



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Equilibrio de fases para sistemas electrolíticos con mezclas de solventes e iones**

## **Phase equilibria in electrolytic systems with mixture of solvents and ions**

**Harold Norbey Ibarra Taquez**

Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
2011



# **Equilibrio de fases para sistemas electrolíticos con mezclas de solventes e iones**

## **Phase equilibria in electrolytic systems with mixture of solvents and ions**

**Harold Norbey Ibarra Taquez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería Química**

Director:

Ing. Químico, M. Sc., Ph. D. Miguel Ángel Gómez García

Codirector:

Ing. Químico, M. Sc., Ph. D. Javier Fontalvo Alzate

Línea de Investigación en Intensificación de Procesos  
Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías  
G.I.A.N.T.

Facultad de Ingeniería y Arquitectura  
Departamento de Ingeniería Química  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Manizales  
2011



*A las esperanzas del pasado que permitieron este futuro mientras muchas cosas se desvanecían. A la paciencia y alegría de ella que salvaron a la familia y libraron grandes batallas. Al ángel de siempre.*



## **Agradecimientos**

Agradezco a Dios por sus bendiciones y las buenas oportunidades que me ha regalado. A mi mamá, Mirian Taquez, que no dejó ni un día de llamarme y acompañarme sin importar donde esté. A mi papá Alex Ibarra por el ejemplo de trabajo y a mis hermanos.

Un agradecimiento especial al profesor Miguel Ángel Gómez por la fe en el trabajo, su apoyo y sus múltiples revisiones realizadas. También al profesor Javier Fontalvo por el enfoque sugerido de la tesis y su visión crítica. A personas como Wilmar y Oscar Johnny cuyas charlas siempre permiten construir mejores investigadores. A las personas con que compartí el tinto cotidiano: Victor, Fredy, Adrián y Sebastián. Ellos junto a Benjamín, hicieron parte de discusiones que ocasionaban en muchos casos salir de estancamientos teóricos. A Clavijo por el optimismo. Finalmente, quiero agradecer a Industrias básicas de Caldas por su apoyo económico en la investigación



## Resumen

Esta Tesis de Maestría en Ingeniería Química se enfoca de forma especial en el desarrollo de herramientas para el diseño de un proceso intensificado, de cristalización reactiva, para la producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Para tal fin se abordan diferentes alternativas para el cálculo de diferentes equilibrios de fases involucrados en ese sistema electrolítico reactivo. Se desarrollaron herramientas de cálculo en el software MatLab® para la predicción de equilibrios sólido-líquido, vapor-líquido, y sólido-líquido-vapor en condiciones que involucran mezclas de iones y/o de solventes. Se implementaron los modelos UNIQUAC extendido y LIQUAC. Para mejorar el desempeño de esos modelos, se formulan dos propuestas en esta Tesis denominadas HIQUAC y LIQUAC modificado. Los nuevos modelos presentan menores porcentajes promedio de error en el cálculo de las solubilidades del  $KCl$  y del  $K_2SO_4$  en mezclas etanol-agua. Adicionalmente, el modelo LIQUAC modificado presenta una capacidad destacada para la predicción de las solubilidades de sales en medios ácidos. Con las nuevas propuestas también fue posible calcular equilibrios líquido-vapor de  $HCl$ -agua y  $HCl$ -etanol-agua utilizando datos experimentales propios y reportados en la literatura.

**Palabras clave:** Equilibrio de fases con solventes, electrolitos, modelos de actividad, ácido clorhídrico, sulfato de potasio.

## Abstract

This M. Sc. thesis in Chemical Engineering is focused specifically in the development of tools for the design of an intensified process, of reactive crystallization, for the simultaneous production of hydrochloric acid and potassium sulfate. Thus, several possibilities for the phase equilibrium calculation for electrolyte reactive systems were analyzed. They were implemented in the MatLab® software. They include the prediction of solid-liquid, vapor-liquid and Solid-Liquid-Vapor equilibrium in mixtures of ions and/or solvents. The UNIQUAC extended and the LIQUAC models were the base models. In order to improve their performances, two new methods were proposed in this Thesis: the HIQUAC and the modified LIQUAC methods. These new methods improve the prediction of the solubility of  $KCl$  and  $K_2SO_4$  in the ethanol-water mixture. The vapor-liquid equilibrium for the water-HCl and HCl-ethanol-water systems were determined *vis à vis* its importance for the studied process. For that, original experimental data and reported data are used for the calculation of the HCl-water-ethanol system.

**Keywords:** Phase equilibrium with solvents, electrolyte, activity model, hydrochloric acid, potassium sulfate.

# Contenido

<b>Resumen</b> .....	IX
<b>Contenido</b> .....	XI
<b>Lista de símbolos y abreviaturas</b> .....	XV
<b>1.Introducción: Importancia y Teoría preliminar de los modelos electrolíticos</b> .....	1
Resumen.....	2
1.1 Introducción:¿Por qué es necesario predecir el comportamiento de sistemas electrolíticos? .....	3
1.2 Modelos termodinámicos para electrolitos .....	4
1.3 Tipos de interacciones en las soluciones electrolíticas .....	5
1.4 Conclusiones.....	10
1.5 Objetivos, Alcances, y contenido de esta tesis .....	10
<b>2.Modelos de actividad de sistemas electrolíticos</b> .....	13
Resumen.....	14
2.1 Introducción .....	15
2.2 Potencial químico y coeficientes de actividad para sistemas electrolíticos...15	
2.3 Modelos termodinámicos para el cálculo de coeficientes de actividad. Descripción. ....	18
2.4 Resultados .....	23
2.5 Conclusiones.....	26
<b>3.Equilibrio Sólido-Líquido en sistemas electrolíticos</b> .....	27
Resumen.....	28
3.1 Introducción .....	29
3.2 ESL en sistemas acuosos.....	29
3.3 ESL en una mezcla de solventes .....	35
3.4 Propuesta de este trabajo: Modelo HIQUAC y LIQUAC mod.....	41
3.5 Conclusiones.....	49
<b>4.Equilibrios Sólido-Líquido-Vapor con electrolitos y Líquido-Vapor de electrolitos volátiles</b> .....	51
Resumen.....	52

4.1	Introducción.....	53
4.2	Equilibrio Sólido-Líquido-Vapor (ESLV) en sistemas con electrolitos no volátiles.....	53
4.3	Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles .....	57
4.4	Conclusiones .....	67
<b>5.</b>	<b>Conclusiones generales y Perspectivas.....</b>	<b>69</b>
<b>Anexo A:</b>	<b>¿Cómo calcular diferentes equilibrios de fases para sistemas electrolíticos acuosos? .....</b>	<b>71</b>
<b>6.</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>77</b>

## Lista de figuras

	<i>Pag.</i>
<b>Figura 1-1:</b> Evolución en el tiempo de los modelos de electrolitos. Comparación de los coeficientes de actividad media de <i>KOH</i> a 25 °C	8
<b>Figura 2-1:</b> Coeficientes de actividad medios para ácidos y actividad del agua para sales y ácidos a 298.15 K en agua	24
<b>Figura 2-2:</b> Coeficientes de actividad medios y coeficientes osmóticos de diversas sales a 298.15 K en agua	24
<b>Figura 2-3:</b> Presiones y temperaturas de saturación para los sistemas <i>NaCl-H<sub>2</sub>O</i> y <i>KCl-H<sub>2</sub>O</i> en función de la molalidad a 60°C y 1 atm respectivamente	25
<b>Figura 2-4:</b> Descenso en el punto de congelación del agua con la variación de la a concentración del electrolito.	26
<b>Figura 3-1:</b> Solubilidades de varias sales a distintas temperaturas.	32
<b>Figura 3-2:</b> Solubilidad del <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O</i> y del <i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> en agua a diferentes temperaturas	33
<b>Figura 3-3:</b> Solubilidad de <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> y <i>KCl</i> en soluciones acuosas con iones comunes	34
<b>Figura 3-4:</b> Esquema de equilibrio entre sistemas electrolíticos y el sólido precipitado en diferentes tipos de solventes a iguales T y P	37
<b>Figura 3-5:</b> Solubilidades de <i>NaCl</i> y <i>KCl</i> en una mezcla de metanol-agua	40
<b>Figura 3-6:</b> Solubilidad de <i>KCl</i> y <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> en soluciones acuosos a diferentes temperaturas	44
<b>Figura 3-7:</b> Variación de la solubilidad de <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> en una mezcla etanol-agua a tres diferentes temperaturas	45
<b>Figura 3-8:</b> Variación de la solubilidad de <i>KCl</i> en una mezcla de etanol-agua a cuatro diferentes temperaturas	46
<b>Figura 3-9:</b> Solubilidad para el sistema <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KCl</i> en medio acuoso	47
<b>Figura 3-10:</b> Cambio de la solubilidad de <i>KCl</i> en presencia de ácido clorhídrico	48
<b>Figura 3-11:</b> Cambio de la solubilidad de <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> en presencia de ácido sulfúrico	48
<b>Figura 4-1:</b> Esquema del equilibrio sólido-líquido-vapor para sistemas electrolíticos	53
<b>Figura 4-2:</b> a). ESLV del sistema <i>KCl</i> -etanol-agua a 0.93326 bar. b).ESLV del sistema <i>NaCl</i> -etanol-agua a 1.0056 bar	55
<b>Figura 4-3:</b> ESLV del sistema <i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> -etanol-agua a 0.93326 bar	56
<b>Figura 4-4:</b> Representación esquemática propuesta por Prausnitz et al. (2000) del equilibrio líquido vapor para sistemas volátiles	57
<b>Figura 4-5:</b> Presiones en ELV del sistema <i>HCl</i> -agua a diferentes temperaturas	61
<b>Figura 4-6:</b> Esquema del montaje experimental para el estudio del equilibrio líquido vapor del sistema <i>HCl</i> -agua-etanol	62
<b>Figura 4-7:</b> Curvas de residuo y azeótropos predichos por el modelo UNIQUAC ext y por el modelo HIQUAC	66
<b>Figura A-1:</b> Esquema representativo del fenómeno osmótico.	74

## Lista de tablas

	<i>Pag.</i>
<b>Tabla 3-1:</b> Propiedades termodinámicas estándar de formación para iones en solución acuosa ideal a 1 molal	31
<b>Tabla 3-2:</b> Propiedades termodinámicas estándar de formación de distintas sales	32
<b>Tabla 3-3:</b> Puntos peritéticos para el sistema acuoso $KCl-K_2SO_4$ calculados por el modelo UNIQUAC ext. a 25°C y 50°C. Datos experimentales tomados de Seidell (1940)	35
<b>Tabla 3-4:</b> Numero de datos, rango de temperaturas y referencias de los datos tomados para el ajuste de ESL	42
<b>Tabla 3-5:</b> Grupo de parámetros de interacción ion-solvente e ion-ion ajustados para cada modelo	43
<b>Tabla 3-6:</b> AARD de los modelos para cada grupo de Equilibrios ajustados	44
<b>Tabla 4-1:</b> Grupo de parámetros ajustados para cada modelo del ELV $HCl$ -agua	60
<b>Tabla 4-2:</b> Parámetros ajustados para la constante de Henry	60
<b>Tabla 4-3:</b> Porcentajes promedio de error relativo para cada modelo del ELV $HCl$ -agua	60
<b>Tabla 4-4:</b> Datos experimentales del ELV $HCl$ -agua-etanol para cada curva de residuo a 585 <i>mm de Hg</i>	63
<b>Tabla 4-5:</b> Interacciones etanol- $H^+$ para los modelos UNIQUAC ext. y HIQUAC y sus porcentajes de error relativo con los datos experimentales	64
<b>Tabla 4-6:</b> Temperaturas de ebullición de etanol y agua a 585 <i>mm de Hg</i> . Azeótropos predichos por los modelos propuestos y por modelos especiales para cada sistema	64

## Lista de símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$A, b$	Parámetros de Debye-Hückel	$kg^{1/2} mol^{-1/2}$
$a_{ik}^L, b_{ik}^L, c_{ik}^L$	Parámetros de interacción LIQUAC	
$a_{ij}$	Parámetro de interacción HIQUAC	$K$
$a$	Actividad de la especie	
$C_p$	Capacidad calorífica molar	$J mol^{-1} K^{-1}$
$d$	Densidad molar	$kmol m^{-3}$
$f$	Fugacidad	$bar$
$F$	Función objetivo	
$G$	Energía libre de Gibbs molar	$J mol^{-1}$
$H$	Entalpía molar	$J mol^{-1}$
$h_1, h_2, h_3, h_4$	Parámetros de la constante de Henry	
$I$	Fuerza iónica	$mol kg^{-1}$
$K$	Constante de disociación	
$M$	Masa molecular	$kg mol^{-1}$
$m$	Molalidad	$mol kg^{-1}$
$M_{v+}, X_{v-}$	Electrolito molecular	
$n$	Numero de moles	$mol$
$P$	Presión	$bar$
$q$	Parámetro de área superficial UNIQUAC de la especie	
$r$	Parámetro de volumen UNIQUAC de la especie	
$R$	Constante de gas ideal	$J mol^{-1} K^{-1}$
$S$	Entropía molar	$J mol^{-1} K^{-1}$
$T$	Temperatura	$K$
$u_{kl}^o, u_{kl}^T$	Parámetros de interacción UNIQUAC ext.	$K$ , adimensional
$\underline{V}$	Volumen molar	$m^3 mol^{-1}$
$v$	Suma de los coeficientes de disociación	

Símbolo	Término	Unidad SI
$v_i$	Coefficiente estequiométrico	
$x$	Composición del líquido ( <i>fracción molar</i> )	
$x'$	Composición del líquido expresada en base libre de sal ( <i>fracción molar libre de sal</i> )	
$y$	Composición de vapor ( <i>fracción molar</i> )	
$z$	Carga del soluto	
$w_q$	Factor de peso	

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
$\gamma$	Coefficiente de actividad	
$\gamma_{\pm}$	Coefficiente de actividad medio	
$\theta_{fus}$	Descenso en el punto de congelamiento	
$\ominus$	Coefficiente de fugacidad	
$\Pi$	Presión osmótica	<i>bar</i>
$\mu$	Potencial químico	<i>J mol<sup>-1</sup></i>
$\phi$	Coefficiente osmótico	
$\omega$	Relación de coeficientes de actividad a dilución infinita del ion en la mezcla	

### Subíndices

Subíndice	Término
<i>a</i>	Anión
<i>c</i>	Catión
<i>i</i>	Componente <i>i</i>
<i>j</i>	Componente <i>j</i>
<i>s</i>	Sal
<i>sol</i>	Solvente
<i>w</i>	Agua
<i>aq</i>	Acuoso
<i>org</i>	Orgánico

### Superíndices

Superíndice	Término
$\nabla$	Base molal

Superíndice	Término
*	Convención asimétrica
<i>C</i>	Combinatorial
<i>R</i>	Residual
<i>LR</i>	Largo rango
<i>MR</i>	Medio rango
<i>SR</i>	Corto rango
<i>sat</i>	Saturación
$\infty$	Dilución infinita
0	Estado de referencia

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>AARD</i>	Promedio relativo absoluto de desviación (Average Absolute Relative Deviation)
<i>ELV</i>	Equilibrio líquido-vapor
<i>ESL</i>	Equilibrio sólido-líquido
<i>ESLV</i>	Equilibrio sólido-líquido-vapor



# **1.Introducción: Importancia y Teoría preliminar de los modelos electrolíticos**

## **Contenido**

<b>Resumen</b> .....	2
<b>1.1 Introducción:¿Por qué es necesario predecir el comportamiento de sistemas electrolíticos?</b> .....	3
<b>1.2 Modelos termodinámicos para electrolitos</b> .....	4
<b>1.3 Tipos de interacciones en las soluciones electrolíticas</b> .....	5
1.3.1 Interacciones de corto rango.....	6
1.3.2 Interacciones de corto y medio rango .....	6
<b>1.4 Conclusiones</b> .....	10
<b>1.5 Objetivos, alcances, y contenido de esta tesis</b> .....	10

## Resumen

**E**n este capítulo se describe la importancia de la termodinámica de electrolitos y de sus equilibrios de fases en diferentes campos de la Ingeniería Química. Se analizan las interacciones involucradas en el modelamiento de los sistemas electrolíticos y las distintas propuestas de modelos reportadas en la literatura. Finalmente, se definen los objetivos, alcances y contenido de la tesis.

## 1.1 Introducción: ¿Por qué es necesario predecir el comportamiento de sistemas electrolíticos?

Un requisito importante para el diseño y optimización de unidades de operación o plantas industriales en el área química, farmacéutica, petroquímica, ambiental, de alimentos y producción de energía es el conocimiento adecuado de las propiedades termofísicas para los componentes puros y de sus mezclas (Gmehling, 2009). De estas últimas, las mezclas conformadas por sales inorgánicas y/u orgánicas en diversos solventes han ocupado un lugar importante en aplicaciones de la industria química. Entre ellos, es posible citar varios casos de especial interés:

- Un primer caso corresponde a la producción de fertilizantes químicos cuya producción entre 2002 y 2007 alcanzó un promedio de 165.3 millones de toneladas de nutrientes como nitrógeno, fósforo, y potasio (IFADATA, 2009). Su procesamiento incluye etapas de cristalización fraccional en las que se aprovechan las diferencias en las solubilidades de las sales con la temperatura y relaciones de solventes para obtener productos de gran pureza. Estos métodos de síntesis usan varios tipos de equilibrios sólido-líquido y su diseño se puede hacer teniendo en cuenta diagramas de fases como lo propusieron por ejemplo Fitch (1970) y Dey & Ng (1995).
- Otro caso está relacionado con los métodos de diseño de cristalización por '*drowning-out*' usados en productos farmacéuticos que utilizan equilibrios sólido-líquido y líquido-líquido (Berry et al., 1997).
- En los procesos químicos industriales se necesita establecer las condiciones adecuadas para que, en el transcurso de la operación de un equipo al que entran sustancias iónicas, no exista formación de fases. Por ejemplo, se busca saber en qué condiciones no se tienen precipitaciones ni cristalizaciones, para evitar capas de sal recubriendo las superficies de rehervidores, intercambiadores de calor, tuberías de transporte de petróleo o unidades de ósmosis inversa (Thomsen, 1997) y generen posteriormente problemas de desempeño.
- El tratamiento de aguas residuales y efluentes gaseosos en ciertos casos involucran procesos con mezclas electrolíticas. En corrientes con fosfatos, metales pesados, y otros contaminantes iónicos se debe determinar las condiciones en las cuales estas sustancias precipitan. Para remover dióxido de azufre de algún efluente gaseoso con la producción de gypsum se necesita predecir el comportamiento de algunas mezclas electrolíticas (Thomsen, 1997).
- Modelos termodinámicos para electrolitos se utilizan incluso dentro de labores de control de temperatura y humedad en edificaciones residenciales o comerciales a través de las sales de Litio. En la actualidad estas sales se presentan como una gran alternativa de absorbentes regenerables en enfriamientos evaporativos y sistemas de secado. Con este objetivo se estudian principalmente los equilibrios líquido-vapor de sistemas binarios y ternarios conteniendo  $LiCl$  y  $ZnCl_2$  (Kolar et al., 2005).
- Los equilibrios de fases en sistemas electrolíticos también se utilizan como soporte para diseño y simulaciones de cristalizaciones reactivas, destilaciones azeotrópicas o extractivas, y extracciones líquido-líquido (Pinho & Macedo, 1996). La destilación

extractiva mediante el uso de una sal disuelta como agente de separación, en lugar de un líquido disolvente, es una operación unitaria relativamente poco estudiada (Llano-Restrepo & Aguilar-Arias 2003). Este tipo de efecto se puede aplicar a ciertos sistemas (e.g,  $\text{CaCl}_2$ , etanol y agua) con un alto impacto. En algunos casos, una concentración relativamente pequeña de sal es capaz de aumentar considerablemente la volatilidad relativa de la sustancia más volátil a destilar. La destilación extractiva, se utiliza industrialmente para la producción de etanol anhídrido a través del proceso HIAG (proceso de destilación extractiva que utiliza una mezcla de acetatos de potasio y sodio como agente de separación (Vásquez et al., 2006)) cuyas bases fueron patentadas por Adolf Gorhan en el periodo de 1932-1934.

Los ejemplos citados son solo algunos de los motivos que justifican el estudio de la termodinámica de los sistemas electrolíticos.

A continuación se presentan y analizan los principales modelos disponibles en la literatura para predecir el comportamiento termodinámico de equilibrio para sistemas electrolíticos.

## 1.2 Modelos termodinámicos para electrolitos

Los modelos teóricos e ingenieriles para el cálculo de las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas han avanzado significativamente desde 1985. A comienzos del siglo XX las predicciones solo se podían extender a soluciones diluidas y con un solo solvente. En la actualidad se pueden calcular propiedades de un solo electrolito o una mezcla en solución sobre un amplio rango de temperaturas y composiciones. Se pueden incluir además los efectos de varias sustancias no electrolíticas, solventes y componentes supercríticos como se han hecho en estudios de sistemas geológicos, plantas de energía y en tecnologías de reacciones supercríticas (Anderko et al., 2002)

Los modelos más adecuados para los cálculos ingenieriles, son generalmente, los que utilizan solo un número limitado de datos experimentales para calcular equilibrios de fases de sistemas multicomponentes. Las mediciones experimentales del equilibrio de fases, tanto para sustancias electrolíticas y no electrolíticas, en función de la temperatura, presión y composición, tardan un gran tiempo para mezclas multicomponentes, por lo que el ajuste del modelo se limita generalmente a escasos datos experimentales dentro de las posibles condiciones. Por ejemplo, para determinar el equilibrio líquido vapor en un sistema de diez componentes con variaciones de 10% molar a presión atmosférica, se podría requerir 37 años (Novak & Matous, 1987). Otros requerimientos deseables para un modelo de soluciones electrolíticas (Osorio & Giraldo, 2007) son:

- 1) Representar adecuadamente la energía libre en exceso de la mezcla, esto es, permitir un cálculo preciso de los coeficientes de actividad de todas y cada una de las especies presentes en la solución;
- 2) Ser lo suficientemente robusto como para ser empleado en la mayor región posible del campo concentracional de la mezcla, sin pérdida significativa de precisión;
- 3) Estar de acuerdo con los comportamientos asintóticos de la solución matemática previamente establecidos, así como con los comportamientos límites del sistema físico;
- 4) Ser autoconsistente y contener en la medida de lo posible y de lo práctico, tanto un soporte teórico riguroso como un sentido físico realista en la modelación conceptual;

- 5) Ser computacionalmente fácil de resolver;
- 6) Mostrarse adecuado para simular fenómenos fisicoquímicos susceptibles de ocurrir en el sistema a las condiciones externas (T y P) como equilibrios de fase y reacciones químicas.

Una característica fundamental que deben cumplir los modelos termodinámicos de sustancias electrolíticas, a diferencia de los modelos para sustancias no electrolíticas, radica en la restricción de electroneutralidad de la solución. La concentración, por ejemplo, para un sistema compuesto por dos iones en agua no puede ser escogida independientemente, solo se especifica una composición de las tres para establecer su estado a una temperatura y presión determinada (Thomsen, 2009).

A continuación se describen los diferentes tipos de interacciones para sustancias electrolíticas y los modelos termodinámicos disponibles en la literatura que cuantifican esas interacciones. Una apropiada selección del modelo (Modelo ge, ecuación de estado, reglas de mezclado, etc.) y la buena aproximación de los parámetros, permitirá predecir correctamente los equilibrios de fases de los sistemas electrolíticos (Kiepe et al., 2006).

La revisión de los modelos se realiza para encontrar la herramienta adecuada que permita calcular equilibrios de distinto tipo (Líquido-Vapor, Sólido-Líquido, Sólido-Líquido-Vapor) relacionados con la producción simultánea de sulfato de potasio y ácido clorhídrico. El proceso es de interés industrial en Colombia como lo describe López (2010) y dentro de sus cálculos están implicados diversos equilibrios de fases con el sistema electrolítico: KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y un solvente orgánico. La producción de sulfato de potasio como fertilizante libre de cloruros, se realiza convencionalmente a través del proceso Mannheim o Glaserite. En ellos se utiliza cloruro de potasio reaccionando directamente a altas temperaturas con ácido sulfúrico (temperaturas mayores de 500 °C) generando altos consumos energéticos. A través del proceso intensificado de cristalización reactiva propuesto por López (2010), la reacción se puede realizar a condiciones moderadas de temperatura por la presencia de un cosolvente (o denominado en la literatura como antisolvente, Pina et al., 2001). Diversos equilibrios Sólido-Líquido y el sistema Líquido-Vapor HCl-etanol-agua relacionados con el proceso intensificado se ajustarán para generar un modelo termodinámico pertinente de diseño.

### 1.3 Tipos de interacciones en las soluciones electrolíticas

La energía potencial generada por las interacciones electrostáticas entre par de iones es inversamente proporcional a la distancia que los separa según la forma:  $1/r$ . Las interacciones electrostáticas tienen efecto sobre una relativa larga distancia de separación entre partículas y por eso son llamadas "**interacciones de largo rango**". A su vez, la energía potencial generada entre las interacciones molécula-molécula es proporcional al inverso de la distancia entre ellas elevada a la seis,  $1/r^6$ . Esta es la razón por la cual dichas interacciones son llamadas '**interacciones de corto rango**'. Por otro lado, se ha estimado que las interacciones ion-dipolo son proporcionales al inverso de la distancia que los separa de la forma  $1/r^2$  y que las interacciones dipolo-dipolo son proporcionales a  $1/r^3$ . Por eso, este par de interacciones son llamadas generalmente "**interacciones de medio rango**" (Thomsen, 2009). A continuación se explican las ideas utilizadas para representar cada tipo de interacción.

### 1.3.1 Interacciones de corto rango

Los primeros conceptos investigados para conocer los equilibrios en soluciones iónicas tienen que ver con las interacciones electrostáticas y la relación carga-solvente. Debye y Hückel, en 1923, fueron de los primeros autores en describir las interacciones de corto rango cuando propusieron su teoría de fuerzas interiónicas. Crearon el concepto de longitud de apantallamiento o longitud de Debye-Hückel, con el cual se pretendió tener en cuenta la influencia de una atmosfera cargada por otros iones en la fuerza ejercida de un ion contra su ion de carga contraria. Debye y Hückel, a partir de conceptos de electrostática clásica, llegaron a expresar una función de Helmholtz en exceso,  $A^E$ , para una solución cuya no idealidad está dada solo por las interacciones de las partículas cargadas eléctricamente.

El conjunto riguroso de ecuaciones al que llegaron (se pueden encontrar en Prausnitz et al., 2000) generalmente no se utiliza, pero sus múltiples simplificaciones dan las bases de las interacciones de corto rango en la mayoría de modelos de actividad propuestos a partir de ese momento y aun hoy. Los mismos autores, Debye y Hückel, restringieron su ecuación inicial y establecieron la llamada ley de Debye-Hückel extendida, de donde se puede calcular el coeficiente de actividad de cada ion en la mezcla.

La ley de Debye-Hückel nació como una idea básica para tratar de explicar el comportamiento de las sustancias electrolíticas, sin tener en cuenta varias premisas; por ejemplo, no tuvo en cuenta las interacciones solvente-iones y el solvente se trató como un medio continuo, cuyo efecto en el comportamiento de la solución está únicamente relacionado con su constante dieléctrica y su densidad. El modelo de Debye-Hückel por sus restricciones no puede considerarse como un modelo termodinámico completo para las soluciones de electrolitos, ya que sólo involucra las interacciones electrostáticas (Thomsen, 2009). Si se pretende predecir el comportamiento de una sustancia electrolítica únicamente con el término de Debye-Hückel, su aplicación se limita a concentraciones muy bajas (fuerzas iónicas hasta 0.01 mol/kg) donde los otros tipos de interacciones (corto y medio rango) se pueden despreciar. A concentraciones muy diluidas se puede considerar que las repulsiones entre ion-dipolo, dipolo-dipolo y molécula-molécula son pequeñas.

Se han propuesto teorías distintas a la de Debye-Hückel para expresar las fuerzas electrostáticas, como la teoría de MSA (Mean Spherical Approximation), y el modelo de "hidratación química" propuesto por Stokes y Robinson (Robinson & Stokes, 2002). El término resultante de la teoría MSA es más complejo que el obtenido en la ley de Debye-Hückel extendida, pero los resultados numéricos son similares (Thomsen, 2009). Stokes y Robinson en 1948, idearon el concepto de hidratación iónica, proponiendo una ecuación con dos parámetros para soluciones que contienen un solo electrolito. Años después fue generalizado por Zerrres & Prausnitz (1994) para dos solventes, pero su uso se limitó, por su teoría de solvatación de los iones, a un único electrolito en solución. Su aplicación logra extenderse a concentraciones más altas que la ley extendida de Debye-Hückel mientras que la teoría MSA es ampliamente utilizada para la deducción de ecuaciones de estado para electrolitos.

### 1.3.2 Interacciones de corto y medio rango

Este grupo de interacciones, aunque disminuyen considerablemente con la distancia, desempeñan un papel importante a concentraciones altas de electrolitos, cuando el espacio

entre molécula-ion y molécula-molécula se reduce. De allí que en la literatura se reporten varias formas de calcularlas.

Empíricamente, Hückel en 1925, trató de representar estas interacciones adicionando un parámetro extra a la ley de Debye- Hückel. Esto permitió el cálculo de coeficientes de actividad a más altas concentraciones (hasta fuerzas iónicas de 1 mol/kg) que la ley original con buena exactitud.

Pitzer (1973), para formular su modelo termodinámico, también utilizó la ley de Debye-Hückel extendida y adicionó una serie virial en la concentración del electrolito para representar las interacciones de corto y mediano rango. El modelo ha alcanzado alta aceptación y se ha aplicado con éxito a diversos sistemas geoquímicos, como por ejemplo equilibrio de salmueras multicomponentes con fases sólidas o solubilidades de los gases atmosféricos en el agua del mar (Prausnitz et al., 2000). El modelo se aplica a un intervalo de altas concentraciones (hasta 4 o 6 mol/kg de solvente). Las grandes desventajas están en el gran número de parámetros necesarios para mezclas con múltiples electrolitos y el tratamiento del solvente, una vez más, como un medio continuo que complica la extensión del modelo a mezclas de solventes.

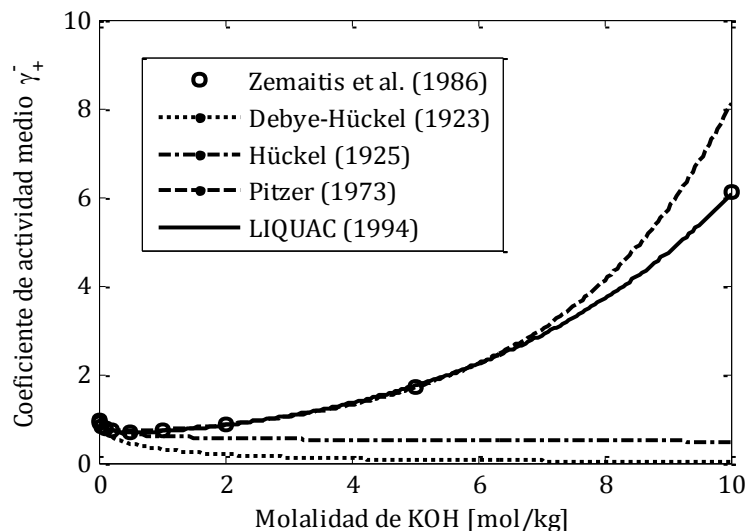
Para el cálculo de las interacciones de corto y mediano rango también se reportan dos grandes grupos de modelos en la literatura: Modelos basados en funciones de Energía Libre de Gibbs en exceso y Modelos basados en ecuaciones de Energía de Helmholtz residual (Jint & Donohue, 1991). Los modelos de coeficientes de actividad son de gran uso en la simulación de procesos por su simplicidad; sin embargo, no es posible aun hacer ciertos cálculos como la densidad de soluciones y coeficientes de actividad a altas presiones. Con el enfoque de una ecuación de Energía de Helmholtz residual se pueden calcular estas propiedades pero no con la versatilidad y precisión requerida para permitir simulaciones de procesos (Thomsen, 2009).

### **1.3.2.1. Modelos de Energía libre de Gibbs en exceso**

Para predecir actividades de electrolitos en un solvente o una mezcla, los modelos de Energía libre de Gibbs en exceso incluyen la suma de un término de Debye-Hückel y un término de interacciones de corto/medio rango. Para el cálculo de las interacciones de corto rango se emplean modelos de composición local típicos de no electrolitos como Wilson, NRF-Wilson (Non-Random Factor, NRF), NRTL (Non-Random-Two-Liquids), NRTL-NRF, UNIQUAC y UNIFAC. Las propuestas se han denominado E-Wilson (Zhao et al., 2000), E-NRF-Wilson (Sadeghi, 2005), E-NRTL (Chen & Evans, 1986), E-NRTL-NRF (Haghtalab & Vera, 1988), UNIQUAC extendido (Thomsen et al., 1996; Iliuta et al., 2000; Thomsen et al., 2004) o LIQUAC (Li et al., 1994; Lin et al., 2005; Li et al., 2011) y LIFAC (Kiepe et al., 2006) respectivamente. La gran desventaja de los modelos E-Wilson, E-NRF-Wilson, E-NRTL y E-NRTL-NRF es que están formulados para sales específicas por lo que los sistemas predichos son limitados, a diferencia de los modelos UNIQUAC ext., LIQUAC y LIFAC que logran ser predictivos. Los parámetros reportados para estos tres últimos modelos agrupan interacciones de un importante número de iones y permiten establecer el comportamiento de un numeroso grupo de sales, además son extensibles a sistemas con mezclas de varios componentes orgánicos o electrolíticos.

El modelo LIQUAC fue propuesto originalmente por Li et al. (1994). El modelo toma en cuenta el término de Debye-Hückel y las interacciones de corto rango calculadas utilizando una modificación del UNIQUAC. Incluye también un tercer término de interacciones de medio rango, para representar el efecto indirecto de las cargas, como las interacciones carga-dipolo y carga-dipolo inducido. Este modelo puede predecir equilibrios líquido-vapor, coeficientes osmóticos y coeficientes de actividad medio de iones para un solo solvente o una mezcla en sistemas con múltiples electrolitos. El modelo LIFAC es similar al modelo LIQUAC con la única diferencia del modelo usado para las interacciones de corto y medio rango (Modelo UNIFAC).

A medida que el tiempo transcurre los modelos evolucionan para mejorar sus predicciones en condiciones de alta no idealidad. Como ejemplo, en la Figura 1-1 se presentan los cálculos de coeficiente de actividad iónico medio de KOH a 25°C por algunos de los modelos mencionados (implementados en este trabajo usando el software MatLab®) en comparación con datos experimentales (Zemaitis et al., 1986). Se muestra en la Figura 1-1 la precisión de los modelos: desde la ley pionera propuesta por Debye-Hückel y una de sus modificaciones (Hückel), cuya aplicación mejora a la anterior dentro del rango de concentraciones diluidas, siguiendo luego con el modelo de Pitzer con aplicaciones a concentraciones más altas (pero menores a 7 mol de KOH/ kg de agua), hasta incluir un modelo que tiene en cuenta las interacciones de corto, medio y largo rango como el modelo LIQUAC. Este último demuestra, para el caso analizado de KOH a 25 °C, excelente congruencia en todo el intervalo de concentraciones con los datos experimentales. El porcentaje de error relativo respecto a los datos experimentales a altas concentraciones de KOH, donde todas las interacciones cobran una importancia clara por la cercanía entre partículas (iones-moléculas, moléculas-moléculas, iones-iones) es menor al 3% con el modelo LIQUAC (concentraciones mayores a 5 molal) mientras que despreciando las interacciones de corto rango como se hace en el modelo de Pitzer el error alcanza un valor de 33%.



**Figura 1-1:** Evolución en el tiempo de los modelos de electrolitos. Comparación de los coeficientes de actividad media del KOH a 25°C calculados por diversos modelos electrolíticos con los datos experimentales reportados por Zemaitis et al. (1986)

Li et al. (2005) usaron los modelos LIQUAC y LIFAC para el cálculo de la solubilidad de gases en soluciones electrolíticas acuosas junto con la ecuación de estado SRK

(Soave-Redlich-Kwong) para la fase gaseosa. Kiepe et al. (2006) introdujeron luego un estado de referencia explícito y fijo para los dos modelos (LIQUAC y LIFAC). De esta forma calcularon equilibrios líquido-líquido y sólido-líquido en mezcla de solventes para sistemas con electrolitos. Adicionalmente, ajustaron parámetros para una importante cantidad de iones y propusieron una modificación al modelo LIQUAC, despreciando las interacciones de corto rango entre solventes-iones e iones-iones y teniendo en cuenta únicamente las interacciones de medio rango.

El modelo UNIQUAC ext. fue formulado primero por Thomsen et al. (1996) para describir el comportamiento de fases de soluciones acuosas conteniendo varios tipos de iones; su método también tomó en cuenta el término de Debye-Hückel y las interacciones de corto rango calculadas utilizando el modelo UNIQUAC. Sus ideas sirvieron de fundamento para que Iliuta et al. (2000) propusieran un modelo general que puede describir un Equilibrio Sólido-Líquido-vapor (ESLV) de sistemas electrolitos acuosos o con mezclas de solventes. El modelo solo necesita parámetros de interacción binaria dependientes de la temperatura. Iliuta et al. (2000) corroboraron la capacidad de su modelo para predecir el comportamiento de fases en sistemas conformados por metanol-agua y tres sales. En un trabajo posterior, Thomsen et al. (2004) aplicaron el modelo para representar el ESLV en sistemas acuosos que contenían sustancias no-electrolíticas (etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-metil-2-propanol) y varios iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ ). En todos sus trabajos el agua se considera como solvente y el cosolvente (la sustancia no-electrolítica diferente al agua) es tratado como otro soluto más.

### **1.3.2.2. Modelos basados en la energía libre de Helmholtz: Ecuaciones de estado**

A través de una ecuación de estado se puede encontrar el efecto de la presión sobre los coeficientes de actividad. La ecuación de estado debe poseer la capacidad de representar adecuadamente el comportamiento de un líquido. La influencia de la presión sobre un coeficiente de actividad es útil en la precipitación de sales gracias a cambios simultáneos de temperatura y presión.

Las ecuaciones de estado para electrolitos solo han sido consideradas por el momento en trabajos de interés académico (Thomsen, 2009). Haghtalab & Mazloumi (2009) calcularon coeficientes de actividad medios y coeficientes osmóticos para electrolitos fuertes en un rango de temperaturas de 0 a 100°C. Ellos consideran la parte electrostática compuesta por un término MSA; luego, suponen un estado hipotético donde el ion existe sin carga utilizando un término relacionado con la teoría de Born y en esta condición le suman un término relacionado con las interacciones de corto y mediano rango a través de la ecuación cúbica SWEOS (Cubic Square-Well Equation of State). Masoudi et al. (2003) modificaron la ecuación de estado de Valderrama-Patel-Teja e introdujeron una regla de mezclado denominada NDD (Non-Density Dependent) para no incluir explícitamente términos de largo alcance dentro sus cálculos. También existen ecuaciones para mezclas de solventes y cálculos de equilibrio líquido-vapor como la propuesta por Vu et al. (2002) para agua, metano y sal. En la mayoría de los casos, los cálculos realizados con ecuaciones de estado son menos exactos que los realizados a partir de modelos de actividad de electrolitos semiempíricos; sin embargo, los modelos basados en la energía libre de Helmholtz permiten en ciertos casos conocer la densidad de la solución electrolítica (Thomsen, 2009).

## 1.4 Conclusiones

Los modelos de coeficientes de actividad son los más aplicados para cálculos ingenieriles de sistemas electrolíticos. A pesar de no relacionar el efecto de la presión sobre el comportamiento de los sistemas electrolitos, aún no han podido ser reemplazados por opciones como las ecuaciones de estado. Entre los modelos de actividad, y pese al tiempo transcurrido, el modelo de Debye-Hückel sigue vigente primordialmente para calcular las interacciones electrostáticas dentro de modelos que tiene en cuenta otro tipo de interacciones adicionales como términos de medio y corto alcance. Las interacciones de corto y medio rango (molécula-ion, dipolo-ion), en la literatura son representadas por los diversos modelos para sustancias no electrolíticas. Entre ellos se destacan los que ajustan parámetros de interacción binaria entre ion-ion e ion-solvente debido a su aplicación para múltiples sistemas con mezclas de sales y solventes (LIQUAC, LIFAC, UNIQUAC ext.).

## 1.5 Objetivos, alcances, y contenido de esta tesis

El objetivo principal de esta tesis de Maestría en Ingeniería Química es implementar herramientas computacionales para establecer los equilibrios de fases necesarios para el diseño del proceso de producción simultánea de sulfato de potasio y ácido clorhídrico en presencia de varios solventes. Para ello se utilizarán principalmente dos modelos de actividad: El modelo LIQUAC y el modelo UNIQUAC extendido. A lo largo de este trabajo se analizan las ventajas de cada uno para la simulación de equilibrios sólido-líquido y líquido-vapor de las sustancias implicadas en el proceso bajo estudio (sistemas con  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $HCl$  y  $H_2SO_4$  en soluciones acuosas o en una mezcla de alcohol-agua). El conocimiento de esos modelos permite proponer modificaciones para el cálculo de las solubilidades del sulfato de potasio y cloruro de potasio a diferentes condiciones de temperatura, relación de cosolvente y/o presencia de iones.

Este trabajo incluye cuatro capítulos. En el segundo capítulo se especifican conceptos importantes para la formulación de los equilibrios de fases relacionados con los potenciales químicos en sustancias electrolíticas. También se describen en detalle los modelos base elegidos para el cálculo de equilibrios de fase (LIQUAC, UNIQUAC extendido). Se presenta la versatilidad de los modelos prediciendo actividades, coeficientes osmóticos, presiones de vapor, temperaturas de ebullición y descenso en el punto de congelamiento para diversos sistemas electrolíticos acuosos. En el tercer capítulo, se describe la formulación de equilibrios sólido-líquido, inicialmente para sistemas acuosos. Luego se hace referencia a equilibrios sólido-líquido de electrolitos en una mezcla de solventes. Se realizan cálculos para solubilidades de varias sales en mezclas alcohol-agua utilizando los modelos UNIQUAC ext. y LIQUAC. Los resultados obtenidos evidencian ciertas falencias de los modelos a concentraciones altas del solvente orgánico para el UNIQUAC ext. e intermedias para el modelo LIQUAC. Para superar tales limitaciones, se plantean algunas modificaciones y nuevos ajustes de parámetros en los que están implicadas las sales de cloruro de potasio y sulfato de potasio. Se consideran para estas sales, adicionalmente, los equilibrios sólido-líquido con la presencia de su ácido de ion común. Las modificaciones a los modelos se denominan HIQUAC y LIQUAC mod, cada una con sus alcances y limitaciones como se muestra explícitamente en este capítulo. Diferentes tipos de equilibrios líquido-vapor son estudiados en el capítulo cuarto. En una primera parte se describen los equilibrios de tres fases: Sólido-Líquido-Vapor para sistemas electrolíticos. En una segunda parte se analizan electrolitos volátiles y el equilibrio Líquido-Vapor que pueden formar. Los sistemas tratados

en esta parte del capítulo son las mezclas ácido clorhídrico-agua y ácido clorhídrico-agua-etanol, por su relevancia en la producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Finalmente, un corto capítulo resume las conclusiones más importantes de esta Tesis junto a las perspectivas generadas.



# 2. Modelos de actividad de sistemas electrolíticos

## Contenido

<b>Resumen</b> .....	14
<b>2.1 Introducción</b> .....	15
<b>2.2 Potencial químico y coeficientes de actividad para sistemas electrolíticos</b> .....	15
2.2.1 Potencial químico iónico.....	15
2.2.2 Coeficiente de actividad iónico medio .....	17
<b>2.3 Modelos termodinámicos para el cálculo de coeficientes de actividad. Descripción.</b> .....	18
2.3.1 Modelos LIQUAC y LIQUAC modificado.....	18
2.3.2 Modelo UNIQUAC extendido.....	21
<b>2.4 Resultados</b> .....	23
<b>2.5 Conclusiones</b> .....	26

## Resumen

**E**n este capítulo se revisan conceptos importantes para la formulación de equilibrios como potencial químico iónico y coeficientes de actividad iónico medio. También se describen los modelos base seleccionados para los cálculos de equilibrio, estos modelos son el LIQUAC y el UNIQUAC extendido (Ext.). Se calculan diferentes propiedades de sistemas electrolíticos como coeficientes de actividad iónicos medios u osmóticos, presión de vapor, temperaturas de ebullición, descenso en el punto de congelamiento a varias concentraciones a través de los modelos descritos. Se comparan estos resultados con datos experimentales.

## 2.1 Introducción

Para entender la termodinámica de los sistemas electrolíticos es necesario revisar algunos conceptos de uso común: potencial químico, actividad, coeficientes de actividad y coeficientes de actividad iónico medio. Su definición se basa en las ideas utilizadas para sistemas no electrolíticos. A partir del conocimiento de los conceptos mencionados se pueden formular diferentes tipos de equilibrios y entender ciertos conceptos utilizados en la construcción de los modelos termodinámicos de coeficientes de actividad LIQUAC (Li et al., 1994), LIQUAC modificado (Kiepe et al., 2006) y UNIQUAC extendido (UNIQUAC ext., Thomsen et al., 1996). En este capítulo se hará referencia a equilibrios simples formulados para un único solvente (agua), junto a las predicciones de los modelos de actividad con el fin de mostrar parcialmente el potencial de cada uno de ellos y corroborar su elección frente a comparaciones con datos experimentales.

## 2.2 Potencial químico y coeficientes de actividad para sistemas electrolíticos

Al igual que para sustancias no electrolíticas, para el equilibrio de sistemas iónicos se deben conocer los potenciales de las sustancias implicadas en el equilibrio, de allí la importancia de definiciones como potencial químico iónico o coeficiente de actividad iónico medio. Su cálculo, como se verá luego, se utiliza reiteradamente en equilibrios como sólido-líquido y líquido-vapor de sustancias electrolíticas

### 2.2.1 Potencial químico iónico

El potencial químico de una sustancia  $i$  cualquiera se calcula como la derivada parcial de la energía libre de Gibbs,  $G$ , respecto a las moles de  $i$ ,  $n_i$ , a temperatura, presión, y moles distintas a  $i$  constantes (Thomsen, 1997):

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (2.1)$$

Para iones, la derivada planteada en la ecuación (2.1) es imposible de evaluar debido a que al adicionar un ion en una solución, manteniendo el número de los otros iones constante, la solución no se puede mantener eléctricamente neutra. Por esta razón, no es posible medir las propiedades de un solo ion independientemente de su contra-anión. Los datos reportados en la literatura para iones (p.e.: Barin, 1989) miden en realidad la suma de las propiedades de un anión y un catión, tomando un valor fijo de uno de ellos como referencia para calcular la propiedad hipotética del otro.

Para los iones, la expresión del potencial químico se define como (Thomsen, 1997):

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^o(T, P) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (2.2)$$

donde  $\mu_i^o(T, P)$ , el estado estándar del potencial químico para un ion, es un estado hipotético donde el ion existe puro a T y P del sistema. Sin embargo, para no usar este estado hipotético estándar, el coeficiente de actividad de los iones generalmente es normalizado a dilución infinita, formulando así lo que se conoce como la convención asimétrica ( $\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$ , donde  $\gamma_i^\infty$  es el coeficiente de actividad del ion  $i$  a dilución infinita). De esta forma la ecuación (2.2) se expresa como:

$$\begin{aligned}\mu_i(T, P, x) &= \mu_i^o(T, P) + RT \ln(x_i \gamma_i^* \gamma_i^\infty) \\ &= \mu_i^o(T, P) + RT \ln(\gamma_i^\infty) + RT \ln(x_i \gamma_i^*)\end{aligned}\quad (2.3)$$

para obtener:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*) \quad (2.4)$$

con  $\mu_i^* = \mu_i^o(T, P) + RT \ln(\gamma_i^\infty)$  y la ventaja de que éste si puede ser medido experimentalmente (Thomsen, 2009). Para tales mediciones, se toma el potencial químico a 25°C y 1 atm de los iones  $H^+$  como referencia.  $\mu_i^*$  se puede definir entonces como el potencial químico estándar de referencia a dilución infinita. El término  $x_i \gamma_i^*$  se conoce como *actividad* de la especie  $i$  ( $a_i$ ). La ecuación (2.4), se utiliza generalmente en base molal, puesto que las concentraciones de sales se dan con mayor frecuencia en molalidad. Para ello se reemplaza la fracción molar del ion por su molalidad utilizando la expresión:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{iones} n_i + n_{sol}} = m_i M_{sol} \frac{n_{sol}}{\sum_{iones} n_i + n_{sol}} = m_i M_{sol} x_{sol} \quad (2.5)$$

donde  $M$  es la masa molecular y el subíndice  $_{sol}$  se refiere al solvente. Luego, la ecuación (2.4) se escribe finalmente como:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^o + RT \ln(M_{sol} \gamma_i^\infty m^o) + RT \ln \frac{m_i}{m^o} x_{sol} \gamma_i^* = \mu_i^\nabla + RT \ln \frac{m_i}{m^o} \gamma_i^\nabla \quad (2.6)$$

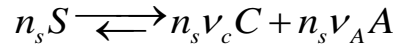
con  $\mu_i^\nabla = \mu_i^o + RT \ln(M_{sol} \gamma_i^\infty m^o)$ ,  $\gamma_i^\nabla = x_{sol} \gamma_i^*$  y  $m^o = 1$  mol/kg, que es utilizado para adimensionalizar los términos y generalmente no se escribe (se da por entendida. En adelante en este trabajo tampoco se escribirá).  $\mu_i^\nabla$  se puede interpretar como el potencial químico de una solución ideal de concentración 1 molal del ion  $i$ . A estos datos se tiene acceso en la literatura en referencias como NIST (1990) y Li et al. (2005).

## 2.2.2 Coeficiente de actividad iónico medio

El potencial químico total de una solución iónica se puede calcular a través de la suma de las contribuciones de la energía libre del solvente y de los iones de la solución así (Thomsen, 2009):

$$G = n_{sol}\mu_{sol} + \sum_{ions} n_i\mu_i \quad (2.7)$$

Si la sal  $S$  se disocia en el solvente ( $sol$ ) según la expresión:



donde  $\nu_c$  y  $\nu_A$  son los factores estequiométricos de disociación de la sal. Entonces, la energía libre de Gibbs total del sistema electrolítico es:

$$G = n_{sol}\mu_{sol} + n_s \nu_c \mu_c + n_s \nu_A \mu_A \quad (2.8)$$

El potencial químico de la sal  $S$  es la derivada del potencial químico total respecto a las moles de sal disociada  $S$ , a presión, temperatura, y moles distintas a las de  $S$  constantes:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{P,T,n \neq s} \quad (2.9)$$

Por tanto, es necesario derivar la ecuación (2.8) para encontrar el potencial químico de la sal:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{P,T,n \neq s} = n_{sol} \frac{\partial \mu_{sol}}{\partial n_s} + \nu_c \mu_c + n_s \nu_c \frac{\partial \mu_c}{\partial n_s} + \nu_A \mu_A + n_s \nu_A \frac{\partial \mu_A}{\partial n_s} \quad (2.10)$$

De la ecuación de Gibbs-Duhem a temperatura y presión constante:

$$n_{sol} d\mu_{sol} + n_s \nu_c d\mu_c + n_s \nu_A d\mu_A = 0 \quad (2.11)$$

La ecuación (2.10) se puede simplificar en:

$$\mu_s = \nu_c \mu_c + \nu_A \mu_A \quad (2.12)$$

Reemplazando la ecuación (2.6) en la ecuación (2.12) se obtiene:

$$\mu_s = \left( \nu_c \mu_c^\nabla + \nu_A \mu_A^\nabla \right) + RT \ln \left( m_c^{\nu_c} m_A^{\nu_A} \left( \gamma_c^\nabla \right)^{\nu_c} \left( \gamma_A^\nabla \right)^{\nu_A} \right) \quad (2.13)$$

Definiendo el coeficiente de actividad molal medio y la molalidad media como:

$$\gamma_{\pm}^m \equiv \left( (\gamma_c^{\nabla})^{v_c} (\gamma_A^{\nabla})^{v_A} \right)^{1/v} \quad (2.14)$$

$$m_{\pm} \equiv \left( m_c^{v_c} m_A^{v_A} \right)^{1/v} \quad (2.15)$$

se plantea en forma abreviada el potencial químico de la sal como:

$$\mu_s = \mu_s^m + \nu RT \ln \left( m_{\pm} \gamma_{\pm}^m \right) \quad (2.16)$$

donde  $\nu = \nu_A + \nu_c$  y  $\mu_s^m = \nu_c \mu_c^0 + \nu_A \mu_A^0$ .

El coeficiente de actividad molal medio es ampliamente empleado en la literatura cuando se analizan sistemas binarios de electrolitos (sal o ácido y agua) y existen varias formas para medirlo experimentalmente (Robinson & Stokes, 2002). Los métodos que determinan directamente la actividad de los iones se basan principalmente en reacciones electroquímicas desarrolladas en celdas (Thomsen, 2009). A continuación se presentan los modelos escogidos en este trabajo para calcular el coeficiente de actividad de cada sustancia (ión o solvente).

## 2.3 Modelos termodinámicos para el cálculo de coeficientes de actividad. Descripción.

Después de la revisión bibliográfica de los modelos de actividad para sistemas electrolíticos (capítulo 1) y con el fin de predecir equilibrios sólido-líquido y líquido-vapor en mezclas de electrolitos y solventes, se seleccionaron para su implementación en MatLab® los siguientes tres modelos: LIQUAC, LIQUAC modificado, y UNIQUAC extendido (UNIQUAC ext.). Ellos reportan predicciones adecuadas para sistemas que incluyen las sustancias implicadas en la producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio, base de este trabajo de investigación. Más adelante se mostrarán las consideraciones, v.g. ventajas y desventajas, que justifican tal selección.

### 2.3.1 Modelos LIQUAC y LIQUAC modificado

Los modelos LIQUAC tienen en cuenta las interacciones entre todas las especies en el sistema electrolítico: tanto los solutos como los solventes. El modelo LIQUAC original (Li et al., 1994) ajustó 164 parámetros de interacción binaria en los que se incluyen diez solventes, dieciocho cationes y diez aniones para predecir actividades medias, coeficientes osmóticos hasta altas concentraciones, equilibrios líquido-vapor y solubilidades de un amplio número de sustancias con muy buena exactitud. El modelo LIQUAC modificado se presentó junto al modelo LIFAC modificado y propuso un nuevo estado de referencia para las interacciones de medio rango (Kiepe et al. 2006). De esta forma extendió los cálculos a equilibrios líquido-líquido. El modelo LIQUAC modificado para sistemas acuosos tiene la misma forma y los mismos parámetros que el modelo LIFAC modificado. El LIQUAC modificado ajusta 94 interacciones solvente-ion y 84 ion-ion para siete solventes, catorce cationes y quince aniones. Su uso también incluye predicciones líquido-vapor, coeficientes osmóticos, actividades medias y solubilidades de electrolitos fuertes.

Los coeficientes de actividad para los modelos LIQUAC son calculados a partir de términos de interacción de largo, medio y corto rango (LR, MR y SR, respectivamente). Las interacciones del modelo LIQUAC se pueden representar así (Li et al., 1994):

$$\ln \gamma_t = \ln \gamma_t^{LR} + \ln \gamma_t^{MR} + \ln \gamma_t^{SR} \quad (2.17)$$

donde  $t$  incluye todos los solventes e iones. Basándose en fracciones molares, el término de largo rango para el solvente ( $sol$ ) se calcula como se muestra a continuación.

$$\ln \gamma_{sol}^{LR} = \left( \frac{2AM_{sol}d}{b^3 d_{sol}} \right) \left[ 1 + b\sqrt{I} - (1 + b\sqrt{I})^{-1} - 2\ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (2.18)$$

Para los iones:

$$\ln \gamma_j^{*LR} = \frac{z_j^2 A \sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \quad (2.19)$$

donde  $z$  es la carga iónica e  $I$  es lo que se conoce como fuerza iónica (molal) de la solución (Prausnitz et al., 2000). La fuerza iónica se calcula así:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.20)$$

Los parámetros de Debye-Hückel están dados por (Li et al., 1994):

$$A = \frac{1.327757 \cdot 10^5 d^{0.5}}{DT^{1.5}} \quad (2.21)$$

$$b = \frac{6.359696 d^{0.5}}{DT^{0.5}} \quad (2.22)$$

El superíndice \* especifica que el término de Debye-Hückel o de largo rango está formulado siguiendo el formalismo de McMillan-Mayer o convención simétrica (esto es que el coeficiente de actividad tiende a uno cuando el soluto esta infinitamente diluido).

El término de medio rango para el solvente es:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{sol}^{MR} = & \sum_{ion} B_{sol,ion}(I) m_{ion} - \sum_{sol} \sum_{ion} [B_{sol,ion}(I) + IB'_{sol,ion}(I)] x'_{ion} m_{ion} \\ & - M_{sol} \sum_c \sum_a [B_{ca}(I) + IB'_{ca}(I)] m_c m_a \end{aligned} \quad (2.23)$$

Para los iones el término de medio rango está dado por:

$$\ln \gamma_j^{*MR} = (M_{sol})^{-1} \sum_{sol} B_{j,sol}(I) x'_{sol} + \left( \frac{z_j^2}{2M_{sol}} \right) \sum_{sol} \sum_{ion} B'_{sol,ion}(I) x'_{sol} m_{ion} + \frac{z_j^2}{2} \sum_c \sum_a B'_{c,a}(I) m_c m_a - \frac{B_{j,s}}{M_{sol}} \quad (2.24)$$

donde:

$$B_{ion,ion}(I) = b_{ion,ion}^L + c_{ion,ion}^L \exp(-I^{1/2} + 0.125I) \quad (2.25)$$

$$B_{sol,ion}(I) = b_{sol,ion}^L + c_{sol,ion}^L \exp(-1.2I^{1/2} + 0.125I) \quad (2.26)$$

$$B'_{ion,ion}(I) = \frac{d(B_{ion,ion}(I))}{dI} \quad B'_{sol,ion}(I) = \frac{d(B_{sol,ion}(I))}{dI} \quad (2.27)$$

El término de corto rango, de forma similar al modelo UNIQUAC para no electrolitos, tiene en cuenta dos contribuciones, una combinatorial y otra residual, así (Li et al., 1994) :

$$\ln \gamma_{sol}^{SR} = \ln \gamma_{sol}^C + \ln \gamma_{sol}^R \quad (2.28)$$

El término combinatorial está dado por:

$$\ln \gamma_{sol}^C = 1 - V_{sol} + \ln V_{sol} - 5q_{sol} \left[ 1 - \frac{V_{sol}}{F_{sol}} + \ln \left( \frac{V_{sol}}{F_{sol}} \right) \right] \quad (2.29)$$

y el término residual para el solvente:

$$\ln \gamma_{sol}^R = q_{sol} \left\{ 1 - \ln \left( \frac{\sum_i q_i x_i \psi_{i,sol}}{\sum_i q_i x_i} \right) - \sum_i \left[ \frac{q_i x_i \psi_{sol,i}}{\sum_k q_k x_k \psi_{k,i}} \right] \right\} \quad (2.30)$$

Las interacciones de corto rango para los iones se calculan de forma similar a las del solvente. Sin embargo, se normalizan a dilución infinita para que puedan ser sumadas al término de corto rango o de Debye-Hückel y adoptar el formalismo de McMillan-Mayer (Prausnitz et al., 2000). La normalización se hace restando el límite del término residual y combinatorial cuando la concentración del ion tiende a cero. Este término se simbolizará con  $^\infty$  :

$$\ln \gamma_j^{*SR} = \ln \gamma_j^C - \ln \gamma_j^{C^\infty} + \ln \gamma_j^R - \ln \gamma_j^{R^\infty} \quad (2.31)$$

$$\ln \gamma_j^C = 1 - V_j + \ln V_j - 5q_j \left[ 1 - \frac{V_j}{F_j} + \ln \left( \frac{V_j}{F_j} \right) \right] \quad (2.32)$$

$$\ln \gamma_j^R = q_j \left\{ 1 - \ln \left( \frac{\sum_i q_i x_i \psi_{i,j}}{\sum_i q_i x_i} \right) - \sum_i \left[ \frac{q_i x_i \psi_{j,i}}{\sum_k q_k x_k \psi_{k,i}} \right] \right\} \quad (2.33)$$

donde:

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ion} n_{ion}} \quad x_{sol} = \frac{n_{sol}}{\sum_{sol} n_{sol} + \sum_{ion} n_{ion}} \quad (2.34)$$

$$V_k = \frac{r_k}{\sum_i r_i x_i} \quad F_k = \frac{q_k}{\sum_i q_i x_i} \quad (2.35)$$

$$\psi_{i,k} = \exp \left( \frac{-a_{ik}^L}{T} \right) \quad (2.36)$$

Los términos combinatorial y residual a dilución infinita son, respectivamente:

$$\ln \gamma_j^{C^\infty} = 1 - \frac{r_j}{r_{sol}} + \ln \left( \frac{r_j}{r_{sol}} \right) - 5q_j \left[ 1 - \frac{r_j q_{sol}}{r_{sol} q_j} + \ln \left( \frac{r_j q_{sol}}{r_{sol} q_j} \right) \right] \quad (2.37)$$

$$\ln \gamma_j^{R^\infty} = q_j (1 - \psi_{j,sol} - \ln \psi_{sol,j}) \quad (2.38)$$

Para expresar los coeficientes de actividad en función de la molalidad de los iones, se resta el logaritmo natural de la fracción del solvente,  $x_{sol} = \frac{1}{1 + M_{sol} \nu m_s}$  :

$$\ln \gamma_j^\nabla = (\ln \gamma_j^{*LR} + \ln \gamma_j^{*MR} + \ln \gamma_j^{*SR}) - \ln \left( 1 + M_{sol} \sum_{ion} m_{ion} \right) \quad (2.39)$$

Los parámetros del modelo son  $a_{ij}^L, a_{ji}^L, b_{ij}^L, c_{ij}^L$  y para las simulaciones del presente capítulo se utilizan los valores del artículo original (Li et al., 1994). Para ajustar un menor número de parámetros el modelo LIQUAC modificado fija en cero las interacciones binarias  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$ . En el modelo LIQUAC los volúmenes y áreas superficiales ( $r_j$  y  $q_j$ ) para los iones se fijan en 1. Aunque se pudieron calcular del radio iónico, sus valores terminaban siendo bajos (oscilaban entre 0.1 y 0.5) y reducía la flexibilidad del término de corto rango (Li et al., 1994). El modelo LIQUAC modificado calcula los volúmenes y áreas específicas de los iones a partir de los radios iónicos reportados por Shannon (1976). Los volúmenes y áreas superficiales de los solventes en ambos modelos fueron tomados directamente de Gmehling et al. (1982).

### 2.3.2 Modelo UNQUAC extendido

El modelo UNQUAC extendido (UNQUAC ext.) inicialmente se usó para calcular equilibrios líquido-vapor, solubilidades y propiedades térmicas como entalpías de dilución y capacidades caloríficas para soluciones acuosas que contienen los iones:  $Na^+, K^+, H^+, Cl^-, SO_4^{2-}$ ,

$OH^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  (Thomsen et al., 1996). Luego, el modelo se amplió a mezclas de solventes y permitió el cálculo de equilibrios líquido-vapor y sólido-líquido en mezclas ternarias y cuaternarias (Iliuta et al., 2000; Thomsen et al., 2004). En el modelo UNIQUAC ext. el coeficiente de actividad se calcula a partir de dos términos relacionados con las interacciones de corto y largo rango. A través del modelo Debye-Hückel se calculan las interacciones de largo rango y se utiliza un modelo de composición local como el UNIQUAC para calcular las interacciones de corto rango (Thomsen et al., 1996):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{CR} = \ln \gamma_i^{DH} + \ln \gamma_i^{UNIQUAC} \quad (2.40)$$

El término  $\ln \gamma_i^{UNIQUAC}$  se expresa con las contribuciones combinatorias y residuales típicas del modelo UNIQUAC. Los coeficientes de actividad dados por UNIQUAC son los presentados anteriormente en las ecuaciones (2.32) y (2.33), con el agua como solvente ( $w$  en lugar de  $sol$ ). La diferencia con el modelo LIQUAC para este término radica en la definición de  $\psi_{kl}$ . La definición utilizada para el modelo UNIQUAC ext. es:

$$\psi_{kl} = \exp\left(-\frac{u_{kl} - u_{ll}}{T}\right) \quad (2.41)$$

donde:

$$u_{kl} = u_{kl}^o + u_{kl}^T (T - 298.15)$$

El término de corto rango también se normaliza, como se muestra en la ecuación (2.31), para poder ser sumado al término de Debye-Hückel. El término Debye-Hückel para el agua es:

$$\ln \gamma_w^{DH} = \frac{2}{3} M_w A I^{3/2} \sigma (bI^{1/2}) \quad (2.42)$$

donde:

$$\sigma(y) = \frac{3}{x^3} \left\{ 1 + x - \frac{1}{1+x} - 2 \ln(1+x) \right\} \quad (2.43)$$

El parámetro  $A$  de Debye-Hückel puede calcularse utilizando la ecuación (2.21); sin embargo, correlacionando la densidad y la constante dieléctrica en función de la temperatura, Thomsen et al. (1996) proponen el parámetro  $A$  de Debye-Hückel como:

$$A = \left[ 1.131 + 1.335 \cdot 10^{-3} (T - 273.15) + 1.164 \cdot 10^{-5} (T - 273.15)^2 \right] (\text{kg/mol})^{1/2} \quad (2.44)$$

$b$  para este modelo se asume constante con la temperatura y toma un valor de  $1.5 (\text{kg/mol})^{1/2}$  (**no** está dado por la ecuación (2.22)).

Para una sustancia distinta al agua, el término de Debye-Hückel se calcula a partir de la ecuación (2.19). Esto quiere decir que para un solvente distinto al agua el término de Debye-Hückel con este modelo es igual a cero.

En resumen, normalizando y sumando todas las contribuciones, el coeficiente de actividad para el ion, formulado en convención asimétrica, es:

$$\ln \gamma_i^* = \ln \frac{\gamma_i^C}{\gamma_i^{C\infty}} + \ln \frac{\gamma_i^R}{\gamma_i^{R\infty}} + \ln \gamma_i^{*DH} = \ln \gamma_i^C - \ln \gamma_i^{C\infty} + \ln \gamma_i^R - \ln \gamma_i^{R\infty} + \ln \gamma_i^{*DH} \quad (2.45)$$

El coeficiente de actividad molal de la especie  $i$  sería:

$$\gamma_i^\nabla = x_w \gamma_i^* \quad (2.46)$$

Para el agua, cuyo coeficiente de actividad tiende a uno cuando su fracción molar se acerca a uno, el coeficiente de actividad se calcula como:

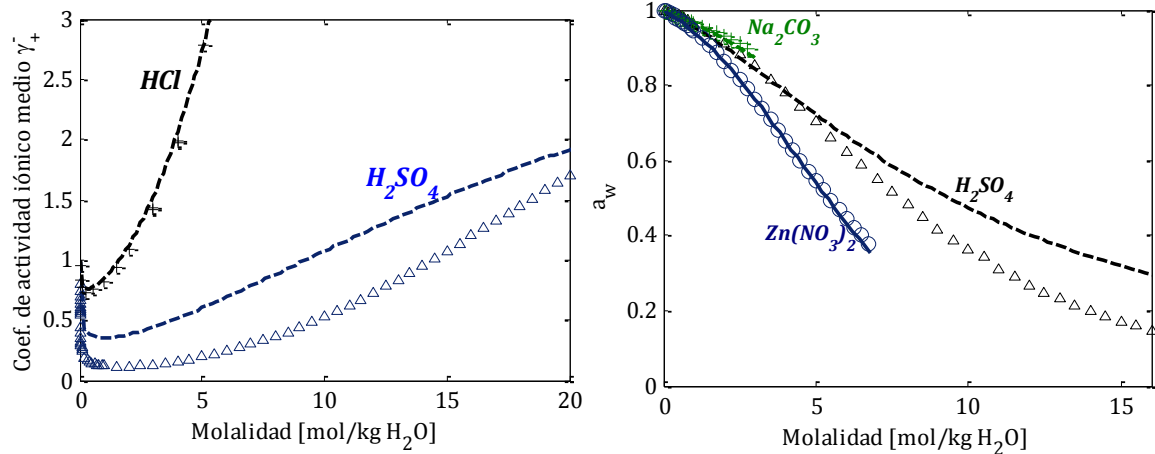
$$\ln \gamma_w = \ln \gamma_w^C + \ln \gamma_w^R + \ln \gamma_w^{DH} \quad (2.47)$$

Los parámetros que los autores del método UNIQUAC ext. ajustaron fueron  $u_{kl}^o$ ,  $u_{kl}^T$ , junto a los volúmenes y áreas superficiales de iones y moléculas:  $r_i$  y  $q_i$ , a excepción del agua cuyos valores son los de volumen y área superficial del modelo UNIQUAC original para sustancias no electrolíticas.

## 2.4 Resultados

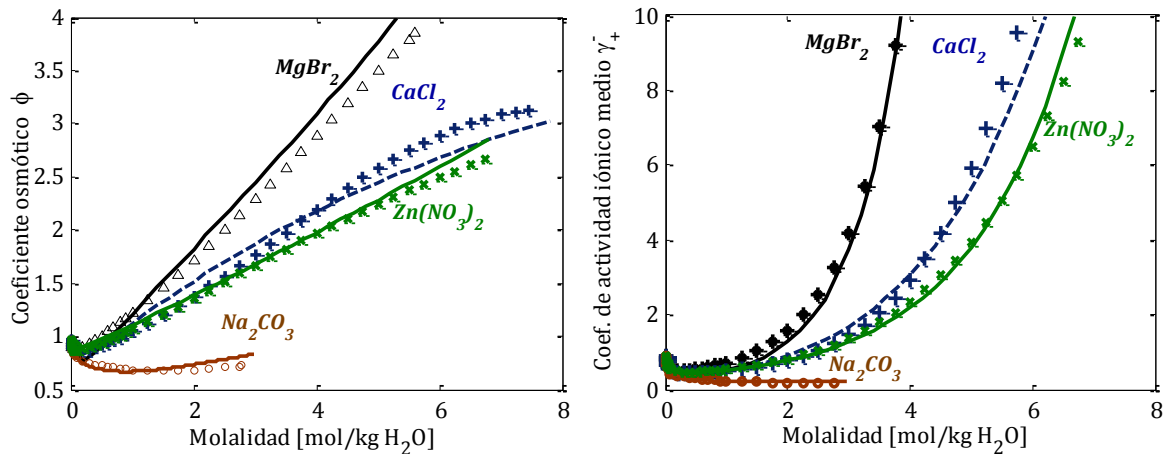
Utilizando los dos modelos descritos anteriormente se calcularon, para diversos sistemas de soluciones acuosas en un amplio rango de concentraciones, los coeficientes de actividad medios, actividad del solvente, coeficientes osmóticos, equilibrios líquido-vapor y sólido-líquido, representando las presiones, temperaturas de saturación y descensos en el punto de congelación. La formulación de cada uno de estos equilibrios se explica en el anexo A, junto a las definiciones de presión osmótica y con base en ella el de coeficiente osmótico. El número de sistemas que permite describir el modelo LIQUAC es mucho más amplio que el modelo UNIQUAC ext.; sin embargo, no todos los sistemas que predice el modelo UNIQUAC ext. están cubiertos por el modelo LIQUAC (v.g., este último modelo no considera los sistemas ácidos). La capacidad de los modelos para predecir los datos experimentales se presentan de forma comparativa. Los resultados se presentan en las Figuras 2-1 a 2-4.

Para el ácido sulfúrico, el modelo UNIQUAC ext. posé altas desviaciones en todo el rango de concentraciones (Figura 2-1). Para el coeficiente de actividad medio esto es, en promedio, un 62% de error relativo (error definido como el promedio absoluto entre las diferencias de los datos experimentales menos los calculados, dividido por los datos experimentales) a diluciones menores de 1 molal y de 55% a concentraciones mayores de 1 y hasta 16 molal. Respecto a la actividad estos valores varían considerablemente: a concentraciones menores de 1 molal no superan un error relativo del 1% y a concentraciones altas el error aumenta desde 0.5 % a 1 molal y supera el 100% a 16 molal. Sin embargo, el coeficiente de actividad del ácido clorhídrico a 25°C se predice con buena exactitud en el rango presentado, en promedio el error relativo es de 3.6% desde condiciones altamente diluidas hasta 5 molal. El modelo LIQUAC predice la actividad del  $Zn(NO_3)_2$  con un porcentaje de error medio de 0.6% desde condiciones diluidas hasta su saturación en medio acuoso a 25°C. El modelo UNIQUAC ext. para el  $Na_2CO_3$  calcula su actividad con un porcentaje de error medio del 1% también desde soluciones diluidas hasta condiciones saturadas a 25°C.



**Figura 2-1:** Coeficientes de actividad medios para ácidos y actividad del agua para sales y ácidos a 298.15 K en agua. Predicciones de los modelos: LIQUAC: línea continua, UNIQUAC ext.: línea discontinua. Datos experimentales:  $HCl$ : Thomsen (1997);  $H_2SO_4$ : Staples, (1981);  $Na_2CO_3$ : Goldberg (1981b);  $Zn(NO_3)_2$ : Goldberg (1981a)

En la Figura 2-2 se calcula el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico de cuatro sales: dos de ellas con el modelo UNIQUAC ext. y las restantes con el modelo LIQUAC. En las Figuras 2-1 y 2-2 se incluyen sales como  $Zn(NO_3)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $MgBr_2$  y  $CaCl_2$  que no hacen parte de la producción simultanea de ácido clorhídrico y sulfato de sodio, pero permiten mostrar la aplicabilidad de los modelos a varios sistemas.

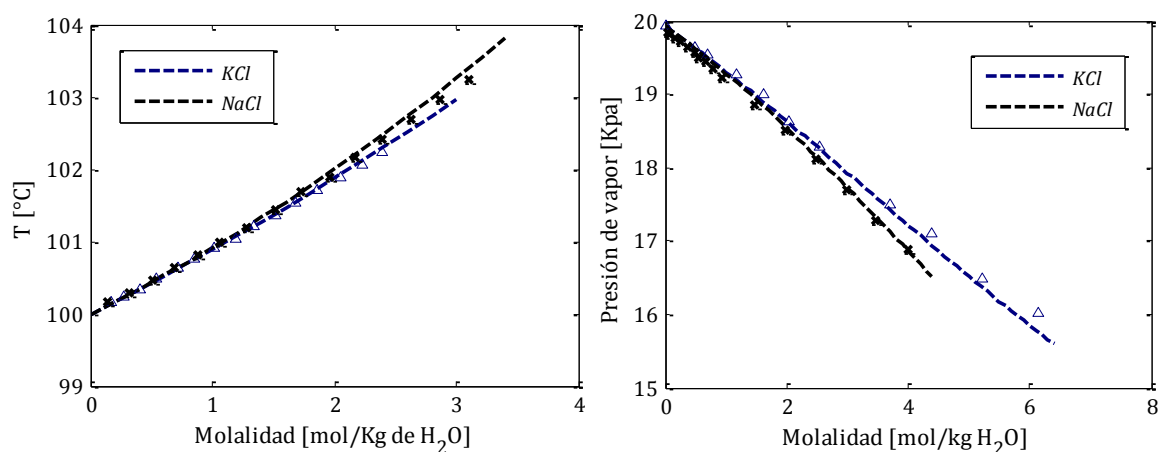


**Figura 2-2:** Coeficientes de actividad medios y coeficientes osmóticos de diversas sales a 298.15 K en agua. Predicciones de los modelos: LIQUAC: línea continua, UNIQUAC ext.: línea discontinua. Datos experimentales:  $Na_2CO_3$ : Goldberg (1981a);  $Zn(NO_3)_2$ : Goldberg (1981b);  $CaCl_2$ : Staples et al. (1977);  $MgBr_2$ : Goldberg & Nuttall (1978)

El comportamiento del cloruro de calcio puede ser predicho, por el modelo LIQUAC, pero para el carbonato de sodio no puede usarse, pues no ajusta interacciones para los iones carbonatos. El coeficiente de actividad iónico medio del  $Na_2CO_3$ , se calculó con los dos modelos de actividad hasta condiciones cercanas a las saturación y en ambos casos las desviaciones son bajas (de 1.8% para el modelo UNIQUAC ext. y 3.5% para el modelo LIQUAC, en la Figura 2-2 las curvas se sobreponen). Para el  $Zn(NO_3)_2$  el porcentaje de error relativo medio fue de 4.7% y para el  $MgBr_2$  del 15% en los coeficientes de actividad medios

calculados con el modelo LIQUAC. El porcentaje de desviación medio de  $CaCl_2$  para el coeficiente de actividad medio es de 4.3 % calculado con el modelo UNIQUAC ext. De otro lado, los coeficientes osmóticos presentan las siguientes desviaciones relativas medias: 6.6% y 5.6% para  $Na_2CO_3$  y  $CaCl_2$  con el modelo UNIQUAC ext., 6.6 % y 2.9 % para  $MgBr_2$  y  $Zn(NO_3)_2$  respectivamente, con el modelo LIQUAC. En estos casos el modelo LIQUAC predice con un porcentaje de error menor los coeficientes osmóticos que los coeficientes de actividad medios, mientras que con el modelo UNIQUAC ext. los porcentajes de error fueron menores para los coeficientes de actividad medio. Sin embargo, los cálculos presentan porcentajes bajos para ambos modelos a excepción del coeficiente de actividad medio de  $MgBr_2$  que permite mostrar la versatilidad de los modelos para distintos iones de distintas cargas y tamaños.

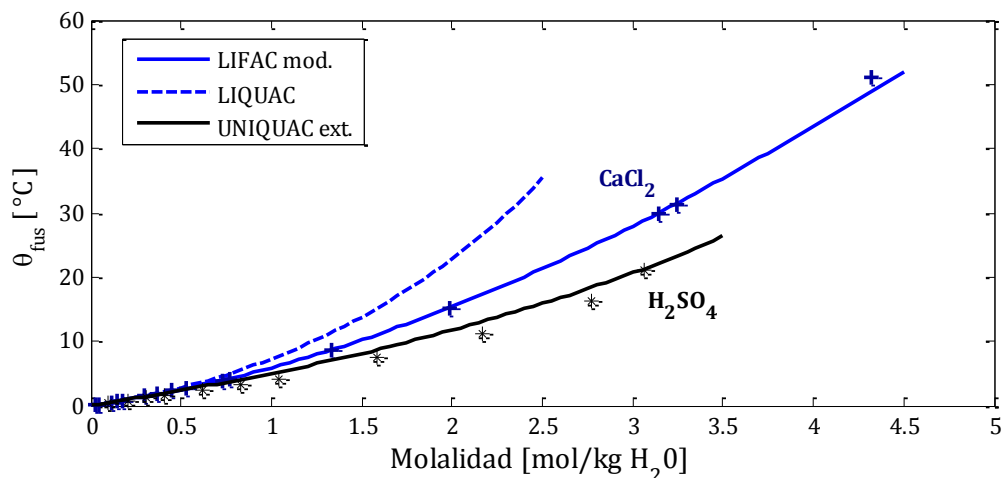
En la Figura 2-3 y Figura 2-4 se muestra cómo la presencia de un soluto modifica las condiciones de un equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido. Las nuevas temperaturas y presiones de saturación para el agua debidas a la presencia del electrolito se predicen con el modelo UNIQUAC (Figura 2-3). El cambio en la temperatura no es grande (cerca de 3° a una concentración del soluto de 3 molal) de allí que medir las temperaturas de saturación sea un método poco práctico para medir la actividad del solvente. Los cambios en las presiones con la concentración del electrolito, en cambio, si son evidentes (cerca de 1 Kpa a una concentración de 1 molal), físicamente el cambio se puede apreciar con mayor intensidad. Ese el motivo por el cual en la literatura se reportan una mayor cantidad de métodos de medición para encontrar la actividad del solvente a través de la presión de sus vapores (Harrison & Perman, 1927; Staples et al., 1977).



**Figura 2-3:** Presiones y temperaturas de saturación para los sistemas  $NaCl-H_2O$  y  $KCl-H_2O$  en función de la molalidad a 60°C y 1 atm respectivamente. Predicciones realizadas por el modelo UNIQUAC ext. Datos experimentales: Harrison & Perman (1927); Tanaka et al. (2000)

La influencia del electrolito en el punto de congelamiento del agua es grande, la diferencia es de más de 30°C a concentraciones del soluto mayores de 3 molal en los sistemas seleccionados (Figura 2-4). Para las predicciones del descenso en el punto de congelamiento se utilizaron los tres modelos seleccionados. Debido a la gran desviación del modelo LIQUAC original en el cálculo del punto de congelamiento (a 1.3 molal es de 30% y a 2 molal de  $CaCl_2$  sube a 47% de error relativo) se utilizó el modelo LIQUAC modificado (para los sistemas acuosos es el mismo modelo LIFAC modificado propuesto por Kiepe et al., 2006), sus predicciones fueron mucho mejores en el rango de concentraciones presentados en la Figura 2-4, pues no excede al 6 % en porcentaje de error. El descenso del punto de congelamiento

para el ácido sulfúrico se pudo calcular con una apreciable exactitud. Su porcentaje de error medio en el rango presentado en la Figura 2-4 es de 18 %. El porcentaje de error bajo en el descenso del punto de congelamiento de una solución de ácido sulfúrico es consecuencia de las buenas predicciones de la actividad del solvente como se presentó en la Figura 2-1 a concentraciones bajas e intermedias (a altas concentraciones, como se mencionó, el error puede llegar al 100%). Para ampliar la aplicación del modelo UNIQUAC ext. o lograr que el modelo LIQUAC también prediga el comportamiento de los ácidos, valdría la pena modificar algún parámetro de interacción (o proponerlos para el caso LIQUAC) justificado en la disposición de datos experimentales, en especial para el ácido sulfúrico.



**Figura 2-4:** Descenso en el punto de congelación del agua con la variación de la concentración del electrolito. Datos experimentales: Staples, (1981); Staples & Nuttall, (1977)

## 2.5 Conclusiones

En este capítulo se explicaron conceptos importantes de la termodinámica de electrolitos y se presentaron los modelos LIQUAC, LIQUAC modificado y UNIQUAC ext. Se enfatizó en cada uno de los términos que utilizan los modelos y se aplicaron en el cálculo de diversas propiedades. Como se pudo observar hay varias condiciones en las que los modelos de actividad LIQUAC, LIQUAC modificado y UNIQUAC ext. tienen una adecuada exactitud para los sistemas mostrados, pero presentan algunas falencias en ciertas circunstancias para el ácido sulfúrico (parámetros de interacción no existentes o predicciones alejadas de los datos experimentales a concentraciones altas de ). Los modelos pueden cubrir amplios rangos de aplicación en equilibrios líquido-vapor y líquido-sólido. Mientras el modelo LIQUAC puede aplicar para varios sistemas electrolíticos, no tiene en cuenta las interacciones de los ácidos en sus parámetros binarios, esto se convierte en un inconveniente para poder formular los equilibrios químicos implicados en la producción simultánea de ácido sulfúrico y sulfato de sodio.

# 3. Equilibrio Sólido-Líquido en sistemas electrolíticos

## Contenido

<b>Resumen</b> .....	28
<b>3.1 Introducción</b> .....	29
<b>3.2 ESL en sistemas acuosos</b> .....	29
3.2.1 Procedimiento de cálculo .....	29
3.2.2 ESL ternario .....	33
<b>3.3 ESL en una mezcla de solventes</b> .....	35
3.3.1 El problema y su solución .....	35
<b>3.4 Propuesta de este trabajo: Modelo HIQUAC y LIQUAC mod.</b> .....	41
<b>3.5 Conclusiones</b> .....	49

## Resumen

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para los equilibrios sólido-líquido de sistemas electrolitos calculados, con los modelos LIQUAC y UNIQUAC originales. Se analizan las solubilidades, en sistemas acuosos, para una sal o dos sales (sistemas ternarios) con la subsecuente posibilidad de obtener un precipitado con una de las dos sales o ambas simultáneamente (punto peritético). Se presentan los resultados de los cálculos de solubilidades en sistemas con mezclas de solventes, evidenciando las falencias de los modelos a concentraciones intermedias y altas de cosolventes. Para enfrentar las desventajas se proponen en esta tesis dos modificaciones a los modelos bajo los nombres de HIQUAC y LIQUAC mod. Se ajustan 22 parámetros de interacciones para cada uno y se logra calcular equilibrios sólido-líquido acuosos o en mezclas etanol-agua. Adicionalmente, se ajustan solubilidades de KCl y  $K_2SO_4$  en medios ácidos con un ion común y el equilibrio ternario entre estas sales. Los porcentajes promedio de error de los modelos propuestos respecto a los modelos originales son más bajos en las predicciones de solubilidades de KCl y  $K_2SO_4$  en mezclas etanol-agua. Finalmente, se muestra la capacidad destacada del modelo LIQUAC mod para predecir solubilidades de sales en medios ácidos.

## 3.1 Introducción

De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs, para sistemas en equilibrio sólido-líquido (ESL) de una sal en solución acuosa se necesitan fijar dos variables termodinámicas y su estado queda completamente especificado. A presiones moderadas, como en las que generalmente se dan los procesos de cristalización, la solubilidad no se ve afectada por la presión y basta con fijar solo una coordenada termodinámica para poder determinar las condiciones de equilibrio. Por ejemplo, fijando la temperatura de una solución salina acuosa se puede determinar a qué concentración se inicia el proceso de precipitación. El efecto de las presiones se tienen en cuenta para cristalizaciones en algunos procesos geotérmicos, tal como lo afirman Prausnitz et al. (2000).

En la formulación del ESL de sistemas de electrolitos se necesita que los modelos sean capaces de predecir adecuadamente las actividades a altas concentraciones. Las actividades también deben ser predichas para la sal en una mezcla de solventes, de tal forma que conduzcan a conocer las condiciones en las que se dan fenómenos de gran importancia industrial como el efecto denominado “*drowning-out*”. Este efecto describe el fenómeno por el cual se logra precipitar una sal agregando un solvente específico. También es necesario predecir el efecto de “*desalting-out*”, que hace alusión a agregar sal a una mezcla electrolítica para lograr precipitar una sal diferente.

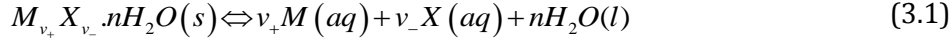
Para determinar los ESL se necesita conocer propiedades de los iones y de las sales, tales como sus energías Libres de Gibbs de formación estándar, las entalpías de formación estándar, y sus capacidades caloríficas. En sistemas donde el solvente no es solo agua, los cálculos se pueden volver complejos y en la literatura se presentan dos enfoques para realizarlos, de acuerdo al estado de referencia que se utilice (Li et al., 2005; Huang et al., 2009 y Iliuta et al., 2000), como se presentará luego. Si la solución no es acuosa sino que está formada por dos solventes a presiones moderadas, la regla de fases de Gibbs establece que se necesita conocer una variable termodinámica adicional. Esta propiedad puede ser la fracción en la que los componentes están presentes en el sistema.

En este capítulo se calculan las solubilidades en medio acuoso y en mezclas de iones y solventes, empleando el modelo UNIQUAC ext. y el modelo LIQUAC. Con el fin de mejorar las predicciones y extender su aplicación se proponen algunas modificaciones a esos modelos. Se estudian en específico las sales  $KCl$  y  $K_2SO_4$  por ser las sales implicadas en el proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Las modificaciones presentan varias ventajas principalmente en la exactitud de los cálculos de solubilidades en etanol-agua.

## 3.2 ESL en sistemas acuosos

### 3.2.1 Procedimiento de cálculo

Si existe un equilibrio entre la sal sólida  $M_{v_+} X_{v_-} .nH_2O(s)$  y sus  $v_+$  cationes  $M$ ,  $v_-$  aniones  $X$  y  $n$  moléculas de agua hidratadas disueltas en medio acuoso, el sistema se puede describir por la reacción:



El criterio de ESL en esta ecuación se formula por la igualdad entre el potencial químico de la sal (asumiéndose como un cristal puro,  $s$ ) y la suma de los potenciales químicos de las partes constitutivas de esa sal en solución (Li et al, 2005):

$$v_+ \mu_{M(aq)} + v_- \mu_{X(aq)} + n \mu_w = \mu_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)} \quad (3.2)$$

Pinho y Macedo (1996) utilizan la definición simétrica (esto es, que su coeficiente de actividad tiende a uno cuando su composición también tiende a uno, ver Capítulo 2) tanto en los solventes como en los iones para el cálculo de solubilidades. La mayoría de autores utilizan la convención asimétrica (el coeficiente de actividad de los iones tiende a uno cuando tienden a una dilución infinita, ver Capítulo 2) con base molal de los iones en los cálculos de ESL acuosos (Li et al, 1994; Lee et al., 1996; Wang et al., 2002; Huang et al., 2009). De esta manera, la formulación del equilibrio presentado en la ecuación (3.1), a  $T$  y  $P$ , se expresa como:

$$-\frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = v_+ \ln(m_{M(aq)} \cdot \gamma_M^\nabla) + v_- \ln(m_{X(aq)} \cdot \gamma_X^\nabla) + n \ln(x_w \cdot \gamma_w) \quad (3.3)$$

donde:  $\Delta G_{aq}^0(T) = v_+ \mu_{M(aq)}^\nabla + v_- \mu_{X(aq)}^\nabla + n \mu_w^o - \mu_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}$  y  $\mu_w^o$  es el potencial químico del agua pura a  $T$  y  $P$  del sistema.  $\Delta G_{aq}^0(T)$  se puede calcular a partir de la ecuación de Gibbs-Helmholtz según la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{aq}^0(T_r)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{R} \int_{T_r}^T \frac{\Delta c_{p(aq)}^o(T) dT}{T^2} \quad (3.4)$$

$T_r$  es generalmente 298.15K y:

$$\Delta G_{aq}^0(T_r) = v_+ \Delta_f G_{M(aq)}^*(T_r) + v_- \Delta_f G_{X(aq)}^*(T_r) + n \Delta_f G_w^*(T_r) - \Delta_f G_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o(T_r) \quad (3.5)$$

$$\Delta H_{aq}^0(T_r) = v_+ \Delta_f H_{M(aq)}^*(T_r) + v_- \Delta_f H_{X(aq)}^*(T_r) - \Delta_f H_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o(T_r) \quad (3.6)$$

$$\Delta c_{p(aq)}^o(T_r) = v_+ c_{p,M(aq)}^{o,*}(T_r) + v_- c_{p,X(aq)}^{o,*}(T_r) - c_{p,M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o(T_r) \quad (3.7)$$

donde  $\Delta_f G_{ion(aq)}^*$ ,  $\Delta_f H_{ion(aq)}^*$  y  $c_{p,ion(aq)}^{o,*}$  son la energía libre de Gibbs de formación, la entalpía de formación y la capacidad calorífica de iones y sal en el estado estándar de referencia (solución acuosa ideal de concentración 1 molal), respectivamente.  $\Delta_f G_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o$ ,  $\Delta_f H_{M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o$ ,  $c_{p,M_{v_+} X_{v_-} \cdot nH_2O(s)}^o$  son las propiedades de la sal, asumiendo para estos casos que es un sólido cristalino. Si en la ecuación (3.4) los  $\Delta c_{p(aq)}^o$  se asumen constantes respecto a la temperatura, esta ecuación se simplifica en:

$$\frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{aq}^0(T_r)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{\Delta c_{p(aq)}^0(T_r)}{R} \left( \ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1 \right) \quad (3.8)$$

Sustituyendo la ecuación (3.8) en la ecuación (3.3) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{aq}^0(T_r)}{RT_r} + \frac{\Delta H_{aq}^0(T_r)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{\Delta c_{p(aq)}^0(T_r)}{R} \left( \ln \frac{T}{T_r} + \frac{T_r}{T} - 1 \right) \\ = - \left[ v_+ \ln(m_{M(aq)} \cdot \gamma_{M(aq)}^*) + v_- \ln(m_{X(aq)} \cdot \gamma_{X(aq)}^*) + n \ln(x_w \cdot \gamma_w) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

con  $m_{M(aq)} = v_+ m_{sal}$  y  $m_{X(aq)} = v_- m_{sal}$ . De esta forma, según la regla de las fases de Gibbs, con dos fases y dos sustancias químicas se necesita especificar la temperatura para conocer la molalidad de saturación de la solución con la sal,  $m_{sal}$ . Para resolver la ecuación (3.9) se requiere un método iterativo, puesto que los coeficientes de actividad de los iones dependen de la molalidad de la sal. En este trabajo se implementó con el software MatLab® un método del tipo Newton-Raphson para encontrar la solubilidad de la sal a la temperatura correspondiente. Los coeficientes de actividad molales se calcularon utilizando tanto el modelo LIQUAC con los parámetros propuestos originalmente por Li et al. (1994) como el método UNIQUAC ext. de Thomsen et al. (1996) (ver Capítulo 2). Las propiedades termodinámicas en el estado estándar fueron tomadas de Li et al. (2005) y Huang et al. (2009) para el LIQUAC. Estas se enlistan en la Tabla 3-1 y 3-2. Las capacidades caloríficas se asumieron constantes y se calcularon a la temperatura promedio de integración. La interpolación a la temperatura promedio se realizó si existían datos reportados a más de una temperatura, por ejemplo para las sales. En los casos en que no se disponía de esta información se tomó la capacidad calorífica a 25°C. Otras propiedades, como la densidad y constante dieléctrica ( $d$  y  $D$ ) fueron tomadas de las tablas DIPPR (1984), como lo sugieren Li et al. (1994) (la fuente de estas propiedades es importante, debido a que los cálculos dependen considerablemente de sus valores). Las propiedades termodinámicas estándar para el modelo UNIQUAC ext. fueron tomadas de las tablas de la NIST (1990) como lo sugieren sus autores.

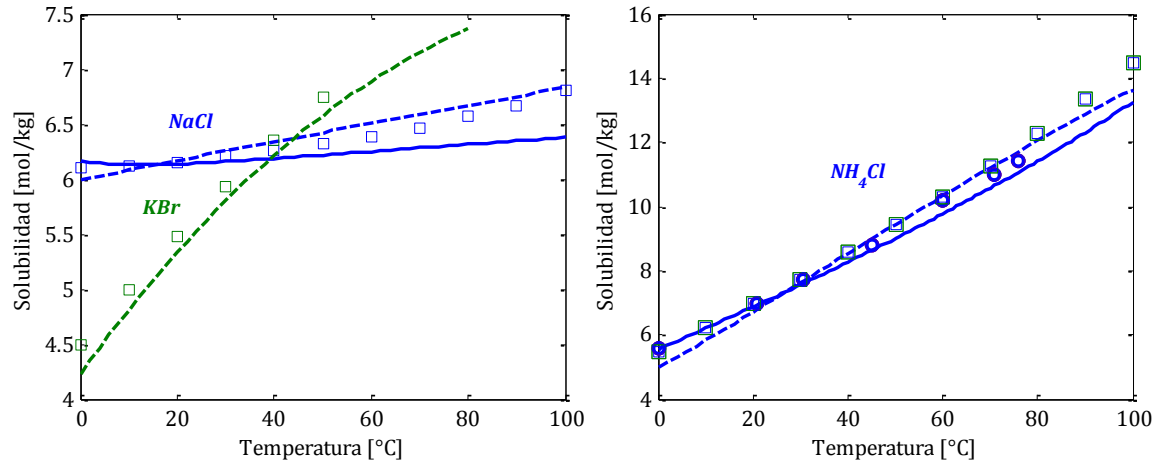
**Tabla 3-1:** Propiedades termodinámicas estándar de formación para iones en solución acuosa ideal a 1 molal (Li et al., 2005)

ion [1 mol / kg <sub>aq</sub> ]	$C_p^{25^\circ C}$ [J / mol.K]	$\Delta_f G^{25^\circ C}$ [kJ / mol]	$\Delta_f H^{25^\circ C}$ [kJ / mol]
Na <sup>+</sup> (aq)	176.7	-261.905	-240.12
K <sup>+</sup> (aq)	21.8	-283.27	-252.38
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	79.9	-79.31	-132.51
Cl <sup>-</sup> (aq)	-136.4	-131.228	-167.159
Br <sup>-</sup> (aq)	-141.8	-103.96	-121.55
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (aq)	-293	-744.53	-909.27

**Tabla 3-2:** Propiedades termodinámicas estándar de formación de distintas sales (Li et al., 2005)

Sal	$C_p^{25^\circ\text{C}}$ [J / mol.K]			$\Delta_f G^{25^\circ\text{C}}$ [kJ / mol]	$\Delta_f H^{25^\circ\text{C}}$ [kJ / mol]
	25°C	27°C	127°C		
H <sub>2</sub> O	75.288			-237.141	-285.83
NaCl	50.503	50.544	52.374	-384.024	-411.12
KCl	51.713	51.71	52.483	-409.34	-431.3
KBr	52.306	52.361	54.103	-380.47	-393.798
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	131.193	131.584	147.904	-1321.3	-1431.8
NH <sub>4</sub> Cl	84.1			-203.6	-314
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	128.151	128.487	145.101	-1269.848	-1387.816
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	-246.6			-3646.85	-4327.26

Siguiendo el procedimiento descrito se calcularon las solubilidades del NaCl, KBr y NH<sub>4</sub>Cl en agua a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la Figura 3-1.



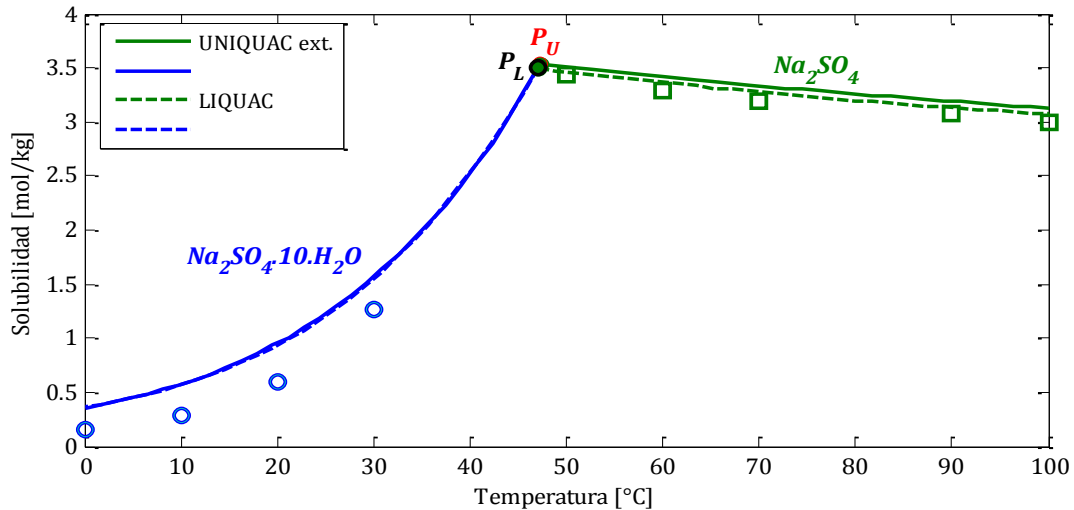
**Figura 3-1:** Solubilidades de varias sales a distintas temperaturas. Línea continua: UNIQUAC ext.; línea discontinua: LIQUAC (Para el KBr se utilizó solo el modelo LIQUAC debido a que el UNIQUAC ext. no ajusta interacciones para el Br). Datos experimentales: cuadrados: Perry (1994), círculos: Zhang et al. (1998)

En la Figura 3-1, la solubilidad de NaCl, KBr y NH<sub>4</sub>Cl en agua es alta y aumenta con la temperatura, comportamiento típico de la mayoría de sales. Sin importar la existencia de iones comunes, el efecto de la temperatura es distinto para cada una de ellas. Por ejemplo, para el NH<sub>4</sub>Cl la solubilidad aumenta cerca de 1 mol/kg cada 20°C mientras que para el NaCl varía en menos de 0.5 mol/kg. Las predicciones a temperaturas inferiores a 30°C tienen mayor exactitud con el modelo UNIQUAC ext. que con el modelo LIQUAC (un porcentaje de desviación de 1.1 % para el NH<sub>4</sub>Cl y 1.8% para el NaCl del UNIQUAC ext. frente al 4.9% para el NH<sub>4</sub>Cl y 2.9% para el NaCl del LIQUAC). Los porcentajes de error a temperaturas entre 40°C y 100°C para el modelo LIQUAC son de 1.9% y 2% mientras que para el UNIQUAC ext. son de 4.8 % y 3.3% para el NH<sub>4</sub>Cl y NaCl, respectivamente. Para el KBr con el modelo LIQUAC el porcentaje de error promedio es del 2.5% en el rango de temperaturas presentado en la Figura 3-1. Las desviaciones de todos los cálculos en promedio no superan un porcentaje de error de 5%. Cabe anotar que los autores del modelo LIQUAC modificaron algunos valores de

las propiedades estándar reportadas en Dortmund Data Bank (DDBST, 2008) para mejorar el desempeño del modelo, utilizando finalmente las presentadas en las Tablas 3-1 y 3-2.

### 3.2.2 ESL ternario

En la ecuación (3.1) se describió en general el equilibrio de una sal incluso hidratada (con  $n$  hidratos distintos a cero). El comportamiento de estos hidratos es similar a las sales analizadas anteriormente. En la Figura 3-2 se ejemplifica el caso del sulfato de sodio decahidratado.



**Figura 3-2:** Solubilidad del  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  y del  $Na_2SO_4$  en agua a diferentes temperaturas. Línea azul: precipitado de  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ , línea verde: precipitado de  $Na_2SO_4$ .  $P_u$  y  $P_L$  puntos peritéticos calculados por el modelo UNIQUAC ext. y LIQUAC, respectivamente. Datos experimentales tomados de Perry (1994)

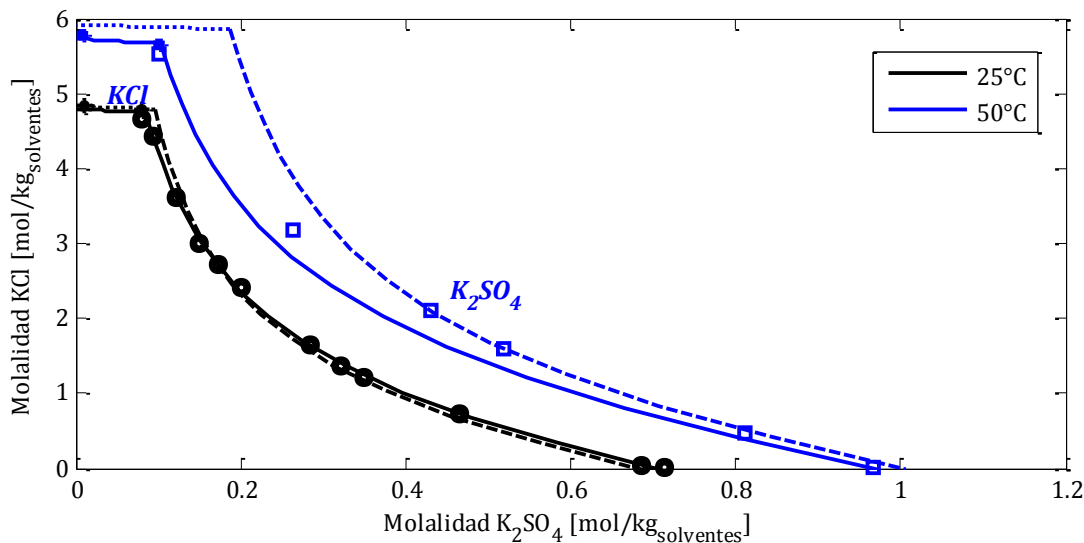
En la Figura 3-2 se observa que la solubilidad de  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  es baja a temperaturas menores a 10°C pero se incrementa rápidamente con la temperatura y en mayor magnitud que las sales analizadas en la Figura 3-1. Tomando como referencia el modelo UNIQUAC ext., si a una solución insaturada (concentraciones ubicadas debajo de las curvas predichas por el modelo) se le agrega más sulfato de sodio, a una temperatura menor a la marcada por el punto  $P_u$ , se formará sulfato de sodio decahidratado. De otro lado, si a una solución insaturada se agrega sulfato de sodio a una temperatura mayor a la marcada por el punto  $P_u$ , el precipitado que se forma será la sal no hidratada. El caso especial en que se forma un precipitado a la temperatura dada en  $P_u$  se llama punto *peritético*. En este punto se tienen en equilibrio dos fases sólidas ( $Na_2SO_4$  y  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) con su solución. Para el modelo UNIQUAC ext. este punto se genera a 49.33°C y a una molalidad de la solución de 3.5123 mol/kg. El punto  $P_L$  hace alusión al punto peritético calculado con el modelo LIQUAC, sus coordenadas son 47.03°C y 3.4973 mol/kg. Según la regla de las fases este punto está fijo para cada sal y su hidrato.

El cálculo del punto peritético se hizo asumiendo que no se forma una solución sólida (mezcla homogénea de sólidos) si no dos tipos de cristales puros (Thomsen, 2009). Por esto, se formulan dos equilibrios: uno para el hidrato (con  $n=10$  y las propiedades de  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  reportadas en la última columna de la Tabla 3-2) y otro para el sulfato de

potasio no hidratado pero a la misma concentración de la sal en solución y temperatura. Así se consigue un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas que debe resolverse iterativamente.

Respecto a la comparación de los modelos frente a los datos experimentales se puede decir que su comportamiento es similar para la predicción de la solubilidad del hidrato, ambos tiene una error relativo promedio alto (hasta del 80% para el LIQUAC y el UNIQUAC ext.). Sin embargo, el modelo LIQUAC se acerca más a las solubilidades experimentales del sulfato de sodio no hidratado con un 1.7% de promedio de error relativo frente a un 3.4 % del modelo UNIQUAC ext. La solubilidad de este hidrato como muestra los datos experimentales y los modelos, a diferencia de los otros casos mencionados, disminuye con la temperatura.

Se puede generar varios tipos de equilibrios ternarios. Si en la solución existe otro electrolito sin iones en común, los coeficientes de actividad se verán modificados dependiendo de la interacción que exista entre los iones. Si el electrolito adicional comparte un ion en común, el equilibrio se ve modificado tanto en sus coeficientes de actividad como en la molalidad (la molalidad del ion común aumenta en la ecuación (3.3) y en la mayoría de los casos la solubilidad disminuye). Ese es el caso ejemplificado en la Figura 3-3 para  $KCl$  y  $K_2SO_4$  en soluciones acuosas. Dependiendo de la zona donde el sistema alcance la saturación precipita una u otra sal. Los cálculos se realizan con los modelos LIQUAC y UNIQUAC ext. Las predicciones con el modelo LIQUAC amplían las zona donde el precipitado es  $KCl$  principalmente a  $50^\circ C$ .



**Figura 3-3:** Solubilidad de  $K_2SO_4$  y  $KCl$  en soluciones acuosas con iones comunes. Cálculos realizados con el modelo UNIQUAC ext (Línea continua) y el modelo LIQUAC original (Línea discontinua). Datos experimentales tomados de Silcock (1979).

En la primera parte de las curvas el precipitado formado son cristales de  $KCl$  y en el segundo tramo el precipitado es  $K_2SO_4$

A una temperatura fija, en una solución insaturada de sulfato de potasio (región inferior en las curvas de la Figura 3-3) se puede generar un precipitado agregando cloruro de potasio a través de un proceso de "desalting-out". Como se mencionó, la sal que se forma en el precipitado dependerá de la región en la que se alcance la saturación. Por ejemplo, si a una

solución de  $K_2SO_4$ , cuya concentración es inferior a 0.0858 mol/kg a 25 °C, se le agrega  $KCl$  hasta que alcance la saturación, el precipitado final está formado de  $KCl$ . De otro lado, si la solución insaturada tiene una concentración de  $K_2SO_4$  mayor a 0.0858 mol/kg y se le agrega  $KCl$  hasta alcanzar su nivel de saturación, el precipitado formado será de  $K_2SO_4$ . La molalidad de 0.0858 mol/kg es la concentración peritética de  $K_2SO_4$  a 25°C predicha por el modelo UNIQUAC ext. Si se tiene una solución insaturada de  $K_2SO_4$  con concentración igual a 0.0858 mol/kg y se le agrega  $KCl$  hasta alcanzar el punto de saturación, habrá la formación de las dos sales. La concentración de  $KCl$  para alcanzar esta saturación es de 4.7426 mol/kg. Esta es la concentración peritética de  $KCl$  predicha por el modelo UNIQUAC a 25°C. La regla de las fases corrobora el hecho que si se fija la temperatura, el punto peritético estará ya establecido, pues se tendrán tres fases en equilibrio formado por tres especies distintas y se desprecia el efecto de la presión en el sistema.

En la Tabla 3-3 se presentan los valores de las concentraciones de  $K_2SO_4$  y  $KCl$  en el punto peritético calculados por el modelo UNIQUAC ext. y el modelo LIQUAC a las temperaturas de la Figura 3-3. El cálculo de los puntos peritéticos reportados en la Tabla 3-3 se realiza de forma similar al cálculo del punto peritético formado entre el hidrato y su sal no hidratada: se formulan dos ecuaciones de equilibrio y a una temperatura fija se tienen dos incógnitas, en este caso son las concentraciones de cada sal las que se resuelven iterativamente. En la literatura se encuentran reportados datos experimentales para estos puntos. Como se puede ver en la Tabla 3-3, las predicciones del peritético a 25°C están acordes con los datos experimentales. A 50°C, el cálculo de la molalidad de  $K_2SO_4$  en la cual se forma el peritético se desvía considerablemente para el modelo LIQUAC (cerca del 80% superior). De la misma forma, como se mostró en la Figura 3-3, el modelo genera que la zona de  $KCl$  como precipitado se amplíe. El modelo UNIQUAC ext. se acerca más a los datos experimentales en todas las molalidades a excepción de la molalidad de  $K_2SO_4$  a 25 °C.

**Tabla 3-3:** Puntos peritéticos para el sistema acuoso  $KCl-K_2SO_4$  calculados por el modelo UNIQUAC ext. a 25°C y 50°C. Datos experimentales tomados de Seidell (1940)

Temp.	LIQUAC original		UNIQUAC ext.		Experimental	
	$m_{K_2SO_4}$ (mol/kg)	$m_{KCl}$ (mol/kg)	$m_{K_2SO_4}$ (mol/kg)	$m_{KCl}$ (mol/kg)	$m_{K_2SO_4}$ (mol/kg)	$m_{KCl}$ (mol/kg)
25 °C	0.0961	4.7922	0.0858	4.7426	0.0832	4.7887
50°C	0.1879	5.8587	0.1031	5.6636	0.1044	5.5399

### 3.3 ESL en una mezcla de solventes

#### 3.3.1 El problema y su solución

Como se presentó en el Capítulo 1, los modelos predictivos están compuestos por términos que siguen dos formalismos distintos: *i.* El formalismo de McMillan-Mayer, representado en el término de Debye-Hückel o de largo rango, que en sus fundamentos asume al solvente solo como un medio y no como otro componente, y *ii.* El formalismo habitual de Lewis y Randall, utilizado para los términos que representan las interacciones de corto y mediano rango (interacciones de las carga al dipolo, de la carga a dipolo inducido y las restantes interacciones no electrostáticas). El hecho de sumar tales términos sin tener en

cuenta los distintos formalismos en los que fueron formulados puede dar lugar a inconsistencias termodinámicas. De M. Cardoso & O'Connell (1987) discutieron este problema proponiendo una expresión rigurosa para los coeficientes de actividad cuando la energía Libre de Gibbs se escribe como la suma de una expresión electrostática y un modelo tal como NRTL o UNIQUAC.

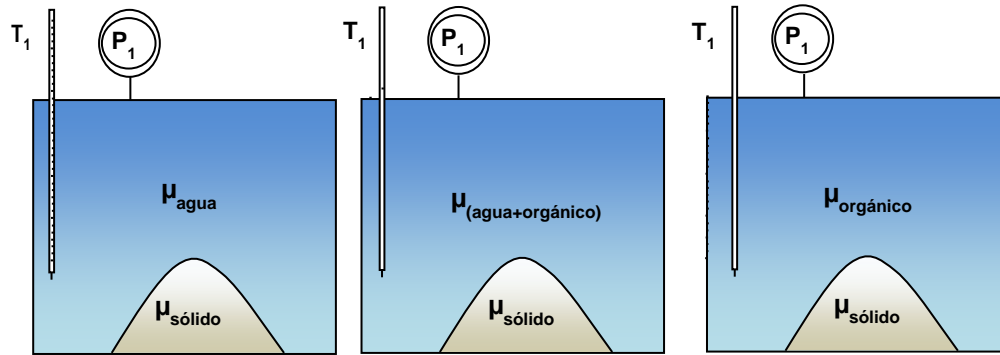
En los modelos utilizados en este capítulo (UNIQUAC ext. y LIQUAC) el problema se aborda normalizando los términos de corto/mediano rango a dilución infinita. Sin embargo, el enfoque de esos dos modelos es diferente para la dilución infinita. Mientras que para el modelo UNIQUAC ext. la normalización se hace a dilución infinita del ion, únicamente en agua aunque exista otro solvente; en el modelo LIQUAC se realiza a dilución infinita del ion en el (los) solvente(s) involucrado(s). A partir de esa última idea, el modelo UNIQUAC ext. toma a un solvente distinto al agua como otro soluto y adopta el formalismo de McMillan- Mayer para esa sustancia. La ventaja de este enfoque es que las propiedades del estado de referencia de los iones, en una solución ideal de 1 molal acuosa, se reportan ampliamente en la literatura (como en la Tabla 3-1). Por lo tanto, para calcular la solubilidad de una sal en una mezcla de solventes por el modelo UNIQUAC ext. basta resolver iterativamente la ecuación (3.3) con la relación de solventes establecida y a una determinada temperatura. No obstante, la molalidad tiene que seguir expresándose en moles de ion por moles de agua. Este hecho genera inconvenientes al modelo cuando el sistema está libre de agua pues la molalidad tiende a infinito.

Para el modelo LIQUAC la ecuación (3.3) se tiene que reformular y aplicar en moles del ion por kg de la mezcla de solvente, y *no* en moles del ion por kg de agua como es para el modelo UNIQUAC ext. Las propiedades estándar también cambian: ya no son a 1 molal de una solución ideal acuosa sino que son a 1 molal en una solución ideal a la composición de la mezcla de solventes en el sistema. Así, reformulando la ecuación (3.3) con el objetivo de predecir la solubilidad de una sal en una mezcla de solventes se obtiene:

$$-\frac{\Delta G_{(aq+org)}^0(T)}{RT} = \nu_+ \ln \left( m_{M(aq+org)} \cdot \gamma_{M(aq+org)}^\nabla \right) + \nu_- \ln \left( m_{X(aq+org)} \cdot \gamma_{X(aq+org)}^\nabla \right) + n \ln \left( x_w \cdot \gamma_w \right) \quad (3.10)$$

Este cálculo es complicado de realizar pues la información requerida de las propiedades estándar a la fracción de los solventes está limitada en la literatura y es poco práctica. Lin et al. (2005) propusieron un camino termodinámico para calcular estas propiedades a partir de las propiedades estándar en medio acuoso y de un modelo de actividad. El procedimiento se explica a continuación.

En la Figura 3-4 se presentan tres sistemas electrolíticos en equilibrio con su fase sólida a la misma temperatura y presión ( $T_1$  y  $P_1$ ) pero distinta composición de los solventes. En el primer sistema el solvente es agua; en el segundo sistema se tiene una mezcla orgánico-acuosa como solventes; y en el tercero únicamente un solvente orgánico.



**Figura 3-4:** Esquema de equilibrio entre sistemas electrolíticos y el sólido precipitado en diferentes tipos de solventes a iguales T y P

A una determinada temperatura y presión (el efecto de las presiones moderadas se puede despreciar) el equilibrio en el primer sistema se formula igualando el potencial químico de los iones en agua con el del sólido. De forma similar para el segundo sistema: en el equilibrio, el potencial químico del sólido es igual al potencial químico de los iones en una mezcla de solventes. Por lo tanto, se puede igualar el potencial químico de los iones en agua con un sistema compuesto por una mezcla de solventes para encontrar la relación entre los estados de referencia a través del potencial del sólido puro, esto se puede representar para el caso de sales no hidratadas de la siguiente forma:

Para el primer sistema:

$$v_+ \mu_{M(aq)} + v_- \mu_{X(aq)} = \mu_{M_{v_+} X_{v_-}(s)} \quad (3.11)$$

y para el segundo sistema:

$$v_+ \mu_{M(aq+org)} + v_- \mu_{X(aq+org)} = \mu_{M_{v_+} X_{v_-}(s)} \quad (3.12)$$

Igualando la ecuación (3.11) con la ecuación (3.12) se obtiene:

$$v_+ \mu_{M(aq)} + v_- \mu_{X(aq)} = v_+ \mu_{M(aq+org)} + v_- \mu_{X(aq+org)} \quad (3.13)$$

o utilizando la ecuación que define los potenciales químicos de los iones en base molar (ecuación (2.6)) se puede obtener también:

$$\Delta G_{(aq+org)}^0(T) = \Delta G_{aq}^0(T) + RT \ln \left( \left( \frac{m'_{M(aq)} \gamma_{M(aq)}^\nabla}{m''_{X(aq+org)} \gamma_{X(aq+org)}^\nabla} \right)^{v_+} \left( \frac{m'_{X(aq)} \gamma_{X(aq)}^\nabla}{m''_{X(aq+org)} \gamma_{X(aq+org)}^\nabla} \right)^{v_-} \right) \quad (3.14)$$

Utilizando la definición de potencial químico de cada ion, descrita en la ecuación (2.3) (desde el estado hipotético del ion puro a T y P, denominado estado superenfriado del soluto por Li et al. (2011)), en la ecuación (3.13) se obtiene:

$$\begin{aligned}
& v_+ \mu_M^{\circ}(T, P) + v_- \mu_X^{\circ}(T, P) + RT \ln \left( \left( \gamma_{M(aq)}^{\infty} x_{M(aq)}^{\cdot} \gamma_{M(aq)}^* \right)^{v_+} \left( \gamma_{X(aq)}^{\infty} x_{X(aq)}^{\cdot} \gamma_{X(aq)}^* \right)^{v_-} \right) \\
& = v_+ \mu_M^{\circ}(T, P) + v_- \mu_X^{\circ}(T, P) + RT \ln \left( \left( \gamma_{M(aq+org)}^{\infty} x_{M(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{M(aq+org)}^* \right)^{v_+} \left( \gamma_{X(aq+org)}^{\infty} x_{X(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{X(aq+org)}^* \right)^{v_-} \right)
\end{aligned} \quad (3.15)$$

Se cancelan por lo tanto los potenciales de los iones puros. Cuando se igualan los potenciales de los iones de cada sistema, las concentraciones en las que se genera su equilibrio, como es presumible, no son iguales. Por eso se incluyen los símbolos  $\cdot$  y  $^{\circ}$  para la composición en equilibrio en la fase acuosa y acuosa-orgánica, respectivamente. Reorganizando, la ecuación (3.15) se obtiene que:

$$RT \ln \left( \left( \frac{x_{M(aq)}^{\cdot} \gamma_{M(aq)}^*}{x_{M(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{M(aq+org)}^*} \right)^{v_+} \left( \frac{x_{X(aq)}^{\cdot} \gamma_{X(aq)}^*}{x_{X(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{X(aq+org)}^*} \right)^{v_-} \right) = RT \ln \left( \left( \frac{\gamma_{M(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{M(aq)}^{\infty}} \right)^{v_+} \left( \frac{\gamma_{X(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{X(aq)}^{\infty}} \right)^{v_-} \right) \quad (3.16)$$

Reemplazando la fracción molar de los iones por su molalidad la ecuación (3.16) se expresa como:

$$\begin{aligned}
& RT \ln \left( \left( \frac{m_{M(aq)}^{\cdot} \gamma_{M(aq)}^{\nabla}}{m_{X(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{X(aq+org)}^{\nabla}} \right)^{v_+} \left( \frac{m_{X(aq)}^{\cdot} \gamma_{X(aq)}^{\nabla}}{m_{X(aq+org)}^{\cdot} \gamma_{X(aq+org)}^{\nabla}} \right)^{v_-} \right) \\
& = RT \ln \left( \left( \frac{\gamma_{M(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{M(aq)}^{\infty}} \right)^{v_+} \left( \frac{\gamma_{X(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{X(aq)}^{\infty}} \right)^{v_-} \frac{M_{(aq+org)}^v}{M_{aq}^v} \right)
\end{aligned} \quad (3.17)$$

Con la ecuación (3.17) en la ecuación (3.14) finalmente se obtiene la ecuación denominada por Li et al. (2010) como la ecuación de transferencia entre los estados de estándar acuoso y acuoso-orgánico:

$$\frac{\Delta G_{(aq+org)}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} + \ln \left( \left( \frac{\gamma_{M(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{M(aq)}^{\infty}} \right)^{v_+} \left( \frac{\gamma_{X(aq+org)}^{\infty}}{\gamma_{X(aq)}^{\infty}} \right)^{v_-} \frac{M_{(aq+org)}^v}{M_{aq}^v} \right) \quad (3.18)$$

donde  $M_{(aq+org)}$  es la masa molecular media de la mezcla de solventes,  $M_{aq}$  es la masa molecular del agua, y  $v = v_+ + v_-$ . Definiendo la relación de coeficientes de actividad a dilución infinita de los iones en la mezcla como:

$$\omega_{i((aq+org)/aq)} = \ln \left( \frac{\gamma_{i(aq+org)}^{\infty} M_{(aq+org)}}{\gamma_{i(aq)}^{\infty} M_{aq}} \right) \quad (3.19)$$

y reemplazando en la ecuación (3.18) se obtiene que:

$$\frac{\Delta G_{(aq+org)}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} + v_+ \omega_{M((aq+org)/aq)} + v_- \omega_{X((aq+org)/aq)} \quad (3.20)$$

La ecuación (3.20) junto con la ecuación (3.10) se utilizan para calcular la solubilidad de una sal en sistemas compuestos por dos solventes a partir de un modelo que prediga los coeficientes de actividad de los iones siguiendo el formalismo de Lewis y Randall para el cosolvente.

De manera similar es posible obtener la ecuación de transferencia de estados para el tercer sistema de la Figura 3-4 compuesto únicamente por un solvente orgánico:

$$\frac{\Delta G_{(org)}^0(T)}{RT} = \frac{\Delta G_{aq}^0(T)}{RT} + \nu_+ \omega_{M((org)/aq)} + \nu_- \omega_{X((org)/aq)} \quad (3.21)$$

Para calcular  $\omega_{i((aq+org)/aq)}$  y  $\omega_{i((org)/aq)}$  se necesita un modelo de actividad que prediga la actividad del ion  $i$  a dilución infinita con la fracción de la mezcla de solventes y el coeficiente de actividad a dilución infinita acuoso (como muestra la ecuación (3.19)). Para el modelo LIQUAC,  $\omega_{i((aq+org)/aq)}$  puede calcularse obteniendo el límite de los términos corto, mediano, y largo rango cuando la molalidad del ion tiende a cero. El límite del término de largo rango, por el formalismo con el que fue formulado, no contribuye al cálculo de  $\omega_{i((aq+org)/aq)}$ . El término de medio rango contribuye con los valores dados por la modificación del estado de referencia realizada por Kiepe et al. (2006) al modelo original (modificación cuyo propósito fue inicialmente mejorar los ajustes de datos de equilibrios líquido-vapor en mezcla de solventes). El término de corto rango aporta sus contribuciones combinatorial y residual del modelo UNIQUAC en el límite cuando la fracción molar del ion tiende a cero. Todo esto finalmente se expresa en los siguientes términos:

$$\begin{aligned} \omega_{i(aq/aq+org)} = & \frac{B_{i,aq}(I=0)}{M_{aq}} - \frac{B_{i,aq+org}(I=0)}{M_{aq+org}} + r_i \left( \frac{1}{r_{aq+org}} - \frac{1}{r_{aq}} \right) + \ln \left( \frac{r_{aq+org}}{r_{aq}} \right) + 5r_i \left( \frac{q_{aq}}{r_{aq}} - \frac{q_{aq+org}}{r_{aq+org}} \right) \\ & + 5q_i \ln \left( \frac{r_{aq} q_{aq+org}}{r_{aq+org} q_{aq}} \right) + q_i \left[ \ln \left( \frac{\psi_{mix,i}}{\psi_{aq,i}} \right) + (\psi_{i,mix} - \psi_{i,aq}) \right] + \ln \left( \frac{M_{aq}}{M_{aq+org}} \right) \end{aligned} \quad (3.22)$$

donde:

$$B_{i,aq}(I=0) = b_{i,aq}^L + c_{i,aq}^L \quad (3.23)$$

$$B_{i,aq+org}(I=0) = x_{aq}' b_{i,aq}^L + x_{org}' b_{i,aq}^L + x_{aq}' c_{i,aq}^L + x_{org}' b_{i,org}^L \quad (3.24)$$

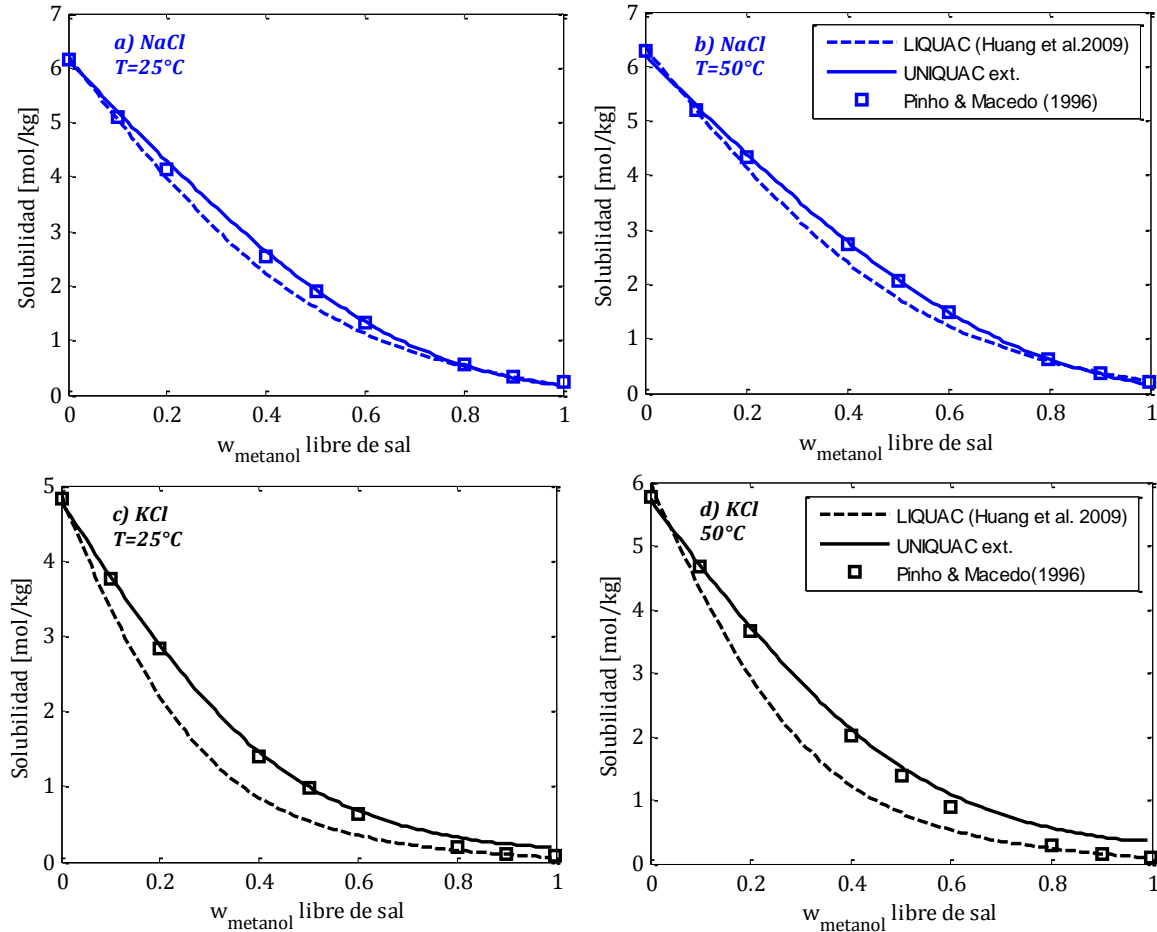
$$r_{aq+org} = x_{aq}' r_{aq} + x_{org}' r_{org} \quad (3.25)$$

$$q_{aq+org} = x_{aq}' q_{aq} + x_{org}' q_{org} \quad (3.26)$$

$$\psi_{mix,i} = \frac{\sum_s q_s x_s' \psi_{s,j}}{\sum_s q_s x_s'} \quad (3.27)$$

$$\psi_{j,mix} = \frac{\sum_{k=1}^s q_k x_k' \psi_{j,k}}{\sum_{l=1}^s q_l x_l' \psi_{l,k}} \quad (3.28)$$

Para encontrar la solubilidad de una sal en una mezcla de solventes con el modelo LIQUAC, a una temperatura definida, se tienen que resolver las ecuaciones (3.10) con  $n = 0$ , (3.20) y (3.22). El cálculo se hace iterativamente. En la Figura 3-5 se comparan datos experimentales con los resultados obtenidos por los modelos para solubilidades salinas en una mezcla compuesta por metanol y agua a dos temperaturas distintas (en los cálculos del modelo LIQUAC se trabajó con los parámetros de interacciones reportados por Huang et al. (2009)).



**Figura 3-5:** Solubilidades de *NaCl* y *KCl* en una mezcla de metanol-agua. Línea continua modelo UNIQUAC, línea discontinua modelo LIQUAC con modificaciones realizadas por Huang et al. (2009)

Como se hizo referencia previamente, la solubilidad del *NaCl* cambia poco con la temperatura, de allí que la Figura 3-5a) y b) sean bastante similares. En un proceso de 'drowning-out' se agrega un solvente distinto para precipitar una sal. Este hecho se puede aplicar para precipitar *NaCl* o *KCl*, pues la solubilidad decae drásticamente con la presencia de metanol en el sistema. El *KCl* a altas concentraciones de metanol es muy poco soluble, mucho menos que el *NaCl*. El modelo UNIQUAC ext. predice mucho mejor la solubilidad de las dos sales en fracciones másicas de metanol bajas e intermedias. Su porcentaje de desviación no supera el 5% en la solubilidad de *NaCl* para fracciones de metanol-agua inferiores o iguales a 0.8 y es menor del 10% en la solubilidad de *KCl* para fracciones másicas de metanol-

agua entre 0 y 0.5. Para el modelo LIQUAC el porcentaje de error supera el 40% en composiciones intermedias de metanol. A concentraciones altas de metanol (mayores a 0.8) el porcentaje de error para el modelo LIQUAC en la solubilidad de *KCl* no supera el 30% mientras que el valor predicho por el modelo UNIQUAC ext. puede superar en más de tres veces el valor experimental. Allí es donde más se manifiesta la inconveniencia de utilizar un estado de referencia acuoso para el modelo UNIQUAC ext.

### 3.4 Propuesta de este trabajo: Modelo HIQUAC y LIQUAC mod.

Frente a las limitaciones mostradas por el modelo UNIQUAC ext. y LIQUAC, se proponen en este trabajo ciertas modificaciones a estos modelos para mejorar sus predicciones principalmente en mezcla de solventes. Para el modelo UNIQUAC ext. las modificaciones consisten en cambiar su estado de referencia. Se asume en la propuesta que los iones siguen el formalismo de McMillan-Mayer pero a la fracción de solventes a la que se está calculando el coeficiente de actividad y no en medio acuoso para todo los casos. Además los parámetros que se ajustan son las interacciones de corto rango  $a_{ij}$ , asumiendo que  $a_{ij}$  es diferente  $a_{ji}$  y cambiando la función del modelo UNIQUAC ext.:

$$\psi_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ji}}{T}\right) \quad (3.29)$$

por la función del modelo típico UNIQUAC para soluciones no electrolíticas:

$$\psi_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{i,j}}{T}\right) \quad (3.30)$$

Esta propuesta se la denominará en el transcurso de este trabajo como HIQUAC. Para este modelo el término  $\omega_{i(aq/aq+org)}$  se escribe como:

$$\begin{aligned} \omega_{i(aq/aq+org)}^{HIQUAC} = & r_i \left( \frac{1}{r_{aq+org}} - \frac{1}{r_{aq}} \right) + \ln \left( \frac{r_{aq+org}}{r_{aq}} \right) + 5r_i \left( \frac{q_{aq}}{r_{aq}} - \frac{q_{aq+org}}{r_{aq+org}} \right) \\ & + 5q_i \ln \left( \frac{r_{aq} q_{aq+org}}{r_{aq+org} q_{aq}} \right) + q_i \left[ \ln \left( \frac{\psi_{mix,i}}{\psi_{aq,i}} \right) + (\psi_{i,mix} - \psi_{i,aq}) \right] + \ln \left( \frac{M_{aq}}{M_{aq+org}} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Para el modelo LIQUAC mod., se decidió analizar otra modificación: la propuesta por Kiepe et al. (2006) para ajustar un menor número de parámetros. Estos autores asumen las interacciones  $a_{ij}$ , entre iones-solvente e ion-ion, iguales a cero. En ambas propuestas los volúmenes y áreas superficiales para los iones serán tomadas de Kiepe et al. (2006). Las interacciones  $a_{ij}$  y  $a_{ji}$  para solvente-solvente se tomarán del modelo UNIQUAC original para no electrolitos. Las propiedades termodinámicas estándar utilizadas en el ajuste son las reportadas en la Tabla3-1 y en la Tabla 3-2.

La función objetivo definida para el ajuste de parámetros del modelo HIQUAC fue:

$$F(a_{i,j}, a_{j,i}) = \sum_{np} \sum_{nt} w_q \left( \frac{Q_{\text{exp}} - Q_{\text{calc}}}{Q_{\text{exp}}} \right)^2 \rightarrow \min(F) \quad (3.32)$$

donde  $Q$  representa los distintos tipos de ESL ajustados. En este trabajo se consideraron ESL de  $KCl$  y  $K_2SO_4$  en solución acuosa, en mezclas de etanol (EtOH)-agua y en mezclas con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico para cada una de estas sales con ion común y en un sistema ternario con las dos sales en soluciones acuosas. Los datos experimentales fueron tomados de varias referencias como se muestra en la Tabla 3-4, principalmente de la recopilación de datos experimentales realizada por Seidell (1940).

**Tabla 3-4:** Numero de datos, rango de temperaturas y referencias de los datos tomados para el ajuste de ESL.

Tipo de Equilibrio	# de datos	Rango de Temp. (°C)	Referencias
<b>S-L KCl-H<sub>2</sub>O</b>	42	0-100	Seidell (1940), Perry(1994), Zhang et al. (1998)
<b>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	30	0-100	Seidell (1940), Perry(1994)
<b>S-L KCl-HCl-H<sub>2</sub>O</b>	35	0-25	Seidell(1940)
<b>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	15	0-75	Seidell(1940)
<b>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O</b>	26	0-75	Seidell(1940), Silcock (1979)
<b>S-L KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	8	0-75	Seidell(1940), Silcock (1979)
<b>Peritéticos K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KCl</b>	13	0-100	Seidell(1940)
<b>S-L KCl-etOH-H<sub>2</sub>O</b>	35	15-35	Seidell(1940), Mydlarz & Jones (1990)
<b>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-etOH-H<sub>2</sub>O</b>	65	0-100	Seidell(1940), Gmehling (1985)

En la ecuación (3.32)  $w_q$  es el factor de peso para cada  $Q$ , este factor de peso depende del número de datos para cada equilibrio,  $nt$  es el número de datos,  $np$  es el número de tipo de equilibrios,  $exp$  hace referencia a los datos experimentales, y  $calc$  a las predicciones hechas por el modelo HIQUAC. Para el modelo LIQUAC mod., de forma similar, la función objetivo a minimizar fue:

$$F(b_{i,j}, c_{i,j}) = \sum_{np} \sum_{nt} w_q \left( \frac{Q_{\text{exp}} - Q_{\text{calc}}}{Q_{\text{exp}}} \right)^2 \rightarrow \min(F) \quad (3.33)$$

Los parámetros finales resultantes de la minimización de la respectiva función objetivo se presenta en la Tabla 3-5. Para la minimización se utilizaron las herramientas de minimización del software MatLab® (como la función *fminsearch* y su función de mínimos cuadrados para sistemas no lineales: *lsqnonlin*). Los estimados iniciales fueron los de los modelos originales si las interacciones se reportan. De las no reportadas, se tomaron como estimados iniciales las interacciones de partículas que tengan similares característica (como carga, tamaño, peso molecular, tipo de molécula). Se variaron en algunos casos los estimados iniciales manteniendo el orden de magnitud establecido para garantizar la convergencia del método a un mínimo. Si con los nuevos estimados iniciales se llegaba a un nuevo valor de parámetros se evaluaba el AARD, el valor mas bajo de AARD que se encontró finalmente es el que se reportó ante la dificultad numérica de garantizar un mínimo global.

**Tabla 3-5:** Grupo de parámetros de interacción ion-solvente e ion-ion ajustados para cada modelo

<i>i</i>	<i>j</i>	<b>Modelo HIQUAC</b>		<b>Modelo LIQUAC mod.</b>	
		$a_{i,j}$	$a_{j,i}$	$b_{i,j}$	$c_{i,j}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	22.1297	23567.8631	0.3747	-0.0086
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	-272.4807	106.1206	0.0372	0.0181
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	-200.8849	-20.0832	0.5499	0.0104
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sup>+</sup></b>	-217323.3236	32776.6749	-324932.8785	-0.0343
<b>EtOH</b>	<b>K<sup>+</sup></b>	1041.1642	322.7981	1.3506	-0.9856
<b>EtOH</b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	-388.4410	5611.2758	-0.0590	1.4023
<b>EtOH</b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	-269.6857	1273.5227	1.9584	2.0167
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	-276.4606	-22.6888	-0.0765	1.2255
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	-308.1726	-34.5232	0.4646	-1.6010
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	2809.9937	-1090.8994	0.6773	-3.6609
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	<b>H<sup>+</sup></b>	-1011.9227	-11772.6393	-0.2333	-0.1199

Con estos parámetros se realizaron las Figuras 3-6 a 3-11. La desviación relativa absoluta promedio (The Average Absolute Relative Deviation, AARD) respecto a los datos experimentales, expresada en porcentaje, se calculó según la expresión:

$$AARD = \frac{1}{np} \sum_i^{np} \left| \frac{Q_i^{\text{exp}} - Q_i^{\text{calc}}}{Q_i^{\text{exp}}} \right| \quad (3.34)$$

Para todos los sistemas estudiados, los valores de AARD se resumen en la Tabla 3-6. También se ilustra el valor de la función objetivo final ( $F_{\min}$ ) y sus valores parciales para cada tipo de equilibrio dividido por el número de datos al cuadrado.

De la Figura 3-6 y de la Tabla 3-6 se evidencia que la modificación propuesta con el modelo HIQUAC predice mejor las solubilidades de *KCl* y *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* en sistemas acuosos que el modelo LIQUAC mod, hecho que se demuestra también en la suma de cuadrados inferior para el HIQUAC. No obstante, ambos valores son comparablemente bajos. La mayor desviación de los modelos se dan a temperaturas superiores a 85°C para el *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*: sus valores de porcentaje de desviación son de 12.7y 10.9 % a 100°C para los modelo HIQUAC y LIQUAC mod., respectivamente. Para el caso del *KCl*, los mayores errores con el modelo HIQUAC se presentan a temperaturas menores de 25°C, el mayor error del modelo es igual a 5.3% y se presenta a 0°C. De otro lado para el modelo LIQUAC los mayores errores siguen estando a altas temperaturas, para la solubilidad de *KCl* los porcentajes alcanzan un valor de 8.7% a 100°C. De la Tabla 3-6 también se deduce que las desviaciones de los modelos originales en sistemas acuosos para las sales analizadas tampoco son grandes, incluso el modelo UNIQUAC ext. se aproxima más a los resultados experimentales que cualquiera de los otros modelos. Esto muestra las bondades del modelo UNIQUAC ext. puesto que, aunque en esta parte se compara con dos sales, el número de sistemas que puede predecir sin tener que modificar los parámetros es mucho mayor. De hecho, Thomsen (1997) afirma que tomó en total 8691

datos experimentales binarios y ternarios, de 403 diferentes fuentes para el ajuste del modelo UNIQUAC ext.

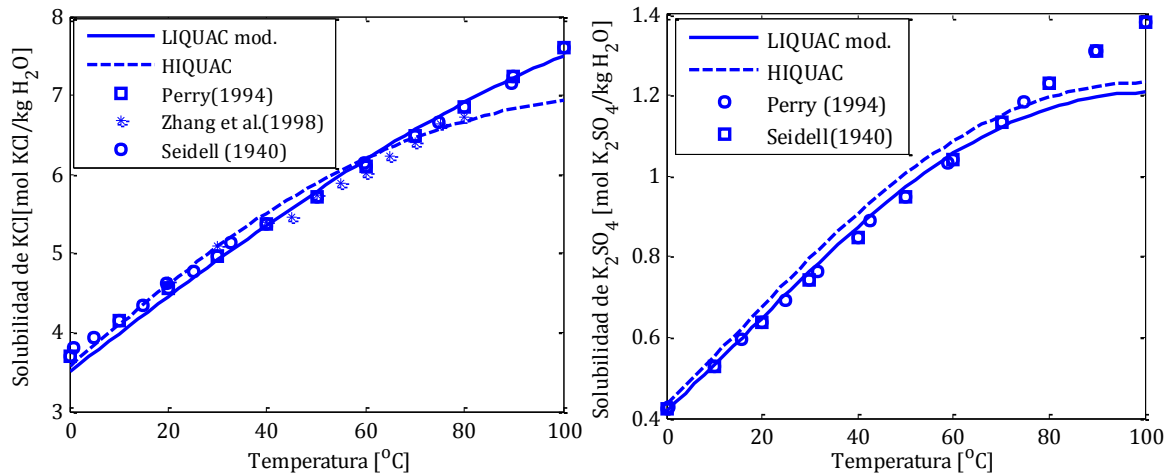
**Tabla 3-6:** AARD de los modelos para cada grupo de Equilibrios ajustados

Tipo de Equilibrio	AARD(%)				Suma de Cuadrados*	
	LIQUAC mod.	HIQUAC	LIQUAC	UNIQUAC ext.	LIQUAC mod.	HIQUAC
<i>S-L KCl-H<sub>2</sub>O</i>	2.51	2.10	2.45	0.95	2.4423E-05	1.65E-05
<i>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</i>	5.20	3.29	6.27	1.47	1.0861E-04	7,5040E-05
<i>S-L KCl-HCl-H<sub>2</sub>O</i>	5.98	9.23	n.a	n.a	2.0132E-04	4.6194E-04
<i>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</i>	3.95	15.01	n.a	n.a	1.0846E-04	1.2826E-03
<i>S-L KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O</i>	0.98	1.88	1.67	0.71	3.2313E-04	1.4010E-04
<i>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O</i>	8.27	4.18	15.23	4.09	2.6877E-04	3.4629E-04
<i>PeristKCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: mKCl</i>	3.28	2.53	3.25	1.25	1.1972E-04	7.3208E-05
<i>PeristKCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: mK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	9.26	10.29	81.09	4.29	9.5535E-04	1.3119E-03
<i>S-L KCl-etOH-H<sub>2</sub>O**</i>	11.10	10.05	32.31	442.27	3.2325E-04	2.6926E-04
<i>S-L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-etOH-H<sub>2</sub>O</i>	6.90	6.59	26.45	n.a	2.0395E-04	1.9507E-04
					<i>F<sub>min</sub>:</i>	2.6370E-03 4.1719E-03

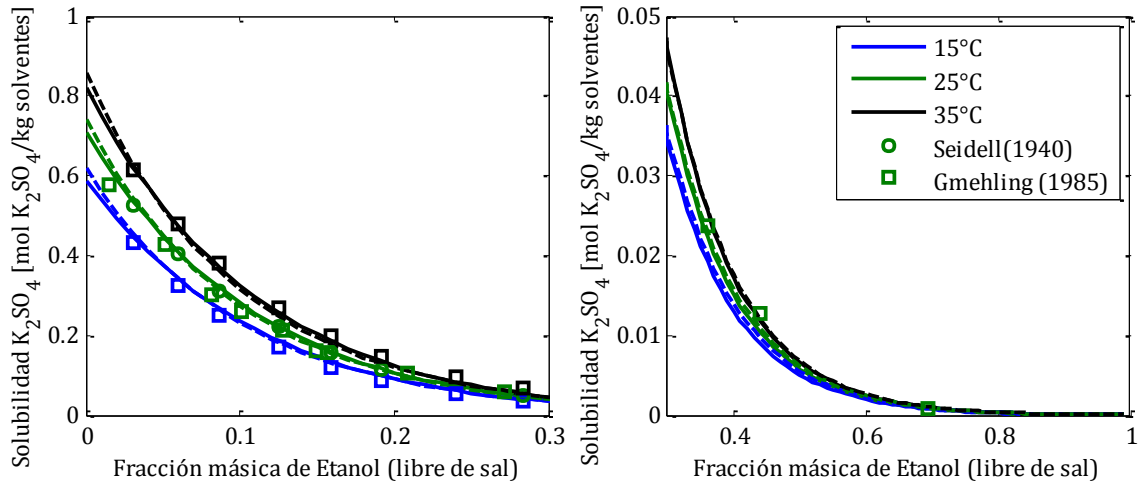
\*Suma de las Desviaciones relativas de los modelos respecto a los datos experimentales normalizada por el número de datos de cada equilibrio al cuadrado

\*\* LIQUAC utilizando las modificaciones de parámetros realizadas por Lin et al. (2005).

n.a: No ajustado para este tipo de sistemas.



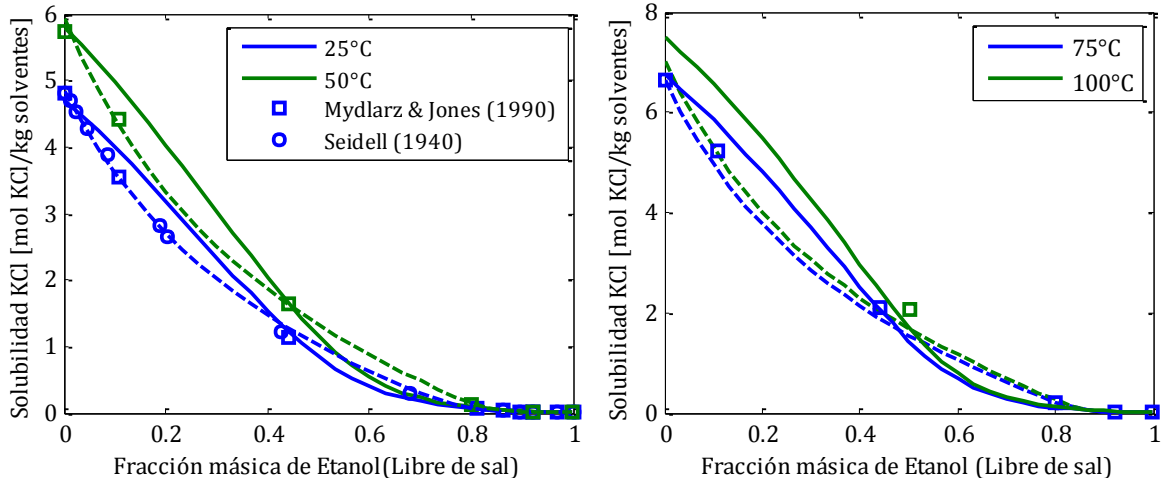
**Figura 3-6:** Solubilidad de *KCl* y *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* en soluciones acuosas a diferentes temperaturas. Datos experimentales tomados de Seidell (1940), Zhang et al. (1998) y Perry (1994)



**Figura 3-7:** Variación de la solubilidad de  $K_2SO_4$  en una mezcla etanol-agua a tres diferentes temperaturas. Línea continua modelo HIQUAC; línea discontinua: modelo LIQUAC mod. Datos experimentales tomados de Seidell (1940) y Gmehling (1985)

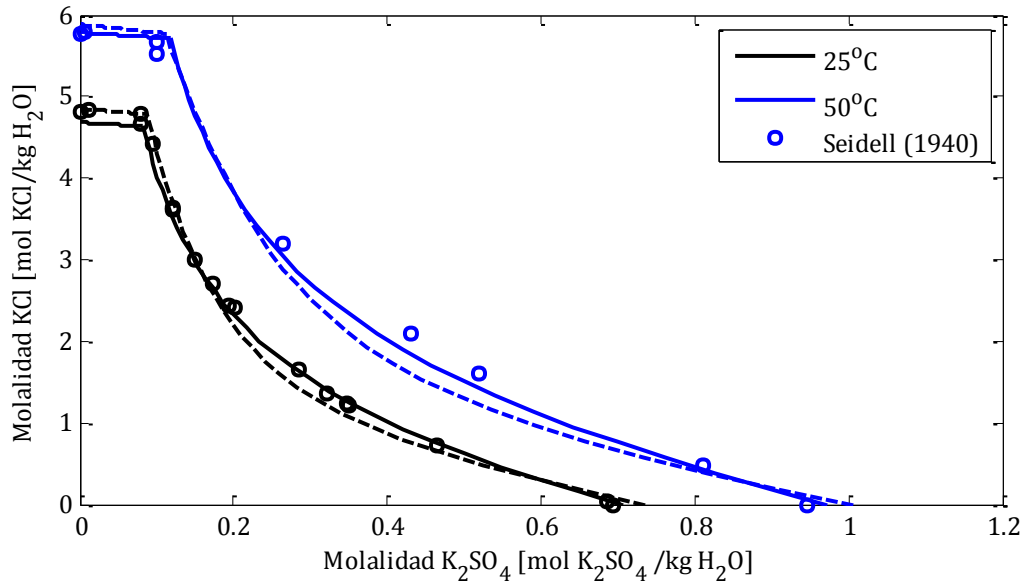
En la Figura 3-7 se presentan las solubilidades de  $K_2SO_4$  y  $KCl$  en una mezcla etanol-agua. Para el  $K_2SO_4$  se evidencia que a medida que aumenta su concentración las desviaciones aumentan. Si la temperatura es distinta a la del estado de referencia, las desviaciones para ambos modelos también aumentan. Este hecho se manifiesta en porcentajes de desviación menores al 3% y al 5% en fracciones másicas bajas de etanol (menores a 0.15) a una temperatura de 25°C para el modelo HIQUAC y LIQUAC mod., respectivamente, y desviaciones menores al 10% y al 15% a una temperatura distinta a esa, respectivamente. A fracciones entre 0.2 y 0.3 de etanol los errores aumentaron a 4.5% y a 5.6% a 25°C y a 8.8% y a 13% a 15°C. De todos los modelos que se presentan en este trabajo el que tiene el mejor desempeño para este sistema es el modelo HIQUAC (Tabla 3-6) con un porcentaje de desviación promedio de 6.6%, seguido por el modelo LIQUAC mod. cuyo porcentaje alcanza el 6.9%. El modelo UNIQUAC ext. presenta mayores *AARD* que los anteriores con el 26.45% y teniendo en cuenta que el promedio se ve altamente afectado por los errores de las predicciones a altas concentraciones de etanol, las que incluso pueden llegar a ser tres veces superiores al valor experimental. El modelo LIQUAC original no reporta interacciones entre el ion sulfato y etanol por lo que los cálculos a través de este modelo no se pueden realizar.

En la Figura 3-8 se comparan los resultados experimentales y calculados de la solubilidad de  $KCl$  en una mezcla de etanol-agua a diferentes temperaturas con los dos modelos ajustados. En los ajustes se incluyeron dos puntos cuya fracción de etanol es 1 a 16°C (curva no presentada) y a 25°C. En estos puntos se obtuvieron las mayores desviaciones de todos los ESL. Para los modelos HIQUAC, LIQUAC mod., UNIQUAC ext. y LIQUAC estas fueron respectivamente: a 16°C: 20.52%, 21.94%, >1000% y 74.59%; a 25°C: 11.54%, 26.27%, >1000% y 69.9%. El error en las predicciones del modelo UNIQUAC ext. es en varios órdenes de magnitud mayor, poniendo de manifiesto el problema de la molalidad infinita. A fracciones altas de etanol (entre 0.6 y 1) el mejor modelo fue el modelo HIQUAC con un promedio de desviación de 13.9%, mientras que el modelo LIQUAC mod. presentó un promedio de 17.6%. Respecto a la temperatura, el promedio de desviación relativa no cambia significativamente. En la mayoría de las condiciones presentadas, el modelo con mejor desempeño fue el modelo HIQUAC (Tabla 3-6) a excepción de altas temperaturas con cantidades de cosolvente diluidas.



**Figura 3-8:** Variación de la solubilidad de *KCl* en una mezcla de etanol-agua a cuatro diferentes temperaturas. Línea continua: Modelo HIQUAC, línea discontinua: Modelo LIQUAC mod. Datos experimentales tomados de Seidell (1940) y Mydlarz & Jones (1985)

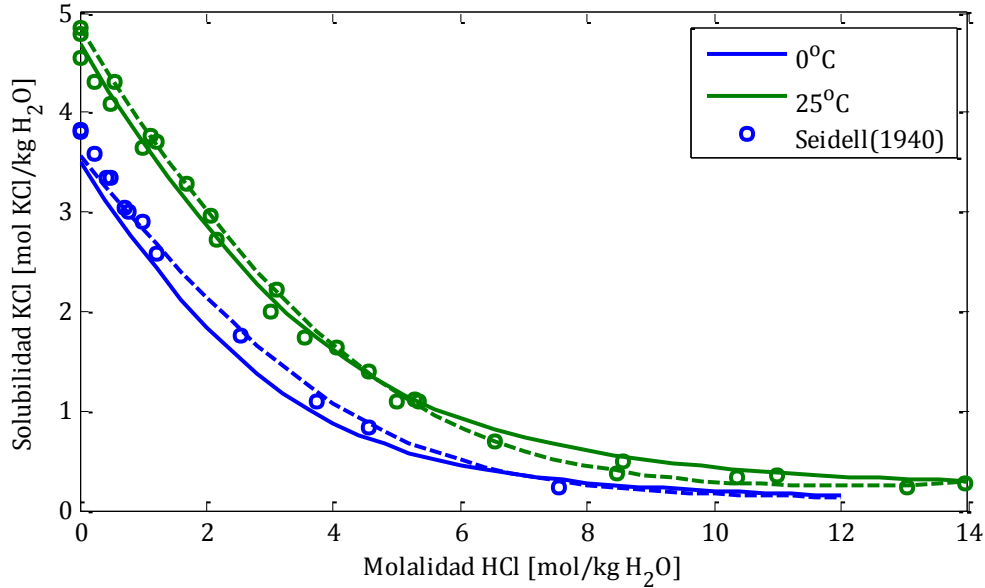
En la Figura 3-9 se presenta el equilibrio ternario *KCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-agua* a dos de las tres temperaturas disponibles en los datos recopilados. Las predicciones cuando el precipitado es *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* en el equilibrio presentan mayores desviaciones en todos los modelos. Incluso en la evaluación de los puntos peritéticos. El modelo UNIQUAC ext. demuestra la mayor versatilidad para estos tipos de equilibrio al calcular las solubilidades de ambas sales y los puntos peritéticos con el más bajo AARD (Tabla 3-6). Las modificaciones en comparación con los otros modelos, no tienen el mejor desempeño cuando en el equilibrio la sal precipitada es *KCl* o con las molalidades de *KCl* en los puntos peritéticos. No obstante, los errores relativos absolutos no superan el 8% para ambos casos y sus promedios son inferiores al 4% (Tabla 3-6). El modelo UNIQUAC ext. tiene un mayor número de parámetros requeridos para cada equilibrio pues no considera que las interacciones entre iones con la misma carga se pueden despreciar como lo hacen los restantes modelos. Respecto a las temperaturas de los puntos peritéticos (11 temperaturas de 0 a 100°C) las molalidades de *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* de los puntos peritéticos se calculan con mayor error a temperaturas bajas para el modelo HIQUAC y UNIQUAC ext. Para ambos casos los valores máximos del error relativo se alcanzan a 0°C, estos son de 26.80% en el modelo HIQUAC y de 16.98% en el UNIQUAC ext. El modelo LIQUAC mod. tiene sus mayores desviaciones para la molalidad de *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* en los extremos del rango de temperaturas ajustadas. A 0°C el error absoluto es 18.81% y a 100°C es de 19.03%. El modelo LIQUAC original presenta las mayores desviaciones en comparación con los otros tres modelos para la concentración de *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* en los puntos peritéticos. Allí, con el incremento de la temperatura, aumenta también su error. A 100°C, su error relativo absoluto es el máximo en el rango de los datos experimentales y alcanza un valor de 167.95%.



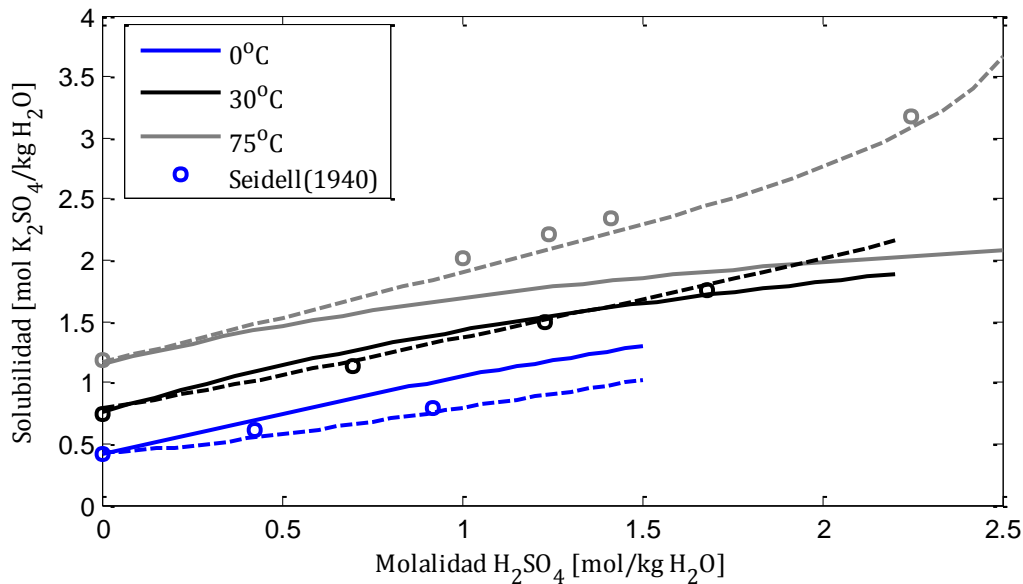
**Figura 3-9:** Solubilidad para el sistema  $K_2SO_4$ -KCl en medio acuoso.  
 Línea continua: Modelo HIQUAC, Línea discontinua: Modelo LIQUAC mod.  
 Datos experimentales tomados de Seidell (1940)

Se analizan en las Figuras 3-10 y 3-11 la influencia de los ácidos con ion común en la solubilidad de cada una de las dos sales en estudio.

En Figura 3-10 se representa la disminución de la solubilidad de KCl con el ácido de ion común HCl. La disminución de la solubilidad es un comportamiento típico cuando se incrementa la concentración de uno de los iones en el equilibrio. En la Figura 3-11 ocurre un fenómeno inusual, el aumento de la solubilidad con el incremento en la cantidad del ion común proveniente del ácido sulfúrico. Los modelos originales no ajustaron sus parámetros para estos dos tipos de equilibrios (en la Tabla 3-6 se designa como n.a.). En las modificaciones se ajustaron estos equilibrios y se observa en la Figura 3-10 que los modelos pueden predecir la solubilidad de KCl en HCl hasta concentraciones cercanas a las azeotrópicas con desviaciones bajas (en la Tabla 3-6 se tiene un AARD de 5.98 y 9.23 para el modelo LIQUAC mod. y HIQUAC respectivamente). Para el sistema presentado en la Figura 3-11 el modelo HIQUAC tiene grandes inconvenientes al momento de predecir el incremento de las solubilidades. El modelo logra predecir un incremento de la solubilidad con el aumento de ácido sulfúrico, pero no en las proporciones que lo hacen los datos experimentales. La dificultad del modelo para representar el fenómeno se observa en el AARD y en la suma de los cuadrados normalizada, cuyo valor es el segundo más alto de todos los tipos de equilibrios ajustados. La suma de los cuadrados supera en un orden de magnitud a la del LIQUAC mod. por lo tanto, su utilización para este sistema no es adecuada.



**Figura 3-10:** Cambio de la solubilidad de  $KCl$  en presencia de ácido clorhídrico ( $HCl$ ). Línea continua: Modelo HIQUAC, Línea discontinua: Modelo LIQUAC mod. Datos experimentales tomados de Seidell (1940)



**Figura 3-11:** Cambio de la solubilidad de  $K_2SO_4$  en presencia de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Línea continua: Modelo HIQUAC, Línea discontinua: Modelo LIQUAC mod. Datos experimentales tomados de Seidell (1940)

Tanto en las Figuras 3-10 y 3-11 como en la Tabla 3-6 se puede corroborar la versatilidad del modelo LIQUAC mod. para los ácidos con ion común de la sal precipitada.

### 3.5 Conclusiones

Los modelos originales demostraron capacidades aceptables para el cálculo de solubilidades en sistemas acuosos a altas temperaturas, especialmente el modelo UNIQUAC ext. Para condiciones diluidas, los modelos originales también presentan buenos resultados. La aplicación del modelo UNIQUAC ext. se puede realizar hasta fracciones másicas de cosolvente inferiores a 0.9. Más allá de esta fracción, las solubilidades por el modelo UNIQUAC ext pueden estimarse en varios órdenes de magnitud por encima a las reales debido a los altos valores de molalidad (expresada en kg de agua).

Las predicciones de solubilidades en mezcla etanol-agua con las dos propuestas mejoraron los resultados obtenidos por los modelos originales. Las propuestas se basaron en proponer nuevos parámetros y para el caso del UNIQUAC ext. modificar el estado de referencia a dilución infinita en la mezcla de solventes. El propósito del nuevo estado de referencia permite que la corrección por no idealidad sea de los iones en una mezcla establecida. A partir de esta idea también se evitan los valores de molalidad infinitos. Con el número de parámetros escogido se consiguió el objetivo principal del capítulo: la predicción con bajos porcentajes de error de ESL para los electrolitos relacionados con el proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio.

Los resultados obtenidos en este capítulo permitieron definir las condiciones de mejor desempeño para los modelos. Así, para los equilibrios ternarios  $KCl-K_2SO_4$ -Agua, el modelo UNIQUAC ext. es el más adecuado. Con el número de parámetros propuesto, las diferencias con los otros modelos son equiparables y dentro de porcentajes de error permisibles para cálculos de diseño.

Despreciando las interacciones de cargas iguales se calcularon con bajos porcentajes de error, respecto a datos experimentales, las solubilidades de  $KCl$  en una solución de  $HCl$  a distintas composiciones y de  $K_2SO_4$  en  $H_2SO_4$  con el modelo LIQUAC mod. Con el modelo HIQUAC también se calcularon estas solubilidades pero los resultados lo descartan para el sistema  $K_2SO_4-H_2SO_4$ -Agua, mientras que la solubilidad de  $KCl$  en ácido clorhídrico se predice con un buen desempeño. El sistema  $K_2SO_4-H_2SO_4$ -Agua presenta un comportamiento atípico del aumento de la solubilidad de  $K_2SO_4$  con el incremento en la concentración de ácido sulfúrico. Esta alta no idealidad de la solución, como se mencionó, fue predicha por el modelo LIQUAC mod. Su verificación experimental se considerará a futuro en el Grupo de Investigación en presencia de un cosolvente. El modelo HIQUAC, por otra parte, presentó en la mayoría de las condiciones estudiadas (a excepción de altas temperaturas con cantidades de cosolvente diluidas) los cálculos más exactos de solubilidades de  $KCl$  y  $K_2SO_4$  en una mezcla etanol-agua.



# 4. Equilibrios Sólido-Líquido-Vapor con electrolitos y Líquido-Vapor de electrolitos volátiles

## Contenido

Resumen.....	52
4.1. Introducción.....	53
4.2. Equilibrio Sólido-Líquido-Vapor (ESLV) en sistemas con electrolitos no volátiles.....	53
4.3. Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles..	57
4.3.1. Descripción matemática del ELV para mezclas con electrolitos volátiles...	57
4.3.2. ELV de la mezcla binaria <i>HCl</i> -agua .....	59
4.3.3. ELV de la mezcla ternaria <i>HCl</i> -agua-etanol.....	61
4.3.4. Mapa de curvas de residuo para <i>HCl</i> -etanol-agua y análisis topológico..	65
4.4. Conclusiones .....	67

## Resumen

Se examina en la primera parte de este capítulo, la formulación de los Equilibrios Líquido-Vapor para sistemas electrolíticos en el caso especial cuando la solución está saturada por una sal. Para este caso se tienen tres fases en equilibrio y se forma el denominado Equilibrio Sólido-Líquido-Vapor (ESLV). El ESLV se compara con los resultados de Equilibrios Líquido-Vapor (ELV) para los solventes libres de sal. En la segunda parte de este capítulo se aborda el ELV con electrolitos volátiles, se analiza su formulación y la capacidad de los modelos en las predicciones del sistema *HCl*-agua. Se ajustan parámetros para el modelo UNIQUAC ext. y para los modelos propuestos en esta tesis: HIQUAC y LIQUAC mod. Luego se compara su desempeño en función del porcentaje de desviación relativa. Finalmente, con datos experimentales propios, se ajustan los parámetros relativos a la interacción etanol y los iones  $H^+$ . Estos resultados permiten calcular las curvas de residuo del sistema *HCl*-etanol-agua, estableciendo los niveles de recuperación del co-solvente en el proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Los resultados obtenidos para el equilibrio *HCl*-etanol-agua pasan la prueba de consistencia topológica.

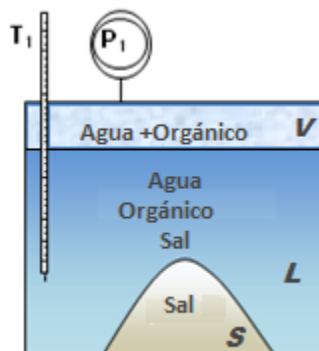
## 4.1 Introducción

En este capítulo se describen varios tipos de equilibrios líquido vapor en los que se encuentran implicadas sustancias electrolíticas. En la primera parte se estudian ESLV para analizar el impacto que causa una sal en una mezcla binaria de alcohol-agua.

Algunos electrolitos se pueden volatilizar bajo ciertas condiciones. En la segunda parte del capítulo se presentan los conceptos importantes para describir estos casos. El tipo de equilibrio formado se denomina en el trabajo ELV con electrolitos volátiles, se revisa su formulación y la capacidad de los modelos en las predicciones del sistema *HCl*-agua. Como se verá, la mezcla *HCl*-agua es una mezcla altamente no ideal con presencia de un azeótropo y ninguno de los modelos originales (LIQUAC o UNIQUAC ext.) dispone de interacciones binarias para predecir este equilibrio. Por lo tanto, se van a ajustar parámetros para esos dos modelos (en el caso del modelo LIQUAC con el modelo LIQUAC mod.) y para el modelo propuesto HIQUAC. A la complejidad de este sistema se le agrega el etanol para conformar un sistema ternario con dos azeótropos binarios. Los modelos que presentan los mejores desempeños para la mezcla binaria *HCl*-agua se seleccionan para tratar de representar termodinámicamente la mezcla ternaria con datos recopilados en el laboratorio a través de pruebas líquido-vapor. El equilibrio ternario es fundamental en el desarrollo del proceso de producción de ácido clorhídrico propuesto por López (2010).

## 4.2 Equilibrio Sólido-Líquido-Vapor (ESLV) en sistemas con electrolitos no volátiles

En los equilibrios sólido- líquido-vapor (ESLV) bajo consideración, la solución líquida está saturada con el electrolito (cristales de sal en equilibrio con los iones en solución) como se esquematiza en la Figura 4-1.



**Figura 4-1:** Esquema del equilibrio sólido-líquido-vapor para sistemas electrolíticos

Existe un ELV entre los solventes, teniendo en cuenta que el electrolito no está presente en la fase vapor (electrolitos no volátiles). Aplicando la regla de las fases de Gibbs a este sistema, se tienen dos grados de libertad: tres componentes (o cuatro si se toma cada ion de la sal, pero se sumaría una ecuación adicional a la regla de las fases que viene dada por el principio de electroneutralidad de la solución), en ausencia de reacciones químicas como ocurre en este caso, y tres fases; luego especificando dos variables: como por ejemplo la temperatura (denominada en el esquema  $T_1$ ) y la presión ( $P_1$ ), se fija el estado termodinámico

del sistema y se pueden encontrar las composiciones junto a las propiedades restantes en cada fase.

El sistema se representa formulando el ESL como se mostró en el capítulo 3 (ecuación (3.3) para el modelo UNIQUAC ext., ecuación (3.10) para el modelo LIQUAC junto a la ecuación de transferencia de estado de referencia: ecuación (3.20)) y el equilibrio líquido vapor (ELV). Utilizando para el ELV la ley de Raoult modificada, en la cual se asume la fase vapor como ideal, (como se procederá en todo este capítulo según lo planteado por varios autores: Lee et al., 1996; Wang et al., 2002; Huang et al., 2009) el ELV se puede plantear como se muestra en la ecuación (4.1):

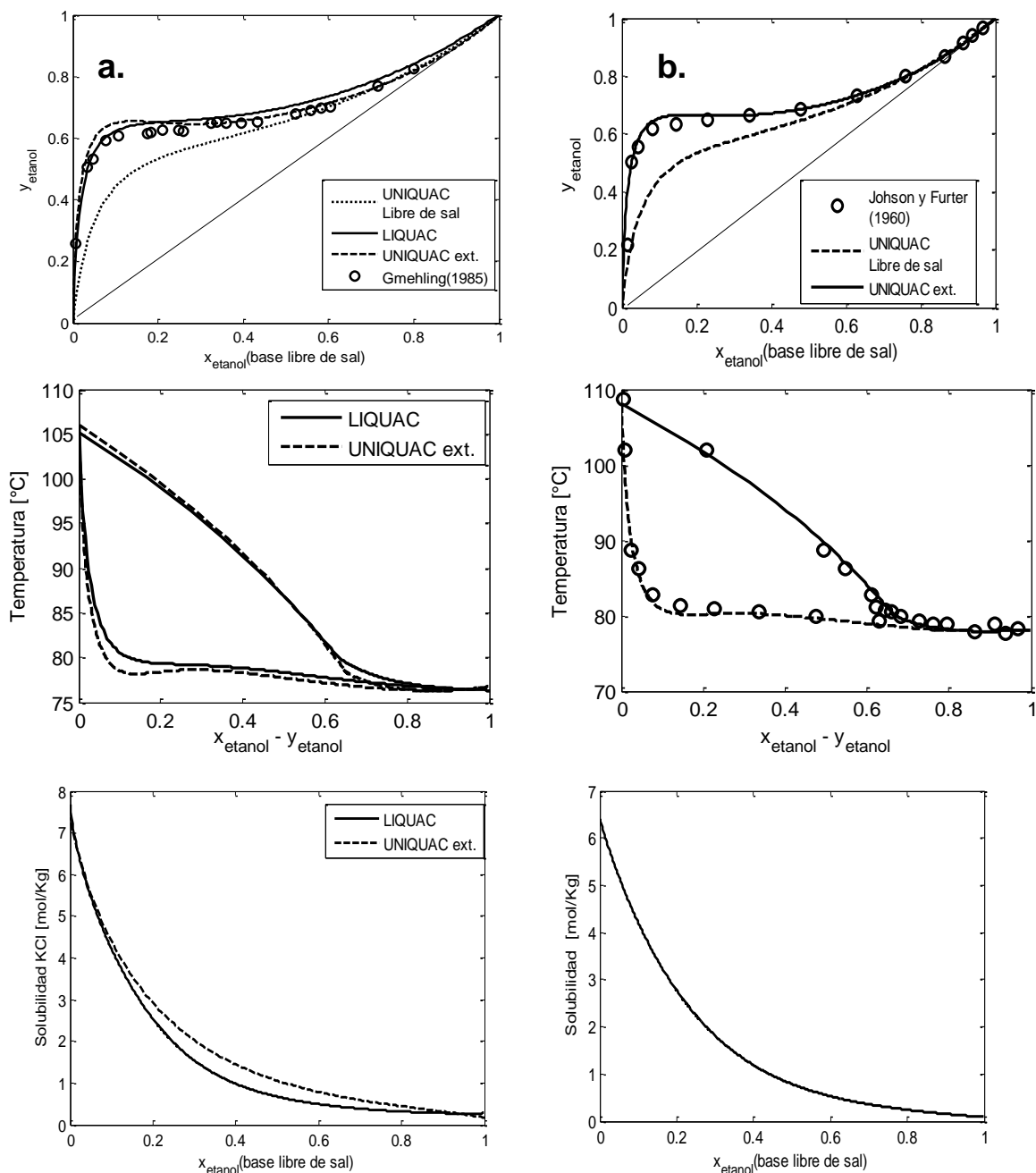
$$x_{sol} \gamma_{sol} P_{sol}^{sat} = y_{sol} P \quad (4.1)$$

donde  $P_{sol}^s$  es la presión de vapor del solvente puro ( $_{sol}$ ). Para el modelo UNIQUAC ext. se debe tener en cuenta que un solvente distinto al agua sigue la convención asimétrica (Capítulo 2), por lo que el coeficiente de actividad del cosolvente debe cambiar de convención para aplicar la ecuación (4.1) de la siguiente manera:

$$\ln \gamma_{sol} = \ln \gamma_{sol}^* + \ln \gamma_{sol}^\infty \quad (4.2)$$

donde  $\gamma_{sol}$  es el coeficiente de actividad del cosolvente expresado siguiendo el formalismo de Lewis y Randall (Iliuta et al., 2000),  $\gamma_{sol}^*$  es el coeficiente de actividad del cosolvente, definido a partir del formalismo de McMillan- Mayer, calculado por el modelo UNIQUAC ext. (Capítulo 2, ecuación (2.83)), y  $\gamma_{sol}^\infty$  representa el coeficiente de actividad del cosolvente cuando su dilución es infinita (calculado utilizando las ecuaciones del Capítulo 2: ecuaciones (2.71) y (2.72)). De esta forma se obtiene un sistema de ecuaciones para el sistema SLV representado en la Figura 4-1 por dos ecuaciones de ELV y una de ESL. Conociendo la presión ( $P_1$ ) y la fracción de cosolvente orgánico, se resuelven simultáneamente las tres ecuaciones mencionadas para encontrar la fracción molar de cosolvente orgánico en la fase vapor, la molalidad de sal en solución y la temperatura del sistema. Estas ecuaciones se resolvieron utilizando un método del tipo *Newton-Raphson* multivariable implementado en el software MatLab®. En las Figuras 4-2 y 4-3 se comparan algunos datos experimentales con los resultados obtenidos para los ESLV de los sistemas *NaCl*-etanol-agua, *KCl*-etanol-agua y *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*-etanol-agua (el primero a 0.93326 bar y los dos últimos a 1.0056 bar).

En la Figura 4-2.a. se comparan los datos experimentales con los resultados de simulación obtenidos, con los dos modelos: UNIQUAC ext. y LIQUAC mod., para el sistema *KCl*-etanol-agua. En la parte superior de esa figura se representa las fracciones tanto del vapor como del líquido en equilibrio, se grafican en base libre de sal (*KCl* o *NaCl*). En cada punto la solución está saturada con una concentración igual a la presentada en la parte inferior de la Figura 4-2.a a una temperatura determinada que se puede encontrar en la Figura 4-2.a. intermedia. Por ejemplo, si el esquema de la Figura 4-1 contiene *KCl*, etanol, y agua a una  $P_1$  de 0.93326 bar y a una  $T_1$  de 80°C, la composición del líquido es de 0.07 y la de vapor de etanol de 0.63. La molalidad que se tendría en ese esquema sería de 4.71 moles de *KCl*/kg de solventes como se puede observar en la Figura inferior izquierda. La semejanza de las dos figuras es grande porque la solubilidad de *KCl* y *NaCl* es similar en etanol-agua. El efecto para modificar las concentraciones de equilibrio solo se influencia por la sal disuelta.

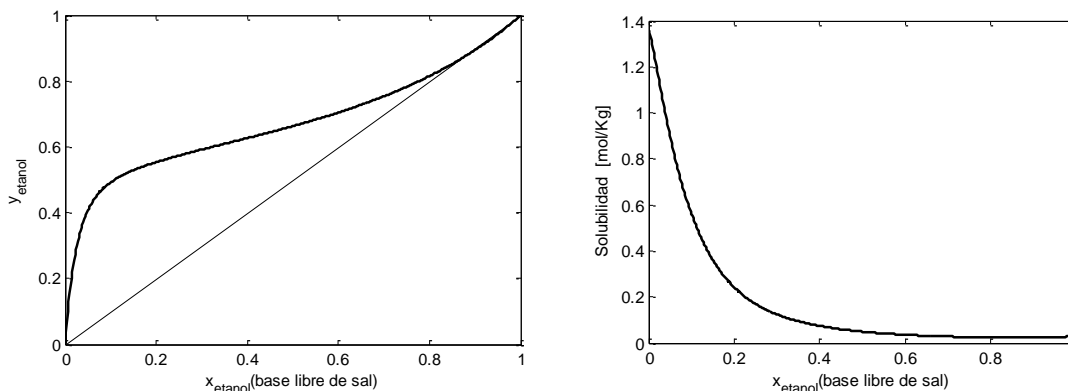


**Figura 4-2: a.** ESLV del sistema *KCl*-etanol-agua a 0.93326 bar. (Parte superior: fracciones molares en equilibrio, parte media: temperaturas de saturación de la mezcla, parte inferior: concentración de sal en la solución saturada, todas las figuras en fracciones molares libres de sal) Línea continua: modelo LIQUAC con parámetros propuestos por Lin et al. (2005); Línea discontinua: modelo UNIQUAC ext. Datos experimentales tomados de Gmehling (1985).

**b.** ESLV del sistema *NaCl*-etanol-agua a 1.0056 bar. Línea continua: UNIQUAC ext. Datos experimentales tomados de Johnson & Furter (1960). El modelo LIQUAC no ajusta parámetros de interacción *Na*<sup>+</sup>-etanol para este tipo de equilibrios

Respecto a la comparación de los modelos con los datos experimentales, no se pueden establecer comparaciones con las molalidades de saturación para la solución, debido a que las referencias bibliográficas poco hablan de esta parte del equilibrio y se limitan a dar el rango de molalidad obtenida. Para el sistema *NaCl*-etanol-agua los valores reportados en la literatura muestran un intervalo de 0.7 a 6.3 mol/kg de solvente, mientras UNIQUAC extendido predice valores desde 0.12 a 6.3 mol/kg de solvente (Figura 4-2.b., parte inferior). Para el sistema *KCl*-etanol-agua no se dispone de ningún tipo de datos reportados. Comparando las fracciones en equilibrio con datos experimentales, específicamente del equilibrio SLV para el sistema *KCl*-etanol-agua, el modelo UNIQUAC ext. tiene menores desviaciones que el modelo LIQUAC modificado (c.a. 5.2 % vs 7.3%, respectivamente) a pesar que dichas modificación se hayan realizado precisamente para mejorar las predicciones de solubilidad y el ESLV. Es importante recalcar que los modelos utilizados permiten calcular la influencia que tienen las sales estudiadas en el equilibrio de un sistema binario libre de sal. La Figura 4-2.a. muestra la diferencia entre un equilibrio libre de sal (a través del modelo UNIQUAC) y uno con soluciones saturadas. El efecto de la sal en el líquido podría servir para diseñar procesos de separación con menor número de etapas que los convencionales pues a mayores concentraciones de *KCl* o *NaCl*, las curvas de equilibrio de fracción de líquido contra fracción de vapor se alejan de una línea de 45°. Este nuevo diseño debe enfrentarse a problemas como los de corrosión y la recirculación de la sal. En la Figura 4-2.a. se representa el caso máximo de la mejoría que puede tener un diseño de separación por destilación, pues para alcanzar una operación en estas condiciones, en cada plato se debe tener la solución saturada, hecho complicado de conseguir en realidad.

En la Figura 4-3 se muestran los resultados del cálculo del ESLV para el sistema  $K_2SO_4$ -etanol-agua, a la misma presión del sistema *KCl*-etanol-agua de la Figura 4-2, pero utilizando el modelo UNIQUAC ext. (para el modelo LIQUAC no se dispone de los valores para los parámetros de interacción entre el ion sulfato y el etanol).



**Figura 4-3:** ESLV del sistema  $K_2SO_4$ -etanol-agua a 0.93326 bar

No se cuenta con datos experimentales del ESLV para  $K_2SO_4$ -etanol-agua que permitan establecer comparaciones con el modelo UNIQUAC ext.. Como se puede observar en la parte derecha de la Figura 4-3, la solubilidad de esta sal es considerablemente más baja que la del *KCl* (Figura 4-2 a). Esto genera que el ELV de un sistema binario libre de sal no se modifique de una manera tan importante como ocurre en el caso del *KCl*. Por ello, las composiciones de vapor y líquido son muy similares a las del ELV etanol-agua libre de sal. Puede verse un

pequeño efecto a concentraciones altas de agua donde el sulfato de potasio alcanza a disolverse con una concentración mayor a 1 molal.

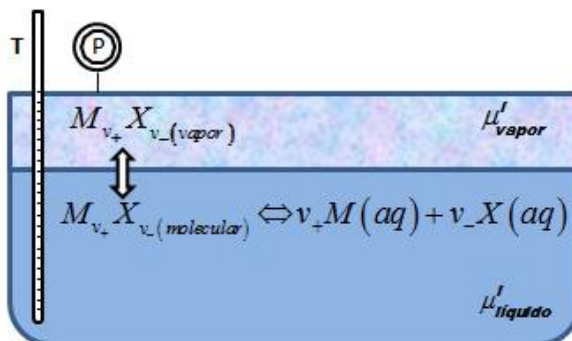
Se considera cualitativamente que las sales como  $KCl$  y  $K_2SO_4$  pueden causar un efecto positivo en el sistema de separación para una mezcla con etanol en el proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio debido a que según lo visto, estas sales aumentan la volatilidad relativa del alcohol. Sin embargo, se debe analizar las interacciones de estas sales con el ácido clorhídrico y comprobar que la separación para la recirculación de la sal al proceso no implique mayores gastos económicos o que la presencia de iones potasio permita alcanzar la pureza requerida por el mercado.

### 4.3 Equilibrio Líquido-Vapor (ELV) en sistemas con electrolitos volátiles

En esta sección se analiza el enfoque de análisis del ELV que involucra sustancias electrolíticas volátiles (por ejemplo, el ácido clorhídrico). Se discutirá en este trabajo el caso específico del ácido clorhídrico, inicialmente en una mezcla acuosa y luego se extenderá a la mezcla etanol-agua.

#### 4.3.1 Descripción matemática del ELV para mezclas con electrolitos volátiles

La formulación del ELV para sistemas con electrolitos volátiles es diferente de la forma convencional como se calculan ELV de una sustancia no electrolítica usando la ley de Raoult modificada. El ELV de sistemas con electrolitos volátiles se puede formular siguiendo la idea propuesta por Prausnitz et al. (2000), quienes consideraron dos tipos de equilibrios: uno representado en la fase líquida por la disociación de un electrolito y el otro generado por el electrolito no disociado con su fase vapor. Estos diferentes equilibrios se muestran horizontal y verticalmente en la Figura 4-4, respectivamente. El solvente o el grupo de solventes también están en equilibrio con su fase vapor.



**Figura 4-4:** Representación esquemática propuesta por Prausnitz et al. (2000) del equilibrio líquido vapor para sistemas volátiles

El equilibrio vertical del electrolito no disuelto y de los solventes está dado por la igualdad de fugacidades:

$$f_i^v = f_i^L \quad (4.3)$$

Para los solventes, se utiliza la ley de Raoult modificada, la ecuación (4.3) se convierte en la ecuación (4.1). Mientras que para el electrolito no disociado, a partir del formalismo de McMillan- Mayer y la ley de Henry modificada, el equilibrio se puede escribir como:

$$y_{M_{v^+}X_{v^-}} P = \gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla} m_{M_{v^+}X_{v^-}} H \quad (4.4)$$

donde  $\gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla}$  y  $m_{M_{v^+}X_{v^-}}$  son respectivamente, el coeficiente de actividad molal en el formalismo de McMillan-Mayer y las moles del electrolito sin disociarse o moles del electrolito molecular, tal como lo denominan Prausnitz et al. (2000);  $H$  es la constante de Henry que depende de la presión y la temperatura. A presiones bajas el efecto de la presión se puede despreciar.

El equilibrio de disociación se puede representar por la ecuación (4.5):

$$K = \frac{m_{\pm} \gamma_{\pm}^{\nabla}}{m_{M_{v^+}X_{v^-}} \gamma_{M_{v^+}X_{v^-}}^{\nabla}} \quad (4.5)$$

A partir de las definiciones de molalidad media y coeficientes de actividad iónico medio (analizadas en el Capítulo 2):

$$m_{\pm} \equiv \left( m_M^{v^+} m_X^{v^-} \right)^{1/v}$$

$$\gamma_{\pm}^{\nabla} \equiv \left( \left( \gamma_M^{\nabla} \right)^{v^+} \left( \gamma_X^{\nabla} \right)^{v^-} \right)^{1/v}$$

se pueden calcular la constante de equilibrio de disociación a cualquier temperatura con ayuda de la ecuación de Gibbs-Helmholtz. Por lo tanto, de la ecuación (4.5) y del coeficiente de actividad medio iónico, calculado con un modelo de actividad adecuado, se encuentra el coeficiente de actividad del electrolito molecular y con ello se puede resolver el ELV vertical presentado en la Figura 4-4.

Para sistemas donde la disociación del electrolito es muy alta, Brandani et al. (1994) propusieron formular el ELV para electrolitos volátiles a través de la ley de Henry modificada con la actividad iónica media del electrolito disuelto directamente:

$$y_{M_{v^+}X_{v^-}} P = \left( m_{\pm} \right)^v \left( \gamma_{\pm}^{\nabla} \right)^v H \quad (4.6)$$

Este concepto se utilizará en este trabajo para calcular los ELV del sistema *HCl*-agua y *HCl*-agua-etanol. Varios parámetros de interacción de los modelos UNIQUAC ext. , LIQUAC mod. o HIQUAC se cambiarán para calcular el ELV del *HCl* en agua así como el área y volumen

específico de los iones ( $H^+$  y  $Cl^-$ ). La decisión de ajustar estos parámetros se realizó con base en la influencia de cada uno de ellos en el porcentaje de error relativo final del equilibrio (se consideraron varios grupos de parámetros hasta elegir el presentado en este trabajo). El grupo de parámetros ajustado se analiza a continuación. Considerando las mismas interacciones ajustadas para el ELV de  $HCl$  y agua, se buscó luego las interacciones del etanol con los iones  $H^+$  de cada modelo para predecir el ELV  $HCl$ -etanol-agua. La constante de Henry ( $H$ ) se calculará de acuerdo a la expresión propuesta por Brandani et al. (1994). Los parámetros de esta ecuación también serán ajustados en el equilibrio  $HCl$ -agua:

$$\ln H = h_1 + \frac{h_2}{T} + h_3 T + h_4 \ln T \quad (4.7)$$

### 4.3.2 ELV de la mezcla binaria $HCl$ -agua

El ácido clorhídrico es de gran interés en los procesos químicos y geotérmicos (Brandani et al., 1994). En la industria química se utiliza para la producción de hidrocarburos clorados, en la producción de cauchos y polímeros clorados (PVC, por ejemplo). Se utiliza además, en el tratamiento de aguas y en procesos de limpieza o desinfección. Por su aplicación el sistema  $HCl$ -agua ha sido bastante estudiado. Perry (1994) hace una recopilación de las presiones de vapor para este sistema desde 0 a 110 °C para soluciones de  $HCl$  acuosas con concentraciones del 2% hasta 46% en peso.

Para la predicción del equilibrio de fases de este sistema se han formulado varios modelos. Engels & Bosen (1986) propusieron un modelo de composición local pero con inconvenientes al enfrentarse a los límites de dilución. Brandani et al. (1994) utilizaron el modelo de Pitzer con los parámetros de Holmes et al. (1987) válidos para el intervalo de temperatura de 0 a 250°C y composiciones de 0 a 16 molal. Estos últimos autores utilizaron la ley de Henry para definir el estado de referencia del ácido clorhídrico, por lo que no extrapolan las presiones de vapor del  $HCl$  más allá de su temperatura crítica. Engels y Bosen (1986) extrapolan la presión de vapor de  $HCl$  formulando el equilibrio a través del formalismo de Lewis y Randall, tanto para el agua como para el ácido clorhídrico.

Como se verá en el transcurso de la sección, en este trabajo el estado de referencia es definido a través de la ley de Henry. Los modelos utilizados son los de UNIQUAC ext., LIQUAC mod. y HIQUAC. A partir de los datos experimentales disponibles, se ajustaron todos los parámetros de interacción del ion  $H^+$  de tal forma que se logre predecir el ELV entre el  $HCl$  y el agua. Para las interacciones que no incluyen al  $H^+$  en el modelo UNIQUAC ext. se emplean las de su formulación original (Thomsen et al., 1996); los modelos LIQUAC mod. y HIQUAC utilizan las interacciones ajustadas en el Capítulo 3.

#### 4.3.2.1. Resultados para el sistema $HCl$ -agua

Con los 155 datos de presiones de  $H_2O$  y 205 de  $HCl$  en el intervalo de temperaturas de 20 a 110°C y de fracciones másicas entre 0.02 a 0.32 de  $HCl$  en solución del ELV entre el  $HCl$  y el agua, recopilados por Perry (1994), se ajustaron las interacciones  $H^+-Cl^-$ ,  $H^+-H_2O$  (dos por cada una); las áreas superficiales y volúmenes ( $r$  y  $q$ ) del  $H^+$  y del  $Cl^-$  para los modelos mencionados. La función objetivo utilizada fue:

$$F = \sum_{VLEdat} \sum_i^2 \left[ \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right]^2 \quad (4.8)$$

Se usaron métodos convencionales de minimización disponibles en el software MatLab® (función *fminsearch*, por ejemplo). En la Tabla 4-1, se muestran las interacciones ajustadas para cada modelo que hacen mínima la ecuación (4.8). Los parámetros de la constante de Henry se ajustaron únicamente en el modelo UNIQUAC ext. Los resultados finales se presentan en la Tabla 4-2. Utilizando estos parámetros de la constante de Henry se ajustaron los modelos HIQUAC y LIQUAC mod. La desviación relativa absoluta promedio, *AARD*, para cada modelo se presentan en la Tabla 4-3. La media del error relativo del modelo UNIQUAC ext. es similar a la del modelo HIQUAC tanto para las presiones de agua como para las presiones parciales de ácido clorhídrico. El modelo LIQUAC mod. tiene un alto *AARD* para el ácido clorhídrico y la función minimizada se ubica en un valor mínimo que excede en más de 25 veces el valor de la función minimizada por los otros dos modelos.

**Tabla 4-1:** Grupo de parámetros ajustados para cada modelo del ELV HCl-agua

	LIQUAC mod.		HIQUAC		UNIQUAC ext.	
	$b_{ij}$	$c_{ij}$	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$u_{ij}^0$	$u_{ij}^T$
H <sub>2</sub> O-H <sup>+</sup>	-9,2856	2,149E-03	-54239,4714	-698,1389	-478,6944	0,4072
Cl <sup>-</sup> -H <sup>+</sup>	6,346E-03	1,6595	-52093,3227	1785,8481	5172,4151	394,7281
	$r$	$q$	$r$	$q$	$r$	$q$
Cl <sup>-</sup>	2,4108	13,1327	11,4844	7,7000	11,7613	6,8785
H <sup>+</sup>	11,9288	0,2168	0,02503	1,0410	6,587E-06	2,1711

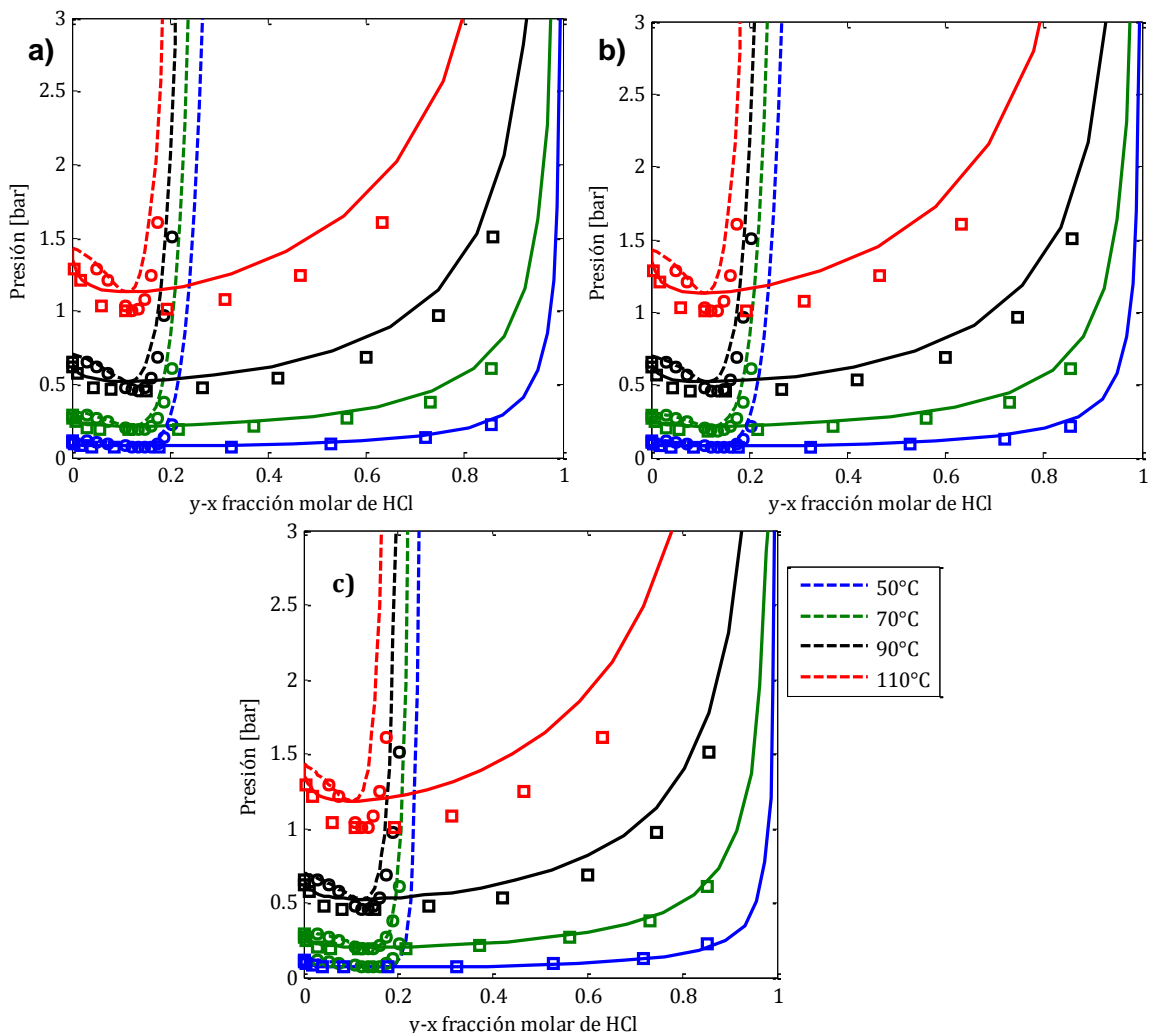
**Tabla 4-2:** Parámetros ajustados para la constante de Henry

$h_1$	$h_2$	$h_3$	$h_4$
37,9304	-15491,33	-0,03512	1,8686

**Tabla 4-3:** Porcentajes promedio de error relativo para cada modelo del ELV HCl-agua

	% AARD H <sub>2</sub> O	% AARD HCl	F
LIQUAC mod.	13,4302	57,2308	89,2102
HIQUAC	5,6539	8,6694	3,1860
UNIQUAC ext.	5,7591	8,8518	3,3176

Con los parámetros ajustados se construyó la Figura 4-5, utilizando los tres modelos para predecir las presiones de equilibrio de HCl-agua a distintas temperaturas. A temperaturas altas las desviaciones con los datos experimentales aumentan principalmente en el modelo LIQUAC mod. Como se puede observar los modelos predicen las composiciones azeotrópicas con valores inferiores de su presión de saturación respecto a los que se presentan experimentalmente.



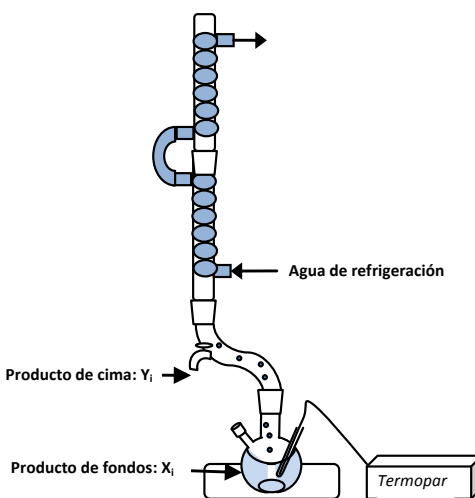
**Figura 4-5:** Presiones en ELV del sistema *HCl*-agua a diferentes temperaturas.  
 a) modelo UNIQUAC ext. b) Modelo HIQUAC c) Modelo LIQUAC mod.  
 Datos experimentales tomados de Perry (1994)

### 4.3.3 ELV de la mezcla ternaria *HCl*-agua-etanol

A diferencia del sistema binario *HCl*-agua, no se dispone de datos para el equilibrio *HCl*-agua-etanol en la literatura. La mezcla es importante porque en la última parte de la producción simultánea de ácido sulfúrico y sulfato de potasio se tiene disuelto el *HCl* en una mezcla de este tipo. El mercado y la reutilización del etanol en el proceso exigen la separación del ácido clorhídrico y el agua del etanol. Inicialmente, en esta sección se presenta el método utilizado para la determinación del ELV de *HCl*-agua-etanol. Así mismo se utilizan datos experimentales para el ajuste de las nuevas interacciones  $H^+$ -etanol para el modelo UNIQUAC ext. y HIQUAC, los cuales presentaron mejores desempeños para el sistema binario *HCl*-agua. Finalmente, se traza un mapa de curvas de residuo para la mezcla y se realiza un análisis topológico para comprobar la consistencia termodinámica de cada modelo.

#### 4.3.3.1. Materiales y métodos

En la Figura 4-6 se presenta un esquema del montaje utilizado para las mediciones del ELV ternario *HCl*-agua-etanol. El montaje experimental consistió en una destilación a reflujo total a una presión de 585 *mm de Hg*. Al montaje se alimentó un volumen de 150 ml de mezcla, con concentraciones conocidas de etanol, agua, y ácido clorhídrico. La mezcla se calentó hasta ebullición, a presión atmosférica (Estado de Equilibrio). Los vapores generados se retornaron, a manera de reflujo total, a la parte inferior del montaje después de ser condensados. Cuando la temperatura permaneció constante, se abrió la llave ubicada en la parte superior de la tubuladura que comunica el balón y los condensadores. De esta forma se recogió una muestra condensada de menos de 3 ml para la fase el vapor y, de forma simultánea, se tomó una muestra del líquido del fondo del balón. Con esto se logró a una determinada temperatura, obtener las composiciones de líquido y vapor en equilibrio (fondos y cabeza). La mezcla restante se deja desplazar hasta otro punto del equilibrio LV. El procedimiento se repite al alimentar nuevos volúmenes a diferentes concentraciones de *HCl*-etanol-agua para obtener las curvas descritas en la Tabla 4-4 como A, B y C.



**Figura 4-6:** Esquema del montaje experimental para el estudio del equilibrio líquido vapor del sistema *HCl*-agua-etanol

Las muestras de cabeza y fondos fueron analizadas mediante cromatografía líquida utilizando un HPLC HITACHI® Elite Lacrome, dotado con una columna de poliestireno divinil benceno y con fase móvil de agua acidulada (para determinar la concentración de alcohol) y titulaciones con hidróxido de sodio usando un titulador automático METROHM®, dotado con un electrodo combinado de vidrio (referencia METROHM®,: 6.0203.100), que determina con 3 cifras significativas el punto de viraje, y que posee un método auto programable que interpreta el valor del volumen de *NaOH* utilizado para medir la concentración de *HCl*. La estandarización del titulante, se hace usando aproximadamente 300g de ftalato ácido de potasio, previamente secado a 110°C. Se utiliza de nuevo un método auto programable del titulador automático, que tiene en cuenta la masa exacta de la sustancia estándar para determinar la concentración exacta de la soda. Las medidas para el título de la solución se realizan tres veces, se promedian, y se almacenan en el equipo titulador. La fracción de agua es calculada por diferencia de peso con los anteriores resultados y el peso total de la muestra.

**Tabla 4-4:** Datos experimentales del ELV *HCl*-agua-etanol para tres distintos alimentos a 585 mm de Hg.

Curva A						
Y <sub>Etanol</sub>	Y <sub>HCl</sub>	Y <sub>Agua</sub>	X <sub>Etanol</sub>	X <sub>HCl</sub>	X <sub>Agua</sub>	T (°C)
0.4746	0.0035	0.5219	0.1032	0.062	0.8348	77.2
0.4289	0.0048	0.5662	0.0708	0.0609	0.8683	79.6
0.2584	0.0035	0.7381	0.0113	0.0691	0.9196	89.5
0.0209	0.008	0.9712	0.0027	0.0809	0.9165	96.6
0.0035	0.0642	0.9323	0.0023	0.1073	0.8905	99.7
0.0031	0.1283	0.8686	0.0024	0.1248	0.8728	101.6
Curva B						
Y <sub>Etanol</sub>	Y <sub>HCl</sub>	Y <sub>Agua</sub>	X <sub>Etanol</sub>	X <sub>HCl</sub>	X <sub>Agua</sub>	T (°C)
0.6535	0.0086	0.3379	0.2557	0.0972	0.647	80.1
0.5825	0.0123	0.4052	0.1695	0.1302	0.7004	84.9
0.4952	0.0273	0.4775	0.0907	0.1322	0.777	89.9
0.243	0.1153	0.6417	0.0204	0.1367	0.8429	96.9
0.028	0.1404	0.8316	0.0046	0.1355	0.8598	99.1
Curva C						
Y <sub>Etanol</sub>	Y <sub>HCl</sub>	Y <sub>Agua</sub>	X <sub>Etanol</sub>	X <sub>HCl</sub>	X <sub>Agua</sub>	T (°C)
0.7946	0.0131	0.1922	0.7151	0.0724	0.2125	74.1
0.7254	0.0093	0.2653	0.7759	0.1023	0.1218	75.6
0.8529	0.0144	0.1327	0.8164	0.1228	0.0608	76.6
0.8443	0.0186	0.137	0.5086	0.1323	0.3591	77.6
0.5006	0.044	0.4554	0.4625	0.1635	0.3739	80.5

#### 4.3.3.2. Ajuste de parámetros para el sistema *HCl*-agua-etanol

Con los datos experimentales obtenidos para el ELV del sistema ternario *HCl*-agua-etanol y sin modificar las interacciones del ELV binario *HCl*-agua, ni las constantes de Henry, se ajustaron las interacciones faltantes. Esas interacciones, no incluidas en ningún ajuste anterior, fueron las de etanol con los iones  $H^+$  para el UNIQUAC ext. y el HIQUAC. Con las fracciones molares de vapor experimentales (o producto de cima en pruebas) se calcularon las fracciones de líquido (o producto de fondos en las pruebas experimentales) y su temperatura de rocío a unos valores de interacciones binarias determinados hasta que las desviaciones con las fracciones experimentales del líquido fueran mínimas, según las funciones objetivo:

$$F(u_{H^+,EtOH}^o, u_{H^+,EtOH}^T)_{UNIQUAC\ ext.} = \sum_{VLEdat} \sum_i^2 [abs(x_i^{exp} - x_i^{calc})] + \sum_{VLEdat} \left[ \frac{abs(T^{exp} - T^{calc})}{T^{exp}} \right] \quad (4.9)$$

$$F(a_{H^+,EtOH}, a_{EtOH,H^+})_{HIQUAC} = \sum_{VLEdat} \sum_i^2 [abs(x_i^{exp} - x_i^{calc})] + \sum_{VLEdat} \left[ \frac{abs(T^{exp} - T^{calc})}{T^{exp}} \right] \quad (4.10)$$

En la tabla 4-5 se presentan los parámetros finales de interacción etanol- $H^+$  y el valor del AARD para el modelo UNIQUAC ext. y el HIQUAC. Respecto a los datos experimentales medidos, el modelo UNIQUAC ext. consigue acercarse más. En la literatura no hay disponible datos de las interacciones de ningún alcohol con los iones  $H^+$  para el modelo UNIQUAC ext. Para el modelo HIQUAC, como todos los otros parámetros, se calculan por primera vez. Si se comparan con las interacciones de  $H^+$  y agua reajustadas en la sección anterior, se podrá observar que son totalmente diferentes en cuanto a su orden de magnitud como en su signo.

Todo el grupo de interacciones resultantes del ajuste binario  $HCl$ -agua y de este sistema se prueban con la predicción de su azeótropo y el cálculo de curvas de residuo de la mezcla ternaria a la presión de los experimentos (585 mm de Hg). También se calcula el azeótropo etanol-agua, aunque en ningún caso se ajustaron parámetros entre estas dos sustancias y se tomaron de los modelos originales (UNIQUAC ext. y UNIQUAC para no electrolitos). La comparación de los azeótropos se realiza con UNIQUAC para etanol-agua y para el equilibrio  $HCl$ -agua con el modelo NRTL electrolítico con Redlich Kwong como ecuación de estado para la fase gaseosa. Los cálculos se realizan utilizando el programa Aspen Properties®. Los parámetros de interacción de cada modelo son ajustados por el programa utilizando las bases de datos con que cuenta para estos equilibrios. Sin embargo, no se cuentan con datos experimentales de los azeótropos a la presión referida y no se pudo establecer comparaciones para conocer el mejor modelo en estas condiciones. Las temperaturas del azeótropo  $HCl$ -agua se predicen con 1 o 2° de diferencia mientras que el azeótropo agua-etanol con menos de 0.3° de diferencia. Las composiciones predichas para el primer sistema son cercanas de un modelo a otro.

**Tabla 4-5:** Interacciones etanol- $H^+$  para los modelos UNIQUAC ext. y HIQUAC y sus porcentajes de error relativo con los datos experimentales

Parámetros de interacción		AARD (%)		
HIQUAC				
$a_{EtOH,H^+}$	$a_{H^+,EtOH}$	$x_{H_2O}$	$x_{HCl}$	$T_{rocío}$
-217,4717	1,0076	18,319	3,637	3,637
UNIQUAC ext				
$u_{EtOH,H^+0}$	$u_{EtOH,H^+T}$	$x_{H_2O}$	$x_{HCl}$	$T_{rocío}$
165,2700	-0,58954	9,533	1,526	3,301

**Tabla 4-6:** Temperaturas de ebullición de etanol y agua a 585 mm de Hg. Azeótropos predichos por los modelos propuestos y por modelos especiales para cada sistema

	Etanol		Agua	
T ebull. (585 mm Hg)	71.76 °C		92.82 °C	
Modelo	Azeótropo predicho			
	Etanol-agua		HCl-agua	
	T(°C)	$x_{H_2O}$	T(°C)	$x_{H_2O}$
HIQUAC	71,41	0,1379	101,75	0,8695
UNIQUAC ext.	71,70	0,06792	100,10	0,8846
UNIQUAC no Elect.	71,66	0,0994	-	-
NRTL E.	-	-	102,13	0,8855

### 4.3.4 Mapa de curvas de residuo para *HCl*-etanol-agua y análisis topológico

Con el fin de determinar las fronteras de separación por destilación de la mezcla *HCl*-etanol-agua, se determinó el comportamiento de las curvas de residuo de la mezcla con el grupo de parámetros ajustado. El cálculo de las curvas de residuo se realiza resolviendo las ecuaciones diferenciales implicadas en el balance de materia para una destilación simple. Se adimensionalizan y se obtienen las ecuaciones de Rayleigh (Doherty & Malone, 2001):

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \quad (4.11)$$

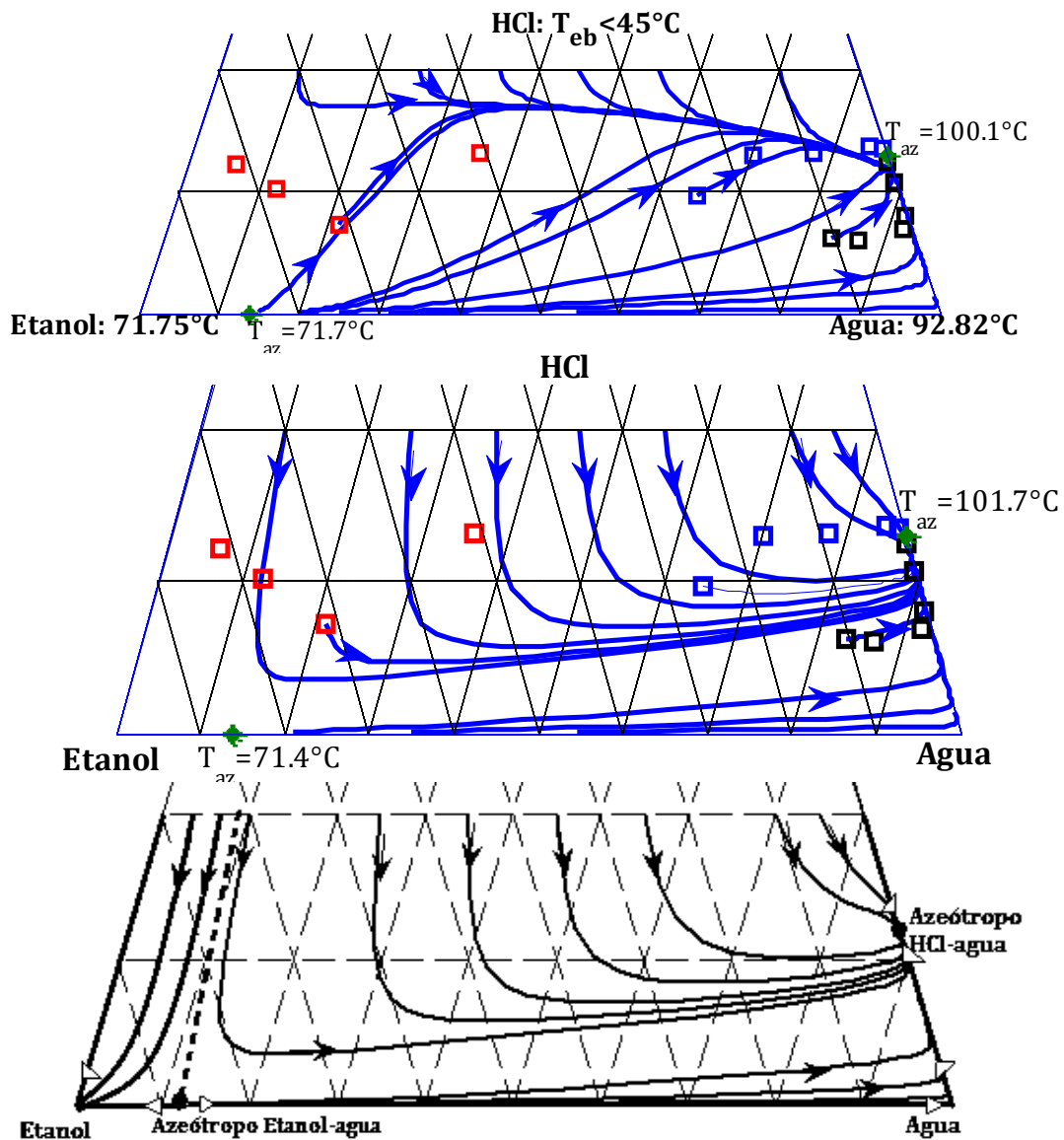
Para la mezcla ternaria, se deben resolver dos balances por componente como el de la ecuación (4.11). La composición del tercer componente se obtiene de la condición que la suma de las composiciones es igual a 1. Para encontrar el valor de la fracción de vapor se debe resolver en cada punto el equilibrio dado por las ecuaciones:

$$y_i = x_i^* \gamma_i P_i^{sat} / P \quad (4.12)$$

$$y_{HCl} = (m_{\pm HCl})^2 (\gamma_{\pm HCl}^{\nabla})^2 H / P \quad (4.13)$$

$$(m_{\pm HCl})^2 (\gamma_{\pm HCl}^{\nabla})^2 H / P + \sum_{i=1}^2 x_i^* \gamma_i P_i^{sat} / P = 1 \quad (4.14)$$

La ecuación (4.13) se obtiene de la ecuación (4.6) para el *HCl*. La ecuación (4.14) es la sumatoria de las ecuaciones (4.12) y (4.13) con la sumatoria de las fracciones molares en la fase vapor igual a 1. En las anteriores ecuaciones, se debe tener en cuenta que  $x_i^*$  es la fracción para etanol o agua junto a los iones  $H^+$  y  $Cl^-$  (no para *HCl* como una sola sustancia). El sistema de ecuaciones diferenciales y las ecuaciones algebraicas conforman un sistema de siete ecuaciones y nueve variables. Por lo tanto, si se fija la presión (para este caso, 585 mm de Hg) las restantes variables pueden calcularse en función de  $\xi$  a partir de una condición inicial. La integración se puede realizar para crear la curva de residuo hasta determinados límites en el sentido creciente o decreciente de la variable temporal  $\xi$ . De esta forma, a partir de la resolución de las ecuaciones (4.11) a (4.14), se construyeron los mapas de curvas de residuo con los modelos UNIQUAC ext. y HIQUAC para determinar los coeficientes de actividad. Los resultados se muestran en la Figura 4-7 comparativamente con los datos experimentales. Los puntos experimentales no representan rigurosamente curvas de residuo experimentales pues las pruebas se realizaron con el montaje descrito pasando de un estado de equilibrio a otro pero sin la garantía que en todo instante se haya mantenido un pseudoequilibrio. El mapa de curvas residuales no se construyó completo para no extrapolar en más del 10% las fracciones molares en las que se realizaron los experimentos. Por esta razón, la concentración de *HCl* en ningún momento supera 0.2 molar y ninguna curva de residuo comienza en etanol puro. En la Figura 4-7 se observa que si en una mezcla etanol-agua existe una mínima cantidad de *HCl* y se destila, por fondos se pueden obtener una mezcla libre de etanol a la composición azeotrópica. Es decir, según los dos modelos, es posible obtener un producto de *HCl* acuoso libre de alcohol por medio de destilación en el proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. El cosolvente también puede ser recirculado libre de *HCl* utilizando esta operación.



**Figura 4-7:** Curvas de residuo y azeótropos predichos por el modelo UNIQUAC ext (Parte superior) y por el modelo HIQUAC (Parte media). con las interacciones Etanol- $\text{H}^+$  ajustadas a los datos experimentales del equilibrio ternario. Datos experimentales propios (cuadros) para distintas cargas al montaje: **Curva A** en color negro, **Curva B**, Azul y **Curva C**, Rojo. Parte inferior: Esbozo conceptual del mapa termodinámicamente consistente

Las predicciones de los modelos, para ser termodinámicamente consistentes, deben cumplir ciertos requerimientos topológicos. Para sistemas líquido-vapor ternarios, los puntos fijos del simplex deben satisfacer la ecuación definida por Gurikov (1958):

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2S_3 + S_2 + 2 \quad (4.11)$$

donde  $N_k$  es el número de nodos estables o inestables de los  $k$  componentes y  $S_k$  es el número de puntos silla de  $k$  componentes. En el caso bajo estudio, el azeótropo binario etanol-agua debe ser un punto silla, el azeótropo *HCl*-agua debe ser un nodo estable, el *HCl* puro se debe comportar como un nodo inestable, el nodo de etanol puro como un punto estable y el nodo de agua pura debe ser un punto silla. Según estas consideraciones, asumiendo que no existe la presencia de ningún otro azeótropo, el modelo HIQUAC tiene similar comportamiento al esbozo conceptual del mapa termodinámicamente consistente, por lo que se recomendaría en una labor de diseño utilizar este modelo preferiblemente para el sistema *HCl*-etanol-agua.

## 4.4 Conclusiones

Mediante cálculos de ESLV se pudo observar los cambios que ocasiona en un ELV libre de electrolitos la presencia de una sal. De hecho, la volatilidad relativa del alcohol aumenta. Por lo tanto, la influencia del *KCl* en el diseño de torres de separación debe ser considerada en el esquema de producción simultánea de sulfato de potasio y ácido clorhídrico propuesta por López (2010).

En este capítulo también se calculó el ELV de *HCl*-agua. Los modelos con mejores resultados, en comparación con los datos experimentales, fueron los modelos UNIQUAC ext. y HIQUAC, con porcentajes de error medio similares e inferiores al 10%. Con los dos modelos se calcularon los azeótropos para la mezcla *HCl*-agua y etanol-agua.

Finalmente, se ajustaron los parámetros de interacción entre el etanol y el ion  $H^+$ , haciendo uso de datos experimentales propios. Los resultados se utilizaron para trazar un mapa de curvas de residuo. De las curvas de residuo con los dos modelos se permite deducir que el alcohol se puede separar totalmente del ácido clorhídrico para una posterior recirculación en el proceso estudiado. También se puede concluir que es posible obtener *HCl* y agua libre de alcohol. Los cálculos del diseño de un esquema de separación por destilación se pueden realizar preferiblemente a través del modelo HIQUAC debajo de las composiciones azeotrópicas por su consistencia termodinámica.



## 5. Conclusiones generales y Perspectivas

Se destacó la utilización de los modelos de energía libre de Gibbs en exceso como una alternativa que brinda versatilidad y exactitud para el cálculo de equilibrios iónicos. De estos modelos, se eligieron los modelos que calculan las interacciones de corto rango con el modelo UNIQUAC por su facilidad de implementación computacional. Los modelos finalmente utilizados fueron los modelos LIQUAC y UNIQUAC ext. Los resultados de los modelos originales LIQUAC y UNIQUAC ext. reflejan buenas predicciones para ESL en medios acuosos pero tienen problemas con soluciones con mezclas de solventes. Por esta razón, se plantearon modificaciones a esos modelos y de allí surgieron los modelos LIQUAC mod. y HIQUAC (las modificaciones incluyeron para este modelo la definición del punto de referencia).

Cada uno de los modelos propuestos genera una herramienta de diseño capaz de determinar diversos tipos de ESL y LV en una mezcla de electrolitos y solventes. Esta herramienta se condujo hacia las predicciones de equilibrios determinantes del proceso de producción simultánea de sulfato de potasio y ácido clorhídrico

Relacionados con el proceso base de estudio, se predijo en sistemas acuosos equilibrios SL de  $KCl$  y  $K_2SO_4$ , en una mezcla de solventes con las dos sales, calculando los puntos peritéticos del sistema ternario, las solubilidades de cloruro de potasio en ácido clorhídrico y las solubilidades en ácido sulfúrico para el sulfato de potasio. Este último sistema tiene un comportamiento complejo que solo el modelo LIQUAC mod. pudo predecir correctamente. En la mezcla de etanol-agua los dos modelos propuestos presentaron buenos ajustes pero se destacó el modelo HIQUAC para concentraciones altas e intermedias de etanol.

Los modelos se utilizaron para la predicción de equilibrios líquido vapor con un electrolito volátil. La mezcla considerada en principio fue  $HCl$ -agua y sus presiones de vapor, ajustando cuatro interacciones y cuatro parámetros de tamaño ( $r$  y  $q$ ) para  $Cl^-$  y  $H^+$ . Con este ajuste se concluyó que el modelo LIQUAC mod. no era pertinente para este tipo de equilibrios. Se utilizaron los modelos HIQUAC y UNIQUAC ext. para trazar curvas de residuo en el sistema  $HCl$ -agua-etanol. La principal conclusión obtenida del mapa refleja que es posible producir ácido clorhídrico libre de etanol y recircular el etanol para generar el efecto de "drowning-out". Se propone como alternativa que el cloruro de potasio entre al sistema de separación, debido a que aumenta la volatilidad relativa del etanol como se demostró en sistemas agua-etanol-sal.

En este trabajo, solo se ajustaron unos pocos sistemas debido a la poca disponibilidad de datos experimentales. Pese a ello, los modelos reflejaron buenas capacidades predictivas de aplicación. En perspectiva, se puede considerar muchas más sales y ajustar más

interacciones para construir un modelo general acorde a condiciones de mayor complejidad, como sistemas cuaternarios de iones en una mezcla de solventes. La implementación de los modelos propuestos al sistema de interés industrial estudiado, como se demostró, es viable. Con la disponibilidad de datos experimentales se podrían verificar muchas de las condiciones predichas por los modelos para la cristalización reactiva del proceso propuestos por López (2010).

# Anexo A: ¿Cómo calcular diferentes equilibrios de fases para sistemas electrolíticos acuosos?

En términos generales la formulación del equilibrio del solvente (agua) en solución con su fase vapor o su fase sólida se puede escribir como:

$$\mu_{sol}^0(T, P) + RT \ln(x_{sol} \gamma_{sol}) = \mu_{vap}(T, P, y_{sol} \dots y_{i-1}) \quad (A.1)$$

$$\mu_{sol}^0(T, P) + RT \ln(x_{sol} \gamma_{sol}) = \mu_{Hielo}(T, P) \quad (A.2)$$

A partir de la ecuación (A.1) se puede calcular las variaciones de la presión de vapor con un soluto electrolítico no volátil y con la ecuación (A.2) se puede encontrar el descenso en el punto de congelación de una solución electrolítica.

## A.1. Presión de vapor

Experimentalmente, las mediciones de los equilibrios que puede formar el solvente con una fase vapor se agrupan en tres categorías: métodos estáticos, dinámicos, e isopiéticos. Robinson & Stokes (2002) revisan estos diferentes métodos de medición de presiones de vapor en electrolitos.

Si la fase vapor solo está conformada por el solvente evaporado, entonces la ecuación (A.1) se expresa como:

$$\mu_{vap}(T, P, x_{sol} \dots x_{i-1}) = \mu_{sol}^{vap}(T, P) = \underline{G}_{sol}^{ig}(T, P) + RT \ln \frac{f_{sol}^{vap}}{P} \quad (A.3)$$

donde  $\underline{G}_{sol}^{ig}(T, P)$  es la energía libre de Gibbs del solvente como gas ideal a T y P,  $f_{sol}^{vap}$  es la fugacidad del solvente en fase vapor. La fugacidad en fase vapor para una sustancia pura se calcula como:  $f^{vap} = P\Theta$ , donde  $\Theta$  es el coeficiente de fugacidad y puede aproximarse a 1 cuando el vapor o gas se comporta como un gas ideal.

El potencial químico estándar del solvente líquido a T y P se puede calcular como:

$$\mu_{sol}^0(T, P) = \underline{G}_{sol}^{ig}(T, P) + RT \ln \frac{f_{sol}^{liq}}{P} \quad (A.4)$$

donde  $f_{sol}^{liq}$  es la fugacidad del agua en fase líquida. Esta se calcula rigurosamente como:

$$f_{sol}^{liq}(T, P) = P_{sol}^{sat}(T) \Theta_{sol}^{sat}(T) \exp \int_{P_{sat}}^P \frac{V^L(T, P)}{RT} dP \quad (A.5)$$

El término  $\exp \int_{P_{sat}}^P \frac{V^L(T, P)}{RT} dP$ , denominado factor Poynting, tiende a un valor de

1 a presiones moderadas. De igual forma su coeficiente de fugacidad de saturación  $\Theta_{sol}^{sat}(T)$  a la temperatura del sistema. Reemplazando en la ecuación (A.1) las ecuaciones (A.3) y (A.4), luego de simplificar, el equilibrio entre la solución y la fase vapor pura del solvente se puede formular como:

$$P = P_{sol}^{sat} x_{sol} \gamma_{sol} \quad (A.6)$$

Con la ecuación (A.6) se puede encontrar la presión o temperatura de saturación de una solución a determinadas concentraciones del soluto (con el modelo UNIQUAC ext. o LIQUAC se puede calcular los coeficientes de actividad del solvente).

## A.2. Descenso en el punto de congelamiento

Cuando un solvente contiene un sustancia electrolítica su punto de congelación desciende. Medir la actividad del solvente con la exactitud necesaria no es un hecho sencillo. El error permisible decrece proporcionalmente con la molalidad de la solución. Scatchard & Prentiss (1933) midieron el descenso en el punto de congelamiento en un orden de milésimas de grado a una concentración de 0.001 molal. Este descenso puede ser calculado a partir de la igualdad de potenciales químicos de la fase líquida y la fase sólida como se presenta en la ecuación (A.2). La diferencia de los potenciales químicos estándar del agua líquida y el hielo, que es igual a la energía libre de Gibbs de fusión:

$$\mu_{Hielo}^0(T, P) - \mu_w^0(T, P) = \Delta G_{fus}^0(T, P)$$

Se reemplaza en la ecuación (A.2) para obtener:

$$\Delta G_{fus}^0(T, P) = RT \ln x_w \gamma_w = RT \ln a_w \quad (A.7)$$

De acuerdo a la ecuación de Gibbs- Helmholtz:

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (A.8)$$

Ahora, la actividad del agua se puede relacionar con la entalpía de fusión como:

$$\frac{d \ln a_w}{dT} = \frac{\Delta H_w^{fus}}{RT^2} dT \quad (A.9)$$

y el cambio de la entalpía de fusión con la temperatura se puede aproximar a:

$$\Delta H_w^{fus} = \Delta H_{w, T_w^{fus}}^{fus} + \Delta C_p^{fus} (T - T_w^{fus}) \quad (A.10)$$

donde  $\Delta C_p^{fus}$  es la diferencia entre la capacidad calorífica del solvente líquido y la capacidad calorífica de su fase sólida:  $\Delta C_p^{fus} = C_p^{liq} - C_p^{sol}$ . Integrando la ecuación (A.9) desde las condiciones de solvente puro donde su temperatura es igual a  $T_w^{fus}$  (0°C para el agua a presión atmosférica) y su actividad es igual a 1, hasta una nueva temperatura de congelamiento  $T$ , para la cual la actividad del solvente es igual a  $a_w$ , se obtiene la relación que se necesita entre el punto de congelación y la actividad:

$$\ln a_w = \int_{T_w^{fus}}^T \frac{\Delta H_w^{fus}}{RT^2} dT = \int_{T_w^{fus}}^T \frac{\Delta H_{w, T_w^{fus}}^{fus} - \Delta C_p^{fus} T_w^{fus}}{RT^2} dT + \int_{T_w^{fus}}^T \frac{\Delta C_p^{fus}}{RT} dT \quad (A.11)$$

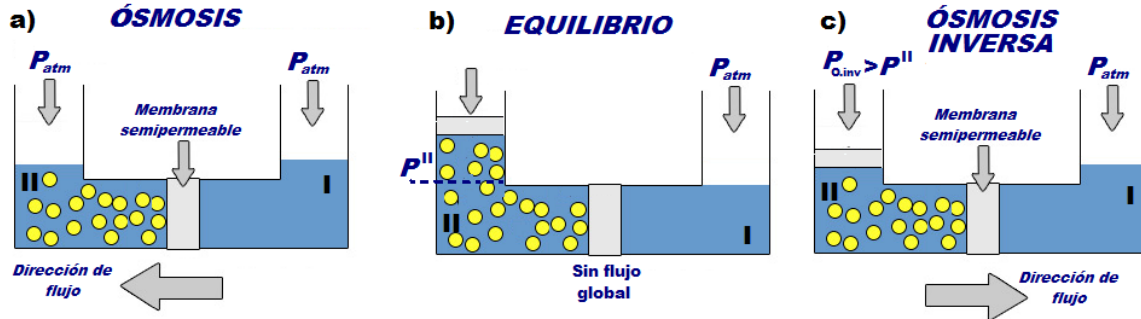
$$\ln a_w = \frac{\Delta H_{w, T_w^{fus}}^{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_w^{fus}} - \frac{1}{T_w^{fus} - \theta_{fus}} \right) + \frac{\Delta C_p^{fus}}{R} \left[ \ln \frac{T_w^{fus} - \theta_{fus}}{T_w^{fus}} + \frac{\theta_{fus}}{T_w^{fus} - \theta_{fus}} \right] \quad (A.12)$$

$\theta_{fus}$  se define como el descenso en el punto de congelación:  $\theta_{fus} \equiv T_w^{fus} - T$ .

A través de los modelos de actividad UNIQUAC ext. y LIQUAC se puede predecir el descenso en el punto de congelamiento para distintos sistemas, resolviendo la ecuación (A.12) por un método iterativo, pues el descenso del punto de congelamiento no se puede expresar explícitamente.

### A.3. Presión osmótica

En la Figura A-1 se presentan tres casos distintos del fenómeno osmótico. Cada caso tiene dos subsistemas sometidos a la misma temperatura  $T$ . El izquierdo denominado I tiene una sustancia electrolítica disuelta. El sistema derecho (sistema II) contiene el solvente puro. Los separa una membrana semipermeable ideal que permite únicamente el paso del solvente.



**Figura A-1:** Esquema representativo del fenómeno osmótico. a) Sistema con flujo osmótico, b) Sistema en equilibrio, c) Sistema sometido a un proceso de ósmosis inversa

Para el caso a) donde los dos sistemas están expuestos a la misma presión, la presencia del electrolito en el sistema II hace que la actividad del solvente sea mayor que la actividad del solvente puro. Esa diferencia genera un flujo espontáneo (sin necesidad de ninguna fuerza externa) de solvente entre el sistema I hacia el II. Para evitar este flujo se puede ejercer una presión sobre el sistema II, como se muestra en el caso b) con la presión  $P''$ , generando que el sistema entre en un equilibrio termodinámico. Este equilibrio está dado por la igualdad de actividades entre cada subsistema:

$$a_{sol}^I = a_{sol}^{II} \quad (A.13)$$

Para un caso más general donde se tienen una mezcla de electrolitos en cada uno de los sistemas, el equilibrio de las soluciones se puede expresar como:

$$f_{sol}^I x_{sol}^I \gamma_{sol}^I = f_{sol}^{II} x_{sol}^{II} \gamma_{sol}^{II} \quad (A.14)$$

Específicamente para el caso esquematizado la actividad del solvente en el sistema I es:

$$a_{sol}^I = f_{sol}^I x_{sol}^I \gamma_{sol}^I = f_{sol}^I \quad (A.15)$$

A partir de las simplificaciones hechas en la ecuación (A.5) se obtiene que:  $f_{sol}^I \approx P_{sol}^{sat}$  y para el sistema II la actividad se simplifica en:

$$a_{sol}^{II} = f_{sol}^{II} x_{sol}^{II} \gamma_{sol}^{II} \approx P_{sol}^{sat} x_{sol}^{II} \gamma_{sol}^{II} \quad (A.16)$$

Utilizando la relación termodinámica:

$$d\underline{G} = -SdT + \underline{V}_{sol}dP \quad (A.17)$$

y la definición de actividad:

$$d\underline{G}_{sol} = RTd \ln a_{sol} \quad (A.18)$$

se integra para encontrar la relación de las presiones en cada sistema con la actividad:

$$\int_{a_{sol}^I}^{a_{sol}^{II}} d \ln a_{sol} = \int_{P^I}^{P^{II}} \left( \frac{V_{sol}}{RT} \right) dP = \ln \left( \frac{a_{sol}^{II}}{a_{sol}^I} \right) = \frac{V_{sol}}{RT} (P^{II} - P^I) \quad (A.19)$$

donde  $V_{sol}$  es el volumen molar del solvente. La diferencia entre las presiones del sistema I y el sistema II cuando no existe flujo de solvente entre ellos (sistema en equilibrio) se denomina presión osmótica,  $\Pi$ . Despejando la presión osmótica de la ecuación (A.19) se obtiene:

$$\Pi = (P^{II} - P^I) = \frac{RT}{V_{sol}} \ln \left( \frac{a_{sol}^{II}}{a_{sol}^I} \right) \quad (A.20)$$

Reemplazando las simplificaciones en la ecuación (A.20) se encuentra la presión osmótica en función de la actividad del solvente del sistema II:

$$\Pi = \frac{RT}{V_{sol}} \ln (x_{sol}^{II} \gamma_{sol}^{II}) = \frac{RT}{V_{sol}} \ln a_{sol}^{II} \quad (A.21)$$

En la Figura A-1 también se representa un proceso de ósmosis inversa (RO) para el caso c). En este caso, el solvente fluye desde el sistema II al sistema I en un proceso no espontáneo debido a que se ejerce una presión externa mayor a  $P^{II}$  que termina el equilibrio alcanzado antes. A través de este proceso se pueden purificar solventes y se utiliza ampliamente para la desalinización de agua de mar.

Las mediciones por presión osmótica están limitadas por la dificultad en la preparación de membranas que permitan el paso totalmente selectivo del solvente y no de iones teniendo en cuenta que el tamaño de los iones puede ser similar al de la molécula de agua. Una solución al problema la propone Williamson (1948) utilizando como barrera que impida el flujo de iones el vapor de solvente. El principio se aplicó al osmómetro de disco poroso pero su aplicación se redujo a presiones osmóticas pequeñas debido a que el proceso se limita por la tensión superficial del solvente. Las mediciones a condiciones muy diluidas fueron realizadas con gran exactitud por el gran cambio que repercute una cantidad pequeña en la presión osmótica, esto se puede ver en propiedades como la presión de vapor, ella a 25 °C puede disminuir en 0.0004 mm de Hg para concentraciones de electrolitos de 0.001 molal mientras que la presión osmótica puede ser del orden de 1 mm de Hg para la misma molalidad (Robinson & Stokes, 2002).

En torno al concepto de presión osmótica se propuso el término de coeficiente osmótico relacionando la presión osmótica real respecto a una presión osmótica ideal, este coeficiente osmótico se denominó 'práctico' y su símbolo fue  $\phi^m$ :

$$\phi^m = \frac{\Pi(real)}{\Pi(ideal)} = \frac{\ln a_{sol}(real)}{\ln a_{sol}(ideal)} \quad (A.22)$$

El logaritmo natural de la actividad de un solvente ideal se encuentra cuando la concentración del soluto tiende a cero. En estas condiciones  $\gamma_{sol}$  se aproxima a 1 y debido a

que  $x_{sol} = \frac{1}{1 + M_{sol} \nu m_s}$  el logaritmo natural de la actividad se puede expresar como:

$$\ln a_{sol} = \ln x_{sol} \gamma_{sol} \approx -\ln(1 + M_{sol} \nu m_s) \approx -M_{sol} \nu m_s \quad (A.23)$$

cuando el término  $1 + M_{sol} \nu m_s$  tiende a uno. Reemplazando en la ecuación (A.21) la simplificación realizada en la ecuación (A.23), el coeficiente osmótico práctico se calcula como:

$$\phi^m = \frac{-\ln a_{sol}}{M_{sol} \nu m_s} = \frac{-\ln x_{sol} \gamma_{sol}}{M_{sol} \nu m_s} \quad (A.24)$$

En la literatura abierta se reportan con mayor frecuencia datos de coeficiente osmótico práctico que de presión osmótica. A concentraciones diluidas es usual también utilizar el coeficiente osmótico preferiblemente a la actividad del solvente pues la actividad del solvente requiere un mayor número de cifras significativas para mostrar la variación con la concentración de la sal. Por ejemplo, teniendo en cuenta que el coeficiente de actividad y el osmótico tienden a uno cuando el solvente es prácticamente puro, para el ácido sulfúrico 1 molal a 25 °C el coeficiente de actividad es 1.014 mientras que el coeficiente osmótico molar es 0.721 (Prausnitz et al., 2000).

## 6. Bibliografía

- Anderko, A., Wang, P., Rafal, M., 2002. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197(1), pp.123-142.
- Berry, D.A., Dye, S.R., Ng, K.M., 1997. Synthesis of drowning-out crystallization-based separations. *AIChE Journal*, 43(1), pp.91-103.
- Barin, I., 1989. Thermochemical data of pure substances; VCH: Weinheim, Germany.
- Brandani, S., Brandani, V., Giacomo, G.D., 1994. Vapor-liquid equilibrium calculation of the system water- hydrogen chloride. *Fluid Phase Equilibria*, 92, pp.67-74.
- Chen, C.-C., Evans, L.B., 1986. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), pp.444-454.
- DDBST, 2008. Software and Separation Technology GmbH. DDBST Software and Separation Technology GmbH. En< [www.ddbst.com/en/ddbst/index.php](http://www.ddbst.com/en/ddbst/index.php)>.
- De M. Cardoso, M., O'Connell, J., 1987. Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 33(3), pp.315-326.
- Dey, S.R., Ng, K.M., 1995. Fractional crystallization: Design alternatives and tradeoffs. *AIChE Journal*, 41(11), pp.2427-2438.
- DIPPR, 1984. Tables of physical and thermodynamic properties of pure compounds. AIChE.
- Doherty, M., Malone, M., 2001. Conceptual design of distillation systems. McGraw-Hill Chemical Engineering Series.
- Engels, H., Bosen, A., 1986. Description of the system HCl/ H<sub>2</sub>O with a "local composition" equation for the activity coefficient and suitable dissociation model. *Fluid Phase Equilibria*, 28, pp.171-181.
- Fitch, B., 1970. How to design fractional crystallization processes. *Industrial & Engineering Chemistry*, 62(12), pp.6-33.
- Gmehling, J., 2009. Present status and potential of group contribution methods for process development. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(6), pp.731-747.

- Gmehling, J., 1985. Dortmund data bank basis for the development of prediction methods. CODATA Bulletin 58.
- Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W., 1982. Vapor-Liquid Equilibrium data collection.
- Goldberg, R. N., 1981a. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: thirty-six uni-bivalent electrolytes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(3), pp.671-690.
- Goldberg, R. N., 1981b. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: Bi-univalent compounds of zinc, cadmium, and ethylene bis(trimethylammonium) chloride and iodide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(1), pp.1-15.
- Goldberg, R. N., Nuttall, R. L., 1978. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions: The alkaline earth metal halides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 7(1), pp.263-286.
- Haghtalab, A., Vera, J.H., 1988. A nonrandom factor model for the excess Gibbs energy of electrolyte solutions. *AIChE Journal*, 34(5), pp.803-813.
- Haghtalab, A., Mazloumi, S.H., 2009. A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 285(1), pp.96-104.
- Harrison, W.R., Perman, E.P., 1927. Vapour pressure and heat of dilution of aqueous solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 23, pp.15-20
- Holmes, H.F., Busey, R.H., Simonson, J.M., Mesmer, R.E., Archer, D.G., Wood, R.H., 1987. The enthalpy of dilution of HCl (aq) to 648K and 40 Mpa. Thermodynamic properties. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 19, pp.863-890.
- Gurikov, Y.V., 1958. Structure of the vapor-liquid equilibrium diagrams of ternary homogeneous solutions. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 32, pp.1980-1996
- Huang, J., Li, J., Gmehling, J., 2009. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor-liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 275(1), pp.8-20.
- IFADATA, 2009. IFA database. International Fertilizer Industry Association. En <[www.fertilizer.org/ifa/HomePage/STATISTICS](http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/STATISTICS)>
- Iliuta, M.C., Thomsen, K., Rasmussen, P., 2000. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, 55, pp.2673-2686.
- Jint, G., Donohue, M.D., 1991. An Equation of State for Electrolyte Solutions .3 .Aqueous Solutions Containing Multiple Salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, pp.240-248.

- Johnson, A.I., Furter, W.F., 1960. Salt effect in vapor-liquid equilibrium. Part II. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 38, pp.78-87.
- Kiepe, J., Noll, O., Gmehling, J., 2006. Modified LIQUAC and Modified LIFAC. A Further Development of Electrolyte Models for the Reliable Prediction of Phase Equilibria with Strong Electrolytes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(7), pp.2361-2373.
- Kolar, P., Nakata, H., Tsuboi, A., Wang, P., Anderko, A., 2005. Measurement and modeling of vapor-liquid equilibria at high salt concentrations. *Fluid Phase Equilibria*, 228(9), pp.493-497.
- Lee, C.S., Park, S.B., Shim, Y.S., 1996. A unified and predictive model for mixed-electrolyte, aqueous mixed-solvent systems using parameters for Ions and Solvents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(12), pp.4772-4780.
- Li, J., Lin, Y., Gmehling, J., 2005. A  $g^E$  model for single-and mixed-solvent electrolyte systems. 3. Prediction of salt solubilities in aqueous electrolyte systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), pp.1602-1609.
- Li, J., Polka, H.-M., Gmehling, J., 1994. A  $g^E$  model for single and mixed solvent electrolyte systems 1. Model and results for strong electrolytes. *Fluid Phase Equilibria*, 94, pp.89-114.
- Li, M.-Y., Wang, L., Jiang, B., 2011. Generalized LIQUAC model for the single and mixed-solvent strong electrolyte systems. *AIChE Journal*, 57 (9), pp.2535-2546.
- Lin, Y., Li, J., Zeng, C., Chen, C., 2005. Prediction of Solid-Liquid Equilibrium for KCl in mixed water-ethanol solutions using the LIQUAC model. *Tsinghua Science & Technology*, 10(5), pp.548-553.
- Llano-Restrepo, M., Aguilar-Arias, J., 2003. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computers & Chemical Engineering*, 27(4), pp.527-549.
- López, S., 2010. Proceso de producción simultánea de ácido clorhídrico y sulfato de potasio. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Tesis de maestría en Ingeniería-Ingeniería Química.
- Masoudi, R., Arjmandi, M., Tohidi, B., 2003. Extension of Valderrama-Patel-Teja equation of state to modelling single and mixed electrolyte solutions. *Chemical Engineering Science*, 58(9), pp.1743-1749.
- Mydlarz, J., Jones, A.G., 1990. Potassium sulfate water-alcohols systems: composition and density of saturated solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 35(2), pp.214-216.
- NIST, 1990. Chemical thermodynamics database. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. En < [www.nist.gov/srd/](http://www.nist.gov/srd/)>.

- Novak, J. P., Matous, J., Pick, J., Liquid-Liquid Equilibria, *Elsevier*, Amsterdam, 1987.
- Osorio, W., Giraldo, Ó.H., 2007. Sobre la termodinámica de las soluciones electrolíticas. *Revista Facultad de Ingeniería*. Universidad de Antioquia, 40, pp.7-21.
- Perry, R.H., 1994. Perry's Chemical Engineers' Handbook. *McGraw-Hill*.
- Pinho, S., Macedo, E., 1996. Representation of salt solubility in mixed solvents: a comparison of thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 116, pp.209-216.
- Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), pp.268-277.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo, E.G.D., 2000. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases, Prentice-Hall.
- Robinson, R.A., Stokes, R.H., 2002. Electrolyte solutions. Courier Dover Publications.
- Seidell, A., 1940. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. D. Van Nostrand Company, Inc.
- Sadeghi, R., 2005. New local composition model for electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 231(1), pp.53-60.
- Scatchard, G., Prentiss, S.S., 1933. The freezing points of aqueous solutions. IV. Potassium, sodium and lithium chlorides and bromides. *Journal of the American Chemical Society*, 55(11), pp.4355-4362.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radio and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A 32, pp.751-767.
- Silcock, H.L., 1979. Solubilities of inorganic and organic compounds, Oxford, U.K: *Pergamon Press*.
- Staples, B. R., 1981. Activity and osmotic coefficients of aqueous sulfuric acid at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 10(3), pp.779-795.
- Staples, B.R., Nuttall, R. L., 1977. The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(2), pp.385-397.
- Tanaka, H., Nosoko, T., Nagata, T., 2000. A highly productive basin-type-multiple-effect coupled solar still. *Desalination*, 130(3), pp.279-293.
- Thomsen, K., Rasmussen, P., Gani, R., 1996. Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering*, 51(14), pp.3675-3683.

- Thomsen, K., 1997. Aqueous electrolytes: model parameters and process simulation. Department of Chemical Engineering. *Technical University of Denmark*. Ph.D. Thesis. DK-2800 Lyngby, Dinamarca.
- Thomsen, K., 2009. Electrolyte solutions: thermodynamics, crystallization, separation methods. Technical University of Denmark. En < [www.phasediagram.dk/](http://www.phasediagram.dk/)>.
- Thomsen, K., Iliuta, M.C., Rasmussen, P., 2004. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. *Chemical Engineering Science*, 59, pp.3631 - 3647.
- Vasquez, C., Ruiz, C., Arango, D., Caicedo, R., Sanchez, M., Ríos, L., Restrepo, G., 2006. Producción de etanol absoluto por destilación extractiva combinada con efecto salino. *Dyna*, 74 (151), pp. 53-59.
- Vu, V.Q., Suchaux, P.D., Fürst, W., 2002. Use of a predictive electrolyte equation of state for the calculation of the gas hydrate formation temperature in the case of systems with methanol and salts. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197(1), pp.361-370.
- Wang, P., Anderko, A., Young, R.D., 2002. A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 203(1-2), pp.141-176
- Williamson, A. T., 1948. The mechanism of isothermal distillation in the porous-disk osmometer. The Royal Society of London. Series A, *Mathematical and Physical Sciences*, 195, pp. 97-115.
- Zemaitis, J.F, Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N.D., 1986. Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics, New York: American Institute of Chemical Engineers.
- Zerres, H., Prausnitz, J. M., 1994. Thermodynamics of phase equilibria in aqueous-organic systems with salt. *AIChE Journal*, 40(4), pp.676-691.
- Zhang, L., Gui Q., Lu, X., Wang. Y., Shi J., Lu, BC-Y., 1998. Measurement of Solid-Liquid Equilibria by a Flow-Cloud-Point Method. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 43(1), pp.32-37.
- Zhao, E., Yu, M., Sauvé, R. E., Khoshkbarchi, M. K., 2000. Extension of the Wilson model to electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 173(2), pp.161-175.