



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección
de solventes para procesos de separación de hidrocarburos**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Cruz Valdez Jesús Alonso

Director de Tesis: Dr. José Elías Pérez López

Codirector de Tesis: Dra. Rosalba Patiño Herrera

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto, 2025



REPOSITORIO INSTITUCIONAL



UASLP-Sistema de Bibliotecas

Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos © 2025 por Cruz Valdez Jesús Alonso se distribuye bajo una licencia [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Este proyecto se realizó en el *Laboratorio de Polímeros* adscrito al *Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí*, en el periodo comprendido entre *agosto de 2021 a julio de 2025*, bajo la dirección del *Dr. José Elías Pérez López* y codirección de la *Dra. Rosalba Patiño Herrera* y fue apoyado por el programa *Becas Nacional (Tradicional) 2021-2 del SECIHTI*.

El programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del SECIHTI, registro 000897. Número de la beca otorgada por el SECIHTI: 804474. Número de CVU: 955088.

Los datos del trabajo titulado *Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos* se encuentran bajo el resguardo de la *Facultad de Ciencias Químicas* y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Programa de Doctorado

Formato D12

Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a 28/ mayo /2025

Comité Académico

En atención a: **Coordinador/a del Posgrado**

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: “Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos”.

que desarrollará el/la estudiante: Jesús Alonso Cruz Valdez

bajo la dirección y/o Co-dirección de: Dr. José Elías Pérez López (Director) y Dra. Rosalba Patiño Herrera (Co-director)

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

() Sí debido a que: _____

() No

(X) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

A T E N T A M E N T E

Jesús Alonso Cruz Valdez

Nombre y firma del estudiante

Dr. José Elías Pérez López Dra. Rosalba Patiño Herrera

Nombre y firma de los Directores de Trabajo Terminal



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos

Tesis que para obtener el grado de:

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Cruz Valdez Jesús Alonso

SINODALES:

Presidente: Dr. Raúl González García

Secretario: Dr. José Elías Pérez López

Vocal: Dra. Rosalba Patiño Herrera

Vocal: Dr. Raúl Ocampo Pérez

Vocal: Dr. Juan de Dios Hernández Velázquez

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto, 2025

Integrantes del comité tutorial académico

Dr. José Elías Pérez López: Director de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Rosalba Patiño Herrera: Codirector de tesis. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química del Tecnológico Nacional de México en Celaya, Celaya, Guanajuato.

Dr. Raúl González García: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Raúl Ocampo Pérez: Sinodal de tesis. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Juan de Dios Hernández Velázquez: Sinodal de tesis. Adscrito en la División de Ingeniería Química y Bioquímica del Tecnológico Nacional de México, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec, Estado de México.



Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 28/ mayo /2025

En la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., el día 28 del mes de mayo del año 2025 El que suscribe Jesús Alonso Cruz Valdez Alumno(a) del programa de posgrado Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química adscrito a Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor(a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dr. José Elías Pérez López (Director) y Dra. Rosalba Patiño Herrera (Co-directora) y cede los derechos del trabajo titulado Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos a la **Universidad Autónoma de San Luis Potosí**, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección jesusalonsocruzvaldez@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Jesús Alonso Cruz Valdez



Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 25/ 06 /2025

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada “**Aplicación de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) en la selección de solventes para procesos de separación de hidrocarburos**” presentada por **Cruz Valdez Jesús Alonso**. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de **27%** excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E

Dr. Erik César Herrera Hernández
Coordinador Académico del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química

A mis padres...

Cuando era niño, y me tocaba llenar documentos donde se me preguntaba la profesión de mis papás, mi mamá siempre me decía: “pon que tu papá es mil usos, y que yo soy ama de casa”. Hoy, con mucho orgullo pueden decir que: “son papás del doctor en ciencias”. Esto es por y para ustedes. Lo lograron. Lo logramos.

Dedicatorias

A mis padres, Felipe Cruz y Martha Valdez, los mejores padres que pude tener. Gracias por siempre ser dedicados, responsables, protectores y amorosos conmigo. Estoy infinitamente agradecido con ustedes por todos los abrazos, besos, bromas, regaños y castigos; todo eso me formó como la persona que soy. Gracias por haber abierto sus alas para que yo pudiera volar y cumplir mis sueños. Nunca me ha gustado la idea de la vida después de la muerte; pero, si existe, allá deseo seguir siendo su hijo. Los amo.

A Gandalf, mi perrito. Hace cuatro años llegaste a mi vida, justamente seis meses antes de emprender mi viaje a SLP; no hemos podido crecer juntos, pero te pienso y extraño todos los días. Gracias por haberme salvado en un momento delicado de mi vida. Te amo como si fueras mi hijo.

A Cira Ramírez, mi abuelita. Gracias por todo el amor que me has dado, por todas las veces que me llevaste y motivaste a cumplir mis sueños, por todas las canciones que cantamos juntos, y por todas las veces que me defendiste. Te prometí que sería doctor, lo logré. Te extrañaré toda la vida. Te mando un beso hasta el cielo. Te amo.

A la Ing. Mónica Bernal, mi novia. A pesar de que llegaste a mi vida en el último tramo del doctorado, has sido demasiado importante en esta culminación. Gracias por todo el amor y apoyo que me das. Gracias por leer mis trabajos, escuchar mis ideas, mis sueños y objetivos. Gracias por ser tú, por dejarme ser, y soportarme en tantos momentos de estrés. Eres muy importante para mí. Te amo.

A mis abuelos, Felipe Cruz y Everilda Larios. Hace muchos años que partieron, pero los recuerdo todos los días. Gracias por haberme querido a su estilo y forma. Les mando un abrazo al cielo. Los quiero mucho.

Agradecimientos

Al SECIHTI por el apoyo económico brindado durante la realización de mis estudios de doctorado, siendo de vital importancia para el desarrollo de este proyecto de investigación.

A mis asesores, el Dr. José Elías Pérez López y la Dra. Rosalba Patiño Herrera, por el apoyo brindado desde el primer día, sus consejos, recomendaciones, y exigencias. Ha sido un placer colaborar con ustedes.

A mi comité sinodal, los Dres. Raúl González, Raúl Ocampo y Juan de Dios Hernández, por haber sido pieza fundamental en mi crecimiento profesional y personal. Gracias por todos sus comentarios y evaluaciones.

A la Dra. Adriana Avilés Martínez, por sus enseñanzas en el desarrollo de simulaciones de procesos de separación, y comentarios en pro de mi crecimiento personal.

A los M.C. Raúl Barajas Villarruel y Valvanuz Cahuantzi, por su apoyo en técnico en el desarrollo de algunos artículos científicos.

A la Ing. María Martínez Valdés, mi prima, por haberme brindado palabras de aliento, motivación y haber pagado mi primer inscripción semestral del posgrado. Los quiero mucho a ti y mis sobrinos.

A mis compañeros del Instituto de Física; Nazareth, Edgar, Alfredo, Valvanuz, Abel, Toño, Víctor, Cris y Andrés. Muchas gracias por todos los momentos agradables, hicieron que este viaje fuera más ameno. Los quiero.

A mis mejores amigos; el Ing. René Toledo, el M. D. Axel Barrientos. Gracias estos más de 20 años de amistad, bromas, fiestas y llantos; pero sobre todo, por el apoyo incondicional. Los amo. Axel, después de esto, te recuerdo que el único doctor soy yo.

Esta tesis es una recapitulación de tres artículos de investigación desarrollados y publicados en el periodo de agosto 2021 a julio 2025, durante mi estancia doctoral en la Facultad de Ciencias Químicas y en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP).

Cruz Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., Avilés Martínez, A., Barajas-Villarruel, L. R., y Pérez, E. (2025). Energy-economic purification of n-hexane from low benzene concentrations via extractive distillation with propylene carbonate as solvent: A comparative study with liquid–liquid extraction processes. *Separation and Purification Technology*, 361, 131348. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131348>

Cruz Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., Avilés Martínez, A., y Pérez, E. (2024). Separation of the cyclohexane-benzene mixture by the extractive distillation process using ethylene glycol as a solvent. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 196, 109686, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109686>

Cruz Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., Hernández Velázquez, J. D., Avilés Martínez, A., y Pérez, E. (2023). Influence of the temperature on the interfacial tension between organic solvent-hydrocarbon systems using Dissipative Particle Dynamics. *Fluid Phase Equilibria*, 575, 113933, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2023.113933>

Resumen

El eje principal de esta tesis fue el desarrollo de una metodología de simulación basada en la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD); la cual, permitió la estimación de tensiones interfaciales Líquido-Líquido (IFT). Siendo útil en la selección de solventes para su aplicación en procesos híbridos de extracción Líquido-Líquido-destilación extractiva (LLE-ED) y destilación extractiva (ED), en la separación de mezclas azeotrópicas de hidrocarburos.

Primeramente, se realizaron las simulaciones DPD de los sistemas binarios solvente-ciclohexano/n-hexano/benceno, utilizando solventes orgánicos y estudiando el efecto de la temperatura en la IFT. Los solventes que favorecieron a una baja IFT con el benceno, y elevada IFT con el ciclohexano y el n-hexano, fueron seleccionados como solventes potenciales. De acuerdo con los resultados, el etilenglicol y el sulfolano son solventes aplicables en los procesos de ED y LLE-ED para la purificación de las mezclas ciclohexano/benceno y n-hexano/benceno, respectivamente.

Sin embargo, a pesar de que el sulfolano fue previamente seleccionado, se propuso el uso del carbonato de propileno como solvente, debido a su baja toxicidad y propiedades fisicoquímicas similares al sulfolano. Posteriormente, se simularon los procesos de ED y LLE-ED utilizando un algoritmo de optimización iterativo, con el objetivo de minimizar el consumo energético, económico y de emisiones de CO₂; mientras, se obtienen purezas de ciclohexano y benceno ≥ 99.91 mol%, y concentraciones de n-hexano ≥ 99.99 mol%. La implementación de esta técnica de selección de solventes favoreció al diseño de procesos de ED más económicos y menos contaminantes, en comparación con procesos reportados en la literatura.

Palabras clave: Dinámica de Partículas Disipativas, tensión interfacial, etilenglicol, carbonato de propileno, destilación extractiva.

Abstract

The main focus of this thesis was the develop of a simulation methodology based on Dissipative Particle Dynamics (DPD), which allowed for the estimation of liquid-liquid interfacial tensions (IFT). This methodology is useful in the selection of solvents for application in hybrid liquid-liquid extraction-extractive distillation (LLE-ED) and extractive distillation (ED) processes, in the separation of azeotropic hydrocarbon mixtures.

Firstly, DPD simulations of solvent-cyclohexane/n-hexane/benzene binary systems were performed using organic solvents and studying the effect of temperature on the IFT. Solvents that favored low IFT with benzene and high IFT with cyclohexane and n-hexane were selected as potential solvents. According to the results, ethylene glycol and sulfolane are suitable solvents for ED and LLE-ED processes for the purification of cyclohexane/benzene and n-hexane/benzene mixtures, respectively.

However, although sulfolane was previously selected, propylene carbonate was proposed as solvent due to its low toxicity and physicochemical properties similar to sulfolane. Subsequently, the ED and LLE-ED processes were simulated using an iterative optimization algorithm, with the objective of minimizing energy consumption, cost, and CO₂ emissions; meanwhile, cyclohexane and benzene purities ≥ 99.91 mol%, and n-hexane concentrations ≥ 99.99 mol% were obtained. The implementation of this solvent selection technique favored the design of more economical and less polluting ED processes, compared to processes reported in the literature.

Keywords: Dissipative Particle Dynamics, interfacial tension, ethylene glycol, propylene carbonate, extractive distillation.

Contenido	
Resumen	i
Abstract	ii
Índice de figuras	v
Índice de tablas	vi
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco teórico	5
2.1. Antecedentes	5
2.1.1. Ciclohexano: producción y purificación	5
2.1.2. n-hexano: obtención y purificación	9
2.1.3. Tensión interfacial líquido-líquido (IFT)	12
2.1.4. El modelo DPD	15
2.1.4.1. Tipos de fuerza: conservativa, disipativa y aleatoria	16
2.1.4.2. Posiciones y velocidades	17
2.1.4.3. Parametrización	19
2.1.5. Procesos de separación	23
2.1.5.1. Destilación extractiva (ED)	24
2.1.5.2. Extracción líquido-líquido (LLE).....	28
2.2. Justificación	33
2.3. Hipótesis	34
2.4. Objetivos	34
2.4.1. Objetivo general	34
2.4.2. Objetivos específicos	34
Bibliografía	36

Índice de figuras

Figura 2.1. Ruta cinética tradicional para la producción de Nylon-6 (6) a partir de la hidrogenación total de benceno (1).	6
Figura 2.2. Esquema general de la descripción del proceso de obtención de n-hexano a partir de petróleo crudo como materia prima	10
Figura 2.3. Representación de la región interfacial líquido-líquido en un sistema: a) inmiscible, y b) parcialmente miscible.	13
Figura 2.4. Técnicas de simulación utilizadas a diferentes escalas de longitud y tiempo.	15
Figura 2.5. Comparación de diferentes volatilidades relativas en el equilibrio líquido-vapor (VLE).	25
Figura 2.6. Esquema de un proceso convencional de destilación extractiva (ED). ..	28
Figura 2.7. Esquema de un proceso convencional de extracción líquido-líquido (LLE).	30
Figura 2.8. Representación de la curva binodal (color rojo) y las líneas de reparto (negras punteadas) en un diagrama triangular del equilibrio líquido-líquido (ELL)....	31
Figura 2.9. Diferentes tipos de diagramas triangulares en el ELL cuando: a) S no es completamente miscible en todo el rango de A y B, b) B es completamente miscible en S y A, y c) B no es completamente miscible con A.	32

Índice de tablas

Capítulo 1. Introducción

En las últimas décadas, el incremento exponencial de la población ha traído consigo un enorme crecimiento en diversas áreas productivas de la sociedad (transporte, comercio, industria y energía), provocando un aumento progresivo en el consumo de productos derivados de los hidrocarburos. Así mismo, debido a que los hidrocarburos utilizados como materia prima en la elaboración de productos químicos, presentan impurezas de componentes tóxicos; ha propiciado a que, en años recientes, existan mayores restricciones en las regulaciones toxicológicas de los hidrocarburos, favoreciendo a la mejora en el diseño de procesos de producción y purificación.

