fase I contiene inicialmente hidrocarburos parafínicos y compuestos aromáticos mientras que la fase II contiene sólo al disolvente polar. El aromático es soluble tanto en el hidrocarburo como en el disolvente, por tanto, cuando el sistema alcanza el equilibrio, la concentración de aromático en la fase I será menor a la inicial, es decir, se efectuará una separación selectiva de aromáticos de la mezcla de hidrocarburos.



*Figura 3. Equilibrio entre dos fases en la mezcla disolvente-hidrocarburo. La fase I contiene una mezcla de hidrocarburos parafínicos y aromáticos, mientras que el líquido en la fase II contiene un disolvente polar. En el lado izquierdo se muestran las fases inicialmente y en el lado derecho cuando ya alcanzaron el equilibrio termodinámico.*

El objetivo es determinar las condiciones termodinámicas en las cuales es posible separar la mayor cantidad de aromáticos usando disolventes polares.

El resto del trabajo desarrollado en este proyecto está dividido en tres capítulos y cinco anexos. En el capítulo dos, se presenta la termodinámica del equilibrio entre dos fases líquidas para sistemas ternarios y los modelos de correlación basados en los mismos principios. El capítulo tres contiene la metodología experimental que se empleó y se discuten los resultados obtenidos. En el capítulo cuatro se describe la metodología de Dinámica Molecular y se discuten los resultados así obtenidos. En el capítulo cinco se dan las conclusiones y perspectivas de este trabajo. El anexo I describe el cromatógrafo de gases. El anexo II muestra la condición de minimización del equilibrio de fases. En el anexo III se dan los parámetros del potencial usados en la dinámica molecular para cada uno de los componentes puros, además de unas consideraciones básicas que se debe de tener en cuenta cuando se simula un sistema por DM. La validación que se hizo al programa para el cálculo de las correlaciones NRTL y UNIQUAC se encuentra en el anexo IV. Los datos de correlación obtenidos con los modelos NRTL y UNIQUAC se dan en el anexo V junto con los gráficos de sistemas ternarios.

e) Referencias

- 1.- Erij, V.; Rásina, M.; Rudin, M., "Química y Tecnología del gas", Mir: U.R.S.S., 1988.
- 2.- <http://www.imp.mx/petroleo/apuntes/auxiliares.htm>
- 3.- Kirk, E.R.; Othmer, F.D.; Scott, D.J.; Standeim, A. "Enciclopedia de Tecnología Química", Unión Tipográfica editorial Hispanoamericana: D.F., México, 1961.
- 4.- De-Lucas, A.; Rodríguez, L.; Sánchez, P.; Carnicer, A., *Separation Science and Technology*, 1993, 28, 2465.
- 5.- Saha, M.; Rawat, B.S.; Khanna, M.K.; Nautiyal, B.R., *J. Chem. Eng. Data*, 1998, 43, 422.
- 6.- Taysser, A.; Al-Zayied, T.A.; Al-Sahhaf; Fahim, M.A., *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 61, 131.
- 7.- Baird, M.H.I.; Henson, C., "Handbook of solvent Extraction", Krieger: Florida, E.U.A., 1991.
- 8.- Eliosa, G.F.; Trejo, A., *Revista del IMIQ*, 1997, 34, 13.
- 9.- Nagpal, J.M.; Rawat, B.S., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 146.
- 10.- Eustaquio-Rincón, R.; Ramírez, L.F.; Trejo, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1998, 149, 177.
- 11.- Letcher, T.M.; Naicker, P.K., *J. Chem. Eng. Data*, 1998, 43, 1034.
- 12.- Bernabe, D.; Romero-Martínez, A.; Trejo, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 40, 279.
- 13.- Romero-Martínez, A.; Trejo, A., "Equilibrio Líquido-Líquido: Su correlación y Medición Parte II Sistemas Binarios", Instituto Mexicano del Petróleo: D.F., México, 1995.

## CAPITULO II

### Termodinámica del equilibrio Líquido-Líquido

En este capítulo se incluyó una breve introducción al estudio del equilibrio de fases según la termodinámica clásica. Se definen las variables más apropiadas para estudiar el equilibrio líquido-líquido en términos de la energía libre de Gibbs de exceso. Se describen las ecuaciones NRTL y UNIQUAC y se analizan los criterios de estabilidad de un sistema ternario. Se finaliza con la descripción de un programa de computo que calcula parámetros de interacción y el equilibrio entre dos fases líquidas de acuerdo al modelo NRTL.

Se considera un sistema cerrado por paredes diatérmicas, de volumen variable, compuesto por sustancias que no reaccionan químicamente y en el que coexisten dos fases líquidas. El problema es conocer en que estado de equilibrio se encuentra el sistema.<sup>1-4</sup> Para tal efecto se selecciona un grupo de variables termodinámicas que definan cualquier estado de equilibrio del sistema. Estas variables pueden ser:  $x_i^{TOT}$ ,  $x_i^I$ ,  $x_i^{II}$ , ( $i=1,2$ )  $p^I$ ,  $p^{II}$ ,  $T^I$ ,  $T^{II}$ , donde  $x_i$  representa la fracción molar del componente  $i$ , y los superíndices indican si se trata de la concentración total (TOT), en la fase I o en la fase II,  $p$  es la presión y  $T$  la temperatura. Las condiciones del equilibrio se expresan en términos de estas variables. Existen otras variables que pueden considerarse, pero desde el punto de vista práctico, éstas son las más adecuadas debido a que pueden relacionarse directamente con el experimento.

El número de variables intensivas independientes,  $L$ , que necesitamos para caracterizar el estado de un sistema ternario se obtiene por medio de la regla de las fases,

$$L = C - P + 2 \quad (1)$$

donde  $P$  es el número de fases y  $C$  el de componentes.

Para que la ecuación (1) se satisfaga, debe cumplirse que:

- 1) el sistema es cerrado,
- 2) el sistema está en equilibrio,
- 3) existe libre intercambio de materia entre las dos fases en contacto,
- 4) no existen reacciones químicas,
- 5) todas las fases son homogéneas y
- 6) los efectos de campos externos son despreciables.

De acuerdo a lo anterior, el número de grados de libertad para un sistema ternario en el equilibrio líquido-líquido es tres.

La elección de las variables que se toman como grados de libertad, está relacionada con las variables que se desean conocer y con las relaciones que existan entre ellas. Por ejemplo, como la presión es una variable que influye muy

poco en el equilibrio líquido-líquido<sup>5</sup>, dada la baja compresibilidad de los líquidos (lejos de las regiones críticas), no es muy útil para fines prácticos determinar su valor, por lo cuál no sería conveniente tomarla como un grado de libertad. A continuación se describen algunos aspectos gráficos que ayudarán a representar el equilibrio entre fases.

a) Diagramas de fases Líquido-Líquido

Para el caso de mezclas ternarias a una cierta temperatura, en sistemas de interés industrial se obtienen diagramas de fases como los mostrados en la *figura 1*. Estos diagramas definen distintas regiones de solubilidad. Se tienen dos fases líquidas en las zonas bajo las curvas mientras que las zonas blancas corresponden a una sola fase.

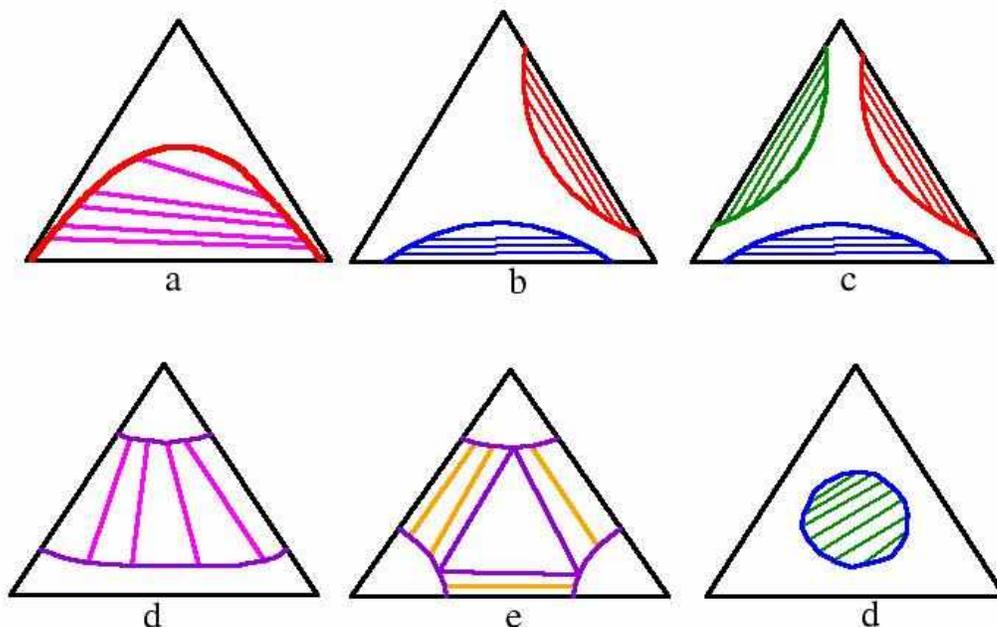


Figura 1. Diagramas de fases líquido-líquido de sistemas ternarios<sup>6,7</sup>

Para describir cualquiera de los diagramas anteriores se considera una mezcla ternaria con  $n_i$  moles del componente  $i$  ( $i=1,2,3$ ) en un sistema cerrado. La fracción molar,  $x_i$ , del componente  $i$  en la mezcla es,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^3 n_j} \quad (2)$$

De la expresión (2) se desprende que:

$$\sum_{j=1}^3 x_j = 1 \quad (3)$$

Esta relación implica que en una mezcla ternaria sólo dos de las concentraciones son independientes, la tercera se determina a través de la ecuación (3). Además de (2) y (3) se sigue que

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (4)$$

Para representar mezclas ternarias se usa un diagrama triangular equilátero como el mostrado en la figura 2.

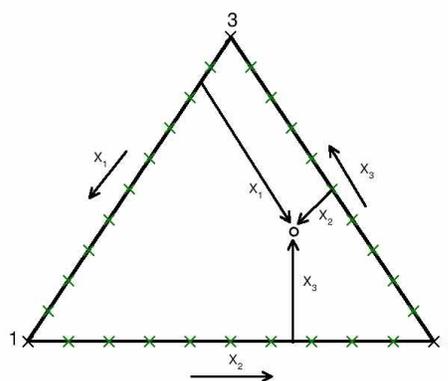


Figura 2. Diagrama Triangular. Un punto es descrito por las fracciones molares de cada componente del sistema ternario

Cualquier punto en el interior o sobre la frontera del triángulo satisface las relaciones (3) y (4) debido a las propiedades geométricas de los triángulos. Los vértices representan a los componentes puros y las fronteras a las mezclas binarias. En estos diagramas el resultado de mezclar una mezcla I con otra mezcla II de concentraciones diferentes (ver figura 3) se representa por el punto TOT que es colineal junto con los puntos I y II, y que se encuentra a tal distancia de ellos que la proporción entre los segmentos  $l_1$  y  $l_2$  es igual a la proporción que existe entre los tamaños de las mezclas iniciales, es decir

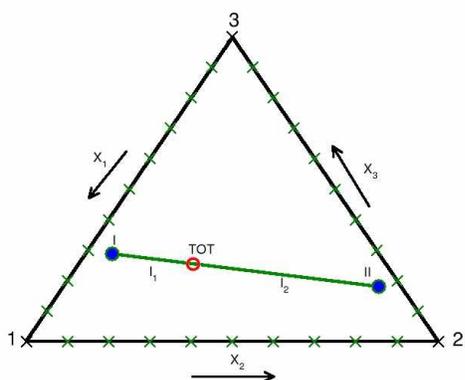


Figura 3. Regla de la palanca<sup>6</sup>

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{n^{II}}{n^I} = \Phi \quad (5)$$

donde  $n^I = \sum_{i=1}^3 n_i^I$  es el número de moles presentes en la mezcla I. Usando las ecuaciones (1) y (5) se obtiene,

$$x_i^{TOT} = \Phi x_i^I + (1 - \Phi)x_i^{II} \quad (6)$$

en donde  $\Phi = \frac{1}{1 + \Phi}$

La ecuación (6) relaciona la concentración de cada componente en la mezcla resultante con la concentración de las mezclas iniciales I y II.

En el caso del diagrama de fases de la figura 4, la curva III-P-IV, llamada curva binodal o curva de solubilidad, divide el diagrama triangular en dos regiones. En una de ellas coexisten dos fases líquidas en equilibrio, y en la otra sólo hay una fase líquida según se indica en la figura.

Supóngase que un sistema tiene una concentración dada por el punto TOT dentro de la región de dos fases. Cuando el sistema está en equilibrio, una de las fases tendrá la concentración dada por el punto I, y la otra fase tendrá la concentración dada por el punto II.

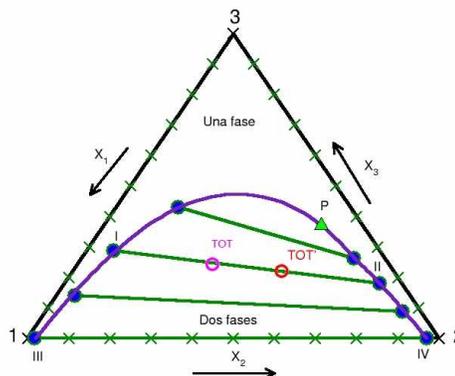


Figura 4. Diagrama de fases

Por otro lado, cualquier sistema cuya concentración total esté dada por un punto TOT' que se encuentra sobre el segmento I-II, también se separará en dos fases cuyas concentraciones estarán dadas por los puntos I y II. Por eso, el segmento comprendido entre los puntos I y II se denomina recta de reparto, línea de unión o línea de equilibrio, y los puntos I y II, puntos extremos de éstas.

La proporción que existe entre el tamaño de las fases está regida por las ecuaciones (5) y (6). El punto P se llama punto de pliegue y es el punto hacia el cual convergen los puntos extremos de las líneas de equilibrio. En este trabajo se emplearán como variables independientes a  $T$ ,  $x_i^I$  y  $x_i^{TOT}$ .

b) *Planteamiento Termodinámico*

El criterio de equilibrio termodinámico<sup>9</sup> se establece a partir de la energía libre de Gibbs,  $G$ , a presión, temperatura y número total de moles,  $n_T$ , constantes,

$$(dG)_{T,P,n_T} = 0 \quad (7)$$

De la ecuación (7) se deduce que las características del equilibrio entre dos fases son:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (8 \text{ a})$$

$$T^I = T^{II} \quad (8 \text{ b})$$

$$P^I = P^{II} \quad (8 \text{ c})$$

donde  $\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$  en las fases I y II.

La ecuación (8c) es de poca utilidad por que la presión tiene escasos efectos sobre el equilibrio entre dos fases líquidas. Aún cuando el potencial químico tiene un significado claro en el equilibrio de fases, es más práctico trabajar con conceptos menos abstractos y que puedan ser relacionados con mediciones físicas. El potencial químico<sup>4</sup> en una fase I  $\mu_i^I$  en términos de la actividad en la misma fase I,  $a_i^I$ , es,<sup>9</sup>

$$\mu_i^I - \mu_i^{o(I)} = RT \ln(a_i^I) \quad (9)$$

donde  $\mu_i^{o(I)}$  es el potencial químico de referencia en la fase I y  $R$  es la constante universal de los gases.

La actividad se define como,

$$a_i^I = x_i^I \gamma_i^I \quad (10)$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la fase I.

Con las definiciones anteriores, la ecuación (8 a) se transforma en:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (11)$$

A partir de la ecuación (11) se define el coeficiente de distribución en términos de la concentración y el coeficiente de actividad.

$$K_i = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (12)$$

Si se conocen los coeficientes de actividad de cada componente en cada fase,  $x_i^{\text{TOT}}$  y un valor de  $\phi$ , usando las ecuaciones (6) y (12) se puede obtener la concentración del componente  $i$  en las fases I y II.

Para determinar el equilibrio entre fases es conveniente definir la energía libre molar de Gibbs de la mezcla ( $\Delta g^{\text{Mezcla}}$ ),<sup>8</sup>

$$\Delta g^{\text{Mezcla}} = \Delta g^{\text{Ideal}} + g^{\text{E}} \quad (13)$$

donde  $\Delta g^{\text{Ideal}}$  es la energía libre molar de Gibbs para una solución ideal y  $g^{\text{E}}$  es la energía libre molar de Gibbs de exceso a temperatura y presión constantes. Para un sistema ternario conteniendo las fases I y II, la energía libre molar de mezclado es,

$$n_{\text{T}} \Delta g^{\text{Mezcla}} = n^{\text{I}} \Delta g^{\text{I}} + n^{\text{II}} \Delta g^{\text{II}} \quad (14)$$

donde  $n_{\text{T}}$  es el número total de moles en el sistema,  $n^{\text{I}}$  y  $n^{\text{II}}$  son el número total de moles en la fase I y la fase II, respectivamente.

La energía libre molar de Gibbs de mezclado en cada fase está dada por,

$$\Delta g^{\text{I}} = \Delta g^{\text{Ideal(I)}} + g^{\text{E(I)}} = RT \sum_{i=1}^3 x_i^{\text{I}} \ln(x_i^{\text{I}}) + g^{\text{E(I)}} \quad (15)$$

y

$$\Delta g^{\text{II}} = \Delta g^{\text{Ideal(II)}} + g^{\text{E(II)}} = RT \sum_{i=1}^3 x_i^{\text{II}} \ln(x_i^{\text{II}}) + g^{\text{E(II)}} \quad (16)$$

La relación entre  $g^{\text{E}}$  y  $\gamma_i$  para un sistema homogéneo es,

$$g^{\text{E}} = RT \sum_{i=1}^3 x_i \ln(\gamma_i) \quad (17)$$

y derivando respecto a  $x_i$ , manteniendo  $T$ ,  $P$  y  $n_{j \neq i}$  constantes, se tiene

$$RT \ln(\gamma_i) = \left( \frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial x_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (18)$$

De esta manera dada  $g^{\text{E}}$  se pueden encontrar los coeficientes de actividad,

$$\gamma_i = e^{\left( \frac{1}{RT} \frac{\partial g^{\text{E}}}{\partial x_i} \right)} \quad (19)$$

Para obtener  $g^{\text{E}}$  de cada componente en cada fase, en este trabajo se emplean los modelos de correlación semiempírica NRTL y UNIQUAC que permiten estudiar el equilibrio entre dos fases líquidas. Estos modelos describen la energía libre de Gibbs de exceso como una función de la concentración y la temperatura.<sup>6,8,9</sup> Los modelos NRTL y UNIQUAC, pueden ser usados en extrapolaciones con respecto a

la concentración. En el trabajo de Sorensen et Arlt<sup>8</sup> de 1979, se discuten resultados con ambas ecuaciones aplicadas al equilibrio líquido-líquido.

c) Ecuación NRTL

La ecuación de la energía libre de exceso en el modelo NRTL es,

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^c x_i \frac{\sum_{j=1}^c \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^c G_{ki} x_k} \quad (20)$$

donde c es el número de componentes del sistema.

Esta ecuación depende de los parámetros,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{b_{ij}}{T} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} g_{ji} &= g_{ij} & \tau_{ji} &\neq \tau_{ij} & \tau_{i=j} &= 0 \\ G_{ji} &= e^{-\alpha_{ji} \tau_{ji}} & & & & (22) \\ G_{ji} &\neq G_{ij} & \alpha_{ji} &= \alpha_{ij} & \alpha_{i=j} &= 0 \end{aligned}$$

donde  $\alpha_{ij}$  y  $b_{ij}$  son parámetros empíricos para cada pareja de componentes (son independientes de la concentración y de la temperatura) y  $g_{ij}$  es la energía de interacción por pares entre las moléculas i y j. Conociendo los parámetros  $\alpha_{ij}$  y  $b_{ij}$  para cada par de componentes en una mezcla ternaria se puede generar el diagrama de fases.

En la ecuación NRTL hay tres parámetros de interacción binarios:  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  y  $\alpha_{ij}$ . En 1968 Renon y Prausnitz<sup>10</sup>, propusieron la manera de asignar los valores de  $\alpha_{ij}$ . El valor de  $\alpha_{ij}$  tiene sentido físico cuando adquiere valores de 0.1 a 0.3, se refiere al inverso del número de vecinos que tiene una molécula en su entorno. Para sistemas binarios cuyos componentes son esencialmente inmiscibles y no asociados, puede tomarse el valor de  $\alpha_{ij} = 0.2$ . También se ha sugerido que este valor puede ser usado en sistemas ternarios.<sup>7, 8</sup> Los parámetros  $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$  se obtendrán en este trabajo por medio de la correlación con datos experimentales. A partir de ellos se estimará la curva binodal y el punto crítico o de pliegue.

d) Ecuación UNIQUAC

La energía libre molar de Gibbs de exceso de UNIQUAC contiene una parte combinatoria,  $g^C$ , que toma en cuenta las diferencias en forma y tamaño molecular, y otra residual,  $g^R$ , que estima las interacciones moleculares,

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^C + g^R}{RT} \quad (23)$$

La función  $g^C$  contiene únicamente parámetros de componentes puros y  $g^R$  incluye dos parámetros de interacción para cada par de moléculas.

Para un sistema multicomponente,

$$\frac{g^C}{RT} = \sum_i^c x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i^c q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (24)$$

$$\frac{g^R}{RT} = - \sum_i^c q_i x_i \ln \left( \sum_j^c \theta_j \tau_{ij} \right) \quad (25)$$

donde  $\tau_{ji} = e^{\left(\frac{-a_{ji}}{T}\right)} = e^{\left(\frac{-(u_{ji}-u_{ii})}{RT}\right)}$  con  $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j^c x_j r_j} \quad \text{y} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j^c x_j q_j} \quad (26) \text{ y } (27)$$

Los parámetros  $r_i$  y  $q_i$  son el volumen de van der Waals y el área de la molécula relativas al volumen y área de las esferas que componen la molécula, respectivamente.<sup>11</sup> Los parámetros  $\tau_{ij}$  están relacionados con la energía de interacción por pares a través de  $u_{ji}$ .

Conociendo los valores de los parámetros  $r_i$ ,  $q_i$ ,  $a_{ji}$  y  $u_{ji}$  se pueden reproducir los diagramas de fase de mezclas multicomponentes. En este trabajo se conocen  $r_i$  y  $q_i$  para las sustancias puras y empleando las concentraciones experimentales, se obtendrán los parámetros de interacción  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$ . Con el conjunto de parámetros será posible determinar la curva binodal y el punto crítico de las mezclas estudiadas.

Una vez obtenida la energía libre de Gibbs en cada una de las fases por medio de las ecuaciones (17-18), usando las relaciones para  $g^E$  de acuerdo a NRTL y UNIQUAC, se requiere hacer un análisis de estabilidad para determinar el equilibrio entre fases y los parámetros de interacción.

### e) Análisis de Estabilidad

La condición que define si un estado está en equilibrio está dada por la ecuación (7), pero los valores de energía libre de Gibbs de mezclado dados por las ecuaciones (14-16) no aseguran que el equilibrio sea estable, inestable o metaestable. Por lo que se necesita determinar a qué tipo de equilibrio corresponde.<sup>12</sup>

Las restricciones impuestas a nuestro sistema ternario para ser estudiado son  $p$ ,  $T$  y  $n_i^{\text{TOT}}$  ( $i=1,2,3$ ) constantes.

El análisis de estabilidad es laborioso, en esta sección se dará una breve descripción sobre los criterios que usamos en este trabajo para determinar las concentraciones de equilibrio y los parámetros de interacción en las ecuaciones NRTL y UNIQUAC.

Para asegurar un estado en equilibrio debe cumplirse la condición de la ecuación (7), pero esta no nos ayuda a distinguir si el punto es un máximo o mínimo, por lo que se hace necesario introducir la siguiente condición de equilibrio:

$$(d^2G)_{T,P,n_T} \geq 0 \quad (28a)$$

la cuál asegura que el estado en cuestión sea un mínimo. La condición anterior puede re-escribirse de la siguiente manera, ver Anexo II.

$$d^2g_{T,P,n_T} = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right) dx_1^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} \right) dx_1 dx_2 + \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right) dx_2^2 \quad (28b)$$

Una variación de segundo orden puede expresarse también de la siguiente manera:

$$d^2g = \sum_{i,j=1}^2 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j} \right) dx_i dx_j \quad (28c)$$

Esta es una expresión cuadrática que en este caso es definida positiva y debe de satisfacer que los menores de la diagonal principal sean positivos,

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right) > 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right) > 0 \quad (28d)$$

De la matriz de coeficientes en la ecuación (28c) se define el criterio de estabilidad termodinámica a T y P constantes para un sistema ternario (ver Anexo II):

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (28e)$$

De aquí se desprende que si  $D < 0$ , el sistema no es estable y se separará en dos fases.

En el punto crítico deben satisfacerse las siguientes condiciones,

$$D = 0 \quad (29 a)$$

$$D^* = \left[ \frac{\partial D}{\partial x_1} \right] \left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right] - \left[ \frac{\partial D}{\partial x_2} \right] \left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right] = 0 \quad (29 \text{ b})$$

$$D^* = \left[ \frac{\partial D^*}{\partial x_1} \right] \left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right] - \left[ \frac{\partial D^*}{\partial x_2} \right] \left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right] > 0 \quad (29 \text{ c})$$

$$\left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right] > 0 \quad (29 \text{ d})$$

$$\left[ \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right] > 0 \quad (29 \text{ e})$$

Los puntos para los cuales se satisface la igualdad en la ecuación (28e) forman una curva llamada espinodal. La curva que separa la región de inestabilidad de la de metaestabilidad, y que es tangente a la curva binodal sólo en el punto de pliegue. Se sugiere para la verificación de la no existencia de una región de tres fases, que dada la función de Gibbs de un sistema, calcular  $D^*$  sobre la curva espinodal. Si sólo en un punto  $D^* = 0$ , entonces no existirá una región de tres fases. Con los criterios dados por las ecuaciones (28-29) se puede saber cual de los equilibrios es el más estable: el de una, dos o tres fases.

A continuación se describe el procedimiento utilizado para obtener los parámetros de interacción en el modelo NRTL y con ellos determinar la curva de coexistencia y el punto de pliegue. El procedimiento es similar para la ecuación UNIQUAC, por tanto, se omitirán los detalles.

#### f) Descripción del programa NRTL

Para obtener los parámetros de interacción  $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$  que reproduzcan las concentraciones experimentales se debe usar la energía libre de Gibbs de exceso, ecuación (20), con la expresión para los coeficientes de actividad dada por la ecuación (19) y usar el criterio de estabilidad definido por las ecuaciones (28-29).

Hay distintas formas de resolver el problema dependiendo de las condiciones iniciales. Una posibilidad es la mostrada en el diagrama de bloques de la *figura 5*.

En estos cálculos se empleó una  $\alpha_{ij} = 0.2$  para los sistemas cuaternarios y  $\alpha_{ij} = 0.3$  para los sistemas ternarios, reduciendo el problema al cálculo de  $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$ .

1.- Primero se asignan valores iniciales a  $(x_i^I)_0$ ,  $(x_i^{II})_0$ ,  $\phi_0$  y a los 6 parámetros tanto para  $\tau_{ij}$  como para  $\alpha_{ij}$  en cada par de moléculas que interaccionan en un sistema ternario.

2.- Determinar  $x_i^{\text{TOT}}$  (ecuación 6) verificando que se encuentre dentro de los puntos extremos.

$$x_i^{\text{TOT}} = \phi_0(x_i^I)_0 + (1 - \phi_0)(x_i^{II})_0$$

Si esto no ocurriera tendría que determinarse un nuevo valor de  $\phi_0$  usando por ejemplo el método de Newton-Rapson.

3.- Con los parámetros  $\tau_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $(x_i^I)_0$ ,  $(x_i^{II})_0$  y usado la  $g^E$  dada por la ecuación (19) se calculan los coeficientes de actividad del componente  $i$  en cada fase y se obtiene el coeficiente de distribución (ecuación 12),

$$(K_i)_0 = \left[ \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I} \right]$$

4.- Se calcula la concentración del componente  $i$  en la fase II usando la ecuación (6) y  $(K_i)_0$  obtenida con NRTL,

$$x_i^{II} = \frac{x_i^{\text{TOT}}}{1 + \phi_0((K_i)_0 - 1)} \quad (30)$$

Suele suceder que el valor de  $x_i^{II}$  no sea solución. Los valores de  $\phi_0$  pueden provocar que los puntos que forman una línea de unión queden fuera del triángulo. Por lo tanto, debe de evaluarse  $\sigma_{\text{Null}} = \sum_{i=1}^3 x_i^{II} - 1$  y verificarse que sea

menor a cierta tolerancia  $\epsilon$ , esto es:  $|\sigma_{\text{Null}}| < \epsilon$ .

Si la condición es aceptada se continúa con el siguiente paso, sino es aceptada se busca un nuevo valor para  $\phi$  usando el método de Newton-Raphson y se recalcula  $x_i^{II}$  hasta que se cumpla la condición para  $\sigma_{\text{Null}}$ .

5.- Se calcula  $x_i^I$  con la ecuación (12):

$$x_i^I = K_i x_i^{II}$$

Los nuevos valores  $x_i^I$  y  $x_i^{II}$  estimados para el modelo NRTL se utilizan para calcular el valor de la función objetivo F

$$F = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (\hat{x}_{ijk} - x_{ijk})^2 \quad (31)$$

donde las  $x_{ijk}$  y  $\hat{x}_{ijk}$  son las fracciones molares calculadas por el programa y las experimentales, respectivamente. Los contadores en las sumas son:  $i$  los componentes,  $j$  las fases y  $k$  las líneas de unión en el diagrama triangular. El número de datos experimentales se denota con  $m$ .

Si  $F$  no es menor a cierta tolerancia, se tienen que recalculan los parámetros iniciales  $\tau_{ij}$  utilizando un método como el Quasi-Newton y regresar al inciso 2).

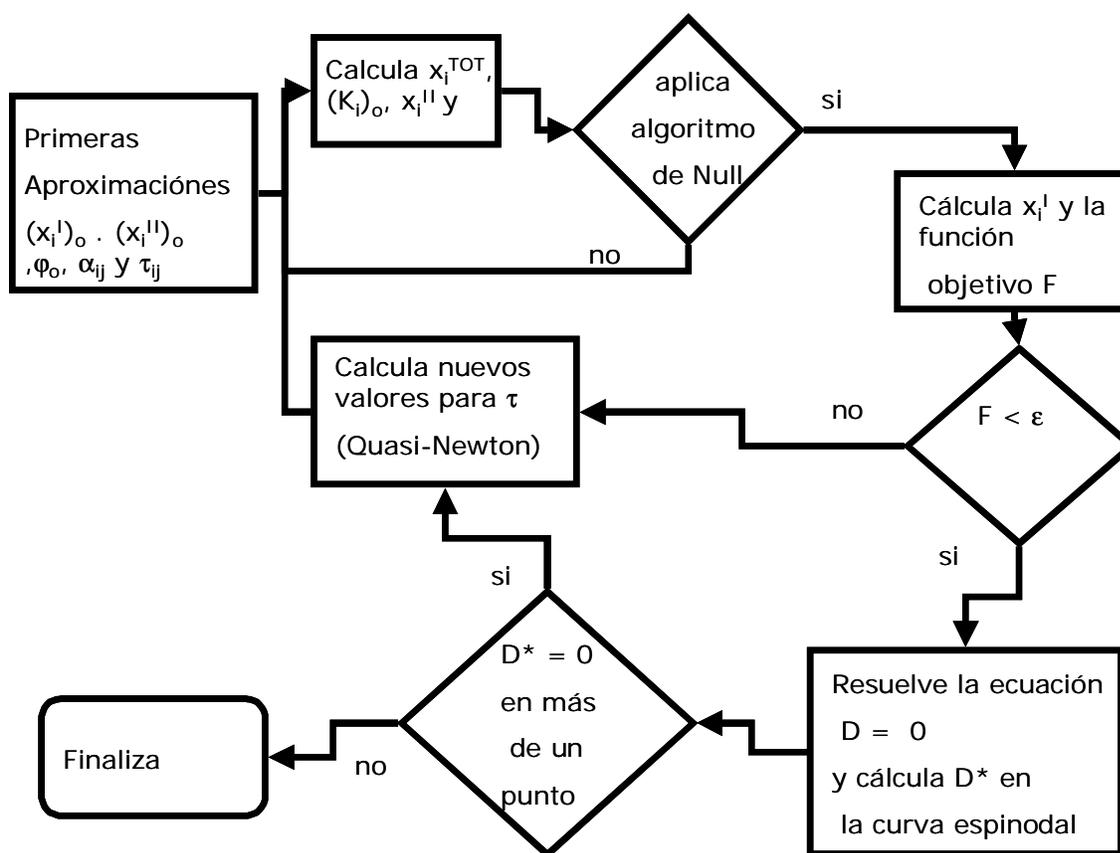


Figura 5. Diagrama de flujo para el cálculo de las líneas de unión de un sistema ternario.

La minimización de  $F$  asegura que los puntos extremos de las líneas calculadas sean similares a los datos experimentales. Sin embargo, se requiere hacer un análisis de estabilidad para determinar si:

- 1.- Los puntos extremos de las líneas calculadas son estables.
- 2.- No se generan regiones de dos o tres fases donde no existan.
- 3.- El punto de pliegue calculado es estable.

El resultado final de este análisis son los valores para  $\tau_{ij}$ , con los cuales se puede obtener la curva binodal incluso en concentraciones distintas a las experimentales. También se puede obtener el punto crítico o de pliegue. Los resultados de NRTL y UNIQUAC para las mezclas estudiadas en este trabajo se presentan junto con los datos experimentales en los anexos IV y V.

g) Referencias:

- 1.- García-Sánchez, F., Schwartzentrubber, J., Ammar, M. N., Renon, H., *Rev. Mex. Fís.*, 1997, 43, 59.
- 2.- van Dongen, D.B., Doherty, M.F., Halght, J.R., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, 22, 472.
- 3.- Michelsen, M.L., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1984, 23, 373.
- 4.- Levine, I.N., *Físicoquímica* Vol. 1, McGraw Hill: España, 1996.
- 5.- Ihmels, E.C.; Gmehling, J., *J. Chem. Eng Data*, 2002, 47, 1547.
- 6.- Sorensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1979, 2, 297.
- 7.- Keer Rendon A, *Tesis de Licenciatura*, Universidad Nacional Autónoma de México: D.F., México, 1989.
- 8.- Sorensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1979, 3, 47.
- 9.- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes-de-Azevedo, E., "*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*", Prentice Hall: New Jersey, E.U.A., 1986.
- 10.- Renon, H., Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, 1968, 14, 1, 135.
- 11.- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, 1975, 21, 1, 116.
- 12.- Novák, J.P.; Matous, J.; Pick, J., "*Liquid-Liquid Equilibria*", Elsevier: E.U.A., 1987.
- 13.- Smith, J.M., Van Ness, "*Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*", Mc Graw Hill: D.F., México, 1989.

## CAPITULO III

## Metodología y resultados experimentales

En este capítulo se describe el procedimiento experimental implementado para obtener el equilibrio entre dos fases líquidas y se discuten los resultados con base en el tamaño de la región insoluble, el coeficiente de distribución y la selectividad. Se presentan también resultados obtenidos con el modelo de correlación NRTL. La validación del programa que calcula la correlación NRTL y UNIQUAC se encuentra en el Anexo IV, los datos generados por la aplicación del programa en el Anexo V. Los demás anexos se introducirán en el transcurso de la lectura del presente escrito.

*a) Cromatografía gas-líquido para medir la concentración*

Como etapa inicial, se analizó la pureza de los compuestos de grado reactivo a utilizar en el laboratorio con la ayuda de un cromatógrafo gas-líquido modelo 3400 de Varian, cuyo funcionamiento de manera general se describe en el Anexo I. El cromatógrafo reportó en todos los casos un área mayor del 99.8 % y la pureza reportada por el fabricante fue mayor de 99% en todos los casos. En la *figura 1* se muestra un cromatograma típico para el benceno con pequeñas concentraciones de impureza. El eje X corresponde al tiempo y el eje Y corresponde a la respuesta del aparato, la concentración de cada componente en la mezcla está relacionada con el área bajo cada pico. El primer pico corresponde al componente que eluyó primero del cromatógrafo.

En todos los reactivos se eliminaron trazas de humedad con la adición de malla molecular de 4 Å de diámetro.

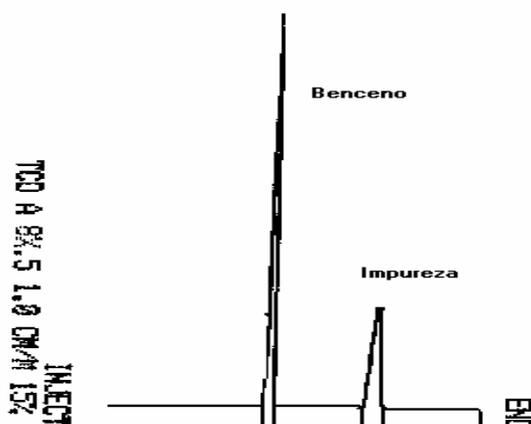


Figura 1. Cromatograma del benceno con impurezas

Posteriormente se mezclan los componentes puros y con análisis cromatográficos se localiza el intervalo de temperaturas que permita la mejor separación de los componentes. Esto se obtiene buscando cromatogramas con picos altos, delgados y sin sobre-posición de algún otro componente en la mezcla. El intervalo más consistente con estas características fue de 40 °C a 160 °C para la mezcla n-heptano-tolueno-NMP, en una columna DB-5, y para n-heptano-tolueno-NMP-DEG fue de 100 °C a 280 °C en una columna SE-30, ambas con un flujo de 12 cm<sup>3</sup>/min de gas Helio como gas de arrastre. Para eliminar posibles fluctuaciones de la señal cromatográfica se usó benceno en cada análisis, este método es conocido como estándar interno<sup>1</sup>.

