

## Avances sobre Métodos de Consistencia Termodinámica de datos de Equilibrio entre Fases de Mezclas Binarias que Contienen Líquidos Iónicos

Claudio A. Faúndez<sup>(1)</sup> y José O. Valderrama<sup>(2,3)</sup>

(1) Universidad de Concepción, Fac. de Cs. Fís. y Matem., Casilla 160-C, Concepción, Chile.

(2) Universidad de La Serena, Fac. de Ingeniería, Casilla 554, La Serena, Chile.

(3) Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena, Chile.

*Recibido Feb. 13, 2013; Aceptado Mar. 23, 2013; Versión final recibida May. 02, 2013*

---

### Resumen

En este artículo se presentan y discuten los avances del grupo de Investigación de la Universidad de La Serena y de la Universidad de Concepción sobre el análisis de consistencia termodinámica de datos de equilibrio en mezclas binarias a bajas y altas presiones. Los principales avances del grupo de investigación consisten en la extensión de un método de consistencia termodinámica propuesto en trabajos anteriores por el grupo de La Serena al estudio de datos experimentales de sistemas binarios que contienen un líquido iónico. El método ha sido especialmente diseñado para analizar datos de concentración que no cubren todo el intervalo de concentraciones y está basado en la ecuación de Gibbs-Duhem junto con una apropiada aplicación de ecuaciones de estado, reglas de mezcla y reglas de combinación. El método propuesto permite analizar datos experimentales individuales de un cierto conjunto y determinar consistencia o inconsistencia termodinámica de datos de equilibrio en todos los casos analizados.

*Palabras clave: consistencia termodinámica, líquidos iónicos, ecuaciones de estado, regla de mezcla*

## Advances in Thermodynamic Consistency Tests of Phase Equilibrium Data of Binary Mixtures Containing Ionic Liquids

### Abstract

In this paper the advances done by the research groups of the University of La Serena and University of Concepción on thermodynamic consistency tests of low to high pressure phase equilibrium data of binary mixtures are presented. The main advances of the group consist of the extension of a thermodynamic consistency test previously proposed by the Group of La Serena to mixtures containing an ionic liquid. The method has been especially designed to analyze data sets that do not cover the whole concentration range and is based on the Gibbs-Duhem equation and an appropriate application of equations of state, mixing rules and combining rules. The proposed method allows analyzing single data from an experimental data set and determining thermodynamic consistency or inconsistency of the equilibrium data in all cases.

*Keywords: thermodynamic consistency, ionic liquids, equations of state, mixing rules*

## INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos (LIs) son una clase de nuevos solventes con muy atractivas propiedades y que han recibido especial atención, debido a sus numerosas aplicaciones: en síntesis, separaciones, catálisis, solventes en electroquímica, absorción de gases, como aditivo en la fabricación de plásticos, en combustibles y lubricantes, como solventes medioambientalmente benignos y como posibles reemplazantes de los tradicionales solventes orgánicos volátiles, entre otras aplicaciones. Información detallada sobre aplicaciones de los líquidos iónicos se encuentra disponible en la literatura científica (Sheldon et al. 2002; Marsh et al. 2004; Wasserscheid and Welton, 2008; Koel, 2009).

Para el desarrollo de nuevos procesos utilizando líquidos iónicos, ó para continuar con las investigaciones actuales, es necesario conocer las propiedades físicas, fisicoquímicas, de transporte y del equilibrio entre fases. Durante los últimos años, diferentes grupos de investigación se han esforzado por medir experimentalmente propiedades de líquidos iónicos y de mezclas conteniendo líquidos iónicos. En particular varios autores han reportado datos de equilibrio entre fases de mezclas que contienen un gas y un LI para aplicaciones de extracción supercrítica, para procesos de refrigeración o para captura de gases nocivos (Shariati y Peters, 2003; Kim et al. 2005; Kumelan et al. 2005, 2006; Ren and Scurto, 2009). Sin embargo, como ocurre en otras áreas de la termodinámica del equilibrio entre fases, los datos experimentales publicados sobre mezclas conteniendo un LI, no son frecuentemente analizados desde el punto de vista de su consistencia termodinámica. Este tipo de análisis permite discriminar entre datos experimentales publicados para que en aplicaciones donde estos datos son requeridos se usen datos que al menos cumplen con relaciones termodinámicas básicas.

El grupo de Investigación de la Universidad de La Serena-Chile y la Universidad de Concepción-Chile, denominado de ahora en adelante Grupo ULS-UDEC, ha presentado una serie de trabajos sobre análisis de consistencia termodinámica, a diferentes tipos de mezclas y a diferentes condiciones termodinámicas. El método propuesto por nuestro grupo de investigación está basado en la ecuación de Gibbs-Duhem y una apropiada aplicación de ecuaciones de estado, reglas de mezcla y de reglas de combinación. En este artículo se presentan y discuten los avances del Grupo ULS-UDEC, sobre el modelado y el análisis de consistencia termodinámica a datos experimentales de diferentes mezclas, incluyendo aquellas que contienen un líquido iónico. Se describe el método de consistencia termodinámica utilizado y se muestran los resultados con dos modelos termodinámicos, que tienen en común, la ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng-Robinson, 1976).

El grupo de investigación ULS-UDEC ha realizado una serie de trabajos utilizando el método de consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases tipo PTxy, PTy ó PTx. El primer trabajo del año 2004 se enmarcaba en estudios sobre extracción supercrítica donde los datos de equilibrio líquido-gas son de especial importancia. Luego vinieron una serie de aplicaciones a sistemas sólido-gas y sistemas agua-gas. En la Tabla 1 se resumen estos estudios anteriores. Luego el creciente interés por los líquidos iónicos llevaron a los investigadores a publicar datos de mezclas que contienen este tipo de fluidos, pero como se indicó, sin el conveniente y recomendable análisis de consistencia. En esta línea, los principales avances del grupo ULS-UDEC se resumen en la aplicación de pruebas de consistencia termodinámica a datos experimentales de los siguientes tipos de mezclas: i) CO<sub>2</sub> + líquidos iónicos; ii) NH<sub>3</sub> + líquidos iónicos y iii) refrigerantes + líquidos iónicos. En la Tabla 2 se muestran algunas de las principales características de estos sistemas.

Tabla 1: Trabajos del grupo ULS-UDEC sobre análisis de consistencia termodinámica de mezclas sin líquidos iónicos.

