

Cálculo del Equilibrio de Fases Vapor-Líquido en Sistemas Binarios Alcanol-Alcano Usando  
Software Libre

Nelson Eduardo Arias Abella

Jhon Alexander Contreras León

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Director

Germán González Silva

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingeniería Físicoquímicas  
Escuela de Ingeniería de Petróleos  
Bucaramanga

2026

### **Dedicatoria Jhon Contreras**

Los sentimientos que me acompañan en este momento son difíciles de expresar. Me invade un profundo orgullo y una gran felicidad al mirar el camino recorrido y reconocer que hoy he llegado hasta aquí, demostrando que, con esfuerzo, perseverancia y el apoyo de mis seres queridos es posible superar cualquier dificultad.

Deseo dedicar este logro a todas aquellas personas que, a pesar de los obstáculos, nunca dejaron de creer en mí y siempre encontraron la manera de motivarme a seguir adelante.

A mis padres, gracias por cada enseñanza, por su amor incondicional y por nunca soltar mis manos en los momentos más difíciles. Ustedes son uno de los pilares fundamentales de mi vida y la razón por cual nunca me he rendido ante las adversidades. Los valores, la honestidad y el ejemplo de mi padre han sido clave en mi formación personal y profesional. La humildad, fortaleza y tenacidad de mi madre han sido una inspiración constante. Me siento profundamente afortunado de ser hijo de personas tan extraordinarias.

A mis hermanos, Sebastián, David y Mateo, por su apoyo incondicional, por acompañarme en cada etapa de mi vida y por ser una fuente constante de motivación y fortaleza.

A mis amigos Ana, Marlon, Luis, Natalia, Luisa, Kenneth, gracias por su apoyo sincero, por estar presentes en los momentos difíciles, por las risas que iluminaron los días más duros y por siempre brindarme un espacio para ser escuchado. Su amistad es un regalo invaluable

### **Dedicatoria Eduardo Arias**

Dedico este logro a mis padres, quienes han sido mi mayor apoyo y el motor que me impulsó a no rendirme y a seguir adelante hasta culminar esta etapa. Gracias por su amor, sus consejos y por estar siempre presentes en cada momento de este camino.

A mi pareja, por acompañarme en todo este proceso, por su paciencia, su apoyo y por darme fuerzas cuando más lo necesitaba. Gracias por creer en mí incluso en los momentos en los que yo dudaba.

Este logro también es de ustedes, porque sin su apoyo nada de esto habría sido posible.

### **Agradecimientos**

Los autores desean expresar sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander, por los recursos y oportunidades proporcionadas que permitieron nuestro desarrollo profesional, agradecer también al personal que conforma parte de la Escuela de ingeniería de Petróleos, por su compromiso con la formación académica y por compartir, con dedicación y vocación, todos los conocimientos y experiencias que adquirieron a lo largo de toda su vida profesional.

A las personas que de alguna manera colaboraron en nuestro trabajo y en especial al docente Germán González Silva, por el acompañamiento constante, sus valiosas asesorías y sus acertadas recomendaciones, las cuales fueron de mucha ayuda para el desarrollo y culminación de esta investigación.

**Tabla de contenido**

Introducción.....	14
1. Objetivos .....	18
1.1 Objetivo General.....	18
1.2 Objetivos Específicos.....	18
2. Marco Teórico .....	19
2.1 Sustancias puras .....	19
2.2 Equilibrio de Fases Líquido-Vapor (ELV) .....	21
2.3 Diagramas de equilibrio para mezclas binarias .....	21
2.3.1 Curva de rocío.....	23
2.3.2 Fugacidad y Coeficientes de fugacidad ( $\phi$ ) .....	23
2.3.3 Curva de burbuja.....	25
2.3.4 Coeficientes de actividad ( $\gamma$ ).....	25
2.3.5 Azeótropos .....	25
2.4 Modelo termodinámico.....	27
2.4.1 Criterios para la selección de modelos termodinámicos.....	28
2.5 Regla de fases .....	30
2.6 Modelado del Equilibrio de Fases.....	30
2.6.1 Ecuación de Antoine .....	30
2.6.2 Ley de Raoult.....	31
2.6.3 Ley de Raoult Modificada .....	32
2.6.4 Modelo de Wilson.....	33

2.6.6 Modelo NTRL ( <i>Non-Random Two-Liquid</i> ).....	34
2.6.7 Modelo <i>UNIversal QUAsiChemical</i> (UNIQUAC).....	36
2.6.8 Modelo UNIQUAC <i>Functional-group Activity Coefficient</i> (UNIFAC).....	37
2.7 Sistemas Binarios Alcanol-Alcano .....	38
3. Metodología .....	40
3.1 Elección de mezclas Alcanol-Alcano .....	40
3.1.1 Alcanoles.....	41
3.1.2 Alcanos .....	43
3.2 Simulador DWSIM.....	45
3.3 Simulador COCO.....	48
3.4 Algoritmos de cálculo.....	55
3.4.1 Curvas de rocío y curvas de burbuja.....	55
3.5 Comparación gráfica y análisis estadístico .....	62
4. Resultados .....	65
4.1 Evaluación de modelos termodinámicos .....	79
4.2 Desempeño predictivo en la fase líquida (Curva de burbuja).....	82
4.3 Alta precisión predictiva en la fase vapor (Curva de rocío) .....	83
4.4 Efecto de la asimetría molecular en la fiabilidad del modelo.....	85
4.5 Capacidad de predicción del punto azeotrópico .....	85
4.6 Análisis comparativo entre softwares .....	86
5. Conclusiones.....	88
6. Recomendaciones.....	90
Referencias bibliográficas .....	91

**Lista de Tablas**

<b>Tabla 1.</b> Selección de modelos termodinámicos según a condiciones operacionales de P y T. ...	28
<b>Tabla 2.</b> Mezclas binarias Alcanol–Alcano seleccionadas para simular y comparar con los datos experimentales. ....	41
<b>Tabla 3.</b> Propiedades físicas de compuestos seleccionados .....	44
<b>Tabla 4.</b> Tabla comparativa entre simuladores .....	50
<b>Tabla 5.</b> Resumen de cálculos para hallar curvas de rocío y curvas de burbuja.....	55
<b>Tabla 6.</b> Constantes de Antoine para cada componente.....	60
<b>Tabla 7.</b> Estimadores estadísticos de precisión para los modelos termodinámicos evaluados. ....	79

### Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Grafica de Presión vs Temperatura. ....	19
<b>Figura 2.</b> Grafica P-T-V de una sustancia pura. ....	20
<b>Figura 3.</b> ELV del sistema furano–tetracloruro de carbono a 1 atm. ....	23
<b>Figura 4.</b> ELV Etanol-Tolueno a 1 atm. ....	26
<b>Figura 5.</b> Paquete de propiedades recomendados por DWSIM. ....	47
<b>Figura 6.</b> Paquete de propiedades no recomendados por DWSIM. ....	47
<b>Figura 7.</b> Paquete termodinámico TEA (COCO). ....	49
<b>Figura 8.</b> Selección del modelo termodinámico TEA (COCO). ....	50
<b>Figura 9.</b> Algoritmo de cálculo para la presión de burbuja. ....	56
<b>Figura 10.</b> Algoritmo de cálculo para la temperatura de burbuja. ....	57
<b>Figura 11.</b> Algoritmo de cálculo para la presión de rocío. ....	58
<b>Figura 12.</b> Algoritmo de cálculo para la temperatura de rocío. ....	59
<b>Figura 13.</b> Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Metanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 293,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 293,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa. ....	68
<b>Figura 14.</b> Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Etanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 298,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 298,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa. ....	69
<b>Figura 15.</b> Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Etanol-Heptano: I gráfica P-X-Y con COCO a 343,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 343,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa. ....	70

- Figura 16.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Propanol-Octano: I gráfica P-X-Y con COCO a 313,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 313,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 71
- Figura 17.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Propanol-Nonano: I gráfica P-X-Y con COCO a 313,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 313,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 72
- Figura 18.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Butanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 288,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 288,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 73
- Figura 19.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Butanol-Octano: I gráfica P-X-Y con COCO a 308,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 308,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa. .... 74
- Figura 20.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 303,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 303,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 75
- Figura 21.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Heptano: I gráfica P-X-Y con COCO a 308,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 308,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 76
- Figura 22.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Decano: I gráfica P-X-Y con COCO a 383,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 383,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa..... 77
- Figura 23.** Comparativa del Error Absoluto Medio (MAE) entre fases y modelos termodinámicos evaluados..... 82

## Resumen

**Título:** Cálculo del Equilibrio de Fases Vapor-Líquido en Sistemas Binarios Alcanol-Alcano Usando Software Libre\*

**Autor:** Nelson Eduardo Arias Abella, Jhon Alexander Contreras León\*\*

**Palabras Clave:** Software Libre, Sistemas Binarios, Alcanol-Alcano, Modelos termodinámicos.

Determinar el equilibrio de fases ELV en sistemas binarios alcanol-alcano es un fenómeno fundamental para la ingeniería química y la termodinámica ya que su estudio y correcta determinación es importante para realizar diseños y optimizar procesos de separación como la destilación, absorción y extracción. La operación de separación es importante para el procesamiento de químicos, se hace con el objetivo de purificar y recuperar productos. La estimación de los costos para obtener derivados por medio de esta operación, incluyendo equipos y consumo energético, está alrededor de hasta el 90% de los costos totales de una planta. Sin embargo, muchas herramientas que se encuentran disponibles para realizar este tipo de análisis llegan a depender de usar softwares licenciados, cuyo alto costo y restricciones limitan su accesibilidad. Por ello, esta investigación promueve el uso de software libre que incorpora modelos termodinámicos previamente estudiados, como una alternativa viable y flexible para la simulación del ELV en este tipo de sistemas.

Durante esta investigación, se realizaron simulaciones con diez mezclas de tipo Alcanol-Alcano empleando simuladores de libre acceso como DWSIM y COCO bajo diferentes condiciones de presión y temperatura. Los resultados de las simulaciones se compararon con datos experimentales con el fin de evaluar la precisión y aplicabilidad de los modelos termodinámicos aplicados; posteriormente, se realizó un análisis estadístico y evaluaciones gráficas. En general, dicho análisis evidenció que DWSIM presenta un mejor desempeño global en comparación con COCO, reflejado en menores valores de error absoluto medio MAE y raíz del error cuadrático medio RMSE, así como en coeficientes de determinación  $R^2$  más cercanos a 1 en la mayoría de las mezclas evaluadas, siendo esta diferencia especialmente notable en sistemas con alta no idealidad. En la mezcla etanol-heptano para el Conjunto 1 en fase de burbuja, COCO presenta un error absoluto medio de 6,7357, mientras que DWSIM reduce este valor a 0,4911 ( $\approx 92,7\%$  de reducción del error), y de manera similar, en pentanol-decano para el Conjunto 2 en fase de rocío, el error absoluto medio disminuye de 3,5199 a 1,0926 (más del 65%). A pesar de la ventaja general de DWSIM, COCO presenta un mejor desempeño en algunos sistemas puntuales, como en propanol-octano (error absoluto medio de 0,1850 frente a 0,3657 en DWSIM) y butanol-octano, donde también se observan menores errores. En este contexto, los resultados más sobresalientes para los modelos correlativos ejecutados en DWSIM presentaron una exactitud predictiva levemente superior, logrando reducir el error absoluto medio MAE por debajo de 1.0 kPa. Modelos termodinámicos como UNIFAC y UNIFAC NIST lograron resultados de coeficientes de determinación por lo que demostraron ser altamente competitivos, promediando niveles de 0.99 en la mayoría de sistemas y, para las condiciones operativas ensayadas  $P < 500$  kPa, el acoplamiento de modelos de coeficientes de actividad con la asunción de gas ideal resulta adecuado para el tratamiento de estas mezclas en ambas fases.

En conclusión, es viable utilizar software de código abierto para la determinación del equilibrio de fases vapor-líquido, siempre que se seleccionen los modelos termodinámicos adecuados para la mezcla en estudio.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de petróleos. Director: Germán González Silva. Ph. D. en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Calculation of Vapor–Liquid Phase Equilibrium in Binary Alkanol–Alkane Systems Using Open-Source Software\*

**Author:** Nelson Eduardo Arias Abella, Jhon Alexander Contreras León\*\*

**Key Words:** Open-Source Software, Binary Systems, Alkanol–Alkane, Thermodynamic Models

Determining vapor-liquid equilibrium VLE in binary alkanol-alkane systems is a fundamental phenomenon in chemical engineering and thermodynamics, as it's study and accurate determination are essential for the design and optimization of separation processes such as distillation, absorption, and extraction. Separation operations play a crucial role in chemical processing, as they are used to purify and recover products. The estimated costs associated with these operations, including equipment and energy consumption, can account for up to 90% of the total costs of a plant. However, many available tools for this type of analysis rely on licensed software, whose high cost and restrictions limit accessibility. Therefore, this research promotes the use of open-source software that incorporates previously studied thermodynamic models as a viable and flexible alternative for VLE simulation in these systems.

During this research, simulations were carried out with ten Alkanol–Alkane type mixtures using free-access simulators such as DWSIM and COCO under different pressure and temperature conditions. The simulation results were compared with experimental data in order to evaluate the accuracy and applicability of the thermodynamic models applied; subsequently, a statistical analysis and graphical evaluations were performed. In general, this analysis showed that DWSIM presents better overall performance compared to COCO, reflected in lower values of mean absolute error MAE and root mean square error RMSE, as well as coefficients of determination  $R^2$  closer to 1 in most of the mixtures evaluated, this difference being especially notable in systems with high non-ideality. In the ethanol–heptane mixture for Dataset 1 in the bubble phase, COCO presents a mean absolute error of 6,7357, while DWSIM reduces this value to 0,4911 ( $\approx 92,7\%$  reduction of the error), and similarly, in pentanol–decane for Dataset 2 in the dew phase, the mean absolute error decreases from 3,5199 to 1,0926 (more than 65%). Despite the general advantage of DWSIM, COCO presents better performance in some specific systems, such as in propanol–octane (mean absolute error of 0,1850 compared to 0,3657 in DWSIM) and butanol–octane, where lower errors are also observed. In this context, the most outstanding results for the correlative models executed in DWSIM presented a slightly higher predictive accuracy, achieving a mean absolute error (MAE) below 1,0 kPa. Thermodynamic models such as UNIFAC and UNIFAC NIST achieved results of coefficients of determination, demonstrating that they are highly competitive, averaging levels of 0,99 in most systems and, for the operating conditions tested  $P < 500$  kPa, the coupling of activity coefficient models with the assumption of ideal gas is suitable for the treatment of these mixtures in both phases.

In conclusion, it's feasible to use open-source software for the determination of vapor-liquid phase equilibrium, provided those appropriate thermodynamic models are selected for the mixture under study.

---

\*Undergraduate Thesis

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Advisor: Germán González Silva. Ph. D. en Ingeniería Química.

---

**Nomenclaturas**

---

F	Número de grados de libertad
C	Número de componentes del sistema
P	Número de fases en el sistema
$x_i$	Fracción molar en el líquido
$y_i$	Fracción molar en el gas
T	Temperatura
v	Volumen molar
$T_r$	Temperatura reducida o rocío
$T_{cr}$	Temperatura crítica
Tb	Temperatura de burbuja
$P_r$	Presión reducida
$P_{cr}$	Presión crítica
$G^R$	Energía libre de Gibbs residual
$V_i^L - V_j^L$	Volúmenes molares de componentes puros
$A_{ij} - A_{ji}$	Energía de interacción entre dos moléculas distintas
$g_{ij} - g_{ji}$	Parámetro energético característico de la interacción entre los componentes
$\alpha_{ij} - \alpha_{ji}$	Grado de no aleatoriedad en la distribución molecular de mezcla
$p^{sat}$	Presión de vapor
$P_b$	Presión de burbuja
$P_r$	Presión de rocío
R	Constante universal de los gases

---

---

$\gamma$	Coeficiente de actividad
$\varphi$	Coeficiente de fugacidad
N	Número total de datos experimentales evaluados.
$y_i$	Propiedad termodinámica medida experimentalmente
$\hat{y}_i$	Propiedad termodinámica calculada por el modelo de simulación
$\bar{y}$	Media aritmética de los valores experimentales.

---

## Introducción

Para estimar equilibrios líquido-vapor (ELV) para mezclas binarias es importante lograr comprender los comportamientos de las sustancias que hacen parte de la mezcla cuando está en equilibrio y poder construir diagramas de fases del comportamiento del sistema, ya que permite dar una idea para realizar diseños, análisis y control en nuestras operaciones como la destilación para poder separar mezclas en componentes puros. Usualmente los ELV se logran determinar mediante destilación, adsorción, entre otros, en dónde trabajan bajo temperaturas, presiones y concentraciones específicas. No obstante, esta información es difícil de obtener de formas experimentales por el elevado costo de los métodos anteriormente mencionados. Por ello, surgió la necesidad de desarrollar programas computacionales basados en modelos matemáticos capaces de predecir cómo se comportan las mezclas en equilibrio [Navarro et al.2020]. En el presente trabajo se estimará el ELV de mezclas binarias Alcanol-Alcano. Debido a la naturaleza polar de los alcoholes y su interacción con los alcanos, para realizar la investigación se debe de determinar el ELV mediante el uso de software libre. Para ello, se emplearán modelos termodinámicos adecuados que permitan analizar y predecir el comportamiento de este tipo de mezclas, proporcionando una alternativa viable a los programas de simulación licenciados, cuyo acceso puede estar restringido por su alto costo.

Para analizar el ELV en mezclas binarias, se realizan graficas P-T-X-Y, que representan la relación entre la presión vs la fracción molar de los componentes en fase líquida-gaseosa y la relación temperatura vs la fracción molar de los componentes en fase líquida-gaseosa respectivamente. Para elaborar estas gráficas, se deben emplear coeficientes de actividad y

fugacidad con el objetivo de describir el comportamiento no ideal de las mezclas. Los coeficientes de fugacidad pueden calcularse mediante ecuaciones de estado (EOS).

Entre las ecuaciones de estado (EOS), la ecuación de Peng-Robinson y el modelo de Soave-Redlich-Kwong destacan por su capacidad predictiva y desempeño adecuado en sistemas conformados por mezclas binarias de hidrocarburos y compuestos no polares [Navarro et al.2020; Ramírez, 2022]. Sin embargo, estas ecuaciones presentan limitaciones significativas al intentar modelar sistemas con alta asimetría y formación de puentes de hidrógeno. Por consiguiente, para el modelado riguroso de mezclas fuertemente no ideales como los sistemas alcanol-alcano, resulta necesario emplear modelos de coeficientes de actividad.

Para el cálculo de dichos coeficientes, se puede utilizar el modelo termodinámico de Wilson, el cual posee una alta precisión para determinar el equilibrio líquido-vapor (ELV) en mezclas de alcoholes e hidrocarburos; para la construcción de los diagramas P-T-X-Y, se determinaron las curvas de burbuja y de rocío mediante la ley de Raoult modificada [Palacios et al.2024]. Adicionalmente, es posible emplear otros modelos como NRTL, el cual destaca por su flexibilidad y adecuación para la descripción de sistemas no ideales, polares y no polares, tales como las mezclas de hidrocarburos con alcoholes o agua [Blanco, 1997]. Otro modelo frecuentemente utilizado es UNIQUAC, aplicable a una amplia variedad de mezclas polares y no polares [Ramírez, 2022].

Por otra parte, se incluyó el método UNIFAC, el cual se utiliza para estimar el equilibrio en sistemas donde no se dispone de datos experimentales, derivando este modelo de la ecuación UNIQUAC [COCO Simulator, 2025]. En la presente investigación, se implementó un diseño termodinámico riguroso para la predicción del equilibrio líquido-vapor, priorizando el uso de modelos basados en coeficientes de actividad (Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC) debido a

su superioridad en sistemas de alta polaridad. La presente investigación plantea la hipótesis de que el acoplamiento de estos modelos de coeficientes de actividad con el supuesto de idealidad o ecuaciones de estado estándar para la fase vapor, es fenomenológicamente adecuado bajo las condiciones operativas evaluadas (presiones inferiores a 500 kPa). Por consiguiente, se busca demostrar que los entornos de simulación seleccionados pueden garantizar una representación exacta y robusta para ambas fases del sistema. Por consiguiente, los entornos de simulación seleccionados garantizan una representación fenomenológica exacta y robusta para ambas fases del sistema.

Si bien tradicionalmente se ha sugerido que el software libre puede presentar restricciones frente a herramientas comerciales en términos de robustez, este trabajo asume el reto de evaluar críticamente dicha premisa para el cálculo del equilibrio de fases. La principal limitación radica en la disponibilidad de datos experimentales de alta fiabilidad, los cuales son indispensables para validar si los simuladores de código abierto alcanzan un nivel de precisión de grado industrial. No obstante, esta investigación busca demostrar que es posible obtener resultados precisos y aplicables en la industria utilizando herramientas accesibles, fomentando así la investigación y desarrollo en este campo.

En el ámbito industrial de la separación de mezclas, resulta fundamental evaluar si un software de simulación con enfoque netamente predictivo (que no requiere parámetros de interacción binaria previos) puede alcanzar un nivel de precisión útil frente a simuladores alimentados con modelos correlativos rigurosos. Por ello, la presente investigación adopta un diseño metodológico dual: por un lado, se evalúa la capacidad de predicción base mediante el modelo de contribución de grupos (UNIFAC), y por otro, se contrasta contra el ajuste topológico de modelos correlativos específicos (Wilson, UNIQUAC y NRTL). Este contraste metodológico

tiene como finalidad evaluar de forma rigurosa la fidelidad fenomenológica y la viabilidad técnica del software libre en distintos escenarios de modelado termodinámico.

