

Determinación del equilibrio de fases de mezclas bifásicas a presiones normales usando  
software libre

Sergio Andres Pinto Escamilla y Gustavo Adolfo Granados López

Trabajo de Grado para optar al Título de ingeniero de petróleos

Director

Germán González Silva

Doctor en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander  
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Ingeniería de Petróleos

Bucaramanga

2026

**Tabla de contenido**

Introducción .....	11
1 Objetivos.....	14
1.1 Objetivo General:.....	14
1.1.1 Objetivos Específicos: .....	14
2 Marco Teórico.....	15
2.1 Regla de las fases .....	15
2.2 Formulación gama/fi de EVL .....	17
2.3 Cálculos de punto de rocío y de punto de burbuja .....	20
2.4 Presión de burbuja.....	21
2.5 Presión de rocío.....	23
2.6 Ley de Raoult.....	25
2.7 Ley de Raoult modificada.....	25
2.8 Equilibrio de fases líquido-vapor.....	26
2.9 Coeficientes de actividad .....	28
3 Antecedentes y contexto del problema .....	32
3.1 Mezclas bifásicas de compuestos BTEX.....	32
3.2 Herramientas de software libre para la simulación del VLE .....	33
3.2.1 DWSIM.....	33
3.2.2 COCO Simulator.....	34
3.3 Importancia del equilibrio líquido-vapor en el estudio de mezclas BTEX en la industria de los hidrocarburos.....	34
3.4 Riesgos ambientales y necesidad de estudiar su comportamiento de fases .....	35

3.5	Diferencias en la dificultad de separación entre mezclas aromáticas .....	35
3.6	Evolución de los modelos termodinámicos para describir el VLE.....	36
3.7	Importancia de los parámetros binarios y la validación con datos experimentales ..	36
3.8	Avance del software libre en simulación de procesos .....	36
3.9	Vacío de investigación y pertinencia de la presente tesis .....	37
4	Identificación de modelos reportados en la literatura, selección del estudio y metodología de evaluación del equilibrio líquido–vapor calculado .....	37
4.1	Síntesis de los estudios reportados en la literatura sobre el equilibrio líquido–vapor de mezclas BTEX.....	38
4.2	Selección de modelos termodinámicos para la representación del equilibrio líquido–vapor en sistemas binarios BTEX.....	44
4.3	Selección de sistemas binarios para la representación del equilibrio líquido–vapor	45
4.3.1	Benceno + etilbenceno.....	46
4.3.2	Etilbenceno + p-xileno.....	46
4.3.3	Tolueno + m-xileno .....	47
4.3.4	Tolueno + o-xileno.....	47
4.3.5	P-xileno + m-xileno .....	48
4.4	Esquema de evaluación aplicado a los modelos y sistemas seleccionados para la representación del equilibrio líquido–vapor a presiones normales mediante software libre.	48
4.5	Métricas de error empleadas en la evaluación de la representación del equilibrio líquido–vapor mediante software libre frente a datos experimentales .....	49
4.5.1	AAD (MAE) .....	50
4.5.2	RMSE.....	51

5	Resultados por sistema binario: métricas de ajuste y diagramas (T-x-y).....	52
5.1	Benceno + Etilbenceno .....	52
5.1.1	Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: Benceno + etilbenceno .....	55
5.2	Etilbenceno + P-xileno.....	57
5.2.1	Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: etilbenceno + p-xileno.....	60
5.3	Tolueno + m-xileno .....	64
5.3.1	Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: tolueno + m-xileno .....	67
5.4	Tolueno + o-xileno.....	71
5.4.1	Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: Tolueno + o-xileno .....	73
5.5	P-xileno + m-xileno .....	77
5.5.1	Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: P-xileno + m-xileno.....	80
6	Análisis de Resultados .....	84
6.1	Análisis comparativo del desempeño de las configuraciones simuladas según las métricas de error evaluadas.....	84
6.1.1	Desempeño global según métricas de error evaluadas de cada simulador en comparativa contra datos experimentales .....	84
6.1.2	Desempeño en la representación molar de la fase vapor del componente 1 .....	87
6.1.3	Desempeño en la representación molar de la temperatura de equilibrio .....	89
6.2	Análisis comparativo de los resultados simulados frente a los datos experimentales mediante diagramas T-x-y .....	91
6.3	Comparación técnica entre DWSIM y COCO simulator: funcionamiento, trazabilidad y limitaciones.....	94
7	Conclusiones.....	97

8	Recomendaciones .....	99
	Referencias Bibliográficas .....	100

**Lista de tablas**

Tabla 1 <i>Expresiones de la constante de distribución de fases utilizadas en el equilibrio vapor-líquido.</i> .....	27
Tabla 2 <i>Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad correspondientes en sistemas binarios.</i> .....	29
Tabla 3 <i>Tres expresiones para la energía libre molar de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad de sistemas multicomponentes, utilizando únicamente parámetros de componentes puros y binarios.</i> .....	31
Tabla 4 <i>Revisión bibliográfica de estudios de equilibrio líquido-vapor en mezclas BTEX y de los modelos termodinámicos aplicados.</i> .....	39
Tabla 5 <i>Modelos termodinámicos seleccionados para la representación del equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias BTEX.</i> .....	44
Tabla 6 <i>Desviación absoluta media (AAD) y raíz del error cuadrático medio (RMSE) para la composición de vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio, por modelo y software, en el sistema benceno + etilbenceno a 1 atm.</i> .....	52
Tabla 7 <i>Métricas de ajuste para la EOS Peng-Robinson en la predicción de la composición en fase vapor y la temperatura de equilibrio del sistema etilbenceno + p-xileno, en condición isobárica a <math>P=100650</math> Pascales, a partir de 13 puntos experimentales.</i> .....	57
Tabla 8 <i>Métricas de ajuste AAD y RMSE para Wilson en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + m-xileno en condición isobárica a <math>P=1</math> atm, a partir de 13 puntos experimentales.</i> .....	64

Tabla 9 Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para NRTL en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + o-xileno en condición isobárica a $P=101,3$ kPa, a partir de 13 puntos experimentales. ....	71
Tabla 10 Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para UNIQUAC en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema p-xileno + m-xileno en condición isobárica a $P=100,65$ kPa, a partir de 13 puntos experimentales. ....	77
Tabla 11 Modelo termodinámico de mejor desempeño por sistema binario simulado según el balance global de las métricas evaluadas. ....	85
Tabla 12 Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la composición molar de la fase vapor del componente 1. ....	87
Tabla 13 Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la temperatura. ....	90

**Lista de figuras**

Figura 1 <i>Diagrama de bloques para el cálculo de P burbuja.</i> .....	22
Figura 2 <i>Diagrama de bloques para el cálculo de P ROCÍO.</i> .....	24
Figura 3 <i>Diagrama (T-x-y) benceno + etilbenceno con ley de Raoult contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.</i> .....	56
Figura 4 <i>Diagrama (T-x-y) etilbenceno + p-xileno con Peng-Robinson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.</i> .....	62
Figura 5 <i>Diagrama (T-x-y) etilbenceno + p-xileno con Peng-Robinson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.</i> .....	63
Figura 6 <i>Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.</i> .....	69
Figura 7 <i>Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.</i> .....	70
Figura 8 <i>Diagrama (T-x-y) tolueno + o-xileno con modelo NRTL sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.</i> .....	75
Figura 9 <i>Diagrama (T-x-y) tolueno + o-xileno con modelo NRTL alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.</i> .....	76
Figura 10 <i>Diagrama (T-x-y) p-xileno + m-xileno con modelo UNIQUAC sin alterar parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.</i> .....	82
Figura 11 <i>Diagrama (T-x-y) p-xileno + m-xileno con modelo UNIQUAC alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.</i> .....	83

## Resumen

**Título:** Determinación del equilibrio de fases de mezclas bifásicas a presiones normales usando software libre\*

**Autores:** Sergio Andres Pinto Escamilla y Gustavo Adolfo Granados López\*\*

Esta investigación tuvo como objetivo determinar el equilibrio líquido–vapor de mezclas binarias del grupo BTEX a presiones normales mediante software libre, con énfasis en su aplicación al análisis preliminar de procesos de separación en ingeniería de petróleos y petroquímica. Para ello, se revisaron datos experimentales cercanos a 1 atm y se seleccionaron cinco pares binarios representativos: benceno + etilbenceno, etilbenceno + p-xileno, tolueno + m-xileno, tolueno + o-xileno y p-xileno + m-xileno. A partir de la literatura, se definieron modelos termodinámicos pertinentes para cada sistema, incluyendo la ley de Raoult, Wilson, NRTL, UNIQUAC y Peng–Robinson, los cuales se implementaron en DWSIM y COCO Simulator bajo condiciones isobáricas equivalentes. La comparación con los datos experimentales se realizó mediante AAD, RMSE y diagramas T–x–y, aplicados a la temperatura de equilibrio y a la composición molar de la fase vapor. Adicionalmente, se evaluó el efecto de parámetros binarios reportados en la literatura cuando su incorporación fue técnicamente posible. Los resultados mostraron que los modelos seleccionados y los simuladores empleados permitieron representar de forma satisfactoria el comportamiento líquido–vapor de los sistemas estudiados, con ajustes prácticos adecuados para describir la tendencia térmica y composicional de las envolventes. En este sentido, el trabajo aporta una validación metodológica del uso de software libre para cálculos de equilibrio de fases en mezclas aromáticas BTEX, integrando selección bibliográfica, simulación, comparación experimental y análisis gráfico como criterios reproducibles de evaluación.

**Palabras Clave:** equilibrio líquido–vapor, BTEX, modelos termodinámicos.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Germán González Silva. Doctor en Ingeniería Química.

### Abstract

**Title:** Determination of Vapor–Liquid Equilibrium in Binary Mixtures at Normal Pressure Using Open-Source Software

**Author(s):** Sergio Andres Pinto Escamilla, Gustavo Adolfo Granados López

This research aimed to determine the vapor–liquid equilibrium of binary mixtures from the BTEX group at normal pressures using open-source software, with emphasis on its application to the preliminary analysis of separation processes in petroleum and petrochemical engineering. To this end, experimental data close to 1 atm were reviewed, and five representative binary pairs were selected: benzene + ethylbenzene, ethylbenzene + p-xylene, toluene + m-xylene, toluene + o-xylene, and p-xylene + m-xylene. Based on the literature, suitable thermodynamic models were selected for each system, including Raoult’s law, Wilson, NRTL, UNIQUAC, and Peng–Robinson, which were implemented in DWSIM and COCO Simulator under equivalent isobaric conditions. The comparison with experimental data was carried out using AAD, RMSE, and T–x–y diagrams, applied to the equilibrium temperature and the mole fraction of the vapor phase. Additionally, the effect of binary parameters reported in the literature was evaluated when their incorporation was technically feasible. The results showed that the selected models and simulators allowed the vapor–liquid behavior of the systems studied to be satisfactorily represented, with practical fits suitable for describing the thermal and compositional trends of the envelopes. In this regard, this work provides a methodological validation of the use of open-source software for phase equilibrium calculations in aromatic BTEX mixtures, integrating literature-based selection, simulation, experimental comparison, and graphical analysis as reproducible evaluation criteria.

**Key Words:** vapor–liquid equilibrium, BTEX, thermodynamic models.

---

\* Bachelor thesis

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Germán González Silva. Doctor in Chemical Engineering.

## Introducción

Los hidrocarburos continúan siendo un componente vital de la actividad industrial contemporánea, tanto por su papel en el suministro energético como por su condición de materia prima para múltiples cadenas de transformación química. En el ámbito del refino y la petroquímica, las corrientes derivadas de hidrocarburos permiten obtener combustibles, solventes y compuestos intermedios destinados a la fabricación de materiales de alto valor y consumo, entre ellos plásticos, fibras sintéticas, poliuretanos y colorantes (Speight, 2014; Library of Congress, 2021). Esta doble función energética e industrial explica que su procesamiento requiera operaciones de separación cada vez más precisas para responder a exigencias técnicas, económicas y ambientales.

En términos de ingeniería de procesos, el equilibrio líquido–vapor constituye una base indispensable para estimar temperaturas de operación, composiciones de fase, requerimientos energéticos y factibilidad de separación, especialmente en sistemas donde pequeñas diferencias de volatilidad pueden traducirse en dificultades operativas relevantes (Smith, Van Ness, Abbott & Swihart, 2018). Por ello, la calidad de la representación termodinámica no solo tiene implicaciones teóricas, sino también consecuencias directas sobre el análisis y diseño de procesos de separación.

Entre los sistemas de particular interés para la ingeniería de petróleos se encuentran los hidrocarburos aromáticos del grupo BTEX, conformado por benceno, tolueno, etilbenceno y los isómeros del xileno. Estos compuestos están ampliamente presentes en corrientes de refinería y participan en la formulación de combustibles de alto octanaje, así como en la producción de materias primas empleadas en distintas cadenas petroquímicas (Speight, 2014; Library of Congress, 2021). Su relevancia industrial también se relaciona con la obtención de compuestos como estireno, tereftalatos y diversos solventes y productos de la industria de polímeros (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007). A esta importancia se suma una dimensión ambiental y sanitaria, pues

la volatilidad de estas sustancias y la toxicidad reconocida de algunos de sus componentes, en particular del benceno, hacen necesario comprender con rigor su comportamiento para contribuir al control de pérdidas y emisiones en condiciones de operación (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007; ATSDR, 2007).

Los antecedentes técnicos muestran que las mezclas BTEX no presentan una dificultad uniforme desde la perspectiva de la separación. Algunas, como benceno-tolueno, exhiben un comportamiento cercano a la idealidad y suelen utilizarse como sistemas de referencia en la validación de modelos termodinámicos (Smith, Van Ness, & Abbott, 2005; Seader, Henley, & Roper, 2011). Otras, en cambio, implican mayores exigencias, como ocurre con ciertas mezclas que involucran etilbenceno y xilenos. En particular, la proximidad de las temperaturas normales de ebullición entre etilbenceno y p-xileno se asocia con una baja volatilidad relativa, lo que dificulta su separación mediante destilación convencional y puede exigir estrategias más complejas (U.S. Patent 5417812, 1995; Zhang et al., 2019). Estos antecedentes evidencian que la selección del modelo termodinámico adecuado no puede asumirse como una decisión automática, sino como un aspecto crítico del análisis de separaciones.

En este contexto, la simulación de procesos se ha consolidado como una herramienta de especial utilidad para estudiar el equilibrio entre fases y contrastar alternativas de modelación sin depender exclusivamente de campañas experimentales, que suelen ser costosas y demandantes, sobre todo cuando involucran compuestos volátiles (Oliveira, 2014). Además, el desarrollo de plataformas de acceso abierto ha ampliado las posibilidades de trabajo en docencia e investigación. Programas como DWSIM y COCO Simulator permiten implementar modelos termodinámicos, comparar resultados y desarrollar análisis reproducibles sin las limitaciones económicas propias del software comercial, lo que representa una ventaja significativa en entornos académicos y en

contextos donde el acceso a licencias especializadas es restringido (Oliveira, 2014; Varandas et al., 2024).

Aunque las corrientes aromáticas BTEX poseen alta relevancia industrial y ambiental, y se dispone de diversos modelos termodinámicos junto con plataformas abiertas de simulación, persiste un problema central en la ingeniería de procesos: no existe un criterio único para seleccionar el modelo capaz de representar con precisión y consistencia el equilibrio líquido–vapor de mezclas aromáticas. Su desempeño varía según el sistema estudiado, la parametrización disponible y las variables de equilibrio cuya representación resulta prioritaria en cada caso, lo que dificulta establecer bases técnicas sólidas para el análisis de separaciones, la definición de condiciones operativas y el uso de software libre en docencia e investigación. Bajo esta perspectiva, la presente investigación estudia el equilibrio líquido–vapor de mezclas binarias representativas del grupo BTEX en condiciones próximas a la presión atmosférica mediante DWSIM y COCO Simulator, con el propósito de evaluar la capacidad de distintos modelos termodinámicos para reproducir datos experimentales reportados en la literatura, así como de identificar tendencias en el desempeño de ambas plataformas de simulación. La pregunta que orienta el trabajo busca determinar cuáles de los modelos implementados permiten representar con mayor consistencia este equilibrio, en qué medida su desempeño está condicionado por la naturaleza del sistema, la parametrización disponible y las variables de equilibrio consideradas en la evaluación, y qué tendencias comparativas pueden identificarse entre las plataformas de simulación empleadas. Se plantea, por tanto, que la capacidad predictiva de los modelos no será uniforme, sino dependiente de la naturaleza de la mezcla, la disponibilidad de parámetros y las variables empleadas para valorar su ajuste

## 1 Objetivos

### 1.1 Objetivo General:

Determinar el equilibrio de fases de mezclas bifásicas a presiones normales usando software libre.

#### 1.1.1 *Objetivos Específicos:*

- Revisar la información bibliográfica existente sobre el VLE de mezclas bifásicas de BTEX a presiones normales, resaltando los modelos termodinámicos aplicados y su importancia en procesos de la industria petrolera.
- Seleccionar los modelos de equilibrio de fases más pertinentes para representar las mezclas en estudio a presiones normales.
- Evaluar el comportamiento de equilibrio líquido–vapor en mezclas bifásicas del grupo BTEX mediante simulaciones bajo condiciones de operación y parámetros termodinámicos relevantes dentro de plataformas de software libre.
- Evaluar la precisión y la aplicabilidad de los modelos termodinámicos seleccionados mediante la comparación de resultados de simulación con datos experimentales reportados en la literatura.

## 2 Marco Teórico

### 2.1 Regla de las fases

La regla de las fases de J. Willard Gibbs relaciona los grados de libertad de un sistema no reactivo y en equilibrio heterogéneo con el número de fases coexistentes y el número de componentes presentes. El estado intensivo del sistema se define cuando la temperatura, la presión y la composición de las fases están fijas; sin embargo, estas variables no son completamente independientes. La regla de las fases permite establecer cuántas de ellas pueden especificarse arbitrariamente, quedando las restantes determinadas por las condiciones de equilibrio [Soto Manzo, 1996].

Con base en el teorema de Duhem, la regla de fases para sistemas que no experimentan reacciones puede derivarse de una regla algorítmica. Los grados de libertad,  $F$ , representan la cantidad de variables de la regla de fases que deben fijarse de manera arbitraria para determinar el estado intensivo de un sistema en equilibrio. En términos formales,  $F$  se obtiene como la diferencia entre el total de variables que componen la regla de fases y el número de ecuaciones independientes que relacionan dichas variables.

En un sistema PVT con  $N$  especies químicas y  $\pi$  fases en equilibrio, el estado intensivo está definido por la temperatura  $T$ , la presión  $P$  y las fracciones molares de cada fase, con la restricción de que para cada fase existen  $N-1$  fracciones moleculares. Estas variables constituyen la regla de fases, cuyo conteo es  $2 + (N-1) \cdot \pi$ . Las masas de las fases no participan como variables de la regla de fases, ya que no influyen en el estado intensivo del sistema. Las ecuaciones de equilibrio de fases, obtenibles a partir de las relaciones entre estas variables, se expresan mediante las siguientes identidades.

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) contienen exactamente  $[\pi - 1] \cdot N$  ecuaciones independientes que describen el equilibrio de fases. Estas relaciones conectan las variables de la regla de las fases, dado que los potenciales químicos y las fugacidades funcionales dependen de la temperatura, la presión y la composición. La cantidad de grados de libertad del sistema se obtiene como la diferencia entre el conjunto total de variables de la regla de las fases y el número de ecuaciones independientes que las enlazan:

$$F = 2 - \pi + N \quad (3)$$

En sistemas cerrados, cuando tanto el estado extensivo como el intensivo están fijados, el estado se considera determinado de forma total. Este estado no solo se define por las  $2 + (N - 1) \pi$  variables intensivas de la regla de las fases, sino también por las  $\pi$  variables extensivas representadas por las masas o el número de moles de las fases. Por fin, el total de variables que describe el sistema es:

- Variables intensivas:  $2 + (N - 1) \cdot \pi$
- Variables extensivas:  $\pi \cdot$  (número de fases)

La cantidad total de variables relevantes para la descripción del estado del sistema es la suma de ambas contribuciones, y ofrece la base para definir los grados de libertad en el marco de la regla de las fases.

$$2 + (N - 1) \pi + \pi = 2 + N\pi \quad (4)$$

Si el sistema es cerrado y está constituido por cantidades definidas de las especies químicas involucradas, es posible establecer una ecuación de balance de materia para cada una de las  $N$  especies. Al incorporar estas ecuaciones a las  $(\pi - 1)N$  ecuaciones de equilibrio de fases, se obtiene un conjunto total de ecuaciones independientes equivalente a:

$$(\pi - 1)N + N = \pi N \quad (5)$$

Por lo tanto, la diferencia existente entre la cantidad de variables y la cantidad de ecuaciones se expresa como:

$$2 + N\pi - \pi N = 2 \quad (6)$$

Sobre la base de este resultado, el teorema se define como sigue:

Para cualquier sistema cerrado formado inicialmente por masas dadas de especies químicas prescritas, el estado de equilibrio está determinado completamente cuando cualesquiera dos variables independientes se han fijado. (Smith, Van Ness & Abbott, 2001, pp. 483–484)

## 2.2 Formulación gama/phi de EVL

La formulación gama/phi de equilibrio vapor-líquido parte de estas dos ecuaciones. De acuerdo con Smith, Van Ness y Abbott (2001), el equilibrio de fases se cumple cuando las fugacidades de cada componente son iguales en ambas fases.

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (7)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i} \quad (8)$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (9)$$

$$f_i = \phi_i^{sat} P^{sat} \exp \frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT} \quad (10)$$

En el caso de una especie  $i$  contenida en una mezcla de fase vapor, la ecuación (7) se formula:

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (11)$$

y para el caso de una especie  $i$  presente en la fase líquida, la ecuación (8) adopta la siguiente forma:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad (12)$$

De acuerdo con la ecuación (9) estas dos expresiones deben ser iguales, por lo cual

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (13)$$

Reemplazando para  $f_i$  en la ecuación (10), resulta,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (14)$$

En donde:

$$\phi_i = \frac{\phi_i}{\phi_i^{sat}} \quad (15)$$

La utilización práctica de las ecuaciones (14) y (15) requiere disponer de correlaciones experimentales que permitan calcular los valores de las variables que intervienen en ellas, para  $P_i^{sat}$ ,  $\phi_i$ ,  $\gamma_i$ .. Las presiones de vapor de los componentes puros, por lo general, se determina  $P_i^{sat}$  como función de la temperatura; entre las expresiones más comunes para este propósito se encuentra la ecuación de Antoine:

$$\ln P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (16)$$

Y el coeficiente de fugacidad para las especies  $i$  en solución, se define como:

$$\hat{\Phi}_i = \exp \frac{P}{RT} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk}) \right] \quad (17)$$

El coeficiente de fugacidad para  $i$  pura como un vapor saturado,  $\phi_i^{sat}$ , se obtiene de la ecuación (17) con todos los conjuntos  $\delta_{ji}$  y  $\delta_{jk}$ , iguales a cero

$$\phi_i^{sat} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{sat}}{RT} \quad (18)$$

Para concluir, la combinación de las ecuaciones (16), (17) y (18) resulta en:

$$\Phi_i = \exp \left[ \frac{B_{ii}(P - P_i^{sat}) + \frac{1}{2} P \sum_j \sum_k y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})}{RT} \right] \quad (19)$$

(Todas las ecuaciones presentadas en esta sección fueron tomadas de Smith, Van Ness y Abbott, 2001, sección 12.4).

