

AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DE DIVERSAS EQUAÇÕES DE ESTADO NA DESCRIÇÃO DAS PROPRIEDADES TABELADAS DE VAPOR DE ÁGUA⁽¹⁾

Mário Roberto Bellini Tasca.⁽²⁾

Esly Ferreira da Costa Júnior.⁽³⁾

Ricardo França Furtado.⁽⁴⁾

Resumo

Neste trabalho analisa-se e compara-se o comportamento de diversas equações de estado na reprodução de valores experimentais tabelados, em diversas condições de temperatura e pressão, de propriedades termodinâmicas de vapor de água. Foram contempladas as seguintes equações de estado: Equação dos Gases Ideais, Equação de Van der Waals, Equação de Redlich – Kwong, Equação de Soave e a Equação de Peng–Robinson. A partir dos valores de temperatura e volume específico tabelados, cada uma destas equações foi utilizada para a predição do valor da pressão. No total foram utilizadas 542 condições experimentais. Foi analisado graficamente o módulo do erro relativo de cada uma das equações testadas em toda a faixa experimental estudada. O somatório dos quadrados dos erros de cada equação também foi analisado. Por meio da análise gráfica, observa-se que, para todas as equações, os maiores erros são obtidos em temperaturas próximas da de saturação e em pressões elevadas. As equações de estado mais completas são mais precisas fora destas condições, mas são mais instáveis nelas. Isto ficou evidenciado pelo fato de o menor erro global ter sido obtido para a equação mais simples (Gás Ideal). Entretanto, se estas condições críticas são eliminadas, o erro global das equações mais complexas é inferior ao das mais simples. Conclui-se também que o uso de equações de estado mais complexas não implica necessariamente num menor erro.

Palavras-chaves: Modelagem, Equação de estado, Termodinâmica.

1 - 5ª ENEMET - 25 a 29 de Julho de 2005 - Belo Horizonte e Ouro Preto.

2 - Graduando em Engenharia de Materiais, bolsista do PIC (2004/2005).

3 - Doutor em Engenharia Química (PEQ/COPPE/UFRJ), professor do curso Engenharia de Materiais e do Mestrado em Engenharia Industrial do UnilesteMG.

4 - Doutor em Química pela UFRJ, professor do curso Engenharia de Materiais do UnilesteMG..

INTRODUÇÃO

Todo modelo matemático, ao descrever uma situação real, sempre comete algum erro por mais robusto ou complexo que ele seja.

Se num processo de modelagem de um sistema for necessária uma correlação entre suas variáveis de estado, é conveniente utilizar a equação de estado que melhor descreve a situação real nas condições utilizadas.

As equações estudadas neste projeto são escritas em termos das seguintes propriedades: Massa, Pressão, Temperatura e Volume. Ressalta-se que, em diversas simulações de processos industriais, é necessária uma relação precisa entre estas variáveis para o vapor de água. O uso de uma equação fora de sua faixa de validade pode comprometer todo o processo de simulação, já que o erro obtido pode alcançar várias ordens de grandeza. Desta forma, o uso de uma equação de estado não precisa, na simulação de um processo siderúrgico ou de produção de um outro material, pode comprometer toda a simulação, especialmente se tratando do vapor de água que é utilizado em quase todos os processos.

Por meio de comparações entre o comportamento predito por pelas equações de estado e o comportamento real medido experimentalmente, é possível avaliar a aplicabilidade destas equações (ALVES, 1998, CARVALHO Jr, 2000 e MAGALHAES, 1999). Esta foi a abordagem utilizada neste trabalho.

As equações de estado estudadas são as seguintes: Equação dos Gases Ideais, Equação de Van der Waals, Equação de Redlich–Kwong, Equação de Soave, Equação de Peng–Robinson.

A equação de estado mais simples é a do gás ideal. Este termo se aplica para os gases que obedecem ao princípio de Avogadro, segundo o qual volumes iguais de gases diferentes, nas mesmas condições de temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas (n). A lei dos gases ideais define que o volume (V) de um gás é diretamente proporcional à temperatura (T) e à massa (n) e inversamente proporcional à pressão (P), conforme a Equação (1).

$$P V = n R T \quad (1)$$

A constante R , no sistema internacional de unidades é $R = 8,31441 \text{ J / K mol}$. Observa-se nesta Equação (1) que P e T são variáveis intensivas, ou seja, independem da massa do sistema. Por outro lado, n e V são variáveis extensivas, pois variam com a massa. Para escrever a Equação (1), em termos de variáveis extensivas, basta dividir V por n , obtendo-se o volume específico molar e tem-se:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \quad (2)$$

Dois suposições, nem sempre válidas, são utilizadas na construção da Equação dos Gases Ideais (CASTELLAN, 1986). A primeira delas é que o volume de cada molécula do gás é nulo, o que fica evidente se o a temperatura T tender ao zero absoluto ou se a pressão tender a infinito. Em ambos os casos, o volume molar na Equação (2) tende a zero.

A segunda suposição empregada é de que não há qualquer força de atração ou repulsão entre as moléculas.

A equação de Van der Waals procura corrigir os erros devido a estas duas correções. Nesta equação, o volume molar a zero Kelvin ou à pressão infinita tende a um valor b não nulo conforme a Equação (3).

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{p} \quad (3)$$

Esta Equação (3) pode ser reescrita na equação (4).

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} \quad (4)$$

A força de atração entre as moléculas é relacionada por meio de um termo que influencia diretamente o valor calculado para a pressão do gás, conforme Equação (5).

$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (5)$$

Observa-se nesta equação (5) que quando maior a distância entre as moléculas, menor será a influência do termo que insere a atração entre as moléculas, já que este é dividido pelo quadrado do volume molar (que é tanto menor quanto maior for a distância entre as moléculas).

As equações Redlich–Kwong, Soave e Peng–Robinson, são mais complexas, mas também são cúbicas no volume, como a equação de Van der Waals. Todas equações de estado, discutidas neste trabalho, podem ser escrita no formato da Equação (6):

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2 + c\bar{V} + db^2} \quad (6)$$

onde $b = b_0 \frac{RT_c}{p_c}$ e $a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$.

Os parâmetros das equações de estado estudadas são listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Equações de estado (SONNTAG 1998, p. 519).

Modelo	c	d	b_0	a_0
Gás Perfeito	0	0	0	0
Van der Waals	0	0	1/8	27/64
Redlich – Kwong	1	0	0,08664	0,42748(Tr) ^{-1/2}
Soave	1	0	0,08664	0,42748 [1 + f (1 - (Tr) ^{-1/2})] ² f = 0,48 + 1,574 ω - 0,176 ω ²
Peng – Robinson	2	-1	0,0778	0,42748 [1 + f (1 - (Tr) ^{-1/2})] ² f = 0,37464 + 1,54226 ω - 0,26992 ω ²

onde ω (0,344) é o fator acêntrico da molécula, e Tr (647,3 C°) é a temperatura crítica.

METODOLOGIA

Para efeito de melhor visualização e comparação dos resultados, a variável p foi isolada e teve seu valor calculado.

A partir dos valores de temperatura e volume específico tabelados, cada uma destas equações foi utilizada para a predição do valor da pressão. A pressão foi escolhida na análise para evitar a necessidade de solução de equações não lineares que seriam obtidas ao se empregar a temperatura ou o volume.

Na comparação, foram utilizadas 542 condições experimentais. Estes valores foram obtidos em diversas tabelas retiradas de SONNTAG (1998, p. 499). Utilizando-se os dados de temperatura e volume para cada condição, o valor da pressão foi calculado utilizando-se as cinco equações de estado.

A partir do cálculo das pressões, foi possível comparar a precisão das equações. Estipulou-se um erro relativo (E) para todos valores:

$$E = \left| \frac{P_{\text{tabelado}} - P_{\text{calculado}}}{P_{\text{tabelado}}} \right| \quad (7)$$

Gráficos do erro em função da pressão e temperatura foram criados, tornando possível, comparar visualmente a aplicabilidade de cada equação em toda a faixa experimental estudada.

Além da análise gráfica, foi montada uma equação para o cômputo do erro global de cada uma das equações de estado. Este erro global foi definido como o somatório quadrado dos erros relativos calculados pela Equação (7), conforme Equação (8).

$$E_{\text{global}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{\text{tabelado}} - P_{\text{calculado}}}{P_{\text{tabelado}}} \right)^2 \quad (8)$$

onde n é o número de condições operacionais testadas ($n=542$).

Resultados e Discussão

Utilizando-se a equação (7), o erro relativo das equações testadas em cada uma das condições. As Figuras 1 a 5 apresentam este erro como função da temperatura e da pressão. O erro global, calculado utilizando-se a Equação (8) é apresentado na Tabela (2).

Tabela (2) – Erro global de cada uma das equações de estado testadas.

Equação	Gases Ideais	Van Der Waals	Redlich - Kwong	Soave	Peng – Robinson
E_{global}	167,07	566581,6	459,1	1005,4	1706,645

Verifica-se nesta Tabela (2) que o menor erro global foi obtido pela equação menos complexa (Gases Ideais). A princípio este resultado é um contra-senso, mas uma análise das Figuras 1 a 5, ajuda a interpretar o mesmo.

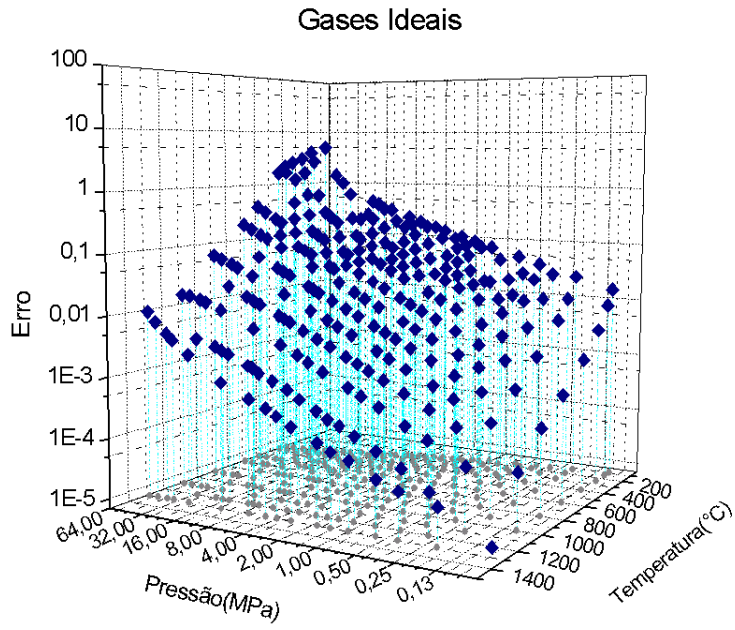


Figura 1 – Erros da Equação dos Gases Ideais.

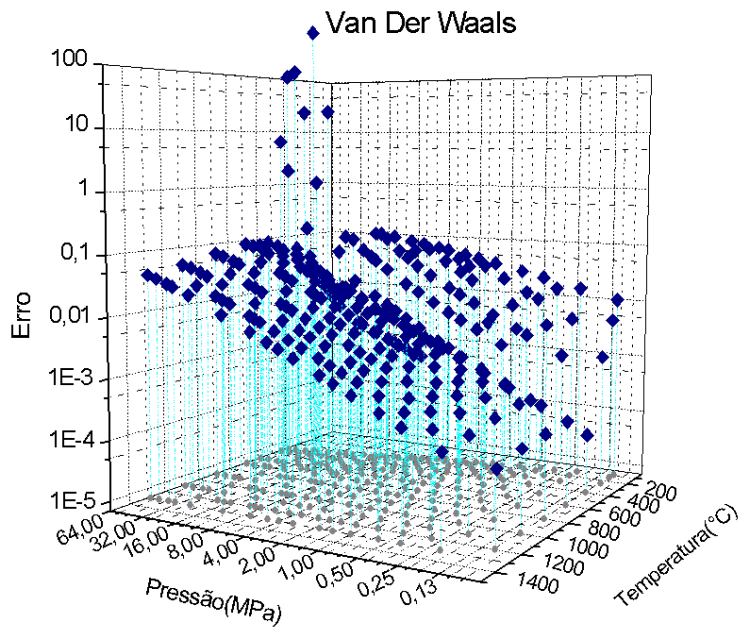


Figura 2 – Erros da Equação de Van der Waals.

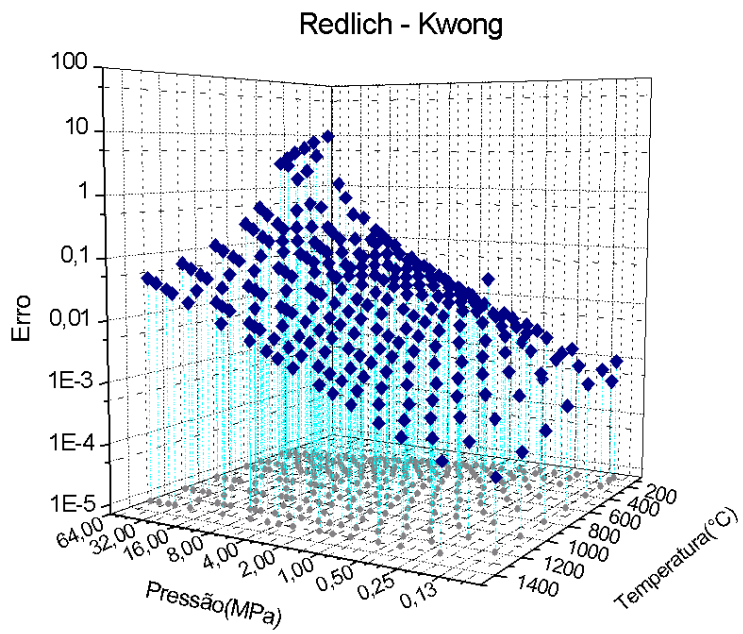


Figura 3 – Erros da Equação de Redlich - Kwong.

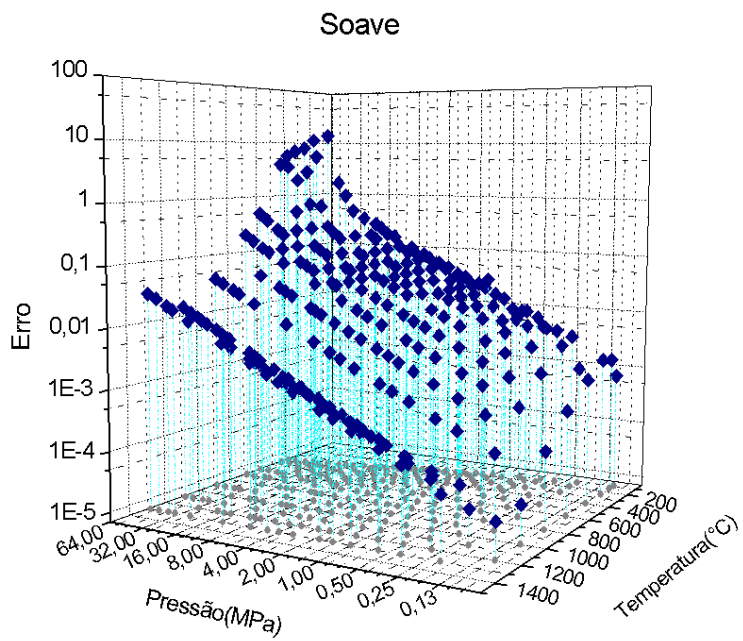


Figura 4 – Erros da Equação de Soave.

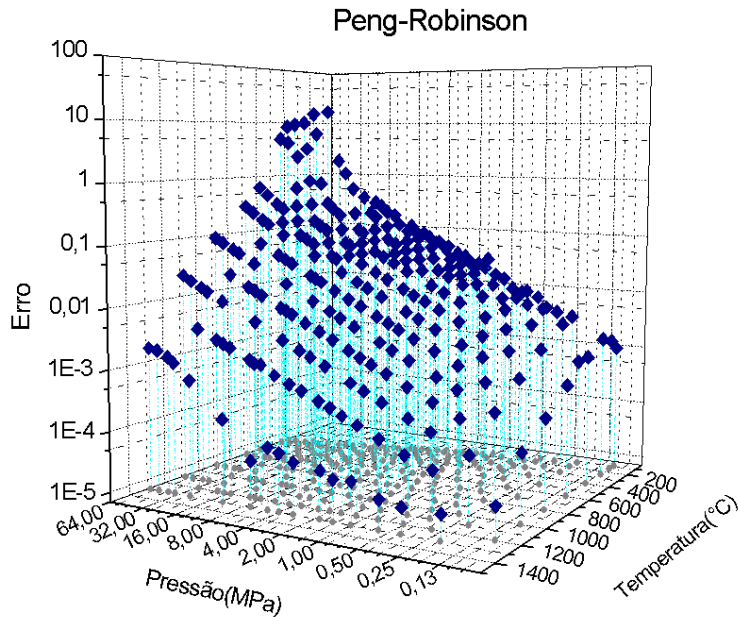


Figura 5 – Erros da Equação de Peng-Robinson.

Observa-se nas Figuras 1 a 5, que a temperaturas mais elevadas e pressões mais baixas, o erro todas Equações é menor. Verifica-se na Figura 1 que o maior erro relativo obtido pela Equação dos Gases Ideais foi inferior a 5 (500%), na condição de menor temperatura e maior pressão. Observa-se nas demais figuras que todas as outras equações possuem seus maiores erros nestas regiões, sendo que especificamente nestes pontos o erro é superior àquele cometido pela Equação dos Gases Ideais. Como os valores dos erros nesta região são muito elevados, o erro global também o é. Observa-se também que nas demais regiões, o desempenho das equações mais complexas é superior ao da Equação dos Gases Ideais.

CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos no presente trabalho permite concluir que, na predição das propriedades do vapor de água, as equações de estado mais complexas (Van der Waals, Redlich–Kwong, Soave e Peng–Robinson) oferecem um menor erro em situações normais de temperatura e pressão, mas tornam-se instáveis a alta pressão e baixa temperatura. Nestas situações, o erro destas equações pode ser superior a 500 % e ainda maior do que aquele obtido pela Equação dos Gases Ideais.

Concluiu-se, a partir dos resultados obtidos, que o desconhecimento deste comportamento das equações mais complexas pode provocar erros na modelagem e simulação de processos siderúrgicos ou de qualquer outro processo usado na produção de materiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, R. M. B. Equações de Estado Não Cúbicas – Aplicação em Cálculos de Processo, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Engenharia Química, 110p, São Paulo, 1998.

CASTELLAN G. Fundamentos de Físico-Química, Rio de Janeiro: LTC LTDA, 1986.

CARVALHO Jr, R. N. Estudo do Desempenho da Equação de Peng-Robinson para o Cálculo da Pressão de Vapor de Substâncias Termosensíveis. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Engenharia Química, 190p, Belém, 2000.

MAGALHÃES, C. L. C. Estudo de Modelagem de Equações de Estado Específicas para Gás Natural, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Engenharia Química, 184p, São Paulo, 1999.

SONNTAG, R. E. Fundamentos da Termodinâmica, 5a ed., Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1998.

Abstract

The applicability of several state equations in the description of steam thermodynamic properties is studied in this work using experimental data reported by literature. The used state equations are: Ideal Gases Equation, Van der Waals Equation, Redlich - Kwong Equation, Soave Equation and the Peng-Robinson Equation. Using the experimental data of temperature and specific volume in these equations, the pressure value is calculated for each condition. It was used 542 experimental conditions. The relative error in the predicted value of pressure in each condition was graphically analyzed. The sum of the square errors of each equation was calculated and analyzed. Using graphic analysis, it was observed that, for all the equations, the largest errors values were obtained in the simulation of conditions with lower temperature values and high pressures values. Excluding these conditions, the more complex state equations have better accuracy. On the other hand, the more complex state equations are unstable in the conditions with lower temperature and high pressures. The fact of the smallest global error (using all conditions) has been obtained by the simplest equation (Ideal Gas) confirms this result. However, if these critic conditions are not used, the global error obtained using the most complex equations is smaller to the simplest equation global error. It is also concluded that the use of more complex state equations does not necessarily imply in a smaller error.

Keywords: Modeling, state equations, thermodynamic.