

EVALUACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN MEZCLAS BINARIAS DE THF/SOLVENTE ORGÁNICO EN EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR (ELV) A PARTIR DE MINERÍA DE DATOS MEDIANTE MODELOS EMPÍRICOS, DISTRIBUCIÓN LOCAL Y CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.

LEONARDO STEYMAN REYES FERNÁNDEZ

PROGRAMA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, 23 de noviembre de 2021

EVALUACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN MEZCLAS BINARIAS DE THF/SOLVENTE ORGÁNICO EN EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR (ELV) A PARTIR DE MINERÍA DE DATOS MEDIANTE MODELOS EMPÍRICOS, DISTRIBUCIÓN LOCAL Y CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS.

LEONARDO STEYMAN REYES FERNÁNDEZ

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de QUÍMICO

Director: Dr. Eliseo Amado González
Doctor
[Email](#)

Coordinador: Msc. Erik Germán Yanza Hurtado
Magister

PROGRAMA DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
Pamplona, NOVIEMBRE 23 2021

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada una de las personas que me han acompañado en este largo viaje de superación académica e institucional, a mi alma mater que me permitió empezar mi formación personal e institucional.

Agradezco al departamento de Química por la atención brindada, especialmente al Dr. Eliseo Amado Gonzalez por guíame en este proceso académico, por sus consejos profesionales y al Ingeniero Erik Germán Yanza por el seguimiento en este proyecto para optar el grado de Químico.

LISTA DE SIGLAS

THF Tetrahidrofurano

ELV Equilibrio líquido-vapor

CAL Datos calculados

EXP Datos experimentales

NRTL Non-random two-liquid model (modelo no aleatorio de dos líquidos)

UNIFAC UNQUAC Functional group Activity Coefficients **UNQUAC** universal quasichemical

OF Función objetivo

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	14
2. JUSTIFICACIÓN	15
3. MARCO REFERENCIAL	16
3.1 MODELOS TERMODINÁMICOS ASOCIADOS A LA EVALUACIÓN DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD	17
3.3. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO	19
4.OBJETIVOS.....	22
4.1.OBJETIVO GENERAL.....	22
4.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
5.MARCO TEÓRICO	23
5.1. ANÁLISIS DE MERCADO	25
5.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL THF	25
5.3. ESTUDIOS PREVIOS DE MEZCLAS BINARIAS DE THF EN BASE DE DATOS INTERNACIONALES.....	26
6.METODOLOGÍA	28
6.1. MINERÍA DE DATOS	28
6.2. MODELAMIENTO MATEMATICO	30
6.2.1.1. MODELO DE MARGULES	31
6.2.1.2. MODELO DE VAN LAAR	31
6.2.2.2. MODELO NRTL.....	32
6.2.2.3. MODELO UNIQUAC	32
6.2.3. MODELOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS	33
DETERMINACIÓN DE LOS DIAGRAMAS P-X-Y Y T-X-Y.....	34
6.3. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA	36
7.RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
7.1. Cálculos de los puntos azeotrópicos	39
7.2. Consistencia termodinámica	57
7.3. TEST DE DILUCIÓN INFINITA DE KOJIMA.....	61
7.4. Test de VAN NESS (PUNTO A PUNTO)	63
8.CONCLUSIONES	84
9.RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	86

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
11. ANEXOS.....	92

LISTA DE TABLAS

Tabla No. 1 Modelos empíricos (Margules, Van Laar) , de composición local (Wilson ,NRTL y UNIQUAC) y contribución de grupos (UNIFAC)	15
Tabla No. 2. Propiedades Fisicoquímicas del THF	24
Tabla No. 3 Fuentes bibliográficas que contienen estudios de mezclas binarias..	25
Tabla No. 4 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Benceno(2).	27
Tabla No. 5 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Ciclohexano(2)-----	27
Tabla No. 6 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Metanol(2).	28
Tabla No. 7 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Etanol(2).	28
Tabla No. 8 Parámetros estructurales del modelo UNIQUAC	31
Tabla No. 9 Parámetros estructurales del modelo UNIFAC	32
Tabla No. 10 Cronograma y descripción de actividades	37
Tabla No. 11 Resultados del test de consistencia Termodinámico de Herington para sistemas isotérmicos.....	57
Tabla No. 12 Resultados del test de consistencia Termodinámico de Herington para sistemas isobáricos.....	57
Tabla No. 13 Parámetros binarios de energías utilizados por medio de la función objetiva	59
Tabla No. 14 Resultados del Test de consistencia de Kojima.....	61
Tabla No. 15 Índices de Calidad del test de Van Ness	62
Tabla No. 16 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Metanol	68
Tabla No. 17 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Benceno(2)	72
Tabla No. 18 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Etanol(2)	76
Tabla No. 19 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Ciclohexano(2).....	81

LISTAS DE FIGURAS

Figura No. 1 Frecuencia de publicación del tema equilibrio-liquido vapor por año con respecto al número de publicaciones por año.....	18
Figura No. 2 Frecuencia de contribución de publicaciones de países del tema equilibrio líquido-vapor.....	19
Figura No. 3 Áreas académicas que más utilizan el tema de equilibrio liquido-vapor.....	19
Figura No. 4 Diagrama de flujo para la determinación de los diagramas P-x-y	32
Figura No. 5 Diagrama de flujo para la determinación de los diagramas T-x-y	33
Figura No. 6 Algoritmo matemático para la minización de una función objetivo ...	35
Figura No. 7 Representación gráfica de la idealidad de las mezclas binarias	38
Figura No. 8 Determinación del Azeótropo en el digrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2).....	39
Figura No.9 Herramienta Solver de Excel.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura No. 10 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2)-----	41
Figura No. 11 $\partial T / \partial x_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2) -----	42
Figura No. 12 $\Delta T_y / \Delta T_x$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2) -----	43
Figura No. 13 Determinación del Azeótropo en el diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Benceno (2).....	44
Figura No. 14 Determinación del Azeótropo en el diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2).....	45
Figura No. 15 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2).....	45
Figura No. 16 $\Delta T_y / \Delta T_x$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2).....	46
Figura No. 17 $\partial T / \partial x_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2).....	47
Figura No. 18 Determinación del Azeótropo en el diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2).....	48
Figura No. 19 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano(2).....	49
Figura No. 20 $\Delta P_y / \Delta P_x$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2).....	49
Figura No. 21 $\partial P / \partial x_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2).....	51
Figura No. 22 Diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Benceno(2).....	52
Figura No. 23 Diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Ciclohexano (2).....	53
Figura No. 24 Diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Metanol(2).....	54
Figura No. 25 Diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Metanol(2).....	55

Figura No. 26 Test de consistencia Termodinámica de Herington.....	63
Figura No. 27 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Margules	64
Figura No. 28 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Van laar.....	64
Figura No. 29 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Wilson	65
Figura No. 30 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo NRTL.....	66
Figura No. 31 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo UNIQUAC	67
Figura No. 32 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo UNIFAC	68
Figura No. 33 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Margules	68
Figura No. 34 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Van laar	69
Figura No. 35 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Wilson	69
Figura No. 36 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo NRTL	70

Figura No. 37 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo UNIQUAC	71
Figura No. 38 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo UNIFAC	72
Figura No. 39 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Margules	73
Figura No. 40 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Van laar	73
Figura No. 41 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Wilson .	74
Figura No. 42 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo NRTL ..	75
Figura No. 43 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo UNIQUAC	75
Figura No. 44 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo UNIFAC	77
Figura No. 45 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Margules	77
Figura No. 46 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Van laar	78
Figura No. 47 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los	

coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Wilson	79
Figura No. 48 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo NRTL	79
Figura No. 49 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo UNIQUAC	80
Figura No. 50 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo UNIFAC	80

Tabla de Anexos

Anexo No.1 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Ciclohexano (2).....	89
Anexo No.2 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Benceno(2)	91
Anexo No.3 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Metanol(2).....	92
Anexo No.4 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + etanol(2).....	93
Anexo No. 5 Determinación de los parámetros a.b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Ciclohexano (2)	94
Anexo No. 6 Determinación de los parámetros a.b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Benceno (2) .	97
Anexo No. 7 Determinación de los parámetros a.b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Metanol (2)	101
Anexo No. 8 Determinación de los parámetros a.b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Etanol (2) ...	104
Anexo No. 9 Artículo científico producto del trabajo de investigación.....	107

Anexo No. 10 . Participación en el encuentro Internacional de LatinxChem 2021	108
Anexo No. 11 . Resultados del trabajo de grado en el encuentro Regional Redcolsi 2021	108
Anexo No. 12 . Constantes de Antonie de: THF ⁷⁵ , Benceno ⁷⁶ , Metanol ⁷⁷ y Etanol ⁷⁸ en unidades de Presión mmHg y Temperatura de °C.....	109
Anexo No. 13 . Fuentes Bibliográficas	109
Anexo No. 14 . Artículo científico publicado en la Revista Thermo ⁸⁰	110

RESUMEN EXTENDIDO

Resumen:

El tetrahidrofurano (THF) es un solvente aprótico con múltiples aplicaciones en diversas áreas de las industrias química, petroquímica y farmacéutica con un impacto importante en la industria química. residuos líquidos con otros disolventes. En este trabajo, 51 datos VLE disponibles, para mezclas binarias isotérmicas de THF (1) + benceno (2) y THF (1) + ciclohexano (2) a 303,15 y 333,15 K, respectivamente, y THF isobárico (1) + metanol (2) a 103 kPa y THF (1) + etanol (2) a 100 kPa se utilizaron en el desarrollo de los modelos de coeficientes de actividad. La calidad de los datos experimentales se verificó mediante la prueba de Herington, el Test infinito de Kojima y el Test directo de Van Nes. Los datos binarios de VLE se correlacionaron con los modelos: Margules, Van laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, y UNIFAC para obtener parámetros binarios y coeficientes de actividad

Keywords:

equilibrio líquido de vapor (ELV); THF; benceno; ciclohexano; metanol; etanol RMSD; consistencia termodinámica

1. INTRODUCCION

El tetrahidrofurano (THF) es un compuesto estable con un punto de ebullición relativamente bajo (66°C) y con múltiples aplicaciones en diferentes áreas de las industrias¹. En la industria de polímeros es utilizado como material de partida para la síntesis de poli (éter de tetra metileno) glicol (PTMG) ² gracias a que puede disolver una amplia variedad de compuestos orgánicos. Este conjunto de propiedades permite que el THF sea una buena opción de solvente en el diseño de experimentos cinéticos debido a su bajo punto de ebullición es requerido en reacciones heterogéneas ³.

El objetivo de trabajo consiste en realizar la evaluación y el posterior análisis de los coeficientes de actividad de mezclas binarias (THF/solvente orgánico) en el equilibrio Líquido-Vapor (ELV). El principal criterio de selección para las mezclas binarias fue el interés tanto industrial como ambiental en diversas áreas de Industrias, las mezclas binarias se describirán a continuación: 1. THF/metanol, mezcla binaria donde se considera la presencia de interacciones de hidrógeno, la cual es utilizada en la investigación y diseño de procesos en la industria oleoquímica y petroquímica de pinturas y barnices ⁴. 2. THF/benceno, dado a que

se utiliza en procesos de purificación de hidrocarburos aromáticos y equilibrio de fase polimérica ⁵. 3. THF/ etanol, empleados al igual al THF/metanol cual es utilizada en la investigación y diseño de procesos en la industria oleoquímica y petroquímica ⁶. 4. THF/Ciclohexano, gracias a sus propiedades polares, se utiliza como iniciador en la síntesis de copolímeros de resinas y cauchos ⁷. El modelamiento matemático para el cálculo de los coeficientes de actividad se realizará mediante aplicación de los modelos empíricos (Margules, Van Laar) , de composición local (Wilson ,NRTL y UNIQUAC) y contribución de grupos (UNIFAC), teniendo en cuenta datos experimentales de las mezclas THF/ solventes anteriormente descritos, estos se recolectarán por medio de los procesos de minería de datos usando bases de datos internacionales: CODATA, DETHERM, Dortmund Data Bank Software Package, KDB (Korea Thermophysical Properties Data Bank).

2. JUSTIFICACIÓN

El THF, es un éter cíclico de cinco miembros, utilizado ampliamente como intermediario químico en la producción de Polímeros, como: el Politetrahidrofurano (PolyTHF) con gran utilidad para la producción de Tejidos elásticos, cuero sintético, prendas de vestir y ropa, prendas de compresión, y muebles para el hogar⁸. Sin embargo, debido a que el THF es un solvente considerado de alto riesgo para el medio ambiente ⁹, es importante que las actividades de fabricación ocurran en sistemas cerrados y que los procesos de recuperación del THF sean eficientes¹⁰.

La importancia creciente de la química verde y la creciente demanda de THF de los mercados emergentes son factores importantes que se espera que ofrezcan oportunidades de crecimiento de los ingresos a los principales actores que operan en el mercado mundial del THF¹¹, en medio de la crisis de COVID-19¹¹, el mercado mundial de THF en el año 2020 fue estimado en USD\$ 3,3 mil millones. Se prevé que el mercado alcance un tamaño revisado de US\$ 4,9 mil millones para 2027, creciendo a una Tasa de crecimiento anual compuesto (TCAC) del 5,7 % durante el período de 2020-2027¹². Más del 65% del THF producido a nivel mundial se utiliza en la fabricación de PTMEG¹³, que se utiliza principalmente en la producción de spandex y otros poliuretanos. Se espera que la creciente demanda de spandex en la industria textil impulse el mercado del THF. ¹⁴.

Colombia es un importador de THF para la industria. Por tanto, la recuperación del THF de los distintos procesos industriales es extremadamente importante, y se realiza por distintos procesos de destilación (Extractiva, azeotrópica, extractiva salina, pre vaporación y adsorción), para la posterior deshidratación para obtener un compuesto de 99% de pureza¹⁵. El conocimiento de los coeficientes de actividad es una propiedad termodinámica fundamental , en las distintas mezclas binarias de THF con solventes orgánicos es de gran utilidad para el diseño de procesos de separación y purificación eficiente del THF¹⁶. El Objetivo del presente trabajo se basa en realizar la evaluación de los coeficientes de actividad el modelamiento matemático del equilibriolíquido-vapor (ELV) de las mezclas Binarias de

THF/Mezclas Orgánicas para el cálculo de los coeficientes de actividad a partir de datos de literatura mediante los modelos empíricos: de Margules, Van Laar y los de composición local (Wilson y NRTL) y del distribución local (UNIQUAC).

3. MARCO REFERENCIAL

El termino equilibrio liquido-vapor (ELV), hace referencia a un sistema en el cual la fase líquida está en equilibrio con la fase de vapor¹⁷. Puede haber dos ó más fases, donde cada una es homogénea, sin tendencia a ningún cambio en las propiedades con respecto al tiempo a pesar de estar las dos fases en contacto físico¹⁸.

Cuando el vapor esta en equilibrio con el líquido, las fugacidades de cada componente de la fase deben ser iguales además de Temperatura y la Presión¹⁹

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (1)$$

La fugacidad de las especies en la fase de vapor puede ser expresadas en términos de la fracción molar, y_i , coeficiente de fugacidad $\hat{\phi}_i$, y la presión total, P, como:

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2)$$

La fugacidad de la especie i en la fase líquida pueden ser expresadas en términos de la fracción molar x_i , el coeficiente de actividad, y la fugacidad del componente puro, f_i como :

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

Igualando la ecuación 2 y 3:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (4)$$

Si la fase vapor obedece la Ley de gases ideales, $\hat{\phi}_i=1$, y a baja presión, $f_i = P_i^{sat}$, la ecuación 4 se convierte en:

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (5)$$

La presión de vapor (P_i^{sat}) sobre un líquido se debe al equilibrio termodinámico entre el gas y el estado líquido del componente, que depende de las fuerzas cohesivas que unen las moléculas²⁰.

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (6)$$

siendo A, B y C los coeficientes de Antoine, en unidades mmHg y °C, que son constantes específicas de los componentes, donde pueden estar en dos sistemas de unidades, basados en la temperatura y la presión, respectivamente, en °C y en mmHg o en K y Pa (sistema SI)²¹.

El coeficiente de actividad, γ_i , puede obtenerse a partir de datos experimentales y ajustarse a diferentes modelos de coeficiente de actividad. Los modelos más conocidos son los modelos empíricos, composición local y contribución de grupo²². El coeficiente de actividad es un factor usado en la termodinámica que responde a desviaciones de la conducta ideal en una mezcla de sustancias químicas. Las desviaciones del comportamiento ideal son más propensas a ocurrir en la fase

líquida que en la fase de vapor. El comportamiento de fase de los líquidos reales se describe generalmente por medio del coeficiente de actividad. El método para calcular el equilibrio de fase en sistemas que no son ideales sólo en fase líquida se basa en los modelos de coeficiente de actividad como Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC.

En mezclas ideales, la presión de vapor es proporcional a la fracción molar de cada uno de los componentes acorde con Ley de Raoult. Así se pueden elaborar diagramas de presión de vapor en función de la composición de la fase líquida y la fase de vapor a temperatura constante; también es posible elaborar diagramas de punto de ebullición en función de la composición de la fase líquida y la fase de vapor a temperatura constante, así como elaborar diagramas de punto de ebullición en función de la composición de la mezcla para presión constante²²

En el caso de las gráficas x_i y y_i en función de la composición, a veces resulta más fácil utilizar diagramas de fase de temperatura-composición en lugar de diagramas de presión-composición. Según la ley de Raoult. Si la temperatura y la presión se encuentran relacionadas en forma inversa, una desviación positiva de la ley de Raoult conduce a una baja temperatura en el caso del punto de ebullición²³

3.1 MODELOS TERMODINÁMICOS ASOCIADOS A LA EVALUACIÓN DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

La tabla 1. Resume los conceptos generales de los distintos modelos que se utilizan en el equilibrio líquido-vapor: Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC

Tabla No. 1 Modelos empíricos (Margules, Van Laar) , de composición local (Wilson ,NRTL y UNIQUAC) y contribución de grupos (UNIFAC)

MODELO	DESCRIPCIÓN
Ecuación de Margules	Max Margules introdujo en 1895, un modelo termodinámico simple para el exceso de energía libre de Gibbs de una mezcla líquida. Después de que Lewis había introducido el concepto del coeficiente de actividad, el modelo podría utilizarse para derivar una expresión de los coeficientes de actividad γ_i de un compuesto i en un líquido y el coeficiente de actividad es una medida de la desviación de la solubilidad ideal ²⁴ .
	La ecuación de Van Laar es un modelo de actividad, que fue desarrollado por

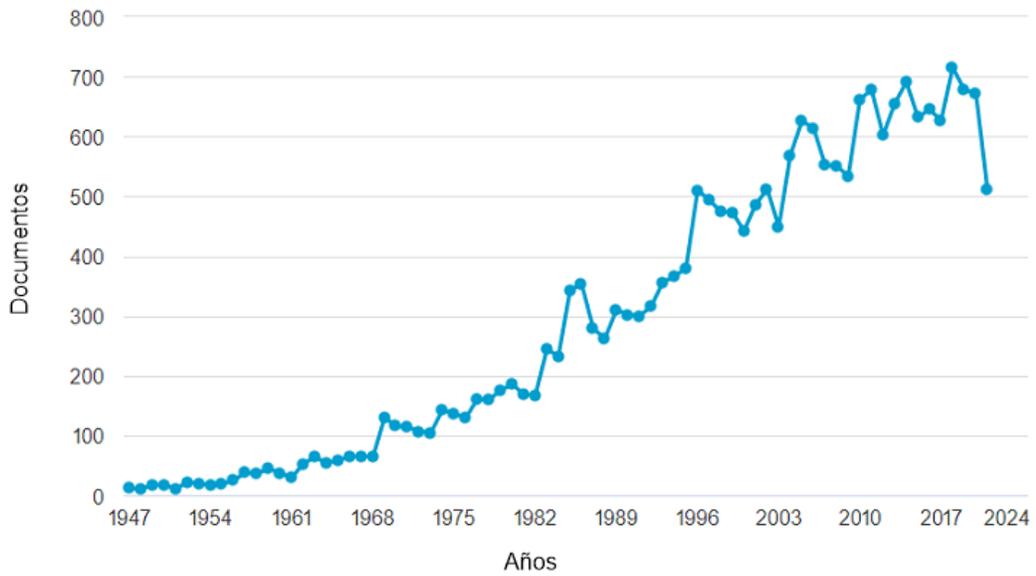
Ecuación de Van Laar	Johannes Van Laar en 1910-1913, para describir los equilibrios de fase de mezclas líquidas. La ecuación se derivó de la ecuación de Van der Waals. Los parámetros originales de Van der Waals no dieron una buena descripción de los equilibrios de fase vapor-líquido, lo que obligó al usuario a ajustar los parámetros a los resultados experimentales. Debido a esto, el modelo perdió la conexión con las propiedades moleculares, y por lo tanto tiene que ser considerado como un modelo empírico para correlacionar resultados experimentales ²⁵ .
Ecuación de Wilson	algunas de las expresiones más utilizadas para los cálculos asociados a la energía libre de gibbs se basan en el concepto de "composición local" propuesto por primera vez por Wilson en 1964, la ecuación de Wilson. La ecuación asume que las concentraciones locales cercanas de una molécula central difieren de las concentraciones en masa debido a interacciones moleculares competidoras con las moléculas circundantes ²⁶ ..
NRTL	La ecuación NRTL (no aleatoria, de dos líquidos) fue descrita en detalle por Renon (1968), quien mostró que parece ser aplicable a una amplia variedad de mezclas para calcular los equilibrios vapor-líquido y líquido. Robert L. Pigford sugirió que la utilidad práctica de la ecuación NRTL podría ser mejorada si pusiéramos a disposición gráficos convenientes para estimar los parámetros NRTL a partir de datos experimentales limitados ²⁷ ..
	La ecuación UNIQUAC para ecuaciones basadas en energía libre de gibbs consta de dos partes, una parte combinatoria que intenta describir la

UNIQUEAC	contribución entrópica dominante, y una parte residual que se debe principalmente a las fuerzas intermoleculares que son responsables de la entalpía de la mezcla. La parte combinatoria está determinada solamente por la composición y por los tamaños y formas de las moléculas; requiere solamente datos de componentes puros. La parte residual, sin embargo, depende también de las fuerzas intermoleculares; los dos parámetros binarios ajustables, por lo tanto, aparecen sólo en la parte residual ²⁸ .
UNIFAC	UNIFAC proporciona un método para estimar los coeficientes de actividad en mezclas líquidas no electrolíticas. Para utilizar este método, no se requieren datos experimentales para la mezcla particular de interés. Además de la temperatura y composición del sistema, sólo es necesario conocer la estructura molecular de cada componente de la mezcla y los parámetros de grupo necesarios. Se ha calculado un gran número de parámetros de interacción de grupo de diferentes grupos. El modelo UNIFAC se desarrolla como una combinación del modelo UNIQUEAC (Universal Quasi-Chemical) y el concepto de solución de grupos funcionales ²⁹ .

3.3. ANÁLISIS BIBLIOMÉTRICO

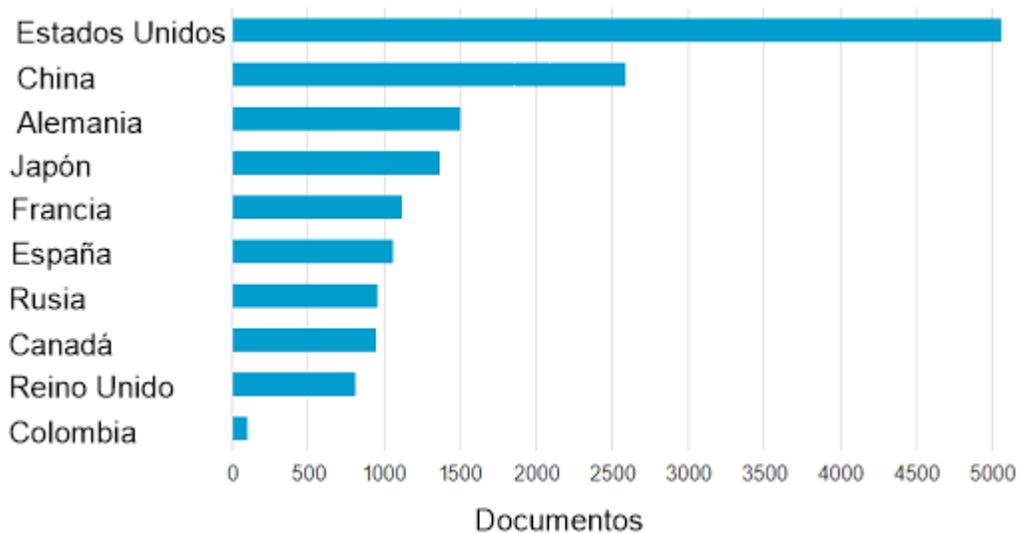
Fue realizado un estudio bibliométrico que consistió en la búsqueda, selección y análisis de publicaciones científicas del tema de Equilibrio líquido-vapor (Vapor-liquid equilibrium) . La búsqueda fue realizada en la base de datos SCOPUS⁵¹ con la cuenta institucional de la Universidad de Pamplona. Se realizó la búsqueda en el título, resumen y palabras clave empleando términos de búsqueda, añadiendo un filtro para el periodo 1947 al 2021. Se contó con 21.870 publicaciones de revistas indizadas en SCOPUS

Figura No. 1 Frecuencia de publicación del tema ELV por año
Con respecto al número de publicaciones por año (Fuente Scopus⁵¹)



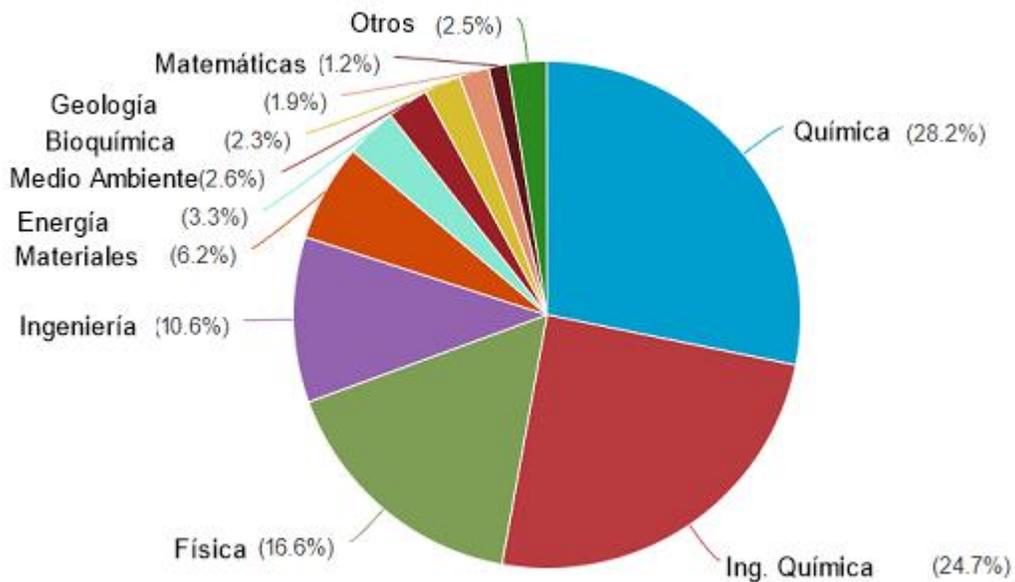
se observa en los últimos cinco años un promedio de 640.6 artículos por año, y se evidencia un pico máximo de publicación en el año 2018 con 715 publicación por año (Fuente Scopus⁵¹)

Figura No. 2 Frecuencia de contribución de publicaciones de países del tema equilibrio líquido-vapor (Fuente Scopus⁵¹)



El país con mayor contribución es Estados Unidos con 4921 documentos publicados, en el caso de Colombia cuenta con 92 publicaciones.

Figura No. 3 Áreas académicas que más utilizan el tema de ELV (Fuente Scopus⁵¹)



Resalta el área de Química como una de las mayores áreas aportando 13792 Publicaciones (28,2%) siguiéndole un área afín muy de cerca (Ingeniería Química) con un aporte de 12071 de publicaciones, su importancia radica en publicaciones de

documentos en su mayoría artículos científicos para la resolución de problemas de mezclas binarias de alto impacto ambiental, económico e Industrial

4.OBJETIVOS

4.1.OBJETIVO GENERAL

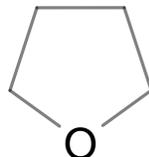
Evaluar los coeficientes de actividad de mezclas binarias en sistemas isobáricos e isotérmicos de THF/solvente orgánico en el equilibrio liquido-vapor (ELV) a partir de minería de datos mediante modelos empíricos, distribución local y contribución de grupos.

4.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Realizar el proceso de minería de datos de sistemas binarios de THF/solvente orgánico en distintas bases de datos internacionales (CODATA, DETHERM, Dortmund Data Bank Software Package, KDB (Korea Thermophysical Properties Data Bank)).
2. Desarrollar el ajuste de ecuaciones matemáticas a los datos experimentales de los distintos modelos utilizados
3. Realizar el análisis comparativo de los resultados obtenidos con los distintos modelos para el coeficiente de actividad.

5.MARCO TEÓRICO

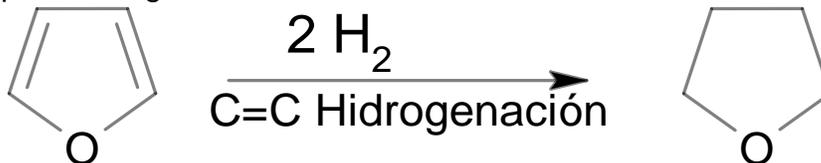
El THF es un compuesto orgánico con la fórmula $(\text{CH}_2)_4\text{O}$. El compuesto se clasifica como compuesto heterocíclico, específicamente un éter cíclico. Es un líquido orgánico incoloro, miscible en agua con baja viscosidad. Tiene un punto de ebullición de $66\text{ }^\circ\text{C}$, una masa molecular de 72.11 g/mol , un punto de fusión de $-108.4\text{ }^\circ\text{C}$ y una densidad de $0,88\text{ g/cm}^3$ ³⁰



Esquema 1. Estructura química del THF (estructura realizada en ChemSketch⁷⁴.)

THF se utiliza principalmente (80%) para hacer politetrametileno éter glicol, el polímero base utilizado principalmente en la fabricación de fibras elastoméricas (por ejemplo, spandex), así como elastómeros de poliuretano y poliéster (cuero sintético). El resto (20%) se utiliza en aplicaciones solventes (por ejemplo, cementos de tuberías, adhesivos, tintas de impresión y cinta magnética) y como disolvente de reacción en síntesis química y farmacéutica³¹.

En 1956, W. W. Gilbert y B. W. Howk en Du Pont patentaron la hidrogenación catalítica del anhídrido maleico para producir THF. Du Pont posteriormente patentó un proceso para hidrogenar furano a THF³².



Esquema 2. Hidrogenación de furano a THF.³³ (estructura realizada en ChemSketch⁷⁴.)

Para el correcto diseño de los procesos de separación, es esencial obtener información precisa y cuantitativa sobre el equilibrio de fase de mezclas binarias o multicomponentes, ya que en los los procesos de producción industrial, la recuperación de solventes es uno de los problemas que hay que resolver con urgencia debido a la protección del medio ambiente y los costos de producción.

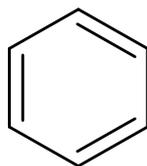
METANOL

El metanol es uno de los productos químicos básicos más grandes del mundo; en 2013 la demanda mundial de metanol se estimó en $651,010\text{ kg}$.

El metanol es un precursor para la síntesis de moléculas más complejas de gran importancia como el etileno y el propileno y también puede considerarse un combustible bioderivado³⁴.

BENCENO

El benceno es un hidrocarburo aromático que se presenta como un líquido claro e incoloro con un olor dulce. Es un líquido altamente volátil e inflamable con poca solubilidad en agua. El benceno se encuentra como contaminante en el aire, el suelo y el agua³⁵.



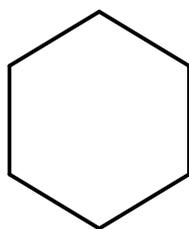
Esquema 3. Estructura química del benceno (estructura realizada en ChemSketch⁷⁴.)

El benceno es un disolvente ampliamente utilizado y está presente en la gasolina, las emisiones de automóviles y el humo de cigarrillos. Históricamente, la exposición de alto nivel al benceno era común y, en general, la exposición al benceno ha sido causa de gran preocupación debido a sus propiedades cancerígenas. La exposición al benceno ocurre en entornos industriales como la producción de caucho, plantas químicas, refinerías de petróleo y fabricación de calzado. Dado que el benceno es un disolvente aromático volátil, predominan las exposiciones por inhalación.³⁶

CICLOHEXANO

El ciclohexano es un líquido incoloro con un olor suave y dulce. Es ligeramente soluble en agua y soluble en alcohol, acetona, benceno, etanol, éter etílico, aceite de oliva y tetracloruro de carbono.³⁷

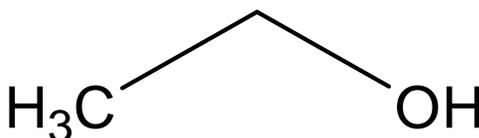
La mayoría del ciclohexano entra en la producción de productos intermedios para el nylon, que tiene una variedad de aplicaciones comunes, como ropa, tiendas de campaña y alfombras, así como termoplásticos. El ciclohexano también se utiliza como disolvente en procesos químicos e industriales y recientemente se ha sustituido por benceno en muchas aplicaciones³⁸



Esquema 4. Estructura química del ciclohexano (estructura realizada en ChemSketch⁷⁴.)

ETANOL

El etanol (alcohol etílico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) es uno de un grupo de compuestos químicos (alcoholes) con moléculas que contienen un grupo hidroxilo (OH) unido a un átomo de carbono. El etanol se produce a través de la fermentación de productos agrícolas como la caña de azúcar, el maíz y la mandioca, entre otros. Las mezclas de THF y etanol se encuentran comúnmente en las industrias química y farmacéutica. La mezcla THF-etanol forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo con una composición molar de 0,905 THF y una presión constante de 101,3 kPa³⁹



Esquema 5. Estructura química del ciclohexano (estructura realizada en ChemSketch⁷⁴.)

5.1. ANÁLISIS DE MERCADO

En los últimos 5 años el promedio de importación del THF en Colombia es de 3,660,996 kilogramos donde uno de los laboratorios que más importa es MEXICHEM Colombia S.A.S (63.4%), representados en 4,145,498 dólares al año, donde uno de los principales exportadores de mercado es Taiwan con cerca del 47.9% de la producción global. Colombia se ha posicionado como el tercer máximo exportador de THF en Latinoamérica suponiendo el gran crecimiento de la síntesis del THF en la región⁴⁰.

5.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL THF Y FICHAS DE SEGURIDAD

El THF es uno de los disolventes menos tóxicos, pero tiene un efecto narcótico. Da lugar a irritación de la piel y la membrana mucosa. Al disolver las capas superiores de la piel, se debe proporcionar protección de las manos para evitar el contacto. El

límite de exposición ocupacional es de 200 ppm⁴¹. En la tabla No. 2, se presentan las propiedades Físicoquímicas del THF.

Tabla No. 2. Propiedades Físicoquímicas del THF

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE THF	
Punto de ebullición a 1 Atm (°C)	66
Masa molecular (g/mol)	72,104
Gravedad específica (g/cm ³)	0,886
Índice de refracción (n _D)	1,4073
Índice de polaridad Espectroscópica	0,207
ΔH_f^0 (liq) (Kj /mol)	-216,19
ΔH_f^0 (sólido) (Kj /mol)	-184,18
Flash Point (°C)	-22
Temperatura de ignición (°C)	260
Solubilidad en el agua	Limitada
Azeótropo en el agua a 1 atm	5,3 % del agua

5.3. ESTUDIOS PREVIOS DE MEZCLAS BINARIAS DE THF EN BASE DE DATOS INTERNACIONALES

las bases de datos termodinámicas son una importante herramienta a tener en

cuenta a la hora de hacer un modelamiento matemático en el equilibrio termodinámico ⁴². Ya que se puede emplear el vasto almacén de datos de equilibrio vapor-líquido (ELV) para el desarrollo de modelos para la predicción de coeficientes de actividad sin la necesidad de recolectar los datos. En la tabla No. 3, se presentan fuentes bibliográficas que contienen estudios realizados a las mezclas de THF con los solventes de interés (metanol, benceno, etanol y ciclohexano).

Tabla No. 3 Fuentes bibliográficas que contienen estudios de mezclas binarias

Autores	(año)	Mezcla Binaria	Observaciones
Shnitko V.A., Kogan V.B. ⁴³	(1968)	THF(1) + 1,2- etanodiol(2)	Equilibrio Líquido-Vapor en los Sistemas Tetrahidrofurano-Agua y Tetrahidrofurano-Etilenglicol y un Método para la Deshidratación de Tetrahidrofurano
Matous J., Novak J.P., Sobr J., Pick J ⁴⁴	(1972)	THF(1) + agua(2)	Equilibrios de fase en el sistema Tetrahidrofurano (1) -Agua (2).
Yoshikawa Y., Takagi A., Kato M ⁴⁵	(1980)	THF(1) + Etanol(2)	Determinación indirecta de los equilibrios vapor-líquido por un pequeño ebuliómetro.
Lampa J., Matous J., Novak J.P., Pick J ⁴⁶ .	(1980)	THF(1) + Hexano(2)	Equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido en el sistema tetrahidrofurano (1)-n-hexano (2)-agua (3).
Kalali H.E., Demiriz A.M., Budde J., Kohler F., Dallos A., Ratkovics F ⁴⁷ .	(1990)	THF(1) + Ácido acético (2)	Exceso de Energías de Gibbs y Exceso de Volúmenes de las Mezclas de Ácido Etanónico + 1,4-Dioxano y Oxolano. Equilib en Fase Fluida.
Domanska U., Sporzynski A., Moollan W.C., Letcher T.M ⁴⁸	(1996)	THF(1) + Sulfolano(2)	Equilibrio vapor-líquido de mezclas binarias que contienen sulfolano.
Deshpande D.D., Oswal S.L ⁴⁹	(1975)	THF(1) + Benceno(2)	Exceso de energías libres de Gibbs y exceso de volúmenes.
Brazo H., Bankay D.,	(1975)	THF+ (1)Ciclohexa	Densidades y funciones de mezcla termodinámicas del sistema binario

Dampfdrucke, Dichten ⁵⁰	no (2)	ciclohexano-tetrahidrofurano a 25°C
---------------------------------------	--------	-------------------------------------

6.METODOLOGÍA

6.1. MINERÍA DE DATOS

Se recolectarán los datos de los distintos sistemas termodinámicos, por medio de proceso de minería de datos, en los sistemas binarios previamente seleccionado gracias a su interés: industrial, económico y ambiental, estos datos recolectados fueron evaluados por medio de los empíricos, composición local y contribución de grupos para el cálculo del coeficiente de actividad y para el posterior análisis comparativo.

Los datos experimentales utilizados para este estudio se recogieron de bases de datos termodinámicas, bancos de datos de Dortmund (DDB) y bancos de datos de Corea (KDB) y literatura. Los datos se clasificaron en dos tipos: datos isotérmicos a dos temperaturas diferentes (303.15, 333.15) y dos datos isotérmicos a la presión de 103 y 100 kPa ver anexo

Cabe aclarar que los datos que están en un extremo ($x_1=0$, $x_1=1$) consisten en las presiones de vapor de cada componente puro, y no tienen que estar necesariamente en una tendencia de crecimiento y decrecimiento (ver Tabla No. 5)

Tabla No. 4 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Benceno(2).

<i>P</i> (kPa)	x_i	y_1	Y_1	Y_2
THF(1) + Benceno(2)				
16,025	0,0000	0,0000		1,0000
16,345	0,0500	0,0680	0,8230	1,0006
16,839	0,1250	0,1650	0,8229	1,0028

17,599	0,2280	0,3030	0,8659	0,9915
18,398	0,3270	0,4230	0,8811	0,9843
19,265	0,4230	0,5380	0,9071	0,9626
19,988	0,4950	0,6140	0,9184	0,9539
20,398	0,5300	0,6570	0,9361	0,9289
20,625	0,5500	0,6750	0,9371	0,9295
21,572	0,6200	0,7420	0,9558	0,9140
22,038	0,6550	0,7720	0,9616	0,9088
23,398	0,7500	0,8480	1,0213	0,9257
25,318	0,8800	0,9360	0,9880	0,9028
26,331	0,9500	0,9740	0,9995	0,8544
27,011	1,0000	1,0000	1,0000	-----

Tabla No. 5 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Ciclohexano(2).

<i>P</i> (kPa)	<i>x_i</i>	<i>y₁</i>	<i>Y₁</i>	<i>Y₂</i>
THF(1) + Ciclohexano(2)				
51,960	0,0000	0,0000		1,0000
52,760	0,0085	0,0259	1,9336	0,9976
55,300	0,0373	0,0913	1,6281	1,0046
58,522	0,0786	0,1719	1,5394	1,0122
62,670	0,1554	0,2874	1,3941	1,0176
66,460	0,2162	0,3669	1,3567	1,0331
69,450	0,2880	0,4354	1,2629	1,0599
72,300	0,3566	0,5026	1,2256	1,0757
74,655	0,4288	0,5590	1,1707	1,1094
76,850	0,5139	0,6209	1,1168	1,1535
78,420	0,5780	0,6687	1,0912	1,1849
79,821	0,6483	0,7180	1,0633	1,2318
81,020	0,7214	0,7681	1,0376	1,2979
81,803	0,7809	0,8123	1,0235	1,3487
82,460	0,8342	0,8528	1,0139	1,4090
82,875	0,8871	0,8955	1,0063	1,4763
83,100	0,9300	0,9328	1,0025	1,5353
83,130	0,9644	0,9646	1,0001	1,5909
83,140	0,9851	0,9648	0,9997	1,6323
83,114	0,9982	0,9970	0,9985	2,6660
83,110	1,0000	1,0000	1,0000	-----

Tabla No. 6 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Metanol(2).

$T (K)$	x_i	y_1	Y_1	Y_2
THF(1) + Metanol(2)				
335,5	0,0099	0,1670	1,8989	1,0095
334,8	0,1370	0,2240	1,8841	1,0097
333,9	0,1950	0,2840	1,7296	1,0356
333,5	0,2440	0,3320	1,6378	1,0456
333,2	0,3090	0,3810	1,4992	1,0730
332,7	0,3930	0,4330	1,3625	1,1418
332,5	0,4660	0,4820	1,2878	1,1953
332,5	0,5180	0,5070	1,2186	1,2604
332,8	0,6170	0,5690	1,1366	1,3699
333,0	0,6750	0,6100	1,1063	1,4490
333,3	0,7110	0,6190	1,0550	1,5726
333,7	0,7820	0,6890	1,0534	1,6745
334,1	0,8300	0,7150	1,0162	1,9363
336,1	0,8980	0,8020	0,9856	2,0694
336,4	0,9170	0,8340	0,9938	2,1069

Tabla No. 7 Fuente bibliográfica que con tiene la mezcla de THF(1) + Etanol(2).

$T (K)$	x_i	y_1	Y_1	Y_2
THF(1) + Etanol(2)				
350,55	0,0172	0,1670	1,8989	1,0095
349,35	0,0536	0,2240	1,8841	1,0097
346,95	0,139	0,2840	1,7296	1,0356
344,15	0,263	0,3320	1,6378	1,0456
340,85	0,497	0,3810	1,4992	1,0730
340,35	0,543	0,4330	1,3625	1,1418
339,05	0,715	0,4820	1,2878	1,1953
338,55	0,5180	0,5070	1,2186	1,2604
338,65	0,6750	0,6100	1,1063	1,4490

6.2. MODELAMIENTO MATEMATICO

6.2.1. Modelos empíricos

Los parámetros que aparecen en estas ecuaciones son estimados con ayuda de datos experimentales, utilizan las observaciones directas o los resultados de experimentos del fenómeno estudiado⁵² se basa en relaciones estadísticamente significativas entre variables. Las ecuaciones que describen un modelo estadístico no son por tanto físicamente o dimensionalmente consistentes ni universales, ya que en rigor sólo son válidas para el contexto espacio-temporal en el que se calibraron. Se caracterizan por un alto poder predictivo pero una escasa capacidad explicativa, es decir reproducen el funcionamiento del sistema razonablemente bien pero no permiten saber por que el sistema funciona así⁵³.

6.2.1.1. Modelo de Margules

Los coeficientes de actividad son presentados de la siguiente relación⁵⁴

$$\ln(\gamma_1) = (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) * x_1) * x_2^2 \quad (7)$$

$$\ln(\gamma_2) = (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) * x_2) * x_1^2 \quad (8)$$

Donde A_{ij} (A_{21} A_{12}) es el parámetro ajustable del modelo de Margules.

Para determinar los parámetros a y b de las ecuaciones de Margules se usa una ecuación denominada como Q que es igual a:

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (9)$$

Donde al realizar una regresión lineal de $\frac{Q}{x_1 x_2}$ vs x_1 y calculando la ecuación de la recta mediante el método de mínimos cuadrados, obtenemos el parámetro a del intercepto y el parámetro b de la pendiente, así:

$$a = \text{intercepto} \quad (10)$$

$$b = \text{pendiente} + a \quad (11)$$

Las ecuacion 9 es usadas para el cálculo de los parámetros de Margules por el método de mínimos cuadrados.

6.2.1.2. Modelo de Van laar

Las relaciones (12) y (13) presentan los coeficientes de actividad

$$\ln(\gamma_1) = A_{12} * \left(\frac{A_{21} * x_2}{A_{12} * x_1 + A_{21} * x_2} \right) \quad (12)$$

$$\ln(\gamma_2) = A_{21} * \left(\frac{A_{12} * x_1}{A_{21} * x_2 + A_{12} * x_1} \right) \quad (13)$$

Donde A_{ij} es el parámetro ajustable del modelo de Van laar.

En este modelo se calculan los parámetros A y B graficando $\frac{x_1 x_2}{Q}$ vs x_1 , donde se tiene de la ecuación de la recta que:

$$A = \frac{1}{b} \quad (14)$$

$$B = \frac{A}{mA-1} \quad (15)$$

6.2.2. Modelos de composición local

El modelo de composición local es capaz de describir las propiedades de soluciones con diferentes tamaños de sus moléculas en sus componentes⁵⁵

6.2.2.1. Modelos de Wilson

Para los cálculos de equilibrio de fase, los coeficientes de actividad se utilizan para contabilizar dentro de una solución líquida las composiciones locales que, a su vez, difieren de la composición global de la mezcla. En 1964, G.M. Wilson publicó un modelo de comportamiento de solución conocido como el modelo Wilson⁵⁶.

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (16)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right) \quad (17)$$

6.2.2.2. Modelo NRTL

La ecuación NRTL contiene 3 parámetros para el sistema binario⁵⁷

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (18)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (19)$$

6.2.2.3. Modelo UNIQUAC

Incluso la expresión matemática del modelo UNIQUAC se considera más compleja que la del modelo NRTL, y se utiliza más comúnmente en ingeniería química⁵⁸. Una de sus ventajas es que tiene menos parámetros ajustables, dos en lugar de tres, que son menos dependientes de la temperatura y se pueden aplicar a sistemas con diferencias de mayor tamaño.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{s_j} \right) \quad (22)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (23)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (24)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (25)$$

$$S_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (26)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (27)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (28)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (29)$$

ecuaciones, r_i es un parámetro que representa un volumen molecular relativo y q_i es un parámetro que representa una superficie molecular relativa, cada uno de los cuales viene dado por la suma de parámetros R_k y Q_k de grupos funcionales que comprenden el componente, respectivamente, véase la tabla 5

Tabla No. 8 Parámetros estructurales del modelo UNIQUAC

Componente	r_i	q_i	Referencia
THF	2.9415	2.72	[59]
Ciclohexano	4.0464	3.24	[59]
Benceno	3.1878	2.4	[59]
Metanol	1.43	0.96	[59]
Etanol	2.588	0.92	[59]

6.2.3. Modelos de contribución de grupos

La idea fundamental de un modelo de contribución de grupos es utilizar los datos de equilibrio de fase existentes para predecir los equilibrios de fase de sistemas para los que no se dispone de datos experimentales⁶⁰

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (30)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (31)$$

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

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (32)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (33)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (34)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (35)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \left(\ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\theta_n \Psi_{nm}} \right) \right] \quad (36)$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (37)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_n \sum_j v_n^{(j)} x_j} \quad (38)$$

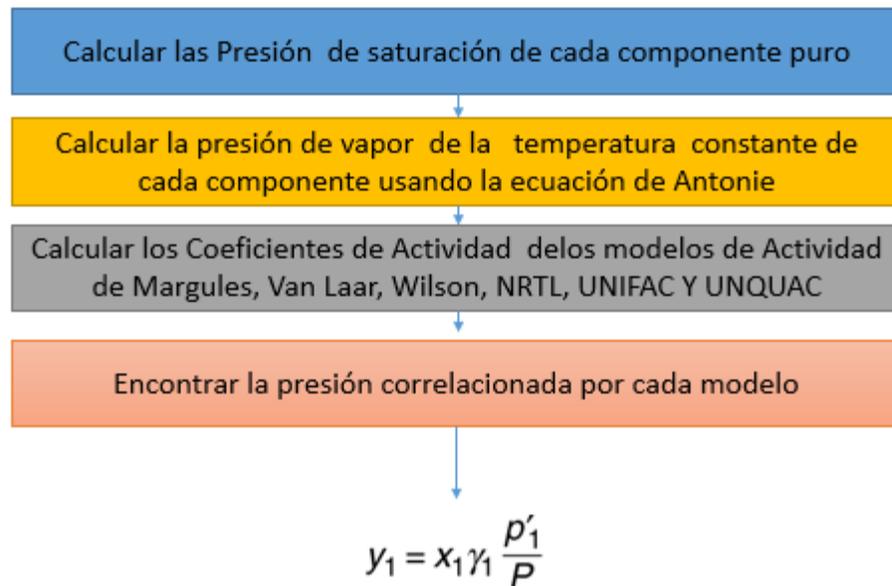
Tabla No. 9 Parámetros estructurales del modelo UNIFAC

Componente	r	q	Referencia
THF	2.9415	2.72	[59]
Ciclohexano	4.0464	3.24	[59]
Benceno	3.1878	2.4	[59]
Metanol	1.43	1.432	[59]
Etanol	2.588	2.588	[59]

Determinación de los diagramas P-x-y y T-x-y

Para construir un diagrama de composición de presión, las composiciones de las fases líquida y de vapor se determinan experimentalmente en función de la presión a una temperatura especificada. Composición de fase líquida, x_i , versus presión, P, y composición de fase de vapor, y_i , versus presión, P, curvas se llaman punto de burbuja y punto de rocío curvas, respectivamente. Para un sistema binario

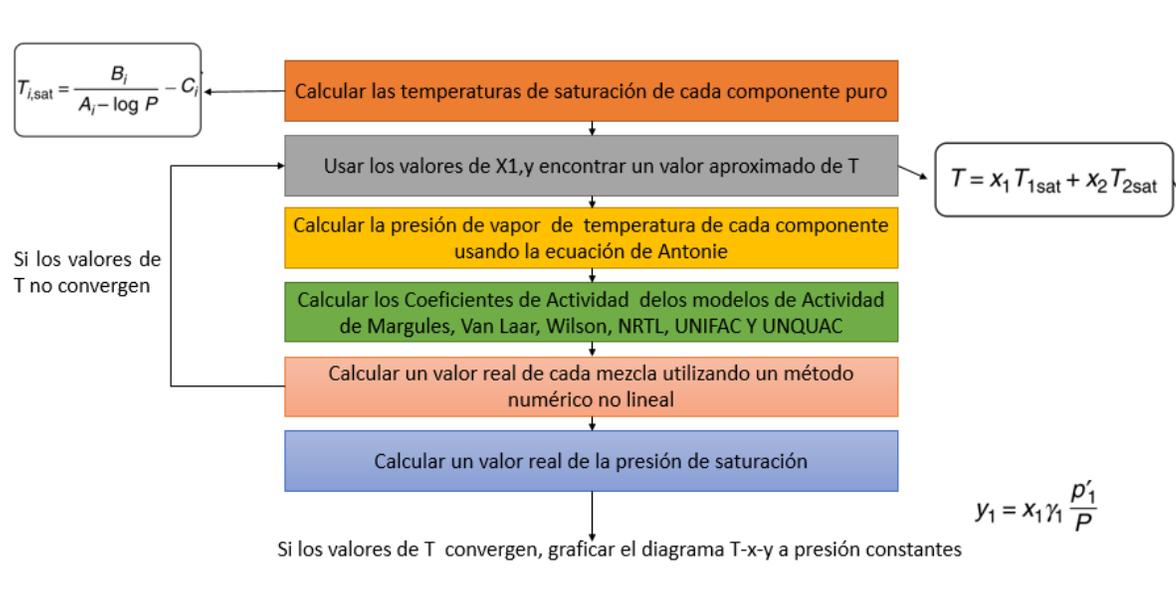
Figura No. 4 Diagrama de flujo para la determinación de los diagramas P-x-y



Para el caso de un diagrama T-x-y se debe tener en cuenta:

En el gráfico de Txy, la línea que conecta todos los puntos de rocío (línea de vapor saturado) siempre es más alta que la línea que conecta todos los puntos de burbuja (línea de líquido saturado). Ya sea que las pendientes de las curvas sean positivas o negativas, la línea de vapor saturado seguirá estando por encima de la línea de líquido saturado porque es más probable que el sistema esté en la fase de vapor cuando la temperatura es más alta.

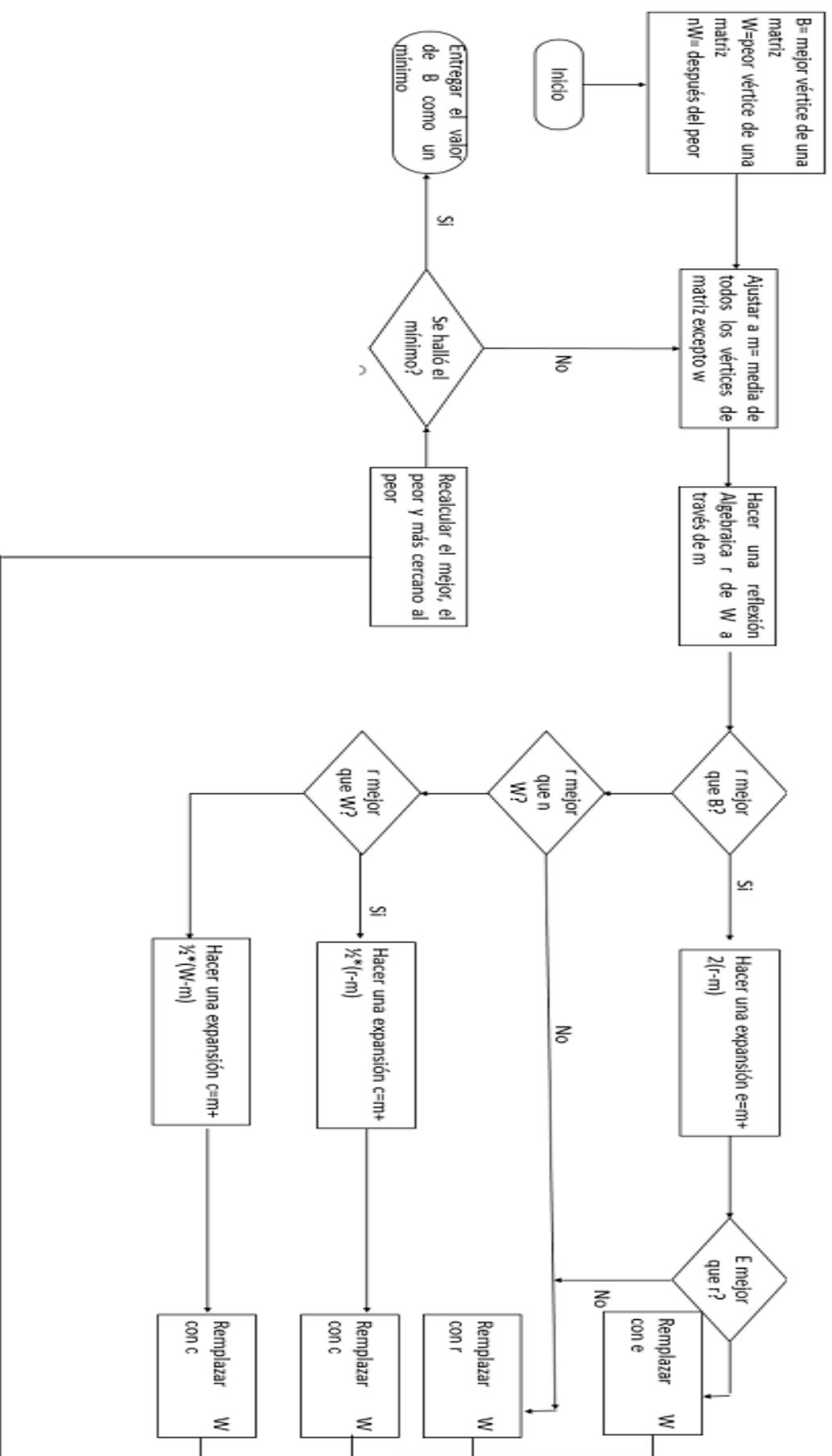
Figura No. 5 Diagrama de flujo para la determinación de los diagramas T-x-y



6.3. OPTIMIZACIÓN MATEMÁTICA

La optimización matemática se define entonces como un proceso en el cual se encuentran los valores óptimos para un problema definido donde se tiene como objetivo maximizar o minimizar una función que representa la realidad del problema. Los valores se obtienen mediante un método sucesivo de cómputo definido por un algoritmo matemático, y se encuentran en un dominio específico del problema⁶¹

Figura No. 6 Algoritmo matemático para la minimización de una función objetivo



método para la minimización de una función de n variables, que depende de la comparación de valores de función en los vértices de un símplex general, seguido de la sustitución del vértice con el valor más alto por otro punto. El símplex se adapta al método local, y se contrae al mínimo final. El método ha demostrado ser eficaz y compacto computacionalmente. Se da un procedimiento para la estimación de la matriz de Hesse en la cercanía del mínimo, necesario en problemas de estimación estadística.

Tabla No. 10 Cronograma y descripción de actividades

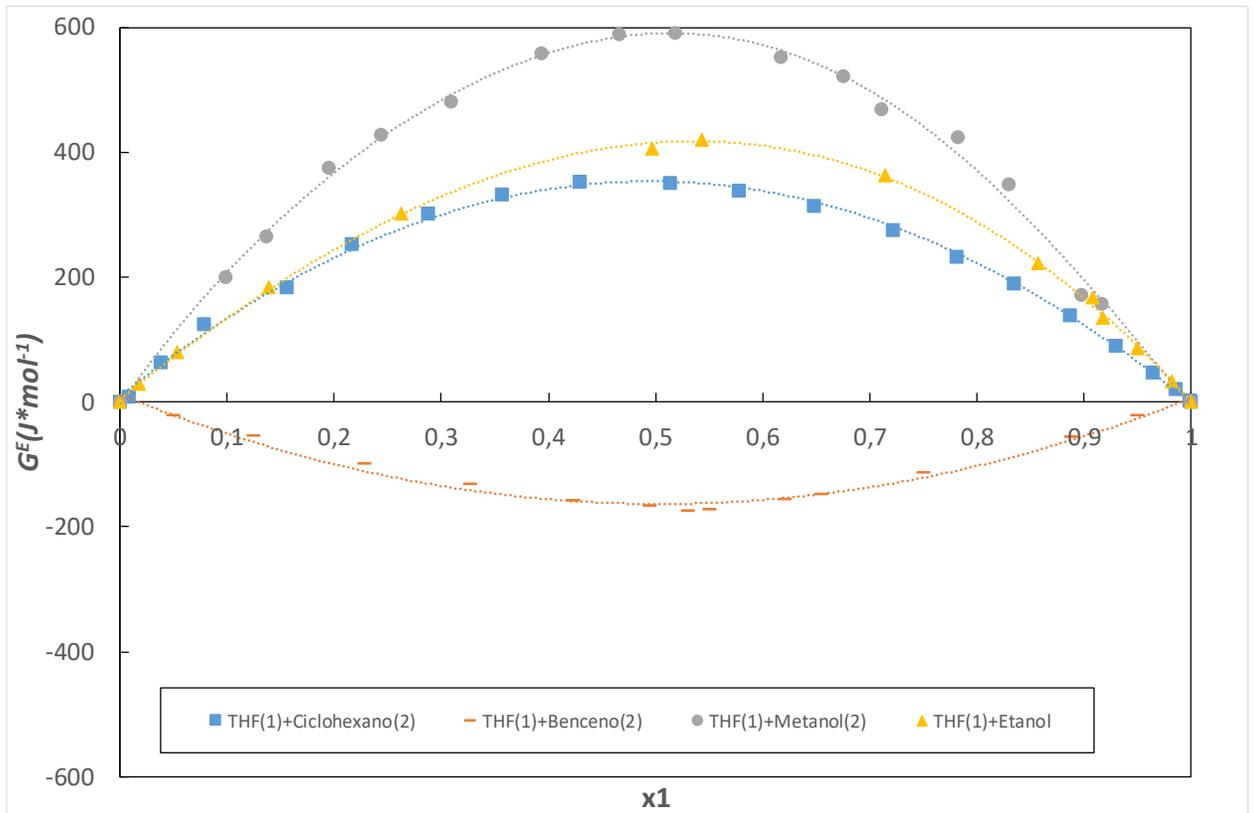
ACTIVIDAD	MESES											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Minería de datos	x	x	x	x	x	x						
Ajuste de datos a modelos				x	x	x	x	x	x			
Análisis y comparación de resultados				x	x	x	x	x	x			
Escritura del trabajo de grado			x	x	x	x	x	x	x	x		
Entrega a pares evaluadores										x	x	
Sustentación											x	

7.RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para evaluar la no idealidad de los tres sistemas binarios, el exceso de energía de Gibbs se calculó como sigue:

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (39)$$

Figura No. 7 Representación gráfica de la idealidad de las mezclas binarias



7.1. CÁLCULOS DE LOS PUNTOS AZEOTRÓPICOS

Considerando como un azeótropo al punto en el que los componentes de una mezcla líquida tienen temperatura de ebullición constante y la fracción molar del líquido y el vapor en equilibrio tienen la misma composición. Los azeótropos se pueden manifestar en soluciones que contengan dos, tres o más componentes, en el caso de este trabajo en: 2 sistemas isobáricos binarios y un Isotérmico forman un Azeótropo de presión máxima y Temperatura máxima. Los puntos azeotrópicos se determinaron sobre la base de los datos experimentales de VLE utilizando las siguientes tres ecuaciones⁶².

$$\frac{\Delta P_y}{\Delta P_x} = [P - (P_1 y_1 + P_2 y_2)] / [P - (P_1 x_1 + P_2 x_2)] \text{ vs } x_1 \quad (40)$$

Para el caso de los sistemas isotérmicos

$$\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} = [T - (T_1 y_1 + T_2 y_2)] / [T - (T_1 x_1 + T_2 x_2)] \text{ vs } x_1 \quad (41)$$

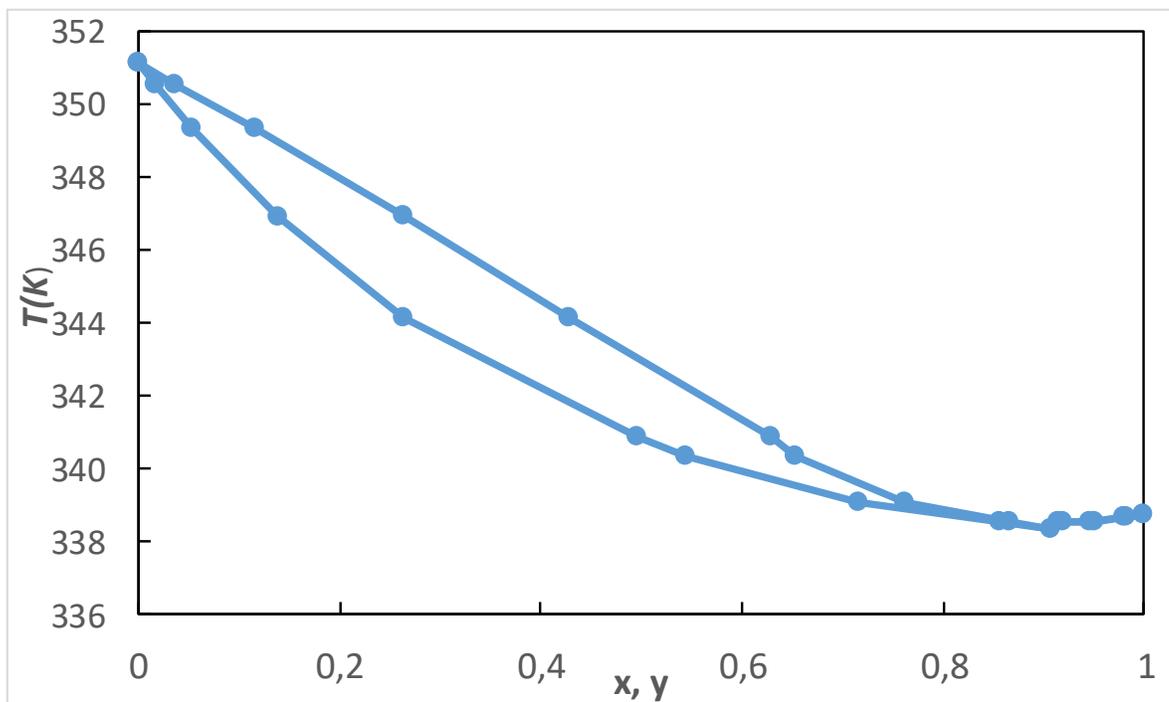
Para el caso de los sistemas isobáricos

$$x_1 - y_1 \text{ vs } x_1 \quad (42)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x_1} \text{ vs } x_1 \quad (43)$$

La condición de un punto azeotrópico ($x_1 - y_1 = 0$ y $\frac{\partial P}{\partial x_1} = 0$) están suficientemente bien definidas por las Ecuaciones 40, 41 y 42 . Para la determinación precisa de la composición azeotrópica, se empleó la Ecuación 43 Donde $\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x} = 1$ o $\frac{\Delta P_y}{\Delta P_x} = 1$ en el punto azeotrópico. Los puntos azeotrópicos se determinaron sobre la base de los datos experimentales del ELV

Figura No. 8 Determinación del Azeótropo en el diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2)



Para la determinación del Azeótropo se tomó como referencia el valor medio entre la composición (x: fase líquida, y=fase vapor), para la interpolación se ajustó a un polinomio de 4to grado, los cálculos de los puntos máximos y mínimos ($\frac{\partial T}{\partial x_1} = 0$) se obtuvieron por el siguiente código:

#Código de Matlab de elaboración propi para la determinación de los punto máximo azetrópico

```
y = str2sym('(16.312*x^4) -(39.553*x^3) + (47.365*x^2) -(36.591*x) +(351.18)')  
yy=diff(y)
```

y =

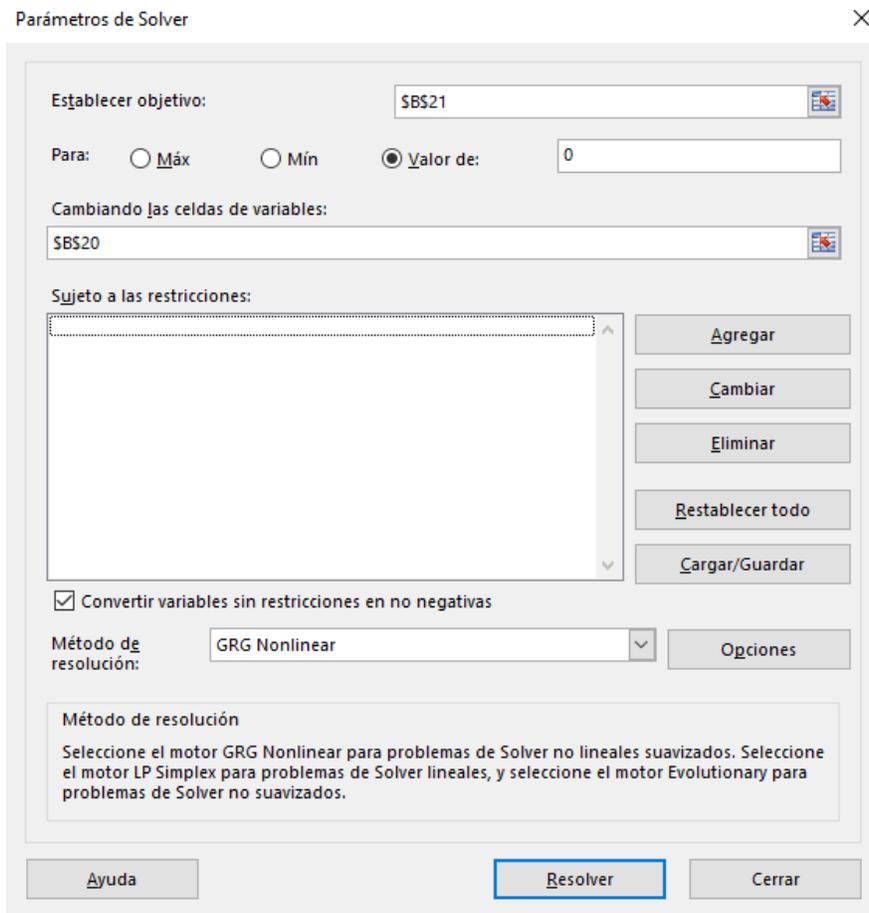
$$16.312*x^4 - 39.553*x^3 + 47.365*x^2 - 36.591*x + 351.18$$

yy =

$$65.248*x^3 - 118.659*x^2 + 94.73*x - 36.591=0$$

Luego de eso asignar un valor entre 0,8 y 1 como valor supuesto para encontrar x
El punto Azeótropo se encuentra en el punto de 0.90009 a una Temperatura de ebullición de 338.48 K

Figura No.9 Herramienta Solver de Excel



B21												
=(0,4375*(B20^6))-(1,5285*(B20^5))+2,3675*(B20^4))-(3,3016*(B20^3))+3,3477*(B20^2))-(1,3216*B20)+(0,0014)												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	x	y1	x1-y1				P	100				
2		0	0	0								
3	0,0172	0,0369	-0,0197									
4	0,0536	0,115	-0,0614									
5	0,139	0,264	-0,125									
6	0,263	0,428	-0,165									
7	0,497	0,628	-0,131									
8	0,543	0,654	-0,111									
9	0,715	0,762	-0,047									
10	0,857	0,865	-0,008									
11	0,908	0,908	0									
12	0,918	0,9148	0,0032									
13	0,9499	0,9446	0,0053									
14	0,9815	0,979	0,0025									
15	1	1	0									

Figura No. 10 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2)

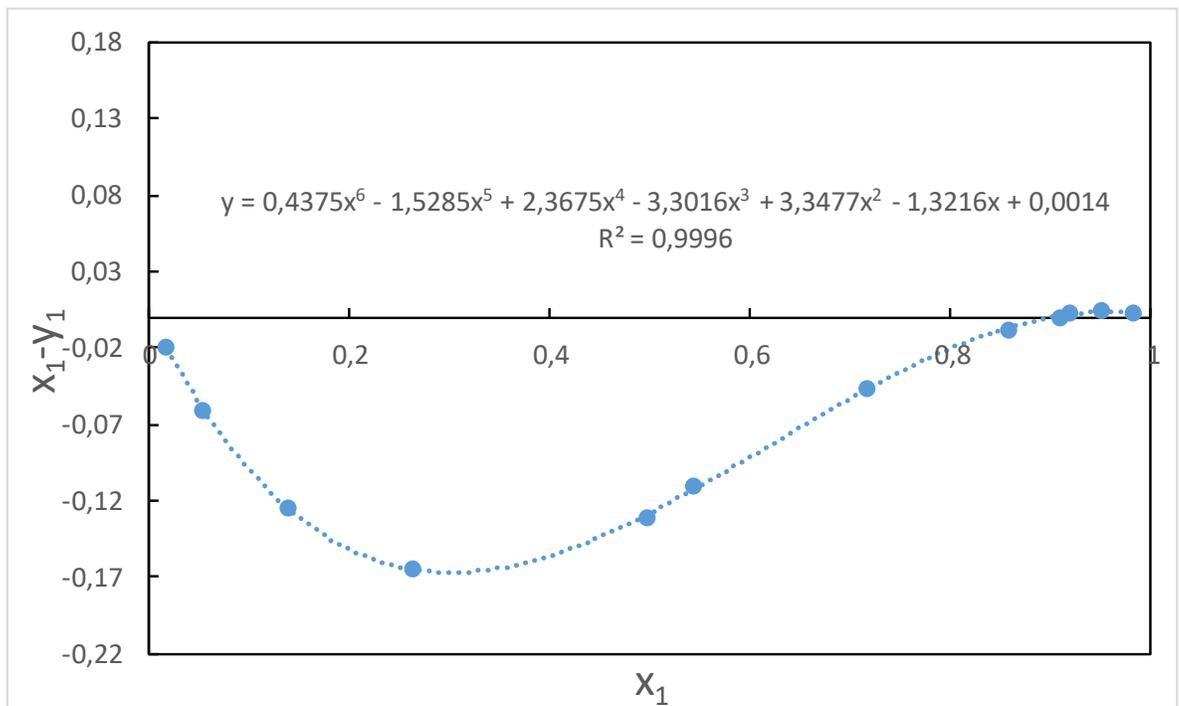


Figura No. 11 $\frac{\partial T}{\partial x_1}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2)

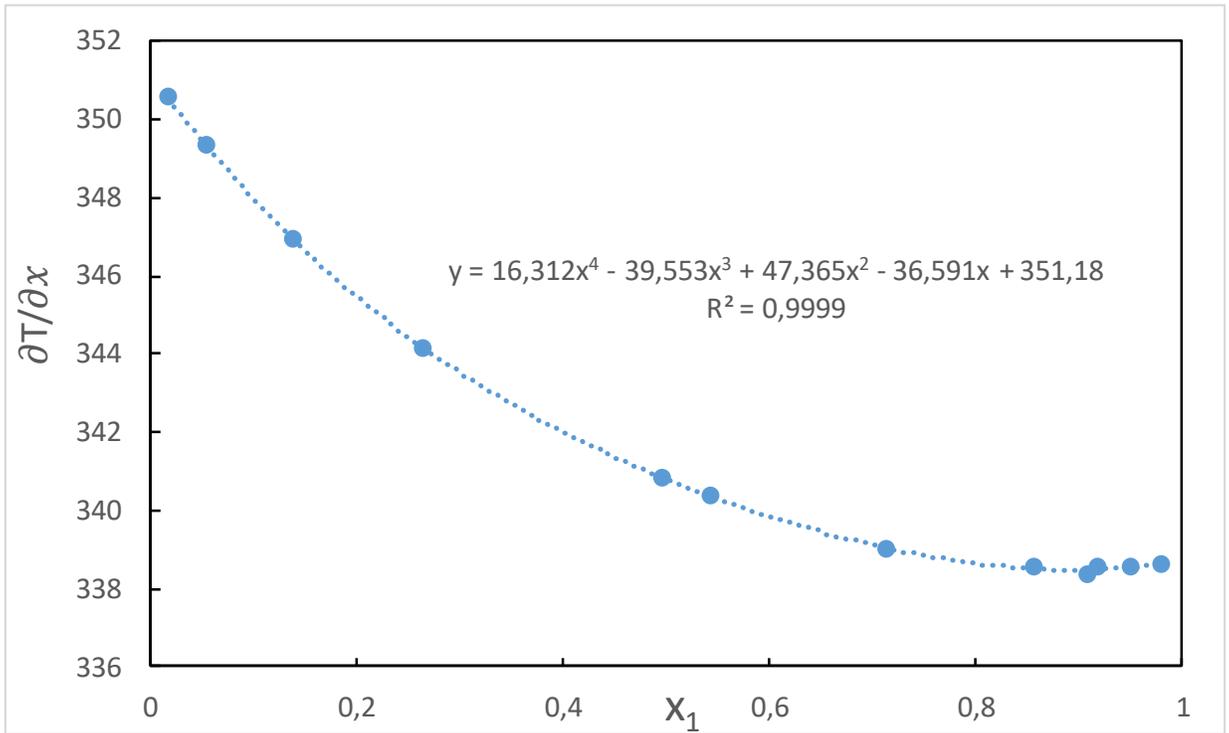


Figura No. 12 $\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Etanol (2)

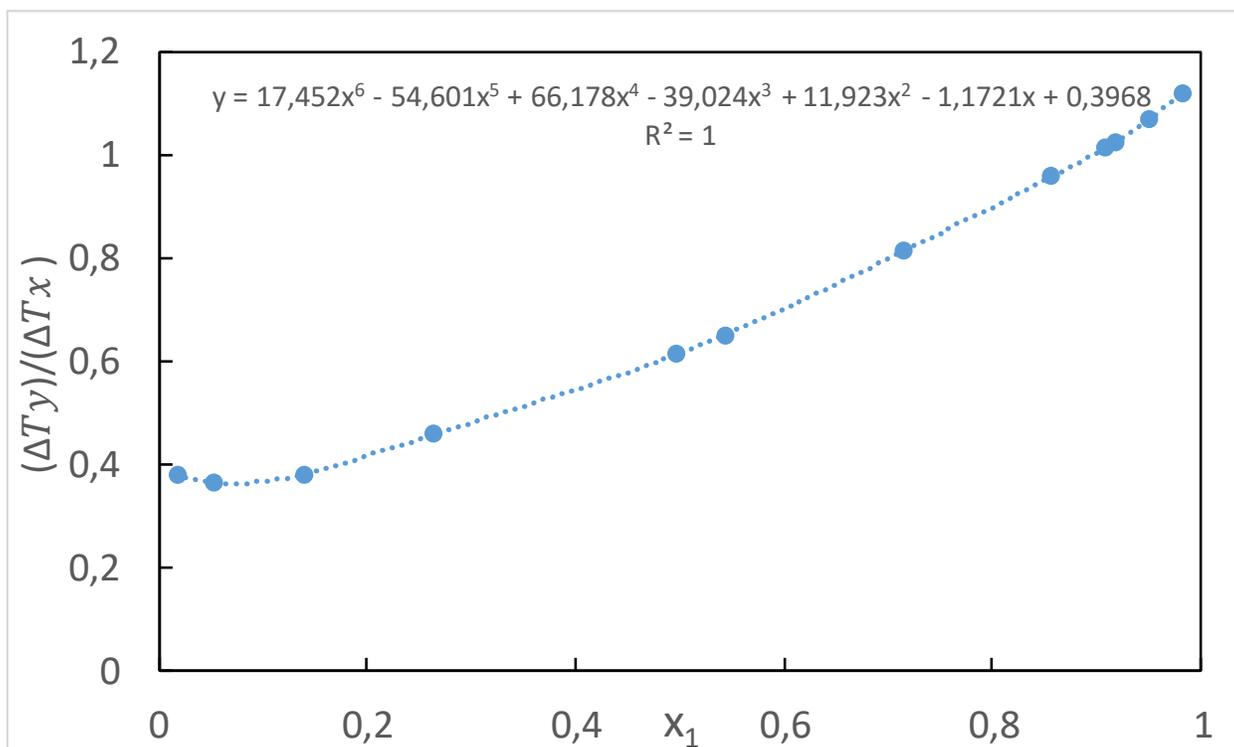
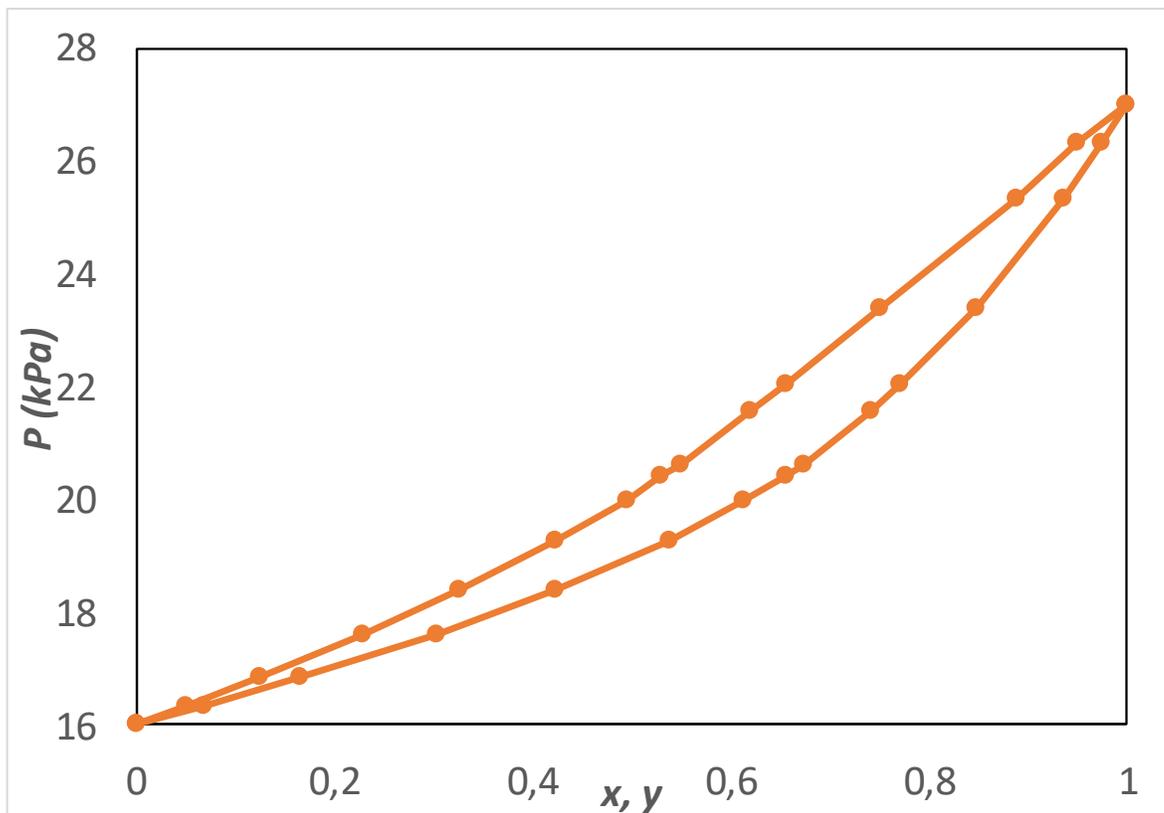
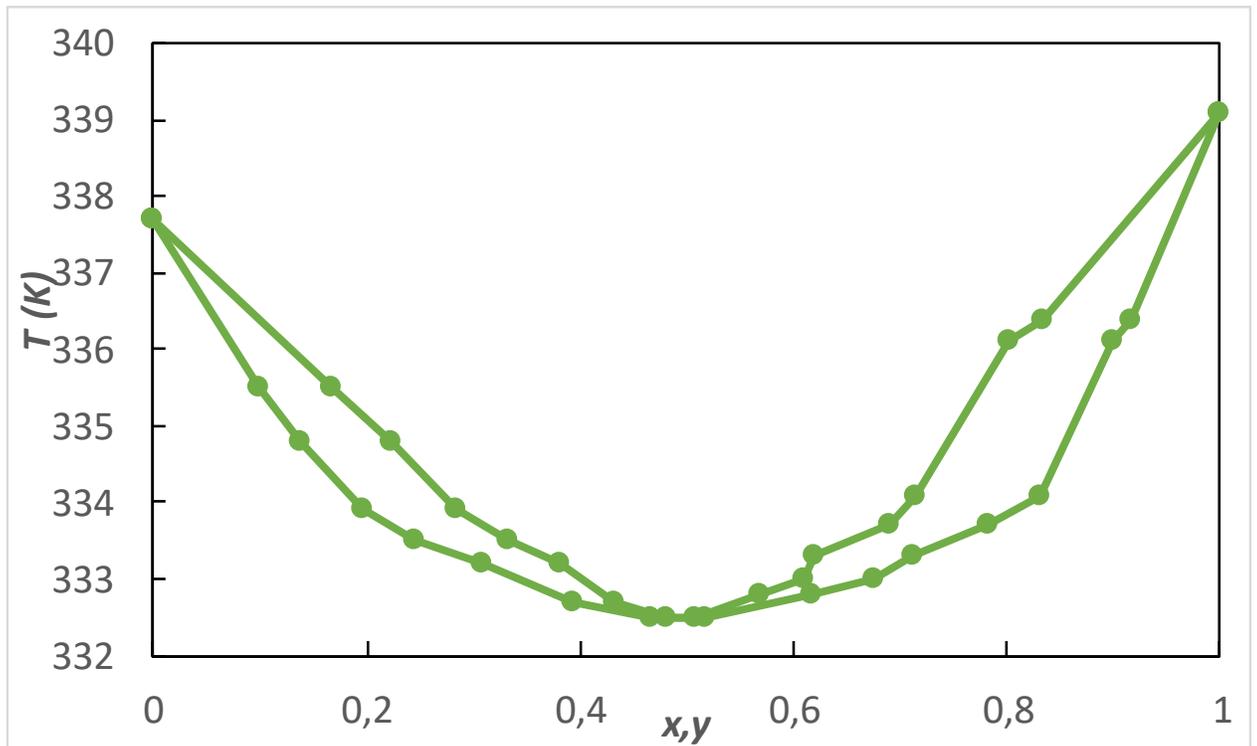


Figura No. 13 Determinación del Azeótropo en el diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Benceno (2)



En este caso no presenta punto Azeotrópicos en la gráfica, esto en gran medida entre la interacción negativa de ambas especies (ver Figura No. 7) debido a que el THF es de una naturaleza polar y el benceno de una no polar esto hace que no se genere un punto estacionario el cual puede etorpecer las separación de ambos compuestos

Figura No. 14 Determinación del Azeótropo en el diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2)



Para la determinación del Azeótropo se tomó como referencia el valor medio entre la composición (x: fase líquida, y=fase vapor), para la interpolación se ajustó a un polinomio de 6to grado, los cálculos de los puntos máximos y mínimos ($\frac{\partial T}{\partial x_1} = 0$) se obtuvieron por el siguiente código:

```
#Código de Matlab de elaboración propia, para la determinación del punto mínimo azetrópico
y = str2sym('(663.53*x^6) -(1915.7*x^5) + (2200.7*x^4) -(1281.4*x^3) +(412.7* x^2)- (77.44*x)+(340.2)')
yy=diff(y)
```

yy =

$$3981.18*x^5 - 9578.5*x^4 + 8802.8*x^3 - 3844.2*x^2 + 825.4*x - 77.44=0$$

Luego de eso asignar un valor entre 0,4 y 0,6 como valor supuesto para encontrar x

El punto Azeótropo se encuentra en el punto de 0,4918 a una Temperatura de ebullición de 332,52K

Figura No. 15 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2)

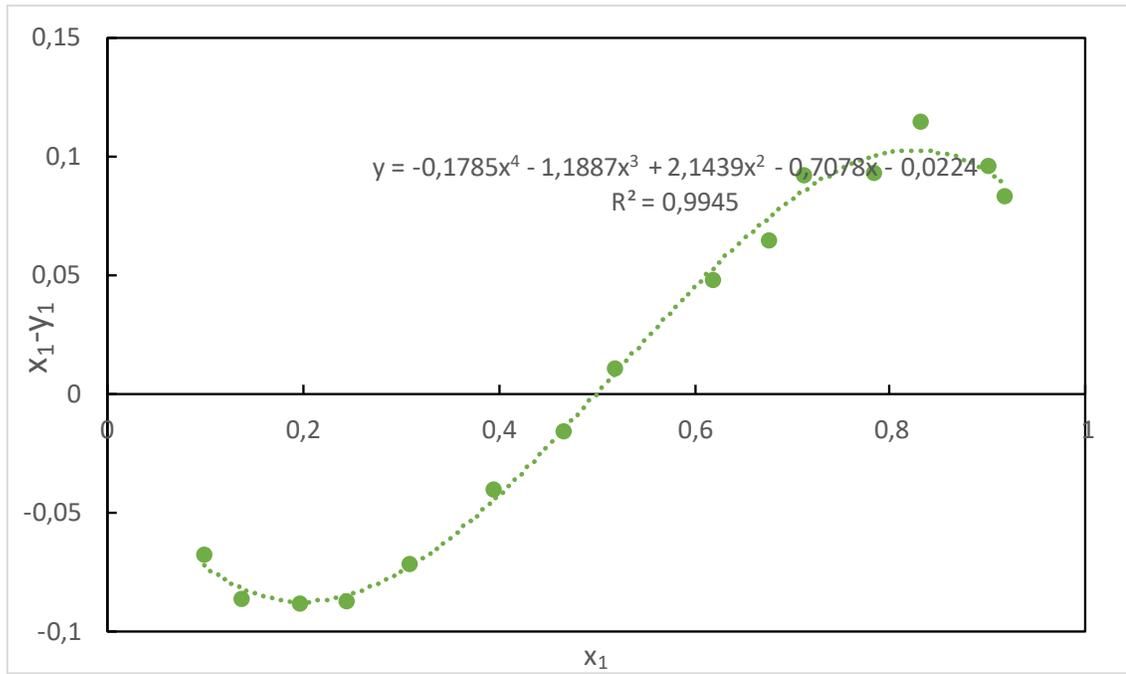


Figura No. 16 $\frac{\Delta T_y}{\Delta T_x}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2)

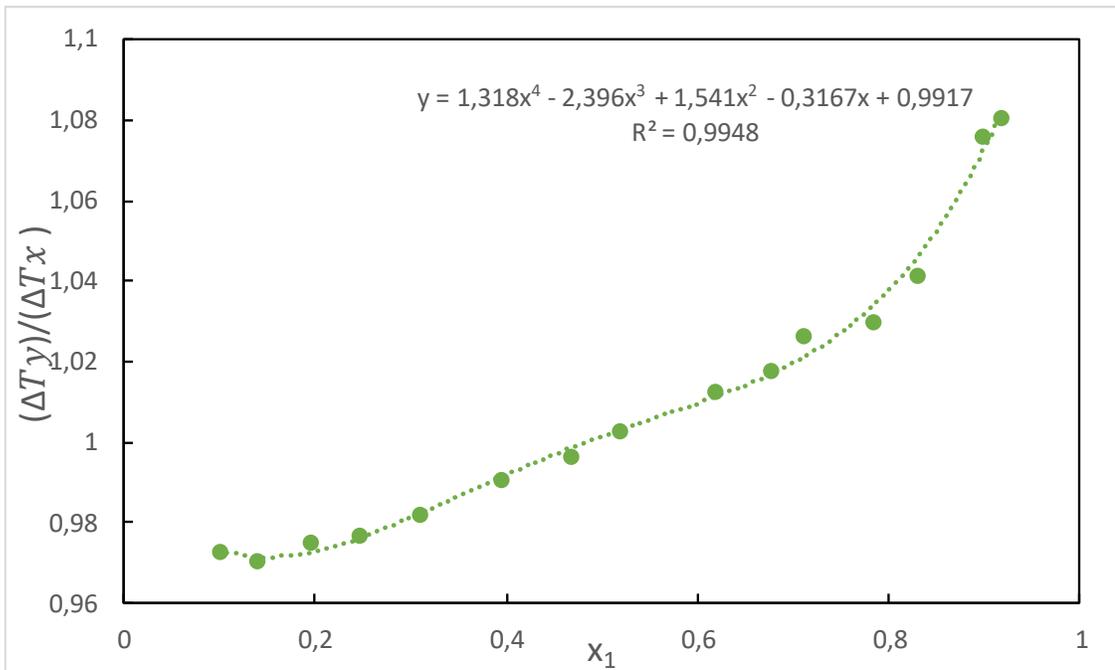


Figura No. 17 $\frac{\partial T}{\partial x_1}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Metanol (2)

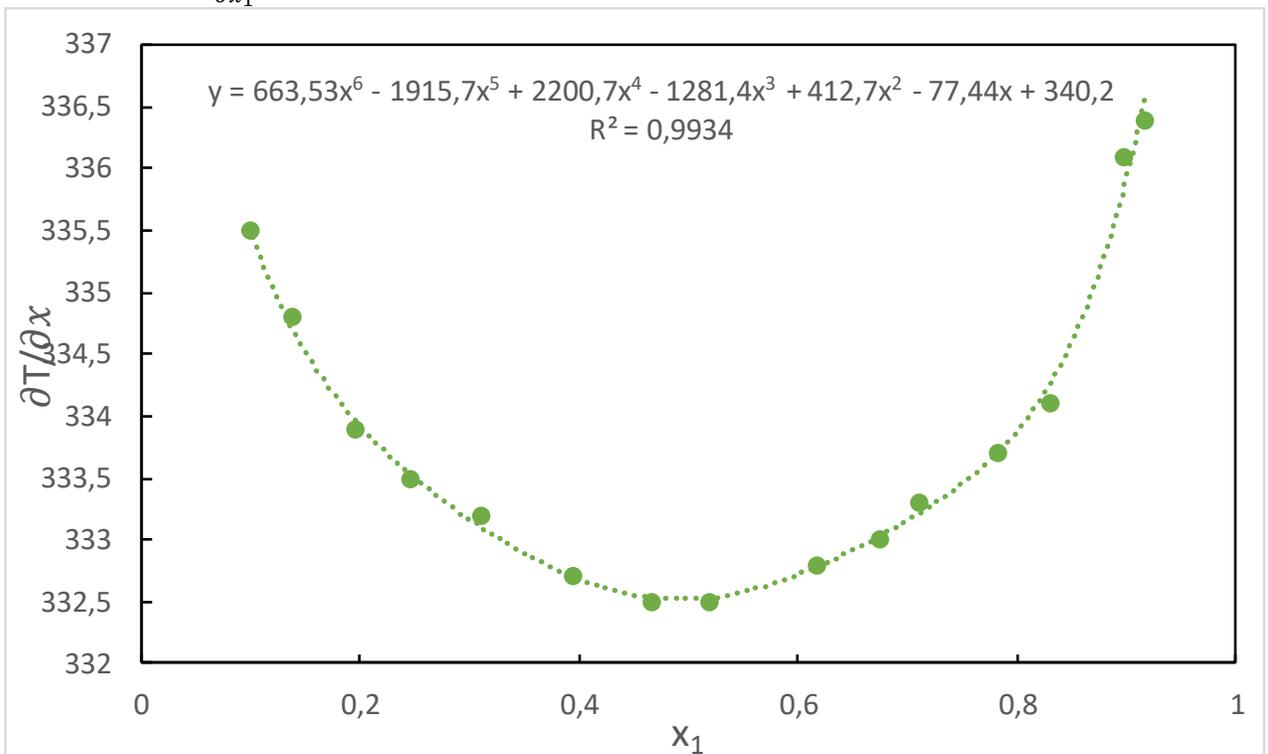


Figura No. 18 Determinación del Azeótropo en el diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2)

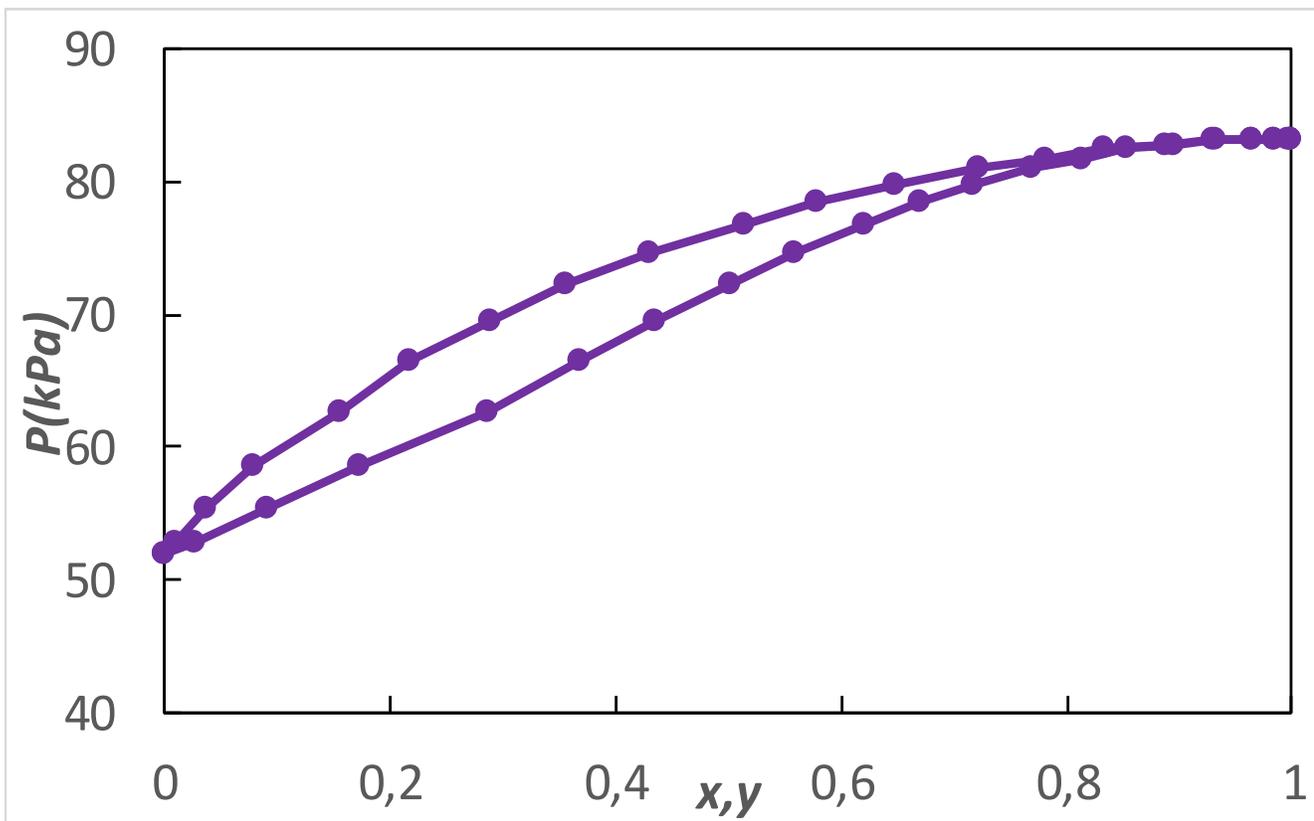


Figura No. 19 $x_1 - y_1$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano(2)

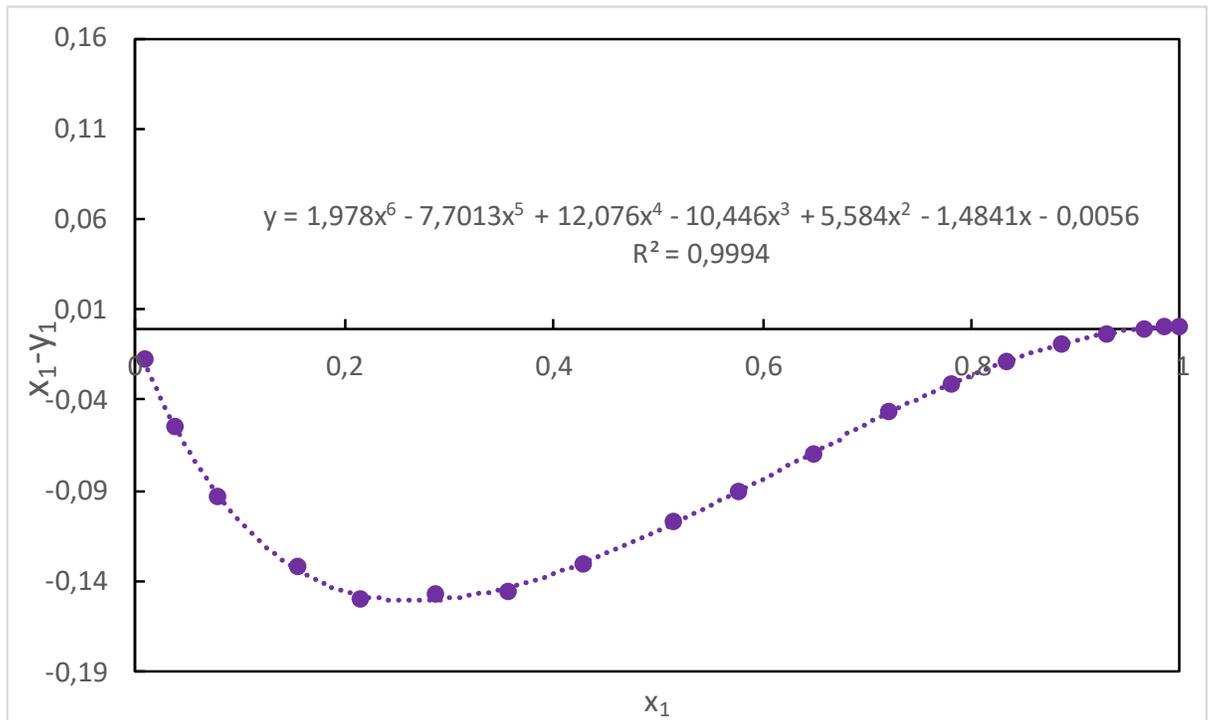


Figura No. 20 $\frac{\Delta P_y}{\Delta P_x}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2)

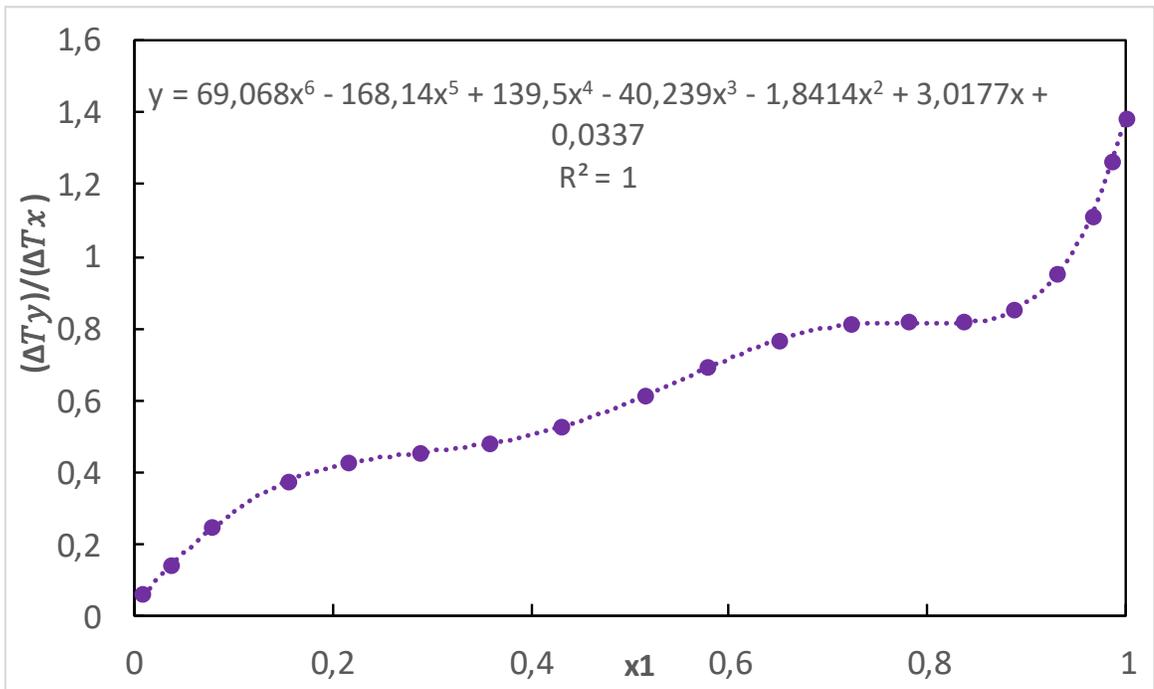
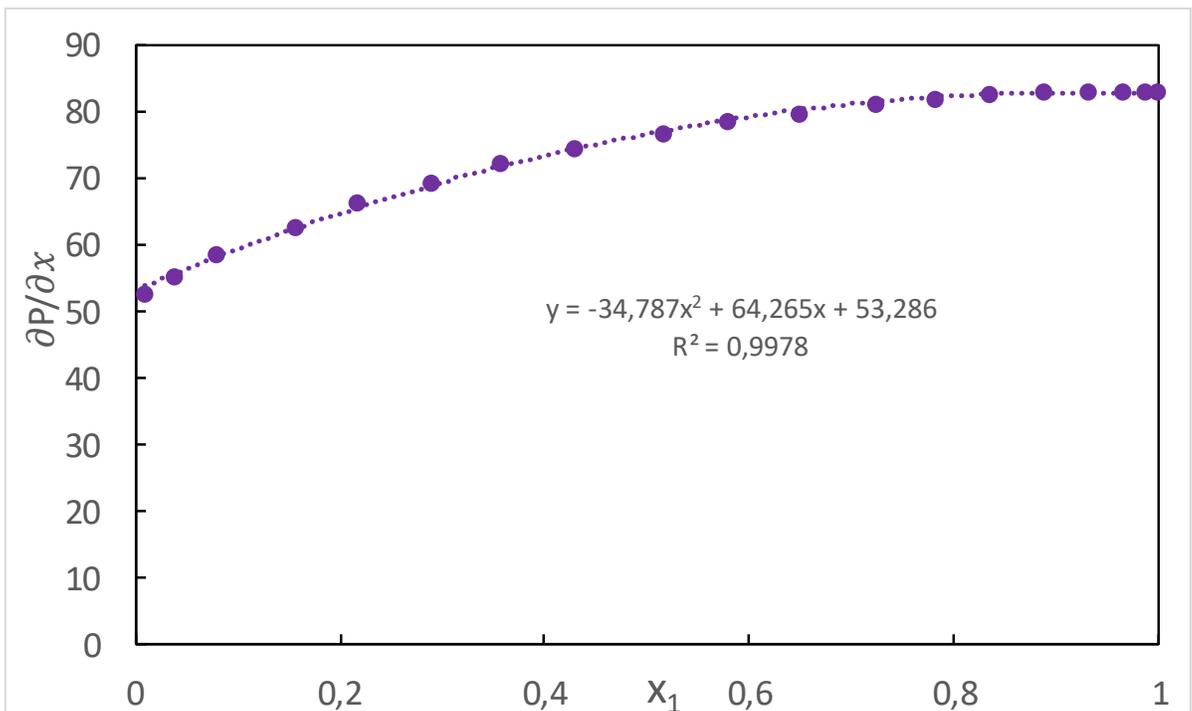


Figura No. 21 $\frac{\partial P}{\partial x_1}$ vs x_1 de la mezcla Binaria THF(1) +Ciclohexano (2)



Para la determinación del Azeótropo se tomó como referencia el valor medio entre la composición (x: fase líquida, y=fase vapor), para la interpolación se ajustó a un polinomio de 2do grado, los cálculos de los puntos máximos y mínimos ($\frac{\partial p}{\partial x_1} = 0$) se obtuvieron por el siguiente código:

```
#Código de Matlab de elaboración propia, para la determinación del punto máximo azetrópico
```

```
y = str2sym('(-34.787*x^2) +(64.265*x) + (53.286) ')
```

```
yy=diff(y)
```

```
y =
```

```
- 34.787*x^2 + 64.265*x + 53.286
```

```
yy =
```

```
64.265 - 69.574*x
```

Luego de eso asignar un valor entre 0,8 y 0,9 como valor supuesto para encontrar x

El punto Azeótropo se encuentra en el punto de 0,9234 a una Presión de 82,97 kPa

Los resultados obtenidos de los experimentos realizados se muestran a continuación, donde se obtiene siguientes figuras los datos de presión de burbuja y rocío por medio de la correlación con los modelos (Margules, Van Laar, Wilson y NRTL)

Figura No. 22 Diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Benceno(2)

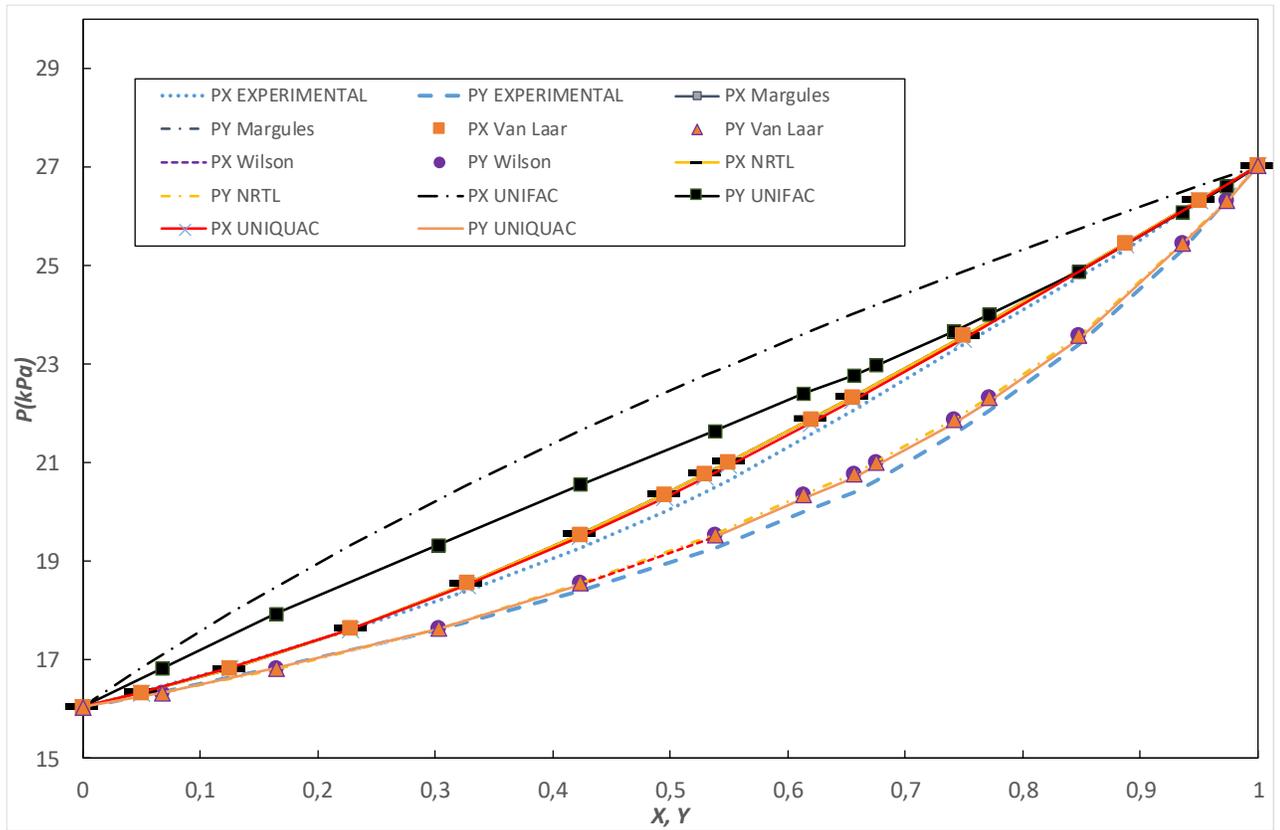


Figura No. 23 Diagrama P-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Ciclohexano (2)

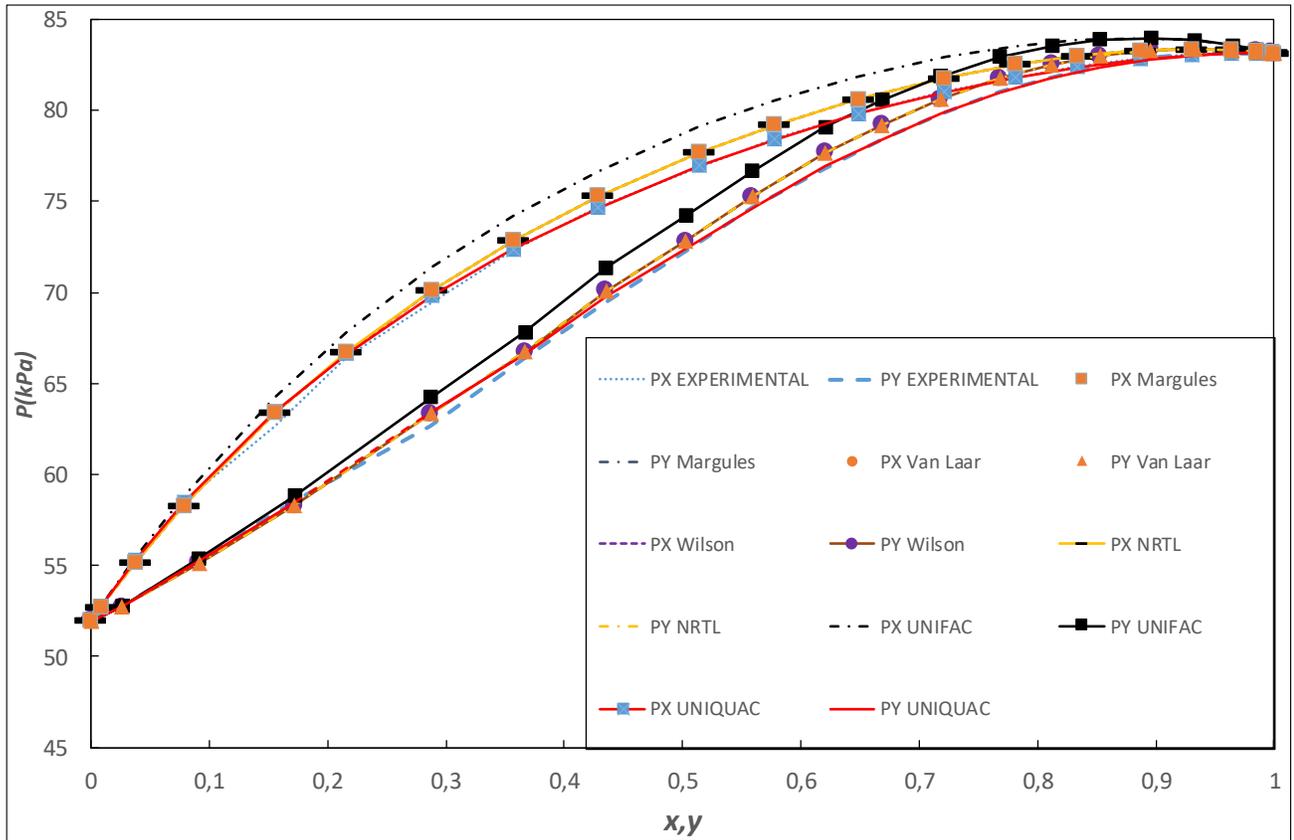


Figura No. 24 Diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Metanol(2)

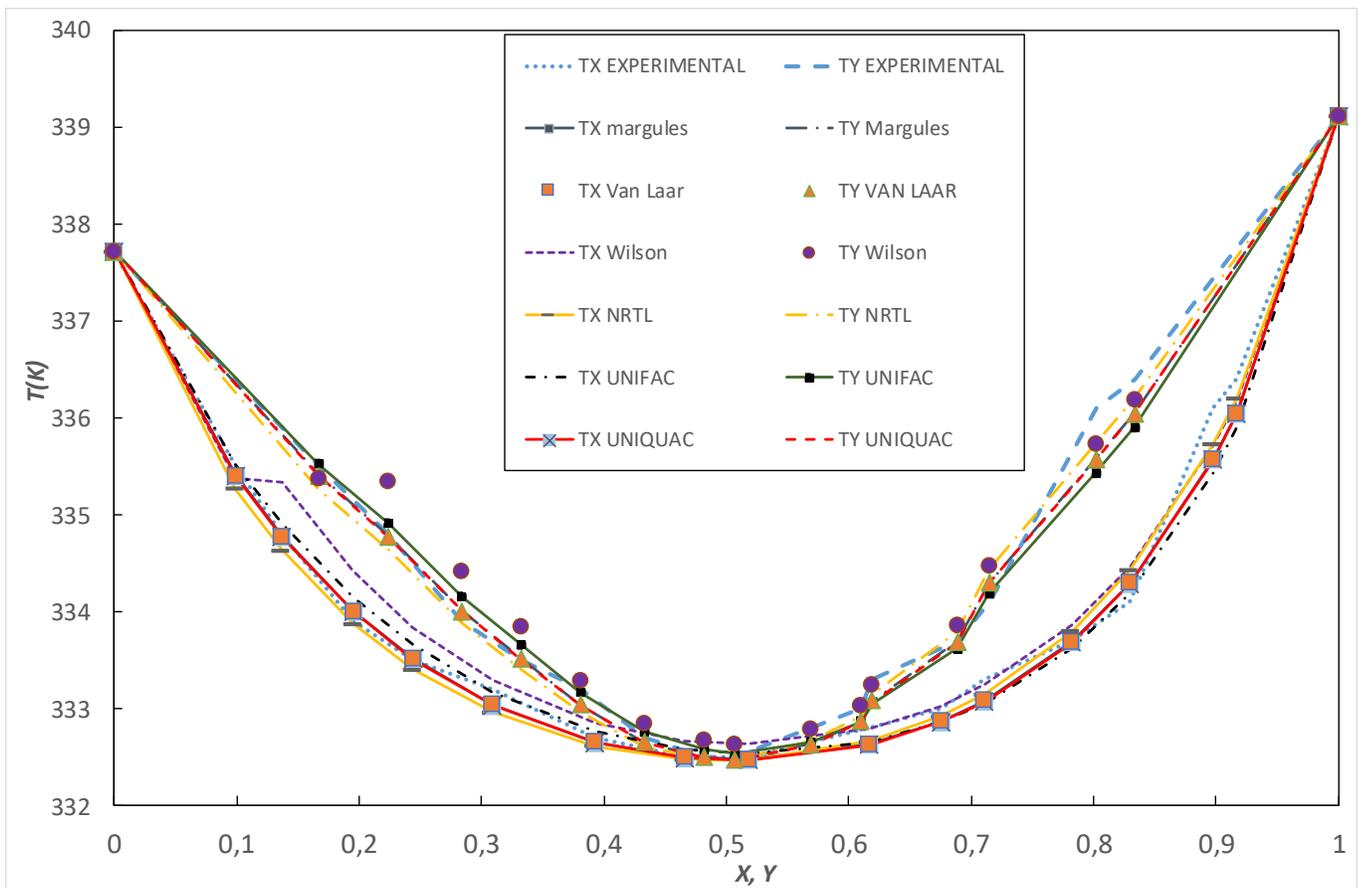
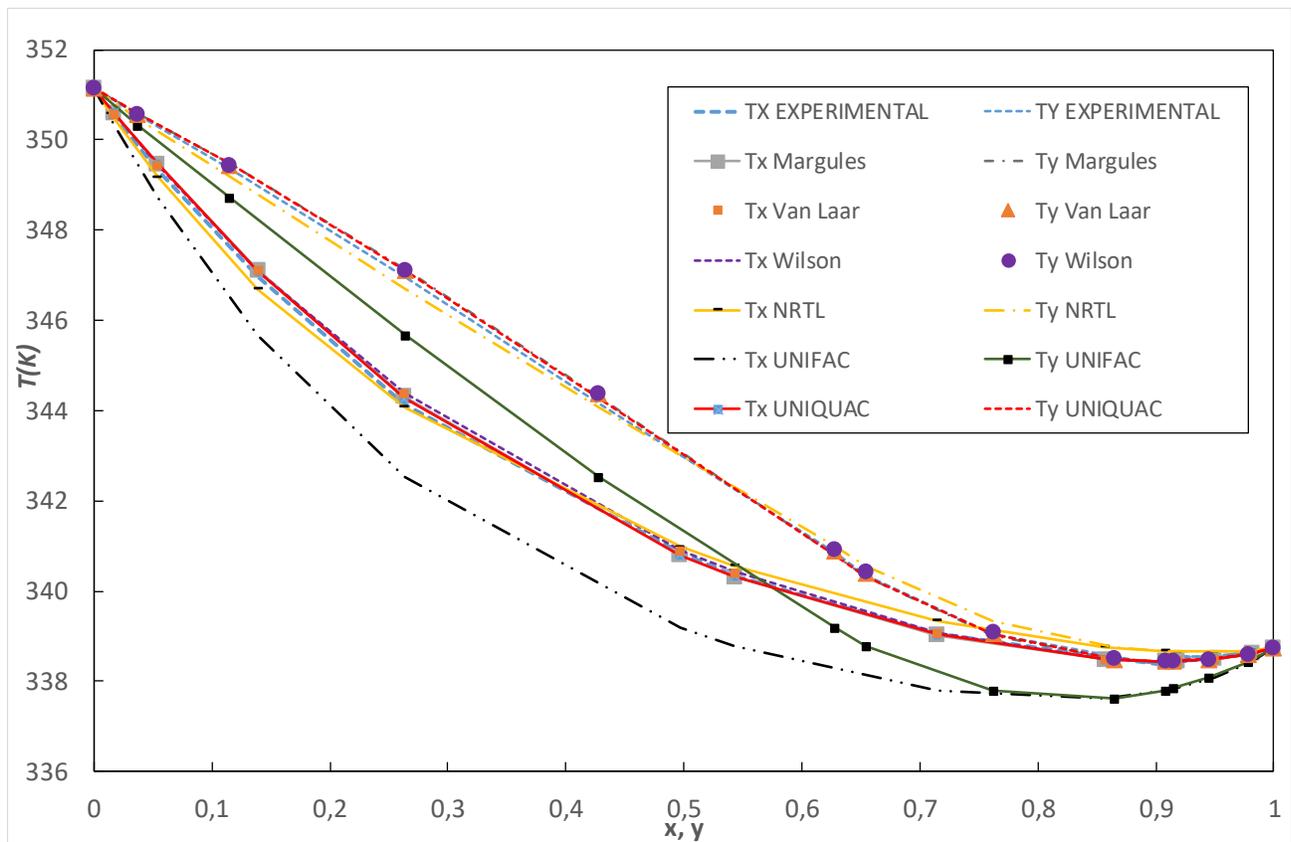


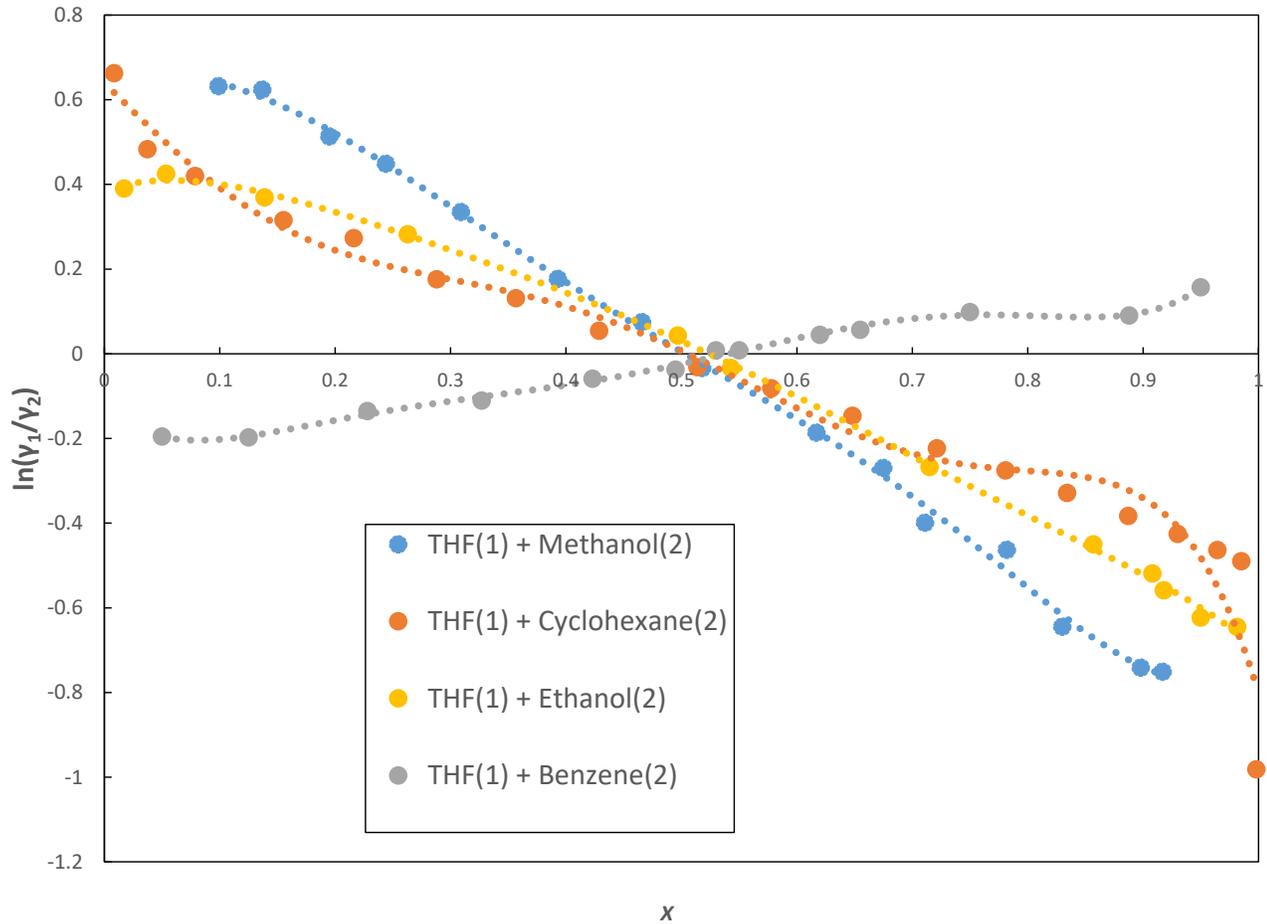
Figura No. 25 Diagrama T-x-y de la mezcla Binaria THF(1)+ Etanol(2)



7.2. CONSISTENCIA TERMODINÁMICA

Para las mezclas binarias de sistemas termodinámicos recogidos, se utilizó el método Herington y van Ness para comprobar la consistencia de los datos experimentales de THF/benceno, THF/ciclohexano, THF/metanol y THF/Etanol

Figura No. 26 Test de consistencia Termodinámica de Herington



Si los datos pueden predecirse mediante diferentes mediciones y relaciones matemáticas, puede corroborar la coherencia si los valores predichos y experimentales coinciden con la incertidumbre experimental ⁶³. En el estudio actual, los sistemas de datos binarios isobáricos THF(1) + Metanol(2), y THF(1) + Etanol(2) y los sistemas de datos binarios isotérmicos THF(1) + Benceno(2) y THF(1) + Ciclohexano(2) se ajustan a los modelos: Margules, Van Laar Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. Se utilizó de la literatura los datos de VLE para calcular los parámetros de iteración. La calidad de los datos experimentales se comprobó mediante la coherencia del ensayo termodinámico de Herington ⁶⁴ utilizado en el motor ThermoData del NIST ⁶⁵. método de Herington basado en la teoría de Gibbs Duhem (Ecuación (44)) calcula el área bajo las dos curvas.

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{y_1}{y_2} \right) dx_1 = - \int_{P_2^{vap}}^{P_1^{vap}} \frac{\bar{v}^{exp}}{RT} dP + \int_{T_2^{sat}}^{T_1^{sat}} \frac{\bar{h}^{exp}}{RT^2} dT \quad (44)$$

Por definición, si los datos pueden predecirse mediante diferentes mediciones y relaciones matemáticas, puede reclamarse coherencia si los valores previstos y experimentales coinciden con la incertidumbre experimental. Cuando las mediciones de VLE se realizan a temperatura constante, la ecuación (44) simplifica:

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = - \int_{P_2^{vap}}^{P_1^{vap}} \frac{\tilde{v}^{exp}}{RT} dP \quad (45)$$

donde el cambio de volumen puede considerarse insignificante para todos los sistemas. Bajo estas condiciones, el lado derecho de la ecuación (45) es casi cero. Cuando los datos se representan en la forma de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 , como se las áreas arriba (a) y abajo (b) el eje x_1 debe ser igual.

$$A = 100 \left| \int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 \right| < 3 \quad (46)$$

$$D = 100 \left[\frac{|A|}{|a+b|} \right] < 10 \quad (47)$$

Para datos isobáricos en el ELV, la ecuación se simplifica a:

Tabla No. 11 Resultados del test de consistencia Termodinámico de Herington para

Sistemas	D D - J	Consistencia
THF(1) + Metanol(2)	3.440 1.6806	(+)
THF(1) + Etanol(2)	7.6011 2.1925	(+)

sistemas isobáricos

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = \int_{T_2^{sat}}^{T_1^{sat}} \frac{\hat{H}^{exp}}{RT^2} dT \quad (48)$$

$$J = 150 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \quad (49)$$

$$|D - J| < 10 \quad (50)$$

donde, T_{max} y T_{min} representan las temperaturas máximas y mínimas en este estudio. En las tablas 4 y 5 se presentan los valores de la consistencia utilizando la prueba de Herington para sistemas isotérmicos e isobáricos. + significa que pasa el test de consistencia y - que no pasa, Para el test

Para los cálculos se utilizó un código de programación de Matlab como se muestra a continuación:

Tabla No. 12 Resultados del test de consistencia Termodinámico de Herington para sistemas isotérmicos

Sistemas	D	Consistencia
THF(1) + Benceno(2)	20,62	(-)
THF(1) + ciclohexano(2)	3,32	(+)

Los parámetros binarios en las ecuaciones de cinco coeficientes se estimaron sobre la base de la función objetivo OF en términos del coeficiente de actividad calculado y experimental. donde i representa la cantidad de datos de 1 a N y j denota el número de componentes en el sistema. Los parámetros de interacción obtenidos de los modelos Wilson, NRTL y UNIQUAC con la función objetivo (OF) se enumeran en la Tabla 10

$$OF = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\gamma_j^{exp} - \gamma_j^{cal}}{\gamma_j^{exp}} \right)^2 \right] \quad (51)$$

Tabla No. 13 Parámetros binarios de energías utilizados por medio de la función objetiva

Model	A_{12}	A_{21}	α_{12}
THF(1) + Benceno(2)			
Margules	-0,2324	-0,1993	
van Laar	-0,2311	-0,2024	
Wilson	0,9699	1,2618	
NRTL	-938,057	386,177	0,3
UNIQUAC	-8,2597	-50,7358	
THF(1) + Ciclohexano(2)			
Margules	0,5308	0,5466	
van Laar	0,5288	0,5483	
Wilson	0,7778	0,7197	
NRTL	954,65	628,29	0,3
UNIQUAC	-99,129	174,79	
THF(1) + Metanol(2)			
Margules	0,8077	0,9113	
van Laar	0,8115	0,9132	
Wilson	0,6960	0,5356	
NRTL	1154,39	1423,46	0,3
THF(1) + Etanol(2)			
Margules	0,4380	0,6987	
van Laar	0,4583	0,7100	
Wilson	1,1022	0,4420	
NRTL	767,15	933,81	0,3
UNIQUAC	579,22	-232,99	

7.3. TEST DE DILUCIÓN INFINITA DE KOJIMA

Esta es una prueba de consistencia en el comportamiento limitante de $GE/(x_1x_2/RT)$ y los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 . Se calculan las desviaciones porcentuales en ambos límites⁶⁶

$$I_1 = 100 * \left| \frac{\frac{G^E}{(x_1x_2RT)} - \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)}{\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)} \right|_{x_1 = 0} \quad (52)$$

$$I_2 = 100 * \left| \frac{\frac{G^E}{(x_1x_2RT)} - \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)}{\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)} \right|_{x_2 = 0} \quad (53)$$

cuyo valor no debe exceder del 30% para aceptar una serie de datos. Aplicando estas condiciones, la prueba simplifica el uso de la "composición. -resolución" sin una pérdida excesiva de rigor. Dado que las regiones correspondientes a la dilución infinita son aquellas con mayores incertidumbres en los valores de γ_1 , superar una

prueba en estas condiciones requiere un alto nivel de consistencia para todas las series de datos

En esta prueba se utilizan las ecuación extendida de Redlich-Kister

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1) + C(x_1)^2 + D(x_1)^3 + E(x_1)^4] \quad (54)$$

Esta expansión se resuelve mediante el método de mínimos cuadrados

Los coeficientes (A,B,C,D,E) deben elegirse de manera que la suma de los cuadrados de las desviaciones⁶⁷, S, dada por:

$$S = \sum_{i=1}^N [y_i - (A + B x_1 + C x_1^2 + D x_1^3 + E x_1^4)]^2 \quad (55)$$

$$AN + B \sum_{i=1}^N x_1 + C \sum_{i=1}^N x_1^2 + D \sum_{i=1}^N x_1^3 + E \sum_{i=1}^N x_1^4 = \sum_{i=1}^N y_1 \quad (56)$$

$$A \sum_{i=1}^N x_1 + B \sum_{i=1}^N x_1^2 + C \sum_{i=1}^N x_1^3 + D \sum_{i=1}^N x_1^4 + E \sum_{i=1}^N x_1^5 = \sum_{i=1}^N y_1 x_1 \quad (57)$$

$$A \sum_{i=1}^N x_1^2 + B \sum_{i=1}^N x_1^3 + C \sum_{i=1}^N x_1^4 + D \sum_{i=1}^N x_1^5 + E \sum_{i=1}^N x_1^6 = \sum_{i=1}^N y_1 x_1^2 \quad (58)$$

$$A \sum_{i=1}^N x_1^3 + B \sum_{i=1}^N x_1^4 + C \sum_{i=1}^N x_1^5 + D \sum_{i=1}^N x_1^6 + E \sum_{i=1}^N x_1^7 = \sum_{i=1}^N y_1 x_1^3 \quad (59)$$

$$\sum_{i=1}^N x_1^4 + B \sum_{i=1}^N x_1^5 + C \sum_{i=1}^N x_1^6 + D \sum_{i=1}^N x_1^7 + E \sum_{i=1}^N x_1^8 = \sum_{i=1}^N y_1 x_1^4 \quad (60)$$

$$\begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \\ E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N & \sum_{i=1}^N x_1 & \sum_{i=1}^N x_1^2 & \sum_{i=1}^N x_1^3 & \sum_{i=1}^N x_1^4 \\ \sum_{i=1}^N x_1 & \sum_{i=1}^N x_1^2 & \sum_{i=1}^N x_1^3 & \sum_{i=1}^N x_1^4 & \sum_{i=1}^N x_1^5 \\ \sum_{i=1}^N x_1^2 & \sum_{i=1}^N x_1^3 & \sum_{i=1}^N x_1^4 & \sum_{i=1}^N x_1^5 & \sum_{i=1}^N x_1^6 \\ \sum_{i=1}^N x_1^3 & \sum_{i=1}^N x_1^4 & \sum_{i=1}^N x_1^5 & \sum_{i=1}^N x_1^6 & \sum_{i=1}^N x_1^7 \\ \sum_{i=1}^N x_1^4 & \sum_{i=1}^N x_1^5 & \sum_{i=1}^N x_1^6 & \sum_{i=1}^N x_1^7 & \sum_{i=1}^N x_1^8 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N y_1 \\ \sum_{i=1}^N y_1 x_1 \\ \sum_{i=1}^N y_1 x_1^2 \\ \sum_{i=1}^N y_1 x_1^3 \\ \sum_{i=1}^N y_1 x_1^4 \end{bmatrix} \quad (61)$$

Macan⁶⁸ sugirió que para el cálculo de la función LN (Y_1/Y_2) podría ser representado mejor por una serie de polinomios ortogonales, como los polinomios de Legendre representados como

$$\ln \left(\frac{Y_1}{Y_2} \right) = aP_0(x_1) + bP_1(x_1) + cP_2(x_1) + dP_3(x_1) + eP_4(x_1) \quad (62)$$

$$P_0(x_1) = 1 \quad (63)$$

$$P_1(x_1) = 1 - 2x_1 \quad (64)$$

$$P_2(x_1) = 1 - 6x_1 + 6x_1^2 \quad (65)$$

$$P_3(x_1) = 1 - 12x_1 + 30x_1^2 - 20x_1^3 \quad (66)$$

$$P_4(x_1) = 1 - 20x_1 + 90x_1^2 - 140x_1^3 + 70x_1^4 \quad (67)$$

El polinomio de Legendre también tiene la ventaja sobre la serie Redlich - Kister en que el primer coeficiente representa la prueba de área para la consistencia termodinámica.

Utilizando el método de mínimos cuadrados y resolviendo el sistema de ecuaciones lineales, se calcularon los coeficientes para la ecuación

$$a = \int_0^1 P_0(x_1) * \ln \left(\frac{Y_1}{Y_2} \right) dx \quad (68)$$

$$b = 3 * \int_0^1 P_1(x_1) * \ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right) dx \quad (69)$$

$$c = 5 * \int_0^1 P_2(x_1) * \ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right) dx \quad (70)$$

$$d = 7 * \int_0^1 P_3(x_1) * \ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right) dx \quad (71)$$

$$e = 9 * \int_0^1 P_4(x_1) * \ln\left(\frac{y_1}{y_2}\right) dx \quad (72)$$

Cabe aclarar que el test de consistencia infinita va muy ligado a la idealidad de la mezcla binaria, las mezclas con desviación positivas forman azeotropos (THF con Ciclohexano, Metanol y Etanol) lo que podría suponer un problema de ajuste debido a la formación de un pseudocompuesto Azeotropo, en cambio la sustancia con desviación negativa pasa sin problema el test ya que no hay evidencia de la existencia de un nuevo compuesto

Tabla No. 14 Resultados del Test de consistencia de Kojima

Sistema	I_1	I_2	Consistencia
THF(1) + Ciclohexano(2)	21,87	54,52	(-)
THF(1) + Benceno(2)	0,8283	2,8814	(+)
THF(1) + Metanol(2)	14,93	52,54	(-)
THF(1) + Etanol(2)	44,043	8,281	(-)

7.4. TEST DE VAN NESS (PUNTO A PUNTO)

La prueba directa es una aplicación diferente, más robusta, de la ecuación de Gibbs-Duhem en la evaluación de datos experimentales. La idea detrás de la prueba directa es la siguiente: Si tenemos un modelo de energía libre de Gibbs molar en exceso y ajustamos ese modelo a los datos experimentales, ¿qué tan bien se comparan los coeficientes de actividad del modelo con los coeficientes de actividad experimental? Si el cuadrado medio de la raíz de la diferencia es demasiado grande, usted no tiene buena confianza en ese conjunto de datos⁶⁹. En particular, comenzamos con

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right)^* = x_1 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_1]^*) + x_2 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_2]^*) + \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]^* \quad (73)$$

El asterisco representa los datos experimentales, luego de eso se escribe la misma ecuación para cada modelo (Margules, Van laar, Wilson, NRTL, UNIFAC y UNIQUAC)

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right) = x_1 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_1]) + x_2 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_2]) + \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \quad (74)$$

La diferencia entre la ecuación y la ecuación

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right)^* = x_1 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_1]) + x_2 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_2]) + \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] - (x_1 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_1]^*) + x_2 \frac{d}{dx} (\ln[\gamma_2]^*) + \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]^*) \quad (75)$$

Ya sabemos que los dos primeros términos en el lado derecho de la Ecuación componen la ecuación de Gibbs-Duhem y, por lo tanto, su suma es cero. También sabemos que los dos primeros términos en el paréntesis deben ser cero también (si los datos han de ser consistentes), ya que también es la ecuación de Gibbs-Duhem. Así, nos quedamos con

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right) - \frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right)^* = \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] - \ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]^* \quad (76)$$

La ecuación se reduce a un término residual: δ = datos correlacionados con los modelos – datos experimentales

$$\delta \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{G^E}{RT} \right) \right] = \delta \left[\ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \right] \quad (77)$$

está establecida una clasificación para los índices de calidad basado en las desviaciones estándar:

Tabla No. 15 Índices de Calidad del test de Van Ness

Índice	Desviación Min	Desviación Max
1	0	0,025
2	0,025	0,050
3	0,050	0,075
4	0,075	0,1
5	0,1	0,125
6	0,125	0,150
7	0,150	0,175
8	0,175	0,2
9	0,2	0,225
10	0,225	∞

Figura No. 27 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 De la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Margules

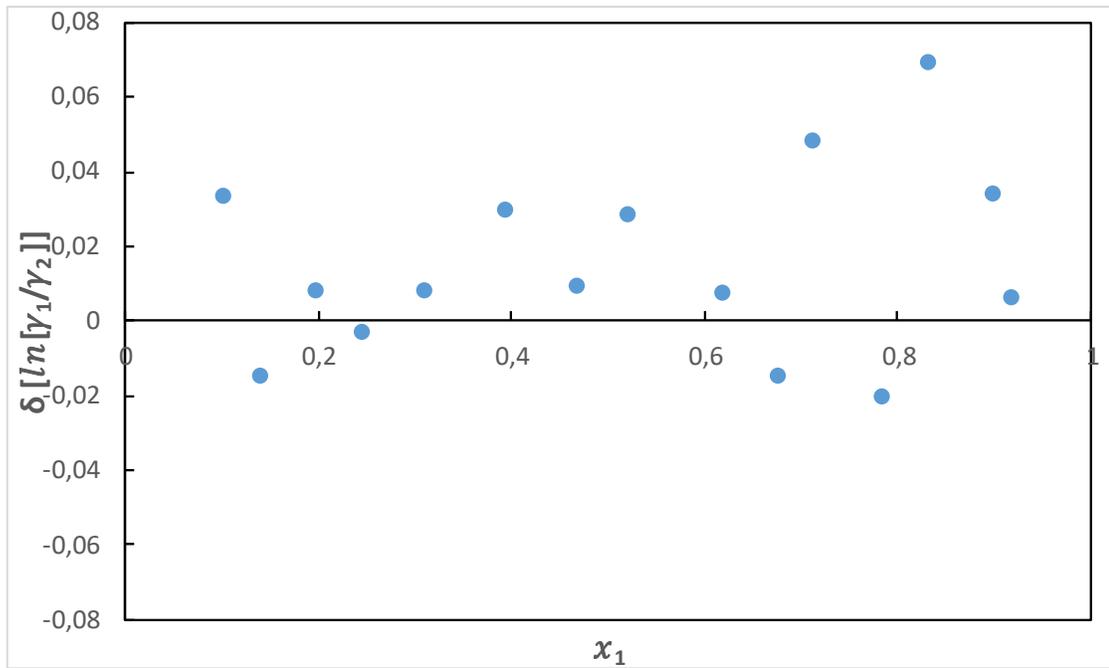


Figura No. 28 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Van laar

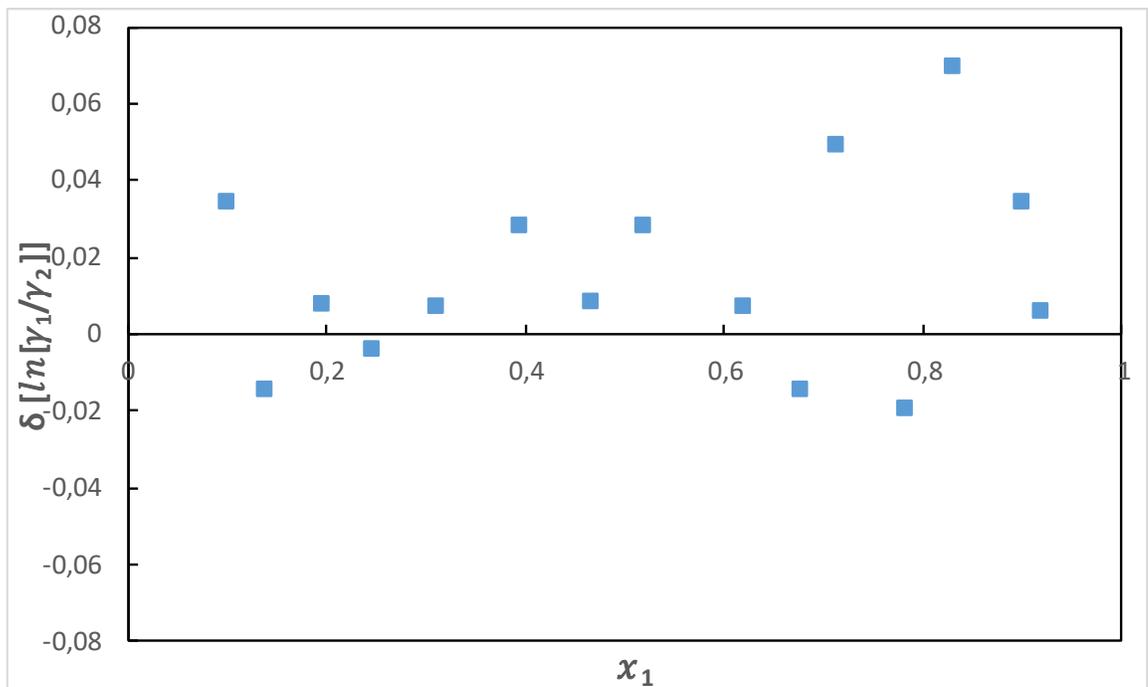


Figura No. 29 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo de Wilson

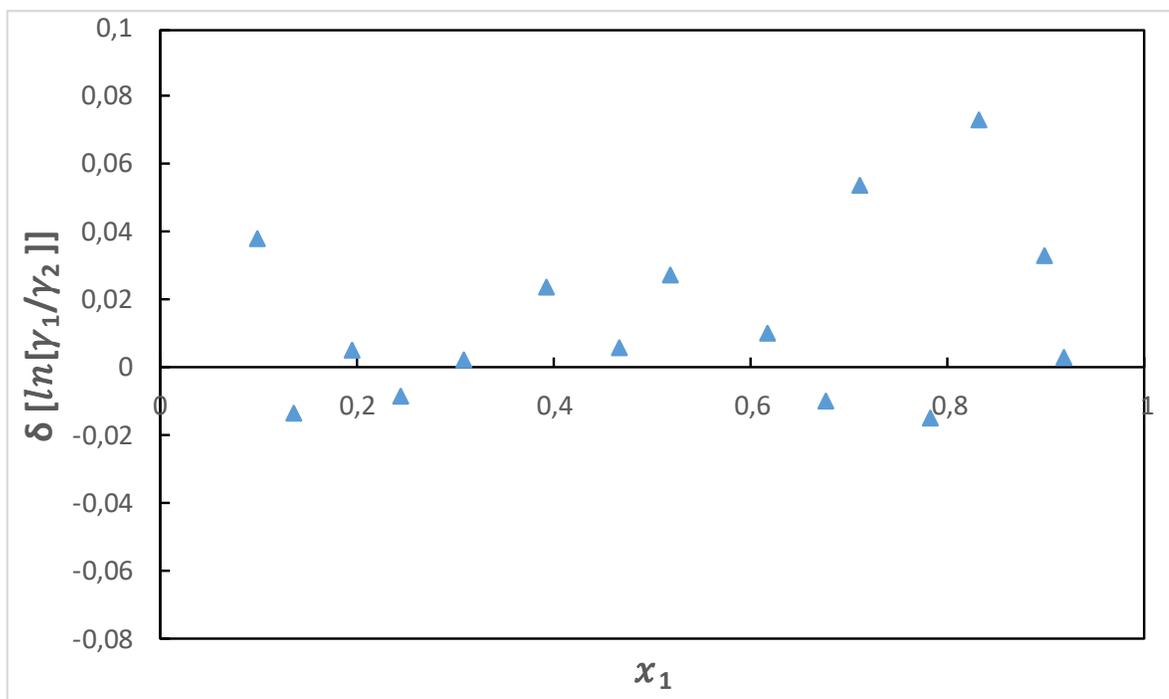


Figura No. 30 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo NRTL

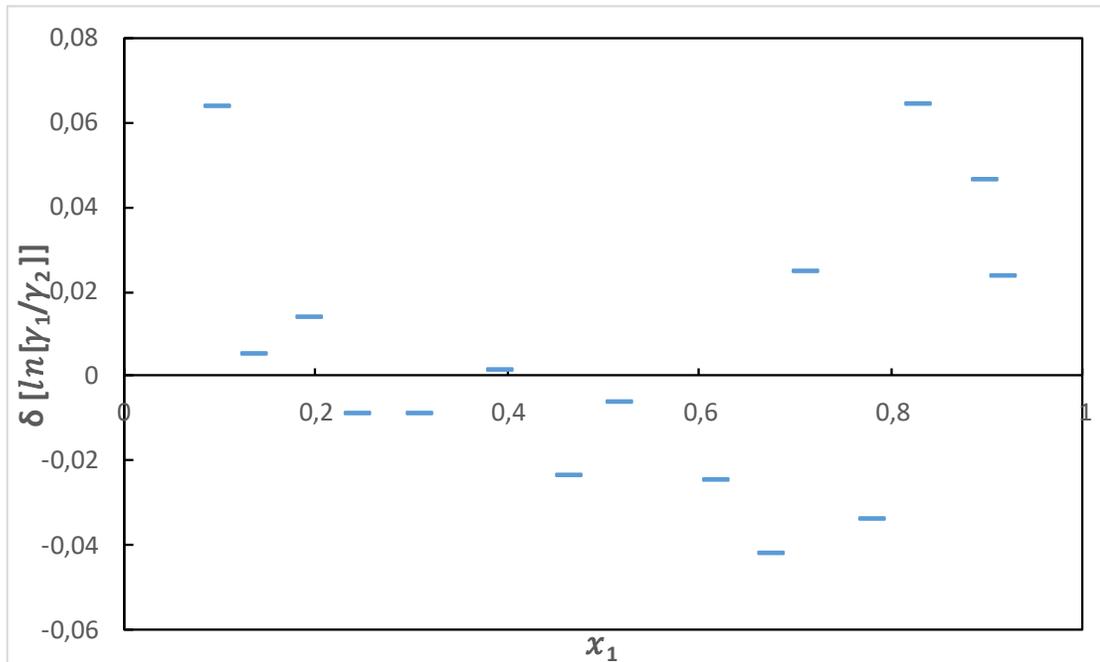


Figura No. 31 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo UNIQUAC

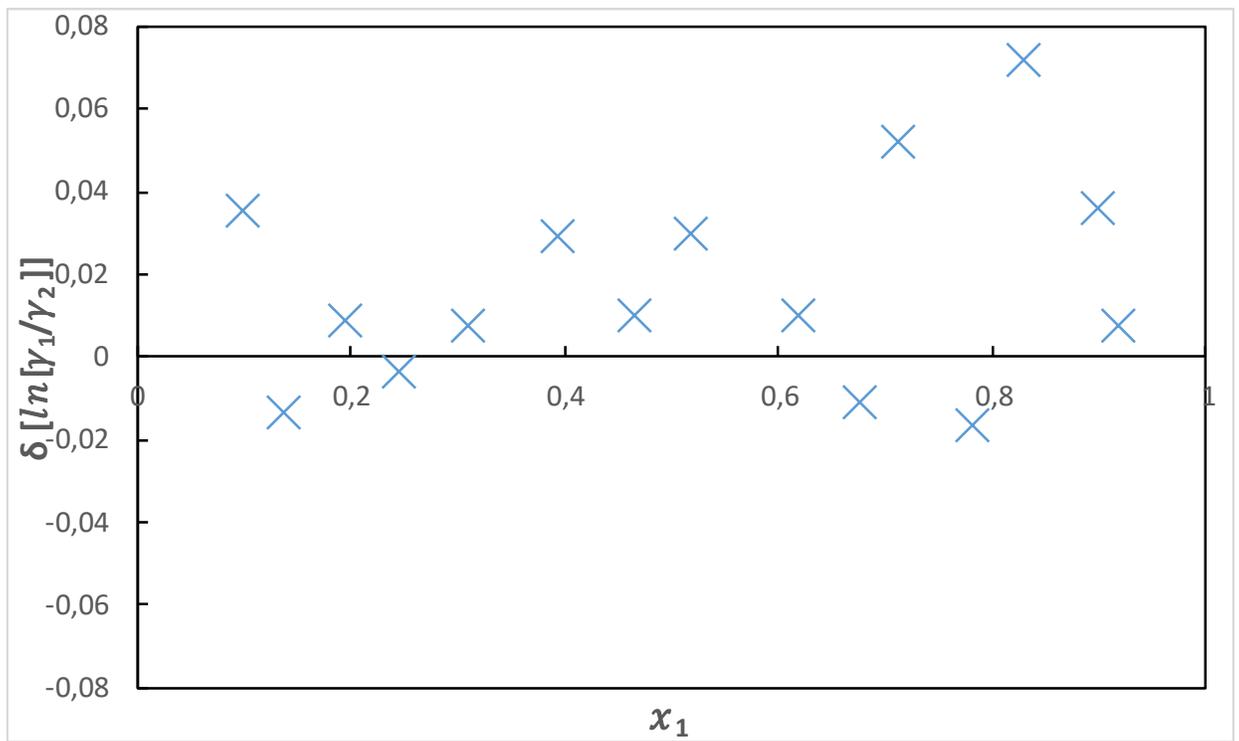


Figura No. 32 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Metanol(2) utilizando el modelo UNIFAC

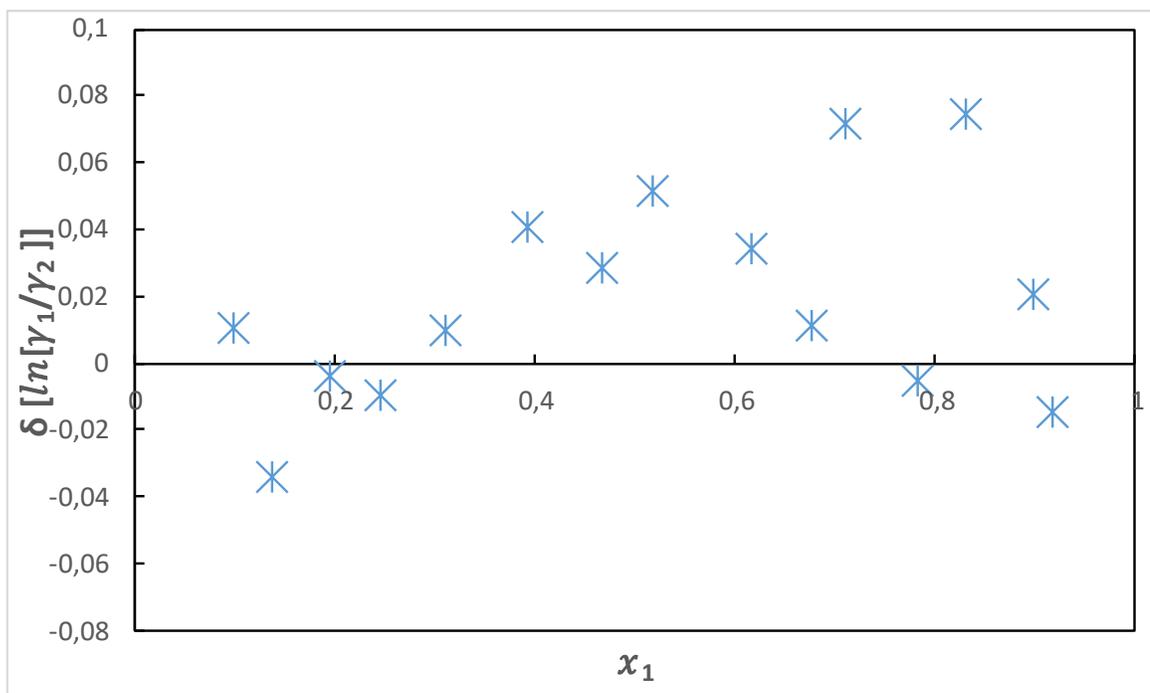


Tabla No. 16 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Metanol

Modelo	$RMSD\delta \left[\ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \right]_i$
THF(1) + Metanol(2)	
Margules	0,0287
Van laar	0,0287
Wilson	0,0294
NRTL	0,0327
UNIQUAC	0,0296
UNIFAC	0,0358

Para los seis modelos se obtienen valores similares con una alta calidad (índice de 2), los modelos correlacionan de forma satisfactoria esto es debido a que sus datos experimentales cumplieron con los criterios de aceptación del test de Herington (ver tabla No. 11). Los mejores modelos fueron Margules y Van laar los cuales sólo pueden proporcionar una buena correlación matemática pero no una explicación en términos químicos, luego le sigue el modelo de Wilson el cual tiene como criterio la diferencia de tamaños entre las moléculas.

Por último el modelo UNIQUAC tiene en cuenta la contribución de las fuerzas intermoleculares y la contribución entrópica además de lo anterior fue optimizado

(función objetivo) para una mayor correlación matemática, el modelo UNIFAC fue el que desvió un poco del índice de calidad, sin embargo correlación muy bien sin necesidad de una optimización matemática

Figura No. 33 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Margules

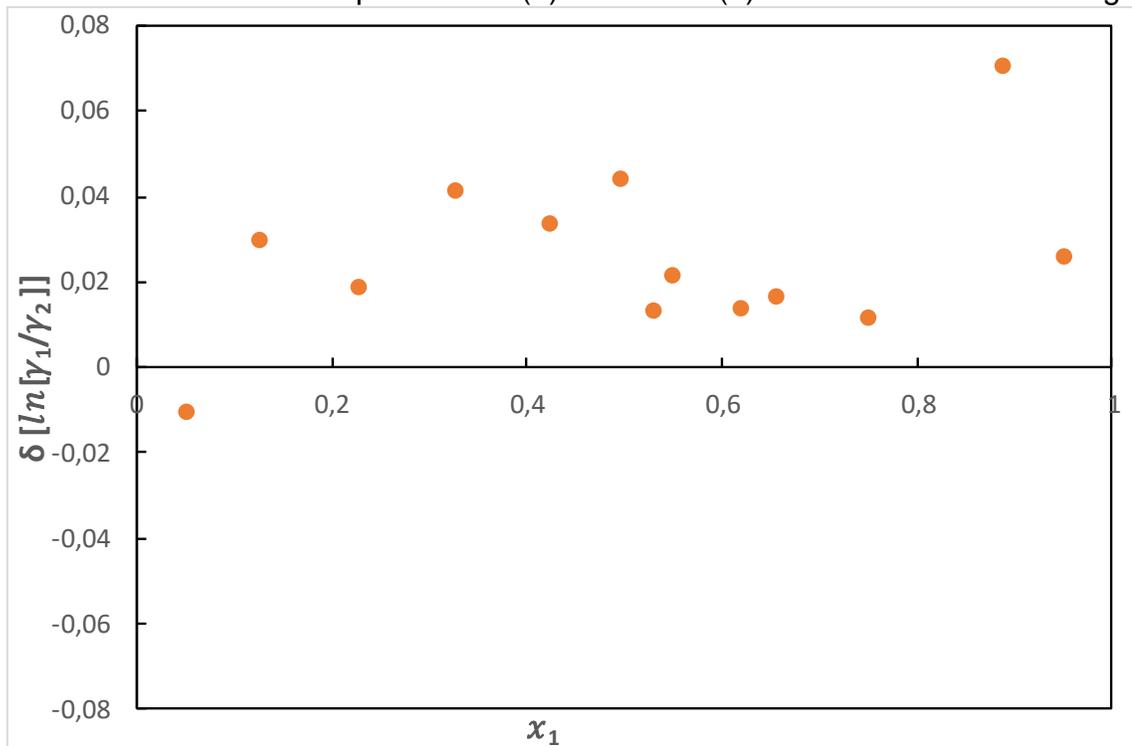


Figura No. 34 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Van laar

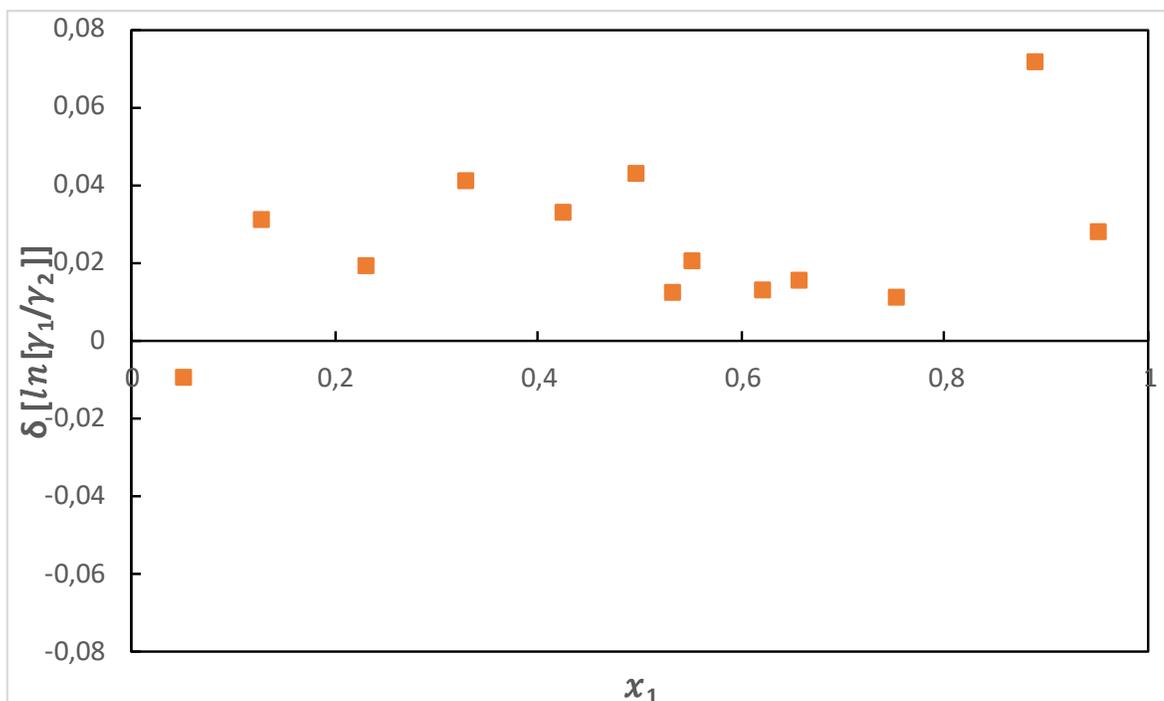


Figura No. 35 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo Wilson

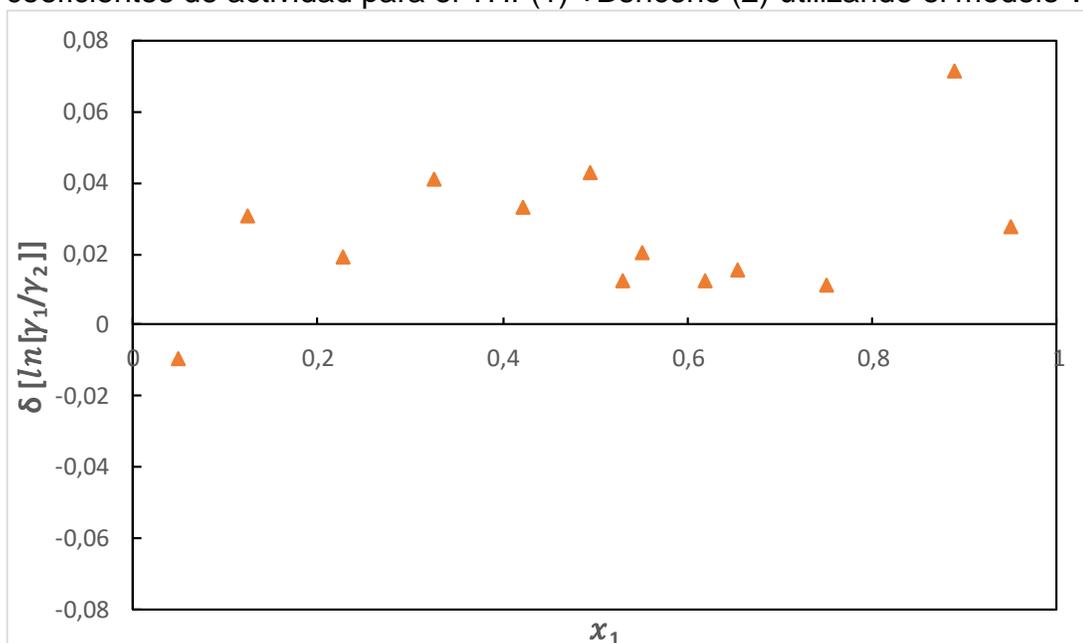


Figura No. 36 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo NRTL

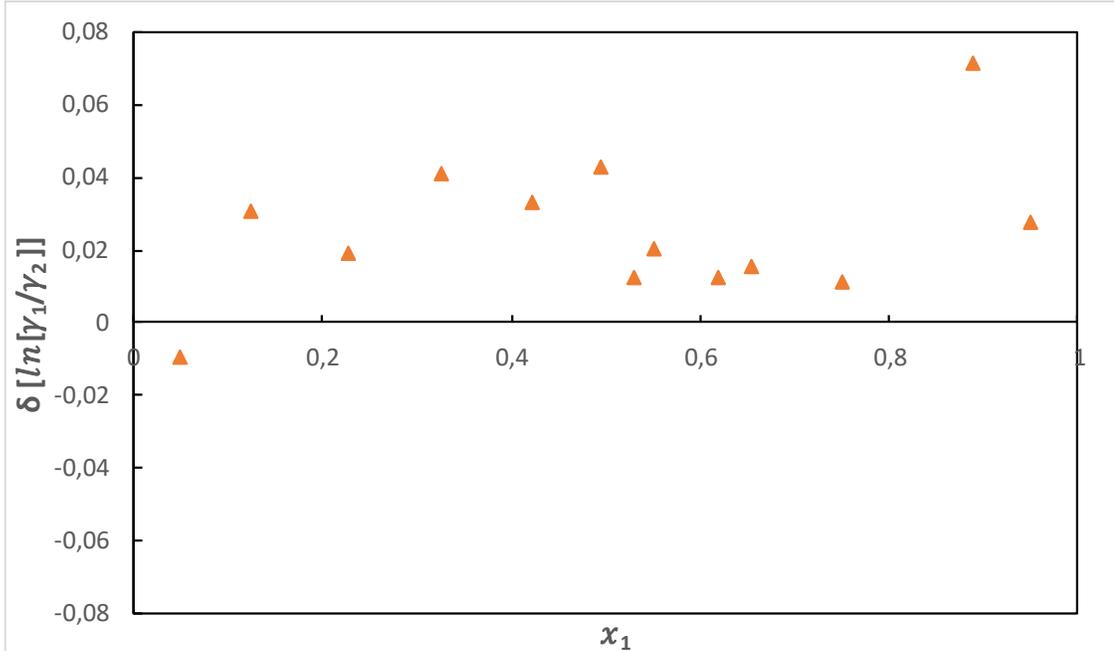


Figura No. 37 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo UNIQUAC

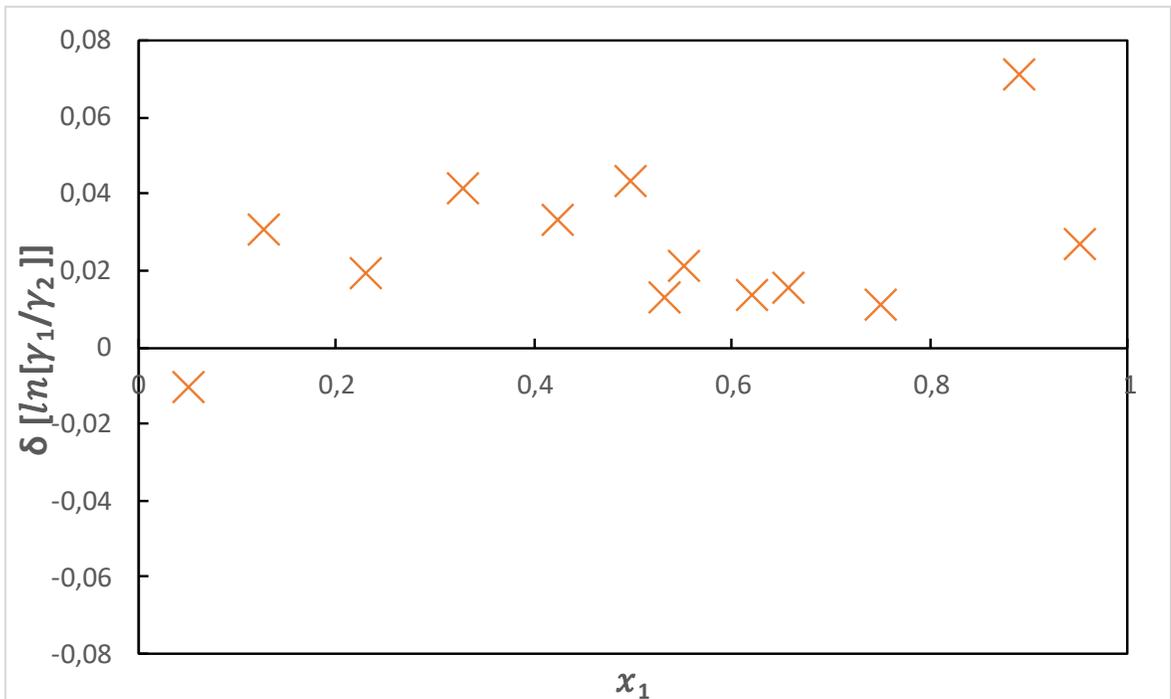


Figura No. 38 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Benceno (2) utilizando el modelo UNIFAC

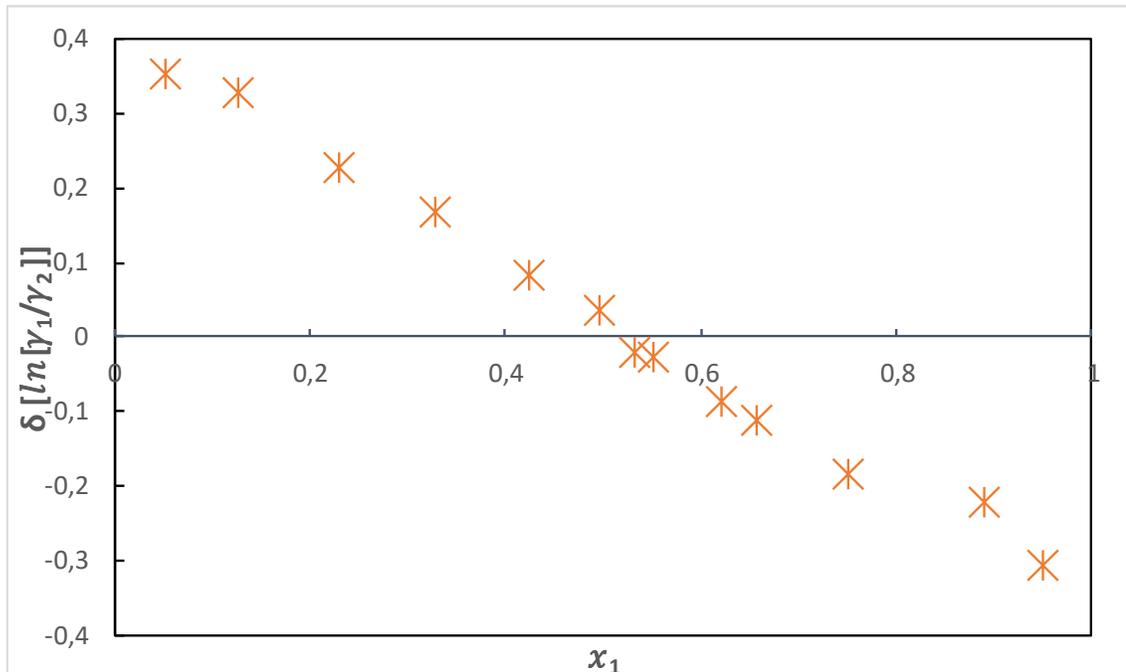


Tabla No. 17 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Benceno(2)

Modelo	$RMSD \delta \left[\ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \right]_i$
THF(1) + Benceno(2)	
Margules	0,0317
Van laar	0,0316
Wilson	0,0316
NRTL	0,0316
UNIQUAC	0,0317
UNIFAC	0,2003

Para los primeros cinco modelos se obtienen valores similares con una alta calidad (índice de 2), los modelos correlacionan de forma satisfactoria a excepción del modelo UNIFAC que tiene un índice de calidad pobre.

Figura No. 39 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Margules

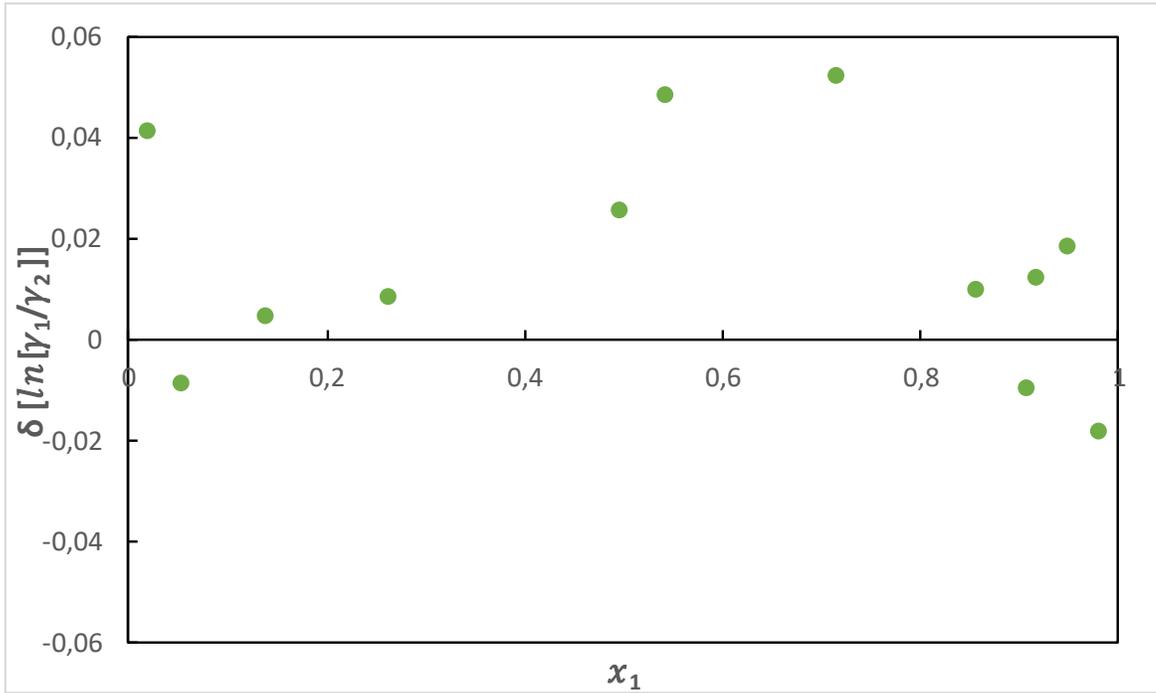


Figura No. 40 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Van laar

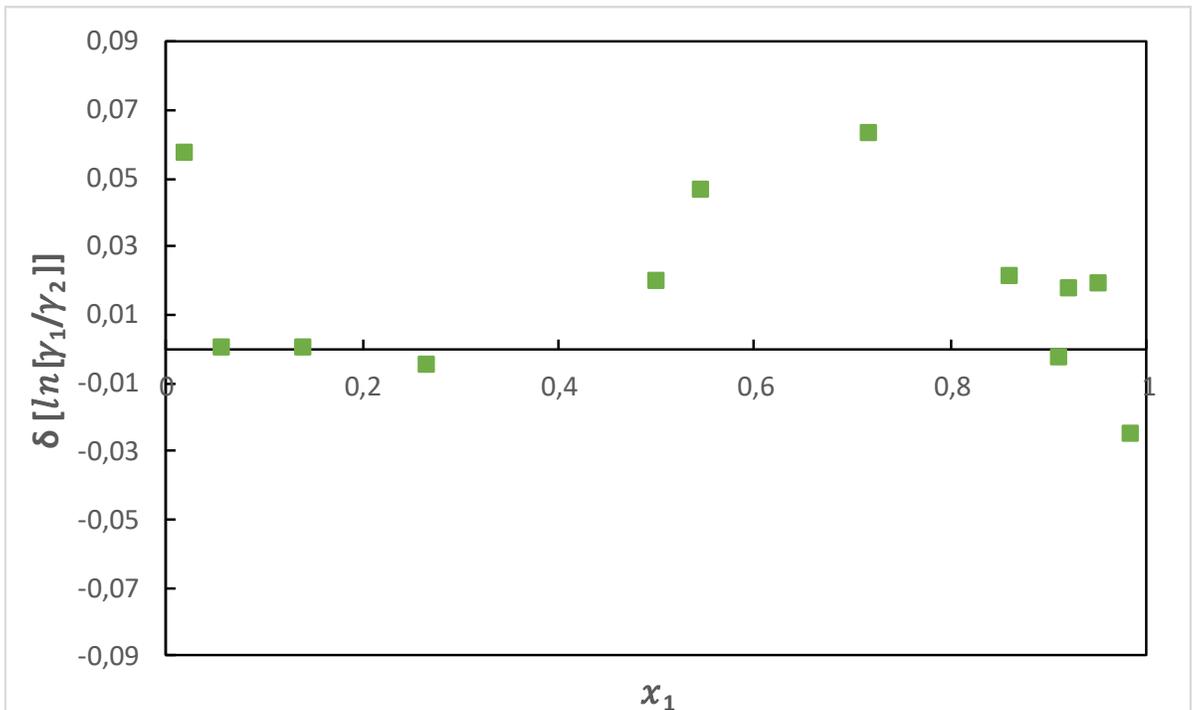


Figura No. 41 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo Wilson

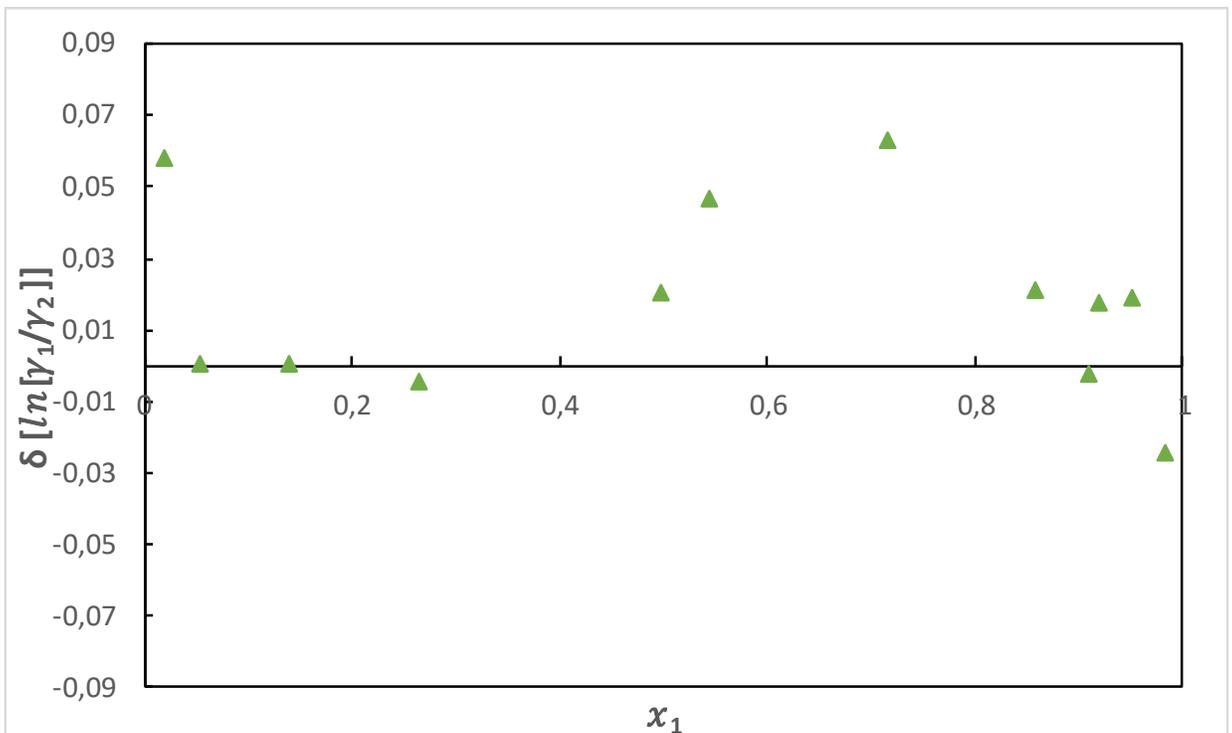


Figura No. 42 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo NRTL

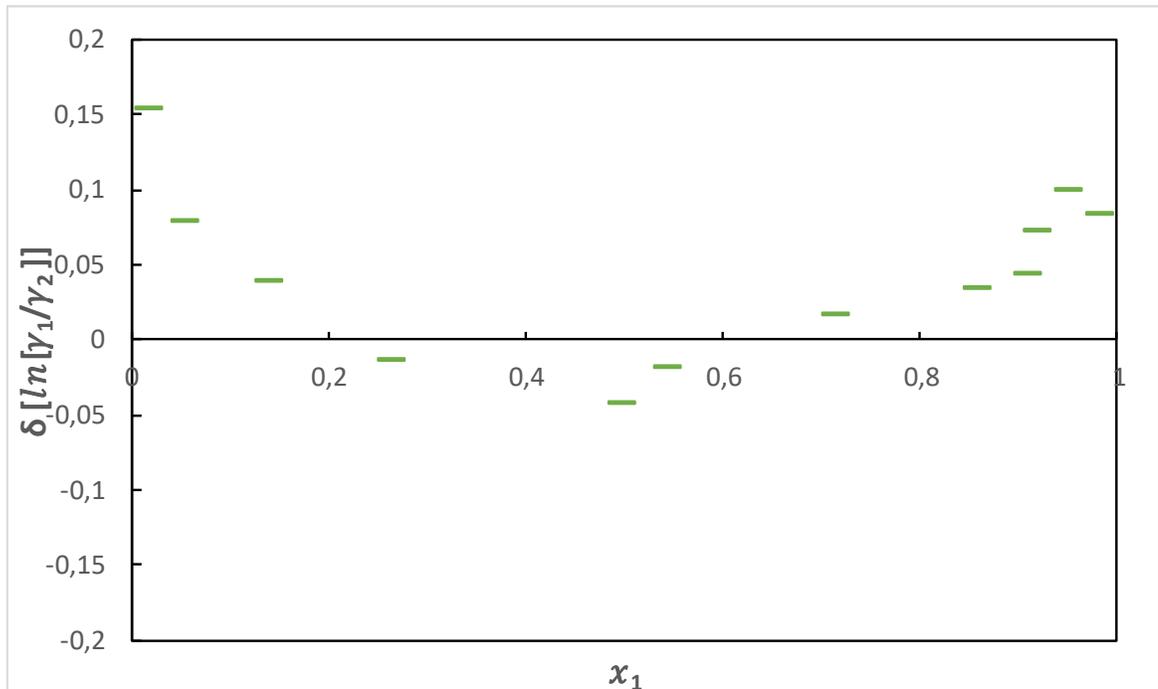


Figura No. 43 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Etanol (2) utilizando el modelo UNIQUAC

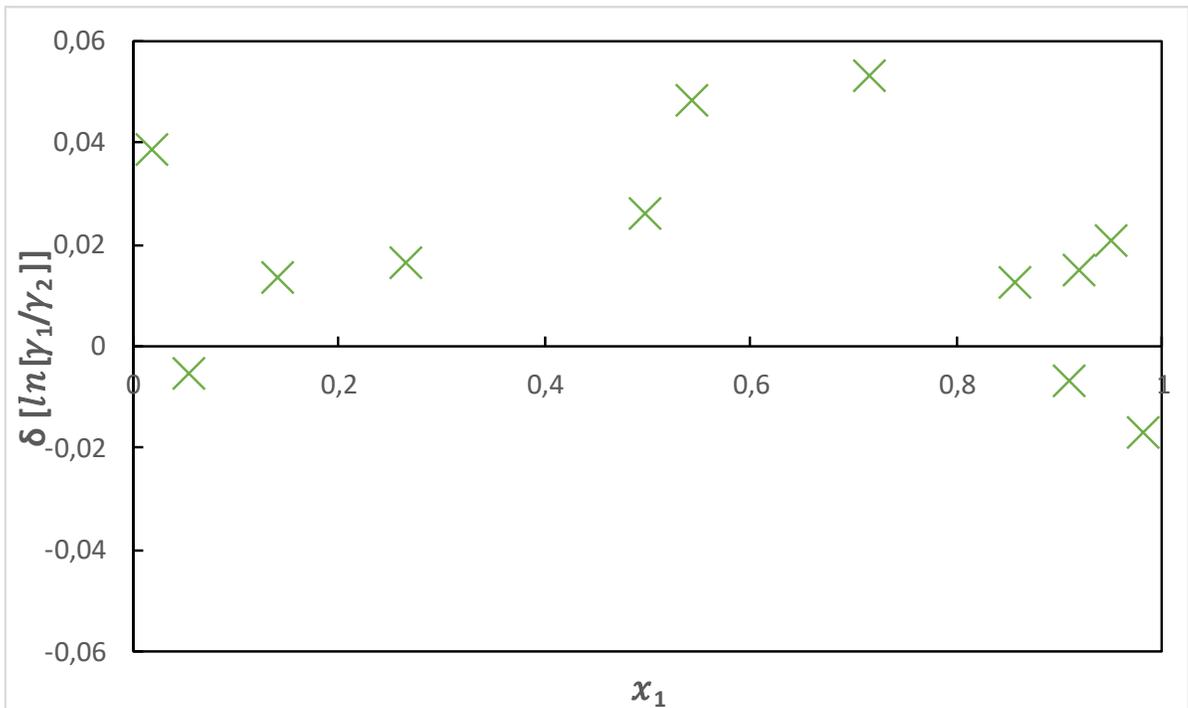


Figura No. 44 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) + Etanol (2) utilizando el modelo UNIFAC

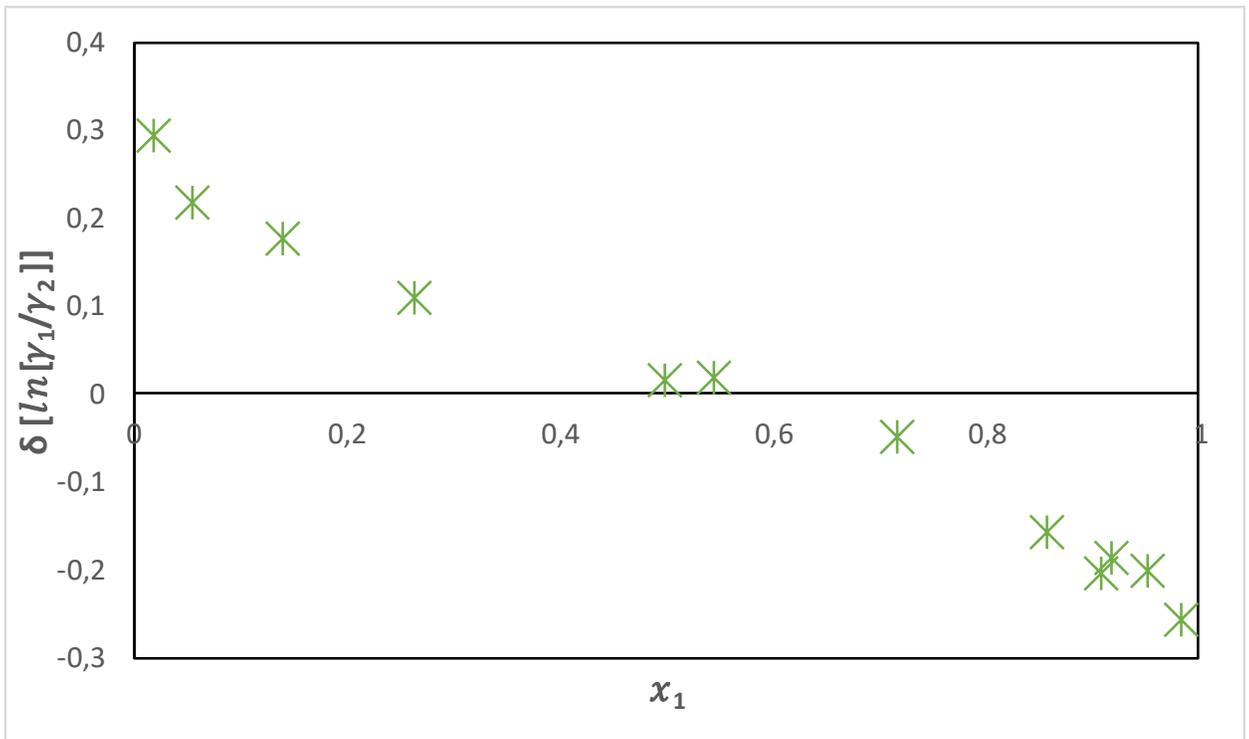


Tabla No. 18 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Etanol(2)

Modelo	$RMSD\delta \left[\ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \right]_i$
THF(1) + Etanol(2)	
Margules	0,0269
Van laar	0,0313
Wilson	0,0322
NRTL	0,0702
UNIQUAC	0,0274
UNIFAC	0,1799

Los mejores modelos con un índice de calidad alto son los de (Margules, Van laar, Wilson y UNIQUAC), el modelo con un índice de calidad medio (NRTL), el modelo UNIFAC tiene un índice de calidad pobre. Por lo que los datos no correlacionan de forma satisfactoria

Figura No. 45 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Margules

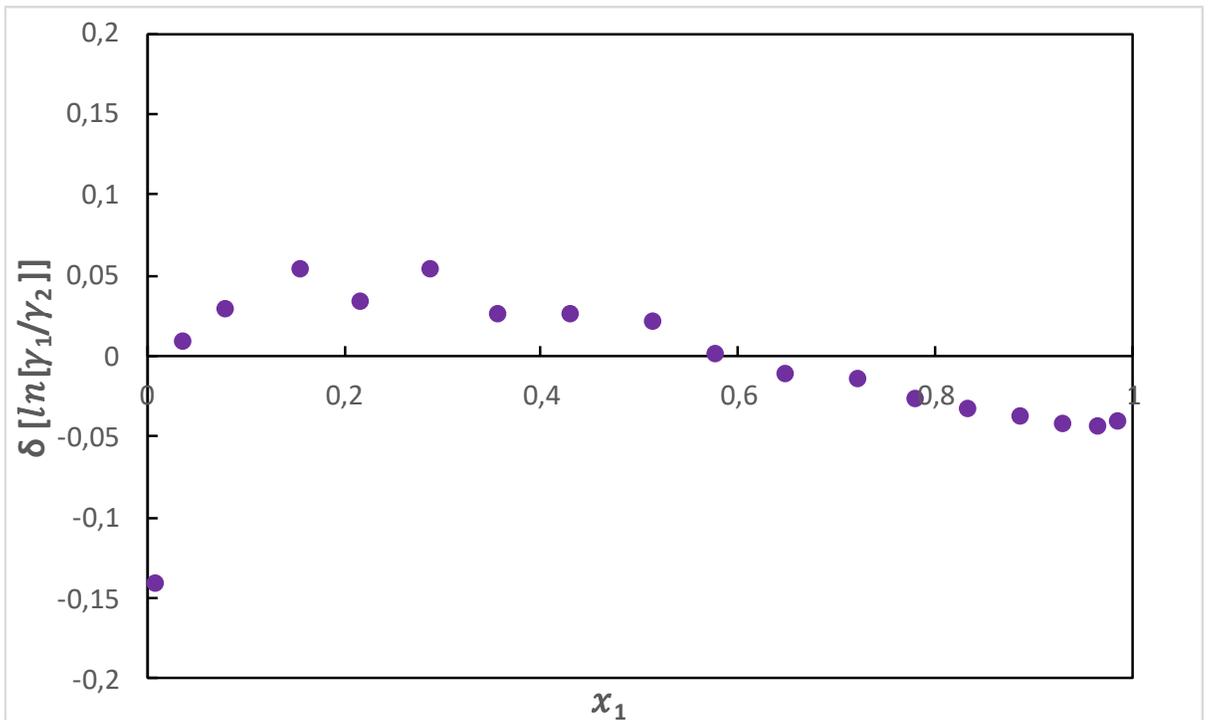


Figura No. 46 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Van laar

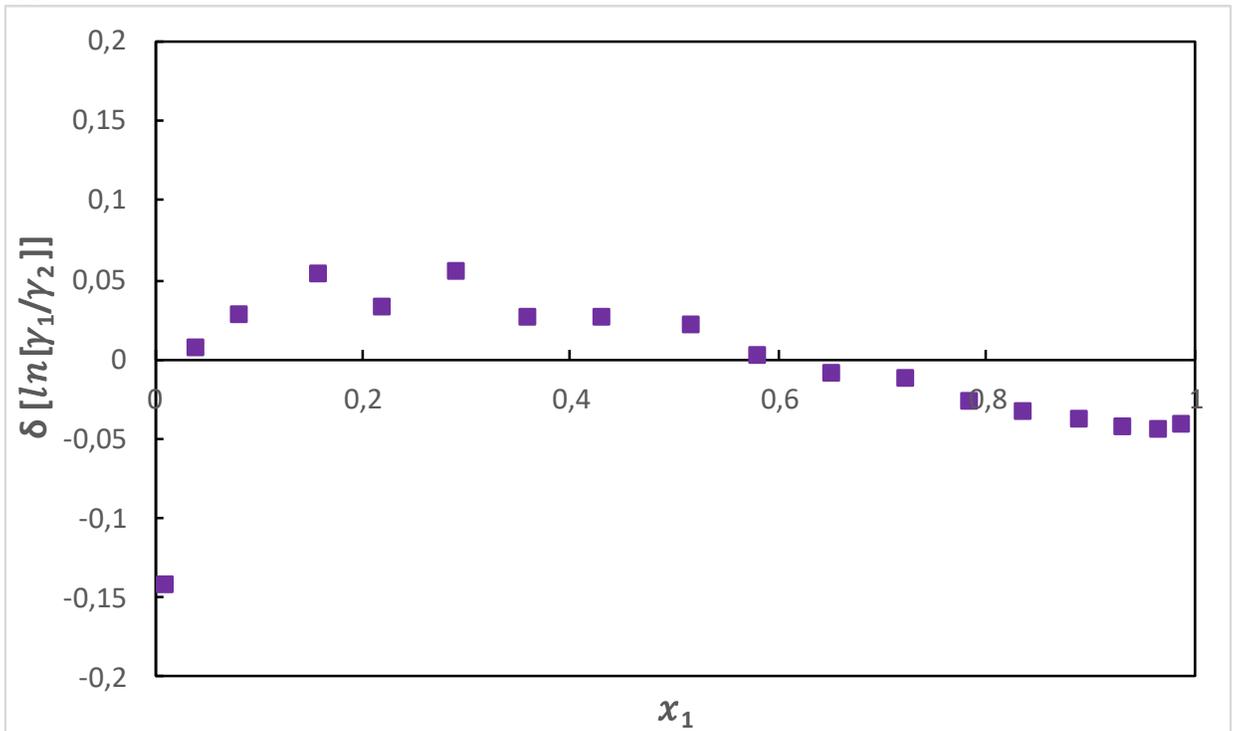


Figura No. 47 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo Wilson

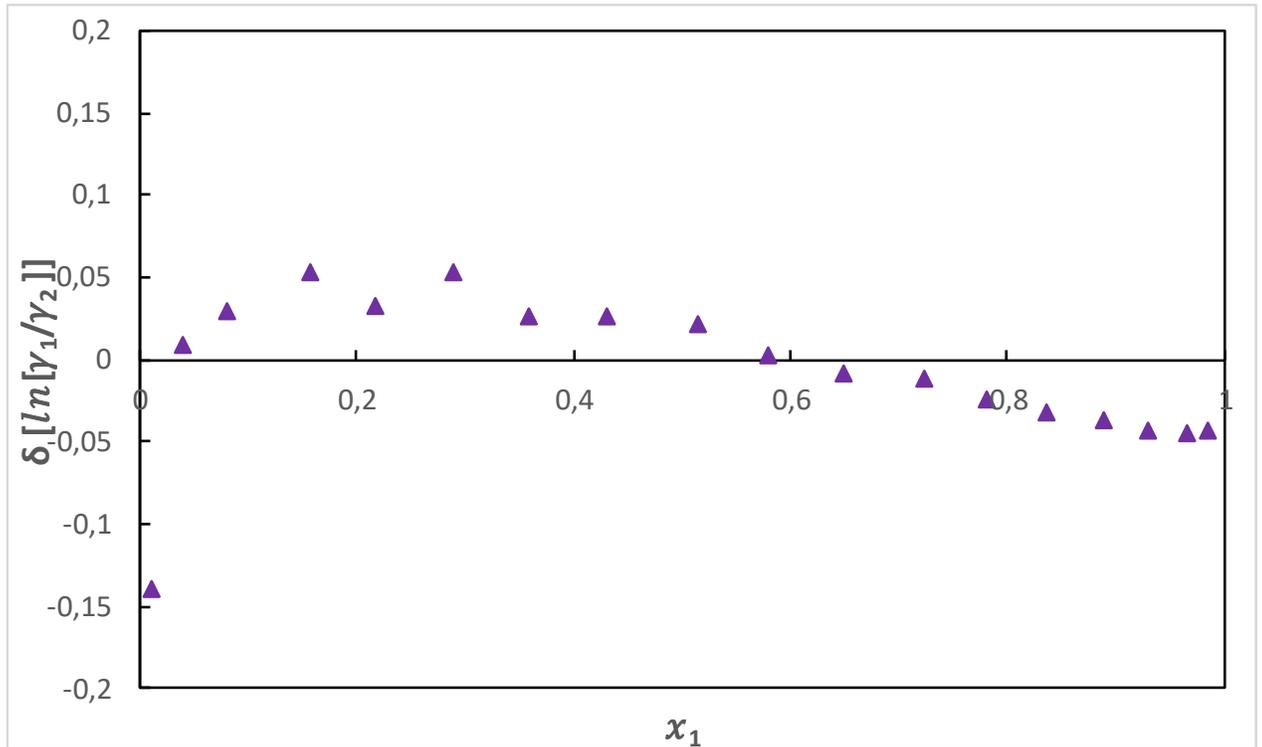


Figura No. 48 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo NRTL

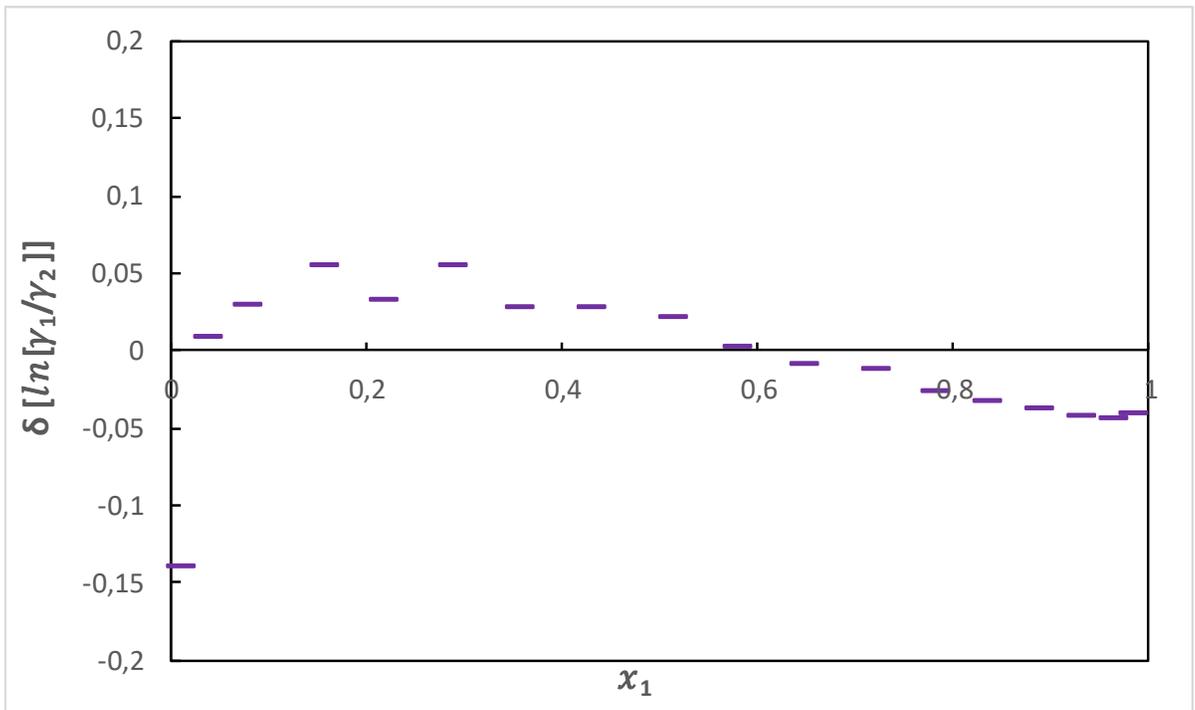


Figura No. 49 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo UNIQUAC

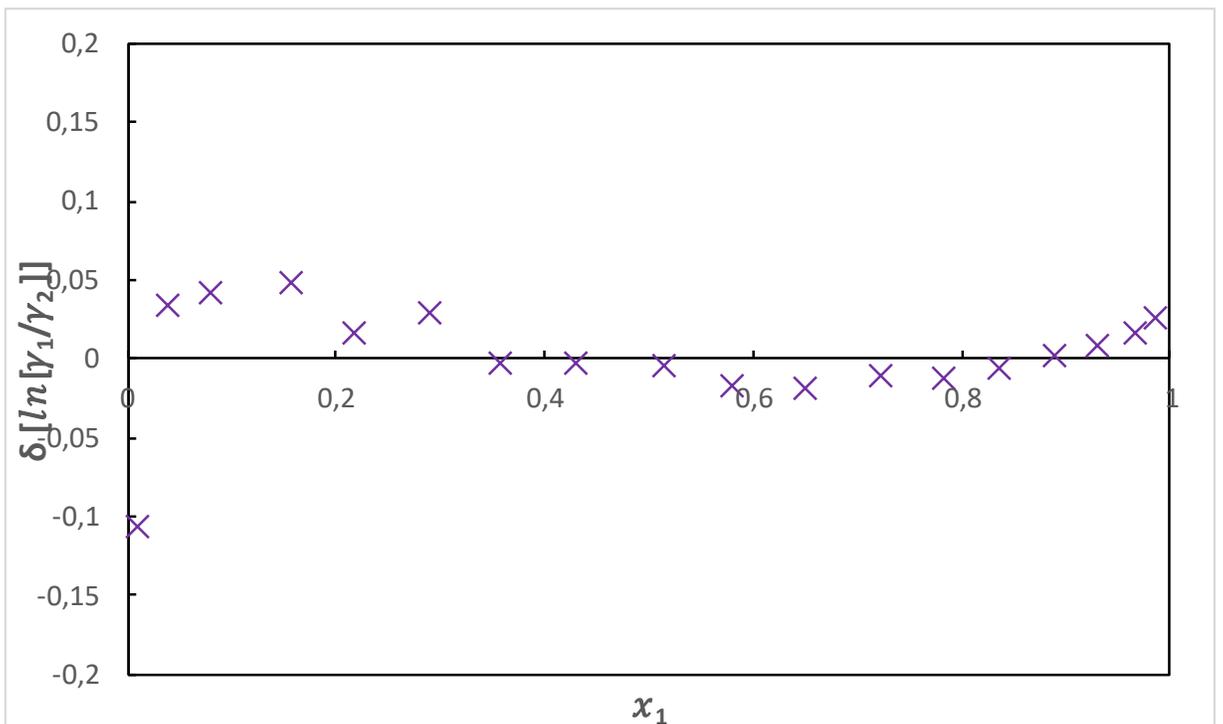


Figura No. 50 Representación gráfica del test de área de consistencia $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 de la parte residual en el logaritmo natural de las relaciones de los coeficientes de actividad para el THF(1) +Ciclohexano (2) utilizando el modelo UNIFAC

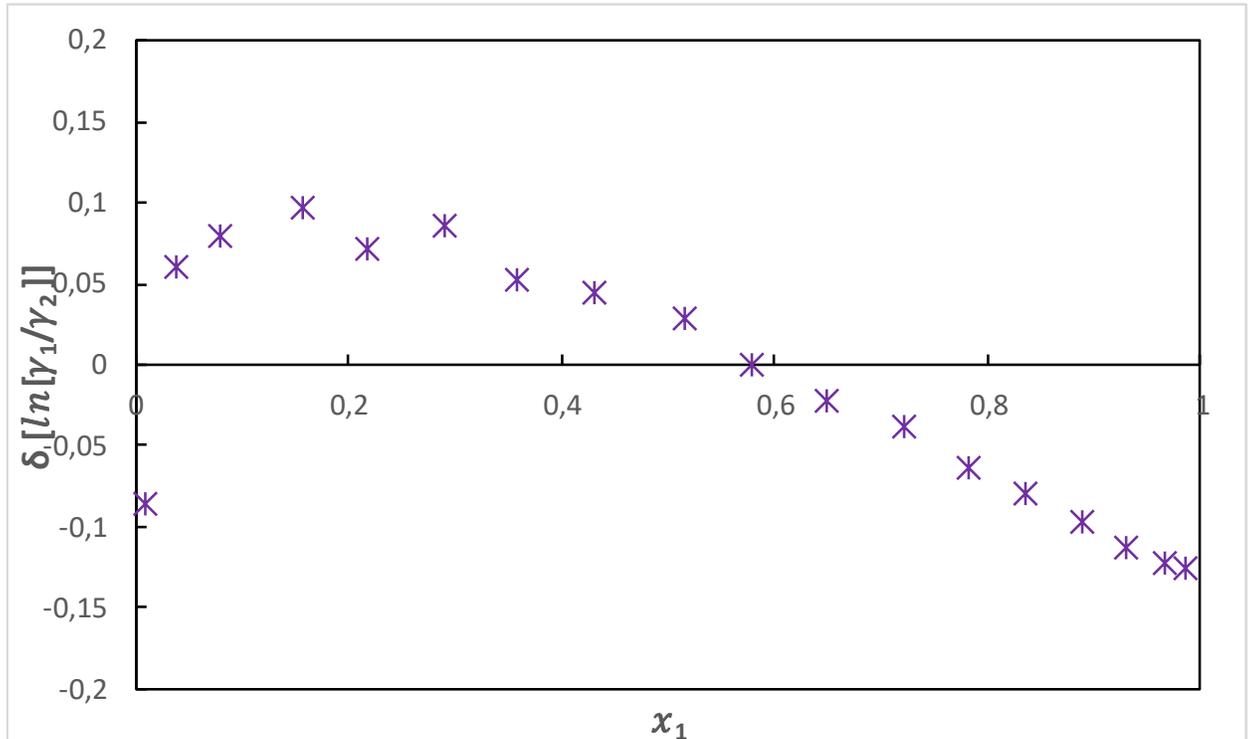


Tabla No. 19 Resultados del Test de Van Ness para el sistema THF(1) + Ciclohexano(2)

Modelo	$RMSD\delta \left[\ln \left[\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \right]_i$
THF(1)+Ciclohexano(2)	
Margules	0,1099
Van laar	0,1097
Wilson	0,1089
NRTL	0,1096
UNIQUAC	0,1204
UNIFAC	0,1103

Para los seis modelos se obtienen valores similares de baja calidad (índice de 5), los modelos correlacionan de forma pobre, por lo que existe un error en los datos de entrada como la presión o temperatura, ya que sus datos experimentales pasarán test de Herington

En general el modelo con el peor ajuste fue el modelo de UNIFAC, debido a que este no necesitó de algoritmo de minimización matemática debido a que es un modelo semiempírico, el cual necesita de datos de entrada básicos como: presión, temperatura, y composición del líquido. El mejor índice de calidad fue el de índice 2 ya que el índice 1 conlleva a que se lleguen a valores demasiados cercanos, lo cual debido a diferencias de tamaño molecular y otras propiedades físicoquímicas (Polaridad, punto de fusión, presión...) es complicado en un entorno de trabajo real. En el caso del modelo UNIQUAC es una versión que mejora algunos inconvenientes que presenta UNIFAC, ya que tiene menos parámetros ajustables permitiendo que el algoritmo matemático pueda encontrar una solución que correlacione de mejor forma con los datos experimentales, es indispensable para ambos modelos tener en cuenta su sensibilidad con la presión y temperatura debido a que muchas mezclas exhiben puntos estacionarios (Azeotrópos) dificultando su consistencia lo que lleva a plantear un rediseño en experimentación de datos del ELV

8. CONCLUSIONES

- Se analizó sistemas de equilibrio-líquido vapor de bases de datos internacionales al sistema THF con solventes Orgánicos de alto impacto industrial y Ambiental que no haya sido evaluado posteriormente con la modelación matemática de este trabajo. Se lograron nuevos equilibrios de 4 mezclas binarias correlacionándolas con modelos de alta predicción termodinámicas permitiendo una innovación completa acerca de la Termodinámica de soluciones.
- Mediante programación matemática realizada en Matlab® fue posible simplificar términos matemáticos complejos como el método de mínimos cuadrados y el cálculo de los polinomios de Legendre, además de este programa fue útil herramienta del software de Excel® Solver usado para la determinación de los parámetros energéticos de los 5 modelos (Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC)
- Se compararon diferentes métodos de consistencias termodinámicas, los cuales permitían discriminar las mezclas binarias de acuerdo a condiciones especiales como: Herington con la consistencia de los datos experimentales, Kojima con las especies en fase infinita con la idealidad y Van Ness comparando datos experimentales con los correlacionados con modelos
- Los datos calculados a partir de la minimización, consistencia termodinámica y parámetros Binarios, pueden ser útiles en futuros trabajos investigación.
- El sistema THF(1) + Benceno(2) presenta inconvenientes en su datos experimentales con el test de consistencia de Herington, no se presenta azeótropo y pasa en el test de Kojima, sin embargo sus datos correlacionas

presentan un índice de calidad alta por lo que se recomienda recalcular los datos experimentales con el modelo de mejor índice de calidad (NRTL).

- El sistema THF(1) + Ciclohexano(2) no presenta inconvenientes en su datos experimentales con el test de consistencia de Herington, se presenta un azeótropo en la región de x_1 0,9234 a una Presión de 82,97 kPa lo cual junto a la idealidad positiva de la mezcla afectaba a el test de consistencia de Kojima, Su datos correlacionados presentan un índice de calidad bajo, se recomienda cambiar los datos de entrada de Temperatura de Presión y Temperatura
- El sistema THF(1) + Metanol (2) no presenta inconvenientes en su datos experimentales con el test de consistencia de Herington, se presenta azeótropo azeótropo en la región de x_1 0,4918 a una Temperatura de 332,52 K kPa lo cual junto a la idealidad positiva de la mezcla afectaba a el test de consistencia de Kojima, sin embargo sus datos correlacionas presentan un índice de calidad alta siendo el mejor modelo UNIQUAC
- El sistema THF(1) + Etanol (2) no presenta inconvenientes en su datos experimentales con el test de consistencia de Herington, se presenta azeótropo azeótropo en la región de x_1 0,90009 a una Temperatura de 338,48 K kPa lo cual junto a la idealidad positiva de la mezcla afectaba a el test de consistencia de Kojima, sin embargo sus datos correlacionas presentan un índice de calidad alta siendo el mejor modelo Margules

9.RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

- Se recomienda reevaluar datos inconsistentes con datos de publicaciones recientes o disponibles en bases de datos confiables
- Usar como Referencia para los Softwares especializados (Excel y Matlab) algunos de licencia libre como ThermoSolver, para una evidencia experimental de ecuaciones matemáticas útiles que puedan adaptarse a un entorno más familiarizado para futuros trabajos con complejidad matemática
- Continuar con el estudio de la termodinámica del equilibrio adaptando modelos con poca información libre disponible como UNIQUAC en el cual se redujó a dos los parámetros a minimizar, en donde las únicas incógnitas eran los parámetros de interacción de energía

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Tetrahydrofuran “THF/Tetrahydrofuran” | Products | Mitsubishi Chemical Corporation https://www.m-chemical.co.jp/en/products/departments/mcc/c4/product/1201006_7922.html (accessed May 9, 2021).
- (2) Samsonova, T. I.; Mikhailov, G. D.; Bagrov, B. M.; Chegolya, A. S. Polymerization of Tetrahydrofuran in the Presence of Acetic Anhydride and Perchloric Acid. *Fibre Chem.* 1984, 15 (5), 349–353. <https://doi.org/10.1007/BF00548131>.
- (3) Tetrahydrofuran - High Purity Solvents | Sigma-Aldrich <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/tetrahydrofuran-center.html> (accessed May 9, 2021).
- (4) Parveen, S.; Singh, S.; Shukla, D.; Singh, K. P.; Gupta, M.; Shukla, J. P. Molecular Interaction Study of Binary Mixtures of THF with Methanol and O-Cresol - An Optical and Ultrasonic Study. *Acta Phys. Pol. A* 2009, 116 (6), 1011–1017. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.116.1011>.
- (5) Nain, A. K. Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with Some Aromatic Hydrocarbons at Temperatures from 278.15 to 318.15 K. *J. Solution Chem.* 2006, 35 (10), 1417–1439. <https://doi.org/10.1007/s10953-006-9071-8>.
- (6) Tilstam, U. Sulfolane.. A Versatile Dipolar Aprotic Solvent. Tilstam, U. *Org. Process Res. Dev.* 2012..Pdf. *Org. Process Res. Dev.* 2012, No. 16, 1273–1278.
- (7) Zhang, Z.; Yang, L.; Xing, Y.; Li, W. Vapor-Liquid Equilibrium for Ternary and Binary Mixtures of 2-Isopropoxypropane, 2-Propanol, and N, N-Dimethylacetamide at 101.3 KPa. *J. Chem. Eng. Data* 2013, 58 (2), 357–363. <https://doi.org/10.1021/je300994y>.
- (8) Isikgor, F. H.; Becer, C. R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 2015, 6 (25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>.
- (9) No, C. a S. Toxicological Review Of. *Rev. Lit. Arts Am.* 2010, 39 (110), 759–786. <https://doi.org/http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0070tr.pdf>.
- (10) Fowles, J.; Boatman, R.; Bootman, J.; Lewis, C.; Morgott, D.; Rushton, E.; Van Rooij, J.; Banton, M. A Review of the Toxicological and Environmental Hazards and Risks of Tetrahydrofuran. *Crit. Rev. Toxicol.* 2013, 43 (10), 811–828. <https://doi.org/10.3109/10408444.2013.836155>.
- (11) Wood, L. Global Tetrahydrofuran (THF) Market Report 2020-2025: Growing Demand for Polytetramethylene Ether Glycol (PTMEG) <https://www.prnewswire.com/news-releases/global-tetrahydrofuran-thf-market-report-2020-2025-growing-demand-for-polytetramethylene-ether-glycol-ptmeg-301188696.html> (accessed May 12, 2021).
- (12) Tetrahydrofuran (THF) - Market Study by Global Industry Analysts, Inc. <https://www.strategyr.com/market-report-tetrahydrofuran-thf-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp> (accessed May 19, 2021).

- (13) Global Tetrahydrofuran (THF) Market i <https://teachin.id/blogs/3589/Global-Tetrahydrofuran-THF-Market-i> (accessed May 19, 2021).
- (14) Global Tetrahydrofuran Market Size, Share | Industry Report 2027 <https://marketresearch.biz/report/tetrahydrofuran-market/> (accessed May 19, 2021).
- (15) Gómez, A. Simulación Del Proceso de Deshidratación Del Tetrahidrofurano Por Medio De Destilación Extractiva Utilizando Aspen Plus. 2007, 107.
- (16) Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; CHEMICAL ENGINEERING SERIES; McGraw-Hill Education, 2005.
- (17) Franco, J. P. Determinación Experimental Del Equilibrio Entre Fases de Sistemas Azeotrópicos Relacionados Con Biocombustibles. Selección de Entrainers de Bajo Impacto Ambiental. 2016.
- (18) Tosun, I. Vapor-Liquid Equilibrium. In The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria; Elsevier, 2013; pp 351–446. <https://doi.org/10.1016/b978-0-44-459497-6.00009-8>.
- (19) Nguyen, T. K. Chemical Engineering Thermodynamics II (CHE 303 Course Notes) Chemical and Materials Engineering Cal Poly Pomona. 2009, No. Winter.
- (20) Roizard, D.; Lorraine, C.-U. De. Encyclopedia of Membranes. Encycl. Membr. 2020, No. 2, 4–6. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4>.
- (21) Su, W.; Zhao, L.; Deng, S. Recent Advances in Modeling the Vapor-Liquid Equilibrium of Mixed Working Fluids. Fluid Phase Equilib. 2017, 432, 28–44. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.016>.
- (22) Koretsky, M. D. Engineering and Chemical Thermodynamics; Wiley, 2012
- (23) Ball, D. W. Physical Chemistry; Cengage Learning, 2014.
- (24) Eindhoven, T. U.; Version, D. Combinatorial and Dispersion Activity Coefficient Models for Combinatorial and Dispersion Activity Coefficient Models; 2021.
- (25) DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING UNIT – I - Properties of Solutions – SCHA1302.
- (26) Wilson, L.; Wilson, H. Preface to the Memorial Edition for Grant M. Wilson. J. Chem. Eng. Data 2014, 59 (4), 943–945. <https://doi.org/10.1021/je500128s>.
- (27) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Estimation of Parameters for the Nrtl Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1969, 8 (3), 413–419. <https://doi.org/10.1021/i260031a019>.
- (28) Muzenda, E. From UNIQUAC to Modified UNIFAC Dortmund : A Discussion. 3rd Int. Conf. Med. Sci. Chem. Eng. 2013, No. 5, 32–41.
- (29) Behera, M. Vapor Liquid Equilibrium Modeling Using UNIFAC Group Contribution Method and Its Application In Distillation Column Design and Steady State Simulation. Thesis - Bachelor 2010.
- (30) Manufacture Process Of Tetrahydrofuran - EME - News - Henan EME Technology Co.,Ltd <http://www.chinafuran.com/news/manufacture-process-of-tetrahydrofuran-14568925.html> (accessed May 15, 2021).
- (31) Parod, R. J. Tetrahydrofuran. Encycl. Toxicol. Third Ed. 2014, 4, 505–508. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00437-1>.

- (32) Tetrahydrofuran - American Chemical Society
<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/t/tetrahydrofuran.html> (accessed May 15, 2021).
- (33) Chen, S.; Wojcieszak, R.; Dumeignil, F.; Marceau, E.; Royer, S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.* 2018, 118 (22), 11023–11117. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00134>.
- (34) Dedecker, K.; Dumas, E.; Lavédrine, B.; Steunou, N.; Serre, C. 5 - Metal-Organic Frameworks for the Capture of Volatile Organic Compounds and Toxic Chemicals; 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814633-0.00007-7>.
- (35) Albers, P. W.; Lennon, D.; Parker, S. F. *Catalysis*; 2017; Vol. 49. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805324-9.00005-4>.
- (36) Vulimiri, S. V.; Margaret Pratt, M.; Kulkarni, S.; Beedanagari, S.; Mahadevan, B. *Reproductive and Developmental Toxicity of Solvents and Gases*; Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00021-4>.
- (37) Abel, E. L.; DiGiovanni, J. *Environmental Carcinogenesis. Mol. Basis Cancer* 2008, 91–113. <https://doi.org/10.1016/B978-141603703-3.10007-X>.
- (38) Cyclohexane | National Pollutant Inventory
<http://www.npi.gov.au/resource/cyclohexane> (accessed Oct 18, 2021).
- (39) Tang, K.; Bai, P.; Huang, C.; Liu, W. Separation of Tetrahydrofuran-Ethanol Azeotropic Mixture by Extractive Distillation. *Asian J. Chem.* 2013, 25 (5), 2774–2778. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13870>.
- (40) Veritrade | Importaciones y Exportaciones de TETRAHIDROFURANO
<https://www.veritradecorp.com/es/colombia/importaciones-y-exportaciones/tetrahidrofurano/293211> (accessed May 21, 2021).
- (41) D. Properties of Tetrahydrofuran. *Sugar Ser.* 2000, 13 (C), 242. [https://doi.org/10.1016/S0167-7675\(00\)80037-8](https://doi.org/10.1016/S0167-7675(00)80037-8).
- (42) Morgunov, K. G. *Thermodynamic Data Bank: The Principles, Organization, and Structure of Software. Russ. J. Phys. Chem. A* 2010, 84 (5), 728–734. <https://doi.org/10.1134/S0036024410050031>.
- (43) Vapor-Liquid Equilibrium Data of 1,2-Ethanediol + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_1,2-Ethanediol%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (44) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Tetrahydrofuran + Water from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Tetrahydrofuran%3BWater.php (accessed May 19, 2021).
- (45) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Ethanol + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Ethanol%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (46) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Hexane + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Hexane%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).

- (47) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Acetic acid + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Acetic_acid%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (48) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Benzene + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Benzene%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (49) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Cyclohexane + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Cyclohexane%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (50) Vapor-Liquid Equilibrium Data of Cyclohexane + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE_Cyclohexane%3BTetrahydrofuran.php (accessed May 19, 2021).
- (51) Scopus preview - Scopus - Welcome to Scopus <https://www.scopus.com/standard/marketing.uri> (accessed Nov 22, 2021).
- (52) Leal de Pérez, M. C.; Pérez Camacho, E. E.; Morán Guillén, H. A.; Barrera Petit, W. J.; Pérez Ones, O.; García López, A. Modelado Matemático Del Equilibrio Líquido Vapor de Mostos de Agave Cocui. *ACI Av. en Ciencias e Ing.* 2015, 7 (2). <https://doi.org/10.18272/aci.v7i2.266>.
- (53) Sarría, F. A.; Palazón, J. A. Modelos y Modelización. *Model. Sist. Ambient.* 2008, 43–52.
- (54) Non-Ideal Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) Modeled by the Margules Equation - Wolfram Demonstrations Project <https://demonstrations.wolfram.com/NonIdealVaporLiquidEquilibriumVLEModeledByTheMargulesEquatio/> (accessed May 21, 2021).
- (55) Kovalenko, N. A. The Generalized Local Composition Model: Its Features and Limitations. *Russ. J. Phys. Chem. A* 2019, 93 (10), 1918–1922. <https://doi.org/10.1134/S0036024419100145>.
- (56). Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127–130.
- (57). Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968, 14, 135–144.
- (58). Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* 1975, 21, 116–128. [CrossRef]
- (59). Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGrawHill: New York, NY, USA, 2001.
- (60). Elvis Judith Hernández Ramos Tesis Doctoral. 2010.
- (61). J.A.Nelder and R. Mead, "A simplex method for function minization", *Computer Journal* 7 (1965): 308-313
- (62). Hiaki, T.; Taniguchi, A.; Tsuji, T.; Hongo, M. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Octane with 1-Butanol, 2-Butanol, or 2-Methyl-2-Propanol. *Fluid Phase Equilib.* 1998, 144 (1–2), 145–155. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(97\)00253-7](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(97)00253-7).
- (63) Jackson, P.; Wilsak, R. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: Data evaluation and model testing. *Fluid Phase Equilibria* 1995, 103, 155–197.

- (64). Herington, E.F. Test for the Consistency of Experimental Isobaric Vapor-liquid Equilibrium Data. *J. Znst. Pet.* 1961, 37, 457–470.
- (65). Available online:
<https://trc.nist.gov/TDE/Help/TDE103b/ExptAndPredictedData-Binary.htm>
 (accessed on 16 September 2021).
- (66). Jelić, J. M.; Tasić, A. Ž.; Djordjević, B. D.; Šerbanović, S. P. Use of the SSF Equations in the Kojima-Moon-Ochi Thermodynamic Consistency Test of Isothermal Vapour-Liquid Equilibrium Data. *J. Serbian Chem. Soc.* 2000, 65 (12), 877–889.
<https://doi.org/10.2298/jsc0012877j>.
- (67). least squares method | Definition & Explanation | Britannica
<https://www.britannica.com/topic/least-squares-approximation> (accessed Nov 27, 2021).
- (68). (Book) Testing of vapor-liquid equilibrium data for thermodynamic consistency by Richard Patrick Frutiger Download PDF EPUB FB2
<https://sedelekugih.trc-music.com/testing-of-vapor-liquid-equilibrium-data-for-thermodynamic-consistency-book-17176pf.php> (accessed Nov 22, 2021).
- (69). Dahm, K.; Visco, D. *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*; 2014.
- (70). Vapor-Liquid Equilibrium Data of Benzene + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank. Available online: <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Benzene%3BTetrahydrofuran.php>
- (71). Binary Vapor-Liquid Equil. Data. Available online:
<https://www.chemic.org/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=3848>
- (72). Li, Q.; Liu, P.; Cao, L.; Wen, F.; Zhang, S.; Wang, B. Vapor-Liquid Equilibrium for Tetrahydrofuran+methanol+tetrafluoroborateBased Ionic Liquids at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria* 2013, 360, 439–444.
- (73). Binary Vapor-Liquid Equil. Available online:
<https://www.chemic.org/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=2376>
- (74) ACD/ChemSketch, version 2021.1.3, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2021.
- (75) Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Tetrahydrofuran)
<http://ddbonline.ddbst.com/antoinecalculation/antoinecalculationcgi.exe> (accessed Nov 27, 2021).
- (76) Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Benzene)
<http://ddbonline.ddbst.com/antoinecalculation/antoinecalculationcgi.exe> (accessed Nov 27, 2021).
- (77) Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Methanol)
<http://ddbonline.ddbst.com/antoinecalculation/antoinecalculationcgi.exe> (accessed Nov 27, 2021).
- (78) Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Benzene)
<http://ddbonline.ddbst.com/antoinecalculation/antoinecalculationcgi.exe> (accessed Nov 27, 2021).

(79) Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Ethanol) <http://ddbonline.ddbst.com/antoin calculation/antoin calculationcgi.exe> (accessed Nov 27, 2021).

(80) Fernández, L. S. R.; Amado-González, E.; Hurtado, E. G. Y. Study of Thermodynamic Modeling of Isothermal and Isobaric Binary Mixtures in Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of Tetrahydrofuran with Benzene (303.15 K) Cyclohexane (333.15 K), Methanol (103 KPa), and Ethanol (100 KPa). *Thermo* 2021, 1 (3), 286–296. <https://doi.org/10.3390/thermo1030019>.

11.ANEXOS

Anexo No.1 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Ciclohexano (2)

x =

0.0085

0.0373

0.0786

0.1554

0.2162

0.2880

0.3566

0.4288
0.5139
0.5780
0.6483
0.7214
0.7809
0.8342
0.8871
0.9300
0.9644
0.9851
0.9982

y =

0.3797
0.6289
0.6230
0.5057
0.5399
0.5298
0.5209
0.5182
0.5051
0.5004
0.4960
0.4939
0.4890
0.4945
0.4943
0.4971
0.4839
0.4770
0.1403

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-7.3545 14.2900 -8.9084 1.8314 0.4625

Anexo No.2 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Benceno(2)

x =

```
0.0500
0.1250
0.2280
0.3270
0.4230
0.4950
0.5300
0.5500
0.6200
0.6550
0.7500
0.8880
0.9500
```

```
y =
```

```
-0.1922
-0.2007
-0.2239
-0.2365
-0.2591
-0.2641
-0.2795
-0.2772
-0.2641
-0.2593
-0.2419
-0.2230
-0.1766
```

```
>> polyfit(x,y,4)
```

```
ans =
```

```
-0.5645  1.5297 -0.9407  0.0033 -0.1899
```

Anexo No.3 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + Metanol(2)

```
x =
```

0.0990
0.1370
0.1950
0.2440
0.3090
0.3930
0.4660
0.5180
0.6170
0.6750
0.7110
0.7820
0.8300
0.8980
0.9170

y =

0.8070
0.8045
0.8599
0.8351
0.8139
0.8470
0.8567
0.8571
0.8445
0.8602
0.8221
0.8979
0.8905
0.6675
0.7373

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-7.8473 14.3572 -8.9476 2.2433 0.6488

Anexo No.4 Determinación de los parámetros A,B,C,D,E por el método de mínimos cuadrados de la mezcla de THF(1) + etanol(2)

x =

0.0172
0.0536
0.1390
0.2630
0.4970
0.5430
0.7150
0.8570
0.9080
0.9180
0.9499
0.9815

y =

0.5867
0.5381
0.5297
0.5436
0.5732
0.5980
0.6330
0.6438
0.7123
0.6317
0.6481
0.6249

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-0.4099 -0.1869 1.0955 -0.4475 0.5779

Anexo No. 5 Determinación de los parámetros a,b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Ciclohexano (2)

x =

0.0085
0.0373
0.0786

0.1554
0.2162
0.2880
0.3566
0.4288
0.5139
0.5780
0.6483
0.7214
0.7809
0.8342
0.8871
0.9300
0.9644
0.9851
0.9982

y =

0.6618
0.4828
0.4192
0.3148
0.2724
0.1752
0.1305
0.0538
-0.0323
-0.0823
-0.1471
-0.2239
-0.2759
-0.3290
-0.3833
-0.4262
-0.4642
-0.4903
-0.9821

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-3.6236 4.7667 -0.9140 -1.5268 0.5922

```

ya = str2sym('(-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x) +(0.5922)')

yb = str2sym('(3)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(2*x))')
yc = str2sym('(5)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(6*x)+(6*x^2))')
yd = str2sym('(7)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(12*x)+(30*x^2)-(20*x^3))')
ye = str2sym('(9)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(20*x)+(90*x^2)-(140*x^3)+(70*x^4))')
yya=int(ya)
yyb=int(yb)
yyc=int(yc)
yyd=int(yd)
yye=int(ye)
a=subs(yya,1)-subs(yya,0)
b=subs(yyb,1)-subs(yyb,0)
c=subs(yyc,1)-subs(yyc,0)
d=subs(yyd,1)-subs(yyd,0)
e=subs(yye,1)-subs(yye,0)

```

```

>> ya = str2sym('(-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x) +(0.5922)')

yb = str2sym('(3)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(2*x))')
yc = str2sym('(5)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(6*x)+(6*x^2))')
yd = str2sym('(7)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(12*x)+(30*x^2)-(20*x^3))')
ye = str2sym('(9)*((-3.6236*x^4) + (4.7667*x^3) - (0.914*x^2) - (1.5268*x)
+(0.5922))*((1)-(20*x)+(90*x^2)-(140*x^3)+(70*x^4))')
yya=int(ya)
yyb=int(yb)
yyc=int(yc)
yyd=int(yd)
yye=int(ye)
a=subs(yya,1)-subs(yya,0)
b=subs(yyb,1)-subs(yyb,0)
c=subs(yyc,1)-subs(yyc,0)
d=subs(yyd,1)-subs(yyd,0)
e=subs(yye,1)-subs(yye,0)

```

ya =

$$- 3.6236*x^4 + 4.7667*x^3 - 0.914*x^2 - 1.5268*x + 0.5922$$

0.4950
0.5300
0.5500
0.6200
0.6550
0.7500
0.8880
0.9500

y =

-0.1955
-0.1977
-0.1355
-0.1108
-0.0593
-0.0379
0.0077
0.0081
0.0447
0.0565
0.0983
0.0902
0.1568

>> polyfit(x,y,4)

ans =

1.3303 -3.2422 2.5338 -0.2760 -0.1883

>> ya = str2sym('(1.3303*x^4) - (3.2422*x^3) + (2.5338*x^2) - (0.2760 *x) +(-0.1883)')

yb = str2sym('(3)*((1.3303*x^4) - (3.2422*x^3) + (2.5338*x^2) - (0.2760 *x) +(-0.1883))*((1)-(2*x))')

yc = str2sym('(5)*((1.3303*x^4) - (3.2422*x^3) + (2.5338*x^2) - (0.2760 *x) +(-0.1883))*((1)-(6*x)+(6*x^2))')

yd = str2sym('(7)*((1.3303*x^4) - (3.2422*x^3) + (2.5338*x^2) - (0.2760 *x) +(-0.1883))*((1)-(12*x)+(30*x^2)-(20*x^3))')

ye = str2sym('(9)*((1.3303*x^4) - (3.2422*x^3) + (2.5338*x^2) - (0.2760 *x) +(-0.1883))*((1)-(20*x)+(90*x^2)-(140*x^3)+(70*x^4))')

yya=int(ya)

yyb=int(yb)

```

yyc=int(yc)
yyd=int(yd)
yye=int(ye)
a=subs(yya,1)-subs(yya,0)
b=subs(yyb,1)-subs(yyb,0)
c=subs(yyc,1)-subs(yyc,0)
d=subs(yyd,1)-subs(yyd,0)
e=subs(yye,1)-subs(yye,0)

```

ya =

$$1.3303*x^4 - 3.2422*x^3 + 2.5338*x^2 - 0.276*x - 0.1883$$

yb =

$$(2*x - 1)*(- 3.9909*x^4 + 9.7266*x^3 - 7.6014*x^2 + 0.828*x + 0.5649)$$

yc =

$$-(6*x^2 - 6*x + 1)*(- 6.6515*x^4 + 16.211*x^3 - 12.669*x^2 + 1.38*x + 0.9415)$$

yd =

$$(20*x^3 - 30*x^2 + 12*x - 1)*(- 9.3121*x^4 + 22.6954*x^3 - 17.7366*x^2 + 1.932*x + 1.3181)$$

ye =

$$-(- 11.9727*x^4 + 29.1798*x^3 - 22.8042*x^2 + 2.484*x + 1.6947)*(70*x^4 - 140*x^3 + 90*x^2 - 20*x + 1)$$

yya =

$$0.26606*x^5 - 0.81055*x^4 + 0.8446*x^3 - 0.138*x^2 - 0.1883*x$$

yyb =

$$- 1.3303*x^6 + 4.68882*x^5 - 6.23235*x^4 + 3.0858*x^3 + 0.1509*x^2 - 0.5649*x$$

yyc =

$$5.7012857142857142857142857142857*x^7 - 22.8625*x^6 + 35.9863*x^5 - 25.12625*x^4 + 5.1*x^3 + 2.1345*x^2 - 0.9415*x$$

yjd =

$$- 23.28025*x^8 + 104.753*x^7 - 191.2232*x^6 + 170.47898*x^5 - 66.78315*x^4 + 0.4592*x^3 + 6.9426*x^2 - 1.3181*x$$

yje =

$$93.121*x^9 - 464.8455*x^8 + 965.57271428571428571428571428571*x^7 - 1038.684*x^6 + 575.41554*x^5 - 117.89145*x^4 - 26.6796*x^3 + 15.705*x^2 - 1.6947*x$$

a =

$$-0.02619$$

b =

$$-0.20203$$

c =

$$-0.0081642857142857142857142857142857$$

d =

$$0.02908$$

e =

$$0.019004285714285714285714285714286$$

Anexo No. 7 Determinación de los parámetros a,b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Metanol (2)

x =

0.0990
0.1370
0.1950
0.2440
0.3090
0.3930
0.4660
0.5180
0.6170
0.6750
0.7110
0.7820
0.8300
0.8980
0.9170

y =

0.6319
0.6238
0.5129
0.4488
0.3345
0.1768
0.0745
-0.0337
-0.1867
-0.2699
-0.3992
-0.4635
-0.6447
-0.7418
-0.7515

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-1.0280 2.1933 -1.9187 -0.9667 0.7627

```
>> ya = str2sym('(-1.0280*x^4) + (2.1933*x^3) + (-1.9187*x^2) + (-0.9667 *x) + (0.7627)')
```

```
yb = str2sym('(3)*((-1.0280*x^4) + (2.1933*x^3) + (-1.9187*x^2) + (-0.9667 *x) + (0.7627))*((1)-(2*x))')
```

```
yc = str2sym('(5)*((-1.0280*x^4) + (2.1933*x^3) + (-1.9187*x^2) + (-0.9667 *x) + (0.7627))*((1)-(6*x)+(6*x^2))')
```

```
yd = str2sym('(7)*((-1.0280*x^4) + (2.1933*x^3) + (-1.9187*x^2) + (-0.9667 *x) + (0.7627))*((1)-(12*x)+(30*x^2)-(20*x^3))')
```

```
ye = str2sym('(9)*((-1.0280*x^4) + (2.1933*x^3) + (-1.9187*x^2) + (-0.9667 *x) + (0.7627))*((1)-(20*x)+(90*x^2)-(140*x^3)+(70*x^4))')
```

```
yya=int(ya)
```

```
yyb=int(yb)
```

```
yyc=int(yc)
```

```
yyd=int(yd)
```

```
yye=int(ye)
```

```
a=subs(yya,1)-subs(yya,0)
```

```
b=subs(yyb,1)-subs(yyb,0)
```

```
c=subs(yyc,1)-subs(yyc,0)
```

```
d=subs(yyd,1)-subs(yyd,0)
```

```
e=subs(yye,1)-subs(yye,0)
```

```
ya =
```

```
- 1.028*x^4 + 2.1933*x^3 - 1.9187*x^2 - 0.9667*x + 0.7627
```

```
yb =
```

```
(2*x - 1)*(3.084*x^4 - 6.5799*x^3 + 5.7561*x^2 + 2.9001*x - 2.2881)
```

```
yc =
```

```
-(6*x^2 - 6*x + 1)*(5.14*x^4 - 10.9665*x^3 + 9.5935*x^2 + 4.8335*x - 3.8135)
```

```
yd =
```

```
(20*x^3 - 30*x^2 + 12*x - 1)*(7.196*x^4 - 15.3531*x^3 + 13.4309*x^2 + 6.7669*x - 5.3389)
```


0.866915

c =

-0.065172619047619047619047619047619

d =

-0.006865

e =

-0.014685714285714285714285714285714

Anexo No. 8 Determinación de los parámetros a,b,c,d,e por el método de mínimos cuadrados y los polinomios de Legendre de la mezcla de THF(1) + Etanol (2)

x =

0.0172

0.0536

0.1390

0.2630

0.4970

0.5430

0.7150

0.8570

0.9080

0.9180

0.9499

0.9815

y =

0.3902

0.4251

0.3688

0.2822

0.0430

-0.0337

-0.2679

-0.4503

-0.5193
-0.5589
-0.6233
-0.6454

>> polyfit(x,y,4)

ans =

-1.1347 2.9194 -3.0651 0.1933 0.4012

>> ya = str2sym('(-1.1347*x^4) + (2.9194*x^3) + (-3.0651*x^2) + (0.1933 *x) +(0.4012)')

yb = str2sym('(3)*((-1.1347*x^4) + (2.9194*x^3) + (-3.0651*x^2) + (0.1933 *x) +(0.4012))*((1)-(2*x))')

yc = str2sym('(5)*((-1.1347*x^4) + (2.9194*x^3) + (-3.0651*x^2) + (0.1933 *x) +(0.4012))*((1)-(6*x)+(6*x^2))')

yd = str2sym('(7)*((-1.1347*x^4) + (2.9194*x^3) + (-3.0651*x^2) + (0.1933 *x) +(0.4012))*((1)-(12*x)+(30*x^2)-(20*x^3))')

ye = str2sym('(9)*((-1.1347*x^4) + (2.9194*x^3) + (-3.0651*x^2) + (0.1933 *x) +(0.4012))*((1)-(20*x)+(90*x^2)-(140*x^3)+(70*x^4))')

yya=int(ya)

yyb=int(yb)

yyc=int(yc)

yyd=int(yd)

yye=int(ye)

a=subs(yya,1)-subs(yya,0)

b=subs(yyb,1)-subs(yyb,0)

c=subs(yyc,1)-subs(yyc,0)

d=subs(yyd,1)-subs(yyd,0)

e=subs(yye,1)-subs(yye,0)

ya =

- 1.1347*x^4 + 2.9194*x^3 - 3.0651*x^2 + 0.1933*x + 0.4012

yb =

-(2*x - 1)*(- 3.4041*x^4 + 8.7582*x^3 - 9.1953*x^2 + 0.5799*x + 1.2036)

yc =

$$(6*x^2 - 6*x + 1)*(- 5.6735*x^4 + 14.597*x^3 - 15.3255*x^2 + 0.9665*x + 2.006)$$

$$yd =$$

$$-(20*x^3 - 30*x^2 + 12*x - 1)*(- 7.9429*x^4 + 20.4358*x^3 - 21.4557*x^2 + 1.3531*x + 2.8084)$$

$$ye =$$

$$(70*x^4 - 140*x^3 + 90*x^2 - 20*x + 1)*(- 10.2123*x^4 + 26.2746*x^3 - 27.5859*x^2 + 1.7397*x + 3.6108)$$

$$yya =$$

$$- 0.22694*x^5 + 0.72985*x^4 - 1.0217*x^3 + 0.09665*x^2 + 0.4012*x$$

$$yyb =$$

$$1.1347*x^6 - 4.1841*x^5 + 6.7872*x^4 - 3.4517*x^3 - 0.91365*x^2 + 1.2036*x$$

$$yyc =$$

$$- 4.863*x^7 + 20.2705*x^6 - 37.0417*x^5 + 28.08725*x^4 - 3.0295*x^3 - 5.53475*x^2 + 2.006*x$$

$$yyd =$$

$$19.85725*x^8 - 92.429*x^7 + 189.5838*x^6 - 184.7811*x^5 + 65.5823*x^4 + 15.5197*x^3 - 16.17385*x^2 + 2.8084*x$$

$$yye =$$

$$- 79.429*x^9 + 408.618*x^8 - 932.652*x^7 + 1092.1275*x^6 - 601.84746*x^5 + 57.2634*x^4 + 87.5307*x^3 - 35.23815*x^2 + 3.6108*x$$

$$a =$$

-0.02094

b =

0.57605

c =

-0.1052

d =

-0.0325

e =

-0.01621

Anexo No. 9 Artículo científico producto del trabajo de investigación

[Home](#) > [Hydrocarbon](#) > [Organic Chemicals](#) > [Chemistry](#) > [Organic Chemistry](#) > [Cyclohexane](#)

Article

PDF Available

Study of Thermodynamic Modeling of Isothermal and Isobaric Binary Mixtures in Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of Tetrahydrofuran with Benzene (303.15 K) Cyclohexane (333.15 K), Methanol (103 kPa), and Ethanol (100 kPa)

October 2021

DOI: [10.3390/thermo1030019](https://doi.org/10.3390/thermo1030019)

Authors:



Leonardo Steyman Reyes Fernández



[Download full-text PDF](#)

[Read full-text](#)

Anexo No. 10 . Participación en el encuentro Internacional de LatinxChem 2021



Anexo No. 11 . Resultados del trabajo de grado en el encuentro Regional Redcolsi 2021

Evaluación de los coeficientes de actividad en mezclas binarias de THF/solvente orgánico en el equilibrio líquido-vapor (ELV) a partir de minería de datos mediante modelos empíricos, distribución local y contribución de grupos.	[890501510 - UNIVERSIDAD DE PAMPLONA]	ENERGIA, TRANSFORMACIÓN QUÍMICA Y MEDIO AMBIENTE 1	95
---	---	--	----

Anexo No. 12 . Constantes de Antoine de: THF⁷⁵, Benceno⁷⁶, Metanol⁷⁷ y Etanol⁷⁸ en unidades de Presión mmHg y Temperatura de °C

Anexo No. 13 . Fuentes Bibliográficas

A	B	C
6,99515	1202,29	226,254
7,2009	1415,8	248,028
8,08097	1582,27	239,7
8,20417	1642,89	230,3

Anexo No. 14 . Artículo científico publicado en la Revista Thermo ⁸⁰

Sistemas	Tipo	Referencia
THF(1) + Benceno(2)	Isotérmico	[70]
THF(1) + Ciclohexano(2)	Isortérmico	[71]
THF(1) + Metanol(2)	Isobárico	[72]
THF(1) + Etanol(2)	Isobárico	[73]

Article

Study of Thermodynamic Modeling of Isothermal and Isobaric Binary Mixtures in Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of Tetrahydrofuran with Benzene (303.15 K) Cyclohexane (333.15 K), Methanol (103 kPa), and Ethanol (100 kPa)

Leonardo Steyman Reyes Fernández , Eliseo Amado-González * and Erik Germán Yanza Hurtado

Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Pamplona 543057, Colombia; leonardo.reyes@unipamplona.edu.co (L.S.R.F.); egeyanza@unipamplona.edu.co (E.G.Y.H.)
* Correspondence: eamado@unipamplona.edu.co; Tel.: +57-3-114-621-948



Citation: Fernández, L.S.R.; Amado-González, E.; Hurtado, E.G.Y. Study of Thermodynamic Modeling of Isothermal and Isobaric Binary Mixtures in Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of Tetrahydrofuran with Benzene (303.15 K) Cyclohexane (333.15 K), Methanol (103 kPa), and Ethanol (100 kPa). *Thermo* **2021**, *1*, 286–296. <https://doi.org/10.3390/thermo1030019>

Academic Editors: Mert Atilhan and Santiago Aparicio

Received: 1 September 2021
Accepted: 28 September 2021
Published: 11 October 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Tetrahydrofuran (THF) is an aprotic solvent with multiple applications in diverse areas of chemical, petrochemical, and pharmaceutical industries with an important impact in chemical waste liquid with other solvents. In this work, 51 available VLE data, for isothermal binary mixtures of THF(1) + Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2) at 303.15 and 333.15 K, respectively, and isobaric THF(1) + Methanol(2) at 103 kPa and THF(1) + Ethanol(2) at 100 kPa were used in the development of the activity coefficient models. The quality of experimental data was checked using the Herington test. VLE binary data was correlated with models Wilson, NRTL UNIQUAC, and UNIFAC to obtain binary parameters and activity coefficients. The best thermodynamic consistency when conducting the Herington test for the VLE data was found for the THF(1) + Cyclohexane(2) isothermal system and THF(1) + Ethanol(2) isobaric system. The UNIQUAC model for isothermal systems THF(1) + Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2), the NRTL model for the isobaric system THF(1) + Methanol(2), and the UNIQUAC model for THF(1) + Ethanol(2) perform better than the other models.

Keywords: vapor liquid equilibrium (VLE); THF; Benzene; cyclohexane; methanol; ethanol RMSD; thermodynamic consistency

1. Introduction

Tetrahydrofuran (THF) is a five-member cyclic ether, widely used as a chemical intermediate in the production of polymers, such as polytetrahydrofuran (PolyTHF), has a great utility for the production of elastic fabrics, synthetic leather, clothing and apparel, compression garments, and household furniture [1]. While THF is used as a solvent in many useful chemical processes, manufacturing activities and active additives in the synthesis of pharmaceutical products, it is also found with other solvents, such as cyclohexane in chemical waste liquids [2]. The mixture of THF and cyclohexane presents an azeotrope at 338.74 K with the composition of THF at 93% (wt %) with an almost impossible separation by conventional distillation [3]. On the other hand, in polymerization reactions, THF is soluble in all proportions with alcohols, phenols, and all common solvents [4]. The separation of azeotropic multicomponent mixtures, such as THF, methanol and water, provide considerable potential for the combination of pervaporation and distillation processes for THF recovery with reliable benefits [5].

In the study of preferential interaction of polymers in mixed solvents, the binary mixtures of THF with aromatic hydrocarbons showed important changes at high THF concentrations [6]. Additionally, THF was used for the selective protonation of aromatic hydrocarbons with high selectivity in moderate to good yields [7] and in electro-reduction mechanism of aromatic hydrocarbons [8].

From the economical point and green chemistry viewpoint, the growing demand for THF from emerging markets is an important factor that is expected to provide opportunities for revenue growth for major players operating in the global THF market in the midst of the COVID-19 crisis [9]. In developing countries, such as Colombia, the imports of THF are around US \$8,87,436 against exports of US \$204,094 in the same period [10].

On the other hand, the problem of the thermodynamics of mixtures is of great interest, as evidenced by innumerable applications, also in the industrial field, which this research topic discusses. In mixtures where azeotropic systems are present, activity coefficients data are of great utility for the design of efficient separation and purification processes [11]. The objective of this work is based on the evaluation of activity coefficients and the mathematical modeling of vapor-liquid equilibrium (VLE) binary mixtures of THF/organic mixtures for the calculation of activity coefficients from literature data, using activity coefficient models such as local composition models (Wilson and NRTL) and a local distribution model (UNIQUAC).

2. Methodology

The interaction parameter's optimization for each model calculations were developed using the GRC resolution method software Microsoft Excel[®] complement.

2.1. Thermodynamic Databases

Experimental data used for this study were collected from thermodynamic databases, Dortmund data bank (DDB) and Korea data bank (KDB), and literature. The data were classified into two types: isothermal data at two different temperatures (303.15, 333.15) and two isothermal data at the pressure of 103 and 100 kPa (Table 1).

Table 1. Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data.

Binary System	Type	Reference
THF(1) + Benzene(2)	isothermal	[12]
THF(1) + Cyclohexane(2)	Isothermal	[13]
THF(1) + Methanol(2)	Isobaric	[14]
THF(1) + Ethanol(2)	Isobaric	[15]

2.2. Theoretical Bases

The activity coefficients γ_i were calculated by Equation (1)

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P^{sat} \quad (1)$$

where y_i , x_i , Φ_i , γ_i and P refer to the vapor phase composition, liquid phase composition, fugacity coefficient, activity coefficient, and equilibrium pressure, respectively. Since the pressure of the collected experimental data is less than 1, the gas phase can be assumed to be ideal behavior, then $i = 1$ [16].

2.2.1. Wilson Model

For phase equilibrium calculations, activity coefficients are used to account within a liquid solution for local compositions that, in turn, differ from the overall composition of the mixture. In 1964, G.M. Wilson published a solution behavior model known as the Wilson model [17].

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right) \quad (2)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right) \quad (3)$$

where Λ_{ij} (Λ_{21} , Λ_{12}) is the adjustable parameter of the Wilson model.

2.2.2. Non-Random Two Liquids (NRTL)

The NRTL equation contains 3 parameters for the binary system [18].

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} * \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (5)$$

2.2.3. Universal Quasi-Chemical Model (UNIQUAC)

Even the mathematical expression of the UNIQUAC model is considered more complex than that of the NRTL model, and it is more commonly used in chemical engineering [19]. One of its advantages is that it has fewer adjustable parameters, two instead of three, which are less temperature dependent and can be applied to systems with larger size differences.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (6)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{s_j} \right) \quad (8)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (9)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (10)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (11)$$

$$s_i = \sum_k \theta_k \tau_{ki} \quad (12)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (13)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (14)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (15)$$

In these equations, r_i is a parameter representing a relative molecular volume and q_i is a parameter representing a relative molecular surface area, each of which is given by the sum of R_k and Q_k parameters of functional groups comprising the component and listed Table 2.

Table 2. Structural parameters for the UNIQUAC equation.

Component	r_i	q_i	Reference
Tetrahydrofuran	2.9415	2.72	[20]
Cyclohexane	4.0464	3.24	[20]
Benzene	3.1878	2.4	[20]
Methanol	1.43	0.96	[20]
Ethanol	2.588	0.92	[20]

2.2.4. UNIQUAC Functional-Group Activity Coefficients (UNIFAC)

In the UNIFAC activity coefficient model, the fugacity of the component i in mixtures consists of two parts, the combined term and the residual term [21].

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (16)$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (17)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (18)$$

where $z = 10$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (19)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (20)$$

The Equations (23) and (24) correspond to the area fraction and segment fraction of the component I (Table 3).

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (21)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (22)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - (\ln (\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\theta_n \Psi_{nm}})] \quad (23)$$

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (24)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_n \sum_j v_n^{(j)} x_j} \quad (25)$$

Equations (25) and (26) correspond and are the volume and surface of the group.

$$\Psi_{mk} = \exp\left(\frac{-a_{mk}}{T}\right) \quad (26)$$

Table 3. Structural parameters for the UNIFAC equation.

Component	r	q	Reference
Tetrahydrofuran	2.9415	2.72	[18]
Cyclohexane	4.0464	3.24	[18]
Benzene	3.1878	2.4	[18]
Methanol	1.43	1.432	[18]
Ethanol	2.588	2.588	[18]

In Figures 1–4, the comparison between experimental data of THF(1) + Benzene(2), THF(1) + Cyclohexane(2), THF(1) + Methanol(2), and THF(1) + Ethanol correlated are presented.

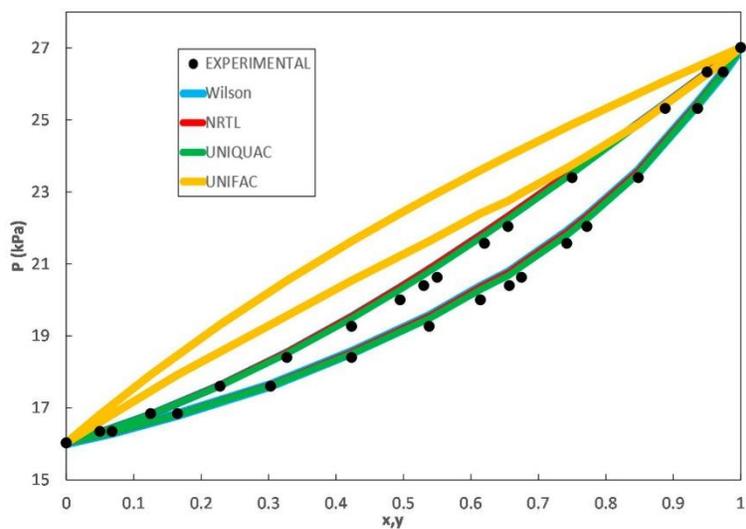


Figure 1. Experimental [12] and predicted P-xy diagram for THF(1) + Benzene(2) at 303.15 K using Wilson, NRTL, UNIFAC, and UNIQUAC as predictive models.

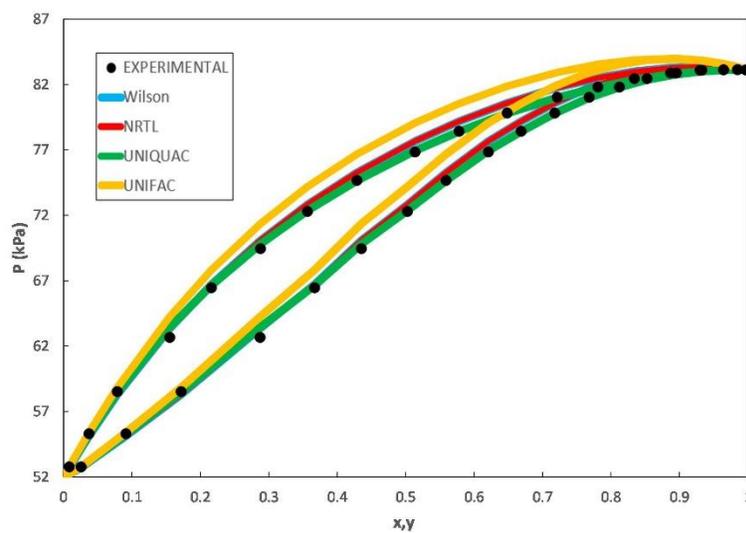


Figure 2. Experimental [13] and predicted P-xy diagram for THF(1) + Cyclohexane(2) at 333.15 K using Wilson, NRTL, UNIFAC, and UNIQUAC as predictive models.

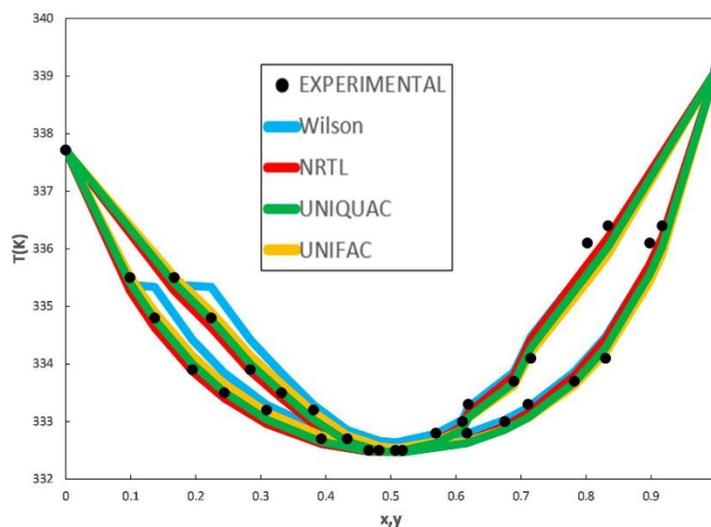


Figure 3. Experimental [14] and predicted T-xy diagram of THF(1) + Methanol(2) at 103 kPa using Wilson, NRTL, UNIFAC, and UNIQUAC as predictive models.

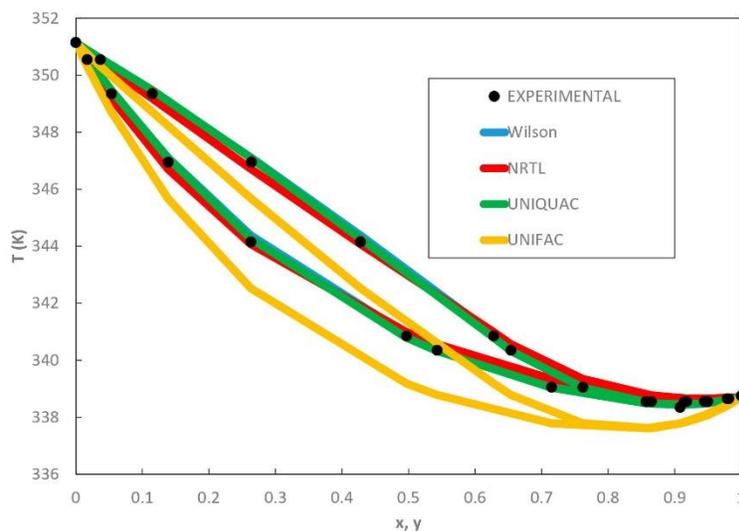


Figure 4. Experimental [15] and predicted T-xy diagram of THF(1) + Ethanol(2) at 100 kPa using Wilson, NRTL, UNIFAC, and UNIQUAC as predictive models.

2.3. Thermodynamic Consistency of the Experimental Data

If a data can be predicted by different measurements and mathematical relationships, then consistency can be claimed if the predicted and experimental values match to within experimental uncertainty [22]. In the current study, the isobaric binary data systems THF(1) + Methanol(2), and THF(1) + Ethanol(2) and the isothermal binary data systems THF(1)

+ Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2) are fitted to Wilson, NRTL, UNIQUAC and UNIFAC models. VLE data literature was used to calculate the interaction parameters. The quality of the experimental data was checked using the consistency the Herington thermodynamic test [23] used in the NIST ThermoData Engine [24].

Herington's method based on Gibbs Duhem's theory (Equation (27)) calculates the area under the two curves.

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = - \int_{P_2^{vap}}^{P_1^{vap}} \frac{\tilde{V}^{exp}}{RT} dP + \int_{T_2^{sat}}^{T_1^{sat}} \frac{\hat{H}^{exp}}{RT^2} dT \quad (27)$$

By definition, if data can be predicted by different measurements and mathematical relationships, then consistency can be claimed if the predicted and experimental values match to within experimental uncertainty [22].

When the VLE measurements are made under constant temperature, the Equation (27) simplifies to:

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = - \int_{P_2^{vap}}^{P_1^{vap}} \frac{\tilde{V}^{exp}}{RT} dP \quad (28)$$

where the volume change may be considered negligible for all systems. Under these conditions, the right-hand side of Equation (28) is almost zero.

When the data is represented in the form of $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ versus x_1 , as shown in Figure 5, the areas above (a) and below (b) the x_1 axis must be equal.

$$A = 100 \left| \int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 \right| < 3 \quad (29)$$

$$D = 100 \left[\frac{|A|}{a + |b|} \right] < 10 \quad (30)$$

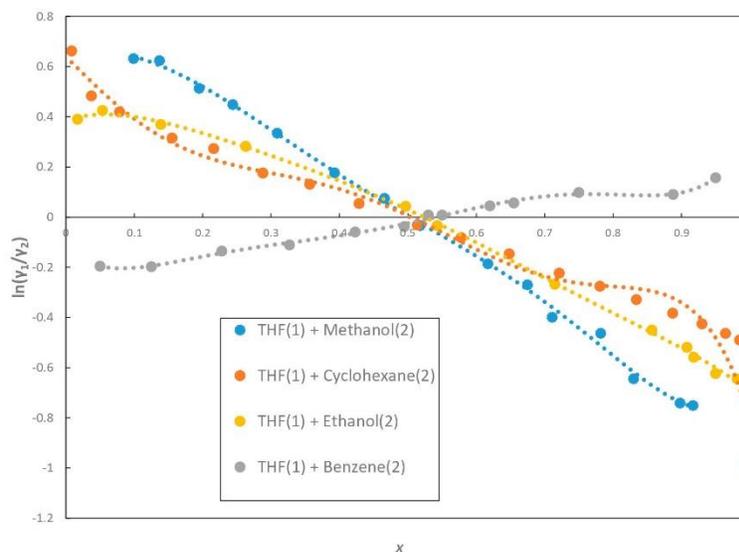


Figure 5. Herington test for isobaric and isothermal systems between THF(1)+ Methanol(2) at 103 kPa [12], THF(1) + Cyclohexane(2) at 333.15 K [13], THF(1) + Ethanol(2) at 100 kPa [14], and THF(1) + Benzene(2) at 303.15 K [15].

For isobaric VLE measurements, Equation (27) simplifies to:

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = \int_{T_{sat}^2}^{T_{sat}^1} \frac{\hat{H}^{exp}}{RT^2} dT \quad (31)$$

$$J = 150 \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \quad (32)$$

$$|D - J| < 10 \quad (33)$$

where, T_{max} and T_{min} represent the maximum and minimum temperatures in this study [25]. On Tables 4 and 5, the values of the consistency using the Herington test for isothermal and isobaric systems are presented.

Table 4. The results of thermodynamic consistency test using the Herington test for the isothermal systems.

System	D	Consistency
THF(1) + Benzene(2)	20.62	(-)
THF(1) + cyclohexane(2)	3.32	(+)

Table 5. The results of thermodynamic consistency when using the Herington test for the isobaric system.

System	D D-J	Consistency
THF(1) + Methanol(2)	3.440 1.6806	(+)
THF(1) + Ethanol(2)	7.6011 2.1925	(+)

2.4. Correlation of VLE Data

The binary parameters in the five coefficients equations were estimated based on the objective function OF in terms of the calculated and experimental activity coefficient.

$$OF = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[\left(\frac{\gamma_j^{exp} - \gamma_j^{cal}}{\gamma_j^{exp}} \right)^2 \right] \quad (34)$$

where i represents the amount of data from 1 to N and j denotes the number of components in the system.

The obtained interaction parameters of Wilson, NRTL, and UNIQUAC models with the objective function (OF) are listed in Table 6.

Table 6. The results of binary parameters using OF

Model	A_{ij} (J/mol)	A_{ji} (J/mol)	α_{ij}
		THF(1) + Benzene(2)	
Wilson	0.9699	1.2618	0.3
NRTL	-938.057	386.177	
UNIQUAC	-8.2597	-50.7358	
		THF(1) + Cyclohexane(2)	
Wilson	0.7778	0.7197	0.3
NRTL	954.65	628.29	
UNIQUAC	-99.129	174.79	
		THF(1) + Methanol(2)	
Wilson	0.6960	0.5356	0.3
NRTL	1154.3955340	1423.46-135.25	
UNIQUAC			
		THF(1) + Ethanol(2)	
Wilson	1.1022	0.4420	0.3
NRTL	767.15	933.81	
UNIQUAC	579.22	-232.99	

The root-mean-square deviations (RMSD) were employed to evaluate the difference between the experimental and calculated results. The $RMSDy_i$ and $RMSDT_i$ for the isobaric systems and $RMSDP_i$ for isothermal systems are listed in Tables 7 and 8.

$$RMSDP_i = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(P_i^{exp} - P_i^{cal})^2}{N}} \quad (35)$$

$$RMSDT_i = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(T_i^{exp} - T_i^{cal})^2}{N}} \quad (36)$$

$$RMSDy_i = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{N}} \quad (37)$$

Table 7. RMSD for the isothermal systems.

Model	$RMSDP_i$	$RMSDy_i$
THF(1) + Benzene(2)		
Wilson	0.2335	0.0112
NRTL	0.2334	0.012
UNIQUAC	0.1854	0.0121
UNIFAC	1.807	0.0633
THF(1) + Cyclohexane(2)		
Wilson	0.5227	0.0076
NRTL	0.5257	0.0077
UNIQUAC	0.2048	0.0076
UNIFAC	1.4562	0.0363

Table 8. RMSD for the isobaric system.

Model	$RMSDT_i$	$RMSDy_i$
THF(1) + Methanol(2)		
Wilson	0.2739	0.0088
NRTL	0.1823	0.0077
UNIQUAC	0.2482	0.0089
UNIFAC	0.1998	0.0109
THF(1) + Ethanol(2)		
Wilson	0.1011	0.005
NRTL	0.1894	0.0069
UNIQUAC	0.081	0.0053
UNIFAC	1.0637	0.0302

From Table 7, the UNIQUAC model for isothermal systems THF(1) + Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2) performs better than NRTL, UNIFAC, and Wilson models. From Table 8, the NRTL model for the isobaric system THF(1) + Methanol(2) and UNIQUAC model THF(1) + Ethanol(2) fitted the experimental data better than the others.

3. Conclusions

The experimental isothermal VLE data [12,13] and the predicted data for the binary system of THF(1) + Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2) at 303.15 and 333.15 K, respectively, isobaric VLE Data [14,15], and the predicted THF(1) + Methanol(2) and THF(1) + Ethanol(2) at 103 kPa were correlated by Wilson, NRTL, UNIQUAC, and UNIFAC models. Using the Herington test, the best thermodynamic consistency for the VLE data was found for the THF(1) + Cyclohexane(2) isothermal system and the THF(1) + Ethanol(2) isobaric system. The $RMSDP_i$ and $RMSDy_i$ show that the UNIQUAC model for isothermal systems THF(1) + Benzene(2) and THF(1) + Cyclohexane(2) and the NRTL model for the isobaric

systems THF(1) + Methanol(2) and UNIQUAC model for THF(1) + Ethanol(2) perform better than the other models. Probably, as previously proposed, the non-equilibrium state between phases in the VLE is focused around the variations of vapor flow quality, entropy generation, and exergy variation [26]. The analysis of the phase equilibrium in magnetorheological fluids could be a second research opportunity for non-equilibrium systems [27,28].

Author Contributions: Data curation, L.S.R.F. and E.G.Y.H. Formal analysis, E.A.-G., L.S.R.F. and E.G.Y.H.; Investigation, E.A.-G., L.S.R.F. and E.G.Y.H.; Methodology, E.A.-G.; Software, L.S.R.F.; Supervision, E.A.-G. and E.G.Y.H.; Visualization, E.G.Y.H.; Writing—original draft, L.S.R.F.; Writing—review & editing, E.A.-G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: Dortmund Data Bank Software Package (DDBSP): <http://www.ddb.de>. KDB (Korea Thermophysical Properties Data Bank): <http://www.thermo.org/research/kdb>.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict.

References

1. Isikgor, F.H.; Becer, C.R. Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for the Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497–4559. [CrossRef]
2. Fowles, J.; Boatman, R.; Bootman, J.; Lewis, C.; Morgott, D.; Rushton, E.; Van Rooij, J.; Banton, M. A Review of the Toxicological and Environmental Hazards and Risks of Tetrahydrofuran. *Crit. Rev. Toxicol.* **2013**, *43*, 811–828. [CrossRef] [PubMed]
3. Zhang, Z.; Jia, P.; Huang, D.; Lv, M.; Du, Y.; Li, W. Vapor–Liquid Equilibrium for Ternary and Binary Mixtures of Tetrahydrofuran, Cyclohexane, and 1,2-Propanediol at 101.3 kPa. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 3054–3060. [CrossRef]
4. Parveen, S.; Singh, S.; Shukla, D.; Singh, K.P.; Gupta, M.; Shukla, J.P. Molecular Interaction Study of Binary Mixtures of THF with Methanol and o-Cresol—An Optical and Ultrasonic Study. *Acta Phys. Polonica A* **2009**, *116*, 1011–1017. [CrossRef]
5. Scharzec, B.; Merschhoff, D.; Henrichs, J.; Kappert, E.J.; Skiborowski, M. Evaluation of membrane-assisted hybrid processes for the separation of a tetrahydrofuran-methanol-water mixture. *Chem. Eng. Process.* **2021**, *167*, 108545. [CrossRef]
6. Nain, A.K. Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with Some Aromatic Hydrocarbons at Temperatures from 278.15 to 318.15 K. *J. Solution Chem.* **2006**, *35*, 1417–1439. [CrossRef]
7. Ohmura, S.; Ueno, M.; Miyoshi, N. Strontium-mediated selective protonation of unsaturated linkage of aromatic hydrocarbons and these derivatives. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 2268–2271. [CrossRef]
8. Sharifian, H.; Park, S. Studies on electro-reduction mechanisms of selected aromatic hydrocarbons in tetrahydrofuran. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *143*, 337–351. [CrossRef]
9. Global Tetrahydrofuran Market Size, Share | Industry Report 2027. Available online: <https://marketresearch.biz/report/tetrahydrofuran-market/> (accessed on 19 May 2021).
10. Available online: <https://www.veritrade.com/en/COLOMBIA/imports-and-exports/tetrahydrofuran/293211> (accessed on 16 September 2021).
11. Jaber, Y.; Shojaeian, A. Vapor-Liquid (Azeotropic Systems) and Liquid-Liquid Equilibrium Calculations Using UNIFAC and NRTL-SAC Activity Coefficient Models. *Fluid Phase Equilibria* **2019**, *494*, 33–44.
12. Vapor-Liquid Equilibrium Data of Benzene + Tetrahydrofuran from Dortmund Data Bank. Available online: <http://www.ddb.de/en/EED/VLE/VLE%20Benzene%3BTetrahydrofuran.php> (accessed on 19 May 2021).
13. Binary Vapor-Liquid Equil. Data. Available online: <https://www.thermo.org/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=3848> (accessed on 27 August 2021).
14. Li, Q.; Liu, P.; Cao, L.; Wen, F.; Zhang, S.; Wang, B. Vapor-Liquid Equilibrium for Tetrahydrofuran+methanol+tetrafluoroborate-Based Ionic Liquids at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, *360*, 439–444. [CrossRef]
15. Binary Vapor-Liquid Equil. Available online: <https://www.thermo.org/research/kdb/hcvle/showvle.php?vleid=2376> (accessed on 19 September 2021).
16. Villa, S.; Garriga, R.; Pérez, P.; Gracia, M.; González, J.A.; de la Fuente, I.G.; Cobos, J.C. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law Part 9. Vapor–liquid equilibria for the system 1-propanol + di-n-propylamine at six temperatures between 293.15 and 318.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *231*, 211–220. [CrossRef]
17. Wilson, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127–130. [CrossRef]
18. Renon, H.; Prausnitz, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144. [CrossRef]
19. Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116–128. [CrossRef]
20. Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGrawHill: New York, NY, USA, 2001.

21. Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M. Group-contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086–1099. [CrossRef]
22. Jackson, P.; Wilsak, R. Thermodynamic consistency tests based on the Gibbs-Duhem equation applied to isothermal, binary vapor-liquid equilibrium data: Data evaluation and model testing. *Fluid Phase Equilibria* **1995**, *103*, 155–197. [CrossRef]
23. Herington, E.F. Test for the Consistency of Experimental Isobaric Vapor-liquid Equilibrium Data. *J. Znst. Pet.* **1961**, *37*, 457–470.
24. Available online: <https://trc.nist.gov/TDE/Help/TDE103b/ExptAndPredictedData-Binary.htm> (accessed on 16 September 2021).
25. Wisniak, J.; Ortega, J.; Fernández, L. A Fresh Look at the Thermodynamic Consistency of Vapour-Liquid Equilibria Data. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *105*, 385–395. [CrossRef]
26. Revellin, R.; Lips, S.; Neveu, P.; Bonjour, J. A comprehensive non-equilibrium thermodynamic analysis applied to a vapor-liquid two-phase flow of a pure fluid. *Int. J. Multiph. Flow* **2012**, *42*, 184–193. [CrossRef]
27. Versaci, M.; Palumbo, A. Magnetorheological Fluids: Qualitative comparison between a mixture model in the Extended Irreversible Thermodynamics framework and an Herschel–Bulkley experimental elastoviscoplastic model. *Int. J. Non-Linear Mech.* **2020**, *118*, 103288. [CrossRef]
28. Chen, K.C.; Yeh, C.S. A mixture model for magneto-rheological materials. *Contin. Mech. Thermodyn.* **2002**, *15*, 495–510. [CrossRef]