

Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Termodinámica Química

“Diagrama P – XY de Propano + Pentano utilizando Peng
Robinson”

Profesor: Juan Milanesio

Ayudantes Alumnos:

- Bruno, Lucas.
- Lencina, Julián.
- Odetti, María Sol.
- Sosa, María Virginia.

Diagrama P – XY de Propano + Pentano utilizando Peng Robinson

⇒ Teórico

Para poder entender cómo se resuelve este ejercicio, es necesario repasar la teoría necesaria para ello.

Criterio de Isofugacidad

Para cada componente i , en cada punto, se cumple:

$$\ln(\varphi_i^L) - \ln(\varphi_i^V) = 0$$

Donde:

$$\ln(\varphi_i) = \ln(x_i) + \ln(\phi_i) + \ln(P)$$

Combinados:

$$\{\ln(x_i^L) + \ln(\phi_i^L)\} - \{\ln(x_i^V) + \ln(\phi_i^V)\} = 0$$

Falta explicar el parametro de interaccion binaria

Diagrama P – XY de Propano + Pentano utilizando Peng Robinson

Paso a paso

⇒ Parte A

Para comenzar es necesario descargar la plantilla de Excel “Peng_Robinson_Px-y Pentano+Propano”. Al abrirla se encontrarán con la siguiente area de trabajo:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		Propano(1)	n-Pentano (2)								
2	$T_c(K)$	369,8	469,7		$R(\text{bar.cm}^3/(\text{mol.K}))$	83,14					
3	$P_c(\text{bar})$	42,5	33,7		Temperature (K)	350					
4	ω	0,152	0,252								
5	k_{ij}	0,0	0,0								
6		0,0	0,0								
8											
9		Líquido		Vapor		Líquido		Vapor		Líquido	
10	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2	$\ln\phi_1(L)$	$\ln\phi_2(L)$	$\ln\phi_1(V)$	$\ln\phi_2(V)$	f1(L)	f2(L)
11	3,5033										
12	5,0501										
13	8,0002										
14	11,0166										
15	14,0047										
16	17,1052										
17	19,8736										
18	23,0898										
19	26,4286										
20	28,9982										
21											

	A	B	C
		Propano(1)	n-Pentano (2)
	$T_c(K)$	369,8	469,7
	$P_c(\text{bar})$	42,5	33,7
	ω	0,152	0,252
	k_{ij}	0,0	0,0
		0,0	0,0

$R(\text{bar.cm}^3/(\text{mol.K}))$	83,14
Temperature (K)	350

Las tablas mostradas contienen los datos de Temperatura crítica, Presión crítica, omega, parámetros de interacción binaria de cada compuesto y los valores de la constante de los gases y temperatura de trabajo.

Para comenzar el proceso de iteración necesitamos dar valores de las composiciones, tanto del líquido como del gas, del propano y el pentano.

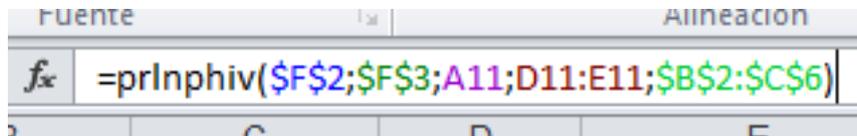
8			
9		Líquido	
10	Presión (bar)	x1	x2
11	3,5033	0,100	=1-B11
12	5,0501	0,200	
13	8,0002	0,300	
14	11,0166	0,400	
15	14,0047	0,500	
16	17,1052	0,600	
17	19,8736	0,700	
18	23,0898	0,800	
19	26,4286	0,900	
20	28,9982	1,000	
21			

Para llenar la columna x2 podemos insertar la función $= 1 - B11$ y luego arrastrar el cuadrado negro (esquina inferior derecha) hacia abajo para autor rellenar el resto de la columna, manteniendo la misma función.

Una vez que realicemos esa acción obtendremos los valores de las dos primeras celdas. Para obtener el resto de los valores debemos arrastrar el cuadrado negro hacia la última celda.