Sistemas estudiados	Publicaciones
Dióxido de carbono+ n-butene, 1-octanol; limonene; ethylene+1-butene	Valderrama y Alvarez (2004)
Dióxido de carbono + naphthalene, biphenyl; 2,6-DMN, phenanthrene; anthracene, pyrene	Valderrama y Zavaleta (2006)
Dióxido de carbono + 2,3-DMN+2,6-DMN; capsaicin+β-carotene	Valderrama y Robles (2006)
Dióxido de carbono +agua	Valderrama y Faúndez (2010)
Agua + monóxido de carbono; hidrógeno; nitrógeno; sulfuro de hidrógeno; metano; etano; propano	Faúndez et al. (2012)

Tabla 2: Algunos sistemas con líquidos iónicos seleccionados para análisis de consistencia termodinámica.

Sistemas estudiados	Principales características
CO <sub>2</sub> + Líquidos iónicos	Anualmente se produce por diversos procesos millones de toneladas de emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. El CO <sub>2</sub> es un gas contaminante. El líquido iónico es utilizado para la recuperación del dióxido de carbono.
NH <sub>3</sub> + Líquidos iónicos	El amoníaco es un peligroso gas, dañino para la salud y un contaminante del medio ambiente. Sin embargo, el amoníaco es necesario para algunos procesos fisiológicos y biológicos y es la materia prima en la refinación de petróleo y la fabricación de fertilizante. En este tipo de mezclas los líquidos iónicos se utilizan como solvente para absorber el amoníaco.
refrigerantes + líquidos iónicos	En este tipo de mezclas el líquido iónico se utiliza para facilitar la separación de refrigerantes y para mejorar la eficiencia de los procesos de refrigeración. La presión de vapor casi nula del líquido iónico ayuda en la prevención de la contaminación del gas refrigerante con el solvente.

En las secciones siguientes se resumen estas últimas aplicaciones detalladas en la Tabla 2, destacando los diferentes modelos usados y los resultados de cada caso.

### CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

En el trabajo de Valderrama y Alvarez, (2004) se aplica el test de consistencia a datos de equilibrio a altas presiones, utilizando datos experimentales en la fase gas. Valderrama y Zabaleta, (2006) aplican el test a datos de equilibrio sólido-gas a altas presiones. Valderrama y Robles, (2006) aplican el test a datos de equilibrio ternarios sólido-sólido-gas. Valderrama y Faúndez, (2010) aplican el test a datos de equilibrio de mezclas binarias de agua+CO<sub>2</sub> a presiones altas y recientemente Faúndez et al. (2012) han utilizado el método de consistencia para analizar datos de equilibrio de mezclas binarias de agua+gases a presiones altas. Como se ha explicado en anteriores trabajos (Valderrama y Alvarez, 2004; Valderrama y Zabaleta, 2006; Valderrama y Robles, 2006 y Valderrama et al. 2008) el método para análisis de consistencia termodinámica que hemos propuesto es dependiente del modelo termodinámico. Esto significa que el modelo termodinámico seleccionado es capaz de ajustar exactamente los datos experimentales y debe ser utilizado para aplicar el test de consistencia, que está basado en la ecuación de Gibbs-Duhem.

El método de la ecuación de estado (EdE) es frecuentemente usado para la correlación y predicción del equilibrio entre fases en sistemas complejos (Valderrama, 2003). Reglas de mezcla y de combinación apropiadas son utilizadas para describir la dependencia de la concentración de los parámetros del modelo. De las numerosas ecuaciones de estado disponibles actualmente, las denominadas ecuaciones de estado cúbicas, derivadas a partir de la propuesta de van der Waals, tal como la de EdE de Peng y Robinson (1976), son ampliamente utilizadas para tratar este tipo de sistemas. Esta la ecuación que el grupo ULS-UDEC viene usando desde hace años con aproximaciones distintas para las reglas de mezcla: la de Wong y Sandler (WS, 1992) y la modificación de Kwak y Mansoori (KM, 1986). Los parámetros de estos modelos, han sido calculados usando el método de Levenberg-Marquardt, modificación del método de Newton y que ha encontrado amplias aplicaciones en ingeniería, en particular en la correlación de datos de equilibrio entre fases.

El modelo de Peng y Robinson con las reglas de mezcla: la de Wong y Sandler (PR/WS) corresponde al tipo de modelo *EdE+energía libre de Gibbs* que parecen ser los más apropiados para modelar mezclas con componentes altamente asimétricos. Los resultados obtenidos por el grupo ULS-UDEC han mostrado claramente que la regla de mezcla de Wong-Sandler combinada con el modelo de van Laar (que expresa la energía libre de Gibbs incluida en la regla de mezcla), tiene la exactitud y necesaria flexibilidad para correlacionar las variables del equilibrio entre fases en sistemas a altas presiones. El modelo Peng y Robinson con la modificación de Kwak y Mansoori (PR/KM) fue introducido por Kwak y Mansoori con el fin de desarrollar reglas de mezclas para ecuaciones de estado cúbicas, que sean consistentes con la teoría mecánica estadística de reglas de mezclas de van der Waals. El modelo de Kwak y Mansoori considera reescribir la ecuación de estado de PR y transformarla en una ecuación de estado que contiene tres constantes independientes de la temperatura ( $a_m$ ,  $b_m$  and  $d_m$ ). Estas constantes son expresadas utilizando las clásicas reglas de mezcla de van der Waals, y cada una de ellas incluye un parámetro ajustable.

En la Tabla 3 se presentan los modelos PR/WS y PR/KM. En la tabla,  $T_c$  es la temperatura crítica,  $P_c$  es la presión crítica,  $\omega$  es el factor acéntrico,  $\alpha(T_R)$  es una función de la temperatura reducida  $T_R = T/T_c$  y del factor acéntrico. Adicionalmente,  $\xi_i$  es la fracción molar del componente "i" en cualquiera de las fases:  $x_i$  cuando las ecuaciones son aplicadas a la fase líquida e  $y_i$  cuando las ecuaciones son aplicadas a la fase

gas. También,  $k_{ij}$  es un parámetro de interacción binario,  $a_m$  y  $b_m$  son constantes de la ecuación de estado,  $\Omega = 0.34657$  para la ecuación de PR, y  $A_\infty^E(\xi) \approx g_\infty^E(\xi)$ , la energía libre de Gibbs de exceso a bajas presiones.

En la regla de mezcla de KM,  $\xi_i$  es la fracción molar del componente "i" en cualquiera de las fases:  $x_i$  cuando las ecuaciones son aplicadas a la fase líquida y  $y_i$  cuando las ecuaciones son aplicadas a la fase gas. Como se observa en la Tabla 3, el modelo de PR/KM contiene tres parámetros ajustables ( $k_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\delta_{ij}$ ), uno para cada constante, y se asume que es el mismo para las fases líquido y gas. Adicionalmente, el modelo requiere de propiedades críticas ( $T_c$  y  $P_c$ ) y del factor acéntrico ( $\omega$ ) para cada uno de los componentes de la mezcla.

Tabla 3: Modelos utilizados en nuestros trabajos. Ecuación de Estado de Peng-Robinson con las reglas de mezcla de Wong-Sandler y Kwak-Mansoori.

Peng-Robinson + Wong-Sandler	Peng-Robinson +Kwak-Mansoori
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{c+RTd-2\sqrt{cdRT}}{V(V+b)+b(V-b)}$
$a = 0.4572(R^2T_c^2/P_c)\alpha(T_r)$	$c = a_c(1+F)^2$
$b = 0.0778(RT_c/P_c)$	$a_c = 0.4572\frac{R^2T_c^2}{P_c}$
$\alpha(T_r)^{0.5} = [1 + F_{PR}(1 - T_r^{0.5})]$	$F = 0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2$
$F_{PR} = 0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2$	$b = 0.0778\frac{RT_c}{P_c} \quad d = \frac{a_c F^2}{RT_c}$
$b_m = \frac{\sum_i \sum_j \xi_i \xi_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{\sum_i \xi_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E(\xi)}{\Omega RT}}$	$c_m = \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j c_{ij} \quad ; \quad c_{ij} = \sqrt{c_i c_j} (1 - k_{ij})$
$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} [b_i + b_j] - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij})$	$b_m = \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j b_{ij} \quad ; \quad b_{ij} = \left( \frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \beta_{ij})$
$a_m = b_m \left( \sum_i \xi_i \left[ \frac{a_i}{b_i} \right] + \frac{A_\infty^E(\xi)}{\Omega} \right)$	$d_m = \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j d_{ij} \quad ; \quad d_{ij} = \left( \frac{d_i^{1/3} + d_j^{1/3}}{2} \right)^3 (1 - \delta_{ij})$

Las expresiones para el coeficiente de fugacidad para los modelos PR/KM y PR/WS son descritos en la Tabla 4. Los términos  $A_i$ ,  $B_i$  y  $D_i$  en el modelo PR/KM son determinados de las reglas de mezcla y combinación definidas para el caso en estudio. Las expresiones para  $G^E$  y para el coeficiente de fugacidad  $\gamma$  deben ser definidas de las varias opciones disponibles (van Laar, NRTL). Los parámetros de interacción que aparecen al definir las reglas de mezcla en PR/KM y el coeficiente de actividad en PR/WS son determinados mediante regresión de datos experimentales de equilibrio entre fases.

Una vez que se ha definido el modelo termodinámico se aplica la ecuación fundamental del equilibrio entre fases y se determinan los parámetros del modelo para la mezcla en estudio. Las desviaciones absolutas porcentuales en el cálculo de la presión para cada punto "i" del conjunto de datos experimentales son utilizadas para determinar la exactitud del modelo termodinámico:

$$|\% \Delta P| = \frac{100}{N} \sum_i \frac{|P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}}|}{P_i^{\text{exp}}} \quad (1)$$

Si las desviaciones en la presión calculada están dentro de un intervalo preestablecido el test de consistencia puede ser aplicado. El criterio adoptado en el método propuesto y usado en diversos trabajos requiere que el modelo se capaz de correlacionar los datos dentro de  $-10\%$  y  $+10\%$  para  $\% \Delta P$ . El test de consistencia aplica la ecuación de Gibbs-Duhem en la forma definida en varios trabajos anteriores y se resume en la Tabla 5.

Tabla 4: Expresiones para el coeficiente de fugacidad para los modelos PR/KM y PR/WS

Modelo de Peng-Robinson con la regla de mezcla de Kwak-Mansoori (1986)
$\ln \phi_i = \frac{B_i^*}{B} (Z - 1) - \ln (Z - B) + Q \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[ \frac{Z + B(1 + \sqrt{2})}{Z + B(1 - \sqrt{2})} \right]$ $Q = \left( \frac{B_i^*}{B} - \frac{[1 - Gd](A_i^* - a) + [RT - Ga](D_i^* - d)}{c} - 2 \right)$ $G = RT(RTa_m d_m)^{-0.5}$ $A = \frac{cP}{R^2 T^2} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad c = a + dRT - 2\sqrt{adRT}$ $\bar{A}_i = \left( \frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$ $\bar{B}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$ $\bar{D}_i = \left( \frac{\partial nd}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}$
Modelo de Peng-Robinson con la regla de mezcla de Wong y Sandler (1986)
$\ln(\phi_2^G) = \frac{\partial Nb / \partial N_2}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B)$ $+ \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left[ \frac{1}{N} \left( \frac{\partial N^2 a}{\partial N_2} \right) - \frac{\partial Nb / \partial N_2}{b} \right] \ln \left[ \frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right]$ $\frac{\partial Nb}{\partial N_2} = \frac{1}{1-D} \left( \frac{1}{N} \frac{\partial N^2 a}{\partial N_2} \right) - \frac{Q}{(1-D)^2} \left( 1 - \frac{\partial ND}{\partial N_2} \right)$ $\frac{1}{N} \left( \frac{\partial N^2 a}{\partial N_2} \right) = RTD \left( \frac{\partial Nb}{\partial N_2} \right) + RTb \left( \frac{\partial ND}{\partial N_2} \right)$ $Q = \sum_2 \sum_j x_2 x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{2j}$ $D = \frac{G^E}{C^* RT} + x_2 \frac{a_2}{b_2 RT}$ $\frac{1}{N} \left( \frac{\partial N^2 Q}{\partial N_2} \right) = 2 \sum_j x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{2j} \frac{\partial ND}{\partial N_2} = \frac{a_2}{b_2 RT} + \frac{\ln(\gamma_2)}{C^*}$

Tabla 5. Resumen del Test de Consistencia Termodinámica (adaptado de Valderrama y Faúndez, 2010).

A	Ecuación de Gibbs-Duhem en términos de propiedades residuales $\sum x_i d \left[ \frac{G^R}{RT} \right] = - \frac{H^R}{RT^2} dT + \frac{V^R}{RT} dP$
B	En términos de coeficientes de fugacidad $\sum x_i d \ln \varphi_i = - \frac{H^R}{RT^2} dT + \frac{V^R}{RT} dP$ A temperatura constante $\left[ \frac{(Z-1)}{P} \right] dP = x_1 d(\ln \varphi_1) + x_2 d(\ln \varphi_2)$
C	Arreglando términos $\frac{1}{P} dP = \frac{x_1}{(Z-1)\varphi_1} d\varphi_1 + \frac{(1-x_1)}{(Z-1)\varphi_2} d\varphi_2$ $\int \frac{1}{P x_1} dP = \int \frac{1}{(Z-1)\varphi_1} d\varphi_1 + \int \frac{(1-x_1)}{x_1(Z-1)\varphi_2} d\varphi_2$
D	Áreas experimentales y estimadas: $A_P = \int \frac{1}{P x_1} dP$ $A_\varphi = \int \frac{1}{(Z-1)\varphi_1} d\varphi_1 + \int \frac{(1-x_1)}{x_1(Z-1)\varphi_1} d\varphi_1$
E	Desviación Individual porcentual en las áreas en el intervalo [-20% a +20%] $\% \Delta A_i = 100 \frac{ A_\varphi - A_P _i}{A_P}$ Desviación Individual porcentual en la presión del sistema en el intervalo [-10% a +10%] $\% \Delta P_i = 100 \frac{ P^{cal} - P^{exp} _i}{P^{exp}}$

En la ecn. (A) de la Tabla 5,  $x_i$  es la concentración del componente "i" en la fase líquida o gas. En la ecn. (B)  $\varphi_i$  es el coeficiente de fugacidad del componente "i" en la fase correspondiente,  $H^R$  es la entalpía residual,  $V^R$  es el volumen residual, T es la temperatura, y P es la presión del sistema. Como se resume en la Tabla 5, el test final es reducido al cálculo de dos términos designados como  $A_P$  y  $A_\varphi$  (ecn. D). En ecn. (D) de la Tabla 5,  $A_P$  se calcula usando datos experimentales isotermales P-x ó P-y, mientras que la ecuación de estado seleccionada es empleada para calcular  $A_\varphi$ . Finalmente, la ecn. (E) presenta las desviaciones individuales entre límites establecidos para las áreas y para las presiones, respectivamente.

Si un conjunto de datos experimentales es considerado termodinámicamente consistente,  $A_P$  debe ser igual a  $A_\varphi$  dentro de algún margen de error previamente definido. Para un conjunto de datos, la desviación relativa individual porcentual, para las áreas  $\% \Delta A_i$  y la desviación absoluta individual porcentual para las áreas  $|\% \Delta A_i|$ , entre valores experimentales y calculados son definidas como:

$$\% \Delta A_i = 100 \left[ \frac{A_\varphi - A_P}{A_P} \right]_i \quad (2)$$

$$|\% \Delta A_i| = 100 \left[ \frac{A_\varphi - A_P}{A_P} \right]_i \quad (3)$$

Si los datos son adecuadamente correlacionados, significa que las desviaciones entre los datos experimentales y calculados para la presión están dentro de intervalos aceptables y las desviaciones individuales en las áreas  $\% \Delta A_i$  están dentro de algún margen de error previamente definido, entonces el conjunto de datos es considerado como termodinámicamente consistente.

Para evaluar las integrales dadas por las ecns. (D) en la Tabla 5, se debe definir lo siguiente: i) una ecuación de estado; ii) un conjunto de reglas de mezcla; y iii) un conjunto de reglas de combinación. En principio, cualquier EdE y cualquier regla de mezcla y de combinación podrían utilizarse para calcular la presión. El modelo, debe utilizarse para determinar el coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  y el factor de compresibilidad  $Z$ . Una vez que el modelo es seleccionado y los parámetros óptimos son determinados a partir de datos experimentales P-T-x o P-T-y, el área  $A_p$  es calculada. Es importante señalar que para un conjunto de N datos experimentales, en el cálculo de las áreas, los datos experimentales se toman de a pares consecutivos, obteniendo (N-1) áreas para un conjunto de N datos.

Una vez que el modelo utilizado es el apropiado, se requiere que las desviaciones individuales en las áreas definidas por la ecn. (2) estén todas entre  $-20\%$  y  $+20\%$ . Si estas dos condiciones se cumplen, el conjunto de datos es declarado termodinámicamente consistente (TC). Estos criterios han sido los utilizados por nuestro grupo de investigación de La Serena desde hace varios años (Valderrama y Alvarez, 2004; Valderrama y Zabaleta, 2006; Valderrama y Robles 2006; Valderrama et al. 2008). Sin embargo, no sólo el criterio de las desviaciones es considerado para declarar un conjunto de datos como termodinámicamente consistente o termodinámicamente inconsistente, también la distribución de tales desviaciones. Si unos pocos datos (hasta el 25% de los datos originales) no satisfacen el test de las áreas, no hay razón para eliminar todos los datos. Por lo tanto esos puntos son eliminados del análisis y se aplica el test al resto de los datos. Si estos pasan la prueba de consistencia, este conjunto reducido de datos es declarado termodinámicamente consistente y el conjunto de datos originales es declarado no completamente consistente (NCC). Pero, si mas del 25% de los datos originales, no satisface el test de las áreas, la totalidad del conjunto de datos es declarado termodinámicamente inconsistente (TI).

La figura 1 presenta un diagrama general del método de consistencia que con pequeñas variaciones según los casos estudiados ha estado aplicando el grupo ULS-UDEC.

