

Estimación de la entalpía de vaporización de sustancias puras como función de la temperatura y presión

Estimation of the enthalpy of vaporization of pure substances as a function of temperature and pressure

COLCIENCIAS TIPO 1. ARTÍCULO ORIGINAL

RECIBIDO: MAYO 30, 2016; ACEPTADO: JUNIO 18, 2016

Luis Fernando Cardona Palacio
luis.cardonapa@amigo.edu.co

Fundación Universitaria Luis Amigó, Medellín-Colombia

Resumen

Se propone un nuevo modelo para el cálculo de la entalpía de vaporización de sustancias puras aplicable en un amplio rango de temperatura y presión. A partir de valores de presión crítica, temperatura crítica y datos experimentales de entalpía de vaporización de 300 sustancias puras y mediante minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la entalpía de vaporización, se determinaron parámetros y constantes característicos de la nueva ecuación y, a partir del factor acéntrico, se generaliza para cualquier sustancia pura. Para validar el modelo propuesto obtenido, se evaluó en 227 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización, generando porcentajes de desviación relativa promedio de 1.7038%. Los resultados se comparan con modelos predictivos para el cálculo de la entalpía de vaporización donde se indica que la nueva ecuación propuesta genera la menor desviación.

Palabras Clave

Entalpía de vaporización; sustancias puras; modelo; minimización.

Abstract

A new model to predict vaporization enthalpy of pure substances applicable in a wide range of temperature and pressure was developed. From values of critical pressure, critical temperature and experimental data of vaporization enthalpy for 300 pure substances and minimizing the sum of the squares of the relative deviation in vaporization enthalpy were determined the parameters and constants characteristics of the new equation and generalized for any pure substance using the acentric factor. To validate the new model it was evaluated for 227 pure substances who they didn't participate in the minimization process and generated percent relative average deviation of 1.7038%. The results were compared with predictive models and the comparison indicates that the proposed method provide more accurate results than other methods used in this work.

Keywords

Vaporization enthalpy; pure substances; model; minimization.

I. INTRODUCCIÓN

La entalpía de vaporización es una de las propiedades termodinámicas más utilizadas en diferentes procesos de ingeniería, ya que permite simular, diseñar y optimizar procesos que involucren cambios de fase líquido-vapor como destilación, evaporación o secado (Cachadiña & Mulero, 2006; Tatar, Barati-Harooni, & Partovi, 2016).

Con el fin de mejorar las simulaciones numéricas es necesario el uso de correlaciones termodinámicas precisas, es el caso del calor de vaporización en la predicción de equilibrios líquido-vapor en sustancias puras y en múltiples etapas de sistemas multicomponentes (Gopinathan & Saraf, 2001). Por tal motivo, es de interés en ingeniería la medición y correlación de los valores de esta propiedad (Mehmandoust, Sanjari, & Vatani, 2014).

La entalpía de vaporización de fluidos puros se calcula utilizando ecuaciones de estado o, de una manera más simple, por medio de correlaciones empíricas, algunas de las cuales solo requieren las propiedades del fluido como temperatura crítica, presión crítica, temperatura normal de ebullición, peso molecular, factor acéntrico (Cachadiña & Mulero, 2006).

Diferentes ecuaciones para el cálculo de la entalpía de vaporización están reportados en la literatura científica, entre las que se destacan los trabajos de Riedel: (1954); Chen (1965); Trouton (Nash, 1984); Zhao, Ni & Yalkowsky (1999); Vetere (1979); Liu (2007); Mehmandoust, Sanjari, y Vatani (2014); Morgan, Carruth y Kobayashi (Sanjari, Honarmand, Afshar, & Esfahani, 2013); Sivaraman et al. y Faúndez et al. (Cachadiña & Mulero, 2006); Benkouider et al. (Mustapha, Kessas, Guella, Yahiaoui, & Bagui (2014); Tatar, Barati, Partovi, Najafi, & Mohammadi (2016); Gharagheizi (2012); y Li, Liang, Ma, y Zhu (1997).

Morgan (2007) propone un modelo general para el cálculo de la entalpía de vaporización que depende de la temperatura crítica, el factor acéntrico y la temperatura, aplicable en una temperatura reducida entre 0.56 a 1.00, con desviaciones entre 1.3% y 4.0%, mientras que Carruth y Kobayashi (1972), trabajando en el intervalo de temperatura reducida de 0.3 a 1.0, generan desviaciones que varían entre 1.5% a 5.0%.