### 2.3 Cálculos de punto de rocío y de punto de burbuja

Aun cuando pueden existir problemas de EVL con diversas combinaciones de variables, en ingeniería suelen focalizarse en el cálculo del punto de rocío y del punto de burbuja. Estos problemas se agrupan en cuatro clases principales, según las condiciones y las variables involucradas.

- **P BURBUJA:** Calcular  $\{y_i\}$  y P, dadas  $\{x_i\}$  y T
- **P ROCÍO:** Calcular  $\{x_i\}$  y P, dadas  $\{y_i\}$  y T
- **T BURBUJA:** Calcular  $\{y_i\}$  y T, dadas  $\{x_i\}$  y P
- **T ROCÍO:** Calcular  $\{x_i\}$  y T, dadas  $\{y_i\}$  y P

De esta manera, se fija ya sea la temperatura o la presión, junto con la composición de la fase líquida o de la fase de vapor. Esto permite establecer un total de  $1+(N-1) = N1+(N - 1) = N1+(N-1) = N$  variables, que corresponden exactamente a los grados de libertad F definidos por la regla de las fases para el equilibrio líquido-vapor. Debido a la complejidad implícita de las ecuaciones (14) y (15), todos estos cálculos deben resolverse mediante métodos iterativos. En particular, para el equilibrio vapor-líquido a bajas presiones, se tienen las siguientes relaciones funcionales

$$\phi_i = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}) \quad (20)$$

$$\gamma_i = \gamma(T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}) \quad (21)$$

$$P_i^{sat} = f(T) \quad (22)$$

Los métodos iterativos de formulación sencilla permiten abordar con eficacia cada una de las cuatro clases de problemas de equilibrio vapor-líquido. En todos los casos, la ecuación (14)

constituye la base del procedimiento de cálculo. Dicha ecuación, aplicable a cada componente de un sistema multicomponente, puede expresarse de manera que vincule las variables de estado con la composición, estableciendo así la relación entre el balance de materia y las condiciones de equilibrio de fases:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i P} \quad (23)$$

De igual forma,

$$x_i = \frac{y_i \phi_i P}{\gamma_i P_i^{sat}} \quad (24)$$

Puesto que  $\sum_i y_i = 1$  y  $\sum_i x_i = 1$ , se obtiene

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i} \quad (25)$$

O bien,

$$P = \frac{1}{\sum y_i \phi_i / \gamma_i P_i^{sat}} \quad (26)$$

(Smith, Van Ness y Abbott, 2001, p. 499).

## 2.4 Presión de burbuja

El procedimiento iterativo para el cálculo del punto de burbuja, representado en la Figura 1

*Diagrama de bloques para el cálculo de P burbuja.*, constituye un método directo y sistemático.

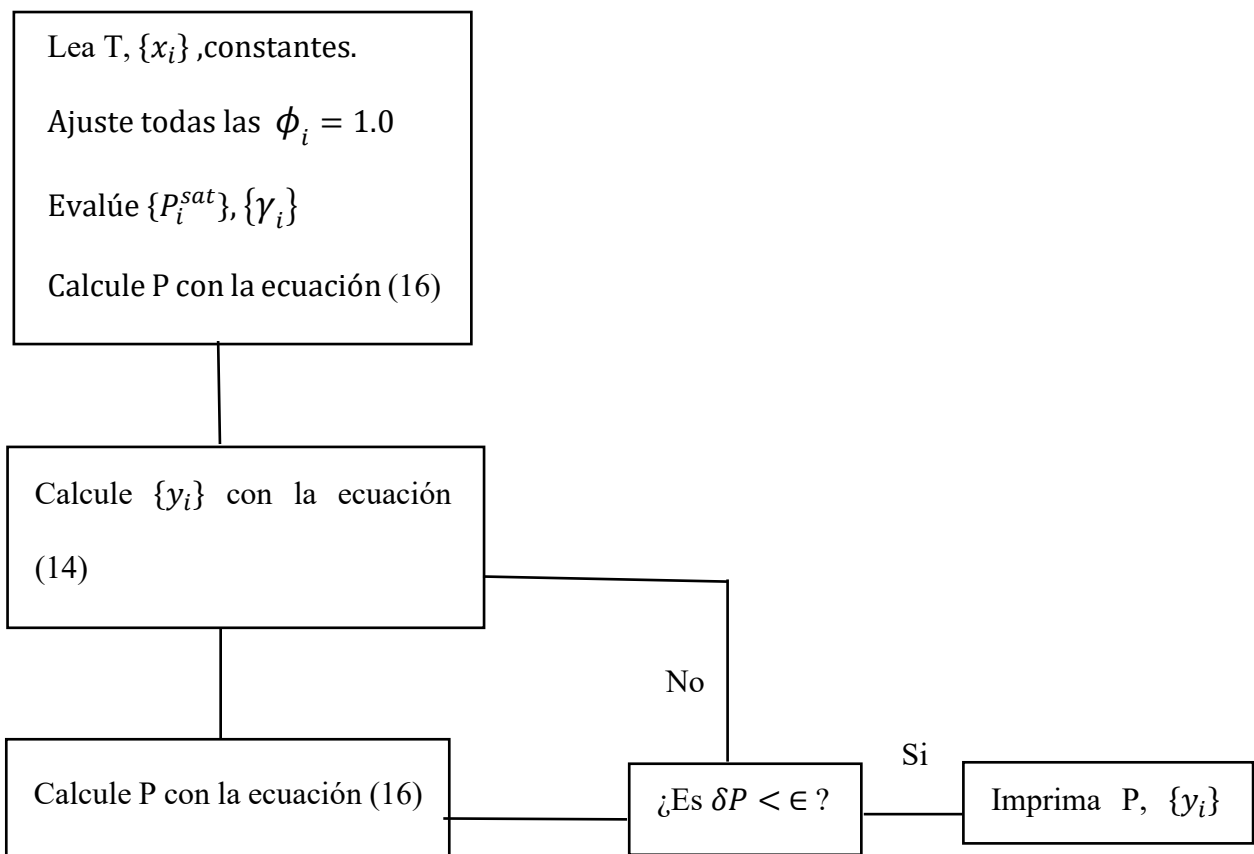
En su implementación computacional, se ingresan y almacenan los valores conocidos de la temperatura T y de las fracciones molares líquidas  $\{x_i\}$ , junto con las constantes necesarias para

evaluar los parámetros  $P_i^{sat}$ ,  $\gamma_i$  y  $\phi_i$ . Dado que las fracciones molares en fase vapor  $\{y_i\}$  aún son desconocidas, los valores de  $\phi_i$  se estiman inicialmente como unidad.

Las presiones de vapor  $\{P_i^{sat}\}$  se calculan empleando la ecuación de Antoine, y los coeficientes de actividad  $\{\gamma_i\}$  se obtienen mediante correlaciones termodinámicas. Posteriormente, las ecuaciones (25) y (23) se resuelven simultáneamente para determinar P y  $\{y_i\}$ . Los nuevos valores de  $\phi_i$ , calculados mediante la ecuación (19), permiten actualizar el valor de la presión total P de acuerdo con la ecuación (25). Este proceso iterativo continúa hasta la convergencia en los valores de P y  $\{y_i\}$ .

### Figura 1

Diagrama de bloques para el cálculo de P burbuja.



Fuente: Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001).

## 2.5 Presión de rocío

El procedimiento para este cálculo, ilustrado en la Figura 2 *Diagrama de bloques para el cálculo de P ROCÍO*. Esta ilustra como calcular la presión de rocío, inicia con la lectura y almacenamiento de la temperatura T y las cantidades iniciales  $\{y_i\}$ , junto con las constantes necesarias. Como los valores iniciales de las variables  $\phi_i$  y  $\gamma_i$  no son calculables, sus aproximaciones se fijan inicialmente en uno. Las presiones de saturación  $\{P_i^{sat}\}$  se obtienen mediante la ecuación de Antoine, y posteriormente se resuelven las ecuaciones (17) y (15)(15) para determinar la P y  $\{x_i\}$ .

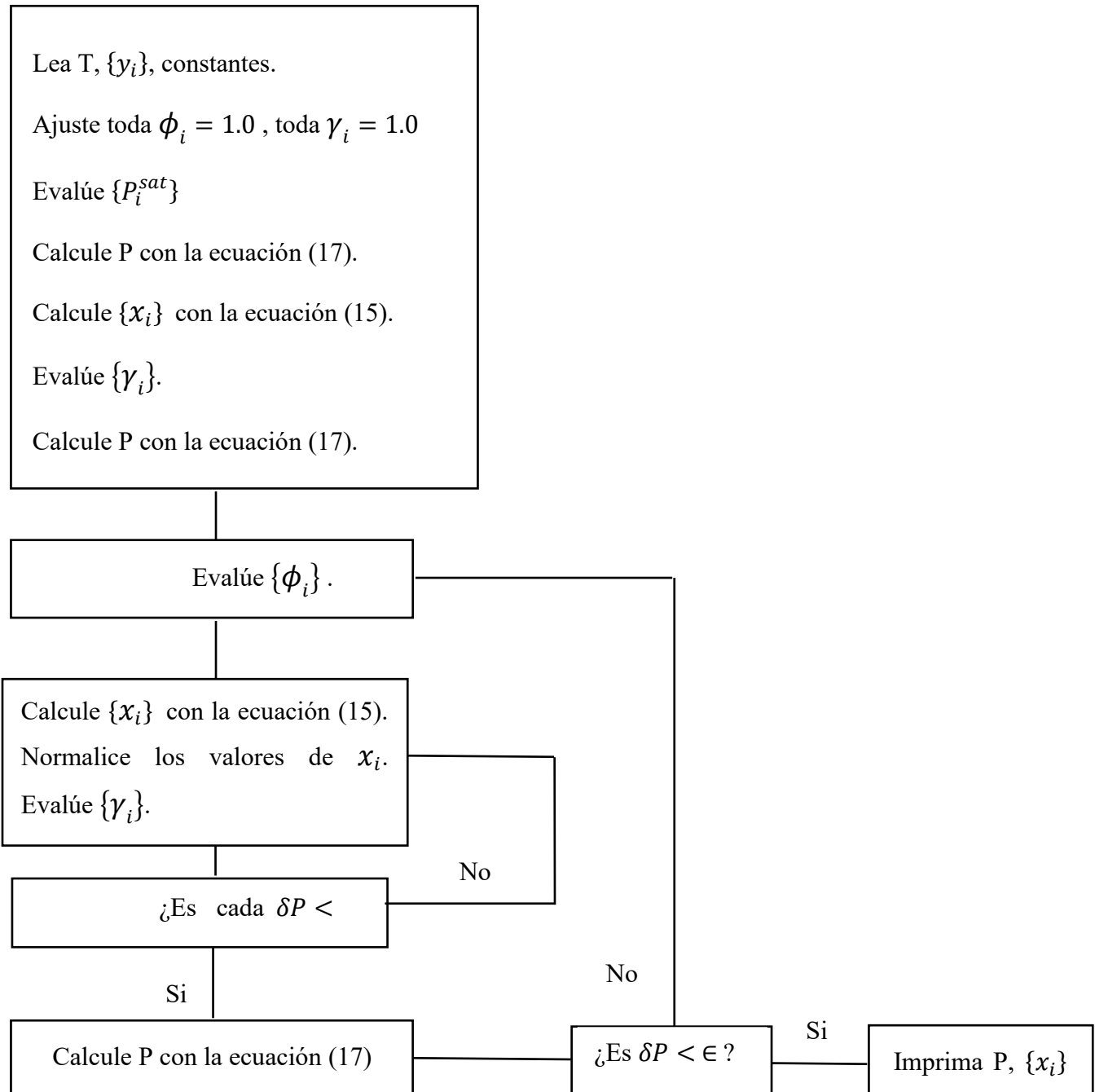
La determinación de los valores de  $\{\gamma_i\}$  permite recalculer la presión empleando la ecuación (17). A partir de esta nueva estimación, se evalúan los coeficientes de fugacidad  $\{\phi_i\}$ , los cuales se introducen en un bucle interno de iteración que converge hacia los valores de  $\{x_i\}$  y  $\{\gamma_i\}$ . Posteriormente, la presión se evalúa nuevamente mediante la ecuación (17), lo que constituye el bucle externo de iteración encargado de obtener el valor final de la presión. Dado que las fracciones molares  $\{x_i\}$  obtenidas en el bucle interno no están forzadas a cumplir la condición de normalización, cada valor se ajusta dividiéndolo entre la suma total  $\sum_i x_i$ :

$$x_i = \frac{x_i}{\sum x_i} \quad (27)$$

(Smith, Van Ness & Abbott, 2001)

**Figura 2**

Diagrama de bloques para el cálculo de  $P$  ROCÍO.



Fuente: Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005).

## 2.6 Ley de Raoult

Cuando se aplica la ecuación (8) al equilibrio vapor-líquido, considerando que la fase vapor se comporta como un gas ideal y la fase líquida como una solución ideal, se obtiene una forma simplificada de la expresión del EVL. En el caso de los gases ideales, los coeficientes de fugacidad  $\phi_i$  y  $\phi_i^{sat}$  se consideran iguales a la unidad, por lo que la ecuación (9) se transforma en  $\phi_i = 1$ . De igual manera, en las soluciones ideales, los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  también son iguales a uno.

Por tanto, la ecuación (8) se simplifica y adopta la forma conocida como Ley de Raoult, expresada mediante la siguiente relación (Smith, Van Ness & Abbott, 2001):

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (28)$$

## 2.7 Ley de Raoult modificada

La ecuación (8) para equilibrio vapor-líquido (EVL) se simplifica a una forma mucho más realista y manejable para presiones bajas a moderadas haciendo la suposición de gas ideal para la fase vapor. Esto se establece en la ecuación (9), que usa la ley de los gases ideales para la fase vapor.

Bajo esta suposición, la ecuación (8) se reduce a la forma:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (29)$$

donde:

- $y_i$  la fracción molar del componente  $i$  en la fase de vapor,
- $P$  la presión total del sistema,
- $x_i$  la fracción molar del componente en la fase líquida,

- $\gamma_i$  el coeficiente de actividad en la fase líquida (para considerar no idealidades),
- $P_i^{sat}$  es la presión de vapor del componente puro  $i$  a temperatura del sistema.

Esta ecuación es una forma modificada de la ley de Raoult, que permite calcular las composiciones en fase vapor y líquida con mayor facilidad. Además, su forma simplificada facilita el cálculo de puntos de burbuja y rocío, incluso permitiendo obtener la presión de burbuja en una sola etapa sin necesidad de iteraciones, algo que es más complejo con las ecuaciones más generales de equilibrio.

Este enfoque se basa en considerar la fase de vapor como ideal y las desviaciones de idealidad se concentran en la fase líquida mediante coeficientes de actividad. La ley de Raoult modificada así expresada es ampliamente utilizada en ingeniería química para diseño y análisis de procesos con equilibrios de fases a bajas y moderadas presiones.

Referencias específicas a la ecuación (29) y su uso desde Smith, Van Ness & Abbott (2001) confirman esta interpretación práctica para facilitar los cálculos en equilibrio líquido-vapor con gases ideales en fase vapor

## 2.8 Equilibrio de fases líquido-vapor

El equilibrio líquido-vapor puede representarse en el diagrama (p, v), donde se observa un tramo horizontal a presión constante que corresponde a la presión de vapor saturado. Si la presión es inferior a este valor, el sistema se encuentra en fase vapor; si es superior, solo existe fase líquida. Cuando la temperatura se incrementa, el intervalo de coexistencia entre líquido y vapor se reduce progresivamente hasta desaparecer en el punto crítico, en el cual ambas fases adquieren propiedades idénticas, como volumen específico y densidad, perdiendo la distinción entre ellas. La frontera del equilibrio se define mediante la curva de saturación, que incluye la curva de

ebullición (saturación del líquido) y la curva de rocío (saturación del vapor), las cuales convergen en el punto crítico. En condiciones de equilibrio, ambas fases comparten el mismo potencial químico, constituyendo la condición fundamental para la transición de fases (Casas Vázquez & Lumbroso, 1979).

El criterio termodinámico que explica este equilibrio se formula en términos de propiedades especiales que vinculan la temperatura, la presión y la composición de las fases. La fugacidad describe el comportamiento de la fase vapor, mientras que el coeficiente de actividad caracteriza las desviaciones de idealidad en la fase líquida, proporcionando la base para el análisis y cálculo del equilibrio en sistemas multicomponentes (Soto Manzo, 1996).

Se resumen las expresiones de  $K_i$  empleadas en el equilibrio líquido-vapor y sus aplicaciones generales, como se presenta en la Tabla 1 *Expresiones de la constante de distribución de fases utilizadas en el equilibrio vapor-líquido.*

**Tabla 1**

*Expresiones de la constante de distribución de fases utilizadas en el equilibrio vapor-líquido.*

Método	Ecuación	Aplicaciones
Forma rigurosa		Hidrocarburos con compuestos
Ecuación de estado	$K_i = \frac{\overline{\Phi}_i^l}{\overline{\Phi}_i^v}$	supercríticos desde temperaturas criogénicas hasta la región crítica.
Coeficiente de actividad		Todas las mezclas desde temperatura ambiente hasta

	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} F P_i}{\phi_i^v P}$	temperaturas críticas.
Formas aproximadas		
Ley de Raoult	$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$	Mezclas ideales cerca de la presión ambiental.
Ley de Raoult modificada	$K_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P}$	Soluciones no ideales a presiones moderadas y debajo de su temperatura crítica.
Ley de Henry	$K_i = \frac{H_i}{P}$	Bajas presiones en presencia de compuestos no condensables a condiciones de proceso.

Fuente: Rosales-Quintero (2024).

## 2.9 Coeficientes de actividad

El coeficiente de actividad se introduce para poder describir el comportamiento real de las disoluciones frente al modelo ideal. A partir del conocimiento de los potenciales químicos es posible calcular el resto de las propiedades termodinámicas, y normalmente los coeficientes de actividad se obtienen a partir de datos experimentales de equilibrio de fases, especialmente de medidas de presión de vapor. En una disolución real, la actividad sustituye a la fracción molar como variable que permite expresar el potencial químico, y el coeficiente de actividad se define como el factor que relaciona ambas magnitudes. Este coeficiente constituye una medida de las desviaciones respecto al comportamiento ideal, siendo igual a la unidad en sistemas ideales y

distinto de uno cuando existen interacciones moleculares que modifican el comportamiento esperado [Levine, 2004].

Se resumen los principales modelos de energía libre de Gibbs en exceso, sus parámetros binarios y las expresiones en sistemas binarios, como se presenta en la Tabla 2 *Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad correspondientes en sistemas binarios.*

**Tabla 2**

*Modelos para la energía libre de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad correspondientes en sistemas binarios.*

Nombre	$g^E$	Parámetros Binarios	$\ln y_1$ and $\ln y_2$
Two-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln y_1 = Ax_2^2$ $RT \ln y_2 = Ax_1^2$
Three-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln y_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln y_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
van Laar	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln y_1 = A \left( 1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2}$ $RT \ln y_2 = B \left( 1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2}$
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_1 \ln(x_1 + A_{21}x_1)$	$A_{12}, A_{21}$	$\ln y_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{12}x_1 + x_2} \right)$ $\ln y_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{12}x_1 + x_2} \right)$
A, B, C			

Four-suffix <sup>b</sup> Margules	$g^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	$RT \ln y_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ <hr/> $RT \ln y_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 - 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$
--------------------------------------	---	---

 NRTL<sup>c</sup>

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

dónde  $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$      $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$

$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{12}$      $\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$

$$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}^d$$

$$\ln y_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$


---


$$\ln y_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

 UNIQUAC<sup>e</sup>

$$g^E = g^E(\text{combinatorio}) + g^E(\text{residual})$$

$$\frac{g^E(\text{combinatorio})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2})$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_1 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_2 \tau_{12}]$$

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

 $\Delta u_{21}$  and  $\Delta u_{21}^f$ 

$$\ln y_{2i} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i l_i - r_i r_j l_j - q_i \ln(\theta_i + \theta_i \tau_{ji}) + \theta_i q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ji}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$$

dónde  $i = 1$   $j = 2$  or  $i = 2$   $j = 1$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT} \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$$

r y q son parámetros de componentes puros y el número de coordinación es  $z = 10$

Fuente: Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P., 2001

Complementariamente, se presentan las expresiones multicomponentes de los modelos de Wilson, NRTL y UNIQUAC para la energía libre de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad, como se muestra en la Tabla 3

*Tres expresiones para la energía libre molar de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad de sistemas multicomponentes, utilizando únicamente parámetros de componentes puros y binarios.*

**Tabla 3**

*Tres expresiones para la energía libre molar de Gibbs en exceso y los coeficientes de actividad de sistemas multicomponentes, utilizando únicamente parámetros de componentes puros y binarios.*

Nombre	Energía libre de Gibbs molar en exceso	Coeficiente de actividad para el componente i.
Wilson	$\frac{g^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right)$	$\ln y_i = -\ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$

NRTL

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k}$$

$$\ln y_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} (\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k})$$

UNIQUAC

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \sum_i^N q_i x_i \ln \left( \sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right)$$

$$\ln y_i = \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j - q_i \ln \left( \sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{ki}}$$

Dónde

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k^N r_k x_k} \text{ and } \Phi \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k^N q_k x_k}$$

Fuente: Poling, B. E., Prausnitz, J. M., &amp; O'Connell, J. P., 2001

### 3 Antecedentes y contexto del problema

#### 3.1 Mezclas bifásicas de compuestos BTEX

Las mezclas bifásicas conformadas por los aromáticos BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) presentan características termodinámicas particulares debido a la similitud estructural de sus moléculas, puesto que estos compuestos son poco polares y poseen puntos de ebullición cercanos, lo que ocasiona volatilidades relativas próximas a la unidad y, por tanto, dificultades en la separación por destilación [Smith, Van Ness & Abbott, 2005]. Un ejemplo es el sistema etilbenceno–p-xileno, cuya separación requiere un gran número de etapas teóricas por la cercanía de sus puntos de ebullición [Zhang et al., 2019].

Datos experimentales confirman esta tendencia, ya que en recientes estudios de equilibrio vapor-líquido (VLE) sobre las mezclas benceno + tolueno y tolueno + m-xileno muestran que sus coeficientes de actividad están cercanos a la unidad, mientras que combinaciones con compuestos polares como N- metilformamida exhiben desviaciones notorias [Lee et al., 2009].

Aunque los BTEX no suelen formar azeótropos entre sí, sus puntos de ebullición son muy cercanos, lo que ocasiona que la volatilidad relativa sea próxima a la unidad y dificulte la separación por destilación. Por ejemplo, el sistema etilbenceno + p-xileno presenta una volatilidad relativa de apenas 1,06, lo que implica la necesidad de más de 200 platos teóricos para alcanzar una pureza del 99 % [Berg, 1995].

Para modelar estos sistemas, las ecuaciones de estado cúbicas como Peng–Robinson se emplean comúnmente en hidrocarburos no polares y han mostrado buena precisión en predicciones de presión de vapor y VLE [Zhao et al., 2020].

## **3.2 Herramientas de software libre para la simulación del VLE**

### **3.2.1 DWSIM**

El estudio del equilibrio líquido–vapor de este sistema es relevante por su papel en la industria de los aromáticos y en la valorización de corrientes benceno–tolueno–xilenos. Los xilenos son materias primas clave para la producción de fibras sintéticas, resinas y plastificantes, y se obtienen principalmente del reformado de nafta y de la pirólisis de gasolina (Das et al., 1994). En este marco, el tolueno actúa como intermediario central en reacciones de desproporción y transalquilación orientadas a la obtención de aromáticos C8 de mayor valor. El o-xileno, en particular, destaca por su uso en la producción de anhídrido ftálico y otros derivados químicos (EPA, 1994). Dado que ambas especies coexisten en corrientes reales, el conocimiento de su ELV

es esencial para el diseño de operaciones de separación. Además, este sistema presenta un comportamiento cercano a la idealidad y no forma azeótropos (Gupta y Lee, 2013).

### **3.2.2 COCO Simulator**

COCO Simulator es un simulador gratuito de procesos químicos en estado estacionario, basado en el estándar CAPE-OPEN, lo que favorece su interoperabilidad con otros entornos. Su arquitectura modular permite analizar equilibrio de fases y operaciones unitarias. Entre sus componentes destaca COFE, entorno gráfico para construir diagramas de flujo y resolver balances de materia y energía. El paquete TEA, sustentado en ChemSep, incluye más de 550 compuestos y más de 100 métodos de propiedades, con aplicación directa en equilibrio líquido-vapor. COUSCOUS incorpora operaciones básicas e integra ChemSep-LITE para columnas de destilación. Por su parte, CORN permite definir reacciones cinéticas y de equilibrio en reactores CSTR y PFR [COCO Simulator, 2025].

### **3.3 Importancia del equilibrio líquido-vapor en el estudio de mezclas BTEX en la industria de los hidrocarburos**

El equilibrio líquido-vapor (VLE) constituye uno de los fundamentos de la ingeniería de procesos, ya que permite describir la distribución de los componentes de una mezcla entre las fases líquida y vapor bajo condiciones definidas de presión, temperatura y composición. Por ello, su estudio es esencial para el diseño, la simulación y la optimización de operaciones de separación, como la destilación, la absorción, el stripping y otros procesos de fraccionamiento, así como para la estimación de composiciones de equilibrio, requerimientos energéticos y desempeño de equipos en sistemas químicos e industriales (Smith, Van Ness, & Abbott, 2005). Su aplicación cobra especial importancia en el análisis de mezclas que contienen compuestos aromáticos del grupo BTEX —benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos—, debido a su presencia frecuente en corrientes

de petróleo, gas natural y procesos petroquímicos vinculados con la industria de los hidrocarburos. Estos compuestos participan en operaciones como la estabilización de crudos, la recuperación de aromáticos y la formulación de combustibles y materias primas petroquímicas. A su relevancia técnica se añade su importancia ambiental y sanitaria, dado que pueden encontrarse simultáneamente en aire, agua y suelo contaminados, lo que ha motivado numerosos estudios sobre su comportamiento, manejo y control (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2004).

### **3.4 Riesgos ambientales y necesidad de estudiar su comportamiento de fases**

La literatura especializada ha documentado que la exposición a compuestos BTEX representa un motivo importante de preocupación para la salud pública y el ambiente. En particular, el benceno se asocia con efectos hematológicos severos y con un riesgo reconocido de leucemia, mientras que otros compuestos del grupo, como el etilbenceno, también han mostrado efectos tóxicos relevantes. En este contexto, conocer el comportamiento de fases de estas sustancias no solo tiene valor desde el punto de vista del diseño de procesos, sino también para anticipar emisiones, estimar pérdidas por evaporación y diseñar estrategias de control en instalaciones industriales donde estos aromáticos están presentes. (ATSDR, 2004; ATSDR, 2007).

### **3.5 Diferencias en la dificultad de separación entre mezclas aromáticas**

No todas las mezclas del grupo BTEX presentan el mismo grado de dificultad desde el punto de vista de la separación. El sistema benceno–tolueno suele emplearse como caso de referencia porque su comportamiento se aproxima al de una mezcla cercana a la idealidad, lo que facilita su tratamiento mediante modelos clásicos y procesos convencionales de destilación, con lo anterior podemos decir que en contraste, separaciones como la de etilbenceno y xilenos son considerablemente más complejas debido a la cercanía de sus propiedades de volatilidad, lo que

obliga en muchos casos a considerar esquemas más exigentes, como destilación extractiva u otras configuraciones avanzadas. (Seader, Henley, & Roper, 2011; NIST, 2026).

### **3.6 Evolución de los modelos termodinámicos para describir el VLE**

El modelado del equilibrio líquido–vapor se ha desarrollado a partir de dos enfoques principales:  $\gamma$ – $\phi$  y  $\phi$ – $\phi$ . En el primero, la fase líquida se representa mediante modelos de coeficientes de actividad, como Wilson, NRTL y UNIQUAC, mientras que la fase vapor se corrige con coeficientes de fugacidad. El segundo se basa en ecuaciones de estado, como Peng–Robinson y Soave–Redlich–Kwong. Aunque ambos enfoques son reconocidos como útiles, su desempeño depende de la naturaleza de la mezcla, del rango de presión y de la disponibilidad de parámetros de interacción confiables (Smith et al., 2005).

### **3.7 Importancia de los parámetros binarios y la validación con datos experimentales**

La representación del VLE depende de manera crítica de la calidad de los parámetros de interacción binaria. Incluso cuando una ecuación de estado o un modelo de actividad es conceptualmente adecuado, su capacidad predictiva está fuertemente condicionada por la consistencia de los datos experimentales empleados en el ajuste. De ahí que la validación con datos de literatura y la regresión de parámetros termodinámicos sigan siendo esenciales en la simulación y el modelado del equilibrio de fases (Dadmohammadi et al., 2016; Smith et al., 2005).

### **3.8 Avance del software libre en simulación de procesos**

En los últimos años, el software libre ha cobrado mayor relevancia en la simulación de procesos químicos. DWSIM, de código abierto, y COCO, gratuito para estado estacionario, comparten compatibilidad con CAPE-OPEN y ofrecen capacidades útiles para el modelado de procesos. La disponibilidad de ambas plataformas ha ampliado el acceso a herramientas de

simulación para fines académicos, investigativos y de ingeniería aplicada (COCO Simulator, 2026; DWSIM, 2026).

### **3.9 Vacío de investigación y pertinencia de la presente tesis**

Pese a la amplia información disponible sobre VLE, modelos termodinámicos y simulación de sistemas aromáticos, aún son escasos los estudios que comparan de forma sistemática software libre para representar el equilibrio líquido–vapor de mezclas binarias BTEX a presión normal. Esta carencia es relevante, pues la industria de los hidrocarburos demanda herramientas accesibles, reproducibles y confiables, sin depender solo de software comercial. En ese contexto, comparar DWSIM y COCO con datos experimentales de literatura puede aportar criterios útiles para seleccionar modelos termodinámicos y validar plataformas abiertas en ingeniería de petróleos (Andreasen, 2022; COCO Simulator, 2026; DWSIM, 2026; NIST, 2026).

## **4 Identificación de modelos reportados en la literatura, selección del estudio y metodología de evaluación del equilibrio líquido–vapor calculado**

En el presente apartado se establece el fundamento técnico y metodológico de la investigación. En primer lugar, se examinan los modelos termodinámicos reportados en la literatura para la representación del equilibrio líquido–vapor en sistemas binarios del grupo BTEX a presiones normales, con el propósito de identificar los enfoques más pertinentes dentro del alcance del estudio. Posteriormente, se justifica la selección del caso de estudio y de los sistemas binarios evaluados, considerando su relevancia bibliográfica, su interés en procesos de separación y la disponibilidad de información experimental confiable. Finalmente, se expone la metodología adoptada para la evaluación del equilibrio líquido–vapor calculado mediante software libre, incluyendo el esquema de comparación frente a datos experimentales y las métricas de error empleadas para valorar el desempeño de las simulaciones.

#### **4.1 Síntesis de los estudios reportados en la literatura sobre el equilibrio líquido–vapor de mezclas BTEX**

La revisión bibliográfica del equilibrio líquido–vapor de mezclas bifásicas del grupo BTEX permitió identificar un conjunto amplio de estudios experimentales y metodológicos sobre sistemas aromáticos de interés para procesos de separación. Dado que esta investigación se centra en condiciones cercanas a presión normal, se dio prioridad a los trabajos reportados en régimen isobárico próximo a 1 atm y con trazabilidad suficiente de presión, temperatura, composiciones de equilibrio y procedimiento experimental. No obstante, la revisión no se restringió a ese grupo, pues, con el fin de reconocer los modelos termodinámicos aplicados, los enfoques de representación del equilibrio y los esquemas de correlación empleados en la literatura para pares binarios formados por componentes del grupo BTEX, también se examinaron documentos desarrollados a otras presiones, siempre que aportaran información experimental verificable y utilidad metodológica para la discusión del modelado. Este criterio permitió distinguir entre la literatura empleada como base principal de comparación y aquella incorporada como soporte para contextualizar la selección de modelos y la interpretación del comportamiento termodinámico de las mezclas analizadas. Asimismo, la revisión mostró que la presión atmosférica reportada en la literatura no corresponde a un valor único e invariable, sino a una vecindad alrededor de 1 atm, en concordancia con el carácter local de esta magnitud y su variación con la altitud y las condiciones meteorológicas. Bajo esta consideración, para el conjunto principal de análisis se adoptó 101,3 kPa como presión de referencia y se definió como ventana operativa de aceptación el intervalo entre 100,65 y 101,325 kPa. A continuación, se presenta la síntesis de la revisión bibliográfica, en la que se organiza la información recopilada sobre las condiciones de presión reportadas y los principales enfoques termodinámicos identificados en la literatura consultada, obsérvese la Tabla 4

*Revisión bibliográfica de estudios de equilibrio líquido–vapor en mezclas BTEX y de los modelos termodinámicos aplicados.*

**Tabla 4**

*Revisión bibliográfica de estudios de equilibrio líquido–vapor en mezclas BTEX y de los modelos termodinámicos aplicados.*

<b>Fuente bibliográfica</b>	<b>Presión</b>	<b>Sistema de componentes evaluado</b>	<b>Fase Líquida</b>	<b>Fase Vapor</b>	<b>Tipo de equilibrio</b>
<i>Kesselman et al. (1968)</i>	1 atm	benceno–tolueno, benceno–etilbenceno.	Ley de Raoult modificada.	Corrección virial de segundo coeficiente.	Isobárico.
<i>Lee et al. (2009)</i>	0 - 101.3 kPa	benceno + tolueno, tolueno + m-xileno.	NRTL, UNIQUAC y Wilson.	Soave– Redlich– Kwong (SRK).	Isotérmico (333.15 y 353.15 Kelvin)
<i>Rodrigues et al. (2005b)</i>	100.65 kPa	etilbenceno + p- xileno, etilbenceno + m-xileno, etilbenceno + o-xileno.	NRTL, UNIQUAC y Wilson, SRK modificada por Boston– Mathias, SRK modificada por Boston– Mathias,	Hayden y O’Connell, SRK modificada por Boston– Mathias y Peng Robinson.	Isobárico.

			Peng Robinson.		
<i>Chen et al. (2010)</i>	0-101.3 kPa	tolueno + o-xileno.	Wilson, NRTL y UNIQUAC.	Peng– Robinson.	Isotérmico (333.15 y 353.15 K)
<i>Li et al. (2021)</i>	101.3 kPa	m-xileno + etilbenceno	Wilson, NRTL y UNIQUAC,	Gas ideal.	Isobárico.
<i>Rodrigues et al. (2005a)</i>	100.65 kPa	p-xileno + m-xileno, p-xileno + o-xileno, m-xileno + o-xileno	NRTL, UNIQUAC y Wilson, SRK modificada y Peng Robinson.	Hayden y O'Connell.	Isobárico.
<i>Gupta y Lee (2013)</i>	101.3 kPa	tolueno + o-xileno, benceno + o-xileno.	Wilson, NRTL y UNIQUAC.	ecuación virial de dos términos y Hayden y O'Connell.	Isobárico.

<i>Gültekin (1990)</i>	1 atm	tolueno + m-xileno, benceno + tolueno, benceno + tolueno + m-xileno.	Wilson.	Ecuación virial de estado truncada después del segundo término para presión baja o moderada.	Isobárico.
<i>Kato et al. (1971)</i>	1 atm	p-xileno + m-xileno.	Wilson.	Segundo coeficiente virial.	Isobárico.
Llopis y Montón (1994)	6.66, 26.66 kPa	p-xileno + o-xileno y m-xileno + o-xileno.	Margules, Van Laar, Wilson, NRTL y UNIQUAC.	Soave– Redlich– Kwong (SRK).	Isobárico.
Chianese y Marrelli (1985)	66.66 kPa, 101.33 kPa, 166.65 kPa, 199.98 kPa	etilbenceno + p- xileno.	NRTL.	Hayden y O’Connell.	Isobárico.

Matsuda et al. (2010)	40.00, 66.66 y 93.32 kPa	etilbenceno + p- xileno.	NRTL.	Gas ideal.	Isobárico.
Kirss et al. (2002)	26.66, 53.33, 79.99, 101.32 kPa	tolueno + p-xileno.	Wilson.	Gas ideal.	Isobárico.
Gupta y Lee (2013)	101,3 kPa	tolueno + o-xileno, benceno + o-xileno.	Wilson, NRTL, UNIQUAC, Soave– Soave– Redlich– Redlich– Kwong (SRK).	Hayden y O’Connell, Soave– Redlich– Kwong (SRK).	Isobárico.
Li et al. (2023)	101,3 kPa	m-xileno + etilbenceno	Wilson, NRTL y UNIQUAC.	Gas ideal.	Isobárico.

La revisión bibliográfica permitió identificar una recurrencia marcada de mezclas binarias aromáticas estrechamente emparentadas, entre ellas benceno + tolueno, tolueno + o-xileno, etilbenceno + p-xileno, etilbenceno + m-xileno y diversos pares de isómeros del xileno. Esta regularidad evidencia una línea de investigación consolidada sobre sistemas de alta afinidad

estructural y relevancia industrial, especialmente en procesos de separación. Dentro de este conjunto, el tratamiento de la fase líquida muestra una tendencia definida: la descripción de su comportamiento no ideal se ha sustentado, de manera predominante, en modelos de coeficiente de actividad y no en formulaciones ideales. La presencia reiterada de Wilson, NRTL y UNIQUAC en distintos trabajos, sistemas y condiciones experimentales permite reconocer en ellos el núcleo metodológico dominante para la representación termodinámica de la fase líquida en mezclas del grupo BTEX. Wilson sobresale por su mayor frecuencia de aparición, mientras que NRTL y UNIQUAC mantienen una aplicación constante en estudios comparativos y en sistemas de mayor complejidad relativa, en particular aquellos que involucran etilbenceno e isómeros del xileno. En contraste, la ley de Raoult modificada aparece de forma puntual y con alcance principalmente referencial, mientras que expresiones como Margules y Van Laar ocupan un lugar secundario.

Para la fase vapor se observa una lógica distinta, aunque coherente con el intervalo de presión considerado. La literatura no muestra un predominio de esquemas completos basados en ecuaciones de estado para ambas fases, sino una preferencia por tratamientos más simples o por correcciones moderadas de no idealidad, entre ellas la hipótesis de gas ideal, el segundo coeficiente virial, las ecuaciones viriales truncadas y la correlación de Hayden O'Connell. Aunque Peng–Robinson y Soave–Redlich–Kwong aparecen en algunos estudios como herramientas de apoyo o contraste, su papel no alcanza la centralidad observada en los modelos de coeficiente de actividad. En conjunto, la evidencia revisada indica que la representación más extendida del equilibrio líquido–vapor en mezclas BTEX a presiones normales o cercanas a ellas responde a esquemas  $\gamma$ – $\phi$ , en los cuales la no idealidad se concentra principalmente en la fase líquida. En consecuencia, no existe una formulación única de validez general, sino alternativas cuya pertinencia depende de la mezcla estudiada y del tratamiento asignado a cada fase.

## 4.2 Selección de modelos termodinámicos para la representación del equilibrio líquido–vapor en sistemas binarios BTEX

La selección de los modelos termodinámicos se fundamentó en la evidencia bibliográfica disponible para mezclas BTEX a presiones normales. En términos generales, la revisión mostró un predominio de esquemas  $\gamma$ – $\phi$ , en los que la principal no idealidad se concentra en la fase líquida, mientras que la fase vapor suele requerir correcciones más moderadas. A partir de este marco, se definieron los modelos a evaluar y los criterios de inclusión correspondientes, considerando tanto formulaciones de referencia para sistemas cercanos a la idealidad como alternativas más rigurosas para representar desviaciones no ideales dentro del alcance comparativo del estudio, como se resume de manera detallada para cada modelo en la Tabla 5 *Modelos termodinámicos seleccionados para la representación del equilibrio líquido–vapor en mezclas binarias BTEX.*

**Tabla 5**

*Modelos termodinámicos seleccionados para la representación del equilibrio líquido–vapor en mezclas binarias BTEX.*

<b>Modelo seleccionado</b>	<b>Enfoque termodinámico</b>	<b>Aspectos considerados</b>
Ley de Raoult	Modelo ideal	En mezclas BTEX cercanas a la idealidad, la ley de Raoult o su forma modificada describen adecuadamente el equilibrio líquido–vapor y constituyen una referencia (Kesselman et al., 1968).

Wilson	Modelo de coeficientes de actividad	Wilson resulta adecuado en mezclas BTEX donde la no idealidad se concentra en la fase líquida, mientras la fase vapor presenta desviaciones pequeñas respecto al comportamiento ideal (Gültekin, 1990; Rodrigues et al., 2005).
NRTL	Modelo de coeficientes de actividad	NRTL ofrece una representación más rigurosa de la no idealidad de la fase líquida en mezclas BTEX, debido a su mayor flexibilidad para describir interacciones locales no aleatorias (Lee et al., 2009)
UNIQUAC	Modelo de coeficientes de actividad	UNIQUAC resulta útil en mezclas BTEX con diferencias apreciables de tamaño y forma molecular, al captar sus efectos sobre la no idealidad de la fase líquida (Rodrigues et al., 2005).
Peng-Robinson	Ecuación de estado cúbica	Peng–Robinson resulta adecuada para mezclas BTEX por su buen desempeño en la representación del equilibrio de fases de hidrocarburos no polares o débilmente polares, especialmente cuando presentan similitud estructural (Rodrigues et al., 2005).

#### 4.3 Selección de sistemas binarios para la representación del equilibrio líquido–vapor

Con base en los modelos seleccionados, los datos experimentales recopilados y la relevancia industrial de los sistemas analizados, se eligieron cinco pares binarios para evaluar el desempeño de las formulaciones implementadas en las simulaciones:

#### **4.3.1 Benceno + etilbenceno**

La selección de este par se sustenta en su importancia dentro de la cadena petroquímica aromática y en su valor como sistema de referencia para el análisis del equilibrio vapor-líquido. El etilbenceno es la materia prima del estireno y, por extensión, del poliestireno, uno de los polímeros de mayor relevancia industrial (EPA, 1994). El estireno se obtiene principalmente por deshidrogenación catalítica del etilbenceno, mientras que más del 90 % de este último se produce por alquilación catalítica de benceno con etileno, lo que evidencia la relación directa entre ambos compuestos dentro de una misma ruta productiva (Bazzoni y Brollo, 2017). Además, más del 99 % del etilbenceno se destina a la producción de monómero de estireno, cadena que consume cerca del 50 % del benceno producido a escala mundial (Coty et al., 1987; Cannella, 1998). Desde el punto de vista termodinámico, constituye un sistema de referencia útil, aunque en aromáticos afines se han reportado desviaciones negativas respecto de la idealidad (Suntsov y Suntsova, 2021).

#### **4.3.2 Etilbenceno + p-xileno**

Dentro de la fracción aromática C<sub>8</sub>, este par reviste especial interés por su valor petroquímico y la complejidad de su separación. El p-xileno es el componente más valioso de los xilenos mixtos, al ser precursor del ácido tereftálico y del tereftalato de dimetilo, insumos esenciales para la producción de PET, fibras de poliéster y otros materiales de amplia demanda industrial (EPA, 1994). El etilbenceno, a su vez, es una materia prima estratégica para la obtención de estireno (Rodrigues et al., 2005). Ambos compuestos están asociados a corrientes aromáticas del reformado catalítico y de otros procesos de conversión del petróleo, lo que refuerza su relevancia en la valorización petroquímica de fracciones de refinería (EPA, 1994; GVR, 2016).

Además, la cercanía de sus temperaturas de ebullición reduce la volatilidad relativa y vuelve exigente su separación por destilación (Rodrigues et al., 2005).

#### **4.3.3 Tolueno + *m*-xileno**

La pertinencia de este par radica en que vincula un aromático de amplia disponibilidad industrial con un producto de mayor valor agregado en la cadena petroquímica. El tolueno es un intermediario de producción masiva, utilizado en combustibles, disolventes y síntesis química, lo que sustenta su importancia como plataforma de valorización (WHO, 1986). En este contexto, su desproporción ha cobrado interés como ruta de obtención de xilenos de mayor valor comercial (Weitkamp y Puppe, 1999). Entre ellos, el *m*-xileno destaca por su uso en la producción de ácido isoftálico, compuesto clave para modificar las propiedades del PET y mejorar su desempeño en aplicaciones exigentes, como envases para bebidas gaseosas (Aransiola et al., 2013). Esta relación se refuerza porque, en la desproporción sobre ZSM-5, los xilenos se forman en equilibrio y el *m*-xileno aparece como isómero mayoritario, con una fracción cercana al 50 % (Tsai et al., 1999).

#### **4.3.4 Tolueno + *o*-xileno**

El estudio del equilibrio líquido–vapor de este sistema es relevante por su papel en la industria de los aromáticos y en la valorización de corrientes benceno–tolueno–xilenos. Los xilenos son materias primas clave para la producción de fibras sintéticas, resinas y plastificantes, y se obtienen principalmente del reformado de nafta y de la pirólisis de gasolina (Das et al., 1994). En este marco, el tolueno actúa como intermediario central en reacciones de desproporción y transalquilación orientadas a la obtención de aromáticos C8 de mayor valor. El *o*-xileno, en particular, destaca por su uso en la producción de anhídrido ftálico y otros derivados químicos (EPA, 1994). Dado que ambas especies coexisten en corrientes reales, el conocimiento de su ELV

es esencial para el diseño de operaciones de separación. Además, este sistema presenta un comportamiento cercano a la idealidad y no forma azeótropos (Gupta y Lee, 2013).

#### **4.3.5 *P-xileno + m-xileno***

La importancia de este par responde al valor petroquímico de ambos isómeros y a la dificultad de su separación. El p-xileno es una materia prima estratégica para producir ácido tereftálico purificado y dimetiltereftalato, intermediarios esenciales en la fabricación de PET, PBT, fibras y resinas de uso industrial (American Chemical Society, 2009; Max Planck Society, 2020). El m-xileno, por su parte, se destina principalmente a la obtención de ácido isoftálico, empleado para modificar propiedades del PET y como insumo en resinas de poliéster insaturado, recubrimientos y materiales reforzados con fibra de vidrio (OEHHA, 2016; S&P Global, 2025). Ambos integran mezclas aromáticas C8 generadas en unidades de reformado catalítico, craqueo a vapor y recuperación de aromáticos (Sulzer, s.f.; Zhou et al., 2012). Su separación constituye un reto significativo debido a la similitud estructural de los isómeros, la cercanía de sus puntos de ebullición y sus bajas volatilidades relativas, condiciones que incrementan la demanda energética y el número de etapas requeridas en destilación convencional (Zhou et al., 2012; Gao et al., 2023; Pan et al., 2022). Por ello, su estudio resulta esencial para sustentar el diseño, la simulación y la optimización de procesos de separación e isomerización en aromáticos (Axens, s.f.).

#### **4.4 Esquema de evaluación aplicado a los modelos y sistemas seleccionados para la representación del equilibrio líquido–vapor a presiones normales mediante software libre**

Se evaluó, cuantitativa y gráficamente, la capacidad de modelos termodinámicos para reproducir el equilibrio líquido–vapor de mezclas binarias BTEX a presiones normales mediante DWSIM y COCO Simulator, contrastando las predicciones con datos experimentales reportados

en la literatura y mediante una comparación cruzada entre simuladores bajo un criterio de error consistente.

La evaluación se basó en métricas de error utilizadas en estudios VLE, específicamente el error absoluto promedio (AAD) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE). Estas métricas se aplicaron a la fracción molar del componente uno en fase vapor,  $y_1$ , y a la temperatura de equilibrio  $T(k)$ .

Se evaluaron dos familias de modelos termodinámicos, de acuerdo con su disponibilidad en cada software:

- **Modelos basados en coeficientes de actividad:** Se consideraron NRTL, Wilson, UNIQUAC y el modelo de Ley de Raoult.
- **Ecuaciones de estado cúbicas:** Se consideró Peng–Robinson (PR).

Se generaron envoltentes de fase en cada simulador, cuyos resultados se exportaron en formato tabular para consolidar un registro por combinación sistema–modelo–software. A partir de estos datos, las curvas se reconstruyeron con el fin de superponer los puntos experimentales y evaluar gráficamente el ajuste y la desviación de cada modelo. En todos los casos se ejecutó primero una corrida base no calibrada con la parametrización por defecto del simulador y, cuando la literatura reportó parámetros de interacción binaria compatibles con el modelo y su ingreso fue técnicamente posible, se realizó una corrida calibrada con dichos valores.

#### **4.5 Métricas de error empleadas en la evaluación de la representación del equilibrio líquido–vapor mediante software libre frente a datos experimentales**

La precisión de cada combinación sistema–modelo–software se cuantificó mediante métricas de error calculadas a partir de la comparación directa entre los resultados simulados y los datos experimentales reportados en la literatura. Específicamente, para cada punto experimental

se contrastaron los valores predichos por el modelo con los valores medidos de temperatura de equilibrio y de fracción molar del componente 1 en la fase vapor. Para sintetizar el desempeño de cada modelo, se utilizaron dos métricas complementarias: la desviación absoluta media (AAD, equivalente al MAE) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE).

Para sintetizar el desempeño se emplearán dos métricas complementarias: el desvío absoluto promedio (AAD, equivalente al MAE), que cuantifica la magnitud media del error sin considerar su signo, y la raíz del error cuadrático medio (RMSE), que caracteriza la magnitud típica del error y penaliza con mayor severidad las desviaciones grandes, facilitando la detección de discrepancias relevantes en la predicción del equilibrio.

#### 4.5.1 AAD (MAE)

Mide el tamaño promedio de los errores sin considerar su signo, por lo que cuantifica la magnitud promedio del error de predicción. Es ampliamente utilizado en evaluación de pronósticos y correlaciones porque es fácil de interpretar (Hyndman y Athanasopoulos, 2021):

Sea  $e_i = \hat{y}_i - y_i$ , el error en la observación  $i$ . El error absoluto medio (MAE), también llamado desviación absoluta media (AAD), es la media aritmética de los valores absolutos de los errores:

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |e_i|. \quad (30)$$

Hyndman y Athanasopoulos señalan que esta métrica corresponde a la norma y es muy utilizada en validación de modelos.

### 4.5.2 RMSE

Para evaluar el desempeño del modelo, el error en cada punto  $i$  se define como la diferencia entre el valor interpolado (o predicho) y el valor experimental de la variable analizada:

$$e_i = z_{i,\text{interp}} - z_{i,\text{exp}} \quad (31)$$

A partir de estos errores, la raíz del error cuadrático medio se calcula como:

$$\text{RMSE}_z = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_{i,\text{interp}} - z_{i,\text{exp}})^2} \quad (32)$$

Donde  $N$  representa el número de puntos comparados (HODSON, 2022; HYNDMAN; KOEHLER, 2006).

El RMSE mide la magnitud típica del error, pero penaliza de manera más severa los errores grandes al elevarlos al cuadrado. Esta propiedad lo convierte en una métrica idónea para detectar desviaciones significativas, especialmente cuando los errores elevados son relevantes para la interpretación del modelo. Además, al tomar la raíz cuadrada del MSE, el RMSE se expresa en las mismas unidades que la variable  $z$  (por ejemplo,  $K$  para temperatura), lo que facilita su interpretación física (HODSON, 2022; HYNDMAN; KOEHLER, 2006). Esta métrica es dependiente de la escala: su valor varía según las unidades y el rango de la variable evaluada. Un RMSE solo puede juzgarse rigurosamente en función de la variable específica (por ejemplo, temperatura versus composición), su escala, la calidad de los datos experimentales y el objetivo del modelo (HYNDMAN; KOEHLER, 2006; HEWAMALAGE et al., 2022).

## 5 Resultados por sistema binario: métricas de ajuste y diagramas (T-x-y)

### 5.1 Benceno + Etilbenceno

Para el sistema, se utilizaron los datos experimentales reportados por Kesselman et al. (1963), correspondientes a un equilibrio líquido-vapor isobárico a 101,3 kPa, a partir de los cuales se adoptó la ley de Raoult como modelo principal de análisis. De forma complementaria, se evaluó el modelo de Wilson con propósito comparativo, dada su aplicación extendida en la representación termodinámica de mezclas aromáticas con desviaciones moderadas respecto de la idealidad, lo que permitió contrastar, bajo las mismas condiciones de simulación y validación, el desempeño de una formulación ideal frente a un modelo basado en coeficientes de actividad.

**Tabla 6**

*Desviación absoluta media (AAD) y raíz del error cuadrático medio (RMSE) para la composición de vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio, por modelo y software, en el sistema benceno + etilbenceno a 1 atm.*

Modelo	Software	AAD Y	RMSE Y	AAD T (K)	RMSE T (K)
Raoult	DWSIM	0,0076	0,0099	0,4126	0,5319
Raoult	COCO simulator	0,0084	0,0110	0,2521	0,3270
Wilson	DWSIM	0,0079	0,0106	0,4422	0,5767
Wilson	COCO simulator	0,0077	0,0107	0,2872	0,4331

El comportamiento de los resultados se recopila en la Tabla 6 *Desviación absoluta media (AAD) y raíz del error cuadrático medio (RMSE) para la composición de vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio, por modelo y software, en el sistema benceno + etilbenceno a 1 atm.* En la cual para el sistema benceno + etilbenceno, la comparación

entre simuladores evidenció que las diferencias en la composición de vapor fueron reducidas, mientras que la variación más importante se presentó en la temperatura de equilibrio. Bajo la Ley de Raoult, COCO Simulator mostró un desempeño ligeramente inferior al de DWSIM en la predicción de la composición de vapor, con incrementos aproximados del 10,5 % en AAD y del 11,1 % en RMSE. Sin embargo, en la predicción de la temperatura presentó una mejora cercana al 38,9 % en AAD y al 38,5 % en RMSE. Este comportamiento indica que ambos simuladores representan de manera muy similar la distribución líquido-vapor del benceno, aunque COCO Simulator reproduce con mayor proximidad la temperatura experimental de equilibrio.

Esta diferencia puede interpretarse a partir de la revisión de la configuración empleada en ambos simuladores. Se corroboró que tanto DWSIM como COCO simulator utilizan ChemSep como base de datos para las propiedades de los componentes evaluados. Además, al comparar propiedades puras relevantes, como el punto de ebullición normal, la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico, no se identificaron diferencias apreciables entre ambos entornos. En consecuencia, las discrepancias observadas no parecen estar asociadas con diferencias generales en la base de propiedades de los compuestos.

Para el modelo Wilson, tampoco se identificó una diferencia significativa atribuible a la parametrización binaria. DWSIM empleó los parámetros disponibles por defecto en el paquete Wilson, mientras que COCO simulator presentó una estimación BIP automática para el mismo par. Aunque estos parámetros se reportan en unidades diferentes, cal/mol en DWSIM y J/mol en COCO simulator, la conversión permitió verificar que las diferencias son mínimas y atribuibles al redondeo numérico. Por tanto, pueden considerarse equivalentes para este caso, y las diferencias observadas no se explican principalmente por la parametrización binaria.

De igual forma, al revisar la presión de vapor almacenada para benceno y etilbenceno, se encontró que ambos simuladores emplean la ecuación 101 de ChemSep, con coeficientes equivalentes para los dos componentes. Por tanto, la diferencia térmica no puede atribuirse directamente a una correlación distinta de presión de saturación ni a diferencias verificables en los datos termodinámicos de entrada. En este caso, la explicación más prudente se relaciona con la implementación interna del cálculo de equilibrio y la generación de la envolvente (T-x-y). En DWSIM, el paquete de propiedades se encontró configurado con el método numérico Nested Loops, mientras que en COCO simulator el cálculo se realiza mediante la rutina VLE de TEA/ChemSep. Estas diferencias en la rutina de solución, los criterios de convergencia y el tratamiento numérico de los puntos de burbuja y rocío pueden generar variaciones moderadas en la temperatura calculada, aun cuando las propiedades de entrada sean equivalentes.

En términos de desempeño global, la Ley de Raoult en COCO simulator presentó la representación más consistente del sistema benceno + etilbenceno, debido a que obtuvo los menores errores en temperatura y mantuvo errores de composición de vapor del mismo orden de magnitud que las demás configuraciones. Aunque DWSIM presentó el mejor ajuste composicional con la Ley de Raoult y COCO simulator con Wilson, las diferencias en esta variable fueron pequeñas, por lo que la ventaja decisiva se concentró en la estimación térmica. Aun así, ambos simuladores representaron satisfactoriamente el equilibrio líquido-vapor, con errores térmicos inferiores a 1 K. Este resultado coincide con lo reportado por Kesselman et al. (1963), quienes señalaron que la Ley de Raoult describe adecuadamente este sistema bajo supuestos de comportamiento cercano a la idealidad

### 5.1.1 Gráficos ( $T-x-y$ ) para el sistema binario: Benceno + etilbenceno

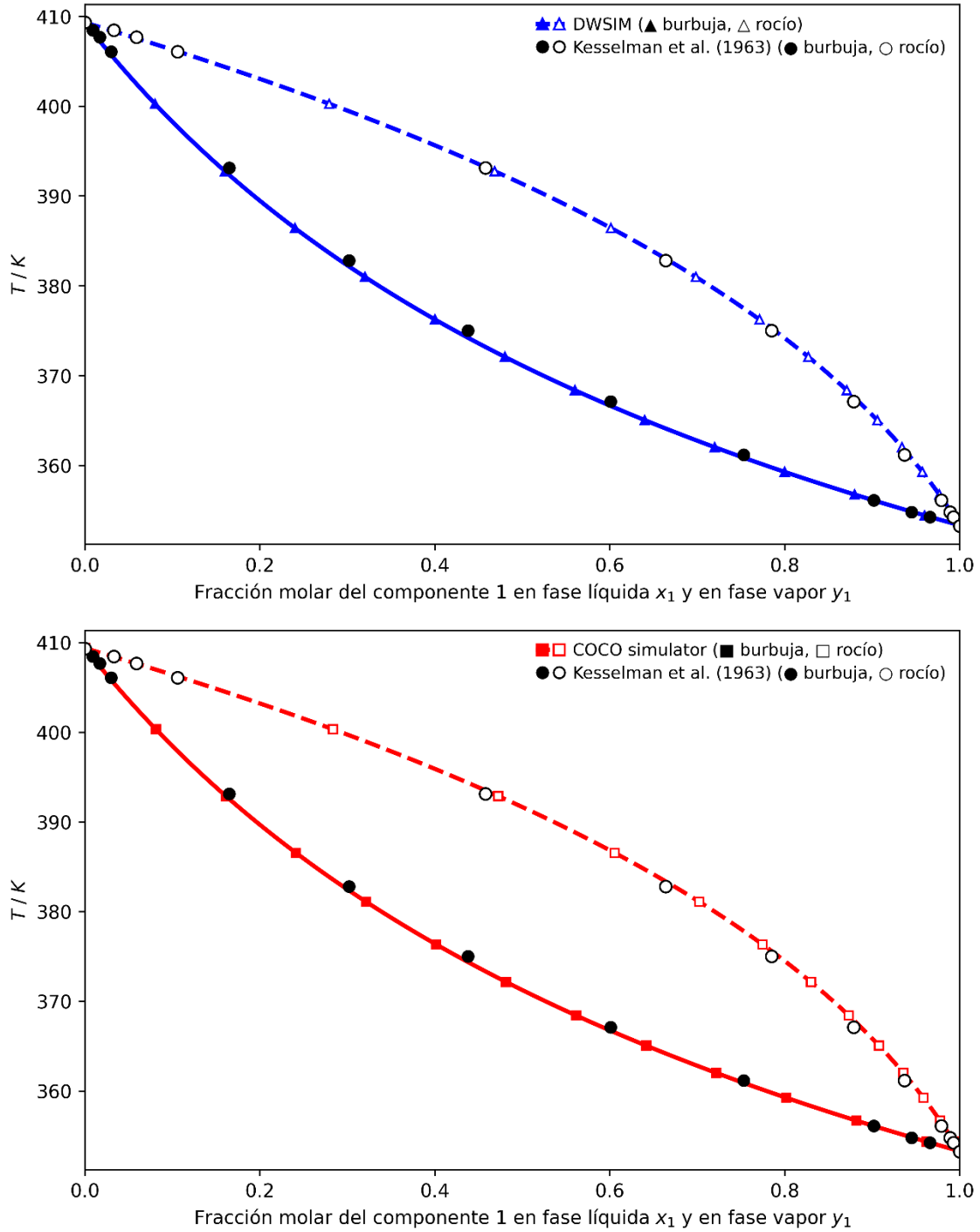
En la comparación gráfica del sistema benceno + etilbenceno, se observa que DWSIM y COCO Simulator presentan un comportamiento muy similar en la representación del equilibrio líquido–vapor. Las curvas calculadas por ambos simuladores siguen adecuadamente la tendencia de los datos experimentales y no muestran desviaciones visuales marcadas, lo cual es coherente con el análisis cuantitativo presentado previamente. Aunque DWSIM evidenció una desviación ligeramente mayor en la temperatura de equilibrio y una respuesta levemente más favorable en la composición de vapor para algunos casos, estas diferencias no son suficientemente amplias como para representar una limitación significativa en términos generales, especialmente considerando que las desviaciones de temperatura se mantienen por debajo de 1 grado Kelvin.

Desde una perspectiva práctica, ambos simuladores pueden considerarse adecuados para representar el equilibrio líquido–vapor del sistema benceno + etilbenceno bajo las condiciones evaluadas. La principal diferencia radica en el nivel de precisión requerido para el uso específico de los resultados. Si el objetivo es describir la tendencia general del sistema, construir diagramas ( $T-x-y$ ) o realizar una comparación termodinámica de carácter académico, las diferencias entre ambos programas son poco relevantes. Sin embargo, si se requiere una estimación más estricta de la temperatura de equilibrio, por ejemplo, en cálculos asociados al diseño o ajuste fino de operaciones de separación por destilación, DWSIM presenta una limitación relativa frente a COCO simulator, debido a su mayor desviación en esta variable. Aun así, dicha limitación debe interpretarse como moderada y específica del criterio de temperatura, no como una deficiencia general del simulador para este sistema como se puede constatar de primera mano en la Figura 3

*Diagrama ( $T-x-y$ ) benceno + etilbenceno con ley de Raoult contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.*

**Figura 3**

Diagrama ( $T-x-y$ ) benceno + etilbenceno con ley de Raoult contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.



## 5.2 Etilbenceno + P-xileno

Para este par binario, se utilizaron los datos experimentales reportados por Rodrigues, Mattedi y Abreu (2005), correspondientes a un equilibrio líquido–vapor isobárico a 100,65 kPa, a partir de los cuales se seleccionó la ecuación de estado de Peng–Robinson como modelo principal de análisis. Dado que la referencia reporta parámetros de interacción binaria compatibles con la simulación, se evaluaron tanto un caso base con la parametrización por defecto del software como un caso calibrado con los parámetros publicados por los autores, lo que permitió examinar, bajo las mismas condiciones de validación, el efecto de su incorporación sobre la capacidad predictiva del modelo.

**Tabla 7**

*Métricas de ajuste para la EOS Peng–Robinson en la predicción de la composición en fase vapor y la temperatura de equilibrio del sistema etilbenceno + p-xileno, en condición isobárica a  $P=100650$  Pascales, a partir de 13 puntos experimentales.*

Parámetros	Software	AAD $Y_1$	RMSE $Y_1$	AAD $T$ (K)	RMSE $T$ (K)
<b>binarios</b>					
Por defecto	DWSIM	0,0038218	0,0051297	0,1140	0,2102
Por defecto	COCO	0,0038210	0,005129	0,0727	0,0912
	simulator				
Con	DWSIM	0,003711	0,005045	0,1167	0,2083
parámetros					
Con	COCO	0,0038218	0,0051297	0,0659	0,0854
parámetros	simulator				

Considerando el informe de resultados para este caso de la Tabla 7 *Métricas de ajuste para la EOS Peng–Robinson en la predicción de la composición en fase vapor y la temperatura de equilibrio del sistema etilbenceno + p-xileno, en condición isobárica a  $P=100650$  Pascales, a partir de 13 puntos experimentales.* Se aprecia que la EOS Peng–Robinson representó de forma satisfactoria el sistema etilbenceno + p-xileno en ambos simuladores, tanto por defecto como con parámetros binarios. Las desviaciones en composición de vapor fueron bajas y muy próximas entre las configuraciones evaluadas, lo cual indica que la predicción de  $Y_1$  no fue altamente sensible a la incorporación del parámetro binario  $k_{ij} = 0,00149$ . Este comportamiento es coherente con lo reportado por Rodrigues et al. (2005), quienes señalaron que los sistemas etilbenceno + isómeros de xileno presentan comportamiento cercano a la idealidad y componentes apolares de alta similitud molecular. Además, el valor de  $k_{ij}$  reportado para Peng–Robinson es muy pequeño; en las reglas clásicas de mezcla, este parámetro modifica el término cruzado mediante el factor  $(1-k_{ij})$ , por lo que su efecto sobre la interacción etilbenceno + p-xileno es reducido. En consecuencia, no se esperaba una modificación considerable de la envolvente (T–x–y) ni de la composición de vapor calculada.

La baja sensibilidad observada también es consistente con los resultados del artículo base. Rodrigues et al. (2005) ajustaron los parámetros binarios mediante Aspen Plus 10.1 y reportaron, para Peng–Robinson, una desviación media en composición de vapor de 0,0044 para el sistema etilbenceno + p-xileno. En este trabajo, los valores de AAD  $Y_1$  obtenidos con parámetros binarios fueron cercanos a 0,0037–0,0038, por lo que el ajuste composicional alcanzado por DWSIM y COCO simulator se mantiene en el mismo orden de magnitud que el reportado en la literatura. Sin embargo, la comparación no es estrictamente equivalente, debido a que los autores realizaron la regresión en Aspen Plus, describieron la fase vapor mediante una ecuación virial con coeficientes

de Hayden y O'Connell y evaluaron desviaciones de presión de burbuja, mientras que en este trabajo se comparó la temperatura de equilibrio a presión fija. Por tanto, la literatura se usa como referencia de consistencia, no como equivalencia directa de procedimiento.

En cuanto al efecto de los parámetros binarios, DWSIM mostró una mejora leve en la composición de vapor al incorporar  $k_{ij}$ , pero no presentó una mejora térmica relevante frente al caso por defecto. En COCO simulator, la composición de vapor permaneció prácticamente inalterada, mientras que la temperatura sí presentó una mejora moderada al usar el parámetro binario. Esto sugiere que, para este sistema, la parametrización de Peng–Robinson actúa más como un ajuste fino del cierre térmico del equilibrio que como una corrección determinante de la distribución composicional entre fases. Esta respuesta es razonable para una mezcla de aromáticos C8 con puntos de ebullición cercanos y baja diferencia de volatilidad, donde pequeñas variaciones en el modelo pueden reflejarse más en la temperatura calculada que en la composición de vapor.

La diferencia entre simuladores se concentró principalmente en la variable térmica. COCO simulator presentó menores errores de temperatura tanto en la configuración por defecto como en la configuración con parámetros binarios, mientras que las diferencias en composición de vapor fueron mínimas. Dado que el parámetro binario usado corresponde al valor reportado por Rodrigues et al. (2005) y que su efecto sobre la composición fue reducido, la ventaja térmica de COCO simulator no debe atribuirse únicamente al uso de  $k_{ij}$ , sino también a la forma en que cada simulador implementa la EOS Peng–Robinson, resuelve el equilibrio líquido–vapor y genera la envolvente (T–x–y). Esta interpretación es coherente con las diferencias de implementación discutidas previamente: aun con datos de entrada equivalentes, cada programa puede presentar pequeñas variaciones asociadas a la rutina numérica de cálculo, los criterios de convergencia y el tratamiento interno de los puntos de burbuja y rocío. Por tanto, las desviaciones observadas se

interpretan como resultado combinado de la baja sensibilidad termodinámica del sistema frente al parámetro binario y de las diferencias internas de cálculo entre los simuladores.

Desde una perspectiva global, el mejor desempeño correspondió a Peng–Robinson con parámetros binarios en COCO simulator, debido a que mantuvo errores composicionales equivalentes a las demás configuraciones y presentó los menores errores térmicos del conjunto evaluado. No obstante, la mejora frente al caso por defecto fue moderada, por lo que no puede afirmarse que la incorporación del parámetro binario transforme de manera sustancial la representación del sistema. Más bien, el parámetro permitió un ajuste térmico ligeramente más favorable en una mezcla que, por su cercanía a la idealidad y similitud molecular, ya era representada adecuadamente por Peng–Robinson en ambas plataformas. Este resultado respalda el uso de la EOS Peng–Robinson para el sistema etilbenceno + p-xileno, pero también muestra que la parametrización binaria debe evaluarse cuantitativamente en cada simulador, ya que su efecto no necesariamente será significativo en todas las variables de comparación.

### **5.2.1 Gráficos ( $T$ - $x$ - $y$ ) para el sistema binario: etilbenceno + p-xileno**

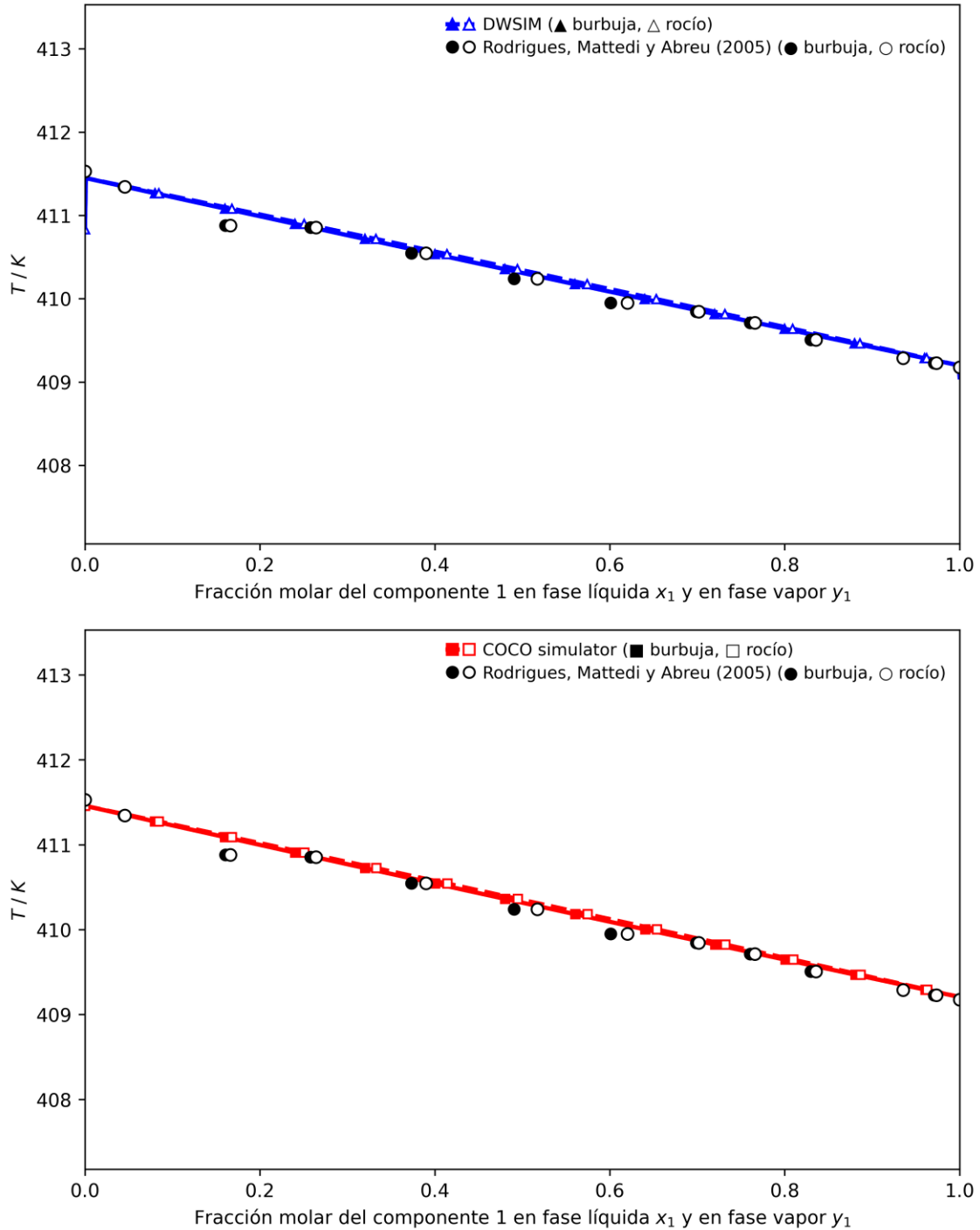
Para la simulación sin parámetros binarios, el análisis gráfico muestra que Peng–Robinson reproduce de forma adecuada la tendencia general del sistema etilbenceno + p-xileno; sin embargo, la representación presenta una limitación visual importante: no se observa una diferenciación clara entre las curvas de burbuja y rocío. Esta cercanía es esperable en un sistema de baja volatilidad relativa, pero dificulta evaluar únicamente por inspección gráfica la calidad relativa de cada simulador. En DWSIM se aprecia además un pequeño salto al inicio de la envolvente, asociado a una subestimación inicial de la temperatura antes de alinearse con la tendencia principal del equilibrio. Este comportamiento no permite afirmar directamente un problema de convergencia, pero sí evidencia una sensibilidad numérica en la generación de los primeros puntos de la curva.

En COCO simulator, la envolvente se observa más continua, aunque la separación entre burbuja y rocío sigue siendo poco perceptible. Por tanto, se confirma que ambos simuladores representan razonablemente el sistema, pero también muestra que la comparación gráfica tiene una capacidad limitada para distinguir diferencias pequeñas entre los cálculos, esta interpretación realizada puede apreciarse de manera clara y contundente en la Figura 4 *Diagrama (T-x-y) etilbenceno + p-xileno con Peng-Robinson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.*

Al incorporar el parámetro binario reportado por Rodrigues et al. (2005), la forma general de la envolvente se mantiene muy próxima al caso base, por lo que su efecto debe interpretarse como una corrección fina y no como una mejora estructural del modelo. En DWSIM persiste el salto inicial observado en la generación de la curva, lo cual refuerza que parte de las diferencias gráficas puede estar asociada al procedimiento interno de construcción de la envolvente T-x-y y no necesariamente al parámetro binario. En COCO simulator, la mejora térmica identificada mediante las métricas de error es visualmente poco marcada, debido a que las curvas simuladas ya se encuentran muy cercanas a los datos experimentales y entre sí. Esta condición evidencia una limitación del análisis gráfico: diferencias pequeñas en temperatura pueden ser relevantes para evaluar el ajuste, pero no siempre son distinguibles visualmente cuando las curvas de burbuja y rocío están casi superpuestas. Por ello, la interpretación debe apoyarse en las métricas de error y en las diferencias internas de resolución entre simuladores, especialmente en los métodos iterativos, criterios de convergencia y cálculo de los puntos de burbuja y rocío, véase la Figura 5 *Diagrama (T-x-y) etilbenceno + p-xileno con Peng-Robinson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator..*

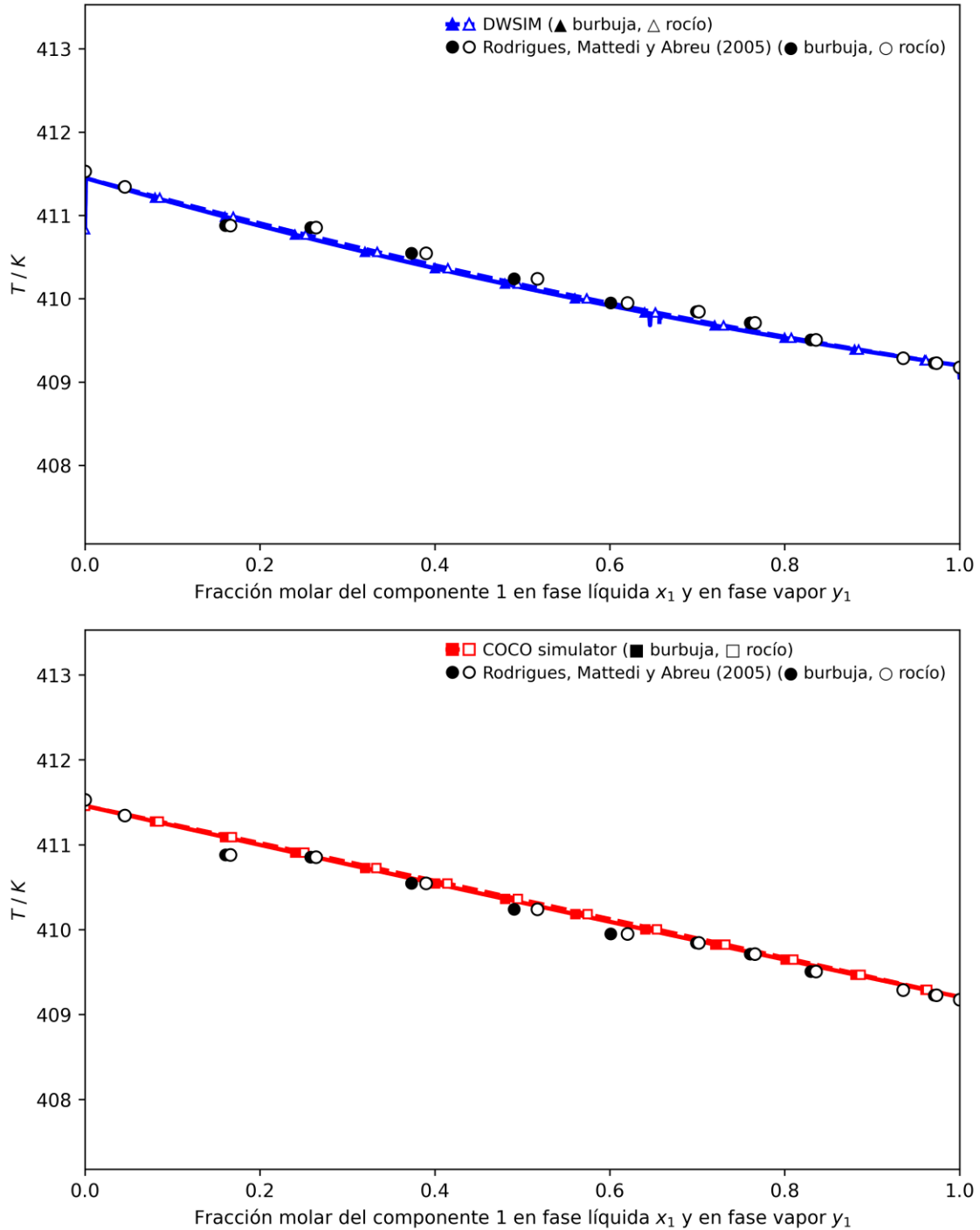
**Figura 4**

Diagrama ( $T-x-y$ ) etilbenceno +  $p$ -xileno con Peng–Robinson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.



**Figura 5**

Diagrama ( $T-x-y$ ) etilbenceno +  $p$ -xileno con Peng–Robinson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.



### 5.3 Tolueno + m-xileno

Para este par binario, se utilizaron los datos experimentales reportados por Gültekin (1990), correspondientes a un equilibrio líquido–vapor isobárico a 1 atm. La referencia experimental se adoptó como base para evaluar el modelo de Wilson, ya que el propio estudio empleó los datos binarios para estimar sus parámetros de interacción y reportó una reproducción satisfactoria de las composiciones en fase vapor y de las temperaturas de ebullición del sistema. En consecuencia, Wilson se seleccionó como modelo principal de análisis y se evaluó en dos modalidades: un caso base, sin parámetros binarios, y un caso calibrado, incorporando los parámetros reportados en la literatura, con el fin de examinar el efecto de la parametrización sobre su capacidad predictiva bajo condiciones equivalentes de simulación y validación.

**Tabla 8**

*Métricas de ajuste AAD y RMSE para Wilson en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + m-xileno en condición isobárica a  $P=1$  atm, a partir de 13 puntos experimentales.*

Parámetros	Software	AAD $Y_1$	RMSE $Y_1$	AAD $T$ (K)	RMSE $T$ (K)
<b>binarios</b>					
Por defecto	Dwsim	0,0375	0,0623	1,0811	1,1476
Por defecto	COCO	0,0372	0,0649	0,8584	0,9604
simulator					
Con	Dwsim	0,0243	0,0245	1,1820	1,4982
parámetros					
Con	COCO	0,0280	0,0511	0,1960	0,2457
parámetros simulator					

Se observó una respuesta claramente diferenciada entre ambos simuladores frente a la incorporación de parámetros binarios, si se detalla los resultados de la Tabla 8 *Métricas de ajuste AAD y RMSE para Wilson en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + m-xileno en condición isobárica a  $P=1 \text{ atm}$ , a partir de 13 puntos experimentales.* el modelo Wilson permitió representar de manera aceptable el equilibrio líquido–vapor del sistema tolueno + m-xileno, particularmente en la predicción de la composición de vapor del componente 1. En la condición por defecto, entendida como el cálculo sin incorporar los parámetros del autor Nurbay Giiltekin, DWSIM y COCO simulator presentaron desviaciones composicionales muy cercanas, lo que indica una reproducción similar de la distribución líquido–vapor del sistema. Sin embargo, la diferencia entre ambos simuladores fue más evidente en la temperatura de equilibrio, donde COCO simulator mostró un comportamiento más consistente, con reducciones aproximadas de 20,6 % en AAD T y 16,3 % en RMSE T respecto a DWSIM. Esto sugiere que, aunque ambos programas emplearon el modelo Wilson y una aproximación de fase vapor ideal, la construcción interna del cálculo (T-x-y) no fue completamente equivalente.

La incorporación de los parámetros del autor Nurbay Giiltekin produjo efectos distintos en cada simulador. En DWSIM, estos parámetros mejoraron de forma importante la predicción composicional, con disminuciones aproximadas de 35,2 % en AAD  $Y_1$  y 60,7 % en RMSE  $Y_1$ ; no obstante, esta mejora estuvo acompañada por un deterioro en la estimación de la temperatura, reflejado en aumentos de 9,3 % en AAD T y 30,6 % en RMSE T. Por el contrario, en COCO simulator el efecto fue más equilibrado, ya que se redujeron simultáneamente las desviaciones en composición y temperatura. Aunque la mejora composicional fue moderada, con reducciones de 24,7 % en AAD  $Y_1$  y 21,3 % en RMSE  $Y_1$ , la mejora térmica fue mucho más marcada, con

disminuciones cercanas a 77,2 % en AAD T y 74,4 % en RMSE T. Por tanto, para este sistema, la parametrización basada en Nurbay Giiltekin tuvo un mayor impacto sobre la posición térmica de la envolvente (T-x-y) en COCO simulator que sobre la composición de la fase vapor.

Estas diferencias no pueden atribuirse únicamente al modelo Wilson, ya que ambos simuladores utilizaron el mismo modelo de coeficiente de actividad y una fase vapor ideal. La diferencia principal se relaciona con la forma en que cada programa permite configurar y controlar el cálculo de equilibrio. En COCO simulator se definió explícitamente una formulación Gamma-Phi, con modelo Wilson para la fase líquida, fase vapor ideal y correlación de presión de vapor de Riedel, selección relevante porque la presión de vapor influye directamente en la temperatura calculada en diagramas isobáricos (T-x-y). Además, la documentación de COCO/TEA recomienda los modelos Riedel y Lee-Kesler para mezclas de hidrocarburos, lo cual resulta coherente con la naturaleza aromática del sistema estudiado.

En DWSIM, aunque se seleccionó el paquete Wilson con fase vapor ideal, el cálculo quedó más condicionado por opciones internas del paquete, como el método Nested Loops, el respaldo Ideal VLE, tolerancias absolutas de convergencia de 0,0001, un máximo de 100 iteraciones y modelos auxiliares para propiedades como densidad líquida, viscosidad, corrección de Poynting y constantes de Henry. A esto se suma que COCO simulator documenta el uso de algoritmos inside-out flash, basados en Boston-Britt y Parekh-Mathias, junto con un respaldo full Newton, mientras que en DWSIM algunos parámetros internos estimados y decisiones termodinámicas no fueron visibles para comparación directa. Esta situación introduce una limitación de trazabilidad, por lo que la condición por defecto no debe interpretarse como ausencia absoluta de parámetros binarios, sino como ausencia de incorporación de los parámetros del autor Nurbay Giiltekin.

En conjunto, los resultados indican que DWSIM con los parámetros del autor Nurbay Giiltekin ofrece el mejor ajuste en composición de vapor, mientras que COCO simulator presenta una ventaja térmica mucho más marcada. Esta diferencia es relevante en aplicaciones de separación, ya que desviaciones térmicas cercanas o superiores a 1 K pueden ser significativas en sistemas aromáticos de volatilidad cercana. Por ello, el deterioro térmico observado en DWSIM sugiere revisar la forma de ingreso, las unidades, la dependencia térmica o la compatibilidad de los parámetros Wilson utilizados. Bajo un criterio de balance entre composición y temperatura, COCO simulator con los parámetros del autor Nurbay Giiltekin constituye la alternativa más consistente para este caso, al mantener una representación composicional aceptable y reducir de forma sustancial el error térmico frente a DWSIM.

### **5.3.1 Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: tolueno + m-xileno**

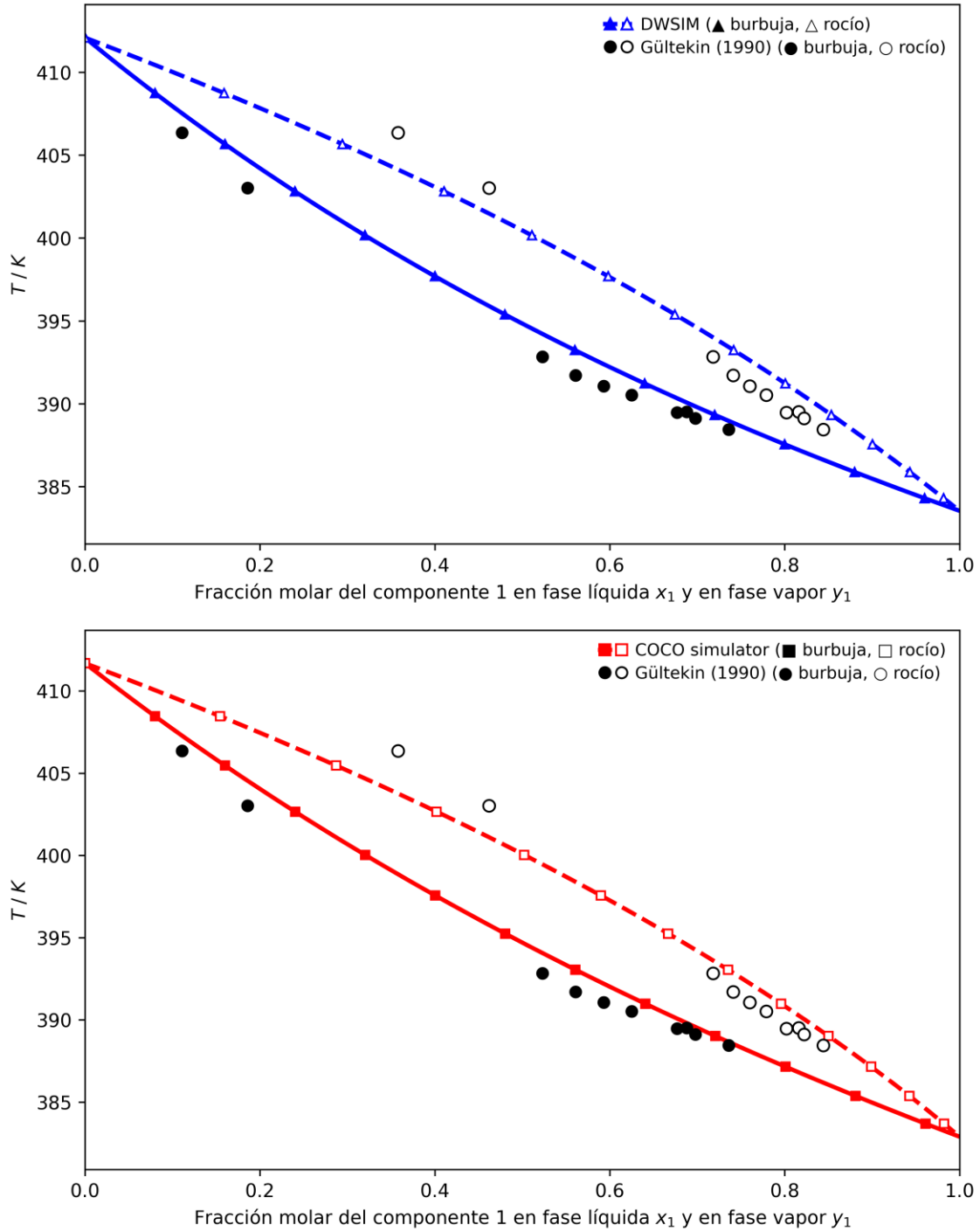
En la representación gráfica del comportamiento de este caso en la Figura 6 Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator. Se distingue que, bajo la configuración por defecto, tanto DWSIM como COCO simulator representan de forma físicamente coherente el equilibrio líquido-vapor del sistema tolueno + m-xileno. En ambos casos, las curvas del diagrama (T-x-y) muestran la disminución progresiva de la temperatura al aumentar la fracción molar de tolueno, comportamiento esperado debido a la mayor volatilidad de este componente respecto al m-xileno. Asimismo, las curvas de burbuja y rocío convergen hacia los extremos de composición, lo que indica que los cálculos conservan la forma termodinámica general del sistema. No obstante, visualmente se aprecia que COCO simulator presenta una cercanía más uniforme con los datos experimentales, especialmente en la curva de burbuja y en la región media-rica en tolueno. DWSIM también reproduce la tendencia global, pero evidencia un desplazamiento térmico más

perceptible frente a los puntos experimentales, principalmente en las zonas de baja y media fracción molar. Esta diferencia gráfica es coherente con el análisis métrico previo: ambos simuladores ofrecen una representación aceptable de la composición de vapor, pero COCO simulator resulta más consistente en la predicción de la temperatura de equilibrio desde la configuración por defecto.

A diferencia del caso anterior, se puede afirmar que en la Figura 7 Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator. Al incorporar los parámetros de Nurbay Gültekin, los simuladores muestran comportamientos gráficos distintos. En DWSIM, la envolvente conserva la tendencia general del equilibrio, pero no corrige uniformemente la posición térmica de las curvas; además, modifica la curvatura y aumenta la separación frente a algunos datos experimentales, especialmente en la zona intermedia del diagrama (T-x-y). Esto sugiere que los parámetros favorecen la representación composicional, pero deben usarse con precaución para evaluar temperatura en DWSIM, posiblemente por su interpretación de la parametrización Wilson, las unidades, la dependencia térmica o la compatibilidad con el paquete. En COCO simulator, la respuesta es más equilibrada: la curva de burbuja se aproxima mejor a los datos experimentales y la envolvente mantiene una posición térmica más coherente, aunque persisten diferencias en la curva de rocío en composiciones intermedias. Esto puede asociarse con la mayor trazabilidad de COCO simulator, donde se definieron explícitamente el esquema Gamma-Phi, la fase vapor ideal, el modelo Wilson y la correlación de presión de vapor de Riedel. En conjunto, COCO simulator con los parámetros de Nurbay Gültekin ofrece el mejor balance visual, mientras que DWSIM presenta una limitación térmica relevante pese a mejorar aspectos composicionales.

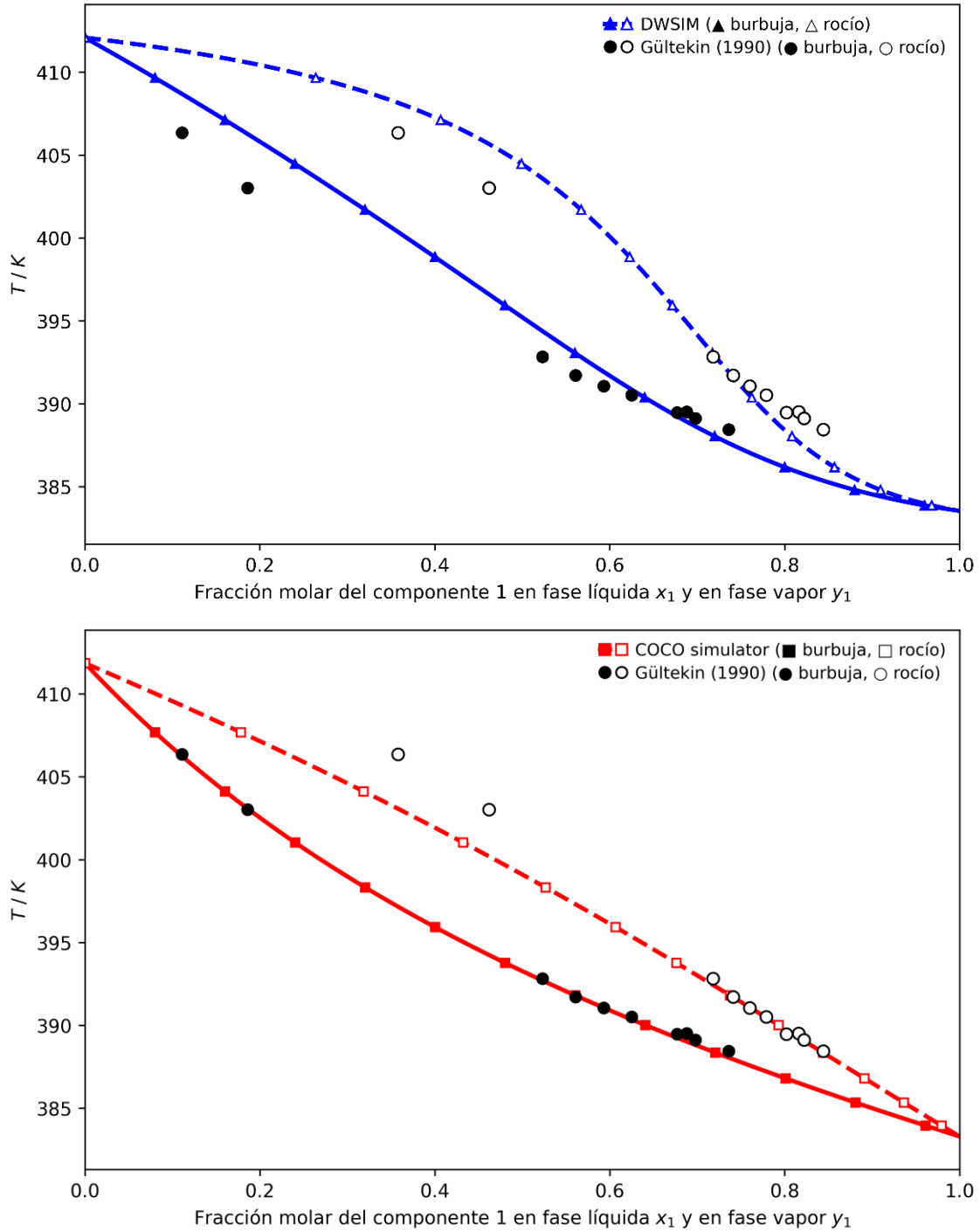
**Figura 6**

Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.



**Figura 7**

Diagrama (T-x-y) tolueno + m-xileno con modelo Wilson alterando parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO simulator.



#### 5.4 Tolueno + o-xileno

Para el análisis de este par binario se tomaron como referencia los datos experimentales reportados por Gupta y Lee (2013), correspondientes al equilibrio líquido–vapor isobárico a 101,3 kPa. Con base en dicha referencia, se seleccionó el modelo NRTL como herramienta principal de análisis, ya que en el estudio original se comparó su desempeño con los modelos Wilson-HOC, NRTL-HOC, UNIQUAC-HOC y la ecuación de estado SRK, concluyéndose que NRTL proporciona la mejor representación global del sistema. Dado que la fuente reporta parámetros de interacción binaria y que su incorporación resultó compatible con la simulación, se evaluaron dos modalidades: un caso base, con la parametrización por defecto del simulador, y un caso calibrado, con los parámetros bibliográficos, a fin de analizar el efecto de la parametrización sobre la capacidad predictiva del modelo bajo las mismas condiciones de simulación y validación.

**Tabla 9**

*Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para NRTL en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + o-xileno en condición isobárica a  $P=101,3$  kPa, a partir de 13 puntos experimentales.*

<b>Parámetros</b>	<b>software</b>	<b>AAD <math>Y_1</math></b>	<b>RMSE <math>Y_1</math></b>	<b>AAD <math>T</math> (K)</b>	<b>RMSE <math>T</math> (K)</b>
<b>Binarios</b>					
Por defecto	DWSIM	0,01720	0,022392	0,263882	0,312937
Por defecto	COCO	0,01773	0,023287	0,261924	0,306930
Con parámetros	DWSIM	0,00595	0,007156	0,361117	0,391993
Con parámetros	COCO	0,00497	0,005986	0,305523	0,340104

Los resultados para este caso agrupados en la Tabla 9 *Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para NRTL en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema Tolueno + o-xileno en condición isobárica a  $P=101,3$  kPa, a partir de 13 puntos experimentales.* Muestran que el modelo NRTL representa de forma adecuada el equilibrio líquido–vapor del sistema tolueno + o-xileno, debido a que las desviaciones obtenidas son bajas tanto en composición de vapor como en temperatura de equilibrio. En la configuración por defecto, entendida como el cálculo sin ingreso explícito de parámetros binarios externos, DWSIM y COCO simulator presentan desempeños muy cercanos. DWSIM muestra una ventaja leve en la predicción de la composición de vapor, mientras que COCO simulator presenta una respuesta ligeramente más favorable en temperatura; sin embargo, estas diferencias son reducidas y no permiten establecer una superioridad marcada de un simulador sobre el otro en esta condición.

Al incorporar parámetros binarios en el modelo NRTL, ambos simuladores muestran una mejora sustancial en la predicción de la composición de vapor, pero con un efecto desfavorable sobre la temperatura de equilibrio. En DWSIM, la parametrización reduce los errores composicionales en aproximadamente 65,4 % para AAD  $Y_1$  y 68,0 % para RMSE  $Y_1$ , pero incrementa las desviaciones térmicas en cerca de 36,8 % para AAD T y 25,3 % para RMSE T. En COCO simulator se observa la misma tendencia general, aunque con una respuesta más equilibrada: la reducción del error composicional alcanza aproximadamente 72,0 % en AAD  $Y_1$  y 74,3 % en RMSE  $Y_1$ , mientras que el deterioro térmico es más moderado, con incrementos cercanos a 16,6 % en AAD T y 10,8 % en RMSE T. Esto indica que los parámetros binarios actúan principalmente como una corrección de la distribución composicional líquido–vapor, pero no necesariamente mejoran la posición térmica de la envolvente.

Desde el punto de vista comparativo, COCO simulator con parámetros ofrece el mejor balance entre simuladores, ya que presenta menores desviaciones que DWSIM con parámetros en todas las métricas evaluadas. No obstante, debe señalarse que la configuración por defecto sigue siendo más favorable para la temperatura en ambos programas. Por tanto, el resultado no debe interpretarse como una mejora absoluta por efecto de la parametrización, sino como una compensación entre variables: los parámetros mejoran con claridad la composición de vapor, pero desplazan la predicción térmica de forma menos favorable. Esta diferencia puede asociarse con la forma en que cada simulador estima, interpreta y aplica los parámetros NRTL, así como con la correlación de presión de vapor, las unidades, la dependencia térmica de los parámetros y los procedimientos internos de cálculo del equilibrio. En consecuencia, la principal limitación de este caso es que la parametrización no mejora simultáneamente todas las variables, por lo que su uso debe evaluarse según la finalidad del cálculo: composición de vapor o temperatura de equilibrio.

#### **5.4.1 Gráficos (T-x-y) para el sistema binario: Tolueno + o-xileno**

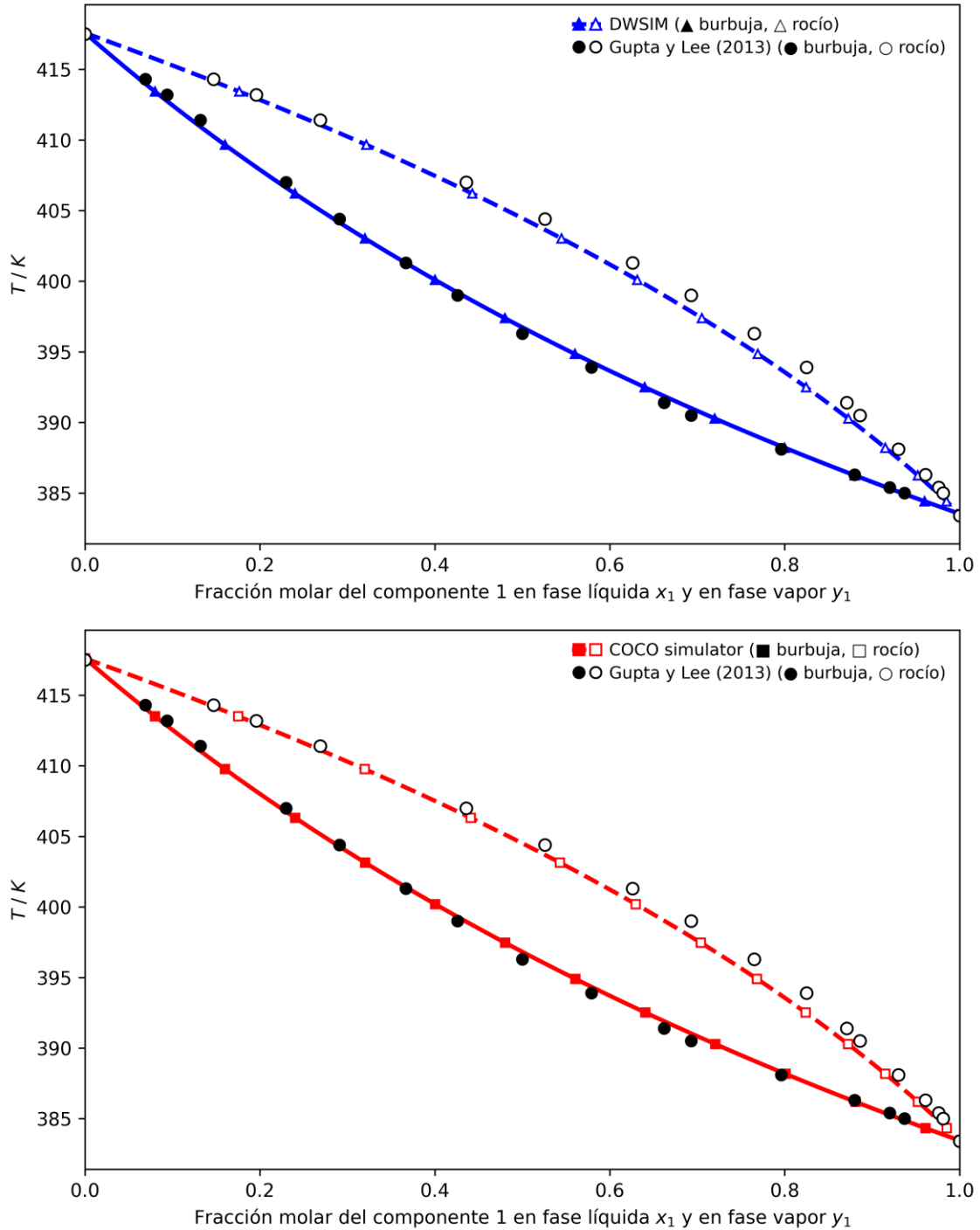
Tal como se aprecia la representación gráfica de la Figura 8 *Diagrama (T-x-y) tolueno + o-xileno con modelo NRTL sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator*. el sistema tolueno + o-xileno modelado con NRTL bajo la configuración por defecto presenta uno de los ajustes gráficos más satisfactorios del estudio. Las curvas de burbuja y rocío calculadas en DWSIM y COCO simulator siguen con alta cercanía la tendencia experimental a lo largo del intervalo de composición, conservando la forma esperada del diagrama (T-x-y) y la convergencia hacia los extremos. Además, la superposición entre ambos simuladores es muy próxima, lo que indica que las diferencias gráficas son reducidas y que no se identifica un sesgo térmico sistemático importante. Esta similitud visual es coherente con las métricas de la Tabla 9, donde las desviaciones entre DWSIM y COCO simulator en la

condición por defecto fueron pequeñas. En consecuencia, el modelo NRTL, aun sin ingreso explícito de parámetros binarios externos, representa adecuadamente el equilibrio líquido-vapor de esta mezcla.

Por su parte, al agregar los parámetros binarios en la Figura 9 *Diagrama (T-x-y) tolueno + o-xileno con modelo NRTL alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator*. El ajuste gráfico se mantiene en un nivel alto, aunque no se observa una mejora visual marcada respecto a la configuración por defecto. Las curvas continúan próximas a los datos experimentales y las diferencias entre simuladores siguen siendo moderadas, especialmente si se comparan con otros sistemas donde los desplazamientos térmicos fueron más evidentes. No obstante, esta aparente similitud gráfica debe interpretarse junto con las métricas: los parámetros mejoran de forma clara la composición de vapor, pero producen un ligero deterioro en la temperatura de equilibrio. Por tanto, en este caso la parametrización no genera una corrección visual dominante de la envolvente, sino una compensación entre variables. Desde el punto de vista metodológico, esto confirma que el sistema ya estaba bien representado por NRTL en la configuración por defecto y que la incorporación de parámetros debe evaluarse según la variable de interés: composición de vapor o temperatura. Bajo un criterio global, COCO simulator con parámetros ofrece el balance más favorable, aunque la configuración por defecto sigue siendo suficiente cuando se prioriza la estabilidad térmica del diagrama (T-x-y).

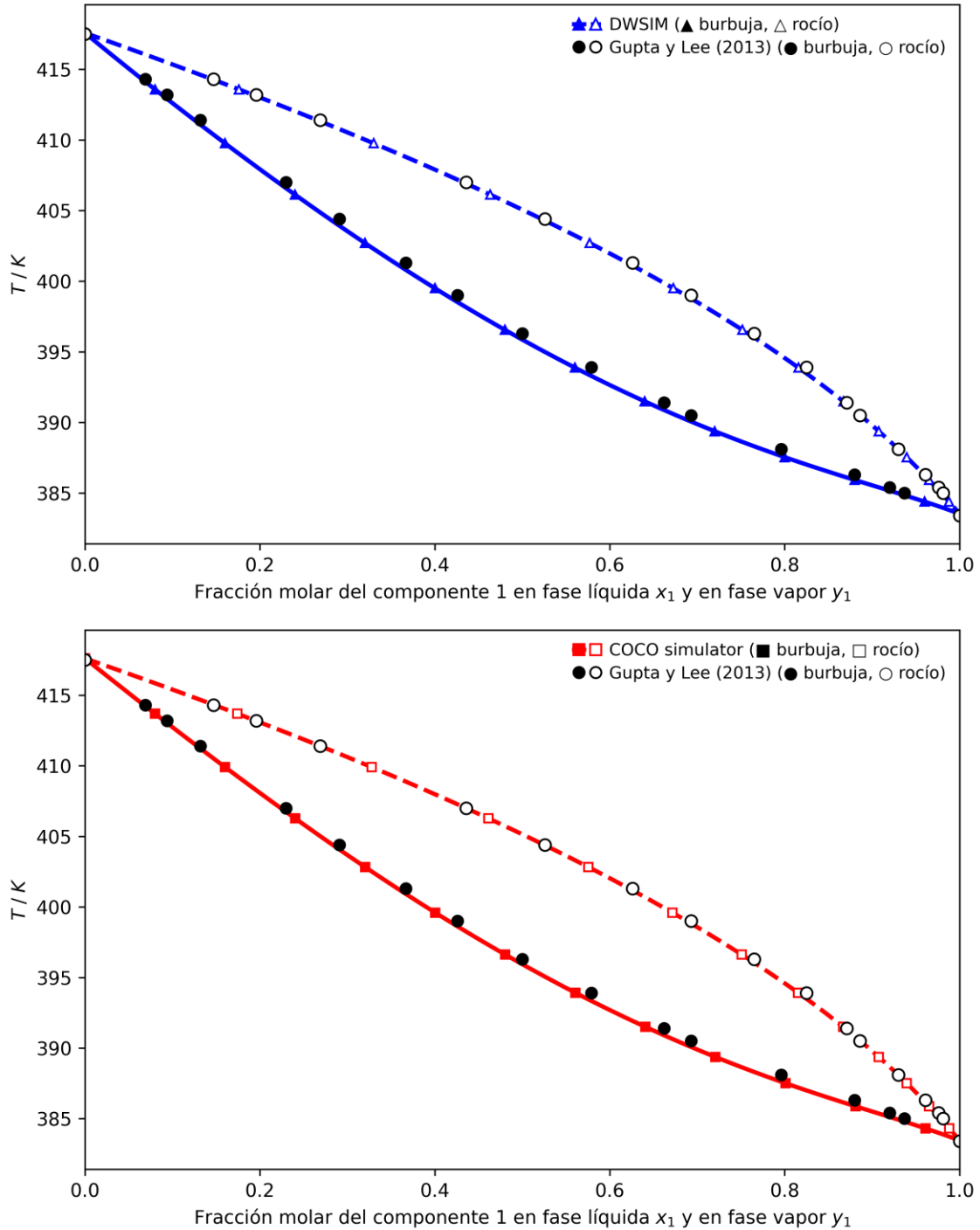
**Figura 8**

Diagrama ( $T-x-y$ ) tolueno + *o*-xileno con modelo NRTL sin alterar parámetros contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.



**Figura 9**

Diagrama ( $T-x-y$ ) tolueno + *o*-xileno con modelo NRTL alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.



### 5.5 P-xileno + m-xileno

Se emplearon los datos experimentales y los parámetros binarios reportados por Rodrigues, Mattedi y Abreu (2005) para el equilibrio líquido–vapor isobárico de este sistema a 100,65 kPa. Con base en dicha información, se seleccionó el modelo UNIQUAC como referencia de análisis, debido a que los autores reportaron una representación satisfactoria del equilibrio, con desviaciones reducidas y parámetros obtenidos por regresión. A partir de ello, se evaluó el modelo en dos condiciones: una con la parametrización predeterminada del simulador y otra con los parámetros binarios de los autores.

**Tabla 10**

*Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para UNIQUAC en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema p-xileno + m-xileno en condición isobárica a  $P=100,65$  kPa, a partir de 13 puntos experimentales.*

Parámetros	software	AAD Y	RMSE Y	AAD T	RMSE T
<b>Binarios</b>					
Por defecto	DWSIM	0,0094	0,0111	1,3292	1,4253
Por defecto	COCO	0,0017	0,0025	0,2039	0,2119
simulador					
Con	COCO	0,0016	0,0023	0,2275	0,2351
parámetros	simulador				
Con	DWSIM	0,0017	0,0025	0,5826	0,5877
parámetros					

Se puede resaltar los desempeños de las métricas de error evaluada en la Tabla 10 *Métricas de ajuste (AAD y RMSE) para UNIQUAC en la predicción de la composición en fase vapor del componente 1 y la temperatura de equilibrio del sistema p-xileno + m-xileno en condición isobárica a  $P=100,65$  kPa, a partir de 13 puntos experimentales.* el sistema p-xileno + m-xileno constituye uno de los casos más sensibles dentro del estudio, debido a la similitud estructural y termodinámica entre ambos isómeros. Esta cercanía reduce la diferencia de volatilidad relativa y hace que pequeñas variaciones en presión de vapor, parámetros binarios o formulación del equilibrio produzcan cambios apreciables en la temperatura calculada y en la composición de vapor. En este contexto, la configuración por defecto de DWSIM presentó el desempeño menos favorable del conjunto evaluado, especialmente en la variable térmica, mientras que COCO simulator mantuvo desviaciones bajas tanto en composición como en temperatura desde la configuración inicial. Esto indica que, para esta mezcla, el cálculo por defecto de DWSIM no fue suficiente para representar adecuadamente el equilibrio líquido-vapor, a diferencia de COCO simulator, que mostró una respuesta más estable.

La principal diferencia identificada en DWSIM se relaciona con los parámetros binarios UNIQUAC empleados por defecto. En la configuración inicial, el simulador utilizó valores internos de interacción mucho mayores que los parámetros reportados en la fuente bibliográfica e ingresados posteriormente. En particular, los parámetros base de DWSIM fueron aproximadamente 130 veces superiores en magnitud a los parámetros utilizados en el caso ajustado, lo cual resulta relevante para una mezcla de isómeros donde se espera un comportamiento cercano a la idealidad. Esta diferencia permite explicar que la configuración por defecto generara una curvatura térmica menos representativa del sistema, mientras que la relación composicional

líquido–vapor conservó un comportamiento más coherente con la similitud entre p-xileno y m-xileno.

Al incorporar los parámetros binarios de la fuente bibliográfica, DWSIM presentó una mejora marcada en todas las variables evaluadas. La reducción del error fue aproximadamente de 81,9 % en AAD Y, 77,5 % en RMSE Y, 56,2 % en AAD T y 58,8 % en RMSE T respecto a su configuración por defecto. Este comportamiento confirma que el sistema fue altamente sensible a la parametrización UNIQUAC y que el deterioro inicial no debe atribuirse únicamente al modelo termodinámico, sino a los parámetros internos usados por el simulador para este par binario. No obstante, aunque DWSIM mejoró de forma sustancial, su ajuste térmico continuó siendo menos favorable que el obtenido con COCO simulator.

En COCO simulator, la diferencia entre la configuración por defecto y la configuración con parámetros fue mucho menor. Los parámetros mejoraron ligeramente la composición de vapor, con reducciones aproximadas de 5,9 % en AAD Y y 8,0 % en RMSE Y, pero produjeron un deterioro leve en temperatura, cercano a 11,6 % en AAD T y 10,9 % en RMSE T. Esto sugiere que COCO simulator ya ofrecía una representación adecuada del sistema desde su configuración por defecto, por lo que la incorporación de parámetros no generó una corrección dominante de la envolvente. En este caso, la parametrización tuvo un efecto marginal sobre la composición y no resultó necesaria para mejorar la temperatura de equilibrio.

La comparación directa entre simuladores refuerza esta interpretación. En la condición por defecto, COCO simulator redujo las desviaciones frente a DWSIM en aproximadamente 81,9 % en AAD Y, 77,5 % en RMSE Y, 84,7 % en AAD T y 85,1 % en RMSE T, lo que evidencia una diferencia muy marcada entre ambos cálculos iniciales. Con parámetros, la diferencia composicional entre simuladores se redujo considerablemente; sin embargo, COCO simulator

todavía mantuvo una ventaja térmica importante, con errores de temperatura aproximadamente 60 % menores que los obtenidos en DWSIM. Por tanto, aunque los parámetros permitieron corregir en gran medida el comportamiento de DWSIM, COCO simulator conservó el mejor desempeño global del caso.

Desde el punto de vista metodológico, las diferencias observadas pueden asociarse con la forma en que cada simulador estima, almacena e interpreta los parámetros UNIQUAC, así como con el control disponible sobre el cálculo del equilibrio. En ambos programas se emplearon componentes de la base ChemSep y una aproximación de fase vapor ideal, por lo que la diferencia no se explica principalmente por la selección de compuestos ni por el tratamiento de la fase vapor. Sin embargo, en COCO simulator fue posible controlar con mayor detalle la formulación del cálculo, incluyendo el esquema Gamma-Phi, la correlación de presión de vapor y la parametrización binaria. En DWSIM, el cálculo quedó más condicionado por la configuración interna del paquete UNIQUAC, con parámetros por defecto que no fueron adecuados para esta mezcla. En consecuencia, para el sistema p-xileno + m-xileno, COCO simulator ofrece la respuesta más consistente, mientras que DWSIM requiere una revisión cuidadosa de los parámetros binarios antes de emplearse como base de comparación térmica.

### **5.5.1 Gráficos ( $T$ - $x$ - $y$ ) para el sistema binario: *P-xileno + m-xileno***

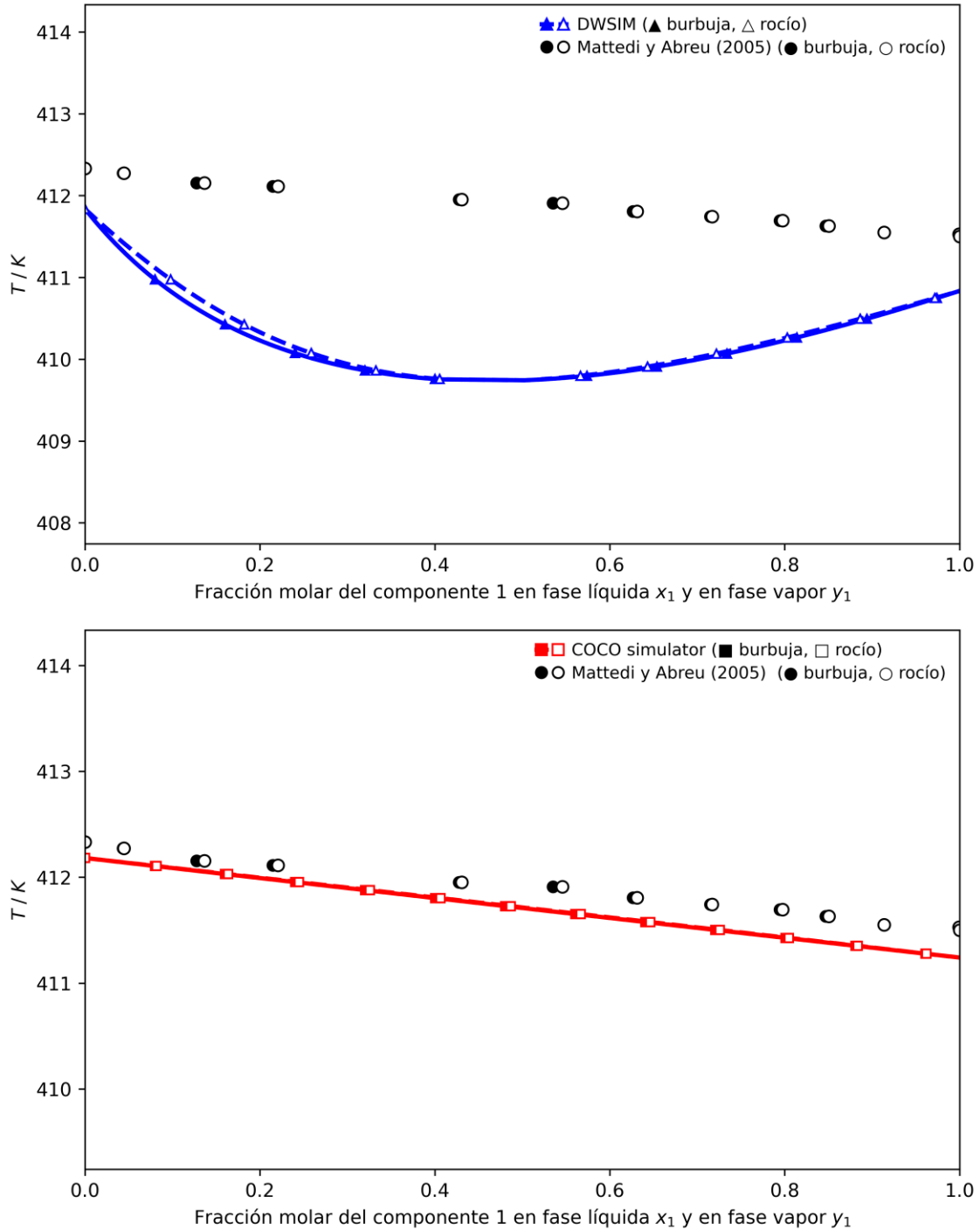
Como puede apreciarse las representaciones de los sistemas en los gráficos de la Figura 10 *Diagrama ( $T$ - $x$ - $y$ ) p-xileno + m-xileno con modelo UNIQUAC sin alterar parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator*. El sistema p-xileno + m-xileno presenta un comportamiento gráfico especialmente sensible, coherente con la similitud estructural y termodinámica de ambos isómeros. En COCO simulator, la envolvente calculada bajo la configuración por defecto mantiene una tendencia suave, casi lineal y cercana a los datos

experimentales, con curvas de burbuja y rocío prácticamente superpuestas. Este comportamiento es físicamente esperable para una mezcla de componentes con volatilidades muy próximas, donde la diferencia entre las composiciones de líquido y vapor tiende a ser reducida. Sin embargo, en DWSIM se aprecia una limitación gráfica importante: la envolvente adquiere una curvatura pronunciada, con un mínimo de temperatura en la zona intermedia de composición, alejándose de la tendencia experimental. Esta forma no resulta consistente con la evolución suave observada en los datos de Mattedi y Abreu, por lo que el cálculo por defecto de DWSIM debe interpretarse con precaución para este sistema. Más que una simple desviación puntual, la gráfica evidencia una modificación en la forma térmica de la envolvente, lo cual es relevante en mezclas de xilenos, donde pequeñas diferencias de temperatura pueden ser importantes para el análisis de separación.

En contraste, lo que permite identificar la Figura 11 *Diagrama (T-x-y) p-xileno + m-xileno con modelo UNIQUAC alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator*. Al incorporar los parámetros binarios, DWSIM mejora visualmente de forma clara: desaparece la curvatura anómala del caso por defecto y la envolvente adopta una tendencia descendente más coherente con los datos experimentales y con la similitud termodinámica entre p-xileno y m-xileno. Esto sugiere que la principal limitación inicial estaba asociada con los parámetros internos usados por defecto. En COCO simulator, la diferencia visual entre ambas configuraciones es reducida; las curvas mantienen una forma suave y cercana a los datos, aunque sin superponerse completamente. Esta separación residual es pequeña, pero relevante en una mezcla de isómeros donde diferencias menores a 1 K pueden afectar el análisis de separación. En conjunto, COCO simulator muestra la representación gráfica más estable, mientras que DWSIM depende más de la parametrización para evitar distorsiones térmicas en la envolvente (T-x-y).

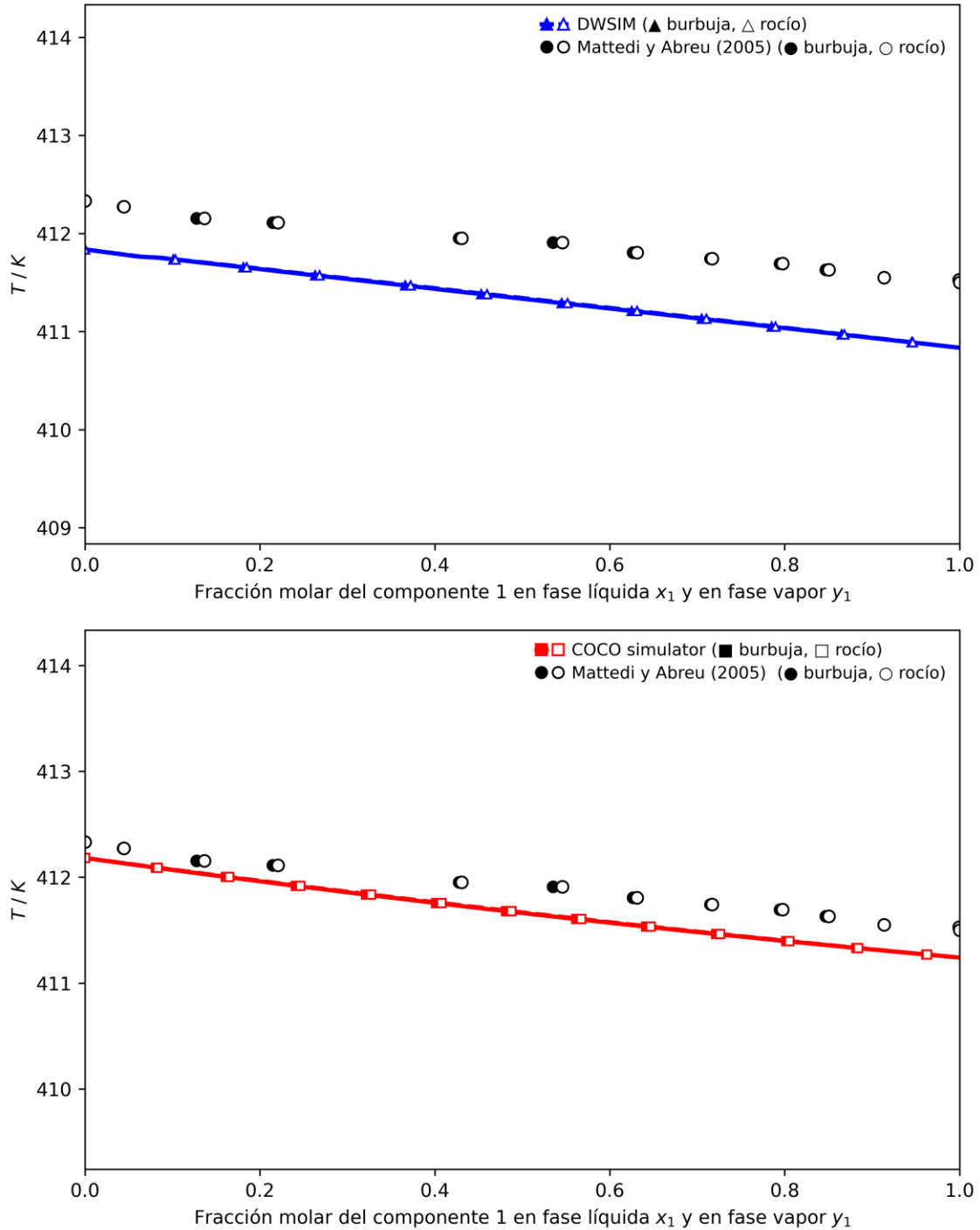
**Figura 10**

Diagrama ( $T-x-y$ )  $p$ -xileno +  $m$ -xileno con modelo UNIQUAC sin alterar parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.



**Figura 11**

Diagrama ( $T-x-y$ )  $p$ -xileno +  $m$ -xileno con modelo UNIQUAC alterando parámetros, contra datos experimentales, DWSIM y COCO Simulator.



## 6 Análisis de Resultados

### 6.1 Análisis comparativo del desempeño de las configuraciones simuladas según las métricas de error evaluadas

En este capítulo se presenta una síntesis comparativa de los resultados obtenidos para los cinco sistemas binarios evaluados, con el fin de identificar tendencias generales en el desempeño de los modelos termodinámicos y de los simuladores empleados. A partir de las métricas de ajuste y de la comparación de los diagramas (T-x-y) frente a los datos experimentales, se analizan las diferencias observadas entre sistemas, la influencia de los parámetros binarios y el balance alcanzado entre la representación de la composición en fase vapor y la temperatura de equilibrio.

#### 6.1.1 *Desempeño global según métricas de error evaluadas de cada simulador en comparativa contra datos experimentales*

Una vez evaluado el desempeño de cada sistema binario mediante las métricas de error seleccionadas, se procedió a identificar, para cada mezcla, la combinación de modelo termodinámico, parametrización y simulador que presentó el mejor balance global de ajuste frente a los datos experimentales. Esta comparación consolidada facilita la interpretación general de los resultados obtenidos y se presenta de forma resumida en la Tabla 11 *Modelo termodinámico de mejor desempeño por sistema binario simulado según el balance global de las métricas evaluadas.*

**Tabla 11**

*Modelo termodinámico de mejor desempeño por sistema binario simulado según el balance global de las métricas evaluadas.*

<b>Sistema binario</b>	<b>Modelo y parametrización</b>	<b>Software</b>
<b>seleccionados</b>		
Benceno + etilbenceno	Raoult	DWSIM
Etilbenceno + p-xileno	Peng-Robinson con parámetros	COCO Simulator
Tolueno + m-xileno	Wilson con parámetros	COCO Simulator
Tolueno + o-xileno	NRTL con parámetros	COCO Simulator
p-xileno + m-xileno	UNIQUAC por defecto	COCO Simulator

La Tabla 11 sintetiza la combinación de modelo, parametrización y software que presentó el mejor balance global entre la predicción de la composición de vapor y la temperatura de equilibrio para cada sistema binario evaluado. Esta selección debe interpretarse dentro del alcance metodológico del trabajo: para cada mezcla se empleó el modelo termodinámico reconocido en la literatura revisada y se comparó su desempeño bajo las configuraciones disponibles en DWSIM y COCO simulator, con y sin ingreso de parámetros binarios externos cuando estos fueron reportados y compatibles. Por tanto, la tabla no pretende establecer una jerarquía universal entre

todos los modelos termodinámicos posibles, sino identificar la alternativa más conveniente dentro de los casos simulados a presiones normales.

Los resultados de la Tabla 11 muestran que la selección del mejor balance global varió según el sistema binario evaluado. Para benceno + etilbenceno, la Ley de Raoult fue suficiente para obtener el mejor desempeño global, lo cual es coherente con el comportamiento cercano a la idealidad esperado para este par aromático a presiones normales. En los demás sistemas, donde se contrastó la configuración por defecto frente al ingreso de parámetros binarios externos, la parametrización fue favorable en tres de los cuatro casos evaluados: etilbenceno + p-xileno, tolueno + m-xileno y tolueno + o-xileno. En cambio, para p-xileno + m-xileno, el mejor balance se obtuvo con UNIQUAC por defecto en COCO simulator. Esta distribución indica que los parámetros binarios reportados en la literatura fueron útiles en la mayoría de los casos donde pudieron aplicarse, pero no constituyeron una mejora automática para todos los sistemas. Por ello, la Tabla 11 debe interpretarse como una síntesis del mejor compromiso entre temperatura de equilibrio y composición de vapor para cada mezcla, no como una regla general sobre la conveniencia universal de parametrizar.

El caso p-xileno + m-xileno resulta especialmente relevante porque, aunque se trata de una mezcla exigente por la similitud entre isómeros, el mejor balance global se obtuvo con UNIQUAC por defecto en COCO simulator. Este resultado indica que la incorporación de parámetros externos no siempre mejora simultáneamente la temperatura y la composición de vapor. En este sistema, los parámetros permitieron mejorar ligeramente la representación composicional, pero la configuración por defecto conservó una respuesta térmica más favorable. Además, el contraste observado con DWSIM mostró que los parámetros internos usados por defecto pueden influir de

manera importante en la forma de la envolvente (T-x-y), por lo que su revisión resulta necesaria cuando se estudian sistemas de baja diferencia de volatilidad.

En conjunto, los resultados muestran que los modelos seleccionados a partir de la literatura permitieron representar el equilibrio líquido–vapor de las mezclas evaluadas con distintos niveles de ajuste, según el sistema, la parametrización disponible y la variable analizada. COCO simulator concentró cuatro de las cinco configuraciones de mejor desempeño global, mientras que DWSIM presentó el mejor balance para benceno + etilbenceno.

### 6.1.2 *Desempeño en la representación molar de la fase vapor del componente 1*

A partir del análisis de las métricas de error asociadas a la representación de la composición molar de la fase vapor del componente 1, se seleccionó, para cada sistema binario, la combinación de modelo, parametrización y simulador con el mejor desempeño. La Tabla 12 *Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la composición molar de la fase vapor del componente 1*. Muestra la síntesis de estos resultados.

**Tabla 12**

*Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la composición molar de la fase vapor del componente 1.*

<b>Sistema binario</b>	<b>Modelo y parametrización</b>	<b>Software</b>
<b>seleccionados</b>		
Benceno + etilbenceno	Raoult	DWSIM
Etilbenceno + p-xileno	Peng-Robinson con parámetros	DWSIM
Tolueno + m-xileno	Wilson con parámetros	DWSIM

Tolueno + o-xileno	NRTL con parámetros	COCO simulator
p-xileno + m-xileno	UNIQUAC con parámetros	COCO simulator

En términos generales, DWSIM y COCO simulator mostraron una respuesta consistente para esta variable. Esta cercanía se relaciona con que ambos trabajaron con los mismos sistemas binarios, condiciones isobáricas equivalentes, componentes provenientes de la base ChemSep y propiedades puras comparables, como temperaturas de ebullición, propiedades críticas y parámetros básicos de caracterización molecular. Además, en varios casos se emplearon formulaciones termodinámicas equivalentes y parámetros internos por defecto que produjeron respuestas muy próximas. Por esta razón, las diferencias composicionales entre simuladores fueron pequeñas en buena parte de los sistemas, especialmente en etilbenceno + p-xileno y tolueno + o-xileno, donde las variaciones se ubicaron en el orden de milésimas o diezmilésimas.

La incorporación de parámetros binarios favoreció la representación de  $Y_1$  en la mayoría de los sistemas donde fue posible evaluarla, aunque su efecto no tuvo la misma magnitud en todos los casos. En etilbenceno + p-xileno, la mejora fue refinada, debido a que las desviaciones composicionales ya eran bajas en la configuración por defecto. En tolueno + o-xileno, la parametrización mejoró la composición en ambos simuladores, pero las diferencias entre ellos siguieron siendo reducidas. En tolueno + m-xileno, DWSIM presentó la respuesta composicional más favorable con los parámetros de Nurbay Gültekin, aunque este resultado no coincidió con el mejor desempeño térmico. Para p-xileno + m-xileno, los parámetros de Rodrigues, Mattedi y

Abreu permitieron corregir la respuesta composicional y acercar el comportamiento de ambos simuladores, pese a que el mejor balance global se obtuvo con otra configuración.

La excepción fue benceno + etilbenceno, donde la Ley de Raoult en DWSIM fue suficiente para obtener el menor error composicional, coherente con el comportamiento cercano a la idealidad de este sistema a presiones normales. En conjunto, los resultados indican que ambos simuladores fueron competentes para representar la composición molar de la fase vapor.

### ***6.1.3 Desempeño en la representación molar de la temperatura de equilibrio***

Dado que la temperatura de equilibrio constituye una variable clave en la validación del comportamiento VLE, se efectuó un análisis específico orientado a identificar, para cada sistema binario, la combinación de modelo, parametrización y simulador con la mejor capacidad de representación térmica. La síntesis de esta comparación se muestra en la Tabla 13 *Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la temperatura.*

La Tabla 13 muestra que la temperatura de equilibrio fue la variable en la que COCO simulator presentó el comportamiento más consistente, al concentrar las cinco configuraciones de menor error térmico. Al comparar cada configuración seleccionada con su equivalente en DWSIM, COCO simulator redujo, en promedio simple, cerca de 50,3 % el AAD T y 53,6 % el RMSE T, lo que evidencia una mejor ubicación térmica de las envolventes (T-x-y) bajo las condiciones evaluadas a presiones normales. A diferencia de la composición de vapor, donde las diferencias entre simuladores fueron reducidas en varios sistemas, la temperatura resultó más sensible a la correlación de presión de vapor, a las propiedades puras, a la parametrización binaria y al procedimiento empleado para resolver los puntos de burbuja y rocío.

**Tabla 13**

*Modelo termodinámico de mejor desempeño en la representación de la temperatura.*

<b>Sistema binario</b>	<b>Modelo y parametrización</b>	<b>Software</b>
<b>seleccionados</b>		
Benceno + etilbenceno	Ley de Raoult	COCO simulator
Etilbenceno + p-xileno	Peng-Robinson con parámetros	COCO simulator
Tolueno + m-xileno	Wilson con parámetros	COCO simulator
Tolueno + o-xileno	NRTL por defecto	COCO simulator
p-xileno + m-xileno	UNIQUAC por defecto	COCO simulator

Esta diferencia se manifestó de forma distinta según el sistema. En benceno + etilbenceno, al tratarse de una mezcla cercana a la idealidad, la ventaja térmica de COCO simulator con Ley de Raoult se asocia principalmente con la representación de la presión de vapor y de las propiedades puras, más que con efectos de no idealidad líquida. En etilbenceno + p-xileno y tolueno + m-xileno, las configuraciones parametrizadas de COCO simulator fueron las más favorables; en conjunto, estos dos casos redujeron frente a DWSIM aproximadamente 63,5 % el AAD T y 71,3 % el RMSE T. Para tolueno + m-xileno, esta diferencia fue especialmente clara, ya que COCO simulator permitió configurar explícitamente el esquema Gamma-Phi, la fase vapor ideal y la

correlación de presión de vapor de Riedel, mientras que en DWSIM el cálculo quedó más condicionado por opciones internas del paquete Wilson.

En tolueno + o-xileno y p-xileno + m-xileno, las configuraciones por defecto fueron las más favorables para temperatura, lo que indica que la incorporación de parámetros externos no siempre desplaza la envolvente térmica en el sentido más conveniente, aunque pueda mejorar la composición de vapor. El caso p-xileno + m-xileno fue el más crítico: la configuración por defecto de DWSIM generó una curvatura térmica poco representativa para una mezcla de isómeros con volatilidades muy cercanas, asociada con parámetros UNIQUAC internos de magnitud muy distinta a los valores reportados por Rodrigues, Mattedi y Abreu. Aunque el ingreso de dichos parámetros mejoró de forma importante el comportamiento de DWSIM, COCO simulator por defecto conservó la respuesta térmica más estable. En conjunto, las desviaciones térmicas observadas se explican principalmente por la combinación entre presión de vapor, propiedades puras, parámetros binarios y trazabilidad de la configuración termodinámica.

## **6.2 Análisis comparativo de los resultados simulados frente a los datos experimentales mediante diagramas T-x-y**

Se compararon las curvas de burbuja y rocío obtenidas en DWSIM y COCO simulator con los datos experimentales disponibles para las cinco mezclas binarias aromáticas evaluadas. El análisis gráfico se centró en la cercanía entre los valores simulados y experimentales, la forma general de las envolventes, la presencia de desplazamientos térmicos, la separación entre las curvas de burbuja y rocío, la coherencia física del comportamiento calculado y el efecto del ingreso de parámetros binarios reportados en la literatura.

En términos generales, los diagramas (T-x-y) confirmaron que los modelos seleccionados permitieron representar de forma razonable el equilibrio líquido-vapor de los sistemas evaluados,

aunque con diferencias importantes según la mezcla y la configuración empleada. En sistemas cercanos a la idealidad o con desviaciones moderadas, como benceno + etilbenceno y tolueno + o-xileno, las curvas simuladas presentaron alta cercanía con los datos experimentales y una forma termodinámica coherente. En mezclas más sensibles, como tolueno + m-xileno y p-xileno + m-xileno, las diferencias visuales fueron más evidentes, especialmente en la posición térmica de la envolvente y en la respuesta al ingreso de parámetros binarios.

A partir de la comparación, es posible establecer una clasificación cualitativa del desempeño de los modelos:

**Ajuste alto:**

**Mezcla 1:** benceno–etilbenceno con ley de Raoult, ajuste satisfactorio en DWSIM y COCO simulator, con diferencias visuales reducidas.

**Mezcla 4:** tolueno–o-xileno con NRTL sin alterar parámetros, ajuste alto en ambos simuladores, sin desplazamientos térmicos importantes.

**Mezcla 4:** tolueno–o-xileno con NRTL modificando parámetros, ajuste alto en ambos simuladores, con cambios visuales moderados frente al caso por defecto.

**Ajuste bueno a intermedio:**

**Mezcla 2:** etilbenceno–p-xileno con Peng–Robinson modificando parámetros, mejora visual en ambos simuladores, con respuesta térmica ligeramente más estable en COCO simulator

**Mezcla 2:** etilbenceno–p-xileno con Peng–Robinson sin alterar parámetros, ajuste aceptable en ambos simuladores, aunque con mayor separación frente a los datos experimentales.

**Mezcla 5:** p-xileno–m-xileno con UNIQUAC sin parámetros, ajuste estable en COCO simulator, pero con curvatura térmica poco representativa en DWSIM.

**Ajuste moderado a bajo:**

**Mezcla 3:** tolueno–m-xileno con Wilson alterando parámetros, mejora térmica en COCO simulator, pero respuesta desigual en DWSIM.

**Mezcla 3:** tolueno–m-xileno con Wilson sin alterar parámetros, ambos simuladores siguen la tendencia general, pero con diferencias térmicas visibles.

**Mezcla 5:** p-xileno–m-xileno con UNIQUAC con parámetros, DWSIM mejora frente al caso por defecto, pero COCO simulator conserva una envolvente más estable.

El ingreso de parámetros binarios no produjo una mejora uniforme. En etilbenceno + p-xileno, mejoró la representación de Peng–Robinson, aunque sin cambios visuales extremos. En tolueno + o-xileno, el efecto fue reducido porque la configuración por defecto ya ajustaba satisfactoriamente. En tolueno + m-xileno, modificó de forma importante la respuesta de Wilson, pero no corrigió de manera equivalente la temperatura en ambos simuladores. En p-xileno + m-xileno, corrigió parte de la curvatura térmica poco representativa de DWSIM, aunque COCO simulator conservó mayor estabilidad gráfica.

En conjunto, las diferencias en los diagramas (T-x-y) se relacionan principalmente con la sensibilidad de la temperatura a la presión de vapor, propiedades puras, parámetros binarios y configuración del equilibrio. Así, el análisis gráfico complementa las métricas al mostrar no solo el menor error numérico, sino también la coherencia física de la envolvente. COCO simulator mostró mayor estabilidad visual, mientras que DWSIM fue competitivo en composición, pero más sensible térmicamente cuando la parametrización o los parámetros internos condicionaron la envolvente.

### **6.3 Comparación técnica entre DWSIM y COCO simulator: funcionamiento, trazabilidad y limitaciones**

En las simulaciones realizadas se mantuvieron constantes los principales elementos de comparación: sistemas binarios, orden de componentes, condiciones isobáricas equivalentes, número de puntos en las envolventes y modelo termodinámico empleado en cada caso. Además, se verificó que ambos simuladores trabajaran con componentes de la base ChemSep y con propiedades puras iguales o equivalentes, como temperatura normal de ebullición, propiedades críticas, factor acéntrico y datos básicos de caracterización molecular. Por tanto, las diferencias observadas no se atribuyen a la selección del sistema, del modelo o de las propiedades puras principales, sino a la forma en que cada simulador permitió configurar y resolver el cálculo de equilibrio.

La diferencia más relevante se relacionó con la temperatura de equilibrio, variable directamente asociada con el cálculo de los puntos de burbuja y rocío en los diagramas (T-x-y). En COCO simulator, mediante ChemSep/TEA, la interfaz permitió revisar y controlar con mayor claridad la formulación del equilibrio, el tratamiento de la fase vapor, la correlación de presión de vapor, las unidades de los parámetros binarios, la estimación BIP y la dependencia con la temperatura. En particular, la presión de vapor pudo seleccionarse explícitamente mediante correlaciones como Antoine o Riedel, según la información disponible y la recomendación de la literatura. Esto es relevante porque, en un cálculo isobárico, la presión de vapor controla directamente la temperatura calculada sobre las curvas de burbuja y rocío. En DWSIM, aunque el paquete termodinámico también contiene correlaciones internas para presión de vapor, estas no quedaron expuestas con el mismo nivel de control durante la construcción de las envolventes, por

lo que el usuario dependió en mayor medida de la correlación predeterminada del paquete seleccionado.

También se identificaron diferencias en la ruta numérica del cálculo de equilibrio. COCO/TEA documenta que la mayoría de cálculos de equilibrio se intentan inicialmente mediante algoritmos inside-out flash, basados en las formulaciones de Boston-Britt y Parekh-Mathias, y que, si este procedimiento no converge, se emplea un respaldo full Newton. El enfoque inside-out reformula el problema para resolver eficientemente las variables principales del flash, mientras que full Newton aborda el sistema de ecuaciones de forma más directa y acoplada, aunque con mayor exigencia numérica. En DWSIM, el algoritmo observado fue Nested Loops, un esquema de bucles anidados en el que se actualizan internamente las relaciones de equilibrio y externamente las condiciones de fase hasta alcanzar convergencia. Este método es ampliamente usado en cálculos VLE, pero su resultado puede depender de tolerancias, estimaciones iniciales, criterios de convergencia y procedimientos de respaldo. Por ello, no se afirma que un método sea superior al otro, sino que las rutas numéricas son distintas y pueden producir pequeñas diferencias en temperatura cuando el sistema es sensible.

La gestión de parámetros binarios también fue relevante. Ambos simuladores disponen de parámetros internos y opciones de estimación; sin embargo, su visibilidad no fue equivalente. En COCO simulator fue posible observar si la estimación BIP estaba activa, seleccionar unidades y definir dependencia con la temperatura, aunque los parámetros estimados internamente no siempre quedaron visibles después del cálculo. En DWSIM, algunos parámetros internos pudieron revisarse después de configurar el paquete, lo que permitió identificar, en el caso UNIQUAC para p-xileno + m-xileno, que los parámetros de base diferían notablemente de los valores reportados por Rodrigues, Mattedi y Abreu. Esta diferencia fue coherente con la curvatura térmica poco

representativa observada en la configuración por defecto y con la mejora obtenida al ingresar los parámetros bibliográficos. Asimismo, el tratamiento de la fase vapor presentó diferencias de manejo: en COCO simulator pudo seleccionarse explícitamente, aunque se mantuvo como ideal para conservar la comparación; en DWSIM también se manejó como ideal, pero permanecieron activas opciones auxiliares como corrección de Poynting y uso de constantes de Henry cuando estuvieran disponibles, mientras que en COCO simulator las constantes de Henry no se activaron.

En conjunto, las desviaciones térmicas observadas se asocian principalmente con la correlación de presión de vapor, los parámetros binarios activos, la dependencia térmica de dichos parámetros, el tratamiento de fase vapor, los algoritmos flash y los criterios internos de convergencia. La evidencia disponible no permite reconstruir manualmente cada cálculo interno ni aislar una única causa dominante para todos los sistemas, porque esto requeriría pruebas numéricas adicionales y reproducción detallada de los cálculos de burbuja y rocío de cada simulador. Sin embargo, los resultados permiten establecer una interpretación técnica prudente: COCO simulator ofreció mayor trazabilidad visible para ajustar y verificar elementos clave del equilibrio, mientras que DWSIM presentó una configuración más encapsulada en rutinas y valores internos del paquete de propiedades. Esto explica que ambos simuladores fueran competentes para representar la composición de vapor, pero que las diferencias se hicieran más evidentes en la temperatura y en la forma de algunas envolventes (T-x-y), especialmente en sistemas sensibles a presión de vapor y parametrización.

## 7 Conclusiones

La investigación demostró que el equilibrio líquido–vapor de mezclas binarias aromáticas del grupo BTEX a presiones normales puede representarse de manera satisfactoria mediante software libre, cuando la selección del modelo termodinámico se apoya en literatura y se valida con métricas cuantitativas frente a datos experimentales. En los sistemas analizados, los mejores ajustes alcanzaron valores mínimos de AAD de 0,00497 en composición de vapor y 0,0659 K en temperatura, lo que confirma que DWSIM y COCO simulator son herramientas técnicamente viables para estudios académicos de equilibrio de fases en sistemas aromáticos.

Los modelos termodinámicos seleccionados a partir de la literatura —Ley de Raoult, Peng–Robinson, Wilson, NRTL y UNIQUAC— permitieron representar de manera satisfactoria el equilibrio líquido–vapor de las mezclas BTEX evaluadas a presiones normales. La Ley de Raoult resultó adecuada para benceno + etilbenceno, coherente con su comportamiento cercano a la idealidad; mientras que Peng–Robinson y los modelos de coeficientes de actividad mostraron utilidad en sistemas aromáticos con mayor cercanía de volatilidades o con parámetros binarios disponibles en la literatura. En los casos donde se incorporaron parámetros externos, su impacto fue mayoritariamente favorable, con mejoras relevantes como la reducción de 77,2 % en AAD térmico para tolueno + m-xileno en COCO simulator y de 81,9 % en AAD de composición para p-xileno + m-xileno en DWSIM. Estos resultados confirman que la selección bibliográfica de modelos fue adecuada para el alcance del trabajo y que los parámetros binarios constituyeron una herramienta relevante para refinar la representación del equilibrio en la mayoría de los sistemas evaluados.

Las simulaciones isobáricas realizadas en DWSIM y COCO simulator permitieron evaluar el comportamiento del equilibrio líquido–vapor de cinco mezclas binarias BTEX a presiones

normales mediante envolventes (T-x-y), curvas de burbuja y rocío, y comparación directa con datos experimentales. En términos generales, los modelos seleccionados reprodujeron la tendencia física de los sistemas evaluados, aunque las desviaciones fueron más evidentes en mezclas con volatilidades cercanas, como tolueno + m-xileno y p-xileno + m-xileno. En estos casos, la posición térmica de la envolvente y la forma de las curvas resultaron especialmente sensibles a la presión de vapor, las propiedades puras, los parámetros binarios y la configuración termodinámica empleada en cada simulador.

La precisión y aplicabilidad de los modelos se verificó mediante AAD, RMSE y análisis gráfico, lo que permitió diferenciar entre desempeño global, ajuste composicional y ajuste térmico. COCO simulator concentró cuatro de las cinco configuraciones de mejor balance global y las cinco configuraciones de menor error en temperatura de equilibrio, mientras que DWSIM presentó el mejor balance global para benceno + etilbenceno y obtuvo tres de los cinco mejores ajustes específicos para la composición de vapor. Esta distribución muestra que ambos simuladores fueron aplicables dentro del alcance del trabajo, aunque con fortalezas distintas: COCO simulator presentó mayor consistencia térmica, mientras que DWSIM mantuvo un desempeño competitivo en la predicción composicional.

El análisis gráfico complementó las métricas de error al permitir verificar la coherencia física de las envolventes frente a los datos experimentales. En los sistemas con mejor comportamiento, las curvas conservaron una tendencia suave, convergencia adecuada hacia los extremos de composición y cercanía visual con los puntos experimentales. En los sistemas más sensibles, el análisis gráfico permitió identificar desplazamientos térmicos, curvaturas poco representativas y diferencias entre simuladores que no se apreciaban completamente a partir de las tablas. En conjunto, la metodología aplicada permitió evaluar de forma reproducible modelos

termodinámicos en software libre y establecer un criterio técnico de comparación útil para estudios académicos y análisis preliminares de procesos de separación en ingeniería de petróleos y petroquímica.

## 8 Recomendaciones

Se recomienda ampliar en futuras investigaciones la aplicación de la metodología desarrollada a otros sistemas binarios y multicomponentes del grupo BTEX, así como a mezclas aromáticas presentes en corrientes reales de refinería, petroquímica y procesos de separación de hidrocarburos. Esta ampliación permitiría verificar la utilidad del esquema de evaluación en sistemas de mayor complejidad y fortalecer su aplicación en análisis preliminares de diseño y simulación. Asimismo, resulta pertinente evaluar los modelos termodinámicos en rangos adicionales de presión y temperatura, tomando como base los resultados obtenidos a presiones normales, con el fin de observar la estabilidad de las configuraciones seleccionadas bajo condiciones operativas más amplias. También se recomienda profundizar en la regresión y validación de parámetros de interacción binaria a partir de datos experimentales confiables, comparando parámetros bibliográficos, estimados e internos de los simuladores mediante métricas como AAD, RMSE y análisis gráfico de las envolventes. Finalmente, se recomienda continuar promoviendo el uso de DWSIM y COCO simulator en estudios de equilibrio líquido-vapor, debido a su accesibilidad, reproducibilidad y utilidad académica, siempre acompañado de validación frente a datos experimentales, revisión de la configuración termodinámica y análisis mediante diagramas (T-x-y), especialmente en mezclas aromáticas con volatilidades cercanas o separación exigente.

**Referencias Bibliográficas**

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007a). Toxicological profile for benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2007b). Toxicological profile for xylene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Berg, L. (1995). Separation of ethyl benzene from xylenes by azeotropic distillation (U.S. Patent No. US5417812A). U.S. Patent and Trademark Office.
- Chen, W.-K., Lee, K.-J., Ko, J.-W., Chang, C.-M. J., Hsiang, D., & Lee, L.-S. (2010). Vapor–liquid equilibria and density measurement for binary mixtures of toluene, benzene, o-xylene, m-xylene, sulfolane and nonane at 333.15 K and 353.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 287(2), 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.09.024>
- Chianese, A., & Marrelli, L. (1985). Isobaric vapor–liquid equilibria of the ethylbenzene–p-xylene system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 30(4), 424–427. <https://doi.org/10.1021/jc00042a016>
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *Petroleum refining: Technology and economics* (5th ed.). CRC Press.
- Gupta, B. S., & Lee, M.-J. (2013). Isobaric vapor–liquid equilibrium for binary systems of toluene + o-xylene, benzene + o-xylene, nonane + benzene and nonane + heptane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 352, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.016>

- Gültekin, N. (1990). Vapor–liquid equilibria at 1 atm for binary and ternary systems composed of benzene, toluene, and m-xylene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 35(2), 130–132. <https://doi.org/10.1021/je00060a009>
- Kandyala, R., Raghavendra, S. P. C., & Rajasekharan, S. T. (2010). Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology*, 14(1), 1–5. <https://doi.org/10.4103/0973-029X.64299>
- Kato, M., Sato, T., & Hirata, M. (1971). Vapor-liquid equilibrium relationship of para-xylene meta-xylene system at atmospheric pressure. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 4(4), 305–308. <https://doi.org/10.1252/jcej.4.305>
- Kesselman, W. D., Hollenbach, G. E., Myers, A. L., & Humphrey, A. E. (1968). Vapor–liquid equilibrium data for benzene-alkylbenzene systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 13(1), 34–36. <https://doi.org/10.1021/je60036a011>
- Kirss, H., Kuus, M., Siimer, E., & Kudryavtseva, L. (2002). Isobaric vapour-liquid equilibria of the ternary system toluene + p-xylene + 1,2-dichloroethane. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry*, 51(4), 215–224. <https://doi.org/10.3176/chem.2002.4.03216>
- Lee, K.-J., Chen, W.-K., Lee, L.-S., Chang, C.-M. J., & Ko, J.-W. (2009). Isothermal vapor–liquid equilibria for binary mixtures of benzene, toluene, m-xylene, and N-methylformamide at 333.15 K and 353.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 280(1–2), 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.03.012>
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica* (5.<sup>a</sup> ed., Vol. 1). McGraw-Hill.

- Li, M., Liu, L., Yu, Y., Li, J., & Song, Y. (2021). Vapor–liquid equilibrium for the mixture of m-xylene, ethylbenzene and 1,2,4-trichlorobenzene at 101.3 kPa [Preprint]. Research Square. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-805988/v1>
- Li, M., Zhang, X., Yu, Y., & Liu, L. (2023). Measurement and correlation of vapor–liquid equilibrium for binary mixtures composed of m-xylene, ethylbenzene, and 1,2,4-trichlorobenzene at 101.3 kPa. *Journal of Solution Chemistry*, 52(7), 762–789. <https://doi.org/10.1007/s10953-023-01266-3>
- Library of Congress. (2021). *Petrochemical industries: An overview*.
- Llopis, F. J., & Montón, J. B. (1994). Isobaric vapor–liquid equilibria of p-xylene + o-xylene and m-xylene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 39(1), 53–55. <https://doi.org/10.1021/je00013a015>
- Matsuda, H., Yokoyama, K., Kyuzaki, H., Kurihara, K., & Tochigi, K. (2010). Isobaric vapor–liquid equilibria for ethylbenzene + p-xylene system and separation by distillation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 43(3), 247–252. <https://doi.org/10.1252/jcej.09we167>
- Oliveira, D. W. (2014). DWSIM – The open source chemical process simulator [Computer software].
- Pan, J., Ding, J., Zhang, C., Wan, H., & Guan, G. (2022). Optimization and control for separation of ethyl benzene from C8 aromatic hydrocarbons with extractive distillation. *Processes*, 10(11), 2237. <https://doi.org/10.3390/pr10112237>
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O’Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids* (5th ed.). McGraw-Hill.
- Recio del Bosque, F. H. (2021). *Química orgánica* (5.<sup>a</sup> ed.). McGraw Hill Interamericana.

- Rodrigues, W. L., Mattedi, S., & Abreu, J. C. N. (2005a). Experimental vapor–liquid equilibria data for binary mixtures of xylene isomers. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22(3), 453–462. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322005000300013>
- Rodrigues, W. L., Mattedi, S., & Abreu, J. C. N. (2005b). Vapor–liquid equilibria data for binary systems of ethylbenzene + xylene isomers at 100.65 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50, 1134–1138. <https://doi.org/10.1021/jc049701s>
- Rodríguez de León, E. D., & López Rodríguez, H. M. (2018). Caracterización de compuestos orgánicos volátiles, provenientes de seis estaciones de servicio de combustibles de la ciudad de Barranquilla, Colombia [Tesis de pregrado, Universidad de la Costa].
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation process principles* (3rd ed.). Wiley.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2001). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química* (5.ª ed.). McGraw-Hill Interamericana.
- Smith, J. M., Van Ness, H. C., & Abbott, M. M. (2005). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (7th ed.). McGraw-Hill.
- Soto Manzo, R. (1996). Equilibrio líquido-vapor para el sistema binario cloroformo-metanol a 583.1 mm de Hg [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México].
- Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (5th ed.). CRC Press.
- Sutta, M. J. (2016). Avaliação da degradação bacteriana do BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) na presença de MTBE (metil ter butil éter) e etanol [Tesis de maestría, Universidade Federal do Rio Grande do Sul].
- Trujillo Mejía, R. F. (2019). *Hidrocarburos: Manejo seguro* (4.ª ed.). ECOE Ediciones.