

Relatório – Projeto programa TermoPy

1) Título do trabalho: TermoPy

2) Autor: Willian B. Ribeiro

O programa TermoPy tem como objetivo resolver problemas de termodinâmica, como cálculo de trabalho de turbina e compressor, pressão de saturação, coeficiente de fugacidade, equilíbrio líquido-vapor e propriedades de estado. O intuito de desenvolver este programa se deve ao fato de que o mercado de softwares de termodinâmica está restrito aos softwares comerciais. O programa TermoPy tem como público-alvo: estudantes, professores, pesquisadores, profissionais e empresas da área de destilação, profissionais e empresas que utilizam equipamentos de processos (turbina, e compressor).

O programa TermoPy foi desenvolvido a partir de classes, funções, listas, estruturas condicionais, estruturas de repetição e gráficos. A seguir serão apresentados os conteúdos termodinâmicos e a descrição das classes do programa.

Conteúdo: Pressão de Saturação – é a pressão exercida pelas moléculas do composto no estado de equilíbrio dinâmico. Neste equilíbrio coexiste a fase líquida e a fase vapor. Exemplo: ebulição da água.

Classe Antoine: calcula a pressão de saturação a partir da equação de Antoine (1). A teoria termodinâmica demonstra que a pressão de saturação depende somente da temperatura. As constantes A, B, C da equação são tabeladas conforme o composto. Essa tabela está contida na lista antoine que é usada pela classe. Os dados de entrada são o nome do composto e a temperatura em graus Celsius. Após as listas são percorridas para encontrar o composto e atribuir os valores da tabela as variáveis para o cálculo a partir da função buscarAntoine. Em seguida é realizado o cálculo da pressão a partir da equação (1) e atribuído o resultado na variável pressão que será exibida como número real com três casas decimais juntamente com a mensagem “kPa” representando quilo-Pascal, a unidade da pressão.

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (1)$$

Classe LeeKeslerSat: calcula a pressão de saturação a partir das equações (2) abaixo:

$$\ln P_r^{sat}(T_r) = \ln P_r^0(T_r) + \omega \ln P_r^1(T_r)$$

Onde:

$$\ln P_r^0(T_r) = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6$$

$$\ln P_r^1(T_r) = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (2)$$

As constantes de cada composto são tabeladas e foram adicionadas na lista puras. Esta tabela contém todas as propriedades necessárias para o cálculo termodinâmico de espécies puras. Os dados de entrada são o nome do composto e a temperatura em Kelvin (K). Após a lista é percorrida para encontrar o composto e atribuir os valores da lista as variáveis para o cálculo. Esta operação é realizada a partir da função buscarLee. Em seguida é realizado o cálculo da pressão a partir da equação generalizada de Lee-Kesler (2) e atribuindo o valor na variável pressão que será exibida como um número real de três casa decimais juntamente com a mensagem “Pa” representado Pascal, a unidade de pressão.

Conteúdo: Equações de Estado - uma equação de estado é uma equação termodinâmica que descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições físicas que provê uma relação matemática entre duas ou mais funções de estado associadas com a matéria, tais como sua temperatura, pressão, volume, energia interna. As equações de estado são normalmente utilizadas para o cálculo da pressão e do volume molar.

Classe EquacaoDeEstado: é uma superclasse que é iniciada com os métodos que as classes filhas herdarão, além dos métodos abstratos calcularPressao e calcularVolumeMolar que são implementados nas classes filhas. Contando com a constante R e a lista com as propriedades das espécies puras.

Classe GasIdeal: calcula pressão ou volume molar a partir da equação de gás ideal (3).

$$Pv = RT \quad (3)$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (3) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguida será calculado o volume molar a partir da equação (3) e o valor será atribuído a variável volumemolar e exibido como um número real em notação científica com três casas decimais juntamente com a mensagem “m³/mol” representando metros cúbicos por mol, a unidade de volume molar.

Para as classes abaixo é utilizado o método buscarPuras que percorrerá a lista puras para atribuir os valores constantes do composto para as variáveis correspondentes para o cálculo.

Classe Virial: calcula pressão ou volume molar a partir da equação do Segundo Coeficiente do Virial (4).

$$P(v - B) = R T \quad (4)$$

Para cálculo de B são utilizadas estas equações:

$$\frac{B}{R} \frac{P_c}{T_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)}$$

em que

$$B^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}$$

$$B^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são o nome do composto, a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (4) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas

decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguida será calculado o volume molar a partir da equação (4) e o valor será atribuído a variável volumemolar e exibido como um número real em notação científica com três casas decimais juntamente com a mensagem “m³/mol” representando metros cúbicos por mol, a unidade de volume molar.

