



Nueva correlación generalizada para estimar la presión de vapor

A new generalized correlation for accurate vapor pressure

Nova equação generalizada para o cálculo da pressão de vapor

Luis Fernando Cardona Palacio¹

Fecha de recepción: mayo 2016

Fecha de aceptación: agosto 2016

Para citar este artículo: Cardona P., L.F. (2016). Nueva correlación generalizada para estimar la presión de vapor. *Revista Científica*, 25, 280-289. **Doi:** [10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a10](https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.RC.2016.25.a10)

Resumen

En el presente trabajo se propone una nueva correlación generalizada para el cálculo de la presión de vapor de sustancias puras. A partir de datos de equilibrio líquido-vapor de 28 refrigerantes, y mediante minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la presión de vapor, se determinaron los parámetros y constantes características de la nueva ecuación, y a partir del factor acéntrico se generalizó para cualquier sustancia pura. Se evaluó en 45 sustancias puras que no participaron en la minimización, hecho que generó porcentajes de desviación relativas promedio de 1,6073 %. Se comparó lo obtenido con otros modelos para el cálculo de la presión de vapor y los resultados indicaron que la nueva ecuación propuesta generó una mejor precisión. Por último se calcularon entalpías de vaporización con desviaciones del 0,882 % y se aplicó el criterio de Waring con el fin de comprobar las constantes presentadas en la investigación.

Keywords: presión de vapor, sustancias puras, entalpía de vaporización, hidrocarburos, criterio de Waring.

Abstract

In this work, a new generalized correlation for pure substances is proposed for the estimation of vapor pressure, applicable in wide temperature range. Was used equilibrium liquid-vapor data with 28 refrigerants and minimizing the sum of the squares of the relative deviation in liquid-vapour pressure were determined the parameters and constants characteristics of the new equation and generalized for any pure substance using the acentric factor. Vapor pressure predictions were made for 45 pure substances who they didn't not participate in the minimization, generated percent relative average deviation of 1.6073%. The results were compared with others equations for calculating the vapor pressure and the comparison indicates that the proposed method provide more accurate results than other methods used in this work. Finally, the calculations of enthalpies of vaporization were done with deviations of 0.880% and the Waring criterion was applied to check the constants presed in this paper.

Palabras Clave: Vapor pressure, pure substances, enthalpy of vapourization, hydrocarbons, Waring's criteria.

¹ Fundación Universitaria Luis Amigó, Medellín, Colombia. Contacto: luis.cardonapa@amigo.edu.co

Resumo

Uma nova equação generalizada para substâncias puras é proposta para o cálculo da pressão de vapor. Foram utilizados os dados de equilíbrio líquido-vapor de 28 refrigerantes e minimizando a soma dos quadrados das desvios relativos da pressão de vapor, foram determinados os parâmetros e constantes características da nova equação e a partir do fator acêntrico se generaliza para qualquer substância pura. O novo modelo foi avaliado em 45 substâncias puras que não participaram na minimização, gerando percentuais de desvio relativos promédios de 1.6073%. Os resultados forma comparados com outros modelos para o calculo da pressão de vapor e os resultados indicam que a nova equação proposta gera uma melhor precisão. Finalmente, calculam-se entalpias de vaporização com desvios del 0.882% e aplica-se o critério de Waring a fim de corroborar as constantes apresentadas neste artigo.

Palavras chave: Pressão de vapor, substâncias puras, entalpia de vaporização, hidrocarbureto, critério de Waring.

Introducción

El conocimiento de la presión de vapor es esencial en el diseño de equipos como aire acondicionado, refrigeradores, compresores, entre otros (Mohebbi, Taheri y Soltani, 2008). Por tanto, la mayoría de operaciones en la industria petroquímica requieren la estimación de la presión de vapor para los cálculos de equilibrios de fase. En las simulaciones numéricas, un cambio en la presión de vapor de combustible genera cambios significativos en la atomización de combustible, velocidad de evaporación, combustión y procesos de formación de emisiones de contaminantes (Sanjari, 2013).

La exactitud en los cálculos de presión de vapor de un fluido puro es esencial para entender el comportamiento de la fase líquida y para la realización de cálculos de equilibrio de múltiples fases de sistemas multicomponentes (Godavarthy, Robinson y Gasem, 2006).

Debido a la ausencia o limitado rango de datos experimentales de la presión de vapor en la literatura científica, varios investigadores se han visto

en la necesidad de desarrollar diferentes modelos para estimar dicha propiedad; lo cual es importante en la estimación de parámetros en las ecuaciones de estado (Forero y Velásquez, 2011). De esta manera, diferentes ecuaciones se han propuesto, las más conocidas son las de: Clausius; Antoine; Frost-Kalkwarf; Cox; Gomez-Thodos; Lemmon-Goodwin; Lee-Kesler; Wagner; Ambrose-Walton; Riedel; Lemmon-Goodwin; Mejbri-Bellagi (Mejbri y Bellagi, 2005); Sanjari (2013); Sanjari, Honarmand, Badihi y Ghaheri (2013).

La ecuación más común es la de Antoine de tres parámetros, sin embargo, es válida en un rango limitado de temperatura. Por otro lado, las ecuaciones de Sanjari (2013), y Sanjari *et al.* (2013) son modelos válidos para un grupo de sustancias en particular, pero carecen de generalización; mientras que la de Wagner, con cuatro parámetros, representa con una gran precisión un gran número de sustancias (Forero y Velásquez, 2011).

En el presente trabajo se propone un nuevo modelo generalizado para el cálculo de la presión de vapor de sustancias puras. A partir de datos experimentales de la línea de saturación líquido-vapor de 28 refrigerantes y mediante el algoritmo de Laddon, Waren, Jain y Ratner (1976), el cual minimiza la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la presión de vapor, se determinan parámetros y constantes propias del modelo. Se comparan los resultados con las ecuaciones de Wagner (Forero y Velásquez, 2011), Lee-Kesler (Reid, Prausnitz y Poling, 1987), Sanjari (2013), Sanjari *et al.* (2013), Ambrose-Walton (Reid, Prausnitz y Poling, 1987) y Riedel (1954). Por último, se realiza una predicción de la entalpía de vaporización mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron y se aplica el criterio de Waring con el fin de comprobar las constantes presentadas en este artículo.

Ecuación propuesta para el estimar la presión de vapor de sustancias puras y función objetivo

El presente trabajo busca proponer una ecuación para estimar la presión de vapor de sustancias

puras, que dependa de la temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico, con el fin de precisar los datos experimentales (NIST, 2016) de un gran número de sustancias. El modelo propuesto es:

$$\ln P_{vpr} = \frac{A\tau^{0.9729} + B\tau^3 + C\tau^4}{1 - \tau^{0.9979}} \quad (1)$$

Donde P_{vpr} es la presión de vapor reducida, calculada como $P_r = P/P_c$, $\tau = 1 - T_r$; donde T_r es la temperatura reducida que se calcula como $T_r = T/T_c$ y los coeficientes A, B y C son parámetros.

Inicialmente se realiza una búsqueda de los valores de presión crítica, temperatura crítica, factor acéntrico (Forero y Velásquez, 2011) y datos experimentales del equilibrio líquido-vapor de 28 refrigerantes halogenados (NIST, 2016).

Posteriormente, con las ecuaciones 1 y 2 se realiza un proceso de minimización a través del algoritmo de Lasdon *et al.* (1976) con el fin de obtener los coeficientes A, B y C de 28 refrigerantes halogenados, analizados en la tabla 1.

$$F.O(A, B, C) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_{i,exp} - P_{i,calc}}{P_{i,exp}} \right)^2 \quad (2)$$

La función objetivo 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 datos experimentales; $P_{i,exp}$, la presión de vapor experimental (NIST, 2016), y $P_{i,calc}$, los valores calculados por la ecuación 1, para un valor de temperatura.

Los resultados del proceso de minimización de los 28 refrigerantes halogenados se presentan en la tabla 1, en donde el intervalo de trabajo de la temperatura reducida es de 0,4 hasta 1,0.

Con las constantes A, B y C determinadas a partir de los 28 refrigerantes halogenados se correlacionaron a partir del factor acéntrico (ω), como se muestra en las ecuaciones 3, 4 y 5, lo anterior con el propósito de generalizar el nuevo modelo para ser utilizado en cualquier sustancia pura.

$$A = 0.2311\omega^2 - 4.6419\omega - 5.2298 \quad (3)$$

$$B = -2.0552\omega^2 - 5.6564\omega + 1.1013. \quad (4)$$

$$C = -1.9227\omega^2 - 2.1789\omega - 2.7157. \quad (5)$$

Los coeficientes de determinación de los parámetros A, B y C son de 0,99, 0,999 y 0,999, respectivamente.

Comparación con otros modelos para el cálculo de la presión de vapor

Se realiza la comparación del nuevo modelo propuesto en el presente trabajo en 45 sustancias puras, las cuales no participaron en el proceso de minimización, mediante los datos experimentales del *webbook* de la NIST (2016), a través del porcentaje de error promedio estándar (AARD%), porcentaje de desviación relativa absoluta (ARD%), y la desviación de la raíz cuadrada media (RMSD) y se calculan de acuerdo con las ecuaciones 6, 7 y 8 (Sanjari, 2013).

$$AARD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{P_{i,exp} - P_{i,calc}}{P_{i,exp}} \right| \times 100. \quad (6)$$

$$ARD\% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{P_{i,exp} - P_{i,calc}}{P_{i,exp}} \right) \times 100. \quad (7)$$

$$RMSD = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{P_{i,exp} - P_{i,calc}}{P_{i,exp}} \right)^2} \times 100. \quad (8)$$

Se evalúa el porcentaje de error promedio estándar (AARD%) a partir de los datos experimentales (NIST, 2016) y otros modelos para el cálculo de la presión de vapor, como lo son las ecuaciones: Wagner (Forero y Velásquez, 2011), Lee-Kesler (Reid, Prausnitz y Poling, 1987), Sanjari (2013), Sanjari *et al.* (2013), Ambrose-Walton (Reid, Prausnitz y Poling, 1987) y Riedel (1954).

Tabla 1. Propiedades y constantes de la ecuación 1 para 28 refrigerantes halogenados.

Sustancia	Tc (K)	Pc (kPa)	ω	A	B	C
Tetrafluorometano	227,51	3775,8	0,1785	-6,051	0,0261	-3,1659
1,1,1,3,3-Pentafluoropropano	427,2	3636,6	0,3724	-6,9264	-1,2902	-3,7938
Tricloromonofluorometano	471,11	4407,6	0,18875	-6,0977	-0,0396	-3,1955
Diclorodifluorometano	385,12	4136,2	0,17948	-6,0555	0,0199	-3,1687
Clorotrifluorometano	302	3879	0,1723	-6,0227	0,0657	-3,1482
Dicloromonofluorometano	451,48	5184,2	0,2061	-6,1767	-0,1518	-3,2464
Clorodifluorometano	369,3	4990	0,22082	-6,2436	-0,248	-3,2906
Trifluorometano	299,29	4831,7	0,263	-6,4346	-0,5285	-3,4217
Difluorometano	351,25	5782,6	0,263	-6,4346	-0,5285	-3,4217
Fluorometano	317,28	5897	0,2012	-6,1544	-0,12	-3,2319
1,1,2-Tricloro-1,2,2-trifluoroetano	487,21	3392,3	0,25253	-6,3873	-0,4582	-3,3886
1,2 Dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano	418,83	3251,6	0,2523	-6,3862	-0,4566	-3,3878
Cloropentafluoroetano	418,83	3251,6	0,252	-6,3849	-0,4546	-3,3869
Hexafluoroetano	293,03	3047,7	0,257	-6,4075	-0,4881	-3,4027
1,1,1- Trifluoro 2,2- dicloroetano	456,83	3661,9	0,28192	-6,5201	-0,6567	-3,4828
1-Cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano	395,43	3624,3	0,2881	-6,5479	-0,6989	-3,503
Pentafluoroetano	339,17	3617,9	0,3052	-6,625	-0,8165	-3,5598
1,1,1,2-Tetrafluoroetano	374,21	4059,1	0,32684	-6,7223	-0,967	-3,6332
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	477,5	4211,7	0,22	-6,2398	-0,2426	-3,2881
1 - Cloro - 1, 1 - difluoroetano	410,26	4054,8	0,232	-6,2943	-0,3216	-3,3247
1,1,1 - Trifluor etano	345,86	3761,8	0,2615	-6,4279	-0,5184	-3,417
1,1,-Difluoroetano	386,41	4516,8	0,27521	-6,4898	-0,6111	-3,461
Octafluoropropano	345,02	2640,2	0,317	-6,6781	-0,8983	-3,5996
1,1,1,2,3,3,3-, Heptafluoropropano	375,95	2999,1	0,354	-6,8441	-1,1586	-3,728
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro Propano	398,07	3200	0,37721	-6,9479	-1,3248	-3,8112
1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropano	412,44	3356,4	0,3794	-6,9577	-1,3406	-3,8191
1,1,2,2,3-Pentafluoropropano	447,57	3927,6	0,3536	-6,8423	-1,1558	-3,7266
Octafluorociclobutano	388,38	2778	0,3553	-6,8499	-1,1679	-3,7326

Fuente: elaboración propia.

Resultados Y Discusión

La nueva ecuación predictiva para el cálculo de la presión de vapor de 28 refrigerantes halogenados se da a partir de la ecuación 1, donde los

parámetros A, B y C fueron determinados por minimización de la suma de los cuadrados de las desviaciones relativas de la presión de vapor y fueron correlacionados mediante el factor acéntrico, originando las ecuaciones 3, 4 y 5. Se evaluó el

modelo propuesto generalizado en 45 sustancias puras que no participaron en el proceso de minimización. Los valores de presión de vapor, temperatura crítica, presión crítica y factor acéntrico de las 45 sustancias puras fueron tomados de la base de datos del *webbook* de la NIST (2016). El rango de temperatura reducida trabajada para dichas sustancias se encuentran entre 0,3 hasta 1,0, de esta manera el nuevo modelo simula el comportamiento de la presión de vapor en condiciones cercanas a la crítica.

Se compara el nuevo modelo propuesto con ecuaciones para el cálculo de presión de vapor como: Wagner (Forero y Velásquez, 2011); Lee-Kesler (Reid, Prausnitz y Poling, 1987); Sanjari (2013); Sanjari *et al.* (2013); Ambrose-Walton (Reid, Prausnitz y Poling, 1987) y Riedel (1954), determinando el porcentaje de error promedio estándar (AARD%), a partir de los datos experimentales reportados en el *webbook* de la NIST (2016) de las 73 sustancias analizadas en la investigación (tabla 2).

Tabla 2. Porcentaje de error promedio estándar (AARD%) de los valores obtenidos por la ecuación 1, en comparación con otros modelos y valor de $T_{r,min}$.

Sustancia	Lee-Kesler	Riedel	Sanjari	Wagner	Ambrose-Walton	Sanjari et al.	Ecuación 1	$T_{r,min}$
Helio	6,22	4,87	0,47	2,16	8,84	-----	4,19	0,281
Hidrógeno	0,06	2,14	0,04	1,46	1,86	-----	0,97	0,841
para-Hidrogeno	0,29	1,11	0,05	1,77	1,61	-----	2,58	0,475
Deuterio	2,77	2,21	1,1	2,47	3,52	-----	0,51	0,525
Neón	0,41	0,62	0,04	0,18	0,1	-----	3,12	0,665
Argón	0,17	0,2	0,03	0,32	0,25	-----	0,64	0,697
Kriptón	0,2	0,35	0,04	0,25	0,12	-----	2,74	0,698
Xenón	0,14	1,07	0,04	0,29	0,19	-----	0,11	0,701
Metano	0,73	0,71	0,04	0,22	0,08	-----	1,99	0,707
Oxígeno	1,44	1,04	0,05	0,62	0,64	-----	2,28	0,841
Nitrógeno	0,64	0,48	0,23	0,4	0,29	-----	0,21	0,841
Flúor	2,38	0,78	1,33	4,36	3,36	-----	1,94	0,732
Monóxido de carbono	3,33	0,39	0,14	2,58	3,03	-----	0,58	0,841
Eteno	1,05	1,57	0,05	1,72	0,78	-----	0,59	0,841
Sulfuro de carbonilo	1,06	1,62	0,09	2,49	0,78	-----	0,9	0,765
Etano	1,79	1,71	0,06	0,6	1,48	-----	1,78	0,766
Ácido sulfhídrico	0,36	0,36	0,03	0,8	0,16	-----	1,21	0,766
Trifluoruro de nitrógeno	1,49	0,78	0,1	1,03	1,01	-----	1,41	0,78
Ciclo propano	0,08	0,9	0,2	0,11	0,16	-----	1,09	0,841
Propeno	2,34	3,87	0,22	1,35	2,01	-----	0,81	0,841
Propano	3,62	7,35	0,18	1,35	2,38	-----	1,06	0,792
Óxido nitroso	0,14	0,18	0,04	0,43	0,16	-----	5,82	0,797
Clorotrifluorometano	2,27	4,18	0,07	3,66	0,65	0,66	0,14	0,801

Nueva correlación generalizada para estimar la presión de vapor

CARDONA P., L.F.

Tetrafluorometano	2,14	3,63	0,11	2,36	1,05	1,27	0,44	0,804
Diclorodifluorometano	1,65	1,34	0,68	1,06	1,16	0,49	0,44	0,803
Triclorofluorometano	1,21	1,95	1,21	2,02	0,78	0,53	0,18	0,807
2,2-Dimetil propano	0,24	0,16	0,05	0,3	0,24	-----	0,49	0,841
Fluorometano	2,72	1,63	0,05	0,43	3,3	0,88	0,52	0,812
n-Butano	1,54	1,46	0,06	0,8	1,2	-----	0,75	0,812
Dicloromonofluorometano	0,19	0,63	0,16	1,85	0,35	1,22	1,57	0,814
Hexafluoruro de azufre	0,53	0,18	0,04	0,39	0,32	-----	0,39	0,815
Ciclo Hexano	0,7	0,28	0,03	0,83	0,54	-----	0,35	0,841
Benceno	0,5	0,86	0,15	0,95	0,32	-----	1,28	0,816
1,1-Dicloro-1-fluoroetano	1,68	3,28	0,17	3,68	0,91	1,2	1,12	0,818
Clorodifluorometano	1,81	3,19	0,08	1,64	1,89	0,91	0,21	0,819
2-Metil Butano	4,39	7,7	0,64	1,33	3,41	-----	2,04	0,841
1 - Cloro - 1, 1 - difluoroetano	1,4	1,94	0,05	1,74	1,33	1,2	2,54	0,823
Dióxido de carbono	1,51	1,76	0,03	1,71	1,77	-----	0,96	0,841
Azano	2,05	1,72	0,08	1,11	1,69	-----	0,49	0,841
Cloropentafluoretano	2,47	2,31	0,05	0,53	3,76	0,53	0,19	0,828
n-Pentano	2,92	1,18	0	0,23	2,64	-----	0,95	0,829
1,2 Dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano	0,21	0,17	0,16	0,16	0,23	0,27	0,03	0,830
1,1,2-Tricloro-1,2,2-trifluoroetano	0,68	0,35	0,04	0,84	0,35	1,01	1,48	0,829
Dióxido de azufre	1,08	0,48	0,1	0,75	0,78	-----	1,57	0,83
Hexafluoretano	0,53	0,43	0,06	0,16	0,27	0,32	0,34	0,83
1,1,1,2-Tetrafluoroetano	2,4	1,47	0,04	0,8	2	0,69	0,23	0,831
Trifluorometano	3,59	1,68	0,05	1,4	3,48	3,61	2,35	0,832
Tolueno	2,66	5,67	-----	2,28	2,34	-----	0,48	0,832
1,1-Difluoroetano	3,82	1,91	0,05	1,68	3,69	1,61	1,14	0,835
Difluorometano	3,27	3,23	0,05	2,42	3,4	3,61	2,24	0,832
2-Metil pentano	4,95	14,19	0,18	1,48	3,97	-----	0,59	0,841
1,1,1- Trifluoro 2,2- dicloroetano	1,26	2,49	0,04	2,27	0,75	2,4	1,29	0,837
1-Cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano	2,26	5,42	0,08	2,46	1,74	2,19	1,12	0,838
n-Hexano	2,58	1,18	0,32	0,64	3,27	-----	3,22	0,841
Pentafluoroetano	0,8	0,3	0,04	0,48	0,57	-----	0,19	0,842
Octafluoropropano	1,38	1,39	0,1	1,13	1,88	-----	0,5	0,845
1,1,1,2- Tetrafluoroetano	1,7	0,6	0,04	0,09	1,49	0,69	4,51	0,847
Agua	7,32	4,22	0,08	5,62	7,18	-----	2,45	0,841
n-Heptano	1,81	2,65	0,18	0,49	2,97	-----	1,71	0,841
1,1,2,2,3-Pentafluoropropano	1,83	0,64	0,07	0,18	1,62	0,32	0,24	0,853
1,1,1,2,3,3,3- Heptafluoropropano	1,26	2,04	0,07	1,53	1,07	0,86	4,53	0,853
Octafluorociclobutano	0,13	0,23	0,07	0,49	0,24	0,58	3,09	0,854

1,1,1,2,3,3-Hexafluoropropano	3,33	0,76	4,16	3,34	3,49	0,28	0,72	0,858
Óxido de deuterio	6,25	3,3	0,07	4,53	5,91	-----	0,21	0,855
1,1,1,3,3-Pentafluoropropano	0,3	2,07	0,09	1,64	0,32	0,32	0,34	0,85,7
Decafluorobutano	0,42	0,92	0,24	1,3	0,45	-----	0,23	0,857
1,1,1,3,3,3-Hexafluoro Propano	0,57	0,79	0,16	1,18	0,42	1,12	1,03	0,858
n-Octano	1,88	1,26	0,1	0,53	2,82	-----	1,2	0,841
Decafluoropentano	8,13	3,96	0,41	9,28	7,82	-----	9,25	0,865
n-Nonano	1,96	1,84	0,15	0,68	3,04	-----	0,29	0,870
n-Decano	1,56	1,31	0,15	0,69	2,38	-----	0,16	0,841
Metanol	19,56	17,06	0,25	19,3	20,21	-----	0,31	0,840
n-Dodecano	1,37	3,32	0,11	0,85	1,45	-----	0,19	0,841

Fuente: elaboración propia.

De la tabla 2 se evidencia que el nuevo modelo propuesto representa un buen ajuste para todas las sustancias con porcentajes de error promedio estándar que varían entre 0,14 % y 4,53 %. Por otro lado, para alcoholes y agua se generan desviaciones menores al 2,45 % utilizando la ecuación 1, en comparación con las ecuaciones de Lee-Kesler, Riedel, Wagner y Ambrose-Walton que generan desviaciones superiores al 4,22 %.

En la tabla 3 se presenta un resumen estadístico (ver ecuaciones 6, 7 y 8) de las 73 sustancias analizadas en la tabla 2, donde se compara con otros modelos para el cálculo de la presión de vapor como la ecuación de Wagner, Lee-Kesler, Sanjari, Riedel, Ambrose-Walton, Sanjari *et al.*

De la tabla 3, la ecuación de Sanjari presenta el menor porcentaje de error relativo en comparación con otros modelos evaluados en el presente artículo, sin embargo es una ecuación de cuatro constantes por sustancia y no se realiza generalización; de la misma manera, la ecuación de Sanjari *et al.* es aplicable para sustancias refrigerantes. La ecuación de Wagner con cuatro parámetros se aplicó utilizando los valores reportados por Forero y Velásquez (2011) y presenta desviaciones relativas promedio del 1,7023 %, en comparación con la ecuación 1 propuesta en la presente investigación que consta de tres parámetros A, B y C que dependen del factor acéntrico y presenta desviaciones relativas promedio del

Tabla 3. Resumen estadístico de 73 sustancias puras analizadas en el presente estudio en comparación con otros modelos.

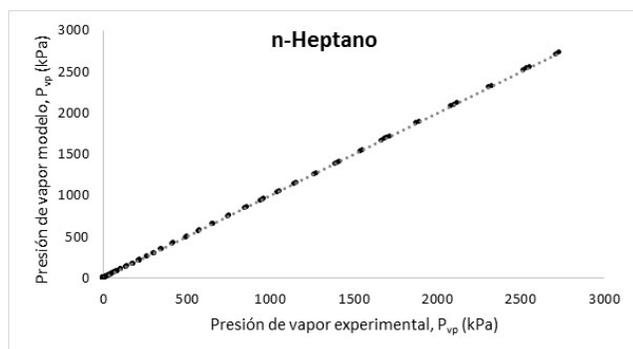
	AARD %	ARD %	RMSD
Ecuación 1	1,6073	0,3266	0,0090
Ecuación de Wagner	1,7023	-0,2193	0,0141
Método de Lee-Kesler	2,1026	0,7493	0,0140
Ecuación de Sanjari	0,2223	-0,0269	0,0009
Ecuación de Riedel	2,2062	-1,1622	0,0171
Ecuación de Ambrose-Walton	2,0777	0,9385	0,0326
Ecuación de Sanjari <i>et al.</i>	1,6073	0,3266	0,0090

Fuente: elaboración propia.

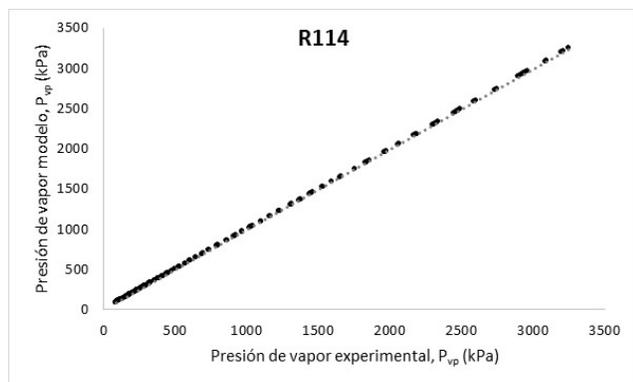
1,6073 %, siendo un modelo generalizable para cualquier sustancia pura.

En la tabla 3 se observa que la magnitud global de los valores de RMSD es de relativo bajo orden de magnitud ($\leq 0,009$), por lo cual se establece que los resultados simulados a través el nuevo modelo propuesto se ajustan a los valores encontrados experimentalmente, con lo cual se valida dicho modelo.

La figura 1 representa la exactitud de la presión de vapor experimental y los valores calculados por el nuevo modelo propuesto en la ecuación 1 para el n-heptano y 1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (R114), con un coeficiente de correlación de 0,9999 para ambas sustancias.



a)

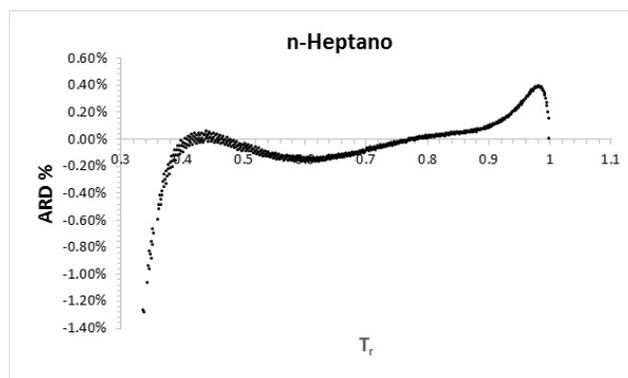


b)

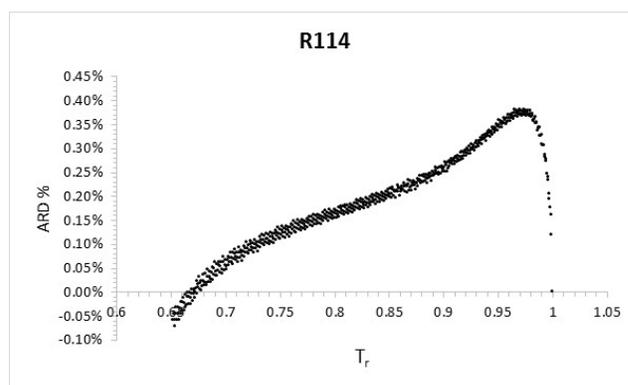
Figura 1. Exactitud del modelo propuesto en la ecuación 1, frente a los datos experimentales del (a) n-heptano y (b) 1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (R114).

Fuente: elaboración propia.

En la figura 2 se evidencia el ARD% calculado con datos experimentales y el nuevo modelo dado por la ecuación 1 para el n-heptano y 1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (R114), donde se evidencia que la desviación relativa varía entre -1,20 % a 0,40 %.



a)



b)

Figura 2. Comparación del porcentaje de desviación relativa (ARD%) y el modelo propuesto por la ecuación 1 para las sustancias (a) n-heptano y (b) 1,2 dicloro-1,1,2,2-tetrafluoroetano (R114)

Fuente: elaboración propia.

Predicción del calor de vaporización

La ecuación de Clausius-Clapeyron (Reid, Prausnitz y Poling, 1987) relaciona la presión de vapor con el calor latente de evaporación, la temperatura y el cambio en el volumen que acompaña al proceso, tal como se muestra en la ecuación 9.

$$\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{\Delta_{\text{vap}}Z} = -R_c \frac{d \ln P_{\text{vpr}}}{d\left(\frac{1}{T_r}\right)} \quad (3)$$

Donde $\Delta_{\text{vap}}H \equiv (H_v - H_l)$ es la entalpía molar de evaporación; $\Delta_{\text{vap}}Z \equiv (Z_v - Z_l)$, la variación del factor de compresibilidad en el cambio de fase; P_{vpr} , la presión de vapor reducida, calculada como $P_r = P_{\text{vp}}/P_c$, y T_r , la temperatura reducida que se calcula como $T_r = T/T_c$.

Las curvas $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ versus T_r fueron realizadas mediante fórmulas de diferencias finitas con orden de error 2 (Chapra y Canale, 1988) a partir de la ecuación 1 y los valores de los parámetros A, B y C reportados en las ecuaciones 3, 4 y 5. Luego se comparó con datos experimentales reportados en la *webbook* de la NIST (2016) y los modelos de Wagner y Lee-Kesler (Reid, Prausnitz y Poling, 1987), en donde el nuevo modelo presenta desviaciones relativas absolutas del 0,882 % para las 73 sustancias puras analizadas en la investigación (tabla 4).

Tabla 4. Resumen estadístico del cálculo de $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ del nuevo modelo y las ecuaciones de Wagner y Lee-Kesler.

	AARD %	ARD %	RMSD
Ecuación propuesta	0,882	0,256	0,798
Ecuación de Wagner	3,634	-3,634	2,789
Método de Lee-Kesler	0,916	-0,239	0,903

Fuente: elaboración propia.

En la tabla 4 se observa que la magnitud global de los valores de RMSD es de relativo bajo orden de magnitud ($\leq 0,798$) en comparación con las ecuaciones de Wagner y Lee-Kesler por lo cual se establece que los resultados simulados con el nuevo modelo propuesto se ajustan a los valores encontrados experimentalmente, con lo cual se valida de nuevo la ecuación 1.

En la figura 3 se muestra el comportamiento de la curva $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ versus T_r para el etano y el clorotrifluorometano (R13), donde se puede observar

que el nuevo modelo propuesto es capaz de describir el calor latente de evaporación en un amplio rango de temperatura con una excelente precisión.

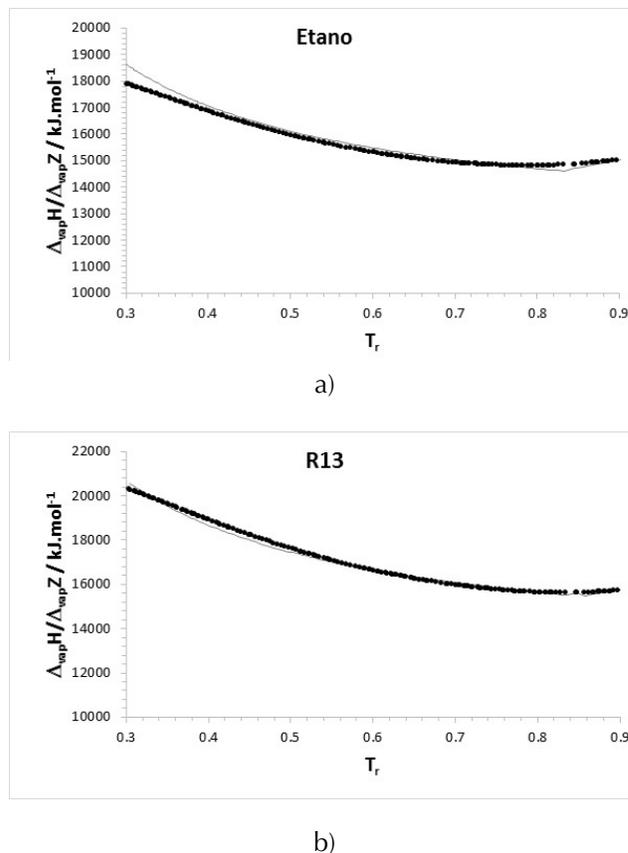


Figura 3. Curva $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ versus T_r para (a) etano y (b) clorotrifluorometano (R13), (● datos experimentales, – ecuación 1 con las constantes A, B y C dadas por las ecuaciones 3, 4 y 5).

Fuente: elaboración propia.

Waring estableció el valor mínimo que existe en la función $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ versus T_r , se encuentran entre 0,8 y 0,85; sin embargo algunos rangos pueden variar debido a la temperatura normal de ebullición (McGarry, 1983). La presente metodología considera la capacidad de extrapolación del modelo propuesto en la curva de coexistencia líquido-vapor, lo anterior se evidencia en el comportamiento de la curva $\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{vap}}Z$ versus T_r presentando un valor mínimo de temperatura reducida ($T_{r,\text{min}}$). Los resultados de la temperatura

mínima reducida ($T_{r,min}$) se muestran en la tabla 3 y están de acuerdo con lo reportado por McGarry (1983), y Forero y Velásquez (2011).

Conclusiones

Se propone una nueva ecuación generalizada de tres parámetros para el cálculo de la presión de vapor de sustancias puras, la cual simula el comportamiento en baja temperatura al igual que en condiciones críticas, donde los parámetros se determinaron mediante un proceso de minimización utilizando el algoritmo de Lasdon *et al.* (1976), y fueron correlacionadas con el factor acéntrico con el fin de generalizarse a cualquier sustancia pura, presentando desviaciones relativas que varía entre -1,20 % a 0,40 %.

Diferentes métodos para predecir la presión de vapor como las ecuaciones de Lee-Kesler, Wagner, Sanjari, Sanjari *et al.*, Riedel, Ambrose-Walton fueron aplicadas en un amplio rango de temperatura, en donde el nuevo modelo propuesto describe la presión de vapor con desviaciones promedio del 1,6073 %, mientras que la ecuación de Wagner genera desviaciones del 1,7023 %.

Se realiza una predicción del calor de vaporización a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron ($\Delta_{vap}H/\Delta_{vap}Z$) y la nueva ecuación propuesta dada por la ecuación 1 con las 73 sustancias puras analizadas en la investigación, entre las que se destacan sustancias polares y no polares con desviaciones promedio del 0,882 %.

Se empleó el criterio de Waring con el fin de determinar el mínimo de la curva $\Delta_{vap}H/\Delta_{vap}Z$ versus T_r , para las 73 sustancias analizadas y se encontró que los valores están en el rango de 0,8 y 0,85.

Referencias Bibliográficas

- Chapra, S. y Canale, R. (1988). *Métodos numéricos para ingenieros*. México D.F.: McGraw-Hill.
- Forero G., L.A. y Velásquez J., J.A. (2011). Wagner liquid-vapour pressure equation constants from a simple methodology. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(8), 1235–1251.
- Godavarthy, S.S.; Robinson, R.L. y Gasem, K.A.M. (2006). SVRC-QSPR model for predicting saturated vapor pressures of pure fluids. *Fluid Phase Equilibria*, 246(1-2), 39–51.
- Lasdon, L.S.; Waren, A.D.; Jain A. y Ratner, M. (1976). Design and Testing of a Generalized Reduced Gradient Code for Nonlinear Programming. *ACM Trans. Math. Softw.*, 4(1), 1-45.
- McGarry, J. (1983). Correlation and Prediction of the Vapor Pressures of Pure Liquids over Large Pressure Ranges. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22(2), 313-322.
- Mejbri, K. y Bellagi, A. (2005). Corresponding states correlation for the saturated vapor pressure of pure fluids. *Thermochimica Acta*, 436(1-2), 140–149.
- Mohebbi, A.; Taheri, M. y Soltani, A. (2008). A neural network for predicting saturated liquid density using genetic algorithm for pure and mixed refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 31(8), 1317–1327.
- NIST Chemistry WebBook (2016). *Propiedades termofísicas de sistemas fluidos*. Estados Unidos. Recuperado de <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M. y Poling, B.E. (1987), *The Properties of Gases & Liquids*, Nueva York: Estados Unidos: 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, 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.; Badihi, H. y Ghaheiri, A. (2013). An accurate generalized model for predict vapor pressure of refrigerants. *International Journal of Refrigeration*, 36(4), 1327–1332.