El método del estándar interno consiste en adicionar en cada muestra una cantidad conocida de un componente *s*, el cuál se relaciona con el componente *i* en el análisis cromatográfico de acuerdo a las siguientes relaciones,

$$X = \frac{W_i}{W_s} \quad \text{y} \quad Y = \frac{A_i}{A_s} \quad (1)$$

donde  $W_i$  y  $W_s$  son las masas del componente *i* y el estándar interno *s* en la muestra, respectivamente. En la ecuación (1)  $A_i$  y  $A_s$  son las áreas obtenidas del cromatograma del componente *i* y el estándar interno *s*, respectivamente. El análisis de resultados usando las relaciones  $X$  y  $Y$  se discutirán más adelante en esta misma sección.

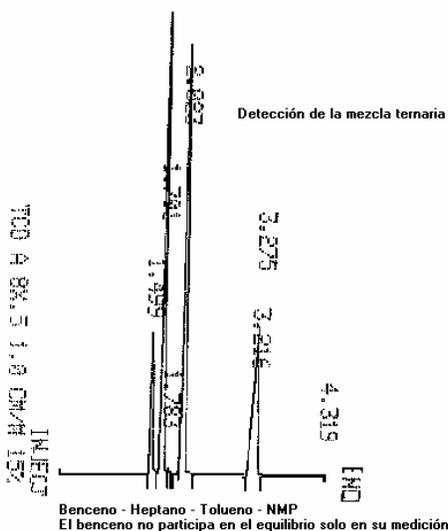


Figura 2. Cromatograma de la mezcla Heptano-Tolueno-NMP más el estándar interno. Se usó la columna DB-5 para hacer el análisis.

En la figura 2 se muestra un cromatograma típico para mezclas multicomponentes. Se indican los tiempos de retención en la columna, el mayor

tiempo corresponde a la NMP debido a que es una molécula polar y el líquido en la columna lo es también. Los picos de izquierda a derecha corresponden al benceno (que se usa como compuesto de referencia o estándar interno), al heptano, al tolueno y a la NMP, respectivamente. El componente que tiene menor tiempo de retención en el cromatógrafo es el benceno. El DEG eluyé antes que la NMP.

Como siguiente paso se obtiene una curva de calibración (concentración vs área bajo la curva) a 25°C para cada componente del sistema, para ello se preparan mezclas de los tres componentes verificando que la mezcla se encuentre en la región homogénea del diagrama de fases. La masa  $W_i$  de cada componente y su concentración en la mezcla es conocida. A estas mezclas se le agrega el estándar interno (benceno) y se obtiene la concentración mediante cromatografía gas-líquido. Con los cromatogramas generados se construye una curva de calibración para cada componente utilizando las relaciones dadas por la ecuación (1), en general se obtiene una función lineal dada por,

$$\left(\frac{A_i}{A_s}\right) = \left[\left(\frac{W_i}{W_s}\right)^* m\right] + b \quad (2)$$

donde  $m$  es la pendiente y  $b$  la ordenada, estos parámetros se obtienen haciendo una regresión lineal con los datos experimentales.

Esta relación lineal permitirá obtener la concentración ( $W_i/W_s$ ) de cada componente a partir de la medición de la relación ( $A_i/A_s$ ) obtenida del cromatograma en experimentos realizados en la región de dos fases. La fracción molar de cada componente es  $n_i/n_T$ , donde  $n_i=W_i/M_i$  ( $M_i$  es la masa molecular relativa del componente  $i$ ) y  $n_T=n_1+n_2+\dots$

Una vez obtenida la curva de calibración para cada componente se procede a estudiar mezclas multicomponentes. El disolvente puede tener NMP o NMP + DEG. En el último caso se preparan dos sistemas con composición de 10% y 30% en masa de DEG. Estas se denotarán como 90%NMP + 10%DEG y 70%NMP + 30%DEG, respectivamente. Los porcentajes son en masa de la mezcla binaria, no confundir con la concentración de la mezcla en equilibrio después de haberla combinado con heptano y tolueno. Estas mezclas son depositadas en una celda diseñada en el Instituto Mexicano del Petróleo y se verifica visualmente que el sistema se separe en dos fases líquidas. La celda experimental usada en este trabajo se muestra en la *figura 3*. La celda permite el paso del agua, similar al mecanismo de un refrigerante, para controlar la temperatura del experimento. Se agita al sistema por al menos 4 horas con un agitador magnético recubierto de teflón, se detiene la agitación y se deja reposar hasta llegar al equilibrio, esto requiere por lo menos de otras 4 horas.

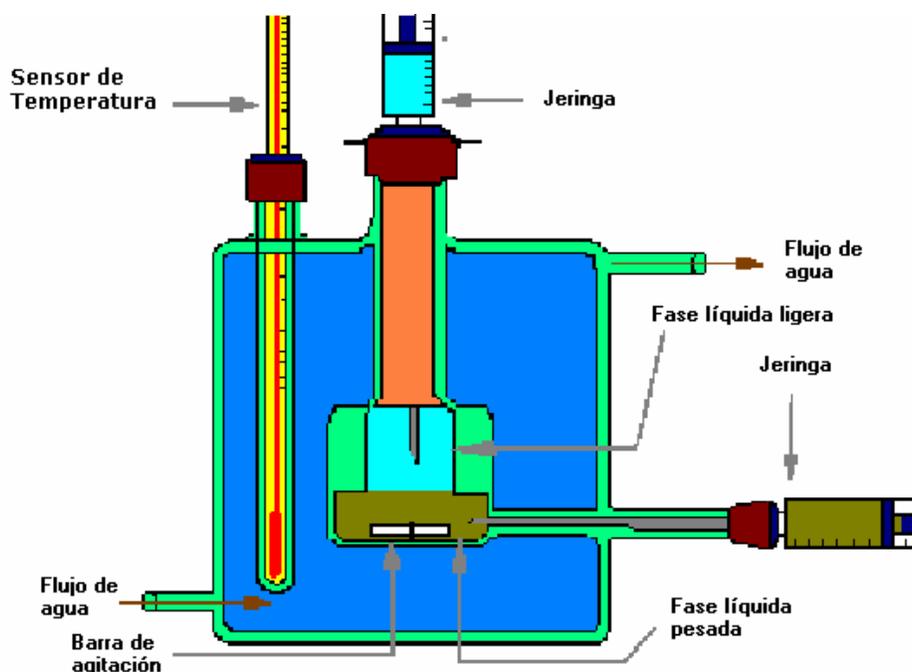


Figura 3. Celda para formar el equilibrio líquido-líquido a temperatura constante

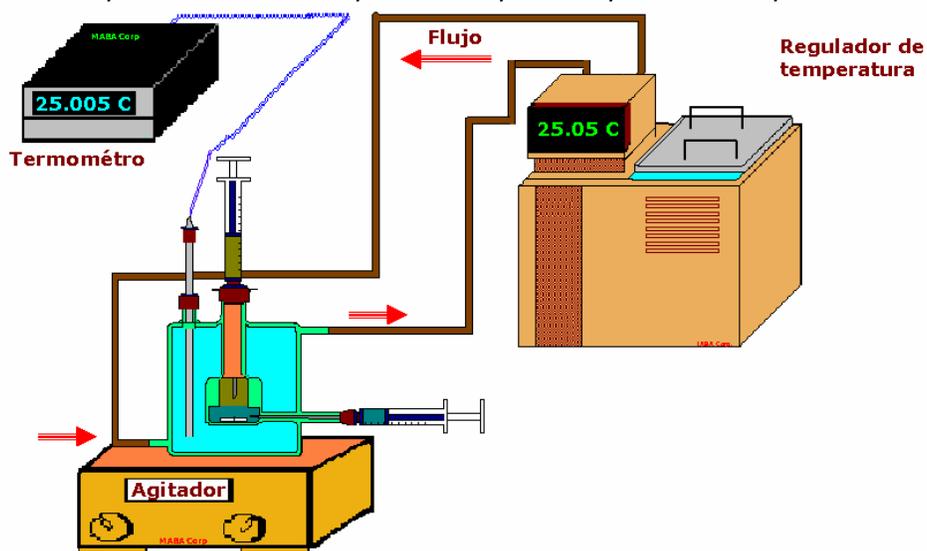


Figura 4. Esquema del dispositivo experimental

Los detalles técnicos del equipo utilizado en este trabajo se encuentran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Instrumentos empleados para el experimento

Instrumento	Utilidad
Indicador de temperatura Marca Systemtechnik Modelo S1200 resolución 0.001 °C	Medición de temperatura
Celda de equilibrio líquido-líquido Material vidrio pyrex, de 12cm <sup>3</sup> , 15 cm <sup>3</sup> , etc; con tapas de teflón y septas de hule.	Equilibrio entre fases
Jeringas de plástico Marca Plastipak	Muestreo de las fases de la celda experimental, preparación de muestras para el análisis cromatográfico
Agitador Magnético	Mezcla de los componentes
Barras magnéticas	Mezcla de los componentes
Controlador de Temperatura Marca Julabo Resolución ± 0.01 °C	Temperatura constante
Mangueras de hule	Conexiones
Balanza analítica Marca Sartorius Modelo 2006MP Precisión ±0.0001 g	Masa de estándar de benceno y preparación de muestras de cada fase
Balanza Precisión ±0.001 g	Masa de las mezclas iniciales en dos fases y mezclas disolventes
Viales de vidrio con tapas de hule	Contienen las muestras de cada fase además del benceno como estándar interno
Microjeringa Capacidad 2 y 5 µL Resolución ±0.01 y 0.02µL respectivamente Marca HP	Muestreo de las fases en cada vial y análisis cromatográfico
Cromatógrafo de gases marca Varian 3200 Gas de arrastre Helio Detector de conductividad térmica	Análisis de la pureza, concentración en fase homogénea y en equilibrio de fases.
Columna empacada SE-30	Separación de los compuestos en cada fase
Columna megaboro DB-5 de sílica fundida	Separación de los compuestos en cada fase

Cuando las fases se han separado y alcanzado el equilibrio, se extrae cada una de ellas con jeringas hipodérmicas (una para cada fase) y se depositan por separado en un vial (recipiente) que contiene 0.2 g de benceno como estándar interno. Finalmente, se obtienen los cromatogramas para cada fase y usando la curva de calibración de cada componente se determina su concentración. Este mismo procedimiento se realiza con mezclas de distintas concentraciones para generar la curva de coexistencia a una sola temperatura. En este trabajo también se obtuvo la región de inmiscibilidad en función de la temperatura. El dispositivo utilizado en el experimento se muestra en la *figura 4*. Se indica la celda experimental, un regulador de temperatura y el mecanismo de agitación.

*b) Sistemas a estudiar en este trabajo*

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar el efecto que tiene usar mezclas de disolventes (NMP+DEG) en la extracción de compuestos aromáticos en hidrocarburos. Por tal motivo se realizó un estudio sistemático sobre la solubilidad del compuesto aromático en sistemas con disolvente NMP o NMP-DEG.

El efecto de temperatura es importante en este tipo de equilibrios líquido-líquido debido a que puede cambiar la región de inmiscibilidad<sup>2</sup>.

En los sistemas estudiados en este trabajo el disolvente será una mezcla de NMP y DEG, el compuesto aromático tolueno y el hidrocarburo parafínico será representado por Heptano. Las mezclas de disolvente se denotan por el %NMP y %DEG que la componen, no confundir con la concentración de la mezcla total.

Las condiciones de concentración de DEG y temperatura se indican a continuación:

Heptano + Tolueno + disolvente I	a 25°C
Heptano + Tolueno + disolvente II	a 15°C, 25°C y 40°C
Heptano + Tolueno + disolvente III	a 15 °C, 25°C y 40°C

Concentración del disolvente:

disolvente I = 100%NMP, disolvente II= 90%NMP + 10%DEG y disolvente III = 70%NMP + 30%DEG.

*c) Resultados de mezclas ternarias y pseudoternarias*

Los datos generados para sistemas ternarios se representan mejor en un diagrama triangular como el mostrado en la *figura 5* para el sistema heptano-tolueno-NMP.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección anterior para obtener la concentración de cada componente en cada una de las fases se construye el diagrama de fases. En este caso se hicieron siete experimentos a temperatura constante y distintas concentraciones de aromático. El sistema binario heptano-NMP se encuentra en la base del triángulo, el lado inferior izquierdo es la fase rica en heptano y el derecho en NMP. Mezclas con concentraciones de heptano mayores al 86% y menores al 16% se encuentran en una fase líquida. Los estados por debajo de los símbolos corresponden a la región de dos fases en el equilibrio líquido-líquido. Los estados fuera de esta región corresponden a una fase líquida donde los tres componentes están presentes. Mezclas con concentraciones de tolueno mayores al 15% se encuentran en una sola fase, esta es la región crítica. Cerca del punto crítico, es complicado medir la concentración debido a grandes fluctuaciones de la densidad en las fases.

En este sistema, con NMP como disolvente, la región donde se encuentra el equilibrio liquido-liquido es pequeña. Es deseable incrementar esta región y mejorar la capacidad de extracción de aromáticos. Hay evidencias que muestran que una mezcla de disolventes podría ampliar esta región, para ver detalles se sugiere revisar los trabajos reportados en las ref. [4-6].

Los resultados de este trabajo para el sistema heptano-tolueno-NMP fueron comparados con los obtenidos por Ferreira et al.<sup>3</sup> para validar la técnica experimental y comprobar el buen funcionamiento del equipo.

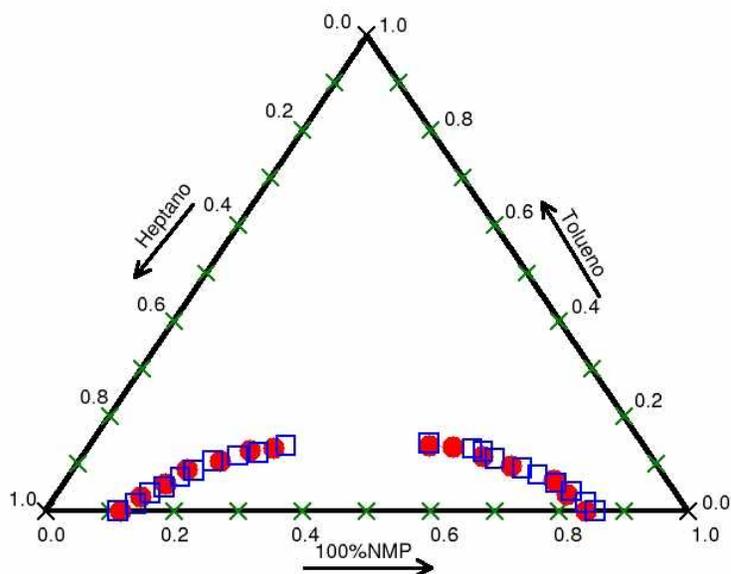


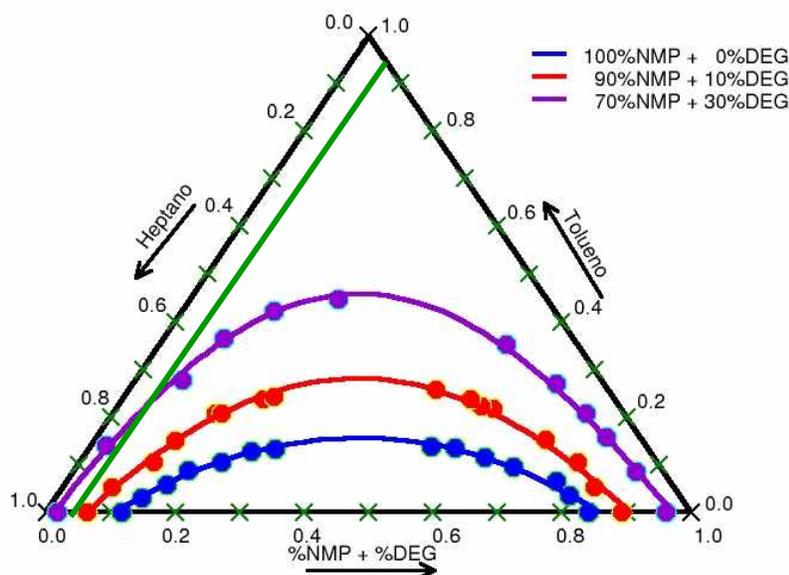
Figura 5. Diagrama ternario para el sistema heptano-tolueno-NMP. Los cuadrados representan los valores de Ferreira et al.<sup>3</sup> Los círculos llenos son los valores obtenidos en este trabajo. Estos datos corresponden a mediciones hechas a 25°C.

Para estudiar el efecto de una mezcla de disolventes en la extracción de aromáticos se hizo un estudio variando la cantidad de DEG. Estos sistemas para efectos prácticos son tratados como sistemas ternarios donde la mezcla extractante NMP-DEG es considerada como un solo componente, a este sistema se le conoce también como pseudo-ternario. En lo que sigue, en todos los diagramas triangulares, la leyenda 10%DEG-NMP o 30%DEG-NMP significa que el disolvente fue preparado con X% en masa de DEG, no confundir con la concentración del disolvente en el equilibrio que se expresa en fracción molar. En otras palabras, la concentración del disolvente al equilibrio se obtiene como la suma de concentraciones de DEG y NMP en cada fase.

i).- Efecto de la concentración de DEG en el disolvente

El efecto de la adición de DEG en el disolvente sobre la solubilidad de los aromáticos en el sistema pseudo-ternario *heptano-tolueno-NMP-DEG* se presenta a continuación.

En la *figura 6* se muestran resultados a temperatura constante y distintas concentraciones de DEG. La región de inmiscibilidad aumenta con la adición de DEG. La máxima cantidad del compuesto aromático que puede participar en el equilibrio líquido-líquido acota la parte superior de la región de insolubilidad. En este estudio el límite fue de 0.15, 0.30 y 0.45 aproximadamente para mezclas de disolvente con 0%, 10% y 30% de DEG, respectivamente.



*Figura 6. Efecto de la concentración de DEG en el disolvente. La línea paralela al eje de n-heptano señala concentraciones iniciales de mezclas Aromático-Alcano. Sistemas con menos del 10% de DEG formarían equilibrios homogéneos a cualquier concentración de aromático. Para el caso de 30% de DEG el sistema se separaría en dos fases líquidas a bajas concentraciones de aromático. Los experimentos se hicieron a 25 °C. Las curvas son resultados obtenidos con el modelo de correlación NRTL. Los círculos son datos experimentales.*

Los puntos de la curva limitan la región en la que podemos encontrar un equilibrio líquido-líquido, por encima de ella tendremos miscibilidad total y por debajo la miscibilidad parcial. Si se tuviera una mezcla hidrocarburo-aromático y se quisiera encontrar la región inmiscible solo agregando el disolvente, observando la línea paralela al eje de n-heptano en la *figura 6* se podría decidir la cantidad de disolvente necesario para observar el equilibrio líquido-líquido. Con este tipo de análisis se podría decidir que mezcla daría mejores resultados o en su defecto conocer si ninguna de ellas puede servir para el proceso de extracción. Los parámetros de interacción obtenidos por el modelo de correlación NRTL permiten obtener la curva binodal mostrada en la *figura 6* para cada uno de los tres conjuntos de datos. Los resultados del modelo UNIQUAC son similares a los de NRTL y no se muestran en la figura. Estos resultados y los de los demás sistemas se encuentran en el Anexo IV y Anexo V, en el primero se encuentran las tablas de datos y en el segundo los gráficos ternarios generados y una comparación del programa con datos experimentales reportados en literatura. El ajuste de los datos experimentales es muy bueno.

*ii). - Efecto de la temperatura en la mezcla extractante*

El efecto de la temperatura en la mezcla al 10% de DEG se muestra en la *figura 7* y la de 30% de DEG en la *figura 8*. El aumento de la temperatura favorece la solubilidad de los componentes y la curva binodal es más reducida, este efecto es similar. En el sistema con 10%DEG, la diferencia de tamaño entre las curvas binodales, muestra un desplazamiento mayor al lado izquierdo. Mientras que en el sistema con 30%DEG, la separación entre las curvas binodales es mayor en la parte media, pero decae hacia puntos muy cercanos sobre la línea de equilibrio binario. La cantidad de compuesto aromático que se mantendrá en equilibrio de fases es menor en el sistema con 10%DEG y mucho mayor en el sistema con 30%DEG.

*iii) Coeficiente de Distribución (K)*

Un parámetro a considerar es el coeficiente de distribución  $K^o$ , el cuál se define para el caso particular de contenido aromático como,

$$K = \left( \frac{x_A^{II}}{x_A^I} \right) \quad (3)$$

donde  $x_A^I$  y  $x_A^{II}$  son las fracciones molares de aromático en la fase I (rica en hidrocarburo) y la fase II (rica en disolvente), respectivamente. Para mayor claridad sobre la fase I y II ver la *figura 4* en el capítulo I, Introducción.

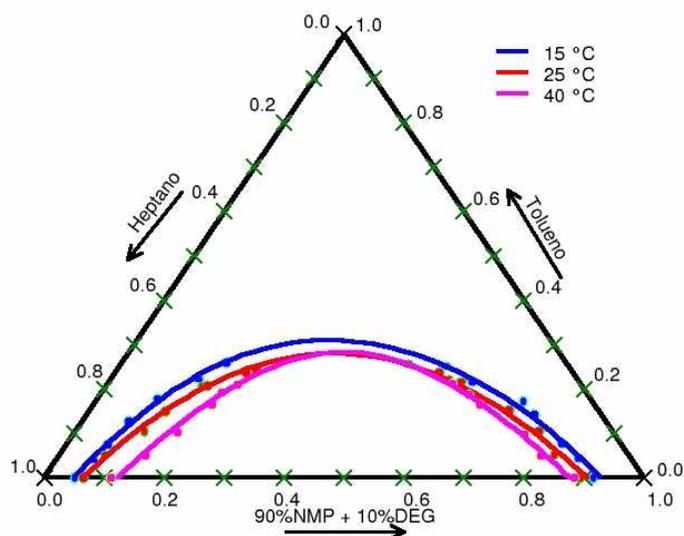


Figura 7. Efecto de la temperatura en la mezcla al 10% de DEG en NMP. Las líneas curvas fueron obtenidas con el modelo de correlación NRTL. Los círculos son datos experimentales.

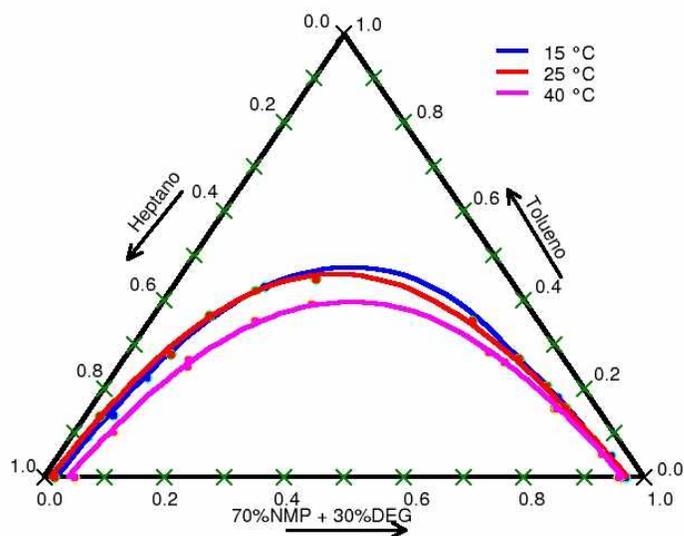
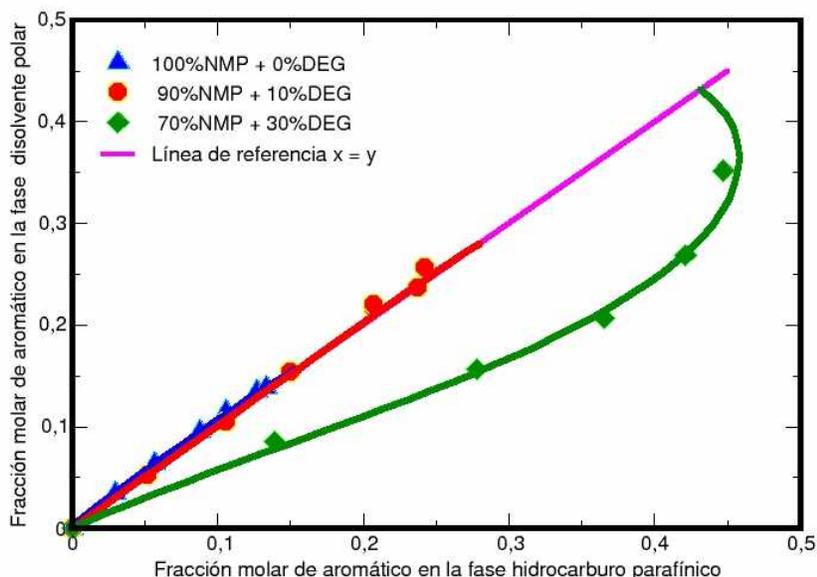


Figura 8. Efecto de la temperatura en la mezcla al 30% de DEG en NMP. Las líneas curvas fueron obtenidas con el modelo de correlación NRTL. Los círculos son datos experimentales.

Los coeficientes de distribución muestran la distribución del aromático en las fases, ver *figura 9*. La línea de referencia nos indica que el aromático se distribuye en la misma proporción en las fases I y II. Un valor por encima de la línea de referencia nos señala una capacidad de extracción mayor y un valor por debajo nos indica que la mayor cantidad de aromático permaneció en la fase I. En los sistemas estudiados en este trabajo el disolvente con 0% de DEG extrae ligeramente mayor concentración de aromáticos, la mezcla al 10% de DEG separa una cantidad ligeramente menor a la del disolvente puro mientras la mezcla al 30% de DEG obtiene menor cantidad de aromático en cada equilibrio de extracción.



*Figura 9. Curvas de Distribución a 25 °C. Los datos experimentales se indican con símbolos y las líneas corresponden a resultados obtenidos con el modelo de correlación NRTL.*

Los resultados del coeficiente de distribución graficados en la *figura 9* muestran que a 25 °C el incremento de la región inmiscible disminuye la distribución del aromático en la mezcla extractante. La distribución del aromático es mayor en la fase II a 10% de DEG comparada con el sistema a 30% de DEG.

Al aumentar la curva binodal coexisten una mayor cantidad de equilibrios inmiscibles y una mayor cantidad de mezclas aromático-hidrocarburo puede participar en el proceso de extracción. De los sistemas con 10% y 30% en DEG es difícil decidir cuál será mejor debido a la diferencia enorme en tamaño de sus curvas binodales.

La K de distribución para 0% y 10% de DEG, son para efectos prácticos iguales y su empleo como disolvente extractante es indistinto aunque debido a que la mezcla a 10% de DEG tiene una región insoluble mayor se puede considerar que es mejor disolvente para los sistemas de extracción.

iv) *Selectividad o factor de selectividad*

Otro criterio para evaluar a un disolvente es la Selectividad<sup>7</sup> ( $\beta$ ), definida como:

$$\beta = \frac{Y_I}{X_I} \quad (4)$$

donde  $X_I$  y  $Y_I$  son:

$$X_I = \frac{X_A^I}{(X_A^I + X_H^I)} \quad \text{y} \quad Y_I = \frac{X_A^{II}}{(X_A^{II} + X_H^{II})} \quad (5)$$

$X_A$  y  $X_H$  son las fracciones molares de aromático (A) e hidrocarburo (H), respectivamente. Los superíndices I y II refieren a la fase rica en hidrocarburo y disolvente, respectivamente.

La selectividad se define como la medida de la habilidad del disolvente para separar el compuesto aromático de una mezcla con alcano.<sup>4</sup>

La interpretación de la selectividad puede hacerse con la *tabla II* y con ayuda de la *figura 10*

La selectividad definida de esta manera es ahora:

*Tabla II. Los diagramas de selectividad y su aplicación<sup>8</sup>*

Curva	Descripción
I	Distribución del soluto en un disolvente selectivo
II	Distribución del soluto en un disolvente menos selectivo
III	Inversión de la selectividad (Comportamiento azeótropo)
IV	Selectividad del soluto mayor en la fase hidrocarburo

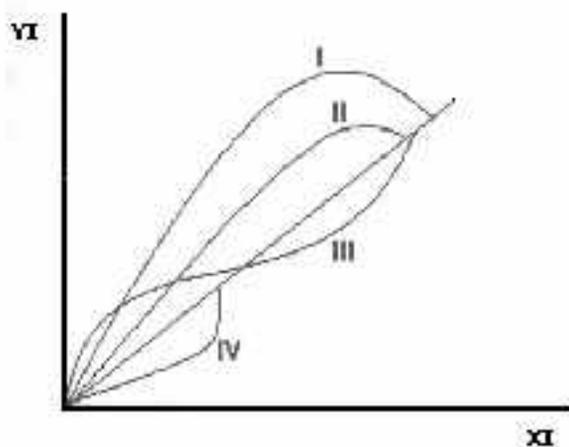


Figura 10. Diagrama esquemático de Selectividad. La interpretación se hace con la ayuda de la tabla II.

Para cada uno de los sistemas obtenidos se generó un diagrama de selectividad para comparar los datos a diferentes concentraciones de DEG y temperaturas.

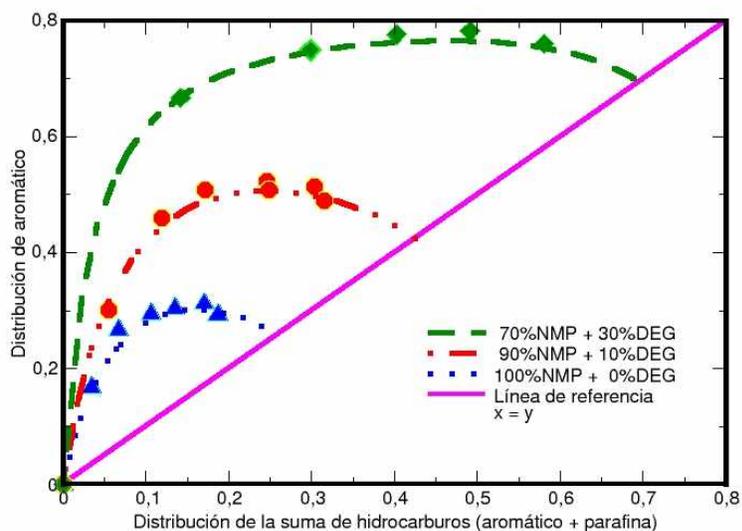


Figura 11. Gráfico de Distribución de selectividades a 25 °C a diferentes concentraciones de DEG. Los símbolos son datos experimentales y las líneas de tendencia fueron obtenidas con el modelo de correlación NRTL.

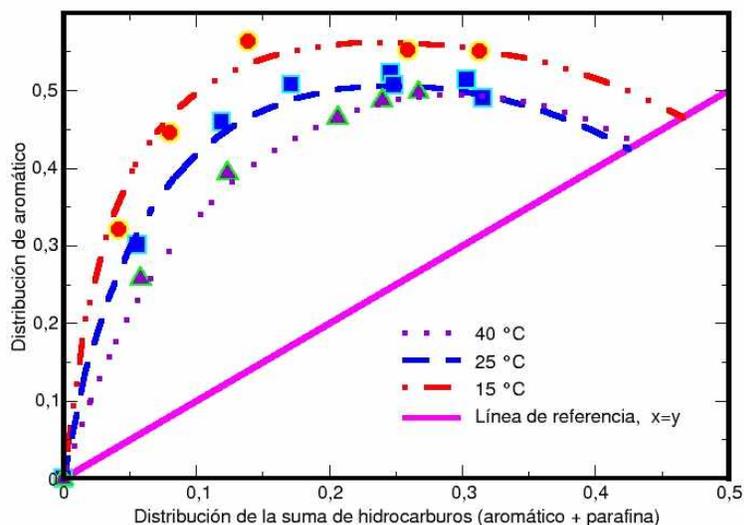


Figura 12. Gráfico de Distribución de selectividades a diferentes temperaturas para el sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG. Los símbolos son datos experimentales y las líneas de tendencia fueron obtenidas por el modelo de correlación NRTL.

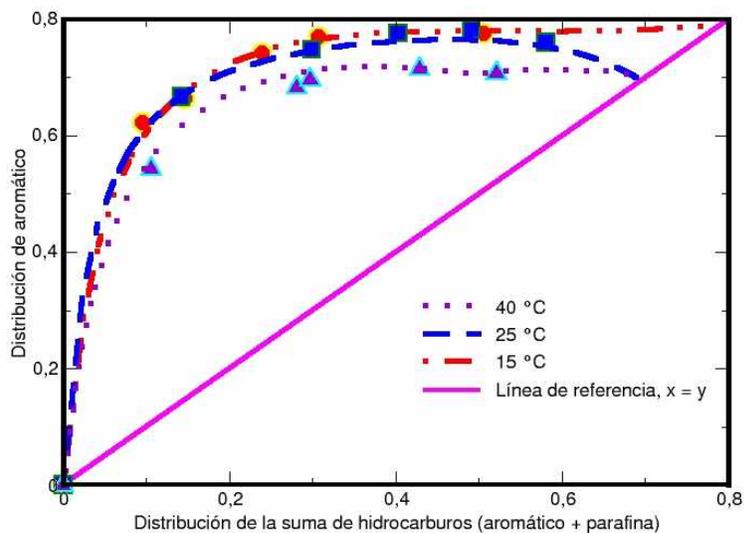


Figura 13. Gráfico de Distribución de selectividades a diferentes temperaturas sistema heptano + tolueno + 70%NMP + 30%DEG. Los símbolos son datos experimentales y las líneas de tendencia la correlación NRTL.

Las selectividades mostradas en las *figuras 11, 12 y 13* indican una tendencia del tipo I. El disolvente es más selectivo hacia el tolueno a medida que se le agrega DEG. La selectividad en orden creciente se observa en la siguiente combinación de disolvente:

$$100\%NMP + 0\%DEG < 90\%NMP + 10\%DEG < 70\%NMP + 30\%DEG$$

es decir, la mezcla más selectiva fue la obtenida con el disolvente 70%NMP + 30%DEG.

La selectividad se ve disminuida a medida que aumenta la temperatura para ambos sistemas estudiados a 10%DEG y 30%DEG. Sin embargo su efecto cambia muy poco la selectividad.

Las líneas continuas de cada figura fueron obtenidas con ayuda de los datos de correlación obtenidos por NRTL para cada sistema experimental. Estos datos y los de UNIQUAC se encuentran en los Anexos IV y V. Las desviaciones de los datos experimentales de fracción molar en todos los casos se ubicaron en la tercera cifra significativa de la fracción molar.

d) Referencias:

- 1.- Eliosa, G.F., Trejo, A., *Rev. IMIQ*, 1997, 34,13.
- 2.- Sorensen, J.M., Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1979, 2, 297.
- 3.- Ferreira, P.O., Barbosa, D., Medina, A.G., *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 16, 369.
- 4.- Nagpal, J.M., Rawat, B.S., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 146.
- 5.- Naidoo, R.D., Letcher, T.M., Ramjugernath, D., *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 1375.
- 6.- Ferreira, P.O., Barbosa, D., Medina, A.G., *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 15, 309.
- 7.- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes de Azevedo, E., "*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*", Prentice Hall: New Jersey, E.U.A., 1986.
- 8.- Soto-Cortes, G., *Proyectos Terminales I y II*, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco: D.F., México, 1994.

## CAPITULO IV

### Metodología y resultados de dinámica molecular

En este capítulo se describen los fundamentos generales para desarrollar una dinámica molecular (DM) y cómo se obtienen las propiedades termodinámicas que se calculan en este trabajo. Una vez definido el potencial de interacción se explica como se obtienen las fuerzas sobre cada átomo en el sistema y la presión. Se discuten resultados para la curva de coexistencia líquido-líquido de mezclas binarias heptano-NMP y undecano-NMP a distintas temperaturas. También se presentan resultados para mezclas ternarias heptano-NMP-benceno a 300K a distintas concentraciones de benceno.

#### *a) Breve introducción a la Dinámica Molecular*

La dinámica molecular es una técnica que permite calcular propiedades termodinámicas y de transporte de un sistema de partículas que interaccionan entre ellas. La trayectoria de los átomos se obtiene a través de las leyes de la mecánica clásica<sup>1</sup>. El valor promedio de cada una de las propiedades se obtiene en función del tiempo una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio. El desarrollo de una simulación molecular tiene cierta similitud con la elaboración de un experimento real efectuada en un laboratorio. En un experimento de laboratorio se prepara una muestra del material que se desea estudiar. Se conecta esta muestra a un aparato de medida (por ejemplo: termómetro, manómetro etc.) y se mide la propiedad de interés en un cierto intervalo de tiempo. Como las medidas tienen cierta incertidumbre, se repite varias veces el experimento y se promedia el valor obtenido para mejorar la precisión de la medida. En una simulación de DM primero, se prepara una muestra de un sistema modelo que consta de  $N$  partículas y se sigue la trayectoria de las partículas hasta que las propiedades del sistema no cambien con el tiempo, el sistema ha llegado al equilibrio. Después se obtienen las propiedades promedios a distintos tiempos, con estos valores se puede determinar la fluctuación de la propiedad. De hecho algunos de los muchos errores que pueden cometerse cuando se realiza un experimento de simulación son similares a los cometidos en experimentos reales (por ejemplo: la muestra no está preparada correctamente, la medición se hace en un tiempo muy corto, los valores promedio incluyen valores de no equilibrio o no medimos lo que queremos).