En resumen, este estudio busca contribuir al conocimiento sobre el equilibrio de fases en sistemas de hidrocarburos y al mismo tiempo incentivar el uso de software libre en la simulación de procesos termodinámicos. La correcta predicción del VLE en mezclas de alcoholes y alcanos no solo impacta en la eficiencia de los procesos industriales, también nos brinda oportunidades para la implementación de tecnologías más accesibles y sostenibles en el análisis y optimización de sistemas de separación y refinación.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Determinar el equilibrio de fases vapor-líquido (VLE) en sistemas binarios de alcoholes y alcanos utilizando software libre, aplicando modelos termodinámicos para analizar su comportamiento de fases.

### 1.2 Objetivos Específicos

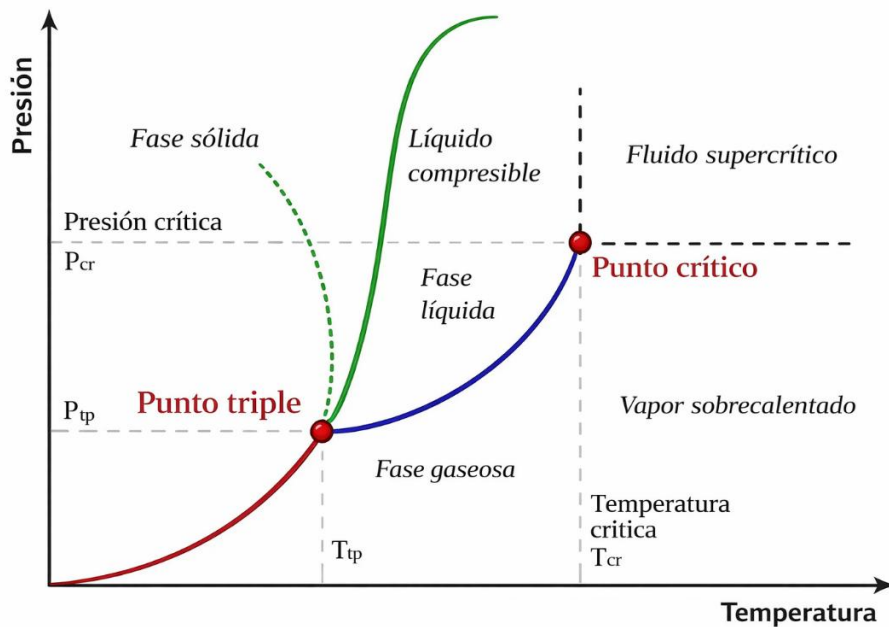
- Revisar la literatura sobre el equilibrio de fases vapor-líquido en mezclas binarias de alcoholes y alcanos, con énfasis en modelos termodinámicos y su aplicación en la industria.
- Identificar y seleccionar los modelos de equilibrio de fases más adecuados para describir el comportamiento de mezclas binarias de alcoholes y alcanos.
- Implementar y ejecutar simulaciones de equilibrio de fases vapor-líquido en sistemas binarios de alcoholes y alcanos utilizando software libre, ajustando parámetros termodinámicos y condiciones de operación.
- Comparar los resultados de las simulaciones con datos experimentales para evaluar la precisión y aplicabilidad de los modelos termodinámicos empleados.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Sustancias puras

En la Figura 1 podemos observar una gráfica de presión vs temperatura (P-T) para el caso de una sustancia pura, se logra identificar principalmente tres regiones que corresponden a las fases sólida, líquida y gaseosa, estas tres fases están delimitadas por curvas de equilibrio. La Curva de sublimación es la línea roja y esta separa la fase sólida de la fase gaseosa; La curva de fusión representada con la línea verde continua divide la fase sólida de la fase líquida y por último la curva de vaporización que está con el color azul, establece el límite entre la fase líquida de la fase gaseosa. [Cabarcas, 2025].

**Figura 1.** Grafica de Presión vs Temperatura.

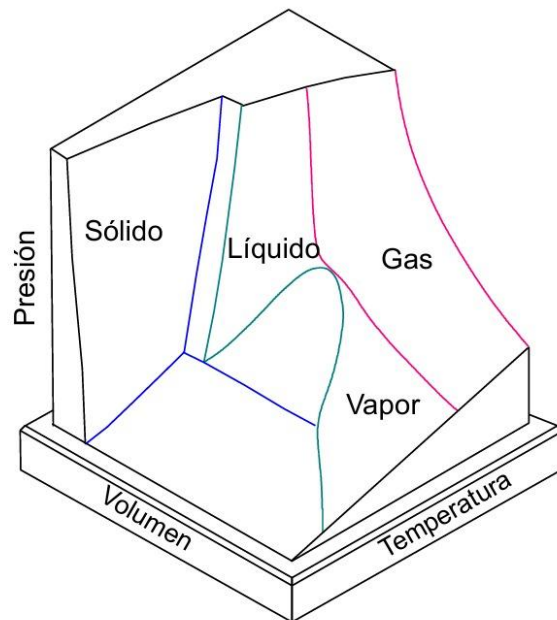


Nota. Modificado de Smith et al.2005

Existen dos puntos clave en la Figura 1: El punto triple está representado por el punto rojo, en esta zona coexisten las tres fases, el punto crítico es la máxima presión y temperatura donde puede haber ELV, definidas por la presión crítica ( $P_{cr}$ ) y temperatura crítica ( $T_{cr}$ ) [Cabarcas, 2025].

La Figura 2 muestra un diagrama presión-volumen (P-T-V) para un compuesto puro, donde se identifican regiones en las que dos fases coexisten en equilibrio: sólido/líquido, sólido/vapor y líquido/vapor. Las regiones son delimitadas por líneas que corresponde a las fases puras, y los volúmenes molares y temperaturas en zonas de equilibrio dependen de las proporciones relativas entre las fases. En este caso la línea azul se representa con el punto triple y se encuentra como una línea horizontal, aquí se logra apreciar como coexisten las fases a una misma presión y temperatura [Smit et al.2005].

**Figura 2.** Grafica P-T-V de una sustancia pura.



Nota. Modificado de Smith et al.2005

## 2.2 Equilibrio de Fases Líquido-Vapor (ELV)

Es el equilibrio en dónde las propiedades macroscópicas se mantienen constantes con el tiempo, pero a nivel microscópico existe un comportamiento dinámico, dónde existe un intercambio entre las moléculas que están presentes en las fases líquidas y vapor, las moléculas de la fase líquida pasarán a la fase vapor e igualmente las de vapor pasan a la fase líquida [Navarro et al., 2020]. El ELV es un fenómeno fundamental para la ingeniería química y la termodinámica ya que su estudio y correcta determinación es importante para realizar diseños y optimizar procesos de separación como la destilación, absorción y extracción. La operación de separación es importante para el procesamiento de químicos, se hace con el objetivo de purificar y recuperar productos. La estimación de los costos para obtener derivados por medio de esta operación, incluyendo equipos y consumo energético, está alrededor de hasta el 90% de los costos totales de una planta industrial. [Navarro et al., 2020; Xue et al.2024].

## 2.3 Diagramas de equilibrio para mezclas binarias

En una sustancia pura, a una presión determinada, el cambio de fase ocurre a una temperatura específica. Por ejemplo, al calentar agua a presión atmosférica, su temperatura aumenta hasta alcanzar los 100 °C. En ese punto inicia el proceso de vaporización y, durante toda la transición, la temperatura no experimenta cambios hasta que la fase líquida no se haya evaporado completamente. Esta temperatura constante corresponde al punto de ebullición de la sustancia bajo la presión considerada [De La Cabada Orta, 2022].

No obstante, el comportamiento cambia cuando el sistema está compuesto por más de una sustancia, ya que en este caso no existe una única temperatura de ebullición definida. Para una mezcla binaria, y según la regla de fases de Gibbs, cuando el número de componentes es igual a dos ( $N = 2$ ), es necesario especificar tres variables independientes para definir completamente el

estado intensivo del sistema. Estas variables corresponden, generalmente, a la presión, la temperatura y la composición, expresada en términos de fracción molar [Palacios et al.2024].

Por esta razón, en los sistemas binarios los diagramas ELV se construyen fijando una de las variables termodinámicas, ya sea la presión o la temperatura, y representando la otra en función de la composición molar en el eje horizontal. De esta manera se obtienen los diagramas P-x-y (a temperatura constante) o T-x-y (a presión constante), que permiten describir el comportamiento del sistema en equilibrio [Palacios et al.2024].

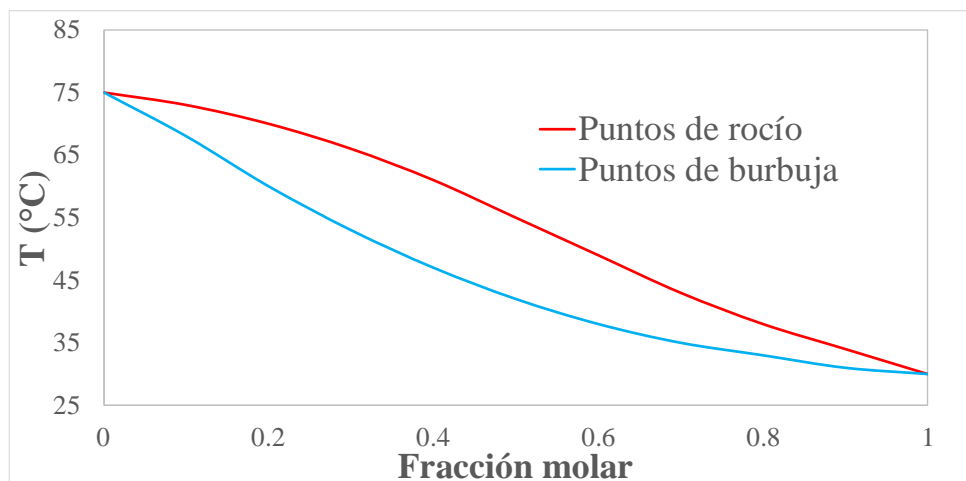
La Figura 3 ilustra cómo se comporta típicamente una mezcla binaria en ELV, mostrando cómo varían las condiciones de equilibrio en función de la composición del sistema. Se presentan los puntos de burbuja, esta es la línea azul que se presenta en la gráfica y es la temperatura a la cual comienza a formarse la primera burbuja de vapor o de gas, esto quiere decir que el líquido va a comenzar a evaporarse y solo pasa cuando se calienta una mezcla líquida. Los puntos de rocío están representados con la línea roja, esta es la temperatura en donde aparece la primera gota de líquido por lo cual el vapor comienza a condensarse. [Palacios et al.2024].

La gráfica también se divide en tres zonas que son importantes, en la parte de la región superior de los puntos de rocío toda la mezcla se encuentra en fase gaseosa o vapor sobrecalentado, la región inferior de los puntos de burbuja se dice que la mezcla está completamente en fase líquida o subenfriada y por último la región que está entre las dos curvas aquí coexisten la fase vapor y líquida la cual también es conocido como región bifásica [Palacios et al.2024].

También es importante observar el comportamiento de la temperatura con respecto a la fracción molar, cuando tenemos que la fracción molar (X) es igual a cero la temperatura es aproximadamente 75 °C esto corresponde al punto de ebullición del tetracloruro de carbono a 1 atm y cuando la temperatura es de 31°C corresponde al punto de ebullición del furano, entonces

el componente que tiene menor punto de ebullición es el más volátil en el caso del furano ebulle a una temperatura de 31,30 °C y el tetracloruro de carbono a 76,70 °C [De La Cabada Orta, 2022].

**Figura 3.** ELV del sistema furano–tetracloruro de carbono a 1 atm.



Nota. Modificado De La Cabada Orta, 2022.

### 2.3.1 Curva de rocío

Se representa en la Figura 3 como la línea roja superior. Si una mezcla se encuentra en estado gaseoso y luego se enfría a una presión constante, se llega a una temperatura en dónde aparece la primera gota de líquido, es decir, comienza la condensación de la fase gaseosa. Debido a que dicha temperatura depende de la composición de la mezcla, al variar la composición de uno de los componentes en el intervalo de 0 a 1 puede construirse la curva de rocío, la cual agrupa todas las temperaturas correspondientes al inicio de la condensación para cada composición del sistema. [De La Cabada Orta, 2022].

### 2.3.2 Fugacidad y Coeficientes de fugacidad ( $\phi$ )

La fugacidad ayuda a comprender el comportamiento de la presión en gases reales. Mientras que en gases ideales se emplean presiones parciales para analizar el equilibrio, en el caso de gases reales se recurre al concepto de fugacidad, ya que refleja de manera más precisa la

tendencia de una sustancia a cambiar de fase. La fugacidad posee las mismas unidades que la presión y depende directamente de ella [Muñoz et al.2020]. el concepto de fugacidad se deriva de la Ecuación ( 1 ), en dónde  $\varphi_i$ , representa la fugacidad para un fluido puro  $i$  [Smith et al.2005].

$$G_i = \Gamma_i(T)RT \ln \varphi_i \quad ( 1 )$$

Donde  $G_i$  corresponde a la energía libre de Gibbs,  $\Gamma_i$  se define como un parámetro constante de integración que depende de la temperatura,  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante universal de los gases.

En la Ecuación ( 2 ) nos muestra que cuando se tiene un gas ideal, la fugacidad coincide con la presión.

$$\varphi_i^{gi} = P \quad ( 2 )$$

La relación que hay entre la presión de gas ideal y la fugacidad, se expresa mediante el coeficiente de fugacidad, establecido en la Ecuación ( 3 ), representa símbolo  $\varphi_i$  en dónde es considerado como una propiedad adimensional

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P} \quad ( 3 )$$

El coeficiente de fugacidad representa la vinculación que hay con respecto la fugacidad de un componente y su presión en condiciones de gas ideal. Este coeficiente puede actuar para corregir el comportamiento ideal, y sus valores típicamente se encuentran en el rango de 0 a 1,

reflejando el grado de no idealidad del sistema [Muñoz et al.2020]. Está relacionado con la curva de puntos de rocío, el cual nos funciona para hallar la composición gaseosa  $y_i$  en la mezcla.

### 2.3.3 Curva de burbuja

Se representa en la Figura 3 como la línea azul inferior. Si se tiene una mezcla en fase líquida se calienta a presión constante, se llega a una temperatura en dónde aparece la primera burbuja de gas o de vapor, por lo tanto, inicia la vaporización del líquido. [De La Cabada Orta, 2022].

### 2.3.4 Coeficientes de actividad ( $\gamma$ )

El coeficiente de actividad es un parámetro que ayuda a medir las desviaciones del comportamiento ideal de una mezcla. Esta no idealidad se puede representar con una función en exceso que depende de la temperatura y concentración. Estos modelos son particularmente útiles para mezclas no ideales se basan en ecuaciones empíricas que correlacionan la actividad de cada componente en la mezcla [Muñoz et al.2020]. Está relacionado con la curva de puntos de burbuja, el cual nos funciona para hallar la composición líquida  $x_i$  en la mezcla.

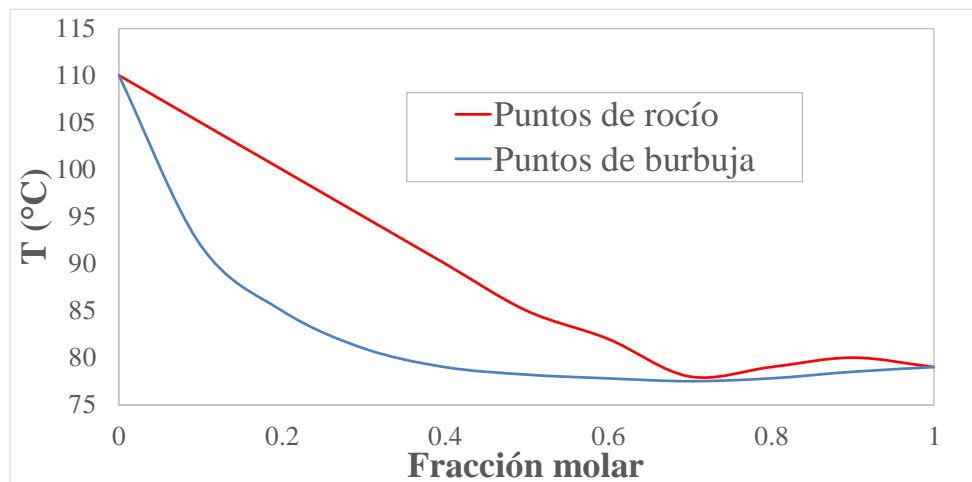
### 2.3.5 Azeótropos

Los azeótropos son mezclas de sustancias cuyas composiciones en las fases líquido-vapor son idénticas en condiciones de equilibrio, su comportamiento está directamente relacionado con las interacciones moleculares entre los componentes que las conforman. Cuando los compuestos presentan estructuras moleculares similares, como ocurre en muchas mezclas de hidrocarburos, las fuerzas intermoleculares son relativamente débiles, lo que favorece un comportamiento cercano al ideal. En tales casos, el sistema puede describirse adecuadamente mediante la ley de Raoult, y la volatilidad relativa se mantiene prácticamente constante [Palacios et al., 2024].

Sin embargo, cuando los componentes poseen estructuras químicas diferentes, pueden generarse interacciones intermoleculares de carácter atractivo o repulsivo, lo que conduce a desviaciones respecto al comportamiento ideal y se manifiesta como desviaciones de la linealidad en las relaciones termodinámicas que describen el equilibrio [Palacios et al., 2024]. Como consecuencia, no todas las mezclas exhiben el comportamiento típico mostrado en la Figura 3. En algunos sistemas, las curvas de burbuja y de rocío pueden llegar a interceptarse; cuando ambas coinciden en una composición específica para las fases líquido-vapor, estas se vuelven idénticas y la volatilidad relativa es igual a uno, esta condición caracteriza la formación de un azeótropo [De La Cabada Orta, 2022].

En particular, diversos sistemas alcohol–alcano pueden presentar formación de azeótropos, lo cual tiene un impacto significativo para el diseño y la operación de separación, especialmente en destilación. Por esta razón, resulta fundamental disponer de modelos termodinámicos precisos para predecir el VLE para este tipo de sistemas [Smit et al., 2005].

**Figura 4.** ELV Etanol-Tolueno a 1 atm.



Nota. Modificado de [De La Cabada Orta, 2022].

Los sistemas ELV pueden variar su comportamiento de acuerdo a la naturaleza polar y las fuerzas intermoleculares de los compuestos. En el caso de sistemas binarios conformados por un alcohol y un alcano presentan características termodinámicas particulares debido a la diferencia en polaridad entre ambos compuestos. Los alcoholes presentan interacciones intermoleculares significativas, principalmente debido a que tienen la tendencia de formar puentes de hidrógeno y los alcanos son mayoritariamente no polares. Las mezclas de alcoholes con hidrocarburos presentan grandes desviaciones de la idealidad, lo que dificulta su correlación [Góral et al.2002]. La Figura 4 representa una tendencia diferente al mostrado en la Figura 3. Se identifica un punto cercano en el eje  $X=0,7$  que la línea azul y la roja se juntan o se interceptan; a partir de esa composición, la separación de los componentes mediante destilación simple resulta inviable, debido a que la composición líquido-vapor tienden a coincidir [De La Cabada Orta, 2022].

#### **2.4 Modelo termodinámico**

El modelado termodinámico comprende el conjunto de relaciones matemáticas y procedimientos de cálculo que permiten describir y determinar el estado de un sistema físico. Generalmente, este enfoque se aplica al estudio de fluidos y, según la naturaleza del sistema, puede requerirse una mayor o menor cantidad de información para definir completamente sus condiciones termodinámicas. Estos modelos hacen posible estimar el comportamiento tanto de sustancias puras como de mezclas, bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, composición y otras propiedades como la entalpía [De La Cabada Orta, 2022].

El análisis de mezclas binarias resulta especialmente relevante en la aplicación de modelos termodinámicos, debido a que introduce un mayor nivel de complejidad en comparación con el estudio de sustancias puras. En estos sistemas, el comportamiento termodinámico está fuertemente

influenciado la interacción entre las sustancias, tal como ocurre en el caso de las mezclas que presentan formación de azeótropos [De La Cabada Orta, 2022].

#### 2.4.1 Criterios para la selección de modelos termodinámicos

El comportamiento termodinámico de una mezcla binaria va a depender de los componentes que la conforman, ya que las interacciones moleculares entre ellas varían según sus características fisicoquímicas. Por esta razón, es necesario seleccionar modelos termodinámicos que se ajusten adecuadamente al tipo específico de sistema en estudio. En el presente trabajo se consideran mezclas que incluyen componentes fuertemente auto asociadas junto con una sustancia no polar. Para este tipo de sistemas, los autores recomiendan el uso modelos como Wilson y NRTL [De La Cabada Orta, 2022]. No obstante, en la Tabla 1 se recopila información de diversos autores que teniendo en cuenta datos como la presión y temperatura también se puede hacer selección de modelos termodinámicos.

**Tabla 1.** Selección de modelos termodinámicos según a condiciones operacionales de  $P$  y  $T$ .

Método	Rango T/P	Mezcla	Aplicaciones	Entalpía/Entropía
<b>SRK</b>	$T < T_c$	Hidrocarburos	Petróleo y gas	SRK
	$P < P_c$	GNL	Procesos	
		H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	criogénicos	
<b>PR</b>	$T < o > T_c$	Hidrocarburos	Petróleo y gas	PR
	$P < o > P_c$	GNL	Procesos	
		H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	criogénicos	
<b>EOS</b>	$T < o > T_c$	Hidrocarburos	Petroquímica	EOS Modificada
<b>Modificada</b>	$P < o > P_c$	Polares	Orgánicos	PR, SRK

---

		Subcríticos	básicos	
		Supercríticos	Procesamiento	
			de gas	
<b>Wilson</b>	273,15 a	VLE no ideal	Orgánicos	Ideal + calor
	473,15 K		Petroquímicos	latente
	< 500 kPa			
<b>NRTL</b>	273,15 a	VLE, LLE no	Orgánicos	Ideal + calor
	473,15 K	ideal	Petroquímicos	latente
	< 500 kPa			
<b>UNIQUAC</b>	273,15 a	VLE, LLE no	Orgánicos	Ideal + calor
	473,15 K	ideal	Petroquímicos	latente
	< 500 kPa			
<b>UNIFAC</b>	273,15 a	VLE, LLE no	Orgánicos	Ideal + calor
	473,15 K	ideal	Petroquímicos	latente
	< 500 kPa			

---

Nota *Tomado y Modificado de De La Cabada Orta, 2022.*

La Tabla 1 nos demuestra que analizar condiciones de operación como la temperatura y la presión, permite ampliar el criterio de selección de los modelos termodinámicos a emplear. En este caso, pueden considerarse los modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC, se pueden aplicar si se va a trabajar en un rango aproximado de temperaturas entre 273,15 y 473,15 K, y para presiones inferiores a 500 kPa.

## 2.5 Regla de fases

Es una expresión algebraica que establece condiciones de restricción en sistemas dónde hay equilibrios sin tener reacciones químicas y está dado por la Ecuación ( 4 ):

$$F = C + P - 2 \quad ( 4 )$$

Dónde, F: Representa el número de grados de libertad, C: Es el número de componentes del sistema, P: Número de fases en el sistema. Si se tiene un sistema binario hay que tomar dos grados de libertad para estudiar las fases líquido y vapor. [Navarro et al.2020].

## 2.6 Modelado del Equilibrio de Fases

Cuando se tiene una temperatura y una presión similares, las fases a la misma temperatura y presión se encuentran en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie es la misma en todas las fases. Dentro del ELV, esta condición está dada por la Ecuación ( 5 ) [Smith et al.2005].

$$\varphi_i^v = \varphi_i^l \quad ( i = 1,2,\dots,N ) \quad ( 5 )$$

El modelado del ELV puede abordarse a partir de las siguientes formulaciones termodinámicas que continúan siendo ampliamente utilizadas en la actualidad y en la industria.

### 2.6.1 Ecuación de Antoine

Es una ecuación que usa constantes que son propias para cada sustancia por lo que tendrá la capacidad de predecir el comportamiento más real de la mezcla que se está evaluando. Se puede expresar con la Ecuación ( 6 ).

$$\text{Log}_{10}P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6)$$

Dónde: A, B y C se determinaron experimentalmente

Investigadores han realizado importantes contribuciones orientadas al cálculo y correlación de estos coeficientes para una amplia variedad de sustancias, con el objetivo de desarrollar modelos y correlaciones cada vez más precisos y confiables. Las ecuaciones estudiadas hasta la fecha constituyen la base de muchos de los modelos termodinámicos empleados actualmente para describir equilibrios de fases.

### 2.6.2 Ley de Raoult

El análisis termodinámico se vuelve más complejo cuando el sistema es multicomponente, para el caso en dónde se tiene un sistema binario el cuál fue seleccionado para realizar el estudio del trabajo presente, las fases tanto líquida y vapor pueden llegar a presentar valores de composición diferentes para cada sustancia. Para relacionar las composiciones en equilibrio de ambas fases, puede emplearse la ley de Raoult, la cual establece una relación directa entre la presión y la fracción molar de cada componente [De La Cabada Orta, 2022].

Permite describir cómo se comportan las mezclas ideales, donde la presión parcial de vapor de una sustancia en solución es directamente proporcional a la fracción molar de la fase que se encuentra en estado líquido. Matemáticamente, esta relación se expresa con la Ecuación ( 7 ):

$$Y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (7)$$

En dónde:  $Y_i$ : Fracción molar de la sustancia  $i$  que está en fase gaseosa,  $P$ : Presión total del sistema,  $x_i$ : Fracción molar de la sustancia  $i$  en fase líquida y  $P_i^{sat}$ : Presión de saturación de la sustancia  $i$ .

Esta ecuación asume que la fase vapor presenta un comportamiento ideal, es decir, que la fracción molar de cada sustancia puede depender exclusivamente de sus propias propiedades y no se ve influenciada por la presencia del otro componente. Un ejemplo de comportamiento cercano al ideal se puede apreciar en la Figura 3, en este caso, ambos compuestos poseen estructuras químicas similares, lo que da lugar a interacciones intermoleculares relativamente débiles y favorece un comportamiento próximo al ideal [De La Cabada Orta, 2022].

### 2.6.3 Ley de Raoult Modificada

Comprender adecuadamente la ley de Raoult modificada, es indispensable conocer acerca de la propiedad molar parcial. Esta magnitud expresa la contribución individual de cada componente a una propiedad extensiva del sistema, teniendo en cuenta las interacciones entre las sustancias existentes en la mezcla. Desde el punto de vista matemático, la propiedad molar se define mediante una expresión diferencial que cuantifica dicha contribución en función de la composición [De La Cabada Orta, 2022]. Se puede expresar con la Ecuación ( 8 ).

$$\dot{M}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad ( 8 )$$

Dónde:  $\dot{M}$ : Representa la propiedad molar parcial y  $M$ : Corresponde a la propiedad termodinámica considerada como por ejemplo el volumen.

El concepto anteriormente visto, nos permite lograr hallar un comportamiento más cercano a la realidad de los sistemas integrando propiedades parciales en las ecuaciones de estado. En este

sentido, resulta necesario corregir la ecuación de Raoult, entonces se introducen dos factores de corrección: Por un lado, el coeficiente de fugacidad; en el contexto del equilibrio de fases, esta propiedad corresponde a la presión. De esta manera, la presión real puede expresarse como el producto de la presión ideal y un coeficiente que corrige las desviaciones del comportamiento ideal de la fase gaseosa. Por otro lado, el coeficiente de actividad cumple una función análoga en el estado líquido. A diferencia del coeficiente de fugacidad, este no corrige presión, sino la concentración efectiva del componente en la mezcla, permitiendo ajustar el modelo para describir con mayor precisión las interacciones intermoleculares presentes en sistemas no ideales y como resultado se obtiene la Ecuación ( 9 ) [De La Cabada Orta, 2022].

$$Y_i P \varphi_i = \varphi_i P_i^{sat} \gamma_i \quad ( 9 )$$

Dónde:  $\varphi_i$ : Denota el Coeficiente de fugacidad del componente i y  $\gamma_i$ : Corresponde al coeficiente de actividad del componente i.

#### 2.6.4 Modelo de Wilson

Este modelo no permite describir equilibrio líquido–líquido (ELL); sin embargo, presenta una buena precisión en la representación de la fase líquida al correlacionar ELV en una amplia variedad de mezclas. Resulta especialmente adecuado para sistemas polares y no polares, como las mezclas de alcoholes, cetonas y ésteres con hidrocarburos, etanol–hexano y acetona–cloroformo [DWSIM, 2025].

Asimismo, el modelo de Wilson se emplea ampliamente en mezclas homogéneas que presentan desviaciones positivas significativas respecto al comportamiento ideal, como ocurre en los sistemas alcohol–alcano, por lo tanto, es útil para el análisis termodinámico de este tipo de

sistemas. [Blanco, 1997]. Las siguientes ecuaciones se pueden expresar para los coeficientes de actividad. Para poder hallar los coeficientes de actividad para una mezcla binaria se debe obtener las expresiones para  $\ln\gamma_1$  y  $\ln\gamma_2$  con las Ecuaciones ( 10 ) y ( 11 ). Se puede utilizar la ecuación de Gibbs/Duhem para coeficientes de actividad, a presión y temperatura constantes [Palacios et al.2024].

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Delta_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12}x_2} - \frac{\Delta_{21}}{x_2 + \Delta_{12}x_1} \right) \quad ( 10 )$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Delta_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Delta_{12}}{x_1 + \Delta_{12}x_2} - \frac{\Delta_{21}}{x_2 + \Delta_{21}x_1} \right) \quad ( 11 )$$

Dónde:

$$\Delta_{12} = \frac{V_2^L}{V_1^L} e^{\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right)} \quad ( 12 )$$

$$\Delta_{21} = \frac{V_1^L}{V_2^L} e^{\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right)} \quad ( 13 )$$

RT: Es el producto de la constante de los gases y temperatura,  $\Delta_{ij} - \Delta_{ji}$ : Son coeficientes o parámetros ajustables de interacción Binaria,  $V_i^L - V_j^L$ : Volúmenes molares de las sustancias puras y  $A_{ij} - A_{ji}$ : Energía de interacción entre dos moléculas distintas, estos valores son parámetros de Wilson que se pueden encontrar en referencias bibliográficas [Palacios et al.2024].

### 2.6.6 Modelo NTRL (*Non-Random Two-Liquid*)

NTRL Es adecuado para el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes en mezclas líquidas no ideales. Entre sus principales características se destacan su flexibilidad y

resulta especialmente adecuado para la descripción de sistemas no ideales, como mezclas que contienen alcoholes, cetonas, ésteres y agua, así como sistemas polares y no polares, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos con alcoholes o agua. Las energías de Gibbs asociadas en la interacción entre moléculas se conocen como  $g_{ij}$  y es similar los  $\Delta_{ij}$  de Wilson [Blanco, 1997]. Se puede expresar con la Ecuación ( 14 ).

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad ( 14 )$$

Donde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad ( 15 )$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad ( 16 )$$

RT: Es el producto de la constante de los gases y temperatura, el parámetro  $g_{ij} - g_{ji}$ : Energía de interacción entre los componentes  $i - j$ ,  $\alpha_{ij} - \alpha_{ji}$  está relacionado con el grado de no aleatoriedad en la distribución molecular de la mezcla; cuando este parámetro es cero, se asume que la mezcla presenta una distribución totalmente aleatoria [Ramírez,2022].

A partir de las ecuaciones ( 17 ) y ( 18 ) se definen los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad ( 17 )$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad ( 18 )$$

### 2.6.7 Modelo *UNI*versal *QU*asiChemical (UNIQUAC)

Este modelo resulta aplicable para una amplia diversidad de mezclas líquidas de no electrolíticas, al igual para componentes polares no polares, así como los alcoholes y alcanos. UNIQUAC integra ventajas de Wilson y NRTL, por Abrams y Prausnitz [Ramírez, 2022; Blanco, 1997].

La Ecuación ( 19 ) se compone de dos contribuciones principales: una parte combinatorial (comb), que representa el efecto entrópico asociado al tamaño y la forma molecular, y una parte residual (resid) esta representa una interacción energética debida a las interacciones intermoleculares [Blanco, 1997].

De esta manera, la función de Gibbs en exceso se expresa como:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Residual} \quad ( 19 )$$

En el caso de un sistema binario se pueden usar las siguientes Ecuaciones ( 20 ) y ( 21 )

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Combinatorial} = x_1 \ln \frac{\varphi_1^*}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2^*}{x_2} + \frac{z}{2} (x_1 q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1^*} + x_2 q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2^*}) \quad ( 20 )$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{Residual} = -x_1 q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - x_2 q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad ( 21 )$$

En dónde z: Es el índice de coordinación y se fija con el valor de 10,  $\theta$  y  $\theta'$ : Representan fracciones de área,  $\varphi^*$ : Corresponde a las fracciones de segmento, los parámetros r, q y  $q'$  son constantes asociadas a la estructura molecular del componente en estado puro y por últimos los dos parámetros ajustables  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  [Ramírez,2022].

### 2.6.8 Modelo UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficient* (UNIFAC)

Método que se usa para estimar el equilibrio en sistemas donde no se dispone de datos experimentales. Este modelo deriva de la ecuación UNIQUAC y se caracteriza por ser totalmente predictivo, ya que no requiere parámetros de interacción obtenidos experimentalmente. En su lugar, dichos parámetros se calculan teniendo como base aportes de los grupos funcionales que conforman las moléculas de la mezcla. La versión UNIFAC-VL está orientada al estudio del equilibrio vapor-líquido, mientras que UNIFAC-LL se utiliza para el análisis del equilibrio líquido-líquido [COCO Simulator, 2025]. En la Ecuación ( 22 ) se muestra el modelo UNIFAC sin modificaciones, este se compone de:  $g^{Combinatorial}$ : Tiene parámetros para sustancias puras y  $g^{Residual}$ : Está conformado por dos parámetros binarios

$$g = g^{Combinatorial} + g^{Residual} \quad ( 22 )$$

Para un sistema multicomponente se representa con las Ecuaciones ( 23 ) y ( 24 ):

$$g^{Combinatorial} = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + 5 \sum_i q_i x_i \ln \left( \frac{\theta_i}{x_i} \right) \quad ( 23 )$$

$$g^{Residual} = - \sum_i q_i x_i + \ln \left( \sum_i \theta_i \tau_{ji} \right) \quad ( 24 )$$

En dónde:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad ( 25 )$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad ( 26 )$$

Dónde  $i$  identifica el componente,  $j$  es un índice,  $r_i$  es volumen molecular relativo,  $q_i$  es un área superficial molecular relativa y son parámetros para cada sustancia. Cuando la temperatura influye sobre  $g$  hay que usar parámetros de interacción binaria que se muestra en la Ecuación ( 27 ).

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad ( 27 )$$

Para el presente trabajo se utilizó UNIFAC-VL y UNIFAC NIST, este modelo fue desarrollado por Kang, Diky y Frenkel, contiene parámetros modificados de UNIFAC para 89 grupos principales y 984 interacciones grupo-grupo. Por lo tanto, si no se cuenta con parámetros de interacción para el sistema y se requiere realizar equilibrios vapor-líquido (VLE) es recomendable usar esta variable. [DWSIM Simulator, 2025; COCO Simulator,2025].

## 2.7 Sistemas Binarios Alcanol-Alcano

En termodinámica, los sistemas se clasifican en tres tipos: ideales, semi-ideales y no ideales. Los sistemas no ideales presentan un comportamiento que se desvía significativamente de los modelos simples, por lo que su descripción requiere tener en cuenta la interacción entre moléculas y aplicar modelos termodinámicos para la predicción de propiedades de equilibrio de fases, incluyendo la presión de burbuja, presión de rocío, temperatura de burbuja y temperatura de rocío. Estas desviaciones se deben, en gran parte, a factores como la estructura química de algunas sustancias fuertemente polares, el tamaño y la geometría molecular, así como la capacidad de ionizarse o asociarse entre moléculas [Navarro et al.2020]. Los sistemas binarios conformados por un alcohol y un alcano presentan características termodinámicas particulares debido a la diferencia en polaridad entre ambos compuestos. Los alcoholes presentan interacciones intermoleculares

significativas, principalmente porque tiene la capacidad de formar puentes de hidrógeno, mientras que los alcanos son mayoritariamente no polares. Las mezclas de alcoholes con hidrocarburos presentan grandes desviaciones de la idealidad, lo que dificulta su correlación [Góral et al.2002]. En muchos casos, los sistemas alcohol-alcano pueden presentar formación de azeótropos, lo que tiene un impacto significativo en el diseño de procesos de separación. Por esta razón, es fundamental contar con modelos precisos para la predicción del ELV estos sistemas [Smit et al.2005].

### 3. Metodología

En esta sección se describirá los elementos que serán empleados para alcanzar los objetivos planteados. Se llevarán a cabo simulaciones con el propósito de obtener datos teóricos, los cuales serán posteriormente comparados con datos experimentales correspondientes a las mezclas seleccionadas para el estudio. Esta comparación permitirá evaluar la confiabilidad y capacidad predictiva de los modelos implementados en los softwares seleccionados: DWSIM y COCO.

#### 3.1 Elección de mezclas Alcanol-Alcano

Teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo, se realizó una revisión bibliográfica en el que se buscaron artículos o trabajos en dónde se han utilizado este tipo de mezclas para realizar ELV, para este caso se encontró un artículo en dónde cumple con los siguientes puntos:

- ✓ Temperaturas comprendidas entre 273,15 y 473,15 K, con presiones inferiores a 500 kPa.
- ✓ Sistemas constituidos por mezclas binarias del tipo alcanol–alcano.
- ✓ Disponibilidad de un número suficiente de resultados experimentales de ELV bajo distintas condiciones operativas.

Cumpliendo los puntos anteriores, se va a utilizar el siguiente artículo: *Recommended Vapor–Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol–n-Alkane Systems, Góral et al.2002.* El artículo consiste en una evaluación crítica y recomendación de resultados experimentales de ELV para sistemas binarios que están conformados por alcanoles-alcanos.

**Tabla 2.** Mezclas binarias Alcanol–Alcano seleccionadas para simular y comparar con los datos experimentales.

Alcanoles	Alcanos
Metanol	Hexano
Etanol	Hexano
Etanol	Heptano
Propanol	Octano
Propanol	Nonano
Butanol	Hexano
Butanol	Octano
Pentanol	Hexano
Pentanol	Heptano
Pentanol	Decano

A continuación, Se realizará una descripción de la importancia de algunos alcanoles y alcanos en la industria:

### 3.1.1 Alcanoles

Alcoholes de baja masa molar, como por ejemplo el etanol, pueden obtenerse a partir de gas de síntesis (syngas), el cual se produce mediante la gasificación de carbón o gas natural. Durante la conversión directa de syngas a etanol pueden formarse simultáneamente hidrocarburos  $C_2+$ , entre ellos el n-hexano. De forma similar, en el proceso de síntesis Fischer–Tropsch se generan tanto compuestos oxigenados, como el etanol, como diversos hidrocarburos, incluyendo

el n-hexano. Debido a que ambos compuestos tienen un amplio uso como solventes industriales, resulta fundamental desarrollar métodos eficientes de separación que permitan obtener productos de alta pureza [Hartanto et al.2025].

El etanol también puede estar presente en la producción de biocombustibles. Cuando se obtiene a partir de biomasa, es uno de los principales componentes utilizados en mezclas con gasolina, mientras que hidrocarburos como el n-heptano forman parte de las fracciones típicas de los combustibles derivados del petróleo. El estudio del comportamiento termodinámico de estas mezclas es importante para optimizar la formulación de combustibles y comprender sus propiedades de evaporación y combustión [Tsuji et al., 2022].

Por otra parte, el metanol y otros alcoholes han adquirido relevancia como combustibles alternativos en la industria energética. Sin embargo, la síntesis convencional de metanol presenta limitaciones relacionadas con la transferencia de calor y masa, además del equilibrio químico del proceso [Zhu et al,2019].

El propanol, junto con el pentanol, son alcoholes que no forman parte de manera natural del petróleo, pero se obtienen en la industria petroquímica. Ambos se utilizan como solventes e intermediarios químicos, aunque difieren en sus propiedades físicas: el propanol tiende a ser más volátil y se emplea específicamente en formulaciones químicas y combustibles, mientras que el pentanol, con un mayor punto de ebullición, se utiliza en pinturas, recubrimientos y aplicaciones más específicas. Esta diferencia refleja cómo los alcoholes derivados complementan a los hidrocarburos naturales del crudo en la industria energética y química [Speight, 2014; Gary, Handwerk, Kaiser & de Klerk, 2019].

El butanol se produce principalmente mediante procesos petroquímicos. En la actualidad, la investigación se centra en desarrollar métodos biológicos más sostenibles para su obtención,

como lo muestran los estudios de producción con *Clostridium* modificados genéticamente [Zhang, Yu, Lin, Yan, & Yang, 2017]. Aunque el origen de producción cambie, las propiedades termodinámicas del butanol siguen siendo relevantes en el estudio del ELV, tal como se ha analizado en sistemas multicomponentes que incluyen este alcohol [Moreno Cascante & Cubillos Lobo, 2019]. Entre sus usos más comunes se destacan su aplicación como solvente y en recubrimientos. Además, al ser un alcohol con cuatro carbonos, el butanol presenta interacciones polares que afectan su equilibrio con alcanos no polares, lo que lo convierte en un compuesto clave para el análisis de mezclas en la industria energética y petroquímica.

### **3.1.2 Alcanos**

El hexano es un hidrocarburo obtenido principalmente de procesos en el que se debe fraccionar el petróleo y del procesar el gas natural. Este compuesto es ampliamente utilizado como solvente orgánico en síntesis química y en diversos procesos de extracción, como la limpieza en la industria electrónica, la extracción en el sector farmacéutico y la obtención de aceites vegetales. En este contexto, el hexano ha sido incorporado como solvente en procesos de síntesis de metanol bajo condiciones supercríticas, con el propósito de optimizar la eficiencia del sistema y maximizar su rendimiento [Zhu et al,2019].

El decano es un hidrocarburo parafínico y un alcano lineal presente en las fracciones del petróleo. De manera similar, otros alcanos como el hexano, heptano, octano y nonano. En los hidrocarburos parafínicos, estos constituyen de manera representativa dichas fracciones, y su abundancia depende de las condiciones de maduración. En este contexto, el decano se considera un compuesto representativo de las fracciones parafínicas, utilizado como referencia en combustibles y solventes [Speight, 2014].

*Tabla 3. Propiedades físicas de compuestos seleccionados*

<b>Compuesto</b>	<b>Formula química</b>	<b>Temperatura aproximada de ebullición (K)</b>	<b>Temperatura mínima de operación</b>	<b>Temperatura máxima de operación</b>
<b>Metanol</b>	CH <sub>3</sub> OH	337.65	258	356
<b>Etanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	351.15	270	370
<b>Propanol</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	370.15	287	389
<b>Butanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	391.15	305	411
<b>Pentanol</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	411.15	318	433
<b>Hexano</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	341.85	248	365
<b>Heptano</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	371.55	271	397
<b>Octano</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	398.75	292	425
<b>Nonano</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	423.95	344	426
<b>Decano</b>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	447.25	331	476

Nota Tomado y modificado de Theyab, 2017; Góral et al.2002.

La información que se presenta en la Tabla 3 puede resultar de interés para lograr entender el comportamiento de estos componentes cuando están en equilibrio. En el caso de los alcoholes presentan la presencia del grupo hidroxilo -OH el cuál forma puentes de hidrógeno entre sus moléculas, dando resultado a interacciones intermoleculares fuertes. Como consecuencia, este tipo de componentes van a presentar temperaturas ebullición mayores a diferencia de los alcanos, estos no forman puentes de hidrógeno, ya que son moléculas no polares que presentan fuerzas intermoleculares débiles, por lo tanto, van a tener temperaturas de ebullición bajas. [Góral et

al.2002]. En este caso los componentes que se tienen, los alcoholes van a ser más volátiles que los alcanos, pero también se tienen rangos de temperatura mínima y máxima en los que se pueden evaluar.

También es importante tener en cuenta una consideración de la clasificación de los componentes que están presentes en la mezcla. De acuerdo con esta clasificación, los alcoholes pertenecen a la clase II, este grupo incluye átomos de hidrógeno activos y átomos dadores como O, N o F. Por otro lado, los alcanos se clasifican del tipo V, estos no poseen átomos de hidrógeno activos ni átomos dadores. Debido a la diferencia que hay en las interacciones intermoleculares, cuando se realiza una mezcla Alcool-Alcano se puede producir desviaciones positivas respecto a la ley de Raoult. La fuerza de interacción entre una molécula con un comportamiento de atracción fuerte y una con fuerza de interacción débil da resultado de que los enlaces de hidrógeno se rompan y una posibilidad de formar azeótropos los que dificulta su separación [De La Cabada Orta, 2022].

A continuación, se mostrarán los softwares disponibles que se tienen para realizar la investigación son los siguientes: COCO (CAPE-OPEN to CAPE-OPEN) y DWSIM. A continuación, se dará una descripción acerca de los simuladores a utilizar.

### **3.2 Simulador DWSIM**

DWSIM es un simulador de procesos químicos libre y de código abierto, al igual que COCO, especialmente orientado a estudiantes, docentes e ingenieros. Se trata de un software muy completo que, además, cumple con el estándar CAPE-OPEN, es decir, un estándar internacional abierto y verificable que favorece la interoperabilidad y aumenta la confianza en los resultados. Entre sus capacidades se incluyen múltiples paquetes termodinámicos, simulación en estado estacionario y dinámica, y un solucionador modular en paralelo que potencia el desempeño en

cálculos adicionalmente, es multiplataforma (Windows Linux, macOS, Android e iOS), lo cual incrementa su accesibilidad [DWSIM Simulator, 2025].

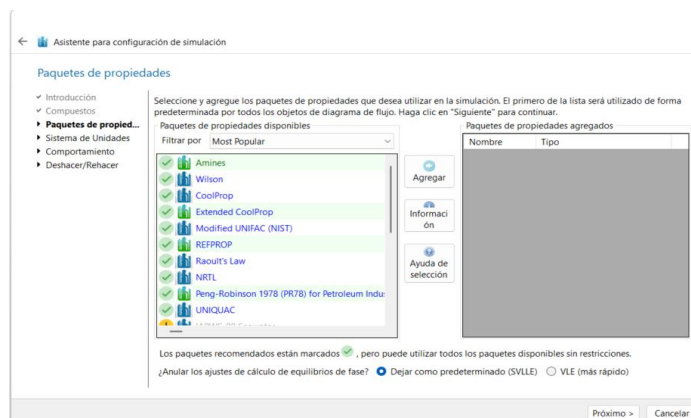
Asimismo, DWSIM está incorporado en el proyecto FOSSEE del IIT Bombay, iniciativa que promueve software libre en educación superior. Allí se confirma su uso mediante proyectos académicos publicados por universidades como Vellore Institute of Technology (VIT), Marwadi University y diversos National Institutes of Technology (NITs) de la India, lo que valida públicamente su empleo real en cursos y actividades formativas [DWSIM Simulator, 2025].

El simulador tiene disponible una amplia biblioteca de compuestos y una gran diversidad de modelos termodinámicos que se pueden utilizar. Tiene la capacidad de recomendar cuáles modelos se pueden llegar a ajustar a nuestras sustancias seleccionadas para realizar las simulaciones y también señala cuáles modelos no son recomendados.

En la Figura 5 se observa que para las sustancias seleccionadas (propanol–octano), el software recomienda el uso de algunos modelos termodinámicos identificados con un símbolo de verificación verde, entre ellos se encuentran Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC (NIST), entre otros.

En total, el simulador ofrece la posibilidad de emplear diez paquetes termodinámicos. Sin embargo, algunos de ellos, como Amines, Extended CoolProp, REFPROP y Peng-Robinson 1978, solo están disponibles en la versión DWSIM Pro, la cual requiere una licencia de pago. Por esta razón, dichos paquetes no se utilizarán en el presente trabajo, con el fin de mantener el objetivo de emplear software libre para el desarrollo de la investigación. No obstante, el simulador aún proporciona una variedad suficiente de modelos termodinámicos que permiten realizar el análisis del sistema propuesto de manera adecuada.

**Figura 5.** Paquete de propiedades recomendados por DWSIM.



**Figura 6.** Paquete de propiedades no recomendados por DWSIM.



En la Figura 6 se puede observar cuáles paquetes de propiedades no son recomendados para realizar las simulaciones del sistema. El software identifica estos paquetes debido a que no son los más adecuados para describir el comportamiento termodinámico de la mezcla seleccionada.

Es importante tener en cuenta que el caso mostrado en las Figura 5 y Figura 6, correspondiente a la mezcla propanol–octano, donde se debe seleccionar el paquete termodinámico para continuar con el siguiente paso de la simulación, también se presenta para las demás mezclas consideradas en el presente trabajo. En total, este procedimiento se repite para las diez mezclas seleccionadas para el desarrollo del estudio. Para llevar a cabo el contraste metodológico

propuesto, los modelos correlativos principales seleccionados en este entorno fueron Wilson, NRTL y UNIQUAC. Adicionalmente, y de manera excepcional para aquellas mezclas que carecían de parámetros de interacción binaria disponibles, se incorporó el modelo predictivo modificado UNIFAC (NIST), cuya justificación termodinámica se presenta más adelante en la sección 3.5.

### 3.3 Simulador COCO

El simulador COCO es una herramienta confiable, ya que desde sus inicios fue construido con base en los estándares CAPE-OPEN, un estándar internacional que define reglas e interfaces para que diferentes programas de simulación de procesos químicos se comuniquen de manera interoperable. Esto permite interoperabilidad real entre simuladores y paquetes externos, facilita el uso de modelos termodinámicos y aumenta la flexibilidad y precisión de las simulaciones [COCO Simulator,2025].

Desde una perspectiva experimental y aplicada, el trabajo desarrollado en la Universidad Federal do Tocantins constituye una referencia sólida, al demostrar el ajuste del equilibrio líquido-vapor ELV mediante modelos termodinámicos comparados con datos experimentales reales del sistema etanol-agua. En sus conclusiones, el documento evidencia que dichos modelos permiten reproducir con precisión el comportamiento azeotrópico y obtener parámetros confiables, lo que respalda la credibilidad del enfoque de simulación para el análisis de mezclas no ideales [Schubert, 2021].

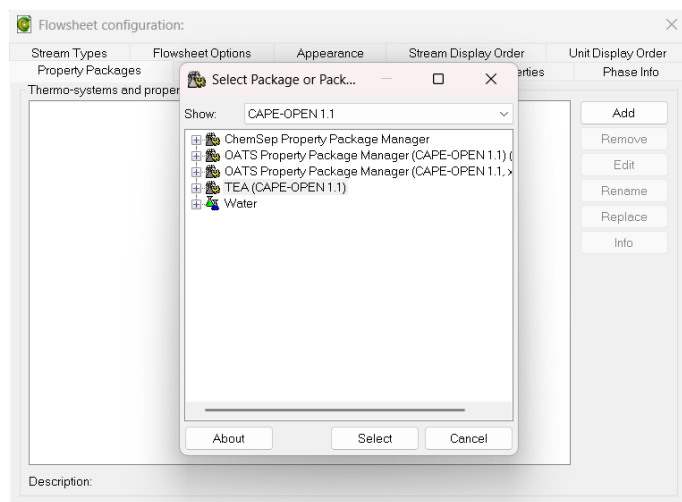
El entorno COCO está conformado por los siguientes componentes: COFE (*CAPE-OPEN Flowsheet Environment*), TEA (*COCO's Thermodynamic Environment*), COUSCOUS (*CAPE-OPEN Unit Operations*) y CORN (*CAPE-OPEN Reaction Kinetics*). Para el desarrollo del presente

trabajo, se emplean principalmente los módulos COFE y TEA, debido a su relevancia para realizar gráficas y realizar un análisis termodinámico del sistema [COCO Simulator, 2025].

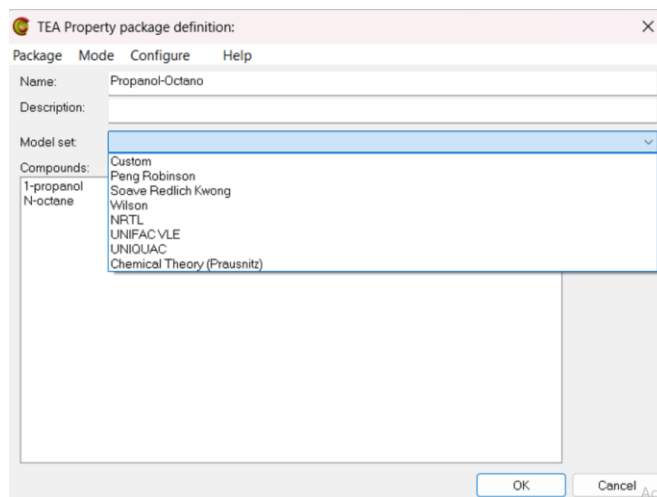
COFE constituye una interfaz gráfica intuitiva para la creación y simulación de diagramas de flujo de procesos químicos. Este módulo utiliza un método de solución secuencial con corrientes de corte automáticas, permite la visualización de propiedades termodinámicas, la conversión de unidades y la generación de gráficos. Adicionalmente, los diagramas desarrollados en COFE pueden ser utilizados como operaciones unitarias dentro del mismo entorno o en otros simuladores compatibles con el estándar *CAPE-OPEN* [COCO Simulator, 2025].

Por su parte, el paquete termodinámico TEA, correspondiente al entorno termodinámico de COCO, se basa en la biblioteca de ChemSep e integra una base de datos con más de 550 sustancias químicas de uso común. Este módulo ofrece más de 100 métodos para el cálculo de propiedades termodinámicas, incluyendo derivadas analíticas y numéricas, lo que contribuye a mejorar la precisión y confiabilidad de las simulaciones [COCO Simulator, 2025].

**Figura 7.** Paquete termodinámico TEA (COCO).



En la Figura 7 se hace la selección del paquete termodinámico TEA.

**Figura 8.** Selección del modelo termodinámico TEA (COCO).

En la Figura 8 se presenta una comparación entre ambos simuladores. En el caso de COCO, el software no proporciona recomendaciones sobre el modelo termodinámico más adecuado para el tipo de mezcla seleccionada. El modelo que se utilizó para realizar todas las simulaciones fue el UNIFAC VLE.

A continuación, en la Tabla 4 se presenta una comparación entre simuladores, en la que se resume la información más relevante a considerar para su uso en trabajos de simulación.

**Tabla 4.** Tabla comparativa entre simuladores

<b>Criterio</b>	<b>DWSIM</b>	<b>COCO</b>
<b>Tipo de simulador</b>	Simulador de procesos químico completo	Entorno de simulación modular basado en CAPE-OPEN
<b>Licencia</b>	Dispone de una versión gratuita y otra de pago.	Cuenta solo con la versión gratuita

---

<b>Plataforma</b>	Multiplataforma (Windows, Linux, macOS, móvil)	Principalmente Windows
<b>Modelos termodinámicos</b>	Cuenta con una amplia variedad de modelos termodinámicos para realizar cálculos de equilibrio líquido-vapor (ELV), varios de los cuales están disponibles en la versión gratuita, mientras que otros más avanzados se habilitan mediante la licencia de pago.	Está basado en TEA (ChemSep) y cuenta con más de 100 métodos termodinámicos; sin embargo, para el caso específico de este trabajo, se recomendaron únicamente siete modelos para su utilización.
<b>Facilidad de uso</b>	Interfaz moderna e intuitiva	Interfaz más técnica y menos amigable
<b>Ventajas principales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuenta con una base de datos más actualizada en comparación con COCO, lo que permite obtener resultados más precisos. Un ejemplo es el modelo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es CAPE-OPEN, lo que facilita su integración con otros simuladores. Ofrece una interfaz intuitiva (COFE) con solución secuencial eficiente, un amplio paquete</li> </ul>

---

---

<p>termodinámico</p> <p>UNIFAC (NIST), el cual dispone de una amplia biblioteca de parámetros de interacción binaria, mejorando la confiabilidad de las simulaciones.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuenta con un manual de usuario completo y de fácil comprensión, que explica tanto los modelos termodinámicos como el funcionamiento del software.</li> <li>• Permite comparar varios modelos termodinámicos en una misma simulación para identificar el que</li> </ul>	<p>termodinámico (+100 métodos en TEA), diversas operaciones unitarias (COUSCOUS) y capacidad para modelar reacciones (CORN), brindando flexibilidad y versatilidad en la simulación de procesos.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A diferencia de DWSIM, este simulador no presenta inconsistencias en las unidades al retomar un proyecto, lo que garantiza mayor estabilidad y continuidad en las simulaciones.</li> </ul>
--	---

---

---

mejor se ajusta a los datos experimentales. Además, facilita la incorporación de dichos datos, lo que simplifica la selección del modelo más adecuado.

**Desventajas principales**

- Algunas funciones esenciales solo están disponibles mediante la licencia de pago, como el acceso a modelos termodinámicos adicionales y la exportación más eficiente de datos de simulación.
  - Al retomar un proyecto pueden presentarse
  - Cuenta con un manual de usuario completo; sin embargo, su organización es menos clara que la de DWSIM, lo que puede dificultar su comprensión, aunque aborda tanto los modelos termodinámicos como el funcionamiento del software.
-

- 
- inconsistencias en las unidades que afectan la simulación, por lo que se recomienda mantener el software abierto para evitar estos inconvenientes.
- Para poder obtener los datos de simulación es un poco más laborioso a diferencia de DWSIM.
  - Cuenta con una biblioteca de parámetros de interacción binaria un poco menos actualizada, por lo que no se obtienen datos un poco más precisos a diferencia de DWSIM.
  - No permite seleccionar más de un modelo termodinámico por simulación, pero si permite la digitación de datos
-

---

experimentales para  
poder comparar.

---

Nota. Tomado y modificado de DWSIM Simulator, 2025 y COCO Simulator, 2025.

### 3.4 Algoritmos de cálculo

En esta sección se abordarán los cálculos que realizan los softwares para hallar las curvas de rocío y burbuja.

#### 3.4.1 Curvas de rocío y curvas de burbuja

Para el presente trabajo se deben de realizar gráficas ELV, por lo que se tuvo que realizar cálculos de cuatro propiedades fundamentales para realizar las curvas de rocío y de burbuja para presión y temperatura.

*Tabla 5. Resumen de cálculos para hallar curvas de rocío y curvas de burbuja.*

<b>Tipo de cálculo</b>	<b>Variables Independientes</b>	<b>Variables a determinar</b>	<b>Resumen</b>
<b>Presión en el punto de burbuja</b>	Temperatura del sistema; $x_i$	Presión en el punto de burbuja; $y_i$	Calcular $\{y_i\}$ y P, dadas $\{x_i\}$ y T
<b>Temperatura en el punto de burbuja</b>	Presión del sistema; $x_i$	Temperatura en el punto de burbuja; $y_i$	Calcular $\{x_i\}$ y P, dadas $\{y_i\}$ y T
<b>Presión en el punto de rocío</b>	Temperatura del sistema; $y_i$	Presión en el punto de rocío; $x_i$	Calcular $\{y_i\}$ y T, dadas $\{x_i\}$ y P
<b>Temperatura en el punto de rocío</b>	Presión del sistema; $y_i$	Temperatura en el punto de rocío; $x_i$	Calcular $\{x_i\}$ y T, dadas $\{y_i\}$ y P

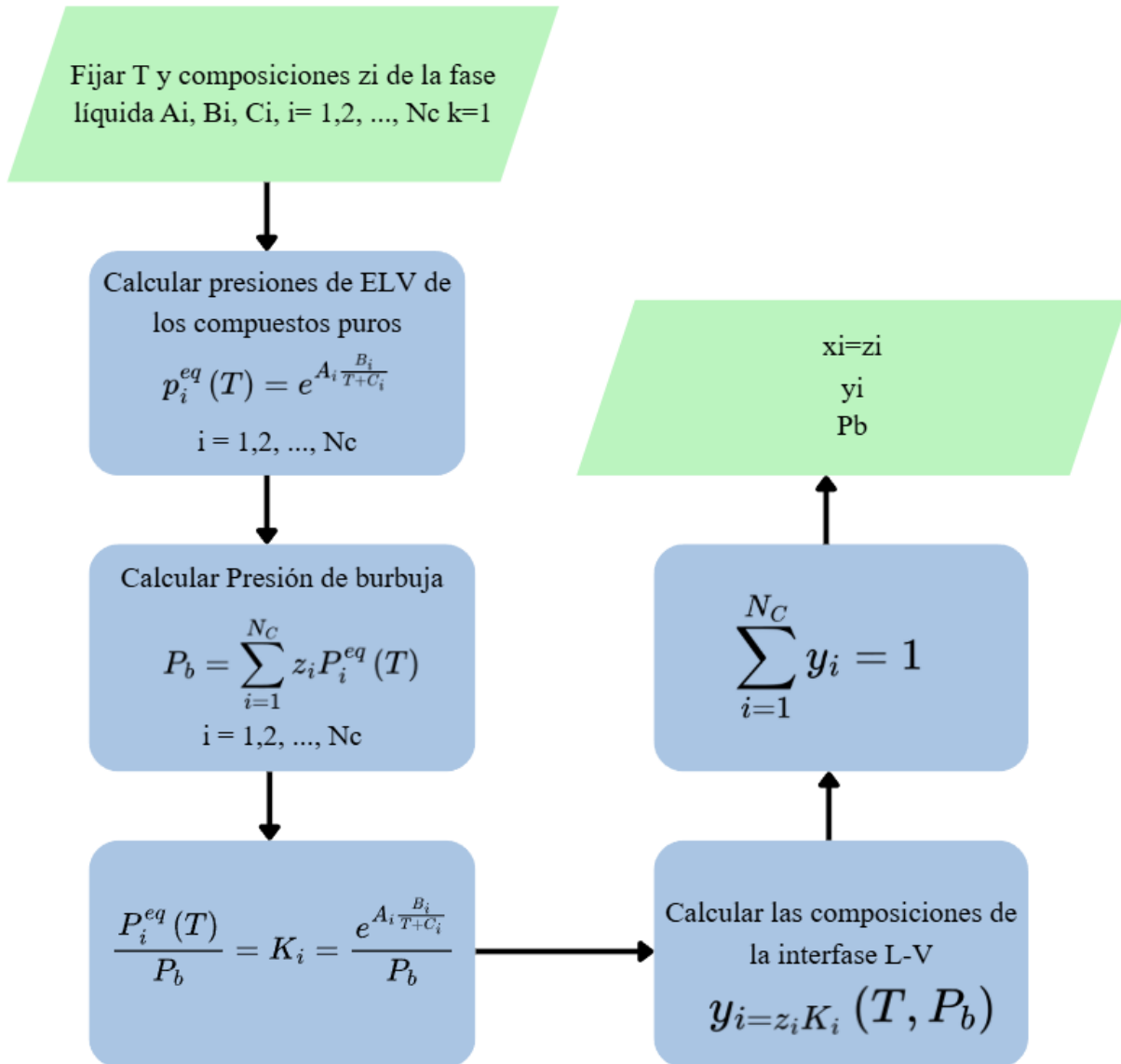
---

Nota. Tomado y modificado de Smith et al.2005 y Xue et al.2024.

A continuación, se mostrarán algoritmos de cálculo que usaron los softwares para hallar las propiedades de la Tabla 5 de una forma más detallada.

### 3.4.1.1 Algoritmo de cálculo presión de burbuja

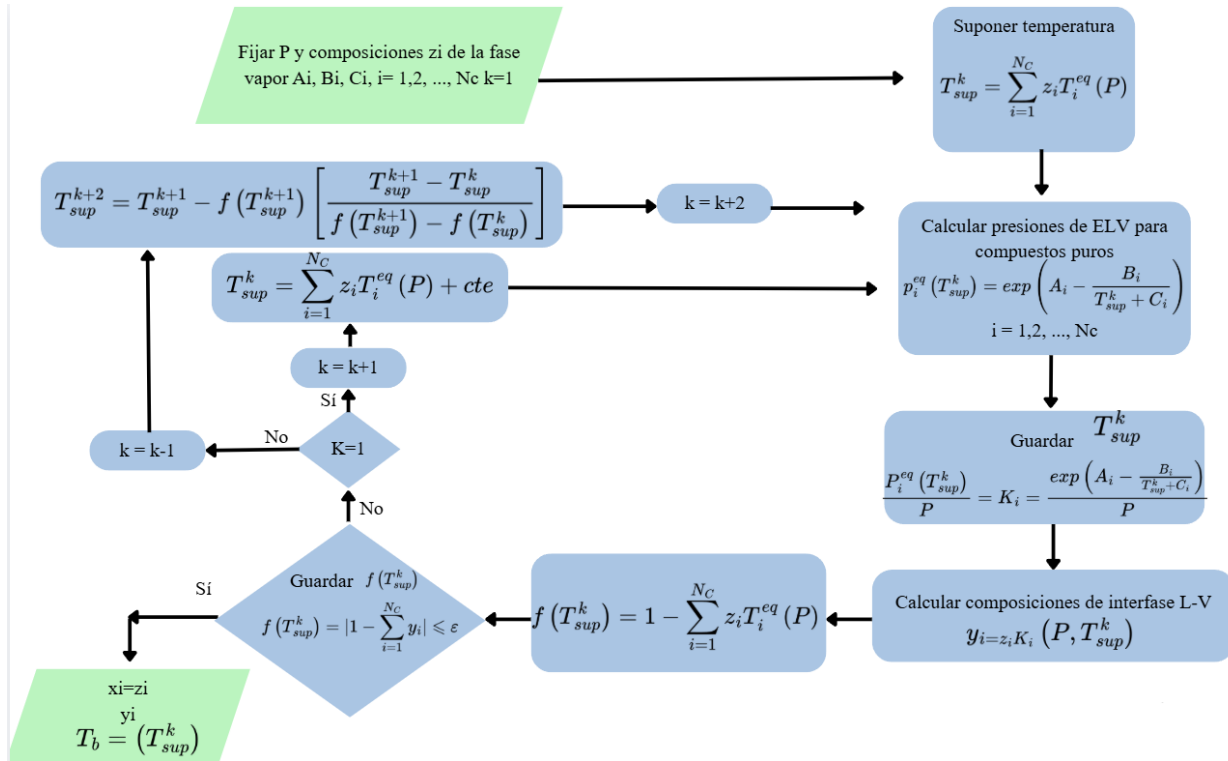
**Figura 9.** Algoritmo de cálculo para la presión de burbuja.



Nota. Modificado de Palacios et al.2024.

3.4.1.2 Algoritmo de cálculo temperatura de burbuja

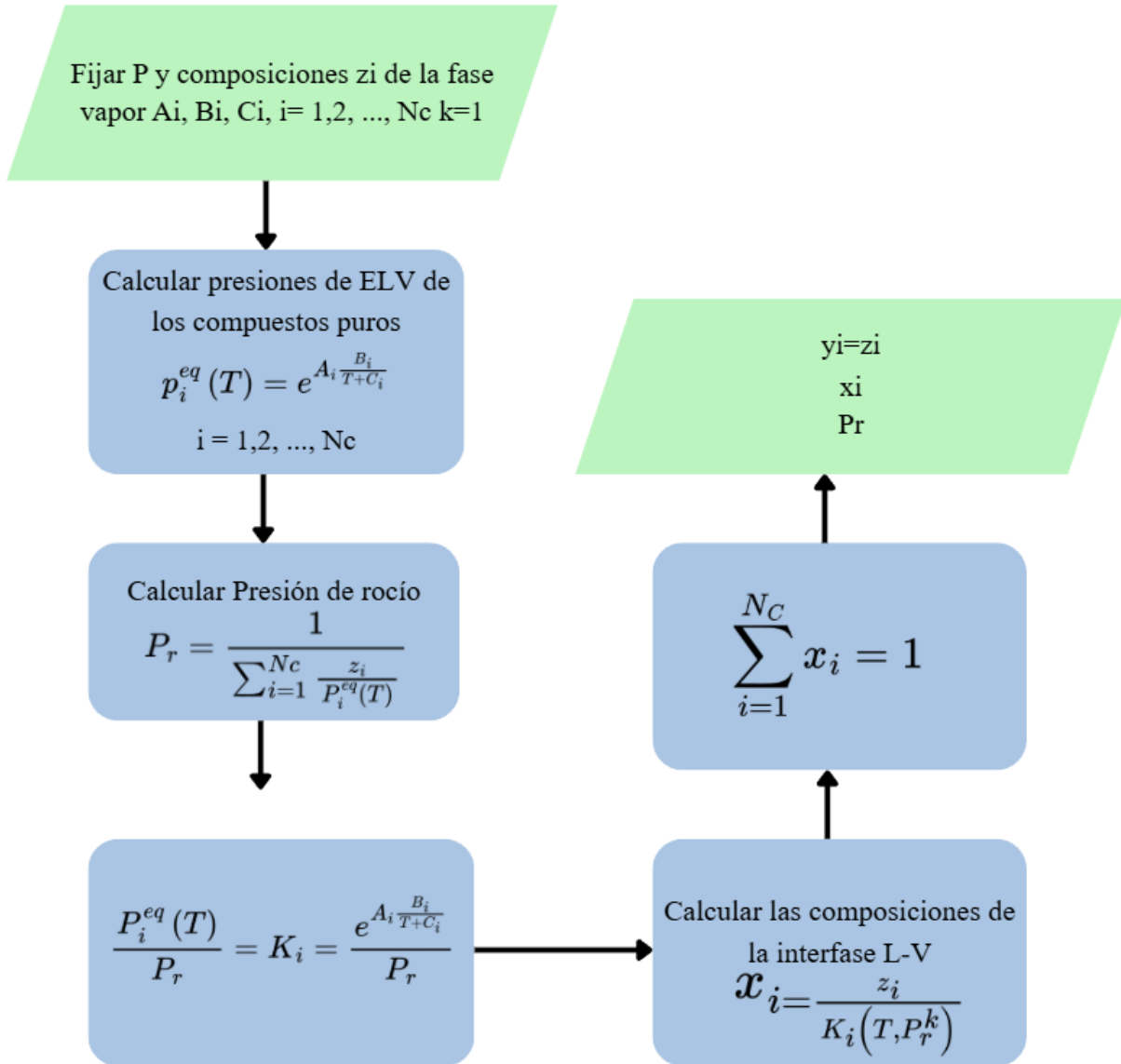
Figura 10. Algoritmo de cálculo para la temperatura de burbuja.



Nota. Modificado de Palacios et al.2024.

### 3.4.1.3 Algoritmo de cálculo presión de rocío

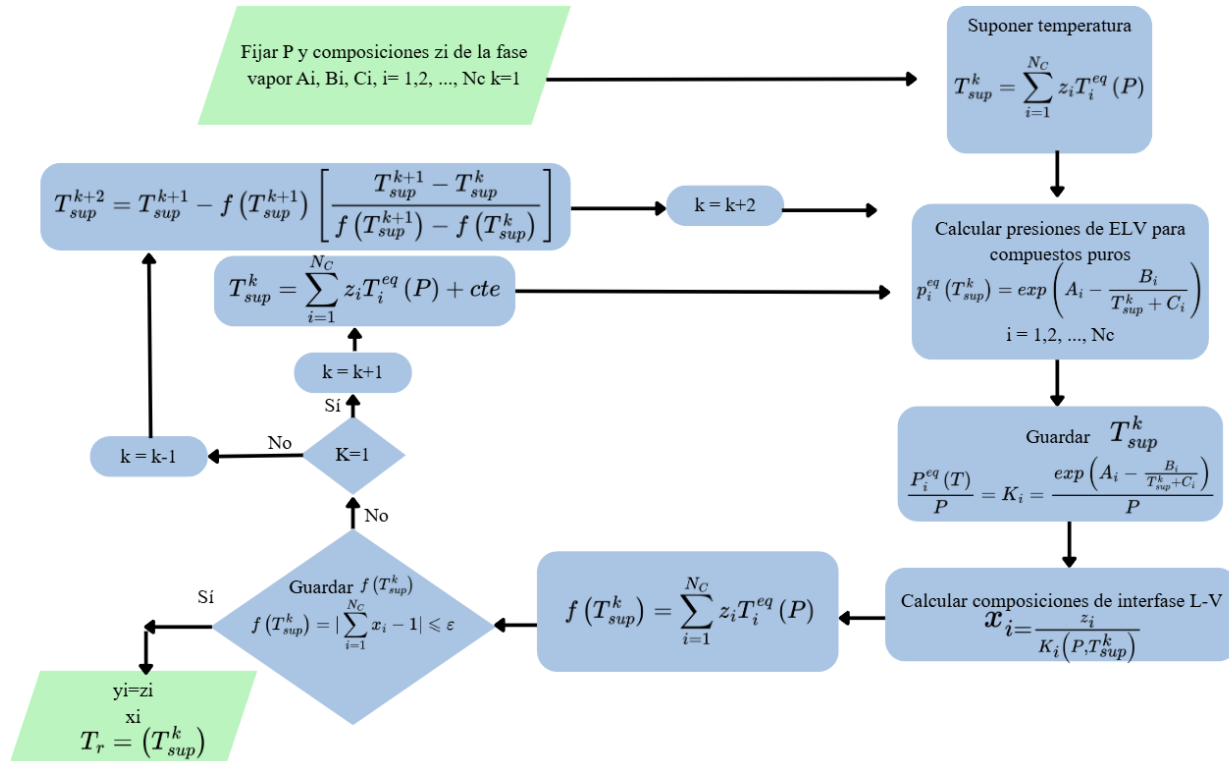
Figura 11. Algoritmo de cálculo para la presión de rocío.



Nota. Modificado de Palacios et al.2024

### 3.4.1.4 Algoritmo de cálculo temperatura de rocío

Figura 12. Algoritmo de cálculo para la temperatura de rocío.



Nota. Modificado de Palacios et al.2024.

Cabe precisar que los diagramas de flujo presentados ( Figura 9 a la Figura 12) ilustran la secuencia lógica base para sistemas termodinámicos. Para el caso específico de las mezclas no ideales evaluadas en el presente trabajo, los simuladores ajustan internamente estos algoritmos incorporando los coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ) calculados por los modelos de Wilson 33 , NRTL 34, UNIQUAC 36, UNIFAC 37 y el supuesto de comportamiento ideal para el gas en la fase vapor ( $\Phi_i = 1$ ). Esta simplificación se justifica termodinámicamente debido a que las presiones de operación del sistema son bajas ( $P < 500$  kPa), un escenario donde las interacciones moleculares en estado gaseoso y las desviaciones de la idealidad suelen considerarse despreciables. De este

modo, la constante de equilibrio se redefine matemáticamente como  $K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$  en cada iteración, estableciendo una base rigurosa para el cálculo del equilibrio líquido-vapor.

No necesariamente ambos softwares utilizan exactamente los mismos modelos, aunque comparten un enfoque termodinámico común. Tanto DWSIM como COCO permiten emplear modelos como UNIFAC, NRTL, UNIQUAC o Wilson; sin embargo, difieren en su implementación, en las bases de datos disponibles y en la forma en que resuelven los cálculos. Por esta razón, aunque parten de fundamentos teóricos similares, no son idénticos en su ejecución ni en los resultados obtenidos.

Un ejemplo claro se observa al seleccionar la mezcla binaria en DWSIM ver Figura 5, donde el software recomienda el uso del modelo UNIFAC (NIST). En contraste, en COCO ver Figura 8 se utilizó UNIFAC VLE. Al comparar los resultados obtenidos con ambos modelos (ver página 65 hasta la 85), se evidencian diferencias, las cuales pueden atribuirse principalmente a que cada software utiliza distintas bases de datos de parámetros de interacción binaria para el modelo UNIFAC. Se observa que el modelo UNIFAC (NIST) presenta mayor precisión que el UNIFAC VLE. Esto se debe a que la base de datos del software DWSIM incorpora parámetros de interacción más completos y ajustados para este modelo, lo que mejora sus predicciones. En contraste, el modelo UNIFAC VLE empleado en COCO dispone de una base de parámetros más limitada, lo que reduce su nivel de precisión.

**Tabla 6.** Constantes de Antoine para cada componente

Componente	A	B	C
Metanol	16.16968	3394.19	44.02
Etanol	17.14503	3956.07	35.63

<b>Propanol</b>	16.05494	3452.06	68.51
<b>Butanol</b>	15.20098	3137.02	94.38
<b>Pentanol</b>	14.51200	3026.89	105.04
<b>Hexano</b>	13.80433	2691.08	48.94
<b>Heptano</b>	13.85869	2911.32	56.51
<b>Octano</b>	13.89450	3108.08	63.77
<b>Nonano</b>	13.95205	3291.45	71.33
<b>Decano</b>	14.01964	3474.03	77.78

Nota. *Modificado de Góral et al.2002.*

En la Tabla 6 se presentan las constantes de cada sustancia que se utiliza en la ecuación de Antoine 30 para hallar la presión la presión de saturación.

Para las simulaciones ejecutadas en el entorno COCO, el procedimiento analítico se estandarizó operando de manera exclusiva bajo el modelo termodinámico UNIFAC. Esta decisión metodológica se implementó con el objetivo de utilizar a COCO como una herramienta de validación puramente predictiva. Al fijar el modelo de contribución de grupos como constante en todas las mezclas, se estableció una línea base de predicción sistemática que posteriormente fue contrastada contra el desempeño de los modelos correlativos optimizados en el entorno del segundo simulador.

Sin embargo, en los casos específicos de las mezclas con pentanoles, debido a la ausencia de parámetros de interacción binaria disponibles en las bases de datos para la aplicación de modelos correlativos rigurosos, se optó por implementar el paquete UNIFAC NIST en el entorno DWSIM. Esta decisión metodológica se fundamenta en que dicha versión incorpora una matriz de

parámetros de interacción grupo-grupo modificada y de alta densidad, lo que permite una aproximación termodinámica significativamente superior a la del modelo UNIFAC estándar utilizado en COCO. De este modo, se mantiene la integridad del diseño de investigación, permitiendo contrastar la capacidad de la predicción base de contribución de grupos frente a una predicción avanzada y calibrada.

### 3.5 Comparación gráfica y análisis estadístico

Se realizará un análisis estadístico y una evaluación gráfica de los resultados obtenidos para asegurar una interpretación adecuada. Para la comparación gráfica hay que decidir cuál modelo se ajusta mejor a los datos reales, primeramente, se construirá curvas de rocío y burbuja. Se va a trazar en un mismo gráfico las curvas de las simulaciones hechas en los softwares junto con las curvas reales. Comparar gráficamente va a dar una idea de un buen ajuste.

Para evaluar la exactitud predictiva de los modelos termodinámicos, se realizó un contraste analítico frente a los datos experimentales de equilibrio líquido-vapor reportados en la literatura [Góral et al., 2002]. Dado que las fracciones molares empíricas se midieron en coordenadas irregulares de laboratorio que no coinciden directamente con la malla de cálculo uniforme generada por los simuladores ( $\Delta x \approx 0.025$  a  $0.041$ ), se aplicó una interpolación lineal a los vectores de datos simulados.

Para garantizar un rigor analítico absoluto en la validación termodinámica, se estableció un mapeo estricto de variables independientes: la curva de presión de burbuja interpolada se contrastó exclusivamente contra la fracción molar líquida experimental ( $x_1$ ), mientras que la curva de presión de rocío interpolada se cruzó rigurosamente contra la fracción molar de vapor experimental ( $y_1$ ). Este paso metodológico permitió emparejar las coordenadas de composición y realizar un cruce estadístico punto a punto con alta fidelidad. El error de truncamiento derivado de la

interpolación se consideró estadísticamente despreciable dada la alta densidad de la malla de simulación.

La discrepancia analítica entre los valores experimentales ( $y_i$ ) y los predichos por el software ( $\hat{y}_i$ ) se cuantificó utilizando tres métricas de rendimiento estadístico que se usaron en el siguiente en el artículo *Neural network prediction model for dew point and bubble point phase equilibria behavior of binary mixtures in alcohol systems*, Xue, et al.2024. En primer lugar, se calculó el Error Absoluto Medio (MAE) para determinar la magnitud promedio de la desviación en las mismas unidades de la variable medida (presión o temperatura). En segundo lugar, se determinó la Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE), métrica que penaliza las desviaciones extremas, especialmente útil en las regiones cercanas a la formación de azeótropos. Finalmente, se calculó el Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ) para evaluar la proporción de varianza de los datos empíricos que logra ser explicada por las curvas de los modelos termodinámicos evaluados.

Las ecuaciones que rigen estos estimadores estadísticos se definen a continuación:

- Error Absoluto Medio (MAE):

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \hat{y}_i| \quad ( 28 )$$

- Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad ( 29 )$$

- Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad ( 30 )$$

Donde:

- N es el número total de datos experimentales evaluados.
- $y_i$  representa el valor de la propiedad termodinámica medida experimentalmente (presión o temperatura).
- $\hat{y}_i$  representa el valor de la propiedad termodinámica calculada por el modelo de simulación (UNIFAC, Wilson, UNIQUAC o NRTL).
- $\bar{y}$  es la media aritmética de los valores experimentales.

#### 4. Resultados

La determinación del modelo correlativo óptimo para cada sistema en DWSIM se fundamentó en un tamizaje preliminar (screening). En esta etapa de calibración, se ejecutaron corridas de prueba independientes con los modelos Wilson, NRTL y UNIQUAC, evaluando visual y estadísticamente la desviación absoluta mínima respecto a la presión de burbuja experimental. El modelo que demostró la mayor convergencia topológica y el menor margen de error inicial fue el seleccionado como representante definitivo para el contraste estadístico posterior frente a la línea base predictiva de COCO.

A diferencia de COCO, solo se puede escoger un modelo termodinámico y no cuenta con la opción de realizar comparaciones. De la Figura 13 a la Figura 22 se presentan los resultados obtenidos a partir de las simulaciones realizadas. Dónde las líneas de color rojo representan los puntos de rocío y color azul representa puntos de burbuja, estas representan los datos de simulación, y los puntos: Color naranja para puntos de burbuja y color morados para puntos de rocío, estos corresponden a los datos experimentales.

Las gráficas realizadas para P-X-Y se evalúan diferentes temperaturas (293,15K a 383,15K) ya que son las que son utilizadas por los autores a la hora de realizar la evaluación del ELV para este tipo de mezclas, mientras que la gráficas T-X-Y son evaluadas a presión constante de 101,325 kPa ya que es la que suele manejar en una columna de destilación [Seader et al, 2011], en las siguientes gráficas se va a tener la fracción molar del componente más volátil de la mezcla en el eje horizontal, mientras en el eje vertical se va a mostrar la temperatura o la presión. El análisis gráfico se realizará teniendo en cuenta conceptos que se presentaron de la página 21 a la 25 y algunos datos de la Tabla 3.

En el artículo de referencia del cual se obtuvieron los datos experimentales, *Recommended Vapor-Liquid Equilibrium Data. Part 1: Binary n-Alkanol-n-Alkane Systems* Góral et al., 2002, se verifica que la información utilizada tiene un origen experimental confiable. En dicho trabajo se recopilan datos para 39 sistemas binarios n-alcohol-n-alcano, provenientes de aproximadamente 490 conjuntos de datos experimentales reportados en la literatura científica hasta mediados de 2001.

Es importante destacar que la base de datos se construye principalmente a partir de mediciones experimentales en laboratorio. En particular, para el sistema metanol-hexano, los datos fueron obtenidos en laboratorio mediante un método estático modificado para la determinación de presiones de vapor en equilibrio vapor-líquido, bajo condiciones controladas de temperatura y utilizando sustancias previamente purificadas [Góral et al, 2000].

Para el sistema etanol-n-heptano, donde los datos de equilibrio se obtuvieron mediante la técnica de ebullición por recirculación desarrollada por Berro et al. (1982). Una de sus principales ventajas de este enfoque fue la integración de un sistema de flujo cerrado que permitía medir la densidad de las fases de manera continua. Esto evitó la necesidad de retirar muestras del equipo, eliminando así posibles alteraciones en la presión o la composición del sistema durante el experimento. Finalmente, los valores de presión y composición (x) fueron registrados directamente, mientras que la temperatura fue ajustada y validada mediante el método de Neau y Péneloux para garantizar la consistencia de los resultados [Berro et al, 1982].

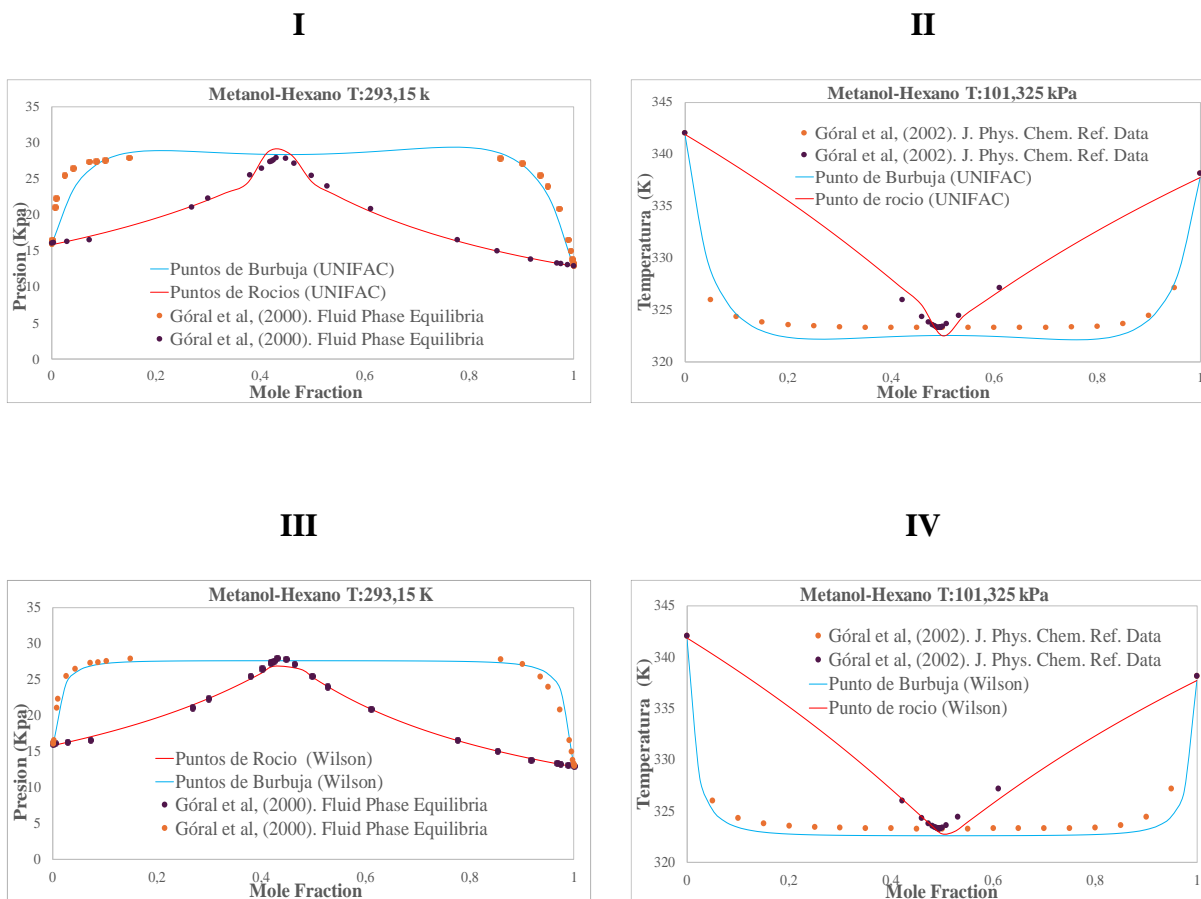
Debido a la ausencia de información experimental completa para algunos sistemas, los autores complementaron los vacíos mediante la estimación de datos utilizando modelos termodinámicos. Para ello, emplearon una ecuación de estado con término químico (EoSC), la cual incorpora los efectos de asociación molecular de los alcoholes. Este modelo, propuesto y validado

previamente por Góral, combina una ecuación de estado clásica (Redlich–Kwong) con un término adicional que representa interacciones específicas, logrando una alta capacidad predictiva con errores del orden de 0,87%. Este enfoque permitió predecir el equilibrio vapor–líquido con alta precisión, garantizando coherencia y consistencia en toda la base de datos recomendada, utilizando únicamente un parámetro binario. Un ejemplo representativo es su aplicación en sistemas como pentanol–decano, donde los datos experimentales disponibles fueron utilizados para validar el desempeño del modelo [Góral et al, 2002].

Finalmente, teniendo en cuenta lo anterior descrito podemos decir que estos datos fueron sometidos a una evaluación crítica que incluyó pruebas de consistencia termodinámica, correlación y comparación con propiedades relacionadas, garantizando su confiabilidad. En consecuencia, pueden considerarse adecuados para estudios comparativos y para validar los resultados obtenidos mediante simulación.

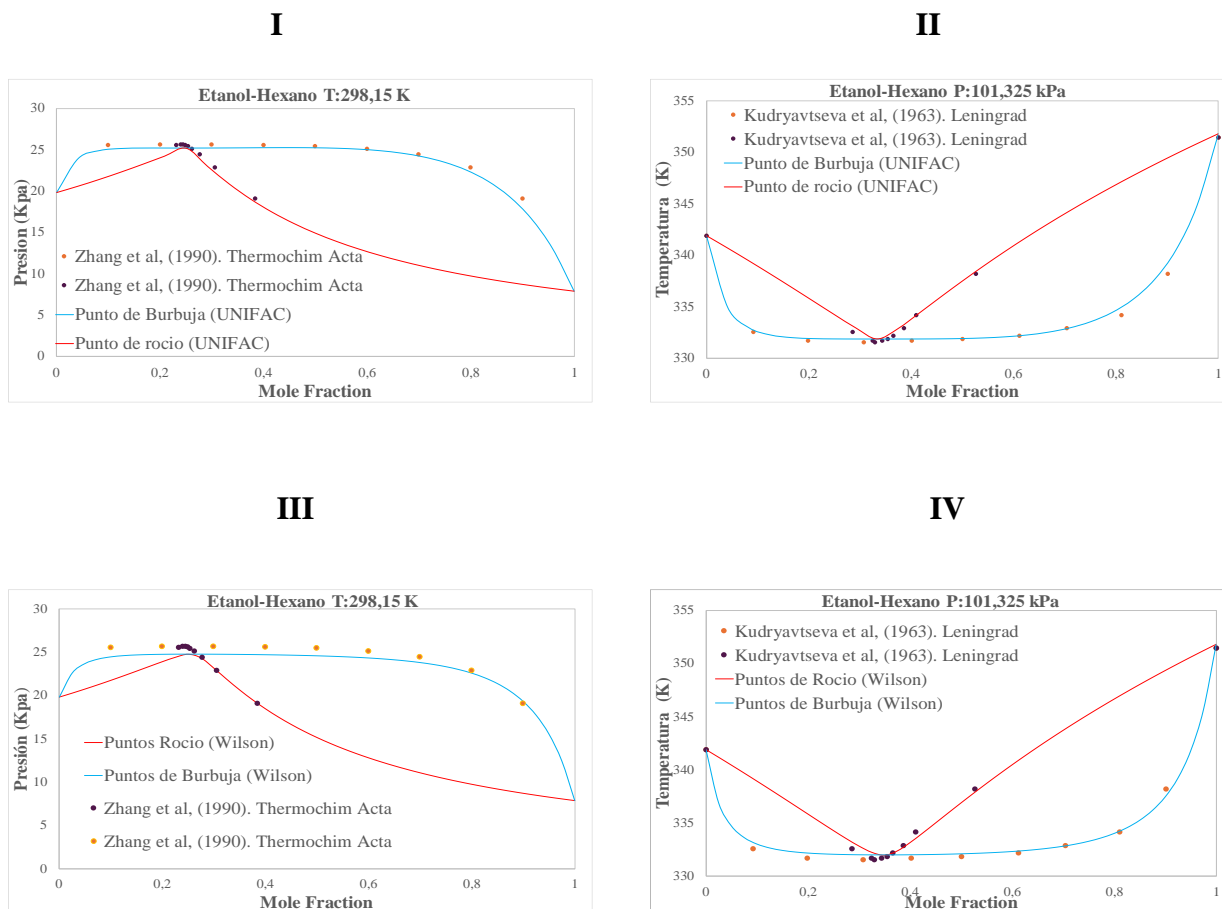
A continuación, en cumplimiento del cuarto objetivo de esta investigación se procederá a realizar el análisis gráfico y estadístico para comparar los resultados de las simulaciones con datos experimentales para evaluar la precisión y aplicabilidad de los modelos termodinámicos empleados. Se empezará con la comparación gráfica.

**Figura 13.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Metanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 293,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 293,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



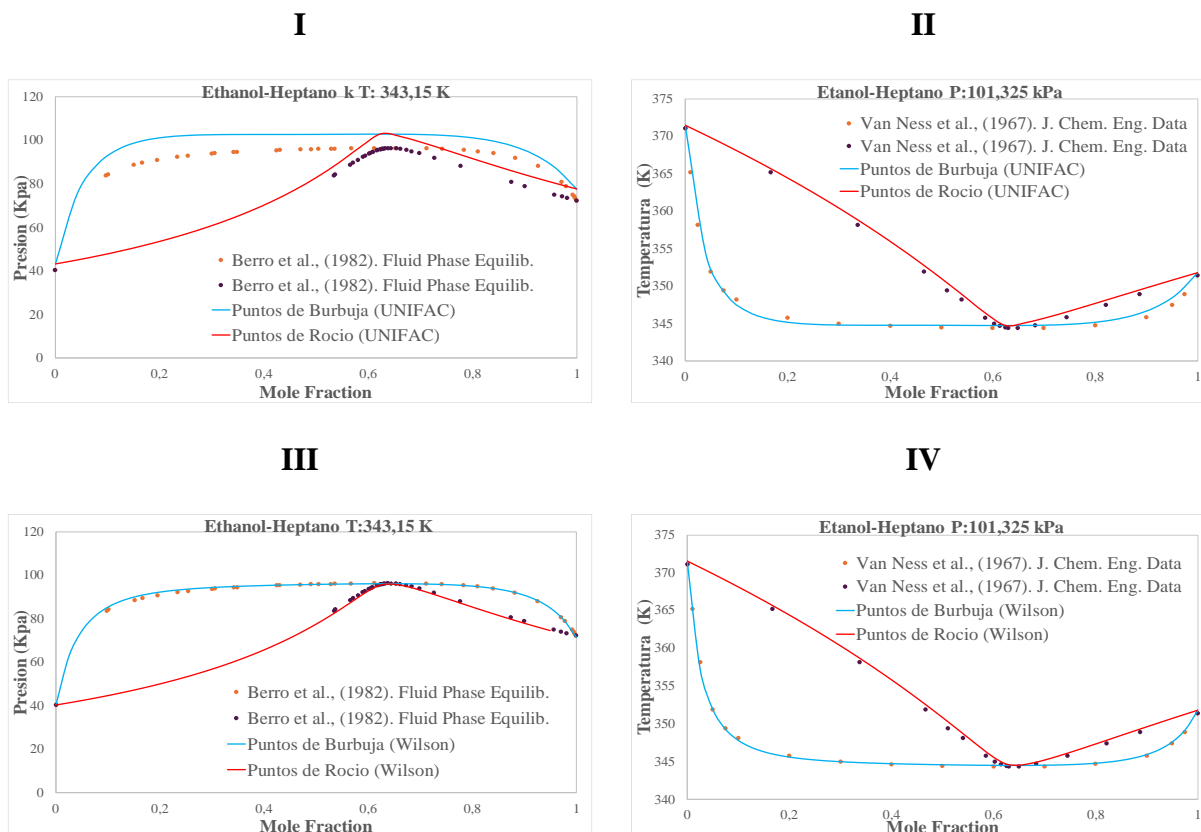
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 293,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,43$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 342 K - 338 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Metanol y en  $X \approx 0,5$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo Wilson se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 14.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Etanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 298,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 298,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



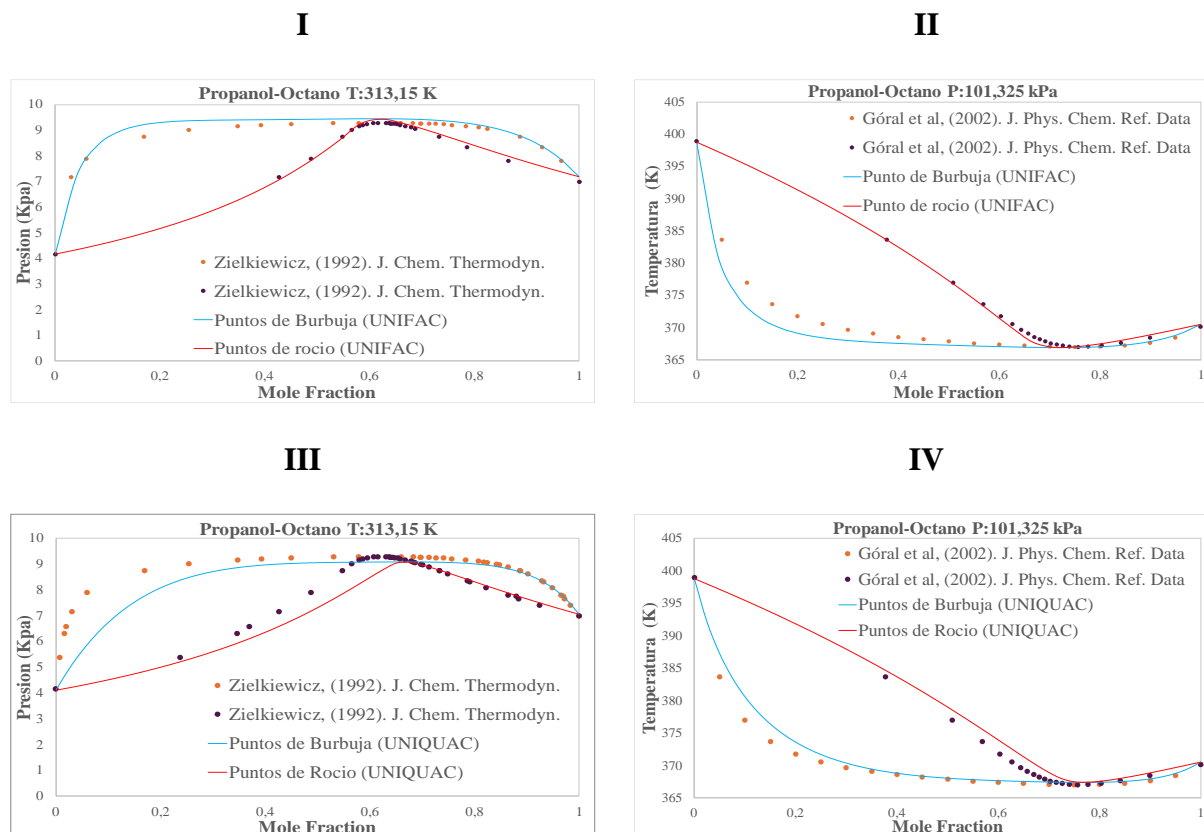
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 298,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,23$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 341 K - 351 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Hexano y en  $X \approx 0,38$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 15.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Etanol-Heptano: I gráfica P-X-Y con COCO a 343,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 343,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



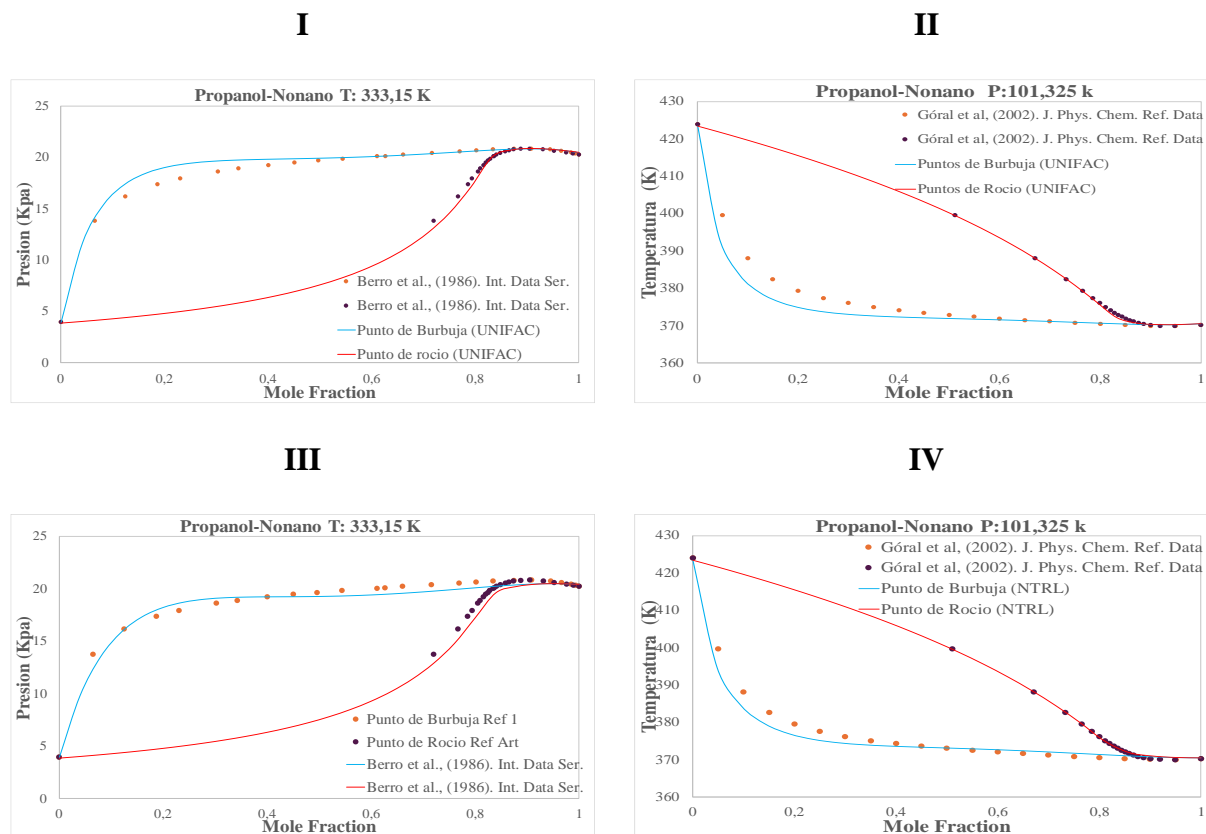
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 343,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,63$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 371 K - 352 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Etanol y en  $X \approx 0,63$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo Wilson se ajusta mejor con los datos experimentales ya que para el caso de la gráfica I los datos están muy desajustados.

**Figura 16.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Propanol-Octano: I gráfica P-X-Y con COCO a 313,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 313,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



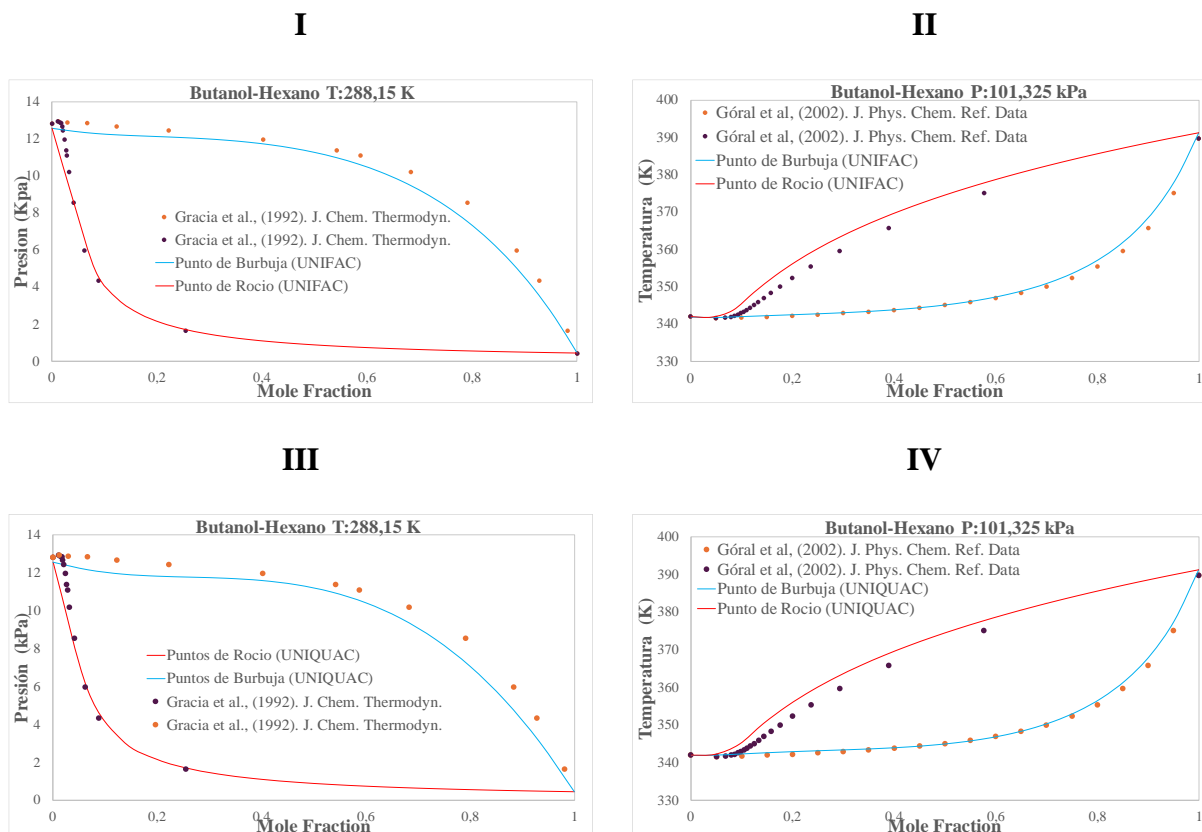
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 313,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,62$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 399 K - 370 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Propanol y en  $X \approx 0,78$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 17.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Propanol-Nonano: I gráfica P-X-Y con COCO a 313,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 313,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



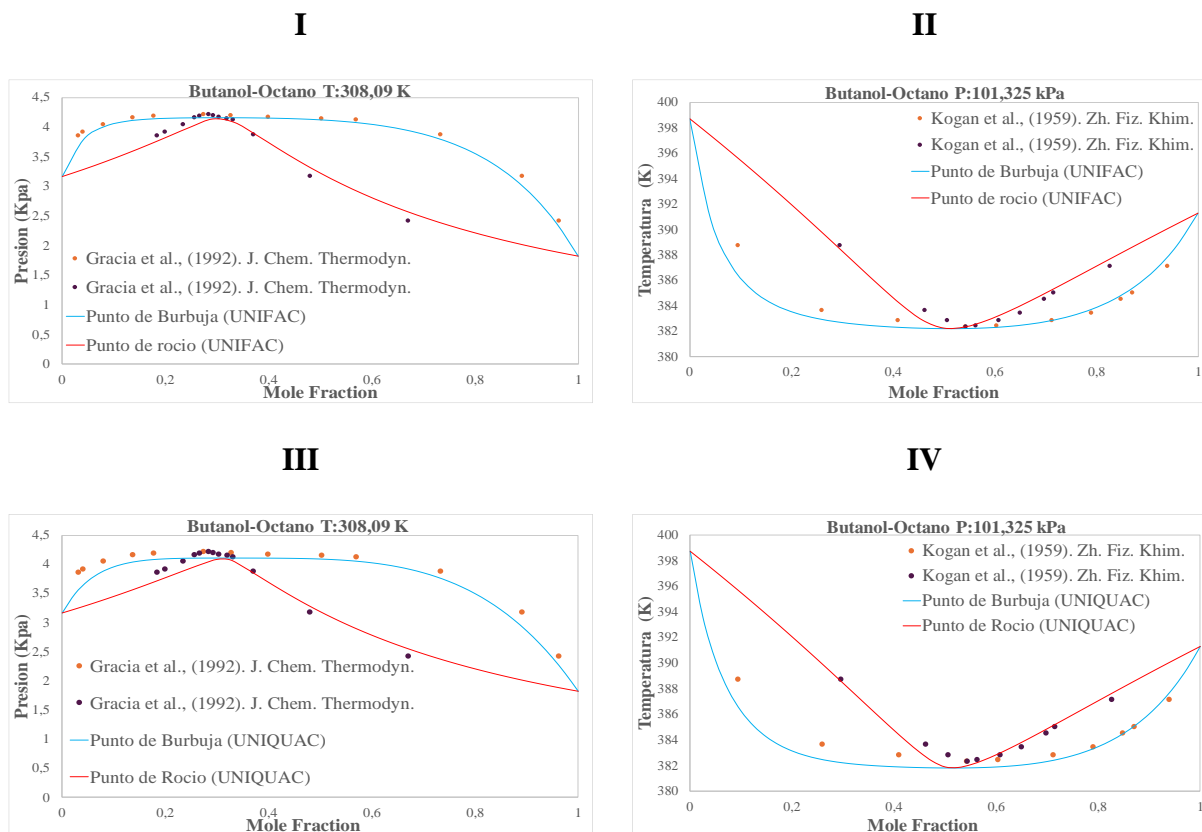
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 333,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,83$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 424 K - 370 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Propanol y en  $X \approx 0,83$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 18.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Butanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 288,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 288,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



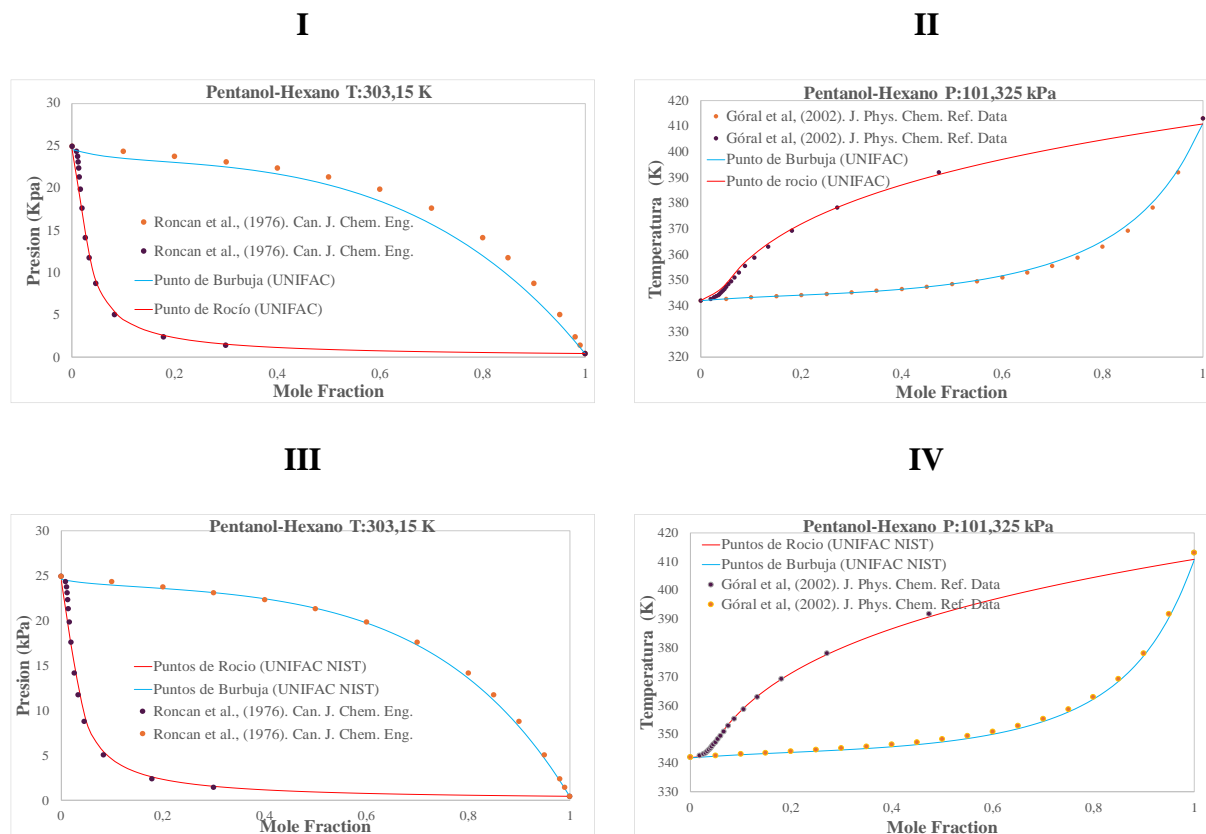
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 288,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que no hay formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 342 K - 390 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Hexano y en  $X \approx 0,08$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 19.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Butanol-Octano: I gráfica P-X-Y con COCO a 308,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 308,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



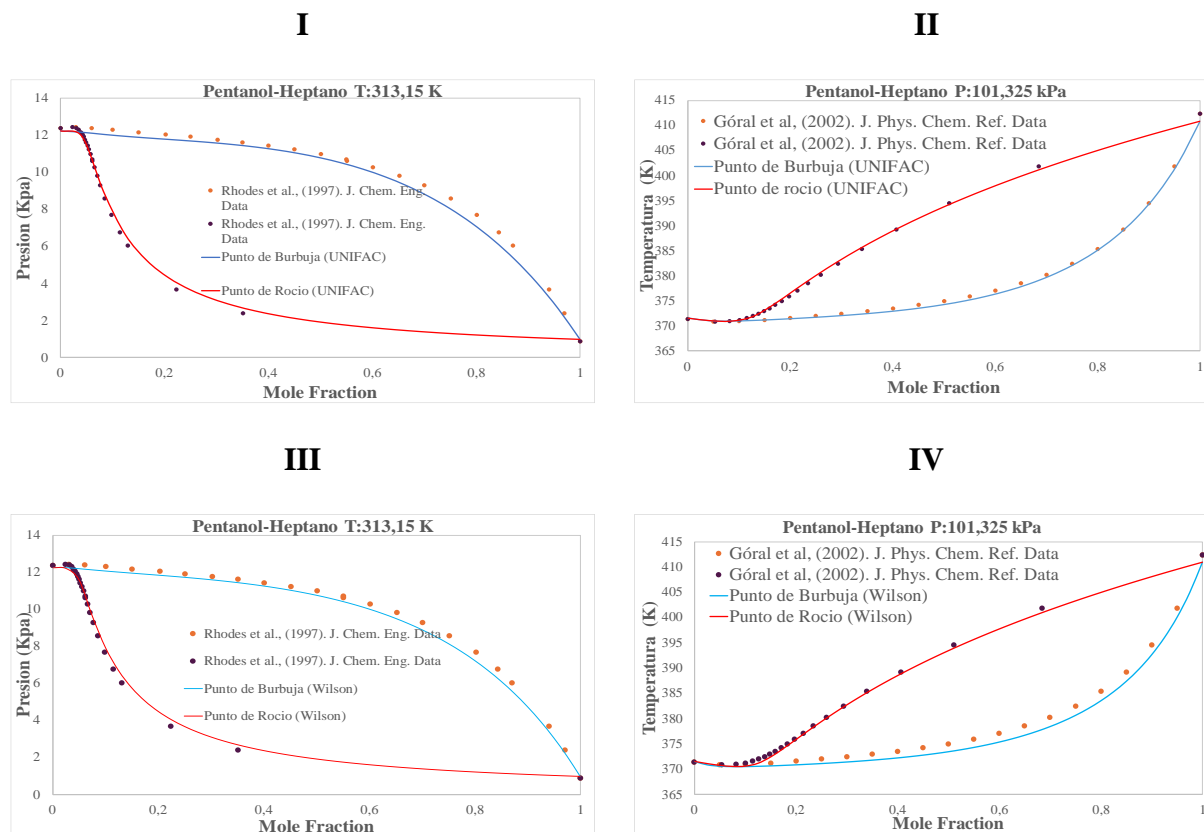
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 308,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que aproximadamente en  $X \approx 0,35$  hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 399 K - 391 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Butanol y en  $X \approx 0,83$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 20.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Hexano: I gráfica P-X-Y con COCO a 303,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 303,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



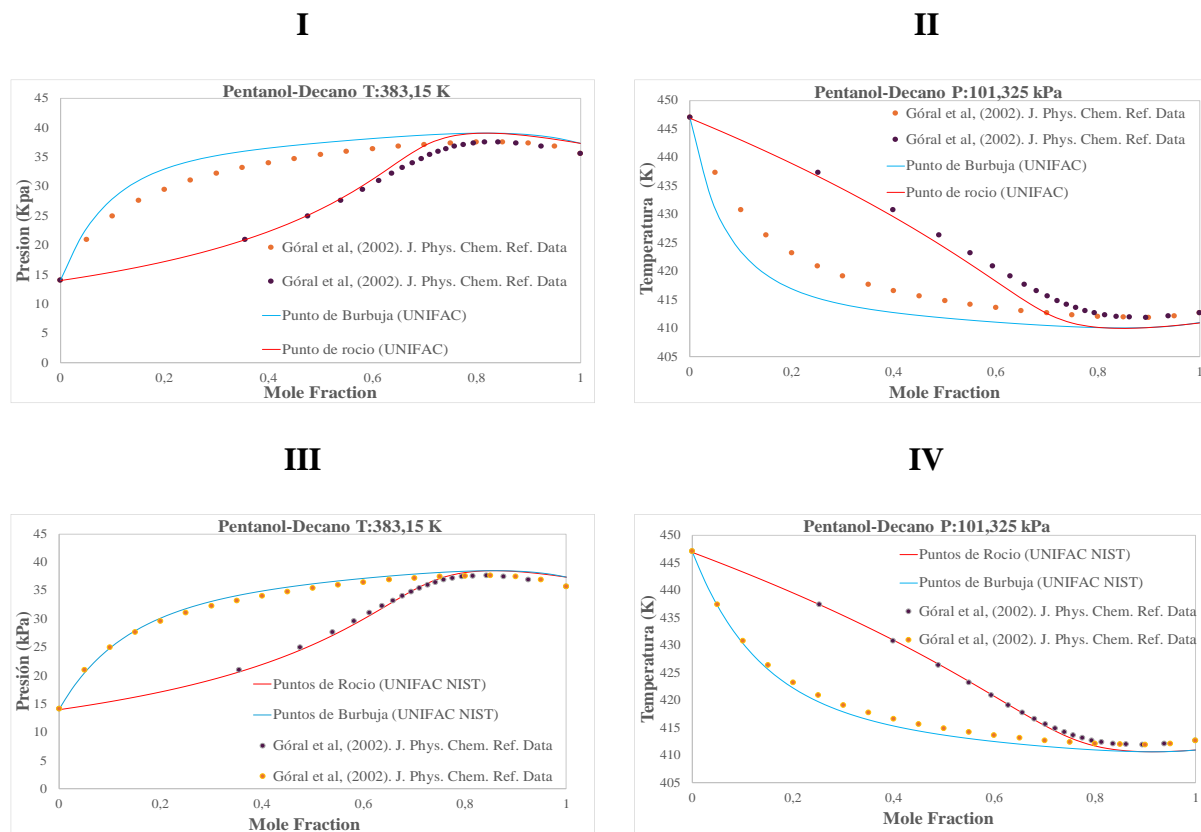
Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 303,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que no hay una formación de un azeótropo. Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 342 K - 413 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Hexano y en  $X \approx 0,02$  existe la formación de un azeótropo. Se puede realizar una comparación entre modelos UNIFAC y UNIFAC NIST, logramos observar que el modelo UNIFAC NIST se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 21.** Graficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Heptano: I gráfica P-X-Y con COCO a 308,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 308,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 308,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que hay una formación de un azeótropo en  $X \approx 0,02$ . Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 371 K - 412 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Hexano y en  $X \approx 0,1$  existe la formación de un azeótropo. Visualmente se ve que el modelo UNIFAC se ajusta mejor con los datos experimentales.

**Figura 22.** Gráficas P-T-X-Y vs Fracción Molar para la mezcla Pentanol-Decano: I gráfica P-X-Y con COCO a 383,15 K, II gráfica T-X-Y con COCO a 101,325 kPa, III gráfica P-X-Y con DWSIM a 383,15 K, IV gráfica T-X-Y con DWSIM a 101,325 kPa.



Para las gráficas P-X-Y se evaluó a 383,15 K temperatura la cuál encuentra entre los rangos que se tiene en la Tabla 3, se observa que hay una formación de un azeótropo en  $X \approx 0,78$ . Para el caso de la T-X-Y se evaluó a una presión de 101,325 kPa, entre rangos de temperatura aproximados de 447 K - 413 K en dónde los dos componentes están en equilibrio, la fracción molar está con la sustancia más volátil que para este caso es el Hexano y en  $X \approx 0,83$  existe la formación de un azeótropo. Se puede realizar una comparación entre modelos UNIFAC y UNIFAC NIST, logramos observar que el modelo UNIFAC NIST se ajusta mejor con los datos experimentales.

Resumiendo, la evaluación gráfica, la causa de las desviaciones puede explicarse a partir del apartado 2.3.5 Azeótropos, donde se describe que, cuando se tienen componentes con estructuras químicas diferentes como en los sistemas alanol–alcano, se presentan desviaciones de la idealidad. Esto puede conducir a la formación de un azeótropo, punto en el cual las curvas de burbuja y rocío se interceptan.

Asimismo, se observa que las variantes de UNIFAC (NIST y VL) presentan una buena capacidad predictiva, ya que no requieren parámetros de interacción binaria obtenidos experimentalmente. En su lugar, estos se estiman a partir de las contribuciones de los grupos funcionales que conforman las moléculas. No obstante, UNIFAC (NIST) en DWSIM mostró mayor precisión, debido a que dispone de una base de datos más actualizada en comparación con UNIFAC-VL en COCO. En este caso, no fue necesario modificar ni añadir parámetros de interacción binaria, ya que estos se encuentran incorporados en las bases de datos de los simuladores como extensiones del modelo UNIFAC original propuestos por los simuladores.

Por otro lado, los modelos Wilson, UNIQUAC y NRTL presentaron un desempeño adecuado; sin embargo, para mejorar la precisión de los resultados, se recomienda contar con parámetros de interacción binaria específicos e incorporarlos en la simulación.

Una vez realizado el análisis gráfico, se procede con el análisis estadístico.

#### 4.1 Evaluación de modelos termodinámicos

Se procedió a cuantificar la magnitud del error predictivo y la aplicabilidad fenomenológica de los modelos termodinámicos implementados en los simuladores COCO y DWSIM. Para garantizar un contraste analítico riguroso contra la base de datos empírica reportada por Góral et al. (2002), se calcularon las desviaciones utilizando la interpolación lineal descrita en la metodología.

El análisis se estructuró evaluando de forma independiente dos conjuntos de datos empíricos (Conjunto 1 y Conjunto 2) para cada sistema binario. Esta separación metodológica es indispensable para no sesgar los indicadores estadísticos, ya que cada conjunto representa una condición de operación termodinámica distinta (isobárica e isotérmica). A partir de esta evaluación, la Tabla 7 consolida los estimadores estadísticos de Error Absoluto Medio (MAE), Raíz del Error Cuadrático Medio (RMSE) y Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ) correspondientes a la totalidad de las simulaciones.

**Tabla 7.** Estimadores estadísticos de precisión para los modelos termodinámicos evaluados.

Mezcla Binaria	Simulador	Fase evaluada	MAE	RMSE	R2
<b>Metanol-Hexano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	1,3146	1,9902	0,9237
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	0,4619	0,6041	0,9924
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,8243	1,2844	0,9520
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,3577	0,5081	0,9967
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,9732	1,1351	0,9663
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,4846	0,5640	0,9882
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,8361	0,9525	0,9921
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,3583	0,4755	0,9948
	<b>Etanol-Hexano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,5126	0,6113
COCO		Rocío (Conjunto 1)	0,5943	0,6058	0,9973
DWSIM		Burbuja (Conjunto 1)	0,7407	0,7910	0,9978
DWSIM		Rocío (Conjunto 1)	0,6213	0,7383	0,9819
COCO		Burbuja (Conjunto 2)	0,3019	0,4603	0,9967
COCO		Rocío (Conjunto 2)	0,3587	0,4059	0,9991
DWSIM		Burbuja (Conjunto 2)	0,3186	0,3921	0,9966
DWSIM		Rocío (Conjunto 2)	0,3734	0,4419	0,9952
<b>Etanol-Heptano</b>		COCO	Burbuja (Conjunto 1)	6,7357	7,0006
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	5,4978	5,5553	0,9977
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,4911	0,6367	0,9970

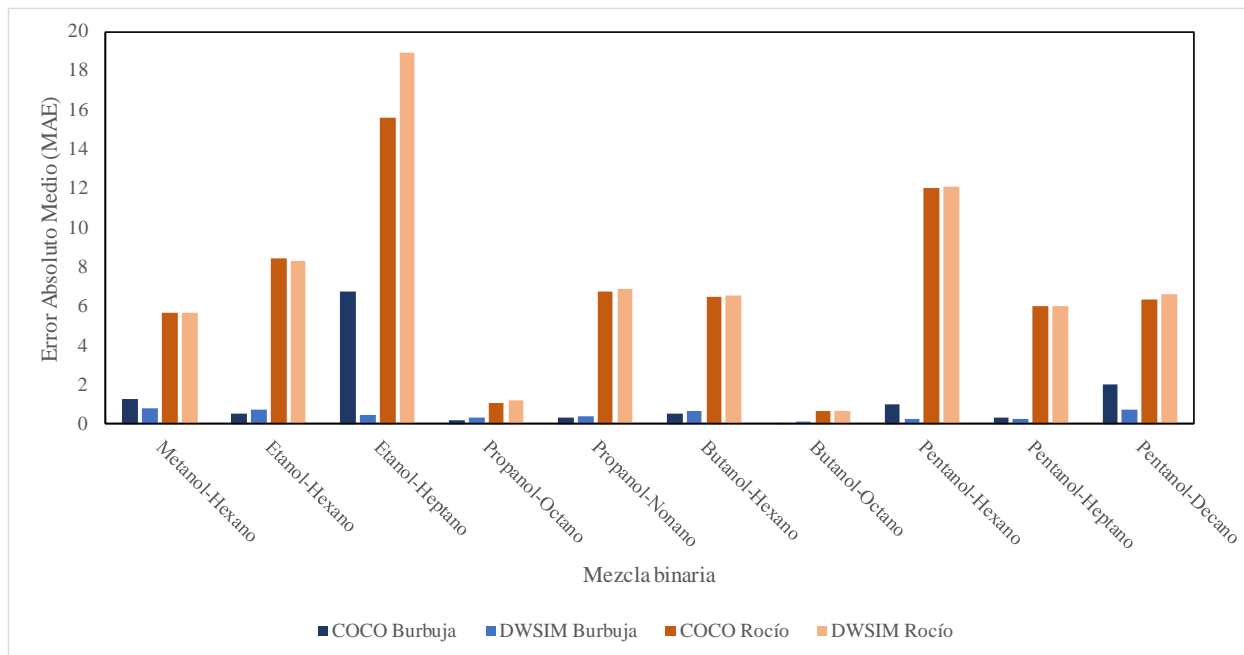
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,7526	0,8130	0,9992
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,7425	1,0131	0,9921
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,5997	0,6223	0,9995
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,2427	0,3242	0,9983
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,4062	0,4347	0,9996
<b>Propanol-Octano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,1850	0,3037	0,9708
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	0,0932	0,1035	0,9965
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,3657	0,6770	0,8757
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,2973	0,4301	0,9222
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	1,0793	1,5983	0,9707
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,3994	0,4617	0,9970
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,8625	1,3764	0,9822
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	1,1132	1,2946	0,9913
<b>Propanol-Nonano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,3240	0,5531	0,9814
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	0,2479	0,3381	0,9947
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,4239	0,5338	0,9809
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,6494	0,7323	0,9875
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	1,9475	2,9882	0,9660
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,4047	0,4756	0,9991
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	1,4297	1,9820	0,9813
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,4186	0,5097	0,9996
<b>Butanol-Hexano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,5254	0,5782	0,9966
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	1,1054	1,3055	0,9622
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,6779	0,7494	0,9941
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	1,1655	1,3746	0,9646
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,8068	1,2287	0,9981
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	2,6370	2,8454	0,9924
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,7042	0,9766	0,9988
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	2,5892	2,7601	0,9938
<b>Butanol-Octano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,0876	0,1062	0,9893
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	0,0918	0,1007	0,9879
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,1479	0,1692	0,9793
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,1279	0,1383	0,9827
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,5316	0,7920	0,8581
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,3899	0,4555	0,9547
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,6595	0,8924	0,8825
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,4006	0,5067	0,9599
<b>Pentanol-Hexano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	1,0189	1,2067	0,9944
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	1,2018	1,5887	0,9830
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,2596	0,3244	0,9994
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	1,3184	1,7021	0,9808
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,7652	1,1662	0,9965
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	1,1873	1,2942	0,9994
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	0,7062	0,8338	0,9998
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,5101	0,6794	0,9997
<b>Pentanol-Heptano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	0,3102	0,3525	0,9971
	COCO	Rocío (Conjunto 1)	0,2443	0,2705	0,9971
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,2723	0,2947	0,9984
	DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,2104	0,2540	0,9969
	COCO	Burbuja (Conjunto 2)	0,4554	0,5717	0,9990
	COCO	Rocío (Conjunto 2)	0,3127	0,4410	0,9993
	DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	1,2907	1,4095	0,9978
	DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,4643	0,5550	0,9994
<b>Pentanol-Decano</b>	COCO	Burbuja (Conjunto 1)	2,0321	2,1793	0,9827

COCO	Rocío (Conjunto 1)	1,2564	1,4005	0,9984
DWSIM	Burbuja (Conjunto 1)	0,7501	0,8193	0,9980
DWSIM	Rocío (Conjunto 1)	0,5479	0,6805	0,9939
COCO	Burbuja (Conjunto 2)	3,5199	4,0136	0,9571
COCO	Rocío (Conjunto 2)	2,1263	2,2489	0,9976
DWSIM	Burbuja (Conjunto 2)	1,0926	1,1490	0,9997
DWSIM	Rocío (Conjunto 2)	0,5922	0,7810	0,9978

Nota. *MAE*= Error Absoluto Medio; *RMSE*= Raíz del Error Cuadrático Medio;  $R^2$ = Coeficiente de Determinación. Los términos Conjunto 1 y Conjunto 2 representan los diferentes conjuntos de datos isobáricos e isotérmicos extraídos de la literatura empírica, evaluados de forma independiente para respetar sus condiciones termodinámicas. Para los sistemas Pentanol-Hexano y Pentanol-Decano, el simulador DWSIM operó bajo el paquete predictivo avanzado UNIFAC NIST, mientras que COCO se mantuvo bajo el estándar UNIFAC para establecer la línea base de comparación estadística.

Para complementar la matriz de datos y visualizar de manera inmediata la magnitud de las desviaciones, se construyó una comparativa gráfica del error predictivo. Como se ilustra en la Figura 23, el gráfico de columnas agrupadas permite un análisis macroscópico del desempeño de los modelos termodinámicos a lo largo de las diez mezclas binarias evaluadas. A diferencia de estimaciones tempranas que sugerían desviaciones extremas en el estado gaseoso, la representación gráfica actual demuestra que los Errores Absolutos Medios (MAE) se concentran en una escala reducida, con un límite máximo apenas cercano a 4. Se observa una notable paridad en la exactitud del cálculo: en la gran mayoría de los sistemas, tanto las estimaciones de la fase líquida (curva de burbuja) como la predicción de la fase vapor (curva de rocío) se mantienen en un rango de alta fidelidad, por debajo de 1.5. Salvo desviaciones puntuales del modelo predictivo UNIFAC (COCO) en sistemas de mayor asimetría como el Etanol-Heptano y Pentanol-Decano, la evidencia visual confirma la capacidad integral de los simuladores para manejar adecuadamente la no idealidad y la auto-asociación molecular en ambas fases, sin incurrir en los crecimientos de error drásticos que teóricamente se le atribuían a la fase vapor.

**Figura 23.** Comparativa del Error Absoluto Medio (MAE) entre fases y modelos termodinámicos evaluados.



Nota. El gráfico muestra las magnitudes de desviación predictiva (MAE) calculadas a partir de los datos empíricos de equilibrio termodinámico (Góral et al., 2002) para cada mezcla binaria. Las series ilustran el contraste directo entre el enfoque predictivo puro de COCO (barras oscuras) y los modelos correlativos en DWSIM (barras claras). Se evidencia visualmente que las magnitudes de error para la curva de rocío (tonos naranjas) se sitúan en rangos competitivos y equivalentes a los de la curva de burbuja (tonos azules).

#### 4.2 Desempeño predictivo en la fase líquida (Curva de burbuja)

El análisis de los estimadores estadísticos para la fase líquida revela una consistencia cuantitativa sobresaliente en la estimación de las presiones y temperaturas del punto de burbuja, observándose una ligera superioridad analítica por parte del software DWSIM debido a la naturaleza de sus modelos termodinámicos.

Al evaluar un sistema de cadena corta como el Metanol-Hexano, el modelo predictivo de COCO (UNIFAC) reportó un *MAE* de 1.315 y un *RMSE* de 1.990, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.924. Aunque estos valores son aceptables para el diseño e ingeniería

conceptual, el enfoque correlativo de DWSIM logró ajustar la curva con mayor fidelidad, reduciendo el *MAE* a 0.824 y el *RMSE* a 1.284, alcanzando un  $R^2$  de 0.952. Esta tendencia de alta precisión se consolida al observar sistemas de mayor longitud de cadena, como el Pentanol-Heptano, donde ambos entornos lograron coeficientes de ajuste casi perfectos ( $R^2 > 0.99$ ). En dicho sistema, DWSIM mantuvo una ventaja marginal minimizando el *MAE* a 0.272, frente al 0.310 obtenido en COCO.

Termodinámicamente, la superioridad marginal de DWSIM presenta una causalidad dual dependiendo de la mezcla evaluada. En la mayoría de los sistemas, la ventaja se justifica porque los modelos correlativos (como Wilson o UNIQUAC) utilizan parámetros de interacción binaria específicos para la pareja exacta de moléculas a una temperatura dada, superando la rigidez predictiva del método de contribución de grupos (UNIFAC estándar) empleado en COCO. Por otro lado, en los sistemas con pentanoles, donde DWSIM operó bajo el modelo UNIFAC NIST, la mejora predictiva no responde a un contraste correlativo-predictivo, sino a la superioridad de una matriz de parámetros de interacción grupo-grupo modificada y más densa (NIST) frente a la formulación algorítmica estándar del modelo UNIFAC.

### **4.3 Alta precisión predictiva en la fase vapor (Curva de rocío)**

De manera análoga a la consistencia observada en la fase líquida, la predicción de la curva de rocío demostró una robustez analítica excepcional en ambos simuladores. Las métricas estadísticas validan la capacidad de los modelos para describir el estado gaseoso sin incurrir en desviaciones significativas, refutando las estimaciones teóricas que anticipaban altos márgenes de error en la fase vapor.

Tomando como referencia el sistema Metanol-Hexano, el Error Absoluto Medio (*MAE*) se mantuvo en niveles sumamente controlados de 0.462 para COCO y 0.358 para DWSIM, lo cual

indica una desviación mínima respecto a los datos experimentales de laboratorio. La alta exactitud predictiva de los simuladores se ratifica con la Raíz del Error Cuadrático Medio (*RMSE*), la cual registró valores de 0.604 y 0.508, respectivamente, demostrando la ausencia de desviaciones extremas. El impacto analítico más destacado se observa en el Coeficiente de Determinación ( $R^2$ ), el cual alcanzó rangos de excelencia de 0.992 para el modelo UNIFAC (COCO) y 0.997 para el enfoque correlativo (DWSIM).

Incluso en sistemas de mayor peso molecular y complejidad estructural, como el Pentanol-Heptano, el ajuste estadístico se mantuvo firme, reportando un  $R^2$  de 0.997 para ambos softwares, con errores cuadráticos (*RMSE*) altamente aceptables, inferiores a 0.28.

La interpretación física de este comportamiento sugiere que los modelos de actividad acoplados a la Ley de Raoult Modificada son fenomenológicamente adecuados para modelar la especiación de la mezcla en la fase vapor bajo las condiciones operativas ensayadas (presiones inferiores a 500 kPa).

A pesar de la polaridad de los alcoholes y su tendencia a la auto-asociación mediante puentes de hidrógeno, en los escenarios de baja presión evaluados, el tratamiento de la fase gaseosa bajo un comportamiento de gas ideal (donde el coeficiente de fugacidad es aproximadamente la unidad,  $\Phi_i \approx 1$ ) produjo márgenes de error bajos en una gran proporción de los casos. Estos resultados indican que, dentro de este dominio termodinámico específico, el esquema convencional es suficiente para representar el equilibrio del sistema con alta fiabilidad, sin que en las condiciones de presión evaluadas fuera necesario recurrir a ecuaciones de estado más complejas o modelos de asociación para lograr una representación adecuada.

#### 4.4 Efecto de la asimetría molecular en la fiabilidad del modelo

Por último, el análisis cruzado de los datos consolidados en la Tabla 7 permite identificar el impacto de la asimetría estérica, derivada de la diferencia de tamaño entre las cadenas de carbono. En sistemas donde la diferencia de peso molecular es extrema, como en la mezcla Pentanol-Decano, las desviaciones tienden a incrementarse levemente incluso en la curva de burbuja.

En este sistema particular, el modelo predictivo de COCO (Conjunto 1) registró un *MAE* de 2.032 y un *RMSE* de 2.179. Aunque el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) se mantuvo en un nivel robusto de 0.983, el incremento del error absoluto respecto a sistemas más simétricos (como el Pentanol-Heptano, que presentó un *MAE* de apenas 0.310) sugiere de forma plausible que la intercalación de las largas colas hidrocarbonadas del decano introduce una entropía combinatoria que dificulta la predicción de la presión parcial del componente volátil. No obstante, a pesar de este efecto estérico, el margen de error sigue siendo termodinámica y computacionalmente aceptable.

#### 4.5 Capacidad de predicción del punto azeotrópico

De manera adicional a la evaluación del error global, el análisis gráfico evidenció la capacidad de los modelos termodinámicos para identificar la formación de azeótropos, un fenómeno crítico en sistemas altamente no ideales como Metanol-Hexano y Etanol-Hexano. Las simulaciones basadas en modelos correlativos (DWSIM) lograron interceptar las curvas de burbuja y rocío con una alta aproximación a las coordenadas azeotrópicas experimentales, tanto en composición fraccional como en las variables de estado (presión y temperatura).

Por su parte, el modelo predictivo base (COCO) logró capturar adecuadamente la tendencia azeotrópica general del sistema, aunque exhibiendo ligeras desviaciones en la fracción molar

exacta del punto de cruce. Este comportamiento ratifica que, si bien los enfoques de contribución de grupos son de gran utilidad para aproximaciones iniciales, resulta indispensable el empleo de parámetros de interacción binaria optimizados cuando se aborda el diseño riguroso de procesos de separación para mezclas azeotrópicas complejas.

#### **4.6 Análisis comparativo entre softwares**

En general, el análisis estadístico evidencia que DWSIM presenta un mejor desempeño global en comparación con COCO, reflejado en menores valores de MAE y RMSE, así como en coeficientes de determinación más cercanos a 1 en la mayoría de las mezclas evaluadas. Esta diferencia es especialmente notable en sistemas con alta no idealidad. Por ejemplo, en la mezcla etanol–heptano para el Conjunto 1 burbuja, COCO presenta un MAE de 6,7357, mientras que DWSIM reduce este valor a 0,4911, lo que representa una disminución del error de aproximadamente 92,7%. De manera similar, en el caso de pentanol–decano para Conjunto 2 rocío, COCO registra un MAE de 3,5199 frente a 1,0926 en DWSIM, evidenciando una mejora superior al 65%.

Asimismo, en el análisis por fases, se observa que las mayores diferencias entre simuladores se presentan en la fase de burbuja, donde el sistema es más sensible a las desviaciones del modelo termodinámico, mientras que en la fase de rocío ambos softwares muestran comportamientos más cercanos, con valores de  $R^2$  próximos a uno. A pesar de la ventaja general de DWSIM, COCO presenta un mejor desempeño en algunos sistemas puntuales, como en propanol–octano (MAE de 0,1850 frente a 0,3657 en DWSIM) y butanol–octano, donde también se observan menores errores.

Aunque ambos simuladores son capaces de reproducir adecuadamente el equilibrio líquido-vapor, DWSIM demuestra una mayor precisión y consistencia, especialmente en mezclas más

complejas, mientras que COCO presenta una mayor variabilidad en sus resultados. Esto sugiere que DWSIM es una herramienta más robusta para la simulación de sistemas no ideales, aunque COCO sigue siendo una alternativa válida en condiciones específicas.

## 5. Conclusiones

El análisis estadístico del equilibrio líquido-vapor demostró que la aplicabilidad de los modelos termodinámicos es altamente consistente en ambas fases del sistema, aunque presenta ligeras variaciones de precisión según el enfoque matemático utilizado. Para la predicción de la curva de burbuja (fase líquida), los modelos correlativos ejecutados en DWSIM presentaron una exactitud predictiva levemente superior, logrando reducir el Error Absoluto Medio (*MAE*) por debajo de 1.0 kPa en la mayoría de las mezclas. Se concluye que la calibración mediante parámetros de interacción binaria es una herramienta sumamente rigurosa para modelar con máxima fidelidad mezclas de alcoholes y alcanos, logrando superar la rigidez estructural inherente al método predictivo de contribución de grupos (UNIFAC) utilizado en COCO.

Por otro lado, la evaluación estadística integral demostró la alta viabilidad técnica de los entornos de simulación de código abierto (COCO y DWSIM) en la predicción del equilibrio líquido-vapor para los sistemas binarios alcohol-alciano evaluados. Al contrastar los vectores simulados frente a los datos experimentales en sus coordenadas termodinámicas correctas, se determinó que tanto los enfoques predictivos (UNIFAC y UNIFAC NIST) como el modelado correlativo optimizado logran coeficientes de determinación ( $R^2$ ) altamente competitivos, promediando niveles de 0.99 en la mayoría de los sistemas tanto en la curva de burbuja como en la de rocío.

Dentro de las condiciones operativas ensayadas ( $P < 500$  kPa), el acoplamiento de modelos de coeficientes de actividad con la asunción de gas ideal resulta fenomenológicamente adecuado para el tratamiento de estas mezclas en ambas fases. Este comportamiento respalda la

utilidad del software libre como una plataforma de alta fiabilidad predictiva para el diseño conceptual de equipos de separación industrial.

En conclusión, aunque DWSIM presenta un desempeño superior frente a COCO, particularmente en sistemas con mayor complejidad y no idealidad, evidenciado en reducciones significativas del error como en la mezcla etanol–heptano del Conjunto 1 en fase de burbuja, donde el MAE disminuye de 6,7357 a 0,4911 ( $\approx 92,7\%$ ), y en pentanol–decano del Conjunto 2 en fase de rocío, donde se reduce de 3,5199 a 1,0926 (más del 65%), COCO muestra un mejor comportamiento en algunos sistemas puntuales, como en propanol–octano donde el MAE pasa de 0,1850 frente a 0,3657 en DWSIM y butanol–octano, donde también se observan menores errores. En conjunto, estos resultados confirman que DWSIM ofrece mayor precisión y consistencia en la simulación del equilibrio líquido-vapor, posicionándose como una herramienta más robusta, mientras que COCO, aunque presenta mayor variabilidad, sigue siendo una alternativa válida en condiciones específicas.

## 6. Recomendaciones

Se recomienda que a la hora de realizar las simulaciones en el software DWSIM, estas se deben llevar a cabo en una sola sesión de trabajo. Debido a que los archivos que se guardan pueden llegar a presentar fallas o inconsistencias al ser reabiertos, en especial con las unidades, estas suelen cambiar y son diferentes a las que se establecieron inicialmente.

Asimismo, es conveniente seleccionar trabajos que contenga una buena cantidad de datos experimentales y que contemplen diversas condiciones de operación, como presión, temperatura y evaluación de diferentes tipos de componentes de la mezcla binaria a evaluar. Esto permite analizar el comportamiento del sistema bajo distintos escenarios y lograr comprender de mejor manera el estudio que se quiere realizar.

Por otra parte, se sugiere hacer una investigación previa que incluya la elaboración de una tabla comparativa en dónde contenga modelos termodinámicos que tengan la capacidad de predecir el comportamiento del sistema con una mayor precisión para luego compararlos con los datos experimentales de la mezcla binaria a evaluar.

Investigar la polaridad de los componentes a trabajar, así como también evaluar la posible formación de azeótropos, dado que este factor influye en el comportamiento termodinámico de las mezclas, al igual que indagar las temperaturas de ebullición de cada componente para saber la volatilidad de estos cuando están en equilibrio.

Finalmente, cuando no se cuenta con parámetros de interacción binaria, hay que buscar softwares que disponga de bases de datos confiables que cuenten con estos parámetros para cuando se quiere realizar estudios de equilibrios líquido-vapor.

### Referencias Bibliográficas

- Al-Theyab, S. S. (2017). *Organic chemistry for health sciences: Short course*. King Saud University.
- Berro, C., Rogalski, M., & Pénélox, A. (1982). A new ebulliometric technique: Vapour-liquid equilibria in the binary systems ethanol–n-heptane and ethanol–n-nonane. *Fluid Phase Equilibria*, 8(1), 55–73. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80006-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80006-2)
- Berro, C., Rogalski, M., & Pénélox, A. (1982). A new ebulliometric technique: Vapour-liquid equilibria in the binary systems ethanol–n-heptane and ethanol–n-nonane. *Fluid Phase Equilibria*, 8, 55–73.
- Blanco Marigorta, A. M. (1997). Análisis del equilibrio líquido-vapor a 141,3 kPa de mezclas binarias que contienen metanol con n-alcános (C5, C6) y con ésteres alquílicos [Tesis doctoral, Universidad de La Laguna].
- Cabarcas Simanca, M. E. (2025). *Comportamiento de fases del gas natural [Material de clase no publicado]*. Universidad Industrial de Santander.
- De La Cabada Orta, A. E. (2022). *Análisis de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor de sistemas bifásicos por medio de la aplicación de diversos modelos termodinámicos (Trabajo de Fin de Grado)*. Universidad de La Laguna, La Laguna, España.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., Kaiser, M. J., & de Klerk, A. (2019). *Petroleum refining: Technology, economics, and markets (6th ed.)*. CRC Press.
- Góral, M., Oracz, P., & Warycha, S. (2000). Vapour–liquid equilibria: XIV. The ternary system cyclohexane–methanol–hexane at 293.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 169, 85–95.

- Góral, M., Oracz, P., Skrzecz, A., Bok, A., & Mącznyński, A. (2002). Recommended vapor–liquid equilibrium data. Part 1: Binary n-alkanol–n-alkane systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *31*(3), 701–748. <https://doi.org/10.1063/1.148009>
- Hartanto, D., Schuur, B., Kiss, A. A., & de Haan, A. B. (2025). Isobaric vapor–liquid equilibrium of the azeotropic mixture n-hexane + ethanol with 1-butylpyrrolidin-2-one as a greener entrainer and 1-methylpyrrolidin-2-one as a benchmark entrainer. *Journal of Chemical & Engineering Data*, *70*(10), 4091–4104. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5c00445>
- Moreno Cascante, J. A., & Cubillos Lobo, J. A. (2019). Equilibrio líquido-vapor para el sistema cuaternario agua-acetona-butanol-etanol a presiones reducidas. *Ciencia en Desarrollo*, *10*(1), 103–116. <https://doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.8063>
- Palacios Rosas, A., Ríos Casas, L. G., Paredes Quintero, A., & Arregui González, A. (2024). Introducción a la termodinámica de equilibrio de fases.
- Ramírez Morales, G. Y. (2022). *La ecuación de Peng-Robinson modificada para predecir equilibrio de fases de mezclas*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Sandoval Martínez, M. I., Muñoz Navarro, S. F., & Martínez Jiménez, H. J. (2020). Estimación del equilibrio líquido-vapor del sistema binario acetona-cloroformo mediante el modelo termodinámico de Van Laar y Peng Robinso. *Revista ION*, *33*(2), 49–60. <https://doi.org/10.18273/revion.v33n2-2020004>
- Schubert, K. B. (2021). *Estudo de validação termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema etanol–água usando software livre COCO [Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Tocantins]*. Repositório UFT.
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). Separation process principles: Chemical and biochemical operations.

- Tsuji, T., Matsuda, H., Kawakita, M., Kurihara, K., & Tochigi, K. (2022). Vapor–liquid equilibrium measurements (VLE) of ethanol–heptane at isothermal (363.15, 393.15 and 423.15 K) and isobaric (101.33 kPa) conditions and correlation of liquid viscosity data. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 6, 100041. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100041>
- Xue, J., Yang, G., Sun, J., Li, J., Xiang, W., Wang, C., Zhou, Y., & Zhang, W. (2024). Neural network prediction model for dew point and bubble point phase equilibria behavior of binary mixtures in alcohol systems.
- Zhang, J., Yu, L., Lin, M., Yan, Q., & Yang, S. T. (2017). n-Butanol production from sucrose and sugarcane juice by engineered *Clostridium tyrobutyricum* overexpressing sucrose catabolism genes and adhE2. *Bioresource Technology*, 233, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.079>
- Zhu, Z., Bai, W., Xu, Y., Gong, H., Wang, Y., Xu, D., & Gao, J. (2019). *Liquid–liquid extraction of methanol from its mixtures with hexane using three imidazolium-based ionic liquids*. <https://doi.org/xxxxx>