



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเงื่อนไขของการผสมสำหรับสมการสถานะ
Combining Rules for Parameters of Equation of States

โดย นายสาธก ไชยกุลชินสกุล

มิถุนายน 2546

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยเงื่อนไขของการผสมสำหรับสมการสถานะ
Combining Rules for Parameters of Equation of States

นายสาธก ไชยกุลขึ้นสกุล

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย/สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย ที่สนับสนุนเงินทุนวิจัย และคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่อนุญาตให้ผู้วิจัยรับทุนวิจัยนี้ นอกจากนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตัดทะพานิชกุล ที่ให้คำปรึกษา ตลอดโครงการ

สาธก ไชยกุลจีนสกุล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะของคำคงที่ในกฎการผสม (Wong-Sandler, Modified Huron-Vidal) ส่งผลต่อพฤติกรรมสถานะของสารผสม โดยการวิเคราะห์สภาวะวิกฤตสามารถให้ข้อมูลแสดงภาพรวมของการเกิดสมดุลงานและยังเกี่ยวข้องกับคำกัมมันต์ระหว่างโมเลกุลของสาร จากวิธีการคำนวณที่พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้ สารผสมที่ทำการทดสอบได้แก่ เฮกซานอิลผสมกับสารไอโซโครคาร์บอน, คาร์บอนไดออกไซด์ผสมกับสารไอโซโครคาร์บอน และมีเทนผสมกับสารไอโซโครคาร์บอน โดยค่าคงที่ของการผสมจะส่งผลต่อลักษณะพฤติกรรมของสมดุลงานในกรณีที่ลักษณะโครงสร้างของสารในสารผสมต่างกัน หรือโมเลกุลของสารในสารผสมมีขนาดต่างกัน ทั้งนี้ยังพบว่ากฎการผสมแบบ Wong-Sandler สามารถหาค่าคงที่ในกฎการผสมได้หลายค่า เมื่อเปรียบเทียบกับกฎการผสมแบบ Modified Huron-Vidal แต่อย่างไรก็ตามพบว่ากฎการผสมเหล่านี้สามารถให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลองในกรณีพฤติกรรมของสมดุลงานจะเป็นในรูปแบบที่ 1 แต่มีความคลาดเคลื่อนมากขึ้นในกรณีพฤติกรรมของสมดุลงานเป็นในรูปแบบอื่น

Abstract

This research studies the effect of the adjustable parameters in the mixing rules (Wong-Sandler) Modified Huron-Vidal) on behavior of phase equilibrium. The critical state provides a valuable insight into the general phase behavior of a fluid and is closely linked with the nature and strength of intermolecular interaction. The critical point calculation is developed in this research. The mixture study in this research including ethanol+hydrocarbon, carbon dioxide+hydrocarbon, and methane+hydrocarbon. It is found that the adjustable parameters are very sensitive on the phase behavior especially the mixture with difference structure or with difference molecular size. Many set of the adjustable parameters in the Wong-Sandler mixing rule can be optimized when compared with the optimized adjustable parameters in the modified Huron-Vidal. However, the calculated critical point with those mixing rule are comparable with the experimental data of type I phase behavior, but the accuracy is reduced in other phase behavior.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
1. บทนำ	1
2. สมการสภาวะและกฎการผสม	4
3. จุดวิกฤต	10
3.1 รูปแบบพฤติกรรมสมมูลสภาวะ สำหรับของผสมแบบสองสาร	10
3.2 การคำนวณหาจุดวิกฤต	15
4. การหาอนุพันธ์ของการเอนโทรปีจุดวิกฤตของกฎการผสมแบบพลังงานอิสระ	19
กฎการผสมพื้นฐาน	22
กฎการผสม Wong-Sandler	22
กฎการผสม MHV1	23
กฎการผสม MHV2	25
5. ผลการทดลอง	30
5.1 Ethanol + Hydrocarbon	31
5.2 CO ₂ +Hydrocarbon	39
5.3 Methane+Hydrocarbon	45
6. สรุปผล	48
7. เอกสารอ้างอิง	50
ภาคผนวก 1 โปรแกรมที่ใช้คำนวณ	53
ภาคผนวก 2 output จากโครงการวิจัย	95

สารบัญตาราง

5.1 แสดงค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารบริสุทธิ์ในการศึกษา	31
5.2 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Ethane	31
5.3 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Butane	33
5.4 ค่าคงที่ของ MHV1 mixing rule สำหรับ Ethanol+Butane	34
5.5 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Heptane	35
5.6 ค่าคงที่ของ MHV2 mixing rule สำหรับ Ethanol+Heptane	38
5.7 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ CO ₂ +Ethane	39
5.8 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ CO ₂ +Butane	40
5.9 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ	43
CO ₂ +C ₁₂ และ CO ₂ +C ₁₃	

สารบัญรูป

รูป 3.1 รูปแบบพฤติกรรมสมดุลสภาวะทั้งหกแบบ	11
รูป 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ ความดัน และ องค์ประกอบ	12
โนแวนดี รูปแบบสมดุลสภาวะที่ 1	
รูป 3.3 สมดุลสภาวะของรูปแบบที่ 5 ที่อุณหภูมิต่างๆ	14
รูป 3.4 แสดงการคำนวณหาค่าจุดวิกฤต	18
รูป 4.1 ค่าของสมการ 3.6 ที่ w/b ต่างๆ ของ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$, $x_1 = 0.24$	28
รูป 4.2 ค่าของสมการ 3.6 ที่ w/b ต่างๆ ของ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$, $x_1 = 0.51$	29
รูป 5.1 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Ethane	32
รูป 5.2 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Butane	33
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.3 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Butane	34
โดย MHV1 mixing rule	
รูป 5.4 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Heptane	36
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.5 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Heptane	37
โดย MHV1 mixing rule	
รูป 5.6 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Heptane	38
โดย MHV2 mixing rule	

รูป 5.7 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO ₂ +Ethane	40
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.8 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO ₂ +Butane	41
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.9 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO ₂ +Pentane	42
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.10 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO ₂ +C ₁₂	43
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.11 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO ₂ +C ₁₃	44
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.12 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Methane+Ethane to Pentane โดย Wong-Sandler mixing	45
รูป 5.13 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Methane+Hexane	46
โดย Wong-Sandler mixing rule	
รูป 5.14 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมบริเวณใกล้ Methane บริสุทธิ์	47

บทที่ 1 บทนำ

สมมูลภาวะของสารผสมมีความสำคัญในอุตสาหกรรม เช่น การแยกผลิตภัณฑ์ให้มีความบริสุทธิ์ตามความต้องการของตลาด ดังนั้นการทราบถึงความสามารถในการแยกตัวสารแต่ละตัวที่ผสมกัน โดยใช้ข้อมูลจากสมมูลภาวะของสารผสม ทำให้ทราบถึงต้นทุน พลังงานที่ใช้ในการผลิต แต่อย่างไรก็ตามข้อมูลสมมูลของสารผสมต่างๆมีจำนวนจำกัด ด้วยเหตุผลต่างๆเช่น มีสารใหม่ๆได้ถูกผลิตขึ้นตลอดเวลา ทำให้การศึกษาสมมูลของสารใหม่นี้กับตัวทำละลายต่างๆ มิได้ทำการทดลองสมมูลโดยตรง ซึ่งการทดลองแต่ละครั้งก็จะมีค่าใช้จ่ายสูงด้วย นอกจากนี้ผลการทดลองที่ได้มาจากระดับหลังปฏิบัติการ อาจไม่ตรงกับสมภาวะ (อุณหภูมิ และ ความดัน) ที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม จึงเป็นผลให้วิศวกรใช้แบบจำลองเพื่อ ทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ เช่น สมดุลสมภาวะ แต่ด้วยข้อจำกัดของแบบจำลองทำให้แบบจำลองนี้ ต้องอาศัยข้อมูลสมดุลสมภาวะของสารผสมในการหาค่าคงที่ในแบบจำลอง ดังนั้นแบบจำลองส่วนใหญ่จึงเป็นไปในลักษณะของการประมาณค่าของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ ที่อุณหภูมิและความดัน นอกขอบเขตของข้อมูล

แบบจำลองในลักษณะนี้เป็นที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในงานอุตสาหกรรม เช่น การประมาณที่ใช้คำนวณในสภาพพหุวัณณะสำหรับสารผสมที่ไม่มีขั้ว (ก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น) หรือ แบบจำลอง NRTL, UNIQUAC ที่ใช้คำนวณสำหรับสารผสมที่มีขั้ว (น้ำ เป็นต้น) ในสภาพความดันทั่วไป แต่อันเนื่องจากการประมาณค่าสมดุลสมภาวะจาก

แบบจำลอง ย่อมส่งผลทั้งในแง่ของความคลาดเคลื่อนของค่าความสามารถในการเพาะและในแง่ของความผิดพลาดของการทำนายพฤติกรรม เช่น แบบจำลองประมาณคู่สารเกิดสมมูลระหว่างไอกับของเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ แต่ในความเป็นจริงคู่สารกลับเกิดสมมูลระหว่างของเหลวกับของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ ความผิดพลาดในลักษณะหลังนี้มีความสำคัญต่องานอุตสาหกรรมเนื่องจาก อุปกรณ์ที่ใช้สำหรับวันการแยกสารให้บริสุทธิ์จะแตกต่างกันเมื่อสารผสมเกิดสมมูลระหว่างไอกับของเหลว และของเหลวกับของเหลว

ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาโดยพยายามนำข้อดี ตลอดจนข้อมูลของแบบจำลอง NRTL, UNIQUAC ร่วมกับสมการสถานะ เช่น กฎการผสมของ Wong-Sandler และ Modified Huron-Vidal อันดับที่ 1 และ 2 ซึ่งพบว่าแบบจำลองในรูปแบบนี้มีความสามารถในการอธิบายสมมูลสถานะของสารมีตัวที่มีความดันสูงๆ ได้ และยังได้มีการศึกษาถึงความสามารถของแบบจำลองนี้ในการทำค่าคุณสมบัติอื่นๆ เช่น ความร้อนที่ได้จากการผสมตัว

แต่อย่างไรก็ตาม กฎการผสมแบบใหม่นี้ (เริ่มที่โดยรวมว่า กฎการผสมแบบพลังงานอิสระ) ยังคงเป็นในลักษณะการประมาณค่าคุณสมบัติ (ยกเว้นในกรณีที่ใช้ UNIFAC ร่วมกับในแบบจำลอง) ดังนั้นความผิดพลาดในการคำนวณที่สถานะ (อุณหภูมิ ความดัน) ที่แตกต่างจากฐานข้อมูล ก็สามารที่จะเกิดขึ้นได้และเป็นหัวข้อในการศึกษาของงานวิจัยนี้

การศึกษาความสามารถในการเกิดสมดุลภาวะของสารผสมให้ถูกต้องจึงเป็นสิ่งสำคัญสำหรับแบบจำลอง ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาความสามารถของกฎการผสมของ Wong-Sandler, Modified Huron-Vidal อันดับที่ 1 และ 2 ร่วมกับสมการสถานะ Peng-Robinson โดยทำการทดสอบสารผสมระหว่าง hydrocarbon ผสมกับ ethanol และ hydrocarbon ผสมกับ carbon dioxide และวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมของสมดุลภาวะจากค่าคงที่ของกฎการผสม แต่ละแบบ

บทที่ 2 สมการสถานะและกฎการผสม

สมการสถานะ คือ สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ ความดัน และ ปริมาตร ของสาร (ทั้งสารบริสุทธิ์ และของผสม) และค่าของ อุณหภูมิ ความดัน และ ปริมาตร สามารถนำไปสู่การหาค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ เช่น ความสามารถในการละลายของก๊าซในของเหลว การละลายและการแยกชั้นของของเหลว เป็นต้น ซึ่ง คุณสมบัติสำคัญตัวหนึ่งในอุปกรณ์ทางอุตสาหกรรม คือ สมดุลสถานะ (Phase Equilibrium) เพื่อแยกให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์

สมการสถานะได้รับการพัฒนาตั้งแต่สมการอุดมคติ (Ideal Gas) ซึ่งมีข้อจำกัดในการใช้งานอย่างยิ่ง และสมการนี้ได้มีการพัฒนาเพื่อลดข้อจำกัดต่างๆ หลายแนวทาง ในแนวทางหนึ่งคือ การสมการกำลังสามของปริมาตร (Cubic Equation of State) อันได้แก่ van der Waals แต่ยังไม่สามารถใช้งานในอุตสาหกรรมได้อย่างแท้จริง สมการนี้ได้รับการพัฒนาต่อโดย Soave [1] และ Peng-Robinson [2] จนสามารถใช้งานในอุตสาหกรรมได้จริง สมการของ Soave และ Peng-Robinson สามารถเขียนได้ตามสมการ

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (2.1)$$

โดย $\delta_1=1$ and $\delta_2=0$ สำหรับ Soave, $\delta_1=2.414$ and $\delta_2=-0.414$ สำหรับ Peng-Robinson และ ค่าคงที่ a, b ขึ้นกับ อุณหภูมิวิกฤต, ความดันวิกฤต, ค่า acentric factor ของสารบริสุทธิ์ในของผสม โดยค่าคงที่ a, b หาได้จากสมการ 2 และ 3

$$b_i = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.2)$$

and

$$a_i = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left(1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (2.3)$$

โดยค่าคงที่ Ω_b และ Ω_a ขึ้นกับสมการสถานะ โดย สำหรับสมการของ Peng-Robinson ; $\Omega_b = 0.45724$ และ $\Omega_a = 0.0778$ ส่วนสมการของ Soave ; $\Omega_b = 0.42748$ และ $\Omega_a = 0.08664$ ค่า m_i ในสมการที่ 3 เป็นฟังก์ชันของค่า acentric factor โดยในสมการของ Peng-Robinson

$$m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (2.4)$$

และในสมการของ Soave

$$m_i = 0.4970 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \quad (2.5)$$

นอกจากนี้ยังมีค่าคงที่ซึ่งได้จากผลการทดลองเพื่อทำให้สมการสถานะ ทำนายสมการสถานะได้ถูกต้อง ซึ่งเรียกวิธีการผสม (Mixing Rule)

โดยกฎการผสมนี้ ก็ได้รับการพัฒนาย่างต่อเนื่องเช่นเดียวกับสมการพหาวะ

โดย van der Waals ได้เสนอกฎการผสมไว้ดังนี้

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \quad (2.6)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.7)$$

เห็นได้จากสมการที่ 2.2 และ 2.3 ว่า กฎการผสมนี้ใช้เฉพาะข้อมูลของสารบริสุทธิ์เท่านั้น แต่ต่อมาพบว่าขอบเขตความของกฎการผสมจำกัดเฉพาะสารที่มีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกัน กฎการผสมนี้ได้รับการพัฒนาขึ้นโดยสมการที่ 2.2 เขียนใหม่เป็น

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.8)$$

ซึ่งค่าคงที่ k_{ij} เรียกว่า Binary Interaction Parameter โดยค่านี้ใช้สำหรับสารชนิดเดียวกันผสมรวมกันมีค่าเท่ากับศูนย์ ในกรณีที่ไม่มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกัน ค่านี้มีค่าใกล้เคียงศูนย์ และหากโครงสร้างโมเลกุลต่างกันมาก ค่านี้ก็ห่างจากศูนย์มากขึ้น เช่นนี้หาได้จาก การพหาค่าที่เหมาะสมเรียกเก็บผลการคำนวณสมดุลสภาวะกับผลการทดลองจริง กฎการผสมนี้มักเรียกกันว่ากฎการผสมพื้นฐาน (Basic Mixing Rule) และเป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายสำหรับการคำนวณหาสมดุลสภาวะ แต่ข้อจำกัดของกฎการผสมนี้คือใช้ได้เฉพาะของผสมที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เช่น ก๊าซธรรมชาติ ไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น

ได้มีการพัฒนากฎการผสม เพื่อให้สามารถใช้งานได้กับของผสมที่มีขั้ว โดยกฎการผสมในกลุ่มของพลังงานอิสระ (Excess Free Energy Mixing Rule) เป็นที่ยอมรับว่าสามารถทำนายสมดุลของของผสมที่มีขั้วได้เป็นอย่างดี โดยหลักการของผสมนี้คือ ค่าพลังงานอิสระที่คำนวณได้จากสมการสถานะต้องมีค่าเท่ากับ ค่าพลังงานอิสระที่คำนวณจากแบบจำลอง activity โดยที่แบบจำลอง activity นี้ เป็นอีกแนวทางหนึ่งในอุณหพลศาสตร์ที่ใช้อธิบายพฤติกรรมของของผสม เช่น การแยกชั้นเฟสของเหลวหลายชั้นของของผสม แต่ข้อจำกัดของแบบจำลองคือใช้ได้กับความดันไม่สูงมากนัก (ซึ่งห่างจากความดันที่ใช้จริงในอุตสาหกรรม) ตัวอย่างแบบจำลองเหล่านี้ได้แก่ Non-Random-Two-Liquid (NRTL), Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC) เป็นต้น

Wong และ Sandler [3] ได้เสนอกฎการผสม โดยค่าคงที่ของสมการสถานะ หาได้จาก สมการดังต่อไปนี้

$$b = \frac{Q}{1-\alpha} \quad (2.9)$$

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i \frac{A_i^E}{0.6232RT} \quad (2.10)$$

โดย

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad \text{and} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_iRT} \quad (2.11)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (2.12)$$

และปฏิสัมพันธ์ในสมการที่ 2.12 เป็น

$$\left(h - \frac{a}{RT}\right)_s = \frac{\left(h_i - \frac{a_i}{RT}\right) + \left(h_j - \frac{a_j}{RT}\right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad (2.13)$$

Orbey and Sandler [4] ได้ใช้รูปแบบการปฏิสัมพันธ์ ที่ต่างออกไป

$$\left(h - \frac{a}{RT}\right)_s = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (2.14)$$

A^∞ คือ infinite pressure excess Helmholtz free energy ซึ่งถ้าหากเราสามารถ

หา Helmholtz free energy แล้วค่า Gibbs free energy ตามความเข้มข้น

$$G^E(T, x, P = low) = A^E(T, x, P = low) + A^E(T, x, P = \infty) \quad (2.15)$$

Dahl and Michelsen [5] ได้พัฒนาการผสมที่เรียกว่า Modified Huron-Vidal

first and second orders mixing rules ซึ่งสามารถเขียนในรูปแบบการ

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_v^E}{RT} + \sum_i x_i \frac{b_i}{b} \quad (2.16)$$

และค่าคงที่ b มาจากสมการที่ 12 Alvarado and Sandler [6].

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}; \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{ij}) \quad (2.17)$$

โดย $q_1 = -0.593$ และ $q_2 = 0$ สำหรับ MHV1; $q_1 = -0.4347$ และ $q_2 = -0.003654$ สำหรับ MHV2, g_E^E คือ excess Gibbs free energy ที่ zero pressure.

กฎการผสมของ Wong-Sandler และ MHV1, MHV2 ได้มีการศึกษาถึงความสามารถในการทำนายสมมูลสภาวะของสารที่มีตัว [3-9] และพบว่ากฎการผสมทั้งสามให้ผลการทำนายสมมูลสภาวะได้ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ได้มีการศึกษาถึงการทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ เช่น ค่าความที่ได้จากการผสม (Heat of Mixing) [10]

บทที่ 3 จุดวิกฤต

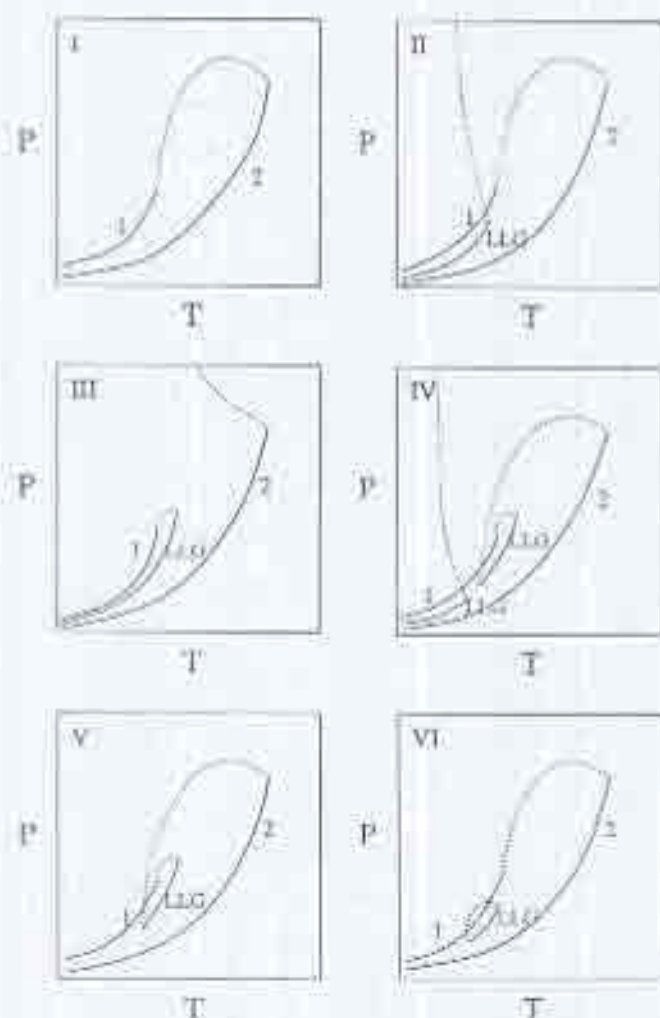
จุดวิกฤต (Critical Point) คือสภาวะ (อุณหภูมิ ความดัน) ของสารในสถานะที่ตัวกันมีคุณสมบัติทางกายภาพต่างๆ เหมือนกัน เช่น ปริมาตร (ความหนาแน่น) เป็นต้น ประโยชน์ของการใช้งานของสภาวะวิกฤต เช่น การสกัดสาร โดยความสามารถในการสกัดสารที่สถานะเหนือจุดวิกฤตมีความสามารถในการสกัดสูงอย่างเด่นชัดเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสกัดที่สถานะปกติ นอกจากนี้สภาวะวิกฤตสามารถให้ข้อมูลแสดงภาพรวมของการเกิดสมดุลสถานะ สภาวะวิกฤตมีความสำคัญเมื่อสารผสมเกิดสมดุลที่ความดันสูงๆ และยังเป็นวิธีการในการศึกษาสมดุลสภาวะในภาพรวม ซึ่งลักษณะของพฤติกรรมสมดุลได้ทำการศึกษาโดย Konynenburg และ Scott [11] ในกรณีของสารผสมสองชนิด ซึ่งสามารถการสร้างแผนภาพเป็น

3.1 รูปแบบพฤติกรรมสมดุลสภาวะ สำหรับของผสมแบบสองชนิด

เมื่อนำสารสองชนิดมาผสมกัน ของผสมนี้สามารถเกิดสมดุลสภาวะได้ใน 1 สถานะ, 2 สถานะ, 3 สถานะ, และ 4 สถานะ ที่อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนของสารที่ผสม เมื่ออธิบายการเกิดสมดุลในลักษณะ ของเหลว-ไอ, ของเหลว-ของเหลว, และ ไอ-ไอ สามารถอธิบายโดยใช้รูปที่ 3.1

รูปแบบที่ 1 (Type I)

เส้นจุดวิกฤตของระบบเริ่มจากจุดวิกฤติของสารบริสุทธิ์ที่ 1 และเมื่อมีสารชนิดที่ 2 ผสมอยู่จุดวิกฤติของผสมก็จะเปลี่ยนแปลงไปเรื่อยๆ จนถึงจุดวิกฤติของสารบริสุทธิ์ที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยบริเวณระหว่าง เส้นที่ 1 และ 2 ของผสมเกิดสมดุระหว่างของเหลว-ไอ เกิดขึ้น

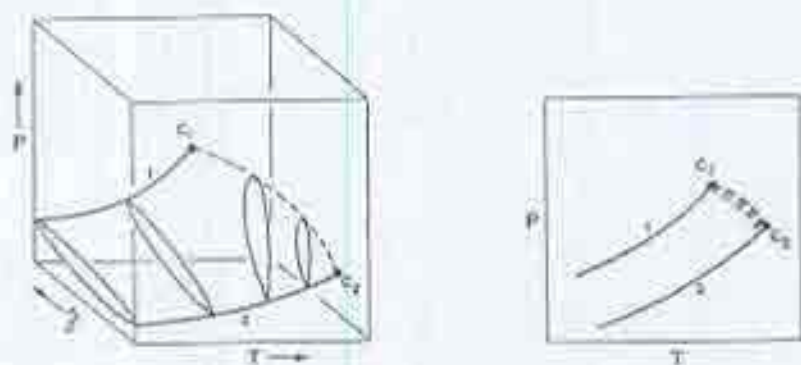


รูปที่ 3.1 รูปแบบพฤติกรรมสมดุลสถานะทั้งหกแบบ C = จุดวิกฤติของสารบริสุทธิ์,

L = ของเหลว, V = ไอ

รูปแบบที่ 2 (Type II)

รูปแบบที่ 2 นี้เหมือนกับรูปแบบที่ 1 แต่มี เส้นจุดวิกฤตระหว่างของเหลว-ของเหลว เกิดขึ้นด้วย โดยเส้นประ แสดงถึง เส้นความดันไอของสารบริสุทธิ์ที่ 1 เส้นสมมูลระหว่าง ของเหลว-ของเหลว-ไอ และ เส้นความดันไอของสารบริสุทธิ์ที่ 2 เรียงจากซ้ายไปขวา



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิ ความดัน และ องค์ประกอบ ในกรณี รูปแบบสมมูลสถานะที่ 1

รูปแบบที่ 3 (Type III)

รูปแบบที่ 3 นี้ เกิดจุดวิกฤตของของเหลว-ไอ จากสารบริสุทธิ์ที่ 1 ไปจุดวิกฤตของเส้นสมมูลระหว่าง ของเหลว-ของเหลว-ไอ ส่วนจุดวิกฤตอีกอันหนึ่งเริ่มจากจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์ที่สอง และความดันของจุดวิกฤตของของเหลวเพิ่มขึ้น อันเกิดสภาวะของสมมูลแบบ ไอ-ไอ

รูปแบบที่ 4 (Type IV)

จุดวิกฤติเริ่มจากจุดวิกฤติของสารบริสุทธิ์ที่ 1 ไปยังจุดวิกฤติของเส้นสมมูลของเหลว-ของเหลว-ไอ ส่วนจุดวิกฤตอีกเส้นเริ่มจากจุดวิกฤติของสารบริสุทธิ์ที่สอง ไปสิ้นสุดที่วิกฤตของเส้นสมมูล ของเหลว-ของเหลว-ไอ อีกเส้นหนึ่ง นอกจากนี้ ยังเกิดจุดวิกฤตของของเหลว-ของเหลว ที่อุณหภูมิต่ำด้วย

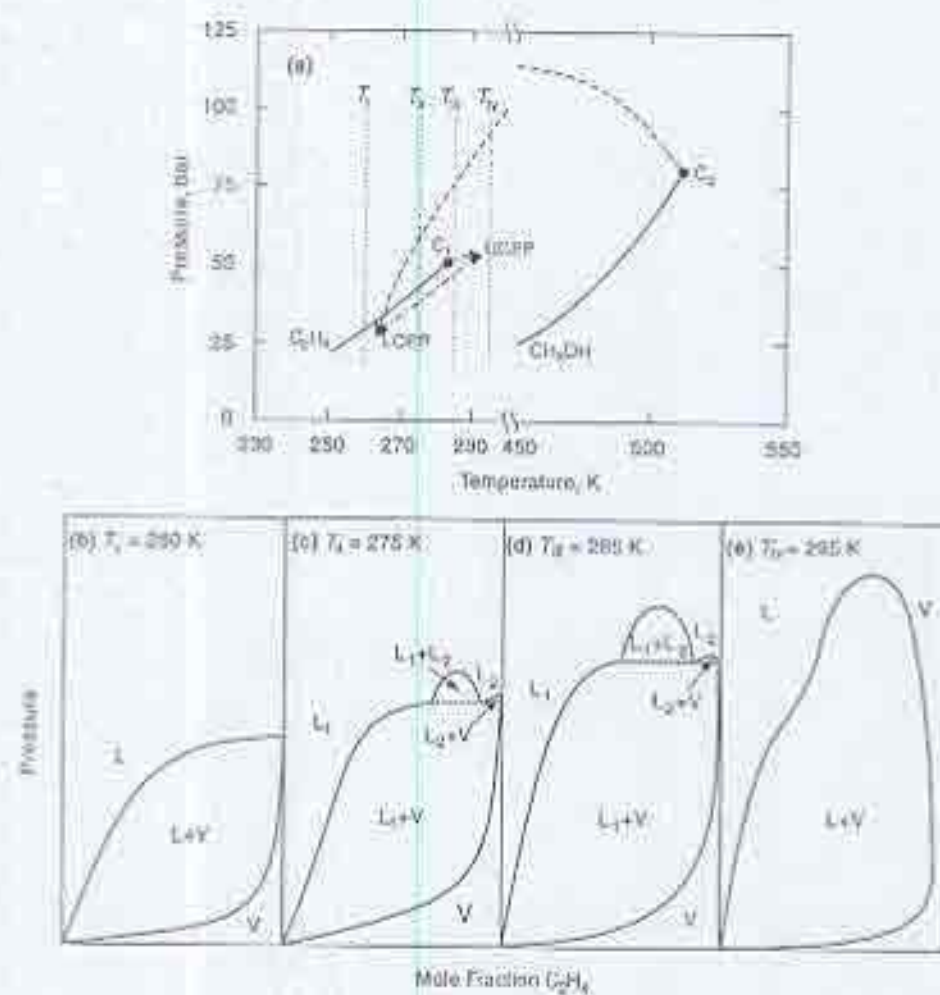
รูปแบบที่ 5 (Type V)

รูปแบบที่ 5 นี้คล้ายกับแบบที่ 4 แต่ไม่เกิด จุดวิกฤตของของเหลว-ของเหลว ซึ่งสามารถอธิบายพฤติกรรมของสมดุลสามภาวะ ได้ ตามรูปที่ 3 โดยที่อุณหภูมิ เป็น T ของผสมเกิดสมมูลระหว่าง ของเหลว-ไอ โดยไม่เกิดจุดวิกฤตของของผสมที่มีความเข้มข้นใดๆ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น T_H ของผสมเกิดจุดวิกฤตแบบ ของเหลว-ของเหลว ขึ้น (ซึ่งคือจุดบนเส้นจุดวิกฤตที่เริ่มจากสารบริสุทธิ์ที่สอง) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น T_H ของผสมเกิดจุดวิกฤตขึ้นสองจุด โดยจุดแรกเป็นจุดวิกฤตของของเหลว-ของเหลว ที่อัตราส่วนโมลของ อีเทน ประมาณ 0.7 และจุดวิกฤตที่สองเป็นจุดวิกฤตของของเหลว-ไอ ที่อัตราส่วนโมลของอีเทนประมาณ 0.98 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอีกเป็น T_H จุดวิกฤติของของผสมมีเพียงจุดเดียว ซึ่งคือจุดบนเส้นจุดวิกฤตที่เริ่มจากสารบริสุทธิ์ที่สอง

รูปแบบที่ 6 (Type VI)

รูปแบบที่ 6 นี้ประกอบด้วยเส้นจุดวิกฤต สองเส้น โดยเส้นแรก เป็นระหว่างจุดวิกฤตของจุดสารบริสุทธิ์ทั้งสอง ส่วนเส้นที่สองเป็นเส้นจุดวิกฤตของของเหลว-ของเหลว โดยลักษณะพิเศษของของผสมในรูปแบบนี้คือ การเกิดภาวะแยกตัวของของผสมเป็น

ของเหลวสองชั้น ในช่วงของอัตราส่วนโมล และในช่วงของอุณหภูมิ หรือการให้ความ อยู่
ในวงปิดของอัตราส่วนโมลและอุณหภูมิ นั้นเอง



รูปที่ 3.3 สมดุลสถานะของรูปแบบที่ 5 ที่อุณหภูมิต่างๆ

Von Konynenburg และ Scott ได้ศึกษาความสามารถของสมการสถานะของ van der Waals ร่วมกับกฎการผสมพื้นฐานพบว่า สมการนี้สามารถทำนายพฤติกรรมอันซับซ้อนแบบพฤติกรรมที่ 1 ถึง 5 แต่ไม่ได้ศึกษาถึงความถูกต้องเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

Deiters และ Pegg [12] ได้ทำการศึกษาความสามารถของสมการสถานะของ Redlich-Kwong ร่วมกับกฎการผสมพื้นฐาน ได้ผลการศึกษาคล้ายกับ Von Konynenburg และ Scott

3.2 การคำนวณหาจุดวิกฤต

เมื่อพิจารณาของผสมที่อุณหภูมิและความดันใดๆ ของผสมนี้จะมีความเสถียรในสถานะเดียว (homogeneous phase) สามารถที่จะทดสอบได้โดยอาศัยเงื่อนไขความเสถียรในแนวความชัน (tangent stability test) [13] ซึ่งเห็นสมมูลสถานะ (bimodal) สัมพันธ์กับเส้นเสถียร (spinodal) ในรูปของเงื่อนไขทางคณิตศาสตร์จากค่าอุณหภูมิวิกฤตได้หลายรูปแบบ [14-15] ซึ่งเกี่ยวข้องกับการหา determinant ของอนุพันธ์อันดับสองของค่าพลังงานเทียบกับองค์ประกอบ เมตริก ซึ่งเมื่อขั้วของสารในระบบมีจำนวนมาก ทำให้การคำนวณในวิธีนี้มักต้องใช้เวลานาน

Holdmann และ Khalil [16] ได้เสนอวิธีการคำนวณหาจุดวิกฤตในอีกแนวทางหนึ่ง ซึ่งสามารถลดขั้นตอนการคำนวณลงได้มาก โดยเขียนในรูปของ Helmholtz free energy ซึ่งเหมาะสมสำหรับสมการสถานะที่ความดันเป็นตัวแปรไม่ทราบค่า ได้เป็น

$$D = \left(A - A_0 + P_0(V - V_0) - \sum_i \mu_{i0}(n_i - n_{i0}) \right)_{T_0} > 0 \quad (3.1)$$

และเมื่อเขียนในรูปสะดวกในการคำนวณสำหรับสมการสถานะ เป็น

$$\frac{D}{RT} = \sum_i n_i \ln \frac{\tilde{f}_i}{f_i^0} + \frac{\mu(P_0 - P)}{RT} > 0 \quad (3.2)$$

เมื่อทำการประมาณค่า ของ Helmholtz free energy โดย Taylor series สามารถเขียนสมการ (3.1) ได้เป็น

$$D|_{T,P} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \Delta n_i \Delta n_j + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + \dots > 0 \quad (3.3)$$

หรือเขียนในรูปสมการ

$$\frac{D|_{T,P}}{RT} = Bs^2 + Cs^3 + Ds^4 + \dots > 0 \quad (3.4)$$

โดย s เป็นตัวแปร

ในค่าหนึ่งจุดวิกฤต สองพจน์แรกในสมการ (3.4) จะมีค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งสามารถเขียนเป็น

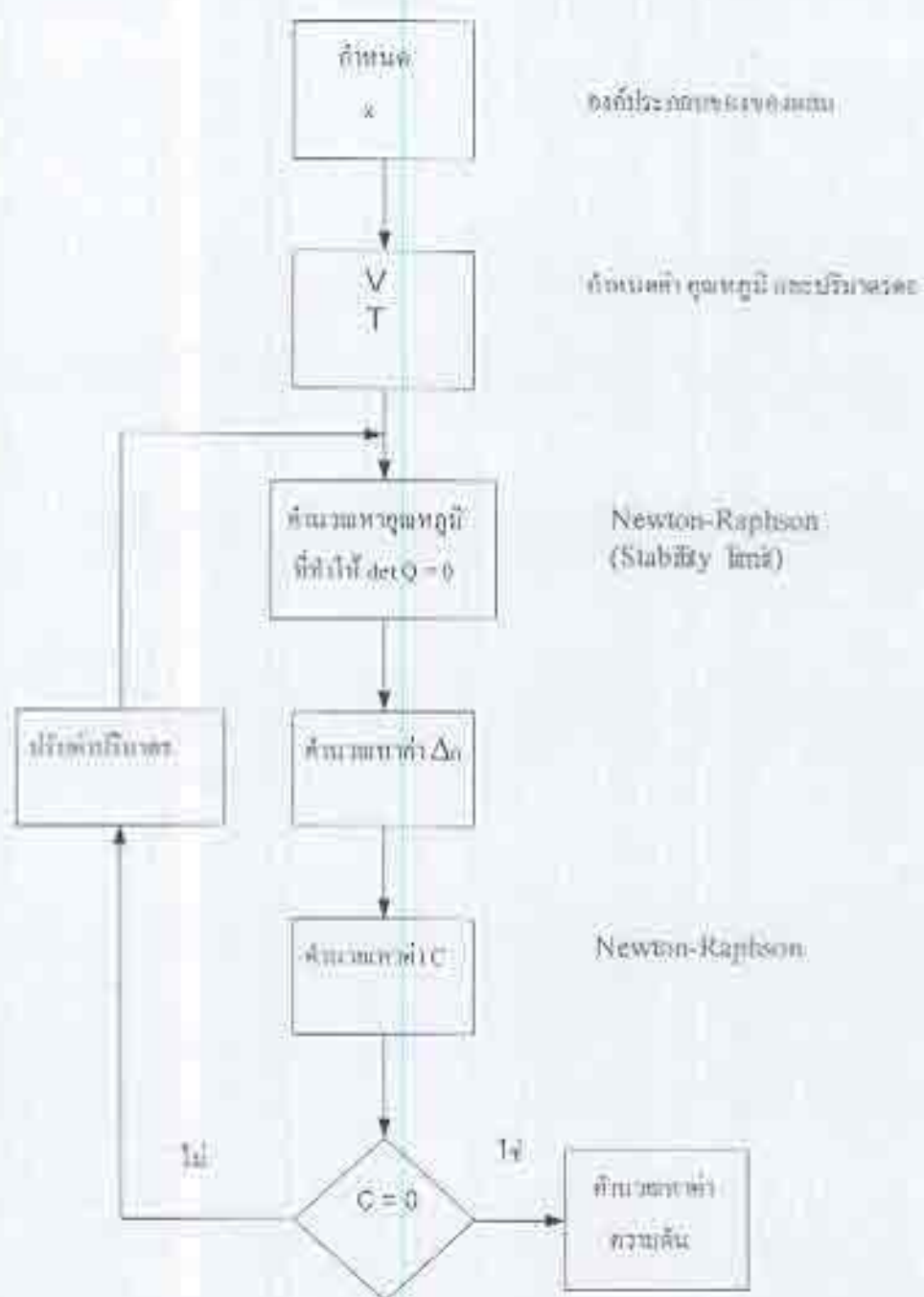
$$B = \frac{1}{2} Q \Delta n = 0 \quad \text{และ} \quad Q = \left(\frac{\partial^2 A / RT}{\partial n_i \partial n_j} \right) \quad (3.5)$$

$$C = \frac{1}{3!} \sum_i \sum_j \sum_k \frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k = 0 \quad (3.6)$$

สมการที่ (3.5) และ (3.6) สามารถพิสูจน์ได้โดยการคำนวณเงื่อนไขเสถียร

การคำนวณหาจุดวิกฤตนั้น เป็นการหาค่าอุณหภูมิและปริมาตร ที่ทำให้สมการ (3.5) และ (3.6) เท่ากับศูนย์ โดยห้ทำการคำนวณถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ในส่วนแรกจะกำหนดให้ค่า K คงที่ และคำนวณหา ค่า อุณหภูมิ ที่ทำให้สมการ (3.5) เป็นศูนย์ เมื่อได้ค่าอุณหภูมิแล้วจึงคำนวณหา ค่า C ในสมการ (3.6) หากค่า C ไม่เท่ากับศูนย์ จำเป็นที่จะต้องมีการปรับค่า K และเริ่มการคำนวณหาอุณหภูมิใหม่ จนสามารถทำให้สมการทั้งสองเป็นศูนย์ได้ ทั้งนี้วิธีการปรับค่าของอุณหภูมิและ K นั้น นิยมใช้ Newton-Raphson (ภาคผนวกที่ 1) เนื่องจากสามารถหาค่าตอบได้รวดเร็ว

กระบวนการข้างต้นสามารถเขียนในรูปแผนภาพดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แสดงการคำนวณหาค่าจุดวิกฤติ

บทที่ 4 การหาอนุพันธ์ของการเงื่อนไขว้วิกฤตของ กฎการผสมแบบพลังงานอิสระ

สมการที่ 3.5 และ 3.6 ในกรณี กฎการผสมแบบพลังงานอิสระ สามารถเขียนอนุพันธ์ที่
ใช้เอนโทรปีสามารถเขียนในรูปทั่วไปได้เป็น

$$\begin{aligned}
 Q_i = \frac{\delta_i}{x_i} &+ \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) \frac{F_i}{b} + \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(\frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) \frac{F_i^2 + \alpha F_j}{b^2} - \left(\frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \frac{F_j}{2} \\
 &- \left[\left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) + \left(\frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \right] \frac{F_j}{2b} + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \left(F_i - \frac{\alpha F_j}{2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

และ

$$\begin{aligned}
 C_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{x_i^2} &+ \frac{F_i}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) + \frac{2(F_i^2 - \alpha F_j)}{b^2} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} \\
 &- F_i \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} + \frac{F_j^2}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} + \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} \right) \\
 &+ \frac{F_i^2 + \alpha F_j}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\
 &- \frac{F_i}{2b} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\
 &- \frac{F_j}{2b} \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial n\alpha}{\partial n_k} \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\
 &- \frac{F_i}{b^2} \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial n\alpha}{\partial n_k} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.2}$$

ดังนั้นสมการที่ 4.2 สามารถเขียนได้เป็น

$$\begin{aligned}
 C = & -\sum_i \frac{\Delta n_i^2}{x_i^2} + 3F_1 \bar{n} \frac{\bar{\beta}_2}{b} + 3F_1^2 \bar{n} \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^2 - \frac{F_2}{2} \bar{\alpha}_3 + \left(F_2 - \frac{\alpha F_2}{2} \right) \frac{\bar{\beta}_2}{b} \\
 & + 3 \frac{F_2}{2} \left[\frac{\bar{\beta}_1}{b} \bar{\alpha}_2 + \frac{\bar{\beta}_2}{b} \bar{\alpha}_1 \right] + 3F_1 \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^2 \bar{\alpha}_1 + 3(F_1^2 + \alpha F_1) \frac{\bar{\beta}_1 \bar{\beta}_2}{b} \\
 & + 2(F_1 - \alpha F_1) \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

โดย

$$\bar{n} = \sum_i \Delta n_i
 \tag{4.4}$$

$$\bar{\beta}_1 = \sum_i \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \Delta n_i
 \tag{4.5}$$

$$\bar{\beta}_2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j
 \tag{4.6}$$

$$\bar{\beta}_3 = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k
 \tag{4.7}$$

$$\bar{\alpha}_1 = \sum_i \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \Delta n_i
 \tag{4.8}$$

$$\bar{\alpha}_2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j
 \tag{4.9}$$

$$\bar{a}_2 = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (4.10)$$

และค่า $F_1(\kappa)$ ถึง $F_5(\kappa)$ เป็นตามสมการ

$$F_1 = \frac{1}{\kappa - 1} \quad (4.11)$$

$$F_2 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right) - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \right] \quad (4.12)$$

$$F_3 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^3 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^3 \right] \quad (4.13)$$

$$F_4 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^4 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^4 \right] \quad (4.14)$$

$$F_5 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \quad (4.15)$$

โดย $\kappa = v/h$

ในกรณีของกฎการผสมพื้นฐาน ค่าอนุพันธ์ต่างๆเป็น

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = b_i, \quad \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 0 \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial^2 nx}{\partial n_i} = \alpha \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial^3 nx}{\partial n_i \partial n_j} = \alpha \left(\alpha_i + \frac{b_i b_j}{h^2} - \frac{\sum_k x_k a_{ik} b_j}{a b} - \frac{\sum_k x_k a_{jk} b_i}{a b} \right) \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial^3 nx}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = 2\alpha \left(\frac{2 \frac{b_i b_j}{h^2} \sum_l x_l a_{il}}{a} + 2 \frac{b_i b_k}{h^2} \frac{\sum_l x_l a_{jl}}{a} + 2 \frac{b_j b_k}{h^2} \frac{\sum_l x_l a_{il}}{a} \right. \\ \left. - 2 \frac{b_i b_j b_k}{h^3} \frac{a_{ik}}{a} - \frac{b_i}{h} \frac{a_{jk}}{a} - \frac{b_j}{h} \frac{a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} a_{ij} \right) \quad (4.19)$$

$$\bar{\alpha}_i = 2\alpha \left(\frac{\bar{\beta}_i}{b} \right)^2 + 6 \left(\frac{\bar{\beta}_i}{b} \right)^2 \bar{\alpha}_i - 6\alpha \frac{\bar{\beta}_i}{b} \bar{a}_i \quad (4.20)$$

$$\bar{a} = \sum_i \sum_j a_{ij} \Delta n_i \Delta n_j \quad (4.21)$$

ในกรณีของกฎการผสมของ Wong-Sandler ค่าอนุพันธ์ต่างๆเป็น

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_i}{1 - \alpha} - \frac{b}{1 - \alpha} J_i \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2} = \frac{1}{(1-\alpha)} \left(2 \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \frac{b}{C} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_1} \frac{\partial nb}{\partial n_2} J_1 - \frac{\partial nb}{\partial n_1} J_1 \right) \quad (4.23)$$

$$\begin{aligned} (1-\alpha) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2 \partial n_3} &= \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_3} + \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_3} + \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial n_3} \\ &\quad - J_1 \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + J_2 \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + J_3 \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + \frac{1}{C} \frac{\partial^2 \ln \gamma_1}{\partial n_1 \partial n_3} \end{aligned} \quad (4.24)$$

$$J_1 = 1 - \alpha_1 - \frac{\ln \gamma_1}{C} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial n \alpha}{\partial n_1} = \alpha_1 + \frac{\ln \gamma_1}{C} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_1 \partial n_2} = \frac{1}{C} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_1 \partial n_2 \partial n_3} = \frac{1}{C} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_2 \partial n_3} \quad (4.28)$$

$$\bar{\beta}_2 = \frac{b}{(1-\alpha)} \bar{\alpha}_2 - \frac{3}{(1-\alpha)} (\bar{n} - \bar{\alpha}_1) \bar{\beta}_1 + \frac{3}{(1-\alpha)} \bar{\beta}_1 \bar{\alpha}_2 \quad (4.29)$$

