

ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคุ้นในสมการสถานะกำลังสาม
สำหรับระบบคาร์บอนไดออกไซด์-พาราฟิน



นายพงษ์พิศณุ เมืองเจริญ

ศูนย์วิทยบรังสีพยาบาล
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ.2537

ISBN 974-584-343-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BINARY INTERACTION PARAMETERS OF SOME CUBIC EQUATIONS
OF STATE FOR CARBON DIOXIDE-PARAFFIN BINARY SYSTEMS

MR. PONGPHISANU MUANGCHAREON

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
PROGRAM OF PETROCHEMISTRY
GRADUATE SCHOOL
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1994

ISBN 974-584-343-1

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title Binary Interaction Parameters of Some Cubic Equations
of State for Carbon Dioxide-Paraffin Binary Systems
By Mr. Pongphisanu Muangchareon
Department Petrochemistry
Thesis Advisor Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph. D.



Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirement for Masters' Degree

Thavorn Vajrabhaya Dean of Graduate School
(Prof. Thavorn Vajrabhaya, Ph. D.)

Thesis committee

K. Sukanjanjee Chairman
(Assoc. Prof. Kroekchai Sukanjanajee, Ph. D.)

Pattarapan Prasassarakich Thesis Advisor
(Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph. D.)

Woraphat Arthayukti Member
(Mr. Woraphat Arthayukti, Dr. Ing.)

L. Mekasut Member
(Assist. Prof. Lursuang Mekasut, Dr. Ing.)



พิมพ์ต้นฉบับนักดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พงษ์พิศณุ เมืองเจริญ : ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ในสมการสถานะกำลังสำหรับระบบ
การบอนไดออกไซด์ - พาราฟิน (BINARY INTERACTION PARAMETERS OF
SOME CUBIC EQUATIONS OF STATE FOR CARBON DIOXIDE -
PARAFFIN BINARY SYSTEMS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ,
184 หน้า ISBN 974-584-343-1

งานวิจัยนี้เป็นการทดสอบสมการสถานะห้ามการ ไได้แก่ สมการสถานะโซฟ-เรคคลิช-กวง
(SRK), สมการสถานะเปง-โรบินสัน (PR), สมการสถานะพาเทล-เทชา (PT), สมการสถานะที่ดัดแปลงจาก
สมการของโซฟ-เรคคลิช-กวง (MSRK) และสมการ สถานะที่ดัดแปลงจากสมการของเปง-โรบินสัน (MPR)
ในการคำนวณสมดุลย์ไอ-ของเหลว ของระบบองค์ประกอบคู่ ไได้แก่ ระบบการบอนไดออกไซด์, ระบบ
ในโตรเจน และระบบพาราฟินซึ่งมีจำนวนการบอนอะตอนตั้งแต่หนึ่งถึงสิบ สำหรับสัมประสิทธิ์อันตรกิริยาคู่
(K_{ij}) ที่ใช้ในระบบของห้ามการ ได้มาจากการหาค่าที่เหมาะสม โดยสมการวัตถุประสงค์สองสมการ คือ
วิธีฟูกากซิตี้และความดันจุดบันเบิล

ผลที่ได้จากการส่องวิชีน์ พบว่าวิธีแรกให้ค่า K_{ij} สำหรับการคำนวณสมดุลย์ไอ-ของเหลวในเกณฑ์ที่ใช้
ไได้โดยใช้เวลาในการคำนวนน้อยมาก ขณะที่วิธีหลังให้ค่าการคำนวณที่ดีกว่า นอกจากนี้การใช้ค่า K_{ij}
ประกอบในการคำนวณได้แสดงให้เห็นว่า สามารถเพิ่มความแม่นยำขึ้นสำหรับทุกสมการ โดยสมการ
MSRK และ MPR ให้ผลที่ดีกว่าสำหรับระบบไอ-โตรการบอน-ไอ-โตรการบอน ขณะที่สมการ PR และ PT ให้
ผลที่ดีกว่าสำหรับระบบไอ-โตรการบอน-ไม่เป็นไอ-โตรการบอน

ศูนย์วิทยบรพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา សังคมวิทยาและมนุษยศาสตร์
สาขาวิชา ปีกรุง
ปีการศึกษา ๒๕๓๖