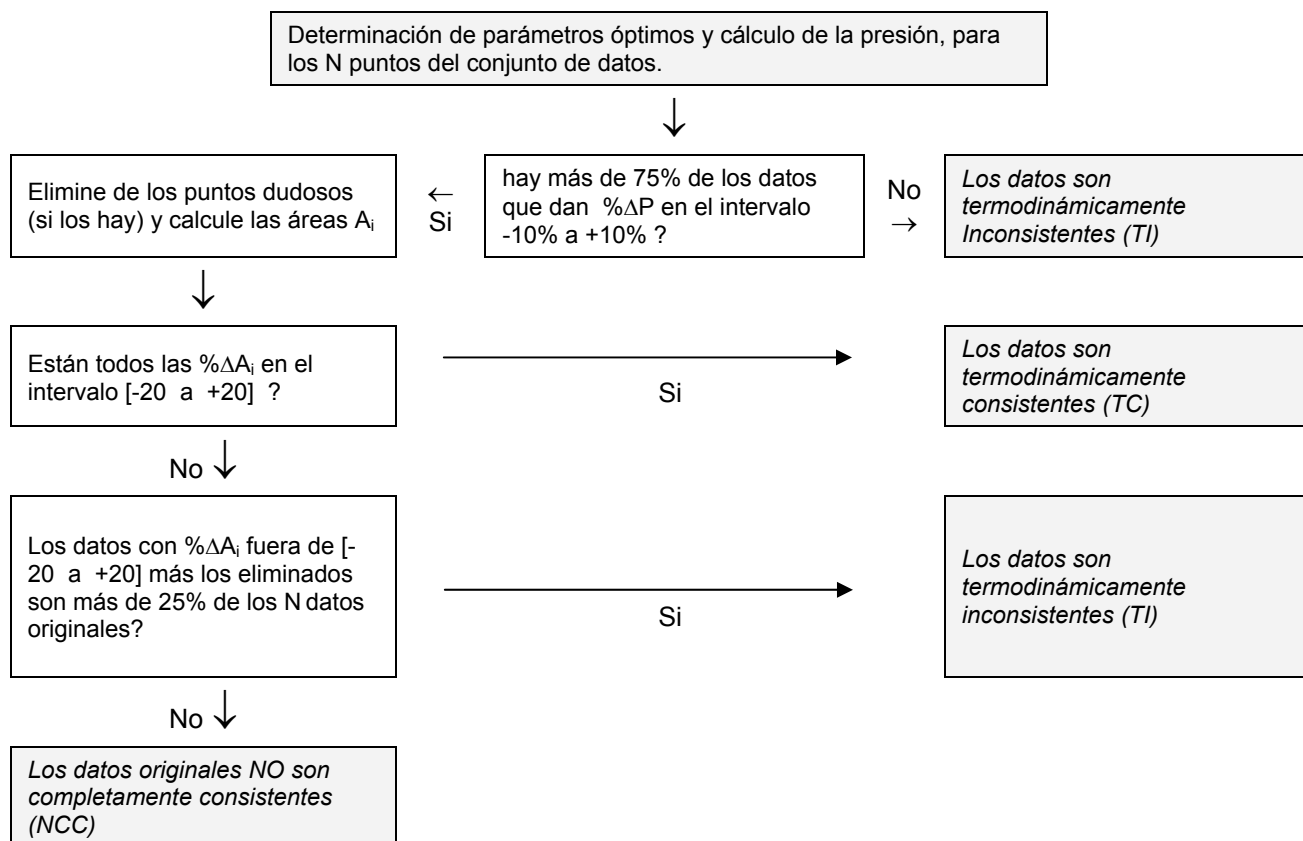


Fig. 1: Diagrama general del método de consistencia termodinámica.

## RESULTADOS

En los últimos años, nuestro grupo de investigación ULS-UDEC ha realizado algunos estudios sobre consistencia termodinámica de mezclas binarias que contienen líquidos iónicos (Valderrama et al. 2008 Faúndez et al., 2013). La Tabla 6 muestra los sistemas estudiados, indicando el modelo termodinámico utilizado, el tipo de datos, el número de isotermas y los intervalos de presión y concentración. En todos estos casos, los datos de concentración no cubren todo el intervalo de 0 a 1 en fracción molar. En lo que sigue se detalla cada uno de los casos estudiados.

Tabla 6: Mezclas binarias con LIs para aplicación del test de consistencia termodinámica estudiados por el grupo ULS-UDEC hasta la fecha.

Sistemas estudiados	Modelo	Tipo de datos	N° Isotermas	Intervalo $\Delta P$ /bar	Intervalo $\Delta x$
Dióxido de Carbono+ [Bmim][NO <sub>3</sub> ]; [Bmim][BF <sub>4</sub> ]; [Bmim][DCA]; [Bmim][TFO]; [Bmim][methide]; [Bmim][Tf <sub>2</sub> N]; [hmim][Tf <sub>2</sub> N]; [hmim][Tf <sub>2</sub> N]	PR/WS	P-T-x	18	10-132	0.06-0.80
Amoníaco+ [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; [Bmim][BF <sub>4</sub> ]; [C2mim][BF <sub>4</sub> ]; [C6mim][BF <sub>4</sub> ]; [C8mim][BF <sub>4</sub> ]; [DMEA][Ac]; [emim][Tf <sub>2</sub> N]; [hmim][C1]	PR/KM	P-T-x	47	0.5-28.9	0.084-0.944
R-23 + [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; R-32+ [Bmim][BF <sub>4</sub> ]; R-32+ [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; R-32+ [Bmim][HFPS]; R-32+ [Bmim][TFES]; R-32+ [Bmim][TTES]; R-32+ [Emim][TFES]; R-32+ [Emim][BEI] R-125 + [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; R-134a + [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; R-143a + [Bmim][PF <sub>6</sub> ]; R-152a + [Bmim][PF <sub>6</sub> ]	PR/KM	P-T-x	36	0.50-0.82	0.008-0.815

### Dióxido de carbono + líquidos iónicos

Valderrama et al. (2008) aplicaron el test de consistencia termodinámica a datos de equilibrio líquido-vapor (P-T-x) a ocho sistemas binarios de CO<sub>2</sub> + líquidos iónicos a presiones altas. Los líquidos iónicos considerados son: [Bmim][NO<sub>3</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][DCA], [Bmim][TFO], [Bmim][methide], [Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [hmim][Tf<sub>2</sub>N] y [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. Como se observa en la Tabla 6, dieciocho isotermas fueron consideradas y las temperaturas disponibles fueron de 313 K y 333 K. Los intervalos de presión (en bar) y concentración del CO<sub>2</sub> en el líquido iónico son dados en dicha Tabla.

En el trabajo de Valderrama et al. (2008), el modelo termodinámico utilizado fue el de Peng-Robinson+ la regla de mezcla de Wong-Sandler (junto con el modelo de van Laar para la energía libre de Gibbs de exceso). Este modelo reproduce las presiones de esas mezclas binarias con desviaciones absolutas promedios menores al 7.0% para cualquiera de las temperaturas consideradas. El test de consistencia aplicado a estos 8 sistemas, proporciona los siguientes resultados: trece de los dieciocho conjuntos de datos fueron declarados como termodinámicamente consistentes (TC), cuatro conjuntos fueron declarados como no completamente consistente (NCC) y sólo un conjunto de datos fue declarado termodinámicamente inconsistente (TI). El sistema CO<sub>2</sub>+ [Bmim][DCA] a la temperatura de 313 K, fue declarado TI. En la Tabla 7 se presentan algunos resultados obtenidos para diversas mezclas con líquidos iónicos.