En esta sección se dará una breve descripción de DM, para ver más detalles pueden consultarse las referencias [1,2,3].

Considerar un sistema de  $N$  partículas que interaccionan entre sí por medio de una función de energía potencial  $U(r)$ . El método de DM permite calcular la

posición al tiempo  $t+\Delta t$ ,  $\vec{r}(t+\Delta t)$ , a partir del conocimiento de las posiciones y velocidades al tiempo  $t$ ,  $\vec{r}(t)$  y  $\vec{v}(t)$ , respectivamente. En este trabajo se usará principalmente el algoritmo de Verlet<sup>4</sup>, el cual se obtiene al expandir la posición en series de Taylor alrededor del tiempo  $t$ . La ecuación básica es,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \cong 2 \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (1)$$

donde  $\vec{r}(t-\Delta t)$  es la posición al tiempo  $t-\Delta t$ ,  $m_i$  es la masa de cada átomo. Los átomos avanzan un tiempo  $\Delta t$  manteniendo la fuerza,  $\vec{F}_i(t)$  constante durante ese tiempo.

La velocidad al tiempo  $t$ ,  $\vec{v}_i(t)$ , es calculada de la siguiente manera:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2)$$

Conociendo las posiciones y velocidades al tiempo  $t$  es posible obtener propiedades termodinámicas del sistema a estudiar. Al inicio de la dinámica molecular las posiciones se obtienen mediante un arreglo cristalino FCC (del inglés Face Center Cubic, cúbico centrado en las caras) y las velocidades mediante una distribución de Maxwell. Las posiciones  $r(t-\Delta t)$  se obtienen usando  $r(t)$  y  $v(t)$ .

En la Dinámica Molecular es muy importante calcular la fuerza entre pares de partículas.

La fuerza  $\vec{F}_i$  sobre cada partícula depende de la distancia  $r_{ij}$  entre las partículas,

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad (3)$$

El vector  $\vec{F}_{ij}$  se obtiene a partir de la derivada del potencial de interacción  $U(r_{ij})$

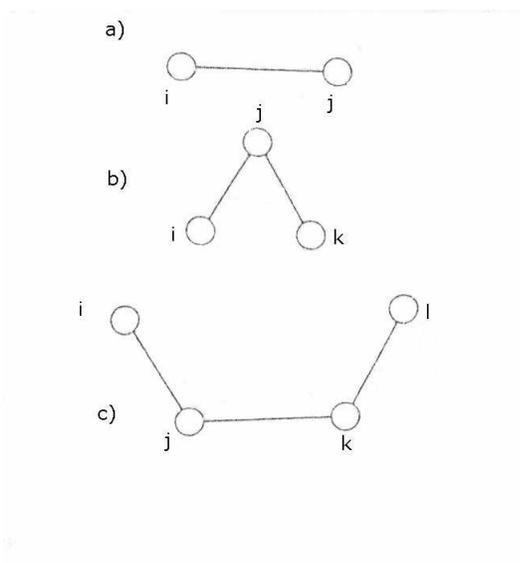
$$\vec{F}_{ij} = - \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (4)$$

Es decir que se necesita una función energía potencial la cuál nos representa la interacción de las moléculas. Este potencial depende de la distancia entre pares de partículas.

Para una molécula,  $U(r)$  depende de las interacciones intra e inter moleculares, es decir,

$$U_{\text{Total}} = U_{\text{Intra}} + U_{\text{Inter}} \quad (5)$$

La fuerza intramolecular depende de las interacciones internas a) entre dos partículas, b) entre tres partículas y c) entre cuatro partículas (ver figura 1). Existen varios tipos de funciones energía potencial que representan estos tipos de interacción por pares, el modelo utilizado en este trabajo se presenta a continuación.



### Potenciales y fuerzas intramoleculares<sup>5</sup>

Para la descripción interna del potencial se considera lo siguiente:

#### Distancia de enlace

La interacción entre dos partículas enlazadas en una molécula se describe por un potencial armónico,

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{\text{enlaces}} K_r (r_{ij} - r_o)^2 \quad (6)$$

donde  $K_r$  es la constante del oscilador,  $r_{ij}$  es la distancia entre dos átomos  $i$  y  $j$ , y  $r_o$  es la distancia de enlace. Ver figura 1 a.

Figura 1. Fuerzas intramoleculares

$i$ ,  $j$ ,  $k$ , y  $l$  son las partículas

#### Angulo de enlace

La interacción entre tres partículas se considera como un oscilador armónico

$$U(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{\text{enlaces}} K_\theta (\theta - \theta_o)^2 \quad (7)$$

donde  $K_\theta$  es la constante del resorte y  $\theta$  es el ángulo de enlace que oscila alrededor de un ángulo fijo  $\theta_o$ , el ángulo  $\theta$  es estimado a partir de las posiciones  $\vec{r}$  de tres partículas,  $i$ ,  $j$ , y  $k$ . Ver figura 1 b.

El cálculo de  $\theta$  se obtiene de la siguiente manera:

$$\vec{r}_a = \vec{r}_i - \vec{r}_j ; \quad \text{y} \quad \vec{r}_b = \vec{r}_k - \vec{r}_j \quad (8)$$

donde  $a$  y  $b$  son los nuevos vectores de posición obtenidos.

$$\cos\theta = \frac{(\vec{r}_a) \cdot (\vec{r}_b)}{|\vec{r}_a||\vec{r}_b|} \quad (9)$$

### Ángulo diedro

Existen varias maneras de representar la interacción entre cuatro átomos. Si el ángulo  $\varphi$  oscila alrededor de un valor fijo  $\varphi_0$  se considera un oscilador armónico,

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{\text{diedros}} K_{\varphi} (\varphi - \varphi_0)^2 \quad (10)$$

donde  $K_{\varphi}$  es la constante del resorte, el valor de  $\varphi$  es obtenido con las posiciones  $\vec{r}$  de cuatro partículas,  $i$ ,  $j$ ,  $k$  y  $l$ . Ver *figura 1c*. Este potencial se usa para los ángulos diedros del benceno ( $\varphi_0=0$ ) y de la NMP.

La manera de obtener el ángulo diedro se ilustra en la *figura 2*,

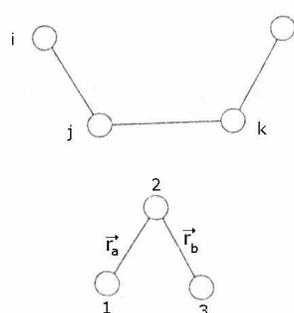
$$\vec{r}_1 = \vec{r}_i - \vec{r}_j; \quad \vec{r}_2 = \vec{r}_k - \vec{r}_j \quad \text{y} \quad \vec{r}_3 = \vec{r}_l - \vec{r}_k \quad (11)$$

donde los nuevos vectores  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  y  $\vec{r}_3$  simplifican el problema,

$$\vec{r}_a = \vec{r}_1 \times \vec{r}_2 \quad \vec{r}_b = \vec{r}_3 \times \vec{r}_2 \quad (12)$$

y finalmente el coseno del ángulo diedro es

$$\cos \varphi = \frac{(\vec{r}_a) \cdot (\vec{r}_b)}{|\vec{r}_a||\vec{r}_b|} \quad (13)$$



### Interacción intramolecular 1-5

Son las interacciones entre dos átomos en una molécula y que están separados por más de tres enlaces, por ejemplo la interacción entre los átomos extremos en el pentano. Estas interacciones se modelan con el potencial de Lennard-Jones<sup>6,7</sup>

*Figura 2. Descripción del ángulo diedro. La figura muestra en la parte superior los átomos y en la parte inferior muestra la proyección de los enlaces en un plano.*

Cada una de las constantes  $K_r$ ,  $K_{\theta}$ ,  $K_{\varphi}$ ,  $r_0$ ,  $\theta_0$  y  $\varphi_0$  puede ser estimada por métodos de la química cuántica. Las expresiones para las fuerzas pueden ser obtenidas a partir de la ecuación 4<sup>5</sup> con ayuda de la función energía potencial.

### Potenciales y Fuerzas Intermoleculares<sup>5</sup>

Las contribuciones al potencial intermolecular se consideran aditivas por pares, esto es:

$$U_{\text{Inter}} = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N U(r_{ij}) \quad (14)$$

donde los átomos  $i$  y  $j$  se encuentran en moléculas distintas.

Para la parte intermolecular usamos el potencial de Lennard-Jones, LJ, para modelar la parte de las fuerzas de Van der Waals y el potencial de Coulomb para la parte de las cargas entre las partículas.

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (15)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ ,  $\sigma$  es un parámetro que se refiere al tamaño molecular,  $\varepsilon$  se refiere al pozo de atracción entre las partículas y  $q_i$  es la carga de la partícula  $i$ . Este potencial produce buenos resultados en la simulación de fluidos polares y no polares en fase líquida y en el equilibrio entre fases. Las expresiones para las fuerzas se obtienen a partir de<sup>5</sup>:

$$F_i = -\nabla_i U(r_{ij}) \quad (16)$$

donde  $\nabla_i$  es el gradiente.

Los parámetros del potencial intra e intermolecular para los sistemas estudiados en este trabajo se encuentran en el anexo III. Los valores para hidrocarburos y benceno son tomados de las referencias 8, 9 y 10. Estos parámetros fueron obtenidos para los componentes puros y reproducen las densidades de coexistencia líquido-vapor experimentales en una amplia región del diagrama de fases. Los parámetros para NMP fueron tomados de la referencia 11, en ese trabajo se obtuvieron propiedades para la polivinil-pirrolidona. No se encontraron resultados publicados de simulación en fase líquida para la NMP. En este trabajo como punto de partida usamos algunos de los parámetros de vinil-pirrolidona para obtener las densidades de NMP en fase líquida en función de la temperatura y en mezclas binarias en función de la composición. Los resultados obtenidos en la simulación difieren en menos del 5% de los resultados experimentales. Esto nos permite asegurar que los parámetros de NMP son razonables para estudiar el equilibrio líquido-líquido de los sistemas hidrocarburo parafínico - NMP y hidrocarburo parafínico - Aromático - NMP.

b) *Cálculo de propiedades*

En esta sección se describen algunas propiedades que pueden ser calculadas en las simulaciones.

i) *Temperatura*

El cálculo de la temperatura instantánea  $T_i$  del sistema se hace a través de considerar el teorema de equipartición de la energía<sup>3</sup>.

$$T_i = \frac{1}{N_f k_B} \sum_i^N m_i v_i^2 \quad (17)$$

$k_B$  es la constante de Boltzman;  $N_f$  es el número de grados de libertad,  $N_f=3N$  en átomos y  $N_f=3N-N_r$ , en moléculas donde  $N_r$  es el número de restricciones impuestas. Si las distancias son constantes en la simulación  $N_r$  es el número de enlaces.

El teorema de equipartición nos muestra la equivalencia entre la energía cinética y la temperatura. Una forma de mantener la temperatura constante en la DM es considerar el teorema anterior, entonces la componente x de la velocidad  $V_{ix}$  para cada partícula i se transforma en,

$$v_{ix}^{res} = \sqrt{\frac{T}{T_i}} v_{ix} \quad (18)$$

donde T es la temperatura impuesta y  $T_i$  es la temperatura dada por la ecuación (17). Esta misma ecuación se generaliza para las componentes de la velocidad en y y z.

ii) *Presión*

Una manera para calcular la presión es a través del teorema del Virial,<sup>3</sup> deducido por Clausius, que resulta de dos contribuciones: una debida al momento lineal de las partículas y otra debida a las interacciones entre ellas. En la simulación se obtiene a partir de,

$$P = \frac{1}{3V} \left( \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^{N-1} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right) \quad (19)$$

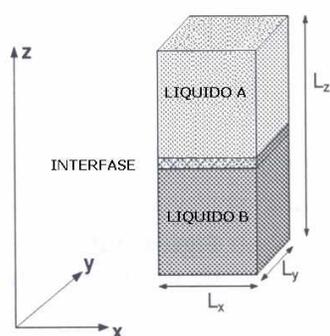
donde V es el volumen del sistema y  $F_{ij}$  esta definido por la ecuación 4 o 16 de esta misma sección.

iii) Perfil de densidad

Una propiedad importante en la caracterización microscópica del equilibrio líquido-líquido es el perfil de densidad de partículas en una dirección a la interfase, se elige  $z$  y se muestra en la *figura 3*.<sup>12</sup>

El perfil de densidad local  $\rho(z)$ , proporciona información microscópica acerca de la manera en que las partículas se arreglan, tanto en las regiones homogéneas como en la interfase. En el equilibrio líquido-líquido, un perfil de densidad típico muestra dos regiones de alta densidad, *figura 4*.

En la simulación,  $\rho(z)$  se obtiene dividiendo el volumen de la celda de



simulación en rebanadas de ancho  $\Delta z$ , como en la *figura 5*, y calculando el promedio de partículas  $\langle N(z) \rangle$  en el elemento de volumen  $\Delta V$  de acuerdo

a:

$$\rho(z) = \frac{\langle N(z) \rangle}{\Delta V} = \frac{\langle N(z) \rangle}{A\Delta z} \quad (20)$$

donde  $\Delta V = A\Delta z$  y  $A = L_x L_y$ ;  $A$  es el área de la base del prisma rectangular de dimensiones  $L_x$  y  $L_y$ .

Figura 3. Coexistencia de dos líquidos A y B en equilibrio. La dirección  $z$  es perpendicular a la interfase.

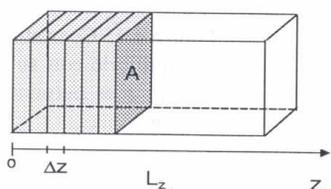
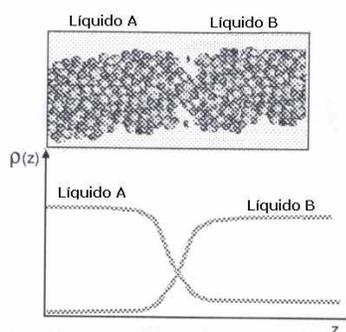


Figura 4. Variación de la densidad de las partículas A y B, en una caja de simulación. La densidad de A > B.

Figura 5. Lado  $L_z$  de la celda de simulación dividido en pequeñas rebanadas de ancho  $\Delta z$  y volumen  $\Delta V$ .

### c) Programa de DM

Para generar los equilibrios líquido-líquido entre alcanos y disolvente polar, se utilizaron los programas de simulación molecular del grupo del Dr. José Alejandro de la UAM-I.

Existen muchos detalles que deben de conocerse en una simulación, en el anexo III se describen varios detalles de manera muy general.

Los programas utilizados en este trabajo están escritos en Fortran 77 y se hicieron los cálculos en las computadoras Origin 2000 de la UAMI y del IMP.

Un programa de simulación molecular contiene en general los siguientes elementos:

#### 1.- Lectura e inicialización de variables

#### 2.- Integración

#### 3.- Cálculo de propiedades

#### 4.- Impresión de resultados

#### 1.- Lectura e Inicialización de variables

Para comenzar una dinámica se necesita conocer algunas especificaciones de las moléculas del sistema y condiciones que debe de reunir nuestro modelo. Usando el algoritmo de Verlet se leen las posiciones al tiempo  $t$  y  $t-\Delta t$ , los parámetros del potencial, las dimensiones de la celda, la temperatura, el tiempo de integración y otras variables necesarias para iniciar la simulación.

#### 2.- Integración

Con las posiciones al tiempo  $t$  se calculan las fuerzas sobre cada partícula y ellas se mueven desde  $t$  hasta  $t+\Delta t$  de acuerdo a la ecuación 1. Este proceso se repite hasta que el sistema llega al equilibrio. Se usan condiciones periódicas y las sumas de Ewald<sup>7</sup> para calcular las interacciones electrostáticas.

#### 3.- Cálculo de propiedades

Una vez que el sistema ha llegado al equilibrio, se obtienen las propiedades de interés en función del tiempo. Para tener un mejor valor promedio, las propiedades se calculan en bloques con el mismo periodo de tiempo. El perfil de densidad en función de la temperatura es una de las propiedades importantes de este trabajo. Con él se obtiene la composición de cada componente en el equilibrio líquido-líquido.

Una dinámica como la descrita anteriormente se desarrolla en el conjunto micro canónico, NVE, donde el número de moléculas, volumen y energía total se mantienen constantes. En un experimento es difícil mantener  $E$  constante y es más fácil fijar la temperatura  $T$  y/o la presión. Para comparar nuestros resultados con datos experimentales, algunas simulaciones las realizamos a temperatura constante y en ciertos casos también a presión y temperatura constantes<sup>13</sup>.

#### 4.- Impresión

Los promedios de las propiedades de interés son reportados en forma numérica, esta información puede ser graficada para facilitar su análisis.

##### d) Resultados de Dinámica Molecular

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en este trabajo.

Antes de comenzar la simulación del sistema hidrocarburo-aromático se determina si el programa reproduce resultados de literatura usando los parámetros del potencial dados en el anexo III. El programa a presión constante se validó comparando resultados para el potencial de Lennard Jones en el colectivo NVT. Posteriormente se calcularon las densidades de NMP, hidrocarburos y mezclas binarias en fase líquida para validar los parámetros del potencial. Finalmente se obtuvieron los perfiles de densidad y composición de las mezclas hidrocarburo-NMP y aromático-hidrocarburo-NMP.

##### i) Validación del programa NPT

Se hicieron simulaciones a distintas temperaturas y densidades usando el potencial de LJ. Johnson et al<sup>14</sup> reportaron resultados de simulación para presión y energía configuracional en el conjunto NVT. En este trabajo se hicieron simulaciones a la misma temperatura y presión que en el trabajo de Johnson, para obtener la densidad y la energía configuracional. Los resultados se indican en la *Tabla I* y en la *figura 6*. Hay un excelente acuerdo con los datos publicados por Johnson et al<sup>14</sup>. En la tabla se indican resultados a altas temperaturas y bajas densidades para sistemas con 864 átomos. El potencial se truncó a una distancia de 13.6Å. Las propiedades se indican en cantidades adimensionales. La temperatura reducida es  $T^* = kT/\epsilon$ , la densidad reducida es  $\rho^* = \rho\sigma^3$ , la presión reducida es  $P^* = P\sigma^3/\epsilon$  y la energía potencial reducida  $U^* = U/\epsilon$ . Los parámetros para el argón son  $\sigma = 3.405\text{Å}$  y  $\epsilon = 119.8\text{K}$ .

##### ii) Simulaciones de hidrocarburos y NMP en una fase líquida.

El interés del trabajo es simular el equilibrio líquido-líquido para estudiar la separación de aromáticos en hidrocarburos por medio de disolventes polares. Sin embargo, antes de ir directamente al sistema ternario se tuvieron que hacer estudios de los componentes puros y de la mezcla binaria n-heptano-NMP. Los parámetros del potencial reportados para n-hexano,<sup>8,9</sup> n-heptano<sup>8,9</sup> y benceno<sup>10</sup> reproducen bien las densidades de coexistencia experimental en el equilibrio líquido-vapor. Usamos esos parámetros para probar el programa en el conjunto NPT y calcular las densidades en fase líquida en sistemas con 256 moléculas. Los resultados de las densidades obtenidos con este programa se encuentran en la *Tabla II*. La máxima desviación respecto a los resultados experimentales es del 2%.

Tabla I. Propiedades termodinámicas para el potencial de LJ. Se indican los resultados de Johnson et al.<sup>14</sup> en el conjunto NVT y los obtenidos en este trabajo con DM a presión constante. También se indica el por ciento de error, desv, de la comparación.

$T^* = 1.4$ .

$\rho^*$ [14]	$\rho^*$ DM	% desv	$U^*$ [14]	$U^*$ DM	% desv	$P^*$ [14]	$P^*$ DM	% desv
0.1	0.100	0.00	-0.766	-0.765	0.03	0.1035	0.1037	0.19
0.2	0.203	1.50	-1.483	-1.498	1.00	0.1524	0.1527	0.20
0.3	0.299	0.33	-2.136	-2.124	0.56	0.172	0.172	0.00
0.4	0.400	0.00	-2.74	-2.748	0.29	0.196	0.196	0.00
0.5	0.499	0.20	-3.366	-3.361	0.15	0.281	0.282	0.35
0.6	0.600	0.00	-4.006	-4.005	0.02	0.565	0.566	0.18
0.7	0.700	0.00	-4.637	-4.641	0.09	1.292	1.293	0.08
0.8	0.800	0.00	-5.199	-5.201	0.04	2.856	2.857	0.04
0.9	0.901	0.11	-5.612	-5.618	0.11	5.795	5.796	0.02
1.0	1.000	0.00	-5.778	-5.780	0.03	10.860	10.862	0.02

$T^* = 6.0$

1.2	1.20	0.00	1.502	1.500	0.13	72.90	72.91	0.01
-----	------	------	-------	-------	------	-------	-------	------

$T^* = 0.7$

0.005*	0.005	0.00	-0.0596	-0.065	9.06	0.00333	0.00334	0.30
0.005**	0.005	0.00	-0.062	-0.065	5.03	0.00332	0.00334	0.60

\*.- 40000 configuraciones en la simulación

\*\*.- 150000 configuraciones

Nota.- El valor promedio para  $T^* = 0.7$  es con 100 000 configuraciones.

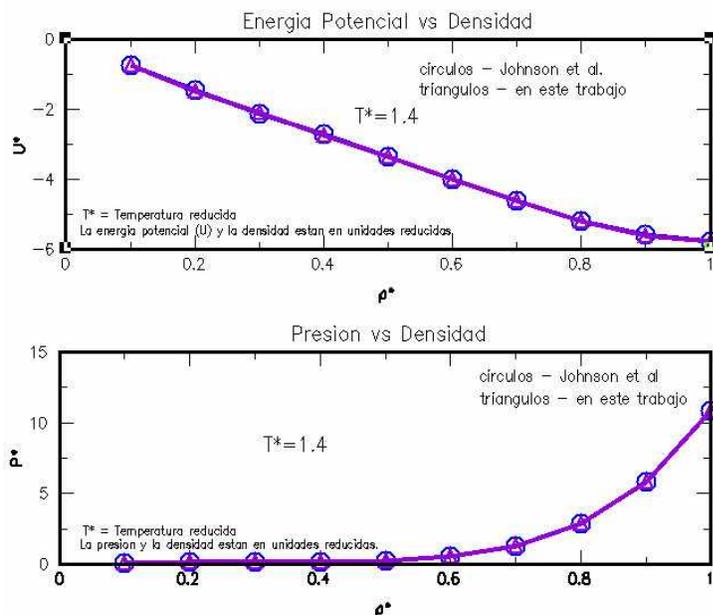


Figura 6. Energía potencial y presión para LJ en función de la densidad a  $T^* = 1.4$  (condiciones supercríticas). Con círculos se indican los resultados de Johnson et al.<sup>14</sup> obtenidos en el conjunto NVT y con triángulos los obtenidos en este trabajo con NPT.

Tabla II. Densidades calculadas y experimentales en  $\text{g/cm}^3$  a  $T= 298\text{K}$  usando DM en el conjunto NPT a 1 atm.

Hidrocarburo	$\rho$ (DM)	$\rho$ (experimental) <sup>13</sup>	% desviación	$\rho^{12}$ (MC)
Hexano	0.639	0.654	2.3	0.677
Heptano	0.661	0.679	2.7	
Benceno	0.891	0.874	2.0	0.874

Las densidades obtenidas para el benceno y el hexano por métodos de Monte Carlo, MC, reportados por Jorgensen et al.,<sup>10</sup> muestran también estar en buen acuerdo con las densidades líquidas calculadas. Se concluye con estos resultados que el programa para simular sistemas a presión y temperatura constantes es correcto.

Para NMP hay un trabajo reportado<sup>11</sup> para la polivinil-pirrolidona; sin embargo, los resultados de simulación no son comparados con datos experimentales. Se tomaron los parámetros del anillo de la vinil-pirrolidona y se modificó los del grupo metileno para simular el metilo en la NMP.

Se validó el potencial en fase líquida para la NMP, para ello obtuvimos la densidad de la NMP a varias temperaturas y a 1 atm de presión, comparando con resultados experimentales de la literatura<sup>15</sup>. Los resultados se indican en la Tabla III. La máxima diferencia con los datos experimentales es del 4%. En base a estos resultados se consideró que los parámetros de NMP usados en nuestras simulaciones de la fase líquida son adecuados para simular las mezclas binarias y ternarias.

Tabla III. Densidades experimentales y de simulación para la NMP a diferentes temperaturas usando DM en el conjunto NPT

Temperatura (K)	$\rho$ (DM)	$\rho$ (experimental) <sup>14</sup>	% desviación
283	1.086	1.039	4.5
298	1.072	1.026	4.5
333	1.038	0.993	4.5

Además de los componentes puros también se obtuvieron densidades en fase líquida de mezclas binarias NMP-Hexano, NMP-Heptano y NMP-Benceno. Para estos sistemas hay datos experimentales reportados<sup>16</sup> para la densidad en función de la composición. En todos los casos se usó dinámica molecular a presión y temperatura constantes. Los resultados se muestran en la figura 7. Para las mezclas NMP-hexano y NMP-heptano se eligieron mezclas fuera de la región de dos fases. El benceno es soluble en NMP a todas las concentraciones. No en todos los caso es correcto, pero es de esperarse que el potencial de interacción reproduzca las propiedades que posee un compuesto en la simulación.

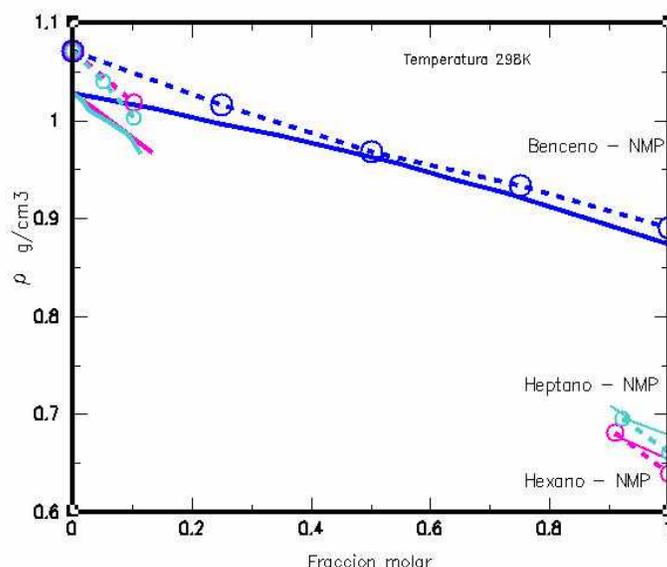


Figura 7. Densidad en función de la fracción molar de hidrocarburo en mezclas binarias NMP-hidrocarburo en fase líquida. Las líneas continuas son resultados experimentales y los círculos resultados de simulación. El número total de moléculas nunca fue mayor a 256 en cada simulación.

### iii) Simulaciones del Equilibrio líquido-líquido binario

La cantidad de moléculas es un factor importante para simular los equilibrios entre dos fases ya que en simulaciones que se hicieron para n-hexano-NMP a 300K con un total de 432 moléculas se encontró que se mezclaron ambos componentes. Esto pudo haberse debido al pequeño número de moléculas, a la pequeña distancia que se truncó el potencial o a que la región de inmiscibilidad ocurre en un intervalo pequeño de temperaturas. El perfil de estos sistemas fue omitido. Para simular el equilibrio líquido-líquido, se necesitó de un tamaño de sistema de 864 moléculas, la mitad para cada componente.

Algunas mezclas fueron estudiadas en el equilibrio vapor-líquido-líquido-vapor y otras en el equilibrio líquido-líquido. Hay resultados experimentales reportados de la composición en función de la temperatura en mezclas n-heptano-NMP para ambos tipos de equilibrios.

### Equilibrio Vapor-Líquido-Líquido-Vapor

#### Heptano-NMP

Las moléculas inicialmente se colocan en dos regiones distintas de la celda de simulación de tal manera que puedan estar separadas, ver figura 3. Las dimensiones de la celda de simulación fueron 33.63Å en X y Y y 230Å en Z. La temperatura se mantuvo constante para tres sistemas a 275K, 300K y 320K.

Usamos una distancia de 9.1 Å para truncar el potencial. Esto cambia el equilibrio líquido-líquido hacia densidades menores respecto al del potencial completo<sup>17</sup>, sin embargo nos permitirá obtener resultados en tiempos más cortos y ver si la interfase líquido-líquido es estable. Se deja evolucionar al sistema en el conjunto NVT y las moléculas se empiezan a mezclar teniendo una fase rica en n-heptano y otra en NMP. En la figura 8 se muestran los resultados del perfil de densidad para el sistema n-heptano-NMP a 275 K. Se observa una separación de fases líquido-líquido. La composición de cada fase en equilibrio se determina por medio de,

$$X_A^B = \frac{\rho_A / PM_A}{\rho_A / PM_A + \rho_B / PM_B} \quad (21)$$

donde  $X_A^B$  es la fracción del componente A en la fase rica en el componente B,  $\rho$  es la densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) en A o B, según sea el caso, en esa fase y PM es el peso molecular de la especie A o B en la mezcla binaria. Esta ecuación se obtiene a partir de las definiciones de fracción mol y de densidad y puede generalizarse para calcular las fracciones molares de sistemas multicomponentes.

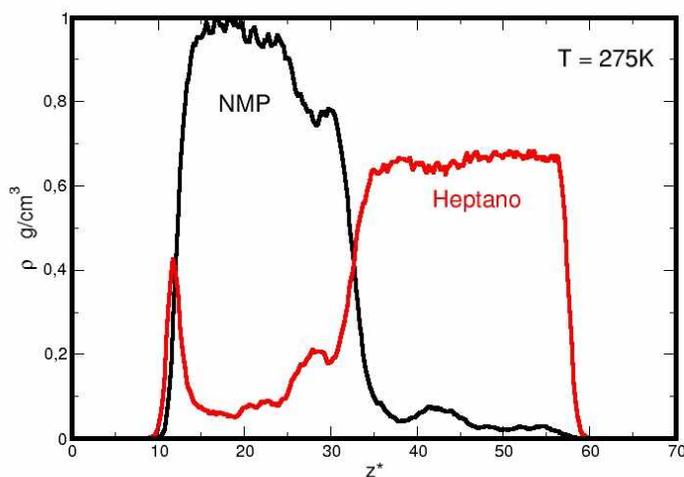


Figura 8. Perfil de densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 275K en el equilibrio vapor-líquido-líquido-vapor. La coordenada del eje  $z^*$  se transforma en Angstroms haciendo  $z = 3.63(z^*)$

En cada figura podemos observar una fuerte absorción de n-heptano en la interfase líquido-vapor de NMP, sin embargo se puede estimar razonablemente bien la composición de cada componente en cada fase.

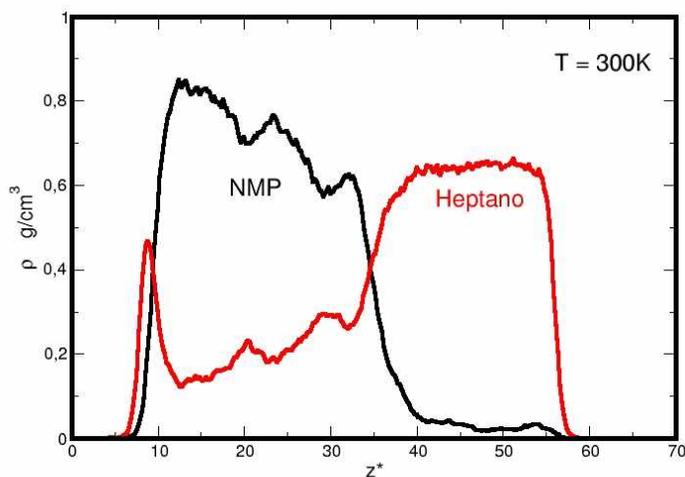


Figura 9. Perfil de Densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 300K en el equilibrio vapor–líquido–líquido–vapor.

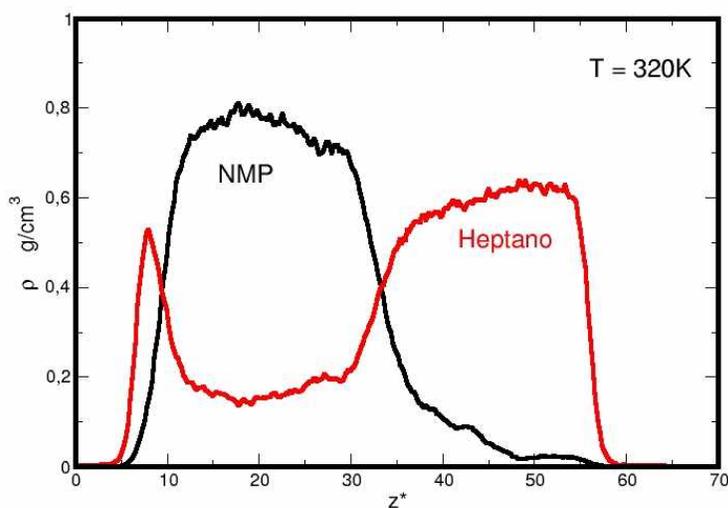


Figura 10. Perfil de Densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 320K en equilibrio vapor–líquido–líquido–vapor.

Las figuras 8, 9 y 10 muestran los perfiles de densidad de n-heptano–NMP a 275K, 300K y 320K. La región izquierda corresponde al vapor y la primera región del líquido es una fase rica en NMP. El número total de moléculas es 864 (432 de cada tipo y haciendo un total de 6048 partículas) y la distancia para truncar el

potencial es también 9.1 Å. Para estos sistemas hay datos experimentales en el equilibrio líquido-líquido<sup>18</sup> y líquido-líquido-vapor<sup>19</sup> a 300K.

La concentración del heptano en NMP aumenta más con la temperatura que la del NMP en n-heptano. La densidad del n-heptano en la fase rica en NMP es mayor que la densidad de NMP en la fase rica en n-heptano. Esta observación está de acuerdo con los resultados experimentales como veremos adelante.

Como puede observarse en las *figuras 8, 9 y 10*, la energía cinética de las moléculas produce que una mayor cantidad de ellas se distribuyan en ambas fases líquidas a medida que aumenta la temperatura. Y como resultado una disminución de la densidad de cada líquido se produce.

### Equilibrio Líquido-Líquido

#### Heptano-NMP

Debido a que en los sistemas anteriores la presión normal era casi nula, ya que la NMP no se difundió mucho en el n-heptano y a que la densidad de NMP en la fase líquida no era constante (sobre todo a las temperaturas de 275 y 300K), se decidió hacer simulaciones a presión normal constante de 1 atm para tratar de mejorar los resultados anteriores. Por otro lado, la solubilidad de compuestos aromáticos se sabe que no se modifica mucho a bajas presiones, por lo que esperamos tener resultados similares a los sistemas anteriores. Se tomó el sistema a 300 K y se equilibro a 1 atm de presión dentro de la caja de simulación, posteriormente se continuó la DM a temperatura constante. La longitud de la celda en la dirección Z se ajustó debido a que se eliminó el vapor. El perfil de densidad entre el n-heptano-NMP a 300K se muestra en la *figura 11*.

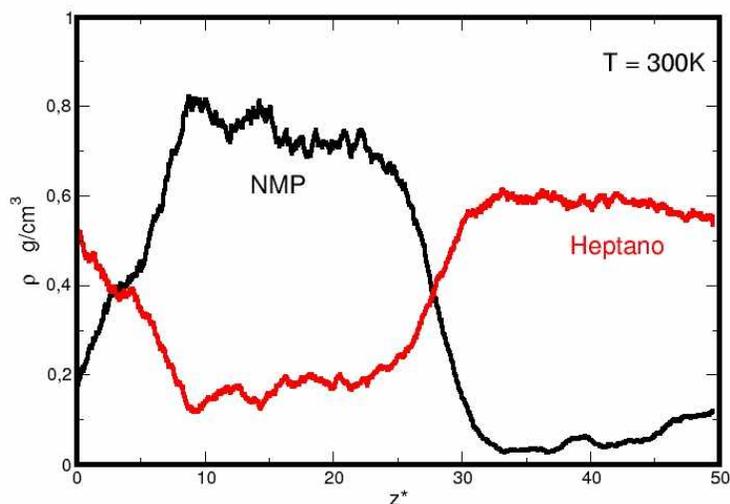


Figura 11. Perfil de Densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 300K del equilibrio líquido-líquido.

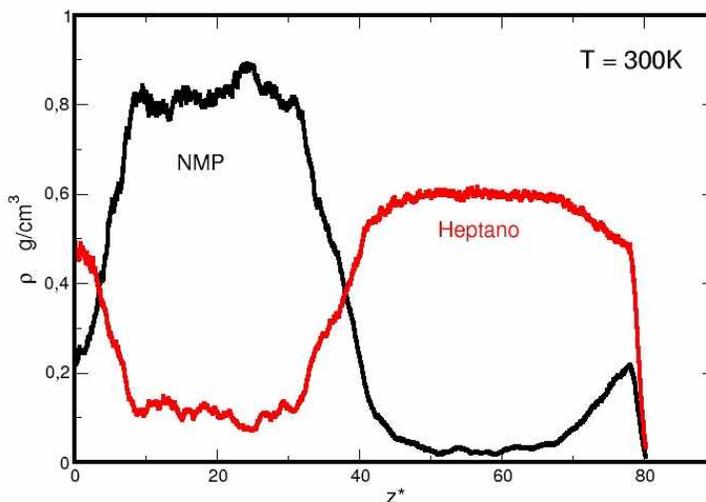


Figura 12. Perfil de Densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 300K de equilibrio líquido-líquido. Área superficial 21.8Å en X y Y.