El aumento de la demanda de los productos de uso cotidiano (gasolina, cosméticos, alimentos, textiles y medicamentos), ha forzado al mercado internacional al uso de hidrocarburos pesados (Marshall y Rodgers, 2008); sin embargo, al presentar estructuras químicas similares y temperaturas de ebullición cercanas, tienden a la formación de azeótropos. Como consecuencia, su separación por destilación convencional es imposible; por lo tanto, no se obtienen productos con alto valor agregado, se necesita un elevado consumo energético y económico, y se generan grandes emisiones de CO₂ atmosférico (De Guido et al., 2018).

De acuerdo con las desventajas de la destilación convencional, el desarrollo de procesos de extracción líquido-líquido (LLE) y destilación extractiva (ED) resulta conveniente. El solvente es el corazón de los procesos de ED y LLE, permitiendo extraer al hidrocarburo pesado, mientras es purificado el hidrocarburo ligero. Sin embargo, la correcta selección del solvente es desafiante; dado que, debe estar disponible en el mercado, ser económico, no tóxico y biodegradable. Por lo tanto, se ha implementado el uso de paqueterías que ayudan a simular solventes, procesos y mecanismos de extracción a escalas macroscópicas y atomísticas.

Durante las últimas dos décadas, la mayoría de los estudios relacionados con simulaciones atomísticas se han concentrado en el movimiento de átomos individuales en sistemas líquidos de unos cuantos nanómetros y nanosegundos, utilizando softwares como GROMACS® y LAMMPS® (Macias-Jamaica et al., 2019). Por otro lado, otros métodos de simulación que se han concentrado en el estudio de sistemas macroscópicos, permitiendo simular procesos de LLE y ED utilizando softwares como Aspen Plus® y Aspen HYSYS® (Chen et al., 2025). Sin embargo, entre las escalas nano y macro oscilan aproximadamente cuarenta décadas de dimensión y tiempo (Groot, 2004), este régimen intermedio se conoce como mesoescala.

Una de las principales tareas de la física teórica es cerrar la brecha existente entre las escalas nano y macro; dado que, las características de los sistemas nano no tienden a conservarse ni aprovecharse al ser incorporadas en sistemas macro. Debido a esto, la mesoescala actúa como un puente para la conexión y comprensión de las propiedades entre el mundo cuántico y el mundo clásico. De hecho, en la categoría mesoscópica se considera toda la materia blanda condensada, incluidos los tensoactivos, polímeros y copolímeros de múltiples bloques que propician la separación de micro fases (Groot, 2004).

Una solución a las simulaciones a escala mesoscópica es el uso de una técnica de grano grueso llamada Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). En esta técnica, en una caja de simulación varios átomos son agrupados formando una perla DPD (Groot y Warren, 1997). Como el objetivo de la DPD es describir la termodinámica y el movimiento en una escala de longitud mayor a la de un átomo, solo es necesario reproducir la compresibilidad del líquido y la solubilidad existente entre los diferentes componentes (Groot y Warren, 1997). Estas características favorecen al aumento de cuatro ordenes de magnitud en el paso del tiempo, reduciendo el tiempo computacional a unas cuantas horas o días (Groot y Warren, 1997).

No obstante, a pesar de la existencia de una gran cantidad de datos experimentales en la literatura, el diseño experimental de procesos de ED y LLE se ha enfrentado a sistemas que contienen componentes tóxicos o corrosivos, hidrocarburos

pesados, solventes que no están disponibles como productos químicos, y sistemas inestables a diversas presiones y temperaturas. Mientras que, en el desarrollo de simulaciones a escalas atomísticas y macroscópicas, se encuentra la dificultad de no disponer con los solventes necesarios en la base de datos, desconocer su estructura molecular, o seleccionar incorrectamente el modelo termodinámico.

Debido a lo antes mencionado, resulta complicada la puesta en marcha de pruebas piloto de procesos de ED y LLE, así como la simulación de sistemas formados por hidrocarburos y solventes. Por lo tanto, una de las principales razones para emplear la DPD es por la facilidad que presenta para modelar sistemas ante ciertas dificultades, tales como la ausencia de datos experimentales y propiedades, así como del desconocimiento de los modelos termodinámicos (ecuaciones de estado, métodos de contribución de grupos, etc.) a utilizar para cada caso específico (Groot y Warren, 1997).

Así mismo, la DPD ha resultado adecuada para calcular la energía potencial de sistemas a partir de las posiciones de sus perlas DPD, y todas las propiedades del sistema pueden derivarse mediante termodinámica estadística (Groot, 2004). Esto es válido en el cálculo de propiedades de transporte como la tensión interfacial, densidad y viscosidad (Hernández Velázquez y Gama Goicochea, 2023; Pivkin y Karniadakis, 2006; Visser et al., 2006). Donde, comprender las propiedades de transporte de sistemas formados por hidrocarburos y solventes, en las dimensiones de meso escala, es importante en el desarrollo de una ingeniería química mejorada en el diseño de procesos de ED y LLE en la separación de mezclas de hidrocarburos azeotrópicos.

En este caso, la tensión interfacial (IFT) surge del contacto entre dos líquidos con características químicas similares o diferentes, formando sistemas inmiscibles o parcialmente miscibles, determinando la hidrodinámica y morfología en sistemas bifásicos y multifásicos (Mayoral y Gama Goicochea, 2013). Experimentalmente, el estudio de la IFT es desafiante, ya que en la interfase líquido-líquido interactúan fuerzas fundamentales como Van der Waals, interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno (Mayoral y Gama Goicochea, 2013). Por lo tanto, el uso de la DPD como

técnica de simulación a escala mesoscópica, ha ganado importancia en el estudio de la IFT entre líquidos (Hernández Velázquez y Gama Goicochea, 2023).

El conocimiento de los datos de la IFT es importante en el análisis y diseño de equipos de contacto líquido-líquido, como son los procesos de extracción industriales. Dado que, la IFT es una propiedad que está directamente involucrada con la transferencia de masa entre soluto y solvente en la interfase líquido-líquido, afectando la hidrodinámica de la columna; así mismo, como de forma general la temperatura varía a lo largo de una columna de extracción o destilación, no se puede lograr una mejor comprensión de estos sistemas a menos que se conozca la dependencia de la IFT respecto de la temperatura (Mayoral y Gama Goicochea, 2013).

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis fue desarrollar una metodología que, al utilizar la DPD como técnica de simulación, permitiera estudiar la dependencia de la IFT respecto de la temperatura y la formación de sistemas inmiscibles o parcialmente miscibles. Y de esta forma, seleccionar de mejor manera solventes orgánicos, los cuales puedan ser utilizados en simulaciones de procesos de ED y LLE para la separación de mezclas azeotrópicas de hidrocarburos. Permitiendo la obtención de productos de alto valor agregado con elevadas purezas y mínimas trazas de componentes tóxicos; mientras es disminuido el consumo energético, económico y de emisiones de CO₂.

Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Antecedentes

Como se mencionó en el Capítulo 1, el crecimiento exponencial de la población ha traído consigo un aumento en las necesidades básicas de la sociedad; lo que ha propiciado al desarrollo de políticas toxicológicas más estrictas, dada la presencia de componentes tóxicos en los hidrocarburos que son materia prima para la fabricación de nuestros productos de uso cotidiano. En este caso, el enfoque es en los hidrocarburos que son base para la fabricación de textiles, plásticos y solventes para la extracción de aceites; benceno, ciclohexano y n-hexano.

2.1.1. *Ciclohexano: producción y purificación*

Anualmente, entre el 80-85 % de la producción global de ciclohexano se obtiene por hidrogenación catalítica de benceno (Sun et al., 2014), siendo la principal materia prima para la producción de Nylon-6 y Nylon-66 (Liu et al., 2015; Zhu et al., 2015). En la Figura 2.1 se muestra la ruta cinética tradicional para la producción de Nylon-6 (6) a partir de la hidrogenación total de benceno (1). Donde, el ciclohexano (2) es un valioso intermediario químico para la producción de ciclohexanol (3) y ciclohexanona (4); los cuales, eventualmente son transformados en ϵ -caprolactama (5) (Foppa y Dupont, 2015).

Aproximadamente, el 54 % de la producción anual de ciclohexano es utilizado para la síntesis de ácido adípico, el cual es esencial para la producción de Nylon-66 (Faiq et al., 2025), el 39 % es utilizado en la síntesis de ϵ -caprolactama para la elaboración de Nylon-6, mientras que el 7 % restante es utilizado en la elaboración de solventes, insecticidas y plastificantes (Faiq et al., 2025). La demanda del Nylon, termoplásticos, resinas y películas, ha provocado un aumento del 6 % anual en los requerimientos de ciclohexano (Faiq et al., 2025). En el caso de los termoplásticos,

son ampliamente utilizados por su alta resistencia a la tracción y abrasión; mientras que el Nylon se emplea para la fabricación de textiles.

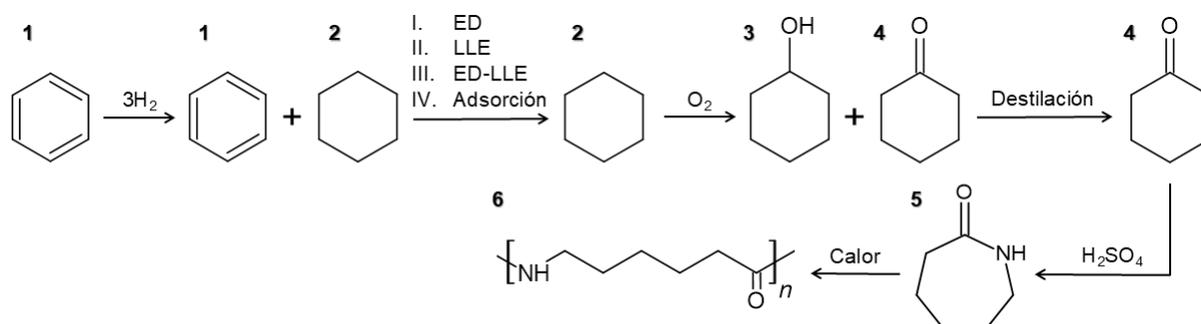


Figura 2.1. Ruta cinética tradicional para la producción de Nylon-6 (6) a partir de la hidrogenación total de benceno (1).

Globalmente, la capacidad total anual de producción de ciclohexano es de aproximadamente 1800 millones de galones; de los cuales, Estados Unidos representa 600 millones, siendo 205 millones de galones producidos por Chevron-Phillips (Faiq et al., 2025). Por otra parte, dado que el equilibrio químico de la reacción de hidrogenación de benceno se encuentra limitado, no todo el benceno es convertido (Sun et al., 2014). Como consecuencia, a la salida del reactor existe una mezcla de ciclohexano, como producto valioso, con remanentes de benceno. Las trazas de benceno deben ser removidas con el objetivo de cumplir con las elevadas purzas que requiere el ciclohexano (Sun et al., 2014).

Debido a que el ciclohexano y el benceno tienen estructuras químicas similares, y una diferencia de temperaturas de ebullición de $0.65\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mezcla ciclohexano-benceno forma un azeótropo homogéneo a 1 atm y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una composición del 55 mol% de benceno (Garcia Villalunga y Tabe-Mohammadi, 2000). A causa de la existencia del azeótropo, y a la necesidad de obtener ciclohexano con una concentración mínima $\geq 99.0\text{ mol}\%$ y mínimas impurezas de benceno, la separación por destilación binaria convencional resulta imposible; por lo tanto, en años recientes se ha propuesto el uso de técnicas de separación por adsorción (Emparan-Legaspi et al., 2020; Jansen et al., 2022; González-Galán et al., 2020), LLE (Lyu et al., 2014; Zhou

et al., 2012; Ma et al., 2018), ED (Sun et al., 2014; Li et al., 2016; Li et al., 2018) y un proceso híbrido de LLE-ED (Zhang et al., 2023).

Sin embargo, a escala industrial los procesos de LLE y ED son más utilizados en comparación con los procesos de adsorción; dado que, son más económicos, y tienen una alta capacidad de purificar grandes corrientes de flujo. Por otra parte, los procesos de LLE se utilizan en mezclas con un contenido de benceno entre 20-65 mol% (Sun et al., 2014); mientras que, los procesos de ED son usados en sistemas con un contenido aromático entre 65-90 mol% (Sun et al., 2014). El corazón de los procesos de ED y LLE es la selección del solvente, siendo los líquidos iónicos (IL), solventes eutécticos profundos (DES) y solventes orgánicos, los más utilizados en la separación de la mezcla ciclohexano-benceno.

Lyu et al. (2014), con el objetivo de crear IL como solventes para la separación de la mezcla ciclohexano-benceno, estudiaron su eficiencia de extracción utilizando COSMO-RS®; dicho software les permitió predecir los coeficientes de actividad a dilución infinita del benceno y el ciclohexano, encontrando al IL [C₄mim][AlCl₄] como el mejor solvente. Así mismo, simularon el proceso de LLE para separar una mezcla de 8,310 kg/h de ciclohexano-benceno con composiciones del 86 y 14 peso%, respectivamente; utilizando 12,400 kg/h de [C₄mim][AlCl₄] como solvente. Esto les permitió obtener ciclohexano con una pureza del 99.65 peso%.

Zhou et al. (2012) utilizaron COSMO-RS® para predecir el efecto de la estructura de los IL [Bmim][BF₄], [Bmim][SCN] y [Bpy][BF₄] en la extracción de la mezcla ciclohexano-benceno, evaluando el coeficiente de distribución del benceno y la selectividad del solvente, encontrando al IL [Bmim][BF₄] como el mejor solvente. Así mismo, simularon el proceso de LLE para separar un flujo de 8,310 kg/h con una composición del 86 peso% de ciclohexano y 14 peso% de benceno, utilizando un flujo de 49,064.4 kg/h de [Bmim][BF₄] como solvente; obteniendo ciclohexano con una pureza del 99.7 peso% y una recuperación de benceno del 98.1 %.

Ma et al. (2018) estudiaron mezclas de temperaturas de baja transición (LTTMs) a diferentes relaciones molares como solventes; encontrando a la mezcla bromuro de tetrabutilamonio:sulfolano con una relación molar 1:5 como el mejor solvente. En este caso, simularon el proceso de LLE para purificar un flujo de 8,330 kg/h de una mezcla ciclohexano-benceno con concentraciones del 86 y 14 peso%, respectivamente; utilizando un flujo de 25,550 kg/h del LTTMs como solvente. El uso de este solvente les permitió obtener ciclohexano con una pureza del 99.7 peso% y recuperaciones de ciclohexano y benceno del 93.28 y 98.25 %, respectivamente.

Sun et al. (2014) estudiaron el impacto del furfural, sulfolano (SF), dimetilsulfóxido (DMSO) y N,N-dimetilformamida (DMF) en el equilibrio líquido-vapor (VLE) del sistema ciclohexano-benceno, proponiendo al furfural como solvente. En este caso, simularon los procesos de ED y destilación extractiva con pared divisoria (EDWC) para separar un flujo de 1000 kmol/h con composiciones de ciclohexano y benceno del 25 y 75 mol%, respectivamente. En ambos casos, se obtiene ciclohexano y benceno con purezas del 99.3 y 99.8 mol%, respectivamente; sin embargo, el proceso de EDWC representa un ahorro económico del 4.8 % en comparación con el proceso de ED.

Li et al. (2016) utilizaron SF como solvente en la simulación de los procesos de ED y diferentes secuencias de destilación extractiva con integración de calor (EDHI) para la separación de un flujo de 100 kmol/h con composiciones equimolares de ciclohexano y benceno. El uso de SF en el proceso de ED les permite obtener ciclohexano y benceno con composiciones del 99.9 mol%, respectivamente. Mientras que, el proceso de EDHI que utiliza la corriente de solvente para calentar el rehervidor lateral e inferior, permite un ahorro energético del 53.7 % y una disminución del 53.8 % en emisiones de CO₂ en comparación con el proceso de ED.

Li et al. (2018) simularon los procesos de ED utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) puro y una mezcla de NMP + 10 mol% de [EMIM][BF₄] como solventes, en la purificación de un flujo de 100 kmol/h con composiciones equimolares de ciclohexano y benceno. Donde, al utilizar ambos solventes, es posible obtener ciclohexano y

benceno con purezas del 99.9 mol%, respectivamente. Sin embargo, el uso de NMP + 10 mol% de [EMIM][BF₄] favorece a un ahorro del 5.41 % en las cargas de calor en los rehervidores, y una disminución del 6.56 % en el consumo energético de los condensadores, en comparación con el proceso de ED que utiliza NMP puro como solvente.

Zhang et al. (2023) utilizaron el software COSMO-SAC para predecir las propiedades termodinámicas del sistema ciclohexano-benceno, y el líquido dicatiónico (DIL) [C₅(MIM)₂][NTf₂]₂; así como la paquetería GROMACS 2019.1 para realizar simulaciones de dinámica molecular (MD) y estudiar los mecanismos de extracción. Donde, simularon un proceso híbrido de LLE-ED utilizando [C₅(MIM)₂][NTf₂]₂ + 35 mol% de H₂O como solvente para separar un flujo de 100 kmol/h de una mezcla equimolar de ciclohexano y benceno, obteniendo purezas del 99.9 mol% y 99.6 mol%, respectivamente.

2.1.2. n-hexano: obtención y purificación

Entre los solventes más utilizados en la industria petroquímica para la extracción de productos naturales comestibles, colorantes, aromas, fragancias o ácidos carboxílicos, el hexano es el más utilizado (Cravotto et al., 2022). Sin embargo, químicamente hablando, el término “hexano” se refiere a la familia de moléculas con fórmula molecular C₆H₁₄, entre los que se incluyen los isómeros; n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano (Cravotto et al., 2022). En este caso, la composición del hexano no está limitada a estos isómeros, y varía dependiendo del petróleo utilizado como materia prima, así como de la metodología de destilación usada en la refinería (Cravotto et al., 2022).

En la Figura 2.2 se muestra la descripción del proceso para la obtención de n-hexano a partir de petróleo crudo (Cravotto et al., 2022). En este caso, el petróleo es separado mediante destilación fraccional (1), obteniéndose nafta como producto ligero. Posteriormente, en una planta de hidro desulfuración se remueven los sulfuros de la nafta (2), produciendo nafta dulce. Utilizando destilación, la nafta dulce es separada en nafta ligera y pesada (3); donde, la nafta ligera es destilada para obtener mezclas

de hidrocarburos C₅ e hidrocarburos C₆ (4). Finalmente, la mezcla de hidrocarburos C₆, contiene n-hexano con trazas de algunos isómeros y benceno, la cual debe ser desaromatizada (5).

De acuerdo con estimaciones recientes, aproximadamente 2 megatoneladas (Mt) de hidrocarburos C₆ son producidas anualmente (Cravotto et al., 2022); donde, el componente principal es el n-hexano, abarcando entre el 20-80 % del contenido total (Clough, 2014). El n-hexano es un alcano lineal, ampliamente utilizado como solvente en la extracción de aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza y otras semillas oleaginosas (Clough, 2014). Así mismo, es utilizado como desnaturalizante del alcohol, agente de limpieza en la industria textil y en la extracción de diversos medios ambientales (aguas superficiales, suelos) en la determinación de índices de refracción en minerales (Clough, 2014).

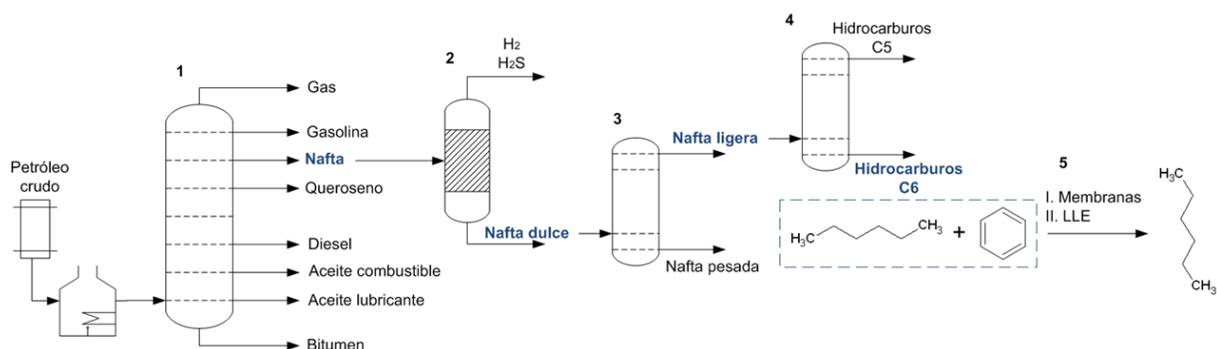


Figura 2.2. Esquema general de la descripción del proceso de obtención de n-hexano a partir de petróleo crudo como materia prima.

En la década de 1980's, se demostró que el benceno es un compuesto cancerígeno y mutagénico; por lo que, productos como el n-hexano deben ser desaromatizados con el objetivo de reducir estas impurezas. Donde, dependiendo de la pureza deseada del n-hexano, existen diferentes grados, siendo el más común el grado alimento (FGH); el cual, es utilizado como solvente en la extracción de aceites vegetales. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el FGH debe cumplir con un límite ≤ 500 ppm (Emmandi et al., 2014); mientras que la American

Society for Testing & Material International (ASTM International) indica un límite ≤ 1000 ppm (Cravotto et al., 2022).

Dado que, el n-hexano y el benceno tienen estructuras moleculares con seis átomos de carbono, y una diferencia de temperaturas de ebullición de 11.4 °C, la mezcla n-hexano/benceno a 1 atm y 68 °C forma un azeótropo homogéneo con una composición de benceno del 5.68 mol%. Por lo tanto, su separación por destilación convencional es imposible; debido a esto, se han utilizado técnicas como adsorción por membranas (Diestel et al., 2012; Jeong et al., 2003; Cunha et al., 2002) y LLE (Ren et al., 2017; Usman et al., 2021; Kareem et al., 2012; Domínguez et al., 2012) para remover el benceno y cumplir con las purezas del FGH. Sin embargo, el uso de membranas se encuentra limitado, ya que el desarrollo de estas requiere de altos costos de producción y mantenimiento.

Dependiendo del contenido de aromáticos en los sistemas, los procesos de LLE se utilizan en mezclas con un contenido de benceno entre 20-65 mol% (Sun et al., 2014), los procesos de ED son usados en sistemas con un contenido aromático entre 65-90 mol% (Sun et al., 2014), y los procesos de destilación azeotrópica (AD) se utilizan para un contenido de benceno > 90 mol% (Sun et al., 2014). Sin embargo, hoy en día no se ha establecido una técnica para la separación de mezclas con un contenido aromático < 20 mol%; a pesar de esto, la LLE utilizando IL, DES y solventes orgánicos es la más utilizada.

Ren et al. (2017) diseñaron y utilizaron dos IL ester-funcionalizados, [Eamim][NTf₂] y [Eamim][SCN], para el estudio del equilibrio líquido-líquido (ELL) de la mezcla benceno/n-hexano/IL. En este caso, emplearon la paquetería de Chem3D Ultra para la construcción de las geometrías iniciales de los IL, y con ayuda de simulaciones del tipo teoría de la densidad funcional (DFT) minimizaron la energía de los enlaces de los IL para el estudio de los mecanismos de ELL. Donde, determinaron que a 25 °C y para concentraciones de benceno < 10 mol%, la selectividad del sistema en presencia de [Eamim][SCN] es superior en comparación con el uso de [Eamim][NTf₂].

Usman et al. (2021) propusieron la variación de la concentración de etanol como co-solvente en presencia de DES, formando mezclas de glicelina + etanol, etalina + etanol y relina + etanol, como solventes híbridos; para la evaluación experimental de la eficiencia de extracción del benceno a través de n-hexano. En este caso, determinaron que a 30 °C y para concentraciones de benceno < 10 mol%, el solvente híbrido formado por 50 mol% glicelina + 50 mol% etanol, favorece al incremento de la selectividad del sistema en un 49.73 %, así como a la disminución de la viscosidad, esto en comparación con el uso de glicelina pura como solvente.

Kareem et al. (2012) propusieron el uso del DES metiltrifenilfosfonio bromuro, como sal, y la variación de etilenglicol, como donador de puentes de hidrogeno (HBD), para la formación de nuevos solventes, y su aplicación en el estudio del ELL en la extracción de diferentes concentraciones de benceno a través de n-hexano a diferentes temperaturas. En este caso, determinaron que el nuevo DES con una relación molar sal:HBD (1:6) presenta una mayor selectividad en comparación con el uso de SF; mientras que, una relación molar sal:HBD (1:4) permite una mayor selectividad en comparación con N-formilmorfolina (NFM).

Domínguez et al. (2012) utilizaron el IL $[C_3mim][NTf_2]$ como solvente en el estudio experimental del ELL del sistema benceno/n-hexano/IL a 25 °C y 1 atm; donde, evaluaron la variación de la concentración de benceno en el sistema, así como el uso de SF y otros IL. En este caso, a concentraciones de benceno < 20 mol%, el SF presenta una selectividad superior a la del $[C_3mim][NTf_2]$; sin embargo, el $[C_3mim][NTf_2]$ muestra un coeficiente de distribución del benceno superior al del uso de SF. Donde, esta característica de poseer un elevado coeficiente de distribución convierte al $[C_3mim][NTf_2]$ en un solvente idóneo para extraer benceno de n-hexano.

2.1.3. Tensión interfacial líquido-líquido (IFT)

La IFT es definida como la variación en la energía libre de Gibbs por unidad de área interfacial entre dos fases líquido-líquido (Demond y Linder, 1993). En la Figura 2.3 se muestra la representación de dos fases líquido-líquido inmiscibles y parcialmente miscibles; donde, se obtienen dos fases inmiscibles cuando las dos fases

son estrictamente delimitadas, una rica en soluto y otra rica en solvente (Liu et al., 2012). Por otra parte, dos fases son parcialmente miscibles cuando existe una transferencia moderada de soluto en la fase rica en solvente y viceversa. Dado que, la IFT afecta en la transferencia de masa entre fases, juega un rol importante en el diseño de equipos de extracción (Demond y Linder, 1993).

Un sistema con baja IFT se caracteriza por la presencia de pequeñas gotas en la fase dispersa; las cuales, pueden incrementar la retención de dicha fase, así como la eficiencia de transferencia de masa (Khawaja et al., 2013), lo que en ciertos casos puede provocar la formación indeseada de espuma (Demond y Linder, 1993). Por otra parte, un sistema con alta IFT indica una baja solubilidad entre las fases, formando sistemas heterogéneos multifásicos; como consecuencia, existen problemas operacionales en los procesos de extracción. Por lo tanto, un solvente adecuado debe propiciar a una IFT moderada para equilibrar la facilidad de dispersión y promoción de separación de las fases (Rodríguez et al., 2010).

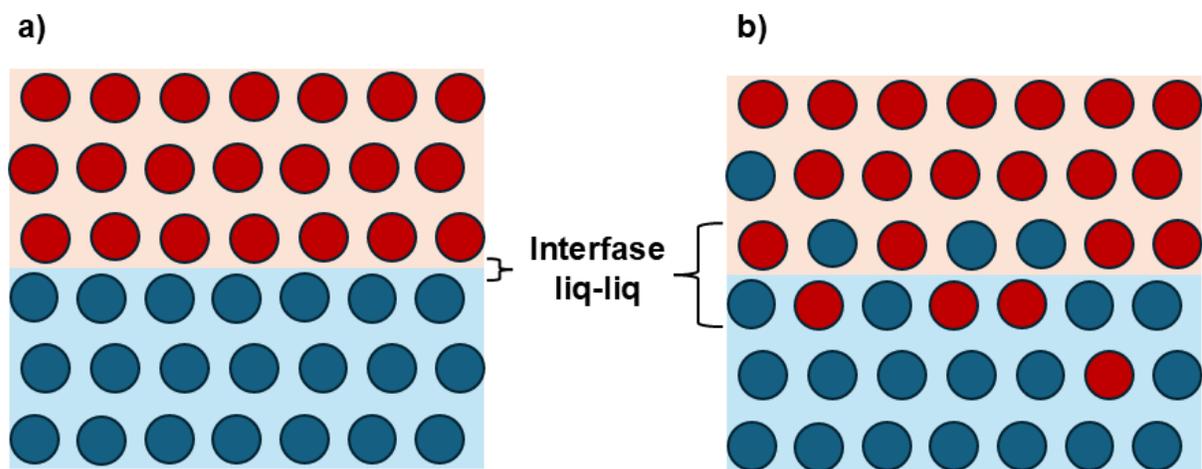


Figura 2.3. Representación de la región interfacial líquido-líquido en un sistema: a) inmisible, y b) parcialmente miscible.

Metodologías experimentales (Mejía et al., 2008; Jańczuk et al., 1993), ecuaciones de estado (Jańczuk et al., 1996; Grunert y Enders, 2014) y simulaciones de DPD (Mayoral y Gama Goicochea, 2013; Alasiri y Chapman, 2017) han sido

utilizadas en la evaluación de solventes polares y el efecto de la temperatura en la IFT en sistemas binarios y ternarios que contienen ciclohexano, benceno y n-hexano. Jańczuk et al. (1993) utilizaron etilenglicol, formamida, glicerol y agua, como solventes polares, en el estudio de las interacciones dipolo-dipolo con el benceno y el n-hexano. En este caso, las IFT a 25 °C fueron estimadas usando las técnicas experimentales de la gota colgante y pérdida de peso; donde, para el sistema etilenglicol/benceno existe una IFT < 10 mN/m, indicando miscibilidad parcial.

Jańczuk et al. (1996) utilizaron los valores experimentales de las IFT a 25 °C de los sistemas solvente polar (glicerol, agua, formamida y etilenglicol) – hidrocarburo apolar (n-hexano y benceno), con la finalidad de relacionar gráfica y matemáticamente las interacciones interfaciales (ϕ) respecto de la IFT. En este caso, calcularon las constantes empíricas α y β , determinando que no son valores constantes; dado que, dependen del tipo de interacción polar-apolar. Donde, para sistemas binarios que utilizan agua, glicerol y formamida, en presencia de n-hexano y benceno, presentan IFT > 15 mN/m, indicando la formación de sistemas inmiscibles.

Mayoral y Gama Goicochea (2013) estudiaron el efecto de la temperatura respecto de la IFT para los sistemas agua/ciclohexano y agua/benceno, utilizando la DPD como técnica de simulación. En este caso, el efecto de la temperatura fue introducido a través del parámetro de interacción repulsiva DPD, siendo dependiente del parámetro de mezclado de Flory-Huggins; el cual, está relacionado con la solubilidad de los componentes individuales, en un rango de 25 °C – 70 °C. En comparación con resultados experimentales reportados en la literatura, el uso de la DPD muestra un excelente ajuste lineal en el decrecimiento de la IFT al incrementar la temperatura.

Alasiri y Chapman (2017) estudiaron la dependencia de la temperatura en la IFT del sistema agua/n-hexano en un rango de 10 °C – 80 °C utilizando simulaciones DPD. En este caso, los parámetros de interacción DPD, como función de la temperatura, fueron estimados con el software COSMO-RS a través del parámetro de Flory-Huggins, partiendo de los coeficientes de actividad a dilución infinita de los

componentes individuales. Los resultados indican un error $< 4\%$ en comparación con los resultados experimentales reportados en la literatura, así como un decrecimiento lineal de la IFT al aumentar la temperatura.

2.1.4. El modelo DPD

A principios de la década de 1990, Hoogerbrugge y Koelman introdujeron la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD), como una novedosa técnica de simulación a escala mesoscópica, para el estudio de fenómenos hidrodinámicos (Hoogerbrugge y Koelman, 1992; Koelman y Hoogerbrugge, 1993); posteriormente, Español y Warren estudiaron el teorema de fluctuación-disipación para la conexión y formulación de la DPD (Español y Warren, 1995). En la Figura 2.4 se observa la diferencia escalar y temporal entre la DPD y la dinámica molecular (MD); donde, el uso de perlas blandas, que interactúan con las partículas vecinas a través de potenciales suaves, permite estudiar sistemas complejos con un menor tiempo computacional (Goodarzi y Zendeboudi, 2019).

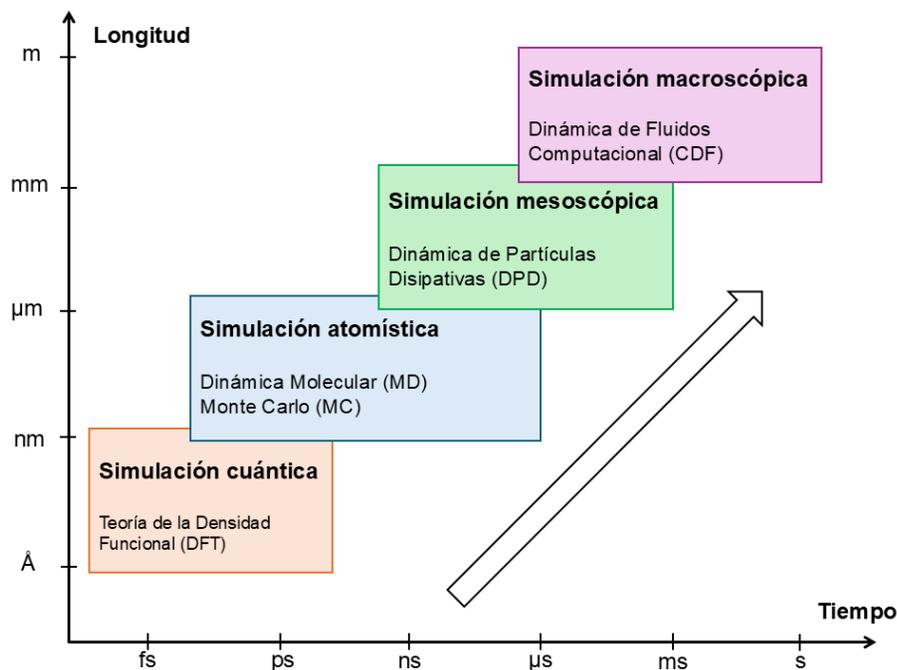


Figura 2.4. Técnicas de simulación utilizadas a diferentes escalas de longitud y tiempo.

En las simulaciones DPD, los átomos son agrupados para formar una perla DPD; la cual, describe más de un átomo. Las perlas DPD interactúan entre sí a través de fuerzas suaves, esto a medida que las posiciones de los átomos subyacentes se difuminan (Groot, 2004). Como el objetivo de la DPD es describir la termodinámica y el movimiento en una escala de longitud mayor a la de un átomo, solo es necesario reproducir la compresibilidad del líquido y la solubilidad existente entre los diferentes componentes (Groot, 2004; Groot y Warren, 1997). Para lograr este objetivo, se tiene la libertad de elegir la fuerza de interacción efectiva entre partículas como una fuerza de repulsión suave (Groot, 2004).

2.1.4.1. Tipos de fuerza: conservativa, disipativa y aleatoria

En la DPD se considera un grupo de partículas que interactúan entre sí, de tal forma que, la Ecuación de Newton del Movimiento es resuelta para obtener las posiciones, \vec{r}_i , y velocidades, \vec{v}_i , de las partículas, utilizando pasos de tiempos finitos (Groot, 2004; Mayoral y Gama Goicochea, 2013); donde, la masa de todas las partículas, m_i , es igual a 1 en unidades reducidas DPD. Por otra parte, la fuerza entre partículas, $\vec{f}_i = \sum_{j \neq i} (\vec{F}_{ij}^C + \vec{F}_{ij}^D + \vec{F}_{ij}^R)$, es la suma de tres fuerzas que actúan sobre los centros de las partículas, dentro de un cierto radio de corte, r_c , con valor de 1 en unidades DPD, conservando de esta forma los movimientos lineales y angulares, satisfaciendo la Tercera Ley de Newton (Mayoral y Gama Goicochea, 2013; Goodarzi y Zendeboudi, 2019).

La fuerza conservativa, $\vec{F}_{ij}^C = a_{ij} \omega^C(r_{ij}) \hat{r}_{ij}$, es un potencial de repulsión suave que actúa sobre las partículas i y j , donde $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij} / |\vec{r}_{ij}|$ es el vector unitario en la dirección $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ (Groot y Warren, 1997; Goodarzi y Zendeboudi, 2019); y el parámetro de interacción DPD, a_{ij} , controla la intensidad de repulsión entre dos partículas (Goodarzi y Zendeboudi, 2019). La fuerza disipativa, $\vec{F}_{ij}^D = -\theta \omega^D(r_{ij}) (\vec{v}_{ij} \cdot \hat{r}_{ij}) \hat{r}_{ij}$, representa las fuerzas friccionales, siendo una función de las posiciones y velocidades (Goodarzi y Zendeboudi, 2019); y la fuerza aleatoria $\vec{F}_{ij}^R =$

$\sigma\omega^R(r_{ij})\phi_{ij}\Delta t^{-(1/2)}\hat{r}_{ij}$, es responsable de mantener estable la temperatura del sistema (Goodarzi y Zendejboudi, 2019). Así mismo, θ es el coeficiente de disipación, σ controla la amplitud de la fuerza aleatoria, ϕ es una variable aleatoria fluctuante con propiedades Gaussianas, Δt es el paso de tiempo y $\vec{v}_{ij} = \vec{v}_i - \vec{v}_j$ es el vector de velocidad entre las partículas i y j (Groot y Warren, 1997; Goodarzi y Zendejboudi, 2019).

Dado que, la combinación de las fuerzas disipativa y aleatoria funciona como un termostato, permite mantener el movimiento y la descripción adecuada de la hidrodinámica del sistema a grandes escalas de tiempo y longitud (Rekvig et al., 2003). Así mismo, $\omega^C(r_{ij})$, $\omega^D(r_{ij})$ y $\omega^R(r_{ij})$ son funciones de peso (influencia relativa) dependientes de la distancia entre partículas, las cuales deben satisfacerse respecto del radio de corte (Goodarzi y Zendejboudi, 2019):

$$\omega^C(r_{ij}) = \omega^R(r_{ij}) = [\omega^D(r_{ij})]^{1/2} = \begin{cases} 1 - r_{ij}/r_c, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.1)$$

De esta forma, Español y Warren demostraron que, una de las dos funciones de peso puede ser escogida arbitrariamente fijando la otra, satisfaciendo el teorema de fluctuación-disipación, $\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2$, $\sigma^2 = 2\theta k_B T$ (Español y Warren, 1995). De acuerdo con la información descrita, el parámetro de la fuerza conservativa, a_{ij} , envuelve todas las propiedades físicas y químicas de las partículas en el sistema (Goodarzi y Zendejboudi, 2019), la fuerza disipativa actúa como una fuerza de fricción entre las perlas DPD, teniendo un valor de $\theta = 4.5$, y el movimiento aleatorio de las perlas gobierna la magnitud de las fuerzas aleatorias, donde la amplitud de la fuerza aleatoria tiene un valor de $\sigma = 3$ (Goodarzi y Zendejboudi, 2019).

2.1.4.2. Posiciones y velocidades

En cada paso de tiempo, las posiciones, \vec{r}_i , y velocidades, \vec{v}_i , de las partículas deben actualizarse a partir de las posiciones y velocidades del tiempo anterior (Groot, 2004), siendo ampliamente utilizado en simulaciones de MD (Vattulainen et al., 2002).

Sin embargo, dada la consideración de la velocidad en la estimación de las fuerzas, un algoritmo del tipo Euler surge como alternativa para calcular las posiciones y velocidades (Hoogerbrugge y Koelman, 1992; Español y Warren, 1995); donde, para pasos de tiempo arbitrarios, las ecuaciones de movimiento se integran en un corto intervalo de tiempo (Groot y Warren, 1997), tal y como se muestra en las Ecuaciones 2.2 – 2.4.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) \quad (2.2)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \Delta t \vec{f}_i(t) \quad (2.3)$$

$$\vec{f}_i(t + \Delta t) = \vec{f}_i(\vec{r}(t + \Delta t), \vec{v}(t + \Delta t)) \quad (2.4)$$

Por otra parte, a pesar del uso del algoritmo de Euler, el control de la temperatura no es preciso (Groot, 2004). Dado que, un algoritmo de segundo orden integra las posiciones desde t hasta $t + \Delta t$ utilizando las velocidades y aceleraciones conocidas en t (Groot, 2004), para actualizar las velocidades es necesario conocer las aceleraciones en los tiempos t y $t + \Delta t$, respectivamente (Groot, 2004). En simulaciones de MD esto es fácil, ya que las fuerzas en el tiempo $t + \Delta t$ se conocen al calcular las nuevas posiciones de las partículas (Groot, 2004). Sin embargo, en DPD es necesario conocer la velocidad en el próximo paso de tiempo para poder calcular la fuerza necesaria para actualizar las velocidades (Groot, 2004).

Como una alternativa al uso del algoritmo de Euler, los sistemas DPD se describen utilizando una versión modificada del algoritmo de velocidad de Verlet (Groot y Warren, 1997), descrito en las Ecuaciones 2.5 – 2.8. Donde, \tilde{v}_i es la predicción de la nueva velocidad y λ es una constante que incluye el efecto de la temperatura (Goodarzi y Zendehboudi, 2019).

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\Delta t)^2 \vec{f}_i(t) \quad (2.5)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left(\vec{f}_i(t) + \vec{f}_i(t + \Delta t) \right) \quad (2.6)$$

$$\vec{f}_i(t + \Delta t) = \vec{f}_i(\vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t)) \quad (2.7)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \lambda \Delta t \vec{f}_i(t) \quad (2.8)$$

De acuerdo con la versión modificada del algoritmo de velocidad de Verlet, la masa de las partículas es igual a 1, permitiendo que la fuerza que actúa sobre una partícula sea igual a su aceleración, actualizándose una vez por iteración después del segundo paso (Groot, 2004), por lo que no existe aumento en el costo computacional (Groot y Warren, 1997). En este caso, la velocidad es estimada por un método predictor en el próximo paso de tiempo, desarrollado en el segundo paso del algoritmo (Groot y Warren, 1997). Mientras que, la velocidad es corregida en el último paso (Groot y Warren, 1997). Si no existiera una fuerza aleatoria o disipativa, un valor de $\lambda = 0.5$ representa una igualdad en el algoritmo de velocidad de Verlet (Groot, 2004; Groot y Warren, 1997).

2.1.4.3. Parametrización

La DPD es una técnica de simulación mesoscópica de grano grueso, basada en la voluminosidad de los granos (Goodarzi y Zendejboudi, 2019). Dado que, el agua es un compuesto importante, es utilizado para definir las escalas de longitud y tiempo en las simulaciones DPD. El número de moléculas de agua dentro de una perla DPD (N_m), determina el tamaño de la perla; por lo tanto, N_m se refiere al grado de grano grueso (Goodarzi y Zendejboudi, 2019). A temperatura ambiente, el volumen de una molécula de agua, v_{agua} , es de 30 \AA^3 , y un cubo de volumen r_c^3 se representa como $r_c^3 = \rho N_m v_{agua}$; donde, ρ es el número de perlas DPD por r_c^3 . Donde, el diámetro de una perla DPD (generalmente en angstroms, Å) se determina con la Ecuación 2.9 (Goodarzi y Zendejboudi, 2019).

$$r_c = (\rho N_m v_{agua})^{1/3} = 3.107(\rho N_m)^{1/3} \quad (2.9)$$

Para establecer la escala de tiempo, τ , se debe igualar el coeficiente de difusión del agua a largo plazo (Groot, 2004); en este caso, el coeficiente de autodifusión de una perla DPD de agua ($D_w = 0.1707(14) r_c^2 / \tau$) no es el mismo que el coeficiente

experimental de difusión del agua ($D_{agua} = (2.43 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$); ya que, la perla DPD representa un grado de refinamiento N_m (Groot, 2004). La escala de tiempo (generalmente obtenida en picosegundos, ps) se expresa en la Ecuación 2.10; en la cual, se asume implícitamente que el parámetro de repulsión entre perlas DPD del mismo tipo y la densidad de la perla DPD tienen valores de $a_{ii} = 78$ y $\rho = 3$, respectivamente (Groot, 2004).

$$\tau = \frac{N_m D_w r_c^2}{D_{agua}} = 14.1 \pm 0.1 (N_m)^{5/3} \quad (2.10)$$

Por otra parte, dada la expresión de la fuerza conservativa, el parámetro a_{ij} es uno de los más importantes; donde, si la termodinámica del líquido es descrita correctamente por las interacciones suaves de las esferas, las fluctuaciones en el líquido también lo harán correctamente (Groot y Warren, 1997). Este parámetro está influenciado por la compresibilidad adimensional inversa del sistema, κ^{-1} , representado en la Ecuación 2.11; donde, $\kappa_T = 1/\rho (\partial\rho/\partial p)_T$ es la compresibilidad isotérmica convencional, p es la presión, ρ es la densidad de perlas DPD en el sistema, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura (Goodarzi y Zendehboudi, 2019).

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\rho k_B T \kappa_T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (2.11)$$

Considerando la Ecuación 2.11, para un sistema que contiene agua a temperatura ambiente, la compresibilidad adimensional inversa tiene un valor de $\kappa^{-1} = 16$ (Goodarzi y Zendehboudi, 2019). Para una correcta correspondencia en la Ecuación 2.11, es necesario establecer una ecuación de estado; la cual, permita obtener la presión en función de la densidad para diversos parámetros de repulsión (Goodarzi y Zendehboudi, 2019). La presión puede ser obtenida a través de las posiciones y fuerzas utilizando el teorema Virial (Rezaei y Modarress, 2015), expresado en las Ecuaciones 2.12 y 2.13; donde, \vec{f}_i y \vec{F}_{ij}^C son la fuerza total y conservativa, V es el volumen total y $g(r)$ es la función de distribución radial.

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_i \right\rangle \quad (2.12)$$

$$= \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{F}_{ij}^C \right\rangle$$

$$p = \rho k_B T + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int r f(r) g(r) dr \quad (2.13)$$

De acuerdo con las Ecuaciones 2.12 y 2.13, el primer término es la contribución cinética de la presión, y el segundo término es el potencial de contribución (Rezaei y Modarress, 2015). Debido a las condiciones de contorno periódicas, la suma se aplica en todos los pares de imágenes mínimos (Rezaei y Modarress, 2015). En este caso, solo se mantiene la parte correspondiente a la fuerza conservativa, ya que todas las demás contribuciones son cero o próximas a cero (Rezaei y Modarress, 2015). Por lo tanto, se puede determinar la presión con la siguiente expresión:

$$p = \rho k_B T + \alpha \rho^2, \text{ donde } \alpha = 0.101 \pm 0.001 \quad (2.14)$$

El uso de la Ecuación 2.14 implica que la Ecuación 2.11, utilizada para determinar la compresibilidad adimensional inversa, adopte la forma $\kappa^{-1} = 1 + 2\alpha \rho / k_B T$ (Groot y Warren, 1997). Donde, al combinar esta expresión y tomar el valor de $\kappa^{-1} = 16$ del agua y una densidad DPD de $\rho = 3$, el parámetro de repulsión DPD para partículas del mismo tipo toma un valor de $a_{ii} = 75 k_B T / \rho$ (Groot y Warren, 1997; Rezaei y Modarress, 2015). De la misma manera, cuando se escoge un grado de grano grueso de $N_m = 3$, $a_{ii} \approx 78.3 k_B T / \rho$ (Groot, 2004; Rezaei y Modarress, 2015).

Como se ha descrito, el objetivo de la DPD es simular interfases líquido-líquido y sólido-líquido. Dado que, el parámetro a_{ij} determina las fuerzas de repulsión entre las perlas DPD i y j , la solubilidad de los componentes particulares juega un papel importante. Donde, la solubilidad química de polímeros es usualmente representada por el parámetro de Flory-Huggins, χ (Groot, 2004). De acuerdo con la teoría de Flory-Huggins, la energía interna es descrita como una perturbación de la mezcla ideal;

como consecuencia, solo se considera el exceso sobre los componentes puros (Groot y Warren, 1997). Dicho de otra forma, el parámetro χ representa el exceso de energía libre de mezclado (Groot, 2004).

Considerando una celda unitaria con un polímero i y un solvente j , donde una fracción del polímero i , φ_i , ocupa la celda N_i , y una fracción del solvente j , φ_j , ocupa la celda la celda N_j , se forma una celda unitaria completamente rellena (Groot, 2004). La energía libre por celda es descrita en la Ecuación 2.15; donde, la condición implícita es que la celda rellena debe satisfacer a $\varphi_i + \varphi_j = 1$ (Groot y Warren, 1997). Bajo esta condición, $\varphi_j = 1 - \varphi_i$, siendo φ_i el único grado de libertad del sistema (Groot y Warren, 1997).

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{\varphi_i}{N_i} \ln \varphi_i + \frac{\varphi_j}{N_j} \ln \varphi_j + \chi \varphi_i \varphi_j \quad (2.15)$$

Cuando los componentes i y j no provocan contacto, χ es positivo; mientras que, cuando i y j se favorecen mutuamente sobre los contactos entre ii y jj , χ es negativo (Groot y Warren, 1997). Así mismo, el parámetro χ se relaciona linealmente con el exceso de repulsión de ij sobre la repulsión jj (Groot, 2004). Por ende, cuando φ_i en la fase rica en j se mide para dos líquidos, cada uno con una longitud de moléculas N , el parámetro χ puede ser obtenido al sustituir la fracción de volumen simulada dentro de la expresión del campo-medio por el binodal (Groot, 2004):

$$\chi^N = \frac{\ln(\varphi_j/\varphi_i)}{1 - 2\varphi_i} \quad (2.16)$$

Dado que, el sistema es incompresible al tener agua como solvente, y que el exceso de presión es cuadrático en la densidad, el modelo de esfera blanda es muy cercano al modelo de Flory-Huggins (Groot, 2004). La densidad de la energía libre correspondiente a la presión de un sistema de dos componentes se obtiene con la Ecuación 2.17.

$$\frac{f_V}{k_B T} = \frac{\rho_i}{N_i} \ln \rho_i + \frac{\rho_j}{N_j} \ln \rho_j - \frac{\rho_i}{N_i} - \frac{\rho_j}{N_j} + \frac{\alpha(a_{ii}\rho_i^2 + 2a_{ij}\rho_i\rho_j + a_{jj}\rho_j^2)}{k_B T} \quad (2.17)$$

Si se asume que, los parámetros de repulsión de partículas del mismo tipo son iguales, $a_{ii} = a_{jj}$, $\rho_i + \rho_j$ es aproximadamente constante, y se establece que $x = \rho_i / (\rho_i + \rho_j)$, la Ecuación 2.18 permite realizar un mapeo para la estimación del parámetro de Flory-Huggins (Groot y Warren, 1997).

$$\chi = \frac{2\alpha(a_{ij} - a_{ii})(\rho_i + \rho_j)}{k_B T} \quad (2.18)$$

De acuerdo con la Ecuación 2.18, se ha determinado que, para $\chi > 3$ existe una excelente relación lineal entre χ y $\Delta a = a_{ij} - a_{ii}$. Donde, para $\rho = 3$ se tiene un parámetro de $\chi = (0.286 \pm 0.002)\Delta a$ (Groot y Warren, 1997); mientras que, para $N_m = 3$, el parámetro toma un valor de $\chi = (0.231 \pm 0.001)\Delta a$ (Groot, 2004). Considerando que, para un $N_m = 3$ el parámetro de repulsión es $a_{ii} \approx 78.3 k_B T / \rho$; por ende, el parámetro de la fuerza conservativa DPD para partículas de diferente tipo toma la forma $a_{ij} = 78.3 k_B T / \rho + \chi / 0.231$.

2.1.5. Procesos de separación

La primera columna de destilación fue diseñada en el siglo XIX (Brito et al., 2016); a pesar de esto, hoy en día es la técnica más utilizada, ocupando el 90 % de los procesos de purificación industriales (Brito et al., 2016; Brouwer y Schuur, 2020). La destilación es una metodología de vaporización parcial, basada en la diferencia de volatilidades entre los diferentes componentes de una mezcla, coexistiendo sus respectivas fases en el equilibrio líquido-vapor (VLE). La fase vapor, tiene una composición rica en el componente clave ligero, con menor temperatura de ebullición; y la fase líquida, cuenta con el componente clave pesado, con mayor temperatura de ebullición.

Aproximadamente, el 50 % de los costos totales de una planta química, se debe a los procesos de destilación (Kiss et al., 2016). En Estados Unidos, esto representa alrededor del 3 % del consumo energético total (Brito et al., 2016), correspondiente a

2.87×10^{18} J por año (Brito et al., 2016), consecuencia del uso de calor como medio de separación (Blahušiak et al., 2016). Aunque la destilación es efectiva en muchas aplicaciones, también puede resultar costosa en términos de operación e inversión; esto sucede cuando se requiere separar mezclas con bajas volatilidades o que forman azeótropos. Ante esta problemática, han surgido metodologías como la ED y la LLE.

El agente de separación másico, también llamado solvente, es el corazón de los procesos de ED y LLE (Momoh, 1991); el cual, juega un papel importante en la efectividad de separación. Para esto, el solvente debe cumplir con los siguientes criterios generales: no debe ser tóxico ni corrosivo (Lei y Chen, 2003), no debe reaccionar ni formar azeótropos adicionales con ningún componente del sistema (Chen et al., 2005), debe tener una elevada temperatura de ebullición (Cruz-Valdez et al., 2022), estar disponible en el mercado, ser biodegradable (Cruz-Valdez et al., 2022), económico y no volátil (Cruz-Valdez et al., 2022). Por estas razones, la selección de solventes es desafiante.

2.1.5.1. Destilación extractiva (ED)

La ED es una técnica de vaporización parcial en presencia de un solvente, S ; el cual, tiene como objetivo modificar el coeficiente de actividad del componente clave ligero, A , respecto del componente clave pesado, B , aumentando la volatilidad relativa de A (Cruz Valdez et al., 2021). En los procesos de ED, S debe tener altas temperaturas de ebullición y bajas volatilidades respecto de los componentes A y B (Momoh, 1991); ya que, esto le permite al S a permanecer en fase líquida en la columna de destilación primaria (Momoh, 1991). Como resultado, la volatilidad relativa y la selectividad se convierten en parámetros específicos en la selección de solventes (Momoh, 1991).

La volatilidad relativa, α_{AB} , expresada en la Ecuación 2.19, donde y y x son las fracciones molares de vapor y líquido, respectivamente, γ es el coeficiente de actividad y P^0 es la presión de vapor de cada componente puro (Lei y Chen, 2003); indica que, para un valor de $\alpha_{AB} > 1$, el componente A es más fácil de separar respecto de B .

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{\gamma_A P_A^0}{\gamma_B P_B^0} \quad (2.19)$$

De acuerdo con la Ecuación 2.19, las presiones de vapor son propiedades puras de cada componente (Brouwer y Schuur, 2020), siendo la relación P_A^0/P_B^0 constante ante pequeños cambios de temperatura (Lei y Chen, 2003). Mientras que, los coeficientes de actividad dependen de la composición de la mezcla (Brouwer y Schuur, 2020); por lo tanto, la única manera en que puede afectarse la relación γ_A/γ_B es adicionando altas concentraciones de S (Lei y Chen, 2003). Como consecuencia, al adicionar al S en la columna primaria, A es obtenido como producto de destilado y, una mezcla de $B + S$ como producto de fondo. En la Figura 2.5 se muestra una comparación de diferentes volatilidades relativas en diagramas de VLE; donde, para valores de $\alpha_{AB} = \text{azeótropo}$, $\alpha_{AB} \approx 1$ y $\alpha_{AB} < 1$, la separación de A es complicada.

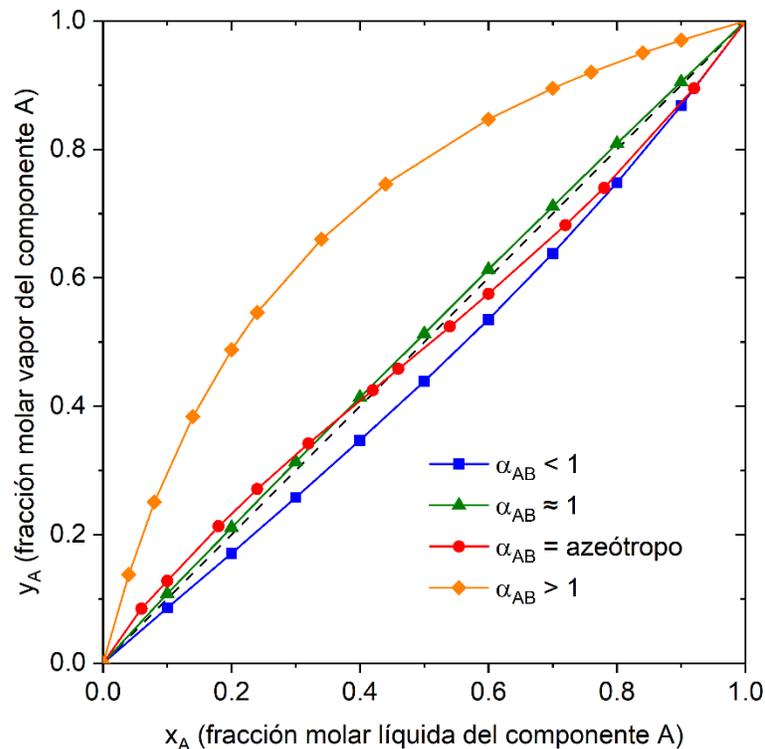


Figura 2.5. Comparación de diferentes volatilidades relativas en el equilibrio líquido-vapor (VLE).

Por otra parte, la selectividad, S_{AB} , expresada en la Ecuación 2.20, es definida como la relación de los coeficientes de actividad de los componentes A y B , en presencia de S (Lei y Chen, 2003). Al igual que en la volatilidad relativa, la $S_{AB} > 1$. Dado que, S permanece en fase líquida y, tiene una mayor polaridad que los compuestos A y B , es más afín con el componente menos volátil, B , teniendo una mayor miscibilidad con él (Cruz-Valdez et al., 2022; Cruz Valdez et al., 2021). Sin embargo, la concentración de soluto, B , en S debe asegurarse; dado que, si es excedida, se pueden formar dos fases líquidas en los platos, provocando inestabilidad en la columna.

$$S_{AB} = \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right)_S \quad (2.20)$$

Cuando los solventes son ordenados de acuerdo con su selectividad, el solvente con la mayor selectividad es considerado como el mejor para llevar a cabo la separación (Momoh, 1991); por lo tanto, una elevada selectividad provoca una alta volatilidad relativa (Momoh, 1991). En términos económicos, esto indica que, el solvente con la mayor selectividad (o volatilidad relativa) minimizará el Costo Total Anual (TAC) del proceso de ED (Momoh, 1991; Lei y Chen, 2003). Esto se debe a que, al disminuir el consumo energético en los condensadores y rehervidores y, reducir las dimensiones de las columnas de destilación; los costos de operación e inversión decrecen (Cruz-Valdez et al., 2022; Cruz Valdez et al., 2021).

La Figura 2.6 muestra el diagrama de un proceso convencional de ED. En la primera columna, conocida como columna de destilación extractiva (EDC), el solvente, S , extrae a uno de los dos componentes a separar de la mezcla problema, $A + B$. El flujo de alimentación de S , es una variable importante. Ya que, a mayor concentración de S , la selectividad y volatilidad relativa de A aumenta (Momoh, 1991), permitiendo una fácil separación de A respecto de B (Momoh, 1991); favoreciendo a la disminución del número de etapas en la EDC (Momoh, 1991). Sin embargo, a mayores caudales de S los costos de recuperación de S aumentan (Momoh, 1991).

En la EDC se alimentan los flujos de la mezcla $A + B$, y S . El plato de alimentación es distinto para cada uno de los flujos. La etapa de alimentación de S debe estar localizada algunos platos por debajo del condensador. Esto se debe a la necesidad de reducir la concentración de S en el flujo de vapor ascendente del componente A (Momoh, 1991), permitiendo que se encuentre en fase líquida a lo largo de toda la columna (Cruz Valdez et al., 2021). De acuerdo con la Figura 2.6, la corriente de destilado de la EDC está conformada en su gran mayoría por el componente A y mínimas impurezas de B y S ; mientras que, la corriente de fondo es una mezcla de $B + S$.

En la segunda columna de destilación, también conocida como columna de recuperación (RC), se lleva a cabo la separación de la mezcla $S + B$, proveniente del fondo de la EDC. Dado que, S tiene un punto de ebullición superior a B , la volatilidad relativa de B respecto de S es > 1 (Cruz-Valdez et al., 2022), obteniéndose B y S como productos de destilado y fondo, respectivamente. Como la RC es más sencilla de diseñar, suele tener pocas etapas, y menores relaciones de reflujo (Cruz Valdez et al., 2021), en comparación con la EDC. Además, al ser elevada la recuperación de solvente, la reposición de S es mínima en su recirculación a la EDC, beneficiando a la economía global del proceso.

Por otra parte, debido a las elevadas temperaturas de ebullición de los solventes, operar la RC a 1 atm resulta en un aumento sustancial en la carga de calor en el rehervidor (Cruz Valdez et al., 2024). Debido a esto, la RC puede operar a presiones < 1 atm con el objetivo de minimizar el consumo energético y económico del proceso (Cruz Valdez et al., 2024). Así mismo, se ha demostrado que presiones de operación por debajo de 1 atm favorecen al incremento de la volatilidad de la mezcla $B + S$ (Cruz Valdez et al., 2025). Por otra parte, operar a presiones de vacío favorece a que la temperatura de operación de los rehervidores disminuya, ayudando a la descomposición térmica de los solventes (Qin et al., 2013). Sin embargo, presiones de operación < 0.2 atm tienen un impacto en el proceso; dado que, debe utilizarse refrigerante y no agua de enfriamiento en el condensador (Cruz Valdez et al., 2025).

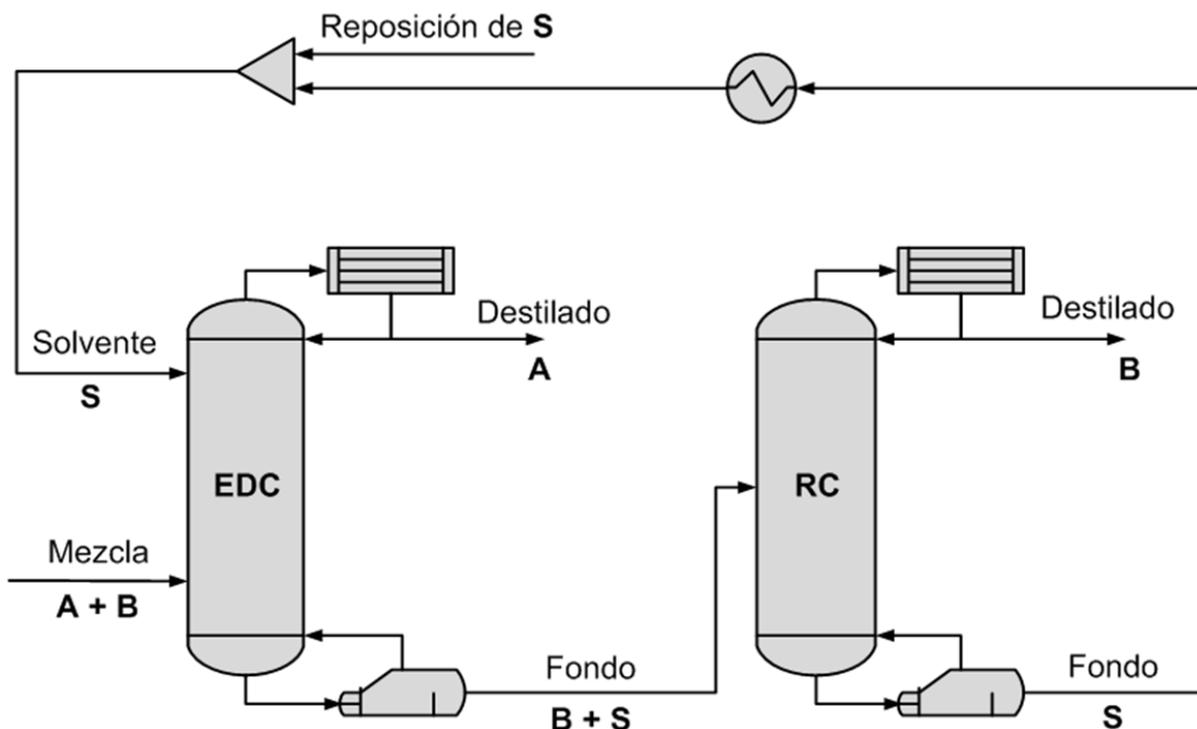


Figura 2.6. Esquema de un proceso convencional de destilación extractiva (ED).

2.1.5.2. Extracción líquido-líquido (LLE)

La LLE, también conocida como extracción por solvente (Zhang y Hu, 2013), es una técnica de purificación basada en la distribución de los componentes entre dos fases líquidas (Pfenning et al., 2025); siendo dependiente de la transferencia de masa del componente que se desea extraer desde una fase líquida a otra (Pfenning et al., 2025). Dado que, las fases crean áreas definidas, que solo pueden mezclarse unas a otras de forma limitada debido a sus propiedades (Pfenning et al., 2025), los procesos de LLE están basados en la solubilidad del soluto, o componente clave pesado, B , en el solvente, S (Zhang y Hu, 2013). Así mismo, S debe ser inmisible o parcialmente miscible con el componente clave ligero, A (Zhang y Hu, 2013).

En procesos de LLE, la selectividad, S_{BA} , expresada en la Ecuación 2.21, describe la habilidad de S por separar al soluto B de A (Zhang y Hu, 2013). Por lo tanto, una alta selectividad por B y una baja selectividad por A , facilita la separación (Zhang y Hu, 2013). Por otra parte, el coeficiente de distribución, K , expresado en la Ecuación

2.22, describe la distribución de B en las dos fases líquidas; donde, valores de $K > 1$ indican que, se requiere de menores flujos de S para poder extraer a B de A (Zhang y Hu, 2013). De acuerdo con las Ecuaciones 2.21 y 2.22, x representa las fracciones molares líquidas y, los superíndices I y II se refieren al extracto (fase rica en S) y al refinado (fase rica en A), respectivamente.

$$S_{BA} = \frac{x_B^I/x_B^{II}}{x_A^I/x_A^{II}} \quad (2.21)$$

$$K = \frac{x_B^I}{x_B^{II}} \quad (2.22)$$

La Figura 2.7 muestra el diagrama de un proceso convencional de LLE. A diferencia de una EDC, la columna de extracción líquida (LEC) carece de vaporización parcial (Pfenning et al., 2025); sin embargo, necesita de mayores flujos de S . Por otra parte, en la LEC los flujos de alimentación de S , y la mezcla problema, $A + B$, son alimentados en la primera y última etapa, respectivamente. Dado que, una alimentación a contracorriente permite que exista una transferencia de masa de B a S , y debido a la inmiscibilidad de A en S , una mezcla de $B + S$ se obtiene en la fase de extracto; mientras que, en la fase de refinado se obtiene al componente A con mínimas trazas de contaminantes.

Al igual que en un proceso de ED, se dispone de una columna de recuperación (RC) en la que se lleva a cabo la destilación del flujo de extracto, $S + B$, proveniente de la LEC. Dado que, S tiene un punto de ebullición superior a B , la volatilidad relativa de B respecto de S es > 1 (Cruz-Valdez et al., 2022); por lo tanto, se obtienen B y S como productos de destilado y fondo, respectivamente. Sin embargo, como se dispone de grandes flujos de S , y el flujo de extracto presenta bajas temperaturas, la RC necesita una mayor relación de reflujo, provocando un mayor consumo energético en el rehervidor y más etapas de separación; esto en comparación con la RC utilizada en procesos de ED. Adicionalmente, dicha columna también puede operar a presiones < 1 atm, al igual que en procesos de ED.

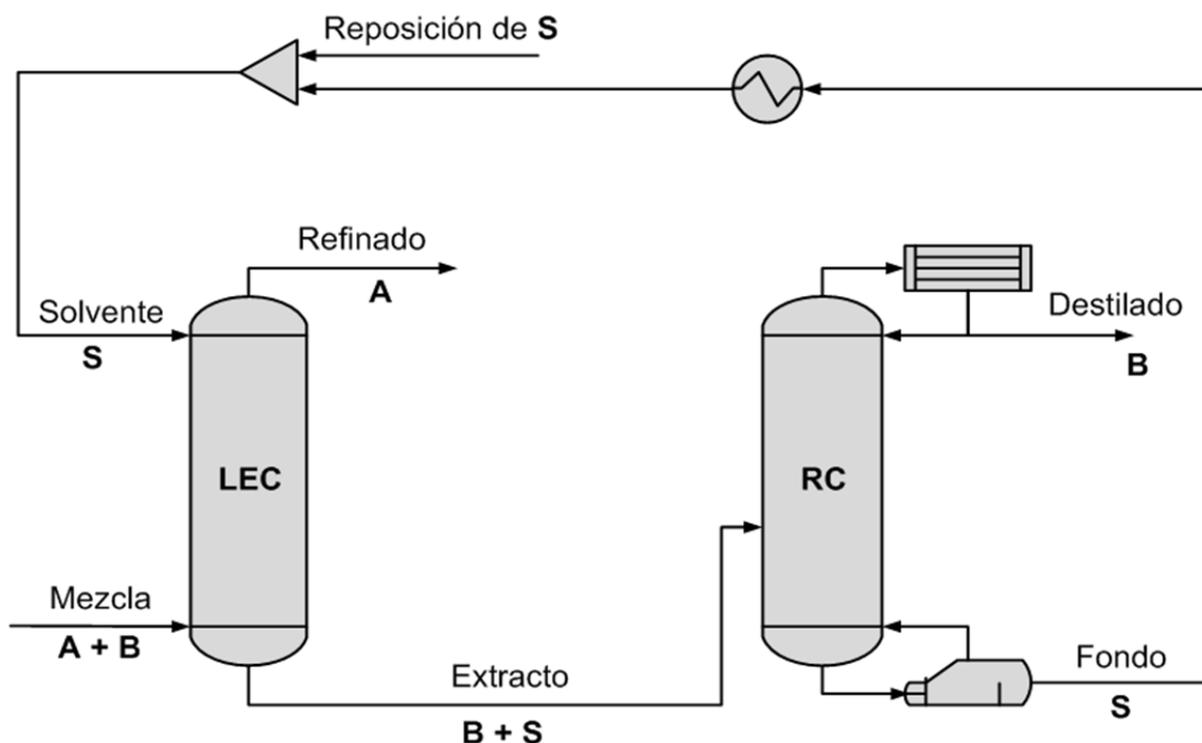


Figura 2.7. Esquema de un proceso convencional de extracción líquido-líquido (LLE).

Por otra parte, con el objetivo de representar el equilibrio líquido-líquido (ELL) de los sistemas ternarios en procesos de LLE, el diseño de diagramas de fases triangulares es importante (Zhang y Hu, 2013). Cada posible composición de la mezcla ternaria corresponde a un punto en el diagrama (Pfenning et al., 2025); donde, cada esquina muestra las composiciones puras de los componentes (Pfenning et al., 2025); en este caso, el solvente, el componente clave ligero y el soluto están representados por S , A y B , respectivamente. Por ende, el lado opuesto a cada esquina indica que la composición de este compuesto es cero (Pfenning et al., 2025) y, los lados del triángulo representan sistemas de dos componentes (Pfenning et al., 2025).

En la Figura 2.8, se muestra un diagrama ternario del ELL; donde, los componentes S y A son parcialmente miscibles entre sí (Zhang y Hu, 2013) y, el soluto B es miscible en S o A (Zhang y Hu, 2013). La curva marcada en color rojo, llamada curva binodal (Zhang y Hu, 2013), muestra la miscibilidad de S y A (Zhang y Hu, 2013). Por lo tanto, la parte superior de la curva binodal representa la región monofásica

(Zhang y Hu, 2013). Mientras que, el espacio inferior de la curva binodal representa la región bifásica (Pfenning et al., 2025). Solo los sistemas ternarios que muestran espacios de miscibilidad son potenciales en procesos de LLE (Pfenning et al., 2025). Las líneas negras punteadas, que conectan los puntos de equilibrio de la curva binodal, se llaman líneas de reparto (Pfenning et al., 2025). De acuerdo con la Figura 2.8, dependiendo de la ubicación de la curva binodal respecto de las líneas de reparto, los sistemas son catalogados como abiertos o cerrados. En un sistema cerrado la curva binodal se encuentra cercana a la línea SA (Zhang y Hu, 2013), caso contrario con los sistemas abiertos.

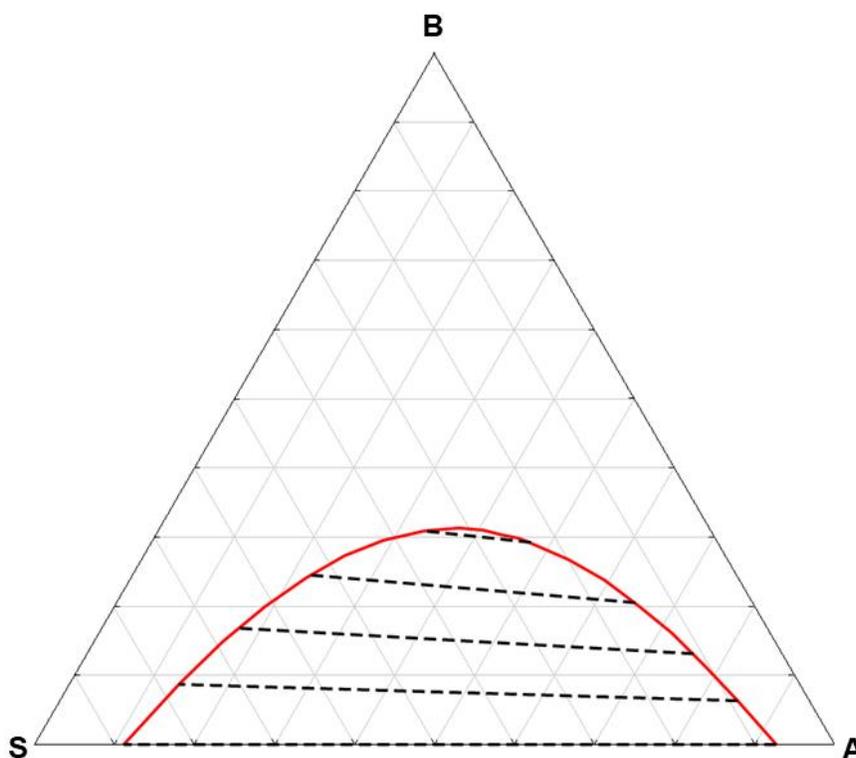


Figura 2.8. Representación de la curva binodal (color rojo) y las líneas de reparto (negras punteadas) en un diagrama triangular del equilibrio líquido-líquido (ELL).

En la Figura 2.9 se muestran diferentes tipos de diagramas del ELL. La Figura 2.9(a) es un sistema abierto; dado que, S no es completamente miscible en todo el rango de A y B (Zhang y Hu, 2013). Por lo tanto, la capacidad del solvente en el sistema no es buena (Pfenning et al., 2025); ya que, el coeficiente de distribución de la mezcla

BA es bajo, mientras que la selectividad de B respecto de A es elevada (Zhang y Hu, 2013). La Figura 2.9(b) representa un sistema cerrado; ya que, B es completamente miscible en S y A (Pfenning et al., 2025). Este diagrama es frecuente en sistemas donde B y A se encuentran en concentraciones similares (Pfenning et al., 2025); como consecuencia, si la concentración de B es elevada en la mezcla SA , el sistema forma una sola fase y la extracción es imposible (Zhang y Hu, 2013; Pfenning et al., 2025). Por último, la Figura 2.9(c) muestra un sistema cerrado; dado que, B tiene un hueco de miscibilidad con A (Pfenning et al., 2025), su concentración en la fase rica en S , extracto, es superior que en la alimentación (Pfenning et al., 2025). En todos los casos, la curva roja representa la curva binodal y las líneas negras punteadas son las líneas de reparto.

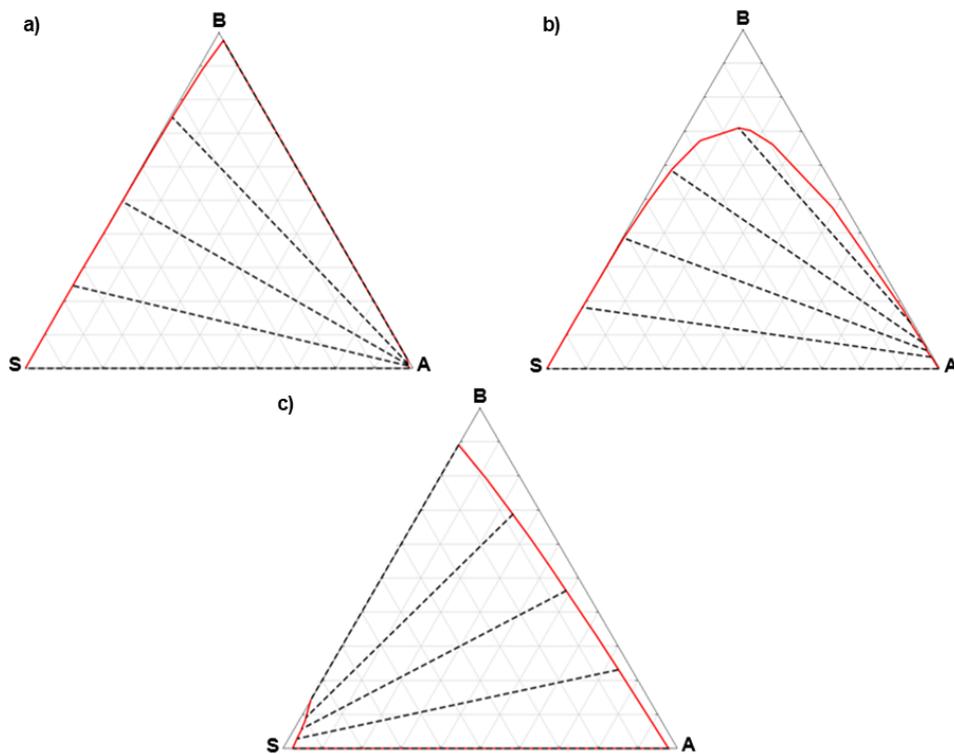


Figura 2.9. Diferentes tipos de diagramas triangulares en el ELL cuando: a) S no es completamente miscible en todo el rango de A y B , b) B es completamente miscible en S y A , y c) B no es completamente miscible con A .

2.2. Justificación

El crecimiento acelerado de la población ha provocado un aumento en la demanda de los productos de uso cotidiano; como son los textiles y los alimentos. En el caso de los textiles, el Nylon-6 y el Nylon-66, son fabricados partiendo del ciclohexano como materia prima; el cual, es producido mediante la hidrogenación total de benceno. Mientras que, en el área alimenticia, diversos aceites esenciales son extraídos utilizando n-hexano como solvente; el cual, se obtiene a partir de la nafta del petróleo crudo. En ambos casos, el n-hexano y el ciclohexano presentan altas concentraciones de benceno como impurezas.

Debido a que, el benceno es un compuesto cancerígeno y mutagénico, el ciclohexano y el n-hexano deben ser des aromatzados con el objetivo de reducir estas impurezas. Sin embargo, los sistemas ciclohexano/benceno y n-hexano/benceno forman azeótropos homogéneos; dado que, tienen seis átomos de carbono en sus estructuras químicas, y temperaturas de ebullición cercanas. Por lo tanto, su separación por destilación convencional es imposible. Como consecuencia, para facilitar su separación se han diseñado procesos de LLE y ED; ambas técnicas, utilizan solventes como agentes de separación másicos.

La selección de solventes es desafiante; dado que, deben ser económicos, biodegradables, tener baja toxicidad y poseer una alta capacidad de extraer al benceno del n-hexano y del ciclohexano, respectivamente; por ende, resulta complicada y costosa la puesta en marcha de pruebas piloto de procesos de ED y LLE. Mientras que, en el desarrollo de simulaciones a escalas atomísticas y macroscópicas que, permiten conocer los mecanismos y los procesos de extracción, se encuentra la dificultad de no disponer con los solventes adecuados en la base de datos y/o seleccionar incorrectamente el modelo termodinámico.

Debido a las dificultades mencionadas, la DPD como técnica de simulación mesoscópica, permite comprender la tensión interfacial en sistemas formados por solvente/ciclohexano, solvente/n-hexano y solvente/benceno. Dado que, la tensión interfacial es una propiedad dependiente de la temperatura, e involucra la transferencia

de masa entre soluto y solvente en la interfaz líquido-líquido, permite formar sistemas inmiscibles o parcialmente miscibles. Donde, un solvente adecuado debe propiciar a una tensión interfacial moderada, equilibrando la facilidad de dispersión y promoción de separación de fases en los procesos de extracción.

2.3. Hipótesis

El uso de la DPD en la simulación del efecto de la temperatura en los sistemas binarios solvente/ciclohexano, solvente/n-hexano y solvente/benceno, permitirá conocer la formación de fases y estimación de tensiones interfaciales. Donde, los solventes orgánicos que tengan bajas tensiones interfaciales al formar sistemas miscibles con el benceno y, que tengan elevadas tensiones interfaciales, al formar sistemas inmiscibles con el n-hexano y el ciclohexano, serán utilizados en la simulación de los procesos de ED, ED-LLE y/o LLE de los sistemas azeotrópicos ciclohexano/benceno y n-hexano/benceno.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es diseñar una metodología que, al utilizar la DPD como técnica de simulación mesoscópica, posibilite la selección de solventes orgánicos potencialmente aplicables en la simulación macroscópica de los procesos de ED, ED-LLE y LLE de los sistemas ciclohexano/benceno y n-hexano/benceno. Donde, el solvente orgánico seleccionado, permitirá la obtención de elevadas concentraciones de ciclohexano y n-hexano, como productos deseados, con bajas impurezas de benceno. Así mismo, el consumo energético, económico y de emisiones de CO₂, será minimizado en comparación con otros procesos de extracción reportados en la literatura.

2.4.2. Objetivos específicos

- I. Estimar los parámetros de solubilidad del ciclohexano, n-hexano, benceno y solventes orgánicos (etilenglicol, glicerol, formamida y sulfolano). Así mismo,

para un rango de 25 °C – 65 °C, estimar los parámetros de Flory-Huggins, χ_{ij} , y de interacción entre partículas de diferente tipo, α_{ij} , para los sistemas binarios solvente/ciclohexano, solvente/n-hexano y solvente/benceno.

- II. Utilizar nuestro modelo DPD con ensamble canónico para simular y calcular, en un rango de 25 °C – 65 °C, la tensión interfacial y la formación de fases de los sistemas binarios mencionados en el punto I. Así mismo, estimar la anchura de las interfases líquido-líquido próximas a las temperaturas críticas de cada sistema.
- III. De acuerdo con las concentraciones de benceno en las mezclas ciclohexano/benceno y n-hexano/benceno, se simularán en Aspen Plus V9® los procesos de ED, LLE y/o un proceso híbrido de ED-LLE; utilizando los solventes que presenten las menores tensiones interfaciales con el benceno y, elevadas tensiones interfaciales con el ciclohexano y el n-hexano, respectivamente.
- IV. Minimizar el consumo energético, económico y de emisiones de CO₂, utilizando un algoritmo de optimización iterativo que permita determinar los parámetros óptimos de las principales variables de diseño de los procesos de extracción mencionados en el punto III.
- V. Demostrar que, al utilizar esta metodología de selección de solventes, los procesos de extracción son más eficientes que los reportados en la literatura.

Bibliografía

- Alasiri, H., y Chapman, W. G. (2017). Dissipative particle dynamics (DPD) study of the interfacial tension for alkane/water systems by using COSMO-RS to calculate interaction parameters. *J. Mol. Liq.*, 246, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.056>
- Blahušiak, M., Kiss, A. A., Kersten, S. R. A., y Schuur, B. (2016). Quick assessment of binary distillation efficiency using a heat engine perspective. *Energy*, 116(1), 20-31. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.097>
- Brito, K. D., Cordeiro, G. M., Figueirêdo, M. F., Vasconcelos, L. G. S., y Brito, R. P. (2016). Economic evaluation of energy saving alternatives in extractive distillation process. *Computers & Chemical Engineering*, 93, 185-196. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.06.013>
- Brouwer, T., y Schuur, B. (2020). Bio-based solvents as entrainers for extractive distillation in aromatic/aliphatic and olefin/paraffin separation. *Green Chem.*, 22, 5369-5375. <https://doi.org/10.1039/D0GC01769H>
- Chen, B., Lei, Z., Li, Q., y Li, C. (2005). Application of CAMD in separating hydrocarbons by extractive distillation. *AIChE Journal*, 51(12), 3114-3121. <https://doi.org/10.1002/aic.10562>
- Chen, W., Ding, Y., Wang, F., Xu, Z., Ye, Q., Li, J., y Paricaud, P. (2025). Separation of ethylene glycol and ethylene glycol diacetate azeotropic mixture with a heterogeneous extraction distillation process. *Sep. Purif. Technol.*, 362(1), 131645. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.131645>
- Clough, S. R. (2014). Hexane. En P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (3a ed., pp. 900-904). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00397-3>
- Cravotto, C., Fabiano-Tixier, A.-S., Claux, O., Abert-Vian, M., Tabasso, S., Cravotto, G., Chemat, F. (2022). Towards substitution of hexane as extraction solvent of food

products and ingredients with no regrets. *Foods*, 11(21), 3412.
<https://doi.org/10.3390/foods11213412>

Cruz Valdez, J. A., Avilés Martínez, A., Vallejo Montesinos, J., Pérez, E., y Patiño-Herrera, R. (2021). Maximizing propylene separation from propane by extractive distillation with aqueous n-methyl-2-pyrrolidone as separating agent. *Chem. Eng. Technol.*, 44(9), 1726-1736. <https://doi.org/10.1002/ceat.202100203>

Cruz Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., Avilés Martínez, A., Barajas-Villarruel, L. R., y Pérez, E. (2025). Energy-economic purification of n-hexane from low benzene concentrations via extractive distillation with propylene carbonate as solvent: A comparative study with liquid-liquid extraction processes. *Sep. Purif. Technol.*, 361, 131348.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131348>

Cruz Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., Avilés Martínez, A., y Pérez, E. (2024). Separation of the cyclohexane-benzene mixture by the extractive distillation process using ethylene glycol as a solvent. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 196, 109686. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109686>

Cruz-Valdez, J. A., Patiño-Herrera, R., González-Alatorre, G., Louvier-Hernández, J. F., Avilés Martínez, A., y Pérez, E. (2022). Decrease in CO₂ emissions in obtaining polymer-grade propylene by extractive distillation. *Chem. Eng. Technol.*, 45(9), 1571-1580.
<https://doi.org/10.1002/ceat.202200110>

Cunha, V. S., Paredes, M. L. L., Borges, C. P., Habert, A. C., y Nobrega, R. (2002). Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modeling. *Journal of Membrane Science*, 206 (1-2), 277-290. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00776-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00776-1)

De Guido, G., Fogli, M. R., y Pellegrini, L. A. (2018). Effect of heavy hydrocarbons on CO₂ removal from natural gas by low-temperature distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(21), 7245–7256. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00614>

- Demond, A. H., y Lindner, A. S. (1993). Estimation of interfacial tension between organic liquids and water. *Environ. Sci. Technol.*, 27(12), 2318-2331. <https://doi.org/10.1021/es00048a004>
- Diestel, L., Bux, H., Wachsmuth, D., y Caro J. (2012). Pervaporation studies of n-hexane, benzene, mesitylene and their mixtures on zeolitic imidazolate framework-8 membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, 288-293. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.031>
- Domínguez, I., González, E. J., González, R., y Domínguez, Á. (2012). Evaluation of [C₃mim][NTf₂] as solvent for the liquid-liquid extraction of benzene from mixtures of benzene and hexane. *Sep. Sci. Technol.*, 47(2), 331-335. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.621161>
- Emmandi, R., Sastry, M. I. S., y Patel, M. B. (2014). Low level detection of benzene in food grade hexane by ultraviolet spectrophotometry. *Food Chemistry*, 161, 181-184. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.04.031>
- Emparan-Legaspi, M. J., Gonzalez, J., Gonzalez-Carrillo, G., Ceballos-Magaña, S. G., Canales-Vazquez, J., Aguayo-Villarreal, I. A., y Muñoz-Valencia, R. (2020). Dynamic adsorption separation of benzene/cyclohexane mixtures on micro-mesoporous silica SBA-2. *Microporous and Mesoporous Materials*, 294, 109942. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109942>
- Español, P., y Warren, P. (1995). Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, 30(4), 191-196. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/30/4/001>
- Faiq, N. F., Ghifari, A. N., Hafizh, D., Wafi, M. A., y Failasofi, M. N. (2025). Improving cyclohexane yield from hydrogenation benzene with a modified multistage separation design. *Journal of Chemical Engineering Research Progress*, 2(1), 1-13. <https://doi.org/10.9767/jcerp.20295>

- Foppa, L., y Dupont, J. (2015). Benzene partial hydrogenation: Advances and perspectives. *Chem Soc. Rev.*, 44, 1886-189. <https://doi.org/10.1039/C4CS00324A>
- García Villaluenga, J. P., y Tabe-Mohammadi, A. (2000). A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes. *Journal of Membrane Science*, 169(2), 159-174. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00337-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00337-3)
- González-Galán, C., Luna-Triguero, A., Vicent-Luna, J. M., Zaderenko, A. P., Sławek, A., Sánchez-de-Armas, R., y Calero, S. (2020). Exploiting the π -bonding for the separation of benzene and cyclohexane in zeolites. *Chem. Eng. J.*, 398, 125678. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125678>
- Goodarzi, F., y Zendejboudi, S. (2019). Effects of salt and surfactant on interfacial characteristics of water/oil systems: molecular dynamic simulations and dissipative particle dynamics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58(20), 8817-8834. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00504>
- Groot, R. D. (2004). Applications of Dissipative Particle Dynamics. En M. Karttunen, M. Lukkarinen, A. Vattulainen (Eds.), *Lecture Notes in Physics* (pp. 5–38). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-39895-0_1
- Groot, R. D., y Warren, P. B. (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, 107(11), 4423–4435. <https://doi.org/10.1063/1.474784>
- Grunert, T., y Enders, S. (2014). Prediction of interfacial properties of the ternary system water + benzene + butan-1-ol. *Fluid Phase Equilibria*, 381, 46-50. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.08.009>
- Hernández Velázquez, J. D., y Gama Goicochea, A. (2023). Hyperscaling of the Correlation Length, Interfacial Tension, and Specific Heat in Two-dimensional and Quasi-two-dimensional Liquids. *J. Chem. Phys.*, 158, 234702. <https://doi.org/10.1063/5.0147786>

- Hoogerbrugge, P. J., y Koelman, J. M. V. A. (1992). Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, 19(3), 155-160. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/19/3/001>
- Jańczuk, B., Bruque, J. M., González-Martín, M. L., Moreno del Pozo, J., Zdziennicka, A., y Quintana-Gragera, F. (1996). The usefulness of the equation of state for interfacial tensions estimation in some liquid–liquid and solid–liquid systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181(1), 108-117. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0361>
- Jańczuk, B., Wójcik, W., y Zdziennicka, A. (1993). Determination of the components of the surface tension of some liquids from interfacial liquid-liquid tension measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 157(2), 384-393. <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1200>
- Jansen, C., Assahub, N., Spieß, A., Liang, J., Schmitz, A., Xing, S., Gökpınar, S., y Janiak, C. (2022). The complexity of comparative adsorption of C6 hydrocarbons (benzene, cyclohexane, n-hexane) at metal–organic frameworks. *Nanomaterials*, 12(20), 3614. <https://doi.org/10.3390/nano12203614>
- Jeong, B.-H., Hasegawa, Y., Sotowa, K.-I., Kusabake, K., y Morooka, S. (2003). Permeation of binary mixtures of benzene and saturated C₄–C₇ hydrocarbons through an FAU-type zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*, 213(1-2), 115-124, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00518-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00518-5)
- Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., y AlNashef, I. M. (2012). Liquid–liquid equilibria for the ternary system (phosphonium based deep eutectic solvent–benzene–hexane) at different temperatures: A new solvent introduced. *Fluid Phase Equilibria*, 314, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.10.024>
- Khawaja, S. Y., Usman, M. R., Khan, S., Afzal, W., y Akhtar, N. A. (2013). Dispersed phase holdup in a tall and low plate free area liquid pulsed sieve plate extraction column. *Sep. Sci. Technol.*, 48(1), 175-182. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.681334>

- Kiss, A. A., Lange, J. P., Schuur, B., Brillman, D. W. F., van der Ham, A. G. J., y Kersten, S. R. A. (2016). Separation technology—making a difference in biorefineries. *Biomass and Bioenergy*, 95, 296-309. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.05.021>
- Koelman, J. M. V. A., y Hoogerbrugge, P. J. (1993). Dynamics simulations of hard-sphere suspensions under steady shear. *Europhysics Letters*, 21(3), 363-368. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/21/3/018>
- Lei, Z., Li, C., y Chen, B. (2003). Extractive distillation: a review. *Separation & Purification Reviews*, 32(2), 121-213. <https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
- Li, L., Tu, Y., Sun, L., Hou, Y., Zhu, M., Guo, L., Li, Q., y Tian, Y. (2016). Enhanced efficient extractive distillation by combining heat-integrated technology and intermediate heating. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(32), 8837-8847. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01152>
- Li, W., Xu, B., Lei, Z., y Dai, C. (2018). Separation of benzene and cyclohexane by extractive distillation intensified with ionic liquid. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 126, 81-89, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.016>
- Liu, H., Fanf, R., Li, Z., y Li, Y. (2015). Solventless hydrogenation of benzene to cyclohexane over a heterogeneous Ru-Pt bimetallic catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 122, 350-359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.09.050>
- Liu, Y., Lipowsky, R., Dimova, R. (2012). Concentration dependence of the interfacial tension for aqueous two-phase polymer solutions of dextran and polyethylene glycol. *Langmuir*, 28(8), 3831-3839. <https://doi.org/10.1021/la204757z>
- Lyu, Z., Zhou, T., Chen, L., Ye, Y., Sundmacher, K., y Qi, Z. (2014). Reprint: Simulation based ionic liquid screening for benzene–cyclohexane extractive separation. *Chem. Eng. Sci.*, 115, 186-194, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.05.032>
- Ma, S., Li, J., Li, L., Shang, X., Liu, S., Xue, C., y Sun, L. (2018). Liquid-liquid extraction of benzene and cyclohexane using sulfolane-based low transition temperature mixtures

as solvents: experiments and simulation. *Energy Fuels*, 32(7), 8006-8015.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01524>

Macias-Jamaica, R. E., Castrejón-González, E. O., González-Alatorre, G., Alvarado, J. F. J., y Díaz-Ovalle, C. O. (2019). Molecular models for sodium dodecyl sulphate in aqueous solution to reduce the micelle time formation in molecular simulation. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 90-97, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.121>

Marshall, A. G., y Rodgers, R. P. (2008). Petroleomics: Chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(47), 18090–18095.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0805069105>

Mayoral, E., y Gama Goicochea, A. (2013). Modeling the temperature dependent interfacial tension between organic solvents and water using Dissipative Particle Dynamics. *J. Chem. Phys.*, 138(9), 094703. <https://doi.org/10.1063/1.4793742>

Mejía, A., Segura, H., Cartes, M., y Calvo, C. (2008). Vapor–liquid equilibria and interfacial tensions for the ternary system acetone + 2,2'-oxybis[propane] + cyclohexane and its constituent binary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 270(1-2), 75-86.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.06.006>

Momoh, S. O. (1991). Assessing the accuracy of selectivity as a basis for solvent screening in extractive distillation processes. *Sep. Sci. Technol.*, 26(5), 729-742.
<https://doi.org/10.1080/01496399108049911>

Pfenning, A., Müller, E., Berger, R., Blass, E., y Sluyts, D. (2025). Liquid-liquid extraction. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp.249-307). Wiley Online Library.
https://doi.org/10.1002/14356007.b03_06.pub3

Pivkin, I. V., y Karniadakis, G. E. (2006). Controlling Density Fluctuations in Wall-Bounded Dissipative Particle Dynamics Systems. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20), 206001.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.206001>

- Qin, J., Ye, Q., Xiong, X., y Li, N. (2013). Control of benzene–cyclohexane separation system via extractive distillation using sulfolane as entrainer. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(31), 10754-10766. <https://doi.org/10.1021/ie401101c>
- Rekvig, L., Kranenburg, M., Vreede, J., Hafskjold, B., y Smit, B. (2003). Investigation of surfactant efficiency using dissipative particle dynamics. *Langmuir*, 19(20), 8195-8205. <https://doi.org/10.1021/la0346346>
- Ren, Z., Wang, M., Li, Y., Zhou, Z., Zhang, F., y Liu W. (2017). Selective separation of benzene/n-hexane with ester-functionalized ionic liquids. *Energy Fuels*, 31(6), 6598-6606. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00563>
- Rezaei, H., y Modarress, H. (2015). Dissipative particle dynamics (DPD) study of hydrocarbon–water interfacial tension (IFT). *Chemical Physics Letters*, 620, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.12.033>
- Rodríguez, H., Francisco, M., Soto, A., y Arce, A. (2010). Liquid–liquid equilibrium and interfacial tension of the ternary system heptane + thiophene + 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Fluid Phase Equilibria*, 298(2), 240-245. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.008>
- Sun, L., Wang, Q., Li, L., Zhai, J., y Liu, Y. (2014). Design and control of extractive dividing wall column for separating benzene/cyclohexane mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(19), 8120-8131. <https://doi.org/10.1021/ie500291a>
- Usman, M. A., Fagoroye, O. K., Ajayi, T. O., y Kehinde, A. J. (2021). Binary mixtures of choline chloride-based deep eutectic solvents as green extractants for the extraction of benzene from n-hexane. *Appl. Petrochem. Res.*, 11, 165-182. <https://doi.org/10.1007/s13203-021-00270-2>
- Usman, M. A., Fagoroye, O. K., y Ajayi, T. O. (2021). Evaluation of hybrid solvents featuring choline chloride-based deep eutectic solvents and ethanol as extractants for the liquid–liquid extraction of benzene from n-hexane: towards a green and sustainable paradigm. *Appl. Petrochem. Res.*, 11, 335-351. <https://doi.org/10.1007/s13203-021-00282-y>

- Vattulainen, I., Karttunen, M., Besold, G., y Polson, J. M. (2002). Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *J. Chem. Phys.*, 116, 3967-3979. <https://doi.org/10.1063/1.1450554>
- Visser, D. C., Hoefsloot, H. C. J., y Ledema, P. D. (2006). Modelling multi-viscosity systems with Dissipative Particle Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 214(2), 491–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2005.09.022>
- Zhang, J., y Hu, B. (2013). Liquid-liquid extraction (LLE). En S. Ramaswamy, H.-J. Huang, B. V. Ramarao (Eds.), *Separation and Purification Technologies in Biorefineries* (pp. 61-78). Jhon Wiley & Sons, Ltd <https://doi.org/10.1002/9781118493441.ch3>
- Zhang, W., Zhao, W., Ren, S., Hou, Y., y Wu, W. (2023). Highly efficient separation of benzene + cyclohexane mixtures by extraction combined extractive distillation using imidazolium-based dicationi ionic liquids. *Green Chemical Engineering*, 4, 312-323, <https://doi.org/10.1016/j.gce.2022.07.003>
- Zhou, T., Wang, Z., Ye, Y., Chen, L., Xu, J., y Qi, Z. (2012). Deep separation of benzene from cyclohexane by liquid extraction using ionic liquids as the solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(15), 5559-5564. <https://doi.org/10.1021/ie202728j>
- Zhu, L., Sun, H., Fu, H., Zheng, J., Zhang, N., Li, Y., y Chen, B. H. (2015). Effect of ruthenium nickel bimetallic composition on the catalytic performance for benzene hydrogenation to cyclohexane. *Applied Catalysis A: General*, 499, 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.016>