ลายมือชื่อนิสิต อรุณ ล.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อรุณ ล.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C485080 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM / BINARY INTERACTION PARAMETER
/CARBON DIOXIDE-PARAFFIN BINARY SYSTEM
PONGPHISANU MUANGCHAREON : BINARY INTERACTION PARAMETERS
OF SOME CUBIC EQUATIONS OF STATE FOR CARBON DIOXIDE -
PARAFFIN BINARY SYSTEMS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF.
PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. 184 pp. ISBN 974-584-343-1

The Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), Patel-Teja (PT), Modified Soave (MSRK) and Modified Peng-Robinson (MPR) was applied to the calculation of Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of binary systems containing CO₂, N₂ and C₁-C₁₀ n-paraffins. The binary interaction parameters, K_{ij} for each equation were evaluated from binary experimental data through the optimization of two objective functions, the fugacity and bubble point pressure criteria.

The results from two criteria showed that the former provided an acceptable VLE prediction with a considerable reduction in computing time requirement while the latter yielded better K_{ij} values. It was also proved that incorporation of the K_{ij} term offered accuracy improvement for all equations. A comparison of the VLE results indicated that the MSRK and MPR equations performed better than the other equations for hydrocarbon-hydrocarbon systems while the PR and PT equations performed better for hydrocarbon - non-hydrocarbon systems.

ภาควิชา..... สาขาวิชารังสิต-พัฒนา
สาขาวิชา..... วิศวกรรมคุ้มครอง
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๖

ลายมือชื่อนิสิต..... Dr. A.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Dr. S.
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to gratefully acknowledge Assoc. Prof. Dr. Pattarapan Prasarakich, his advisor, for her continued support, help, advice, and encouragement. The author also wishes to thank the thesis committee for their comments. Many thanks are due to his brother, Pongrat Muangcharoen for his help and encouragement at crucial moments. Finally, the author would like to express special thanks to his parents for their support, encouragement, and understanding, while he was working on his Master's degree program.

ศูนย์วิทยบรพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



CONTENTS

ABSTRACT IN THAI.....	IV
ABSTRACT IN ENGLISH.....	V
ACKNOWLEDGEMENTS.....	VI
CONTENTS.....	VII
LIST OF TABLES.....	X
LIST OF FIGURES.....	XII
NOTATIONS.....	XV
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
II THEORY.....	3
2.1 Equations of State.....	3
2.2 The Soave-Redlich-Kwong Equation of State.....	8
2.3 The Peng-Robinson Equation of State.....	10
2.4 The Patel-Teja Equation of State.....	11
2.5 The Modified Soave-Redlich-Kwong Equation of State.....	13
2.6 The Modified Peng-Robinson Equation of State.....	14
2.7 Fugacity and Fugacity Coefficients.....	15
2.8 Vapor-Liquid Equilibrium Calculations.....	18
2.9 Binary Interaction Parameters.....	19
2.10 Mixing Rules.....	20
III CALCULATION PROCEDURES AND PROPOSED WORK.....	22
3.1 Calculation Procedures.....	22
3.1.1 The Newton-Raphson Method.....	22

CONTENTS (continued)

3.1.2 Fibonacci Optimization Technique.....	23
3.1.3 The Bubble Point Pressure Calculation.....	24
3.1.4 Evaluation Procedures of the Optimum Binary Interaction Parameters.....	27
3.1.4.1 Minimization of Deviation in Predicted Bubble Point Pressure.....	27
3.1.4.2 Minimization of Deviation between Calculated Vapor and Liquid Component Fugacities.....	28
3.2 Proposed Work.....	29
3.2.1 Selected Experimental Data.....	29
3.2.2 Calculation Work.....	32
3.2.2.1 Input Data.....	32
3.2.2.2 Minimization for K_{ij} Evaluation.....	32
3.2.2.3 Vapor-liquid Equilibrium calculation.....	32
IV RESULTS OF CALCULATION.....	34
4.1 The Optimum Binary Interaction Parameters.....	34
4.2 Vapor-Liquid Equilibrium Calculations.....	47
V DISCUSSIONS.....	53
5.1 The Binary interaction Parameters of Selected Equations of State from Two Objective Functions.....	53
5.1.1 The Average Binary Interaction Parameters.....	53
5.1.2 Systems Containing Methane.....	58

