

Cubic Equations of State

2001.3.30

Kwon Jung Hun

contents

I. Cubic equation of state

Equations of state development

- [1] **van der Waals equation (1873)**
 - [2] **Redlich-Kwong equation (1949)**
 - [3] **Soave Redlich-Kwong equation (1972)**
 - [4] **Peng-Robinson equation (1976)**
- * Benedict/Webb/Rubin(BWR) equation

II. Mixing rule

- [1] **Huron - Vidal Mixing rule**
- [2] **Wong and Sandler Mixing rule**

I. Cubic Equations of State

■ Introduction

- 온도 및 압력의 넓은 범위에 걸친 PVT 거동 묘사하기 위해서는 virial equation보다 vapor와 liquid에 적용시킬 수 있는 포괄적 상태방정식이 필요.

- mole volume(density)를 이용한 cubic equation of state는 liquid와 vapor의 거동을 모두 설명할 수 있는 간단한 방정식 초임계 상태의 계산도 가능

- 단 점 : 극성 물질의 거동을 잘 예측하지 못함

Development

- ◆ path 1 : **van der Waals** → **Redlich-Kwong** →
Wilson → **Soave** → **Peng-Robinson**
- ◆ path 2 : Beattie → Bridgeman → **Benedict-
Webb-Rubin** → Starling → Starling-Han
- ◆ path 3 : Thiele → Carnahan-Starling →
Beret-Prausnitz → Donahue-Prausnitz

[1] Van der Waals equation

■ 최초의 3차 상태방정식

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

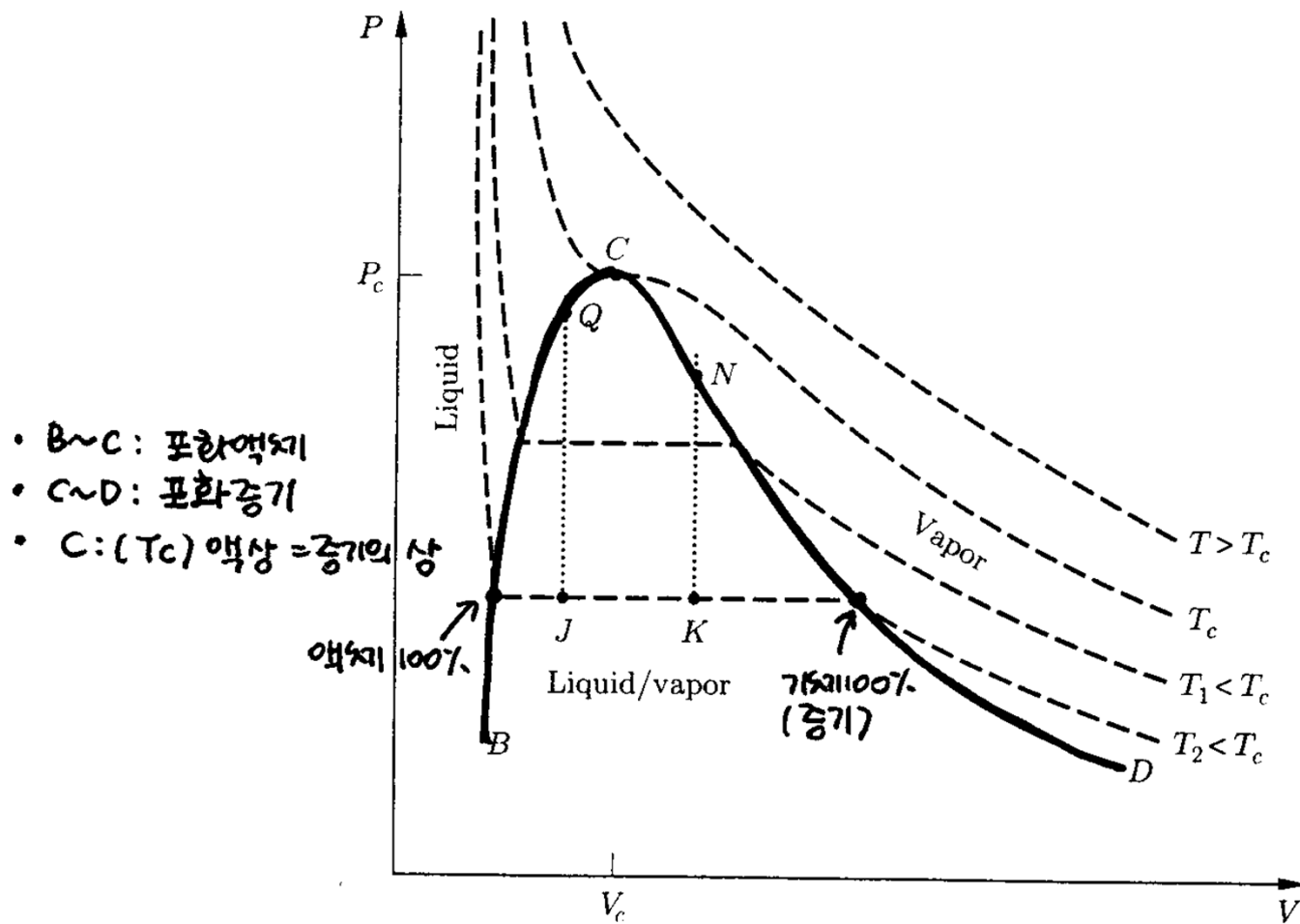
■ 실제기체의 상호 작용을 고려하기 위해,

(1) 기체는 부피가 작은 구처럼 행동하므로, 실제기체가 차지하는 부피는 측정된 V 보다 작다.

$\xrightarrow{V} \quad V-b$
: 척력의 효과 고려

(2) 기체 상호간의 인력때문에 실제기체의 압력이 감소된다. 인력

증 $a(n/V)^2$ 으로 나타낸다. : 인력의 효과
 가에 따른 압력감소를 고려



Isotherms as given by a cubic equation of state

[2] Redlich-Kwong equation

- ▶ An important modification of van der Waals equation

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a / T^{0.5}}{V(V + b)}$$

[3] Soave Redlich-Kwong (SRK) equation

- ▶ An important modification of Redlich-Kwong equation

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

$$a = a_c \alpha$$

$$\alpha = [1 + (0.48 + 1.57\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

■ *Acentric factor* (ω)

▶ 증기압을 기준으로 정의

▶ 1955 Pitzer \Rightarrow third parameter로 acentric factor.

Pitzer의 acentric factor가 인정을 받음.

– two parameter corresponding state의 단순한 extension이
고

hydrocarbon을 비롯한 normal fluid에 잘 적용이 되기 때
문.

▶ Pitzer는 이 값이 단순유체 (Ar, Kr, Xe) 에 대해서

는 같

은 선상에 놓 이며 $T_r=0.7$ 일 때 을 지나는 것
을 관찰함

Thermodynamics and Properties
 \rightarrow simple fluid로 정의

[4] Peng-Robinson (PR) equation

► Modification of Redlich -Kwong equation

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

$$a = a_c \alpha$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

Benedict/Webb/Rubin(BWR)equation

- ▶ BWR equation is one of **the most accurate equations of state**.
- ▶ Applications → low temperature
high density
critical region
mixture

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_0RT - A_0 - C_0/T^2}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{C}{V^3T^2} \left(\frac{1+\gamma}{V^2}\right) \exp\frac{-\gamma}{V^2}$$

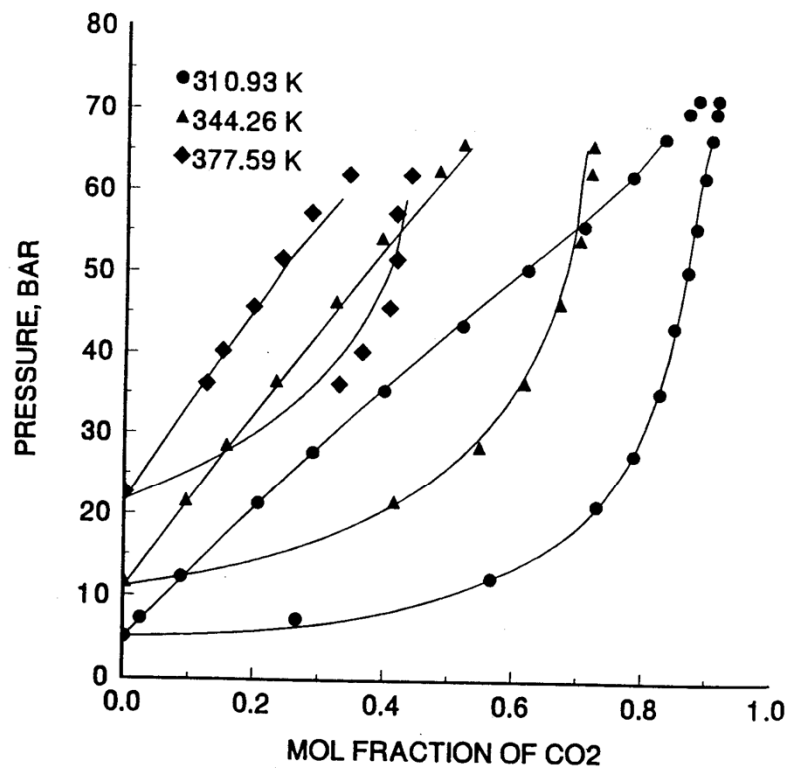


Figure 1 Correlation of the experimental high-pressure vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide + *i*-butane system using the Peng-Robinson equation of state and the van der Waals one-fluid mixing rules with a single binary interaction parameter. (Data from DECHEMA Chemistry Data Series, vol. VI, 1982, p. 601.)

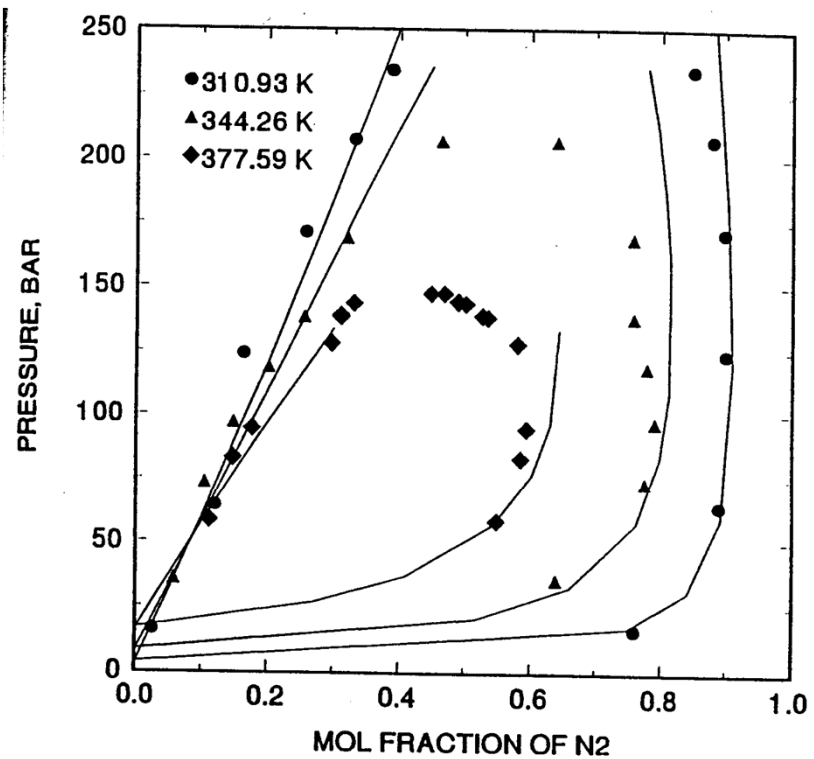


Figure 2 Correlation of the experimental high-pressure vapor-liquid equilibrium data for the nitrogen + *n*-butane system using the Peng-Robinson equation of state and the van der Waals one-fluid mixing rules with a single binary interaction parameter. (Data from DECHEMA Chemistry Data Series, vol. VI, 1982, p. 334.)

II. Mixing rule

■ Modification of Cubic EOS (mixing rule)

① 조성 의존 혼합 규칙

:Panagiotopoulos-Reid , Stryjek-Vera , Adachi-Sugi , Schwartzenuber-Renon ,...

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum x_i b_i$$

■ Stryjek-Vera : $a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ij})$

② 밀도 의존 혼합 규칙

: Luedече , Prausnitz , Panagiotopoulos-Reid , ...

■ Panagiotopoulos-Reid

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) + \frac{b}{VRT} \sum_i \sum_j (x_i \lambda_{ij} + x_j \lambda_{ji})$$

③ G^E 와 A^E model 을 이용한 혼합 규칙

: Huron-Vidal , Michelsen , Wong and Sandler , ...

■ 과잉 깃스에너지 모델을 혼합 규칙에 도입

—————> 상태 방정식의 적용 영역 확장

$$A_{\infty}^E (EOS) = G^E (Activity \ Coefficient \ Model)$$

$$G^E = A^E + PV^E$$

Huron-Vidal

■ Assumption

- ▶ 압력이 무한대에서의 과잉깁스에너지 값이 유한한 값을 가지기 위해서는 과잉부피가 0이 되어야 한다.

At infinite pressure ,

$$a = b \left(\frac{\sum x_i a_{ii}}{b_i} + \frac{G_{\infty}^E}{\Lambda} \right) \quad b = \sum x_i b_i$$

where, $\Lambda = \ln 2$ (SRK)

$$\Lambda = \frac{(2 - \sqrt{2})(2 + \sqrt{2})}{2\sqrt{2}} \quad (\text{PR})$$

Wong and Sandler

- 열역학적 불일치성의 문제를 해결하면서, 기존의 혼합 규칙을 보완하여 새로운 형태의 혼합 규칙 제시
- Helmholtz free energy는 Gibbs free energy보다 압력에 비교적 적게 의존... 낮은 압력에서의 과잉 깁스 에너지로 대체
[기존에 제시된 활동도 모델 사용 가능]

$$\begin{aligned} G^E(T, P = 1\text{bar}, x_i) &= A^E(T, P = 1\text{bar}, x_i) \\ &= A^E(T, \text{high pressure}, x_i) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{EOS}^E(T, P = \infty, x_i) &= A^E(T, P = \infty, x_i) \\ &= A^E(T, \text{low } P, x_i) \\ &= G^E(T, \text{low } P, x_i) \end{aligned}$$

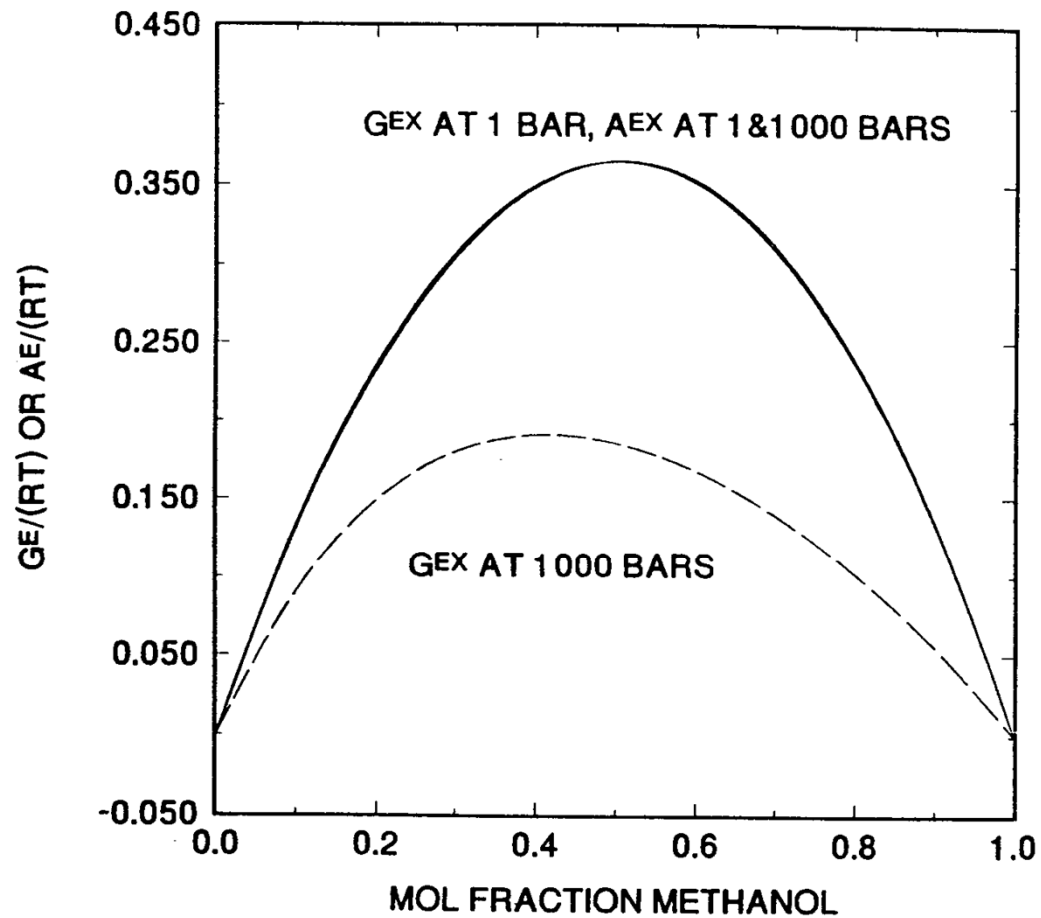


Figure 5 The excess Gibbs and Helmholtz free energies of mixing for (the methanol + benzene system) at 1 bar and 1000 bar calculated from the Stryjek-Vera modification of the Peng-Robinson equation of state and the Wong-Sandler mixing rule.

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

$$B_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T)$$

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (b - \frac{a}{RT})_{ij}}{1 + (\frac{A_\infty^E(x)}{RT}) - \sum_i x_i (\frac{a_i}{b_i RT})}$$

$$a_m = b_m (\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + A_\infty^E)$$

► Van der Waals

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - A_\infty^E(x)$$

The unique features of Wong and Sandler

- without being density-independent

- ▶ 낮은 밀도에서는,

- 제2 비리알 계수의 통계 역학적인 조성 의존 사실과 일치

- ▶ 높은 밀도에서는,

- Huron 등과 같이 특정한 가정을 도입하지 않았기 때문에,
올바른 과잉 Helmholtz 에너지를 나타냄

- 현재 기-액 상평형과 과잉 엔탈피 측정 등에 널리 응용