En el presente trabajo se propuso un modelo simple y generalizado para el cálculo de la entalpía de vaporización de sustancias puras. A partir de valores de presión crítica, temperatura crítica y datos experimentales de la entalpía de

vaporización de 300 sustancias puras y mediante el algoritmo de Lasdon, Waren, Jain, and Ratner (1976), el cual minimiza la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la entalpía de vaporización, se determinaron los parámetros y constantes característicos de la nueva ecuación y, a partir del factor acéntrico, se generalizó para ser utilizado en cualquier sustancia pura. Para validar el modelo propuesto obtenido, éste se evaluó en 227 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización y se compararon los resultados con otros modelos predictivos para el cálculo de la entalpía de vaporización, como son las ecuaciones de: Morgan, Carruth y Kobayashi (Sanjari et al., 2013), Watson, Fish y Lielmezs (Reid, Prausnitz, & Poling, 1987) y Sivaraman et al. (Cachadiña & Mulero, 2006); por otro lado se realizó el cálculo de la entalpía de vaporización en el punto normal de ebullición y se comparó con las ecuaciones de: Riedel (1954); Chen (1965); Trouton (Nash, 1984); Zhao et al. (1999); Vetere (1979); Liu (2007); Mehmandoust et al., (2014); y Morgan, Carruth y Kobayashi (Sanjari et al., 2013).

II. NUEVO MODELO PARA EL CÁLCULO DE LA ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN Y FUNCIÓN OBJETIVO

En el presente estudio se busca proponer una ecuación simple para el cálculo de la entalpía de vaporización de sustancias puras, aplicable en un amplio rango de temperatura y presión, la ecuación propuesta es:

$$\Delta H_v = RT_c a (1 - T_r)^{[0.2622 + 0.1294(T_r P_r)^{0.9886} + 0.104(T_r P_r)^2]} \quad (1)$$

Donde:

ΔH_v es la entalpía de vaporización;

R la constante universal de los gases ($8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T_c la temperatura crítica en K;

T_r la temperatura reducida, calculada como $T_r = T/T_c$;

T la temperatura en K;

P_c la presión crítica en kPa; P_r es la presión reducida, calculada como $P_r = P/P_c$

P la presión en kPa; y

a un parámetro.

Inicialmente se realizó una búsqueda de los valores de presión crítica, temperatura crítica, factor acéntrico y datos experimentales del calor de vaporización de 300 sustancias puras, entre las que se destacan alcoholes, hidrocarburos,

refrigerantes, gases nobles y sustancias inorgánicas (Chickos & Acree, 2003; Gharagheizi, 2012; Reid et al., 1987; Wagman et al., 1982; Forero & Velásquez, 2011; Scott, 1974).

Posteriormente se determinó el parámetro a de la Ecuación 1 mediante un proceso de minimización, empleando el algoritmo propuesto por Lasdon et al., (1976), y la función objetivo dada por la Ecuación 2 para 300 sustancias puras.

$$F.O. = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta H_{vi,exp} - \Delta H_{vi,calc}}{\Delta H_{vi,exp}} \right)^2 \quad (2)$$

La función objetivo a minimizar representa la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores del nuevo modelo, donde:

N es el número de compuestos;

$\Delta H_{vi,exp}$ el calor de vaporización experimental; y

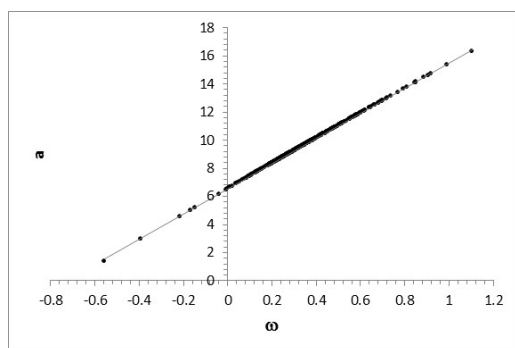
$\Delta H_{vi,calc}$ los valores calculados por el modelo.

El parámetro a , determinado a partir de las 300 sustancias puras, se correlacionó con el factor acéntrico (ω), tal como se muestra en la Ecuación 3, de esta manera se logra generalizar a cualquier sustancia pura.

$$a = -0.2305\omega^2 + 9.1064\omega + 6.517 \quad (3)$$

La Ecuación 3 se ilustra en la Figura 1, donde el coeficiente de correlación es de 0.999.

