

Desenvolvimento de *software* para cálculo de equilíbrio líquido-vapor

Software development to calculate vapor-liquid equilibria

RESUMO

Carlos Andre Moreira Dal Berto
carlosandre_mdalberto@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Francisco Beltrão,
Paraná, Brasil

Vilmar Steffen
vilmars@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Francisco Beltrão,
Paraná, Brasil

Dentro do estudo da termodinâmica podemos abordar o Equilíbrio Líquido-Vapor, que explica o comportamento de misturas em suas fases líquida e vapor, fornecendo os limites para que sua separação ocorra. Utiliza-se de cálculos matemáticos para conhecer tais características, sendo levado em consideração Temperatura, Pressão, interações intermoleculares e fração de cada componente em sua respectiva fase. Conhecendo um conjunto de propriedades do sistema calcula-se de modo iterativo suas condições, até encontrar um resultado com erro pré-estabelecido. O trabalho teve como objetivo desenvolver um programa utilizando linguagem Python que realize cálculos iterativos de equilíbrio de fases. Para tal, desenvolveu-se diferentes scripts e um programa que compila quatro rotinas, possibilitando o usuário escolher a equação que deseja para Pressão de Saturação e Coeficiente de Atividade, em sistemas multicomponentes. Testou-se o programa com exemplos disponíveis na literatura apresentando uma precisão satisfatória. Assim, o programa pode ser uma ferramenta que contribua com ensino da temática e, possa receber melhoras como desenvolvimento de uma interface gráfica.

PALAVRAS-CHAVE: Termodinâmica. Ponto de orvalho. Ponto de bolha. Python.

ABSTRACT

Into the study of thermodynamics we have the Vapor-Liquid Equilibrium, which explains the behavior of mixtures in their liquid and vapor phases, providing the limitations for their separation. Mathematical calculations are used to know these characteristics, taking into account Temperature, Pressure, intermolecular interactions and the fraction of each component in its respective phase. Knowing a set of system properties, the condition of the system is calculated in an iterative way, with a pre-established tolerance. The work aimed to develop a program using Python language that performs iterative phase balance calculations. Thus, different scripts and a program that compiles four routines have been developed, allowing the user to choose the equation they want for Saturation Pressure and Activity Coefficient, in multicomponent systems. The program was tested with exercises from the literature, presenting satisfactory precision. Thus, the program can be a tool that contributes to the teaching of the theme and can receive improvements as well as the development of a graphical interface.

KEYWORDS: Thermodynamics. Dew point. Bubble point. Python.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

Dentre os assuntos estudados num curso de Engenharia Química estão problemas relacionados a misturas, o estudo do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) é um exemplo, o seu entendimento pode ficar claro ao pensarmos nas palavras que compõe o termo, trata-se de uma porção da mistura em fase líquida, outra porção em fase vapor sem tendências a mudanças.

Analisar o comportamento ELV de um sistema é uma forma de verificar a viabilidade da separação de misturas. Por exemplo, em um processo chamado destilação, durante o aquecimento o material com maior volatilidade se “desprende” da mistura, sendo concentrado em maior quantidade em uma fase vapor, e a porção menos volátil concentrado na fase líquida (KARGER, 2014).

Segundo Paranhos (2014), para conhecer tal comportamento pode-se observar a termodinâmica do sistema, as condições em que opera e as propriedades dos componentes da mistura, juntos em modelos matemáticos, assim descrevendo pontos de equilíbrio e melhores condições para que ocorra uma separação eficiente.

Os cálculos propõe olhar para as forças intermoleculares na fase líquida em um fator chamado “Gamma”. Já na fase vapor, forças intermoleculares em um fator “Phi”, calculados através de equações de coeficientes de atividade, como por exemplo Wilson e NRTL (GERBER, 2012). Obtendo um modelo de iso-fugacidade conhecido como Gamma-Phi ilustrado na Eq. (1). Esses conceitos carregam a matemática dessa tema subdividindo em quatro abordagens: Bolha P (BOL P), Bolha T (BOL T), Orvalho P (ORV P), Orvalho T (ORV T) (KORETSKY, 2007).

$$Py_i \phi_i = P_i^{sat} x_i \gamma_i \quad (1)$$

A primeira abordagem, BOL P, utiliza como valores de entradas fração x_i e T, calcula-se Pressão de Saturação e interações intermoleculares (Gamma), obtém-se valores de P e y_i . A segunda abordagem procura-se encontrar o valor da Temperatura, com valor de Pressão e x_i fixos, trata-se de BOL T, utiliza-se T, Pressão de Saturação, coeficiente de atividade, o procedimento segue iterativamente até a variação ser menor que o erro estabelecido (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Quando avalia-se o problema ORV P, utiliza-se T e y_i como valores de entrada que permanecem fixos durante todo o processo de cálculo, utiliza-se a Pressão, as frações molares, coeficiente de atividade, encontra-se valores para P e x_i . A última abordagem trata de problemas ORV T, com Pressão e y_i iniciais, utiliza-se Gamma, T_i^{sat} , P_i^{sat} e P_i^{sat} busca-se valor para T e x_i . (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Quando trata-se especificamente das equações de Pressão de Saturação, pode-se realizar o cálculo à partir de diferentes equações, sendo três delas Antoine (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007), Riedel (BAKHSI; DEGHANI; JAFARIPANAH, 2018) e Wagner (FURTADO; COELHO, 2010).