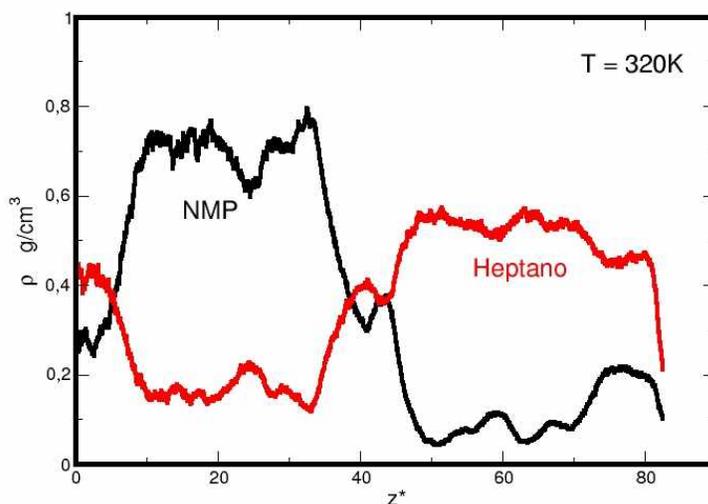


Figura 13. Perfil de Densidad de la mezcla binaria heptano–NMP a 320K del equilibrio líquido-líquido. Área superficial 21.8Å en X y Y

Se observa en la figura 11 que ahora la densidad de NMP es constante y que se distribuye más uniformemente en el n-heptano. Sin embargo al aumentar la temperatura los sistemas tienden a mezclarse debido a la pequeña cantidad de

moléculas en cada fase. Por tanto procedimos a disminuir el área superficial para que incluso con un número total de moléculas menor tener mayor cantidad de moléculas en cada fase líquida.

Como es de esperarse también en estos casos (*figura 11, 12 y 13*), la energía cinética de las partículas expresada a través de la temperatura, produce que la densidad de las moléculas disminuya y las fases se mezclen, a medida que aumenta la temperatura.

Para los sistemas n-heptano-NMP de la *figura 12 y 13*, se generó una configuración con 320 moléculas de NMP y 320 de n-heptano y las dimensiones de la celda fueron 21.8Å en X, 21.8Å en Y y 290Å en Z para  $T = 300\text{K}$  y 300Å para  $T = 320\text{K}$ . El área superficial en estos casos es menor a la de los sistemas anteriores. Esto nos permite hacer las simulaciones en tiempos más cortos y con mayor número de moléculas en cada fase líquida. Los sistemas se equilibraron a presión constante de 1 atm y se continuaron a temperatura constante. Los perfiles de densidad a 300K y 320K se muestran en las *figuras 12 y 13*, respectivamente.

#### *Undecano-NMP*

Las *figuras 14, 15 y 16* muestran los resultados obtenidos al cambiar el tipo de hidrocarburo en la mezcla binaria, el n-heptano se cambió por undecano; como se observa los perfiles son estables. El sistema fue equilibrado durante 20 ns y posteriormente se continuó a temperatura constante. Este sistema mostró que a 350K ya no es posible obtener equilibrio líquido-líquido debido a que los compuestos comienzan a mezclarse para formar un líquido homogéneo.

La tendencia experimental es alcanzada debido a que a medida que aumenta el número de carbonos la región miscible binaria se alcanza con una temperatura mayor. Cada sistema tiene 432 moléculas de NMP y 324 de undecano; las dimensiones de la celda de simulación son 31.9 Å en los ejes X y Y y 199.7 Å en el eje Z.

Con los perfiles de densidad de las *figuras 8-16* se obtuvo la composición de cada componente en cada fase en función de la temperatura. Los resultados de simulación se muestran en la *figura 17* y se comparan con resultados experimentales publicados. Para los resultados de 864 moléculas, se necesita mayor tiempo de estabilización para obtener mejores resultados. En el caso de los sistemas con 640 moléculas, la dinámica fue más rápida y los resultados mejoran mucho. El efecto de la presión en la dinámica no es considerable, esto se nota al comparar los resultados obtenidos para los sistemas con equilibrio vapor-líquido-líquido-vapor y los obtenidos en el equilibrio líquido-líquido.

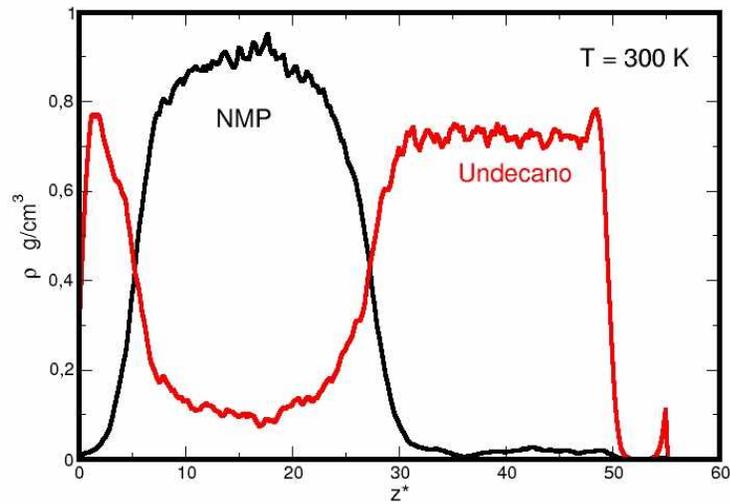


Figura 14. Perfil de Densidad de la mezcla binaria undecano–NMP a 300K en el equilibrio líquido-líquido.

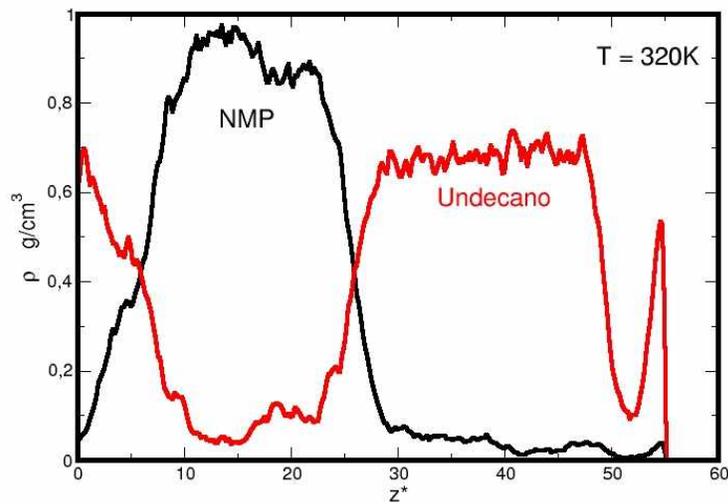


Figura 15. Perfil de Densidad de la mezcla binaria undecano–NMP a 320K del equilibrio líquido-líquido.

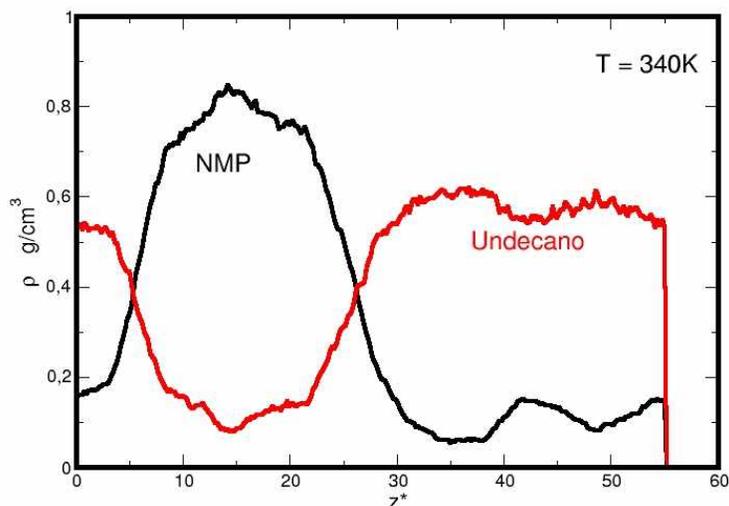


Figura 16. Perfil de densidad de la mezcla binaria undecano–NMP a 340K del equilibrio líquido-líquido.

Tabla IV. Densidades entre fases al equilibrio, tiempo de dinámica transcurrido y tamaño del sistema. NM se refiere al número de moléculas de cada componente, C7 se refiere al n-heptano, C11 al undecano, l-v se refiere al equilibrio líquido-líquido-vapor y l-l al líquido-líquido

Mezclas binarias n-heptano (C7) + NMP						
T (K)	Fase Hidrocarburo		Fase Disolvente		Tiempo DM (ns)	NM
	$\rho_{\text{NMP}}$	$\rho_{\text{C7}}$	$\rho_{\text{NMP}}$	$\rho_{\text{C7}}$		
275 l-v	0.027 <sub>7</sub>	0.669 <sub>8</sub>	0.960 <sub>24</sub>	0.071 <sub>13</sub>	16.0	432 C7 432 NMP
300 l-v	0.030 <sub>10</sub>	0.643 <sub>8</sub>	0.756 <sub>50</sub>	0.183 <sub>32</sub>	20.0	
320 l-v	0.027 <sub>10</sub>	0.619 <sub>9</sub>	0.761 <sub>29</sub>	0.165 <sub>18</sub>	15.9	
300 l-l	0.046 <sub>10</sub>	0.589 <sub>9</sub>	0.746 <sub>32</sub>	0.168 <sub>19</sub>	15.0	
300 l-l	0.026 <sub>5</sub>	0.598 <sub>5</sub>	0.823 <sub>28</sub>	0.110 <sub>17</sub>	8.0	320 C7 320 NMP
320 l-l	0.110 <sub>20</sub>	0.538 <sub>15</sub>	0.700 <sub>36</sub>	0.168 <sub>23</sub>	8.0	
Mezclas binarias Undecano (C11) + NMP						
	$\rho_{\text{NMP}}$	$\rho_{\text{C11}}$	$\rho_{\text{NMP}}$	$\rho_{\text{C11}}$		324 C11 432 NMP
300 l-l	0.017 <sub>5</sub>	0.723 <sub>13</sub>	0.895 <sub>21</sub>	0.102 <sub>13</sub>	21.5	
320 l-l	0.040 <sub>20</sub>	0.680 <sub>24</sub>	0.071 <sub>29</sub>	0.912 <sub>41</sub>	8.72	
340 l-l	0.098 <sub>30</sub>	0.582 <sub>23</sub>	0.790 <sub>31</sub>	0.116 <sub>22</sub>	8.0	

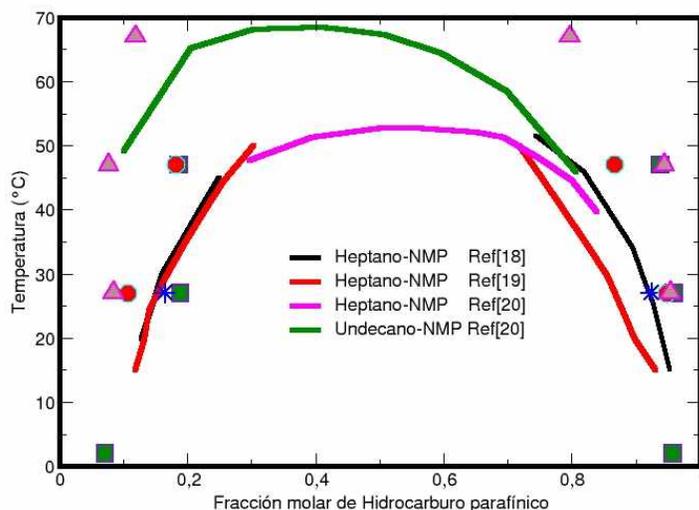


Figura 17. Temperatura vs fracción molar de hidrocarburo. Sistema Heptano-NMP. Los cuadrados son datos de simulación en equilibrio vapor-líquido-líquido-vapor con 864 moléculas a temperatura constante. Los asteriscos muestran los datos obtenidos del perfil de la figura 11 (864 moléculas a presión de 1 atm y 300K) en equilibrio líquido-líquido. Los círculos llenos son resultados para los sistemas con 640 moléculas en equilibrio líquido-líquido. Los triángulos muestran los resultados en equilibrio líquido-líquido para el sistema undecano-NMP. En todos los casos las líneas continuas son para datos experimentales.

En el caso del sistema undecano-NMP la temperatura de miscibilidad total es más alta y la simulación reproduce este comportamiento.

Los resultados de la densidad de cada componente en cada fase líquida, los tiempos de simulación y el número de moléculas usadas en las simulaciones se encuentran en la *tabla IV*. Con estas densidades y usando la relación 21 se obtuvo la composición de cada componente en cada fase líquida y que se muestran en la figura 17.

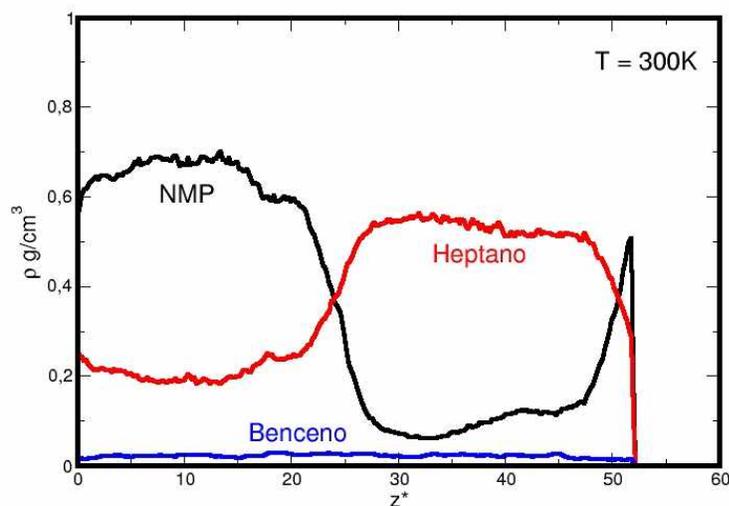
## iv) Simulaciones del Equilibrio Líquido-Líquido ternario

En este caso las simulaciones fueron obtenidas de la misma manera que como se hizo para la *figura 11*. Es decir, los sistemas ternarios fueron obtenidos en equilibrio líquido-líquido-vapor para posteriormente aplicar presión controlada y así obtener los resultados de las figuras siguientes en equilibrio líquido-líquido.

La *figura 18* muestra el perfil de densidad para el sistema n-heptano-benceno-NMP con 424 moléculas de Heptano, 424 de NMP y 32 de benceno. La línea horizontal en el perfil de densidad señala una distribución homogénea del compuesto aromático. El benceno es soluble tanto en el n-heptano como en la NMP. La NMP puede ser usada para separar parte del benceno del n-heptano.

La *figura 19* muestra el perfil de densidad para el sistema con 96 moléculas de benceno, 424 moléculas de heptano y 424 de NMP. En este sistema la concentración de benceno se distribuye uniformemente en cada fase líquida y su valor es mayor respecto al sistema con 32 moléculas de benceno.

Las dimensiones de las cajas son para los ejes X y Y 35.0 Å y en el eje Z 188.9 Å.



*Figura 18.* Perfil de Densidad de la mezcla ternaria n-heptano-benceno-NMP a 300K, con 32 moléculas de aromático y usando el sistema en equilibrio líquido-líquido.

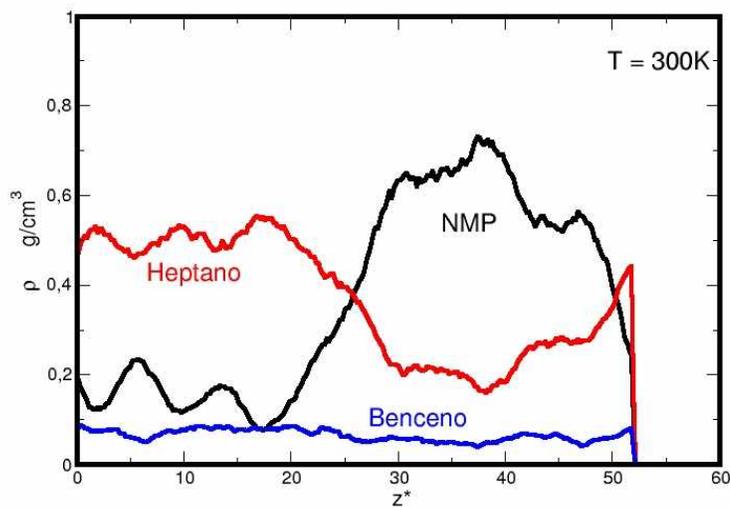


Figura 19. Perfil de Densidad de la mezcla ternaria heptano-benceno-NMP en el equilibrio líquido-líquido a 300K con 96 moléculas de aromático.

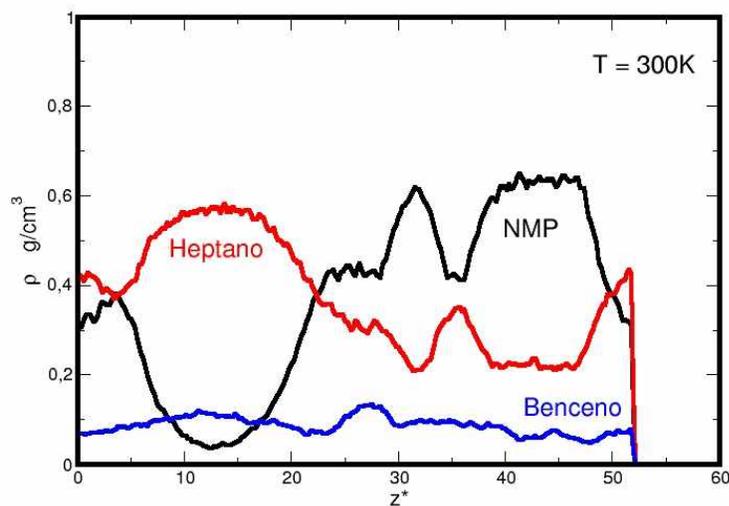


Figura 20. Perfil de Densidad de la mezcla ternaria heptano-benceno-NMP en el equilibrio líquido-líquido a 300K y con 128 moléculas de aromático.

En la figura 20 se muestra el perfil de densidad ternario para el sistema con 128 moléculas de aromático y 424 de cada uno de los otros componentes. En este

caso debido a las grandes fluctuaciones en el perfil de densidad pareciera que el n-heptano se empieza a mezclar con la NMP, por lo que podríamos estar cerca de la región crítica.

Los perfiles de densidad para los sistemas n-heptano-NMP-benceno están de acuerdo con lo observado experimentalmente (figura 17 y figura 21): la solubilidad del n-heptano en NMP es mayor que la solubilidad del NMP en n-heptano. A partir de los perfiles de densidad (figuras 18,19 y 20) se obtienen las densidades de coexistencia en cada fase y con la ecuación 21 la composición, con estos últimos valores se construye el diagrama ternario mostrado en la figura 21.

Tabla V. Densidades de coexistencia de sistemas ternarios n-heptano-benceno-NMP a 300 K. Se indican cantidad de moléculas de benceno y el tiempo de la dinámica molecular.

Benceno	Fase Hidrocarburo			Fase Disolvente			Tiempo DM
	$\rho_{NMP}$	$\rho_{C_6H_6}$	$\rho_{C_7}$	$\rho_{NMP}$	$\rho_{C_6H_6}$	$\rho_{C_7}$	
32	0.078 <sub>16</sub>	0.022 <sub>2</sub>	0.543 <sub>11</sub>	0.674 <sub>14</sub>	0.022 <sub>2</sub>	0.195 <sub>9</sub>	20.4
96	0.146 <sub>41</sub>	0.074 <sub>9</sub>	0.507 <sub>24</sub>	0.665 <sub>31</sub>	0.051 <sub>55</sub>	0.197 <sub>17</sub>	14.0

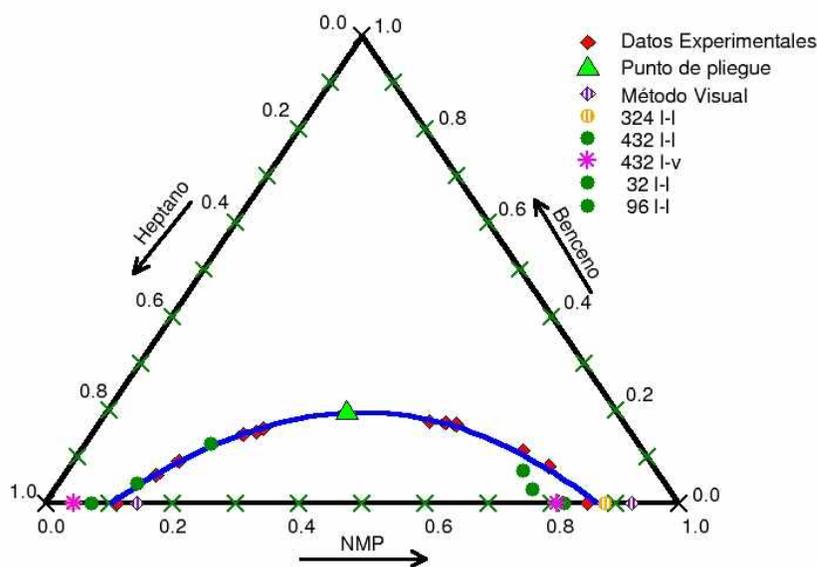


Figura 21. Diagrama ternario del sistema n-heptano-benceno-NMP a 300K.

Los datos experimentales son tomados de Fabries et al<sup>19</sup>

I-I se refiere al equilibrio líquido-líquido y I-v al vapor-líquido-líquido-vapor, los números refieren a la cantidad de moléculas de cada compuesto para el equilibrio binario. Las composiciones de coexistencia mostradas con línea continua y el punto de pliegue se obtuvieron con la ecuación NRTL.

A nivel microscópico las moléculas de benceno sienten la misma atracción hacia la NMP y al heptano. A medida que este compuesto es adicionado una mayor cantidad de moléculas pasa a las dos fases hasta que forma una solución homogénea.

En la *figura 21* se muestran los resultados tanto para los sistemas binarios como para los ternarios a 300K. En el caso binario los resultados de simulación que mejor se acercan a los datos experimentales son los obtenidos en el equilibrio líquido-líquido con 324 moléculas, en estos sistemas la cantidad de cada líquido fue mayor respecto a los sistemas con mayor número de moléculas y mayor área superficial. Los resultados de simulación para los sistemas ternarios reproducen los datos experimentales en la fase rica en n-heptano, sin embargo la solubilidad de benceno en la fase rica en NMP obtenida con simulación es ligeramente menor al valor experimental. Los puntos experimentales que se muestran fueron obtenidos por cromatografía de gases, excepto el señalado como método visual. El punto que se encuentra sobre la línea binaria denominado método visual fue obtenido por un método experimental diferente denominado titulación.

La mezcla del benceno (con momento dipolar cero) en ambas fases es debido a que forma un dipolo inducido con el disolvente (NMP, momento dipolar de 4.1 Debyes). Como puede observarse en las *figuras 18, 19 y 20*, la función de energía potencial logra describir el comportamiento experimental del benceno en el sistema de dos fases. Aún cuando explícitamente no se considera que forma un dipolo en la DM con la NMP.

c) Referencias

- 1.- Frenkel, D.; Smit, B., *"Understanding Molecular Simulation"*, Academic: San Diego, E.U.A., 1996.
- 2.- Allen, M.P.; Tildesley, D.J., *"Computer Simulation of Liquids"*, Clarendon: Oxford, Gran Bretaña, 1987.
- 3.- Haile, J.M., *"Molecular Dynamics Simulation"*, Wiley: New York, E.U.A., 1992.
- 4.- Verlet, L., *Phys. Rev.*, 1967, 98, 159.
- 5.- Berens, P.H.; Wilson, K.R., *J. Comp. Chem.*, 1983, 4, 3, 313.
- 6.- Siepmann, J.I.; Karaborni, S.; Smit, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6454.
- 7.- Alejandre, J.; Rivera, J.L.; Mora, M.A.; de la Garza, V., *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 1332.
- 8.- Ryckaert, J.P.; Bellemans, A., *Discuss. Faraday Soc.*, 1978, 66, 95.
- 9.- Nath, S.K.; Escobedo, F.A.; de Pablo, J.J., *J.Chem.Phys.*, 1998, 108 ,9905.
- 10.- Jorgensen, W.L.; Madura, J.D.; Swenson, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6638.
- 11.- Kvamme, B.; Huseby, G.; Forrisdahl, O.K., *Molecular Physics.*, 1997, 90, 979.
- 12.- González-Melchor, M., *Tesis de Doctorado*, Departamento de Física, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional: D.F., México, 2002.
- 13.- Melchionna, S.; Ciccotti, G.; Holian, L.B., *Molecular Physics*, 1993, 78,533.
- 14.- Johnson, J.K.; Zollweg, J.A.; Gubbins, K.E., *Molecular Physics*, 1993, 78, 591
- 15.- Murrieta-Guevara, F.;Trejo, A., *J. Chem. Eng. Data*, 1984, 29, 204.
- 16.- Blanco,B.;Beltrán, S.;Cabezas, J.L., *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 938.
- 17.- Trokhymchuk, A.; Alejandre, J., *J. Chem. Phys.*, 1999, 111,8510.

18.- Ferreira, P.O.; Barbosa, D.; Medina, A.G., *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 16, 369

19.- Fabries, J.F.; Gustin, J.L.; Renon, H., *J. Chem. Eng. Data*, 1977, 22, 303.

20.- Bernabe, D.; Romero-Martínez, A.; Trejo, A., *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 40,279.

## CAPITULO V

### Conclusiones y perspectivas

Las conclusiones obtenidas en este trabajo son:

#### *Parte Experimental*

♣) El efecto de adicionar DEG al disolvente (NMP) es incrementar la región de inmiscibilidad y disminuir la solubilidad del compuesto aromático.

♣) Cuando la temperatura cambia de 15 °C a 40 °C, la solubilidad de los compuestos aromáticos aumenta ligeramente.

♣) El coeficiente de distribución aumenta cuando la selectividad disminuye y viceversa.

♣) El disolvente con 30%DEG-NMP es el más selectivo y con 0%DEG-NMP es el que obtuvo una mayor capacidad de extracción (un coeficiente de distribución con un valor alto). El coeficiente de distribución, en mezclas con 10%DEG y 0% DEG, es muy similar, la selectividad y la región de inmiscibilidad son mayores en el primer caso; así que la mezcla con 10%DEG es más útil para la extracción de aromáticos.

El análisis de la región de inmiscibilidad, selectividad y coeficiente de distribución, es insuficiente para decidir, de entre las mezclas al 0% de DEG y 30% de DEG, cuál de ellas puede ser usada en la extracción de aromáticos. Para hacer una mejor elección se deben de considerar otras propiedades como: la viscosidad, grado de corrosión, estabilidad térmica, toxicidad, presión de vapor, etc.

♣) Los parámetros de interacción obtenidos para las ecuaciones NRTL y UNIQUAC ajustan bien la tendencia de los valores experimentales y el punto crítico.

#### *Parte de Simulación*

♣) El equilibrio líquido-líquido ha permanecido estable, por lo que es posible simular este equilibrio a partir del potencial de los componentes puros.

♣) En mezclas binarias la concentración de NMP en la fase rica en hidrocarburos es más alta que la de hidrocarburos en la fase rica en NMP. Sin embargo, la solubilidad en ambas fases es sobrestimada con dinámica molecular respecto a los resultados experimentales.

♣) De acuerdo a los perfiles de densidad en mezclas ternarias, el disolvente NMP absorbe benceno casi en la misma cantidad que el heptano. Los resultados de simulación reproducen la solubilidad de benceno en la fase rica en hidrocarburos y subestiman la solubilidad de benceno en la fase rica en NMP.

### *Perspectivas*

M) Experimentalmente deben realizarse estudios de mezclas de disolventes que proporcionen una zona de insolubilidad mayor, selectividad hacia el aromático y coeficiente de selectividad con un valor alto. Analizar otras propiedades importantes como la viscosidad, reactividad, corrosión del disolvente, etc.

M) En simulación es de interés considerar, en estos sistemas, la contribución del largo alcance del potencial, tanto en mezclas binarias como ternarias. Analizar sistemas con mezclas de disolvente, considerar el efecto del momento dipolar y la geometría de la molécula en disolventes. Considerar el refinamiento de los parámetros del potencial de interacción de la NMP con datos de líquido-vapor del componente puro. Aplicar métodos de química cuántica para conocer el movimiento normal de la molécula y aplicar la mejor función de energía potencial que simule el movimiento en el fluido.

Mientras la simulación del fenómeno de extracción está en su etapa inicial, la necesidad de contar con predicciones cuantitativas es importante para la búsqueda de disolventes que produzcan extracciones más eficientes. La conjunción de los métodos de simulación y experimentales podría permitir avanzar rápidamente en la selección y caracterización de un disolvente.

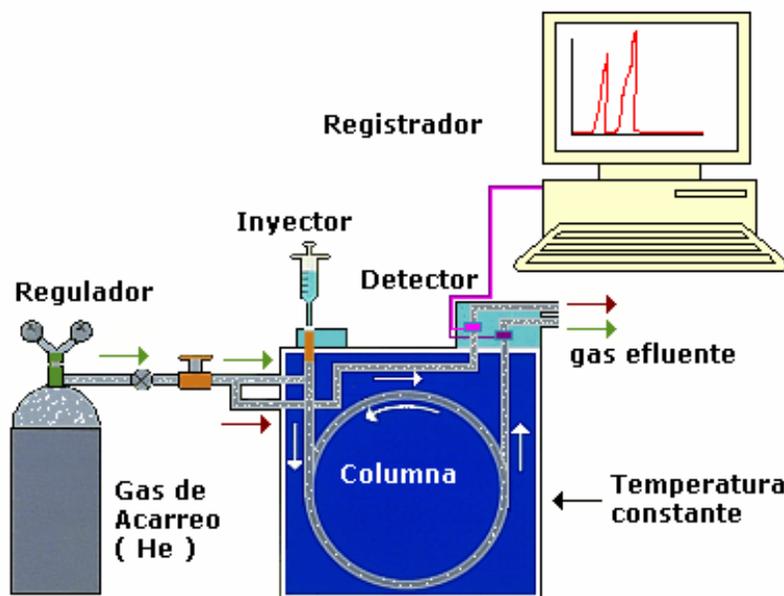
## Anexo I

*Descripción general del funcionamiento de un cromatógrafo de gases*

La cromatografía gas-líquido mide la concentración de los componentes en cada fase. Las partes con las que cuenta un cromatógrafo se muestran en la *figura 1* y son las siguientes:

- 1.- Puerto de inyección
- 2.- Columna
- 3.- Celdas detectoras
- 4.- Gas de acarreo
- 5.- Registrador

Se denomina gas-líquido por que el gas es el que transporta a la muestra dentro de una columna que contiene un líquido<sup>1,2</sup>, en nuestro caso este líquido es polar. La muestra se introduce en el puerto de inyección, en ese momento es evaporada para arrastrarla por la columna.



*Figura 1 .- Diagrama esquemático de un cromatógrafo de gas-líquido.*

Hay dos tipos de fuerzas, una de atracción electrostática entre la muestra y el líquido empacado a la columna y la otra de arrastre o migración de la muestra, de tal manera que los componentes no polares serán los primeros en salir de la columna. Esta señal obtenida puede ser verificada por varios mecanismos uno de ellos puede ser por conductividad térmica como el utilizado en nuestro aparato. Este detector consiste en una resistencia que detecta los cambios en concentración del flujo que sale de la columna. Esta señal emitida pasa a un

registrador que nos detecta la cantidad de cada compuesto que contiene la mezcla inyectada. El registrador traduce esta señal en un cromatograma. El tipo de interacción columna-muestra depende del material que se encuentre dentro de la columna, así podemos tener materiales polares y no polares, etc. La *figura 1* muestra el esquema general de un cromatógrafo desde que se inyecta la muestra hasta salir la respuesta en forma de un cromatograma.

### Referencias

- 1.- Day, R.A.; Underwood, A.L., *Química Analítica Cuantitativa*, Prentice Hall: D.F., México, 1982.
- 2.- Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", McGraw-Hill/Interamericana: España, 1992.

## Anexo II

*Criterios de minimización o estabilidad*

En el Capítulo II se indicaron las condiciones de estabilidad del equilibrio entre fases. En este anexo se describe brevemente los aspectos sobre las condiciones que deben cumplirse.

La diferencial de segundo orden de una función cuadrática de dos variables  $f(y_1, y_2)$  y que tiene definidas las segundas derivadas es,

$$d^2f = \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_1^2} \right) dy_1^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_2 \partial y_1} \right) dy_1 dy_2 + \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_2^2} \right) dy_2^2 \quad (1)$$

Esta diferencial también se puede escribir como,

$$d^2f = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_i \partial y_j} \right) dy_i dy_j \quad (2)$$

donde  $n$  es el número de variables independientes. Esta forma de la ecuación permite escribir  $d^2f$  en forma matricial usando el Hessiano,  $Hf(y_1, y_2)$ ,

$$Hf(y_1, y_2)(dy) = \begin{pmatrix} dy_1 & dy_2 \end{pmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial y_2 \partial y_1} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 f}{\partial y_2^2} \end{vmatrix} \begin{pmatrix} dy_1 \\ dy_2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Si la función  $d^2f$  es definida positiva entonces los menores de la diagonal principal y el determinante de  $2 \times 2$  deben ser positivos, es decir,

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_1^2} \right) \geq 0, \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_2^2} \right) \geq 0 \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_1^2} \right) \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_2^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y_1 \partial y_2} \right)^2 \geq 0 \quad (4)$$

En nuestro caso, como se indicó en el Capítulo II, la función de interés es la energía libre de Gibbs en términos de la composición de cada componente en cada fase,  $g=g(x_1, x_2)$ . La condición de estabilidad definida por la ecuación (28e) del capítulo II es obtenida a partir de la ecuación (4). Si se cumplen las condiciones dadas por (4) se tiene una fase estable.

Para ilustrar las condiciones dadas por la ecuación (4) se considera un ejemplo. Sea la energía interna  $U$  definida en términos del volumen  $V$  y entropía  $S$  del sistema. Su diferencial de segundo orden es,

$$d^2U = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) dV^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) dV dS + \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right) dS^2 \quad (5)$$

Si  $d^2U$  es definida positiva, se debe cumplir que,

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_P = \frac{C_p}{V C_v \kappa} \geq 0 \quad (6)$$

donde  $C_v$  y  $C_p$  son las capacidades caloríficas a volumen y presión constantes, respectivamente. La variable  $\kappa = -(\partial V / \partial P)_T / V$  es la compresibilidad isotérmica. Para derivar esta ecuación usamos la regla cíclica para  $(\partial P / \partial V)_S$ . La segunda derivada de  $U$  respecto a  $S$  es,

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = - \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_v} \geq 0 \quad (7)$$

y para el determinante de la matriz definida en la ecuación (3) se debe cumplir que,

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (8)$$

Para las derivadas cruzadas de  $U$  se tiene,

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)_V = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = - \frac{\alpha T}{C_v \kappa} \quad (9)$$

donde  $\alpha = (\partial V / \partial T)_P / V$  es la dilatación térmica y usamos la regla de la cadena para  $(\partial P / \partial S)_V$ .

Con la sustitución de las ecuaciones (6), (7) y (9) en la ecuación (8) se tiene,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right) - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 = \frac{T}{C_v V k} \geq 0 \quad (10)$$

esta ecuación está definida sólo en términos de cantidades positivas.

Conclusión, para un cambio diferencial de segundo orden de una función definida positiva se debe cumplir las condiciones dadas por la ecuación (4).

### Referencias

- 1.- Marsden, J.E.; Tromba, A.J., "Cálculo Vectorial", Addison-Wesley Iberoamericana: México, 1986.
- 2.- Kubo, R., "Thermodynamics", North-Holland: Holanda, Amsterdam, 1968.

## Anexo III

Este anexo se divide en dos partes. En la primera parte se presentan los datos necesarios para llevar a cabo una dinámica molecular y en la segunda parte se presenta un pequeño resumen acerca de las consideraciones más básicas que se deben de tener en cuenta cuando se lleva a cabo un cálculo de dinámica molecular.

## I Parámetros para la Dinámica Molecular

Los parámetros del potencial para el benceno y los alcanos lineales usados en este proyecto se encuentran en la *tabla I* y *figura 1* inciso A) y B). Los parámetros del potencial para la NMP se reportan en las *tablas II, III, IV* y *figura 1* inciso C). La forma del potencial está descrita en el capítulo IV, ecuación 14.

*Tabla I Parámetros del potencial de interacción intermolecular para el benceno y alcanos.*

Sustancia	Especie	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma/A^\circ$	q/e(C)
Benceno <sup>1</sup>	CH <sub>2</sub>	55.4	3.75	0
Heptano y Undecano <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	104.0	3.91	0
(alcanos lineales)	CH <sub>2</sub>	45.8	3.93	

Los parámetros de torsión para los alcanos son<sup>3</sup>:

$$\frac{V(\phi)}{k_B} = [1.116 + 1.462\cos\phi - 1.578\cos^2\phi - 0.368\cos^3\phi + 3.156\cos^4\phi - 3.788\cos^5\phi]10^3K \quad (1)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $\phi$  el valor del ángulo de torsión.

La NMP y el benceno utilizan un potencial armónico para modelar el ángulo de torsión.

$$\sum_{\text{diedros}} \frac{1}{2} K_\phi (\phi - \phi_0)^2 \quad (2)$$

donde  $K_\phi$  es la constante del resorte,  $\phi_0$  es el ángulo de torsión al equilibrio y  $\phi$  el ángulo de torsión.

*Tabla II Parámetros del potencial intermolecular para la NMP<sup>4</sup>.*

	Especie	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma/A^\circ$	q/e(C)
1	N	46.9	3.32	-0.44
2	C	51.0	3.63	0.38
3	CH <sub>2</sub>	51.0	3.63	0.00
4	CH <sub>2</sub>	51.0	3.63	0.00
5	CH <sub>2</sub>	51.0	3.63	0.22
6	O	63.6	2.95	-0.38
7	CH <sub>3</sub>	51.0	3.63	0.22

La enumeración es mostrada en la figura 1.

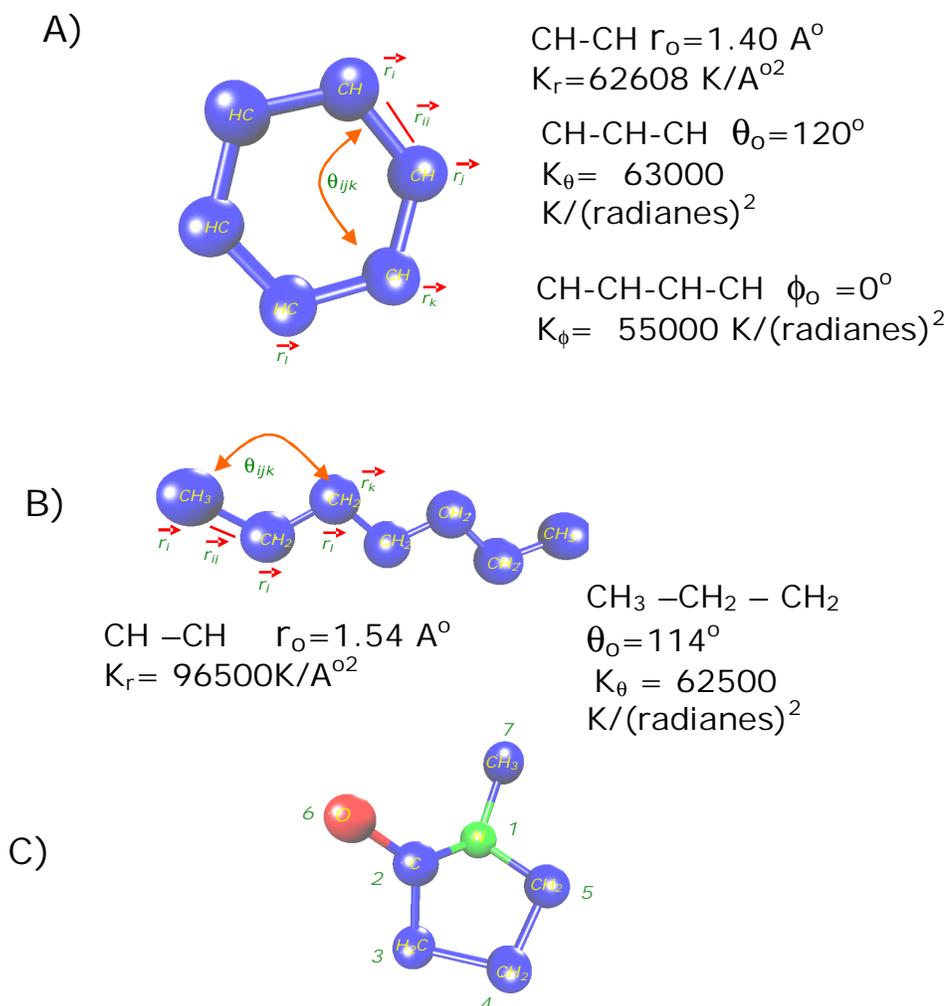


Figura 1. *Parámetros A) Benceno, B) Heptano y C) NMP*  
 Parámetros de interacción intramolecular para A) Benceno (enlace, ángulo de enlace y de torsión), B) Heptano (enlace y ángulo de enlace) y enumeración de la estructura de la C) NMP.

Tabla III. Parámetros del potencial intramolecular para la NMP, enlace y ángulo de enlace.

Enlace	Longitud/Å	$K_r/(K/Å^2)$	Ángulo	Ángulos de enlace/grados	$K_\theta/(K/(grados)^2)$
1-2	1.34	562608	1-2-3	109	566080
1-5	1.51	550300	1-2-6	127	553000
2-3	1.51	550200	2-3-4	92	550000
3-4	1.68	650000	3-4-5	105	600000
4-5	1.53	650000	4-5-1	102	610000
2-6	1.23	560000	3-2-6	123	580000
1-7	1.50	600500	7-1-2	123	650000

La numeración de la columna enlace y ángulo, es mostrada en la figura 1 inciso C).

Tabla IV Parámetros intramoleculares del potencial de torsión en la NMP.

Sitio	Ángulo de Torsión/(grados)	$K_\phi/(K/(radianes)^2)$
1,2,3,4	48.0	525608
2,3,4,5	-18.5	532000
4,3,2,6	-131.6	540010
3,2,1,7	180.0	580000
4,5,1,2	40.0	540230
7,1,5,4	170.1	590120

La numeración es mostrada en la figura 1 inciso C).

El cálculo de la interacción coulombica por el método de las sumas de Ewald requiere de las constantes  $\kappa$  y  $h$ ; para los sistemas binarios y ternarios se usó un valor de  $\kappa= 5.6$  y un valor máximo para  $h=3$ , en el caso del sistema binario con 640 moléculas se usó el mismo valor de  $\kappa$  con un valor máximo de  $h = 5$ .

## II Consideraciones básicas

En dinámica molecular debemos de tener en cuenta:

- 1.- El truncamiento del potencial
- 2.- Condiciones periódicas y mínima imagen
- 3.- Equilibrio en DM
- 4.- Sumas de Ewald en interacciones electrostáticas
- 5.- Simulación a temperatura y presión constante

### 1.- El truncamiento del potencial

Cuándo se lleva a cabo una DM, se debe de tomar en cuenta que el potencial que se propone depende de la distancia entre pares de partículas. Como consecuencia las contribuciones a la energía potencial y a la fuerza total son debidas a interacciones por pares.

En DM, el tamaño del sistema debe de ser lo suficientemente grande para obtener propiedades confiables. Esto trae consecuencias en tiempo de cómputo, el cuál se hace más grande a medida que el sistema simulado aumenta de

tamaño. El cálculo de las fuerzas es un factor determinante en el tiempo de cómputo<sup>5</sup>, y para agilizarlo se propone determinar una distancia mínima entre partículas lo suficientemente grande para tomar las interacciones suficientes y reproducir el fenómeno en cuestión; a esta distancia se le denomina radio de corte ( $R_c$ ), cuando se habla de un potencial truncado se refiere a que el potencial es cero para distancias mayores a  $R_c$ .

## 2.- Condiciones periódicas y Mínima Imagen

Para la simulación de sistemas que requieran de un número grande de partículas, como los fluidos, es eficiente utilizar condiciones periódicas. Las condiciones periódicas consisten en crear la imagen de una partícula, la celda central se replica y genera imágenes de las partículas que se mueven de la misma forma que la partícula de la celda central. Si la partícula abandona la celda central su imagen entra por la cara opuesta, de modo que la simulación se puede hacer manteniendo  $N$  constante ( $N$  es el número de partículas).

La condición de mínima imagen consiste en colocar cada partícula en el centro de la celda central y se calcula las interacciones de acuerdo al  $R_c$ .

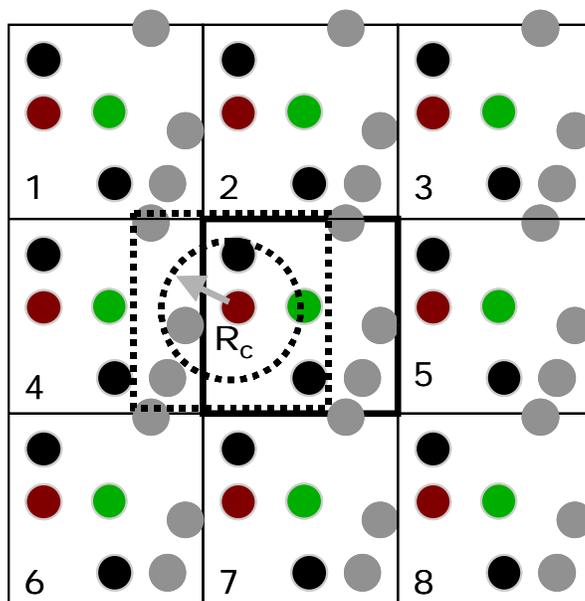


Figura 2. Condiciones periódicas y mínima imagen. En la convención de mínima imagen, la partícula en el centro de la celda interactúa con las partículas que se encuentran dentro del  $R_c$ , con condiciones periódicas se incluyen las partículas que se encuentren en celdas vecinas.

## 4.- Equilibrio en DM

En DM, se considera que un sistema está en equilibrio cuando la propiedad que se quiere medir se mantiene constante con el avance del tiempo.

El diferencial de tiempo calculado en cada paso de integración de la dinámica es del orden de 1 a 2 fs.

### 5.- Sumas de Ewald

Las interacciones entre moléculas no polares son bien modeladas con potenciales que decaen rápidamente como el de Lennard-Jones. Para moléculas de hidrocarburos un radio de corte aproximado de 21.78Å,<sup>5</sup> es suficientemente grande para modelar la propiedad de un sistema correctamente. En el caso de moléculas polares el potencial es bien modelado como una interacción coulómbica. La interacción coulómbica decae lentamente y el radio de corte necesario para tomar en cuenta un sistema así es del orden de 332000Å (para el caso de la molécula de agua)<sup>6</sup>. Los sistemas modelados con un radio de corte de esa magnitud son excesivamente grandes, con cajas de alrededor de 10<sup>15</sup> moléculas. Una manera de afrontar este problema es usando las sumas de Ewald, este método permite considerar toda la interacción coulómbica dividiendo el potencial en dos contribuciones que decaen rápidamente.

La expresión del potencial de Coulomb usando las sumas de Ewald es:<sup>7</sup>

$$U(r_{iajb}) = \frac{2\pi}{V} \sum_{h \neq 0} Q(h) S(h) S(-h) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b (q_{jb} \operatorname{erfc}(\kappa r_{iajb})) / r_{iajb} \quad (3)$$

$$- \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \operatorname{erf}(\kappa r_{iaib}) / r_{iaib}$$

donde  $\kappa$  y  $h = |\vec{h}|$  son parámetros que permiten convertir las sumas en funciones de corto alcance;  $V$ , es el volumen del sistema;  $\operatorname{erfc}(x)$  es la función error complementaria;  $\operatorname{erf}(x)$ , es la función error.

$$S(h) = \sum_i \sum_a q_{ia} e^{i\vec{h} \cdot \vec{r}_{ia}} \quad (4)$$

$$Q(h) = e^{(-h^2/4\kappa^2)/h^2} \quad (5)$$

La  $r_{iajb}$  es la distancia entre la partícula a de la molécula i y b de la molécula j;  $q_{ia}$  es la carga de la partícula a de la molécula i y  $\vec{r}_{ia}$  es el vector posición de la partícula a de la molécula i.

Las fuerzas se obtienen a partir del gradiente del potencial<sup>7</sup>.

## 6.- Simulación a temperatura y presión constante

En dinámica molecular hay distintas formas de mantener constante la temperatura, una de ellas, la de re-escalar las velocidades es la más sencilla y se explicó en el Capítulo IV. Hay otras formas que implican modificar explícitamente las ecuaciones del movimiento. En este trabajo también usamos el método propuesto por Melchiona *et. al*<sup>6</sup> para fijar la temperatura y la presión simultáneamente. Este método permite variar la longitud de los lados de la celda de simulación, la metodología a grandes rasgos consiste en:

- 1.- Mover las partículas y calcular las velocidades, sin aplicar ninguna restricción a temperatura y presión.
- 2.- Aplicar restricciones a la velocidad y posición para mantener constante la temperatura y la presión e iguales a las impuestas.
- 3.- Calcular nuevas longitudes a la celda.
- 4.- Después de un cierto tiempo la presión y la temperatura del sistema oscilarán alrededor de la temperatura externa y presión externa.

En una simulación NPT la densidad del sistema fluctúa con el tiempo. Este método nos permite calcular densidades de fluidos en fase líquida a presión atmosférica y a distinta temperatura para comparar con resultados experimentales, con dos propósitos:

- a) validar el programa de simulación con potenciales de interacción conocidos para obtener sus densidades en fase líquida.
- b) Obtener parámetros de potenciales que reproduzcan la densidad experimental a ciertas condiciones de temperatura y presión.

*Referencias*

- 1.- Jorgensen, W.L.; Madura, J.D.; Swenson, C.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 1984,106,6638.
- 2.- Nath, S.K.; Escobedo, F.A.; de Pablo,J.J., *J.Chem.Phys.*,1998,108,9905.
- 3.- Ryckaert, J.P.; Bellemans, A., *Discuss. Faraday Soc.*, 1978, 66,95.
- 4 .- Kvamme, B.; Huseby, G.;Forrisdahl, O.K., *Molecular Physics.*, 1997, 90, 979.
- 5.- Allen, M.P.; Tildesley, D.J., "Computer Simulation of Liquids", Clarendon: Oxford, Gran Bretaña, 1987.
- 6.- Karasawa, N.; Goddard III, W.A., *J. Phys. Chem.*, 1989, 93, 7320.
- 7.- Alejandre, J.; Tildesley, D.J.; Chapela, G.A., *J. Chem. Phys.*, 1995, 102, 4574.
- 8.- S. Melchiona, G. Ciccotti and B. Lee Holian, *Molec. Phys*, 78, 533 (1993).

## Anexo IV

*Validación del programa NRTL y UNIQUAC*

En este anexo se comparan los valores generados por el programa de NRTL y UNIQUAC para los sistemas usados para validarlo. En el anexo V se reportan las tablas para estos sistemas que contienen las composiciones experimentales, calculadas por NRTL y UNIQUAC, desviaciones absolutas entre los valores experimentales y calculados, desviación cuadrática media, valores de las funciones de minimización residuales y el punto de pliegue.

Una breve descripción de las correlaciones aplicadas en este trabajo se presenta en el capítulo II.

Antes de aplicar los modelos de correlación NRTL y UNIQUAC a nuestros sistemas se verificó que los programas reprodujeran resultados publicados en la literatura para tres sistemas ternarios y uno cuaternario.

Para el caso de la correlación UNIQUAC se requieren los parámetros  $r_i$  y  $q_i$ , para los sistemas estudiados en este trabajo los datos se encuentran en la *tabla I*.

Tabla I Parámetros de componentes puros UNIQUAC

Parámetros de estructura  $r_i$  y  $q_i$

Compuesto	$r_i$	$q_i$
Heptano	5.1742	4.3960
Tolueno	3.3228	2.9680
NMP	3.9178	3.2280
DEG	4.9416	4.8000
Etanol	2.1055	1.9720
Agua	0.9200	1.4000
p-Xileno	4.6578	3.5360
Isooctano	5.8463	5.0080
Sulfolano	4.0358	3.2000
Hexano	4.4998	3.8560
Ciclohexano	4.0464	3.2400

Para validar el programa utilizamos dos procedimientos. En el primero (I) se usaron las composiciones al equilibrio y para el caso de NRTL se usaron los parámetros  $a_{ij}$  y  $\alpha_{ij}$  y para el caso de UNIQUAC se usaron  $r_i$ ,  $q_i$  y  $b_{ij}$ . Estos parámetros fueron tomados de la literatura en las referencias que aparecen al final de este anexo. En el segundo (II) caso, los parámetros de NRTL y UNIQUAC fueron optimizados, es de esperarse que este procedimiento genere mejores resultados.

Para determinar que procedimiento es mejor se calculó la desviación cuadrática media definida como<sup>1</sup>

$$DCM = 100 \left[ \sum_k \sum_i \sum_j \frac{[x_{ijk}^{exp t} - x_{ijl}^{calc}]^2}{6n} \right]^{1/2} \quad (1)$$

donde  $x_{ijk}^{exp t}$  es la fracción molar experimental del componente  $i$  en la fase  $j$  en la línea de unión  $k$ ,  $x_{ijl}^{calc}$  es el valor calculado por NRTL o UNIQUAC y  $n$  es el número de líneas de unión.

El primer sistema para validar los programas fue heptano-tolueno-NMP. La *figura 1* muestra los resultados obtenidos con nuestros programas usando datos reportados en la literatura. Las *figuras 1(a-b)* se obtuvieron usando el primer procedimiento (con parámetros de la literatura) y las *figuras 1(c-d)* con el segundo procedimiento (con parámetros de la literatura pero optimizados). Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los obtenidos con las correlaciones con parámetros optimizados se muestran en las *figuras 1(e-f)*. En el caso NRTL usamos  $\alpha = 0.3$ , de la misma manera que en literatura.

Los demás sistemas elegidos para validar los programas fueron ciclohexano-paraxileno-sulfolano, hexano-tolueno-sulfolano y etanol-tolueno-iso-octano-agua. Los diagramas de fases se encuentran en la *figura 2*. Los resultados obtenidos siguen la misma tendencia que los mostrados en la *figura 1*, las correlaciones hechas por NRTL y UNICUAC reproducen la tendencia de los valores experimentales.

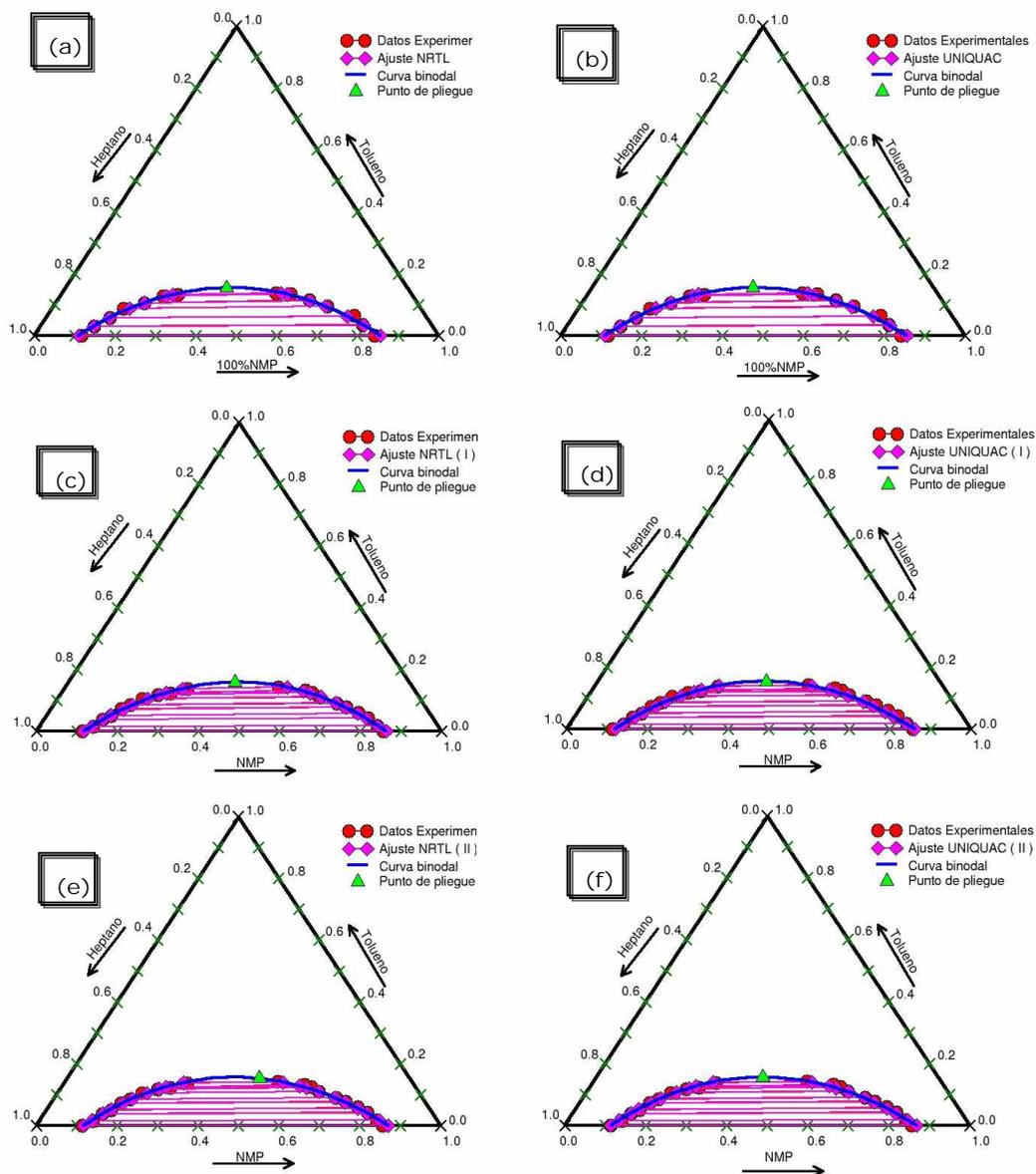


Figura 1. Gráficos triangulares del sistema Heptano + Tolueno + NMP. a) y b) Son los datos experimentales de este proyecto; c) y d) comparación I, e) y f) Es la comparación II. Los datos para los gráficos c), d), e) y f) fueron obtenidos por Ferreira et al<sup>2</sup>. El gráfico a), c), e) corresponde al modelo NRTL y b), d), f) al modelo UNIQUAC.

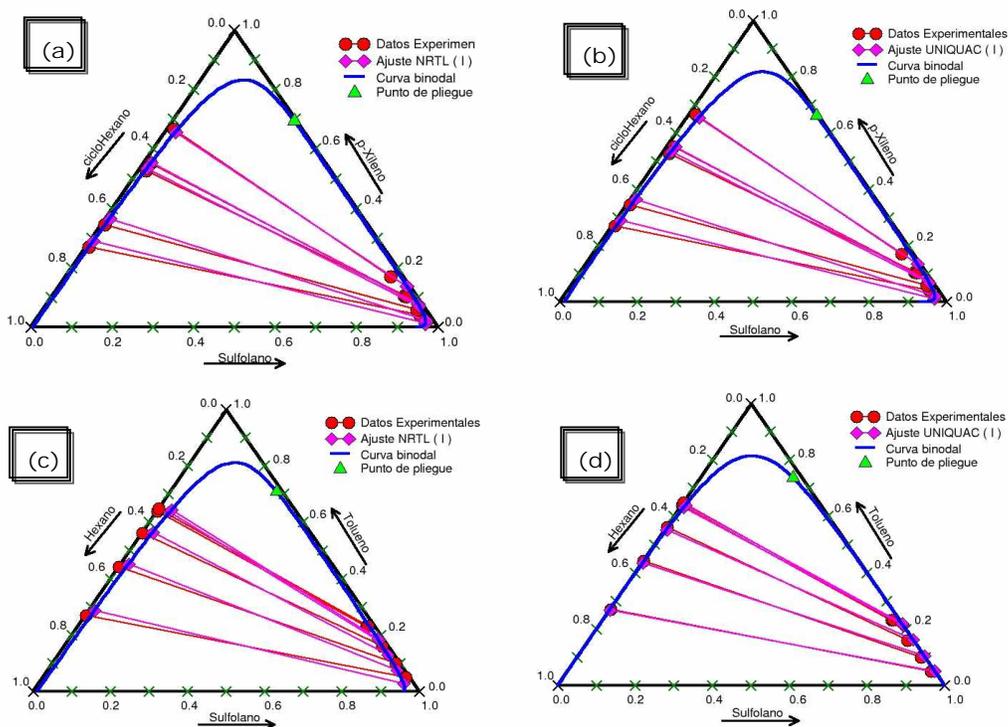


Figura 2. Gráficos triangulares de los sistemas a), b) Ciclohexano + *p*-Xileno + Sulfolano y c), d) Hexano + Tolueno + Sulfolano. Los gráficos a) y c) corresponden al modelo NRTL y b) y d) al modelo UNIQUAC<sup>3</sup>.

La Tabla II muestra que la DCM para el caso del sistema Heptano + Tolueno + NMP, que los valores generados por I y II son similares pero los reportados en literatura son menores, esto puede ser debido a las diferentes formas de resolver el problema de minimización que se presenta en los modelos NRTL o UNIQUAC para obtener la correlación. Para los sistemas *Ciclohexano + Tolueno + Sulfolano* y *Hexano + p-Xileno + Sulfolano* aplicamos la consideración I y obtuvimos un valor de DCM satisfactorio. El sistema cuaternario *Etanol + Tolueno + Isooctano + Agua* reprodujo un valor razonable de DCM al reportado por literatura (I), este se mejora extraordinariamente al aplicar II.

La validación no se lleva a cabo para el modelo NRTL, considerando cuatro componentes, debido a la falta de datos reportados en literatura.

Tabla II Comparación de los valores obtenidos por literatura y por nuestro programa

Desviaciones Cuadráticas Medias ( DCM )				
Autor, comparación	NRTL		UNIQUAC	
	Nuestro Programa	Referencia	Nuestro Programa	Referencia
	$\alpha_{ij} = 0.3$			
<i>Sistema Ternario Heptano + Tolueno + NMP T = 25 °C</i>				
Ferreira, I	0.72	0.40 <sup>2</sup>	0.88	0.41 <sup>2</sup>
Ferreira, II	0.70		0.67	
Nuestro trabajo, II	0.87		0.89	
$\alpha_{ij} = 0.2$				
<i>Sistema Ternario a) Sistema Ciclohexano + p-Xileno + Sulfolano, T = 35 °C b) Sistema Hexano + Tolueno + Sulfolano, T = 50 °C</i>				
Rappel a), I	2.70	1.005 <sup>3</sup>	2.85	1.063 <sup>3</sup>
Rappel b), I	3.0	1.452 <sup>3</sup>	1.40	1.131 <sup>3</sup>
<i>Sistema Cuaternario Etanol + Tolueno + Isooctano + Agua, T = 30 °C</i>				
Gramajo, I			4.36	3.4 <sup>1</sup>
Gramajo, II			0.28	

*Referencias:*

- 1.- Gramajo-de-Doz, M.B., Bonatti, C.M., Sólamo, H.N., *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 205, 53.
  
- 2.- Ferreira, P.O., Barbosa, D., Medina, A.G., *Fluid Phase Equilibria*, 1984, 16, 369.
  
- 3.- Rappel, R., Nelson de Gois, L.M., Mattedi, S., *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 202, 263.

## Anexo V

*Gráficos y resultados de la correlación NRTL y UNIQUAC para mezclas ternarias, seudoternarias y cuaternarias de NMP-DEG-Tolueno-Heptano a diferentes temperaturas*

En este anexo se recopilan todas las tablas de valores generadas por el programa de NRTL y UNIQUAC para los sistemas reportados y los usados para validar el programa (Anexo IV). Cada tabla contiene las composiciones experimentales, calculadas por NRTL y UNIQUAC, desviaciones absolutas entre los valores experimentales y calculados, desviación cuadrática media, valores de las funciones de minimización residuales y el punto de pliegue.

Aplicamos dos modelos de correlación, NRTL y UNIQUAC, a nuestros resultados experimentales. Estos modelos han sido descritos brevemente en el capítulo II.

Usando los datos experimentales de la curva de coexistencia líquido-líquido se obtuvo la correlación de la curva, el punto de pliegue y datos de composición estimados por el modelo y parámetros de interacción NRTL y UNIQUAC. Se consideraron en estos modelos dos tipos de aproximaciones, mezclas cuaternarias (los cuatro componentes interaccionan de manera independiente) y pseudo-ternarias (uno de los componentes es una mezcla de disolventes y la interacción NMP-DEG esta definida por un sólo parámetro, el de NMP debido a que es el de mayor concentración). Para los sistemas ternarios (0%DEG) en la correlación NRTL se uso una alfa de 0.3 y para los demás sistemas alfa fue 0.2.

*Tabla I. Lista de los datos generados y reproducidos en este trabajo*

Sistema	Temperatura	Modelo Aplicado
Heptano + Tolueno + NMP <sup>3</sup>	25 °C	NRTL UNIQUAC
Heptano + Tolueno + NMP*	25 °C	NRTL UNIQUAC
Ciclohexano + p-Xileno + Sulfolano <sup>10</sup>	35 °C	NRTL UNIQUAC
Hexano + Tolueno + Sulfolano <sup>10</sup>	50 °C	NRTL UNIQUAC
Etanol + Tolueno + Isooctano + Agua <sup>11</sup>	30 °C	UNIQUAC
Heptano + Tolueno + 90% NMP + 10%DEG*	15 °C, 25 °C y 40 °C	NRTL UNIQUAC
Heptano + Tolueno + 70% NMP + 30%DEG*	15 °C, 25 °C y 40 °C	NRTL UNIQUAC

\* Valores experimentales de nuestro trabajo, para los sistemas cuaternarios se hicieron dos aproximaciones de ajuste, como seudoternario y cuaternario. Las referencias 3, 10 y 11 se encuentran en el capítulo III.

Las funciones de minimización,  $F_a$  y  $F_x$ , utilizadas en este trabajo y reportadas en las tablas son:

$$F_a = \sum_{j=1}^{N_{eq}} \sum_{i=1}^N w_{ij} \left[ \ln(x_{ij} \gamma_{ij})^I - \ln(x_{ij} \gamma_{ij})^{II} \right] + Q \sum_{m=1}^{N_{par}} P_m^2 \quad (1)$$

$w_{ij}$  es el factor de peso del componente  $i$  de la línea de unión  $j$ ,  $x_{ij}^I$  es la fracción mol experimental del componente  $i$  de la línea de unión  $j$  en la fase I, y  $\gamma_{ij}^I$  es el coeficiente de actividad correspondiente el cuál es calculado de un modelo de un modelo de energía de Gibbs de exceso dependiendo de  $x_{ij}^I$  y los parámetros modelo  $p_m$  ( $m=1, \dots, N_{par}$ ),  $N_{par}$  es el número de parámetros,  $N$  es el número de componentes y  $N_{eq}$  es el número de líneas de unión.

$$F_x = \sum_{k=1}^{N_{eq}} \sum_{j=1}^{N_{fases}} \sum_{i=1}^N w_{ijk} (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 + Q \sum_{m=1}^{N_{par}} P_m^2 \quad (2)$$

$w_{ijk}$ ,  $x_{ijk}$  y  $\hat{x}_{ijk}$  representan respectivamente, el factor de peso, la fracción molar experimental y la fracción molar calculada del componente  $i$  en la fase  $j$  que corresponde a la línea de unión  $k$ .  $N_{fases}$  es el número total de fases. El último término es el mismo que el anterior.

El segundo término de las ecuaciones anteriores es el término de pena, es adicionado a la  $F_a$  y  $F_x$  para asegurar que podemos obtener parámetros relativamente pequeños sin incrementar el mínimo de éstas funciones, así que el riesgo de soluciones múltiples es evitado.

La referencia de las ecuaciones es la 1 del capítulo II.

En cada tabla los datos de concentración experimental y calculada por NRTL o UNIQUAC, además de la desviación entre ellas, están en unidades de fracción molar. Los parámetros  $b_{ij}$ , NRTL (ecuación 21, capítulo II) o  $a_{ij}$  UNIQUAC (ecuación 25, capítulo II) están en unidades de la escala Kelvin.

Debido a las bajas concentraciones de DEG del sistema con 10%DEG donde la concentración de NMP fue siempre mayor y en algunos casos no detectamos la fracción de DEG en las fases al equilibrio, se decidió aplicar los modelos UNIQUAC y NRTL a nuestros resultados experimentales de dos maneras, uno considerando a la mezcla como un solo componente, NMP (seudoternario), y considerando que tiene dos componentes, NMP + DEG (cuaternario). Para el caso de 30%DEG aplicamos el mismo procedimiento.

Tabla II. Ajuste Ternario Sistema Heptano + Tolueno + NMP

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)																																																																	
Temperatura 25,0 °C																																																																			
Parámetros y valores experimentales de Ferreira et al (1)																																																																			
Líneas de Unión 10																																																																			
Composición Experimental		Composiciones Calculadas																																																																	
1	0.1450 0.0000 0.8550 0.8880 0.0000 0.1120	1	0.1365 0.0000 0.8635 0.8835 0.0000 0.1165																																																																
2	0.1500 0.0180 0.8320 0.8520 0.0160 0.1320	2	0.1481 0.0182 0.8337 0.8566 0.0158 0.1276																																																																
3	0.1600 0.0420 0.7980 0.8190 0.0380 0.1430	3	0.1659 0.0424 0.7917 0.8175 0.0375 0.1450																																																																
4	0.1760 0.0590 0.7650 0.7910 0.0500 0.1590	4	0.1786 0.0575 0.7639 0.7909 0.0515 0.1576																																																																
5	0.1960 0.0770 0.7270 0.7550 0.0720 0.1730	5	0.1986 0.0780 0.7234 0.7513 0.0710 0.1776																																																																
6	0.2130 0.0910 0.6960 0.7260 0.0860 0.1880	6	0.2149 0.0921 0.6930 0.7210 0.0849 0.1941																																																																
7	0.2450 0.1110 0.6440 0.6870 0.1050 0.2080	7	0.2421 0.1117 0.6462 0.6738 0.1046 0.2216																																																																
8	0.2570 0.1250 0.6180 0.6420 0.1170 0.2410	8	0.2641 0.1242 0.6117 0.6384 0.1177 0.2439																																																																
9	0.2700 0.1320 0.5980 0.6070 0.1230 0.2700	9	0.2768 0.1304 0.5928 0.6189 0.1243 0.2568																																																																
10	0.3320 0.1430 0.5250 0.5570 0.1380 0.3050	10	0.3097 0.1431 0.5473 0.5718 0.1381 0.2901																																																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">alfa Parámetros, K</th> </tr> <tr> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>J,I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td> <td>0.3</td> <td>-179.0700</td> <td>179.1100</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>0.3</td> <td>539.5900</td> <td>486.1000</td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>0.3</td> <td>-89.7650</td> <td>-7.4527</td> </tr> </tbody> </table>		alfa Parámetros, K				I,J	I,J	I,J	J,I	1,2	0.3	-179.0700	179.1100	1,3	0.3	539.5900	486.1000	2,3	0.3	-89.7650	-7.4527	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Desviaciones entre valores calculados y experimentales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>0.0085</td><td>0.0000</td><td>0.0085 0.0045 0.0000 0.0045</td> </tr> <tr> <td>2</td><td>0.0019</td><td>0.0002</td><td>0.0017 0.0046 0.0002 0.0044</td> </tr> <tr> <td>3</td><td>0.0059</td><td>0.0004</td><td>0.0063 0.0015 0.0005 0.0020</td> </tr> <tr> <td>4</td><td>0.0026</td><td>0.0015</td><td>0.0011 0.0001 0.0015 0.0014</td> </tr> <tr> <td>5</td><td>0.0026</td><td>0.0010</td><td>0.0036 0.0037 0.0010 0.0046</td> </tr> <tr> <td>6</td><td>0.0019</td><td>0.0011</td><td>0.0030 0.0050 0.0011 0.0061</td> </tr> <tr> <td>7</td><td>0.0029</td><td>0.0007</td><td>0.0022 0.0132 0.0004 0.0136</td> </tr> <tr> <td>8</td><td>0.0071</td><td>0.0008</td><td>0.0063 0.0036 0.0007 0.0029</td> </tr> <tr> <td>9</td><td>0.0068</td><td>0.0016</td><td>0.0052 0.0119 0.0013 0.0132</td> </tr> <tr> <td>10</td><td>0.0223</td><td>0.0001</td><td>0.0223 0.0148 0.0001 0.0149</td> </tr> </tbody> </table>		Desviaciones entre valores calculados y experimentales				1	0.0085	0.0000	0.0085 0.0045 0.0000 0.0045	2	0.0019	0.0002	0.0017 0.0046 0.0002 0.0044	3	0.0059	0.0004	0.0063 0.0015 0.0005 0.0020	4	0.0026	0.0015	0.0011 0.0001 0.0015 0.0014	5	0.0026	0.0010	0.0036 0.0037 0.0010 0.0046	6	0.0019	0.0011	0.0030 0.0050 0.0011 0.0061	7	0.0029	0.0007	0.0022 0.0132 0.0004 0.0136	8	0.0071	0.0008	0.0063 0.0036 0.0007 0.0029	9	0.0068	0.0016	0.0052 0.0119 0.0013 0.0132	10	0.0223	0.0001	0.0223 0.0148 0.0001 0.0149
alfa Parámetros, K																																																																			
I,J	I,J	I,J	J,I																																																																
1,2	0.3	-179.0700	179.1100																																																																
1,3	0.3	539.5900	486.1000																																																																
2,3	0.3	-89.7650	-7.4527																																																																
Desviaciones entre valores calculados y experimentales																																																																			
1	0.0085	0.0000	0.0085 0.0045 0.0000 0.0045																																																																
2	0.0019	0.0002	0.0017 0.0046 0.0002 0.0044																																																																
3	0.0059	0.0004	0.0063 0.0015 0.0005 0.0020																																																																
4	0.0026	0.0015	0.0011 0.0001 0.0015 0.0014																																																																
5	0.0026	0.0010	0.0036 0.0037 0.0010 0.0046																																																																
6	0.0019	0.0011	0.0030 0.0050 0.0011 0.0061																																																																
7	0.0029	0.0007	0.0022 0.0132 0.0004 0.0136																																																																
8	0.0071	0.0008	0.0063 0.0036 0.0007 0.0029																																																																
9	0.0068	0.0016	0.0052 0.0119 0.0013 0.0132																																																																
10	0.0223	0.0001	0.0223 0.0148 0.0001 0.0149																																																																
Punto de pliegue		0.4305 0.1592 0.4102																																																																	
F <sub>a</sub> = 0.47181E-01																																																																			
F <sub>x</sub> = 0.27747E-02																																																																			
DCM = 0.72 % mol																																																																			

Tabla III. Ajuste Ternario Sistema Heptano + Tolueno + NMP

Modelo UNIQUAC		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)																																																																	
Parámetros y valores experimentales de Ferreira et al (1)																																																																			
Temperatura 25,0 °C																																																																			
Líneas de Unión 10																																																																			
Composición experimental		Composiciones calculadas																																																																	
1	0.1450 0.0000 0.8550 0.8880 0.0000 0.1120	1	0.1398 0.0000 0.8602 0.8809 0.0000 0.1191																																																																
2	0.1500 0.0180 0.8320 0.8520 0.0160 0.1320	2	0.1523 0.0179 0.8298 0.8538 0.0161 0.1301																																																																
3	0.1600 0.0420 0.7980 0.8190 0.0380 0.1430	3	0.1711 0.0414 0.7875 0.8136 0.0386 0.1478																																																																
4	0.1760 0.0590 0.7650 0.7910 0.0500 0.1590	4	0.1845 0.0559 0.7596 0.7860 0.0531 0.1609																																																																
5	0.1960 0.0770 0.7270 0.7550 0.0720 0.1730	5	0.2054 0.0756 0.7190 0.7446 0.0734 0.1820																																																																
6	0.2130 0.0910 0.6960 0.7260 0.0860 0.1880	6	0.2224 0.0893 0.6884 0.7128 0.0877 0.1994																																																																
7	0.2450 0.1110 0.6440 0.6870 0.1050 0.2080	7	0.2507 0.1082 0.6410 0.6632 0.1078 0.2290																																																																
8	0.2570 0.1250 0.6180 0.6420 0.1170 0.2410	8	0.2744 0.1209 0.6048 0.6250 0.1211 0.2538																																																																
9	0.2700 0.1320 0.5980 0.6070 0.1230 0.2700	9	0.2884 0.1272 0.5843 0.6036 0.1278 0.2687																																																																
10	0.3320 0.1430 0.5250 0.5570 0.1380 0.3050	10	0.3245 0.1400 0.5355 0.5526 0.1409 0.3064																																																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Parámetros, K</th> </tr> <tr> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>J,I</th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td> <td>-80.5140</td> <td>-91.9450</td> <td></td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>241.2100</td> <td>8.8318</td> <td></td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>-137.1900</td> <td>-43.2770</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Parámetros, K				I,J	I,J	J,I		1,2	-80.5140	-91.9450		1,3	241.2100	8.8318		2,3	-137.1900	-43.2770		<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Desviaciones entre valores calculados y experimentales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>0.0052</td><td>0.0000</td><td>0.0052 0.0071 0.0000 0.0071</td> </tr> <tr> <td>2</td><td>0.0023</td><td>0.0001</td><td>0.0022 0.0018 0.0001 0.0019</td> </tr> <tr> <td>3</td><td>0.0111</td><td>0.0006</td><td>0.0105 0.0054 0.0006 0.0048</td> </tr> <tr> <td>4</td><td>0.0085</td><td>0.0031</td><td>0.0054 0.0050 0.0031 0.0019</td> </tr> <tr> <td>5</td><td>0.0094</td><td>0.0014</td><td>0.0080 0.0104 0.0014 0.0090</td> </tr> <tr> <td>6</td><td>0.0094</td><td>0.0017</td><td>0.0076 0.0132 0.0017 0.0114</td> </tr> <tr> <td>7</td><td>0.0057</td><td>0.0028</td><td>0.0030 0.0238 0.0028 0.0210</td> </tr> <tr> <td>8</td><td>0.0174</td><td>0.0041</td><td>0.0132 0.0170 0.0041 0.0128</td> </tr> <tr> <td>9</td><td>0.0184</td><td>0.0048</td><td>0.0137 0.0034 0.0048 0.0013</td> </tr> <tr> <td>10</td><td>0.0075</td><td>0.0030</td><td>0.0105 0.0044 0.0029 0.0014</td> </tr> </tbody> </table>		Desviaciones entre valores calculados y experimentales				1	0.0052	0.0000	0.0052 0.0071 0.0000 0.0071	2	0.0023	0.0001	0.0022 0.0018 0.0001 0.0019	3	0.0111	0.0006	0.0105 0.0054 0.0006 0.0048	4	0.0085	0.0031	0.0054 0.0050 0.0031 0.0019	5	0.0094	0.0014	0.0080 0.0104 0.0014 0.0090	6	0.0094	0.0017	0.0076 0.0132 0.0017 0.0114	7	0.0057	0.0028	0.0030 0.0238 0.0028 0.0210	8	0.0174	0.0041	0.0132 0.0170 0.0041 0.0128	9	0.0184	0.0048	0.0137 0.0034 0.0048 0.0013	10	0.0075	0.0030	0.0105 0.0044 0.0029 0.0014
Parámetros, K																																																																			
I,J	I,J	J,I																																																																	
1,2	-80.5140	-91.9450																																																																	
1,3	241.2100	8.8318																																																																	
2,3	-137.1900	-43.2770																																																																	
Desviaciones entre valores calculados y experimentales																																																																			
1	0.0052	0.0000	0.0052 0.0071 0.0000 0.0071																																																																
2	0.0023	0.0001	0.0022 0.0018 0.0001 0.0019																																																																
3	0.0111	0.0006	0.0105 0.0054 0.0006 0.0048																																																																
4	0.0085	0.0031	0.0054 0.0050 0.0031 0.0019																																																																
5	0.0094	0.0014	0.0080 0.0104 0.0014 0.0090																																																																
6	0.0094	0.0017	0.0076 0.0132 0.0017 0.0114																																																																
7	0.0057	0.0028	0.0030 0.0238 0.0028 0.0210																																																																
8	0.0174	0.0041	0.0132 0.0170 0.0041 0.0128																																																																
9	0.0184	0.0048	0.0137 0.0034 0.0048 0.0013																																																																
10	0.0075	0.0030	0.0105 0.0044 0.0029 0.0014																																																																
Punto de pliegue		0.4301 0.1547 0.4152																																																																	
F <sub>a</sub> = 0.10878E+00																																																																			
F <sub>x</sub> = 0.42279E-02																																																																			
DCM = 0.88 % mol																																																																			

Tabla IV. Ajuste Ternario Sistema Heptano + Tolueno + NMP

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)																																																																	
Optimización de los parámetros con datos experimentales de Ferreira ( II )																																																																			
Temperatura 25.0 °C																																																																			
Líneas de unión 10																																																																			
Composición experimental		Composiciones Calculadas																																																																	
1	0.1450 0.0000 0.8550 0.8880 0.0000 0.1120	1	0.1305 0.0000 0.8695 0.8833 0.0000 0.1167																																																																
2	0.1500 0.0180 0.8320 0.8520 0.0160 0.1320	2	0.1431 0.0176 0.8393 0.8559 0.0164 0.1277																																																																
3	0.1600 0.0420 0.7980 0.8190 0.0380 0.1430	3	0.1626 0.0412 0.7962 0.8165 0.0388 0.1447																																																																
4	0.1760 0.0590 0.7650 0.7910 0.0500 0.1590	4	0.1766 0.0561 0.7673 0.7900 0.0529 0.1571																																																																
5	0.1960 0.0770 0.7270 0.7550 0.0720 0.1730	5	0.1987 0.0764 0.7248 0.7506 0.0726 0.1768																																																																
6	0.2130 0.0910 0.6960 0.7260 0.0860 0.1880	6	0.2167 0.0906 0.6927 0.7206 0.0864 0.1930																																																																
7	0.2450 0.1110 0.6440 0.6870 0.1050 0.2080	7	0.2468 0.1101 0.6430 0.6735 0.1060 0.2206																																																																
8	0.2570 0.1250 0.6180 0.6420 0.1170 0.2410	8	0.2712 0.1228 0.6060 0.6374 0.1191 0.2435																																																																
9	0.2700 0.1320 0.5980 0.6070 0.1230 0.2700	9	0.2854 0.1290 0.5856 0.6170 0.1257 0.2573																																																																
10	0.3320 0.1430 0.5250 0.5570 0.1380 0.3050	10	0.3212 0.1415 0.5373 0.5672 0.1395 0.2933																																																																
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">alfa Parámetros, K</th> </tr> <tr> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>J,I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td> <td>0.3</td> <td>789.0134</td> <td>-24.7716</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>0.3</td> <td>534.9742</td> <td>497.2352</td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>0.3</td> <td>9.6482</td> <td>734.9650</td> </tr> </tbody> </table>		alfa Parámetros, K				I,J	I,J	I,J	J,I	1,2	0.3	789.0134	-24.7716	1,3	0.3	534.9742	497.2352	2,3	0.3	9.6482	734.9650	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Desviaciones entre valores calculados y experimentales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>0.0145</td><td>0.0000</td><td>0.0145 0.0047 0.0000 0.0047</td> </tr> <tr> <td>2</td><td>0.0069</td><td>0.0004</td><td>0.0073 0.0039 0.0004 0.0043</td> </tr> <tr> <td>3</td><td>0.0026</td><td>0.0008</td><td>0.0018 0.0025 0.0008 0.0017</td> </tr> <tr> <td>4</td><td>0.0006</td><td>0.0029</td><td>0.0023 0.0010 0.0029 0.0019</td> </tr> <tr> <td>5</td><td>0.0027</td><td>0.0006</td><td>0.0022 0.0044 0.0006 0.0038</td> </tr> <tr> <td>6</td><td>0.0037</td><td>0.0004</td><td>0.0033 0.0054 0.0004 0.0050</td> </tr> <tr> <td>7</td><td>0.0018</td><td>0.0009</td><td>0.0010 0.0135 0.0010 0.0126</td> </tr> <tr> <td>8</td><td>0.0142</td><td>0.0022</td><td>0.0120 0.0046 0.0021 0.0025</td> </tr> <tr> <td>9</td><td>0.0154</td><td>0.0030</td><td>0.0124 0.0100 0.0027 0.0127</td> </tr> <tr> <td>10</td><td>0.0108</td><td>0.0015</td><td>0.0123 0.0102 0.0015 0.0117</td> </tr> </tbody> </table>		Desviaciones entre valores calculados y experimentales				1	0.0145	0.0000	0.0145 0.0047 0.0000 0.0047	2	0.0069	0.0004	0.0073 0.0039 0.0004 0.0043	3	0.0026	0.0008	0.0018 0.0025 0.0008 0.0017	4	0.0006	0.0029	0.0023 0.0010 0.0029 0.0019	5	0.0027	0.0006	0.0022 0.0044 0.0006 0.0038	6	0.0037	0.0004	0.0033 0.0054 0.0004 0.0050	7	0.0018	0.0009	0.0010 0.0135 0.0010 0.0126	8	0.0142	0.0022	0.0120 0.0046 0.0021 0.0025	9	0.0154	0.0030	0.0124 0.0100 0.0027 0.0127	10	0.0108	0.0015	0.0123 0.0102 0.0015 0.0117
alfa Parámetros, K																																																																			
I,J	I,J	I,J	J,I																																																																
1,2	0.3	789.0134	-24.7716																																																																
1,3	0.3	534.9742	497.2352																																																																
2,3	0.3	9.6482	734.9650																																																																
Desviaciones entre valores calculados y experimentales																																																																			
1	0.0145	0.0000	0.0145 0.0047 0.0000 0.0047																																																																
2	0.0069	0.0004	0.0073 0.0039 0.0004 0.0043																																																																
3	0.0026	0.0008	0.0018 0.0025 0.0008 0.0017																																																																
4	0.0006	0.0029	0.0023 0.0010 0.0029 0.0019																																																																
5	0.0027	0.0006	0.0022 0.0044 0.0006 0.0038																																																																
6	0.0037	0.0004	0.0033 0.0054 0.0004 0.0050																																																																
7	0.0018	0.0009	0.0010 0.0135 0.0010 0.0126																																																																
8	0.0142	0.0022	0.0120 0.0046 0.0021 0.0025																																																																
9	0.0154	0.0030	0.0124 0.0100 0.0027 0.0127																																																																
10	0.0108	0.0015	0.0123 0.0102 0.0015 0.0117																																																																
Punto de pliegue																																																																			
	0.3725	0.1528	0.4747																																																																
F <sub>a</sub> = 0.24902E-01																																																																			
F <sub>x</sub> = 0.26825E-02																																																																			
DCM = 0.70 % mol																																																																			

Tabla V. Ajuste Ternario Heptano + Tolueno + NMP

Modelo UNIQUAC		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)																																																												
Optimización de los parámetros con datos experimentales de Ferreira ( II )																																																														
Temperatura 25.0 °C																																																														
Líneas de unión 10																																																														
Composición Experimental		Composiciones Calculadas																																																												
1	0.1450 0.0000 0.8550 0.8880 0.0000 0.1120	1	0.1318 0.0000 0.8682 0.8869 0.0000 0.1131																																																											
2	0.1500 0.0180 0.8320 0.8520 0.0160 0.1320	2	0.1443 0.0176 0.8380 0.8591 0.0164 0.1245																																																											
3	0.1600 0.0420 0.7980 0.8190 0.0380 0.1430	3	0.1636 0.0412 0.7952 0.8191 0.0388 0.1421																																																											
4	0.1760 0.0590 0.7650 0.7910 0.0500 0.1590	4	0.1774 0.0559 0.7667 0.7919 0.0531 0.1550																																																											
5	0.1960 0.0770 0.7270 0.7550 0.0720 0.1730	5	0.1991 0.0760 0.7250 0.7513 0.0730 0.1756																																																											
6	0.2130 0.0910 0.6960 0.7260 0.0860 0.1880	6	0.2166 0.0899 0.6935 0.7202 0.0871 0.1926																																																											
7	0.2450 0.1110 0.6440 0.6870 0.1050 0.2080	7	0.2459 0.1092 0.6449 0.6716 0.1069 0.2214																																																											
8	0.2570 0.1250 0.6180 0.6420 0.1170 0.2410	8	0.2700 0.1219 0.6082 0.6345 0.1201 0.2454																																																											
9	0.2700 0.1320 0.5980 0.6070 0.1230 0.2700	9	0.2841 0.1282 0.5877 0.6136 0.1267 0.2596																																																											
10	0.3320 0.1430 0.5250 0.5570 0.1380 0.3050	10	0.3203 0.1409 0.5387 0.5641 0.1401 0.2959																																																											
<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Parámetros, K</th> </tr> <tr> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>J,I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td> <td>339.5118</td> <td>-186.3165</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>241.8558</td> <td>11.2516</td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>-137.2886</td> <td>235.6710</td> </tr> </tbody> </table>		Parámetros, K			I,J	I,J	J,I	1,2	339.5118	-186.3165	1,3	241.8558	11.2516	2,3	-137.2886	235.6710	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="4">Desviaciones entre valores calculados y experimentales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>0.0132</td><td>0.0000</td><td>0.0132 0.0011 0.0000 0.0011</td> </tr> <tr> <td>2</td><td>0.0057</td><td>0.0004</td><td>0.0060 0.0071 0.0004 0.0075</td> </tr> <tr> <td>3</td><td>0.0036</td><td>0.0008</td><td>0.0028 0.0001 0.0008 0.0009</td> </tr> <tr> <td>4</td><td>0.0014</td><td>0.0031</td><td>0.0017 0.0009 0.0031 0.0040</td> </tr> <tr> <td>5</td><td>0.0031</td><td>0.0010</td><td>0.0020 0.0037 0.0010 0.0026</td> </tr> <tr> <td>6</td><td>0.0036</td><td>0.0011</td><td>0.0025 0.0058 0.0011 0.0046</td> </tr> <tr> <td>7</td><td>0.0009</td><td>0.0018</td><td>0.0009 0.0154 0.0019 0.0134</td> </tr> <tr> <td>8</td><td>0.0130</td><td>0.0031</td><td>0.0098 0.0075 0.0031 0.0044</td> </tr> <tr> <td>9</td><td>0.0141</td><td>0.0038</td><td>0.0103 0.0066 0.0037 0.0104</td> </tr> <tr> <td>10</td><td>0.0117</td><td>0.0021</td><td>0.0137 0.0071 0.0021 0.0091</td> </tr> </tbody> </table>		Desviaciones entre valores calculados y experimentales				1	0.0132	0.0000	0.0132 0.0011 0.0000 0.0011	2	0.0057	0.0004	0.0060 0.0071 0.0004 0.0075	3	0.0036	0.0008	0.0028 0.0001 0.0008 0.0009	4	0.0014	0.0031	0.0017 0.0009 0.0031 0.0040	5	0.0031	0.0010	0.0020 0.0037 0.0010 0.0026	6	0.0036	0.0011	0.0025 0.0058 0.0011 0.0046	7	0.0009	0.0018	0.0009 0.0154 0.0019 0.0134	8	0.0130	0.0031	0.0098 0.0075 0.0031 0.0044	9	0.0141	0.0038	0.0103 0.0066 0.0037 0.0104	10	0.0117	0.0021	0.0137 0.0071 0.0021 0.0091
Parámetros, K																																																														
I,J	I,J	J,I																																																												
1,2	339.5118	-186.3165																																																												
1,3	241.8558	11.2516																																																												
2,3	-137.2886	235.6710																																																												
Desviaciones entre valores calculados y experimentales																																																														
1	0.0132	0.0000	0.0132 0.0011 0.0000 0.0011																																																											
2	0.0057	0.0004	0.0060 0.0071 0.0004 0.0075																																																											
3	0.0036	0.0008	0.0028 0.0001 0.0008 0.0009																																																											
4	0.0014	0.0031	0.0017 0.0009 0.0031 0.0040																																																											
5	0.0031	0.0010	0.0020 0.0037 0.0010 0.0026																																																											
6	0.0036	0.0011	0.0025 0.0058 0.0011 0.0046																																																											
7	0.0009	0.0018	0.0009 0.0154 0.0019 0.0134																																																											
8	0.0130	0.0031	0.0098 0.0075 0.0031 0.0044																																																											
9	0.0141	0.0038	0.0103 0.0066 0.0037 0.0104																																																											
10	0.0117	0.0021	0.0137 0.0071 0.0021 0.0091																																																											
Punto de pliegue																																																														
	0.4336	0.1562	0.4102																																																											
F <sub>a</sub> = 0.51853E-01																																																														
F <sub>x</sub> = 0.24436E-02																																																														
DCM = 0.67 % mol																																																														

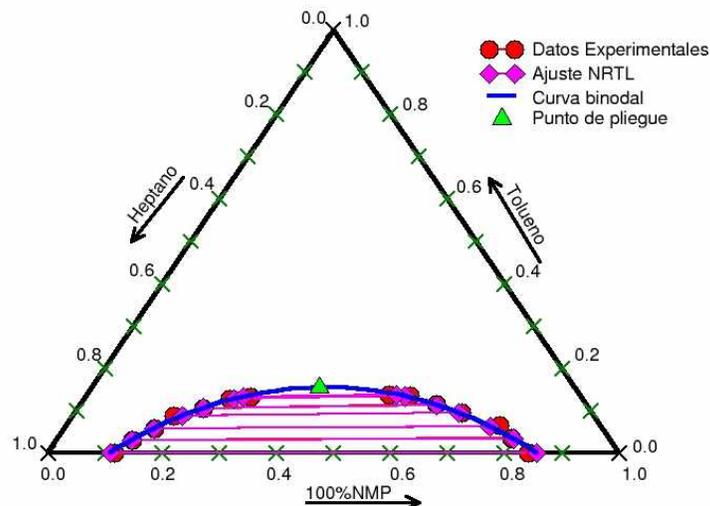


Figura 1. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + NMP con correlación NRTL a 25°C, Modelo NRTL.

Tabla VI. Ajuste Ternario Sistema Heptano + Tolueno + NMP

Modelo NRTL				Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)																							
Datos generados en este proyecto																											
Temperatura 25.0 °C																											
Líneas de unión 7																											
Composiciones experimentales				Composiciones calculadas																							
1	0.8834	0.0000	0.1166	0.1589	0.0000	0.8411	1	0.8916	0.0000	0.1084	0.1440	0.0000	0.8560														
2	0.8373	0.0297	0.1330	0.1718	0.0347	0.7935	2	0.8385	0.0305	0.1310	0.1686	0.0339	0.7974														
3	0.7858	0.0567	0.1575	0.1775	0.0641	0.7585	3	0.7869	0.0574	0.1557	0.1952	0.0632	0.7417														
4	0.7365	0.0874	0.1760	0.2284	0.0954	0.6761	4	0.7209	0.0879	0.1912	0.2331	0.0951	0.6718														
5	0.6762	0.1054	0.2183	0.2621	0.1145	0.6235	5	0.6748	0.1063	0.2189	0.2625	0.1136	0.6239														
6	0.6196	0.1269	0.2535	0.2977	0.1350	0.5673	6	0.6104	0.1277	0.2619	0.3078	0.1342	0.5581														
7	0.5795	0.1330	0.2875	0.3333	0.1382	0.5285	7	0.5929	0.1326	0.2745	0.3209	0.1386	0.5405														
<table border="1"> <thead> <tr> <th>alfa</th><th colspan="3">Parámetros, K</th></tr> <tr> <th>I,J</th><th>I,J</th><th>I,J</th><th>J,I</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td><td>0.3</td><td>-1.5672</td><td>143.9083</td></tr> <tr> <td>1,3</td><td>0.3</td><td>562.3644</td><td>466.7042</td></tr> <tr> <td>2,3</td><td>0.3</td><td>-89.1477</td><td>169.0834</td></tr> </tbody> </table>				alfa	Parámetros, K			I,J	I,J	I,J	J,I	1,2	0.3	-1.5672	143.9083	1,3	0.3	562.3644	466.7042	2,3	0.3	-89.1477	169.0834	Desviaciones entre valores calculados y experimentales			
alfa	Parámetros, K																										
I,J	I,J	I,J	J,I																								
1,2	0.3	-1.5672	143.9083																								
1,3	0.3	562.3644	466.7042																								
2,3	0.3	-89.1477	169.0834																								
Punto de pliegue				7																							
0.4480 0.1549 0.3971				1 0.0082 0.0000 0.0082 0.0149 0.0000 0.0149																							
				2 0.0012 0.0008 0.0020 0.0032 0.0008 0.0039																							
				3 0.0011 0.0007 0.0018 0.0177 0.0009 0.0168																							
				4 0.0157 0.0005 0.0152 0.0047 0.0003 0.0044																							
				5 0.0014 0.0009 0.0006 0.0004 0.0009 0.0005																							
				6 0.0092 0.0008 0.0084 0.0101 0.0008 0.0092																							
				7 0.0134 0.0004 0.0130 0.0124 0.0004 0.0120																							
F <sub>a</sub> = 0.24712E-01																											
F <sub>x</sub> = 0.27255E-02																											
DCM = 0.87 % mol																											

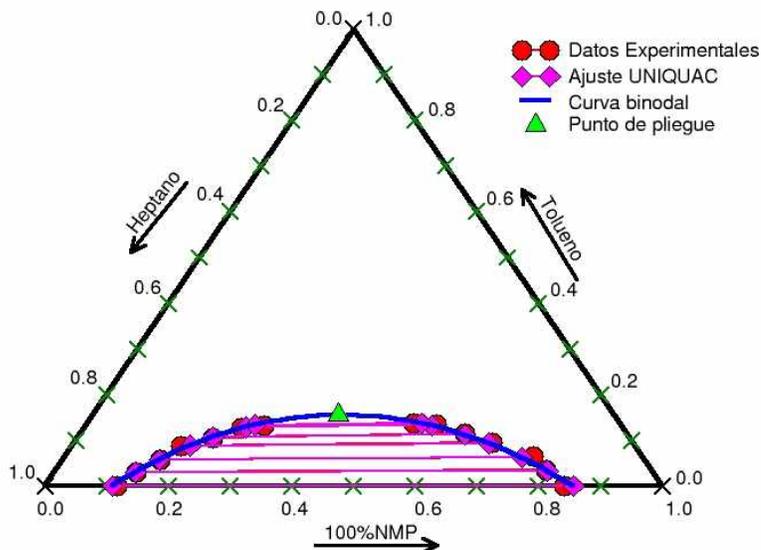


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + NMP a 25°C, Modelo UNIQAC.

Tabla VII. Ajuste Ternario Sistema Heptano + Tolueno + NMP

Modelo UNIQAC Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + NMP(3)			
Datos generados en este proyecto			
Temperatura 25.0 °C			
Líneas de unión 7			
Composiciones experimentales		Composiciones calculadas	
1	0.8834 0.0000 0.1166 0.1589 0.0000 0.8411	1	0.8910 0.0000 0.1090 0.1437 0.0000 0.8563
2	0.8373 0.0297 0.1330 0.1718 0.0347 0.7935	2	0.8383 0.0306 0.1311 0.1694 0.0338 0.7968
3	0.7858 0.0567 0.1575 0.1775 0.0641 0.7585	3	0.7867 0.0580 0.1553 0.1965 0.0626 0.7408
4	0.7365 0.0874 0.1760 0.2284 0.0954 0.6761	4	0.7205 0.0890 0.1905 0.2346 0.0939 0.6715
5	0.6762 0.1054 0.2183 0.2621 0.1145 0.6235	5	0.6743 0.1077 0.2180 0.2637 0.1122 0.6241
6	0.6196 0.1269 0.2535 0.2977 0.1350 0.5673	6	0.6101 0.1292 0.2608 0.3082 0.1327 0.5591
7	0.5795 0.1330 0.2875 0.3333 0.1382 0.5285	7	0.5928 0.1340 0.2732 0.3211 0.1372 0.5417
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J J,I	1	0.0076 0.0000 0.0076 0.0152 0.0000 0.0152
1,2	140.1252 -140.2685	2	0.0010 0.0009 0.0019 0.0024 0.0009 0.0033
1,3	256.1342 0.2759	3	0.0009 0.0013 0.0022 0.0190 0.0015 0.0176
2,3	-141.0868 116.9035	4	0.0160 0.0016 0.0144 0.0062 0.0015 0.0047
Punto de pliegue		5	0.0019 0.0023 0.0003 0.0016 0.0023 0.0006
	0.4475 0.1554 0.3972	6	0.0095 0.0023 0.0073 0.0105 0.0023 0.0082
		7	0.0133 0.0010 0.0143 0.0122 0.0010 0.0132
$F_a = 0.43770E-01$ $F_x = 0.28630E-02$ DCM = 0.89 % mol			

Tabla VIII. Ajuste Ternario Sistema Sulfolano + p-Xileno + ciclo-Hexano

Modelo NRTL		Sistema Sulfolano(1) + p-Xileno(2) + Ciclohexano(3)	
Datos experimentales y parámetros de Rappel et al (1)			
Temperatura	35.0 °C		
Líneas de unión	5		
Composiciones experimentales		Composiciones calculadas	
1	0.7230 0.2710 0.0060 0.0241 0.0394 0.9365	1	0.7017 0.2900 0.0084 0.0249 0.0120 0.9630
2	0.6456 0.3457 0.0087 0.0225 0.0568 0.9206	2	0.6239 0.3660 0.0101 0.0193 0.0224 0.9583
3	0.4303 0.5520 0.0177 0.0312 0.1050 0.8639	3	0.4284 0.5537 0.0179 0.0105 0.0776 0.9119
4	0.3154 0.6658 0.0188 0.0316 0.1694 0.7990	4	0.3160 0.6575 0.0265 0.0078 0.1386 0.8536
5	0.4540 0.5276 0.0185 0.0259 0.1018 0.8723	5	0.4470 0.5361 0.0168 0.0111 0.0699 0.9190
alfa Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J I,J J,I	1	0.0213 0.0190 0.0024 0.0008 0.0274 0.0265
1,2	0.2 -527.9000 -564.7000	2	0.0217 0.0203 0.0014 0.0032 0.0344 0.0376
1,3	0.2 1328.0000 427.0000	3	0.0019 0.0017 0.0002 0.0207 0.0274 0.0481
2,3	0.2 766.6000 -44.2000	4	0.0006 0.0083 0.0077 0.0238 0.0308 0.0546
		5	0.0069 0.0086 0.0017 0.0148 0.0319 0.0467
Punto de pliegue			
	0.2990 0.6950 0.0060		
F <sub>a</sub> = 0.52721E+01			
F <sub>x</sub> = 0.17433E-01			
DCM = 2.70% mol			

Tabla IX. Ajuste Ternario Sistema Sulfolano + p-Xileno + ciclo-Hexano

Modelo UNIQUAC		Sistema Sulfolano(1) + p-Xileno(2) + Ciclohexano(3)	
Datos experimentales y parámetros de Rappel et al (1)			
Temperatura	35.0 °C		
Líneas de unión	5		
Composiciones experimentales		Composiciones calculadas	
1	0.7230 0.2710 0.0060 0.0241 0.0394 0.9365	1	0.6979 0.2906 0.0115 0.0266 0.0104 0.9630
2	0.6456 0.3457 0.0087 0.0225 0.0568 0.9206	2	0.6208 0.3660 0.0132 0.0198 0.0206 0.9596
3	0.4303 0.5520 0.0177 0.0312 0.1050 0.8639	3	0.4260 0.5523 0.0218 0.0103 0.0758 0.9138
4	0.3154 0.6658 0.0188 0.0316 0.1694 0.7990	4	0.3129 0.6552 0.0319 0.0078 0.1352 0.8570
5	0.4540 0.5276 0.0185 0.0259 0.1018 0.8723	5	0.4446 0.5348 0.0206 0.0109 0.0683 0.9208
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J I,J	1	0.0251 0.0196 0.0055 0.0025 0.0290 0.0265
1,2	-102.1000 -242.1000	2	0.0248 0.0203 0.0045 0.0027 0.0362 0.0389
1,3	385.9000 62.5700	3	0.0043 0.0003 0.0041 0.0209 0.0291 0.0500
2,3	284.4000 -52.0700	4	0.0025 0.0106 0.0131 0.0238 0.0342 0.0580
		5	0.0094 0.0073 0.0021 0.0150 0.0335 0.0485
Punto de pliegue			
	0.3312 0.6640 0.0048		
F <sub>a</sub> = 0.64541E+01			
F <sub>x</sub> = 0.19541E-01			
DCM = 2.85 %mol			

Tabla X. Ajuste Ternario Sistema Sulfolano + Tolueno + Hexano

Modelo NRTL		Sistema Sulfolano(1) + Tolueno(2) + Hexano(3)		
Datos experimentales y parámetros de Rappel et al (1)				
Temperatura	50.0 °C			
Líneas binodales	5			
Composiciones experimentales		Composiciones calculadas		
1	0.7281	0.2709	0.0010	0.0095 0.0504 0.9401
2	0.5567	0.4425	0.0008	0.0113 0.1003 0.8884
3	0.3589	0.6398	0.0013	0.0210 0.2311 0.7479
4	0.3505	0.6482	0.0013	0.0172 0.2317 0.7511
5	0.4359	0.5625	0.0016	0.0150 0.1608 0.8242
alfa		Parámetros, K		
I,J	I,J	I,J	J,I	
1,2	0.2	-480.3000	-255.7000	
1,3	0.2	1138.0000	555.8000	
2,3	0.2	855.6000	-114.7000	
Punto de pliegue				
	0.2753	0.7093	0.0154	
F <sub>a</sub> = 0.39754E+02				
F <sub>x</sub> = 0.21583E-01				
DCM = 3.00 % mol				
		Desviaciones entre valores calculados y experimentales		
1	0.0300	0.0164	0.0136	0.0170 0.0214 0.0045
2	0.0291	0.0095	0.0196	0.0085 0.0248 0.0163
3	0.0301	0.0031	0.0332	0.0065 0.0498 0.0563
4	0.0298	0.0042	0.0341	0.0028 0.0444 0.0473
5	0.0274	0.0016	0.0258	0.0014 0.0304 0.0291

Tabla XI. Ajuste Ternario Sistema Sulfolano + Tolueno + Hexano

Modelo UNIQUAC		Sistema Sulfolano(1) + Tolueno(2) + Hexano(3)		
Datos experimentales y parámetros de Rappel et al (1)				
Temperatura	50.0 °C			
Líneas de unión	5			
Composiciones experimentales		Composiciones calculadas		
1	0.7281	0.2709	0.0010	0.0095 0.0514 0.9486
2	0.5567	0.4425	0.0008	0.0113 0.1054 0.8945
3	0.3589	0.6398	0.0013	0.0210 0.2142 0.7856
4	0.3505	0.6482	0.0013	0.0172 0.2200 0.7798
5	0.4359	0.5625	0.0016	0.0150 0.1623 0.8376
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales		
I,J	I,J	J,I		
1,2	-44.8400	-29.0800	1	0.0035 0.0028 0.0007 0.0095 0.0010 0.0085
1,3	1002.0000	748.8000	2	0.0068 0.0077 0.0009 0.0113 0.0051 0.0061
2,3	149.0000	31.8400	3	0.0004 0.0079 0.0082 0.0208 0.0169 0.0377
			4	0.0001 0.0088 0.0089 0.0170 0.0117 0.0287
			5	0.0060 0.0093 0.0033 0.0149 0.0015 0.0134
Punto de pliegue				
	0.2385	0.7380	0.0235	
F <sub>a</sub> = 0.13172E+03				
F <sub>x</sub> = 0.46922E-02				
DCM = 1.40 % mol				

Tabla XII. Ajuste Cuaternario Sistema Etanol + Tolueno + Isooctano + Agua

Modelo UNIQUAC				Sistema Etanol (1) + Tolueno (2) + Isooctano (3) + Agua (4)			
Composiciones y parámetros de Gramajo et al (1)							
Temperatura = 30.0 °C							
Composición Experimental				Composición calculada			
1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.8094	0.1753
2	0.0406	0.0000	0.0000	0.9594	0.0129	0.7978	0.1742
3	0.0856	0.0000	0.0000	0.9144	0.0308	0.7848	0.1684
4	0.1214	0.0000	0.0000	0.8786	0.0485	0.7709	0.1632
5	0.1697	0.0011	0.0000	0.8292	0.0755	0.7423	0.1631
6	0.2032	0.0021	0.0000	0.7947	0.0933	0.7252	0.1615
7	0.2594	0.0061	0.0000	0.7345	0.1231	0.6999	0.1535
8	0.3086	0.0132	0.0000	0.6782	0.1498	0.6700	0.1505
9	0.3676	0.0245	0.0013	0.6066	0.1820	0.6393	0.1468
10	0.4141	0.0424	0.0034	0.5401	0.2140	0.6001	0.1418
11	0.4601	0.0739	0.0081	0.4580	0.2608	0.5452	0.1278
12	0.4744	0.0920	0.0114	0.4222	0.2846	0.5142	0.1222
Parámetros, K				Desviaciones entre valores calculados y experimentales			
I,J	I,J	J,I		1	0.0000	0.0001	0.0000
1,2	-98.4870	346.2500		2	0.0013	0.0003	0.0000
1,3	-38.8770	289.5700		3	0.0013	0.0006	0.0000
1,4	260.8500	-194.6100		4	0.0063	0.0010	0.0000
2,3	-399.3000	47.3990		5	0.0156	0.0010	0.0000
2,4	976.2300	308.1800		6	0.0211	0.0011	0.0000
3,4	727.5700	327.9000		7	0.0286	0.0000	0.0000
F <sub>a</sub> = 0.65318E+03				8	0.0343	0.0033	0.0000
F <sub>x</sub> = 0.15997E+00				9	0.0410	0.0078	0.0013
DCM = 4.36 % mol				10	0.0470	0.0180	0.0033
				11	0.0572	0.0374	0.0079
				12	0.0642	0.0501	0.0111

Tabla XIII. Ajuste Cuaternario Sistema Etanol + Tolueno + Isooctano + Agua

Modelo UNIQUAC				Sistema Etanol (1) + Tolueno (2) + Isooctano (3) + Agua (4)			
Optimización de los parámetros con datos experimentales de Gramajo et al (11)							
Temperatura = 30.0 °C							
Composición Experimental				Composición calculada			
1	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.8094	0.1753
2	0.0406	0.0000	0.0000	0.9594	0.0129	0.7978	0.1742
3	0.0856	0.0000	0.0000	0.9144	0.0308	0.7848	0.1684
4	0.1214	0.0000	0.0000	0.8786	0.0485	0.7709	0.1632
5	0.1697	0.0011	0.0000	0.8292	0.0755	0.7423	0.1631
6	0.2032	0.0021	0.0000	0.7947	0.0933	0.7252	0.1615
7	0.2594	0.0061	0.0000	0.7345	0.1231	0.6999	0.1535
8	0.3086	0.0132	0.0000	0.6782	0.1498	0.6700	0.1505
9	0.3676	0.0245	0.0013	0.6066	0.1820	0.6393	0.1468
10	0.4141	0.0424	0.0034	0.5401	0.2140	0.6001	0.1418
11	0.4601	0.0739	0.0081	0.4580	0.2608	0.5452	0.1278
12	0.4744	0.0920	0.0114	0.4222	0.2846	0.5142	0.1222
Parámetros, K				Desviaciones entre valores calculados y experimentales			
I,J	I,J	J,I		1	0.0000	0.0000	0.0001
1,2	-111.7750	187.4945		2	0.0039	0.0000	0.0001
1,3	22.3413	-296.7487		3	0.0049	0.0001	0.0002
1,4	283.8548	-564.0745		4	0.0034	0.0004	0.0003
2,3	64.0755	106.8326		5	0.0010	0.0003	0.0005
2,4	792.4226	164.7176		6	0.0027	0.0005	0.0007
3,4	820.4227	116.9427		7	0.0031	0.0002	0.0011
F <sub>a</sub> = 0.11865E+04				8	0.0027	0.0010	0.0018
F <sub>x</sub> = 0.66140E-03				9	0.0007	0.0002	0.0017
DCM = 0.28 % mol				10	0.0013	0.0003	0.0013
				11	0.0032	0.0009	0.0001
				12	0.0028	0.0015	0.0007

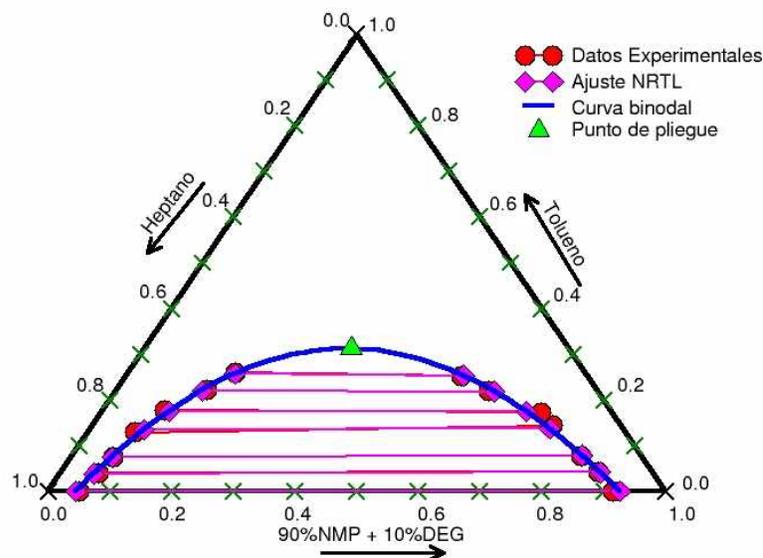


Figura 3. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 15°C, Modelo NRTL.

Tabla XIV. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo NRTL				Sistema n-Heptano(1) + Tolueno(2) + 10%DEG-NMP(3)									
Temperatura 15.0 °C													
Líneas de unión 7													
Composiciones Experimentales				Composiciones Calculadas									
1	0.9498	0.0000	0.0502	0.0843	0.0000	0.9157	1	0.9553	0.0000	0.0447	0.0735	0.0000	0.9265
2	0.7949	0.1288	0.0762	0.1115	0.1438	0.7447	2	0.7772	0.1352	0.0876	0.1191	0.1375	0.7434
3	0.7234	0.1774	0.0992	0.1142	0.1733	0.7124	3	0.7172	0.1752	0.1077	0.1386	0.1756	0.6859
4	0.8578	0.0753	0.0668	0.0977	0.0787	0.8236	4	0.8598	0.0752	0.0649	0.0961	0.0788	0.8251
5	0.8993	0.0394	0.0613	0.0885	0.0419	0.8696	5	0.9064	0.0392	0.0543	0.0846	0.0421	0.8734
6	0.6322	0.2213	0.1464	0.1772	0.2187	0.6041	6	0.6405	0.2210	0.1385	0.1676	0.2190	0.6133
7	0.5681	0.2595	0.1724	0.2061	0.2516	0.5424	7	0.5696	0.2572	0.1732	0.1999	0.2538	0.5462
alfa Parámetros, K				Desviaciones entre valores calculados y experimentales									
i,j	i,j	i,j	i,j	1	0.0055	0.0000	0.0055	0.0108	0.0000	0.0108			
1,2	0.2	-495.1309	315.1377	2	0.0178	0.0064	0.0114	0.0076	0.0063	0.0013			
1,3	0.2	660.4025	445.6560	3	0.0062	0.0022	0.0085	0.0244	0.0022	0.0266			
2,3	0.2	-66.2452	-198.5734	4	0.0020	0.0001	0.0019	0.0016	0.0001	0.0015			
Punto de pliegue				5	0.0071	0.0002	0.0070	0.0039	0.0002	0.0038			
0.3531 0.3125 0.3344				6	0.0083	0.0003	0.0079	0.0096	0.0003	0.0092			
F <sub>a</sub> = 0.56081E-01				7	0.0015	0.0023	0.0008	0.0061	0.0023	0.0039			
F <sub>x</sub> = 0.28243E-02													
DCM = 0.89 % mol													

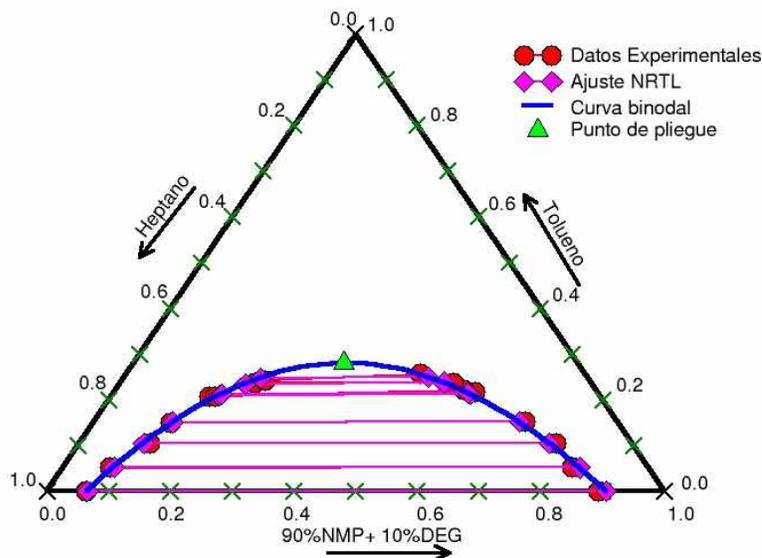


Figura 4. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 25°C, Modelo NRTL.

Tabla XV. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo NRTL	Sistema n-Heptano(1) + Tolueno(2) + 10%DEG-NMP(3)												
Temperatura	25.0 °C												
Líneas de unión	8												
Composiciones Experimentales			Composiciones Calculadas										
1	0.9365	0.0000	0.0635	0.1076	0.0000	0.8925	1	0.9350	0.0000	0.0650	0.0945	0.0000	0.9055
2	0.8733	0.0516	0.0751	0.1227	0.0529	0.8244	2	0.8658	0.0526	0.0815	0.1116	0.0518	0.8365
3	0.7802	0.1055	0.1142	0.1236	0.1053	0.7711	3	0.7914	0.1056	0.1030	0.1340	0.1052	0.7608
4	0.7249	0.1499	0.1253	0.1487	0.1536	0.6976	4	0.7213	0.1514	0.1274	0.1595	0.1521	0.6884
5	0.6339	0.2067	0.1594	0.1978	0.2167	0.5856	5	0.6164	0.2105	0.1731	0.2076	0.2129	0.5795
6	0.6257	0.2069	0.1674	0.2145	0.2211	0.5644	6	0.6117	0.2128	0.1754	0.2101	0.2153	0.5746
7	0.5455	0.2375	0.2170	0.2240	0.2373	0.5387	7	0.5616	0.2359	0.2025	0.2385	0.2386	0.5228
8	0.5266	0.2424	0.2311	0.2666	0.2564	0.4770	8	0.5311	0.2481	0.2209	0.2578	0.2507	0.4914
alfa			Parámetros, K			Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	I,J	I,J	J,I		1	0.0015	0.0000	0.0015	0.0131	0.0000	0.0131	
1,2	0.2	-19.4202	207.2318			2	0.0075	0.0010	0.0064	0.0111	0.0011	0.0121	
1,3	0.2	610.1029	433.3584			3	0.0111	0.0001	0.0112	0.0104	0.0001	0.0103	
2,3	0.2	-2.9713	181.3744			4	0.0036	0.0015	0.0021	0.0108	0.0015	0.0093	
Punto de pliegue						5	0.0175	0.0038	0.0137	0.0099	0.0038	0.0061	
		0.3804	0.2800	0.3396		6	0.0140	0.0059	0.0080	0.0044	0.0058	0.0102	
F <sub>a</sub> = 0.19318E-01						7	0.0161	0.0016	0.0145	0.0145	0.0013	0.0159	
F <sub>x</sub> = 0.39305E-02						8	0.0045	0.0057	0.0102	0.0088	0.0057	0.0144	
DCM = 0.97 % mol													

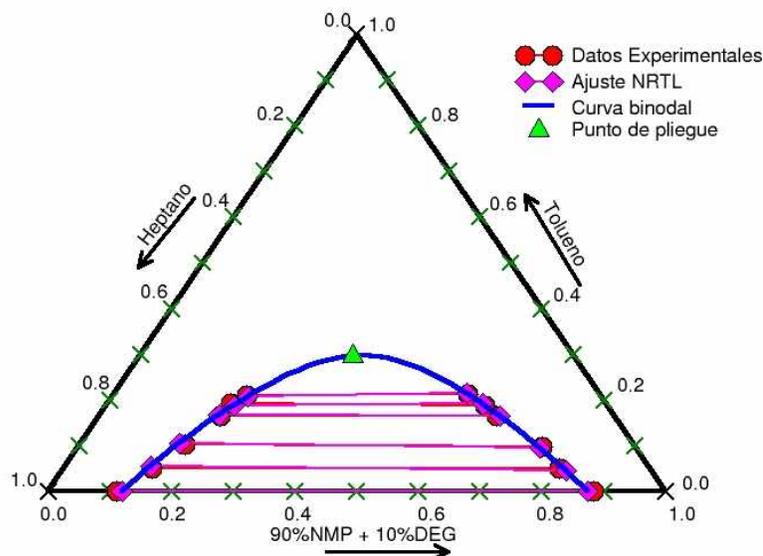


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 40°C, Modelo NRTL.

Tabla XVI. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo NRTL Sistema n-Heptano(1) + Tolueno(2) + 10%DEG-NMP(3)						
Temperatura 40.0 °C						
Líneas de unión 6						
Composiciones Experimentales			Composiciones Calculadas			
1	0.8900	0.0000	0.1099	0.1163	0.0000	0.8837
2	0.8075	0.0502	0.1423	0.1464	0.0507	0.8029
3	0.7270	0.1027	0.1703	0.1513	0.0980	0.7507
4	0.6381	0.1660	0.1960	0.1915	0.1657	0.6428
5	0.6081	0.1920	0.1999	0.1985	0.1883	0.6132
6	0.5740	0.2097	0.2162	0.2143	0.2119	0.5738
alfa			Parámetros, K			
i,j	i,j		i,j		j,i	
1,2	0.2	-378.8900	1704.5000			
1,3	0.2	495.8600	464.9500			
2,3	0.2	67.3950	246.1600			
Punto de pliegue						
	0.3582	0.2965	0.3453			
Desviaciones entre valores calculados y experimentales						
1	0.0089	0.0000	0.0089	0.0095	0.0000	0.0095
2	0.0014	0.0053	0.0039	0.0077	0.0054	0.0131
3	0.0070	0.0032	0.0103	0.0043	0.0030	0.0013
4	0.0027	0.0007	0.0034	0.0058	0.0007	0.0065
5	0.0032	0.0034	0.0066	0.0017	0.0034	0.0051
6	0.0009	0.0026	0.0035	0.0000	0.0026	0.0026
F <sub>a</sub> = 0.15154E+00						
F <sub>x</sub> = 0.10726E-02						
DCM = 0.60 % mol						

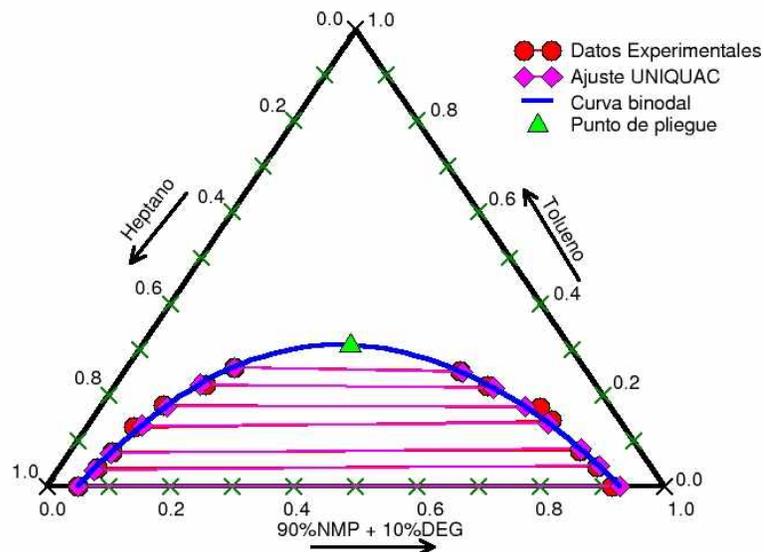


Figura 6. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 15°C, Modelo UNIQAC.

Tabla XVII. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo UNIQAC			Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 10%DEG-NMP(3)							
Temperatura 15.0 °C										
Líneas de unión 7										
Composición experimental			Composiciones calculadas							
1	0.9498	0.0000	0.0502	0.0843	0.0000	0.9157				
2	0.7949	0.1288	0.0762	0.1115	0.1438	0.7447				
3	0.7234	0.1774	0.0992	0.1142	0.1733	0.7124				
4	0.8578	0.0753	0.0668	0.0977	0.0787	0.8236				
5	0.8993	0.0394	0.0613	0.0885	0.0419	0.8696				
6	0.6322	0.2213	0.1464	0.1772	0.2187	0.6041				
7	0.5681	0.2595	0.1724	0.2061	0.2516	0.5424				
Parámetros, K			Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	J,I	1	0.0010	0.0000	0.0010	0.0122	0.0000	0.0122	
1,2	-500.0000	256.4067	2	0.0156	0.0051	0.0105	0.0073	0.0050	0.0022	
1,3	281.9859	18.5468	3	0.0049	0.0016	0.0065	0.0245	0.0017	0.0262	
2,3	-16.3440	-352.9685	4	0.0038	0.0031	0.0007	0.0025	0.0031	0.0005	
Punto de pliegue			5	0.0070	0.0028	0.0043	0.0051	0.0028	0.0023	
	0.3550	0.3091	0.3359	6	0.0079	0.0024	0.0103	0.0084	0.0024	0.0108
F <sub>a</sub> = 0.18018			7	0.0010	0.0015	0.0005	0.0033	0.0016	0.0049	
F <sub>x</sub> = 0.26835E-02										
DCM = 0.86 % mol										

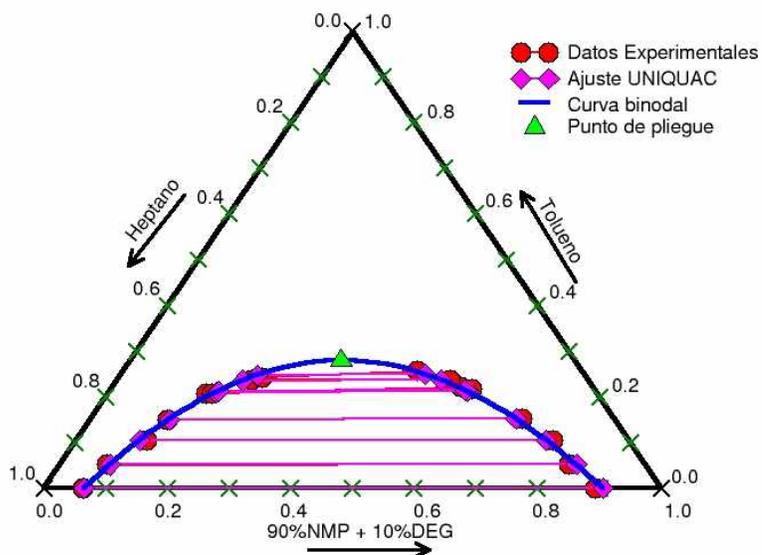


Figura 7. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 25°C, Modelo UNIQUAC.

Tabla XVIII. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo UNIQUAC													
Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 10%DEG-NMP(3)													
Temperatura 25.0 °C													
Líneas de unión 8													
Composición experimental					Composiciones calculadas								
1	0.9365	0.0000	0.0635	0.1076	0.0000	0.8925	1	0.9353	0.0000	0.0647	0.0940	0.0000	0.9060
2	0.8733	0.0516	0.0751	0.1227	0.0529	0.8244	2	0.8669	0.0520	0.0811	0.1115	0.0525	0.8360
3	0.7802	0.1055	0.1142	0.1236	0.1053	0.7711	3	0.7928	0.1048	0.1024	0.1340	0.1060	0.7600
4	0.7249	0.1499	0.1253	0.1487	0.1536	0.6976	4	0.7223	0.1508	0.1269	0.1596	0.1526	0.6878
5	0.6339	0.2067	0.1594	0.1978	0.2167	0.5856	5	0.6163	0.2106	0.1731	0.2075	0.2128	0.5797
6	0.6257	0.2069	0.1674	0.2145	0.2211	0.5644	6	0.6117	0.2129	0.1754	0.2100	0.2152	0.5749
7	0.5455	0.2375	0.2170	0.2240	0.2373	0.5387	7	0.5609	0.2362	0.2029	0.2382	0.2384	0.5234
8	0.5266	0.2424	0.2311	0.2666	0.2564	0.4770	8	0.5301	0.2484	0.2214	0.2573	0.2504	0.4923
Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	J,I				1	0.0012	0.0000	0.0012	0.0136	0.0000	0.0136	
1,2	54.4450	-28.4190				2	0.0064	0.0004	0.0060	0.0112	0.0004	0.0116	
1,3	281.7000	9.4622				3	0.0125	0.0007	0.0118	0.0104	0.0007	0.0111	
2,3	-45.6130	65.5110				4	0.0026	0.0009	0.0016	0.0109	0.0010	0.0099	
Punto de pliegue						5	0.0176	0.0039	0.0137	0.0097	0.0038	0.0059	
0.3790 0.2799 0.3411						6	0.0140	0.0060	0.0080	0.0045	0.0059	0.0105	
F <sub>a</sub> = 0.023902						7	0.0154	0.0013	0.0141	0.0142	0.0011	0.0153	
F <sub>x</sub> = 0.39552E-02						8	0.0036	0.0060	0.0096	0.0093	0.0060	0.0153	
DCM = 0.97 % mol													

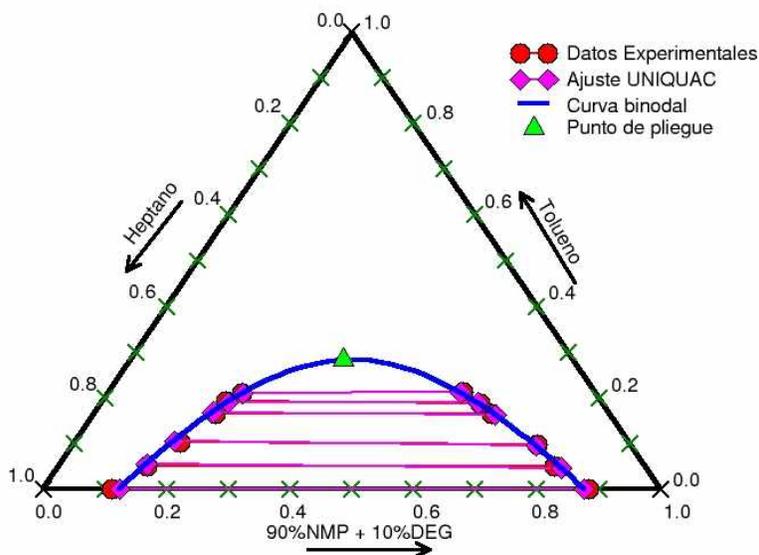


Figura 8. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG a 40°C, Modelo UNIQAC.

Tabla XIX. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 10%DEG-NMP

Modelo UNIQAC		Sistema Heptano (1) + Tolueno (2) + 10%DEG-NMP (3)	
Temperatura 40.0 °C			
Líneas de unión 6			
Composición experimental		Composiciones calculadas	
1	0.8900 0.0000 0.1099 0.1163 0.0000 0.8837	1	0.8767 0.0000 0.1233 0.1242 0.0000 0.8758
2	0.8075 0.0502 0.1423 0.1464 0.0507 0.8029	2	0.8059 0.0545 0.1396 0.1377 0.0463 0.8161
3	0.7270 0.1027 0.1703 0.1513 0.0980 0.7507	3	0.7355 0.1059 0.1587 0.1547 0.0950 0.7502
4	0.6381 0.1660 0.1960 0.1915 0.1657 0.6428	4	0.6416 0.1687 0.1897 0.1860 0.1630 0.6510
5	0.6081 0.1920 0.1999 0.1985 0.1883 0.6132	5	0.6051 0.1910 0.2039 0.2020 0.1893 0.6087
6	0.5740 0.2097 0.2162 0.2143 0.2119 0.5738	6	0.5725 0.2097 0.2179 0.2184 0.2119 0.5696
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J J,I	1	0.0134 0.0000 0.0134 0.0079 0.0000 0.0079
1,2	18.7930 187.5300	2	0.0016 0.0043 0.0027 0.0087 0.0044 0.0132
1,3	235.2100 24.2250	3	0.0085 0.0032 0.0116 0.0034 0.0030 0.0005
2,3	75.2490 112.9800	4	0.0036 0.0027 0.0063 0.0055 0.0027 0.0082
Punto de pliegue		5	0.0030 0.0010 0.0040 0.0035 0.0010 0.0045
	0.3734 0.2829 0.3438	6	0.0016 0.0001 0.0016 0.0041 0.0000 0.0042
F <sub>a</sub> = 0.78451E-01			
F <sub>x</sub> = 0.12842E-02			
DCM = 0.65 % mol			

Tabla XX. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG (4)															
Temperatura		15.0 °C															
Líneas de unión		7															
Composición experimental						Composiciones calculadas											
1	0.9498	0.0000	0.0502	0.0000	0.0843	0.0000	0.9157	0.0000	1	0.9546	0.0000	0.0454	0.0000	0.0743	0.0000	0.9257	0.0000
2	0.7949	0.1288	0.0746	0.0016	0.1115	0.1438	0.7248	0.0199	2	0.7737	0.1373	0.0858	0.0032	0.1193	0.1352	0.7269	0.0186
3	0.7234	0.1774	0.0992	0.0000	0.1142	0.1733	0.6971	0.0153	3	0.7157	0.1767	0.1050	0.0026	0.1390	0.1741	0.6744	0.0124
4	0.8578	0.0753	0.0668	0.0000	0.0977	0.0787	0.8236	0.0000	4	0.8563	0.0780	0.0657	0.0000	0.0965	0.0760	0.8275	0.0000
5	0.8993	0.0394	0.0613	0.0000	0.0885	0.0419	0.8696	0.0000	5	0.9035	0.0412	0.0552	0.0000	0.0851	0.0401	0.8748	0.0000
6	0.6322	0.2213	0.1314	0.0150	0.1772	0.2187	0.5790	0.0251	6	0.6409	0.2207	0.1296	0.0088	0.1683	0.2193	0.5810	0.0314
7	0.5681	0.2595	0.1724	0.0000	0.2061	0.2516	0.5424	0.0000	7	0.5754	0.2570	0.1675	0.0000	0.2009	0.2541	0.5450	0.0000
alfa Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
I,J	I,J	I,J	I,J			1	0.0048	0.0000	0.0048	0.0000	0.0100	0.0000	0.0100	0.0000			
1,2	0.2	-110.2900	126.0100			2	0.0213	0.0085	0.0112	0.0016	0.0078	0.0086	0.0021	0.0013			
1,3	0.2	657.2700	444.1600			3	0.0077	0.0007	0.0058	0.0026	0.0248	0.0008	0.0227	0.0029			
1,4	0.2	310.2500	670.1500			4	0.0016	0.0027	0.0011	0.0000	0.0012	0.0027	0.0039	0.0000			
2,3	0.2	0.0194	26.4840			5	0.0042	0.0018	0.0061	0.0000	0.0034	0.0018	0.0052	0.0000			
2,4	0.2	-0.5191	-148.2300			6	0.0086	0.0006	0.0018	0.0062	0.0089	0.0006	0.0020	0.0063			
3,4	0.2	-114.2900	68.2240			7	0.0073	0.0025	0.0049	0.0000	0.0052	0.0025	0.0027	0.0000			
F <sub>a</sub> = 0.17564E+03																	
F <sub>x</sub> = 0.27790E-02																	
DCM = 0.79 % mol																	

Tabla XXI. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG (4)															
Temperatura		25.0 °C															
Líneas de unión		8															
Composición Experimental						Composiciones Calculadas											
1	0.9365	0.0000	0.0635	0.0000	0.1076	0.0000	0.8766	0.0159	1	0.9356	0.0000	0.0636	0.0008	0.0919	0.0000	0.8928	0.0154
2	0.8733	0.0516	0.0750	0.0001	0.1227	0.0529	0.7722	0.0522	2	0.8643	0.0548	0.0765	0.0044	0.1120	0.0495	0.7893	0.0491
3	0.7802	0.1055	0.1020	0.0122	0.1236	0.1053	0.7505	0.0206	3	0.7897	0.1077	0.0994	0.0032	0.1330	0.1032	0.7349	0.0289
4	0.7249	0.1499	0.1220	0.0033	0.1487	0.1536	0.6771	0.0205	4	0.7204	0.1525	0.1240	0.0030	0.1589	0.1510	0.6696	0.0206
5	0.6339	0.2067	0.1474	0.0120	0.1978	0.2167	0.5694	0.0162	5	0.6121	0.2134	0.1686	0.0058	0.2063	0.2098	0.5609	0.0229
6	0.6257	0.2069	0.1674	0.0000	0.2145	0.2211	0.5644	0.0000	6	0.6229	0.2062	0.1709	0.0000	0.2184	0.2218	0.5598	0.0000
7	0.5455	0.2375	0.2170	0.0000	0.2240	0.2373	0.5026	0.0361	7	0.5512	0.2411	0.1986	0.0091	0.2351	0.2340	0.5048	0.0261
8	0.5266	0.2424	0.2292	0.0019	0.2666	0.2564	0.4606	0.0164	8	0.5320	0.2476	0.2152	0.0052	0.2615	0.2511	0.4743	0.0131
alfa Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
I,J	I,J	I,J	I,J			1	0.0009	0.0000	0.0001	0.0008	0.0157	0.0000	0.0162	0.0005			
1,2	0.2	297.3044	100.4740			2	0.0090	0.0032	0.0015	0.0043	0.0107	0.0034	0.0171	0.0031			
1,3	0.2	603.7814	445.3785			3	0.0094	0.0022	0.0026	0.0090	0.0094	0.0021	0.0156	0.0083			
1,4	0.2	-98.1391	233.7570			4	0.0044	0.0027	0.0020	0.0003	0.0101	0.0026	0.0076	0.0001			
2,3	0.2	-0.5515	394.1003			5	0.0218	0.0067	0.0212	0.0062	0.0086	0.0068	0.0084	0.0067			
2,4	0.2	0.9746	387.9243			6	0.0028	0.0007	0.0035	0.0000	0.0039	0.0007	0.0046	0.0000			
3,4	0.2	-358.5561	-453.5777			7	0.0057	0.0036	0.0184	0.0091	0.0111	0.0033	0.0022	0.0100			
F <sub>a</sub> = 0.35463E+03																	
F <sub>x</sub> = 0.43604E-02																	
DCM = 0.92 % mol																	

Tabla XXII. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG (4)	
Temperatura 40.0 °C			
Líneas de unión 6			
Composiciones Experimentales		Composiciones Calculadas	
1 0.8900 0.0000 0.0924 0.0175 0.1163 0.0000 0.8837 0.0000		1 0.8866 0.0000 0.1091 0.0042 0.1198 0.0000 0.8669 0.0133	
2 0.8075 0.0502 0.1276 0.0147 0.1464 0.0507 0.7766 0.0263		2 0.8037 0.0547 0.1306 0.0110 0.1408 0.0460 0.7829 0.0303	
3 0.7270 0.1027 0.1664 0.0039 0.1513 0.0980 0.7507 0.0000		3 0.7428 0.1063 0.1498 0.0011 0.1472 0.0946 0.7553 0.0028	
4 0.6381 0.1660 0.1926 0.0034 0.1915 0.1657 0.6249 0.0179		4 0.6423 0.1659 0.1849 0.0069 0.1869 0.1658 0.6329 0.0144	
5 0.6081 0.1920 0.1999 0.0000 0.1985 0.1883 0.6030 0.0102		5 0.6107 0.1881 0.1978 0.0034 0.1973 0.1922 0.6037 0.0068	
6 0.5740 0.2097 0.2116 0.0046 0.2143 0.2119 0.5582 0.0156		6 0.5732 0.2062 0.2134 0.0072 0.2188 0.2153 0.5529 0.0130	
alfa Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J	1 0.0035 0.0000 0.0167 0.0133 0.0035 0.0000 0.0168 0.0133	
1,2	0.2 -347.7125 1540.3863	2 0.0038 0.0045 0.0030 0.0037 0.0056 0.0047 0.0063 0.0040	
1,3	0.2 510.5861 475.2678	3 0.0158 0.0036 0.0166 0.0028 0.0041 0.0034 0.0046 0.0028	
1,4	0.2 287.0541 269.2665	4 0.0043 0.0001 0.0077 0.0035 0.0046 0.0001 0.0080 0.0035	
2,3	0.2 46.7729 304.6887	5 0.0026 0.0039 0.0021 0.0034 0.0012 0.0039 0.0007 0.0034	
2,4	0.2 -9.4449 8.9595	6 0.0008 0.0035 0.0018 0.0026 0.0045 0.0034 0.0053 0.0026	
3,4	0.2 405.4642 -303.2923		
F <sub>a</sub> = 0.60571E+03			
F <sub>x</sub> = 0.20506E-02			
DCM = 0.75 %mol			

Tabla XXIII. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo UNIQUAC		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG(4)	
Temperatura 15.0 °C			
Líneas de unión 7			
Composición experimental		Composición calculada	
1 0.9498 0.0000 0.0502 0.0000 0.0843 0.0000 0.9157 0.0000		1 0.9544 0.0000 0.0456 0.0000 0.0742 0.0000 0.9258 0.0000	
2 0.7949 0.1288 0.0746 0.0016 0.1115 0.1438 0.7248 0.0199		2 0.7795 0.1333 0.0837 0.0035 0.1188 0.1394 0.7236 0.0182	
3 0.7234 0.1774 0.0992 0.0000 0.1142 0.1733 0.6971 0.0153		3 0.7175 0.1753 0.1040 0.0032 0.1386 0.1754 0.6741 0.0119	
4 0.8578 0.0753 0.0668 0.0000 0.0977 0.0787 0.8236 0.0000		4 0.8604 0.0750 0.0647 0.0000 0.0968 0.0790 0.8242 0.0000	
5 0.8993 0.0394 0.0613 0.0000 0.0885 0.0419 0.8696 0.0000		5 0.9067 0.0387 0.0546 0.0000 0.0853 0.0426 0.8721 0.0000	
6 0.6322 0.2213 0.1314 0.0150 0.1772 0.2187 0.5790 0.0251		6 0.6401 0.2196 0.1301 0.0102 0.1689 0.2204 0.5807 0.0299	
7 0.5681 0.2595 0.1724 0.0000 0.2061 0.2516 0.5424 0.0000		7 0.5679 0.2605 0.1716 0.0000 0.1986 0.2503 0.5511 0.0000	
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J	1 0.0046 0.0000 0.0046 0.0000 0.0101 0.0000 0.0101 0.0000	
1,2	-221.5600 70.7650	2 0.0155 0.0045 0.0091 0.0019 0.0073 0.0044 0.0012 0.0017	
1,3	293.4800 12.4810	3 0.0059 0.0021 0.0048 0.0032 0.0244 0.0021 0.0231 0.0034	
1,4	229.3800 258.6300	4 0.0025 0.0003 0.0021 0.0000 0.0009 0.0003 0.0006 0.0000	
2,3	-41.1580 -138.0900	5 0.0074 0.0007 0.0067 0.0000 0.0032 0.0007 0.0025 0.0000	
2,4	-257.3200 500.0000	6 0.0079 0.0017 0.0014 0.0048 0.0083 0.0017 0.0017 0.0048	
3,4	-12.9530 500.0000	7 0.0002 0.0010 0.0008 0.0000 0.0075 0.0012 0.0087 0.0000	
F <sub>a</sub> = 0.18109E+03			
F <sub>x</sub> = 0.23387E-02			
DCM = 0.73 %mol			

Tabla XXIV. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo UNIQUAC										Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG(4)									
Temperatura 25.0 °C																			
Líneas de unión 8																			
Composición experimental										Composición calculada									
1	0.9365	0.0000	0.0635	0.0000	0.1076	0.0000	0.8766	0.0159		1	0.9344	0.0000	0.0645	0.0010	0.0946	0.0000	0.8903	0.0151	
2	0.8733	0.0516	0.0750	0.0001	0.1227	0.0529	0.7722	0.0522		2	0.8675	0.0515	0.0765	0.0045	0.1100	0.0530	0.7880	0.0489	
3	0.7802	0.1055	0.1020	0.0122	0.1236	0.1053	0.7505	0.0206		3	0.7974	0.1018	0.0972	0.0037	0.1343	0.1087	0.7288	0.0281	
4	0.7249	0.1499	0.1220	0.0033	0.1487	0.1536	0.6771	0.0205		4	0.7275	0.1478	0.1211	0.0036	0.1610	0.1555	0.6638	0.0198	
5	0.6339	0.2067	0.1474	0.0120	0.1978	0.2167	0.5694	0.0162		5	0.6121	0.2127	0.1688	0.0064	0.2061	0.2106	0.5610	0.0223	
6	0.6257	0.2069	0.1674	0.0000	0.2145	0.2211	0.5644	0.0000		6	0.6238	0.2073	0.1690	0.0000	0.2170	0.2207	0.5623	0.0000	
7	0.5455	0.2375	0.2170	0.0000	0.2240	0.2373	0.5026	0.0361		7	0.5476	0.2416	0.2013	0.0095	0.2325	0.2335	0.5080	0.0261	
8	0.5266	0.2424	0.2292	0.0019	0.2666	0.2564	0.4606	0.0164		8	0.5252	0.2494	0.2196	0.0058	0.2601	0.2494	0.4779	0.0127	
Parámetros, K										Desviaciones entre valores calculados y experimentales									
I,J	I,J	J,I								1	0.0021	0.0000	0.0010	0.0010	0.0130	0.0000	0.0138	0.0008	
1,2	-239.2395	106.1136								2	0.0058	0.0001	0.0015	0.0044	0.0127	0.0001	0.0158	0.0033	
1,3	280.8482	9.2151								3	0.0171	0.0037	0.0048	0.0085	0.0107	0.0034	0.0217	0.0075	
1,4	13.4389	243.5968								4	0.0027	0.0021	0.0009	0.0003	0.0122	0.0019	0.0134	0.0007	
2,3	-44.8684	-160.0942								5	0.0218	0.0060	0.0214	0.0056	0.0083	0.0061	0.0084	0.0061	
2,4	447.9706	165.5065								6	0.0019	0.0004	0.0016	0.0000	0.0025	0.0004	0.0021	0.0000	
3,4	-25.4234	-1.6541								7	0.0021	0.0041	0.0157	0.0095	0.0085	0.0038	0.0054	0.0100	
F <sub>a</sub> = 0.35481E+03										8									
F <sub>x</sub> = 0.46095E-02										0.0013 0.0070 0.0096 0.0039 0.0065 0.0070 0.0173 0.0037									
DCM = 0.94 % mol																			

Tabla XXV. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 90%NMP + 10%DEG

Modelo UNIQUAC										Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 90%NMP(3) + 10%DEG(4)									
Temperatura 40.0 °C																			
Líneas de unión 6																			
Composición Experimental										Composición calculada									
1	0.8900	0.0000	0.0924	0.0175	0.1163	0.0000	0.8837	0.0000		1	0.8828	0.0000	0.1134	0.0038	0.1195	0.0000	0.8655	0.0150	
2	0.8075	0.0502	0.1276	0.0147	0.1464	0.0507	0.7766	0.0263		2	0.8128	0.0478	0.1294	0.0100	0.1418	0.0457	0.7785	0.0339	
3	0.7270	0.1027	0.1664	0.0039	0.1513	0.0980	0.7507	0.0000		3	0.7548	0.0960	0.1482	0.0010	0.1499	0.0911	0.7559	0.0031	
4	0.6381	0.1660	0.1926	0.0034	0.1915	0.1657	0.6249	0.0179		4	0.6531	0.1567	0.1833	0.0069	0.1916	0.1536	0.6389	0.0160	
5	0.6081	0.1920	0.1999	0.0000	0.1985	0.1883	0.6030	0.0102		5	0.6169	0.1800	0.1995	0.0035	0.2037	0.1765	0.6123	0.0075	
6	0.5740	0.2097	0.2116	0.0046	0.2143	0.2119	0.5582	0.0156		6	0.5745	0.1990	0.2189	0.0076	0.2281	0.1968	0.5608	0.0143	
Parámetros, K										Desviaciones entre valores calculados y experimentales									
I,J	I,J	J,I								1	0.0081	0.0000	0.0221	0.0139	0.0022	0.0000	0.0162	0.0140	
1,2	-359.5984	-35.3625								2	0.0013	0.0015	0.0025	0.0053	0.0060	0.0015	0.0021	0.0054	
1,3	237.0949	27.3279								3	0.0203	0.0006	0.0180	0.0029	0.0037	0.0005	0.0013	0.0029	
1,4	107.1087	10.5354								4	0.0052	0.0019	0.0101	0.0030	0.0036	0.0019	0.0085	0.0031	
2,3	87.4916	-467.6192								5	0.0019	0.0004	0.0018	0.0033	0.0009	0.0004	0.0028	0.0033	
2,4	-0.3744	-499.5908								6	0.0105	0.0026	0.0054	0.0024	0.0088	0.0026	0.0038	0.0024	
3,4	-86.2265	95.0787																	
F <sub>a</sub> = 0.61446E+03																			
F <sub>x</sub> = 0.26284E-02																			
DCM = 0.85 % mol																			

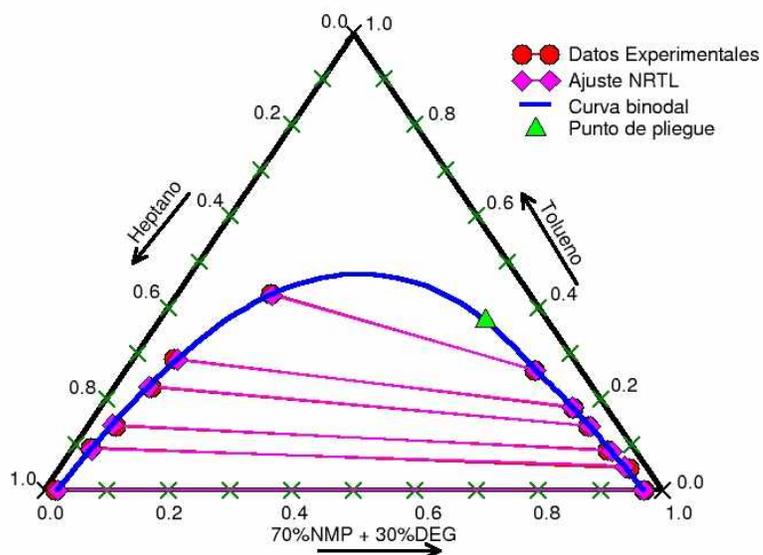


Figura 9. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 15°C, Modelo NRTL.

Tabla XXVI. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo NRTL Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)													
Temperatura 15.0 °C													
Líneas de unión 6													
Composición experimental				Composiciones Calculadas									
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0289	0.0000	0.9711	1	0.9802	0.0000	0.0198	0.0305	0.0000	0.9695
2	0.8788	0.0935	0.0277	0.0291	0.0477	0.9232	2	0.8809	0.0896	0.0296	0.0357	0.0520	0.9122
3	0.7146	0.2259	0.0595	0.0490	0.1407	0.8103	3	0.7191	0.2269	0.0540	0.0475	0.1401	0.8124
4	0.6479	0.2877	0.0643	0.0539	0.1809	0.7651	4	0.6430	0.2863	0.0708	0.0547	0.1816	0.7637
5	0.4184	0.4295	0.1520	0.0758	0.2620	0.6622	5	0.4194	0.4277	0.1529	0.0735	0.2632	0.6633
6	0.8157	0.1407	0.0436	0.0450	0.0886	0.8664	6	0.8188	0.1437	0.0375	0.0397	0.0854	0.8748
alfa				Parámetros, K			Desviaciones entre valores calculados y experimentales						
i,j	i,j	i,j	j,i				1	0.0037	0.0000	0.0037	0.0016	0.0000	0.0016
1,2	0.2	140.9924	378.5589				2	0.0021	0.0039	0.0019	0.0066	0.0043	0.0110
1,3	0.2	781.6518	618.2277				3	0.0045	0.0010	0.0055	0.0015	0.0006	0.0021
2,3	0.2	118.2792	502.1020				4	0.0050	0.0014	0.0064	0.0008	0.0007	0.0015
Punto de pliegue							5	0.0010	0.0018	0.0009	0.0023	0.0012	0.0011
				0.1008	0.3711	0.5281	6	0.0031	0.0030	0.0061	0.0053	0.0032	0.0084
F <sub>a</sub> = 0.41356E+00													
F <sub>x</sub> = 0.54732E-03													
DCM = 0.43 % mol													

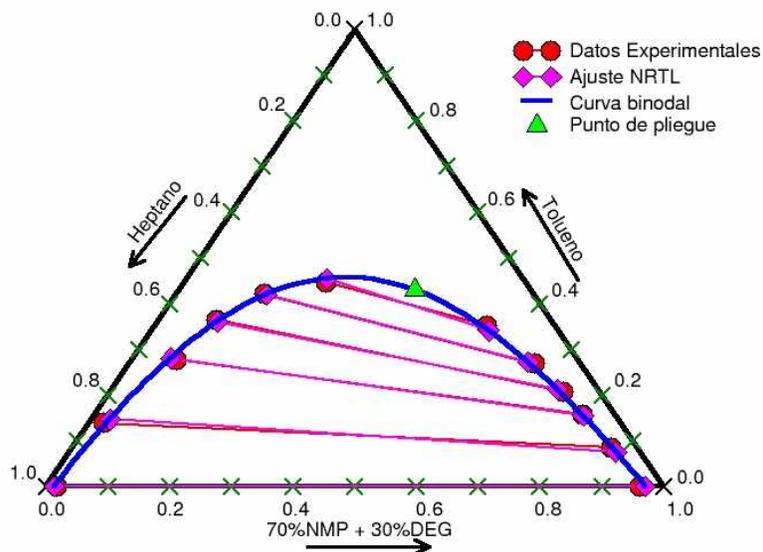


Figura 10. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 25°C, Modelo NRTL.

Tabla XXVII. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo NRTL		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)																																																																																
Temperatura		25.0 °C																																																																																
Líneas de unión		6																																																																																
Composiciones Experimentales							Composiciones Calculadas																																																																											
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0392	0.0000	0.9609	1	0.9875	0.0000	0.0125	0.0296	0.0000	0.9704																																																																					
2	0.8388	0.1388	0.0224	0.0426	0.0853	0.8721	2	0.8240	0.1469	0.0291	0.0394	0.0756	0.8851																																																																					
3	0.6511	0.2778	0.0712	0.0527	0.1567	0.7906	3	0.6582	0.2813	0.0606	0.0529	0.1548	0.7923																																																																					
4	0.5416	0.3655	0.0929	0.0595	0.2067	0.7338	4	0.5422	0.3613	0.0964	0.0661	0.2131	0.7208																																																																					
5	0.4363	0.4213	0.1424	0.0749	0.2687	0.6564	5	0.4334	0.4204	0.1462	0.0834	0.2720	0.6446																																																																					
6	0.3232	0.4473	0.2295	0.1108	0.3520	0.5372	6	0.3181	0.4558	0.2261	0.1127	0.3417	0.5456																																																																					
<table border="1"> <thead> <tr> <th>alfa</th> <th colspan="3">Parámetros, K</th> </tr> <tr> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>I,J</th> <th>J,I</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,2</td> <td>0.2</td> <td>134.4661</td> <td>32.8276</td> </tr> <tr> <td>1,3</td> <td>0.2</td> <td>941.4223</td> <td>613.6998</td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>0.2</td> <td>105.4676</td> <td>303.2419</td> </tr> </tbody> </table>							alfa	Parámetros, K			I,J	I,J	I,J	J,I	1,2	0.2	134.4661	32.8276	1,3	0.2	941.4223	613.6998	2,3	0.2	105.4676	303.2419	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="7">Desviaciones entre valores calculados y experimentales</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td><td>0.0036</td><td>0.0000</td><td>0.0036</td><td>0.0095</td><td>0.0000</td><td>0.0095</td> </tr> <tr> <td>2</td><td>0.0148</td><td>0.0081</td><td>0.0067</td><td>0.0032</td><td>0.0097</td><td>0.0130</td> </tr> <tr> <td>3</td><td>0.0072</td><td>0.0035</td><td>0.0106</td><td>0.0002</td><td>0.0019</td><td>0.0017</td> </tr> <tr> <td>4</td><td>0.0006</td><td>0.0042</td><td>0.0035</td><td>0.0066</td><td>0.0064</td><td>0.0130</td> </tr> <tr> <td>5</td><td>0.0029</td><td>0.0009</td><td>0.0038</td><td>0.0085</td><td>0.0033</td><td>0.0118</td> </tr> <tr> <td>6</td><td>0.0051</td><td>0.0085</td><td>0.0034</td><td>0.0019</td><td>0.0103</td><td>0.0084</td> </tr> </tbody> </table>							Desviaciones entre valores calculados y experimentales							1	0.0036	0.0000	0.0036	0.0095	0.0000	0.0095	2	0.0148	0.0081	0.0067	0.0032	0.0097	0.0130	3	0.0072	0.0035	0.0106	0.0002	0.0019	0.0017	4	0.0006	0.0042	0.0035	0.0066	0.0064	0.0130	5	0.0029	0.0009	0.0038	0.0085	0.0033	0.0118	6	0.0051	0.0085	0.0034	0.0019	0.0103	0.0084
alfa	Parámetros, K																																																																																	
I,J	I,J	I,J	J,I																																																																															
1,2	0.2	134.4661	32.8276																																																																															
1,3	0.2	941.4223	613.6998																																																																															
2,3	0.2	105.4676	303.2419																																																																															
Desviaciones entre valores calculados y experimentales																																																																																		
1	0.0036	0.0000	0.0036	0.0095	0.0000	0.0095																																																																												
2	0.0148	0.0081	0.0067	0.0032	0.0097	0.0130																																																																												
3	0.0072	0.0035	0.0106	0.0002	0.0019	0.0017																																																																												
4	0.0006	0.0042	0.0035	0.0066	0.0064	0.0130																																																																												
5	0.0029	0.0009	0.0038	0.0085	0.0033	0.0118																																																																												
6	0.0051	0.0085	0.0034	0.0019	0.0103	0.0084																																																																												
Punto de pliegue																																																																																		
0.1879    0.4306    0.3815																																																																																		
F <sub>a</sub> = 0.60862E+00																																																																																		
F <sub>x</sub> = 0.18125E-02																																																																																		
DCM = 0.78 % mol																																																																																		

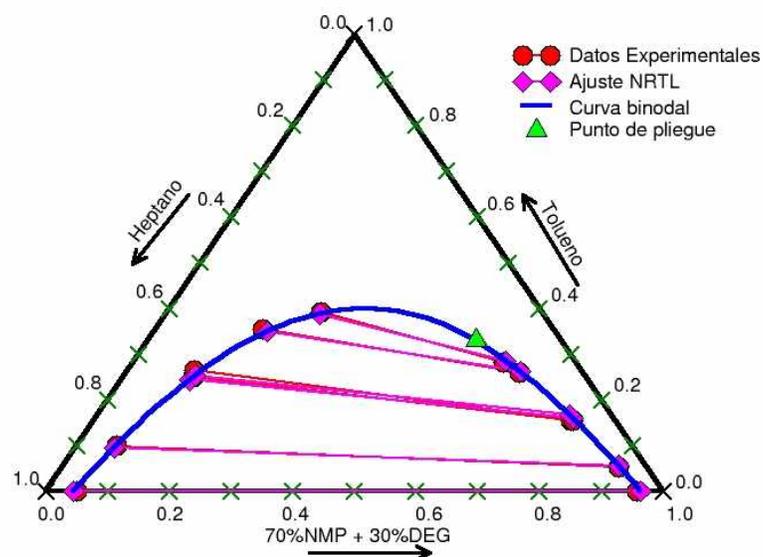


Figura 11. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 40°C, Modelo NRTL.

Tabla XXVIII. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo NRTL						Sistema n-Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)							
Temperatura 40 °C													
Líneas de unión 6													
Composiciones Experimentales						Composiciones Calculadas							
1	0.9500	0.0000	0.0500	0.0426	0.0000	0.9575	1	0.9553	0.0000	0.0447	0.0366	0.0000	0.9634
2	0.8361	0.0989	0.0650	0.0449	0.0532	0.9019	2	0.8412	0.0959	0.0629	0.0446	0.0564	0.8990
3	0.6367	0.2496	0.1136	0.0724	0.1551	0.7725	3	0.6451	0.2443	0.1106	0.0658	0.1607	0.7736
4	0.6274	0.2657	0.1068	0.0683	0.1560	0.7757	4	0.6312	0.2538	0.1150	0.0678	0.1684	0.7638
5	0.4717	0.3539	0.1744	0.1038	0.2596	0.6366	5	0.4672	0.3495	0.1833	0.1007	0.2622	0.6371
6	0.3597	0.3915	0.2488	0.1171	0.2832	0.5997	6	0.3620	0.3885	0.2495	0.1123	0.2852	0.6025
alfa						Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
i,j	i,j	i,j	j,i			1	0.0053	0.0000	0.0053	0.0060	0.0000	0.0060	
1,2	0.2	183.6264	390.5936			2	0.0051	0.0030	0.0021	0.0003	0.0032	0.0029	
1,3	0.2	616.9459	705.5314			3	0.0084	0.0053	0.0030	0.0066	0.0056	0.0011	
2,3	0.2	48.7643	630.5075			4	0.0037	0.0119	0.0082	0.0005	0.0124	0.0119	
Punto de pliegue						5	0.0045	0.0044	0.0089	0.0031	0.0026	0.0005	
0.1374 0.3306 0.532						6	0.0023	0.0030	0.0007	0.0048	0.0020	0.0028	
F <sub>a</sub> = 0.36923E+00													
F <sub>x</sub> = 0.10761E-02													
DCM = 0.60 % mol													

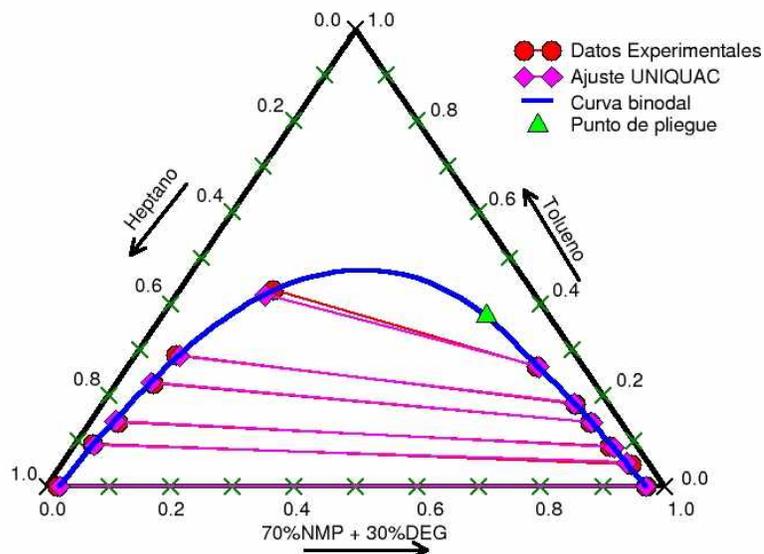


Figura 12. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 15°C, Modelo UNIQAC.

Tabla XXIX. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo UNIQAC						Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)							
Temperatura del sistema 15 °C													
Líneas de unión = 6													
Composición experimental						Composición calculada							
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0289	0.0000	0.9711	1	0.9798	0.0000	0.0202	0.0304	0.0000	0.9696
2	0.8788	0.0935	0.0277	0.0291	0.0477	0.9232	2	0.8803	0.0898	0.0299	0.0358	0.0518	0.9124
3	0.7146	0.2259	0.0595	0.0490	0.1407	0.8103	3	0.7190	0.2271	0.0540	0.0478	0.1399	0.8122
4	0.6479	0.2877	0.0643	0.0539	0.1809	0.7651	4	0.6432	0.2864	0.0704	0.0552	0.1817	0.7632
5	0.4184	0.4295	0.1520	0.0758	0.2620	0.6622	5	0.4382	0.4192	0.1425	0.0737	0.2615	0.6648
6	0.8157	0.1407	0.0436	0.0450	0.0886	0.8664	6	0.8183	0.1440	0.0377	0.0399	0.0851	0.8750
Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	J,I				1	0.0041	0.0000	0.0041	0.0015	0.0000	0.0015	
1,2	138.8493	12.0882				2	0.0015	0.0037	0.0022	0.0067	0.0041	0.0108	
1,3	318.8525	51.8636				3	0.0044	0.0012	0.0055	0.0012	0.0008	0.0019	
2,3	0.2392	202.6191				4	0.0048	0.0014	0.0061	0.0013	0.0007	0.0020	
Punto de pliegue						5	0.0198	0.0103	0.0095	0.0021	0.0005	0.0026	
	0.1019	0.3728	0.5253				6	0.0026	0.0033	0.0059	0.0051	0.0035	0.0086
F <sub>a</sub> = 0.43560E+00													
F <sub>x</sub> = 0.11255E-02													
DCM = 0.61 % mol													

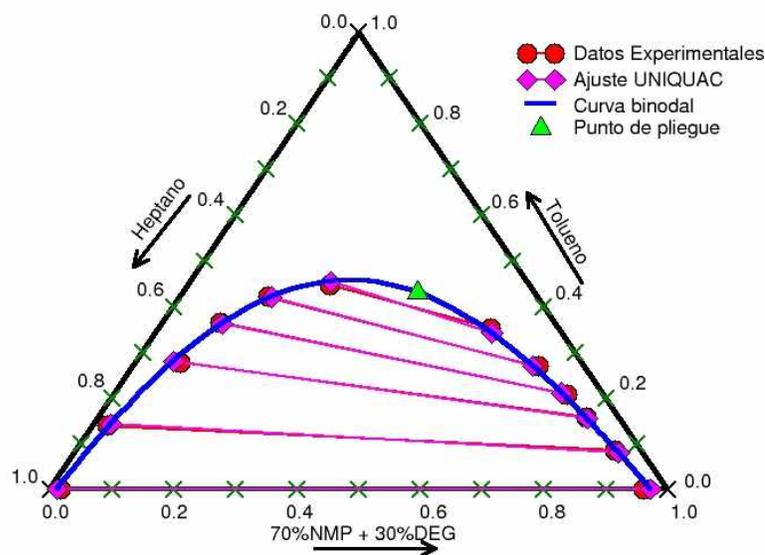


Figura 13. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 25°C, Modelo UNIQUAC.

Tabla XXX. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo UNIQUAC						Sistema n-Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)							
Temperatura 25.0 °C													
Líneas de unión 6													
Composición experimental						Composición calculada							
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0392	0.0000	0.9609	1	0.9892	0.0000	0.0108	0.0274	0.0000	0.9726
2	0.8388	0.1388	0.0224	0.0426	0.0853	0.8721	2	0.8302	0.1429	0.0269	0.0389	0.0802	0.8809
3	0.6511	0.2778	0.0712	0.0527	0.1567	0.7906	3	0.6596	0.2808	0.0596	0.0528	0.1555	0.7917
4	0.5416	0.3655	0.0929	0.0595	0.2067	0.7338	4	0.5408	0.3624	0.0968	0.0658	0.2115	0.7227
5	0.4363	0.4213	0.1424	0.0749	0.2687	0.6564	5	0.4315	0.4212	0.1473	0.0831	0.2703	0.6466
6	0.3232	0.4473	0.2295	0.1108	0.3520	0.5372	6	0.3178	0.4558	0.2264	0.1132	0.3419	0.5449
Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	J,I				1	0.0053	0.0000	0.0053	0.0118	0.0000	0.0118	
1,2	318.0382	-183.9754				2	0.0086	0.0041	0.0045	0.0037	0.0051	0.0088	
1,3	394.2507	40.0494				3	0.0086	0.0030	0.0116	0.0001	0.0012	0.0011	
2,3	-5.5704	113.2500				4	0.0008	0.0031	0.0039	0.0063	0.0048	0.0111	
Punto de pliegue						5	0.0048	0.0001	0.0049	0.0082	0.0016	0.0098	
						6	0.0054	0.0085	0.0031	0.0024	0.0101	0.0077	
						0.1898 0.4315 0.3787							
F <sub>a</sub> = 0.42748E+00													
F <sub>x</sub> = 0.14894E-02													
DCM = 0.70 % mol													

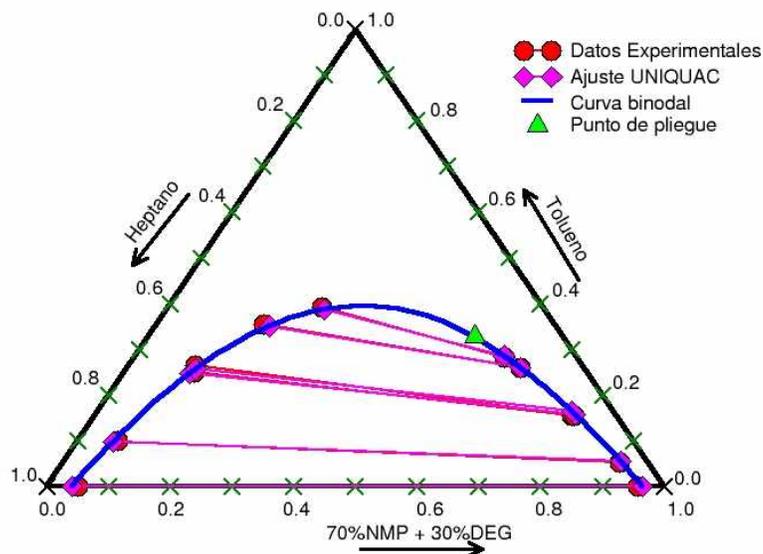


Figura 14. Diagrama de fases del sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG a 40°C, Modelo UNIQAC.

Tabla XXXI. Ajuste Pseudoternario Sistema Heptano + Tolueno + 30%DEG-NMP

Modelo UNIQAC						Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 30%DEG-NMP(3)							
Temperatura		40.0 °C				Líneas de unión		6					
Composición experimental						Composición calculada							
1	0.9500	0.0000	0.0500	0.0426	0.0000	0.9575	1	0.9603	0.0000	0.0397	0.0351	0.0000	0.9649
2	0.8361	0.0989	0.0650	0.0449	0.0532	0.9019	2	0.8442	0.0976	0.0582	0.0434	0.0548	0.9018
3	0.6367	0.2496	0.1136	0.0724	0.1551	0.7725	3	0.6453	0.2470	0.1077	0.0655	0.1579	0.7765
4	0.6274	0.2657	0.1068	0.0683	0.1560	0.7757	4	0.6312	0.2565	0.1123	0.0677	0.1657	0.7666
5	0.4717	0.3539	0.1744	0.1038	0.2596	0.6366	5	0.4644	0.3510	0.1847	0.1029	0.2604	0.6367
6	0.3597	0.3915	0.2488	0.1171	0.2832	0.5997	6	0.3572	0.3874	0.2554	0.1168	0.2861	0.5971
Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales							
I,J	I,J	J,I				1	0.0103	0.0000	0.0103	0.0075	0.0000	0.0075	
1,2	181.7661	-14.8967				2	0.0081	0.0013	0.0068	0.0015	0.0016	0.0001	
1,3	273.0030	76.0935				3	0.0086	0.0026	0.0060	0.0069	0.0028	0.0040	
2,3	-49.5728	280.7998				4	0.0037	0.0092	0.0055	0.0006	0.0097	0.0091	
Punto de pliegue						5	0.0073	0.0029	0.0103	0.0009	0.0008	0.0001	
		0.1433	0.3280	0.5287			6	0.0025	0.0041	0.0066	0.0003	0.0029	0.0026
F <sub>a</sub> = 0.47381E+00													
F <sub>x</sub> = 0.11885E-02													
DCM = 0.63 % mol													

Tabla XXXII. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo NRTL Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)																	
Temperatura 15.0 °C																	
Líneas de unión 6																	
Composición experimental						Composición calculada											
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0000	0.0289	0.0000	0.6232	0.3479	1	0.9904	0.0000	0.0092	0.0004	0.0246	0.0000	0.6287	0.3467
2	0.8788	0.0935	0.0228	0.0049	0.0291	0.0477	0.5845	0.3387	2	0.8878	0.0923	0.0188	0.0012	0.0322	0.0495	0.5806	0.3377
3	0.7146	0.2259	0.0475	0.0120	0.0490	0.1407	0.5417	0.2686	3	0.7181	0.2236	0.0549	0.0034	0.0460	0.1431	0.5339	0.2770
4	0.6479	0.2877	0.0553	0.0090	0.0539	0.1809	0.4903	0.2748	4	0.6337	0.2902	0.0684	0.0076	0.0552	0.1758	0.4866	0.2823
5	0.4184	0.4295	0.1268	0.0252	0.0758	0.2620	0.3484	0.3138	5	0.4160	0.4352	0.1085	0.0404	0.0806	0.2576	0.3649	0.2969
6	0.8157	0.1407	0.0354	0.0082	0.0450	0.0886	0.5995	0.2669	6	0.8265	0.1339	0.0386	0.0010	0.0347	0.0954	0.5960	0.2739
alfa						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
Parámetros, K																	
I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	1	0.0065	0.0000	0.0069	0.0004	0.0043	0.0000	0.0055	0.0012			
1,3	0.2	-912.9127			631.8818	2	0.0090	0.0012	0.0040	0.0037	0.0031	0.0018	0.0039	0.0010			
1,4	0.2	1323.1213			121.1527	3	0.0035	0.0023	0.0074	0.0086	0.0030	0.0024	0.0078	0.0084			
2,3	0.2	-2158.3147			-258.6931	4	0.0143	0.0025	0.0131	0.0014	0.0013	0.0051	0.0038	0.0075			
2,4	0.2	245.7258			875.7966	5	0.0025	0.0056	0.0183	0.0152	0.0048	0.0044	0.0165	0.0169			
3,4	0.2	1378.7382			-2931.6536	6	0.0108	0.0068	0.0032	0.0072	0.0103	0.0068	0.0035	0.0070			
F <sub>a</sub> = 0.12841E+03																	
F <sub>x</sub> = 0.26999E-02																	
DCM = 0.87 % mol																	

Tabla XXXIII. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo NRTL Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)																	
Temperatura 25.0 °C																	
Líneas de unión 6																	
Composición experimental						Composición calculada											
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0000	0.0392	0.0000	0.6191	0.3418	1	0.9972	0.0000	0.0027	0.0000	0.0292	0.0000	0.6303	0.3406
2	0.8388	0.1388	0.0224	0.0000	0.0426	0.0853	0.5778	0.2943	2	0.8328	0.1417	0.0251	0.0003	0.0441	0.0821	0.5782	0.2956
3	0.6511	0.2778	0.0712	0.0000	0.0527	0.1567	0.4996	0.2910	3	0.6502	0.2788	0.0681	0.0029	0.0554	0.1561	0.5013	0.2872
4	0.5416	0.3655	0.0892	0.0037	0.0595	0.2067	0.4437	0.2901	4	0.5379	0.3614	0.0919	0.0088	0.0621	0.2104	0.4418	0.2856
5	0.4363	0.4213	0.1317	0.0107	0.0749	0.2687	0.4068	0.2496	5	0.4297	0.4159	0.1346	0.0198	0.0815	0.2741	0.4039	0.2405
6	0.3232	0.4473	0.1836	0.0459	0.1108	0.3520	0.3480	0.1892	6	0.3253	0.4540	0.1790	0.0417	0.1095	0.3457	0.3520	0.1928
alfa						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
Parámetros, K																	
I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	1	0.0133	0.0000	0.0134	0.0000	0.0100	0.0000	0.0112	0.0012			
1,2	0.2	54.5096			-224.2149	2	0.0060	0.0029	0.0027	0.0003	0.0015	0.0032	0.0004	0.0013			
1,3	0.2	869.0714			309.8493	3	0.0009	0.0010	0.0030	0.0029	0.0027	0.0006	0.0017	0.0038			
1,4	0.2	1435.7070			1263.0860	4	0.0037	0.0041	0.0027	0.0051	0.0026	0.0037	0.0019	0.0045			
2,3	0.2	-981.9505			93.9390	5	0.0066	0.0054	0.0029	0.0091	0.0066	0.0054	0.0029	0.0091			
2,4	0.2	422.2413			-125.8774	6	0.0021	0.0067	0.0046	0.0042	0.0013	0.0063	0.0040	0.0036			
3,4	0.2	-164.5971			-1427.3688												
F <sub>a</sub> = 0.35668E+03																	
F <sub>x</sub> = 0.12885E-02																	
DCM = 0.60 % mol																	

Tabla XXXIV. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo NRTL Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)																	
Temperatura 40.0 °C																	
Líneas de unión 6																	
Composición experimental						Composición calculada											
1	0.9500	0.0000	0.0396	0.0104	0.0426	0.0000	0.6491	0.3084	1	0.9609	0.0000	0.0362	0.0029	0.0346	0.0000	0.6506	0.3149
2	0.8361	0.0989	0.0499	0.0151	0.0449	0.0532	0.5875	0.3144	2	0.8431	0.0988	0.0527	0.0054	0.0469	0.0538	0.5788	0.3205
3	0.6367	0.2496	0.0991	0.0145	0.0724	0.1551	0.5358	0.2367	3	0.6442	0.2464	0.0956	0.0137	0.0680	0.1588	0.5369	0.2362
4	0.6274	0.2657	0.0943	0.0125	0.0683	0.1560	0.4822	0.2935	4	0.6241	0.2610	0.0995	0.0154	0.0742	0.1612	0.4753	0.2893
5	0.4717	0.3539	0.1566	0.0178	0.1038	0.2596	0.4167	0.2199	5	0.4578	0.3533	0.1566	0.0323	0.1068	0.2572	0.4250	0.2109
6	0.3597	0.3915	0.1994	0.0494	0.1171	0.2832	0.3435	0.2562	6	0.3606	0.3936	0.1931	0.0528	0.1114	0.2789	0.3530	0.2568
alfa						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
Parámetros, K																	
I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	1	0.0109	0.0000	0.0034	0.0075	0.0080	0.0000	0.0015	0.0065			
1,2	0.2	6.8760	-49.4782			2	0.0070	0.0001	0.0028	0.0097	0.0020	0.0006	0.0087	0.0061			
1,3	0.2	536.5092	1063.1222			3	0.0075	0.0032	0.0035	0.0008	0.0044	0.0037	0.0011	0.0005			
1,4	0.2	1632.6656	269.6517			4	0.0034	0.0047	0.0051	0.0029	0.0059	0.0052	0.0069	0.0042			
2,3	0.2	-0.0122	149.8304			5	0.0139	0.0006	0.0000	0.0145	0.0030	0.0024	0.0083	0.0090			
2,4	0.2	749.6925	30.6534			6	0.0009	0.0021	0.0063	0.0034	0.0057	0.0043	0.0095	0.0006			
3,4	0.2	550.8037	178.9459														
F <sub>a</sub> = 0.24600E+01																	
F <sub>x</sub> = 0.16378E-02																	
DCM = 0.67 % mol																	

Tabla XXXV. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo UNIQUAC Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)																	
Temperatura 15.0 °C																	
Líneas de unión 6																	
Composición experimental						Composiciones calculadas											
1	0.9839	0.0000	0.0161	0.0000	0.0289	0.0000	0.6232	0.3479	1	0.9809	0.0000	0.0169	0.0022	0.0284	0.0000	0.6246	0.3470
2	0.8788	0.0935	0.0228	0.0049	0.0291	0.0477	0.5845	0.3387	2	0.8779	0.0934	0.0253	0.0034	0.0342	0.0480	0.5792	0.3385
3	0.7146	0.2259	0.0475	0.0120	0.0490	0.1407	0.5417	0.2686	3	0.7206	0.2273	0.0454	0.0067	0.0490	0.1401	0.5394	0.2715
4	0.6479	0.2877	0.0553	0.0090	0.0539	0.1809	0.4903	0.2748	4	0.6445	0.2870	0.0589	0.0096	0.0578	0.1817	0.4865	0.2740
5	0.4184	0.4295	0.1268	0.0252	0.0758	0.2620	0.3484	0.3138	5	0.4174	0.4267	0.1253	0.0306	0.0720	0.2625	0.3531	0.3124
6	0.8157	0.1407	0.0354	0.0082	0.0450	0.0886	0.5995	0.2669	6	0.8195	0.1442	0.0320	0.0043	0.0390	0.0849	0.6045	0.2716
Parámetros, K						Desviaciones entre valores calculados y experimentales											
I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	I,J	1	0.0030	0.0000	0.0008	0.0022	0.0005	0.0000	0.0014	0.0009			
1,2	-223.9205	350.9399				2	0.0009	0.0001	0.0025	0.0015	0.0051	0.0003	0.0053	0.0002			
1,3	287.0375	94.9998				3	0.0060	0.0014	0.0021	0.0053	0.0000	0.0006	0.0023	0.0029			
1,4	294.1480	48.6533				4	0.0035	0.0007	0.0036	0.0006	0.0039	0.0008	0.0038	0.0008			
2,3	-24.4131	29.5848				5	0.0010	0.0029	0.0015	0.0054	0.0038	0.0005	0.0047	0.0014			
2,4	92.5598	81.5462				6	0.0038	0.0035	0.0034	0.0039	0.0060	0.0037	0.0050	0.0047			
3,4	109.8118	5.5402															
F <sub>a</sub> = 151.26																	
F <sub>x</sub> = 0.45375E-03																	
DCM = 0.36 % mol																	

Tabla XXXVI. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo UNIQUAC		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)	
Temperatura 25.0 °C			
Líneas de unión 6			
Composición experimental		Composiciones calculadas	
1	0.9839 0.0000 0.0161 0.0000 0.0392 0.0000 0.6191 0.3418	1	0.9964 0.0000 0.0036 0.0000 0.0290 0.0000 0.6301 0.3410
2	0.8388 0.1388 0.0224 0.0000 0.0426 0.0853 0.5778 0.2943	2	0.8335 0.1368 0.0297 0.0001 0.0441 0.0871 0.5731 0.2957
3	0.6511 0.2778 0.0712 0.0000 0.0527 0.1567 0.4996 0.2910	3	0.6510 0.2776 0.0699 0.0016 0.0534 0.1570 0.5004 0.2891
4	0.5416 0.3655 0.0892 0.0037 0.0595 0.2067 0.4437 0.2901	4	0.5399 0.3643 0.0892 0.0066 0.0594 0.2073 0.4451 0.2882
5	0.4363 0.4213 0.1317 0.0107 0.0749 0.2687 0.4068 0.2496	5	0.4316 0.4189 0.1316 0.0179 0.0803 0.2714 0.4064 0.2420
6	0.3232 0.4473 0.1836 0.0459 0.1108 0.3520 0.3480 0.1892	6	0.3222 0.4543 0.1798 0.0437 0.1135 0.3459 0.3504 0.1902
Alfa		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J I,J	1	0.0125 0.0000 0.0125 0.0000 0.0102 0.0000 0.0110 0.0008
1,2	-81.5710 51.3208	2	0.0053 0.0020 0.0073 0.0001 0.0015 0.0018 0.0047 0.0014
1,3	320.4616 -71.7995	3	0.0000 0.0002 0.0013 0.0016 0.0007 0.0003 0.0008 0.0019
1,4	489.4705 75.2512	4	0.0017 0.0012 0.0000 0.0029 0.0001 0.0006 0.0014 0.0019
2,3	-430.8342 -2.0527	5	0.0047 0.0024 0.0001 0.0072 0.0054 0.0027 0.0004 0.0076
2,4	-240.2093 474.8862	6	0.0010 0.0070 0.0038 0.0022 0.0027 0.0061 0.0024 0.0010
3,4	-296.5702 -466.8184		
F <sub>a</sub> = 0.24999E+03			
F <sub>x</sub> = 0.97568E-03			
DCM = 0.52 % mol			

Tabla XXXVII. Ajuste Cuaternario Sistema Heptano + Tolueno + 70%NMP + 30%DEG

Modelo UNIQUAC		Sistema Heptano(1) + Tolueno(2) + 70%NMP(3) + 30%DEG(4)	
Temperatura 40.0 °C			
Líneas de unión 5			
Composición experimental		Composición calculada	
1	0.9500 0.0000 0.0396 0.0104 0.0426 0.0000 0.6491 0.3084	1	0.9583 0.0000 0.0341 0.0076 0.0348 0.0000 0.6542 0.3110
2	0.8361 0.0989 0.0499 0.0151 0.0449 0.0532 0.5875 0.3144	2	0.8333 0.1048 0.0522 0.0097 0.0487 0.0473 0.5845 0.3194
3	0.6274 0.2657 0.0943 0.0125 0.0683 0.1560 0.4822 0.2935	3	0.6193 0.2628 0.1008 0.0171 0.0764 0.1590 0.4757 0.2889
4	0.4717 0.3539 0.1566 0.0178 0.1038 0.2596 0.4167 0.2199	4	0.4698 0.3486 0.1533 0.0283 0.1030 0.2643 0.4220 0.2108
5	0.3597 0.3915 0.1994 0.0494 0.1171 0.2832 0.3435 0.2562	5	0.3635 0.3946 0.1971 0.0449 0.1139 0.2804 0.3455 0.2602
Parámetros, K		Desviaciones entre valores calculados y experimentales	
I,J	I,J I,J	1	0.0083 0.0000 0.0055 0.0028 0.0078 0.0000 0.0052 0.0026
1,2	-41.9832 -163.3498	2	0.0028 0.0059 0.0023 0.0054 0.0038 0.0059 0.0030 0.0050
1,3	77.4197 519.6118	3	0.0081 0.0030 0.0065 0.0046 0.0081 0.0030 0.0065 0.0046
1,4	391.1935 -112.1890	4	0.0019 0.0053 0.0033 0.0105 0.0008 0.0047 0.0053 0.0091
2,3	-191.8299 -90.3414	5	0.0038 0.0031 0.0023 0.0045 0.0032 0.0028 0.0020 0.0040
2,4	144.8148 -71.0142		
3,4	431.2591 -222.1768		
F <sub>a</sub> = 0.13791E+01			
F <sub>x</sub> = 0.10125E-02			
DCM = 0.60 % mol			