Classe VDW: calcula pressão ou volume molar a partir da equação de van der Waals (5).

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \left[\frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2} \right] \quad b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right] \quad (5)$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são o nome do composto, a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (5) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguida será calculado o volume molar a partir da equação (6) como a equação (6) é uma equação cúbica os valores dos coeficientes serão atribuídos a variável eq em forma de lista e será chamado o método raízes da classe raízes que calculará as raízes da equação a partir do módulo numpy e método roots. Se o resultado for uma raiz real será apresentado na tela o valor real na forma de notação científica. Caso apresente três raízes reais será realizada a ordenação das raízes, sendo a maior raiz mostrada com a mensagem de “m³/mol – vapor saturado” e a menor raiz com a mensagem de “m³/mol – líquido saturado”.

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c} \left[\frac{\text{Pa m}^6}{\text{mol}^2} \right] \quad b = \frac{1 RT_c}{8 P_c} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$$

Explicitada em termos do volume:

$$Pv^3 - (b + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (6)$$

Classe RK: calcula pressão ou volume molar a partir da equação de Redlich-Kwong (7).

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)T^{1/2}}$$

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (7)$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são o nome do composto, a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (7) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguida será calculado o volume molar a partir da equação (8) como a equação (8) é uma equação cúbica os valores dos coeficientes serão atribuídos a variável eq em forma de lista e será chamado o método raízes da classe raízes que calculará as raízes da equação a partir do módulo numpy e método roots. Se os resultado for uma raiz real será apresentado na tela o valor real na forma de notação científica. Caso apresente três raízes reais será realizada a ordenação das raízes, sendo a maior raiz mostrada com a mensagem de “m³/mol – vapor saturado” e a menor raiz com a mensagem de “m³/mol – líquido saturado”.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \quad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

Explicitada em termos do volume:

$$P v^3 - R T v^2 + \left[\left(\frac{a}{T^{1/2}} \right) - R T b - b^2 P \right] v - \frac{a b}{T^{1/2}} = 0 \quad (8)$$

Classe SRK: calcula pressão ou volume molar a partir da equação de Soave-Redlich-Kwong (9).

$$P = \frac{R T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$$

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad \kappa = 0,480 + 1,574 \omega - 0,176 \omega^2 \quad (9)$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são o nome do composto, a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (9) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguido será calculado o volume molar a partir da equação (10) como a equação (10) é uma equação cúbica os valores dos coeficientes serão atribuídos a variável eq em forma de lista e será chamado o método raízes da classe raízes que calculará as raízes da equação a partir do módulo numpy e método roots. Se os resultado for uma raiz real será apresentado na tela o valor real na forma de notação científica. Caso apresente três raízes reais será realizada a ordenação das raízes, sendo a maior raiz mostrada com a mensagem de “m³/mol – vapor saturado” e a menor raiz com a mensagem de “m³/mol – líquido saturado”.

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad \kappa = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

Explicitada em termos do volume:

$$Pv^3 - RTv^2 + [a - RTb - b^2P]v - ab = 0 \quad (10)$$

Classe PR: calcula pressão ou volume molar a partir da equação de Peng-Robinson (11).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (11)$$

Para o cálculo da pressão, os dados de entrada são o nome do composto, a temperatura em Kelvin (K) e o volume molar em metros cúbicos por mol (m³/mol). Após será calculada a pressão a partir da equação (11) e o valor é atribuído a variável pressão e exibida como um número real de três casas decimais juntamente com a mensagem “Pa” representando Pascal, a unidade de pressão.

Para o cálculo do volume molar, os dados de entrada são a temperatura em Kelvin (K) e a pressão em Pascal (Pa). Em seguido será calculado o volume molar a partir da equação (12) como a equação (12) é uma equação cúbica os valores dos coeficientes serão atribuídos a variável eq em forma de lista e será chamado o método raízes da classe raízes que calculará as raízes da equação a partir do módulo numpy e método roots. Se os resultado for uma raiz real será apresentado na tela o valor real na forma de notação científica. Caso apresente três raízes reais será realizada a ordenação das

raízes, sendo a maior raiz mostrada com a mensagem de “m³/mol – vapor saturado” e a menor raiz com a mensagem de “m³/mol – líquido saturado”.

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha(T) = \left[1 + \kappa \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

Explicitada em termos do volume:

$$-Pv^3 + v^2(RT - Pb) + v(2RTb - a + 3b^2P) - b^3P - RTb^2 + ab = 0 \quad (12)$$

Conteúdo: coeficiente de fugacidade - O ponto de partida do problema de equilíbrio de fases é a fugacidade que estabelece a igualdade das energias de Gibbs molares das fases presentes.

Classe CoefFugacidadePuras: calcula o coeficiente de fugacidade de espécies puras. Os dados de entrada são o nome do composto, pressão em Pascal (Pa) e temperatura em Kelvin (K). Com o nome do composto é chamado método buscarPuras da classe EquaçãoDeEstado para atribuir os valores tabelados as variáveis da equação e também é chamado o método pressaoSat da classe LeeKeslerSat para calcular a pressão de saturação que será usada para encontrar os fatores de compressibilidade do fluido. Após é calculado usando a equação SRK para o cálculo do coeficiente de fugacidade (13)

$$\ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B') - \frac{A'}{B'} \ln \frac{Z + B'}{Z}. \quad (13)$$

$$A' = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B' = \frac{bP}{RT}. \quad (14)$$

O resultado é atribuído na variável fi e mostrado como numero real com três casas decimais.

Classe CoefFugacidadeMisturas: calcula o coeficiente de fugacidade de misturas. Os dados de entrada são o nome do composto 1 e do composto 2, pressão em Pascal (Pa), temperatura em Kelvin (K), fração molar do composto

1 e fração molar do composto 2. Para calcular os coeficientes são utilizadas estas equações.

$$\ln \hat{\phi}_1 = \frac{P}{RT} (B_{11} + y_2^2 \delta_{12})$$

$$\ln \hat{\phi}_2 = \frac{P}{RT} (B_{22} + y_1^2 \delta_{12})$$

Onde:

$$(\delta_{ij}) = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

$$B_{ij} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^0 + \omega_{ij} B^1)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cij}}{V_{cij}}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2}$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_i^{1/3} + V_j^{1/3}}{2} \right)^3$$

Os resultados são atribuídos para as variáveis fi1 e fi2 e mostrado como número real com três casas decimais.

Conteúdo: Equilíbrio líquido-vapor: Se o fluido é uma mistura, então cada fase também tem sua própria composição. Essa propriedade fundamental de misturas é à base de processos de separação. Um dos principais objetivos da termodinâmica da engenharia química é fornecer metodologias computacionais para o cálculo de diagramas de fases de sistemas com muitos componentes.

Classe Margules: calcula o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura e os valores são plotados em um gráfico P/x1y1. Os dados de entrada são: os

compostos da mistura, temperatura em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), a variação da composição do composto 1 que o usuário pretende utilizar para a geração do gráfico e as constantes de Margules (A_{12} e A_{21}). A partir destes dados é chamado o método `pressaoSat` para calcular a pressão de saturação que será usada nos cálculos. São calculados os coeficientes de atividade dos compostos e com estes resultados são calculadas as pressões e frações molares do composto 2. Este resultados são adicionados em listas que serão utilizadas para geração do gráfico a partir do módulo `matplotlib.pyplot`. Equações abaixo:

Coeficientes de atividade – equações de Margules

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

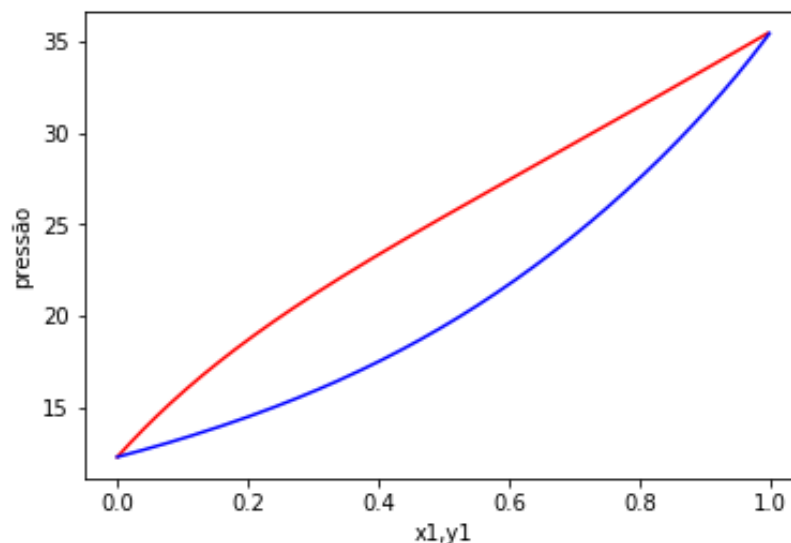
Pressão e fração molar do composto 2:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

donde:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{x_2 \gamma_2 P_2^{sat} + x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}$$

Gráfico gerado pelos dados da mistura metiletilcetona/tolueno a 50°C



Classe Wilson: calcula o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura e os valores são plotados em um gráfico P/x₁y₁. Os dados de entrada são: os compostos da mistura, temperatura em graus Celsius (°C), a variação da composição do composto 1 que o usuário pretende utilizar para a geração do gráfico e as constantes de Wilson (Λ₁₂ e Λ₂₁). A partir destes dados é chamado o método `pressaoSat` para calcular a pressão de saturação que será usada nos cálculos. São calculados os coeficientes de atividade dos compostos e com estes resultados são calculadas as pressões e frações molares do composto 2. Este resultados são adicionados em listas que serão utilizadas para geração do gráfico a partir do módulo `matplotlib.pyplot`. Equações abaixo:

Coeficientes de atividade – equações de Wilson

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

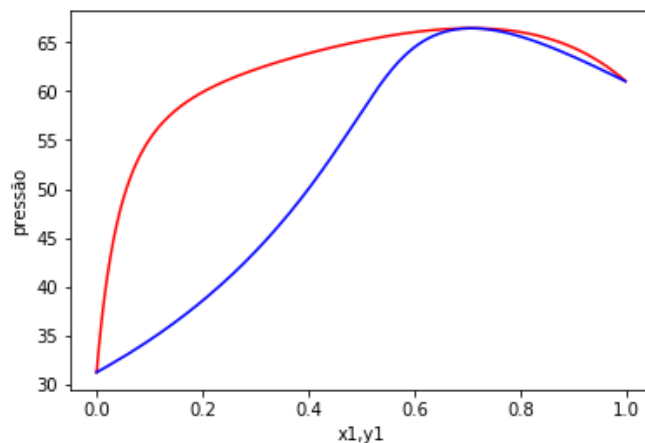
Pressão e fração molar do composto 2:

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{sat} + x_2 \gamma_2 P_2^{sat}$$

donde:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{x_2 \gamma_2 P_2^{sat} + x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}$$

Gráfico gerado pelos dados da mistura 2-propanol/água a 70°C



Conteúdo: aplicação em equipamentos (turbina e compressor): as duas leis da termodinâmica precisam ser respeitadas para que um sistema termodinâmico (equipamentos) funcione. Com a 1ª lei da termodinâmica podemos calcular o trabalho realizado pelo equipamento e com a 2ª lei da termodinâmica calculamos a possibilidade e a reversibilidade do processo. para que não ocorra grandes desvios nas respostas será levado em conta no algoritmo as propriedades residuais que é o desvio do comportamento ideal do fluido.

Classe Propriedades Residuais: calcula o trabalho e a possibilidade do sistema termodinâmico pelas 1ª e 2ª leis da termodinâmica. Os dados de entrada são o composto, pressão de entrada e saída e temperatura de entrada e saída.

Equação para o cálculo de trabalho para turbinas e compressores:

$$W_{eixo} = \dot{m}(h_s - h_e)$$

A variação de entalpia ($h_s - h_e$) é calculada a partir do somatório das propriedades residuais da entrada e saída do equipamento com a propriedade de gás ideal. A propriedade de gás ideal é uma integral em relação à temperatura. As constantes para esta equação dependem do composto e estão colocadas na lista cpideal.

Equação entalpia de gás ideal:

$$\Delta H = \int C_p dT$$

Equação de entropia de gás ideal:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{GI}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Equações das propriedades residuais:

$$H^R = RT(Z - 1) + \frac{T(da/dT) - a}{b} \ln \frac{Z + B'}{Z}$$

$$S^R = R \ln(Z - B') + \frac{da/dT}{b} \ln \frac{Z + B'}{Z}$$

$$\frac{da}{dT} = -0,42748 \frac{R^2 T_c}{P_c} \frac{(1 + \Omega(1 - \sqrt{T_r})) \Omega}{\sqrt{T_r}}$$

$$\Omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$$

O valor calculado do trabalho é atribuído para a variável varentalpia. Para verificar se o sistema não viola a 1ª lei da termodinâmica há uma condição. Para não violar a 1ª lei da termodinâmica o trabalho calculado para um compressor deve ser positivo, já para a turbina o trabalho deve ser negativo. Isso respeitado é calculada a 2ª lei da termodinâmica. O valor calculado é atribuído para a variável varentropia. Da mesma forma para a segunda lei é verificada a condição de não violação da lei. Para não violar a 2ª lei da termodinâmica o valor da entropia deve ser positivo. Caso algum sistema viole uma das leis apresentará a mensagem sobre esta violação. Caso contrário será mostrado o valor do trabalho em Joules/mol e a entropia em Joules/mol Kelvin