Figura 1. Parámetro a en función del factor acéntrico de 300 sustancias puras (●valores calculados, — valor de la ecuación 3)



El nuevo modelo generalizado, dado por la Ecuación 1, y el valor del parámetro dado por la Ecuación 3, se evalúan para calcular la entalpía de vaporización en 227 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización, por medio del porcentaje de error promedio estándar

($AARD\%$), el porcentaje de desviación relativa ($ARD\%$), y la desviación de la raíz cuadrada media ($RMSD$) (Sanjari, 2013); los datos experimentales fueron obtenidos de la literatura científica: Chickos y Acree (2003); Gharagheizi (2012); Reid et al., (1987); Wagman et al., (1982); Forero y Velásquez (2011); y Scott (1974).

$$AARD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\Delta H_{vi,exp} - \Delta H_{vi,calc}}{\Delta H_{vi,exp}} \right| \times 100. \quad (4)$$

$$ARD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta H_{vi,exp} - \Delta H_{vi,calc}}{\Delta H_{vi,exp}} \right) \times 100. \quad (5)$$

$$RMSD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta H_{vi,exp} - \Delta H_{vi,calc}}{\Delta H_{vi,exp}} \right)^2} \times 100. \quad (6)$$

Se compararon los resultados obtenidos de las 527 sustancias puras analizadas en la investigación con ecuaciones para el cálculo de la entalpía de vaporización, entre las que se destacan:

Ecuación de Morgan (Sanjari et al., 2013)

$$\Delta H_v = d_1 (1 - T_r)^{(d_2 + d_3 T_r + d_4 T_r^2)} \quad (7)$$

$$d_1 = RT_c (7.8149 + 11.409\omega + 2.1674\omega^2 - 0.65342\omega^3) \quad (8)$$

$$d_2 = 0.81892 - 0.67637\omega + 1.2798\omega^2 - 0.47594\omega^3 \quad (9)$$

$$d_3 = -0.84408 + 1.8297\omega - 3.2435\omega^2 + 1.1449\omega^3 \quad (10)$$

$$d_4 = 0.41923 - 1.0892\omega + 1.9138\omega^2 - 0.65758\omega^3 \quad (11)$$

Donde:

ΔH_v es la entalpía de vaporización en Jmol^{-1} ;

R la constante universal de los gases ($8.3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$);

T la temperatura en K ;

T_c la temperatura crítica en K ;

T_r la temperatura reducida, calculada como $T_r = T/T_c$; y

ω el factor acéntrico.

Ecuación de Carruth y Kobayashi (Sanjari et al., 2013)

$$\Delta H_v = RT_c \left[(1 - T_r)^{0.354} + 10.95\omega(1 - T_r)^{0.456} \right] \quad (12)$$

Correlación de Watson (Reid et al., 1987)

$$\Delta H_{v,2} = \Delta H_{v,1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (13)$$

Donde:

los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones de temperatura 1 y 2;

ΔH_{v1} es la entalpía de vaporización en las condiciones 1; y

T_r es la temperatura reducida de la condición 1 y 2.

Para el cálculo de n se aplicó la ecuación de Viswanath y Kuloor:

$$n = \left(0.00264 \frac{\Delta H_{vb,1}}{RT_b} + 0.8794 \right)^{10} \quad (14)$$

Donde:

- ΔH_{vb} es la entalpía de vaporización en su punto normal de ebullición; y
- T_b es la temperatura normal de ebullición.

Fish y Lielmezs (Reid et al., 1987)

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \frac{T_r}{T_{br}} \left(\frac{X + X^q}{1 + X^p} \right)^n \quad (15)$$

Donde:

$$X = \frac{T_{br}}{T_r} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right) \quad (16)$$

Donde T_{br} se calcula como $T_{br} = T_b/T_c$, y los parámetros q y p se calculan de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros q y p de la ecuación de Fish y Lielmezs

| | q | p |
|----------------------------------|---------|----------|
| Metales líquidos | 0.20957 | -0.17467 |
| Helio, hidrógeno, deuterio, neón | 0.14543 | 0.52740 |
| Líquidos inorgánicos y orgánicos | 0.35298 | 0.13856 |

Sivaraman et al. (Cachadiña & Mulero, 2006)

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right)^{(R1)} + \left(\frac{\omega - \omega^{(R1)}}{\omega^{(R2)} - \omega^{(R1)}} \right) \left[\left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right)^{(R2)} - \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right)^{(R1)} \right] \quad (17)$$

Donde:

$$\omega^{(R1)} = 0.21;$$

$$\omega^{(R2)} = 0.46; \text{ y}$$

los valores de $(\Delta H_v/RT_c)^{(R1)}$ y $(\Delta H_v/RT_c)^{(R2)}$ dependen de la temperatura del sistema.

III. CÁLCULO DE LA ENTALPÍA NORMAL DE VAPORIZACIÓN

Se realizaron los cálculos de la entalpía de vaporización en su punto normal de ebullición de las 527 sustancias puras analizadas en el presente estudio, con el fin de

analizar la predicción del nuevo modelo frente a los datos experimentales obtenidos de la literatura científica: Chickos & Acree (2003); Gharagheizi (2012); Reid et al., (1987); Wagman et al., (1982); Forero y Velásquez (2011); y Scott (1974), y luego se compararon con otros modelos, entre los que se destacan los siguientes.

Ecuación de Riedel (Riedel, 1954)

$$\Delta H_{vb} = \frac{1.093RT_b (\ln P_c - 1.013)}{0.93 - T_b/T_c} \quad (18)$$

Donde:

T_b es la temperatura normal de ebullición en K; y P_c es la presión crítica en bar

Ecuación de Chen (Chen, 1965)

$$\Delta H_{vb} = \frac{RT_b (3.978(T_b/T_c) - 3.958 + 1.555 \ln P_c)}{1.07 - T_b/T_c} \quad (19)$$

Donde:

P_c es la presión crítica en bar.

Regla de Trouton (Nash, 1984)

$$\Delta H_{vb} = 88T_b \quad (20)$$

Modelo de Zhao, Ni y Yalkowsky (Zhao et al., 1999)

$$\Delta H_{vb} = T_b (36.6 + 8.314 \ln T_b) \quad (21)$$

Ecuación de Vetere (Vetere, 1979)

Para hidrocarburos:

$$\Delta H_{vb} = 4.1868T_b \left(9.08 + 4.36 \log_{10} T_b + \frac{0.0068T_b}{M} + \frac{0.0009T_b^2}{M} \right) \quad (22)$$

Para alcoholes:

$$\Delta H_{vb} = 4.1868T_b \left(18.82 + 3.34 \log_{10} T_b - \frac{6.37T_b}{M} + \frac{0.036T_b^2}{M} - \frac{5.2 \times 10^{-5} T_b^3}{M} \right) \quad (23)$$

Donde:

M es el peso molecular en kgkmol⁻¹.

Ecuación de Liu (Liu, 2007)

$$\Delta H_{vb} = RT_b \left(\frac{T_b}{220} \right)^{0.0627} \times \frac{(1 - T_b/T_c)^{0.38} \ln(P_c/P_a)}{1 - T_b/T_c + 0.38(T_b/T_c) \ln(T_b/T_c)} \quad (24)$$

Donde:

P_a es la presión atmosférica en bar.

Ecuación de Mehmandoust, Sanjari y Vatani (2014)

$$\Delta H_{vb} = RT_b (A + BT_{br} + CT_{br}^2 + DT_{br}^3) \quad (25)$$

$$B = b_1 + b_2 P_c + b_3 \ln P_c \quad (26)$$

$$C = c_1 + c_2 P_c + c_3 \ln P_c \quad (27)$$

$$D = d_1 + d_2 P_c + d_3 \ln P_c \quad (28)$$

Las constantes A , b_1 , b_2 , b_3 , c_1 , c_2 , c_3 , d_1 , d_2 , d_3 están reportadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes del modelo de Mehmandoust et al

| Coefficientes | Valores |
|---------------|----------|
| A | 0.01290 |
| b_1 | 0.00086 |
| b_2 | -0.00206 |
| b_3 | 0.01150 |
| c_1 | -0.01983 |
| c_2 | 0.00632 |
| c_3 | -0.04279 |
| d_1 | 0.02086 |
| d_2 | -0.00459 |
| d_3 | 0.03544 |

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se propone un nuevo modelo simple y generalizado para el cálculo de la entalpía de vaporización, el cual depende de la temperatura, la presión y propiedades de la sustancia como temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico. A partir de datos experimentales de 300 sustancias puras se determinaron las constantes y el parámetro a de la Ecuación 1, mediante minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la entalpía de vaporización.

En la Tabla 3 se presenta un resumen estadístico de la nueva ecuación propuesta y los modelos de Morgan, Carruth y Kobayashi, Watson, Fish-Lielmezs y Sivaraman et al., de las 300 sustancias puras sometidas al proceso de minimización por medio del porcentaje de error promedio estándar ($AARD\%$), porcentaje de desviación relativa absoluta ($ARD\%$), y desviación de la raíz cuadrada media ($RMSD$).

Como se observa en la Tabla 3, la ecuación propuesta en la investigación presenta el menor porcentaje de error relativo (1.5629%), en comparación con otros modelos evaluados en el presente artículo; también se observa que

la magnitud global de los valores de $RMSD$ es de relativo bajo orden de magnitud (≤ 0.0118), con lo que se establece que los resultados simulados utilizando el nuevo modelo propuesto se ajustan a los valores encontrados experimentalmente, validando así dicho modelo.

Tabla 3. Parámetros estadísticos evaluados en 300 sustancias puras en comparación con otros modelos

| | AARD% | ARD% | RMSD |
|---------------------|--------|---------|--------|
| Nuevo modelo | 1.5629 | 0.4843 | 0.0118 |
| Morgan | 1.9898 | 1.4540 | 0.0210 |
| Carruth y Kobayashi | 2.4787 | -0.3110 | 0.0221 |
| Watson | 2.1971 | 0.1294 | 0.0209 |
| Fish y Lielmezs | 2.5977 | -0.9594 | 0.0207 |
| Sivaraman et al. | 3.9551 | 3.2204 | 0.0478 |

La ecuación de Morgan genera desviaciones promedio en el presente trabajo del 1.9898%, está de acuerdo con lo reportado por Morgan (2007) y Sanjari et al., (2013), mientras que la ecuación de Watson presenta desviaciones promedio del 2.1971%; lo anterior está conforme con lo reportado por Li et al., (1997), los cuales generan porcentajes de error promedio estándar entre 0.06% y 10.99%.

Las 300 sustancias puras analizadas en la investigación se agruparon en catorce familias químicas, entre las que se destacan: alcanos, alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos, aromáticos, alcoholes y éteres, aldehídos y cetonas, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos azufrados, compuestos nitrogenados, gases nobles, compuestos inorgánicos y ácidos orgánicos (Sanjari et al., 2013; Li et al., 1997).

En la Tabla 4 se muestra la comparación del $AARD\%$ con los modelos de Morgan, Carruth y Kobayashi, Watson, Fish-Lielmezs y Sivaraman et al., para las 300 sustancias puras conforme a catorce familias químicas; el modelo propuesto presenta el menor porcentaje de error promedio estándar de los modelos evaluados.

Los resultados que se presentan en la Tabla 4 están conformes con lo reportado por Li et al., (1997); Sanjari et al., (2013); y Cachadiña y Mulero (2006).

En la Tabla se presentan los resultado de la evaluación del nuevo modelo en 227 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización. El modelo propuesto genera un $AARD\%$ del 1.8448% seguido de Sivaraman et al., con 1.9603%; también se observa que la magnitud global de los valores de $RMSD$ del nuevo modelo es de relativo bajo orden de magnitud (≤ 0.0143)

en comparación con las otras ecuaciones y se establece que los resultados simulados se ajustan a los valores encontrados experimentalmente, validándose de nuevo dicho modelo.

De la Tabla 5, la ecuación de Sivaraman et al., presenta un *AARD%* del 1.9603%; los resultados concuerdan con

lo reportado por Cachadiña y Mulero (2006) quienes muestran desviaciones entre 0.66% y 7.09%; la ecuación de Carruth y Kobayashi, en el presente trabajo, genera desviaciones del 2.5116%, lo que está conforme con lo reportado por Sanjari et al., (2013), con desviaciones que varían entre 0.79% y 28.42%.

Tabla 4. Error promedio estándar de los valores obtenidos por la nueva ecuación vs otros modelos en 300 sustancias puras

| | Sustancias (#) | Ecuación1 (%) | Morgan (%) | Carruth & Kobayashi (%) | Watson (%) | Fish & Lielmezs (%) | Sivaraman et al. (%) |
|---------------------------|----------------|---------------|------------|-------------------------|------------|---------------------|----------------------|
| Alcanos | 10 | 1.651 | 2.524 | 2.482 | 2.411 | 3.118 | 5.374 |
| Alquenos | 31 | 1.203 | 1.732 | 2.249 | 2.166 | 2.429 | 4.398 |
| Alquinos | 4 | 1.200 | 1.748 | 2.263 | 2.221 | 2.285 | 4.638 |
| Hidrocarburos cíclicos | 7 | 1.132 | 1.753 | 2.232 | 2.184 | 2.301 | 4.718 |
| Aromáticos | 29 | 1.378 | 1.612 | 2.258 | 2.082 | 2.428 | 2.764 |
| Alcoholes y éteres | 33 | 2.210 | 2.303 | 2.693 | 1.892 | 2.663 | 2.671 |
| Aldehidos y cetonas | 20 | 1.453 | 1.597 | 2.302 | 2.033 | 2.461 | 2.560 |
| Esteres | 8 | 1.726 | 1.554 | 2.428 | 1.790 | 2.616 | 1.375 |
| Hidrocarburos halogenados | 95 | 1.360 | 1.642 | 2.285 | 2.087 | 2.497 | 3.239 |
| Compuestos azufrados | 6 | 3.851 | 6.014 | 4.133 | 4.364 | 3.719 | 11.851 |
| Compuestos nitrogenados | 9 | 1.591 | 2.079 | 2.405 | 2.292 | 2.434 | 3.886 |
| Gases Nobles | 6 | 1.566 | 4.485 | 4.244 | 3.309 | 3.155 | 15.160 |
| Compuestos inorgánicos | 19 | 1.435 | 2.521 | 3.074 | 3.109 | 3.198 | 8.296 |
| Ácidos orgánicos | 23 | 1.883 | 2.002 | 2.486 | 1.823 | 2.522 | 2.260 |
| Promedio | 300 | 1.6885 | 2.3976 | 2.681 | 2.412 | 2.702 | 5.228 |

Tabla 5. Parámetros estadísticos evaluados en 227 sustancias puras en comparación con otros modelos

| | AARD% | ARD% | RMSD |
|---------------------|--------|---------|--------|
| Nuevo Modelo | 1.8448 | 0.2110 | 0.0143 |
| Morgan | 1.7448 | 1.3579 | 0.0182 |
| Carruth y Kobayashi | 2.5116 | -1.3807 | 0.0208 |
| Watson | 1.8325 | 0.9740 | 0.0225 |
| Fish y Lielmezs | 2.8512 | -0.7463 | 0.0152 |
| Sivaraman et al. | 1.9603 | 0.3896 | 0.0193 |

Con el fin de analizar la predicción del nuevo modelo en el cálculo de la entalpía normal de vaporización se realizan los cálculos en las 527 sustancias puras analizadas en el presente estudio y se comparan los resultados con los modelos de Riedel (1954), Chen (1965), Trouton (Nash, 1984), Zhao et al., (1999), Vetere (1979), Liu (2007), Mehmandoust et al., (2014), Morgan, Carruth y Kobayashi (Sanjari et al., 2013), los resultados estadísticos de *AARD%*, *ARD%* y *RMSD* se muestran en la Tabla 6.

Los resultados que se presentan en la Tabla 6 están conformes con lo reportado por Tatar et al., (2016), Mehmandoust et al., (2014), Kikic y Vetere (2011), Sanjari et al., (2013), Cachadiña y Mulero (2006).

Tabla 6. Parámetros estadísticos evaluados en 527 sustancias puras en el cálculo de la entalpía de vaporización en su punto normal de ebullición

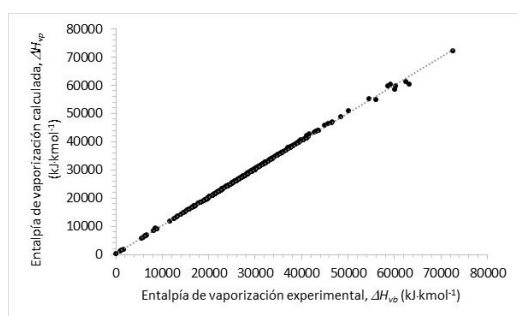
| | AARD% | ARD% | RMSD |
|---------------------|---------|---------|---------|
| Nuevo Modelo | 0.6291 | -0.4592 | 0.00364 |
| Riedel | 0.9631 | 0.9373 | 0.00686 |
| Chen | 0.5611 | -0.2220 | 0.00343 |
| Trouton | 6.3212 | -0.1870 | 0.04881 |
| Zhao et al. | 5.6174 | -3.3772 | 0.04182 |
| Vetere | 13.8686 | 13.8686 | 0.06166 |
| Liu | 1.9914 | -0.9852 | 0.01452 |
| Mehmandoust et al. | 3.0154 | -0.3601 | 0.02282 |
| Morgan | 4.7533 | 4.7533 | 0.02594 |
| Carruth y Kobayashi | 1.8983 | -1.7550 | 0.00951 |

Como se observa en la Tabla 6, la nueva ecuación propuesta dada por la Ecuación 1 genera el menor porcentaje de error promedio estándar del 0.6291%, en comparación con otros modelos evaluados en el presente estudio, mientras que el valor de *RMSD* es de bajo orden de magnitud (≤ 0.00364); de esta manera se establece que los resultados simulados utilizando el nuevo modelo propuesto predicen el comportamiento de la entalpía normal de vaporización, lo que nuevamente valida la Ecuación 1.

Como se observa en la Tabla 6, la ecuación de Vetere genera porcentajes de desviación relativa del 13.8686%, resultados que están conformes con lo reportado por Tatar et al., (2016) quienes muestran desviaciones máximas del 69.70%; la ecuación de Chen en el presente trabajo muestra desviaciones del 0.5611%, resultado que está de acuerdo con lo reportado por Mehmandoust et al., (2014), con desviaciones máximas del 3.47%.

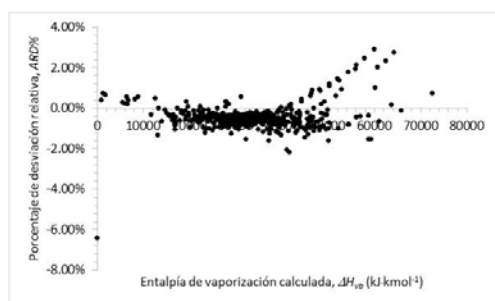
La Figura 2 muestra la comparación de las entalpías de vaporización en su punto normal de ebullición experimental y los predichos por el nuevo modelo en las 527 sustancias puras analizadas en la investigación. Como se observa, la Ecuación 1 presenta una muy buena predicción de los datos experimentales, con un coeficiente de correlación del 0.9992.

Figura 2. Exactitud del nuevo modelo propuesto, frente a los datos experimentales de 527 sustancias puras



En la Figura 3 se muestra el porcentaje de desviación relativa absoluta ($ARD\%$) frente a la entalpía de vaporización calculada por el nuevo modelo dado por la Ecuación 1; se concluye que las desviaciones se encuentran entre -6.0% y 3.0% , lo que demuestra la precisión en describir los datos experimentales.

Figura 3. $ARD\%$ versus la entalpía de vaporización calculada por el nuevo modelo de 527 sustancias puras



V. CONCLUSIONES

En el presente artículo se propuso un nuevo modelo generalizado para el cálculo de la entalpía de vaporización de sustancias puras que depende de la temperatura, la

presión y de propiedades de la sustancia, como temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico, donde el parámetro característico de la ecuación se determinó mediante minimización de 300 sustancias puras y se comparó con otros modelos, como las ecuaciones de Morgan, Carruth y Kobayashi, Watson, Fish y Lielmezs y Sivaraman et al.; los resultados indican que la nueva ecuación genera el menor porcentaje de error promedio estándar, con un valor de 1.5629%.

Se validó la nueva ecuación propuesta en 227 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización, con porcentajes de error promedio estándar del 1.8448% y se comparó con las ecuaciones de Morgan, Carruth y Kobayashi, Watson, Fish y Lielmezs y Sivaraman et al.; la ecuación de Morgan presenta desviaciones del 1.7448% seguido de Sivaraman et al., con 1.9603%.

Con la nueva ecuación generalizada se realizaron los cálculos de entalpía normal de vaporización en 527 sustancias puras y se compararon con las ecuaciones de: Riedel, Chen, Trouton, Zhao et al., Vetere, Liu, Mehmandoust et al., Morgan, Carruth y Kobayashi; los resultados indican que el nuevo modelo genera la menor desviación (0.6291%), con lo que se logra mostrar la calidad de predicción del nuevo modelo propuesto en diferentes condiciones de temperatura y presión.

VI. REFERENCIAS

- Cachadiña, I., & Mulero, A. (2006). Evaluation of correlations for prediction of the normal boiling enthalpy. *Fluid Phase Equilibria*, 240(2), 173-178.
- Carruth, G., & Kobayashi, R. (1972). Extension to low reduced temperatures of three-parameter corresponding states: vapor pressures, enthalpies and entropies of vaporization, and liquid fugacity coefficients. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11(4), 509-517.
- Chen, H. (1965). Generalized correlation for latent heat of vaporization. *J. Chem. Eng. Data*, 10(2), 207-210.
- Chickos, S., & Acree, E. (2003). Enthalpies of vaporization of organic and organometallic compounds 1880-2002. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32 (2), 519-878.
- Forero, L. & Velasquez, J. (2011). Wagner liquid-vapour pressure equation constants from a simple methodology. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(8), 1235-1251.
- Gharagheizi, F. (2012). Determination of normal boiling vaporization enthalpy using a new molecular-based model. *Fluid Phase Equilibria*, 317, 43-51.
- Gopinathan, N., & Saraf, N. (2001). Predict heat of vaporization of crudes and pure components Revised II. *Fluid Phase Equilibria*, 179, 277-284.
- Kikic, I., & Vetere, A. (2011). Evaluation of several literature equations to predict the vaporization enthalpies at the normal boiling point. *Fluid Phase Equilibria*, 309(2), 151-154.
- Lasdon, L., Warren, A., Jain, A. & Ratner, M. (1976). Design and

- testing of a generalized reduced gradient code for nonlinear programming. *ACM Trans. Math. Softw.*, 4(1), 34-50.
- Li, P., Liang, Y., Ma, P. & Zhu, C. (1997). Estimations of enthalpies of vaporization of pure compounds at different temperatures by a corresponding-states group-contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, 137(1-2), 63-74.
- Liu, Z. (2007). Estimation of heat of vaporization of pure liquid at its normal boiling temperature. *Chemical Engineering Communications*, 184(1), 221-228.
- Mehmandoust, B., Sanjari, E., & Vatani, M. (2014). An efficient reliable method to estimate the vaporization enthalpy of pure substances according to the normal boiling temperature and critical properties. *Journal of Advanced Research*, 5(2), 261-269.
- Morgan, D. (2007). Use of transformed correlations to help screen and populate properties within databanks. *Fluid Phase Equilibria*, 256(1-2), 54-61.
- Mustapha, A., Kessas, R., Guella, S., Yahiaoui, A. & Bagui, F. (2014). Estimation of the enthalpy of vaporization of organic components as a function of temperature using a new group contribution method. *Journal of Molecular Liquids*, 194, 48-56.
- Nash, K. (1984). Trouton and T-H-E rule. *Journal of Chemical Education*, 61(11), 981-984.
- Reid, R., Prausnitz, J. & Poling, B. (1987). *The properties of gases & liquids*. Nueva York, NY : McGraw-Hill.
- Riedel, L. (1954). Kritischer Koeffizient, Dichte des gesättigten Dampfes und Verdampfungswärme. Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. [Teil III]. *Chem. Ing. Tech.*, 26(12), 679-683.
- Sanjari, E. (2013). A new simple method for accurate calculation of saturated vapor pressure. *Thermochimica Acta*, 560, 12-16.
- Sanjari, E., Honarmand, M., Afshar, N., & Esfahani, S. (2013). A new general correlation for the prediction of the boiling vaporization enthalpy of hydrocarbons. *Thermochimica Acta*, 556, 30-33.
- Scott, D. (1974). Correlation of the chemical thermodynamic properties of hydrocarbons and related substances: Properties of the alkane hydrocarbons, C1 through C10 in the ideal gas state from 0 to 1500K. US Bureau of Mines, Bulletin 666, Recuperado de: http://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc12811/m2/1/high_res_d/Bulletin0666.pdf
- Tatar, A., Barati, A., Partovi, M., Najafi, A. & Mohammadi, A. (2016). An accurate model for predictions of vaporization enthalpies of hydrocarbons and petroleum fractions. *Journal of Molecular Liquids*, 220, 192-199.
- Vetere, A. (1979). New correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds. *Chemical Engineering Journal*, 17(2), 157-162.
- Wagman, D., Evans, W., Parker, V., Schumm, R., Halow, I., Bailey, S., Churney, K. & Nuttall, R. (1982). The NBS tables of chemical thermodynamic properties, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(S2), 2-392
- Zhao, L., Ni, N., & Yalkowsky, S. (1999). A modification of trouton's rule by simple molecular parameters for hydrocarbon compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1), 324-327.

CURRÍCULO

Luis Fernando Cardona Palacio. Máster en Ingeniería, Máster en Matemáticas Aplicadas e Ingeniero Químico. Es docente investigador de la Fundación Universitaria Luis Amigó.

