

EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Van der Waals (1873)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

Se a e $b = 0$ – equação do gás ideal; a e b são constantes positivas

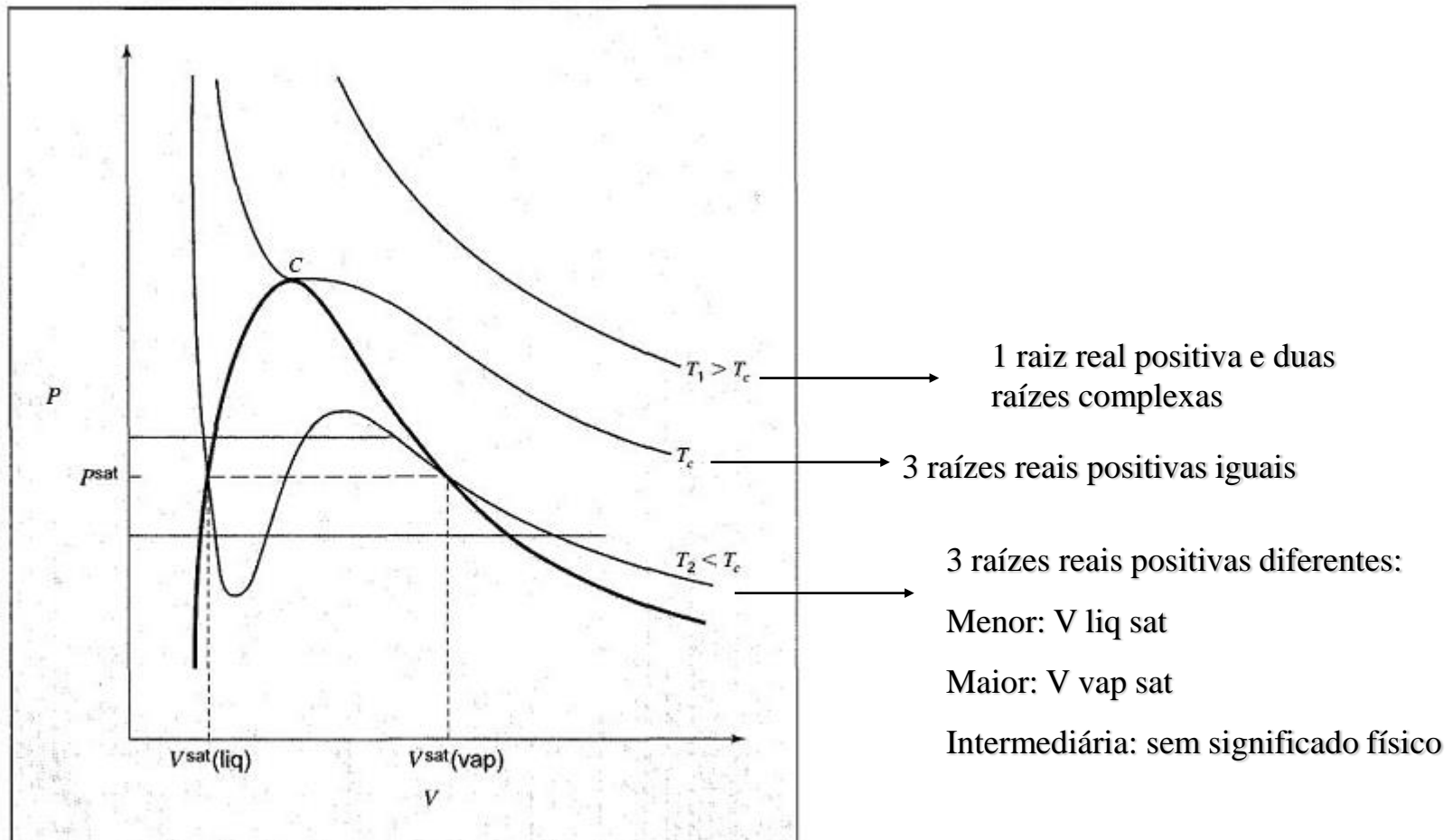


Figure 3.12 Isotherms as given by a cubic equation of state

Teorema dos estados correspondentes

- Temperatura e pressão reduzidas:

$$T_r \equiv \frac{T}{T_c} \quad \text{and} \quad P_r \equiv \frac{P}{P_c}$$

“Todos os fluidos, quando comparados na mesma temperatura e pressão reduzidas, têm aproximadamente o mesmo fator de compressibilidade.”

Adição de um terceiro parâmetro: fator acêntrico(ω) (Pitzer)

$$\omega \cong -1 - \log(P_r^{Sat})_{Tr=0,7}$$

“Todos os fluidos que possuem o mesmo ω , quando comparados na mesma temperatura e pressão reduzidas, têm aproximadamente o mesmo fator de compressibilidade.”

EQUAÇÕES DE ESTADO

Equações de estado cúbicas no volume

A maior parte das equações de estado cúbicas possuem dois parâmetros, e podem ser escritas de uma forma generalizada como:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

Os parâmetros de energia e covolume, a e b , podem ser calculados forçando as condições do ponto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c}$$

PROCEDIMENTO ITERATIVO

Raízes com características do Vapor da equação de estado cúbica genérica

$$V = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(T)}{P} \frac{V - b}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

Primeiro chute: $Z=1$ $Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)}$

$$q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r}$$

$$\beta = \Omega \frac{P_r}{T_r}$$

Raízes com características do Líquido da equação de estado cúbica genérica

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \sigma b) \left[\frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right]$$

Primeiro chute: $Z=\beta$ $Z = \beta + (Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta) \left(\frac{1 + \beta - Z}{q\beta} \right)$

Table 3.1: Parameter Assignments for Equations of State

For use with Eqs. (3.49) through (3.56)

Eq. of State	$\alpha(T_r)$	σ	ϵ	Ω	Ψ	Z_c
vdW (1873)	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$T_r^{-1/2}$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
SRK (1972)	$\alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega)^\dagger$	1	0	0.08664	0.42748	1/3
PR (1976)	$\alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega)^\ddagger$	$1 + \sqrt{2}$	$1 - \sqrt{2}$	0.07780	0.45724	0.30740

$$^\dagger \alpha_{\text{SRK}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.480 + 1.574 \omega - 0.176 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

$$^\ddagger \alpha_{\text{PR}}(T_r; \omega) = \left[1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2) (1 - T_r^{1/2}) \right]^2$$

Redlich-Kwong: adequada para o cálculo de propriedades em fase gasosa, quando a relação entre a pressão e a **pressão crítica** (pressão reduzida) é inferior a cerca de metade da relação da temperatura para a **temperatura crítica** (temperatura reduzida):

$$\frac{p}{p_c} < \frac{T}{2T_c}.$$

Soave-Redlich-Kwong: A função α foi concebida para ajustar os dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos e esta equação trata muito bem esses materiais.

Peng-Robinson: Para a maior parte a equação de Peng-Robinson apresenta desempenho semelhante à equação de Soave, embora seja geralmente superior na predição da densidade de líquidos de diversos materiais, especialmente os apolares.

SRK e PR são, atualmente, as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar.

EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Equação Genérica:
$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (3.42)$$

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.45) \quad b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.46)$$

Para fase vapor:
$$Z = 1 + \beta_1 - q_1 \beta_1 \frac{Z_1 - \beta_1}{(Z_1 + \epsilon \beta_1)(Z_1 + \sigma \beta_1)} \quad (3.52)$$

Para fase líquida:
$$Z = \beta_1 + (Z_1 + \epsilon \beta_1)(Z_1 + \sigma \beta_1) \left(\frac{1 + \beta_1 - Z_1}{q_1 \beta_1} \right) \quad (3.56)$$

$$\beta_1 = \Omega \frac{P_{r1}}{T_{r1}} \quad (3.53)$$

Correlações Generalizadas para gases

Correlações de Pitzer para o fator de compressibilidade

Valor associado ao teorema dos estados correspondentes como se ele fosse o verdadeiro. **Sem necessidade de correção.**

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

Lee-Kesler- Tabelas que fornecem valores de Z^0 e Z^1 funções de T_r e P_r .

Os cálculos para Z^0 e Z^1 são dados nas tabelas do apêndice E.

Resultados confiáveis para gases não-polares ou fracamente polares (2 ou 3%)

Correlações de Pitzer para o segundo coeficiente do virial

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right) \frac{P_r}{T_r}$$

$$\hat{B} = \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

$$Z = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r} + \omega B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

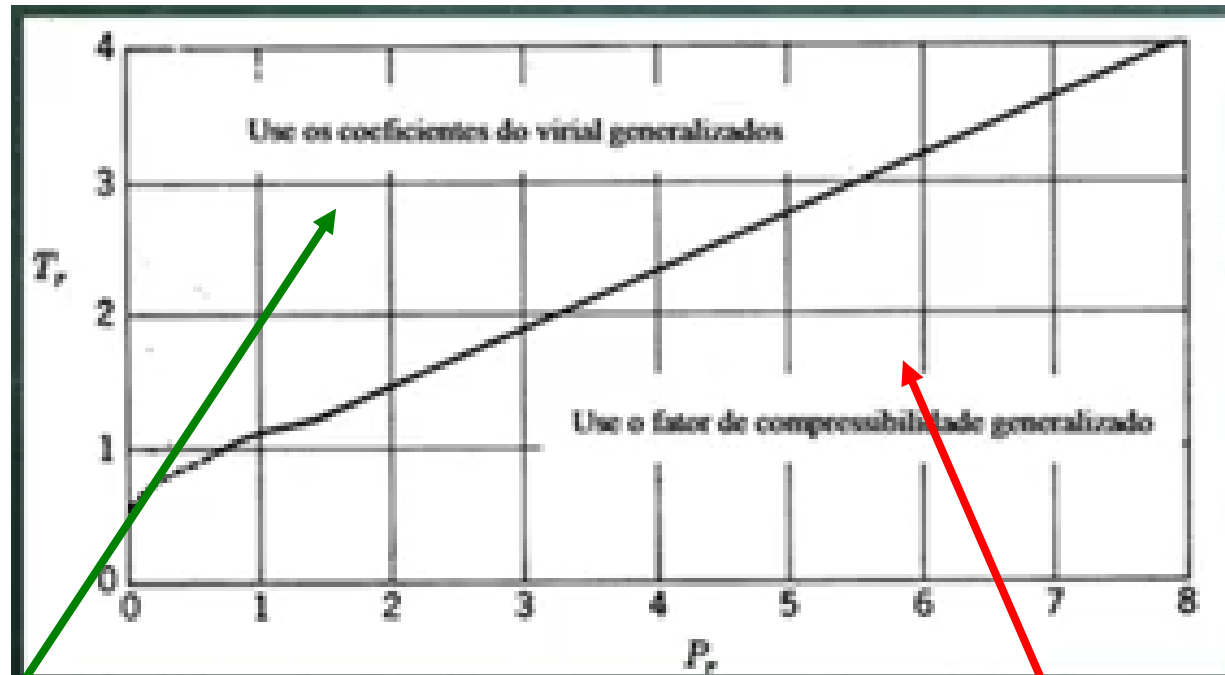
$$Z^0 = 1 + B^0 \frac{P_r}{T_r}$$

$$Z^1 = B^1 \frac{P_r}{T_r}$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

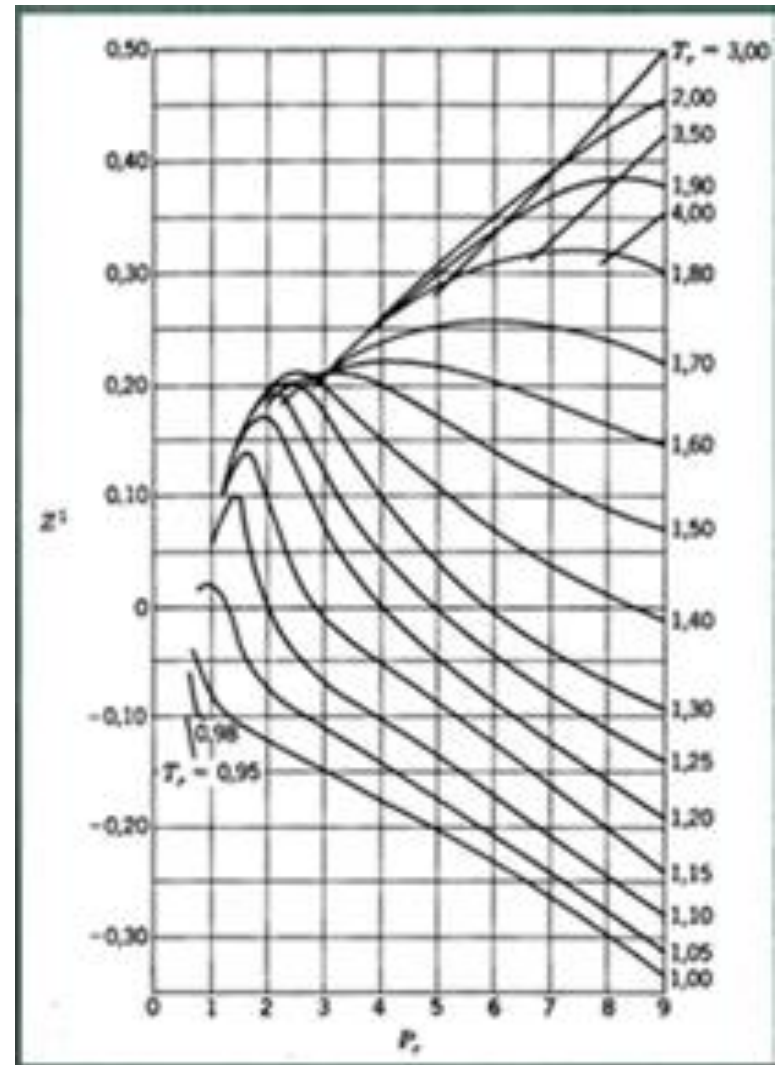
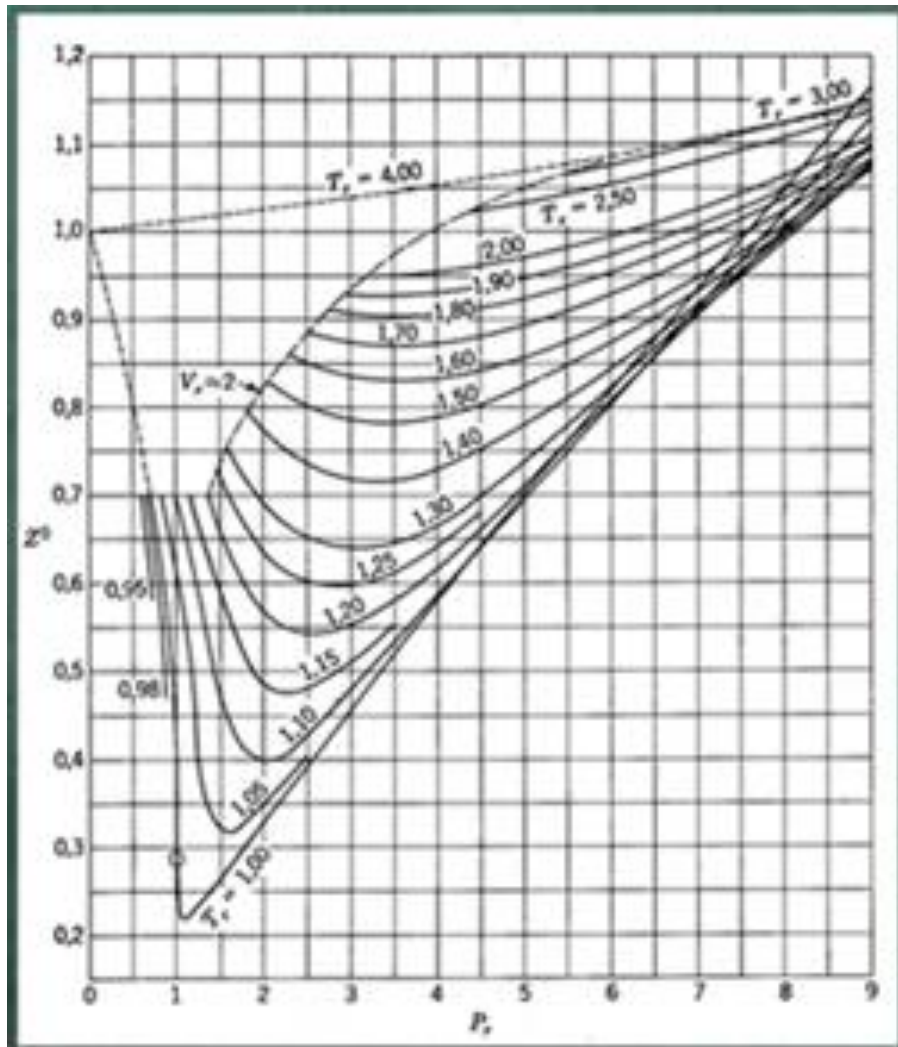
Uma espécie de guia pra relação a ser utilizada.



Melhor o cálculo do coeficiente do virial generalizado.

Melhor o cálculo do coeficiente do virial generalizado.

Se não existissem os dados das tabelas do apêndice E.



Correlações de Pitzer para o terceiro coeficiente do virial

Raramente estão disponíveis dados para o terceiro coeficiente do virial.

$$Z = 1 + \hat{B} \frac{P_r}{T_r} + \hat{C} \left(\frac{P_r}{T_r Z} \right)^2$$

$$\hat{C} = \frac{CP_c^2}{R^2 T_c^2}$$

$$\hat{C} = C^0 + \omega C^1$$

$$C^0 = 0,01407 + \frac{0,02432}{T_r} - \frac{0,0313}{T_r^{10,5}}$$

$$C^1 = -0,02676 + \frac{0,05539}{T_r^{2,7}} - \frac{0,00242}{T_r^{10,5}}$$

Correlações Generalizadas para Líquidos

- ◆ Correlação de Lee/Kesler: dados para líquidos sub-resfriados (Tabelas E1 a E4) (Correlação para fluidos não ou levemente polares)
- ◆ A equação generalizada para estimativa de volumes molares de líquidos saturados mais simples foi proposta por Rackett (precisão de 1 a 2%):

$$V^{\text{sat}} = V_c Z_c^{(1 - T_r)^{2/7}}$$

- ◆ Para Lydersen, Greenkorn e Hougen: densidade reduzida definida por:

$$\rho_r \equiv \frac{\rho}{\rho_c} = \frac{V_c}{V}$$

que deve ser usada juntamente com a Figura 3.16 se V_c é conhecido.

- ◆ 1º passo:

$$V_2 = V_1 \frac{\rho_{r1}}{\rho_{r2}}$$

- ◆ Onde:
 V_2 = volume requerido
 V_1 = volume conhecido
 ρ_{r1}, ρ_{r2} = densidades reduzidas lidas na Figura 3.16

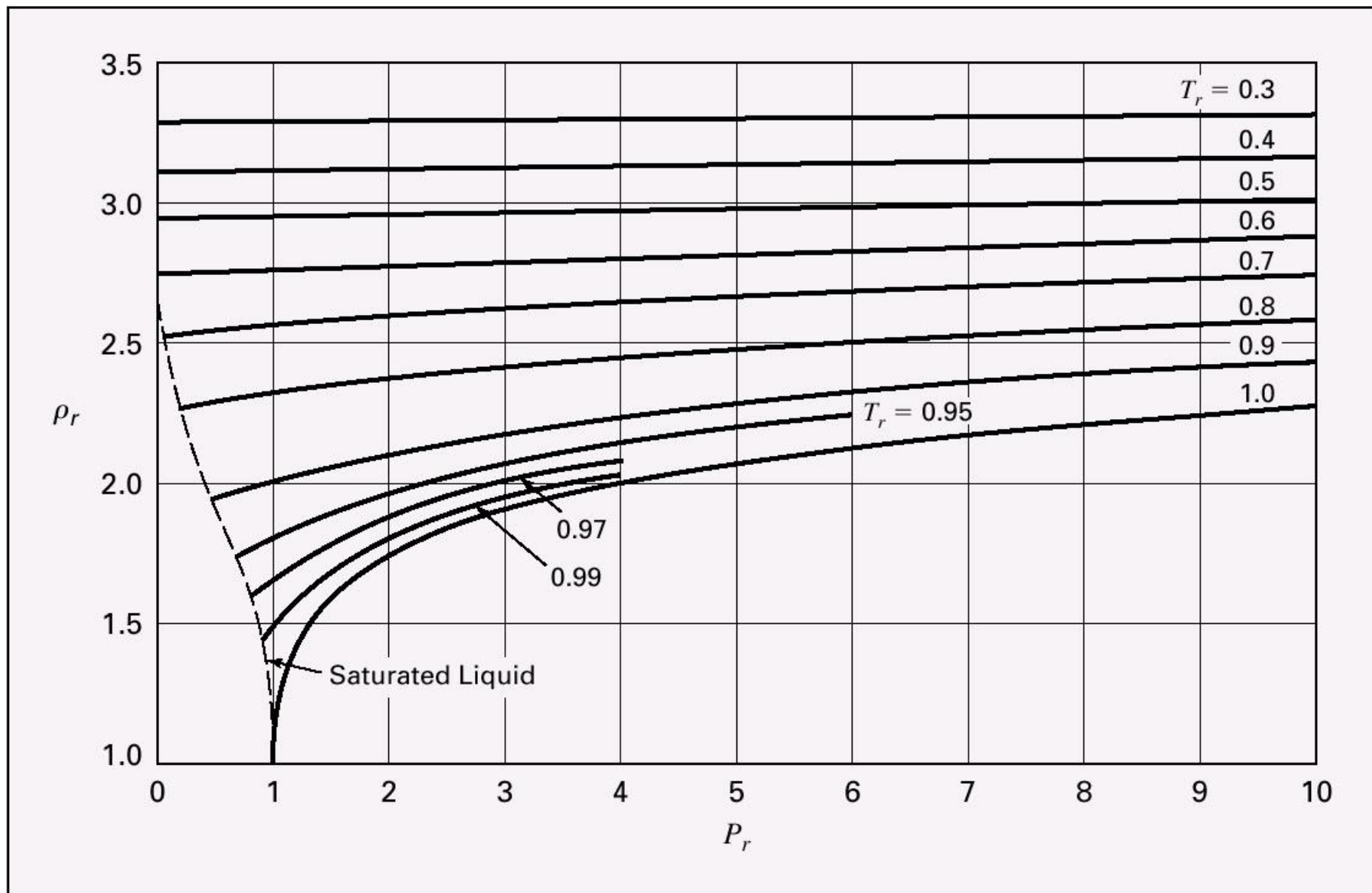


Figura 3.16: Correlação generalizada para a densidade de líquidos

FIXAÇÃO

Exemplo - 3.9

Exemplo - 3.11: (a), (b), (c)