Para Temperatura de Saturação, pode-se utilizar o Método da Secante, segundo Miranda (2006) é traçado uma reta secante que passa por dois pontos, obtém-se a intersecção com o eixo x, em seguida, faz com que o ponto inicial receba o valor do ponto a sua frente, o processo repete até obter a precisão estabelecida.

Para encontrarmos resultados expressivos, os procedimentos podem ser realizados manualmente, mas para minimizar o trabalho podemos utilizar um software. Nesse contexto pode-se inserir o Python, uma linguagem de programação livre e simples que permite o usuário desenvolver o próprio programa, executando as funcionalidades desejadas (SILVA e SILVA, 2019). Assim, a programação se torna uma facilitadora durante construção do aprendizado.

Sendo assim, o trabalho tem como objetivo desenvolver um software intuitivo que realize cálculos de ELV de forma fácil e precisa com diferentes equações.

METODOLOGIA

Estruturou-se o projeto em diferentes scripts, ou seja, para cada parte de cálculo criou-se uma sub-rotina. Primeiro, o script principal, que recebe os dados de cálculo, armazenando-os em variáveis. É necessário inserir os processos necessários, através da função “from”, que importa recursos construídos em outros scripts. O nome dos componentes na função “nome”, seguido por parâmetros de Antoine, utilizados para cálculo de Pressão de Saturação, armazenando os dados em uma matriz, sendo cada coluna os parâmetros A, B, C, respectivamente, cada linha para um componente diferente.

Em outra matriz armazena-se dados das substâncias estudadas, cada coluna recebe, Temperatura Crítica (Tc) em Kelvin, Pressão Crítica (Pc) em Bar, e Fator Acêntrico (w) que é adimensional. A variável VL, em forma de vetor, recebe o Volume Molar em m³/mol.

As matrizes “A” e “g”, recebem parâmetros cálculo de coeficiente de atividade, de Wilson e NRTL (J/mol), respectivamente. A função “alfa”, recebe dados de interação para cálculo de NRTL. Insere-se também, as frações molares das fases líquida (x) e vapor (y), Temperatura (T) em Kelvin.

Também, utiliza-se Pressão (P) em bar, seguido Constante dos Gases (R) na unidade J/(molK). Evidencia-se os parâmetros utilizados nos cálculos de Wilson e NRTL, nas funções “param_wilson” e “param_NRTL”. Como Coeficiente de Fugacidade não é abordado, “param_fuga” recebe *None*. A variável n recebe o número de espécies químicas, tol recebe a tolerância desejada, “k_max” o número máximo de iterações. Por fim, seleciona-se as equações a serem utilizadas.

Para cálculo de Temperatura de Saturação, implementou-se o Método da Secante, em um script único. O cálculo da Pressão de Saturação é feito em outro script, implementou-se três equações diferentes para executá-la, sendo elas Antoine, Wagner e Riedel.

Os cálculos para Equilíbrio Líquido-Vapor, foram implementados em 4 rotinas diferentes, BOL P, BOL T, ORV P, ORV T. Em cada um deles importou-se as demais funções, recebendo os valores do script Chama Algoritmos, importando valores calculados em Temperatura de Saturação, Pressão de Saturação, Coeficiente de Atividade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para testar as funcionalidades do programa, utilizou-se exercícios do livro Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Foi feita a resolução para uma mistura binária, composta por Água e 1,4 Dioxano, proposta pelos exercícios 12.16 e 12.18 itens a e b, utilizando equação de Antoine para Pressão de Saturação e equação de Wilson para cálculo de Coeficiente de Atividade

Exercício 12.16 propõe a utilização da, pretende-se calcular BOL P e ORV P, em um sistema com temperatura de 60 °C, e fração molar das fase líquida e vapor com 30% de água ($x_1=y_1=0,30$).

Exercício 12.18 pretende-se calcular BOL T e ORV T, para o sistema binário com pressão de 101,33 kPa, com composição de fase líquida e vapor com 30% água ($x_1=y_1=0,30$).

As propriedades da substâncias utilizadas nos cálculos podem ser visualizadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Dados do problema binário

	Parâmetros de Antoine (P = bar, T = K)			Parâmetros de Wilson (J/mol)		Volume Molar (m ³ /kmol)
	A	B	C	A11	A12	
Água	11,6834	3816,44	-46,13	0,0000	7104,912789	1,807e-5
1,4 Dioxano	10,4915	3579,78	-32,813	-918,541654	0,0000	8,571e-5

Fonte: Autoria propria (2020)

Inicialmente importou-se as bibliotecas referentes as rotinas de cálculo utilizadas. Os dados foram inseridos no script “Chama Algoritmos”, iniciou-se pelos nomes das substâncias, seguido das propriedades de Antoine, em seguida propriedades críticas (propriedades de 1,4 Dioxano sugeridas por Linstrom e Mallard (2018)), em “VL” acrescentou-se os volumes molares, na variável “A” os parâmetros de Wilson, as frações de cada componente nas fases líquidas e vapor (x, y), Temperatura e Pressão, acrescentou-se a Constante dos Gases “R” e selecionou-se os parâmetros de coeficiente de atividade em “param_wilson”.

Inseriu-se também o número de substâncias, tolerância máxima do erro, e número máximo de iterações, n, tol, k_max respectivamente. Selecionou-se então as equações desejadas e aplicou-se a função *Run*, para a realização dos cálculos, obtendo os resultados que podem ser observados na Tabelas 1, os valores estão agrupados em pares, sendo o primeiro obtido pelo programa e o segundo a partir da resolução manual.

Tabela 1 – Resultados obtidos pelo programa

	T(K)	P(bar)	x1	x2	y1	y2
BOLP	-	0,29	-	-	0,397	0,603
BOLP	-	0,32	-	-	0,403	0,597
ORVP	-	0,27	0,140	0,86	-	-
ORVP	-	0,29	0,156	0,844	-	-
BOLT	363,33	-	-	-	0,44	0,56
BOLT	363,32	-	-	-	0,439	0,561
ORVT	366,53	-	0,123	0,877	-	-
ORVT	366,53	-	0,123	0,877	-	-

Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados apresentados apresentam pequenas diferenças, que podem ter sido ocasionados por conta de arredondamentos durante os procedimentos de cálculo, porém nota-se uma convergência entre eles, assegurando a eficiência do algoritmo.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido um software para cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor, seguindo a formulação Gamma-Phi, considerando a fase vapor como gás ideal. No seu desenvolvimento inseriu-se diferentes equações nas funções de cálculo de Pressão de Saturação e Coeficiente de Atividade, possibilitando o usuário escolher a que deseja trabalhar.

O software desenvolvido se mostrou eficiente em executar rotinas de cálculo iterativos, para sistemas com n componentes, com a tolerância que o usuário deseja. Mostrou-se eficiente também, em apresentar resultados de diferentes equações para o mesmo problema.

O software desenvolvido pode ser utilizado para facilitar o entendimento do comportamento equilíbrio líquido-vapor, por parte dos alunos de cursos em que este conhecimento faça parte da grade curricular.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a UTFPR campus Francisco Beltrão pela oportunidade de realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

BAKHSHI, H.; DEGHANI, A.; JAFARIPANAH, S. **Using the Genetic Algorithm based on the Riedel Equation to Predict the Vapor Pressure of Organic Compounds.** International Journal of Engineering, Babol, Iran, v. 31, p. 863-869, 6 jun. 2018. Disponível em: http://www.ije.ir/article_73191.html. Acesso em: 30 ago. 2020.

FURTADO, F. A.; COELHO, G. L. V. **Determinação do coeficiente de atividade em diluição infinita de hidrocarbonetos em furfural a 298,15 K por SPME-GC/FID.** Quím. Nova, São Paulo, v. 33, n. 9, p. 1905-1909, 2010. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000900016&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 30 Jul 2020.

GERBER, R. P. **Novo modelo de coeficiente de atividade: F-SAC.** 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/96494>. Acesso em: 27 ago. 2020.

KARGER, B. L. **Separation and Purification.** Newton, MA, Estado Unidos, 15 abr. 2014. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/separation-and-purification>. Acesso em: 26 ago. 2020.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para Engenharia Química.** 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.** Gaithersburg MD: National Institute of Standards and Technology, 2018. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=123-91-1>. Acesso em: 26 jul. 2020.

MIRANDA, J. H. de et al. **Aplicação de métodos numéricos para estimativa de variáveis psicrométricas.** Eng. Agríc., Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 686-694, Dec. 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-69162006000300004&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 26 Jul. 2020.

PARANHOS, J. F. **Método dos modelos termodinâmicos simplificados (MMTS): uma abordagem eficiente para descrever o equilíbrio líquido-vapor.** 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/101174>. Acesso em: 27 de agosto de 2020.

SILVA, R. O.; SILVA, I. R. S. **Linguagem de programação Python.** Tecnologias em Projeção, Brasília. Distrito Federal, v. 10, ed. 1, p. 55-71, 2019. Disponível em: <http://revista.faculdadeprojecao.edu.br/index.php/Projecao4/article/view/1359>. Acesso em: 26 jul. 2020.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.