

# **SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS**

## **MÉTODOS TERMODINÁMICOS EN SIMULADORES DE PROCESOS**

**Ángel L. Villanueva Perales**

**Departamento Ingeniería Química y Ambiental**

**Universidad de Sevilla**

**Febrero 2010**



# CONTENIDO

1. Introducción
2. Tipos de métodos termodinámicos
3. Cálculo del equilibrio de fases (líquido-vapor)
4. Cálculo de propiedades
5. Ecuaciones de estado
6. Métodos de coeficientes de actividad
7. Selección de métodos termodinámicos

# 1. INTRODUCCIÓN



# ¿Para qué sirven los métodos termodinámicos?

Para calcular propiedades termodinámicas y equilibrios de fase que sirvan para resolver balances de materia y energía en los equipos de la simulación así como su dimensionado

Propiedad	Cálculo	Ejemplo de unidades de proceso
Coeficientes K de Reparto	Equilibrio Líquido-Vapor, Líquido-Líquido	Destilación, Extracción L-L
Entalpía	Balances de energía	Intercambiadores de calor y reactores
Entropía	Trabajo y eficiencias	Bombas, compresores, turbinas
Energía libre de Gibbs	Equilibrio químico	Reactores
Densidad	Caudal volumétrico	Tuberías, reactores, columnas, etc
Viscosidad	Caída de presión	Intercambiadores de calor, tuberías, etc

# PASO CLAVE

- La elección del método termodinámico en una simulación es un paso **clave**
- Una elección incorrecta **invalida** todos los resultados de la simulación. La elección dependerá de los **compuestos** presentes y **rango de presión y temperatura** del proceso a simular.
- Necesario **comprobar con datos experimentales** la validez del método termodinámico elegido. No fiarse de los resultados que pronostique el simulador si no se ha validado el método termodinámico
- Si no se predicen bien los datos experimentales, **ajustar** los parámetros del modelo termodinámico usando aquellos.
- Si no se dispone de datos experimentales, **predecir** los parámetros a partir de métodos de estimación basados en propiedades moleculares

## ¿Y dónde encuentro datos termodinámicos si me hacen falta?

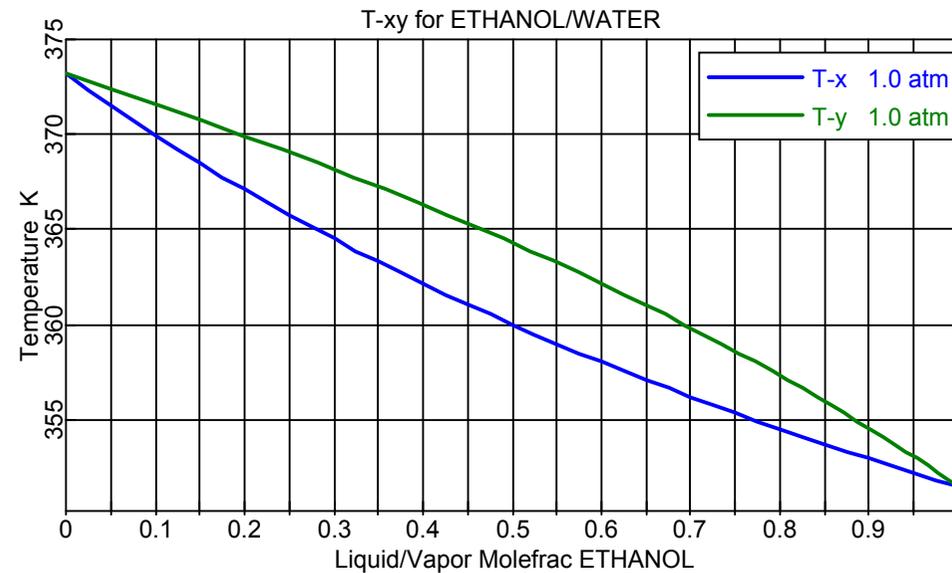
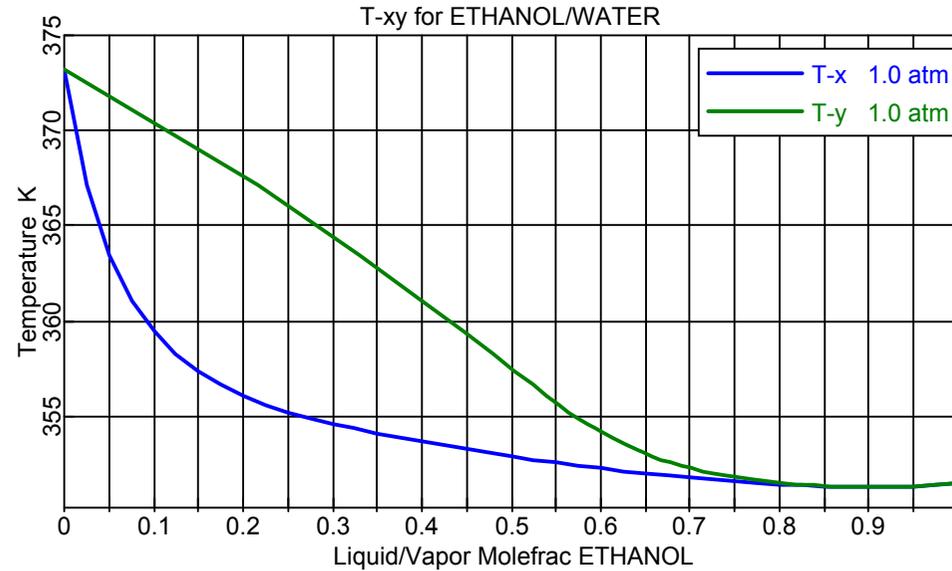
Fuentes	Comentarios
DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie	Base de datos DETHERM para propiedades fluidos puros y mezclas. Muy completa. ( <a href="http://i-systems.dechema.de/detherm">http://i-systems.dechema.de/detherm</a> )
DIPPR Data Compilation, American Institute of Chemical Engineers*	Base de datos de componentes puros ( <a href="http://dippr.byu.edu/">http://dippr.byu.edu/</a> )
Dortmund Databank*	Base de datos para equilibrios de mezclas. ( <a href="http://www.ddbst.com/en/ddbst/index.php">http://www.ddbst.com/en/ddbst/index.php</a> )
JANAF Thermochemical Tables (distribuido por el NIST)	Base de datos compuestos puros ( <a href="http://www.nist.gov/index.html">http://www.nist.gov/index.html</a> )
Revistas de Ingeniería:  - Journal of Chemical & Engineering Data - Fluid Phase Equilibria - The Journal of Chemical Thermodynamics etc.....	Datos de componentes puros y mezclas. Salen periódicamente (mensualmente, etc). Para estar al día.

\* Son las que usa Aspen Plus

**Ejemplo: Equilibrio líquido-vapor mezcla etanol-agua.**

**Método NRTL ( basado en coeficientes de actividad).  
Predicción correcta**

**Método basado en mezclas ideales.  
¡¡Predicción Errónea!!**

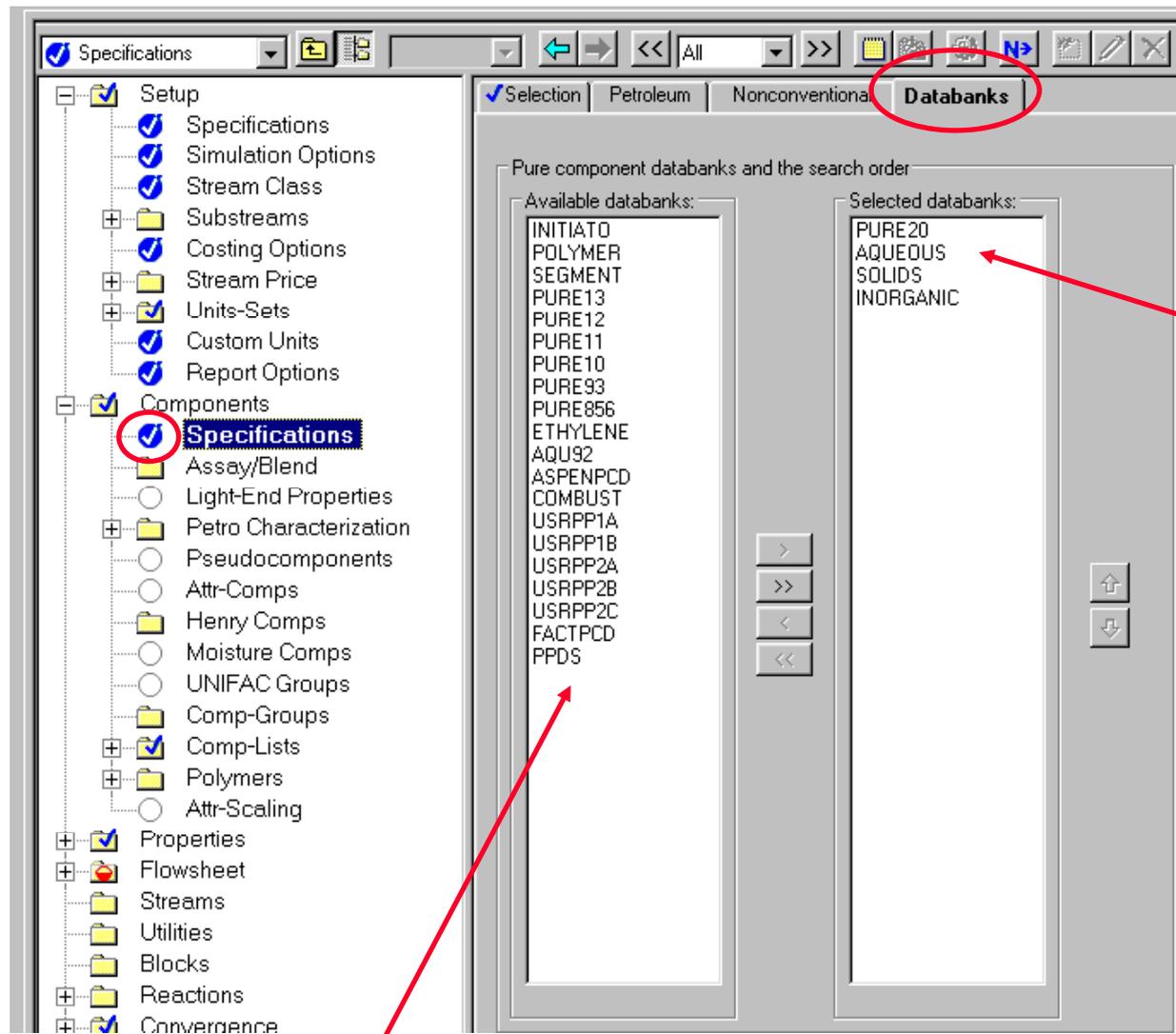


## ¿De qué datos disponen los simuladores para dichos cálculos?

- **Base de datos de propiedades de componentes puros**
  - Almacenadas como parámetros dependientes P, T, (ej,  $C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots$ )
  - Almacenados como datos (valores críticos, puntos normal de ebullición, etc,...)
- **Base de datos de mezclas multicomponentes**

Cada método termodinámico dispone de una base de datos de “parámetros de interacción” que usa para modelar equilibrios de fases de mezclas (VLE, LLE, VLLE). Estos parámetros se han determinado a partir de datos experimentales
- **Métodos de estimación**

Si no se disponen de parámetros existen ciertos métodos termodinámicos que son capaces de estimar las propiedades de componentes puros y parámetros de interacción a partir de la estructura molecular y grupos funcionales de los compuestos. Sólo útiles para primeras estimaciones.



**Bancos de datos principales usados en simulaciones (los elige Aspen)**

**Pantalla de selección de bancos de datos para componentes puros en Aspen Plus**

**Bancos de datos disponibles para componentes puros**

## **2. TIPOS DE MÉTODOS TERMODINÁMICOS**



Los métodos termodinámicos disponibles pueden agruparse en cuatro tipos fundamentales:

- 1) **Ecuaciones de estado (EOS: Equations of state)**
- 2) **Modelos de coeficientes de actividad (LACM: Liquid activity coefficient methods)**
- 3) **Modelos combinados EOS-LACM (Predictivos)**
- 4) **Correlaciones especiales para sistemas específicos (polímeros, electrolitos, aminas, etc)**

# ¿Por qué tantos métodos?

- El **equilibrio de fases, las propiedades físicas y termodinámicas**, tanto de fluidos puros como de mezclas, están regidas en última instancia por las **fuerzas intermoleculares**.
- Cuanto mayores son las fuerzas intermoleculares más nos alejamos del **comportamiento ideal (fuerzas despreciables)** y es más difícil modelar el sistema.
- El modelado de **fluidos puros y mezclas de moléculas apolares (hidrocarburos)** es relativamente fácil de modelar ya que sólo influyen las fuerzas de atracción y repulsión “físicas” entre moléculas. Para estos sistemas **las EOS son más apropiadas**.
- Entre **moléculas polares** (ácidos orgánicos, alcoholes, bases, agua) aparecen además **enlaces de hidrógeno** (fuerzas “químicas”) que pueden ser bastante fuertes y llevar a comportamientos no ideales (dimerización en fase vapor, azeótropos, separación de fases). Para estos sistemas **los métodos de coeficiente de actividad se usan para fase líquida y EOS especiales para fase vapor**.

## 2. Tipos de métodos termodinámicos

## ¿Por qué tantos métodos (II)?

- Si tratamos con mezclas de **sustancias apolares y medianamente polares** es posible usar sólo **EOS modificadas** que predicen bien el comportamiento de la mezcla **tanto en fase vapor como líquida.**

### Presión y temperatura

- La elección entre EOS y métodos de coeficientes de actividad no sólo depende del tipo de moléculas en la mezcla sino de la presión y temperatura.

- Las **EOS** permiten tratar de forma unificada la fase líquida y vapor de una mezcla en un **rango amplio de presión y temperatura.**

- Los parámetros de los métodos **LACM** se ajustan experimentalmente a datos disponibles a **bajas presiones y temperaturas** y dan altos errores si se extrapolan a altas presiones y temperaturas.

## ¿Por qué tantos métodos (III)?

- ¿Qué hacemos si queremos modelar a **altas presiones y temperaturas** una mezcla que es **muy no ideal en fase líquida** y no tenemos datos experimentales?
- Usamos **métodos predictivos** usando una EOS para fase vapor y líquida, cuyos parámetros se estiman a partir de algún método de coeficientes de actividad.

## ¿Por qué tantos métodos (IV)?

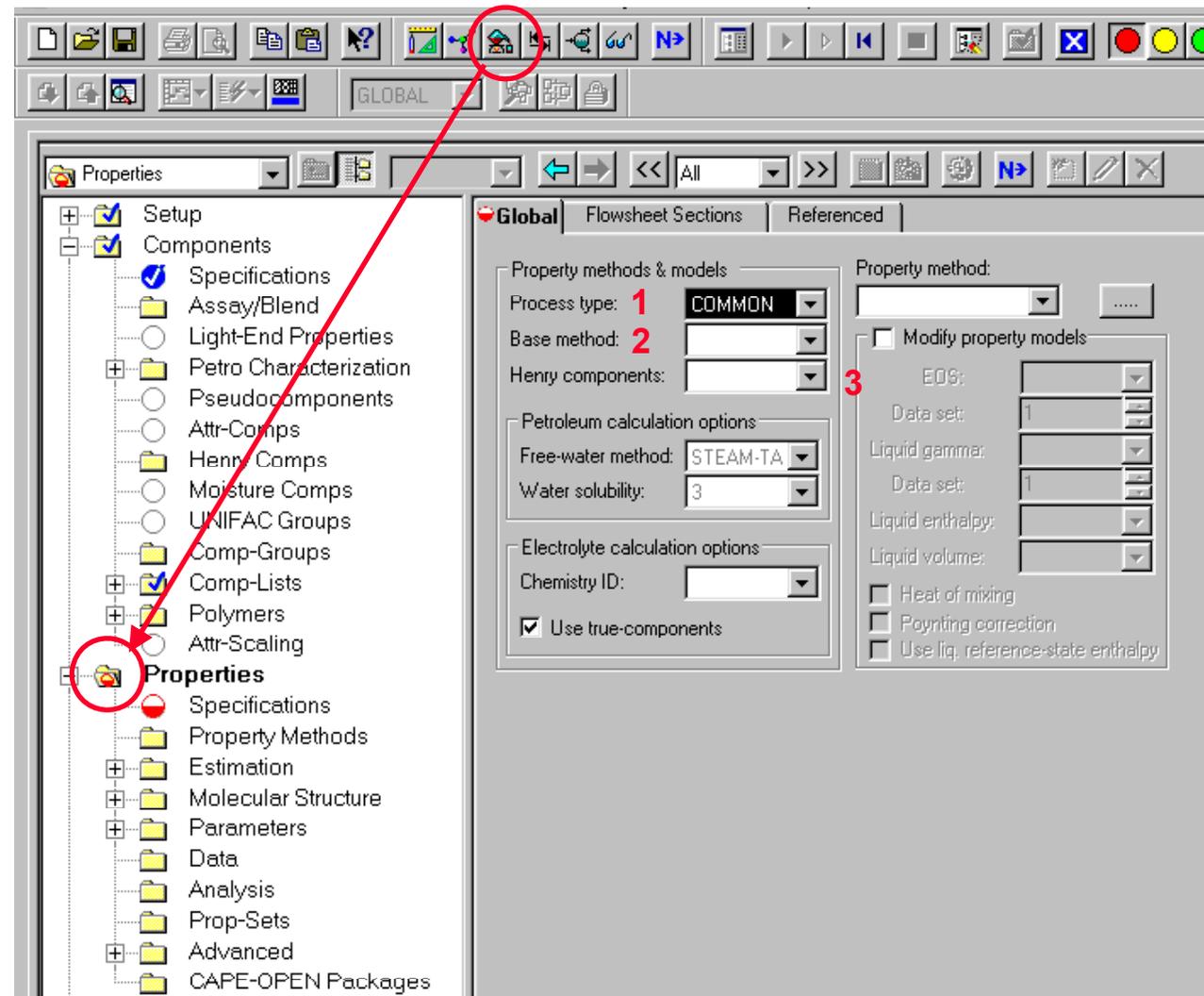
<b>Mezclas</b>	<b>Baja presión (1-3 bar)</b>	<b>Media presión (3-20 bar)</b>	<b>Alta presión (&gt; 20 bar)</b>
Mezclas sustancias apolares (ej: Hidrocarburos)	EOS	EOS	EOS
Mezclas sustancias apolares/medianamente polares	EOS modificadas o EOS-LACM	EOS modificadas o EOS-LACM	EOS modificadas
Mezclas con compuestos altamente polares	EOS especiales-LACM	EOS especiales-LACM	EOS basados en LACM

**Tabla cualitativa para elección de métodos termodinámicos**

1. Tipo de proceso

2. Método termodinámico

3. Uso de constantes de Henry  
(sólo métodos LAC)



Pantalla de selección del método termodinámico en Aspen Plus

2. Tipos de métodos termodinámicos

### **3. CÁLCULO DE EQUILIBRIO DE FASES (LÍQUIDO-VAPOR)**



- Vamos a plantear las ecuaciones para resolver el cálculo del equilibrio líquido-vapor en una mezcla.

-En el equilibrio **líquido-vapor** debe cumplirse para cada compuesto  $i$  en ambas fases que:

$$f_i^L = f_i^V$$

$f_i^L$  =fugacidad del componente  $i$  en el líquido  
 $f_i^V$  =fugacidad del componente  $i$  en vapor

- La **fugacidad del vapor** siempre se calcula con **ecuaciones de estado**

- Para calcular las fugacidades de los líquidos hay dos métodos:

a) Las ecuaciones de estado

b) Los métodos de coeficientes de actividad

### 3. Cálculo del equilibrio de fases

## A) Cálculo del equilibrio mediante EOS (método $\Phi$ - $\Phi$ ).

Mediante **las ecuaciones de estado** las fugacidades se calculan:

$$f_i^L = \phi_i^L x_i P \quad f_i^V = \phi_i^V y_i P$$

siendo  $\phi_i^L, \phi_i^V$  los **coeficientes de fugacidad** en fase líquida y vapor, respectivamente, y P la presión del sistema. **Ambos coeficientes se calculan usando la ecuación de estado** (y reglas de mezclas)

- Por tanto, igualando ambas fugacidades, en el equilibrio líquido-vapor se cumple que:

$$\phi_i^L x_i P = \phi_i^V y_i P \quad \longrightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$$

## B) Cálculo del equilibrio mediante EOS y LACM (método $\Phi$ - $\gamma$ )

Mediante el método de coeficientes de actividad (LACM) la fugacidad en fase líquida se define:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{L,0} \quad f_i^{L,0} \approx P_i^{sat} \quad \longrightarrow \quad f_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

siendo  $\gamma_i$  el coeficiente de actividad que se calcula a partir del método LACM y  $f_i^{L,0}$  la fugacidad del componente líquido puro  $i$  a la presión y temperatura de la mezcla. Este último puede aproximarse por la presión de vapor del componente  $i$  a presiones moderadas

-La fugacidad en el vapor se calcula usando una EOS como antes:

$$f_i^V = \phi_i^V y_i P$$

- En el equilibrio se cumple la igualdad de fugacidades:

$$\begin{aligned} f_i^L &= \gamma_i x_i P_i^{sat} \\ f_i^V &= \phi_i^V y_i P \end{aligned} \quad \gamma_i x_i P_i^{sat} = \phi_i^V y_i P \quad \longrightarrow \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\phi_i^V P}$$

Nota:

-A presiones moderadas (<10 bar)  $\phi_i^V \approx 1$  (comportamiento ideal fase vapor), entonces:

Ley de Dalton  $\rightarrow P_i = y_i P$

$$P = \sum_i P y_i = \sum_i \gamma_i x_i P_i^{sat}$$

-Si además consideramos comportamiento ideal de la fase líquida

$$\gamma_i \approx 1 \quad \longrightarrow \quad P = \sum_i P y_i = \sum_i x_i P_i^{sat} \quad \text{Ley de Raoult}$$

### 3. Cálculo del equilibrio de fases

## Notas importantes

- Los métodos LACM necesitan apoyarse en EOS para el cálculo de las propiedades de la fase vapor.
- Generalmente los métodos LACM están desarrollados para usarse a bajas presiones, suelen considerar comportamiento ideal en fase vapor (método ideal).
- En los métodos LACM ocurre un problema cuando hay compuestos supercríticos en la mezcla ya que no existe  $P^{\text{sat}}$  para dichos compuestos y no puede calcularse  $f_i^L$  de manera convencional. Es necesario tratarlos mediante el uso de constantes de Henry. Este tratamiento es sólo válido si la concentración del compuesto supercrítico en el líquido es pequeño (< 5% molar).

## **4. CÁLCULOS DE PROPIEDADES**



- El cálculo de cualquier propiedades termodinámica  $Y$  (por ej, entalpía, entropía o energía libre de Gibbs), ya sea de un compuesto puro o una mezcla, se realiza a partir de la contribución de dos términos:

$$Y = Y^{id} + (Y - Y^{id})$$

$Y^{id}$  : Valor de la propiedad suponiendo que el comportamiento fuese ideal  
 $Y - Y^{id}$ : Desviación respecto al comportamiento ideal.

El **segundo término** es el más complejo de calcular y para ello se utilizan los **métodos termodinámicos** que antes se han comentado.

## **5. ECUACIONES DE ESTADO**



-Se llama ecuación de estado a cualquier ecuación que relaciona la presión, temperatura y volumen molar de un **fluido puro**, válidas generalmente **tanto para la fase líquida como vapor**:  $f(T,P,V)=0$

-La EOS más sencilla es la ecuación de los gases ideales:  $PV=RT$

-Las EOS permiten el cálculo de multitud de propiedades termodinámicas así como el equilibrio líquido-vapor de un **fluido puro** a partir de un número mínimo de datos. Generalmente, los parámetros necesarios son:

a) **Equilibrio de fases (cálculo de K)**: propiedades críticas ( $T_c, P_c$ ) y factor acéntrico ( $\omega_c$ )

b) **Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs (vapor y líquido)**:  $T_c, P_c, \omega_c$  y calor específico gas ideal ( $C_p=f(T)$ )

- Las EOS pueden aplicarse a **mezclas** de sustancias **promediando** sus parámetros mediante las llamadas **Reglas de mezclas.**

Existen dos tipos de ecuaciones de estado:

- Ecuación de estado del virial
- Ecuaciones cúbicas de estado

**- Ecuación de estado del virial:**

$$p = RT \left( \frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right)$$

La más utilizada es la del segundo coeficiente del virial (B), siendo el resto de coeficientes C, D, ..., =0.

**- Ecuaciones cúbicas de estado**

$$p = \frac{RT}{V - b} + \frac{a}{(V + ub)(V + wb)}$$

Formulación general:

- a(T<sub>r</sub>, P<sub>c</sub>, ω<sub>c</sub>): Relacionado con las fuerzas de interacción intermoleculares
- b(T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>): Relacionado con el volumen de las moléculas
- u, w: números enteros

Las EOS se desarrollaron inicialmente para mezclas de hidrocarburos y gases ligeros. Se han modificado para tratar también con compuestos polares.

**Ecuación de Van der Waals (1873)**  $u=0, w=0$   $p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$   
 Cúbicas de estado

**a) Mezclas de Hidrocarburos**

**Redlich-Kwong (1949) (RK)**

$a=f_1(T_r)$

**Soave-Redlich-Kwong (1972) (SRK)**

$a=f_2(T_r, P_c, \omega_c)$

$u=0, w=1$   $p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V(V+b)}$

**Peng-Robinson (1976) (PR)**  $u=2, w=-1$

$a=f_3(T_r, P_c, \omega_c)$

$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$

## **b) Compuestos polares**

Se basan en **nuevas formulaciones** de los parámetros de las anteriores EOS para considerar también compuestos polares. Ejemplos:

**-Hayden-O'Connell (1975):** Basada en la ecuación del virial con el segundo coeficiente. Capaz de predecir **dimerización en fase vapor**. Sólo válida para **fase vapor**.

**-Lee-Kesler-Ploecker (1978) (LKP):** Basada en una ecuación del virial de 5 coeficientes. Útil para mezclas de hidrocarburos y compuestos polares.

**-Soave-Redlich-Kwong (1979) (SRK2):** Desarrollada para tratar con mezclas de hidrocarburos y comportamiento no ideal en fase líquida (azeótropos). La precisión aumenta **un orden de magnitud** con respecto SRK original para muchas especies químicas.

**-Peng-Robinson modificado por Strijek y Verak (1986) (PRSV):** Precisión similar a la EOS SRK2 .

## Reglas de mezcla

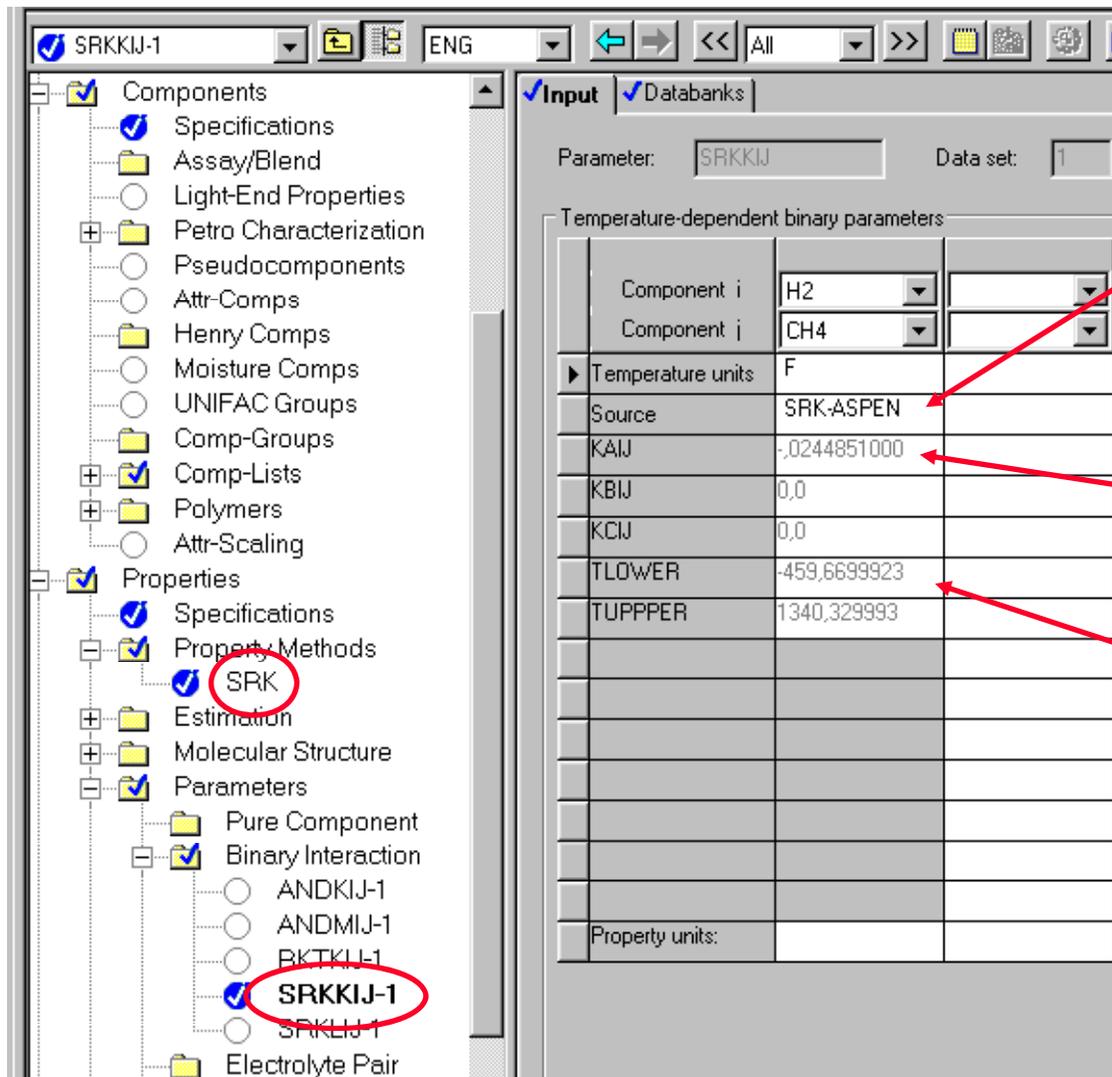
- Cuando se tratan mezclas de compuestos los parámetros de las ecuaciones de estados deben promediarse para tener en cuenta la composición de la mezcla. Para ello se utilizan las **reglas de mezclas**.
- Las reglas de mezclas dependen de **parámetros de interacción** que deben **determinarse experimentalmente**.
- La precisión de las EOS depende tanto de la formulación de los parámetros  $a_i, b_i$  como del tipo de regla de mezcla elegido.
- Ejemplo: Regla de mezcla original de la EOS SRK:

$$p = \frac{RT}{V - b_m} + \frac{a_m}{V(V + b_m)}$$

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i$$

$k_{ij}$ : parámetro de interacción entre los compuestos i-j



Base de datos de kij para método SRK

kij

Rango de temperatura válido para los parámetros

Ej: Parámetros de interacción para el método SRK entre CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>

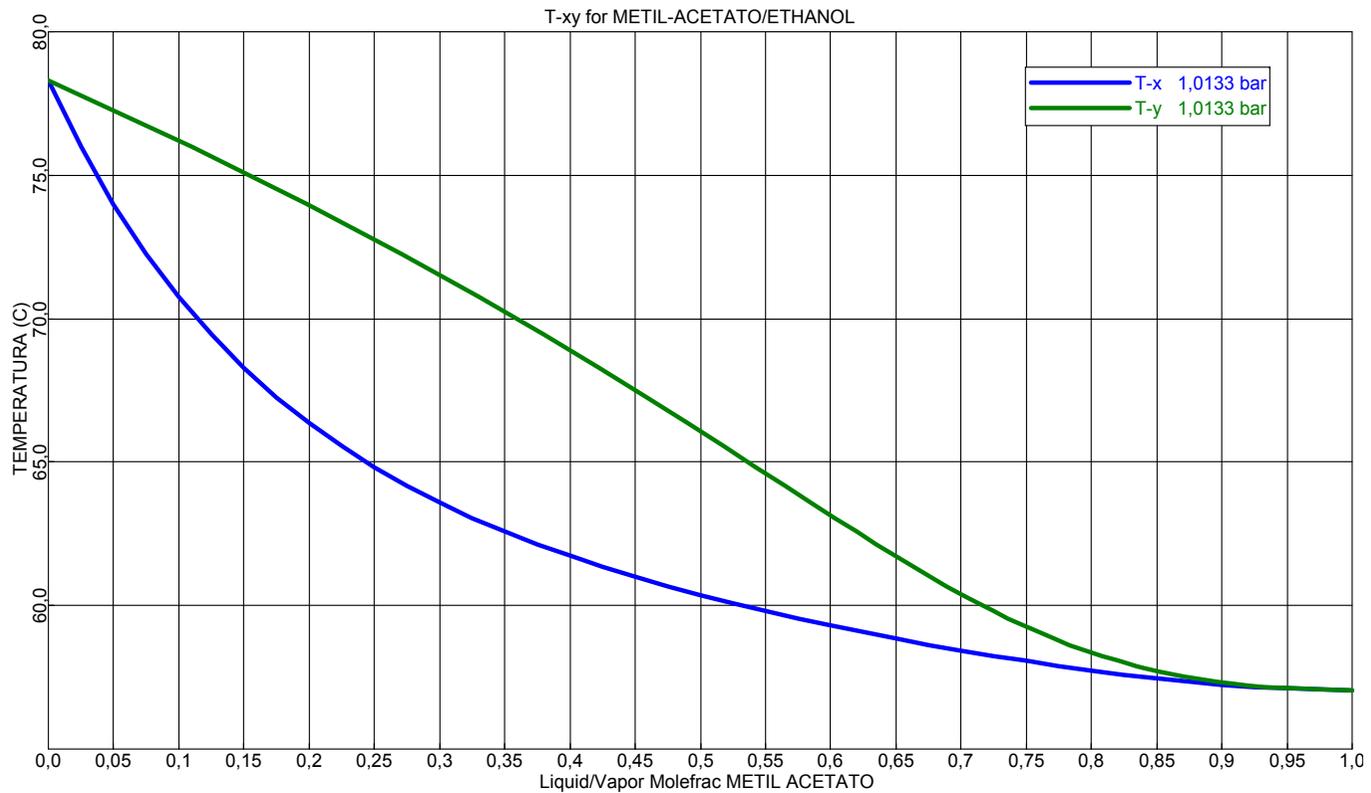
# Conclusiones y apuntes sobre EOS

- Las EOS permiten el cálculo de multitud de propiedades químicas a partir de pocos parámetros
- Las EOS pueden tratar con mezclas de especies químicas muy diversas, de no polares a muy polares. No obstante, la precisión en los cálculos de VLE y VLLE a bajas presiones es mucho menor que usando métodos basados en coeficientes de actividad
- Las EOS son capaces de tratar de manera unificada mezclas donde aparecen tanto compuestos supercríticos como subcríticos para un **rango amplio de presión y temperatura**.
- Las EOS no predicen con la misma precisión todas las propiedades termodinámicas. En concreto, no suelen predecir bien el **volumen de un líquido**, que afecta al cálculo de **entalpías**. Pueden usarse **otros métodos** para el cálculo del volumen del líquido (ecuación Rackett) o basarse en EOS con mayor precisión (p.ej: Lee-Kessler para entalpía y entropía)

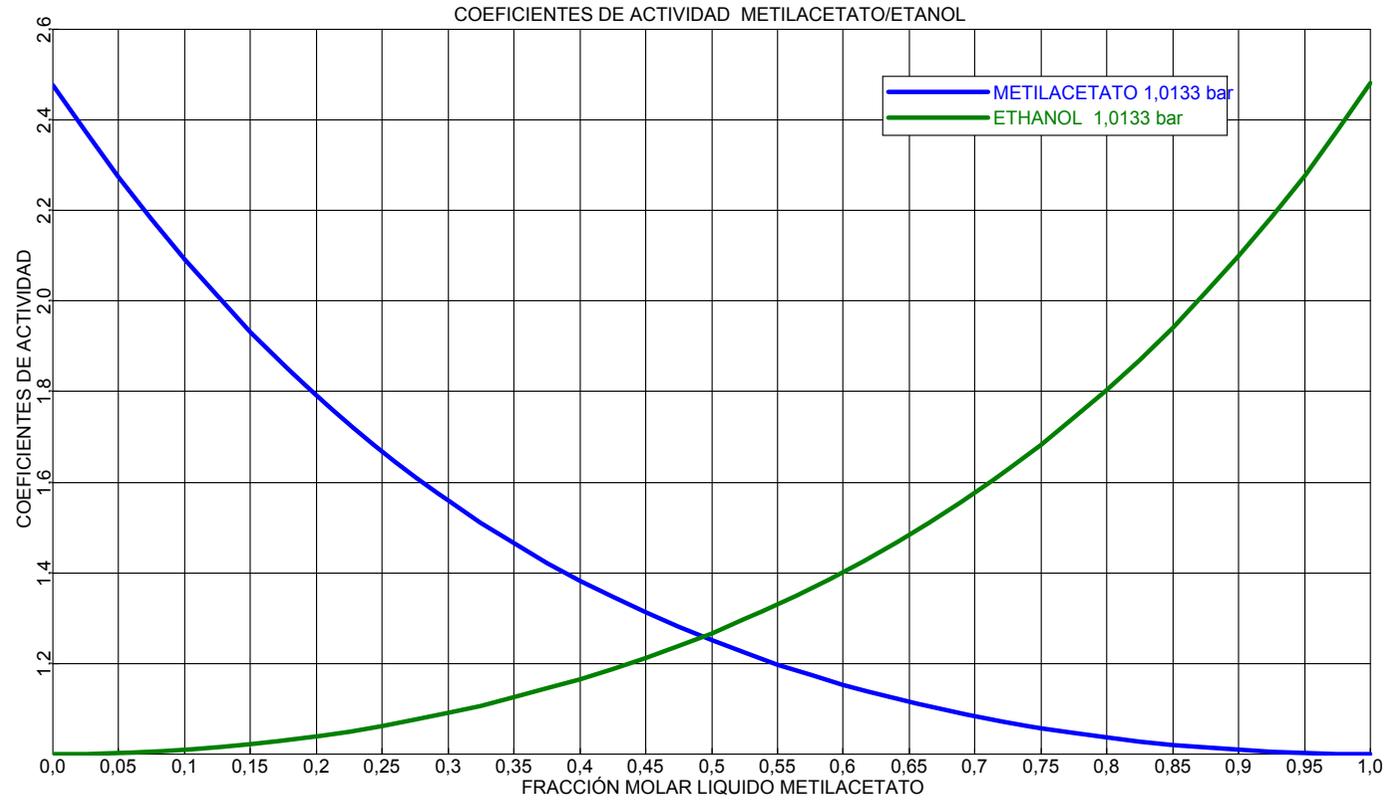
## **6. MÉTODOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD**



- Los métodos de coeficientes de actividad se desarrollaron para modelar mezclas con **comportamiento muy no ideal en fase líquida** (azeótropos, inmiscibilidad de fases), difíciles de abordar con EOS.
- Los LACM se basan en la **energía libre de Gibbs de exceso** que es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la mezcla real e ideal.
- Existen diferentes formas de modelar  $G^{EX}$ , lo que da lugar a los diferentes tipos de métodos LACM. **Los parámetros de estos modelos se ajustan experimentalmente a partir de datos equilibrio líquido-vapor de las mezclas.**
- Realmente los parámetros de los **modelos  $G^{EX}$**  no son nada más que una **forma compacta de almacenar los datos experimentales**
- Una vez modelado  $G^{EX}$  el cálculo matemático de los coeficientes de actividad de cada compuesto se basa en la **energía libre de Gibbs de exceso parcial** ( $G_i^{EX}$ )



## Equilibrio Líquido-vapor mezclas metilacetato-etanol a 1 atm



## Coeficientes de actividad para mezcla metilacetato-etanol a 1 atm

$$P = \gamma_{MA} x_{MA} P_{MA}^{sat} + \gamma_{ET} x_{ET} P_{ET}^{sat}$$

Supone g.i.

Se han propuesto diferentes modelos para  $G^{EX}$  para mezclas binarias basados en teorías de mezclas. Los modelos son extensibles a mezclas multicomponentes, siendo sólo necesario los parámetros binarios de cada par.

### a) Modelos de interacción binaria

**Wilson (2 parámetros ajust.)**  
**No apropiado para LLE**

$$\frac{G^{EX}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_1 + \Lambda_{21}x_1)$$

**NRTL (3 parámetros ajust.)**  
**(Non-Random Two-Liquids)**  
**Apropiado VLE, LLE, VLLE**

$$\frac{G^{EX}}{RT} = x_1x_2 \left( \frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$$

**UNIQUAQ (2 parámetros ajust.)**  
**(UNiversal QUAsi-Chemical model)**  
**Apropiado VLE, LLE,**

$$\frac{G^{EX}}{RT} = f(q, r, \tau_{ij})$$

LLE: Equilibrio líquido-líquido, VLE: Eq. Líquido-vapor; VLLE: Eq. Vapor-líquido-líquido

## b) Métodos predictivos de coeficientes de actividad

- Existen métodos LACM **predictivos** que sirven para estimar **parámetros de interacción** que no se dispongan de los anteriores métodos LACM.
- El más usado y famoso es el **método UNIFAC**, basado en el UNIQUAC, que predice los parámetros experimentales mediante el **método de contribución de grupos**. Este método se basa en datos experimentales de manera indirecta.

Parameter: NRTL Data set: 1

Temperature-dependent binary parameters

Component i	Component j	
ETHANOL	WATER	
Temperature units	F	
Source	VLE-IG	
A <sub>IJ</sub>	-.8009000000	
A <sub>JI</sub>	3.457800000	
B <sub>IJ</sub>	443.1239965	
B <sub>JI</sub>	-1054.945612	
C <sub>IJ</sub>	.3000000000	
D <sub>IJ</sub>	0,0	
E <sub>IJ</sub>	0,0	
E <sub>JI</sub>	0,0	
F <sub>IJ</sub>	0,0	
F <sub>JI</sub>	0,0	
TLOWER	76,98200338	
TUPPER	212,0000023	
Property units:		

Estimate missing parameters by UNIFAC

Base de datos de parámetros de interacción para método NRTL

Parámetros de interacción

Rango de temperatura válido para los parámetros

Ej: Parámetros de interacción para el método NRTL entre agua y etanol

## 6 Métodos de coeficientes de actividad

## **7. SELECCIÓN DE MÉTODOS TERMODINÁMICOS**



## RESUMIENDO

### -Ecuaciones de estado

**Ventajas:** Apropriados para modelar no idealidad en fase vapor (altas presiones) así como componentes supercríticos. Desarrollados principalmente para hidrocarburos y rango amplio de P y T.

Con modificaciones permiten tratar mezclas con compuestos medianamente polares y predecir comportamiento no ideal en fase líquida (azeótropos).

### -Método de coeficientes de actividad:

**Ventajas:** Apropriado para modelar no idealidad en fase líquida. Mucha mayor precisión que EOS (bajas presiones).

**Desventajas:** Sólo validos para bajas presiones (< 10 bar). Son capaces de tratar componentes supercríticos a partir de constantes de Henry, pero sólo si están presentes en pequeña proporción (<5%) en fase líquida

- Método de EOS-LACM (**Predictivos**):

**Ventajas:** Combinan la habilidad de las EOS (trabajar a altas presiones y con componentes supercríticos) y de los ACM (no idealidad de la fase líquida). Se usan EOS cuyos **parámetros de interacción se estiman a partir de los métodos LACM.**

**Desventajas: Carácter predictivo.** Aconsejable comprobar los métodos con datos experimentales que no suelen estar disponibles (alta presión y mezcla líquida no ideal). Si estuviesen disponibles, mejor usarlos para ajustar EOS modificadas para compuestos polares.

## Cuadro resumen selección de métodos termodinámicos

	Baja presión 0,1-3 bar	Media presión 3-20 bar	Alta presión >20 bar
Mezclas líquidas ideales	Raoult-Dalton	EOS	EOS
Hidrocarburos + comp. supercríticos	EOS	EOS	EOS
Mezclas líquidas no ideales	V-ideal/EOS L-LACT	1) V-EOS , L-LACT 2) EOS modificadas	EOS modificadas
No ideales + comp. supercríticos	V-EOS L-LACT+coef. Henry	EOS modificadas	EOS modificadas

EOS= ecuaciones de estado; LACT= modelos basados en coeficientes de actividad; V: fase vapor; L: fase líquida. (Referencia, Dimian, pág 78)

Tabla resumen de los métodos termodinámicos más empleados (Ref, Dimian, pag 79)

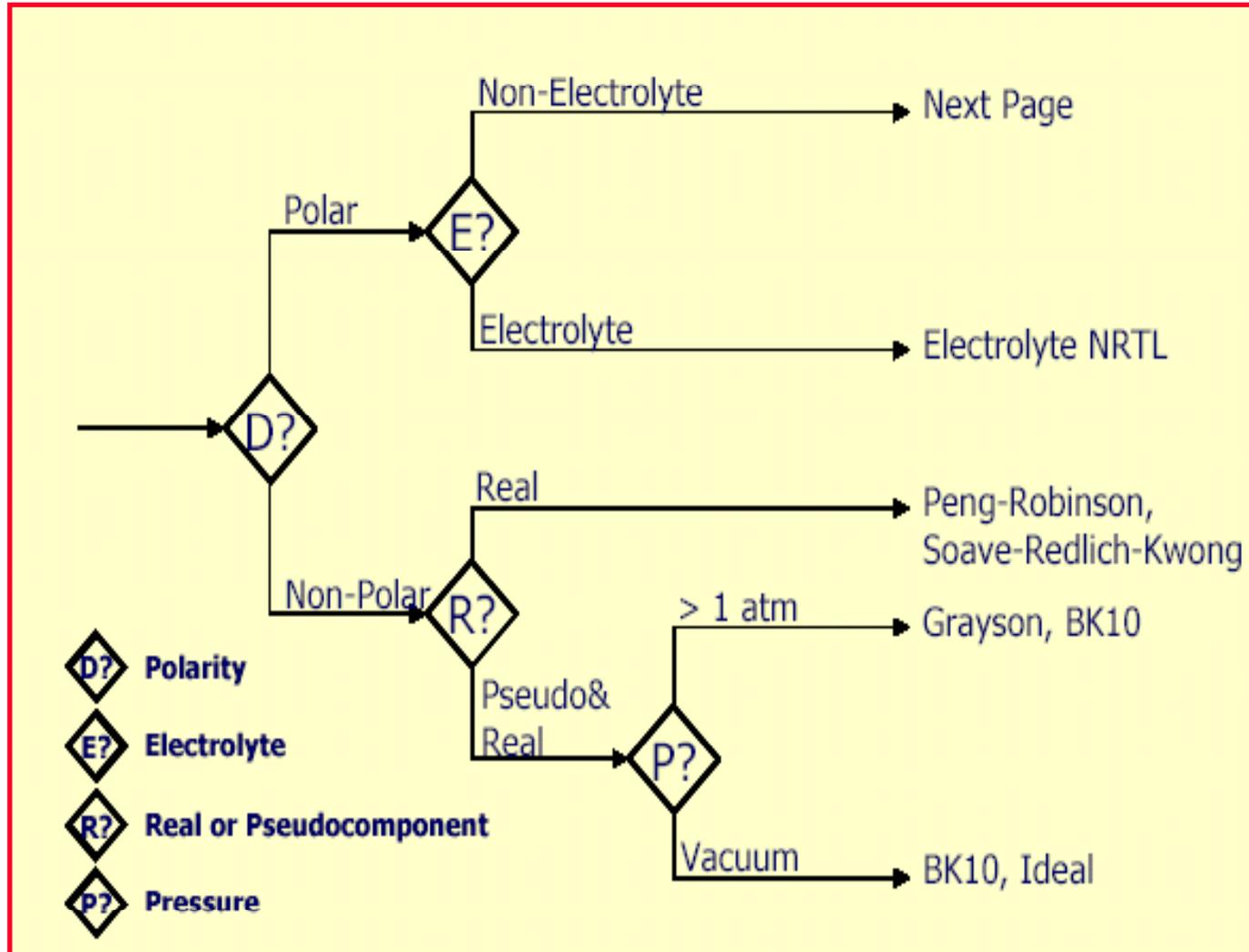
Table 3.2 K-factors, enthalpy and entropy methods in process simulation

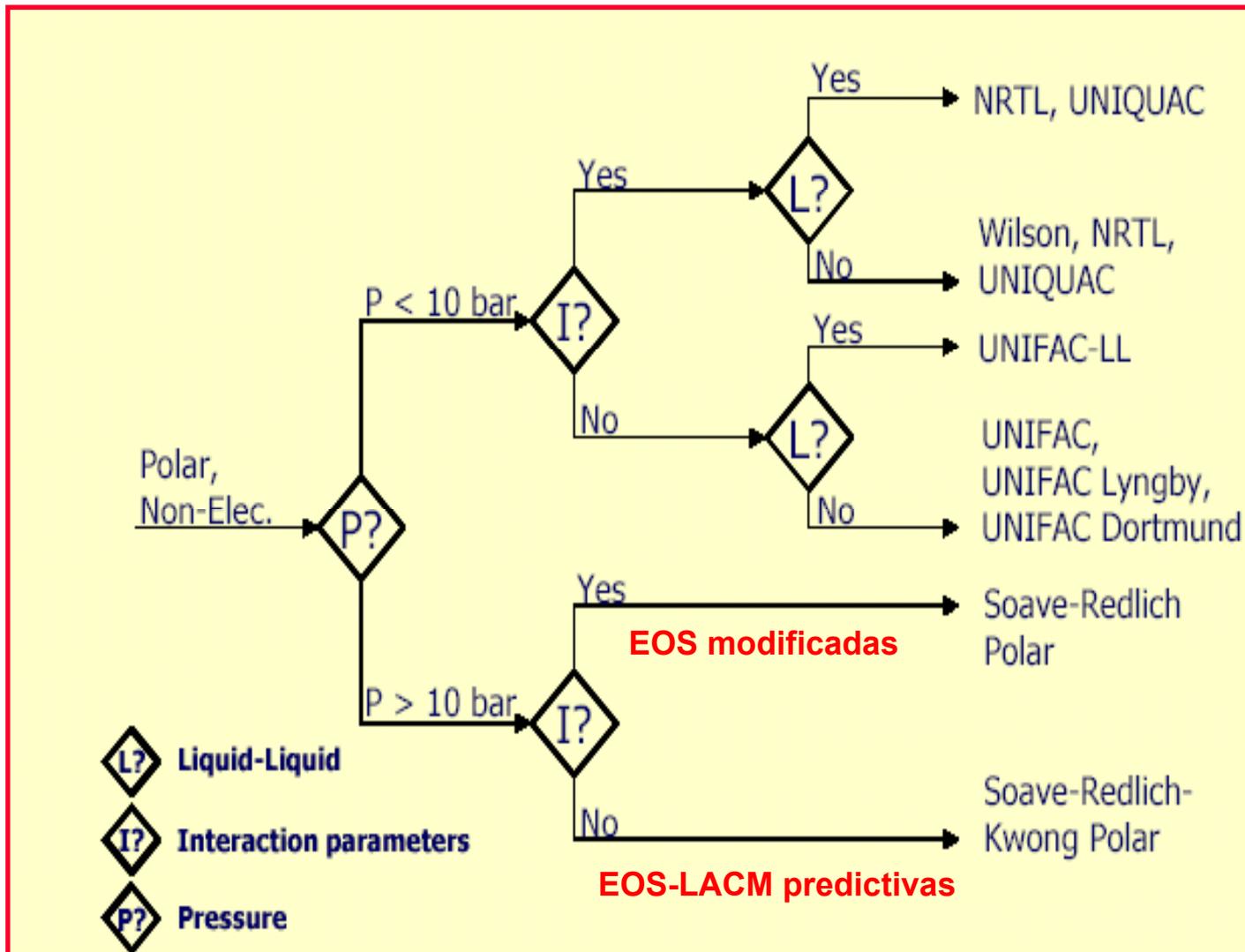
K-factors method	T/P range	Mixture	Applications	Enthalpy/entropy
<b>Grayson-Streed</b>	-20 to 450 °C	Hydrocarbon + H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	Refining Topping Heavy ends	Curl-Pitzer Lee-Kessler
<b>Chao-Seader</b>	20 to 250 °C 1 to 100 bar	Hydrocarbon + H <sub>2</sub> (max 20%)	Gas processing Depropaniser Debutaniser	Curl-Pitzer Lee-Kessler
<b>BK10</b>	0.1 to 7 bar 40 to 500 °C	Naphta C1 to C7 BTX	Vacuum distillation Atmospheric distillation BTX columns	Lee-Kessler Rice
<b>SRK</b>	< T <sub>c</sub> < P <sub>c</sub>	Hydrocarbon LNG H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Oil & gas Cryogenics	SRK
<b>PR</b>	< or > T <sub>c</sub> < or > P <sub>c</sub>	Hydrocarbon LNG H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Oil & gas Cryogenics	PR
<b>Modified EOS</b>	< or > T <sub>c</sub> < or > P <sub>c</sub>	Hydrocarbon Polar Sub-critical Supercritical	Petrochemicals Basic organics Gas processing	Modified EOS PR, SRK
<b>Wilson</b>	20 to 200 °C < 5 bar	Non-ideal VLE	Organic Petrochemicals	Ideal + Latent heat
<b>NRTL</b>	20:200 °C < 5 bar	Non-ideal VLE, LLE	Organic Petrochemicals	Ideal + Latent heat
<b>UNIQUAC</b>	20 to 200 °C < 5 bar	Non-ideal VLE, LLE	Organic Petrochemicals	Ideal + Latent heat
<b>UNIFAC</b>	20 to 200 °C < 5 bar	Non-ideal VLE, LLE	Organic Petrochemicals	Ideal + Latent heat

## 7 Selección de métodos termodinámicos

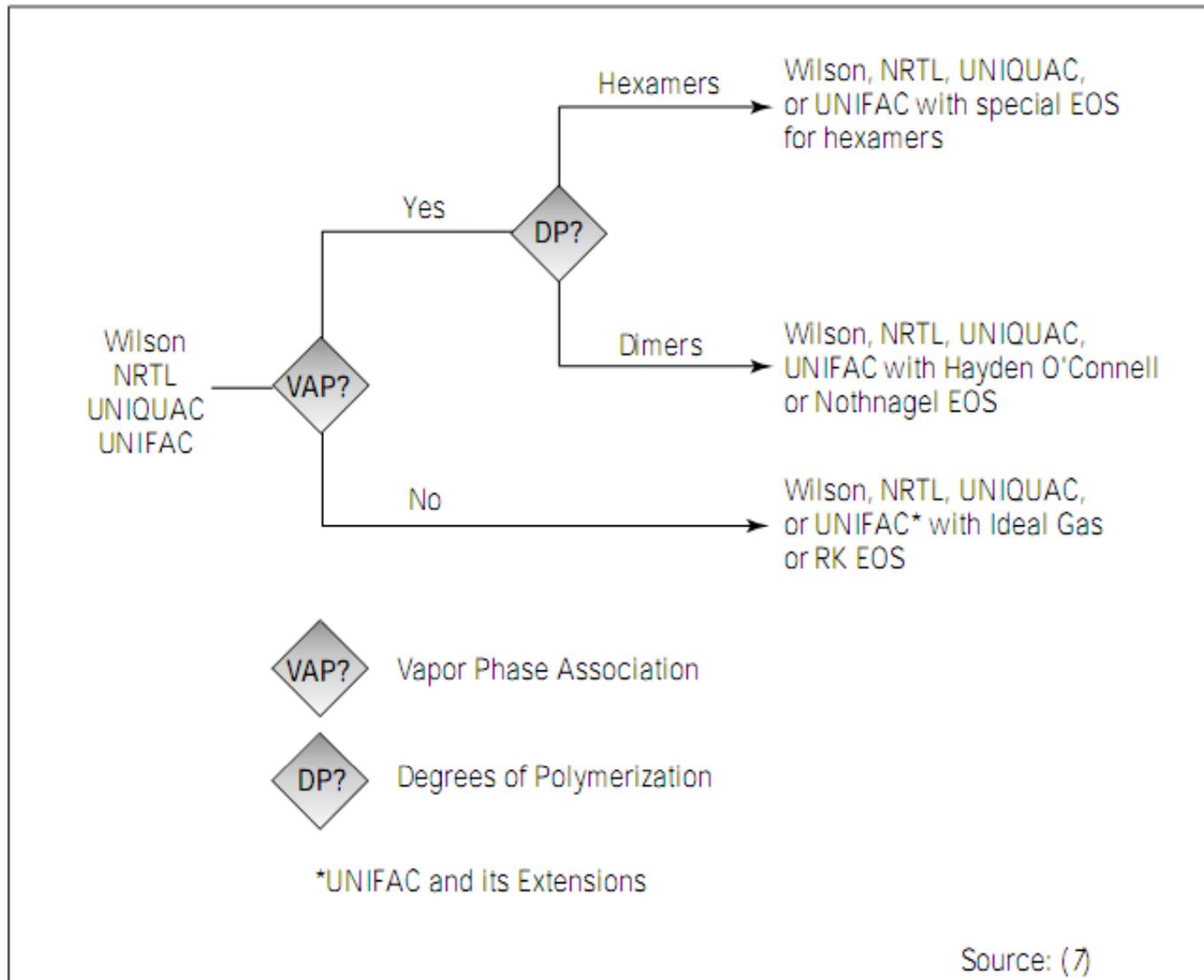
# Árbol de decisiones

La elección del método dependerá de los **compuestos** presentes y **rango de presión y temperatura** del proceso a simular





## 7 Selección de métodos termodinámicos



## Opciones para la fase vapor con métodos de coeficientes de actividad



# Conclusiones

- La elección del método termodinámico es clave
- Existen varios enfoques (EOS y LACM) con campos de aplicación diferentes
- LACM: Para soluciones líquidas no ideales y a bajas y medias (salvo comp. supercrítico) presiones
- EOS: Especialmente para hidrocarburos. Apropriados en un rango amplio de P y T.
- Polímeros y electrolitos tienen un tratamiento separado
- Leer los manuales para averiguar que método recomienda en función del proceso a simular

## Referencias

- [1] Dimian, A. C. Integrated Design and Simulation of Chemical Processes. *Computer-Aided Chemical Engineering Series*, Volume 13, 2003.  
Capítulos 5 y 6. **Libro disponible electrónicamente para alumnos y PDI (ver Bibliografía asignatura). Lectura recomendada.**
- [2] Aspen Physical Property System- Physical Property Methods and Models 11.1 (2001)
- [3] Prausnitz, J. M. Termodinámica molecular de los equilibrios de fases. 2000.
- [4] Sandler, S. I. Chemical Engineering Thermodynamics. 1999.