CONTENTS (continued)

5.1.3 Systems Containing Ethane and Systems Containing Propane.....	58
5.1.4 Systems Containing Nitrogen.....	59
5.1.5 Systems Containing Carbon Dioxide.....	60
5.1.6 Significance of Binary Interaction Parameters in Vapor-Liquid Equilibrium Calculation.....	66
5.1.7 Temperature Dependence of Binary Interaction Parameter.....	79
5.1.8 Comparison of the Optimum Binary Interaction Parameters of Some Equations of State with Earlier Works.....	83
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	85
REFERENCES.....	86
APPENDIX A.....	93
APPENDIX B.....	150
APPENDIX C.....	181
VITA	184

LIST OF TABLES

Table 2.1	The value of $a(T)$, k_1 , k_2 and k_3 of some cubic equations of state in general form.....	5
Table 2.2	Partial fugacity coefficient expressions for the five EOS.....	17
Table 3.1	Details of the experimental data for systems containing methane, systems containing ethane and systems containing propane.....	30
Table 3.2	Details of the experimental data for systems containing nitrogen and systems containing CO_2	31
Table 4.1	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing methane for five equations of state using the fugacity criterion.....	35
Table 4.2	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing methane for five equations of state using the bubble point pressure criterion.....	37
Table 4.3	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing ethane for five equations of state using the fugacity criterion.....	39
Table 4.4	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing ethane for five equations of state using the bubble point pressure criterion.....	40
Table 4.5	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing propane for five equations of state using the fugacity criterion.....	41
Table 4.6	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing propane for five equations of state using the bubble point pressure criterion.....	42
Table 4.7	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing nitrogen for five equations of state using the fugacity criterion.....	43
Table 4.8	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing nitrogen for five equations state using the bubble point pressure criterion.....	44

LIST OF TABLES (Continued)

Table 4.9	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing carbon dioxide for five equations of state using the fugacity criterion.....	45
Table 4.10	Binary interaction parameters and percent AAD of systems containing carbon dioxide for five equations of state using the bubble point pressure criterion.....	46
Table 5.1	The average binary interaction parameters, percent AAD and computation time of all systems for five equations of state using fugacity and bubble point pressure criteria.....	54
Table 5.2	The computing time of the average K_{ij} calculation required by both criteria for systems containing CO_2 with the SRK equation of state.....	56
Table 5.3	Comparison of percent AAD with and without K_{ij} for systems containing methane using five equations of state.....	67
Table 5.4	Comparison of percent AAD with and without K_{ij} for systems containing ethane using five equations of state.....	69
Table 5.5	Comparison of percent AAD with and without K_{ij} for systems containing propane using five equations of state.....	70
Table 5.6	Comparison of percent AAD with and without K_{ij} for systems containing nitrogen using five equations of state.....	71
Table 5.7	Comparison of percent AAD with and without K_{ij} for systems containing carbon dioxide using five equations of state.....	72
Table 5.8	K_{ij} values in this work and of the SRK equation as predicted by Graboski and Daubert [25] , Elliott and Daubert [56] and of the PR eqation as predicted by Nishiumi et al. [57].....	84

LIST OF FIGURES

Figure 3.1	Graphical depiction of the Newton-Raphson method.....	22
Figure 3.2	Fibonacci optimization technique diagram.....	25
Figure 3.3	Diagram of the bubble point pressure calculation.....	26
Figure 3.4	Diagram of the K_{ij} evaluation procedure.....	33
Figure 4.1	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane - n-Butane system at 227.56 K and 255.36 K.....	48
Figure 4.2	Comparison of calculated and experimental VLE for Ethane - n-Butane system at 338.72 K and 366.49 K.....	49
Figure 4.3	Comparison of calculated and experimental VLE for Propane - Isopentane system at 273.16 K and 348.16 K	50
Figure 4.4	Comparison of calculated and experimental VLE for Nitrogen - Ethane system at 149.83 K and 172.05 K.....	51
Figure 4.5	Comparison of calculated and experimental VLE for Carbon dioxide - Methane system at 250.00 K and 270.00 K.....	52
Figure 5.1	The graphical depiction of the average K_{ij} values and carbon atom number of n-paraffin for systems containing methane and systems containing CO ₂ using the SRK equation of state.....	57
Figure 5.2	The graphical depiction of the average K_{ij} values and carbon atom number of n-paraffin for systems containing methane and systems containing CO ₂ using the PR equation of state.....	57
Figure 5.3	Regression results of the optimum K_{ij} values calculated by both criteria for systems containing methane using five equations of state (a) SRK equation, (b) PR equation, (c) PT equation, (d) MSRK equation, (e) MPR equation.....	61

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure 5.4	Regression results of the optimum K_{ij} values calculated by both criteria for systems containing ethane using five equations of state (a) SRK equation, (b) PR equation, (c) PT equation, (d) MSRK equation, (e) MPR equation.....	62
Figure 5.5	Regression results of the optimum K_{ij} values calculated by both criteria for systems containing propane using five equations of state (a) SRK equation, (b) PR equation, (c) PT equation, (d) MSRK equation, (e) MPR equation.....	63
Figure 5.6	Regression results of the optimum K_{ij} values calculated by both criteria for systems containing nitrogen using five equations of state (a) SRK equation, (b) PR equation, (c) PT equation, (d) MSRK equation, (e) MPR equation.....	64
Figure 5.7	Regression results of the optimum K_{ij} values calculated by both criteria for systems containing carbon dioxide using five equations of state (a) SRK equation, (b) PR equation, (c) PT equation, (d) MSRK equation, (e) MPR equation.....	65
Figure 5.8	(a) Comparison of the VLE results calculated with and without K_{ij} (of PT equation) for CO ₂ - Methane system at 250.00 K and 270.00 K.....	74
Figure 5.8	(b) Comparison of the VLE results calculated with and without K_{ij} (of PT equation) for CO ₂ - Ethane system at 250.00 K.....	75
Figure 5.8	(c) Comparison of the VLE results calculated with and without K_{ij} (of PT equation) for CO ₂ - Propane system at 244.27 K and 266.49 K.....	76
Figure 5.8	(d) Comparison of the VLE results calculated with and without K_{ij} (of PT equation) for CO ₂ - n-Butane system at 368.16 K and 393.16 K.....	77
Figure 5.8	(e) Comparison of the VLE results calculated with and without K_{ij} (of PT equation) for CO ₂ - n-Pentane system at 344.16 K and 408.16 K.....	78
Figure 5.9	K_{ij} value as a function of temperature for systems containing methane.....	80

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure 5.10 K_{ij} value as a function of temperature for systems containing ethane.....	80
Figure 5.11 K_{ij} value as a function of temperature for systems containing propane.....	81
Figure 5.12 K_{ij} value as a function of temperature for systems containing nitrogen.....	81
Figure 5.13 K_{ij} value as a function of temperature for systems containing carbon dioxide.....	82

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NOTATIONS

a, b, c	= equation of state constants
A, B, C	= equation of state constants
f_i	= fugacity of component i
\hat{f}_i	= partial fugacity of component i
F	= PT characteristic parameter
g, h	= MSRK parameters
K_i	= equilibrium ratio
K_{ij}	= binary interaction parameter
m	= characteristic constant
MSRK	= modified Soave equation of state
MPR	= modified Peng-Robinson equation of state
P_c	= critical pressure
PR	= Peng-Robinson equation of state
PT	= Patel-Teja equation of state
R	= universal gas constant
SRK	= Soave-Redlich-Kwong equation of state
SW	= Schmidt-Wenzel equation of state
T	= temperature
T_c	= critical temperature
V	= molal volume
x_i	= mole fraction of component in the liquid phase
y_i	= mole fraction of component in the gas phase
z_i	= mole fraction of component in the gas or liquid phase
Z	= gas compressibility factor
Z_c	= critical compressibility factor
α	= correction factor for EOS constant a
ϕ_i	= fugacity coefficient of component i
$\hat{\phi}_i$	= partial fugacity coefficient of component i
$\Omega_a, \Omega_b, \Omega_c$	= EOS constants
ω	= acentric factor
β, η	= MPR parameters
ξ	= PT compressibility factor

NOTATIONS (Continued)

Superscripts

L	= liquid phase
V	= vapor phase
EXP	= experimental value
CAL	= calculated value

Subscripts

c	= critical
i	= component identifier
j	= component identifier
m	= mixture

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย