

**IMPLEMENTACIÓN DE UN MÓDULO DE MATLAB PARA CÁLCULOS DE ELL
EN SISTEMAS DE INTERÉS EN OLEOQUÍMICA**

JAIME ANDRÉS IDÁRRAGA MORA

Trabajo de Grado

Director:

Dr. Gustavo Eduardo Bolaños Barrera

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2013

NOTA DE ACEPTACIÓN

MARIO ANDRES LLANO RESTREPO

JAIME JARAMILLO CASTAÑO

Santiago de Cali, Enero de 2013

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	14
2. MARCO TEÓRICO	15
2.1 Antecedentes	15
2.2 Marco Conceptual.....	15
2.2.1 Equilibrio de fases	16
2.2.2 Representación matemática	16
2.2.2 Análisis numérico	18
3. METODOLOGÍA.....	20
3.1 Delimitación del problema	20
3.2 Programación de algoritmos	24
3.2.1 Herramientas.....	24
3.2.2 Cálculos de Equilibrio Líquido-Líquido	26
3.2.3 Ajuste de parámetros con datos experimentales.....	30
3.5 Aplicación en sistemas Oleoquímicos	35
3.6 Desarrollo de la GUI.....	37
4. RESULTADOS	38
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	53

Tabla de Contenido (continuación)

6.1 Conclusiones	53
6.2 Recomendaciones	54
APÉNDICES	55
APÉNDICE A Derivación del modelo de coeficiente de actividad NRTL-RS	56
APÉNDICE B Parámetros binarios ajustados	59
APÉNDICE C Capturas de pantalla de GITA-simuLLE	67
BIBLIOGRAFÍA	68

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ecuaciones de los modelos de coeficiente de actividad programados.	27
Tabla 2. Parámetros binarios calculados para el modelo UNIQUAC del sistema DBE (1), 2-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K.....	33
Tabla 3. Parámetros binarios calculados para el modelo NRTL-RS del sistema DBE (1), 1-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K.....	33
Tabla 4. Parámetros binarios calculados para el modelo NRTL del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K.	33
Tabla 5. Parámetros α calculados para el modelo NRTL del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K.	33
Tabla 6. Comparación de las RMSD obtenidas y las reportadas por Park et al. [20].	34
Tabla 7. RMSD en la correlación de cada sistema por cada método y modelo.	38
Tabla 8. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.....	39
Tabla 9. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL.	40
Tabla 10. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con los modelos NRTL y NRTL-RS.....	41
Tabla 11. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.....	42

Listado de Tablas (continuación)

Tabla 12.	Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Maíz (1) + Ácido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.	43
Tabla 17.	Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC.....	44
Tabla 14.	Balance de materia calculado para el sistema Glicerol (1) + Metanol (2) + Metil-linoleato (3) @ 298.2, 308.2 y 318.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y el error en la fracción másica.....	45
Tabla 15.	Balance de materia calculado para el sistema Glicerol (1) + Etanol (2) + Biodiesel de semilla de algodón (3) @ 293.15, 315.15 y 333.15K @ 293.15K, 315.15K y 333.15K ajustado con el modelo UNQUAC y el error en la fracción másica.	46
Tabla 16.	Menores valores de RMSD y modelo que lo obtuvo para cada sistema.	47
Tabla 17.	RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada tipo de ajuste.	47
Tabla 18.	RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada tipo de función objetivo.	48
Tabla 19.	RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada modelo de coef. de actividad.	49

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Comparación de funciones objetivo. (a): Ecuación RR vs β . (b): Ecuación 3-1 vs β	21
Figura 2. Diagrama ternario hecho en MATLAB.	23
Figura 3. Diagrama de fases del sistema Dibutíl-Éter (1), Metanol (2) y Agua (3). (a): en fracción molar; (b): en fracción másica.....	25
Figura 4. Diagrama de flujo del algoritmo FLASH-TP.....	29
Figura 5. Diagramas de fases en fracción molar para el sistema DBE (1), 1-Propanol (2) y Agua (3) usando los modelos UNIFAC, NRTL y UNIQUAC.	29
Figura 6. Diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de los parámetros binarios de los modelos de coeficientes de actividad.....	32
Figura 7. Diagramas de fases en fracción molar. (a): Sistema DBE (1), 2-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K, usando el modelo UNIQUAC. (b): Sistema DBE (1), 1-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K, usando el modelo NRTL-RS.	34
Figura 8. Diagrama de fases en fracción molar del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K, usando el modelo NRTL.	34
Figura 9. Esquema de las rutinas de GITA-simuLLE.	35
Figura 10. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.	39

Listado de Figuras (continuación)

- Figura 11. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.39
- Figura 12. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.40
- Figura 13. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.40
- Figura 14. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.41
- Figura 15. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.41
- Figura 16. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.42

Listado de Figuras (continuación)

- Figura 17. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.....42
- Figura 18. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.43
- Figura 19. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.43
- Figura 20. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción molar. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.44
- Figura 21. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.44
- Figura 22. Diagrama de fases en fracción molar para el sistema Glicerol (1) + Metanol (2) + Metil-linoleato (3) @ 298.2, 308.2 y 318.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y el error en la fracción másica.45

Listado de Figuras (continuación)

Figura 23. Diagrama de fases en fracción molar para el sistema Glicerol (1) + Etanol (2) + Biodiesel de semilla de algodón (3) @ 293.15, 315.15 y 333.15K @ 293.15K, 315.15K y 333.15K ajustado con el modelo UNQUAC y el error en la fracción másica.	46
Figura 24. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=1$ (Aceite Vegetal).	50
Figura 25. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=2$ (Ácido Graso).	51
Figura 26. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=3$ (Solvente Polar).	52

LISTADO DE SÍMBOLOS

Letras

A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} = Matrices de parámetros binarios

a_{kj} = Parámetro binario de grupos funcionales UNIFAC

DE = Número de conjuntos de datos experimentales a diferentes T

E = Función error al cuadrado en las fracción

$\hat{f}_i^F$ = Fugacidad del componente i en mezcla en la fase F

$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}$ = Función G de los modelos NRTL y NRTL – RS

$K_i = \gamma_i^A / \gamma_i^B = x_i^B / x_i^A$ = Coeficiente de distribución LL del componente i

M_i = Peso molecular del componente i

N = Número de componentes en el sistema

R_i, Q_i = Parámetros UNIFAC de área y volumen del grupo funcional i

r_i, q_i = Parámetros UNIQUAC de área y volumen del componente i

T = Temperatura (K)

TL = Número de datos experimentales a una T definida

$v_i^{(m)}$ = Coeficiente estequiométrico del grupo funcional i en el compuesto m

w_i^F = Fracción másica del componente i en la fase F

x_i^F = Fracción molar del componente i en la fase F

z_i = Fracción molar del componente i en la totalidad del sistema

Letras Griegas

α_{ij} = Factor de no aleatoriedad en NRTL y NRTL – RS

β = Factor de separación de las fases

γ_i^F = Coeficiente de actividad del componente i en la fase F

τ_{ij} = Parámetro binario dependiente de la temperatura

RESUMEN

En este proyecto se desarrolló una herramienta de cómputo que permite calcular el equilibrio líquido-líquido (ELL), así como la simulación de operaciones de extracción líquida en una etapa y la correlación de datos experimentales. Se usaron los modelos de coeficientes de actividad NRTL, UNIQUAC, UNIFAC y la modificación de la ecuación NRTL propuesta por Ruckenstein y Shulgin, para sistemas con componentes con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

Se concluyó que la combinación del modelo de coeficiente de actividad NRTL y una función de error que compare la diferencia entre los valores experimentales y calculados de la fracción másica, es una opción eficiente, útil y representativa para hacer las correlaciones de datos en sistemas en ELL como los estudiados. Además, se demostró que la modificación de la ecuación NRTL propuesta por Ruckenstein y Shulgin no produjo una mejora significativa en el ajuste de sistemas en ELL que fueron analizados. Por otro lado, se comprobó que el uso de la ecuación de Rachford-Rice junto con el método de la bisección fue eficiente y fácil durante la aplicación del algoritmo FLASH-TP. De otra manera, se demostró analíticamente que la correlación de datos experimentales, cuando existen compuestos en el sistema con diferencias en el peso molecular mayores que 800 g/gmol, debe hacerse manteniendo al mínimo el error frente a los datos de fracción másica.

Finalmente, se designó el programa como GITA-simuLLE y se demostró su capacidad para calcular el ELL, tanto en simulación como en correlación, y de presentar resultados de manera gráfica inclusive cuando se estudian sistemas con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

Palabras clave: equilibrio líquido-líquido, coeficiente de actividad, MATLAB, oleoquímica, extracción líquida, ajuste de parámetros.

INTRODUCCIÓN

Colombia está posicionada como el mayor productor de fruto de palma en América y desde 2006 ha proyectado expandir su capacidad productiva en más de un 100% [6], de ahí que exista un gran potencial nacional para la producción del aceite y sus derivados; sin embargo, las limitaciones económicas y tecnológicas deben superarse para lograr este fin. Un ejemplo de esta situación es la producción del monoestearato de glicerilo, un emulsificante orgánico, cuya purificación involucra un proceso de destilación molecular que requiere un gasto energético elevado en comparación con una tentativa operación de extracción líquida. Por lo anterior, grupos de investigación, como el de Termodinámica Aplicada, se han interesado en diseñar este tipo de procesos [4]. No obstante, no se ha desarrollado una herramienta de cómputo que involucre los métodos y modelos apropiados para este fin.

Así pues, en la actualidad existe necesidad de establecer qué modelo termodinámico puede representar el comportamiento del equilibrio líquido-líquido de compuestos oleoquímicos en mezclas con otras sustancias, a fin de diseñar operaciones de extracción, de utilidad en la producción nacional de derivados del aceite de palma.

El objetivo de este proyecto fue crear un programa de cómputo en MATLAB, que implemente los métodos numéricos apropiados para hacer los cálculos de ELL con los modelos NRTL [27], UNIQUAC [1], UNIFAC [8] y la modificación del modelo NRTL de Shulgin y Ruckenstein para coeficientes de actividad (en este trabajo NRTL-RS) [29], que además sea lo suficientemente flexible para ajustar los parámetros de los modelos termodinámicos usando datos experimentales, y presente sus resultados de manera gráfica como tablas, diagramas ternarios y pseudoternarios. Esto con los objetivos de simular etapas de operaciones de extracción líquida y valorar la eficacia de la modificación de Ruckenstein y las otras ecuaciones para correlacionar datos de ELL de sistemas donde participen componentes con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

1. OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto fue desarrollar una herramienta de cómputo que permita calcular el equilibrio líquido-líquido de sistemas donde se encuentren componentes que tengan cadenas de 12 a 20 átomos de carbono. Los siguientes son los objetivos específicos:

1. Simular operaciones de extracción líquida de una etapa de mezclas con componentes que presenten cadenas de 12 a 20 átomos de carbono en su configuración molecular, mediante la aplicación de distintos modelos de coeficientes de actividad.
2. Determinar la eficiencia para correlacionar el equilibrio líquido-líquido, de sistemas donde participan moléculas con cadenas 12 a 20 átomos de carbono, de la modificación de la ecuación NRTL propuesta por Ruckenstein y Shulgin.
3. Correlacionar datos experimentales de equilibrio líquido-líquido para componentes que tienen cadenas de 12 a 20 átomos de carbono en interacción con moléculas de un tamaño relativo menor o similar usando distintos modelos de coeficientes de actividad.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Actualmente no existe un modelo termodinámico particularmente diseñado para representar el ELL de sustancias de interés en oleoquímica. Sin embargo, existen varias adaptaciones de ecuaciones antiguas orientadas a fines específicos. Por ejemplo, el modelo conocido como GEQUAC [5], es una adaptación del modelo UNIQUAC para representar las distintas interacciones binarias dependiendo de la orientación de las superficies moleculares. También existe el modelo eNRTL, variante del modelo NRTL usada para predecir el comportamiento de fases líquidas, donde se encuentran electrolitos disueltos [31]. Se pueden encontrar más ejemplos de modelos diseñados para distintos fines, pero ninguno con el fin específico de representar las fases líquidas donde hay compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

Desde 2002, Meirelles ha usado adaptaciones de los modelos UNIQUAC y NRTL para calcular el coeficiente de actividad usando fracciones másicas [11]; no obstante, se trata de una sustitución de la relación entre moles y masa y no de una modificación teórica del modelo. En 2008, Ruckenstein y Shulgin diseñaron una adaptación del modelo NRTL basándose en la teoría de composición molar local de Prausnitz y Renon [27], añadiendo el volumen molar de la sustancia pura como parámetro a la ecuación; esta modificación posiblemente ayude a la correlación de datos experimentales de sustancias en ELL que tengan diferencias en el tamaño de sus moléculas, como en el caso de un proceso de extracción líquida de oleoquímicos; sin embargo, lo anterior no se ha probado aún, puesto que los resultados publicados en dicho artículo no consideran esta situación.

2.2 Marco Conceptual

El desarrollo de una herramienta computacional para el cálculo de ELL implica tres bases conceptuales de un ingeniero químico: el equilibrio de fases termodinámico, la representación matemática de fenómenos físicos y la resolución de problemas de análisis numérico.

2.2.1 Equilibrio de fases

En termodinámica el concepto de equilibrio va más allá de la ausencia de cambio, también indica la no presencia de fuerzas que impulsen un cambio a escala macroscópica [32]. El equilibrio de fases se observa macroscópicamente por la existencia de la materia en dos o más espacios en contacto dentro de un sistema cerrado, donde no existen fuerzas que induzcan a un cambio debido a que dos propiedades termodinámicas, la temperatura y presión, permanecen constantes. Microscópicamente, el equilibrio se denota por la igualdad en flujo y composición de la transferencia de masa entre los conjuntos de materia; así pues, el equilibrio de fases involucra equilibrios térmico, mecánico y difusional. Matemáticamente, se puede expresar en términos del cambio de la energía libre de Gibbs [32]:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i = 0 \quad (2-1)$$

G. N. Lewis tradujo el potencial químico (μ) de la Ecuación 2-1, una variable abstracta, en términos de fugacidad, una nueva variable arbitraria que representa un fenómeno físico y puede calcularse indirectamente con base en las otras condiciones del sistema. Así pues, la igualdad de potenciales químicos en el equilibrio se puede traducir como la igualdad de fugacidades de los componentes en cada una de las fases [23].

2.2.2 Representación matemática

De manera algebraica, los equilibrios de fases A y B se representan como la igualdad de fugacidades (tendencia a escapar de la fase) de cada componente i:

$$\hat{f}_i^A = \hat{f}_i^B \quad (2-2)$$

Introduciendo el coeficiente de actividad (distanciamiento de la idealidad de una solución) y asumiendo que el efecto de la presión es despreciable:

$$x_i^A \gamma_i^A = x_i^B \gamma_i^B \quad (2-3)$$

donde:

γ_i = coeficiente de actividad del componente i en una fase,

x_i = fracción molar del componente i en una fase.

Las expresiones para el coeficiente de actividad se representan como funciones de la temperatura, la presión y las fracciones molares. Algunas de estas ecuaciones se desarrollaron mediante el uso de mecánica estadística con el objeto de imaginar el comportamiento microscópico entre las moléculas. Existen muchos ejemplos de ecuaciones tales como la propuesta por Wilson [36]; sin embargo, no todas pueden representar el ELL debido a que este tipo de equilibrio se presenta por la inestabilidad que habría en una supuesta única fase líquida. Este criterio adicional en el ELL se traduce matemáticamente en una condición de inestabilidad la cual el modelo de Wilson no cumple. No obstante, existen modelos que representan el comportamiento de las moléculas desde puntos de vista como la interacción de las superficies de los compuestos, la formación de puentes energéticos según los grupos químicos presentes y la organización a escala molecular [27], como NRTL, UNIQUAC y UNIFAC que sí pueden representar este tipo de equilibrio.

Así pues, el ELL se expresa matemáticamente como un sistema de ecuaciones no lineales, cuyo tamaño depende de la cantidad de componentes presentes en las fases. Sin embargo, en la práctica real comúnmente se conoce la composición global del sistema y no la composición de una fase particular. De ahí que se hayan desarrollado distintas formulaciones para usar la fracción global como dato para resolver el problema. El caso más conocido es la ecuación de Rachford-Rice [35]; la cual usa la fracción molar global de cada componente y un factor de separación para resolver el problema numérico. La ecuación de Rachford-Rice es:

$$FO = \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{\beta + (1 - \beta)K_i} = 0 \quad (2-4)$$

donde:

z_i = Fracción molar del componente i en la totalidad del sistema,

K_i = Coeficiente de distribución LL del componente i,

β = Factor de separación de las fases.

Aunque el problema ha sido traducido a las variables físicas que se pueden medir, aún se necesitan técnicas de análisis numérico que permitan, resolver los sistemas de ecuaciones que se generan al representar el ELL y minimizar el error en el ajuste de las mediciones experimentales.

2.2.2 Análisis numérico

En el caso particular del ELL se usan las técnicas de resolución de ecuaciones no lineales y la optimización matemática. Algunos investigadores usan otras técnicas como el método de los intervalos y los algoritmos genéticos [30].

Se pueden encontrar ejemplos como los métodos de la secante, regla falsa, bisección y Newton, entre otros [3]; en casos de sistemas multivariantes los métodos de Newton-Raphson (NR) y Broyden son técnicas aplicables [26]; éstas se basan en diferentes teoremas matemáticos y pruebas iterativas, por ejemplo, el teorema de Bolzano y las series de Taylor. Las técnicas anteriores se utilizan en el cálculo del ELL y permiten hallar, por ejemplo, el valor del factor de separación (β) en la Ecuación 2-4.

A diferencia de las técnicas anteriores, los métodos de obtención de parámetros como la optimización matemática buscan correlacionar datos reales en expresiones abstractas, o sea, llevar la realidad a un esquema virtual. Existen distintas técnicas para lograr el objetivo anterior, la más popular es la de los mínimos cuadrados (MC). Ésta consiste en minimizar el cuadrado del error absoluto entre valores fijos y el modelo al cual se quieren ajustar estos datos, lo cual se logra variando los parámetros que componen la ecuación deseada [7].

$$E(k_j) = \sum \left(F(x_i) - G(x_i, k_j) \right)^2 \quad (2-5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial k_j} = 0 \quad (2-6)$$

En la Ecuación 2-5 se muestra la suma de cuadrados (E) del error absoluto, esta es definida por la diferencia del valor de una función F en unas condiciones x_i y un modelo arbitrario G a las mismas condiciones y con parámetros k_j ; la Ecuación 2-6 es la condición para la minimización del error.

Para encontrar los valores óptimos para k_j se usan métodos de optimización directa como el método de Marquardt o el método de Nelder-Mead (NM). El primero es una fusión de los métodos de Cauchy y NR, que busca disminuir la magnitud del gradiente de E con el uso de NR, mientras se controla la convergencia con la técnica de Cauchy. Por otro lado, el método de NM minimiza E mediante la construcción de poliedros de múltiples dimensiones, donde se busca que el valor de E disminuya cada vez que éste se evalúe en un vértice del poliedro. Los algoritmos de Marquardt y NM se encuentran integrados en MATLAB y se explican detalladamente en [25] y [14], respectivamente.

En el caso de los modelos NRTL, UNIQUAC y UNIFAC se tienen entre 3 y 5 parámetros ajustables por parejas de compuestos presentes en el sistema. Estos se pueden determinar teniendo al menos tantos puntos como parámetros se requieran y usando el método de los MC.

3. METODOLOGÍA

Para la consecución de los objetivos se dividió el proyecto en cuatro etapas: la delimitación del problema, la programación de los algoritmos, la aplicación de éstos en sistemas de interés oleoquímico y el desarrollo de la interfaz gráfica (GUI). A continuación se muestran los procedimientos realizados en cada una de estas fases.

3.1 Delimitación del problema

El objetivo de este trabajo fue implementar un programa desarrollado en MATLAB el cual tuviera la capacidad de: realizar cálculos de extracción líquida en una etapa, ajustar parámetros binarios usando datos experimentales de ELL, presentar resultados en tablas, diagramas ternarios y pseudoternarios y que pueda ser utilizado desde una interfaz gráfica; todo ello mediante el uso de los modelos de coeficientes de actividad NRTL, UNIQUAC, UNIFAC y NRTL-RS. Para ello fue necesario definir las técnicas, métodos numéricos y algoritmos que se iban a utilizar para cada función.

Se decidió implementar el algoritmo FLASH-TP para la extracción líquida en una etapa debido a que es de uso común y utiliza pocos recursos de cómputo [19]. Como función discriminante se escogió la ecuación de Rachford-Rice (RR, Ecuación 2-4) y el método de la bisección para encontrar el factor de separación (β). Dado que la función de RR es monótona y tiene valores asintóticos se garantiza encontrar una raíz siempre; además, un análisis numérico muestra que se pueden lograr raíces entre valores de 0 y 1 para el factor de separación, si se biseca entre los inversos de los valores máximo y mínimo del coeficiente de distribución (K_i).

En la Figura 1 se muestra la comparación entre la ecuación de RR (a) y la Ecuación 3-1 (b) asumiendo un sistema ternario. Se puede notar que la ecuación de RR siempre es creciente y con dos puntos asintóticos que encierran el intervalo 0 a 1 lo que garantiza la presencia de una raíz. No obstante, la Ecuación 3-1 no evidencia claramente la existencia de un cero entre la asíntotas que encierran el intervalo 0 a 1, lo anterior debido a la curvatura propia de la función. Cabe recordar que, el factor de separación representa una

fracción de materia de un sistema que se encuentra en una determinada fase, por lo tanto su valor numérico debe estar entre 0 y 1 (0 y 100%) para poder tener una validez física.

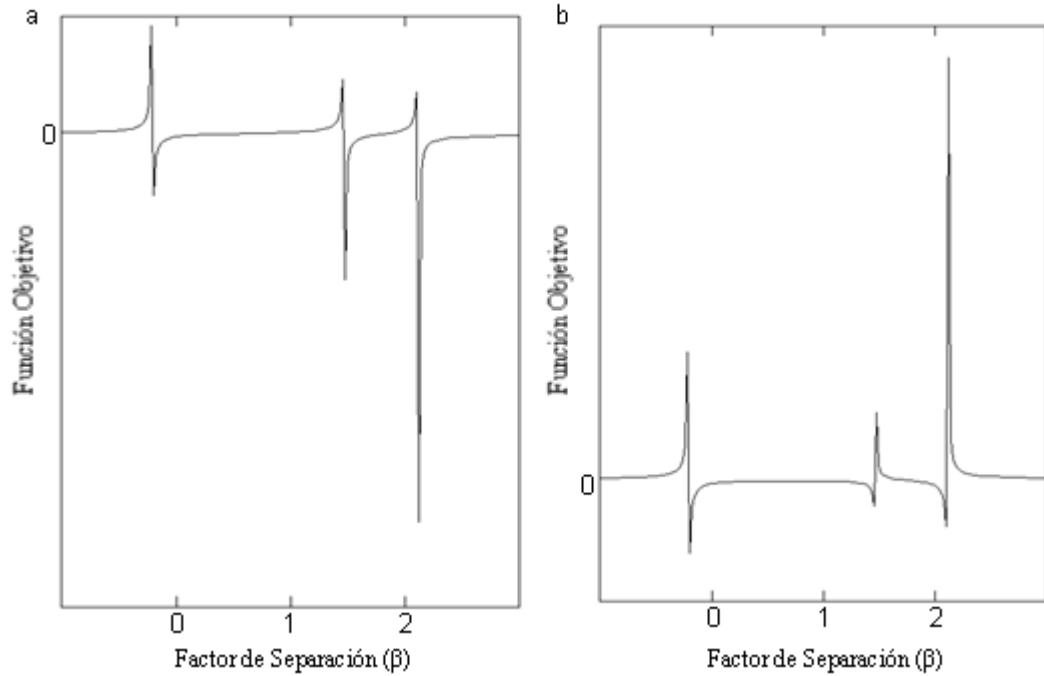


Figura 1. Comparación de funciones objetivo. (a): Ecuación RR vs β . (b): Ecuación 3-1 vs β .

$$FO = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{\beta + (1 - \beta)K_i} - 1 = 0 \quad (3-1)$$

Para el ajuste de datos experimentales se contemplaron dos técnicas, la técnica de los MC y la propuesta por Strangevich y d'Avila [34] para ajuste de parámetros basada en la técnica de Máxima Probabilidad (ML) [22]. Se decidió utilizar la primera minimizando con el método de NM puesto que permite un cálculo homogéneo entre experimentos, dado que, la aplicación de ML depende del error al tomar mediciones en cada experimento y el método de NM ha demostrado ser útil en la reducción de datos de ELL [18, 28]. Se estableció que las funciones MC fueran la diferencia en cada fracción molar y en cada fracción másica. En efecto, Meirelles usó esta última con buenos resultados en sistemas de interés oleoquímico [11, 12, 15, 16, 17].

Por otro lado, en las Ecuaciones 3-2 a 3-4 se muestran diferentes opciones de funciones τ para cada modelo de coeficiente de actividad, las que añadieron la posibilidad de hacer ajuste de datos a diferentes temperaturas.

$$\tau_{ij}(T) = A_{ij} / T \quad (3-2)$$

$$\tau_{ij}(T) = A_{ij} / T + B_{ij} \quad (3-3)$$

$$\tau_{ij}(T) = A_{ij} / T + B_{ij} + C_{ij} \ln T \quad (3-4)$$

donde:

τ_{ij} = Parámetro binario dependiente de la temperatura.

Para hacer los cálculos a diferentes temperaturas se decidió que el programa de minimización encontrara los valores de τ que minimizan la ecuación MC, y de ahí ajustara esos valores a la función de τ que necesite el usuario. Dado que la cantidad de temperaturas a las que se miden los ELL no correspondería necesariamente con el número de matrices de parámetros, se decidió también hacer este proceso minimizando una función de MC. Por último, se añadió la opción para ajustar el factor de no aleatoriedad (α_{ij}) en los modelos NRTL y NRTL-RS.

En cuanto a la presentación gráfica y de resultados se decidió usar GUIDE (MATLAB), que permite el diseño de ventanas y el uso de rutinas desarrolladas usando el lenguaje propio del programa. Esto permitió la integración de tablas y gráficos de MATLAB. Para el desarrollo del diagrama ternario se graficaron los lados del triángulo y las trama de líneas que lo componen y se hizo la rutina para transformar datos ternarios en coordenadas del diagrama triangular aprovechando los ejes cartesianos que usa el programa.

$$y = x_2 \quad (3-5)$$

$$x = 0.5x_2 + x_1 \quad (3-6)$$

donde:

(x, y) = coordenadas en el plano cartesiano,

x_1 y x_2 = fracciones del componente 1 y 2 en la mezcla.

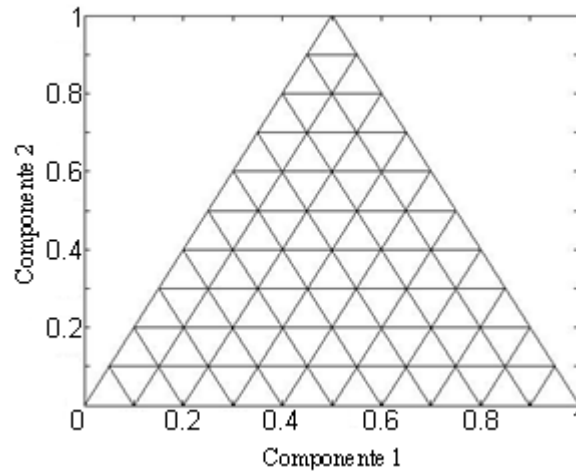


Figura 2. Diagrama ternario hecho en MATLAB.

Las Ecuaciones 3-5 y 3-6 representan la transformación realizada, y la Figura 2 muestra un diagrama ternario hecho en MATLAB. Se observa que con la anterior transformación se logra representar correctamente las coordenadas del diagrama ternario.

Finalmente, se definieron las ecuaciones de los modelos de coeficientes de actividad a utilizar. En los modelos UNIQUAC y UNIFAC se definió el número de coordinación reticular (*lattice number, z*) como 10 [32]. Los parámetros de los subgrupos del modelo UNIFAC se extrajeron de la literatura [2, 9, 21, 37]. Se derivó la ecuación para un número indefinido de componentes del modelo NRTL-RS (en el artículo original [29] se presenta para sistemas binarios). Este procedimiento se muestra en el Apéndice A. El programa se llamó GITA-simuLLE (v. Beta), Simulador de ELL desarrollado por el Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada en versión Beta.

3.2 Programación de algoritmos

Para diferenciar detalladamente los algoritmos, se clasificaron las rutinas en tres clases:

- Herramientas: Son las que llamaron máximo 2 subrutinas programadas, por ejemplo, los modelos de coeficientes de actividad y los métodos numéricos.
- Rutinas para cálculo del ELL: Son rutinas en las cuales se implementaron los algoritmos FLASH-TP y la ecuación de Rachford-Rice.
- Rutinas para el ajuste de parámetros: Son aquellas en las cuales se evaluaron las funciones de MC, se hizo la minimización y se calculó la desviación media cuadrática (RMSD).

Para hacer la validación de todas las rutinas y herramientas se utilizaron los artículos escritos por Ghanadzadeh, et al. [10] y Park, et al. [20]. Se escogieron estas referencias puesto que los sistemas estudiados ahí contienen un par de compuestos altamente inmiscibles y su relación de peso molar es mayor a 5 veces. Además, el componente de menor masa molar es polar, similar a los sistemas de interés oleoquímico estudiados por Meirelles, et al. Se tomaron los resultados de parámetros binarios para hacer cálculos de ELL y comparar los resultados; después, se usaron los datos experimentales para hacer el ajuste de los parámetros binarios, se calculó la RMSD y nuevamente se hizo una simulación; finalmente se compararon los resultados.

3.2.1 Herramientas

En un principio se buscaron los dos métodos numéricos requeridos, la bisección y el NM. El primero se programó y el segundo se obtuvo de la función “fminunc” de MATLAB. Estos se explican detalladamente en la literatura [3, 14].

Después, se desarrollaron las subrutinas que hacen la conversión de fracciones másicas a molares y viceversa. Estas se llamaron “MASS2MOL” y “MOL2MASS” y aplican las Ecuaciones 3-7 y 3-8, respectivamente.

$$x_i = \frac{w_i}{M_i} \left(\sum_{j=1}^N \frac{w_j}{M_j} \right)^{-1} \quad (3-7)$$

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \quad (3-8)$$

A continuación, se programaron las herramientas para hacer la presentación gráfica de resultados en diagramas ternarios. Para ello se programó la subrutina “DIAGTERN” que traza las rectas que los componen, usando las Ecuaciones 3-5 y 3-6. Después se implementó la subrutina “PLOTTERN” la cual grafica los datos simulados sobre el diagrama. Se añadieron las opciones de datos experimentales y curva binodal para sistemas ternarios. Por otro lado, se desarrolló el script “TERN2PSEUDO” para agrupar datos de ELL de más de tres componentes en pseudocomponentes establecidos por el usuario. Finalmente, se implementó la rutina “PLOTMASSVSMOL” que agrupó las anteriores subrutinas con el objetivo de hacer diagramas ternarios o pseudoternarios en fracción molar y másica para facilitar su análisis.

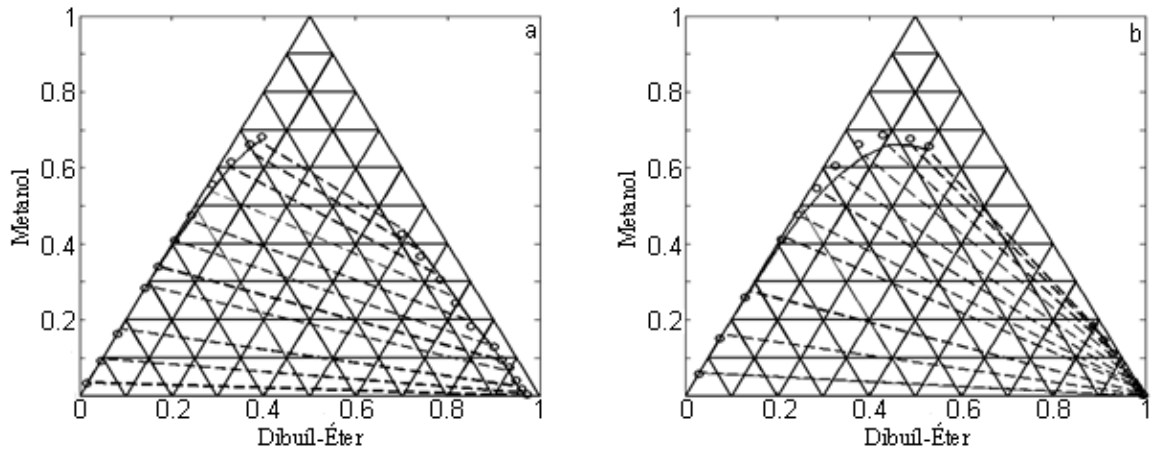


Figura 3. Diagrama de fases del sistema Dibutíl-Éter (1), Metanol (2) y Agua (3). (a): en fracción molar; (b): en fracción másica.

Un resultado típico de esta rutina se muestra en la Figura 3, donde se muestra el diagrama de fases del sistema dibutíl-éter (1), metanol (2) y agua (3). (a): en fracción molar. (b): en fracción másica [20]. Los datos experimentales son círculos y las líneas a trazos son las rectas de reparto calculadas. Se puede notar gráficamente que hay un buen

ajuste en el diagrama en fracción molar, sin embargo, al acercarse al punto de pliegue, hay una ligera desviación en la envolvente de fases en el diagrama en fracción másica.

Las últimas herramientas implementadas fueron los modelos de coeficiente de actividad y el coeficiente de distribución líquido-líquido “K”, definido en la Ecuación 3-9. Además de implementar los modelos ya establecidos anteriormente, se decidió que GITA-simuLLE tenga la capacidad de brindar al usuario una rutina de modelo de coeficientes de actividad editable. Este script se llamó “MIMODELO”.

$$K_i = \frac{\gamma_i^A}{\gamma_i^B} \quad (3-9)$$

Las formulaciones utilizadas para cada modelo se muestran en la Tabla 1, las demás variables se pueden consultar en el Listado de Símbolos. Se puede observar que las ecuaciones usadas son de fácil manejo, dado que sus variables físicas son posibles de medir y los parámetros de ajuste se limitan a una sola matriz de parámetros binarios.

Para facilidad de programación se asignó un código a cada modelo de coeficiente de actividad, NRTL 1, UNIQUAC 2, UNIFAC 3, NRTL-RS 4 y MIMODELO 5.

Para los modelos NRTL-RS y UNIFAC se añadieron recursos opcionales para su uso. Para el primero se añadió la subrutina “VLS_RACKETT” que aplicó la ecuación de Rackett para cálculo de volumen de líquido saturado [24, 33], para en caso de no tener los valores exactos usar una aproximación; para la segunda se implementó un archivo de memoria “UNIFAC.mat” que además de guardar los parámetros de los subgrupos, puede editar (añadir, cambiar y eliminar) una base de datos personalizada de compuestos. La validación de las rutinas de los modelos se hizo en la etapa de cálculos de ELL.

3.2.2 Cálculos de Equilibrio Líquido-Líquido

Inicialmente se implementó la Ecuación 2-4 (Rachford-Rice) en una subrutina llamada “RR”; esto básicamente para evaluar el valor de la función para posteriormente aplicar el método de la bisección y encontrar el valor del factor de separación que cumple la ecuación.

Tabla 1. Ecuaciones de los modelos de coeficiente de actividad programados.

NRTL	$\ln \gamma_m = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{km}} + \sum_{i=1}^N \frac{x_i G_{mi}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \left(\tau_{mi} - \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} \right)$	(3-10)
UNIQUAC	$\ln \gamma_m = \ln \gamma_m^C + \ln \gamma_m^R$	(3-11)
	$\ln \gamma_m^C = 1 - J_m + \ln J_m - \frac{Z}{2} q_m \left(1 - \frac{J_m}{L_m} + \ln \frac{J_m}{L_m} \right)$	(3-12)
	$\ln \gamma_m^R = q_m \left(1 - \ln s_m - \sum_{j=1}^N L_j x_j \frac{\tau_{mj}}{s_j} \right)$	(3-13)
donde:	$J_m = \frac{r_m}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}, L_m = \frac{q_m}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}, s_m = \sum_{j=1}^N \theta_j \tau_{jm}$	
UNIFAC	$\ln \gamma_m = \ln \gamma_m^C + \ln \gamma_m^R$	(3-14)
	$\ln \gamma_m^C = 1 - J_m + \ln J_m - \frac{Z}{2} q_m \left(1 - \frac{J_m}{L_m} + \ln \frac{J_m}{L_m} \right)$	(3-15)
	$\ln \gamma_m^R = q_m \left[1 - \sum_{j=1}^N \left(\theta_j \frac{\beta_{mj}}{s_j} - e_{jm} \ln \frac{\beta_{mj}}{s_j} \right) \right]$	(3-16)
donde:	$J_m = \frac{r_m}{\sum_{j=1}^N r_j x_j}, L_m = \frac{q_m}{\sum_{j=1}^N q_j x_j}, r_j = \sum_{k=1}^N \left[v_k^{(m)} R_k \right], q_j = \sum_{k=1}^N \left[v_k^{(m)} Q_k \right], \tau_{kj} = e^{-a_{kj}/T}$	
	$e_{jm} = \frac{v_k^{(m)} Q_k}{q_m}, \beta_{mj} = \sum_{k=1}^{GF} e_{km} \tau_{kj}, \theta_j = \frac{\sum_{k=1}^N q_k x_k e_{jk}}{\sum_{k=1}^N q_k x_k}, s_j = \sum_{k=1}^{GF} \theta_k \tau_{kj}$	
NRTL-RS	$\ln \gamma_m = \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{km}} + \sum_{i=1}^N \frac{x_i V_m^0 G_{mi}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \left(\tau_{mi} - \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \right)$	(3-17)

Después, se codificó el algoritmo FLASH-TP (ver Figura 4) en dos rutinas llamadas “SOLVELLE” y “SOLVELLE2”; la diferencia entre estas es el tipo de valores iniciales que usa para el cálculo. En la primera se utilizó un método propuesto para el cálculo de estos

valores, en la segunda se permitió que el usuario los indique. El procedimiento utilizado para el cómputo de los valores iniciales usó los valores de composición global y los parámetros de los modelos de coeficientes de actividad. Lo anterior se muestra a continuación:

$$K_i^0 = \frac{x_i^{B0}}{x_i^{A0}} = \frac{\gamma_i^{A0}}{\gamma_i^{B0}} \quad (3-18)$$

Se asumió que la fase B tiene un comportamiento ideal, y la actividad de la fase A similar a la calculada usando las composiciones globales:

$$K_i^0 \approx \gamma_i^{A0} \approx \gamma_i^{Z0} \quad (3-19)$$

De ahí se recalcularon los valores iniciales de las fracciones de cada fase, así:

$$x_i^{B0} \approx z_i K_i^0 \quad (3-20)$$

$$x_i^{A0} \approx \frac{z_i}{K_i^0} \quad (3-21)$$

Al final se normalizaron las fracciones molares de cada fase. Así pues, se lograron valores iniciales de fracciones molares que, se posicionan alrededor de la composición global como los valores reales y por lo tanto pueden llegar a ser útiles para evitar la solución trivial del problema ($x_i^A = x_i^B$).

Posteriormente, se codificaron dos rutinas que aplicaran las subrutinas anteriores para poder elaborar tablas o diagramas de fases para estudiar el comportamiento del sistema. Estas se llamaron “SIMULATELLE” y “SIMULATELLE2”. La primera utilizó como fracciones globales 21 puntos equidistantes sobre las bisectrices del diagrama de fases, es decir 63 tomas. Esta rutina solo se usó en sistemas ternarios; la segunda funcionó con valores indicados por el usuario.

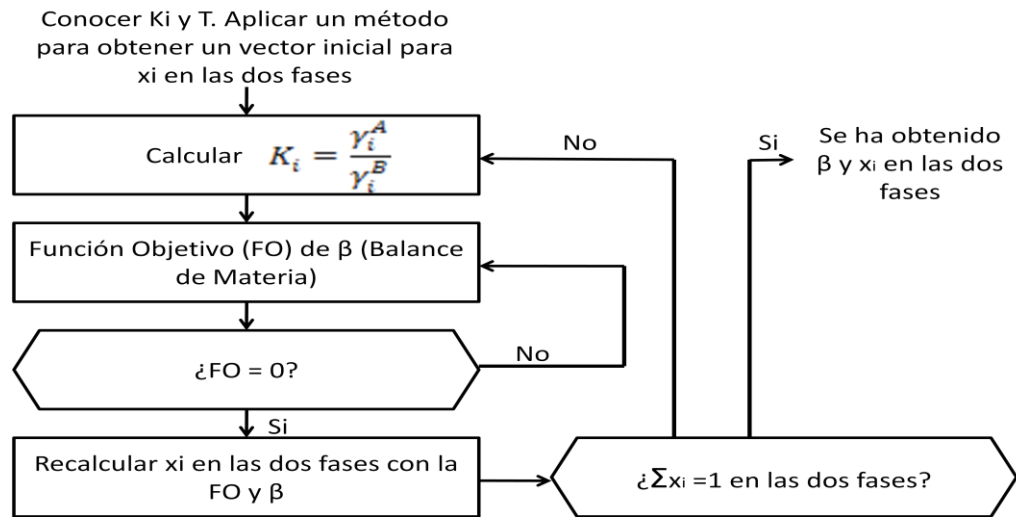


Figura 4. Diagrama de flujo del algoritmo FLASH-TP.

Finalmente, la validación de las rutinas anteriores se hizo con el uso de parámetros binarios reportados por Park et al. [20]. En ese trabajo se estudiaron 6 sistemas en ELL para los cuales se hizo la minimización usando NRTL y UNIQUAC. Además, se contó con el uso del modelo predictivo UNIFAC.

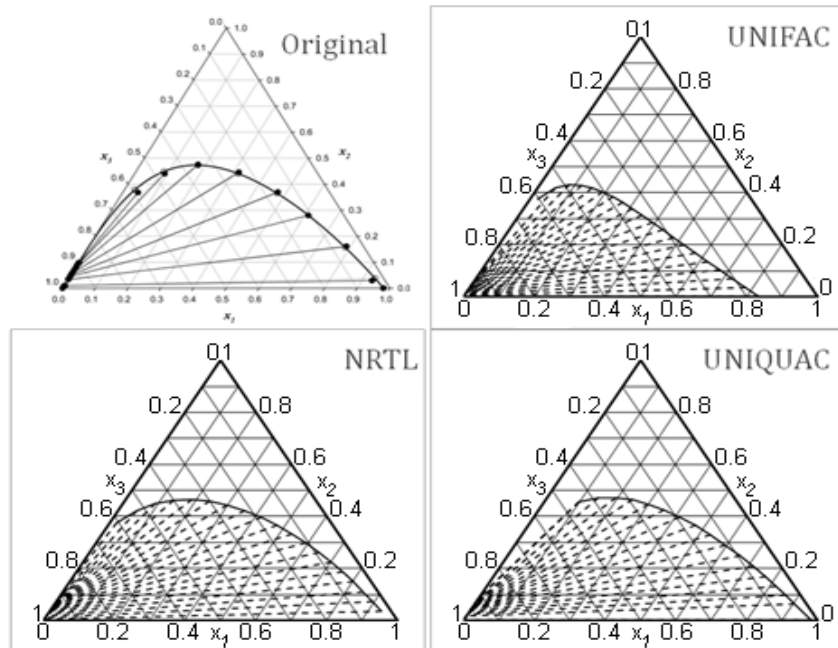


Figura 5. Diagramas de fases en fracción molar para el sistema DBE (1), 1-Propanol (2) y Agua (3) usando los modelos UNIFAC, NRTL y UNIQUAC.

La Figura 5 muestra los diagramas de fases en fracción molar para el sistema DBE (1), 1-propanol (2) y agua (3) usando los modelos UNIFAC, NRTL y UNIQUAC. Se pudo observar la replicación muy cercana de los resultados de simulación del artículo original, además, se notó cómo el modelo predictivo pudo predecir aspectos como el par de compuestos miscibles, la máxima fracción de componente distribuido y la orientación de las rectas de distribución.

3.2.3 Ajuste de parámetros con datos experimentales

Para hacer la reducción de los datos, se inició con la implementación de las funciones error (E) necesarias para el cálculo de la raíz cuadrada de la desviación cuadrática media (RMSD) y aplicar el método NM. Además, se programó una rutina auxiliar para los casos donde se necesitó ajustar un tercer parámetro, por ejemplo, el factor de no aleatoriedad (α) en los modelos NRTL y NRTL-RS. Estas subrutinas se llamaron “ERRORCOMP”, “ERRORCOMP21”, “ERRORCOMP22” y “ERRORCOMP3”; las fórmulas de las tres primeras se muestran en las Ecuaciones 3-22 a 3-24 respectivamente. La cuarta es una rutina auxiliar que no aplica ninguna transformación.

$$E_{RMSD} = \sum_{k=1}^{DE} \sum_{j=1}^{TL} \sum_{i=1}^N (x_{ijk}^{AC} - x_{ijk}^A)^2 + (x_{ijk}^{BC} - x_{ijk}^B)^2 \quad (3-22)$$

$$E_x = \sum_{j=1}^{TL} \sum_{i=1}^{N-1} (x_{ij}^{AC} - x_{ij}^A)^2 + (x_{ij}^{BC} - x_{ij}^B)^2 \quad (3-23)$$

$$E_w = \sum_{j=1}^{TL} \sum_{i=1}^{N-1} (w_{ij}^{AC} - w_{ij}^A)^2 + (w_{ij}^{BC} - w_{ij}^B)^2 \quad (3-24)$$

$$x_{ij}^{AC} = \frac{x_{ij}^A + x_{ij}^B}{1 + K_{ij}} \quad (3-25)$$

donde:

DE = número de conjuntos de datos exp. a diferentes temperaturas,

TL = número de rectas de reparto a la misma temperatura,

N = número de componentes del sistema,

A = valor real en la fase A, AC = valor calculado en la fase A,

B = valor real en la fase B, BC = valor calculado en la fase B.

El valor calculado de la fracción molar se sometió a la restricción que se muestra en la Ecuación 3-25, que se obtuvo al combinar la relación de fugacidad (Ecuación 2-3) y el balance de materia, un proceso similar a la obtención de la expresión de Rachford-Rice. Para el valor calculado de la composición másica se utilizó la herramienta “MOL2MASS” puesto que los datos ingresados debían estar en relación molar.

Así pues, se definió la fórmula de la RMSD cómo:

$$RMSD = \sqrt{\frac{E_{RMSD}}{2(TL)(N)}} \quad (3-26)$$

Por otro lado, se inició la programación de las rutinas de cálculo de los parámetros; para esto, se inició con la implementación de la subrutina “OFTIE” que calculó el error entre el valor numérico que minimizó la función error (E) y la función τ correspondiente a cada temperatura (dadas por las Ecuaciones 3-2 a 3-4). Esto con el fin de hacer un posterior ajuste para el cálculo de los parámetros binarios de cada matriz (A_{ij} , B_{ij} y C_{ij}). La fórmula que se utilizó se muestra en la Ecuación 3-27.

$$E_{\tau} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N (\tau_{ij} - \tau_{ij}(T))^2 \quad (3-27)$$

donde:

τ_{ij} = valor de τ_{ij} previamente calculado para cada temperatura,

$\tau_{ij}(T)$ = función $\tau_{ij}(T)$ dependiente de la temperatura.

Por último, se programaron las rutinas para hacer la minimización, “SOLVEPARAMETER” y “SOLVEPARAMETER2”. La primera ajusta la(s) matriz(ces) de parámetros binarios, la segunda, además, ajusta el factor de no aleatoriedad (α) de los modelos NRTL y NRTL-RS.

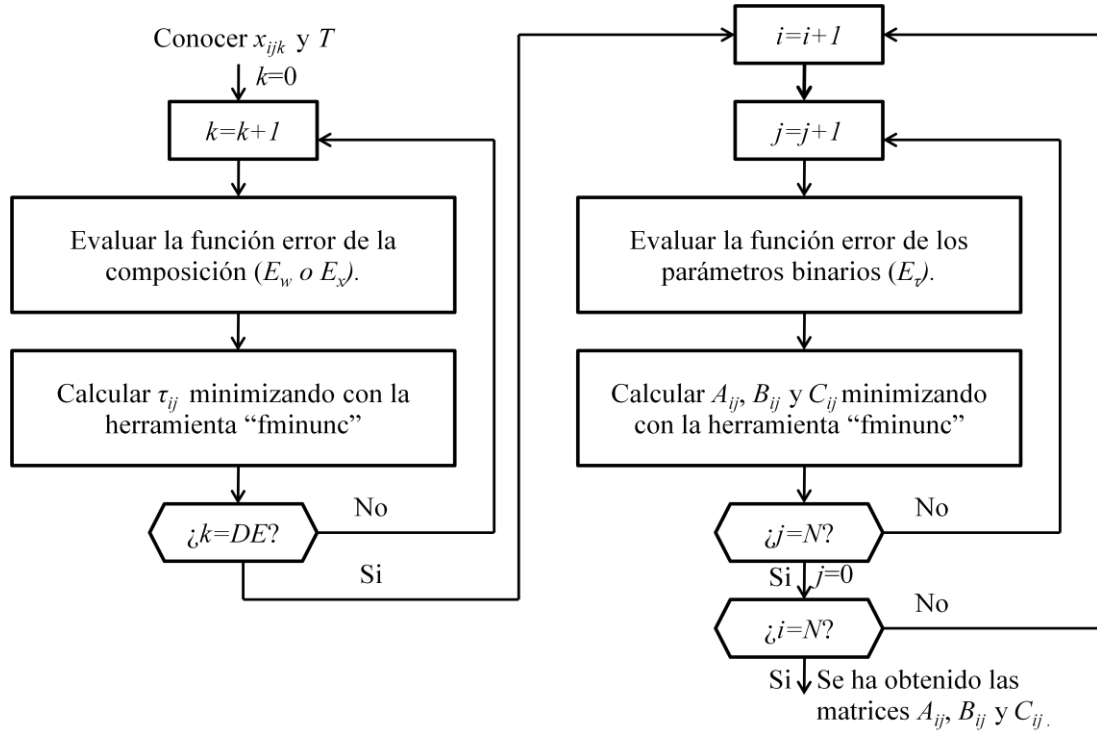


Figura 6. Diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de los parámetros binarios de los modelos de coeficientes de actividad.

La Figura 6 muestra el diagrama de flujo del algoritmo para el cálculo de los parámetros binarios de los modelos de coeficientes de actividad. Este se usó en la validación de las rutinas anteriores la cual se hizo con los datos experimentales reportados en los artículos de Park et al. [20] y Ghanadzadeh et al. [10]. En el primer caso se usaron las Ecuaciones 3-2 y 3-23, y en el segundo las Ecuaciones 3-4 y 3-24, además, se ajustó el parámetro α de NRTL. En el primero, también se calcularon las RMSD resultantes y se compararon con las obtenidas por los autores.

Tabla 2. Parámetros binarios calculados para el modelo UNIQUAC del sistema DBE (1), 2-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K.

Parámetros Binarios Aij			
i\j	1	2	3
1	0	331.48	407.44
2	-155.74	0	-16.684
3	1405.3	209.57	0

Tabla 3. Parámetros binarios calculados para el modelo NRTL-RS del sistema DBE (1), 1-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K.

Parámetros Binarios Aij			
i\j	1	2	3
1	0	749.40	1634.8
2	-566.38	0	935.52
3	-1901.1	-1322.4	0

Tabla 4. Parámetros binarios calculados para el modelo NRTL del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K.

Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij (RMSD = 0.0247)									
i\j	Aij			Bij			Cij		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	6.2162	-5.1169	0	264.30	-224.37	0	-46.543	40.204
2	0.1100	0	-0.1336	6.5362	0	-6.4070	-1.1311	0	0.9600
3	20.460	7.8864	0	904.70	339.48	0	-157.33	-59.650	0

Tabla 5. Parámetros α calculados para el modelo NRTL del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K.

Factor de no aleatoriedad α			
i\j	1	2	3
1	1	0.7617	0.1835
2	0.7617	1	0.1819
3	0.1835	0.1819	1

En las Tablas 2 a 5 se muestran los parámetros calculados para tres modelos de coeficientes de actividad de tres distintos sistemas, se puede notar que los resultados numéricos están dentro de los rangos comúnmente aceptables, al igual que, los valores

reportados en los artículos de investigación originales, es decir, valores absolutos que oscilan entre 0 y 1×10^5 para los parámetros binarios A_{ij} , B_{ij} o C_{ij} .

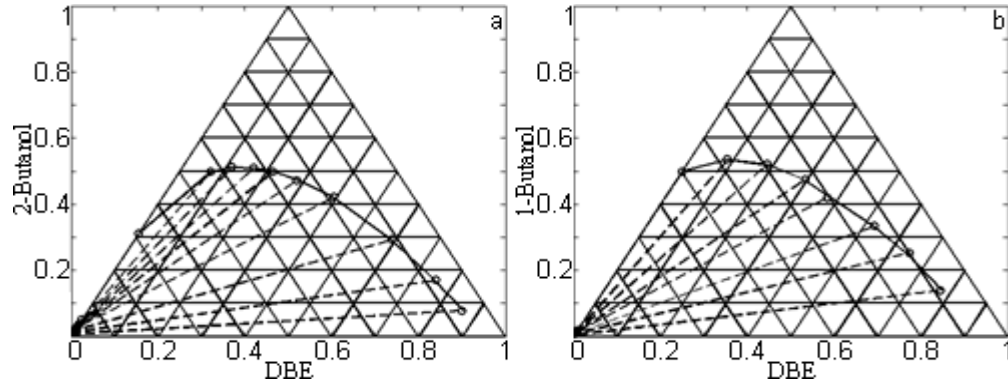


Figura 7. Diagramas de fases en fracción molar. (a): Sistema DBE (1), 2-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K, usando el modelo UNIQUAC. (b): Sistema DBE (1), 1-Butanol (2) y Agua (3) @ 298.15 K, usando el modelo NRTL-RS.

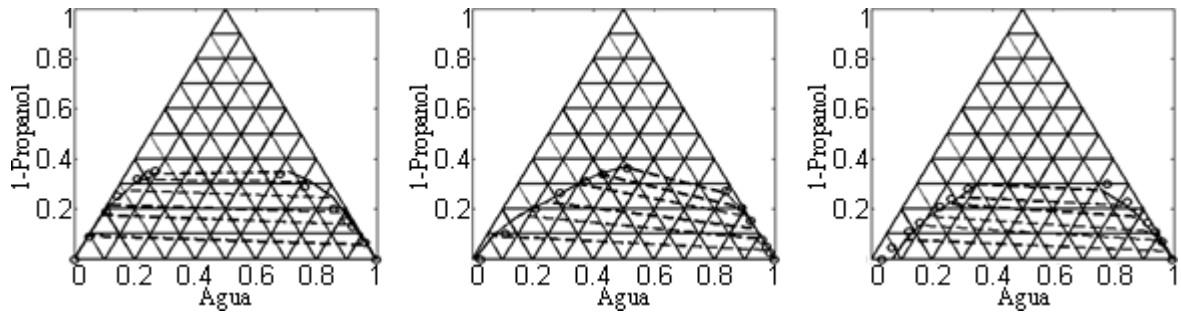


Figura 8. Diagrama de fases en fracción molar del sistema Agua (1), 1-Propanol (2) y DIPE (3) @ 298.2, 308.2 y 313.2 K, usando el modelo NRTL.

Tabla 6. Comparación de las RMSD obtenidas y las reportadas por Park et al. [20].

SISTEMA (Todos @ 298.15 K)	NRTL			UNIQUAC			NRTL-RS
	Obtenida	Artículo	Diferencia	Obtenida	Artículo	Diferencia	Obtenida
DBE + Metanol + Agua	0.0035	0.0072	-0.0037	0.0030	0.0061	-0.0031	0.0050
DBE + Etanol + Agua	0.0032	0.0052	-0.0020	0.0035	0.0044	-0.0009	0.0037
DBE + 1-Propanol + Agua	0.0026	0.0057	-0.0031	0.0025	0.0043	-0.0018	0.0027
DBE + 2-Propanol + Agua	0.0200	0.0049	0.0151	0.0140	0.0067	0.0073	0.0289
DBE + 1-Butanol + Agua	0.0029	0.0047	-0.0018	0.0025	0.0044	-0.0019	0.0026
DBE + 2-Butanol + Agua	0.0029	0.0074	-0.0045	0.0015	0.0044	-0.0029	0.0016

Las Figuras 7 y 8 muestran los diagramas de fases en fracción molar para los anteriores sistemas, además, en la Tabla 6 se reporta una comparación de las RMSD obtenidas y las reportadas por Park et al. [20]. En estos se pudo observar que los ajustes fueron aceptables puesto que los datos calculados se acercan a los experimentales y, además, en la mayoría se logró disminuir el valor de la RMSD. Por lo anterior, se consideró que la depuración de los códigos fue efectiva.

Finalmente, la Figura 9 muestra el esquema de las rutinas elaboradas que componen a GITA-simuLLE.

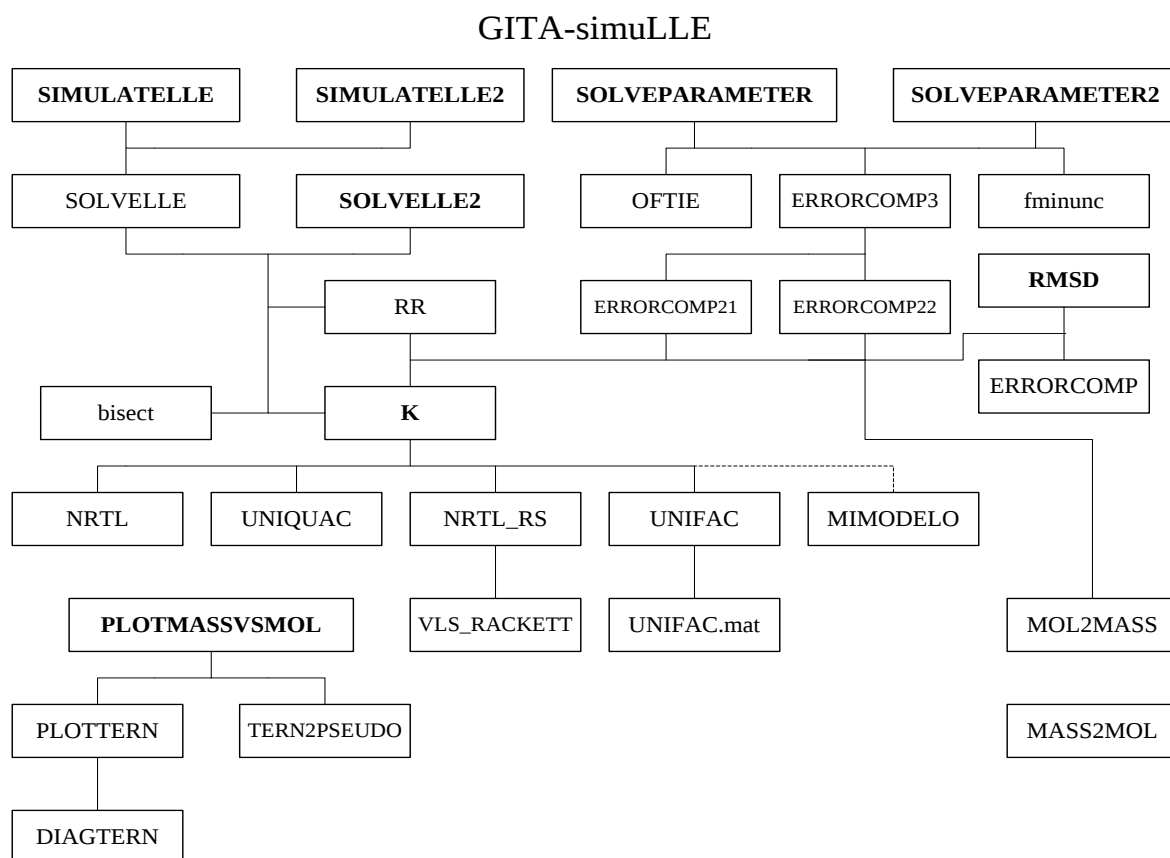


Figura 9. Esquema de las rutinas de GITA-simuLLE.

3.5 Aplicación en sistemas oleoquímicos

En este punto se buscó alcanzar los objetivos específicos del proyecto, para ello se definió el procedimiento que permitió cumplir cada uno; este consistió básicamente en

correlacionar un conjunto de datos de ELL donde participe al menos un componente con una cadena de 12 a 20 átomos de carbono (cumpliéndose el tercer objetivo), para después hacer simulaciones usando estos resultados (primer objetivo). Las correlaciones se hicieron con ambas funciones E. Para medir la eficiencia de la correlación se usó la RMSD (segundo objetivo) y para verificar la simulación el resultado gráfico en el diagrama ternario y la tabla del balance de materia.

De la literatura se escogieron 8 sistemas en ELL, estos fueron:

Sistema 1: Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua @ 323.2K [16],

Sistema 2: Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua @ 298.2K [17],

Sistema 3: Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua @ 298.2 y 323.2K [16, 17],

Sistema 4: Aceite de Algodón + Ácido Linoléico + Etanol + Agua @ 298.2K [15],

Sistema 5: Aceite de Maíz + Ácido Oleico + Etanol + Agua @ 298.15K [11],

Sistema 6: A. de Palma + A. Palmítico + A. Oleico + Etanol + Agua @ 318.2K [12],

Sistema 7: Glicerol + Metanol + Metil-Linoleato @ 298.2, 308.2 y 318.2K [13],

Sistema 8: Glicerol + EtOH + Biodiesel semilla algodón @ 293.15, 315.15 y 333.15K [18].

Para las correlaciones se usaron matrices cero como valores iniciales de los parámetros binarios (Estado ideal puesto que los valores del coeficiente de actividad resultan en 1); para los modelos NRTL y NRTL-RS α se definieron los elementos de la matriz como 0.2 (excepto en la diagonal dado que sus elementos deben ser igual a 1), en unos casos esto se ajustó para minimizar aún más. Se definió así para determinar además, qué modelo presenta mayor facilidad de uso con resultados aceptables.

En las simulaciones de extracción líquida de una etapa se usó como concentración global el promedio de las fracciones de cada componente en las dos fases y los valores iniciales del coeficiente de distribución fueron los experimentales, si estos no funcionaban se usaron números definidos por el usuario. En los gráficos ternarios se presentan alrededor de 6 líneas de equilibrio, puesto que los conjuntos de datos de más de 3 componentes eran

muy grandes (alrededor de 25 tomas experimentales) y no se podía observar claramente el diagrama de fases.

3.6 Desarrollo de la GUI

Por último, para la consecución del objetivo general, se usó la plataforma GUIDE incorporada en MATLAB. Esta permite la creación de ventanas donde el usuario puede interactuar usando diálogos, tablas, gráficos, botones, cajas, etc. La estructura visual del programa se dividió en tres partes: Simulación de operaciones de extracción, Ajuste de datos experimentales y Opciones y extras.

En las dos primeras partes se pudieron hacer todos los cálculos anteriormente descritos para sistemas ternarios o multicomponente, con todas las opciones también ya mostradas; además de los resultados se mostraron tablas, diagramas y la RMSD.

En Opciones y Extras se colocaron las demás subrutinas que pueden llegar a ser útiles, por ejemplo, comparar y trasladar datos en fracción másica a molar y viceversa, calcular el coeficiente de actividad, modificar los compuestos UNIFAC en la base de datos del programa, programar un modelo de coeficientes de actividad propio y dibujar diagramas ternarios o pseudoternarios.

Finalmente, el programa se puso a disposición del Grupo de Investigación en Termodinámica Aplicada. Las capturas de pantalla de las ventanas y la interfaz gráfica de GITA-simuLLE se muestran en el Apéndice C.

4. RESULTADOS

Los parámetros binarios calculados y con los que se calcularon los siguientes diagramas de fases y RMSD se muestran en el Apéndice B para cada Sistema.

Tabla 7. RMSD en la correlación de cada sistema por cada método y modelo.

SISTEMA	Temperatura (K)	NRTL		UNIQUAC		NRTL-RS	
		Molar	Másica	Molar	Másica	Molar	Másica
Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua	323.2	0.0264	0.0216	0.0611	0.0139	0.1225	0.0185
Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua	298.2	0.0130	0.0212	0.0477	-----	0.1215	0.0318
Aceite de Soya + Ácido Linoléico + Etanol + Agua	298.2 323.2	0.0201	0.0274	0.0552	-----	0.1243	0.0258
Aceite de Semilla de Algodón + Ácido Linoléico + Etanol + Agua	298.2	0.0219	0.0475	0.0495	0.0275	-----	0.0648
Aceite de Maíz + Ácido Oleico + Etanol + Agua	298.15	0.0062	-----	0.0341	0.0085	0.0634	0.0152
Aceite de Palma + Ácido Palmítico + Ácido Oleico + Etanol + Agua	318.2	0.0243	0.0091	0.0132	0.0088	0.0299	0.0113
Glicerol + Metanol + Metil-Linoleato	298.2 308.2 318.2	0.0245	0.0088	-----	0.2632	0.1039	0.0070
Glicerol + Etanol + Biodiesel de semilla de algodón	293.15 315.15 333.15	0.0675	0.0058	0.1614	0.0040	0.1678	-----

(---) No hubo resultados.

Se hizo la simulación para cada sistema usando los mejores resultados de RMSD en cada forma de ajuste, por ejemplo, para el Sistema 1: NRTL con ajuste en la fracción molar y UNIQUAC en la composición másica. Los diagramas de fases se muestran en ambas fracciones, molar a la izquierda y másica a la derecha (estos fueron editados para mostrar la zona pertinente, el programa lo muestra completo). El balance de materia muestra las composiciones molares y el factor de separación entre fases.

Tabla 8. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0084	0.0000	0.8224	0.1692	0.2444	0.0000	0.7327	0.0229	0.5177
0.0087	0.0018	0.8463	0.1432	0.2428	0.0053	0.7336	0.0183	0.5175
0.0135	0.0004	0.8607	0.1254	0.2129	0.0087	0.6212	0.1572	0.5177
0.0092	0.0023	0.8210	0.1675	0.2256	0.0110	0.7265	0.0369	0.5171
0.0084	0.0046	0.7969	0.1901	0.2208	0.0194	0.7210	0.0388	0.5155
0.0100	0.0089	0.8291	0.1520	0.1893	0.0259	0.7519	0.0329	0.5105
0.0114	0.0060	0.8171	0.1656	0.1755	0.0364	0.7078	0.0804	0.5125
0.0126	0.0118	0.8185	0.1570	0.1398	0.0483	0.7334	0.0785	0.5070
0.0140	0.0154	0.8244	0.1461	0.1262	0.0591	0.7265	0.0882	0.5054
0.0159	0.0279	0.8231	0.1331	0.0630	0.0634	0.7728	0.1008	0.5008
Ajuste del error en la fracción másica con UNIQUAC								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0016	0.0000	0.8719	0.1264	0.2507	0.0000	0.6803	0.0690	0.5158
0.0019	0.0016	0.8918	0.1048	0.2482	0.0055	0.6864	0.0598	0.5138
0.0019	0.0020	0.8786	0.1175	0.2264	0.0070	0.6006	0.1660	0.5201
0.0018	0.0027	0.8666	0.1289	0.2328	0.0106	0.6783	0.0784	0.5156
0.0016	0.0046	0.8414	0.1524	0.2269	0.0193	0.6744	0.0793	0.5130
0.0024	0.0080	0.8688	0.1208	0.1971	0.0269	0.7106	0.0654	0.5101
0.0023	0.0090	0.8455	0.1432	0.1855	0.0333	0.6774	0.1038	0.5136
0.0031	0.0144	0.8425	0.1401	0.1503	0.0458	0.7082	0.0957	0.5092
0.0041	0.0198	0.8412	0.1349	0.1369	0.0548	0.7088	0.0995	0.5074
0.0067	0.0293	0.8330	0.1310	0.0725	0.0621	0.7626	0.1028	0.5022

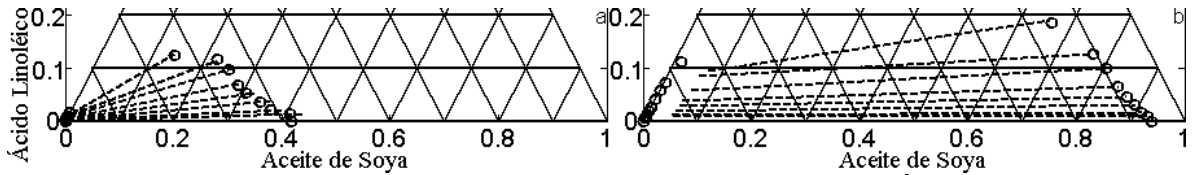


Figura 10. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

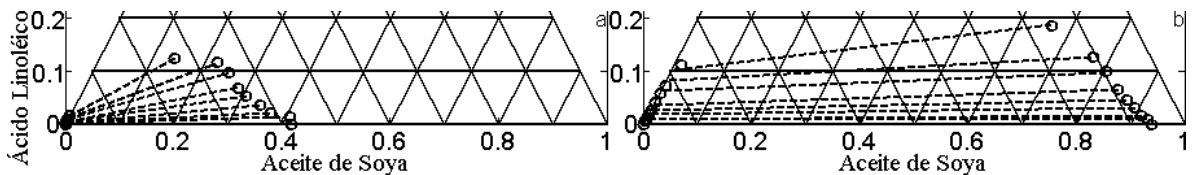


Figura 11. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

Tabla 9. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0010	0.0000	0.4701	0.5289	0.5925	0.0000	0.2698	0.1378	0.5004
0.0009	0.0003	0.4607	0.5380	0.5791	0.0143	0.3198	0.0868	0.4978
0.0010	0.0014	0.4916	0.5060	0.4593	0.0577	0.2936	0.1894	0.5137
0.0007	0.0025	0.4656	0.5312	0.3769	0.1058	0.3982	0.1190	0.5122
0.0007	0.0048	0.4696	0.5249	0.3101	0.1564	0.4108	0.1227	0.5063
0.0004	0.0055	0.4173	0.5768	0.2438	0.1935	0.4238	0.1388	0.5089
0.0005	0.0077	0.4600	0.5318	0.1710	0.1936	0.4570	0.1783	0.5109
0.0005	0.0101	0.4624	0.5270	0.1161	0.2029	0.4793	0.2017	0.5091
Ajuste del error en la fracción másica con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0001	0.0000	0.4350	0.5648	0.6137	0.0000	0.3004	0.0859	0.5170
0.0002	0.0005	0.4061	0.5933	0.5613	0.0137	0.3750	0.0500	0.4811
0.0001	0.0012	0.4699	0.5288	0.4750	0.0597	0.3116	0.1537	0.5289
0.0001	0.0043	0.4029	0.5927	0.3554	0.0981	0.4605	0.0859	0.4819
0.0002	0.0087	0.4241	0.5671	0.2894	0.1426	0.4552	0.1128	0.4701
0.0001	0.0092	0.3420	0.6487	0.2205	0.1722	0.4864	0.1210	0.4562
0.0002	0.0105	0.4121	0.5772	0.1580	0.1767	0.4996	0.1657	0.4696
0.0002	0.0123	0.4209	0.5666	0.1072	0.1858	0.5145	0.1925	0.4672

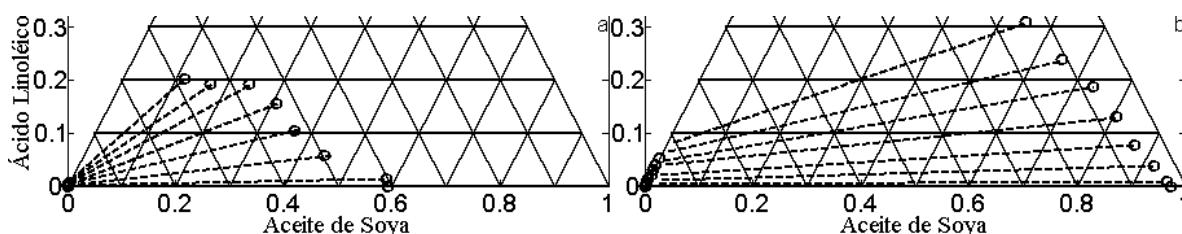


Figura 12. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

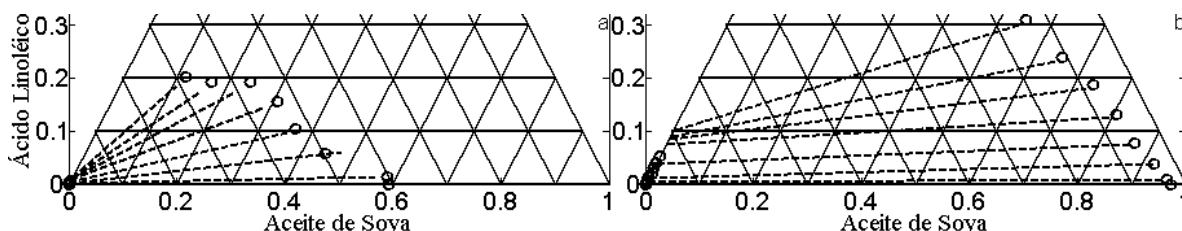


Figura 13. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

Tabla 10. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con los modelos NRTL y NRTL-RS.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0014	0.0000	0.4705	0.5281	0.5466	0.0000	0.4009	0.0524	0.5537
0.0009	0.0003	0.4353	0.5635	0.5090	0.0110	0.4521	0.0279	0.5414
0.0010	0.0006	0.4402	0.5581	0.4900	0.0242	0.4464	0.0395	0.5424
0.0007	0.0003	0.3742	0.6248	0.4588	0.0271	0.4540	0.0600	0.5495
0.0009	0.0010	0.4128	0.5853	0.4161	0.0506	0.4662	0.0672	0.5402
0.0010	0.0020	0.4247	0.5723	0.3871	0.0815	0.4491	0.0823	0.5322
0.0010	0.0027	0.4199	0.5764	0.3288	0.0981	0.4756	0.0974	0.5250
0.0011	0.0032	0.4213	0.5744	0.2566	0.1171	0.4882	0.1380	0.5183
0.0012	0.0060	0.4293	0.5635	0.1440	0.1583	0.4902	0.2076	0.5001
Ajuste del error en la fracción másica con NRTL-RS								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0001	0.0000	0.4874	0.5126	0.4571	0.0000	0.3979	0.1450	0.4648
0.0000	0.0003	0.4746	0.5251	0.4367	0.0095	0.4156	0.1382	0.4643
0.0000	0.0007	0.4740	0.5253	0.4212	0.0208	0.4159	0.1420	0.4665
0.0000	0.0004	0.3995	0.6001	0.3983	0.0235	0.4200	0.1583	0.4800
0.0000	0.0011	0.4421	0.5568	0.3673	0.0446	0.4330	0.1551	0.4778
0.0000	0.0021	0.4454	0.5524	0.3452	0.0726	0.4277	0.1544	0.4740
0.0000	0.0026	0.4440	0.5535	0.3012	0.0899	0.4486	0.1603	0.4797
0.0000	0.0032	0.4364	0.5604	0.2431	0.1106	0.4699	0.1764	0.4892
0.0000	0.0056	0.4246	0.5698	0.1437	0.1571	0.4942	0.2049	0.4950

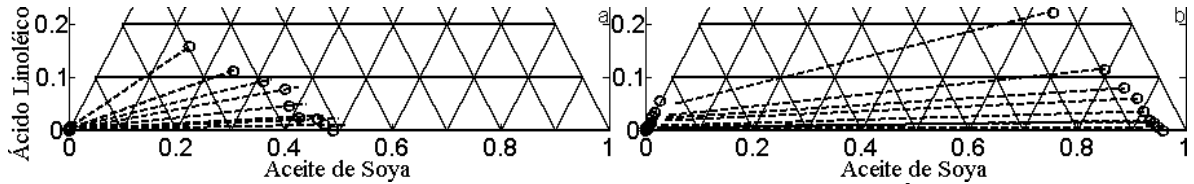


Figura 14. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

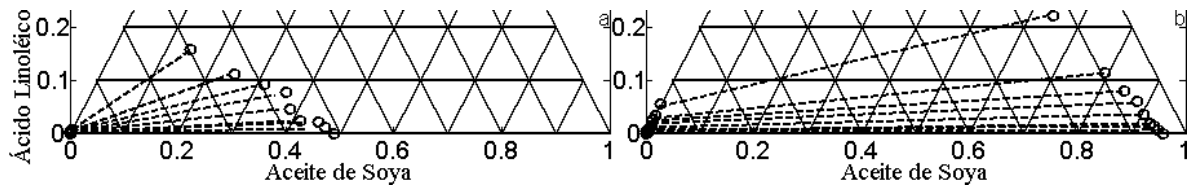


Figura 15. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @298.2 y 323.2K en 323.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.

Tabla 11. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0066	0.0000	0.7898	0.2036	0.5151	0.0000	0.4033	0.0816	0.5338
0.0071	0.0036	0.7860	0.2034	0.4908	0.0176	0.3831	0.1085	0.5290
0.0069	0.0056	0.7947	0.1928	0.4229	0.0315	0.4489	0.0967	0.5306
0.0071	0.0069	0.7954	0.1906	0.3766	0.0406	0.4849	0.0979	0.5294
0.0069	0.0024	0.7948	0.1959	0.5169	0.0104	0.3924	0.0803	0.5302
0.0077	0.0095	0.8007	0.1821	0.2766	0.0531	0.5800	0.0903	0.5233
0.0097	0.0154	0.7943	0.1806	0.1818	0.0746	0.6285	0.1152	0.5134
0.0115	0.0239	0.7714	0.1932	0.1269	0.0889	0.6689	0.1154	0.5068
0.0156	0.0398	0.7905	0.1541	0.0823	0.0902	0.7509	0.0766	0.5017
Ajuste del error en la fracción másica con UNIQUAC								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.0011	0.0000	0.8667	0.1322	0.5122	0.0000	0.3249	0.1628	0.5255
0.0012	0.0026	0.8624	0.1338	0.4922	0.0186	0.3032	0.1861	0.5240
0.0011	0.0048	0.8630	0.1311	0.4330	0.0326	0.3677	0.1668	0.5344
0.0012	0.0065	0.8575	0.1348	0.3904	0.0417	0.4067	0.1612	0.5380
0.0012	0.0016	0.8746	0.1226	0.5146	0.0111	0.3119	0.1624	0.5223
0.0014	0.0099	0.8474	0.1413	0.2927	0.0539	0.5186	0.1348	0.5381
0.0021	0.0176	0.8278	0.1524	0.1955	0.0739	0.5860	0.1446	0.5278
0.0039	0.0264	0.7907	0.1790	0.1368	0.0873	0.6467	0.1291	0.5146
0.0110	0.0447	0.7870	0.1573	0.0869	0.0852	0.7544	0.0734	0.5017

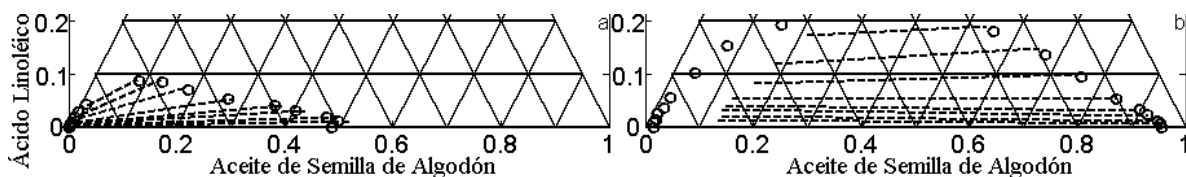


Figura 16. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

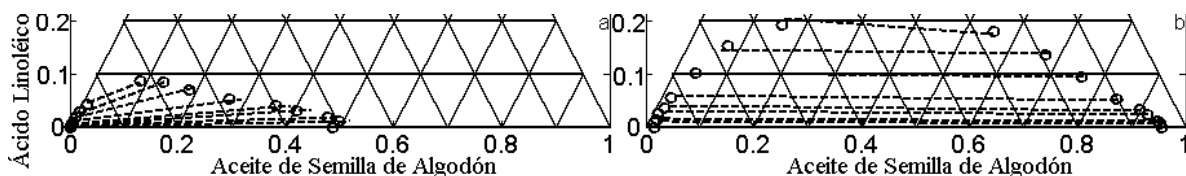


Figura 17. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Semilla de Algodón (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.

Tabla 12. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con los modelos NRTL y UNIQUAC.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con NRTL								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.4824	0.0000	0.3538	0.1638	0.0021	0.0000	0.6125	0.3854	0.5068
0.3962	0.0445	0.4134	0.1459	0.0020	0.0011	0.6055	0.3915	0.5036
0.3237	0.0790	0.4419	0.1554	0.0019	0.0030	0.6045	0.3907	0.5051
0.2284	0.1238	0.4919	0.1559	0.0018	0.0084	0.5938	0.3961	0.5086
0.1559	0.1470	0.5165	0.1806	0.0016	0.0154	0.5771	0.4059	0.5070
0.1091	0.1535	0.5425	0.1949	0.0017	0.0237	0.5701	0.4045	0.5049
0.0756	0.1453	0.5499	0.2291	0.0021	0.0322	0.5628	0.4029	0.5014
Ajuste del error en la fracción másica con UNIQUAC								
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_4^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	x_4^B	F. de Sep.
0.4880	0.0000	0.3716	0.1404	0.0002	0.0000	0.5925	0.4073	0.5030
0.3968	0.0439	0.4175	0.1418	0.0002	0.0016	0.6019	0.3964	0.5050
0.3239	0.0781	0.4487	0.1493	0.0002	0.0035	0.5982	0.3980	0.5075
0.2281	0.1231	0.4925	0.1563	0.0002	0.0081	0.5940	0.3977	0.5127
0.1559	0.1471	0.5191	0.1779	0.0003	0.0141	0.5749	0.4108	0.5114
0.1095	0.1542	0.5422	0.1941	0.0004	0.0218	0.5706	0.4071	0.5089
0.0765	0.1460	0.5522	0.2253	0.0008	0.0310	0.5606	0.4077	0.5038

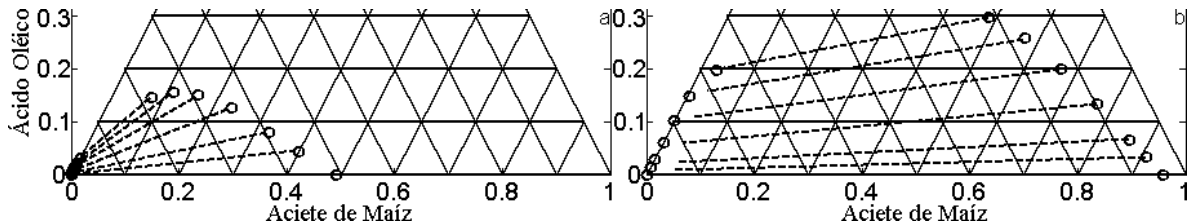


Figura 18. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con el modelo NRTL y el error en la fracción molar. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

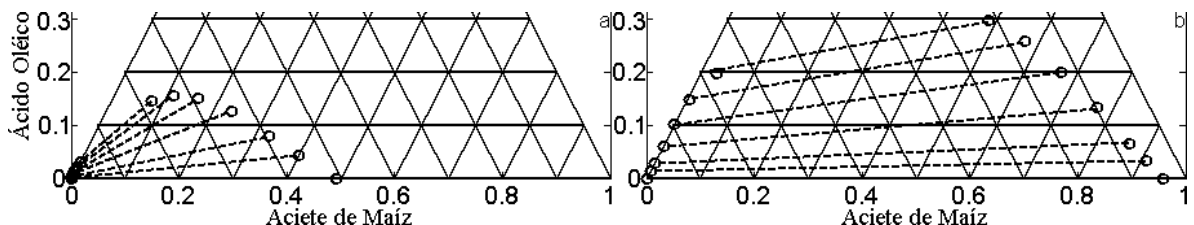


Figura 19. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama en fracción molar. (b): Diagrama en fracción másica.

Tabla 13. Balance de materia calculado para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC.

Balance de Materia								
Ajuste del error en la fracción molar con UNIQUAC								
x_1^A	x_{2+3}^A	x_4^A	x_5^A	x_1^B	x_{2+3}^B	x_4^B	x_5^B	F. de Sep.
0.3614	0.0000	0.5598	0.0787	0.0004	0.0000	0.7009	0.2987	0.4826
0.3058	0.0281	0.5728	0.0933	0.0005	0.0038	0.7016	0.2942	0.4785
0.2667	0.0466	0.5852	0.1015	0.0005	0.0068	0.7031	0.2896	0.4779
0.2332	0.0632	0.5935	0.1101	0.0006	0.0099	0.7032	0.2864	0.4782
0.1715	0.0851	0.6107	0.1327	0.0007	0.0154	0.6946	0.2894	0.4798
0.1286	0.0974	0.6201	0.1540	0.0009	0.0216	0.6830	0.2946	0.4833
0.0899	0.0988	0.6368	0.1744	0.0013	0.0312	0.6724	0.2952	0.4892
Ajuste del error en la fracción másica con UNIQUAC								
x_1^A	x_{2+3}^A	x_4^A	x_5^A	x_1^B	x_{2+3}^B	x_4^B	x_5^B	F. de Sep.
0.3389	0.0000	0.5107	0.1505	0.0004	0.0000	0.7624	0.2372	0.5146
0.2852	0.0268	0.5327	0.1552	0.0006	0.0035	0.7528	0.2431	0.5129
0.2487	0.0442	0.5486	0.1585	0.0007	0.0065	0.7499	0.2430	0.5122
0.2176	0.0596	0.5608	0.1621	0.0009	0.0099	0.7451	0.2441	0.5120
0.1610	0.0802	0.5826	0.1762	0.0015	0.0163	0.7287	0.2536	0.5087
0.1214	0.0922	0.5941	0.1923	0.0023	0.0233	0.7126	0.2617	0.5064
0.0848	0.0963	0.6090	0.2099	0.0039	0.0317	0.7017	0.2627	0.5036

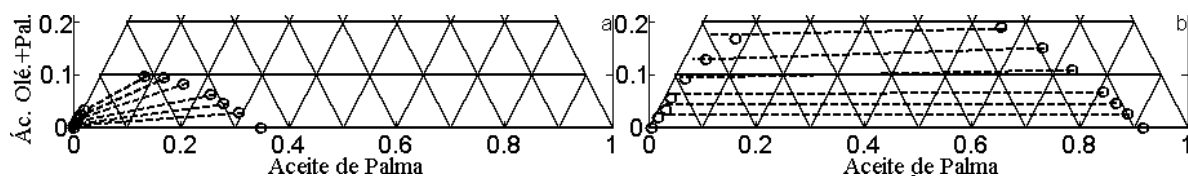


Figura 20. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción molar. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.

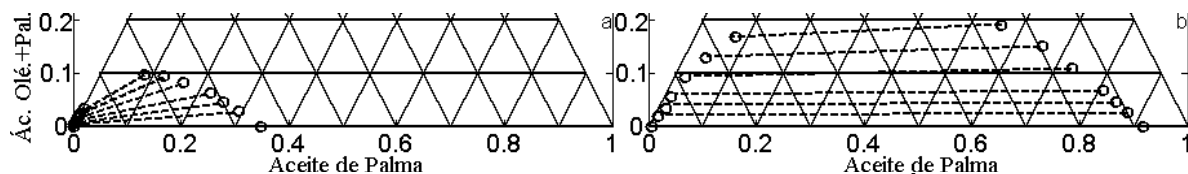


Figura 21. Diagrama de fases para el sistema Aceite de Palma (1) + Ácido Palmítico (2) + Ácido Oleico (3) + Etanol (4) + Agua (5) @ 318.2K ajustado con el modelo UNIQUAC y el error en la fracción másica. (a): Diagrama fracción molar. (b): Diagrama fracción másica.

Tabla 14. Balance de materia calculado para el sistema Glicerol (1) + Metanol (2) + Metil-linoleato (3) @ 298.2, 308.2 y 318.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y el error en la fracción másica.

Balance de Materia						
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	F. de. Sep.
@ 298.2K						
1.0000	0.0000	0.0000	0.0015	0.0000	0.9985	0.4993
0.7578	0.2422	0.0000	0.0026	0.1865	0.8109	0.5133
0.5619	0.4379	0.0002	0.0025	0.2777	0.7199	0.4930
0.3765	0.6226	0.0009	0.0033	0.3889	0.6078	0.4980
0.2662	0.7321	0.0017	0.0044	0.4728	0.5228	0.5063
0.2147	0.7831	0.0022	0.0047	0.5101	0.4852	0.5074
0.1689	0.8281	0.0029	0.0050	0.5460	0.4490	0.5078
@ 308.2K						
1.0000	0.0000	0.0000	0.0041	0.0000	0.9959	0.4980
0.7665	0.2335	0.0001	0.0045	0.1835	0.8121	0.4946
0.5866	0.4132	0.0002	0.0046	0.2963	0.6991	0.4927
0.3948	0.6046	0.0006	0.0051	0.4108	0.5840	0.4973
0.2900	0.7090	0.0009	0.0060	0.4896	0.5045	0.5053
0.2336	0.7651	0.0014	0.0061	0.5237	0.4702	0.5056
0.1735	0.8244	0.0021	0.0066	0.5730	0.4204	0.5075
@ 318.2K						
0.9991	0.0000	0.0009	0.0200	0.0000	0.9800	0.4903
0.7670	0.2320	0.0010	0.0180	0.1708	0.8112	0.4891
0.6014	0.3975	0.0011	0.0167	0.2847	0.6987	0.4894
0.4086	0.5901	0.0013	0.0155	0.4200	0.5644	0.4961
0.2970	0.7012	0.0017	0.0143	0.4864	0.4993	0.4965
0.2347	0.7631	0.0021	0.0141	0.5331	0.4527	0.4999
0.1703	0.8267	0.0029	0.0139	0.5819	0.4042	0.5022

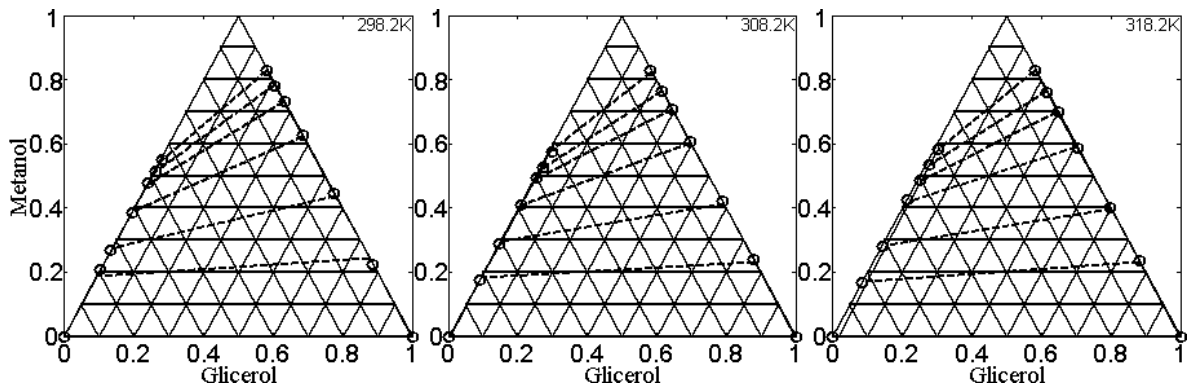


Figura 22. Diagrama de fases en fracción molar para el sistema Glicerol (1) + Metanol (2) + Metil-linoleato (3) @ 298.2, 308.2 y 318.2K ajustado con el modelo NRTL-RS y el error en la fracción másica.

Tabla 15. Balance de materia calculado para el sistema Glicerol (1) + Etanol (2) + Biodiesel de semilla de algodón (3) @ 293.15, 315.15 y 333.15K @ 293.15K, 315.15K y 333.15K ajustado con el modelo UNQUAC y el error en la fracción másica.

Balance de Materia						
x_1^A	x_2^A	x_3^A	x_1^B	x_2^B	x_3^B	F. de. Sep.
@ 293.15K						
0.7757	0.1176	0.1067	0.0038	0.0173	0.9788	0.4955
0.6468	0.2479	0.1053	0.0039	0.0344	0.9617	0.4989
0.5667	0.3322	0.1011	0.0040	0.0449	0.9511	0.5003
0.4789	0.4279	0.0931	0.0041	0.0568	0.9391	0.5015
0.4170	0.4976	0.0855	0.0042	0.0657	0.9301	0.5023
0.3505	0.5739	0.0756	0.0041	0.0751	0.9208	0.5024
@ 315.15K						
0.6812	0.1936	0.1252	0.0032	0.0277	0.9691	0.4971
0.5641	0.3190	0.1169	0.0033	0.0455	0.9513	0.4991
0.4668	0.4242	0.1090	0.0033	0.0603	0.9364	0.4999
0.3933	0.5050	0.1017	0.0035	0.0749	0.9216	0.5022
0.3266	0.5778	0.0956	0.0035	0.0869	0.9096	0.5022
0.2707	0.6382	0.0911	0.0033	0.0964	0.9004	0.5009
@ 333.15K						
0.6434	0.2102	0.1464	0.0032	0.0240	0.9728	0.5028
0.5274	0.3317	0.1409	0.0030	0.0407	0.9563	0.4981
0.4339	0.4304	0.1357	0.0027	0.0557	0.9416	0.4958
0.3693	0.5009	0.1298	0.0025	0.0685	0.9289	0.4966
0.2963	0.5844	0.1193	0.0025	0.0885	0.9090	0.5012
0.2485	0.6418	0.1097	0.0025	0.1056	0.8920	0.5059

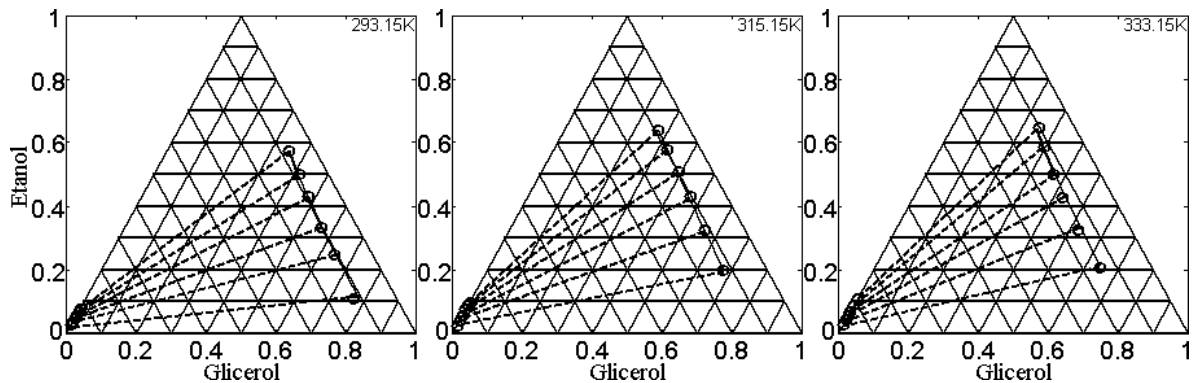


Figura 23. Diagrama de fases en fracción molar para el sistema Glicerol (1) + Etanol (2) + Biodiesel de semilla de algodón (3) @ 293.15, 315.15 y 333.15K @ 293.15K, 315.15K y 333.15K ajustado con el modelo UNQUAC y el error en la fracción másica.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis se concentró inicialmente en determinar cuál modelo tuvo un mejor desempeño en la correlación de los datos experimentales, para ello se tuvieron en cuenta condiciones en el ajuste como la función objetivo, la RMSD, el porcentaje de sistemas para los que no se obtuvo correlación y la cantidad de matrices obtenidas.

Tabla 16. Menores valores de RMSD y modelo que lo obtuvo para cada sistema.

SISTEMA	MENORES VALORES DE RMSD			
	Molar	Másica	Molar	Másica
1	0.0264	0.0139	NRTL	UNQUAC
2	0.0130	0.0212	NRTL	NRTL
3	0.0201	0.0258	NRTL	NRTL-RS
4	0.0219	0.0275	NRTL	UNQUAC
5	0.0062	0.0085	NRTL	UNQUAC
6	0.0132	0.0088	UNQUAC	UNQUAC
7	0.0245	0.0070	NRTL	NRTL-RS
8	0.0675	0.0040	NRTL	UNQUAC

En la Tabla 16 se pudieron observar los mejores resultados de RMSD en la minimización para cada sistema y con qué modelo de coeficientes de actividad se obtuvo. Se vio claramente que con el modelo NRTL el ajuste fue más eficaz puesto que se consiguió un 50% de los mejores resultados, seguido de UNQUAC con un 37.5%, y finalmente, NRTL-RS con 12.5% respecto a la RMSD. Sin embargo, NRTL fue predominante cuando se usó el ajuste en la fracción molar y UNQUAC en la másica; teniendo en cuenta que las mediciones en laboratorio se hacen sobre la cantidad de materia y que el objetivo de una simulación es ser lo más próximo a la realidad, este análisis sirvió para mostrar la deficiencia del modelo NRTL-RS respecto a los otros dos puesto que, este no mostró una característica sobresaliente frente a ellos.

Tabla 17. RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada tipo de ajuste.

CRITERIO	NRTL		UNQUAC		NRTL-RS	
	Molar	Másica	Molar	Másica	Molar	Másica
RMSD promedio	0.0255	0.0202	0.0603	0.0543	0.1047	0.0249
% no correlacionados	0.00%	16.67%	16.67%	33.33%	16.67%	16.67%

En la Tabla 17 se muestra el promedio de las RMSD para cada tipo de ajuste y el porcentaje de ocasiones donde no se logró una correlación. Lo anterior, permitió discriminar mejor los resultados, y decretar qué combinación mantuvo valores aceptables de error y cual pudo obtener minimizaciones usando el estado ideal como valor inicial, evitándose una exploración de puntos de partida en el uso del algoritmo. El modelo NRTL obtuvo los mejores resultados en los dos criterios sin importar el tipo de función objetivo, además, se observó que el modelo UNIQUAC es poco confiable puesto que, aunque puede obtener muy buenos valores como se vio anteriormente, en otras ocasiones, éstos son los más errados (entre los tres modelos vistos) e inclusive no se llega a una minimización.

En este punto se definió que NRTL fue el modelo de coeficientes de actividad con mejor desempeño a través de todos los ajustes realizados; sin embargo, también se quiso determinar la mejor función objetivo y el comportamiento de ésta y los modelos en los sistemas con datos a múltiples temperaturas.

Tabla 18. RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada tipo de función objetivo.

CRITERIO	Molar	Másica
RMSD promedio @ 1T	0.0453	0.0230
RMSD promedio @ 2 ó 3T	0.0906	0.0489
RMSD promedio	0.0618	0.0321
% no correlacionados @ 1T	6.67%	13.33%
% no correlacionados @ 2 ó 3T	11.11%	22.22%
% no correlacionados	8.33%	16.67%

En la Tabla 18 se muestra la RMSD promedio y el porcentaje de sistemas no correlacionados para cada tipo de función objetivo, ahí se identificó que el ajuste en la fracción másica fue mejor en cuanto al error, pero el otro logró más minimizaciones. No obstante, la fracción másica se prefirió puesto que la RMSD se evaluó en función de la composición molar y, además, se acercó más a los valores experimentales, teniendo en cuenta que las mediciones fueron sobre la cantidad de materia.

Tabla 19. RMSD promedio y porcentaje de sistemas no correlacionados para cada modelo de coef. de actividad.

	NRTL	UNIQUAC	NRTL-RS
RMSD promedio @ 1T	0.0212	0.0294	0.0532
RMSD promedio @ 2 ó 3T	0.0257	0.1210	0.0858
RMSD promedio	0.0230	0.0575	0.0648
% no correlacionados @ 1T	10.00%	10.00%	10.00%
% no correlacionados @ 2 ó 3T	0.00%	33.33%	16.67%
% no correlacionados	6.25%	18.75%	12.50%

Por otro lado, aunque ya se definió que NRTL fue el modelo con mejor comportamiento, se analizó la calidad de la correlación de cada modelo cuando los datos experimentales se encuentran a múltiples temperaturas. En la Tabla 19, donde se muestra la RMSD promedio y el porcentaje de sistemas no correlacionados para cada modelo de coef. de actividad, se notó que, indiferentemente de la cantidad de resultados de laboratorio, NRTL fue constante en el error de sus minimizaciones y, además, sobresalió por encima de UNIQUAC y NRTL-RS.

Hasta aquí, se concluye que la mezcla del modelo de coeficiente de actividad NRTL con ajuste en la fracción másica resulta ser la que produce más ajustes con errores aceptables y representativos de las medidas experimentales, usando el estado ideal como punto de partida para el algoritmo de correlación de sistemas en ELL donde se presentan compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono. Esto último indica la facilidad de uso como otro punto a favor de esta combinación. Además, se mostró que, aunque el modelo NRTL-RS y la función objetivo en la fracción másica presentaron buenos resultados, esta modificación de NRTL no implicó una mejora significativa en el ajuste de ELL puesto que el original logró un mejor comportamiento.

Respecto a las simulaciones de extracción líquida en una etapa, se pudo validar una vez más la programación del algoritmo FLASH-TP, dado que, todos los diagramas de fases (Figuras 10 a 23) muestran cómo la mayoría de líneas de reparto intentan unir los datos experimentales, además, en los balances de materia (Tablas 8 a 15) los factores de separación están alrededor del 50% el cual fue el valor escogido como punto de mezcla

para hacer los cálculos. De ahí se concluye que, resolver la ecuación de RR por medio de una bisección durante la aplicación del algoritmo FLASH-TP resulta ser la opción más fácil y eficiente para la simulación de extracciones líquidas en una etapa de sistemas en ELL donde se presentan compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono.

Para finalizar, se observó en los pares de Figuras 10 y 11, 14 y 15, 16 y 17, 18 y 19 que, el ajuste de la fracción másica permitió representar con mayor precisión los datos experimentales (generalmente registrados sobre la masa), puesto que, las rectas de reparto calculadas tuvieron mayor similitud a las reales en los diagramas en composición másica; de ahí, se buscó demostrar analíticamente la necesidad de correlacionar datos experimentales usando el error en la fracción másica, puesto que, se tienen altas diferencias en los pesos moleculares de los componentes en el sistema en ELL. Para ello se graficó la diferencia entre la composición másica y molar en el diagrama de fases para cada componente.

$$f_i = w_i - x_i = \frac{x_i(M_i - 1)}{\sum_{j=1}^N x_j M_j} \quad (5-1)$$

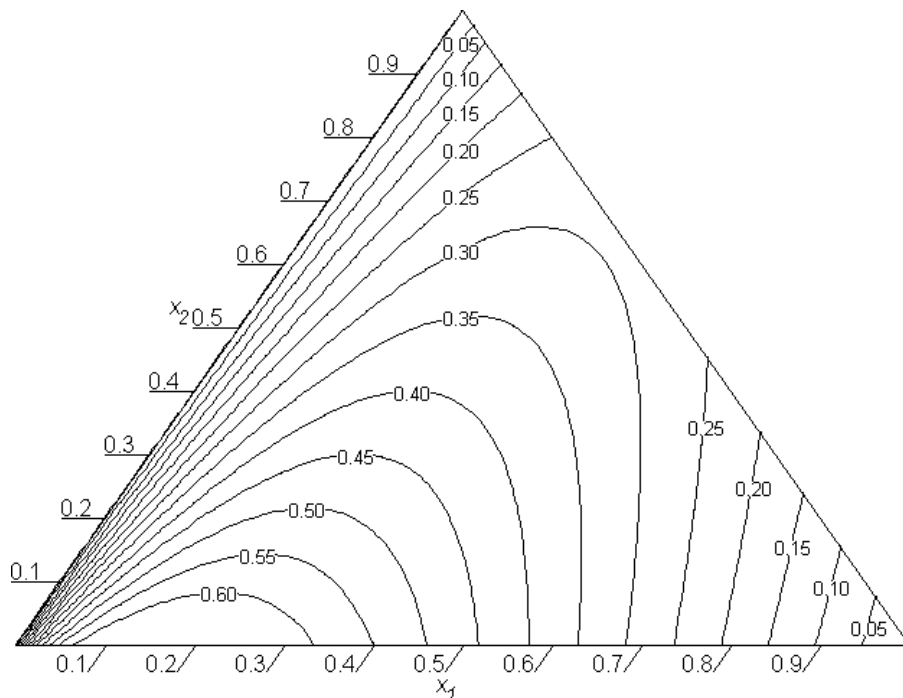


Figura 24. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=1$ (Aceite Vegetal).

Se observaron aglomeraciones de curvas de nivel alrededor de la zona de componente 3 (Solvente polar) puro, especialmente en las Figuras 24 y 26, o sea, las de aquellos componentes que tienen la mayor diferencia de masa molar. La proximidad de estas líneas implica que al hacer una transformación de un tipo de composición a otra, las pequeñas diferencias o errores entre los valores experimentales y calculados se magnifican considerablemente en la otra fracción; lo anterior se notó en casi todos los diagramas de fases donde el ajuste se hizo usando la fracción molar. De ahí se concluyó que, cuando existen diferencias de pesos moleculares cercanas a 800 g/gmol entre un par de compuestos que pertenecen a un sistema en ELL, la correlación de los datos se debe hacer minimizando el error en la fracción másica.

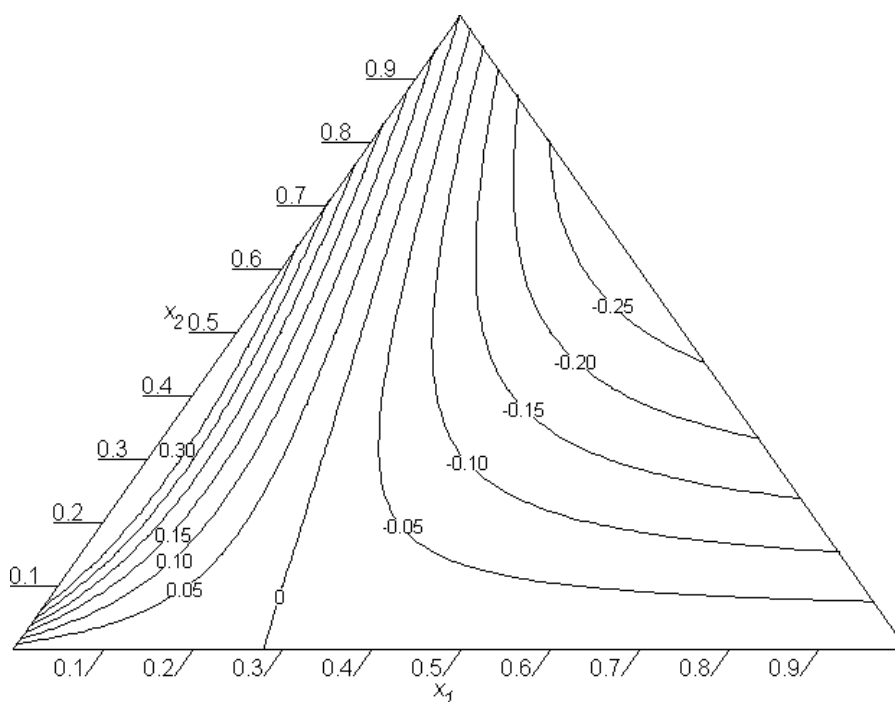


Figura 25. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=2$ (Ácido Graso).

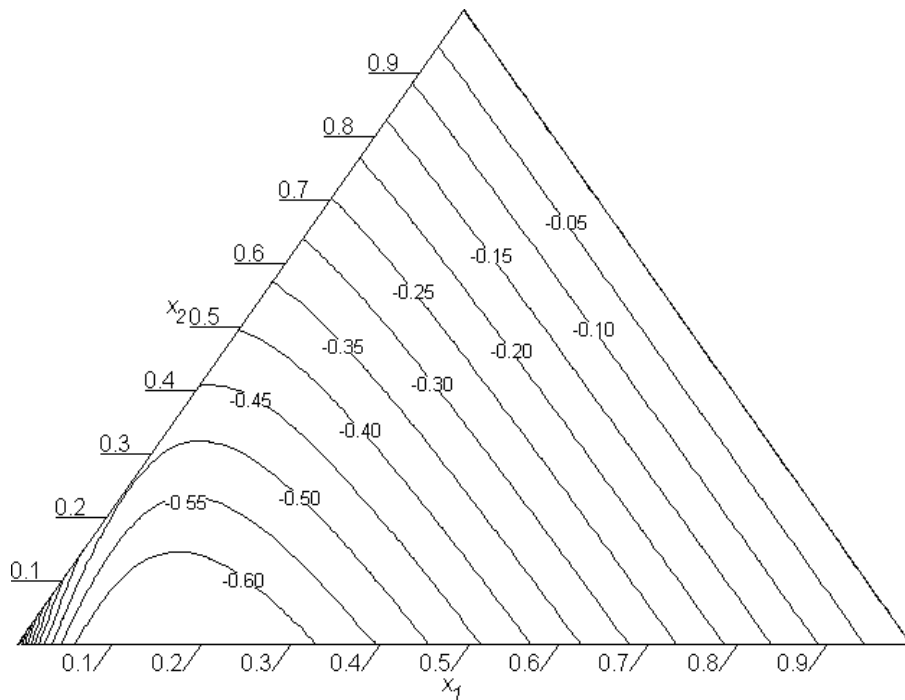


Figura 26. Curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para el componente $i=3$ (Solvente Polar).

Las Figuras 24 a 26 muestran las curvas de nivel de la Ecuación 5-1 para cada componente i suponiendo que el componente $i=1$ tiene una masa molar 850 g/gmol, $i=2$ tiene 260 g/gmol y $i=3$ tiene 30 g/gmol; similar a una extracción líquida de un ácido graso de un aceite vegetal mediante una mezcla de etanol y agua, tal como la mayoría de casos estudiados.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

La combinación del modelo de coeficientes de actividad NRTL y la función de error en la fracción másica es una opción eficiente, útil y representativa para hacer la correlación de datos experimentales de sistemas en ELL, cuando están presentes compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono. Se comprobó que ésta, mantuvo un error aceptable y pudo hacer la mayoría de las minimizaciones en todos los sistemas estudiados; además, se demostró la pertinencia de ajustar la fracción másica para reproducir la toma experimental.

La modificación NRTL-RS no implicó una mejora significativa en el ajuste de sistemas en ELL donde están presentes compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono. En efecto, el modelo NRTL original logró una representación muy cercana, es decir, la RMSD, índice del error en la correlación, tuvo valores más bajos y, además, pudo minimizar la mayoría de los sistemas usando el estado ideal como valor inicial.

La ecuación de Rachford-Rice y el método de la bisección, es una combinación totalmente eficiente y de fácil uso, durante la aplicación del algoritmo FLASH-TP en la simulación de extracciones en fase líquida en una etapa para sistemas en ELL donde están presentes compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono, dado que todos los cálculos hechos bajo estas condiciones tuvieron éxito y, además, los balances de materia estuvieron alrededor de los valores esperados.

La correlación de los datos experimentales, cuando existen diferencias de pesos moleculares mayores a 800 g/gmol entre un par de compuestos que pertenecen a un sistema en ELL, se debe hacer minimizando el error en la fracción másica; lo anterior porque, la transformación matemática de un tipo de composición al otro, es muy sensible cerca del compuesto de menor peso, magnificando los errores propios en la correlación de las mediciones de laboratorio.

Se demostró la capacidad de GITA-simuLLE para calcular el ELL, tanto en simulación como en correlación, además de poder presentar sus resultados en diagramas

ternarios, pseudoternarios y tablas; inclusive cuando se están presentes compuestos con cadenas de 12 a 20 átomos de carbono en el sistema en ELL.

6.2 Recomendaciones

Hacer más comparaciones entre diagramas en fracción molar y másica calculados con parámetros correlacionados en distintos tipos de sistemas a los estudiados aquí, esto con el fin de verificar la pertinencia de hacer los ajustes con las composiciones en masa para tener mayor exactitud respecto a la medición experimental.

Diseñar, proponer e implementar métodos que permitan estimar valores iniciales eficaces para ser usados en los algoritmos FLASH-TP y cálculo de parámetros binarios en sistemas multicomponentes, especialmente cuando el número de compuestos es mayor a 3.

Diseñar, proponer e implementar un algoritmo que permita al usuario de GITA-simuLLE verificar la consistencia termodinámica de los datos experimentales de ELL, preferiblemente usando la ecuación de Gibbs-Duhem [32] y estableciendo un método iterativo.

Ampliar la cantidad de tipos de equilibrio que permite calcular el programa GITA-simuLLE con el fin de convertirlo en una herramienta propietaria más versátil, añadiendo quizás, la posibilidad de adquisición de datos en tiempo real.

Agregar módulos para cálculos y diseños de sistemas de extracción de más de una etapa a GITA-simuLLE, por ejemplo, sistemas en paralelo, contracorriente y cruzados, además, diseño de columnas de extracción y mezcladores sedimentadores.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Derivación del modelo de coeficiente de actividad NRTL-RS

Derivación del coeficiente de actividad para mezclas multicomponente de la modificación de NRTL propuesta por Ruckenstein y Shulgin [29].

Según Ruckenstein y Shulgin:

$$x_{ji} = \frac{x_j V_j^0 G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \quad (A1)$$

Donde N es el número de componentes, y:

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ji} \tau_{ji})} \quad (A2)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (A3)$$

Según la teoría de composición molar local de Prausnitz y Renon [27]:

$$g^{(i)} = \sum_{j=1}^N x_{ji} g_{ji} \quad (A4)$$

$$g^{(i)}_{\text{pure}} = g_{ii} \quad (A5)$$

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \left(g^{(i)} - g^{(i)}_{\text{pure}} \right) \quad (A6)$$

Sustituyendo la ecuación A1 en A4:

$$g^{(i)} = \sum_{j=1}^N \frac{x_j V_j^0 G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} g_{ji} \quad (A7)$$

Dado que la sumatoria de k no depende del contador j, se factoriza:

$$g^{(i)} = \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} g_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \quad (A8)$$

Sustituyendo las ecuaciones A5 y A8 en (A6):

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} g_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} - g_{ii} \right) \quad (\text{A9})$$

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} g_{ji} - g_{ii} \sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \right) \quad (\text{A10})$$

$$g^E = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} (g_{ji} - g_{ii})}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \right) \quad (\text{A11})$$

Se divide por RT a ambos lados:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} (g_{ji} - g_{ii}) / RT}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \right) \quad (\text{A12})$$

El logaritmo del coeficiente de actividad se calcula como [32]:

$$\ln \gamma_m = \left(\frac{\partial \left(\frac{n g^E}{RT} \right)}{\partial n_m} \right)_{n_i \neq m} \quad (\text{A13})$$

donde:

$$x_m = \frac{n_m}{n} \quad (\text{A14})$$

Sustituyendo las ecuaciones A12 y A14 en A13 y derivando:

$$\ln \gamma_m = \partial \left(\sum_{i=1}^N n_i \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N n_k V_k^0 G_{ki}} \right) \right) / \partial n_m \quad (\text{A15})$$

$$\ln \gamma_m = \sum_{i=1}^N \frac{\partial n_i}{\partial n_m} \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N n_k V_k^0 G_{ki}} \right) + \sum_{i=1}^N n_i \partial \left(\frac{\sum_{j=1}^N n_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N n_k V_k^0 G_{ki}} \right) / \partial n_m \quad (\text{A16})$$

Se sabe que $\frac{\partial n_i}{\partial n_m} = 1$, si y solo si, $i = m$, de ahí:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m &= \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{km}} \\ &+ \sum_{i=1}^N n_i \frac{V_m^0 G_{mi} \tau_{mi} \sum_{k=1}^N n_k V_k^0 G_{ki} - V_m^0 G_{mi} \sum_{j=1}^N n_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{(\sum_{k=1}^N n_k V_k^0 G_{ki})^2} \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

$$\ln \gamma_m = \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{km}} + \sum_{i=1}^N \frac{x_i V_m^0 G_{mi}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \left(\tau_{mi} - \frac{\sum_{j=1}^N x_j V_j^0 G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k V_k^0 G_{ki}} \right) \quad (\text{A18})$$

donde:

x_m = Fracción molar del componente m,

V_m^0 = Volumen molar del componente m puro,

G_{ji} = parámetro ajustable,

τ_{ji} = parámetro ajustable.

Finalmente, se obtiene el logaritmo del coeficiente de actividad (Ecuación A18) para mezclas multicomponentes.

APÉNDICE B

Parámetros binarios ajustados

Sistema 1: Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 323.2K

Tabla B 1. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 1.

Ajuste en la Fracción Molar					Ajuste en la Fracción Másica			
Parámetros Binarios Aij NRTL								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	1323.8	161.33	2326	0	-305.58	-25.722	567.04
2	-407.14	0	-567.14	-736.35	2537.9	0	1757.3	35564
3	1288.7	1831.6	0	1390.1	1979	755.69	0	1353.1
4	3250	3850.1	-101.62	0	4932.4	3590.1	90518	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.238	0.195	0.1919	1	0.1269	0.2504	0.2031
2	0.238	1	0.2305	0.2195	0.1269	1	0.986	0.2924
3	0.195	0.2305	1	0.2045	0.2504	0.986	1	0.3308
4	0.1919	0.2195	0.2045	1	0.2031	0.2924	0.3308	1
Parámetros Binarios Aij NRTL-RS								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-409.06	223.12	976.4	0	-291.35	82.991	722.47
2	2860.9	0	-329.96	4224.1	1949.1	0	-112.37	632.59
3	-1362.6	1666.8	0	213.67	6397.2	938.8	0	321.45
4	-4803	101901	48486	0	-1166.2	39048	3797.6	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.3583	0.1914	0.1974	1	0.2037	0.197	0.2179
2	0.3583	1	0.2333	0.2207	0.2037	1	0.1991	0.2349
3	0.1914	0.2333	1	0.7329	0.197	0.1991	1	0.2105
4	0.1974	0.2207	0.7329	1	0.2179	0.2349	0.2105	1
Parámetros Binarios Uij UNIQUAC								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	334.09	339.68	137.21	0	238.79	378.77	855.26
2	-185.89	0	-110.8	1142.7	-191.96	0	384.5	494.42
3	-108.18	202.48	0	-46.708	-78.413	-154.26	0	24827
4	3571.7	535.86	5695.3	0	-96.093	8.4791	-188.74	0

Tabla B 2. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 1.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	38.000*	30.500*	948.84
2	12.518	10.288	311.61
3	2.5755	2.5881	58.390
4	0.9200	1.4000	18.020

* - Valores promedio estimados usando datos de otros aceites.

Sistema 2: Aceite de Soya (1) + Ácido Linoléico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.2K

Tabla B 3. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 2.

Ajuste en la Fracción Molar					Ajuste en la Fracción Másica			
Parámetros Binarios Aij NRTL								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-417.9	-375.94	46207	0	-400.69	4174.7	220.51
2	245.09	0	-694.29	32006	1447.4	0	36021	-811.38
3	1580.7	1160.2	0	783.74	2334	2807.1	0	3750.8
4	4896.3	9252.1	-227.22	0	3049.5	2929.1	1615.4	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.2225	0.1928	0.1763	1	0.1583	0.2093	0.2155
2	0.2225	1	0.1728	0.2096	0.1583	1	0.2152	0.1937
3	0.1928	0.1728	1	0.1597	0.2093	0.2152	1	0.2053
4	0.1763	0.2096	0.1597	1	0.2155	0.1937	0.2053	1
Parámetros Binarios Aij NRTL-RS								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-622.16	335.53	720.88	0	-52.705	142.4	528.08
2	3722.7	0	-341.22	1177.1	-394.37	0	-112.36	708.1
3	-1444.1	2309	0	76.291	-162.04	945.2	0	363.77
4	-4365	-398.79	33046	0	1692.9	1255.2	2594.8	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.1185	0.207	0.2018	1	0.1349	0.247	0.1675
2	0.1185	1	0.1847	0.2154	0.1349	1	0.1905	0.1989
3	0.207	0.1847	1	0.8505	0.247	0.1905	1	0.1983
4	0.2018	0.2154	0.8505	1	0.1675	0.1989	0.1983	1
Parámetros Binarios Uij UNIQUAC								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	130.79	398.02	172.69				
2	-102.69	0	36.759	323.45				
3	-120.43	10.131	0	-19.366				
4	3006.9	777.63	5888.3	0				

Tabla B 4. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 2.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	38.000*	30.500*	948.84
2	12.518	10.288	311.61
3	2.5755	2.5881	58.390
4	0.9200	1.4000	18.020

* - Valores promedio estimados usando datos de otros aceites.

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo UNIQUAC y la función objetivo error al cuadrado en la fracción másica.

Sistema 3: Ac. de Soya(1) + Ác. Linoléico(2) + Etanol(3) + Agua(4) @ 298.2 y 323.3K

Tabla B 5. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 3.

Parámetros Binarios Aij y Bij NRTL								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-21194	-6784.5	569623	0	69.671	21.49	-1755.3
2	8024.8	0	-2211	422564	-26.09	0	5.0861	-1309.8
3	5063.4	-6848.3	0	-6449.1	-11.679	26.856	0	24.254
4	24532	73686	-1725.5	0	-65.851	-216.08	5.0242	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j		1	2	3	4			
1		1	0.2072	0.1994	0.196			
2		0.2072	1	0.1995	0.2003			
3		0.1994	0.1995	1	0.203			
4		0.196	0.2003	0.203	1			
Parámetros Binarios Aij y Bij NRTL-RS								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	2793.7	851.04	-1790.6	0	-9.5454	-2.3764	7.7754
2	-28348	0	-112.16	1608.6	93.741	0	-0.0007	-3.0202
3	-78401	1021.6	0	868.6	262.36	-0.2563	0	-1.693
4	35796	-449537	-11752	0	-114.37	1511.7	48.108	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j		1	2	3	4			
1		1	0.2024	0.2021	0.1927			
2		0.2024	1	0.2005	0.1989			
3		0.2021	0.2005	1	0.199			
4		0.1927	0.1989	0.199	1			
Parámetros Binarios Aij y Bij UNIQUAC								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-2294.3	1093.9	595.85	0	-8.1323	2.3338	1.419
2	889.73	0	1796.7	-9449.2	3.328	0	5.902	-32.773
3	-266.54	-2284.2	0	306.76	-0.49	-7.694	0	1.0936
4	-3729.5	3661.4	8190.6	0	-22.591	9.6706	7.7205	0

Tabla B 6. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 3.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	38.000*	30.500*	948.84
2	12.518	10.288	311.61
3	2.5755	2.5881	58.390
4	0.9200	1.4000	18.020

* - Valores promedio estimados usando datos de otros aceites.

Solo se muestran los mejores resultados para NRTL (Molar) y NRTL-RS (Másica).

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo UNIQUAC y la función objetivo error al cuadrado en la fracción másica.

Sistema 4: Aceite de Algodón(1) + Ác. Linoléico(2) + Etanol(3) + Agua(4) @ 298.2K

Tabla B 7. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 4.

Ajuste en la Fracción Molar				Ajuste en la Fracción Másica				
Parámetros Binarios Aij NRTL								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	1624.7	-60.863	2503	0	-681.73	3159.3	5497.5
2	-35.358	0	1834.5	260.22	870.85	0	1055.8	6075.4
3	1352.3	677.55	0	847.89	1688.3	181.98	0	1047.5
4	3110	1257	4395.7	0	4216.6	2454.6	5657.1	0
Factor de no aleatoriedad α								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.1709	0.1968	0.1932	1	0.1703	0.1983	0.1954
2	0.1709	1	0.1803	0.2187	0.1703	1	0.1829	0.1939
3	0.1968	0.1803	1	0.1967	0.1983	0.1829	1	0.1938
4	0.1932	0.2187	0.1967	1	0.1954	0.1939	0.1938	1
Parámetros Binarios Aij NRTL-RS								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	4141.3	275.58	1264.1				
2	6782.7	0	308.53	841.18				
3	-923.27	4697.6	0	1481.4				
4	-3081.2	2700.3	2276.2	0				
Factor de no aleatoriedad α								
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.1901	0.2281	0.2044				
2	0.1901	1	0.1911	0.2491				
3	0.2281	0.1911	1	0.2034				
4	0.2044	0.2491	0.2034	1				
Parámetros Binarios Uij UNIQUAC								
i\j	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	422.21	593.81	23401	0	-351.9	495.66	1030.7
2	-183.08	0	11813	2048	5513.8	0	1048.1	714.67
3	-164.17	-38.639	0	621.33	-111.06	-249.03	0	297159
4	5966.2	-246.47	22498	0	46.232	95.479	347445	0

Tabla B 8. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 4.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	38.201	35.955	940.03
2	12.518	10.288	311.61
3	2.5755	2.5881	58.390
4	0.9200	1.4000	18.020

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo NRTL-RS y la función objetivo error al cuadrado en la fracción molar.

Sistema 5: Aceite de Maíz (1) + Acido Oleico (2) + Etanol (3) + Agua (4) @ 298.15K

Tabla B 9. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 5.

	Ajuste en la Fracción Molar				Ajuste en la Fracción Másica			
	Parámetros Binarios Aij NRTL							
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-1163.1	-503.66	22552				
2	558.17	0	-987.67	-228.77				
3	1844.7	963.05	0	1101.5				
4	31794	7119.8	-461.69	0				
	Factor de no aleatoriedad α							
	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.2007	0.1997	0.3221				
2	0.2007	1	0.1993	0.2003				
3	0.1997	0.1993	1	0.1974				
4	0.3221	0.2003	0.1974	1				
	Parámetros Binarios Aij NRTL-RS							
ij	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	-823.47	353.87	1263	0	-178.58	106.23	655.49
2	18069	0	-400.09	250.58	-399.63	0	-127.34	578.36
3	-1552	2071.3	0	822.11	341.36	890.91	0	244.75
4	-4098.1	367.42	-1123.5	0	-1463.3	3443	1670.9	0
	Factor de no aleatoriedad α							
ij	1	2	3	4	1	2	3	4
1	1	0.0336	0.2427	0.2393	1	0.1886	0.1682	0.2229
2	0.0336	1	0.1672	1.4154	0.1886	1	0.2018	0.2146
3	0.2427	0.1672	1	0.1937	0.1682	0.2018	1	0.2132
4	0.2393	1.4154	0.1937	1	0.2229	0.2146	0.2132	1
	Parámetros Binarios Uij UNIQUAC							
ij	1	2	3	4	1	2	3	4
1	0	224.07	319.69	94.389	0	304.98	300.34	715.09
2	-219.05	0	361.44	1836.1	-233.67	0	-148.12	324.98
3	-87.607	-285.51	0	-134.85	-60.932	136.74	0	492.3
4	3931.2	791.89	4283.5	0	-87.297	-45.253	-243.2	0

Tabla B 10. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 5.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	38.415	31.130	946.78
2	12.576	10.352	315.60
3	2.5755	2.5881	58.390
4	0.9200	1.4000	18.020

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo NRTL y la función objetivo error al cuadrado en la fracción másica.

Sistema 6: A.de Palma(1)+A. Palmítico(2)+A. Oleico(3)+Etanol(4)+Agua(5) @ 318.2K

Tabla B 11. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 6.

Ajuste en la Fracción Molar					Ajuste en la Fracción Másica					
Parámetros Binarios Aij NRTL										
i\j	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	1717.7	1261.2	-321.01	3418.2	0	1705.6	-1290.6	62498	-348.52
2	-254.99	0	0	175.15	-347.21	-35.591	0	0	-1163.6	42.02
3	-124.63	0	0	965.85	144.75	673.76	0	0	967.16	102540
4	1930.4	1399.4	1148.3	0	2614.7	3151.6	2849.7	-241.59	0	4869.4
5	5238.7	1530.5	433.86	-640.85	0	3056.6	34349	3106	1332.4	0
Factor de no aleatoriedad α										
i\j	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	1	0.2309	0.1912	0.1953	0.1957	1	0.1958	0.1534	0.2227	0.2273
2	0.2309	1	0.2	0.1775	0.2083	0.1958	1	0.2	0.1968	0.8922
3	0.1912	0.2	1	0.1786	0.1712	0.1534	0.2	1	0.093	0.1375
4	0.1953	0.1775	0.1786	1	0.1985	0.2227	0.1968	0.093	1	0.2033
5	0.1957	0.2083	0.1712	0.1985	1	0.2273	0.8922	0.1375	0.2033	1
Parámetros Binarios Aij NRTL-RS										
i\j	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	-819.09	-551.61	224.21	1947.3	0	-1008.2	508.85	95.607	-1764.5
2	-24.318	0	0	-333.8	311.07	-1307.6	0	0	-256.83	-1804.5
3	41905	0	0	-225.13	89.33	-700.29	0	0	-149.41	-1404.2
4	-1547.9	2835.5	2751.2	0	1520.5	-230.09	-180.54	1529.7	0	-1926.5
5	-5551.5	281.95	3332.7	-1727.1	0	744.28	3794.1	-531.96	-367.69	0
Factor de no aleatoriedad α										
i\j	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	1	0.1715	0.1952	0.2029	0.2002	1	0.1647	0.2305	0.3325	0.2362
2	0.1715	1	0.2	0.2067	0.2402	0.1647	1	0.2	0.1633	0.3326
3	0.1952	0.2	1	0.203	0.1546	0.2305	0.2	1	0.2024	0.1862
4	0.2029	0.2067	0.203	1	0.1993	0.3325	0.1633	0.2024	1	0.2001
5	0.2002	0.2402	0.1546	0.1993	1	0.2362	0.3326	0.1862	0.2001	1
Parámetros Binarios Uij UNIQUAC										
i\j	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	0	28.638	86.747	438.89	824.8	0	78.897	-13.091	264.49	81.018
2	12.418	0	0	487.54	210.82	-112.16	0	0	-175.87	-398.7
3	1102.3	0	0	72148	-93.765	-49.106	0	0	-30.704	-132.9
4	-136.61	-123.39	204.31	0	227.41	-61.753	131.2	-21.134	0	-202.18
5	36382	25.61	13144	37028	0	154.64	2288.7	2793.1	-78.422	0

Tabla B 12. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 6.

Componente	r_i	q_i	V^0_i
1	37.460	30.430	952.56
2	11.615	8.6361	300.61
3	12.589	10.361	315.60
4	2.5755	2.5881	58.390
5	0.9200	1.4000	18.020

Sistema 7: Glicerol (1) + Metanol (2) + Metil-Linoleato (3) @ 298.2, 308.2 y 318.2K

Tabla B 13. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 7.

Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij NRTL									
Ajuste en la Fracción Molar									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	3.4266	8.0212	0	159.64	361.66	0	-27.361	-62.064
2	0.6848	0	-2.7318	30.361	0	-121.74	-4.6964	0	21.659
3	3.5815	5.1193	0	159.94	235.28	0	-26.921	-40.369	0
Ajuste en la Fracción Másica									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	0.454	-5.9069	0	19.91	-257.78	0	-3.7532	47.306
2	-5.4057	0	0.5847	-240.64	0	26.385	42.652	0	-3.6265
3	8.4794	-0.8785	0	377.51	-39.329	0	-65.006	6.6222	0
Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij NRTL-RS									
Ajuste en la Fracción Molar									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	8.8359	20.625	0	392.65	916.27	0	-68.359	-160.19
2	-11.254	0	-279.05	-500.61	0	-12447	87.449	0	2187.2
3	-4.1959	3096.2	0	-185.84	-67.433	0	33.98	10.131	0
Ajuste en la Fracción Másica									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	2.2628	14.47	0	100.82	644.76	0	-17.543	-112.13
2	-4.4961	0	1.8134	-200.64	0	80.2	35.09	0	-14.101
3	3.8285	-0.143	0	170.06	-6.2992	0	-28.775	1.227	0
Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij UNIQUAC									
Ajuste en la Fracción Másica									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	3.1793	2.3641	0	-141.37	-105.15	0	24.528	18.187
2	-0.8018	0	-0.4411	35.734	0	19.638	-6.4391	0	-3.4051
3	0.0326	56.117	0	-1.5073	-2489.8	0	0.0258	432.52	0

Tabla B 14. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 7.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	3.3856	3.0600	73.030
2	1.4311	1.4320	40.460
3	13.101	10.784	334.63

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo UNIQUAC y la función objetivo error al cuadrado en la fracción molar.

Sistema 8: Glicerol (1) + Etanol (2) + Diesel de algodón (3) @ 293.15, 315.15 y 333.15K

Tabla B 15. Resultados del ajuste de parámetros del Sistema 8.

Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij NRTL									
Ajuste en la Fracción Molar									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	5.4535	3.1338	0	243.32	138.49	0	-42.117	-23.673
2	-3.4787	0	8.7539	-153.94	0	391.47	26.999	0	-67.649
3	-0.4281	-1.8717	0	-18.151	-82.958	0	4.0511	14.845	0
Ajuste en la Fracción Másica									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	2.1852	0.6092	0	97.398	27.432	0	-17.096	-4.6943
2	-1.8792	0	68799	-82.731	0	-1426.6	14.734	0	210.3
3	-0.36	-0.2262	0	-16.428	-9.9057	0	3.7909	1.9266	0
Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij NRTL-RS									
Ajuste en la Fracción Molar									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	8.1189	1014269	0	359.59	-22770	0	-61.56	3397.7
2	-1.3427	0	5.2802	-50.774	0	235.95	9.2588	0	-42.076
3	4.0249	-5.4356	0	184.05	-241.41	0	-30.443	43.247	0
Parámetros Binarios Aij, Bij y Cij UNIQUAC									
Ajuste en la Fracción Molar									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	30.886	0.207	0	-1381.6	-8.4141	0	238.76	1.5625
2	-1.806	0	0.5701	67.971	0	-25.463	-12.741	0	4.5174
3	-0.2544	-0.9403	0	9.4435	41.518	0	-2.2062	-7.5808	0
Ajuste en la Fracción Másica									
i\j	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0	1.0479	0.0748	0	-47.196	-3.3665	0	8.2215	0.7032
2	-0.8282	0	0.1582	37.555	0	-7.1407	-6.5699	0	1.3059
3	-0.0739	-0.1137	0	3.3199	5.1606	0	-1.1033	-1.1727	0

Tabla B 16. Lista de parámetros no ajustables usados en los cálculos del Sistema 8.

Componente	r_i	q_i	V_i^0
1	3.3856	3.0600	73.030
2	2.5755	2.5881	58.390
3	13.101*	10.784*	334.63*

* - Los parámetros usados son los de metil linoleato.

No se obtuvieron resultados al hacer el ajuste usando el modelo NRTL-RS y la función objetivo error al cuadrado en la fracción másica.

APÉNDICE C

Capturas de pantalla de GITA-simuLLE

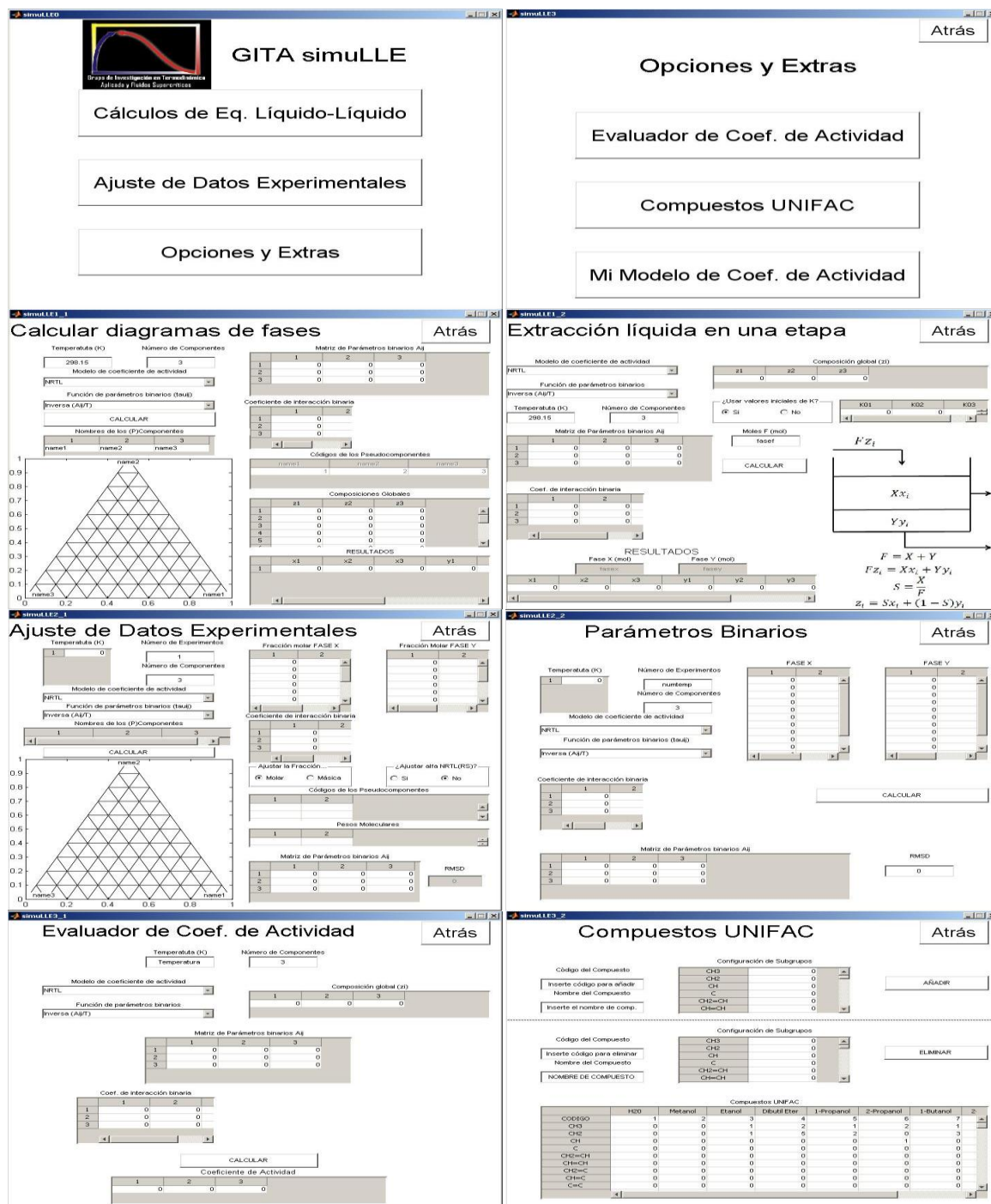


Figura C 1. Algunas capturas de pantalla del programa GITA-simuLLE.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Abrams, D., & Prausnitz, J., Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.*, 21 (1975) 116-128.
- [2] Baslev, K., & Abildskov, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2001) 2047-2057.
- [3] Chapra, S. C., & Canale, R. P., *Numerical methods for engineers: with software and programming applications*. McGraw-Hill (2002).
- [4] Colciencias. (s.f.), GrupLAC - Plataforma ScienTI. Recuperado el 04 de Noviembre de 2010, de <http://201.234.78.173:8080/gruplac/jsp/visualiza/visualizagr.jsp?nro=00000000002854>
- [5] Egner, K., Gaube, J., & Pfennig, A., GEQUAC, an excess Gibbs energy model describing associating and nonassociating liquid mixtures by a new model concept for functional groups. *Fluid Phase Equilibria* 158-160(1) (1999) 381-389.
- [6] Fedepalma. (s.f.), Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. Recuperado el 06 de Noviembre de 2010, de http://www.fedepalma.org/eco_estructura.shtm
- [7] Fox, J. (s.f.), The Comprehensive R Archive Network. Recuperado el 12 de Noviembre de 2010, de <http://cran.r-project.org/doc/contrib/Fox-Companion/appendix-nonlinear-regression.pdf>
- [8] Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M., Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 21 (1975) 1086-1099.
- [9] Fredenslund, A., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2352-2355.
- [10] Ghanadzadeh, H., Ghanadzadeh, A., & Bahrpaima, Kh., Measurement and prediction of tie-line data for mixtures of (water + 1-propanol + diisopropyl ether): LLE diagrams as a function of temperature. *Fluid Phase Equilibria*, 277(2) (2009) 126-130.
- [11] Goncalves, C. B., Batista, E., & Meirelles, A. J. A., Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 416-420.

- [12] Goncalves, C. B., & Meirelles, A. J. A., Liquid-liquid equilibrium data for the system palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 221 (2004) 139-150.
- [13] Lee, M., Lo, Y., & Lin, H., Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. *Fluid Phase Equilibria*, 299 (2010) 180-190.
- [14] Mathews, J. H., & Fink, K. D., *Numerical Methods Using MATLAB*. New Jersey: Prentice-Hall (2004).
- [15] Meirelles, A. J. A., et al., Equilibrium data for systems composed by cottonseed oil + commercial linoleic acid + ethanol + water + tocopherols at 298.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 238 (2005) 193-203.
- [16] Meirelles, A. J. A., et al., Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. *Fluid Phase Equilibria*, 261 (2007) 122-128.
- [17] Meirelles, A. J. A., et al., Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 299 (2010) 141-147.
- [18] Mesquita, F. M. R., et al., Liquid-liquid equilibria of systems containing cottonseed biodiesel + glycerol + ethanol at 293.15, 313.15 and 333.15K. *Fluid Phase Equilibria*, 318 (2012) 51-55.
- [19] Michelsen, M. L., Speeding up the two-phase PT-flash, with applications for calculation of miscible displacement. *Fluid Phase Equilibria*, 143 (1998) 1-12.
- [20] Park, S., Hwang, I., & Kwak, H., Binary Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) for Dibutyl Ether (DBE) + Water from (288.15 to 318.15) K and Ternary LLE for Systems of DBE + C1 ~ C4 Alcohols + Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 53(9) (2008) 2089-2094.
- [21] Peng, C., Chan, M. N., & Chan, C. K., *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 4495-4501.
- [22] Prausnitz, J. M., *Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*. Prentice Hall (1980).
- [23] Prausnitz, J., Lichtenthaler, R. N., & Gomes, E., *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*. Madrid: Prentice Hall (2000).

- [24] Rackett, H. G., Equation of state for saturated liquids. *J Chem. Eng. Data*, 15 (1970) 514-517.
- [25] Rao, S. S., *Engineering optimization: theory and practice*. John Wiley and Sons (2009).
- [26] Reklaitis, G., *Introduction to Material and Energy Balances*. New York: Wiley (1983).
- [27] Renon, H., & Prausnitz, J. M., Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14 (1968) 135-144.
- [28] Rílvia, S. S., Santos, G. R., Aznara, M., UNIQUAC correlation of liquid-liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT-PCM approach. *Fluid Phase Equilibria*, 278 (2009) 54-61.
- [29] Ruckenstein, E., & Shulgin, I., An Improved Local Composition Expression and Its Implication for Phase Equilibrium Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 7877-7880.
- [30] Sahoo, R. K., Banerjee, T., Ahmadb, S. A., & Khanna, A., Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic. *Fluid Phase Equilibria*, 239 (2005) 107-119.
- [31] Simoni, L., Lin, Y., Brennecke, J., & Stadtherr, M., Reliable computation of binary parameters in activity coefficient. *Fluid Phase Equilibria*, 255 (2007) 138-146.
- [32] Smith, J., van Ness, H., & Abbott, M., *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Mexico: McGraw-Hill (1996).
- [33] Spencer, C. F., & Danner, R. P., Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1972) 236-241.
- [34] Stragevitch, L., & d'Avila, S. G., Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Braz. J. Chem. Eng.* 14 (1997) 41-52.
- [35] Whitson, C. H., & Michelsen, M. L., The Negative Flash. *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) 51-71.
- [36] Wilson, G. M., Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *Journal Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 127-130.
- [37] Wittig, R., Lohmann, J., & Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(1) (2003) 183-188.