En la Tabla 7 se muestran dos de las ocho mezclas binarias de CO<sub>2</sub> + líquidos iónicos estudiadas por los autores. Además, se incluyen los parámetros de interacción binaria óptimos ( $k_{12}$ ,  $A_{21}$ ,  $A_{12}$ ), obtenidos por Valderrama et al. (2008) y requeridos por el modelo de PR/WS. Como se observa en la Tabla 7 el modelo PR/WS reproduce bien las presiones experimentales de la mezclas CO<sub>2</sub>+ [Bmim][NO<sub>3</sub>] y CO<sub>2</sub>+ [Omim][Tf<sub>2</sub>N]. Notar que para el sistema CO<sub>2</sub>+ [Bmim][NO<sub>3</sub>], el conjunto de datos a la temperatura de 313 K, es declarado por Valderrama et al. (2008) como no completamente consistente (NCC).



Tabla 7: Algunos resultados con los modelos de PR/WS y PR/KM para mezclas con LIs

Sistema	T(K)	$k_{12}$	$A_{21}$	$A_{12}$	$ \Delta P\% $	$ \Delta A\% $	Resultado	Modelo
CO <sub>2</sub> (1) +[Bmim][NO <sub>3</sub> ] (2)	313	0.4500	2.3300	0.5600	6.5	22.5	NCC	PR/WS
	333	0.0130	1.6466	0.8440	2.7	14.7	TC	
CO <sub>2</sub> (1) +[Omim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	313	0.2856	-0.4206	-0.2604	1.8	15.2	TC	PR/WS
	333	0.2235	-0.7641	-0.4761	1.1	10.5	TC	
NH <sub>3</sub> (1)+[Bmim][PF <sub>6</sub> ] (2)	283	-0.50118	-0.39066	-0.33576	0.5	4.2	TC	PR/KM
	298	-0.39695	-0.37555	-0.13828	2.8	18.9	TI	
	299	-0.38259	-0.36320	-0.13680	1.8	15.1	TI	
	325	-0.32507	-0.33476	-0.03962	2.2	11.7	NCC	
	347	-0.45290	-0.30912	-0.25140	1.8	11.8	NCC	
	356	-0.35513	-0.31596	-0.08184	1.5	8.5	TC	
NH <sub>3</sub> (1)+[C <sub>6</sub> mim][BF <sub>4</sub> ] (2)	293	0.23100	-0.30011	0.78884	4.9	21.4	TI	PR/KM
	298	0.08349	-0.34465	0.60979	1.5	33.1	TI	
	313	0.13220	-0.37320	0.69229	1.8	24.3	TI	
	323	0.34227	-0.33611	0.94787	0.9	8.8	TC	
	333	0.10861	-0.39363	0.70281	1.2	8.4	TC	
R-23 (1)+[Bmim][PF <sub>6</sub> ] (2)	283	-0.77112	-0.05545	-1.48904	1.3	4.8	TC	PR/KM
	298	-0.86625	0.02757	-1.79137	2.6	8.1	TC	
	323	0.96602	1.95624	-3.02643	1.4	5.5	TC	
	348	-0.11138	-0.27599	0.07675	1.7	6.1	TC	
R-134a (1)+[Bmim][BF <sub>4</sub> ] (2)	283	0.11250	-0.20878	0.40892	4.7	17.5	TI	PR/KM
	298	0.21360	-0.18469	0.55866	0.3	2.3	TC	
	323	0.15712	-0.18726	0.43462	0.4	1.8	TC	
	348	-0.65128	-0.20143	-1.00105	5.0	14.8	NCC	

En la figura 2, se muestra las desviaciones relativas individuales en las áreas ( $\% \Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema CO<sub>2</sub>(1)+[Bmim][TfO](2) a T=313 K declarado termodinámicamente consistente (TC) por Valderrama et al. (2008). Como se observa, todos los puntos presentan desviaciones en las áreas inferiores al 20%.

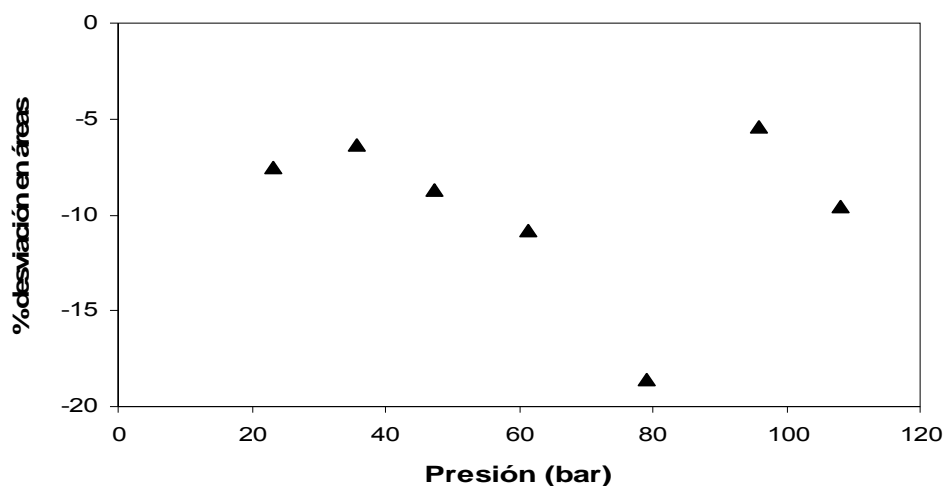


Fig. 2: Desviaciones relativas individuales en las áreas ( $\% \Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema CO<sub>2</sub> (1) +[Bmim][TfO] (2) a T = 313 K, declarado TC.

*Amoniaco + Líquidos iónicos*

Faúndez et al. (2013) aplicaron el test de consistencia termodinámica a datos de equilibrio líquido-vapor de nueve sistemas binarios de  $\text{NH}_3$  + líquidos iónicos, a presiones bajas y moderadas. En este estudio los líquidos iónicos considerados fueron los siguientes: [Bmim][PF<sub>6</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [C2mim][BF<sub>4</sub>], [C6mim][BF<sub>4</sub>], [C8mim][BF<sub>4</sub>], [DMEA][Ac], [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [hmim][C1]. Datos de presión-temperatura-concentración en amplios intervalos fueron sometidos a análisis de consistencia termodinámica. Cuarenta y siete isotermas fueron consideradas dentro del intervalo de 282 K hasta 373 K. Los intervalos de presión (en bar) y concentración del  $\text{NH}_3$  en el líquido iónico son dados en la Tabla 6. Los autores emplean la EdE de Peng-Robinson + la regla de mezcla de Kwak-Mansoori como modelo termodinámico. El modelo PR/KM reproduce las presiones de esas mezclas binarias con desviaciones absolutas promedios menores al 6.9% para cualquiera de las temperaturas consideradas.

El test de consistencia aplicado a estos 9 sistemas, proporciona los siguientes resultados: dieciséis de los cuarenta y siete conjuntos de datos fueron declarados como termodinámicamente consistentes (TC), catorce conjuntos fueron declarados como no completamente consistente (NCC), trece conjunto de datos fue declarados termodinámicamente inconsistente (TI) y en sólo cuatro casos el Test de consistencia no es aplicable, ya que el modelado de la presión no es exacto para la reproducción de todos los puntos experimentales, encontrando en unos pocos casos, desviaciones individuales mayores al 10%. A modo de ejemplo, en la Tabla 7 se presentan algunos resultados obtenidos para mezclas con líquidos iónicos. Se muestran dos de las nueve mezclas binarias de  $\text{NH}_3$  + líquidos iónicos. Los parámetros de interacción binaria óptimos ( $k_{12}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\delta_{12}$ ), obtenidos por Faúndez et al. (2013) y requeridos por el modelo de PR/KM también se incluyen en la tabla.

Como se muestra en la Tabla 7, el modelo de PR/KM reproduce bien las presiones experimentales de la mezclas  $\text{NH}_3$ + [Bmim][PF<sub>6</sub>] y  $\text{NH}_3$ + [C6mim][BF<sub>4</sub>]. Como se observa, para el sistema  $\text{NH}_3$ + [Bmim][PF<sub>6</sub>], los resultados obtenidos de la aplicación del test de consistencia son diversos, en algunos casos el conjunto de datos es declarado como TC, como por ejemplo a  $T = 283$  K; en otros NCC, a  $T=325$  K, por ejemplo y también se dan casos de conjuntos declarados TI, como se ve a las temperaturas de 298 y 299 K. Como ejemplo, la figura 3, muestra las desviaciones relativas individuales en las áreas (% $\Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema  $\text{NH}_3$  (1) + [Bmim][BF<sub>4</sub>] (2) a  $T = 348$  K, declarado no completamente consistente (NCC) por Faúndez et al. (2013). En este caso, dos puntos presentan desviaciones en las áreas mayores al 20%.

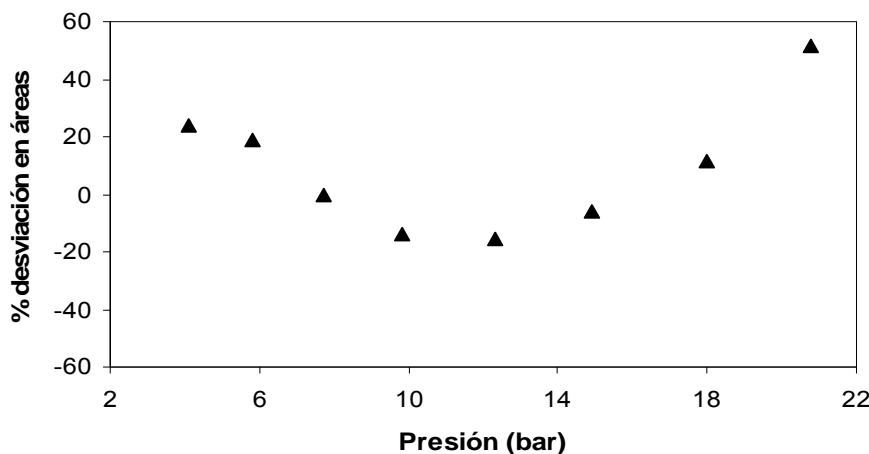


Fig. 3: desviaciones relativas individuales en las áreas (% $\Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema  $\text{NH}_3$  (1) + [Bmim][BF<sub>4</sub>] (2) a  $T = 348$  K, declarado NCC.

*Refrigerantes + líquidos iónicos*

Recientemente, Faúndez et al. (2013a) ha aplicado el test de consistencia termodinámica a datos de equilibrio líquido-vapor de doce sistemas binarios compuestos por refrigerantes + líquidos iónicos, a bajas presiones. Los refrigerantes incluidos en este estudio son: R-23, R-32, R125, R-134a, R-143a y R-152a; mientras que los líquidos iónicos son: [Bmim][PF<sub>6</sub>], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][HFPS], [Bmim][TFES], [Bmim][TTES], [Emim][BEI] y [Emim][TFES]. Treinta y seis isotermas fueron consideradas dentro del intervalo de 283 K hasta 348 K. Los intervalos de presión (en bar) y concentración del  $\text{NH}_3$  en el líquido iónico son dados en la Tabla 6. Los autores emplean la EdE de Peng-Robinson + la regla de mezcla de Kwak-Mansoori como modelo termodinámico. El modelo PR/KM reproduce las presiones de esas mezclas binarias con desviaciones absolutas promedios menores al 5.1% para todas las temperaturas consideradas.

En este estudio, treinta de los treinta y seis conjuntos de datos fueron declarados como termodinámicamente consistentes (TC), cinco conjuntos fueron declarados como no completamente consistentes (NCC) y sólo un conjunto de datos fue declarado termodinámicamente inconsistente (TI). El único sistema encontrado TI corresponde a la mezcla binaria de R-134a+[Bmim][BF<sub>4</sub>] a la temperatura de 283 K. La Tabla 7 muestra resultados para dos de las doce mezclas binarias estudiadas. También se muestran los parámetros de interacción binaria óptimos ( $k_{12}$ ,  $\beta_{12}$ ,  $\delta_{12}$ ) que requiere el modelo PR/KM. Como se observa en la Tabla 7, para las mezclas R-23 (1)+[Bmim][PF<sub>6</sub>] (2) y R-134a (1)+[Bmim][BF<sub>4</sub>] (2), el modelo de PR/KM reproduce bien las presiones experimentales de estas mezclas. En estos casos, la aplicación del test de consistencia proporciona diferentes resultados, mientras que para el sistema R-23 (1)+[Bmim][PF<sub>6</sub>] (2), todos los conjuntos de datos son declarados TC. Para el sistema R-134a (1)+[Bmim][BF<sub>4</sub>] (2), no ocurre lo mismo, como puede verse en la Tabla.

La figura 4 muestra las desviaciones relativas individuales en las áreas ( $\% \Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema R-134a (1)+[Bmim][BF<sub>4</sub>] (2) a  $T = 283$  K, declarado por Faúndez et al. (2013a) como termodinámicamente inconsistente (TI). Como se observa en la figura, en este caso el 33% de los datos originales da desviaciones mayores al 20%.

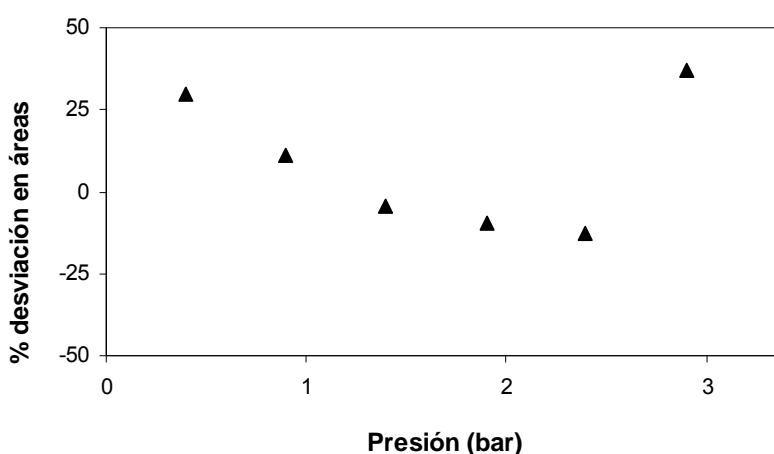


Fig. 4: desviaciones relativas individuales en las áreas ( $\% \Delta A_i$ ) para la fase líquida del sistema R-134a (1) + [Bmim][BF<sub>4</sub>] (2) a  $T = 283$  K, declarado como TI.

## CONCLUSIONES

Los estudios termodinámicos, realizados previamente por los grupos de investigación de La Serena y de Concepción en Chile, sobre análisis de consistencia termodinámica de datos de equilibrio tipo PTxy, PTy ó PTx, en diferentes mezclas, han sido extendidos a mezclas binarias que contienen un líquido iónico. De estos estudios se pueden obtener las siguientes conclusiones principales:

Los métodos termodinámicos y numéricos explorados, permiten determinar en forma adecuada sobre la consistencia termodinámica de datos de equilibrio entre fases para este tipo de sistemas binarios compuestos por un gas+líquido iónico.

El método de consistencia termodinámica propuesto puede ser usado para analizar datos de concentración que no cubren todo el intervalo de 0 a 1 en la fracción molar.

El método permite analizar datos experimentales individuales de un cierto conjunto y discriminar entre datos correctos y dudosos.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) por su apoyo a través del proyecto Fondecyt N°1070025 y del Centro de información Tecnológica. de La Serena-Chile. C.A.F. agradece a la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción-Chile a través del Proyecto DIUC N° 211.011.054-1.0 y J.O.V. agradece a la Dirección de Investigación de la Universidad de La Serena-Chile.

## REFERENCIAS

- Faúndez, C.A., J. F. Díaz-Valdés y J.O. Valderrama, Consistency test of solubility data of ammonia in Ionic liquids using the modified Peng-Robinson equation of Kwak and Mansoori, *Fluid Phase Equilibria*, 348 33–38 (2013)
- Faúndez, C.A., L. Barrientos y J.O. Valderrama, Modeling and thermodynamic consistency of solubility data of Refrigerants in Ionic Liquids, *International Journal of Refrigeration*, en prensa (2013a)
- Kim, Y.S., W.Y. Choi, J.H. Jang, K.P. Yoo, C.S. Lee, Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 228/229, 439 (2005)
- Koel, M. (ed.), *Ionic liquids in chemical analysis*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, USA (2009).
- Kumelan, J., A. Perez-Salado Kamps, D.Tuma, G. Maurer, Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF6], *Fluid Phase Equilibria*, 228/229, 207-211 (2005).
- Kumelan, J., A.Perez-Salado Kamps, D.Tuma, G. Maurer, Solubility of H<sub>2</sub> in the ionic liquid [bmim][PF6], *J. Chem. Eng. Data* 51, 11-14 (2006).
- Kwak, T.Y. y G.A. Mansoori, van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modeling, *Chemical Engineering Science*, 41, 1303-1309 (1986).
- Marsh, K.N. J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, Room temperature ionic liquids and their mixtures. A Review, *Fluid Phase Equilibria*, 219, 93-98 (2004).
- Orbey H.; Sandler, S.I. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules*; Cambridge University Press: New York (1998).
- Peng, D.Y., D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64 (1976).
- Shariati, A., C.J. Peters, High-Pressure phase behavior of systems with ionic liquids: Measurements and modeling of the binary system fluorocarbon+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *J. Supercrit. Fluids*, 25, 109-117 (2003).
- Sheldon, R.A., R.M. Lan, M.J. Sorgedraeger, F. Van Rantwijk, K.R. Seddon, Biocatalysis in ionic liquids, *Green Chemistry*, 4, 147-151 (2002).
- Valderrama, J.O. y C.A. Faúndez, Thermodynamic consistency test of high pressure gas-liquid equilibrium data including both phases, *Thermochimica Acta*, 499, 85-90 (2010).
- Valderrama, J.O. y J. Zavaleta, Thermodynamic consistency test for high pressure gas–solid solubility data of binary mixtures using genetic algorithms, *The Journal of Supercritical Fluids*, 39, 20-29 (2006).
- Valderrama, J.O. y P.A. Robles, Thermodynamic consistency of high pressure ternary mixtures containing a compressed gas and solid solutes of different complexity, *Fluid Phase Equilibria*, 242, 93-102 (2006).
- Valderrama, J.O. y R.E. Rojas, Critical properties of ionic liquids. Revisited, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 48, 6890-6900 (2009).
- Valderrama, J.O. y V.H. Alvarez, A versatile thermodynamic consistency test for incomplete phase equilibrium data of high-pressure gas–liquid mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 226, 149-159 (2004).
- Valderrama, J.O., A. Reategui, W. Sanga, Thermodynamic consistency test of vapor-liquid equilibrium data for mixtures containing ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Research*, 47, 8416-8422 (2008)
- Valderrama, J.O., The state of the cubic equations of state, *Ind. Eng. Chem. Research*, 42 1603-1618 (2003).
- Wasserscheid, P., T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*; 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany (2009).
- Wong, D.S. y S.I. Sandler, A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state, *AIChE Journal*, 38, 671-680 (1992).