		Líquido		Vapor		Líquido	
	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2	lnφ1(L)	lnφ2(L)
11	3,5033	0,100	0,900	0,900	0,100	1,766569579	-0,127756057
12	5,0501	0,200	0,800	0,800	0,200	1,397513329	-0,485288674
13	8,0002	0,300	0,700	0,700	0,300	0,938754928	-0,929701074
14	11,0166	0,400	0,600	0,600	0,400	0,620124499	-1,231698679
15	14,0047	0,500	0,500	0,500	0,500	0,381159129	-1,451056066
16	17,1052	0,600	0,400	0,400	0,600	0,18258202	-1,625874069
17	19,8736	0,700	0,300	0,300	0,700	0,032908409	-1,745809252
18	23,0898	0,800	0,200	0,200	0,800	-0,114332571	-1,85408781
19	26,4286	0,900	0,100	0,100	0,900	-0,244391782	-1,929461924
20	28,9982	1,000	0,000	0,000	1,000	-0,330911376	-1,921946118

Realizamos los mismos pasos con la fase vapor, pero ingresando la siguiente función:



		Líquido		Vapor		Líquido		Vapor	
	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2	lnφ1(L)	lnφ2(L)	lnφ1(V)	lnφ2(V)
11	3,5033	0,100	0,900	0,900	0,100	1,766569579	-0,127756057		
12	5,0501	0,200	0,800	0,800	0,200	1,397513329	-0,485288674		
13	8,0002	0,300	0,700	0,700	0,300	0,938754928	-0,929701074		
14	11,0166	0,400	0,600	0,600	0,400	0,620124499	-1,231698679		
15	14,0047	0,500	0,500	0,500	0,500	0,381159129	-1,451056066		
16	17,1052	0,600	0,400	0,400	0,600	0,18258202	-1,625874069		
17	19,8736	0,700	0,300	0,300	0,700	0,032908409	-1,745809252		
18	23,0898	0,800	0,200	0,200	0,800	-0,114332571	-1,85408781		
19	26,4286	0,900	0,100	0,100	0,900	-0,244391782	-1,929461924		
20	28,9982	1,000	0,000	0,000	1,000	-0,330911376	-1,921946118		

		Líquido		Vapor		Líquido		Vapor	
	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2	lnφ1(L)	lnφ2(L)	lnφ1(V)	lnφ2(V)
11	3,5033	0,100	0,900	0,900	0,100	1,766569579	-0,127756057	1;\$B\$2:\$C\$6	
12	5,0501	0,200	0,800	0,800	0,200	1,397513329	-0,485288674		
13	8,0002	0,300	0,700	0,700	0,300	0,938754928	-0,929701074		
14	11,0166	0,400	0,600	0,600	0,400	0,620124499	-1,231698679		
15	14,0047	0,500	0,500	0,500	0,500	0,381159129	-1,451056066		
16	17,1052	0,600	0,400	0,400	0,600	0,18258202	-1,625874069		
17	19,8736	0,700	0,300	0,300	0,700	0,032908409	-1,745809252		
18	23,0898	0,800	0,200	0,200	0,800	-0,114332571	-1,85408781		
19	26,4286	0,900	0,100	0,100	0,900	-0,244391782	-1,929461924		
20	28,9982	1,000	0,000	0,000	1,000	-0,330911376	-1,921946118		

No te olvides de apretar Ctrl + Shift

Portapapeles		Fuente		Alineación		Número		Estilos		Celdas	
H11 {=prlnphiv(\$F\$2:\$F\$3;A11;D11:\$B\$2:\$C\$6)}											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I		
1		Propano(1)	n-Pentano (2)								
2	Tc(K)	369,8	469,7		R (bar.cm3/(mol.K))	83,14					
3	Pc(bar)	42,5	33,7		Temperature (K)	350					
4	omega	0,152	0,252								
5	kij	0,0	0,0								
6		0,0	0,0								
7											
8											
9		Líquido		Vapor		Líquido		Vapor			
10	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2	lnφ1(L)	lnφ2(L)	lnφ1(V)	lnφ2(V)		
11	3,5033	0,100	0,900	0,900	0,100	1,766569579	-0,127756057	-0,037	-0,084		
12	5,0501	0,200	0,800	0,800	0,200	1,397513329	-0,485288674				
13	8,0002	0,300	0,700	0,700	0,300	0,938754928	-0,929701074				
14	11,0166	0,400	0,600	0,600	0,400	0,620124499	-1,231698679				
15	14,0047	0,500	0,500	0,500	0,500	0,381159129	-1,451056066				
16	17,1052	0,600	0,400	0,400	0,600	0,18258202	-1,625874069				
17	19,8736	0,700	0,300	0,300	0,700	0,032908409	-1,745809252				
18	23,0898	0,800	0,200	0,200	0,800	-0,114332571	-1,85408781				
19	26,4286	0,900	0,100	0,100	0,900	-0,244391782	-1,929461924				
20	28,9982	1,000	0,000	0,000	1,000	-0,330911376	-1,921946118				
21											

	Líquido		Vapor	
	lnφ1(L)	lnφ2(L)	lnφ1(V)	lnφ2(V)
	1,766569579	-0,127756057	-0,037	-0,084
	1,397513329	-0,485288674	-0,053	-0,127
	0,938754928	-0,929701074	-0,082	-0,211
	0,620124499	-1,231698679	-0,108	-0,310
	0,381159129	-1,451056066	-0,123	-0,429
	0,18258202	-1,625874069	0,202	-1,646
	0,032908409	-1,745809252	0,071	-1,790
	-0,114332571	-1,85408781	-0,059	-1,929
	-0,244391782	-1,929461924	-0,175	-2,051
	-0,330911376	-1,921946118	-0,252	-2,133

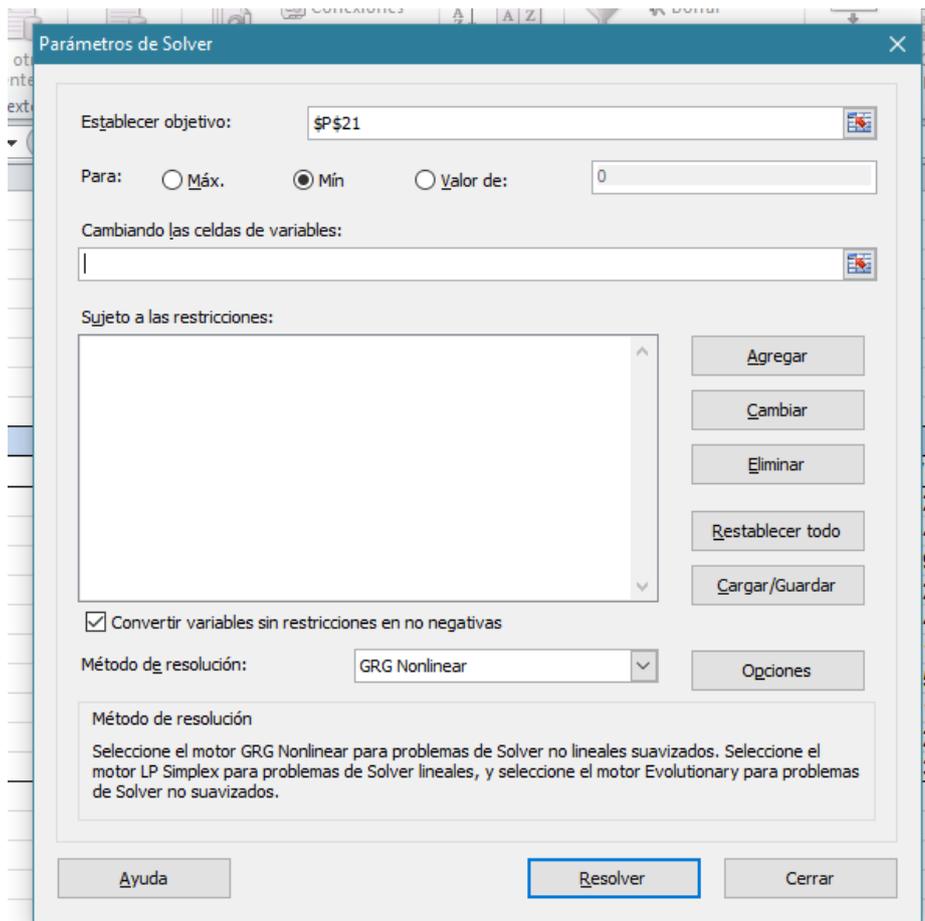
Ahora tenemos todos los datos necesarios para calcular las fugacidades de ambos compuestos en la fase líquida y vapor, utilizando la siguiente fórmula:

$$f_x = A_{11} * C_{11} * \text{EXP}(G_{11})$$

f_x {=A11*B11*EXP(F11)}											
	G	H	I	J							
14											
50											
	Líquido		Vapor		Líquido						
	1(L)	lnφ2(L)	lnφ1(V)	lnφ2(V)	f1(L)						
	69579	-0,127756057	-0,037	-0,084	2,049691754						
	13329	-0,485288674	-0,053	-0,127	4,085691515						
	54928	-0,929701074	-0,082	-0,211	6,136498145						
	24499	-1,231698679	-0,108	-0,310	8,192628976						
	59129	-1,451056066	-0,123	-0,429	10,25130703						
	58202	-1,625874069	0,202	-1,646	12,3189634						
	08409	-1,745809252	0,071	-1,790	14,37695302						
	332571	-1,85408781	-0,059	-1,929	16,47614441						
	391782	-1,929461924	-0,175	-2,051	18,62853386						
	311376	-1,921946118	-0,252	-2,133	20,82848117						

	Suma (x1+x2)	Suma (y1+y2)
8	1,000	1,000
5	1,000	1,000
7	1,000	1,000
5	1,000	1,000
11	1,000	1,000
8	1,000	1,000
5	1,000	1,000
3	1,000	1,000
9	1,000	1,000
3	1,000	1,000
2		

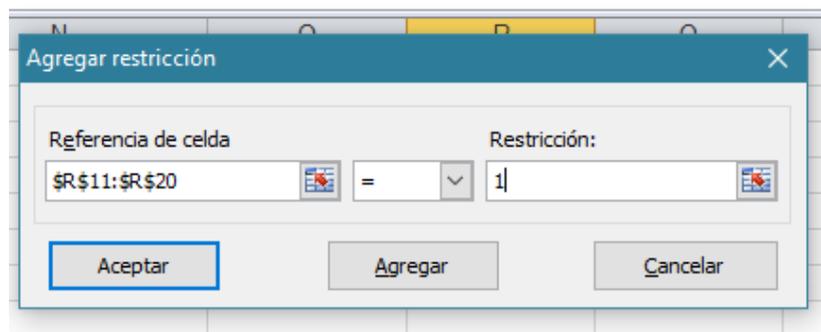
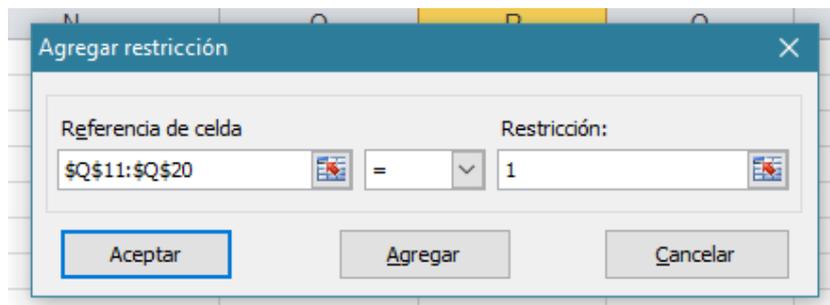
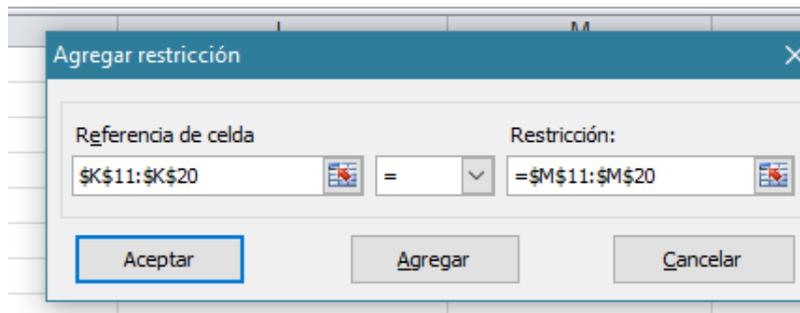
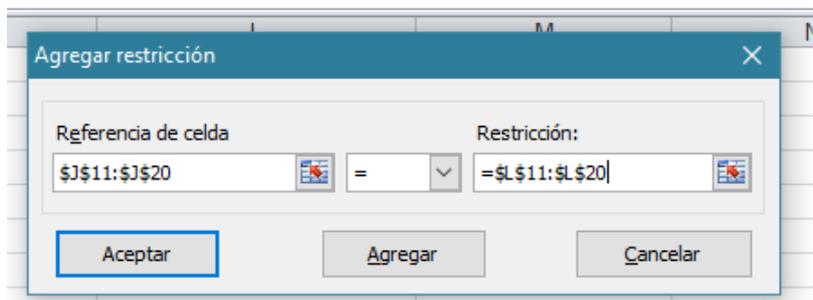
Una vez calculados los valores de todas las celdas, podemos comenzar con el proceso de iteración haciendo click en Solver (Pestaña Datos). Se abrirá una pantalla como la de abajo:

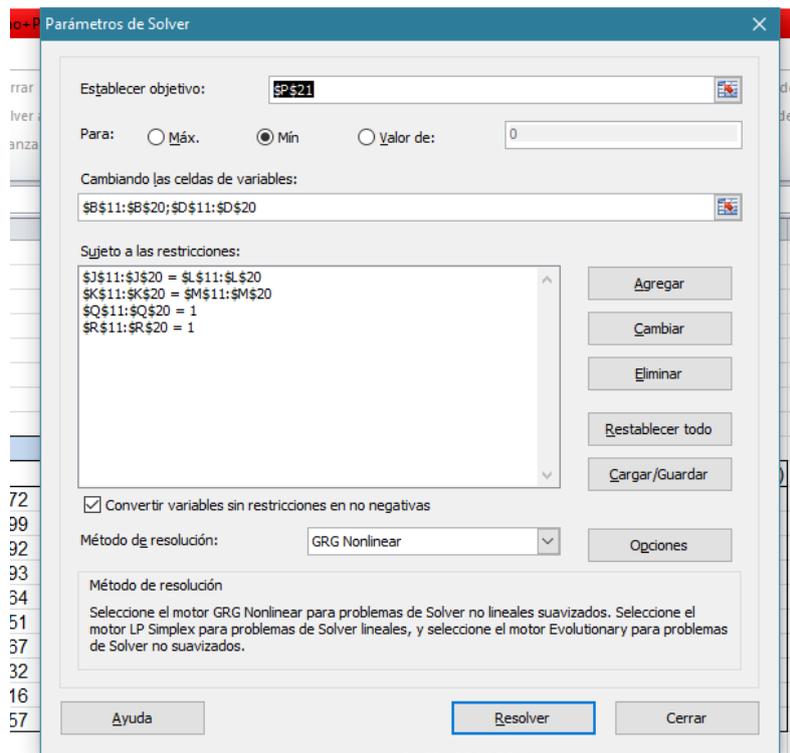


Nuestra objetivo es minimizar el valor de la última celda de la columna Suma, cambiando las composiciones x1 e y1 (x2 e y2 cambian debido a que están sujetas a la función $x2/y2 = 1 - x1/y1$ y fijando ciertas restricciones:

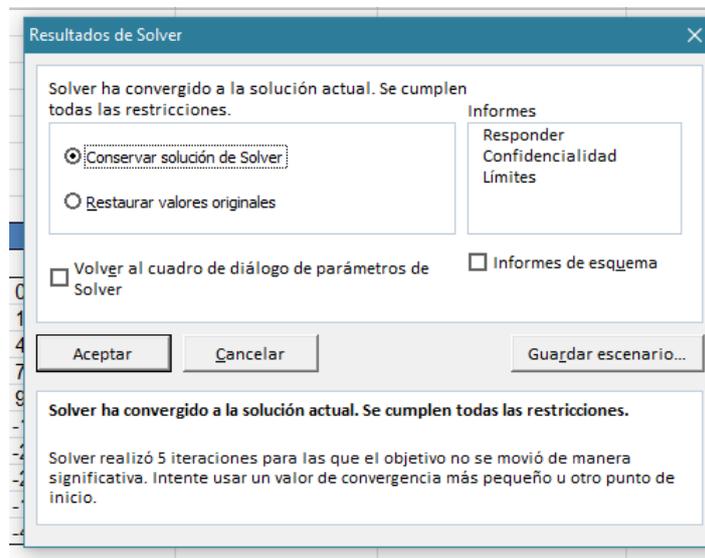
- Las fugacidades de la fase líquida deben ser iguales a las fugacidades de la fase vapor, ya que nos encontramos en el equilibrio.
- Las sumatorias de las composiciones deben ser iguales a 1







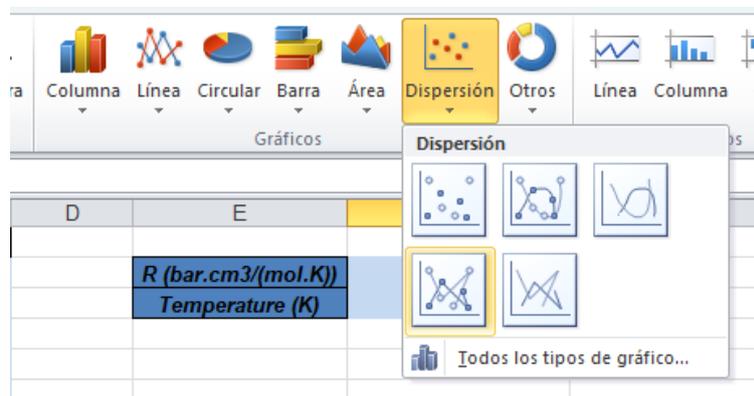
Apretamos Resolver y una vez que converge Excel nos muestra el siguiente resultado:



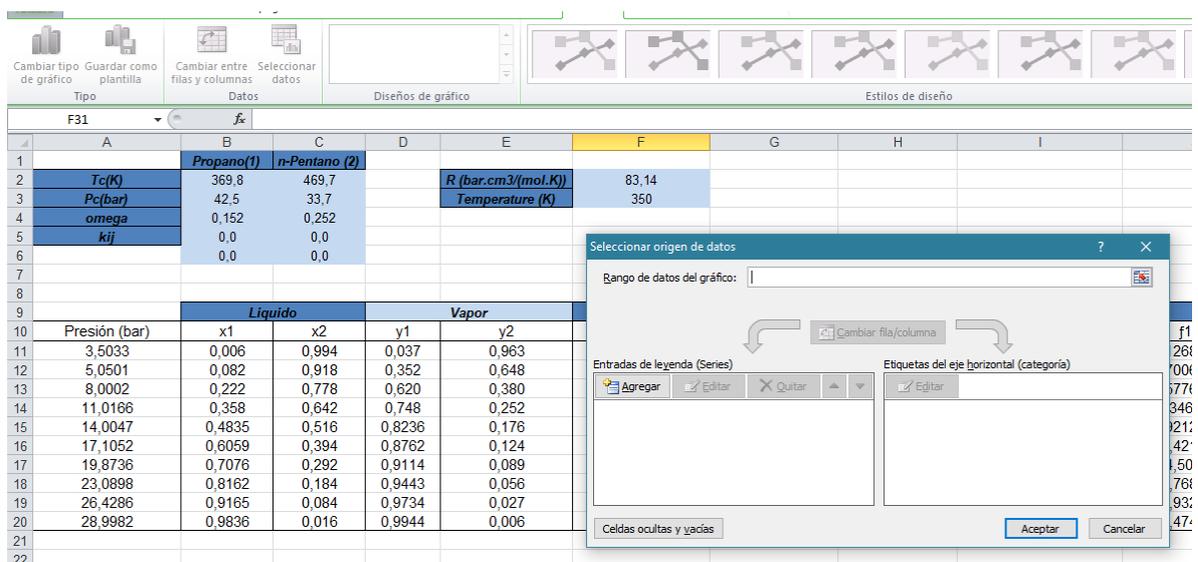
Esto significa que las restricciones que pusimos hicieron que el Solver converja en un resultado que las cumple. Por lo tanto deberían obtener un resultado como el que se muestra debajo:

	A	B	C	D	E
1		Propano(1)	n-Pentano (2)		
2	Tc(K)	369,8	469,7		R (bar.cm³/(mol.K))
3	Pc(bar)	42,5	33,7		Temperature (K)
4	omega	0,152	0,252		
5	kij	0,0	0,0		
6		0,0	0,0		
7					
8					
9		Líquido		Vapor	
10	Presión (bar)	x1	x2	y1	y2
11	3,5033	0,006	0,994	0,037	0,963
12	5,0501	0,082	0,918	0,352	0,648
13	8,0002	0,222	0,778	0,620	0,380
14	11,0166	0,358	0,642	0,748	0,252
15	14,0047	0,4835	0,516	0,8236	0,176
16	17,1052	0,6059	0,394	0,8762	0,124
17	19,8736	0,7076	0,292	0,9114	0,089
18	23,0898	0,8162	0,184	0,9443	0,056
19	26,4286	0,9165	0,084	0,9734	0,027
20	28,9982	0,9836	0,016	0,9944	0,006
21					

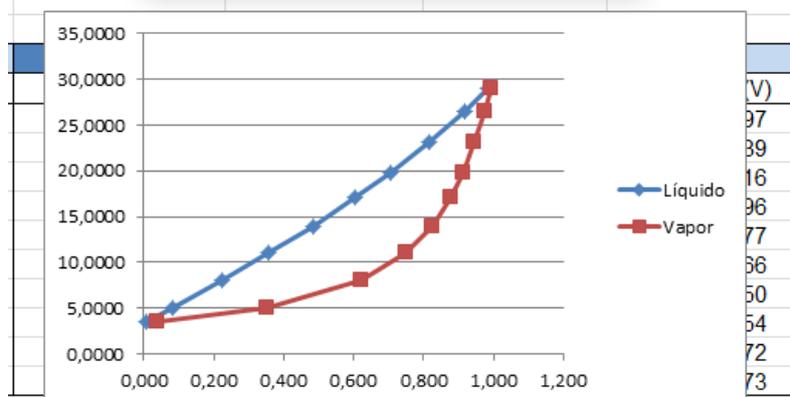
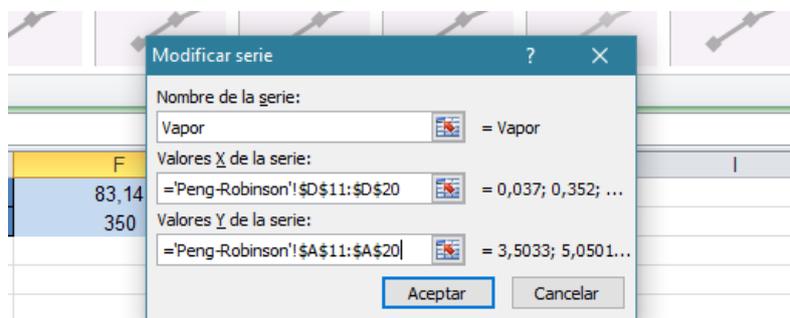
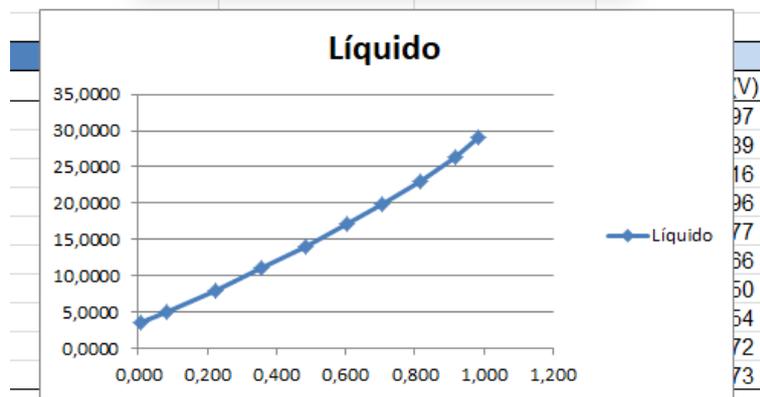
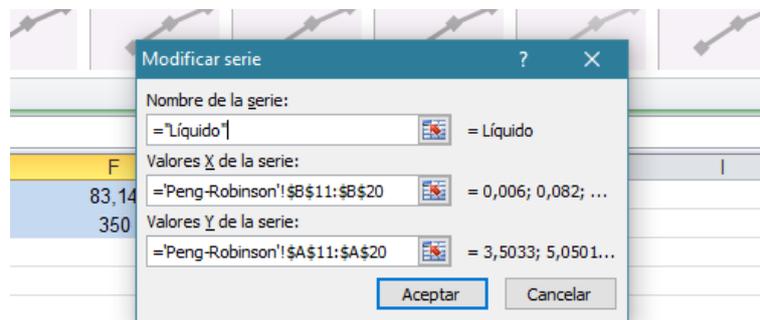
Una vez que obtenemos los valores correctos de las composiciones tanto del líquido como del vapor podemos graficar los resultados. Para ello, seleccionamos Insertar Gráfico > Dispersión > Dispersión con líneas rectas y marcadores.



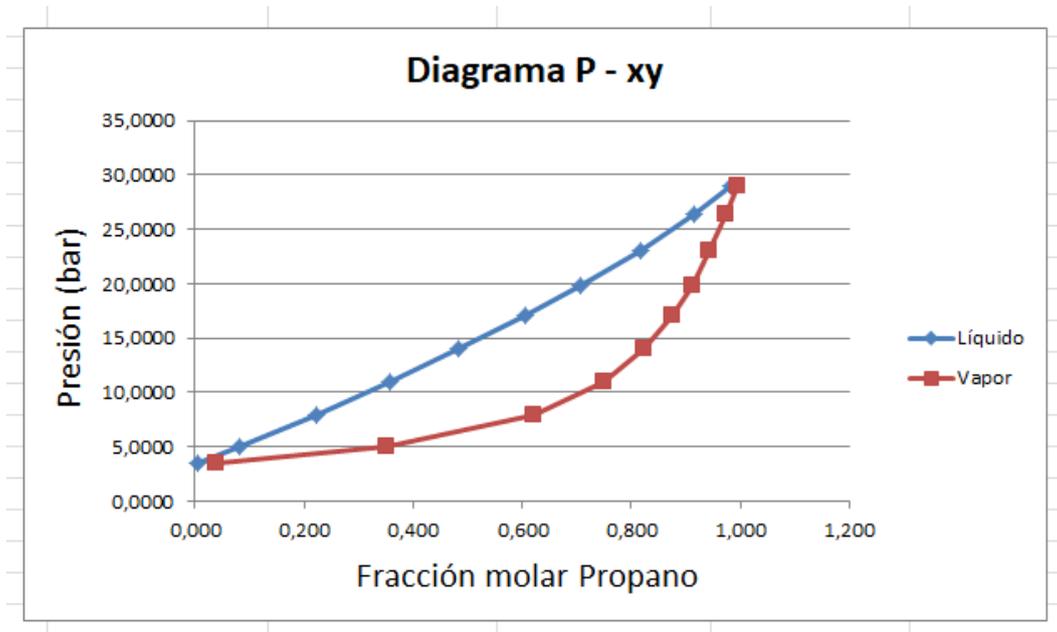
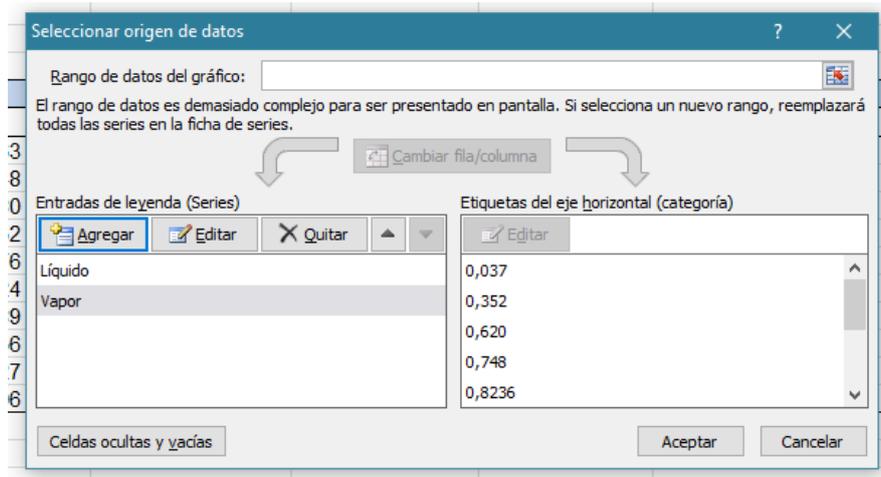
Luego seleccionamos la opción Seleccionar Datos > Agregar, que nos permite armar las curvas de líquido y vapor en un mismo gráfico.



Cada vez que hacemos click en Agregar estamos introduciendo una nueva serie, es decir, una nueva curva. La serie debe ser nombrada según corresponda, Líquido o Vapor. Las variables independientes siempre van a ser las composiciones y la variable dependiente la presión.



Una vez introducidas ambas series, hacemos click en Aceptar y obtenemos la gráfica de nuestro sistema.



⇒ Parte B

Si cambiamos los valores de los parámetros de interacción binaria nuestro ejercicio cambia debido a que las composiciones que obtuvimos en la Parte A no van a ser las mismas. Para poder ver cómo afecta el parámetro de interacción binaria debemos repetir todos los pasos de la primera parte, cambiando los valores de nuestra matriz.

	A	B	C
		Propano(1)	n-Pentano (2)
$T_c(K)$		369,8	469,7
$P_c(bar)$		42,5	33,7
ω		0,152	0,252
k_{ij}		0,0	0,1
		0,1	0,0

Si resuelven el ejercicio nuevamente y graficas los resultados obtenidos juntos con los de la Parte A, van a poder visualizar el cambio en los diagramas. Por ejemplo, si utilizamos un $K_{ij}=0,01$ obtendremos la siguiente gráfica:

