

สัมประสิทธิ์อันตรกิริยาคู่ในการคำนวณสมมูลไอ-ทองเหลือง  
ของระบบไฮโดรคาร์บอนเบาและคาร์บอนไดออกไซด์  
โดยใช้สมการสภาวะชมิคท์-เวนเซิลและนาเทล-เทจา



นายนิพนธ์ มหาวิธานกุล

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต .

สาขาวิชาเทคโนโลยีปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2533

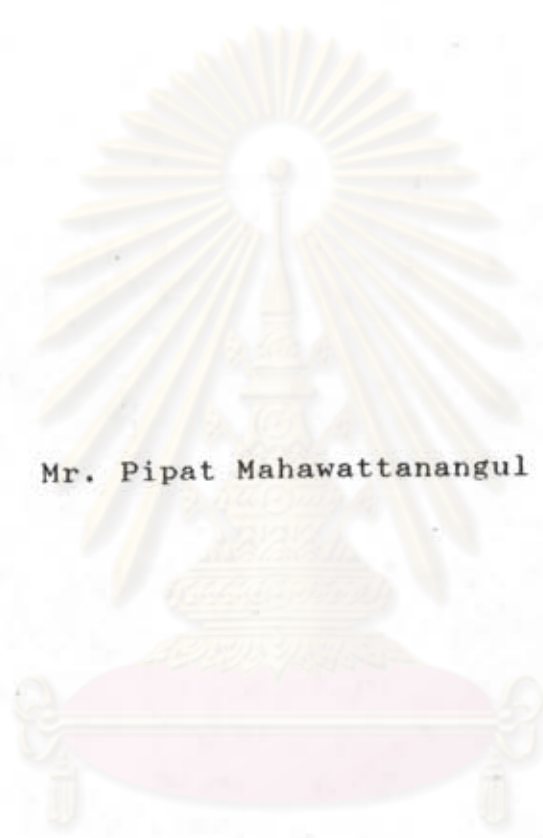
ISBN 974-577-833-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

016799

T10310472

Binary Interaction Coefficients  
of Schmidt-Wenzel and Patel-Teja Equations of State  
for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations  
of Light Hydrocarbon and Carbondioxide Systems



Mr. Pipat Mahawattanangul

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement  
for the Degree of Master of Engineering  
Program of Petrochemical Technology  
Graduate School  
Chulalongkorn University

1990

ISBN 974-577-833-8

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University



Thesis Title Binary Interaction Coefficients of Schmidt-Wenzel and Patel-Teja Equations of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations of Light Hydrocarbon and Carbondioxide Systems  
By Mr. Pipat Mahawattanangul  
Department Program of Petrochemical Technology  
Thesis Advisor Assoc. Prof. Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... *Thavorn Vajarabhaya* ..... Dean of the Graduate School  
(Prof. Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... *Woraphat Arthayukti* ..... Chairman  
(Assoc. Prof. Woraphat Arthayukti, Dr.Eng.)

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

..... *Piyasan Praserttham* ..... Member  
(Assoc. Prof. Piyasan Praserttham, Dr.Eng.)

..... *L. Mekasut* ..... Member  
(Assist. Prof. Lursuang Mekasut, Dr.Eng.)

..... *Pomthong Malakul* ..... Member  
(Mr. Pomthong Malakul, M.App.Sc.)



พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อ วิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมที่เพียงแผ่นเดียว

ตีพิมพ์ มหาบัณฑิต : สัมประสิทธิ์อันตรกิริยาในการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวของระบบไฮโดรคาร์บอนเบาและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สมการสภาวะชมิทท์-เวนเซลและพาเทล-เทจา (BINARY INTERACTION COEFFICIENTS OF SCHMIDT-WENZEL AND PATEL-TEJA EQUATIONS OF STATE FOR VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM CALCULATIONS OF LIGHT HYDROCARBON AND CARBONDIOXIDE SYSTEMS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ, 202 หน้า. ISBN 974-577-833-8

งานวิจัยนี้เป็นการทดสอบสมการสภาวะชมิทท์-เวนเซล (SW) และพาเทล-เทจา (PT) ในการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวของระบบของผสมคาร์บอนไดออกไซด์-ไฮโดรคาร์บอน, มีเทน-ไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่า, และอีเทน-ไฮโดรคาร์บอนที่หนักกว่า โดยผลจากการคำนวณได้ถูกนำมาเปรียบเทียบกับสมการสภาวะโซฟ-เรคคลิช-กวง (SRK) และเพง-โรบินสัน (PR) สำหรับสัมประสิทธิ์อันตรกิริยา ( $K_{ij}$ ) ที่ใช้ในแต่ละระบบของทั้งสี่สมการได้มาจากการหาค่าที่เหมาะสม โดยสมการวัตถุประสงค์สองสมการ คือ วิธีความดันจุดบับเบิ้ลและวิธีฟูกาซี

ผลที่ได้จากสองวิธีพบว่าวิธีแรกให้ค่า  $K_{ij}$  สำหรับการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวที่ต่ำกว่า ในขณะที่วิธีหลังให้ผลจากการคำนวณในเกณฑ์ใช้ได้โดยที่ใช้เวลาในการคำนวณลดน้อยลงมาก นอกจากนั้นการใช้ค่า  $K_{ij}$  ประกอบในการคำนวณได้แสดงให้เห็นว่าสามารถเพิ่มความแม่นยำยิ่งขึ้นสำหรับทุกสมการ เมื่อเปรียบเทียบผลของการคำนวณสมดุลไอ-ของเหลวในทั้งสี่สมการนี้ปรากฏว่า สมการ SRK และ PT สามารถให้ผลที่ต่ำกว่าสมการ PR และ SW เล็กน้อยสำหรับของผสมทั้งสามชนิด

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา พหุสาขาวิชาปิโตรเลียม-เทคโนโลยี  
สาขาวิชา เทคโนโลยีปิโตรเลียม  
ปีการศึกษา ๒๕๕๒

ลายมือชื่อนิติ [Signature]  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [Signature]  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



ศูนย์วิจัยทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

PIPAT MAHAWATTANANGUL : BINARY INTERACTION COEFFICIENTS OF SCHMIDT-WENZEL AND PATEL-TEJA EQUATIONS OF STATE FOR VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM CALCULATIONS OF LIGHT HYDROCARBON AND CARBONDIOXIDE SYSTEMS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. 202 PP. ISBN 974-577-833-8

The Schmidt-Wenzel (SW) and Patel-Teja (PT) equations of state have been applied to the calculation of vapor-liquid equilibrium of carbondioxide-hydrocarbon, methane-heavier hydrocarbon, and ethane-heavier hydrocarbon mixtures. A comparison of the results has been made with the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) equations. Binary interaction coefficients for all equations and all systems are obtained through the optimization of two objective functions, the bubble point pressure criterion and the fugacity criterion.

The results from the two criteria show that the former yields better  $K_{ij}$  values for the VLE prediction while the latter provides an acceptable prediction with a considerable reduction in computing time requirement. It is also proved that incorporation of the  $K_{ij}$  term offers accuracy improvement for all equations. A comparison of the VLE results indicates that the SRK and PT equations perform slightly better than the PR and SW equations for all three types of mixtures.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... ศนคสว. ๖ ปี ๓๐๖ - ๓๐๖ ๑๐๖  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีปิโตรเลียม  
ปีการศึกษา ..... ๒๕๓๒

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาพร้อม .....



### Acknowledgement

The author would like to gratefully acknowledge Assoc. Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, his advisor, for her continued support, help, advice, and encouragement. The author would also like to thank his friends, Preecha, Veerasak, Kulvadee, and especially, Angkana for their 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.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## CONTENTS

Abstract in Thai .....	iv
Abstract in English .....	v
Acknowledgements .....	vi
Contents .....	vii
List of Tables .....	x
List of Figures .....	xiv
Notation .....	xviii
Chapter	
1. Introduction .....	1
2. Theory	
2.1 Equations of State .....	3
2.2 The Soave-Redlich-Kwong Equation of State .....	8
2.3 The Peng-Robinson Equation of State .....	11
2.4 The Schmidt-Wenzel Equation of State .....	13
2.5 The Patel-Teja Equation of State .....	20
2.6 Vapor-Liquid Equilibrium Calculation .....	27
2.7 Mixing Rules .....	31
2.8 Binary Interaction Coefficients .....	32
2.9 Evaluation Procedures of the Optimal Binary Interaction Coefficients ( $K_{ij}$ ) ...	34
3. Proposed Procedures and Calculation Works	
3.1 Selected Objective Functions .....	36

3.1.1	Minimization of Deviation in Predicted Bubble Point Pressure ..	36
3.1.2	Minimization of Deviation between Calculated Component Vapor and Liquid Fugacities .....	37
3.2	Fibonacci Optimization Technique .....	38
3.3	Prediction of Vapor-liquid Equilibrium : Selected Experimental Data and Bubble Point Pressure Calculations .....	40
4.	Results of the Calculations .....	48
5.	Discussion	
5.1	Comparison of the Optimum $K_{ij}$ Values from Two Objective Functions .....	72
5.1.1	CO <sub>2</sub> -Hydrocarbon Binaries .....	72
5.1.2	Methane-Heavier Hydrocarbon Binaries .....	79
5.1.3	Ethane-Heavier Hydrocarbon Binaries .....	85
5.2	Significance of $K_{ij}$ in VLE Calculation ..	91
5.3	Comparison of Four Equations of State for Vapor-Liquid Equilibrium Calculations ...	98
5.3.1	CO <sub>2</sub> -Hydrocarbon Binaries .....	98
5.3.2	Methane-Heavier Hydrocarbon Binaries .....	100
5.3.3	Ethane-Heavier Hydrocarbon Binaries .....	103



5.4 Comparison of the Optimum $K_{ij}$ Values for the SRK and PR Equations of State with Earlier Works .....	106
5.4.1 The SRK Equation .....	106
5.4.2 The PR Equation .....	107
6. Conclusions and Recommendation .....	111
References .....	113
Appendix A .....	119
Appendix B .....	155

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## List of Tables

Table 2.1	Deviation between experimental and calculated vapor pressure. Comparison between SW, PR, and SRK equation of state .....	18
Table 2.2	Comparison of the absolute average deviation in saturated liquid densities for PT, PR, and SRK EOS .....	24
Table 2.3	Comparison of the absolute average deviation in saturated vapor densities for PT, PR, and SRK EOS .....	25
Table 2.4	Fugacity coefficient expression of SRK, PR, SW, and PT equations of state .....	33
Table 3.1	Details of the experimental data for CO <sub>2</sub> -hydrocarbon mixtures used in this work .....	42
Table 3.2	Details of the experimental data for methane-heavier hydrocarbon mixtures used in this work .....	43
Table 3.3	Details of the experimental data for ethane-heavier hydrocarbon mixtures used in this work .....	44
Table 4.1	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of CO <sub>2</sub> systems for the four equations of state using the bubble point pressure criterion .....	50

Table 4.2	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of CO <sub>2</sub> systems for the four equations of state using the fugacity criterion .....	51
Table 4.3	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of Methane systems for the four equations of state using the bubble point pressure criterion .....	52
Table 4.4	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of Methane systems for the four equations of state using the fugacity criterion .....	54
Table 4.5	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of Ethane systems for the four equations of state using the bubble point pressure criterion .....	56
Table 4.6	Binary interaction coefficients and the deviations in bubble point pressure calculations of Ethane systems for the four equations of state using the fugacity criterion .....	57

Table 5.1	Comparison of the average values of the optimum $K_{ij}$ from the Bubble point pressure criterion (1) and the Fugacity criterion (2) for $\text{CO}_2$ systems .....	76
Table 5.2	Comparison of the computation time required by both methods for $\text{CO}_2$ -hydrocarbon binaries with PT EOS .....	78
Table 5.3	Comparison of the average values of the optimum $K_{ij}$ from the Bubble point pressure criterion (1) and the Fugacity criterion (2) for Methane systems .....	83
Table 5.4	Comparison of the computation time required by both methods for methane-heavier hydrocarbon binaries with SW EOS .....	84
Table 5.5	Comparison of the average values of the optimum $K_{ij}$ from the Bubble point pressure criterion (1) and the Fugacity criterion (2) for Ethane systems .....	89
Table 5.6	Comparison of the computation time required by both methods for ethane-heavier hydrocarbon binaries with SRK EOS .....	90
Table 5.7	Comparison of the deviations in bubble point pressure calculations with and without $K_{ij}$ using four equations of state for $\text{CO}_2$ systems .....	92

Table 5.8	Comparison of the deviations in bubble point pressure calculations with and without $K_{ij}$ using four equations of state for Methane systems .....	93
Table 5.9	Total deviations between experimental and predicted bubble pressure for $CO_2$ systems .....	99
Table 5.10	Total deviations between experimental and predicted bubble pressure for methane systems .....	101
Table 5.11	Total deviations between experimental and predicted bubble pressure for ethane systems .....	104
Table 5.12	$K_{ij}$ values in the SRK equation as predicted by Graboski and Daubert (16), by Eillott and Daubert (40), and in this work for $CO_2$ systems .....	108
Table 5.13	$K_{ij}$ values in the PR equation as predicted by Kato et al. (44) and in this work for $CO_2$ systems .....	109



## List of Figures

FIGURE 2.1 Deviation in liquid volume for methane as a function of reduced temperature, $T_r$ for the SRK, PR and SW equations of state (3) .....	19
FIGURE 2.2 Comparison of calculated and experimental saturated liquid densities of n-eicosane for the PT and PR equations of state (5) .....	26
FIGURE 2.3 Comparison of the K values of the multicomponent hydrocarbon system at 280 F and 714.7 psia predicted by five equations of state (12) ..	30
FIGURE 3.1 Fibonacci ( FIBON ALGORITHM ) optimization technique diagram (23) .....	39
FIGURE 3.2 Flow chart of the integrated $K_{ij}$ evaluation procedure .....	41
FIGURE 3.3 Flow chart for the bubble pressure calculation (BUBL ROUTINE) .....	46
FIGURE 3.4 Gundersen Algorithm for the solution of the cubic SRK equation of state (42) .....	47
FIGURE 4.1 Comparison of calculated and experimental VLE for $\text{CO}_2$ -Ethane system at 250 K .....	58
FIGURE 4.2 Comparison of calculated and experimental VLE for $\text{CO}_2$ -n-Propane system .....	59
FIGURE 4.3 Comparison of calculated and experimental VLE for $\text{CO}_2$ -i-Butane system .....	60
FIGURE 4.4 Comparison of calculated and experimental VLE for $\text{CO}_2$ -n-Pentane system .....	61

FIGURE 4.5	Comparison of calculated and experimental VLE for CO <sub>2</sub> -n-Heptane system .....	62
FIGURE 4.6	Comparison of calculated and experimental VLE for CO <sub>2</sub> -n-Decane system .....	63
FIGURE 4.7	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane-Ethane system .....	64
FIGURE 4.8	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane-n-Propane system .....	65
FIGURE 4.9	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane-n-Butane system at 283.16 K ..	66
FIGURE 4.10	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane-n-Pentane system at 273.17 K ..	67
FIGURE 4.11	Comparison of calculated and experimental VLE for Methane-n-Hexane system .....	68
FIGURE 4.12	Comparison of calculated and experimental VLE for Ethane-n-Propane system .....	69
FIGURE 4.13	Comparison of calculated and experimental VLE for Ethane-i-Butane system .....	70
FIGURE 4.14	Comparison of calculated and experimental VLE for Ethane-n-Pentane system .....	71
FIGURE 5.1	Regression results of the optimum $K_{ij}$ values calculated by both criteria using SRK equation for CO <sub>2</sub> systems .....	74
FIGURE 5.2	Regression results of the optimum $K_{ij}$ values calculated by both criteria using PR equation for CO <sub>2</sub> systems .....	74

- FIGURE 5.3 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using PT equation for  $\text{CO}_2$  systems ..... 75
- FIGURE 5.4 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using SW equation for  $\text{CO}_2$  systems ..... 75
- FIGURE 5.5 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using SRK equation for methane systems ..... 80
- FIGURE 5.6 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using PR equation for methane systems ..... 80
- FIGURE 5.7 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using PT equation for methane systems ..... 81
- FIGURE 5.8 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using SW equation for methane systems ..... 81
- FIGURE 5.9 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using SRK equation for ethane systems ..... 86
- FIGURE 5.10 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using PR equation for ethane systems ..... 86
- FIGURE 5.11 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using PT equation for ethane systems ..... 87



- FIGURE 5.12 Regression results of the optimum  $K_{ij}$  values calculated by both criteria using SW equation for ethane systems ..... 87
- FIGURE 5.13 Comparison of the VLE results calculated with and without  $K_{ij}$  for  $\text{CO}_2$ -n-Propane binary at 244.27 K using PT equation ..... 96
- FIGURE 5.14 Comparison of the VLE results calculated with and without  $K_{ij}$  for Methane-n-Pentane binary at 273.17 K using PT equation ..... 96
- FIGURE 5.15 Comparison of the VLE calculations for  $\text{CO}_2$ -n-Propane mixture at 266.49 K using four equations of state ..... 102
- FIGURE 5.16 Comparison of the VLE calculations for Methane-n-Propane mixture at 276.16 K using four equations of state ..... 102
- FIGURE 5.17 Comparison of the VLE calculations for Ethane-i-Butane mixture at 311.27 K using four equations of state ..... 105

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## Notation

- $a, b, c$  = equation of state constants  
 $A, B, C$  = equation of state constants  
 $f_i$  = fugacity of component  $i$   
 $K_i$  = equilibrium ratio  
 $K_{ij}$  = binary interaction coefficient  
 $m$  = characteristic constant  
 $P$  = pressure  
 $P_c$  = 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  
 $\alpha$  = correction factor for EOS constant  $a$   
 $\phi_i$  = fugacity coefficient of component  $i$   
 $\Omega_a, \Omega_b, \Omega_c$  = EOS constants

w = acentric factor

### Superscripts

L = liquid phase

V = vapor phase

### Subscripts

c = critical

i = component identifier

j = component identifier

m = mixture



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย