

ESTIMACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS MEDIANTE MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS DE 40 COMPUESTOS QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE LA CICLOHEXANONA

Arturo Romero, Aurora Santos & David Lorenzo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, España

Juan Ortega, Luis Fernández & Noelia Pérez

Grupo de Ingeniería Térmica e Instrumentación (Sección Termodinámica)

SIANI, Parque Científico-Tecnológico. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, España

Resumen

En este trabajo se ha realizado una aplicación numérica para analizar la capacidad predictiva de dos métodos de estimación de propiedades de sustancias puras. Los métodos de Joback y de Marrero-Gani son procedimientos basados en el concepto de contribución de grupos funcionales, los cuales son de uso frecuente en el campo de la fisicoquímica y con extensiones en ingeniería química. Ambos procedimientos de cálculo se implementaron para evaluar algunas propiedades características (propiedades críticas y otras de naturaleza energética) de un conjunto de 40 sustancias que intervienen en la producción de la ciclohexanona, por la necesidad de su empleo en la simulación y diseño del proceso industrial. La calidad de las estimaciones se evalúa mediante la comparación de las cantidades calculadas con los datos existentes en la literatura. Ambos modelos proporcionan buenos resultados, si bien, cada uno de ellos produce mejores estimaciones, en alguna de las propiedades, frente al otro. La literatura no recoge valores para algunas de las propiedades, no pudiéndose llevar a cabo la correspondiente comparativa; aunque las estimaciones realizadas resultan de interés para conocer y optimizar las operaciones necesarias.

Abstract

In this work we have performed a numerical application to analyze the predictive capacity of two methods for estimating properties of pure substances. The methods of Joback and Marrero-Gani are based on the concept of functional-groups contribution, which are often used in the physical chemistry field and with extensions in the chemical engineering. Both calculation procedures were implemented to evaluate some characteristic properties (critical properties and others of energetic nature) of a set of 40 pure substances involved in the production of cyclohexanone, because of the necessity to use them in the simulation and design of industrial process. The quality of estimates is evaluated by comparing the calculated quantities with those from literature when exist. Both models provide good results, although each of them produces better

estimations over the other for some of the properties. The literature does not collect values for some properties, not being able to do the corresponding comparison, although the predictions obtained are interesting to understand and optimize the necessary operations.

1. INTRODUCCIÓN

La explotación industrial de las transformaciones químicas requiere la optimización de los procesos productivos, siendo necesario conocer, con la mayor exactitud posible, las propiedades termofísicas de los compuestos implicados en las distintas operaciones que configuran un determinado procedimiento de fabricación. La experimentación es el único método para obtener estos datos con elevada precisión, pero tiene el inconveniente de su coste, personas cualificadas y recursos materiales, y sobre todo tiempo, que retrasaría la salida de los productos al mercado. Actualmente se dispone de gran cantidad de datos experimentales, recogidos en multitud de publicaciones científicas y en bases de datos, aunque la complejidad creciente de la industria de procesos hace que sean insuficientes. A este problema se añaden, en muchos casos, discrepancias importantes en los valores obtenidos por experimentación, lo cual dificulta la elección adecuada de los datos. Por todas estas razones se necesitan técnicas de estimación que permitan conseguir valores aproximados de las propiedades de interés, sin recurrir al trabajo de laboratorio, demorando la obtención de valores más precisos hasta que la conveniencia de mejorar la operación lo demande. Además, el extraordinario desarrollo experimentado por la Ingeniería Química en los últimos años, con implantación de métodos de modelización matemática de comportamientos y simulación de procesos industriales (que requieren un acercamiento a la realidad a través de las características físicas de los materiales que intervienen), se ha impulsado la creación y mejora de los métodos de estimación.

Este trabajo muestra los resultados obtenidos, utilizando diferentes procedimientos, de las propiedades termofísicas necesarias para el diseño de la planta y la optimización de su funcionamiento, de varios productos que intervienen en el proceso de obtención de ciclohexanona. La ciclohexanona es un producto intermedio en la obtención de caprolactama. Con este monómero se obtiene nylon-6 cuya principal aplicación es la fabricación de fibras textiles. La industria textil se caracteriza por los elevados requisitos de calidad que exige a sus materias primas, obligando a que un elevado porcentaje de los esfuerzos técnicos y económicos realizados en la fabricación de caprolactama se haya destinado a la mejora de su calidad, convirtiéndola en uno de los productos comerciales de mayor pureza [1].

Actualmente, más del 90% de la caprolactama producida en el mundo se obtiene a partir de ciclohexanona. En la mayor parte de los casos, el proceso para obtener este producto intermedio consta de las siguientes etapas (ver Apéndice A.1): hidrogenación de benceno, oxidación de ciclohexano, eliminación de subproductos por tratamiento con álcali, separación y reciclaje de ciclohexano, purificación de ciclohexanona por rectificación y deshidrogenación catalítica de ciclohexanol. Para lograr que la calidad de la ciclohexanona sea la apropiada para fabricar caprolactama es necesario controlar la evolución de las impurezas que se producen a lo largo del proceso y evitar que acaben formando parte del producto final [2-5]. En el apéndice A.1 se muestran especies

químicas identificadas a la salida de cada una de las etapas representativas de una planta que utiliza ciclohexano para obtener ciclohexanona como producto intermedio en la fabricación de caprolactama. Algunas de estas especies tienen poca repercusión en la calidad de la ciclohexanona; unas por la facilidad de separación, como el ciclohexano y el ácido fórmico al comienzo del proceso, y otras, como la ciclohexilidenciclohexanona, porque acaban formando parte del residuo pesado que se elimina en el tren de destilación. También hay otras sustancias que se han identificado en otras plantas de caprolactama y pueden tener un efecto negativo a su calidad, aunque no aparecen en la relación mostrada en el Apéndice A.1. Actualmente, y a pesar del trabajo realizado, solo se conocen algunas impurezas de este proceso, siendo necesario realizar trabajos de identificación para resolver problemas concretos de calidad de la caprolactama [4,7]. En este trabajo se han seleccionado 40 compuestos, ver tabla del Apéndice A.2, que afectan a la calidad de caprolactama o que provocan dificultades de operación en el proceso de oxidación del ciclohexano a ciclohexanona de elevada pureza. Algunos son muy comunes, como el fenol o el tolueno, cuyas propiedades se localizan fácilmente entre la literatura disponible. Por el contrario, un gran número de sustancias son de uso poco habitual, por lo que la información disponible en la literatura es escasa o inexistente. Por esa razón son productos de elevado coste y su distribución comercial no es frecuente, lo que supone una falta de interés para conocer las propiedades utilizando las técnicas experimentales más tradicionales; normalmente se consiguen mediante síntesis y purificación en laboratorio. En la literatura [8-12] se muestran algunos procedimientos útiles (en su mayoría empíricos) para estimar propiedades de sustancias cuando, como en este caso, se desconocen sus valores reales.

En el terreno actual de la ingeniería química es común el empleo de métodos basados en contribuciones de grupos (utilizados también por los simuladores comerciales), que han demostrado ser de utilidad para la estimación de propiedades termofísicas de sustancias puras y disoluciones. En algunos casos, mediante procedimientos de contribución de grupos, se logran mejores estimaciones para determinados compuestos que mediante el empleo de correlaciones generalizadas [8,9]. También indicar que no todos los procedimientos de contribución de grupos alcanzan la misma precisión en todas y cada una de las cantidades que se pretenden.

Para el caso que se aborda en este trabajo se necesita estimar cantidades como puntos de ebullición normal, condiciones del punto crítico, entalpías de transición de fase y de formación, y capacidades térmicas. Se han elegido dos métodos conocidos, como es el Joback [11] y el de Marrero-Gani [12] y los resultados obtenidos se comparan con valores experimentales extraídos de la literatura, cuando se dispone de ellos, lo que permite evaluar la capacidad de estimación de ambos métodos

2. FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS DE CONTRIBUCIÓN DE GRUPOS

Los métodos de contribución de grupos utilizan información elemental de la estructura de los compuestos químicos para estimar sus propiedades. Cada molécula se descompone en un conjunto de unidades más simples, que varían según una cierta metodología adoptada como hipótesis; es habitual elegir como unidades a los denominados grupos funcionales, ver Figura 1, si bien esta no es la única forma de hacerlo. Así, la teoría de contribución de grupos plantea que una determinada propiedad es el efecto resultante de las contribuciones particulares que genera cada grupo sin que

estos se vean modificados por su entorno químico. De esta forma, cada grupo tendrá asignado un parámetro que cuantifique dichas contribuciones. Los valores de los parámetros de cada grupo se determinan previamente utilizando una información experimental (lo más precisa posible) de un conjunto representativo de compuestos que contengan a los grupos funcionales objetivo. Conseguido esto, la estimación de una determinada propiedad se lleva a cabo mediante la suma de las contribuciones de cada grupo que constituyen la molécula, es decir, siguiendo un procedimiento de cálculo inverso.

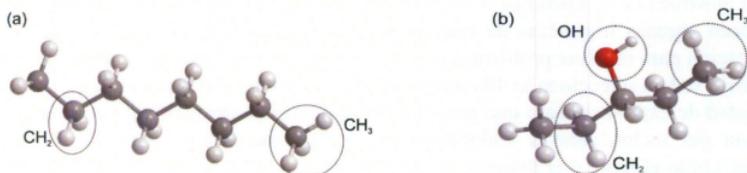


Figura 1. Una forma de elección de grupos funcionales en las moléculas: a) heptano b) pentan-3-ol

Este razonamiento es el que utiliza, entre otros, al método de Joback [11], que es de uso bastante común en la estimación de propiedades de sustancias puras, con valores bastante cercanos a la realidad y, por ello, es uno de los métodos utilizados en este trabajo. Los grupos disponibles y cuyos parámetros se conocen permiten recoger una amplia variedad de moléculas orgánicas, entre las que se encuentran las elegidas para este trabajo. Sin embargo, el método presenta alguna complicación cuando se trata de reproducir el comportamiento de moléculas complejas, o incluso diferenciar propiedades de sustancias que son isómeros de posición; es decir, el método no distingue la posición del grupo funcional. Por tanto, es preciso que el método tenga en cuenta (de alguna forma) el entorno químico de la molécula en estudio. Esta dificultad ha dado lugar al desarrollo de métodos de contribución de grupos con una formulación más compleja, teniendo en cuenta la influencia del entorno. Entre ellos destaca el de Marrero-Gani [12], que también se considera en el presente estudio. Los dos métodos mencionados en esta sección son descritos brevemente a continuación. Para obtener una primera valoración de ambos métodos se han utilizado dos de los compuestos incluidos en el estudio, como son la ciclohexanona y el metilciclohexano, que sirven de ejemplo en el análisis previo de la siguiente sección.

2.1. Método de Joback. Este procedimiento [11] permite la estimación de temperaturas de transición de fase (T_b y T_m) a presión estándar, propiedades críticas (p_c, v_c, T_c), entalpías de formación (Δh_f°), energías de Gibbs de formación (Δg_f°), y capacidades térmicas de líquidos a presión constante (c_p). Para cada caso se dispone de una ecuación única, que contiene uno o más términos, donde se recoge la suma de las contribuciones parciales de los grupos que intervienen. Así, para el cálculo de los puntos de ebullición (T_b) y fusión (T_m) se utilizan, respectivamente, las expresiones siguientes:

$$T_{b,\text{cal}}^\circ = 198 + \sum_k N_k \tau_{bk} \quad (1)$$

$$T_{m,\text{cal}}^\circ = 122 + \sum_k N_k \tau_{fk} \quad (2)$$

Siendo N_k el número de grupos k en la molécula y los parámetros $\bar{\tau}_{b,k}$ y $\bar{\tau}_{t,k}$ se corresponden con la contribución del grupo considerado a la temperatura de transición correspondiente. Las expresiones para el cálculo de las propiedades críticas p_c , v_c , y T_c , son;

$$p_c = \left(0.113 + 0.0032 N_{\text{atoms}} - \sum_k N_k \tau_{c,k} \right)^{-2} \quad (3)$$

$$v_c = 17.5 + \sum_k N_k v_{c,k} \quad (4)$$

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum_k N_k \tau_{c,k} - \left(\sum_k N_k \tau_{c,k} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5)$$

donde los parámetros de contribución se indican como $\pi_{c,k}$, $v_{c,k}$ y $\tau_{c,k}$, para el caso de presión, volumen y temperatura crítica, respectivamente. En este último caso, el cálculo requiere de la temperatura de ebullición de la especie química, que en cualquier caso también podrá estimarse mediante métodos de contribución de grupos, lo que implica una cierta pérdida de precisión en los resultados de la estimación. Por último, las ecuaciones que se emplean para las propiedades de naturaleza energética son;

$$\Delta g_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 53.88 + \sum_k N_k \Delta g_{fk} \quad (6)$$

$$\Delta h_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 68.29 + \sum_k N_k \Delta h_{fk} \quad (7)$$

$$\Delta h_v^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.3 + \sum_k N_k \Delta h_{vk} \quad (8)$$

$$\Delta h_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.88 + \sum_k N_k \Delta h_{mk} \quad (9)$$

$$c_p^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \sum_k N_k c_{pk}^A - 37.93 + T \left(\sum_k N_k c_{pk}^B + 0.210 \right) + T^2 \left(\sum_k N_k c_{pk}^C - 3.91 \cdot 10^{-4} \right) + T^3 \left(\sum_k N_k c_{pk}^D + 2.06 \cdot 10^{-7} \right) \quad (10)$$

Los valores de los parámetros grupales correspondientes a cada propiedad se extraen del artículo original de Joback [11]. La Tabla 1 muestra como ejemplo la aplicación del método a la ciclohexanona y al metilciclohexano, ilustrándose gráficamente la descomposición de cada molécula en la Figura 2.

2.2. Método de Marrero-Gani. La distribución de los grupos en este método [12] se realiza en tres órdenes diferentes. El primero, que puede denominarse convencional, donde se identifican los grupos funcionales de la molécula. En el segundo y tercer orden se utilizan agrupamientos seleccionados para mejorar la capacidad del modelo y representar moléculas polifuncionales. La única diferencia entre ambos es que el tercer orden está orientado de manera específica a moléculas policíclicas. El esquema multinivel planteado pretende mejorar la precisión, la fiabilidad y aplicabilidad de la técnica a una serie de importantes propiedades de los compuestos. La ecuación general tiene la forma:

$$f = \sum_i N_i^1 A_i^1 + w \sum_j N_j^2 A_j^2 + z \sum_k N_k^3 A_k^3 \quad (11)$$

siendo f una función normalizada que depende de la propiedad que se estudia, (ver tabla del Apéndice A.3) y se establece como el cociente o la diferencia entre dicha propiedad y una de las constantes indicadas en la tabla del Apéndice A.4. La estimación de cada una de estas funciones se realiza a través de la suma de las contribuciones, A_i^1 , del grupo de orden I y tipo i que se produce N_i^1 veces. En el primer nivel de la estimación, las constantes w y z se anulan. Al subir al segundo nivel w se hace la unidad, y lo mismo ocurre con z cuando se llega al tercer nivel.

Tabla 1. Grupos para la ciclohexanona y el metilciclohexano según el método de Joback [11] y términos de contribución para las propiedades críticas. N_k es el número de grupos presentes en las moléculas y τ_{ck} , π_{ck} , v_{ck} los parámetros de contribución para T_c , p_{cs} y v_c , respectivamente.

Compuesto	Grupos	N_k	$\frac{\tau_{ck}}{K}$	$\frac{\pi_{ck}}{\text{bar}}$	$\frac{v_{ck}}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ciclohexanona	CH ₂ (ss)	5	0.0100	0.0025	48
	C=O (ss)	1	0.0284	0.0028	55
	total:		0.0784	0.0153	295
Metilciclohexano	CH ₃	1	0.0141	-0.0012	65
	CH ₂ (ss)	5	0.0100	0.0025	48
	CH (ss)	1	0.0122	0.0004	38
	total:		0.0763	0.0117	343

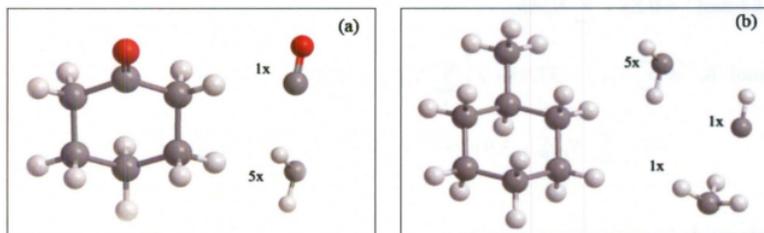


Figura 2. Grupos de la ciclohexanona (a), y del metilciclohexano (b), según el método de Joback

El método de Marrero-Gani permite la predicción de las entalpías de transición de fase (vaporización y fusión), además de aquellas que fueron citadas para el método de Joback, con la excepción de la capacidad térmica a presión constante. La descomposición de las moléculas de ciclohexanona y el metilciclohexano según la técnica de Marrero-Gani se muestran en la Tabla 2. Para la cetona cíclica basta con utilizar grupos de primer orden, por lo que la descomposición es análoga a la del método de Joback (Figura 2a). Para el metilciclohexano debe añadirse un grupo de segundo orden, como se ilustra en la Figura 3. Los valores de los parámetros de contribución se extraen del trabajo original de Marrero-Gani [12] junto con las asignaciones de la muestra y las ocurrencias de cada grupo.

Tabla 2. Grupos de la ciclohexanona y el metilciclohexano según el método de Marrero-Gani [12] y parámetros de contribución para las propiedades críticas, T_c , p_c , y v_c , N_k es el número de grupos presentes en las moléculas.

Compuesto	Grupos	j	N_k	$T_{c,ij}$	$p_{c,ij}$	$v_{c,ij}$
Ciclohexanona	CH ₂ (cyc)	1°	5	1.88	0.0099	49.24
	C=O (cyc)	1°	1	12.64	-0.0002	57.38
	<i>total:</i>			22.05	0.0492	303.58
Metilciclohexano	CH ₃	1°	1	1.75	0.0186	68.35
	CH ₂ (cyc)	1°	5	1.88	0.0099	49.24
	CH (cyc)	1°	1	1.10	0.0076	44.95
	CH _{cyc} -CH ₃	2°	1	-0.12	0.0008	2.79
	<i>total:</i>			12.14	0.0764	362.29

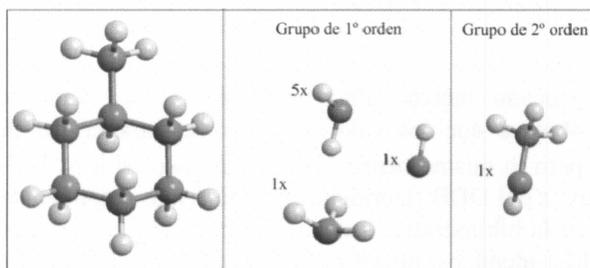


Figura 3. Descomposición del metilciclohexano según el método de Marrero-Gani

3. RESULTADOS

3.1. Estimación de propiedades críticas para ciclohexanona y metilciclohexano. Tal como se mencionó anteriormente se realizó una aplicación concreta de ambos métodos predictivos para estimar las propiedades críticas de la ciclohexanona y el metilciclohexano; los resultados se recogen en la Tabla 3. Se destaca el hecho, ya comentado también en la introducción, sobre la discrepancia que puede presentarse entre los diferentes valores experimentales que pueden ser recogidos en la literatura, lo que genera problemas a la hora de valorar la eficacia del método. Dicha discrepancia es más relevante aún, y que genera mayores problemas, cuando se refiere a sustancias no muy comunes, como bien puede apreciarse para el caso de los compuestos elegidos en este trabajo. De esta forma, la comparativa de los métodos utilizados no puede realizarse con total objetividad, aunque, de manera cuantitativa, sí que puede conseguirse una valoración a través de un parámetro de error establecido para cada punto como:

$$\varepsilon = \frac{|P_{lit} - P_{cal}|}{P_{lit}} \quad (12)$$

donde P es una forma de representar genéricamente a la propiedad en estudio.

Tabla 3. Estimación de propiedades críticas con los métodos de Joback [11] (J) y Marrero-Gani [12] (M-G) para ciclohexanona y metilciclohexano. Comparación con valores de la literatura

Compuesto	T_c / K			p_c / MPa			$v_c / m^3 \cdot kmol^{-1}$		
	J	M-G	Literat.	J	M-G	Lit.	J	M-G	Literat.
Ciclohexanona	656.0	715.3		43.2	45.9		0.360	0.312	
	<1%	9%	653.0[10]	8%	15%	40.0[10]	16%	<1%	0.311 [15]
	4%	14%	629.1[15]	12%	19%	38.5[15]			
	4%	14%	629.1[11]	12%	19%	38.5[11]			
Metilciclohexano	581.6	577.2		35.2	35.1		0.265	0.370	
	<2%	<1%	572.2[10]	1.4%	1.2%	34.7[10]	28%	<1%	0.368[10]
	<2%	<1%	572.1[15]	1.4%	1.2%	34.7[15]	28%	<1%	0.368 [15]
	<2%	<1%	572.3[11]	1.4%	1.2%	34.7[11]	23%	<1%	0.345[11]

El hecho indicado merece algún comentario más detallado. Así, para la ciclohexanona se observa que los valores de temperatura crítica disponibles en la literatura difieren, pero lo mismo ocurre en las presiones críticas. Resulta significativo que para v_c los autores del DDB (Dormunt Data Bank) no recomiendan ninguno de los valores recogidos en la bibliografía. Para el metilciclohexano, los valores encontrados para T_c y p_c son cuasi-idénticos, no así para el v_c , el que el DDB recomienda un valor muy inferior al de otros autores. En resumen, si bien las estimaciones utilizando el método de Marrero-Gani [12] son buenas para el metilciclohexano, no resultan tan aceptables en el caso de la ciclohexanona.

3.2. Estimación de propiedades para los 40 compuestos elegidos

3.2.1. Temperaturas y energías de transición de fase. En esta sección se analizan los resultados obtenidos para las estimaciones de las temperaturas de ebullición de la mayor parte de sustancias que intervienen en el proceso, utilizando los métodos de Joback [11] y de Marrero-Gani [12]. En la Figura 4(a) se muestra la valoración de datos experimentales [extraídos de las referencias 10-24 (T_b°), 25-38 (T_m°), 39-49 (Δh_v°), 25-38 (Δh_m°)] y estimados, observándose que, en general, las predicciones son mejores para los compuestos de menor punto de ebullición. El error promedio para el conjunto de valores (definido como: $\bar{\varepsilon} = \sum \varepsilon/n$) es $\bar{\varepsilon} = 1,2\%$ con el método de Joback y $\bar{\varepsilon} = 0,7\%$ para el de Marrero-Gani, con diferencias entre ellos poco significativas. Los valores estadísticos que definen los errores particulares se distribuyen aleatoriamente alrededor de cero, ver Figura 4(b), mostrando cuantitativamente un buen modelado de la propiedad.

La calidad de las estimaciones de las temperaturas de fusión es inferior, como se aprecia en la Figura 5(a) y 5(b). La cuantificación de los errores medios es de: $\bar{\varepsilon} = 19,1\%$ usando el método de Joback e inferior al 10% con el de Marrero-Gani. Respecto a su dispersión, la Figura 5(b) revela una tendencia sistemática a generar valores mayores que los experimentales con cualquiera de los dos métodos, apreciándose que las estimaciones empeoran, contrariamente al caso anterior, a medida que las temperaturas de fusión de los compuestos analizados son más pequeñas.

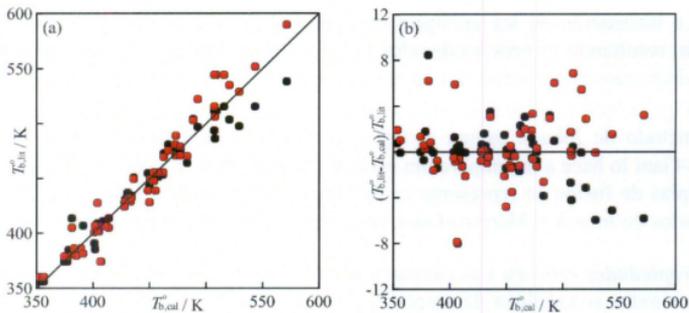


Figura 4. (a) Comparación temperaturas de ebullición de la literatura, T_{boil}^o y las calculadas, T_{cal}^o , mediante el método de Joback (●) y el de Marrero-Gani (●). (b) Representación del error relativo en función de los valores calculados.

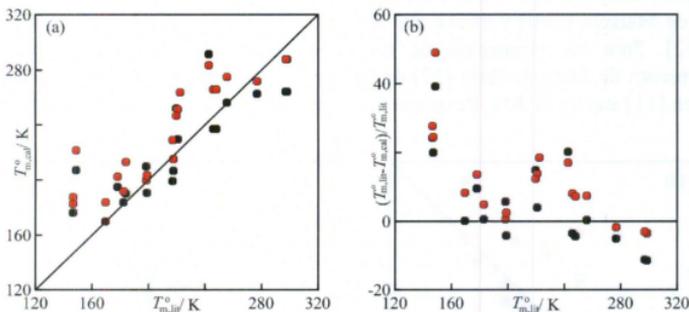


Figura 5. (a) Comparación entre temperaturas de fusión disponibles en la literatura, T_{melt}^l y las calculadas, T_{cal}^l , mediante el método de Joback (●) y el de Marrero-Gani (●). (b) Representación del error relativo en función de los valores calculados.

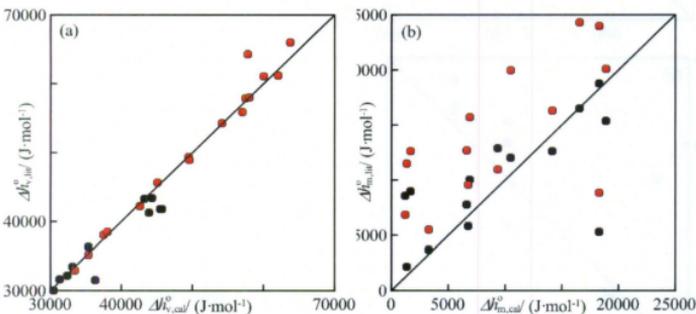


Figura 6. Comparación entre entalpías de transición de fase de la literatura y las calculadas mediante los métodos de Joback (●) y de Marrero-Gani (●). (a) Entalpías de vaporización, (b) Entalpías de fusión.

La estimación de las entalpías de vaporización con ambos procedimientos es adecuada, resultando errores moderados ($\bar{\varepsilon}=13\%$ para Joback y $10,6\%$ para Marrero-Gani) y dispersiones aleatorias. La comparativa de los resultados obtenidos se representa en la Figura 6(a). En este caso, el número de valores no es idéntico para cada caso ya que el método de Joback estima entalpías en el punto de ebullición y el método de Marrero-Gani lo hace a la temperatura estándar de 298.15 K. La comparación de valores de entalpías de fusión se representa en la Figura 6(b), siendo $\bar{\varepsilon}=14,9\%$ y $15,2\%$ para los métodos de Joback y Marrero-Gani, respectivamente, superiores al caso anterior.

3.2.2. Propiedades críticas. Las estimaciones de la temperatura y la presión crítica con los dos métodos se califican de aceptables. En las Figuras 7(a-c) se han enfrentado los valores estimados con los dos modelos considerados aquí y los que se ofrecen en la literatura [61-67]. Se observa que las diferencias se distribuyen de forma muy aleatoria, siendo algo mayor la dispersión cuando se emplea el método de Marrero-Gani [12] para la temperatura crítica. Cuantitativamente, el método de Joback [11] presenta errores ligeramente inferiores en la estimación de temperaturas ($\bar{\varepsilon}=2,4\%$ frente al $3,1\%$ del método de Marrero-Gani) y ofrece una distribución menos aleatoria que el de Marrero-Gani [12]. Para las estimación de las presiones críticas, p_c , ver Figura 7(b), el procedimiento de Marrero-Gani [12] da un error medio inferior al 7% , mientras que el de Joback [11] supera el 8% . Respecto al volumen crítico, v_c , la literatura dispone de

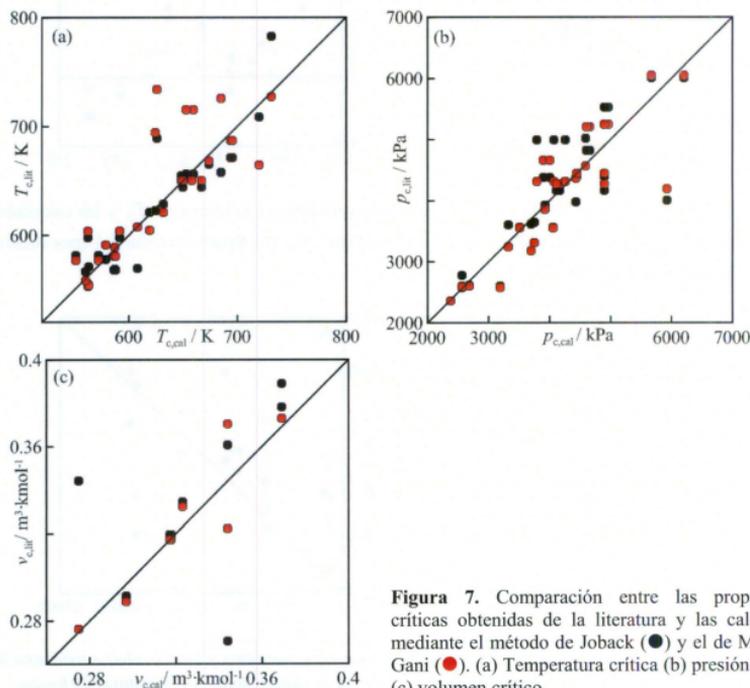


Figura 7. Comparación entre las propiedades críticas obtenidas de la literatura y las calculadas mediante el método de Joback (●) y el de Marrero-Gani (●). (a) Temperatura crítica (b) presión crítica, (c) volumen crítico.

pocos datos para establecer alguna conclusión concreta, si bien la Figura 7(c) indica la presencia de dispersiones no casuales, así como errores elevados en algunos casos. No obstante, con ambos procedimientos estimativos de cálculo, el $\bar{\varepsilon}$ es aceptable, siendo del 5,5% el valor medio que se consigue con el método de Joback [11] y algo mejor, del 3,3% con el de Marrero-Gani [12]. No obstante, sí que puede plantearse una valoración global, ya que con la alta densidad del trabajo realizado debe darse respuesta a las hipótesis planteadas en la introducción. En resumen, las diferencias entre las estimaciones obtenidas con el método de Joback [11] y de Marrero-Gani [12] son poco significativas, por lo que cualquiera de los dos procedimientos de predicción puede ser apto para la estimación de las propiedades críticas de las sustancias consideradas en este trabajo.

3.2.3. Propiedades energéticas. Se incluyen en esta sección los comentarios sobre las entalpías de formación, Δh_f° , de los compuestos y las capacidades térmicas a presión constante. La estimación de las Δh_f° con ambos métodos produce errores medios $\bar{\varepsilon}$ del orden del 18%, si bien la cantidad de datos disponibles en la literatura es pequeña, [69-76] por lo que la valoración cuantitativa no resulta objetiva. La comparativa para el conjunto de datos calculados se muestra en la Figura 8(a), observándose una cierta analogía en las estimaciones de los dos procedimientos. La capacidad térmica [17,35,41,45,59,60,76] solo puede ser estimada mediante el método de Joback [11], por lo que la Figura 8(b) solo contiene una serie de datos correspondiente a la comparación de este método. No obstante, el error medio es elevado, $\bar{\varepsilon}=38,4\%$, con estimaciones siempre inferiores a las ofrecidas por la literatura en todos los casos.

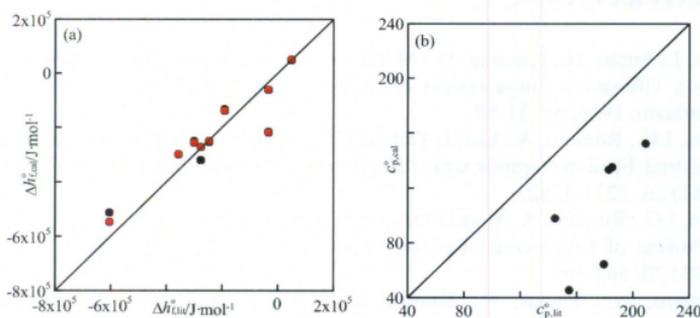


Figura 8. (a) Comparación entre las entalpías de formación obtenidas de la literatura y las calculadas mediante el método de Joback (●) y el de Marrero-Gani (●). (b) Comparación entre las capacidades térmicas obtenidas de la literatura y las calculadas mediante el método Joback.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los resultados numéricos obtenidos en una aplicación de dos métodos de contribución grupal, el de Joback [11] y el de Marrero-Gani [12], para predecir varias propiedades, incluyendo temperaturas y energías de transición de

fase, cantidades críticas y propiedades energéticas, de un conjunto de 40 sustancias que intervienen en el proceso de obtención de la ciclohexanona. Los resultados obtenidos sobre dicho conjunto no establece que un ingeniero químico que pretenda diseñar algún proceso, deba decantarse claramente por uno u otro método, si bien de la aplicación pueden deducirse algunas conclusiones particulares que se expresan a continuación. A pesar de su sencillez, el método de Joback [11] realiza estimaciones aceptables de las diferentes propiedades, siendo ligeramente superiores a la del otro método las predicciones de la entalpía de fusión y la temperatura crítica. El procedimiento de Marrero-Gani [12] proporciona predicciones con errores algo inferiores al anterior, pero también aceptables para las dos propiedades mencionadas; sin embargo, el método mejora las estimaciones del resto de propiedades. La complejidad de éste método, que le confiere capacidad para estimar las propiedades de moléculas policíclicas, no supone, en general, una mejora significativa respecto a la técnica de Joback [11], para los compuestos estudiados en este trabajo, si bien esta última tiene la ventaja de poder realizar estimaciones de la capacidad térmica.

Entre los compuestos considerados en este trabajo se encuentran dos pares de isómeros, cuyas propiedades quedan diferenciadas en ambos métodos. El primero de ellos es la pareja del ciclohexanol y el 1-metilclopentanol, que son isómeros de ordenación. Los dos métodos son capaces de distinguir entre ambos compuestos debido a que diferencian los grupos alquílicos lineales de los cíclicos. El otro par de isómeros, formado por el 2-ciclohexan-1-ona y el 2-ciclohexan-1-ol son isómeros de grupo funcional y, por tanto, están bien distinguidos por ambos procedimientos.

5. LITERATURA CITADA

- [1] Ritz, J.; Fuchs, H.; Kieczka, H.; Moran, W.C. Caprolactam, in Cambell, R. et al. (Eds.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A5, Wiley-VCH, Weinheim, 1986, pp. 31-50.
- [2] Jodra, LG.; Romero, A.; García-Ochoa, F.; Aracil, J. Analysis of the Impurities in Industrial Epsilon-Caprolactam – Hypothesis of Formation. *J. Appl. Polym. Sci.* (1981) 26, 3271-3282.
- [3] Jodra, LG.; Romero, A.; García-Ochoa, F.; Aracil, J. Impurity Content and Quality Definition of Commercial Epsilon-Caprolactam. *Ind. & Eng. Chem. Res. Dev.* (1981) 20, 562-566.
- [4] Romero, A.; Yustos, P.; Santos, A. Dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone: Influence of methylcyclopentanols on the impurities obtained in epsilon-caprolactam. *Ind. & Eng. Chem. Res.* (2003) 42, 3654-3661.
- [5] Romero, A.; Yustos, P.; Santos, A.; Rodríguez, S. Kinetic study of the oxidation of epsilon-caprolactam impurities with permanganate for PZ estimation. *J. Ind. Eng. Chem.* (2005) 11, 88-95.
- [6] Romero, A.; Santos, A.; Escrig, D.; Simón, E. Comparative dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone with commercial copper catalysts: Catalytic activity and impurities formed. *Appl. Cat. A: General* (2011) 392, 19-27.
- [7] Lorenzo, D.; Santos, A.; Simon, E.; Romero, A. Kinetics of Alkali-Catalyzed Condensation of Impurities in the Cyclohexanone Purification Process. *Ind. & Eng. Chem. Res.* (2013) 52, 15780-15788.

- [8] Lydersen, A.L.; Greenkorn, R.A.; Hougen, O.A. Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids, Uni. Wisconsin, Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. Rep. 4, Madison, Wis, 1955.
- [9] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. The Properties of Gases and Liquids. 5th Edition, McGraw Hill. USA, 2005.
- [10] Simmrock, K.H.; Janowsky, R.; Ohnsorge, A. Critical Data of Pure Substances. Chemistry Data Series, vol. II, DECHEMA, Frankfurt, 1986.
- [11] Joback, K.G.; Reid R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chem. Eng. Commun.* (1987) 57, 233-243.
- [12] Marrero, J.; Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component. *Fluid Phase Equilib.* (2001) 183-184, 183-208.
- [13] TRC, Thermodynamic Tables Hydrocarbons & Non-Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University System: Collage Sattion, TX, 1965.
- [14] Yaws, C. L. Chemical Properties Handbook. Physical, Thermodynamic, Enviromental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals. Mc Graw Hill, New York, 1999.
- [15] TAPP Database of Thermochemical and Physical Properties ES Microware 1994.
- [16] Daubert, T.E.; Danner, R.P. Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds. DIPPR. AIChE, New York, 1985.
- [17] Steel, W. V.; Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen. Vapor pressure, heat capacity, and density along the saturation line, measurements for cyclohexanol, 2-cyclohexen-1-one, 1,2-dichloropropane, 1,4-di-tert-butylbenzene, (\pm)-2-ethylhexanoic acid, 2-(methylamino)ethanol, perfluoro-n-heptane, and sulfolane. *J. Chem. Eng. Data* (1997) 42, 1021-1036.
- [18] Ambrose, D.; Ghiassae, N. B. Vapour pressures and critical temperatures and critical pressures of C5 and C6 cyclic alcohols and ketones. *J. Chem. Thermodyn.* (1987) 19, 903-909.
- [19] Nikitin, E. D.; Popov, A. P.; Bogatisheva, N. S. Critical Point Measurements for Five n-Alkylcyclohexanes (C₆ to C₁₀) by the Pulse-Heating Method. *J. Chem. Eng. Data* (2003) 48, 1137-1140.
- [20] Mokbel, I.; Rauzy, E.; Loiseleur, H.; Berro, C.; Jose, J. Vapor pressures of 12 alkylcyclohexanes, cyclopentane, butylcyclopentane and trans-decahydronaphthalene down to 0.5 Pa. Experimental results, correlation and prediction by an equation of state. *Fluid Phase Equilib.* (1995) 108, 103-120.
- [21] Cepeda, E. A.; Urbano, C. Isobaric vapor liquid equilibrium of 3-methyl-1-butanol + ethyl lactate and 1-pentanol + ethyl lactate at (13.0 and 101.3) kPa. *J. Chem. Eng. Data* (2011) 56, 2602-2607.
- [22] Olson, W. T.; Hipsher, H. F.; Buess, C. M.; Goodman, I. A.; Hart, I.; Lamneck, J. H.; Gibbons, L. C. The Synthesis and Purification of Ethers. *J. Am. Chem. Soc.* (1947) 69, 2451-2454.
- [23] Wiczorek, S. A.; Kobayashi, R. Vapor pressure measurements of diphenylmethane, thianaphthene, and bicyclohexyl at elevated temperatures. *J. Chem. Eng. Data* (1980) 25, 302-305.
- [24] Ma, P.; Fang, Z.; Zhang, J.; Ruan, Y. Determination of critical constants, saturated vapor or liquid densities and vapor pressures of six organic compounds. *J. Chem. Eng. Chinese U.* (1992) 6, 112-117.
- [25] Steyer, F.; Sundmacher, K. VLE and LLE data for the system cyclohexane + cyclohexene + water + cyclohexanol. *J. Chem. Eng. Data* (2004) 49, 1675-1681.

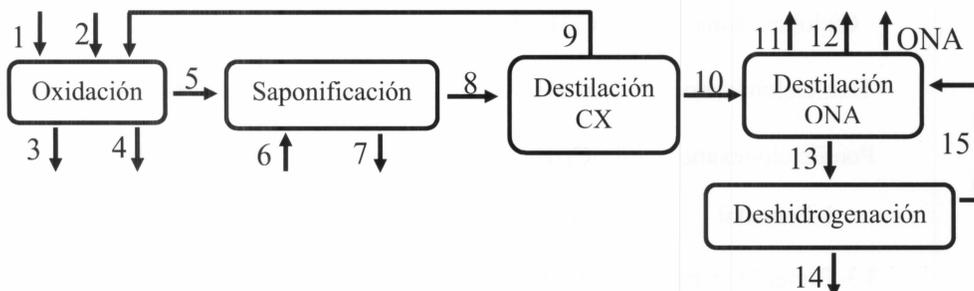
- [26] Ambrose, D. Vapour pressures of some aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* (1987) 19, 1007-1008.
- [27] Mayberry, M. G.; Aston, J. G. The vapor pressure of certain ketones. *J. Am. Chem. Soc.* (1934) 56, 2682-2683.
- [28] Meyer, E. F.; Hotz, C. A. Cohesive energies in polar organic liquids. 3. Cyclic ketones. *J. Chem. Eng. Data* (1976) 21, 274-279.
- [29] Ruzicka, K.; Mokbel, I.; Majer, V.; Ruzicka, V.; Jose, J.; Zabransky, M. Description of vapour-liquid and vapour-solid equilibria for a group of polycondensed compounds of petroleum interest. *Fluid Phase Equilib.* (1998) 148, 107-137.
- [30] Cepeda, E.; Gonzalez, C.; Resa, J. M. Isobaric vapor-liquid equilibrium for the cumene-phenol system. *J. Chem. Eng. Data* (1989) 34, 270-273.
- [31] Burdick, H. E.; Adkins, H. Hydrogenation and hydrogenolysis of furan derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* (1934) 56, 438-442.
- [32] Huang, Z.; Ouyang, G.; Liu, F.; Xu, Zhuyuan, Zhang, X.; Zhang, W. Solid and liquid phase equilibria in mixtures of 1,8-cineole with phenol, cyclohexanol, and an n-alkanol. *J. Chem. Eng. Data* (2003) 48, 1521-1523.
- [33] Abbas, R.; Gmehling, J. Vapour-liquid equilibria, azeotropic data, excess enthalpies, activity coefficients at infinite dilution and solid-liquid equilibria for binary alcohol-ketone systems. *Fluid Phase Equilib.* (2008) 267, 119-126.
- [34] Finke, H. L.; Messerly, J. F.; Todd, S. S. Thermodynamic properties of n-propyl-, n-butyl-, and n-decyl-Substituted cyclohexane from 10 to 370 K. *J. Phys. Chem.* (1965) 69, 2094-2100.
- [35] van Miltenburg, J. C.; van den Berg, G. J. K. Heat capacities and derived thermodynamic functions of 1-propanol between 10 K and 350 K and of 1-pentanol between 85 K and 370 K. *J. Chem. Eng. Data* (2004) 49, 735-739.
- [36] Denyer, R. L.; Fidler, F. A.; Lowry, R. A. Azeotrope formation between thiols and hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem.* (1949) 41, 2727-2737.
- [37] Kabo, G. Ya. ; Diky, V. V.; Kozyro, A. A.; Krasulin, A. P.; Sevruck, V. M. Thermodynamic properties, conformational composition, and phase transitions of cyclopentanol. *J. Chem. Thermodyn.* (1995) 27, 953-967.
- [38] Chang, H. L.; Kobayashi, R. Vapor-liquid equilibria of the methane-methylcyclohexane system at low temperatures and high pressures. *J. Chem. Eng. Data* (1967) 12, 520-523.
- [39] Domanska, U.; Lachwa, J. Thermodynamics of binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidinone and ketone. Experimental results and modelling of the (solid + liquid) equilibrium and the (vapour + liquid) equilibrium. The modified UNIFAC (Do) model characterization. *J. Chem. Thermodyn.* (2005) 37, 692-704.
- [40] Kozyro, A. A.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Paulechka, Y. U. Thermodynamic properties of some cyclohexyl esters in the condensed state. *J. Chem. Thermodyn.* (2001) 33, 305-331.
- [41] Chirico, R. D.; Cowell, A. B.; Good, W. D.; Klots, T. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Rau, A. P.; Reynolds, J. W.; Smith, N. K.; Steele, W. V. Heat capacities, enthalpy increments, phase transitions, and derived thermodynamic functions for the condensed phases of bicyclohexyl between the temperatures 6 K and 440 K. *J. Chem. Thermodyn.* (1998) 30, 1423-1439.
- [42] Ott, J. B.; Goates, J. R.; Reeder, J. Solid + liquid phase equilibria and solid-compound formation in hexafluorobenzene + cyclic hydrocarbons containing one or two π -bonds. *J. Chem. Thermodyn.* (1974) 6, 281-285.

- [43] Radwan, M. H.; Hanna, A. A. Binary azeotropes containing butyric acids. *J. Chem. Eng. Data* (1976) 21, 285-288.
- [44] Scott, D. W.; Guthrie, G. B.; Messerly, J. F.; Todd, S. S.; Berg, W. T.; Hossenlopp, I. A.; McCullough, J. P. Toluene: thermodynamic properties, molecular vibrations, and internal rotation. *J. Phys. Chem.* (1962) 66, 911-914.
- [45] Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Kozyro, A. A.; Diky, V. V. Heat capacities and enthalpies of transitions of 1-methylcyclopentanol and 1-chloro-1-methylcyclopentane in the condensed state. *Thermochim. Acta* (1997) 290, 13-30.
- [46] Mathew, J. H.; Fehlandt, P. R. The heats of vaporization of some organic compounds. *J. Am. Chem. Soc.* (1931) 53, 3212-3217.
- [47] Leitao, M. L. P.; Plicher, G.; Meng-Yan, Y.; Brown, J. M.; Conn, A. D. Enthalpies of combustion of γ -butyrolactone, γ -valerolactone, and δ -valerolactone. *J. Chem. Thermodyn.* (1990) 22, 885-891.
- [48] Fuchs, R.; Peacock, A. Heats of vaporization of monoalkylcyclohexanes by the gas chromatography-calorimetry method. *Can. J. Chem.* (1978) 56, 2493-2498.
- [49] Majer, V.; Svoboda, V.; Uchytílová, V.; Finke, M. Enthalpies of vaporization of aliphatic C5 and C6 alcohols. *Fluid Phase Equilib.* (1985) 20, 111-118.
- [50] Zaitsau, D. H.; Verevkin, S. P.; Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J. Sevruk, V. M. Comprehensive study of vapor pressures and enthalpies of vaporization of cyclohexyl esters. *J. Chem. Eng. Data* (2003) 48, 1393-1400.
- [51] Montgomery, R. L.; Rossini, F. D.; Mansson, M. Enthalpies of combustion, vaporization, and formation of phenylbenzene, cyclohexylbenzene, and cyclohexylcyclohexane; enthalpy of hydrogenation of certain aromatic systems. *J. Chem. Eng. Data* (1978) 23, 125-129.
- [52] Wolf, G. Thermochemische untersuchungen an Cyclischen Ketonen. *Helv. Chim. Acta* (1972) 55, 1446-1459.
- [53] Beckmann, E.; Liesche, O. Ebullioskopisches verhalten von lösungsmitteln bei verschiedenen drucken. III. Anilin, phenol, naphthalin, diphenyl. *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl* (1915) 89, 111-124.
- [54] Seller, P.; Sunner, S. Heats of combustion of cyclic ketones and alcohols. *Acta Chem. Scand.* (1962) 16, 46-52.
- [55] Wadsö, I. Heats of Vaporization for a number of organic compounds at 25°C. *Acta Chem. Scand.* (1966) 20, 544-552.
- [56] Natarajan, G.; Viswanath, D. S. Enthalpy of vaporization and vapor pressure of benzene, toluene, p-xylene, and tetralin between 1 and 16 bar. *J. Chem. Eng. Data* (1985) 30, 137-140.
- [57] Kelly, K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics. *J. Am. Chem. Soc.* (1929) 51, 1400-1406.
- [58] Nakamura, N.; Suga, H.; Seki, S. Calorimetric study on orientationally disordered crystals. Cyclohexene oxide and cyclohexanone. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1980) 53, 2755-2761.
- [59] Douslin, D. R.; Huffman, H. M. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentane, methylcyclopentane and methylcyclohexane. *J. Am. Chem. Soc.* (1946) 68, 173-176.
- [60] Huffman, H. M.; Eaton, M.; Oliver, G. D. The heat capacities, heats of transition, heats of fusion and entropies of cyclopentene and cyclohexene. *J. Am. Chem. Soc.* (1948) 70, 2911-2914.

- [61] Quadri, S. K.; Kudchadker, A. P. The critical temperatures and critical pressures of some examples of (a polar substance + a non-polar substance) and of (a polar substance + another polar substance). *J. Chem. Thermodyn.* (1992) 24, 473-480.
- [62] Smith, R. L. The critical temperatures of isomeric pentanols and heptanols. *Fluid Phase Equilib.* (1986) 31, 161-170.
- [63] Morton, D. W.; Lui, M. P. W.; Tran, C. A.; Young, C. L. Gas-Liquid critical temperatures of some alkenes, amines, and cyclic hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* (2004) 49, 283-285.
- [64] Nikitin, E. D.; Popov, A. P.; Yatluk, Y. G. Vapor-Liquid critical properties of phenol and (C8 to C10) phenylalkanols. *J. Chem. Eng. Data* (2007) 52, 315-317.
- [65] Chirico, R. D.; Steele, W. V. Reconciliation of calorimetrically and spectroscopically derived thermodynamic properties at pressures greater than 0.1 MPa for benzene and methylbenzene: the importance of the third virial coefficient. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1994) 33, 157-167.
- [66] Wilson, L. C.; Wilding, W. V.; Wilson, H. L.; Wilson, G. M. Critical point measurements by a new flow method and a traditional static method. *J. Chem. Eng. Data* (1995) 40, 765-768.
- [67] McMicking, J. H.; Kay, W. B. Vapor pressures and saturated liquid and vapor densities of the isomeric heptanes and isomeric octanes. *Proc. Am. Pet. Inst.* (1965) 45, 75-90.
- [68] Chao, J.; Rossini, F. D. Heats of combustion, formation, and isomerization of nineteen alkanols. *J. Chem. Eng. Data* (1965) 10, 374-379.
- [69] Prosen, E. J.; Rossini, F. D. Heats of isomerization of the 18 octanes. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1945) 34, 163-174.
- [70] Parks, G. S.; Mosley, J. R.; Peterson, P. V. Heats of combustion and formation of some organic compounds containing oxygen. *J. Chem. Phys.* (1950) 18, 152-153.
- [71] Moore, G. E.; Renquist, M. L.; Parks, G. S. Thermal data on organic compounds. XX. Modern combustion data for two methylnonanes, methyl ethyl ketone, thiophene and six cycloparaffins. *J. Am. Chem. Soc.* (1940) 62, 1505-1507.
- [72] Verevkin, S. P.; Beckhaus, H. D.; Belen'kaja, R. S.; Rakus, K.; Ruchardt, C. Geminal substituent effects. Part 9. Standard enthalpies of formation and atrain free increments of branched esters and ethers. *Thermochim. Acta* (1996) 279, 47-64.
- [73] Steele, W. V.; Chirico, R. D.; Knipmeyer, S. E.; Nguyen, A.; Smith, N. K.; Tasker, I. R. Thermodynamic properties and ideal gas enthalpies of formation for cyclohexene, phthalan (2,5-dihydrobenzo-3,4-furan), isoxazole, octylamine, dioctylamine, trioctylamine, phenyl isocyanate, and 1,4,5,6-tetrahydropyrimidine. *J. Chem. Eng. Data* (1996) 41, 1269-1284.
- [74] Good, W. D.; Smith, N. K. Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-hexane. *J. Chem. Eng. Data* (1969) 14, 102-106.
- [75] Boyd, R. H.; Sanwal, S. N.; Shary-Tehrany, S.; McNally, D. Thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* (1971) 75, 1264-1271.
- [76] Fuchs, R. Heat capacities of liquid ketones and aldehydes at 298 K. *Can. J. Chem.* (1980) 58, 2305-2306.

6. APÉNDICES

Apéndice A.1. Esquema de corrientes y unidades para la producción de la ciclohexanona



Descripción detallada de compuestos en las corrientes:

1.-Alimentación de ciclohexano. Ciclohexano, hidrocarburos.

2.-Suministro de oxidante. Aire.

3.-Nitrógeno.

4.-Aguas ácidas. Agua, ácido fórmico, ácido acético.

5.-Producto oxidado. Ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol, oxidados ligeros y pesados, peróxidos, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ésteres, n-butanol, n-pentanol, ciclopentanona, ciclopentanol, 2-pentanona, ciclohexenona, ciclohexeno, metilciclopentanona, metilciclopentanol, heptanonas, metilheptanona, ciclohexanodiona, ciclohexanodiol, metilciclohexanoles, éteres.

6.-Alcali. Agua, hidróxido sódico.

7.-Sales sódicas. Hidróxido sódico, sales sódicas.

8.-Producto saponificado. Hidróxido sódico, ciclohexanona, ciclohexanol, oxidados ligeros.

9.- Cx reciclo. Ciclohexanona, ciclohexanol, óxidos ligeros.

10.-KA-Oil. Ciclohexanona, ciclohexanol, óxidos, alcoholes, aldehídos y cetonas.

11.-Ligeros. n-butanol, n-pentanol, ciclopentanol, ciclopentanona, 5-hexenal, hexanal, 2-hexanona, ciclohexeno, ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexenona, ciclohexenol, heptanonas.

12.-Pesados. Ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexenona, ciclohexenol, heptanonas, metilciclohexanonas, butilciclohexano, ciclohexil-butyl-eter, óxidos de ciclohexeno, ciclohexiliden ciclohexanona, oligómeros de ciclohexanona, n-pentilciclohexano, acetato de ciclohexilo, otros productos ligeros y pesados de condensación.

13.-Ciclohexanol para deshidrogenación. Ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexenona, ciclohexenol, heptanonas, metilciclohexanonas, butilciclohexano, ciclohexil-butyl-eter, óxidos de ciclohexeno, ciclohexiliden ciclohexanona, oligómeros de ciclohexanona, n-pentilciclohexano, acetato de ciclohexilo, otros productos ligeros y pesados de condensación.

14.-Hidrógeno.

15.-Ciclohexanona reciclo. Ciclopentanol, hexanal, 2-hexanona, ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexenona, ciclohexenol, heptanonas, metilciclohexanonas, ciclohexil-butyl.eter.

ONA.- Ciclohexanona purificada. n-butanol, n-pentanol, ciclopentanol, ciclopentanona, 5-hexenal, hexanal, 2-hexanona, ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexenona, heptanonas, metilciclohexanonas, butilciclohexeno, ciclohexil-butyl-eter.

Apéndice A.2. Listado de 40 compuestos involucrados en el proceso de fabricación de la ciclohexanona. Se indica: nombre, fórmula empírica, estructura y número CAS.

Compuesto	Fórmula	Estructura química	CAS #
Ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O		108-93-0
Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O		108-94-1
Butilciclohexano	C ₁₀ H ₂₀		1678-93-9
Pentilciclohexano	C ₁₁ H ₂₂		4292-92-6
1-Pentanol	C ₅ H ₁₂ O		71-41-0
3.3-Dimetilhexano	C ₈ H ₁₈		563-16-6
Ciclopentanol	C ₅ H ₁₀ O		96-41-3
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄		108-87-2
Ciclopentanona	C ₇ H ₈ O		120-92-3
1-Metoxyciclohexano	C ₇ H ₁₄ O		931-56-6
Butoxiciclohexano	C ₁₀ H ₂₀ O		24072-44-4
1-Metiletil-ciclohexano	C ₉ H ₁₈		696-29-7
2-Ciclohexen-1-ona	C ₆ H ₈ O		930-68-7
2-Ciclohexen-1-ol	C ₆ H ₈ O		822-67-3
2-Furanmetanol tetrahidro	C ₅ H ₁₀ O ₂		97-99-4
Butanoato de ciclohexilo	C ₁₀ H ₁₈ O ₂		1551-44-6
1.1'-oxibis-ciclohexano Eter diciclohexílico	C ₁₂ H ₂₂ O		4645-15-2
Pentanoato de ciclohexilo	C ₁₁ H ₂₀ O ₂		1551-43-5
2-Etilidenciclohexanona	C ₈ H ₁₂ O		1122-25-4

Hexanoato de ciclohexilo	$C_{12}H_{22}O_2$		6243-10-3
1.1'-Biciclohexilo	$C_{12}H_{22}$		92-51-3
5-Metil-2-(1-isopropilideno)ciclohexano	$C_{10}H_{16}O$		15932-80-6
2-Butilciclohexanona	$C_{10}H_{18}O$		1126-18-7
4-(1.1-Dimetilpropil)-ciclohexanona	$C_{11}H_{20}O$		16587-71-6
1.2-Ciclohexanodiol	$C_6H_{12}O_2$		931-17-9
Hexanal	$C_6H_{12}O$		66-25-1
Ciclohexeno	C_6H_{10}		110-83-8
Tolueno	C_7H_8		108-88-3
3-Pentilciclohexano	$C_{11}H_{20}$		15232-92-5
1-Ciclohexilacetona	$C_8H_{14}O$		823-76-7
1-Metilciclopentanol	$C_6H_{12}O$		1462-03-9
Cicloheptanona	$C_7H_{12}O$		502-42-1
1-Ciclohexil-2-propanona	$C_9H_{16}O$		103-78-6
1.2.3.4-Tetrahidronaftaleno	$C_{10}H_{12}$		119-64-2
1-(1-ciclohex-1-enil)-2-propanona	$C_9H_{14}O$		768-50-3
Fenol	C_6H_6O		108-95-2
5-Hexenal	$C_6H_{10}O$		764-59-0
2-Hexanona	$C_6H_{12}O$		591-78-6
n-Butanol	$C_4H_{10}O$		71-36-3
Acetato de ciclohexilo	$C_8H_{14}O_2$		622-45-7

Apéndice A.3. Expresiones del modelo de Marrero-Gani [12] utilizadas para la estimación de distintas propiedades termofísicas.

Propiedad (X)	Parte izquierda de la ecuación (9) (función $f(x)$)	Parte derecha de la ecuación (9) (contribución de cada grupo)
Temperatura normal de fusión, T_m^o	$\exp(T_m^o / T_{m,0}^o)$	$\sum N_i T_{m1i} + \sum M_i T_{m2j} + \sum O_i T_{m3k}$
Temperatura normal de ebullición, T_b^o	$\exp(T_b^o / T_{b,0}^o)$	$\sum N_i T_{b1i} + \sum M_i T_{b2j} + \sum O_i T_{b3k}$
Temperatura crítica, T_c	$\exp(T_c / T_{c0})$	$\sum N_i T_{c1i} + \sum M_i T_{c2j} + \sum O_i T_{c3k}$
Presión crítica, p_c	$(p_c - p_{c1})^{-0.5} - p_{c2}$	$\sum N_i p_{c1i} + \sum M_i p_{c2j} + \sum O_i p_{c3k}$
Volumen crítico, v_c	$v_c - v_{c0}$	$\sum N_i v_{c1i} + \sum M_i v_{c2j} + \sum O_i v_{c3k}$
Energía de Gibbs estándar a 298K, Δg_f^o	$\Delta g_f^o - \Delta g_{f,0}^o$	$\sum N_i g_{f1i} + \sum M_i g_{f2j} + \sum O_i g_{f3k}$
Entalpía de formación estándar a 298K, Δh_f^o	$\Delta h_f^o - \Delta h_{f,0}^o$	$\sum N_i h_{f1i} + \sum M_i h_{f2j} + \sum O_i h_{f3k}$
Entalpía de vaporización estándar a 298K, Δh_v^o	$\Delta h_v^o - \Delta h_{v,0}^o$	$\sum N_i h_{v1i} + \sum M_i h_{v2j} + \sum O_i h_{v3k}$
Entalpía de fusión estándar, Δh_m^o	$\Delta h_m^o - \Delta h_{m,0}^o$	$\sum N_i h_{f1i} + \sum M_i h_{f2j} + \sum O_i h_{f3k}$

Apéndice A.4. Constantes genéricas del método de Marrero-Gani [12] empleadas en las ecuaciones del apéndice A.3.

Constantes genéricas	
$T_{m,0}^o$	147.450 K
$T_{b,0}^o$	222.543 K
T_{c0}	231.239 K
p_{c1}	5.9827 bar
p_{c2}	0.108998 bar ^{-0.5}
v_{c0}	0.00795 m ³ /kmol
$\Delta g_{f,0}^o$	-34.967 kJ/mol
$\Delta h_{f,0}^o$	5.549 kJ/mol
$\Delta h_{v,0}^o$	11.733 kJ/mol
$\Delta h_{m,0}^o$	-2.806 kJ/mol

Apéndice A.5. Propiedades estimadas con el método de Joback [11] para los compuestos seleccionados en este estudio.

Compuesto	T_b^o K	T_m^o K	T_c K	p_c bar	v_c m ³ /kmol	Δh_f^o kJ/mol	Δg_f^o kJ/mol	Δh_v^o kJ/mol	Δh_m^o kJ/mol	C_p^A J/(molK)	C_p^B J/(molK ²)	C_p^C J/(molK ³)	C_p^D J/(molK ⁴)	C_p (298K) J/(molK)
Ciclohexanol	431.9	264.0	654.59	49.25	0.270	-278.7	-120.9	41.73	9.30	-62.22	0.91	-7.07E-4	7.96E-8	1.47E2
Ciclohexanona	428.7	237.2	656.03	43.23	0.313	-230.2	-90.8	33.94	1.57	-37.68	0.55	-1.95E-4	-1.50E-8	1.05E2
Butilciclohexano	447.8	209.8	644.56	25.69	0.529	-195.4	57.8	38.28	13.49	-42.64	1.08	-6.01E-4	1.17E-7	2.23E2
Pentilciclohexano	470.6	221.1	665.19	23.36	0.585	-216.1	66.2	40.51	16.08	-43.55	1.17	-6.56E-4	1.29E-7	2.46E2
1-Pentanol	406.0	206.9	567.62	38.77	0.335	-298.8	-145.6	43.40	12.79	3.63	0.52	-2.79E-4	5.81E-8	1.31E2
3,3-Dimetilhexano	379.2	182.3	553.39	25.85	0.473	-217.2	19.3	34.77	14.67	-28.86	0.89	-5.83E-4	1.56E-7	1.84E2
Ciclopentanol	404.7	256.2	621.00	54.55	0.223	-251.9	-117.2	39.33	8.81	-56.19	0.82	-6.99E-4	9.76E-8	1.29E2
Metilciclohexano	379.1	176.0	581.63	35.22	0.361	-133.5	32.5	31.61	5.72	-39.91	0.79	-4.38E-4	8.17E-8	1.55E2
Ciclopentanona	401.6	229.5	622.27	47.56	0.265	-203.4	-87.1	31.54	1.08	-31.65	0.47	-1.87E-4	3.00E-9	8.70E1
1-Metoxyciclohexano	374.4	190.5	569.58	33.53	0.331	-238.9	-68.8	31.62	6.42	-8.38	0.64	-3.19E-4	4.49E-8	1.51E2
Butoxyciclohexano	470.2	232.1	665.85	25.25	0.547	-327.6	-47.2	40.69	14.68	-17.14	1.01	-4.90E-4	6.26E-8	2.38E2
1-Metiletil-ciclohexano	424.4	183.6	628.17	28.63	0.467	-180.1	46.9	35.67	7.38	-43.41	0.99	-5.50E-4	1.05E-7	2.00E2
2-Ciclohexen-1-ona	427.9	238.0	657.68	49.52	0.299	-172.4	-60.8	34.23	2.79	-29.90	0.50	-1.82E-4	-1.08E-8	9.75E1
2-Ciclohexen-1-ol	431.0	264.7	656.17	62.89	0.257	-220.9	-90.9	42.02	10.53	-54.44	0.85	-6.94E-4	2.32E-7	1.40E2
2-Furanmetanolotetrahidro	449.3	235.8	635.18	48.29	0.315	-399.6	-227.7	48.45	14.06	-19.94	0.58	-2.87E-4	3.84E-8	1.25E2
Butanoato de ciclohexilo	506.0	252.2	708.43	25.82	0.555	-512.7	-252.6	45.69	17.86	-17.23	1.02	-5.07E-4	6.03E-8	2.39E2
1,1'-oxibis-ciclohexano	544.3	262.8	782.58	26.46	0.587	-320.5	0.8	47.85	16.39	-68.69	1.38	-7.31E-4	1.12E-7	2.75E2
Pentanoato de ciclohexilo	528.9	263.4	728.48	23.47	0.611	-533.3	-244.2	47.92	20.45	-18.14	1.12	-5.61E-4	7.22E-8	2.62E2
2-Etilienciclohexanona	481.1	270.1	709.80	35.26	0.408	-195.5	-28.5	39.62	7.07	-28.40	0.67	-2.72E-4	9.70E-9	1.42E2
Hexanoato de ciclohexilo	551.7	274.7	748.62	21.43	0.667	-554.0	-235.8	50.14	23.04	-19.05	1.21	-6.15E-4	8.41E-8	2.85E2



Compuesto	T_b^o K	T_m^o K	T_c K	p_c bar	v_c m ³ /kmol	Δh_f^o kJ/mol	Δg_f^o kJ/mol	Δh_v^o kJ/mol	Δh_m^o kJ/mol	C_p^A J/(molK)	C_p^B J/(molK ²)	C_p^C J/(molK ³)	C_p^D J/(molK ⁴)	C_p (298K) J/(molK)
1.1'-Biciclohexilo	544.3	262.8	782.58	27.35	0.587	-320.5	0.8	47.85	16.39	-68.69	1.38	-7.31E-4	1.12E-7	2.75E2
5-Metil-2-(1-isopropilideno)ciclohexano	522.1	274.5	755.12	27.58	0.520	-266.9	-27.9	43.40	12.01	5.20	0.83	-3.28E-4	7.10E-9	2.19E2
2-Butilciclohexanona	515.6	278.1	729.05	26.63	0.536	-333.1	-64.8	42.53	13.00	-6.21	0.91	-3.57E-4	4.40E-9	2.28E2
4-(1.1-Dimetilpropil)ciclohexanona	535.2	291.8	758.91	24.63	0.581	-362.5	-53.6	46.13	13.79	-31.59	1.13	-5.83E-4	8.82E-8	2.51E2
1.2-Ciclohexanodiol	502.8	358.9	739.65	59.72	0.236	-464.9	-273.6	53.77	16.55	-50.33	1.10	-9.75E-4	3.58E-7	1.95E2
Hexanal	385.3	198.9	557.77	36.47	0.389	-252.8	-99.9	35.37	15.35	46.76	0.34	9.54E-5	-1.48E-7	1.48E2
Ciclohexeno	360.1	169.8	566.80	43.28	0.292	-34.7	61.8	29.98	3.28	-66.33	0.67	-4.26E-4	1.02E-7	9.26E1
Tolueno	386.2	195.1	597.75	41.14	0.320	48.7	120.5	33.45	7.93	-37.38	0.59	-3.88E-4	9.76E-8	1.02E2
3-Pentilciclohexano	469.8	221.9	666.26	24.19	0.571	-158.3	96.2	40.80	17.30	-35.77	1.11	-6.43E-4	1.34E-7	2.39E2
1-Ciclohexilacetona	455.9	237.2	669.17	33.88	0.423	-266.7	-88.0	40.58	9.91	-33.46	0.86	-4.74E-4	8.46E-8	1.78E2
1-Metilciclopentanol	427.8	291.4	651.55	50.66	0.277	-257.3	-114.3	40.41	5.11	-136.26	1.21	-1.29E-3	5.56E-7	1.21E2
Cicloheptanona	455.9	245.0	689.15	39.46	0.361	-257.0	-94.5	36.33	2.06	-43.71	0.64	-2.03E-4	-3.30E-8	1.23E2
1-Ciclohexil-2-propanona	478.7	248.5	689.04	30.39	0.479	-287.4	-79.6	42.80	12.50	-34.37	0.95	-5.28E-4	9.65E-8	2.01E2
1.2.3.4-Tetrahidronaftaleno	475.5	260.1	708.10	35.69	0.438	62.3	192.5	41.19	10.27	-87.11	0.98	-7.14E-4	2.06E-7	1.44E2
1-(1-ciclohex-1-enil)-2-propanona	488.6	271.8	707.40	34.04	0.458	-180.8	12.0	43.46	14.40	-119.24	1.42	-1.42E-3	5.83E-7	1.90E2
Fenol	439.0	283.0	671.01	59.26	0.230	-96.5	-32.9	43.58	11.51	-59.69	0.71	-6.57E-4	2.44E-7	9.52E1
5-Hexenal	382.0	197.1	558.08	35.52	0.370	-127.3	-12.0	34.70	14.07	43.77	0.32	7.25E-05	-1.31E-7	1.37E2
2-Hexanona	390.6	206.8	568.08	35.99	0.378	-279.8	-129.3	35.30	14.66	42.72	0.34	1.07E-04	-1.55E-7	1.44E2
n-Butanol	406.7	190.1	571.06	39.76	0.344	-354.6	-198.0	43.25	12.87	61.97	0.20	3.20E-4	-2.57E-7	1.38E2
Acetato de ciclohexilo	460.2	229.1	668.36	41.52	0.443	-471.4	-269.4	40.94	14.44	-6.65	0.62	-6.80E-6	-1.70E-7	1.69E2

Apéndice A.6. Propiedades estimadas con el método de Marrero-Gani [12] para los compuestos seleccionados en este estudio.

Compuesto	T_b^o K	T_m^o K	T_c K	p_c bar	v_c m ³ /kmol	Δg_r^o kJ/mol	Δh_f^o kJ/mol	Δh_v^o kJ/mol	Δh_m^o kJ/mol
Ciclohexanol	434.0	287.8	650.00	42.60	0.322	-109.5	-286.2	61.20	9.84
Ciclohexanona	431.2	265.7	715.26	45.93	0.312	-125.2	-267.5	45.56	8.68
Butilciclohexano	454.1	199.4	650.20	25.40	0.533	70.0	-200.3	49.37	13.49
Pentilciclohexano	476.9	208.7	668.01	23.27	0.590	78.0	-221.2	54.28	16.13
1-Pentanol	410.9	221.5	580.32	38.12	0.332	-143.9	-298.6	55.80	14.20
3,3-Dimetilhexano	385.1	187.3	555.14	25.68	0.466	17.2	-217.9	38.06	10.52
Ciclopentanol	413.4	275.3	622.23	47.41	0.273	-122.8	-267.6	57.86	11.73
Metilciclohexano	374.2	182.4	577.23	35.07	0.370	44.6	-137.8	35.17	6.74
Ciclopentanona	403.8	251.1	694.64	51.44	0.262	-138.5	-248.9	42.22	7.61
1-Metoxyciclohexano	408.2	203.4	607.23	32.33	0.406	-63.2	-279.8	37.51	10.73
Butoxyciclohexano	464.5	231.5	676.94	22.89	0.610	-40.9	-357.0	59.80	19.52
1-Metiletil-ciclohexano	427.9	191.4	621.05	28.42	0.481	57.3	-196.4	43.00	11.32
2-Ciclohexen-1-ona	443.2	267.8	725.34	45.12	0.342	-59.2	-183.0	53.06	10.23
2-Ciclohexn-1-ol	437.2	288.9	648.32	45.39	0.307	-49.6	-189.2	62.29	8.88
2-Furanmetanoltetrahidro	451.2	258.3	641.69	48.15	0.305	-239.0	-399.2	64.17	14.14
Butanoato de ciclohexilo	486.2	237.2	683.41	25.83	0.545	-245.5	-543.1	61.08	18.83
1,1'-oxibis-ciclohexano	515.7	281.6	732.56	26.16	0.608	-3.9	-342.5	64.85	16.71
Pentanoato de ciclohexilo	497.7	244.4	698.92	23.63	0.601	-237.4	-563.9	65.99	21.47
2-Etilidenciclohexanona	478.4	276.7	737.22	33.74	0.448	-47.1	-211.7	63.55	11.38
Hexanoato de ciclohexilo	515.7	257.9	727.13	20.21	0.713	-221.3	-605.5	75.81	26.75
1,1'-Biciclohexilo	511.7	271.7	727.00	25.60	0.598	42.6	-272.0	57.98	12.91
5-Metil-2-(1-isopropilideno)ciclohexano	497.2	299.0	753.09	28.05	0.558	-33.8	-255.2	77.19	11.98
2-Butilciclohexanona	493.3	286.4	762.27	27.58	0.544	-105.3	-366.3	63.58	19.70
4-(1.1-Dimetilpropil)-ciclohexanona	503.9	298.3	776.91	27.06	0.575	-90.3	-392.6	65.55	16.86
1.2-Ciclohexanodiol	504.2	349.0	714.37	43.99	0.341	-263.8	-466.5	90.63	16.06
Hexanal	407.6	228.8	591.0	33.1	0.373	-251.1	-100.7	43.90	20.10
Ciclohexeno	356.1	183.6	558.00	43.92	0.289	104.7	-8.9	32.86	2.66
Tolueno	383.8	202.1	604.05	42.18	0.317	123.6	50.6	38.43	9.90
3-Pentilciclohexano	473.2	180.7	652.99	25.51	0.559	128.8	-109.7	59.95	16.49
1-Ciclohexilacetona	453.7	278.5	662.05	33.33	0.427	-83.1	-280.4	49.43	13.11
1-Metilciclopentanol	409.2	283.5	580.05	44.29	0.325	-142.0	-313.4	57.35	5.99
Cicloheptanona	451.7	278.9	734.20	41.37	0.361	-111.9	-286.1	48.90	9.75



Compuesto	T_b^o K	T_m^o K	T_c K	p_c bar	v_c m ³ /kmol	Δg_f^o kJ/mol	Δh_f^o kJ/mol	Δh_v^o kJ/mol	Δh_m^o kJ/mol
1-Ciclohexil-2-propanona	473.7	266.4	679.01	29.83	0.483	-75.0	-301.2	54.96	15.75
1,2,3,4-Tetrahidronaftaleno	480.8	241.7	664.03	31.37	0.521	110.1	-61.3	77.10	11.86
1-(1-ciclohex-1-enil)-2-propanona	470.7	262.3	685.83	31.52	0.460	-27.4	-205.9	52.37	14.73
Fenol	455.0	308.0	687.06	59.65	0.271	-32.6	-94.3	64.25	15.36
5-Hexenal	405.6	232.5	594.1	34.76	0.359	-128.8	-14.9	42.80	17.07
2-Hexanona	400.8	215.1	589.2	32.47	0.373	-278.6	-127.6	41.82	14.20
n-Butanol	381.7	213.0	553.8	43.70	0.276	-277.8	-151.9	50.83	10.93
Acetato de ciclohexilo	441.0	225.4	639.9	31.20	0.448	-481.9	-267.1	53.53	12.88