ในกรณีการผสม MHV ค่าอนุพันธ์ต่างๆเป็น

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = -b + 2 \sum_j x_j / b_i \quad (4.30)$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 2b_j \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = - \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} \frac{\partial nb}{\partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial na}{\partial n_i} = \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left(\ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - 1 \right) \quad (4.33)$$

$$\frac{\partial^2 na}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{1}{q_i} \left(\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial n_i} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) + \frac{1}{b} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} q_i \frac{\partial^3 na}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} &= \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} + 1 - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} + \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} \right) \\ &\quad + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) + \frac{1}{b} \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \\ &\quad - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\bar{\alpha}_i = \frac{1}{q_i} \left(\sum_n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial \alpha_i \partial u_k} \Delta n_i \Delta n_k + \bar{n}^2 - 3\bar{n} \left(\frac{\bar{\beta}_i}{b} \right)^2 \right) + 2 \left(\frac{\bar{\beta}_i}{b} \right)^2 + \frac{\bar{\beta}_i}{b} + 3 \frac{\bar{\beta}_i}{b} \left(1 - \frac{\bar{\beta}_i}{b} \right) \quad (4.36)$$

ในกรณีการรวม MHV2 จำนวนพจน์ได้ 9 เป็น

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = -b + 2 \sum_j x_j b_j \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 2b_j \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \left(\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^3 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) \quad (4.39)$$

$$(q_i + 2\alpha_i \alpha) \frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} = q_i \alpha_i + q_i (\alpha^2 + \alpha^2) + \ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - 1 \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} (q_i + 2q_i \alpha) \frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j} &= \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} - 2q_j \left(\alpha \frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} \right) \left(\alpha \frac{\partial n \alpha}{\partial n_j} \right) \\ &\quad + \frac{1}{b} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned}
(q_1 + 2q_2)\alpha \frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_1 \partial n_2 \partial n_3} &= 1 + \frac{\partial^2 \ln \gamma}{\partial n_1 \partial n_2} - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_2 \partial n_3} + \frac{\partial nb}{\partial n_2} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + \frac{\partial nb}{\partial n_3} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2} \right) \\
&\quad + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_2 \partial n_3} \right) - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial nb}{\partial n_2} + \frac{\partial nb}{\partial n_1} \frac{\partial nb}{\partial n_3} + \frac{\partial nb}{\partial n_2} \frac{\partial nb}{\partial n_3} \right) \\
&\quad + 2q_2 \left(\left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_1} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_2 \partial n_3} + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_2} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_3} + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_3} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2} \right) \\
&\quad + 2q_2 \left(\left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_1} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_2} \right) + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_1} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_3} \right) + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_2} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_3} \right) \right) \\
&\quad + \frac{1}{b} \frac{\partial^3 nb}{\partial n_1 \partial n_2 \partial n_3}
\end{aligned}
\tag{4.42}$$

$$\begin{aligned}
\bar{\alpha}_2 &= \frac{1}{q_1 + \alpha q_2} \left(\sum_i \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_1 \partial n_2} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k + 6q_1 \bar{n} (\alpha \bar{n} - \alpha_1)^2 + 6q_2 (\alpha \bar{n} - \alpha_1) \bar{\alpha}_2 \right) \\
&\quad + \bar{n}^{-1} - 3\bar{n} \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^2 + 2 \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^3 + \frac{\bar{\beta}_1}{b} + 3 \frac{\bar{\beta}_2}{b} \left(1 - \frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)
\end{aligned}
\tag{4.43}$$

โดยระบบจำลองในการหาค่าพลังงานอิสระที่ใช้ในการศึกษา คือ NRTL model ซึ่ง

สามารถเขียนได้เป็น

$$\frac{n\bar{g}}{RT} = \sum_i n_i \frac{\sum_j \varepsilon_{ij} G_{ij} n_j}{\sum_j G_{ij} n_j} = \sum_i n_i \frac{\bar{r}_i}{G_i}
\tag{4.44}$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{r}_i}{G_i} + \sum_j n_j \frac{G_j}{G_i} \left(r_{ij} - \frac{\bar{r}_j}{G_j} \right) \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} &= \frac{G_j}{G_i} \left(r_{ij} - \frac{\bar{r}_j}{G_j} \right) + \frac{G_j}{G_i} \left(r_{ji} - \frac{\bar{r}_i}{G_i} \right) \\ &\quad - \sum_k n_k \frac{G_k G_j}{G_i^2} \left(\left(r_{ik} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) - \left(r_{jk} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

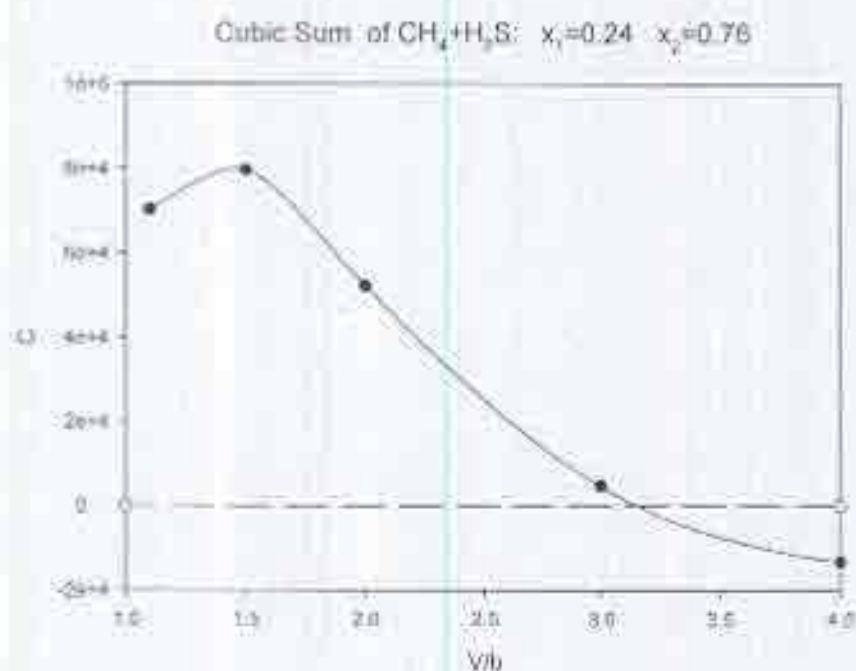
$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} &= \frac{G_k G_j}{G_i^2} \left(\left(r_{ij} - \frac{\bar{r}_j}{G_j} \right) - \left(r_{ik} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) \right) \\ &\quad - \frac{G_j G_k}{G_i^2} \left(\left(r_{jk} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) - \left(r_{ji} - \frac{\bar{r}_i}{G_i} \right) \right) \\ &\quad - \frac{G_k G_j}{G_i^2} \left(\left(r_{ik} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) - \left(r_{jk} - \frac{\bar{r}_k}{G_k} \right) \right) \\ &\quad + 2 \sum_l n_l \frac{G_l G_j G_k}{G_i^3} \left(\left(r_{il} - \frac{\bar{r}_l}{G_l} \right) + \left(r_{jl} - \frac{\bar{r}_l}{G_l} \right) + \left(r_{kl} - \frac{\bar{r}_l}{G_l} \right) \right) \end{aligned} \quad (4.47)$$

ขั้นตอนในการหาจุดวิกฤตที่เกิดขึ้นได้หลายจุด

ที่ความเข้มข้นขององค์ประกอบหนึ่งๆ ความเข้มข้นนี้อาจมีจุดวิกฤตได้มากกว่าหนึ่งจุด เช่น ในสภาวะของของเหลว-ไอ และในสภาวะของเหลว-ของเหลว เป็นต้น โดยทั่วไปได้ใช้วิธีการเปลี่ยนค่าของ อุณหภูมิและปริมาณ แล้วดูการเปลี่ยนแปลงของค่า

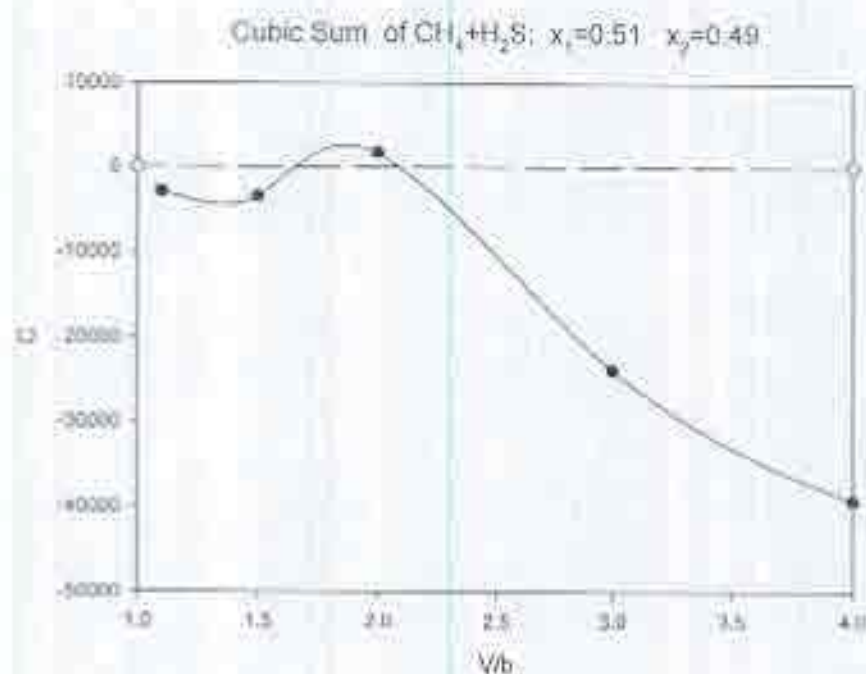
ในสมการ (3.6) มีเทอมขึ้นหรือลดลงอย่างไร ซึ่งอาจไม่สามารถหาจุดวิกฤตได้ครบทุกจุดได้

โดยอาศัยการประมาณเส้นโค้ง (Spine Approximation) ระหว่างค่าของปริมาณกับอัตราส่วนการ (3.6) สามารถที่จะหาจุดเฉพาะจำนวนจุดวิกฤตได้ ดังตัวอย่างระหว่าง Methane กับ Hydrogen Sulfide ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในรูปของอัตราส่วนโมล ในรูป 4.1 มีอัตราส่วนโมลของ Methane เป็น 0.24 และ Hydrogen Sulfide เป็น 0.76 เมื่อคำนวณค่า C จากปริมาณ 5 ค่า สามารถที่จะทำนายได้ว่าในสภาวะนี้เกิดจุดวิกฤตได้หนึ่งจุด ที่ค่า v/b เป็น 3



รูป 4.1 พิกัดของสมการ 3.6 ที่ v/b ต่างๆ ของ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$, $x_1=0.24$

เมื่ออัตราส่วนโมลของ Methane เป็น 0.51 และ Hydrogen Sulfide เป็น 0.49 เมื่อคำนวณหาค่า C จาก ปริมาตร 5 ค่า สามารถหาค่าจะทำนายได้ว่าในสถานะไม่เกิดจุดวิกฤตได้ 2-3 จุด ที่ ค่า V/b เป็น 2.2, 1.6 และ 1 ดังรูป 4.2



รูป 4.2 ค่าของสมการ 3.6 ที่ V/b ต่างๆ ของ CH_4+H_2S , $x_1=0.51$

บทที่ 5 ผลการทดลอง

เพื่อศึกษาปัจจัยของค่าคงที่ในกฎการผสมต่อพฤติกรรมของสมมูล โดยอาศัย
ตัวอย่างการผสมระหว่าง Ethanol+Hydrocarbon, CO₂+Hydrocarbon, และ
C₃+Hydrocarbon เป็นระบบที่ทำการศึกษา โดยค่าของค่าคงที่ในกฎการผสมหาจาก
การพหุคูณที่เหมาะสม (Optimization) ของสมมูลภาวะ ระหว่างของเหลว+ไอ หรือ
ของเหลว+ของเหลว ขึ้นอยู่กับระบบที่วิเคราะห์ โดยการหาค่าที่เหมาะสมนี้ ได้เลือกให้
สมการ (5.1) ได้ค่าผลเบี่ยงเบนระหว่างค่าพหุคูณและผลการทดลองมีค่าต่ำสุด

$$F = \sum_i \left(\frac{T_i^{cal} - T_i^{ex}}{T_i^{cal}} \right)^2 \quad (5.1)$$

5.1 Ethanol + Hydrocarbon

5.1.1 ระบบของ Ethanol + Ethano

ในกรณีของ Wong-Sandler mixing rule ค่าของตัวแปรไว้กำหนดเป็นตัว
พารามิเตอร์ 5.2 ได้จาก การหาค่าที่เหมาะสมจากสมการ 5.1 จาก ผลการทดลอง ที่ 298.15
K จาก Brunner และ Hultenschmidt [17] เมื่อทำการหาจุดวิกฤตของระบบสารคู่ผสม
นี้ พบว่า ในกรณีนี้ ค่า $\alpha = 0.45$ และ 0.5 พฤติกรรมของสมมูลเป็นในรูปแบบที่ V ซึ่ง
จุดวิกฤตไม่เกิดการต่อเชื่อมเป็นเส้นเดียวกัน และที่ $\alpha = 0.3, 0.6$ และ 0.7 พฤติกรรม
ของสมมูลเป็นในรูปแบบที่ I เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองแล้วค่า $\alpha = 0.5$ ให้ผล
ใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 5.1

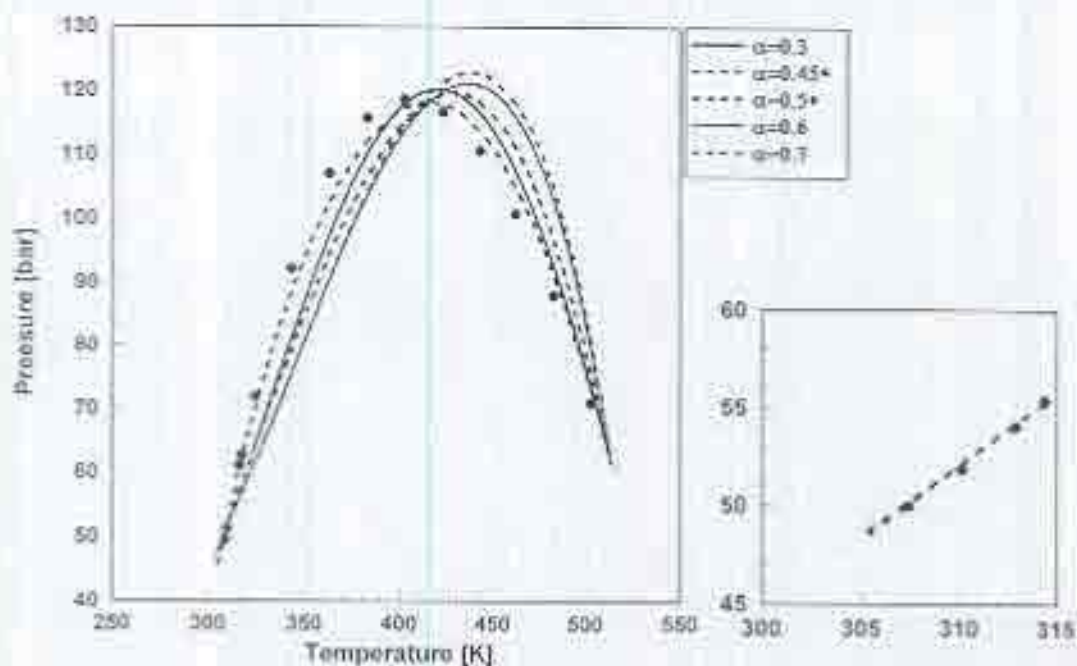
ในกรณีของ MHV1 และ MHV2 mixing rule ไม่สามารถหาค่าตัวแปรที่เหมาะสมได้

ตาราง 5.1 แสดงพารามิเตอร์สมมติทางอุณหพลศาสตร์ของสารบริสุทธิ์ในการศึกษา

Component	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω
Methane (C1)	190.56	45.99	0.011
Ethane (C2)	305.32	48.72	0.099
Propane (C3)	369.83	42.48	0.152
n-Butane (C4)	425.12	37.96	0.200
n-Pentane (C5)	469.70	33.70	0.252
n-Hexane (C6)	507.60	30.25	0.300

ตารางที่ 5.2 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Ethane

α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.3	0.1293	5058.6	3786.0
0.45	0.1713	3213.2	4702.0
0.5	0.2028	3077.8	5373.0
0.6	0.2537	2962.8	4883.0
0.7	0.2789	2873.5	4229.0



รูปที่ 5.1 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Ethane สัญลักษณ์แสดงถึง มลภาวะของ [17].

5.1.2 Ethanol + Butane

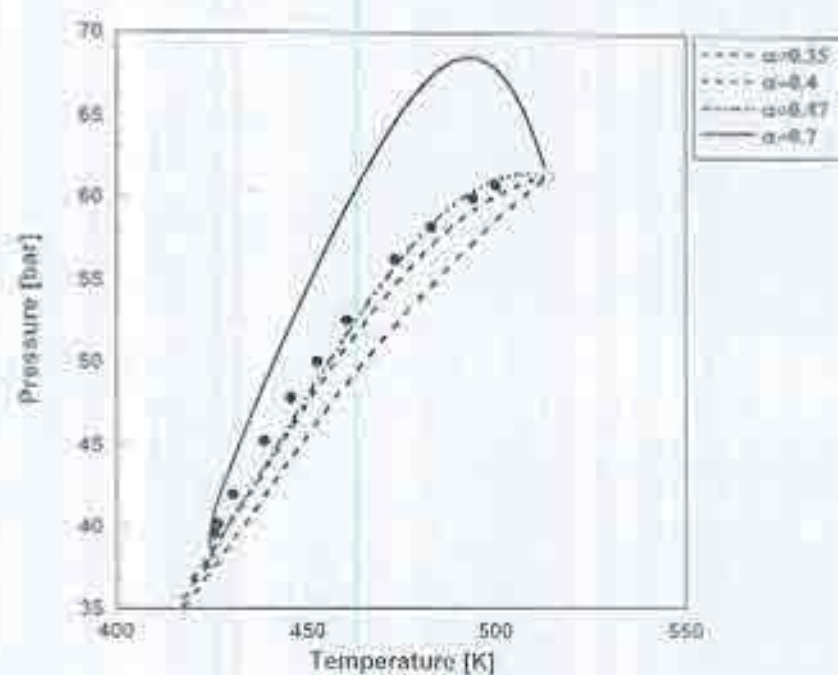
ในการนิยาม Wong-Sandler mixing rule ค่าของตัวแปรปรับค่าเป็นดังตาราง 5.3 ได้จาก การหาค่าที่เหมาะสมจากสมการ 5.1 จากผลการทดลองของ Deak et al. [16] เมื่อทำการหาจุดวิกฤตของระบบสารคู่ผสมนี้ พบว่าพฤติกรรมของสมการเป็นในรูปแบบที่ 1 ซึ่ง จุดวิกฤตเกิดการต่อเชื่อมเป็นเส้นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.2 โดยค่า $\alpha = 0.47$ ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุด

ในการนิยาม MHV1 mixing rule ค่าของตัวแปรปรับค่าเป็นดังตาราง 5.4 ได้จาก การหาค่าที่เหมาะสมจากสมการ 5.1 เมื่อทำการหาจุดวิกฤตของระบบสารคู่ผสมนี้ พบว่าพฤติกรรมของสมการเป็นในรูปแบบที่ 1 ซึ่ง จุดวิกฤตเกิดการต่อเชื่อมเป็นเส้น

เปรียบเทียบ ดังแสดงในรูปที่ 5.3 โดยค่า $\alpha = 0.485$ ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุด และค่า α ที่หาได้อีกอยู่ในช่วงแคบๆ เท่านั้น

ตารางที่ 5.3 ค่าของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Butane

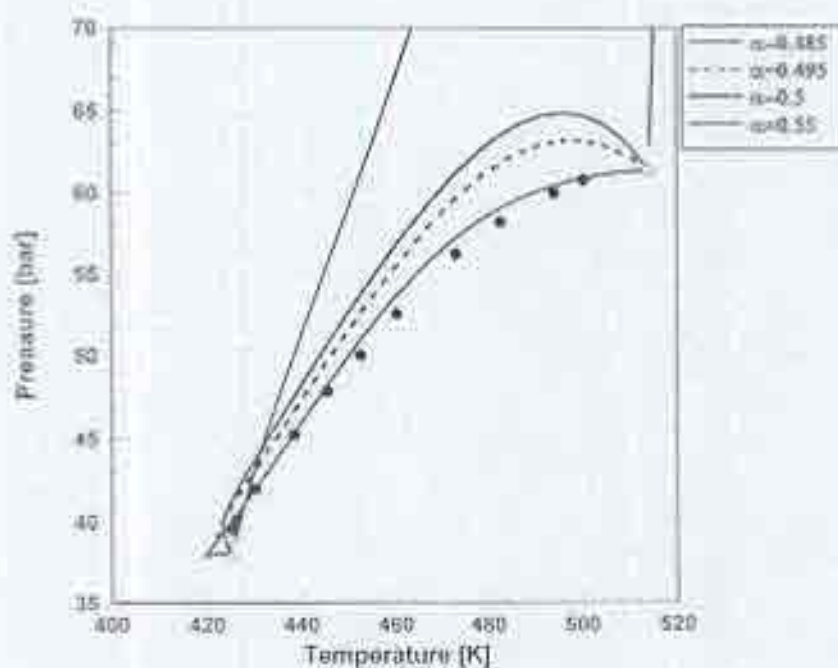
α	g_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.35	0.0274	1395.2	4132.0
0.4	0.1067	1317.7	392.8
0.47	0.1520	805.8	240.8
0.7	0.3532	988.48	296.08



รูป 5.2 เส้นโค้งวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Butane โดยใช้ Wong-Sandler mixing rule สัญลักษณ์แสดงถึง ผลการทดลอง [18]

ตารางที่ 5.4 ค่าคงที่ของ MHV1 mixing rule สำหรับ Ethanol+Butane

α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.485	-0.1218	833.73	341.18
0.495	0.0589	829.44	348.49
0.5	0.1477	827.44	352.07
0.55	0.8945	817.78	388.89



รูป 5.3 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Butane โดย MHV1 mixing

rule สัมพันธ์กับค่าคงที่ของตารางทดลอง [18].

5.1.3 Ethanol + Heptane

ในกรณีของ Wong-Sandler mixing rule ค่าของตัวแปรปรับค่าเป็นดัง

ตาราง 5.5 โดยค่าที่เหมาะสมจากผลการทดลองของ Seo et al.[19] เมื่อทำการหาจุด

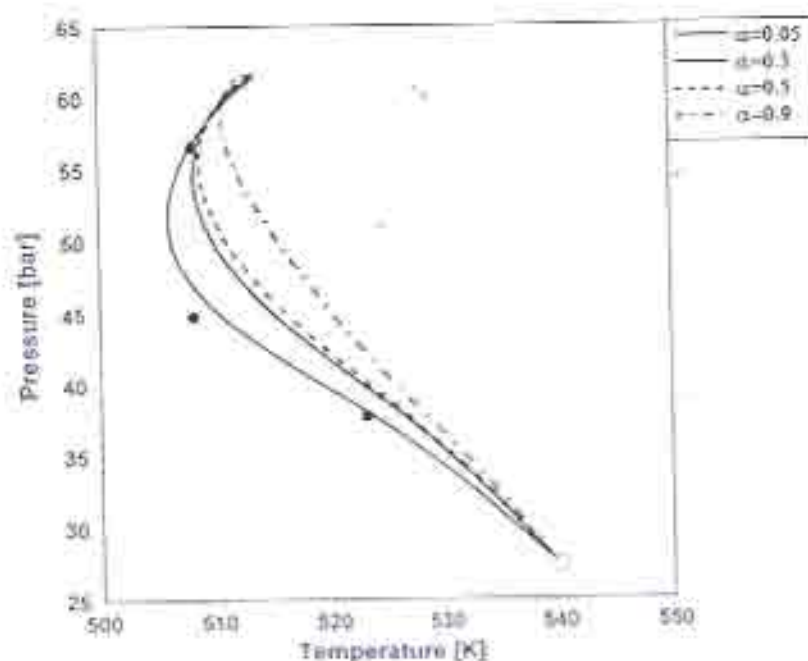
วิกฤตของระบบสารคู่ผสมนี้ พบว่าพฤติกรรมของสมมูลเป็นในรูปแบบที่ 1 ซึ่ง จุดวิกฤต

เกิดการเกาะเชื่อมกันขึ้นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.4 โดยค่า $\alpha = 0.05$ ให้ผลการ

คำนวณใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุด

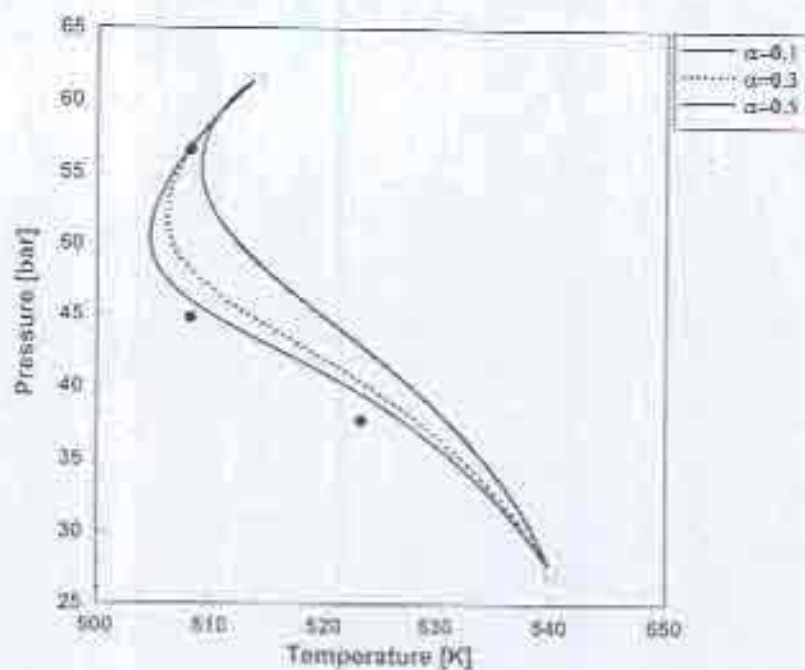
ตารางที่ 5.5 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ Ethanol+Heptane

α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.05	0.2722	-87.02	802.7
0.3	0.0589	348.49	829.44
0.5	0.343	118.05	581.62
0.9	0.374	166.47	602.23



รูป 5.4 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol-Hexane โดย Wong-Sandler mixing rule. สัญลักษณ์อื่นที่แสดงถึง ผลการทดลอง [19].

ในกรณีของ M-VE mixing rule ค่าของตัวแปรปรับค่าต่างๆ เมื่อทำการหาจุดวิกฤตของระบบสารคู่ผสมนี้ พบว่าพฤติกรรมของระบบเป็นในรูปแบบที่ 1 ซึ่ง จุดวิกฤตเกิดการต่อเชื่อมเป็นเส้นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.5 โดยค่า $\alpha=0.1$ ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุด และค่า α ที่หาได้อาจอยู่ในช่วงแคบๆ เท่านั้น

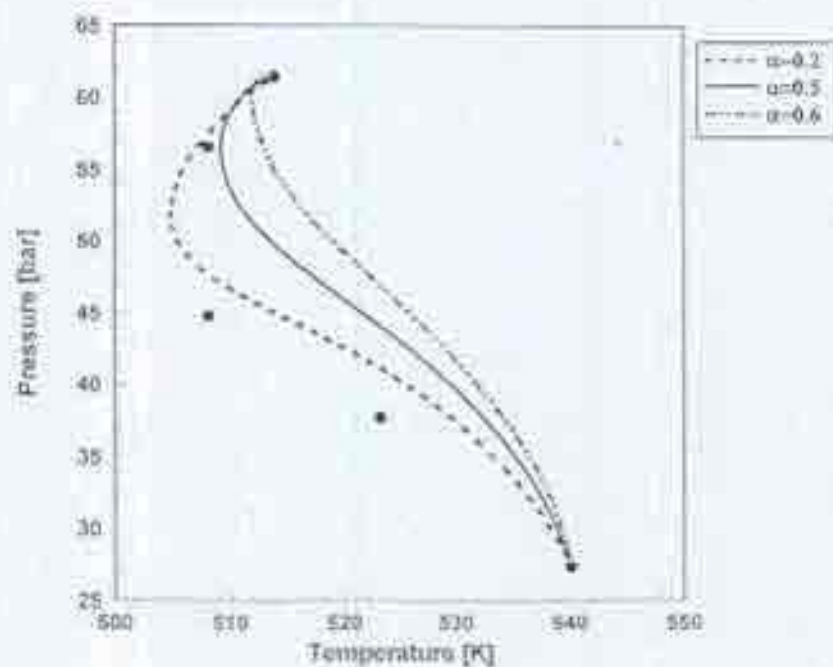


รูปที่ 5.5 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Heptane โดย MHV1 mixing rule สัญญาณลักษณะนี้แสดงถึง ผลการทดลอง [19].

โปรแกรมของ MHV2 mixing rule ทำการคำนวณแปรไว้ค่าเป็นดังตาราง 5.6 เมื่อทำการหาจุดวิกฤตของระบบสารคู่ผสมนี้ พบว่าพฤติกรรมของสมการเป็นในรูปแบบที่ 1 ซึ่งจุดวิกฤตเกิดการผสมเป็นเส้นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 5.6 โดยค่า $\alpha=0.485$ ให้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับ การทดลองมากที่สุด และค่า α ที่หาได้อยู่ในช่วงแคบๆ เท่านั้น

ตารางที่ 5.6 ค่าคงที่ของ MHV2 mixing rule สำหรับ Ethanol+Heptane

α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.2	0.2977	848.66	-73.09
0.5	0.3874	627.54	202.95
0.6	0.4468	622.47	247.03



รูปที่ 5.6 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Ethanol+Heptane โดยใช้ MHV2 mixing rule มีจุดจุดวิกฤตไม่ตรงถึง ผลการทดลอง [19].

5.2 CO₂+Hydrocarbon

5.2.1 CO₂+Ethane

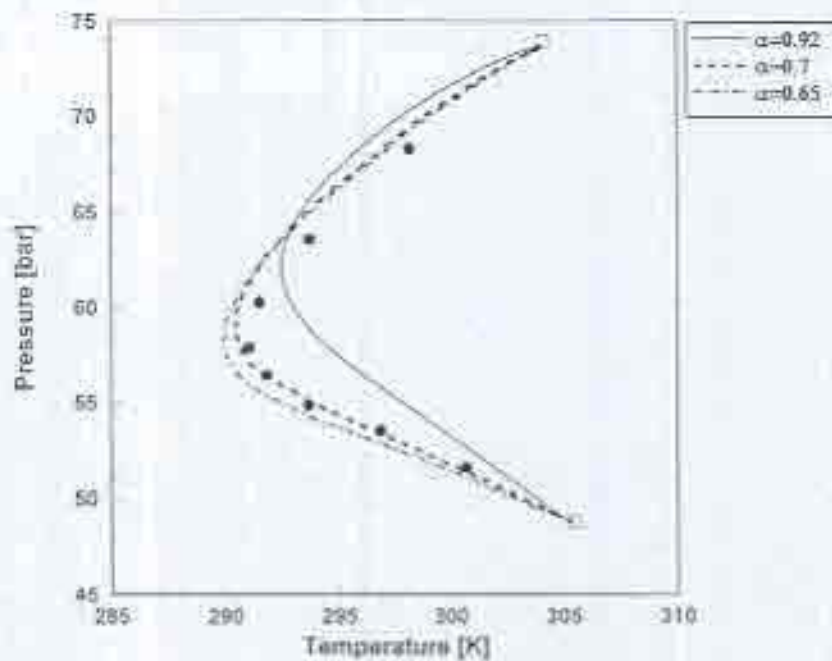
พฤติกรรมของสมดุลของสารผสมระหว่าง CO₂+Ethane Type I มี:

ความแปลก ดังแสดงในรูป 5.7 และเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Horstmann et al. [20] อันเนื่องมาจากคุณสมบัติวิกฤตของทั้ง carbon dioxide และ ethane มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อสารผสมมีปริมาณของ ethane เพิ่มขึ้น คุณสมบัติวิกฤตของสารผสมมีค่าลดลงจนมีค่าต่ำสุดที่ จำนวนโมลของสารมีค่าประมาณครึ่ง ซึ่งแบบจำลองสามารถทำนาย

พฤติกรรมได้เป็นอย่างดี ค่าคงที่ของสมการผสม Wong-Sandler แสดงในตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ CO₂+Ethane

α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
0.65	0.157	307.54	204.82
0.7	0.168	298.14	206.39
0.92	0.211	259.19	208.13



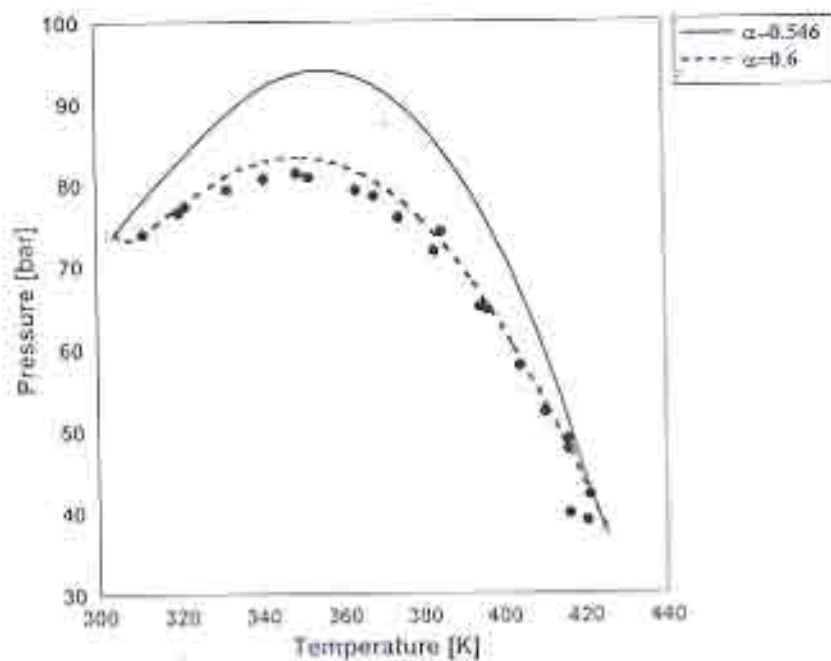
รูปที่ 5.7 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO₂+Ethane โดย Wong-Sandler mixing rule สัญญาดัชนีแสดงถึง ผลการทดลอง [20].

5.2.2 CO₂+Butane

พฤติกรรมของสารผสมนี้เป็นในลักษณะ Type I ซึ่งค่าคงที่สำหรับการผสม Wong-Sandler แสดงในตาราง 5.8 ซึ่งเมื่อที่ $\alpha=0.6$ ให้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง

ตารางที่ 5.8 ค่าคงที่ของ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ CO₂+Butane

α	kj	g12	g21
0.65	0.2748	4978.5	3854.05
0.6	0.1545	693.05	1589.83



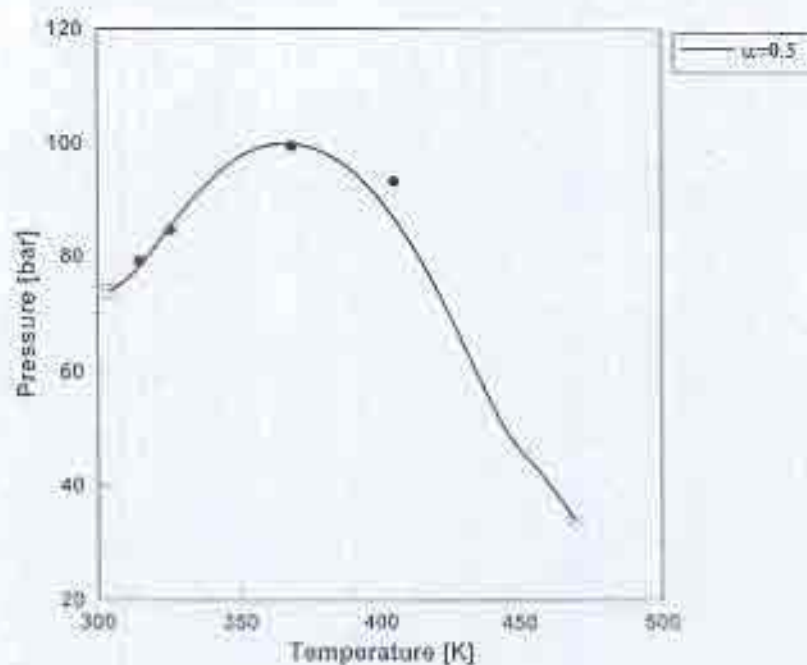
รูปที่ 5.8 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมพหุวัณ CO₂+Butane โดย Wong-Sandler mixing rule สัญลักษณ์ที่กระจัดกระจายคือ ผลการทดลอง [21].

5.2.3 CO₂+Pentane

พฤติกรรมของสารผสมนี้เป็นในลักษณะ Type I ซึ่งค่าคงที่สำหรับกฎ

การผสม Wong-Sandler ที่ $\alpha=0.55$, $k_{ij}=0.414$, $g_{12}=398.17$, $g_{21}=2036.368$ ให้ผล

ใกล้เคียงกับการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 5.9



รูปที่ 5.9 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง CO₂+Pentane โดยใช้ Wong-Sandler mixing rule สัญลักษณ์วงกลมแสดงถึง ผลการทดลอง [22]

5.2.4 CO₂+C₁₂ และ CO₂+C₁₃

พฤติกรรมของสารผสมนี้เป็นลักษณะ Type II สำหรับ CO₂+C₁₂

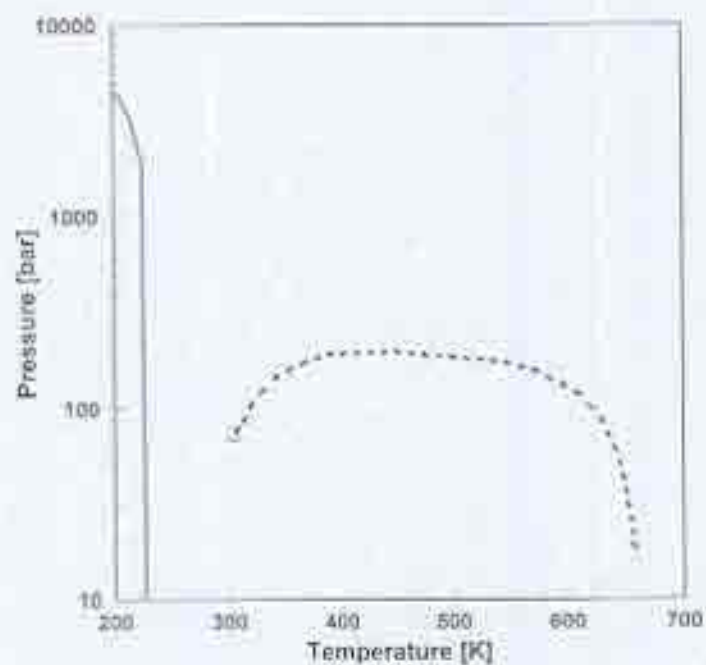
และ Type IV สำหรับ CO₂+C₁₃ ซึ่งค่าพจน์ที่สำหรับกฎการผสม Wong-Sandler แสดง

ในตาราง 5.9 และ ลักษณะ รูปที่ 5.10 และ 5.11 แสดงเส้นโค้งจุดวิกฤตของ CO₂+C₁₂

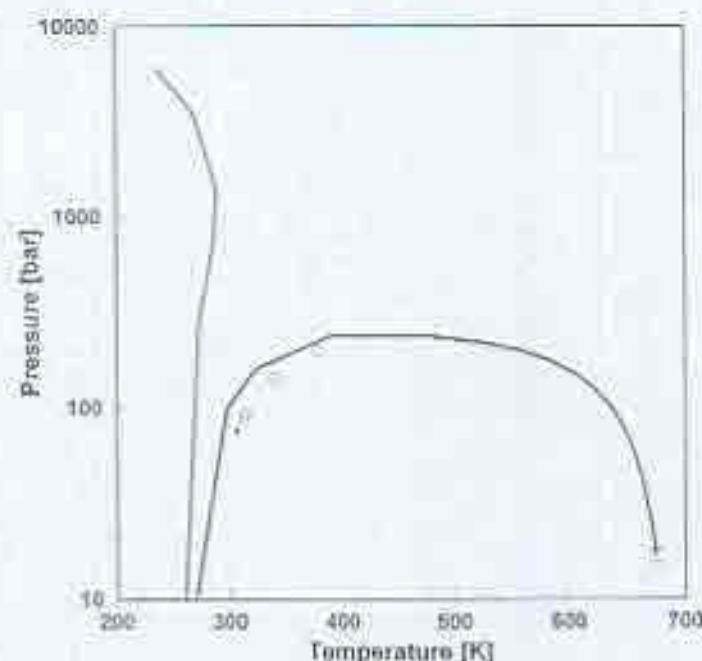
และ CO₂+C₁₃

ตารางที่ 5.9 ค่าพารามิเตอร์ Wong-Sandler mixing rule สำหรับ $\text{CO}_2+\text{C}_{12}$ และ $\text{CO}_2+\text{C}_{13}$

	α	k_{ij}	g_{12}	g_{21}
C_{12}	0.74	0.317	922.04	192.72
C_{13}	0.8	0.267	1274.7	40.29



รูปที่ 5.10 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง $\text{CO}_2+\text{C}_{12}$ โดยใช้ Wong-Sandler mixing rule



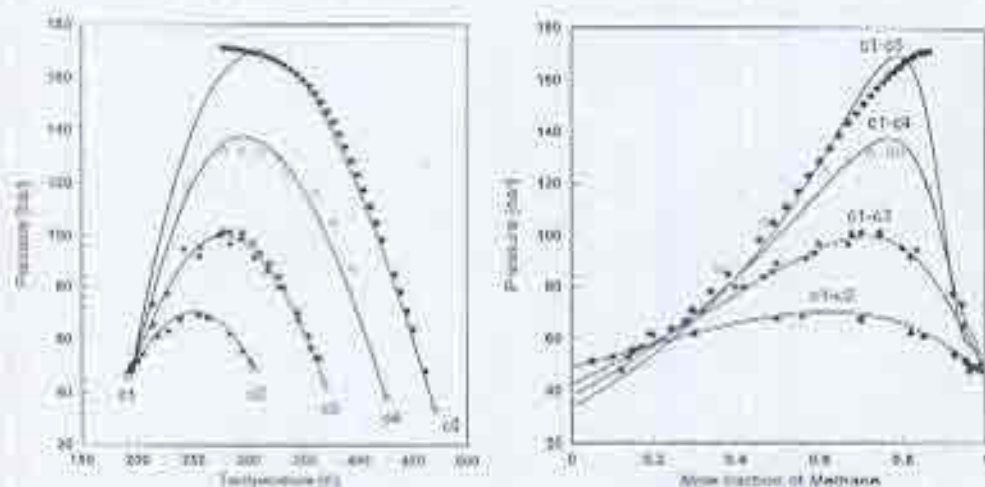
รูปที่ 5.11 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง $\text{CO}_2 + \text{C}_{13}$ โดย Wong-Sandler mixing rule ข้อมูลลักษณะนี้แสดงถึง ผลการทดลอง [23].

อย่างไรก็ตามของผสมระหว่าง $\text{CO}_2 + \text{Hydrocarbon}$ สามารถเกิดพฤติกรรมที่ต่างกันตามเนื้อจำนวนคาร์บอนในไฮโดรคาร์บอนเดิมขึ้น โดยมีสี่รูปแบบที่ I, II, III, IV และ V ซึ่งสารผสมของ $\text{CO}_2 + \text{C}_{13}$ เกิดรูปแบบที่ IV และเมื่อเกิดรูปแบบที่ III สำหรับสารผสมระหว่าง $\text{CO}_2 + \text{C}_{14}$ แต่งานวิจัยนี้ไม่สามารถหาค่าคงที่ที่เหมาะสมได้

5.3 Methane+Hydrocarbon

5.3.1 Methane+Ethane to Pentane

พฤติกรรมของสารผสมในกลุ่มนี้เป็นในลักษณะรูปแบบก่อกำเนิดแสดงในรูป 5.12 ซึ่งผลการคำนวณใกล้เคียงกับผลการทดลอง [24-25] และจากการคำนวณพบว่าสามารถหาค่าคงที่ของกฎการผสมที่เหมาะสมได้หลายชุด แต่ผลการคำนวณหาจุดวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกันมาก



รูปที่ 5.12 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Methane+Ethane to Pentane โดย Wong-Sandler mixing rule สัญลักษณ์แสดงถึง ผลการทดลอง [24-25].

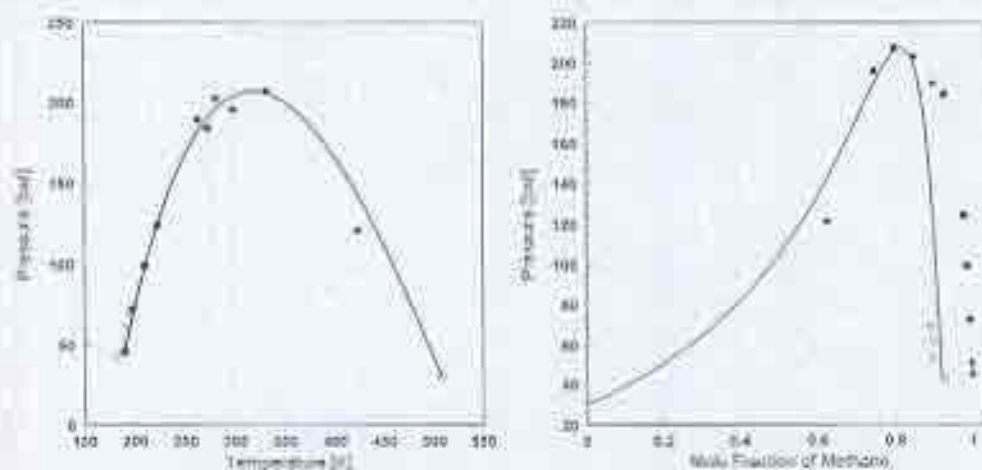
5.3.2 Methane+Hexane

สารผสมคู่นี้เกิดพฤติกรรมในรูปแบบที่ V ดังแสดงในรูป 5.13 โดยมี

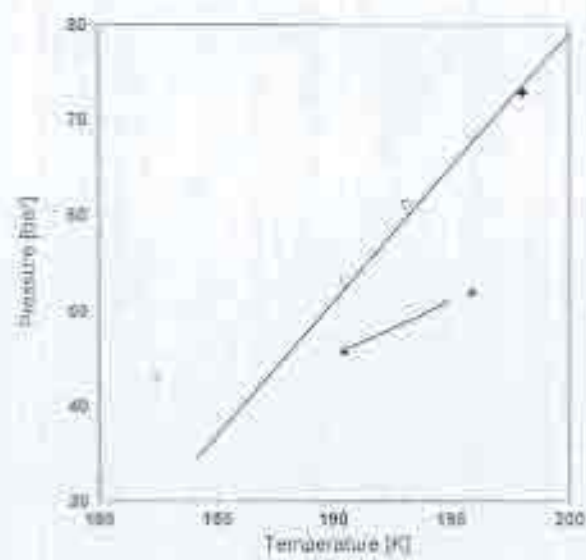
จุดวิกฤตสองเส้น เส้นแรกเริ่มจาก Hexane ไปสิ้นสุดที่จุด lower critical และเส้นจุด

วิกฤตอีกเส้น ซึ่งสั้นกว่า เริ่มจาก Methane ไปสิ้นสุดที่จุด upper critical ผลการ

จำนวนใกล้เคียงกับผลการทดลอง ยกเว้นเมื่อพิจารณาในกราฟระหว่าง ความดันกับ
 อัตราส่วนโมล ที่ผลการคำนวณแสดงผลว่าไม่เกิดสมมูลของของเหลว-ของเหลว ที่อัตราส่วน
 โมล 0.89 ถึง 0.93 ตามผลการทดลอง [26-27] ในรูปที่ 5.14 แสดงเส้นจุดวิกฤตใน
 บริเวณของ Methane บริสุทธิ์ จุดวิกฤตมีค่าแตกต่างกันเมื่อใช้ค่าพหุคูณการผสม
 ต่างกัน โดยค่าพหุคูณที่ให้ผลใกล้เคียงกับผลการทดลอง คือ $\alpha = 0.1$, $k_{12} = 0.0062$, $g_{12} =$
 730.341 , และ $g_{22} = -465.765$



รูปที่ 5.13 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมระหว่าง Methane+Hexane โดย Wong-
 Sandler mixing rule สัญกรณ์อักษรแสดงถึง ผลการทดลอง [26-27]



รูปที่ 5.14 เส้นโค้งจุดวิกฤตของสารผสมบริเวณใกล้ Methane บริสุทธิ์

บทที่ 6 สรุปผล

ผลงานเนื่องจากรงานวิจัยนี้ คือ การพัฒนาโปรแกรมที่มีประสิทธิภาพในการคำนวณหาจุดวิกฤตของสารผสม จากสมการสถานะ เช่น Peng-Robinson, Soave ร่วมกับกฎการผสมแบบพื้นฐานและแบบพลังงานอิสระ (Wong-Sandler, Modified Huron-Vidal) ดังแสดงในภาคผนวก 1

แต่อย่างไรก็ตาม งานวิจัยไม่สามารถบรรลุวัตถุประสงค์ในการสร้างแผนภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ในกฎการผสมที่มีผลต่อพฤติกรรมของระบบคู่สถานะ โดยแผนภาพวิจัยสรุปได้ดังต่อไปนี้

- ค่าคงที่ของกฎการผสมส่งผลต่อพฤติกรรมสมดุลสถานะ เมื่อสารผสมมีโครงสร้างต่างกัน หรือมีขนาดแตกต่างกัน
- ค่าคงที่ของกฎการผสมที่เหมาะสมพบได้กับกฎการผสมแบบ Wong-Sandler มากที่สุด และของกฎการผสมแบบ MHV2 น้อยที่สุด ซึ่งน่าจะเป็นเพราะในภาควิจัยนี้เลือกใช้ NRTL เป็นแบบจำลองในการหาค่า Helmholtz free energy
- ค่าของจุดวิกฤตที่คำนวณได้จากกฎการผสมแบบ Wong-Sandler มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ที่ดีว่ากฎการผสมแบบ Wong-Sandler เหมาะสมเพื่อใช้ในงานในสภาวะที่ความดันสูง และอุณหภูมิสูง

- รูปแบบพฤติกรรมสมดุลสถานะที่ได้ของกฎการผสมแบบ Wong-Sandler นั้นสามารถหาได้ครบทั้งหกรูปแบบ (รูปแบบที่ VI นั้น ได้ทำการทดสอบ เป็นและเทียบในวารสารวิชาการ) ส่วนกฎการผสมแบบ MHV1 และ MHV2 ทำให้จำกัดเฉพาะรูปแบบที่ I และ II (ซึ่งแตกต่างกับงานวิจัยของ Kolar และ Kojima [27] ซึ่งศึกษาจุดวิกฤตของสารผสมโดย MHV2 ร่วมกับ แบบจำลอง UNIFAC และพบพฤติกรรมสมดุลในรูปแบบที่ III และ IV สำหรับ $\text{CO}_2 + \text{C}_{12}$ และ $\text{CO}_2 + \text{C}_{13}$ ดังนั้นการเลือกแบบจำลองสำหรับ พลังงานอิสระย่อมส่งผลต่อค่าคงที่ของกฎการผสมและพฤติกรรมของสมดุล ด้วย)

เอกสารอ้างอิง

1. Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chem. Eng. Sci., 1972, 27: p. 1197.
2. Peng, D.Y. and D.B. Robinson, *A new two-constant equation of state*. Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976, 15: p. 59-64.
3. Wong, D.S. and S.I. Sandler, *A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state*. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1992, 38: p. 671-680.
4. Orbey, H. and S.I. Sandler, *Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of alkanols with alkanes for atmospheric pressure to the critical point*. Int. J. Thermophys., 1993, 16: p. 695-704.
5. Dahl, S. and M.L. Michelsen, *High pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state*. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1990, 36: p. 1829-1836.
6. Alvarado, G.E., M. Coe, and S.I. Sandler, *Predictions of critical behavior using the Wong-sandler mixing rule*. J. Supercrit. Fluids, 1998, 13: p. 49-54.
7. Ohta, T., *Representation of excess enthalpies by the PRSV equation of state with the modified Huron-Vidal first order and Wong-Sandler mixing rules*. Fluid Phase Equilib., 1997, 129: p. 89-103.

8. Vanderbeken, I., et al., *Ability of the MHV2 mixing rule to describe the effect of salt on gas solubility in brines at high temperature and high pressure*. High Temp. High Press., 1999, 31, p. 653-663.
9. Orbey, H. and S.I. Sandler, *Analysis of excess free energy based equations of state models*. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1996, 42, p. 2327-2334.
10. Orbey, H. and S.I. Sandler, *A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria*. Fluid Phase Equilib., 1996, 121, p. 67-83.
11. Van Konynenburg, P.H. and R.L. Scott, *Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures*. Philos. Roy. Soc. Lond. A, 1980, 495, p. 293.
12. Deiters, U.K. and L.L. Pegg, *Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. I Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state*. J. Chem. Phys., 1989, 90, p. 6632-6641.
13. Gibbs, W.J., *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces*. Trans. Conn. Acad., 1873, 3, p. 382-404.
14. Heegle, B.I.M., M. Modell, and R.C. Reid, *Thermodynamics stability criterion for pure substances and mixtures*. Am. Inst. Chem. Eng. J., 1974, 20, p. 1200.

15. Reid, R.C. and B.L.M. Beegle, *Critical point criteria in Legendre transform notation*, Am. Inst. Chem. Eng. J., 1977, 23: p. 726.
16. Heidemann, R.A. and A.M. Khalil, *The calculation of critical points*, Am. Inst. Chem. Eng. J., 1980, 26: p. 769-779.
17. Brunner, E. and W. Hultenschmidt, *Fluid mixtures at high pressure VII Isothermal phase equilibria in the binary mixtures (ethanol + hydrogen or methane or ethane)*, J. Chem. Thermodyn., 1990, 22: p. 73-84.
18. Deak, A., A.I. Victorov, and T. Loos, W., *High pressure VLE in alkanol + alkane mixtures, Experimental results for n-butane + ethanol, +1-propanol, +1-butanol systems and calculations with three EOS methods*, Fluid Phase Equilib., 1995, 107: p. 277-301.
19. Seo, J., S. Lee, and H. Kim, *Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for the ethanol + n-heptane system near critical region*, J. Chem. Eng. Data, 2002, 47: p. 974-9777.
20. Horstmann, S., et al., *Experimental determination of the critical line for (carbon dioxide + ethane) and calculation of various thermodynamic properties for (carbon dioxide + n-alkane) using the PRRK model 3*, Chem. Thermodyn., 2000, 32: p. 451-464.
21. Hicks, C.P. and C.L. Young, *The gas-liquid critical properties of binary mixtures*, Chem. Rev., 1975, 75: p. 597-612.

22. Hicks, C.P. and C.L. Young, *Theoretical predictions of phase behaviour at high temperatures and pressures for non-polar mixtures. 1. Computer solution techniques and stability tests*, J. Chem. Soc. Faraday, 1977, 73: p. 597-612.
23. Enick, R., G.D. Holder, and B.I. Morri, *Critical and three phase behavior in the carbon dioxide/tridecane system*, Fluid Phase Equilib., 1985, 23: p. 209-224.
24. Wei, M. W., Brown, T. S., Kidnay, A. J., Sloan, E. D., *Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K*, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, p.276.
25. Knapp, H., Doring, R., Dellrich, L., Plocker, U., Prausnitz, J. M., *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances*, Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, Frankfurt, 1982.
26. Lin, Y. N., Chen, R. J. J., Chappelaar, P. S., Kobayashi, R., *Vapor-Liquid Equilibrium of the methane-n-hexane system at low temperature*, J. Chem. Eng. Data, 1977, 22, p. 402.
27. Kolar, P. and K. Kojima, *Prediction of critical points in multicomponent systems using the PSRK group contribution equation of state*, Fluid Phase Equilib., 1996, 118: p. 175-200.

ภาคผนวก 1 โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณ

โปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณในงานวิจัยนี้เขียนขึ้นโดยใช้ภาษาสำหรับ Matlab

ซึ่งประกอบด้วยโปรแกรมต่างๆ คือ

- singular_c คำนวณหาปริมาตรที่จุดวิกฤต โดยเรียก โปรแกรม singularQ ,
MIX_NRTL , C_GEX ,
- singularQ คำนวณหาอุณหภูมิที่จุดวิกฤต โดยเรียกโปรแกรม MIX_NRTL ,
Qij_GEX
- Qij_GEX คำนวณค่า สมการ (3.5)
- C_GEX คำนวณค่า สมการ (3.6)
- MIX_NRTL คำนวณค่า α , β , γ ของสารบริสุทธิ์ และของผสม
ที่อุณหภูมิและความดันใดๆ
- Critical_F คำนวณหาค่าฟังก์ชันที่ใช้ประกอบในการคำนวณ
- NRTL คำนวณหา Helmholtz free energy และค่า activity coefficient
- dNRTL คำนวณหาอนุพันธ์อันดับสองของ Helmholtz free energy
- d2NRTL คำนวณหาอนุพันธ์อันดับสามของ Helmholtz free energy

ในการหาค่าคงที่ของกฎการผสมหาจาก โปรแกรมหาค่าที่เหมาะสม (Optimization)

ร่วมกับ โปรแกรมต่อไปนี้

- Objective: พาค่าความคลาดเคลื่อนกันเนื่องจาก

ผลการทดลองและการคำนวณของอุณหภูมิที่จุดเดือด

- saturated_L คำนวณหาอุณหภูมิที่จุดเดือด โดยเรียกโปรแกรม

L_function, JacobianL

- L_function เรียกใช้ใน saturated_L

- JacobianL เรียกใช้ใน saturated_L

- EOS_NRTL คำนวณหาปริมาตร และ fugacity เรียกใช้โดย L_function

1) function singular_c

```

function [T, kappa, P, V, phi, x, d, C]=
Singular_Q(EoS,mix,kappa,Tc,Pc,wc,kj,x,Temp,Aj,p1,p2,p3)
tic
count=0;
R=83.14;
n=max(size(Tc));
C=1e100;
h=1e-5;
while (abs(C)>1e-5)
    count=count+1;
    [T, d, q]=SingularQ(EoS,mix,kappa,Tc,Pc,wc,kj,x,Temp,Aj,p1,p2,p3);
    [L,U]=lu(q);
    dm=Back(U);

    T=zeros(n,n);
    for i=1:n
        for j=1:n
            if(i~=j)
                T(i,j)=p1(i,j)+p2(i,j)*T+p3(i,j)/T;
            end
        end
    end
    C=
    [AL, B, al, b]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,T,Aj,Tj);
    C=C./EX(EoS,mix,kappa,T,x,dn,AL, B,al,h,kj(Aj,Tj));
    [t, d, q]=SingularQ(EoS,mix,kappa+h,Tc,Pc,wc,kj,x,T,Aj,p1,p2,p3);
    [L,U]=lu(q);
    dm=Back(U);
    Tq=200000*U;

```

```

for i=1:n
    for j=1:n
        if i==j
            lg(i,j)=p1(i,j)+p2(i,j)*T+p3(i,j)/T;
        end
    end
end

[AL_B, aI, bI]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,T,Aij,Tij);
CC=C_GEX(EoS,mix,kappa+h.f.x,dn,AL_B,aI,bI,kij(AI,Tij));
nC=(CC-C)/T;
kappa=kappa+CC/nC;
Temp=T;
end

for i=1:n
    for j=1:n
        if i==j
            Tg(i,j)=p1(i,j)+p2(i,j)*T+p3(i,j)/T;
        end
    end
end

[AL_B, aI, bI]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,T,Aij,Tij);
P=Orical_f(EoS,kappa);
Z=kappa*T*(1)-AL*F(DV2;
P=Z*R*T/(kappa*B);
V=kappa*B;
time=tic;
sum2str(time);
count;

[AL_B, aI, bI]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,T,Aij,Tij);

```

1/ฟังก์ชัน singularQ

```

function [T, d, q]=SingularQ(EoS,mix,kappa,Tc,Pc,wc,kij,x,Temp,Aij,p1,p2,p3)
d=1e100;
h=1e-4;
n=max(size(Tc));
count=0;
while(abs(d)>1e-8)
    T=Temp;
    Tq=zeros(n,n);
    for i=1:n
        for j=1:n
            if(i==j)
                Tq(i,j)=(p1(i,j)+p2(i,j)*(T+h)+p3(i,j)*(T+h));
            end
        end
    end
    [AL,B,al,b]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,T+h,Aij,Tq);
    q=Q_GEX(EoS,mix,kappa,T+h,x,AL,B,al,b,kij,Aij,Tq);
    D=diff(q);

    for i=1:n
        for j=1:n
            if(i==j)
                Tq(i,j)=(p1(i,j)+p2(i,j)*T+p3(i,j)*T);
            end
        end
    end

    [AL,B,al,b]=MIX_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,T,Aij,Tq);
    q=Q_GEX(EoS,mix,kappa,T,x,AL,B,al,b,kij,Aij,Tq);

```

```
d=del(q)  
dQ=(D-d)/h;  
Temp=T-d/dQ;  
count=count+1;  
end
```

function Qg_GEX

```
function Qg=GEX(EoS,mix,kappa,ty,AL,U,a,b,kj,a,T)
```

```
% y composition
% kappa = yih
% AL = alpha mix
% ai = alpha = a/bRt
% B = B mix
% b = bi
% a T = NRTL parameter
% T = temperature
% kj = binary interaction (W2)
```

```
n=length(y);
T=Critical_F(EoS,kappa);
```

```
for i=1:n
    do j=b(i);
        J(i)=0;
        for j=1:n
            J(i)=J(i)+y(j)*(1-kij(j))*sqrt(a(i)*b(i)*a(j)*b(j))/AL/B;
        end
    end
```

```
del_J(i)=AL^2*J*(b-b(i)/B);
end
```

```
for i=1:n
    for j=1:n
        a2b(i,j)=0;
        tmp1=(1-kij(j))*sqrt(a(i)*b(i)*a(j)*b(j))/AL/R;
    end
end
```



```

    d2a(i,j)=2*A1*(mp1+bi)*b(j)/B+2*mp1*b(j)*b(j)/B;
end
end
else
    T=T1;
    [Gibb,log]=NRIL(y3,T);
    dlog=dNRIL(y3,T);
end

n(max)=1;
u1=0.53; %MW1
h1=1-e;
for j=1:n
    h(j)=(b(j)+h(j)/T+u1)/T;
end
end

for i=1:n
    db_i(i)=B;
    for j=1:n
        db_ij(i)=db_i(i)+2*y(j)*h(j);
    end

    dat_i(i)=m(i)+(mg(i)+log(db_i(i)+db_i(i)*B))/u1;
end

for L=1:n
    for j=1:n
        d2b(i,j)=2*b(i)*(-db_i(i)-db_i(i))
        d2a(i,j)=(dlog(i,j)+(-db_i(i)*B)/T+db_i(i)*B)+d2mg(i)*B/u1;
    end
end
end

```

```

end

if(mix==2)
    R(EoS==0)
    q1=-4.75;q2=-0.047; %M1v2 SPK
else
    q1=-0.4347; q2=-0.003654; %M1v2 PR
end
E=q1+2*q2*n;

for i=1:n
    for j=1:n
        b(i,j)=(b(i)+b(j))/2*(1+85(i));
    end
end

for i=1:n
    %db_i(i)=b(i);
    db_i(i)=0;
    for j=1:n
        db_i(i)=db_i(i)/2*(1+b(i,j));
    end

    tmp=q1*a(i)+(q2*(AL^2+a(i)^2)+wq(i)+wg(B*b(i))+db_i(i)*B+1;
    db_i(i)=tmp/E;
end

for i=1:n
    for j=1:n
        d2b(i,j)=2*b(i,j)-db_i(i)-db_j(j);
        tmp=dmg(i,j)^2*(q2*AL-d2b_i(i)*AL-d2b_j(j))/(1-db_i(i)/B*(1-db_j(j)/B)+d2b(i,j)/B;
    end
end

```

```

    d2all(i)=empE
end
end
end

if(mix>=3)
    if(RoS==0) %WS
        C=log(2);
    else
        C=0.62323;
    end

    for i=1:n
        J(i)=1-all(i*log(i)/C);

        for j=1:n
            w(i,j)=(h(i)+b(j)-a(i)*a(j)-b(j)*b(j))/2*(1-k(i,j))-3*(b-a/R2);
        end
    end
end

if(mix==4)
    w(i,j)=(b(i)+b(j))/2-(1-k(i,j))*sqrt(a(i)*a(j)*b(i)*b(j));
end

for m=1:n
    del_i(i)=all(i*log(i)/C);

    da_i(i)=0*(1-AL);
    for j=1:n
        da_i(i)=da_i(i)+2*y(j)*w(i,j)*(1-AL);
    end
end

```

```

for i=1:n
    for j=1:n
        d2a(i,j)=dmg(i,j)/C;
        d2b(i,j)=(2*wa(i,j)+B*dmg(i,j)/C-J(i)*(da_0(i)-3)*da_0(i)))/(1-A);
    end
end
end

for i=1:n
    for j=1:n

        tmp1=F(1)*(da_0(i)+(da_0(i))/B);
        tmp2=(F(1)^2+AL*(J(i)*da_0(i)*da_0(i)/B^2);
        tmp3=F(2)*(da_0(i)*da_0(i)+(da_0(i)*da_0(i))/B^2);
        tmp4=(F(1)-AL*(F(2)/2)*d2b(i,j))/B;
        tmp5=F(3)*d2a(i,j)/2;
        q(i,j)=tmp1-tmp2-tmp3+tmp4-tmp5;

        if i==j
            qq(i,j)=q(i,j)+1/y(i);
        end
    end
end
end
end

```

function C_GEX

```
function CC=C_GEX(EoS,mu,kappa,ty,dy,AL,B,a(n,k),a,T)
```

```
% y composition
```

```
% kappa = yb
```

```
% AL = alpha mix
```

```
% a = alpha - a/b/a
```

```
%E = 1 mix
```

```
% b = b
```

```
% a T = NRTL parameter
```

```
% t = temperature
```

```
% k = binary interaction (WS)
```

```
n=max(size(y));
```

```
t=Critical_F(tn,kappa);
```

```
if(mix>0)
```

```
    T=t/t;
```

```
    [Gibb,lng]=NRTL(y,a,T);
```

```
    dlng=dNRTL(y,a,T);
```

```
    sum2=d2NRTL(y,ty,a,T);
```

```
end
```

```
impB=0;
```

```
nber=0;
```

```
for i=1:n
```

```
    nber=nber+dy(i);
```

```
    impB=impB-dy(i)^3fy(i)^2;
```

```
end
```

```
sum0=0;
```

```
sum02=0;
```

```
sum03=0;
```

```
sum1=0;
```

```
sum12=0;
```

```
sum13=0;
```

```

if(max==0)
    suma=0;
    for i=1:n
        sumb=sumb+dy(i)*b(i);
        J(i)=0;
        for j=1:m
            w(i,j)=(1+dy(i)*J(i)*qnta(i)*b(i)*dy(i)*b(j))/A1/B;
            J(i)=J(i)+y(i)*w(i,j);
        end

        da1_1(i)=A1*(2*J(i)+b(i)/B);

        sumal=sumal+dy(i)*da1_1(i);
    end

    for i=1:n
        for j=1:m
            d2a(i,j)=2*A1*(w(i,j)+b(i)*b(j)/B^2-J(i)*b(j)/B-J(i)*b(i)/B);
            sume=sume+dy(i)*dy(j)*w(i,j);
            sumal2=sumal2+dy(i)*dy(j)*d2a(i,j);
        end
    end

    sumal3=6*(sumb^2/B^2*sumal-A1*sumb/R*sumal);
end

if(max==1)
    q1=0.53; %MHV1
    for i=1:n
        for j=1:m
            b(i,j)=(b(i)+b(j))/2*(1-w(i,j));

```



```

end
end
for i=1:n
    db_x(i)=0;
    for j=1:n
        db_x(i)=db_x(i)+2*v(i)*b(i,j);
    end

    dal_x(i)=al(i)*(ng(i)+log(3500))+db_x(i)*t/q1;
    sumb=sumb+dy(i)*db_x(i);
    suma=suma+dy(i)*dal_x(i);
end

for i=1:n
    for j=1:n
        d2b(i,j)=2*b(i,j)+db_x(i)+db_x(j);
        d2al(i,j)=(dng(i,j)+(1-db_x(i)*R)*(1-db_x(j)*B)+d7b(i,j))/q1;
        suma2=suma2+dy(i)*dy(j)*d2al(i,j);
        sumb2=sumb2+dy(i)*dy(j)*d2b(i,j);
    end
end

sumb3=3*sumb2*nbw;
suma3=(sum3+nbw*3+3*nbw*sumb2*B^2+2*sumb2*B*R^3+sumb3*B+3*sumb2/B*(1-
sumb3))/q1;

end

if(nrx==2)
    if(EoS==0)
        q1=-.478;q2=-.0047; %M=1/2 SRK
    else

```

```

q1=-0.4347;q2=-0.003654    %MHV2-PR
end
E=q1+2*q2*A1
for i=1:n
    for j=1:n
        b1(j)= (a(i)+b(j))/2*(1+4*b(i,j));
    end
end

for i=1:n
    d1_i(i)=R;
    for j=1:n
        d1_i(i)-d1_i(i)+2*y(j)*b1(i,j);
    end

    tmp=q1*a(i)+q2*A1^2+a(i)^2+4*d1_i+4*b(i)*b(i)+d1_i(i)/B+1;
    d1_i(i)=tmp/E;

    sumb=sumb+dy(i)*d1_i(i);
    sumd1=sumd1+dy(i)*d1_i(i);
end

for i=1:n
    for j=1:n
        d2b(i,j)=2*b1(j)-d1_i(i)-d1_j(j);
        tmp=d1j(i,j)+2*q2*(A1-d1_i(i))*(A1-d1_j(j))*(1+b(i)/B)*(1+b(j)/B);
        d2b(i,j)=tmp/E;
        sumd2=sumd2+dy(i)*dy(j)*d2b(i,j);
        sumb2=sumb2+dy(i)*dy(j)*d2b(i,j);
    end
end

sumb3=-3*sumb2*ribr;
tmp1=5*q2*ribr*(A1*ribr-sumd1^2)+6*q2*(A1*ribr-sumd1)*sumd2;

```

```

suma1=(-(lnp1+sum3)+nbe)^3-
3*nbe*sumb^2/B^2+2*sumb^3/E^3+sumb3/B+3*sumb2/B*(1-sumb/B))/E;

end

if(mix>=3)
    n(EoS==0) %WS
    C=log(2);
else
    C=4.62323;
end

for i=1:n
    J(i)=1-a(i)+log(b/C);

    for j=1:n
        w(i,j)=(b(i)+b(j)-b(i)*a(j)-b(j)*a(i))/2*(1+g(i,j)) % (b-wRT)/
    if(mix==4)
        w(i,j)=(b(i)+b(j))/2*(1+g(i,j))*sqrt(a(i)*a(j))*b(i)*b(j);
    end
    end
end
end

for i=1:n
    del_x(i)=a(i)+log(b/C);

    db_x(i)=B*x(i)/(1-A);
    for j=1:n
        db_x(i)=db_x(i)/(1+2*y(i)*w(i,j)/(1-A));
    end

    suma1=suma1+ry(i)*del_x(i);

```

```

sumb=sumb+dy(i)*db_x(i);
end;

for i=1:n
    for j=1:n
        d2a(i,j)=dmg(i,j)/C;
        d2b(i,j)=(2*w(i,j)+B*dmg(i,j)/C-J(i)*db_x(i)-J(j)*db_x(j))/(1-A(i));

        suma2=suma2+dy(i)*dy(j)*d2a(i,j);
        sumb2=sumb2+dy(i)*dy(j)*d2b(i,j);
    end
end

suma3=suma2/8;
sumb3=(B*suma3+3*sumb*suma2-3*sumb2*nbar+suma)/(1-A);
end

tmp1=J*F(1)*sumb2/8*nbar;
tmp2=3*F(1)^2*nbar*sumb^2/8^2;
tmp3=F(5)/2*suma3;
tmp4=(F(1)/AL*F(2)/2)*sumb3/8;
tmp5=3*F(2)/2*(sumb*suma2+suma*sumb2)/8;
tmp6=3*F(3)*suma*sumb^2/8^2;
tmp7=J*F(1)^2+AL*F(3)*sumb*sumb2/8^2;
tmp8=2*(F(1)+J*AL*F(4))*sumb^3/8^3;

OG=tmp1+tmp2+tmp3+tmp4+tmp5+tmp6+tmp7+tmp8;

```

Tulsinski MIX_NRTL

```

function [A1, b1, a1, b] =MIX_NRTL(LCOS,mix,Tc,Pc,wc,kj,y,Tall,Tl)
% calculate parameter of equation of state with the excess free energy
% mixing rule (NRTL model)
% aij = alpha
% Tl = NRTL parameter Tl=0

R=83.14; % Universal Gas Constant
n=maximum(Tc); %number of component

% calculate parameter

sum_Y=0;

for i=1:n
    if(BuS==0)
        Const_A=0.42747; Const_B=0.08664; Const_C=-0.603147;
        C1=1; C2=4;
        Kw=1+(1-sqrt(T/Tc(0)))*0.48508+1.5517*wc(i)-0.10013*wc(i)^2;
        end
        A(EoS)=1;
        Const_A=0.45724; Const_B=0.0778; Const_C=-0.62322524;
        C1=2.41421356; C2=-0.41421356;
        Kw=1+(1-sqrt(T/Tc(i)))*0.37464+1.54226*wc(i)-0.26593*wc(i)^2;
        end

    b(i)=Const_B*R*Tc(i)/Pc(i);
    a(i)=Const_A*R^2*Tc(i)^2*Kw^2/Pc(i);
    a(i)=a(i)/m(i)/R;
    Q_i(b=b(i),a(i))/RT;
    sum_Y=sum_Y+Y*(i);
end

```

```

y=y+delta_m_Y;
if(max==0)
    %Success mixing rule
    am=0; bm=0;
    for i=1:n
        bm=bm+y(i)*b(i);
        for j=1:n
            a(i,j)=(2*y(i)*a(j)*(1-k(i,j)));
            am=am+y(i)*y(j)*a(i,j);
        end
    end
    AL=am/bm*RT;
else
    %Success free energy
    Tj=Tq/i; % parameter / i
    [G_EX, gamma]=JG(f1(y,X),Tj);
end

if(max>0)
    if(max>=3) %Wong-Sandler
        AL=G_EX/Const C;
        for i=1:n
            AL=AL+y(i)*b(i);
        end

        Q=0;
        for i=1:n
            for j=1:n
                Q_ij=((1+k(i,j))*TQ_0(i)+Q_0(j))/2;
            end
        end
        Q_ij=((b(i)+b(j))/2-(1-k(i,j)))*sqrt(a(i)*a(j)*b(i)*b(j));
    end

```



```

end
Q=Q+y(i)*y(i)*Q_0(i);
end
end

bm=Q/(1+AL);
am=AL*(bm*R);
else
bm=0; tmp1=0; tmp2=0; tmp3=0; %MHV1 MHV2
for i=1:n
    for j=1:m
        b(i,j)=(b(i)+b(j))/2*(1+u(i,j));
        bm=bm+y(i)*y(j)*b(i,j);
    end
end

for i=1:n
    tmp1=tmp1+y(i)*a(i);
    tmp2=tmp2+y(i)*log(bm/b(i));
    tmp3=tmp3+y(i)*a(i)^2;
end

i(max==1) % MHV1
q1=-53;
AL=tmp1+(G_EX*tmp2)/q1;
end

i(max==2) % MHV2
i(EoS==1)
q1=-478;q2=-.0047; %MHV2 SRK
else
q1=-0.434;q2=-0.003654; %MHV2 PR

```

```
end  
temp = (z_LX + tmp2 + q1*tmp1 + q2*tmp3);  
AL = (-q1 + sqrt(q1^2 - 4*q2*temp))/2/q2;  
end  
am = AL*bm*R*T;  
end  
end
```

Tijssen Critical_F

```
function F=Critical_F(EoS,kappa)
```

```
if(EoS==0)
```

```
    c1=1.294;
```

```
end
```

```
if(EoS==1)
```

```
    c1=2.41421356;    c2=0.41421356;
```

```
end
```

```
dc=c1-c2;
```

```
C1=c1/(kappa+c1);
```

```
C2=c2/(kappa+c2);
```

```
F(1)=1/(kappa+1);
```

```
F(2)=2/dc*(C1-C2);
```

```
F(3)=(C1^2-C2^2)/dc;
```

```
F(4)=(C1^3-C2^3)/dc;
```

```
F(5)=2*log(kappa+c1)/(kappa+c2)/dc;
```

```
F(6)=F(2)+F(5);
```

```
F(7)=F(3)/(1+F(1));
```

```
F(8)=F(4)/(1+F(1));
```

Function NRTL

```

function [Gibb, gamma]=NRTL(y,a,l)

nummax=size(y);
sum_Y=0;
for i=1:num
    sum_Y=sum_Y+y(i);
    for j=1:num
        a(i,j)=0;
        g(i,j)=1;
        else
            g(i,j)=exp(-a(i,j)*T(i,j));
        end
    end
end
y=y/sum_Y;
Gibb=0;
for i=1:num
    Gi=0;
    Ti=0;
    sum=0;
    for j=1:num
        Ti=Ti+y(i)*g(i,j)*T(i,j);
        Gi=Gi+y(i)*g(i,j);
    end
    sum=sum+y(i)*g(i,j)/Gi*(T(i,j)-T/Gj);
end

```

```
end  
gamma(i) = T(i)G+sum;  
Gbb=Gbb+gamma(i)*gamma(i);  
end
```

libnrtw dnRTL

```
function [ding] = dnRTL(x,a,T)
```

```
n=max(size(x)).
```

```
for i=1:n
```

```
    for j=1:n
```

```
        dg(i,j)=0
```

```
        gg(i,j)=1;
```

```
    else
```

```
        gg(i,j)=exp(-a(i,j)*T(i,j)).
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
for i=1:n
```

```
    for j=1:n
```

```
        G(i,j)=0;    T(i,j)=0;
```

```
        Q(i,j)=0;    Tj=0;
```

```
        for k=1:n
```

```
            G=G+x(k)*gg(k,j);
```

```
            T=T+x(k)*gg(k,j)*T(x,k);
```

```
            Gt=Gt+x(k)*gg(k,j);
```

```
            Tj=Tj+x(k)*gg(k,j)*T(k,j);
```

```
        end
```

```
    sum(i)
```

```
    for i=1:n
```

```
        Gt=0;
```

```
        Tt=0;
```

```
        for k=1:n
```

```

G=G+x(k)*gg(k,l);
Tl=T+x(k)*gg(k,l)*T(k,l);
end

som=sum-x(l)*gg(l,l)*gg(l,l)/G1^2*(T(l,l)-Tl/G1)+(T(l,l)-Tl/G1);
end

ding(l,l)=gg(l,l)/G1*(T(l,l)-Tl/G1)+gg(l,l)/G1*(T(l,l)-Tl/G1)+sum
end
end

```


โปรแกรม d2NRTL

```
function [SUM]=d2NRTL(x,y,a,T)
```

```
n=max(size(x));
```

```
SUM=0;
```

```
for i=1:n
```

```
    for j=1:n
```

```
        d(i,j)=1;
```

```
        gg(i,j)=1;
```

```
        cho
```

```
        gg(i,j)=exp(-a(i,j)*T(i,j));
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
sum1=0;
```

```
sum2=0;
```

```
for i=1:n
```

```
    for j=1:n
```

```
        for k=1:n
```

```
            Gk=0;
```

```
            Tk=0;
```

```
            for p=1:n
```

```
                Gk=Gk+x(p)*gg(p,k);
```

```
                Tk=Tk+x(p)*gg(p,k)*T(p,k);
```

```
            end
```

```
sum1=sum1-2*gg(i,k)*gg(i,k)/Gk^2*(T(i,k)-T(i,k)-2*Tk/Gk)*y(i)*y(j)*x(k);
```

```
sum2=0;
```

```
for i=1:n
```

```

    G=0;

    T=0;

    for p=1:n
        G=G+gg(p,i);
        T=T+gg(p,R*T(p,i));
    end

    sum1=sum1+2*x(i)*gg(i,j)*gg(i,j)*gg(k,i)/3+A*(T(i,j)+T(j,i)+T(k,i)-3*Tv(i));

    end
    sum2=sum2+y(i)*y(j)*y(k)*sum1;
end
end
end

%5.9.9f=sum1+sum2

```

```

SUM=0;
for i=1:n
    for j=1:n
        for k=1:n
            G=0; T=0;
            G=G+T=0;
            G=G+T=0;
            for p=1:n
                G=G+x(p)*gg(p,i);
                T=T+x(p)*gg(p,i)*T(p,i);
                G=G+x(p)*gg(p,i);
                T=T+x(p)*gg(p,i)*T(p,i);
            end
            Gk=Gk+x(p)*gg(p,k);
            Tk=Tk+x(p)*gg(p,k)*T(p,k);

```

```

end

sum=0;
for i=1:n
    Gi=0;
    Ti=0;
    for p=1:n
        Gi=Gi+x(p)*gg(p,i);
        Ti=Ti+x(p)*gg(p,i)*T(p,i);
    end
    tmp=(T(i,i)-Ti/Gi)+(T(i,i)-Ti/Gi)+(T(k,i)-Ti/Gi);
    sum=sum+2*x(i)*gg(i,i)*gg(i,i)*gg(k,i)/Gi^3*tmp;
end

tmp1=gg(i,i)*gg(k,i)/Gi^2*((T(i,i)-Ti/Gi)+(T(k,i)-Ti/Gi));
tmp2=gg(i,k)*gg(i,k)/Gi^2*(T(i,i)-Ti/Gi)+(T(i,k)-Ti/Gk);
tmp3=gg(i,i)*gg(k,i)/Gi^2*(T(i,i)-Ti/Gi)+(T(k,i)-Ti/Gi);

SUM=SUM+y(i)*y(i)*y(k)*(sum+tmp1+tmp2+tmp3);
end

end
end

```

โปรแกรม Objective

```
function [Error,X,T,z,Z]=Objective(var)

%function Error=Objective(EoS,mix,Tc,Pc,wc,T,X,Y,P,kj,a1,p1,p2,p3)
%number of optimization variables : a1, p1 p2 p3 & kj
a1=[0 0 0 0];
a1(1,2)=0.01;
a1(2,1)=0.01;

kj=[0 0 0 0];
kj(1,2)=var(1)*10;
kj(2,1)=var(1)*10;
p1=[0 0 0 0];
p1(1,2)=var(2)*1e4;
p1(2,1)=var(3)*1e4;

p2=[0 0 0 0];
p3=[0 0 0 0];

var
echo=0;

M=max(size(T)); % number of data

Error=0;
for i=1:M

    x(1)=X(i);
    x(2)=1-x(1);
    y(1)=Y(i);
```

```

y(2)=1-y(1);
Phase='L';

lnT=log(T(0)/1000);
lnP=log(P(0));
lnY(1)=log(y(1));

if z_g=='saturated_L'(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a1,p1,p2,p3), %LLE
    trl=tr;
    Zi=a(1);
    Error=Error+(T(0)-a(0)/T(0))^2;

else
    Error=Error+10^5;
end
end
Error

```

Tbhw122_saturated_L

```

function [T, yL] = saturated_L(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a,p1,p2,p3)
% calculated saturated point LLE
n=length(wc);
Erm=1;
m=0; %iterative Count
while(Error>1e-5)&(m<50)
    Erm=0;

    L=L_Junction(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a,p1,p2,p3);
    J=JacobianL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a,p1,p2,p3);

    y=N(0,1);

    for i=1:n-1
        lnY(i)=erm(i)+y(i);
        if(lnY(i)>4*log(1))
            lnY(i)=log(1+99999);
        end
        Error=Error+abs(L(i));
    end

    lnT=lnT+y(n);

    if((lnT<-23.0615)&>2)
        lnT=0;
        m=101;
        Error=1e-10;
    else
        Error=Error+abs(L(n));
    end
end

```

```
end  
  
m=m+1;  
end  
  
if(m<50)  
T=exp(1eT)*100;  
sumY=0;  
for i=1:n-1  
    y(i)=exp(h*Y(i));  
    sumY=sumY+y(i);  
end  
y(n)=1-sumY;  
else  
    T=100;  
end
```


โปรแกรม L_function

```
function L=L_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,lnT,lnP,Phase,lnY,phi,p1,p2,p3)
```

```
T=exp(lnT)*1000;P=exp(lnP);
```

```
n=max(size(Tc));
```

```
Tj=zeros(n,n);
```

```
for i=1:n
```

```
    R(i)=1/n
```

```
    I(i)=0;
```

```
    T(i,j)=p1(I(i)+p2(I(j))*T+p3(I(j)/T;
```

```
    end
```

```
end
```

```
end
```

```
lnX=log(x);
```

```
y=exp(lnY);
```

```
sumY=0;
```

```
for n=1:n-1
```

```
    sumY=sumY+y(n);
```

```
end
```

```
if(sumX>1)
```

```
    y(n)=1e-5;
```

```
else
```

```
    y(n)=1-sumY;
```

```
end
```

```
lnYtr0=log(y(n));
```

```
[phi,x,z,x]=EoS_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,x,T,P,0,'L',aj,Tj);
```

```
[phi,y,z,y]=EoS_NRTL(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kj,y,T,P,0,'V',aj,Tj);
```

```
for i=1:n
```

```
    L(i)=log(phi_y(i)/phi_x(i))+lnY(i)-lnX(i);
```

```
End
```

Jacobian

```

function J=Jacobian(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3)
%calculate Jacobian matrix of function g
% set of variable are lnK and lnT

h=1e-5;
n=max(size(Tc));

for i=1:n %derivative of lnK
    %Using 5 point numerical different
    lnY(i)=lnY(i)-2*h;
    g1=_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3); %find g(-3h)
    lnY(i)=lnY(i)+h;
    g2=_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3); %find g(-h)
    lnY(i)=lnY(i)+2*h;
    g3=_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3); %find g(+h)
    lnY(i)=lnY(i)+h;
    g4=_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3); %find g(+3h)
    lnY(i)=lnY(i)-2*h;

    J(i,i)=(g1(i)-6*g2(i)+8*g3(i)-g4(i))/12/h;
end
end

lnT=lnT+2*h;

g1=_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,aij,p1,p2,p3); %find g(-2h)

lnT=lnT+h;

```

```

g2=L_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a1,p1,p2,p3); %find g(-h)
lnT=lnT+2*hc
g3=L_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a1,p1,p2,p3); %find g(+h)
lnT=lnT+hc
g4=L_function(EoS,mix,Tc,Pc,wc,kij,x,lnT,lnP,Phase,lnY,a1,p1,p2,p3); %find g(+2h)
lnT=lnT-2*hc
for j=1:n
    J(j,n)=(g1((j-8)*g2((j+8)*g3((j-g4(j))/12/n);
end

```

function EOS_NRTL

```
function [p, z, A1, bnl, v1, U, Q, G]=EOS_NRTL(EoS_mix, Tc, Pc, wc, ki, y, T, P, y_Press, w, T0)
```

```
% calculate fugacity coefficient of equimolar state with the excess free energy
```

```
% mixing rule (NRTL model)
```

```
% a1 = a1s
```

```
% T0 = NRTL parameter T0
```

```
R=83.14; % Universal Gas Constant
```

```
n=max(size(Tc)); %number of component
```

```
% calculate parameter
```

```
sum_Y=0;
```

```
for i=1:n
```

```
    H(EoS)=0;
```

```
    Const_A=0.42747; Const_B=0.08664; Const_C=0.693147;
```

```
    C1=1; C2=0;
```

```
    Kw=1+(1-sqrt(T/Tc(i)))*(0.48500+1.5517*wc(i)-0.1661)*wc(i)^2;
```

```
    end
```

```
    H(EoS)=1;
```

```
    Const_A=0.45724; Const_B=0.0778; Const_C=0.6332534;
```

```
    C1=2.41421356; C2=0.41421356;
```

```
    Kw=1+(1-sqrt(T/Tc(i)))*(0.37464+1.54226*wc(i)-0.25932*wc(i)^2);
```

```
    end
```

```
    b(i)=Const_B*R*Tc(i)/Pc(i);
```

```
    u(i)=Const_A*R*Tc(i)^2*Kw(i)/Pc(i);
```

```
    v(i)=v(i)/Pc(i)/R;
```

```
    Q_0(i)=b(i)*u(i)/R;
```

```
    sum_Y=sum_Y+y(i);
```

```
end
```

```
Y=y/sum_Y;
```

```
if (mix==0)
```

```

%basic mixing rule
am=0; bm=0;
for i=1:n
    bm=bm+y(i)*b(i);
    for j=1:n
        aij(i,j)=sqrt(a(i)*a(j))*(1-kij(i,j));
        am=am+y(i)*y(j)*aij(i,j);
    end
end
AL=am/bm*dq/T;
else
    %excess free energy
    Tj=Tj/T;
    [G_EX gamma]=NRTL(y,aj,Tj);
end

if(mix>0)
    if(mix>=3) %Wong-Sandler
        AL=G_EX/Const_C;
        for i=1:n
            AL=AL+y(i)*a(i);
        end

        Q=0;
        for i=1:n
            for j=1:n
                Q_aji=(1-kij(i,j))*(Q_ii+Q_jj)/2;
            end
            if(mix==4)
                Q_aji=(a(i)+a(j))/2*(1-kij(i,j))*sqrt(a(i)*a(j))*b(ii)*b(jj);
            end
            Q=Q+y(i)*y(j)*Q_aji;
        end
    end
end

```

```

        end
    end
    tm=Q/(1-A1);
    am=AL*am*R*T;
    else
    tm=0; tmp1=0; tmp2=0; tmp3=0; %MHV1 MHV2
    for i=1:n
        for j=1:n
            bijn=(b(i)+b(j))/2*(1+sgn(i,j));
        end
    end

    for i=1:n
        for j=1:n
            tm=tm+y(i)*y(j)*bijn(j);
        end
    end
    for i=1:n
        tmp1=tmp1+y(i)*am(i);
        tmp2=tmp2+y(i)*log(tm*b(i));
        tmp3=tmp3+y(i)*am(i)^2;
    end

    if(mx==1) % MHV1
        AL=tmp1/(G_EX+tmp2/sqrt(0.53));
    end

    if(mx==2) % MHV2
    if(G_S==G)
        q1=-478;q2=-3047; %MHV2 3PK
    else
        q1=-3.4347; q2=0.003654; %MHV2 P8
    end
end

```



```

end

temp=(G_EX+tmp2+q1*tmp1+q2*tmp3);
AL=(1-q1-sqrt(q1^2-4*q2*temp))/2/q2;

%temp = 0.4/8*tmp1+0.0047*tmp3-G_EX*tmp2;
%AL = (0.4/8-sqrt(0.228484+4*0.0047*temp))/(-0.0094);

end
aex=AL*bm*R*T;
end

end

%calculate compressibility factor
if(P==0)
    P=R*T/(v-bm)-am/(v*(v+C1*bm)*(v+C2*bm));
    Z=P*v/(R*T);
end

Am=am*R/R^2/l^2;
Bm=bm*R/R/l;
if(v==0)
    if(EoS==0)
        q(1)=1; q(2)=1; q(3)=Am-Bm*Bm^2; q(4)=Am*bm;
    end
    if(EoS==1)
        q(1)=1; q(2)=Bm+1; q(3)=Am-2*Bm-3*Bm^2; q(4)=Am*Bm+Bm^2+Bm^3;
    end

Z=roots(q);
%check number of positive root
if(imag(Z/2)==0) num_root=3;
else num_root=1;
end

```

```

end

if(nom_root==3)
    if(Phase=="L") z=Z(3);
    end
    if(Phase=="V") z=Z(1);
    end
else
    if(imag(Z(1))<0)
        z=Z(1);
    else
        z=Z(3);
    end
end

v=z*R*T/P;

end

%calculate fugacity coeff
for i=1:n
    if(mo==1)
        rtm_i=b(i);

        temp = gamma(i)*log(hexp(i))+b(i)/bm+1;

        dalpha = a(i)-temp/0.53;
    end

    if(mo==2)
        dmi_i=b(i);

        temp = gamma(i)+log(bm/bi))+b(i)/bm+1;

        dalpha = (0.478*a(i)+0.0047*(A==2)+(a(i)^2)-temp*(0.478+2*0.0047*AE));
    end

    if(mo==3)

```

```

dQ_i = 0;
for j=1:n
    dQ_i = dQ_i + 2*y(j)*Q_0/b;
end
dalpha = al(i) + gamma(i)/Const_C;
dbm_i = (dQ_i + bm*(1-dalpha))/(1-AL);

end

if(mix==0)
    dbm_i = b(i);
    tmp = 0;
    for j=1:n
        tmp = tmp + y(j)*w(j,i);
    end

    dalpha = AL*(2*tmp/bm - b(i)/bm);
end

if(EoS==0)
    tmp = -log(z-Bm) + (1/(v-bm) - AL/(v+bm))*dbm_i - dalpha*log((v+bm)/v);
end

if(EoS==1)
    tmp = -log(z-Bm) + (z-1)*dbm_i/bm + dalpha/sqrt(8.0)*log((v-
0.41421356*bm)/(v+2.41421356*bm));
end

pr(i) = exp(tmp);
end

```

ภาคผนวก 2 output จากโครงการวิจัย

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. Chaikunchuonsakun, S., Tantapanichakoon, T., Critical points calculation with a cubic equation of state and excess free energy mixing rules, Fluid Phase Equilibria, 2003, 209, 1, 113-129.

การนำผลวิจัยไปใช้ประโยชน์ในเชิงสาธารณะ

1. หัวใจจากผลงานได้ตีพิมพ์ Dr. Piero Colonna แห่ง Delft University of Technology, Design, Engineering and Production Faculty (WBMT), Process and Energy Department Energy Technology Section, The Netherlands, ได้ติดต่อขอโปรแกรมและคาดว่าจะเกิดการร่วมมือทางวิชาการในอนาคต

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร

1. Chaikunchuonsakun, S., Phase Diagram of a Paraffin Mixture, การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเพิ่มประยุตต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ, 2546

Critical points calculation with a cubic equation of state and excess free energy mixing rules

Satok Chaikunchuensakun^{a,*}, Wirat Tanthapanichakoon^b

^a *Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University (Bangkok Campus), Klong Luang, Pathum Thani 12121, Thailand*

^b *Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10310, Thailand*

Received 18 November 2002; accepted 6 March 2003

Abstract

This paper presents analytical partial derivative equations required for multicomponent critical point calculation. These partial derivative equations follow the computational scheme developed by Heideman and Khalil, but extended to excess free energy mixing rules. The mixing rules implemented in this paper are the Wong–Sandler (WS), the modified Huron–Vidal first and second orders mixing rules. The Peng–Robinson equation of state and the NRTL activity model are used in all calculations. However, the calculation based on the derivative is not limited to the mixing rules referred in this paper. It can also be applied to any other mixing rules. It is found that the calculations using these analytical partial derivative equations are superior, in computation time and reliability, than using the numerical partial derivative equations.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Critical state; Method of calculation; Equation of state; Excess free energy; Mixing rule

1. Introduction

Calculations of critical points of mixtures are important in investigating high-pressure phase behavior. Measurements of critical points are costly. Therefore, they are often determined from thermodynamic model using phase equilibrium parameters. Recently, a number of researchers combined the excess free energy model with the mixing rule to extend the applications of simple equations of state to complex systems, including polar components [2,3]. Normally, the mixing rule parameters can be obtained directly from an excess free energy model, such as UNIQUAC and NRTL. This is done by setting the expression for excess free energy calculated from an equation of state equal to that of an activity model. The Wong–Sandler (WS) and the modified Huron–Vidal first and second orders (MHV1 and MHV2) mixing rules are among the most successfully and widely used of these excess free energy mixing rules.

* Corresponding author. Tel.: +662-564-3002-4x1122; fax: +662-564-3910.
E-mail address: esatok@engr.tu.ac.th (S. Chaikunchuensakun).

Nevertheless only a few investigators studied the behavior of critical curve using a cubic equation of state with excess free energy mixing rules. Kolar and Kojima [4] calculated several types of critical phase behavior using the MIIV1 mixing rule. Castier and Sandler [5] and Alvarado et al. [6] compared the calculation of critical points using the WS mixing rule with experimental data.

The objective of this paper is to develop analytical partial derivative equations for the computational method developed by Heidemann and Khalil [1]. A modified procedure is also presented. The Peng–Robinson equation of state and the NRTL activity model are used in this paper. The calculations with these analytical partial derivative equations are also compared with the calculations by the numerical partial derivative equations using a four-point difference scheme [7].

2. Thermodynamic model

An equation of state can be written as

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+\delta_1 b)(v+\delta_2 b)} \quad (1)$$

where $\delta_1 = 2.414$ and $\delta_2 = -0.414$ for the Peng–Robinson equation of state [8]. The mixture parameters a and b are derived from excess free energy mixing rules.

Wong and Sandler [2] developed a mixing rule, in which the mixture parameters can be written as

$$b = \frac{Q}{1-\alpha} \quad (2)$$

$$\alpha = \sum_i x_i \alpha_i = \frac{A_{\infty}^E}{0.6232RT} \quad (3)$$

where

$$\alpha = \frac{a}{bRT} \quad \text{and} \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_iRT} \quad (4)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (5)$$

The cross combination in Eq. (5) is given as

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{(b_i - (a_i/RT)) + (b_j - (a_j/RT))}{2} (1 - k_{ij}) \quad (6)$$

Orbey and Sandler [9] suggested a different form of the cross combination

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

The parameter k_{ij} is a binary interaction parameter and A_{∞}^E is infinite-pressure excess Helmholtz free energy.

Dahl and Michelsen [3] developed the modified Huron–Vidal first and second orders mixing rules at zero pressure reference state. The mixture parameters can be written as

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i x_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i x_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \frac{b_i}{b_1} \quad (8)$$

The parameter b follows the combination as suggested by Alvarado and Sandler [11],

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - k_{ij}) \quad (9)$$

where $q_1 = -0.593$ and $q_2 = 0$ for the MHV1, $q_1 = -0.4347$ and $q_2 = -0.003634$ for the MHV2 and g_0^E is an excess Gibbs free energy at zero pressure.

The corresponding pure-component parameters, b_i and a_i , are given by

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (10)$$

and

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left(1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (11)$$

where

$$m_i = 0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (12)$$

The parameter T_c is a critical temperature, P_c a critical pressure, and ω is an acentric factor of a pure component.

3. A critical point condition

Practically, with a pressure-explicit equation of state, a critical condition is obtained from equating the second and third derivatives of the Helmholtz free energy to zero, and it can be written as

$$Q \Delta n = 0, \quad \Delta n^T \Delta n = 1 \quad (13)$$

where $Q_{ij} = (\partial^2 A / \partial n_i \partial n_j)_{T,V}$, and the cubic summation equation

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V} = 0 \quad (14)$$

Heidemann and Khalil [1] suggested a neat algorithm of critical point calculation. The calculation of a critical temperature is reiterated until the determinant of the matrix Q becomes zero at a specified volume, and the non-trivial element Δn_i is calculated from Eq. (13) while restricting Δn_i being positive. The critical volume is determined in the outer loop until the cubic summation in Eq. (14) becomes zero as well.

For simplification, notation of a constant temperature and a total volume is omitted for the partial derivative equations, which are presented in the subsequent sections.

4. General form of the partial derivative equations

Using analytical partial derivative equations (Eqs. (13) and (14)) can be written for Eq. (1) as

$$Q_0 = \frac{\delta_0}{v_1} + \left(\frac{\partial nb}{\partial n_1} + \frac{\partial nb}{\partial n_2} \right) \frac{F_1}{b} + \left(\frac{\partial nb}{\partial n_1} \right) \left(\frac{\partial nb}{\partial n_2} \right) \frac{F_1^2 + \alpha F_2}{b^2} - \left(\frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_1 \partial n_2} \right) \frac{F_2}{2} \\ - \left[\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1} \right) \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_2} \right) + \left(\frac{\partial nb}{\partial n_2} \right) \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_1} \right) \right] \frac{F_2}{2b} + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_1 \partial n_2} \right) \left(F_1 - \frac{\alpha F_2}{2} \right) \quad (15)$$

$$C = - \sum_i \frac{\Delta n_i^2}{x_i^2} + 3F_1 \tilde{n} \frac{\tilde{\beta}_2}{b} + 3F_1^2 \tilde{n} \left(\frac{\tilde{\beta}_1}{b} \right)^2 - \frac{F_2}{2} \tilde{\alpha}_1 + \left(F_1 - \frac{\alpha F_2}{2} \right) \frac{\tilde{\beta}_2}{b} - 3 \frac{F_2}{2} \left[\frac{\tilde{\beta}_1}{b} \tilde{\alpha}_2 + \frac{\tilde{\beta}_2}{b} \tilde{\alpha}_1 \right] \\ + 3F_1 \left(\frac{\tilde{\beta}_1}{b} \right)^3 \tilde{\alpha}_3 + 3(F_1^2 + \alpha F_2) \frac{\tilde{\beta}_1}{b} \frac{\tilde{\beta}_2}{b} + 2(F_1^3 - \alpha F_2) \left(\frac{\tilde{\beta}_1}{b} \right)^2 \quad (16)$$

where

$$\beta_1 = \sum_i \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \Delta n_i \quad (17)$$

$$\beta_2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j \quad (18)$$

$$\beta_3 = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (19)$$

$$\alpha_1 = \sum_i \left(\frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \Delta n_i \quad (20)$$

$$\alpha_2 = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j \quad (21)$$

$$\alpha_3 = \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right) \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (22)$$

and F_1 – F_5 are given in Appendix A as functions of w/b . The first, second and third partial derivative equations of $n\alpha$ and nb with respect to composition at a constant temperature and a total volume are given in Appendix B for the basic, WS, MHV1 and MHV2 mixing rules. When substituting these derivative equations for the basic mixing rule in Eqs. (15) and (16), the resulting equations are equivalent to those presented by Michelsen and Heidemann [10].

Alternatively, Eq. (13) can be considered as the eigenvalue/eigen vector calculation of a vapor–liquid critical point. This is done by multiplying Eq. (15) with x_i and Eq. (13) can be re-arranged to

$$(M - P) \Delta n = 0 \quad (23)$$

where

$$M_{ij} = -k_i \left(\left(\frac{\partial \ln b}{\partial n_i} + \frac{\partial \ln b}{\partial n_j} \right) \frac{F_1}{b} + \left(\frac{\partial \ln b}{\partial n_i} \right) \left(\frac{\partial \ln b}{\partial n_j} \right) \frac{F_1^2 + \alpha F_3}{b^2} - \left(\frac{\partial^2 \ln \alpha}{\partial n_i \partial n_j} \right) \frac{F_5}{2} \right. \\ \left. + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 \ln b}{\partial n_i \partial n_j} \right) \left(F_1 - \frac{\alpha F_2}{2} \right) - \left[\left(\frac{\partial \ln b}{\partial n_i} \right) \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial n_j} \right) + \left(\frac{\partial \ln b}{\partial n_j} \right) \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial n_i} \right) \right] \frac{F_2}{2b} \right) \quad (24)$$

With an initial guess $\sum_i x_i T_{ci}$, the element of the matrix M (Eq. (24)) is calculated. The critical temperature root is involved with the largest positive eigenvalue of matrix M . The shift inverse power algorithm [12] is utilized to determine this eigenvalue and its corresponding eigenvector pairs. The critical temperature and the non-trivial element Δn_i are obtained when this eigenvalue of the matrix M equals 1 at a specific volume. The critical volume is determined in the outer loop until the cubic summation becomes zero.

5. Examples

Critical points were calculated for three binary and one ternary mixtures. Table 1 presented the thermodynamic properties of selected pure components taken from Poling et al. [13] and Stevens et al. [14]. Table 2 presented the adjustable parameters k_{ij} and g_{ij} of each system. The adjustable parameters of the first two systems were determined by fitting vapor–liquid equilibrium data from Seo et al. [15], Hiaki et al. [16] and Ishihara et al. [17], and to the Peng–Robinson equation of state and the mixing rules. The following objective function, F , was used:

$$F = \sum_i \left(\frac{T_i^{\text{Cal}} - T_i^{\text{Exp}}}{T_i^{\text{Cal}}} \right)^2 \quad (25)$$

where T^{Cal} and T^{Exp} were the calculated and the experimental bubble point temperatures, respectively.

The calculations using the analytical and numerical equations were compared in the average deviations of temperature and pressure, as follows:

$|T_c^{\text{Anal}} - T_c^{\text{Num}}|$ and $|P_c^{\text{Anal}} - P_c^{\text{Num}}|$ were defined as the average absolute deviations of temperature and pressure between the calculated result using the analytical and numerical derivative equations, respectively.

Table 1
Thermodynamic properties of selected pure components

Component	T_c (K)	P_c (bar)	ω
1-Butanol	563.05	44.23	0.590
2-Butanol	532.63	43.26	0.618
Carbon dioxide	304.34	73.94	0.225
Ethanol	513.92	61.45	0.644
n-Heptane	540.10	27.19	0.350
Vinyl acetate	519.2	41.40	0.618
Water	647.13	220.55	0.345

Table 2

The adjustable parameters for the systems studied in this paper

1	2	Mixing rule	α	g_{12}/R	g_{21}/R	k_{12}	Eq. (25)
<i>n</i> -Heptane	Ethanol	WS	0.05	802.70	-87.02	0.372 ^a	$9.7e-6$
		MHV1	0.05	-1106.68	1979.38	0.239	$1.5e-6$
		MHV2	0.05	-1115.06	2020.34	0.279	$1.5e-6$
Carbon dioxide	1-Butanol	WS	0.3	572.14	8.74	0.130 ^a	$4.8e-5$
		MHV1	0.3	291.98	-77.40	0.203	$3.4e-5$
		MHV2	0.3	763.90	234.39	0.285	$2.6e-5$
2-Butanol	Water	WS	0.2	^b	^c	0.300 ^d	^e
Carbon dioxide	Vinyl acetate	WS	0.2	310.68	413.16	0.470 ^d	^e
Carbon dioxide	2-Butanol	WS	0.2	128.84	207.91	0.531 ^d	^e
Vinyl acetate	2-Butanol	WS	0.2	253.24	324.53	0.061 ^d	^e

^a Use Eq. (7) in the cross combination of the WS mixing rule.^b $g_{12}/R = 6140.6 - 11.3117 - 929.325/T$ ^c $g_{21}/R = 4951.5 - 0.2817 - 961.591/T$ ^d Use Eq. (6) in the cross combination of the WS mixing rule.^e The adjustable parameter taken from Coster and Sandler [5].^f The adjustable parameter taken from Surana et al. [14].

$|T_c^{Anal} - T_c^{Exp}|$ and $|P_c^{Anal} - P_c^{Exp}|$ were defined as the average absolute deviations of temperature and pressure between the calculated result using the analytical equations and the experimental data, respectively.

$|T_c^{Num} - T_c^{Exp}|$ and $|P_c^{Num} - P_c^{Exp}|$ were defined as the average absolute deviations of temperature and pressure between the calculated result using the numerical equations and the experimental data, respectively.

The convergence criteria for Eqs. (13) and (14) were 10^{-2} when calculated using the numerical derivative equations. The convergence criteria employed for Eqs. (13) and (14) were 10^{-4} and 10^{-5} , respectively, when calculated using the analytical derivative equations. The average computational times using the analytical and numerical equations were also investigated.

The behavior of the cubic summation was first examined by using six trial a/b (4, 2, 1.5, 1.2, 1.15 and 1.11) to determine all possible numbers of critical conditions. The critical temperatures and volumes were calculated with initial guesses taken at approximated cubic summations in vicinity of zeroes.

6. *n*-Heptane + ethanol system

The critical curve of the binary *n*-heptane + ethanol system was predicted as shown in Fig. 1. It was equivalent to the calculation by Seo et al. [15]. The average temperature and pressure deviations in this calculation using the numerical equations were shown in Table 3. The *n*-heptane compositions varied from 0.1 to 0.9 with 0.1 increments. The WS mixing rule gave the lowest deviations of temperature and pressure when comparing the calculated results using the analytical equation with that using the numerical equation. Those calculations using the MHV2 mixing rule gave the highest deviations. When compared with the experimental data, it was found that the calculation using the analytical equations gave smaller deviations

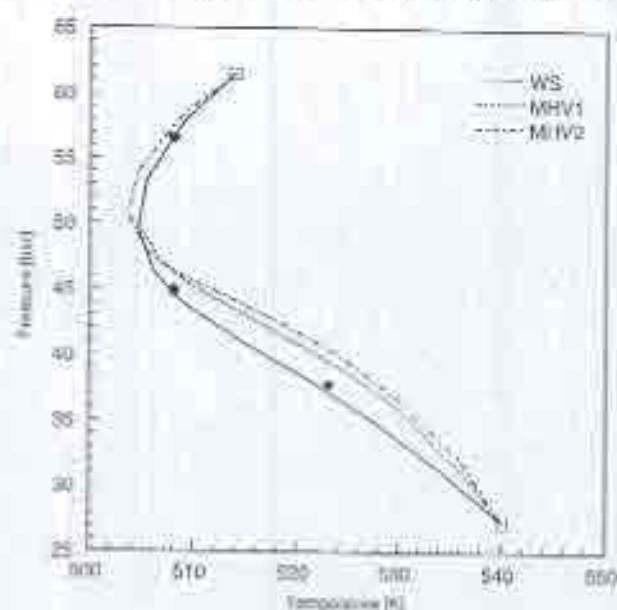


Fig. 1. Critical curve of the *n*-heptane and ethanol system using the analytical derivative equations with the WS, MHV1 and MHV2 mixing rules: (○) critical point of pure components and (●) Seo et al. [15].

of temperature and pressure than that using the numerical equations. The calculated results using the WS mixing rule gave the lowest deviations of temperature and pressure while the calculated results using the MHV2 gave the highest deviations of temperature and pressure. The average computational time required in this problem using the analytical and numerical equations for three mixing rules were also shown in Table 3. The calculated results using the analytical equations with the WS and MHV1 mixing rules were 19 times faster than those calculated using the numerical equations. The calculated results using the analytical equations with the MHV2 mixing rule were 32 times faster than those using the numerical equations.

Table 3

Average critical temperature and critical pressure deviations and average computational times for the *n*-heptane and ethanol system.

	WS	MHV1	MHV2
$ T_c^{calc} - T_c^{Nume} $	1.22	1.28	2.28
$ P_c^{calc} - P_c^{Nume} $	1.06	1.53	1.87
$ T_c^{Nume} - T_c^{Exp} $	0.71	1.41	0.71
$ P_c^{Nume} - P_c^{Exp} $	0.90	0.96	1.85
$ T_c^{Nume} - T_c^{Exp} $	1.11	1.31	1.79
$ P_c^{Nume} - P_c^{Exp} $	0.78	0.97	0.88
Computational time (s)			
Nume/Anal	5.8/0.31	4.9/0.26	9.3/0.29

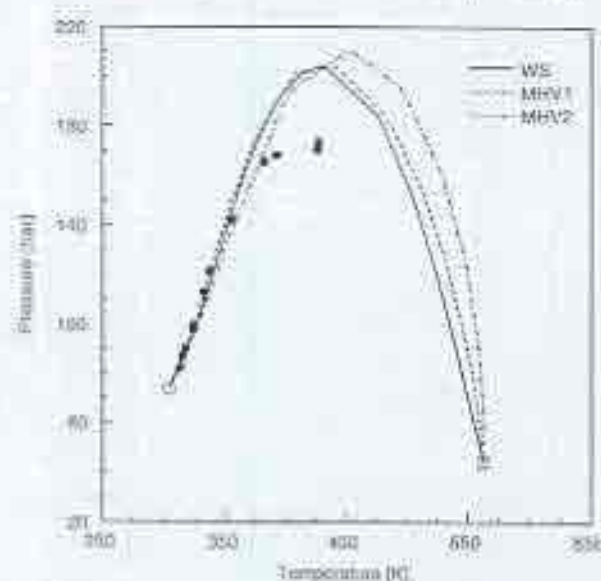


Fig. 2. Critical curve of the carbon dioxide and 1-butanol system using the WS, MHV1 and MHV2 mixing rules: (□) critical point of pure components; (●) Sewer et al. [15], (◆) Ichilata et al. [17], and (■) Oliver and Luna [19].

7. Carbon dioxide + 1-butanol system

The critical curve of the mixture of carbon dioxide and 1-butanol was predicted using three mixing rules, as shown in Fig. 2. The calculated critical curve fitted the experimental data [17–19], especially at high carbon dioxide mole fractions. The average temperature and pressure deviations of the calculation using the analytical derivative equations and that using the numerical derivative equations were shown in Table 4. The simulated carbon dioxide compositions varied from 0.1 to 0.7 with 0.1 increments. The

Table 4
Average critical temperature and critical pressure deviations and average computational times for the carbon dioxide and 1-butanol system

	WS	MHV1	MHV2
$ T_c^{\text{calc}} - T_c^{\text{exp}} $	8.31	12.99	29.27
$ P_c^{\text{calc}} - P_c^{\text{exp}} $	6.43	25.34	55.09
$ T_c^{\text{calc}} - T_c^{\text{Exp}} $	14.58	14.98	14.99
$ P_c^{\text{calc}} - P_c^{\text{Exp}} $	23.46	26.32	10.90
$ T_c^{\text{num}} - T_c^{\text{Exp}} $	8.35 ^a	13.96 ^a	46.78 ^a
$ P_c^{\text{num}} - P_c^{\text{Exp}} $	14.79 ^a	39.98 ^a	61.41 ^a
Computational time (s)			
Nom/Anal	1.58/0.38	3.90/0.41	6.22/6.36

^a Three experimental data were not converted when using the numerical equations.

^b Seven experimental data were not converted when using the numerical equations.

calculated results using the WS mixing rule gave the lowest deviations of temperature and pressure. The calculations using the MHV2 mixing rule gave the highest deviations of temperature and pressure. When compared with the experimental data, the calculated results using the numerical equations gave smaller deviations of temperature and pressure than those using the analytical equations. However it was found that some of calculations using the numerical equations were not converted. Among the calculations using the analytical equations, the WS mixing rule gave the lowest deviations of temperature and pressure while the MHV2 gave the highest deviations of temperature and pressure. The average computational time required for the calculations using the analytical and numerical equations were also shown in Table 4. The calculated results using the analytical equations with the WS and MHV1 mixing rules were nine times faster than those using the numerical equations. The calculated results using the analytical equations with the MHV2 mixing rule were 17 times faster than those using the numerical equations. It was also found that the derivations of the calculated results using three mixing rules increased from *n*-heptane + ethanol system. These were occurring because the molecular size different between carbon dioxide and 1-butanol was increasing.

8. 2-Butanol + water system

The critical curve of the mixture of 2-butanol and water was predicted using the WS mixing rule and shown in Fig. 3 along with the experimental data obtained from Moriyoshi et al. [20]. The adjustable parameters were taken from Alvarado et al. [6]. The calculation using the analytical equations was successfully to determine the high-density critical points similar to the calculation by Alvarado et al. [6].

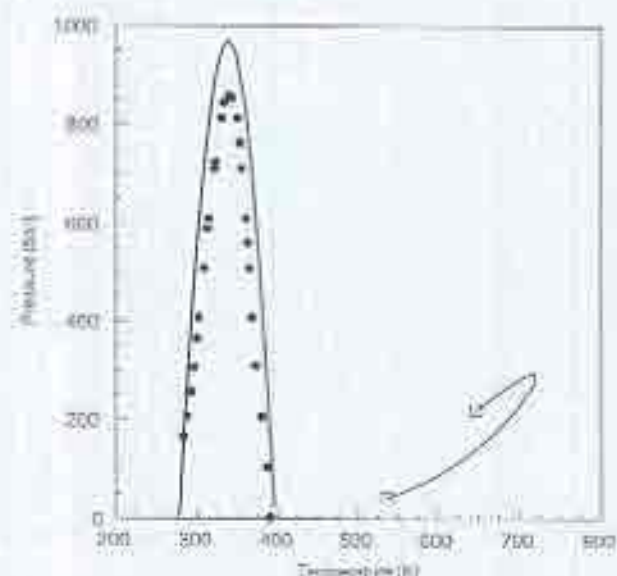


Fig. 3. Critical curve of the 2-butanol and water system using the WS mixing rule; (□) critical point of pure components and (●) Moriyoshi et al. [20].

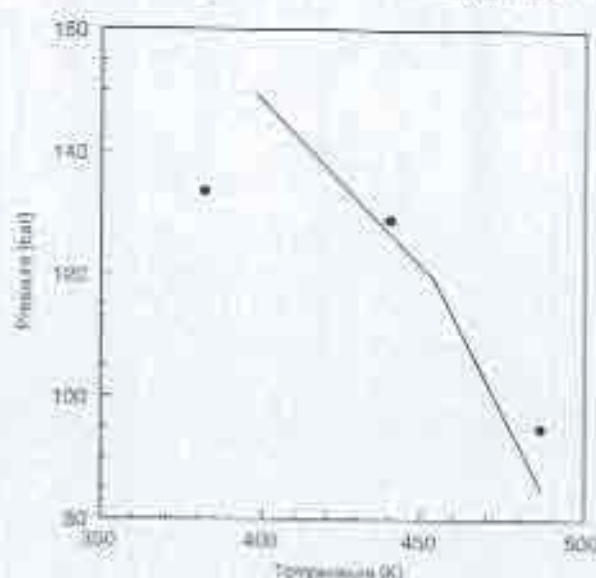


Fig. 4. Critical temperature and pressure of carbon dioxide(1) + vinyl acetate(2) + 2-butanone(3) at constant $x_2/x_1 = (1/3)$ using the WS mixing rule: (●) Stevens et al. [14].

An average computational times required in the calculation using the analytical equations was 0.43 s and it was found that the calculations at the high-density critical points required more computational time than the calculations at the low-density critical points. However, the calculation using the numerical equations was successful in determining only for the low-density critical points in this example. Compared with

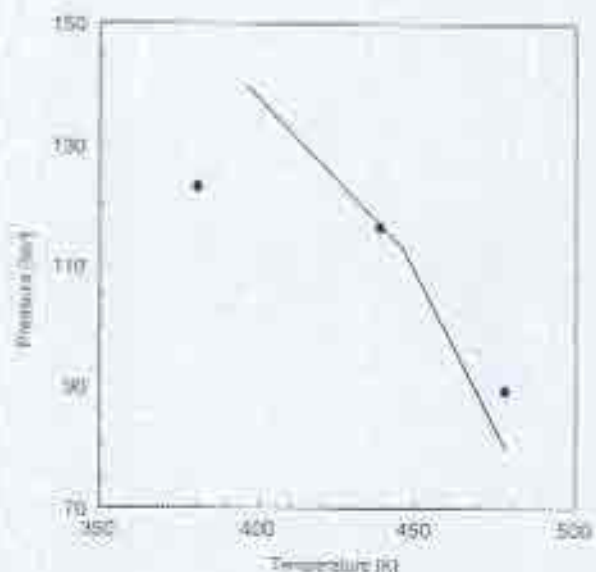


Fig. 5. Critical temperature and pressure of carbon dioxide(1) + vinyl acetate(2) + 2-butanone(3) at constant $x_2/x_1 = (3/1)$ using the WS mixing rule: (●) Stevens et al. [14].

the experimental data, the calculated results using the analytical equations of $|T_c^{\text{Anal}} - T_c^{\text{Exp}}|$ of 33.27 K and $|P_c^{\text{Anal}} - P_c^{\text{Exp}}|$ of 170.21 bar.

9. Carbon dioxide + vinyl acetate + 2-butanol system

The critical points of the ternary system carbon dioxide, vinyl acetate and 2-butanol were calculated using the Wong–Sandler mixing rule. The adjustable parameters were taken from Stevens et al. [14] at 413.15 K. The critical curves of this system were shown in Figs. 4 and 5. The calculations were comparable to the experimental data, except at low temperatures. The calculated results using the analytical equations gave $|T_c^{\text{Anal}} - T_c^{\text{Exp}}|$ of 8.58 K and $|P_c^{\text{Anal}} - P_c^{\text{Exp}}|$ of 11.70 bar. An average computational time required for the calculation using the analytical partial derivative equations was 1.3 s. However, the calculation using the numerical derivative were converted only when increased the value of the tolerance of Eq. (14) to 60% and an average computational time was 18.86 s.

10. Conclusion

Generalized partial derivative equations are developed to connect the critical points calculation such as the method of Heidmann and Khalil. These partial derivative equations can be derived for all equations of state and then mixing rules, which are written in the manner of Eq. (1). Another critical point calculation method by Stradi et al. [21], which indicates all critical points at a given composition can also use these derivative equations to extend the ability of calculation to new mixing rules. A modification of the algorithm and scheme to predict multiple critical points are also presented. The calculation using this analytical derivative is faster than that using the numerical derivative. When the mixing rules are complicated and the number of components increased, the calculation based on the analytical derivative equations is superior in computation time and reliability to that of the numerical derivative equations.

List of symbols

a, b	parameters in an equation of state
A_{∞}^E	infinite pressure excess Helmholtz free energy
C	cubic summation
F_1 – F_3	volume functions (see Appendix A)
g_0^E	excess Gibbs free energy at zero pressure
G_{ij}	interaction parameter in the NRTL model
k_{ij}	binary interaction parameter
m	parameter in an equation of state
n_i	number of moles of i th component
n_t	total number of moles in the mixtures
P	pressure (1 bar = 10^5 Pa)
Q	matrix of partial derivative
R	universal gas constant = 8.3143 J/mol K
T	temperature

- v specific volume
 x mole fraction of a component

Greek letters

- α reduced parameter
 σ NRTL parameter
 $\bar{\alpha}_k$ summation of the partial derivative order k of $n\alpha$ in Eqs. (22)–(24)
 $\bar{\beta}_k$ summation of the partial derivative order k of $n\beta$ in Eqs. (19)–(21)
 δ_1, δ_2 constants in an equation of state
 Δ an increment
 γ activity coefficient
 κ dimensionless volume
 τ NRTL parameter
 ω acentric factor

Subscripts

- c critical property
 i, j, k, l component numbers
 n number of components in a mixture

Superscripts

- Anal. calculated results using the analytical derivative equations
 Cal. calculated results using an excess free energy mixing rule
 Exp. experimental data
 Num. calculated results using the numerical derivative equations

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support by the Thailand Research Foundation (TRF).

Appendix A

Volume functions $F_1(x) = F_2(\kappa)$, $\kappa = v/b$

$$F_1 = \frac{1}{\kappa - 1} \quad (\text{A.1})$$

$$F_2 = \frac{2}{\delta_1 + \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right) - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right) \right] \quad (\text{A.2})$$

$$F_3 = \frac{1}{\delta_1 + \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^2 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^2 \right] \quad (\text{A.3})$$

$$F_4 = \frac{1}{\delta_1 - \delta_2} \left[\left(\frac{\delta_1}{\kappa + \delta_1} \right)^2 - \left(\frac{\delta_2}{\kappa + \delta_2} \right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

$$F_5 = \frac{2}{\delta_1 - \delta_2} \ln \left(\frac{\kappa + \delta_1}{\kappa + \delta_2} \right) \quad (\text{A.5})$$

Appendix B

The partial derivative of na , nb and activity coefficient with respect to composition at constant temperature and total volume where

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n}$$

B.1. The partial derivative equations required for the van der Waals basic mixing rule

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = b_i, \quad \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial na}{\partial n_i} = \alpha \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij} - b_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial^2 na}{\partial n_i \partial n_j} = \alpha \left(a_{ij} + \frac{b_i b_j}{b^2} - \frac{\sum_k x_k a_{ik} b_j}{a} - \frac{\sum_k x_k a_{jk} b_i}{a} - \frac{b_i}{a} \frac{b_j}{b} \right) \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 na}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = 2\alpha \left(2 \frac{b_i b_j \sum_l x_l a_{il}}{b^2 a} + 2 \frac{b_j b_k \sum_l x_l a_{jl}}{b^2 a} + 2 \frac{b_i b_k \sum_l x_l a_{kl}}{b^2 a} \right. \\ \left. - 2 \frac{b_i b_j b_k}{b^3} - \frac{b_i}{b} a_{jk} - \frac{b_j}{b} a_{ik} - \frac{b_k}{b} a_{ij} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

$$\bar{\alpha}_i = 2\alpha \left(\frac{b_i}{b} \right)^3 + 6 \left(\frac{b_i}{b} \right)^2 \bar{\alpha}_1 - 6\alpha \frac{b_i}{b} \bar{\alpha} \quad (\text{B.5})$$

$$\bar{\alpha} = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \quad (\text{B.6})$$

B.2. The partial derivative equations required for the Wong–Sandler mixing rule

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = \frac{2 \sum_j x_j (b - (a/RT))_{ij}}{1 - \alpha} - \frac{b}{1 - \alpha} f_i \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{1}{(1 - \alpha)} \left(2 \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} + \frac{b}{C} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} - \frac{\partial nb}{\partial n_i} f_j - \frac{\partial nb}{\partial n_j} f_i \right) \quad (\text{B.8})$$

$$(1 - \alpha) \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 \ln \gamma_j}{\partial n_k} + \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_k} + \frac{1}{C} \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j} - \frac{1}{C} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial n_j} + J_j \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + J_k \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{1}{C} \frac{\partial^3 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} \quad (\text{B.9})$$

$$h_i = 1 - \alpha_i - \frac{\ln \gamma_i}{C} \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} = \alpha_i + \frac{\ln \gamma_i}{C} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{1}{C} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j} \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial^3 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \frac{1}{C} \frac{\partial^3 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} \quad (\text{B.13})$$

$$\tilde{\beta}_i = \frac{b}{(1 - \alpha)} \tilde{\alpha}_i - \frac{3}{(1 - \alpha)} (\tilde{n} - \tilde{\alpha}_i) \tilde{\beta}_i + \frac{3}{(1 - \alpha)} \tilde{\beta}_i \tilde{\alpha}_i \quad (\text{B.14})$$

B.3. The partial derivative equations required for the MHV1 mixing rule

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = -b + 2 \sum_j x_j b_{ij} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 2b_{ij} - \frac{\partial nb}{\partial n_i} - \frac{\partial nb}{\partial n_j} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{\partial n \alpha}{\partial n_i} = \alpha_i + \frac{1}{q_i} \left(\ln \gamma_i + \ln \frac{b}{h_i} + \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - 1 \right) \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{\partial^2 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{1}{q_i} \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) + \frac{1}{b} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \quad (\text{B.19})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 n \alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} &= \frac{\partial^3 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} + 1 - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\ &\quad + \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) + \frac{1}{b} \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \\ &\quad - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

$$\bar{\alpha}_i = \frac{1}{q_i} \left(\sum_{jk} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} \Delta n_j \Delta n_k + \bar{n}^2 - 3\bar{n} \left(\frac{\bar{p}_1}{b} \right)^2 + 2 \left(\frac{\bar{p}_1}{b} \right)^3 + \frac{\bar{p}_2}{b} + 3 \frac{\bar{p}_2}{b} \left(1 - \frac{\bar{p}_1}{b} \right) \right) \quad (\text{B.21})$$

B.4. The partial derivative equations required for the MHV2 mixing rule

$$\frac{\partial nb}{\partial n_i} = -b + 2 \sum_j x_j b_{ij} \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} = 2b_{ij} - \frac{\partial nb}{\partial n_i} - \frac{\partial nb}{\partial n_j} \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} = - \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) \quad (\text{B.24})$$

$$(q_1 + 2q_2\alpha) \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} = q_1\alpha_i + q_2(\alpha^2 + \alpha_i^2) + \ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} - 1 \quad (\text{B.25})$$

$$(q_1 + 2q_2\alpha) \frac{\partial^2 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} - 2q_2 \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \right) + \frac{1}{b} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} - \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right) \left(1 - \frac{1}{b} \frac{\partial nb}{\partial n_j} \right) \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} (q_1 + 2q_2\alpha) \frac{\partial^3 n\alpha}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} &= 1 + \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_k} \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\ &+ \frac{1}{b} \left(\frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} \right) - \frac{1}{b^2} \left(\frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_j} + \frac{\partial nb}{\partial n_i} \frac{\partial nb}{\partial n_k} + \frac{\partial nb}{\partial n_j} \frac{\partial nb}{\partial n_k} \right) \\ &+ 2q_2 \left(\left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_j \partial n_k} + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_k} + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_k} \right) \frac{\partial^2 nb}{\partial n_i \partial n_j} \right) \\ &+ 2q_2 \left(\left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \right) + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_k} \right) + \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_j} \right) \left(\alpha - \frac{\partial n\alpha}{\partial n_k} \right) \right) \\ &+ \frac{1}{b} \frac{\partial^3 nb}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

$$\bar{\alpha}_3 = \frac{1}{q_1 + \alpha q_2} \left(\sum_{j \neq i} \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} \Delta n_j \Delta n_k + 6q_2 \bar{n} (\alpha \bar{n} - \bar{\alpha}_1)^2 + 6q_2 (\alpha \bar{n} - \bar{\alpha}_1) \bar{\alpha}_2 + \bar{n}^3 \right. \\ \left. - 3\bar{n} \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^2 + 2 \left(\frac{\bar{\beta}_1}{b} \right)^3 + \frac{\bar{\beta}_2}{b} + 3 \frac{\bar{\beta}_2}{b} \left(1 - \frac{\bar{\beta}_2}{b} \right) \right) \quad (\text{B.28})$$

B.5 The NRTL activity models and their partial derivative equations for incorporating with the mixing rules

$$\frac{\partial \bar{g}^E}{RT} = \sum_i n_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} n_j}{\sum_k G_{ki} n_k} = \sum_i n_i \frac{\bar{\tau}_i}{G_i} \quad (\text{B.29})$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{\tau}_i}{G_i} + \sum_j n_j \frac{G_{ji}}{G_i} \left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) \quad (\text{B.30})$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial n_j} = \frac{G_{ji}}{G_i} \left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) + \frac{G_{ji}}{G_i} \left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) - \sum_k n_k \frac{G_{ki} G_{jk}}{G_i^2} \left(\left(\tau_{ki} - \frac{\bar{\tau}_k}{G_k} \right) - \left(\tau_{kj} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) \right) \quad (\text{B.31})$$

$$\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial n_j \partial n_k} = -\frac{G_{ji} G_{ki}}{G_i^2} \left(\left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) - \left(\tau_{ki} - \frac{\bar{\tau}_k}{G_k} \right) \right) - \frac{G_{ji} G_{ki}}{G_i^2} \left(\left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) - \left(\tau_{ki} - \frac{\bar{\tau}_k}{G_k} \right) \right) \\ - \frac{G_{ji} G_{ki}}{G_i^2} \left(\left(\tau_{ji} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) - \left(\tau_{ki} - \frac{\bar{\tau}_k}{G_k} \right) \right) \\ + 2 \sum_l n_l \frac{G_{li} G_{jl} G_{kl}}{G_i^3} \left(\left(\tau_{li} - \frac{\bar{\tau}_l}{G_l} \right) + \left(\tau_{jl} - \frac{\bar{\tau}_j}{G_j} \right) + \left(\tau_{kl} - \frac{\bar{\tau}_k}{G_k} \right) \right) \quad (\text{B.32})$$

References

- [1] R.A. Heidemann, A.M. Khalil, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 26 (1980) 769–779.
- [2] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 38 (1992) 671–680.
- [3] S. Dadi, M.L. Michelsen, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 36 (1990) 1829–1836.
- [4] P. Kolar, K. Kajima, *Fluid Phase Equilib.* 118 (1996) 175–200.
- [5] M. Castier, S.I. Sandler, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 3379–3588.
- [6] G.E. Alvarado, M. Castier, S.I. Sandler, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 49–54.
- [7] R. Stockfleth, R. Doon, *Fluid Phase Equilib.* 145 (1998) 43–52.
- [8] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [9] H. Debye, S.I. Sandler, *Int. J. Thermophys.* 16 (1995) 695–704.
- [10] M.L. Michelsen, R.A. Heidemann, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 27 (1981) 521–523.
- [11] G.E. Alvarado, S.I. Sandler, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 44 (1998) 1178–1189.
- [12] O. Axelsson, *Iterative Solution Methods*, Cambridge University Press, New York, 1994.

- [13] B.E. Poling, L.M. Prausnitz, J.P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, fifth ed., McGraw-Hill, Singapore, 2001.
- [14] R.M. Stevens, A. Bekk, P.R.H. van der Neut, T.W. de Loos, J.S. Amis, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 1280–1284.
- [15] J. Seo, S. Lee, H. Kim, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 934–937.
- [16] T. Hiaki, H. Miyagi, T. Tsuji, M. Hongo, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 23–27.
- [17] K. Ishihara, A. Tanaka, H. Tanaka, M. Kato, T. Sako, M. Sato, T. Nakata, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 324–325.
- [18] S.D. You, S.J. Park, J.W. Kim, J.C. Kim, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 932–935.
- [19] G.S. Oliver, L.A.G. Luna, *Fluid Phase Equilib.* 162 (2001) 145–156.
- [20] T. Moriyoshi, S. Kanaoka, K. Aihara, K. Yamamoto, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 537–545.
- [21] B.A. Stradi, J.F. Hennecke, J.P. Kahl, M.A. Stadler, *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 47 (2001) 212–221.

PHASE DIAGRAM OF A PARAFFIN MIXTURE

Satok Chaikunchuenakorn
Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Thammasat University
Klong Lung, Patum-Tani, 12121
Phone: 662-564-3002 ext 3122
Fax: 662-564-3002 ext 3040
Email: csatok@engr.tu.ac.th

Keywords: Critical locus, Cubic equation of state, Wong-Sandler mixing rule

Abstract: Phase diagram for fluid mixtures is used to calculate the critical locus for a system containing light and heavy components. Analytical critical conditions are developed for the pressure explicit equation of state. The Peng-Robinson equation of state with the Wong-Sandler mixing rule is used to calculate the critical properties of alkane mixtures where methane (C_1) is the light component and C_2 - C_{16} are heavy components. Calculated results show that mixture of methane and light paraffins behave as Type I phase diagram, and mixture of methane and heavy paraffins behave as Type V phase diagram. These calculated results are comparable to those experiments.

1. Introduction

Process design in the near-critical and critical regions becomes an important topic in recent clean technology industrial. Predictions phase equilibrium in the critical region represent a severe exam for different equation of state and mixing rules. However, few publications presented the prediction of critical lines. It was found that cubic equations of state and basic mixing rule are capable of quantitatively predicting the P-T critical loci of Types I and V systems (according to the classification of van Konynenburg and Scott [1]). However, the values of the interaction parameters for the critical line were different from

those in the subcritical regions. In addition, deviations were found between the experimental and calculation data in the P - x projections of type V systems.

The purpose of this study is to study the influence of the adjustable parameters of the Wong-Sandler mixing rule, [2], on its predictive ability and its quality when compared with experimental data.

2. Thermodynamics Models

The Peng-Robinson equation of state, [3], can be written as

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+2.414b)(v-0.414b)} \quad (1)$$

The mixture parameters a and b are derived from the Wong-Sandler mixing rule, in which the mixture parameters can be written as

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \right)}{1 - \frac{a}{bRT}} \quad (2)$$

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{A^E}{0.6332} \quad (3)$$

The parameter k_{ij} is a binary interaction parameter and, A^E is infinite pressure excess Helmholtz free energy calculated here using the NRTL model.

3. Critical Point Condition

A critical condition is obtained from equating the second and third derivatives of the Helmholtz free energy to zero, and it can be written as

$$Q\Delta n = 0, \quad \Delta n^T \Delta n = 1 \quad (4)$$

where $Q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,P}$, and the cubic summation equation

$$C = \sum_i \sum_j \sum_k \Delta n_i \Delta n_j \Delta n_k \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,P} = 0 \quad (5)$$

Chaikinchuksakun and Tanthapunichakorn, [4], presented analytical critical conditions and calculation algorithm.

4. Results and Discussion

Critical loci were calculated for binary mixtures of methane and C_2 to C_{16} . Table 1 presented the thermodynamics properties of selected pure components taken from Poling, et al. [5]. The adjustable parameters k_{ij} and g_{ij} of each system were determined by fitting subcritical vapor-liquid equilibrium data and to the Peng-Robinson equation and the Wong-Sandler mixing rule. The following objective function, F , was used.

$$F = \sum_i \left(\frac{T_i^{sat} - T_i^{exp}}{T_i^{sat}} \right)^2 \quad (6)$$

where T^{cal} and T^{exp} were the calculated and the experimental bubble point temperatures, respectively.

Table 1

Thermodynamics properties of selected pure components

Component	T_b (K)	P_c (bar)	ω	Ref. of VLE Data
Methane (C1)	190.56	45.99	0.011	—
Ethane (C2)	305.32	48.72	0.099	[6] at 210 K
Propane (C3)	369.83	42.48	0.152	[7] at 277.59 K p. 416
n-Butane (C4)	425.12	37.96	0.200	[7] at 294.26 K p.422
n-Pentane (C5)	469.70	33.70	0.252	[7] at 294.26 K p.438
n-Hexane (C6)	507.60	30.25	0.300	[7] at 248.14 K p.459
n-Hexadecane (C16)	723.00	14.00	0.718	[8] at 542.65 K

Methane + Ethane to n-Pentane

The critical loci of the binary methane + ethane to methane + n-Pentane were predicted type I critical behavior as shown in Figure 1. These calculated critical loci were comparable to the experimental data [9–10]. Many set of the adjustable parameters were obtained, but the calculated critical loci using these parameters were comparable and could not distinct in figure.

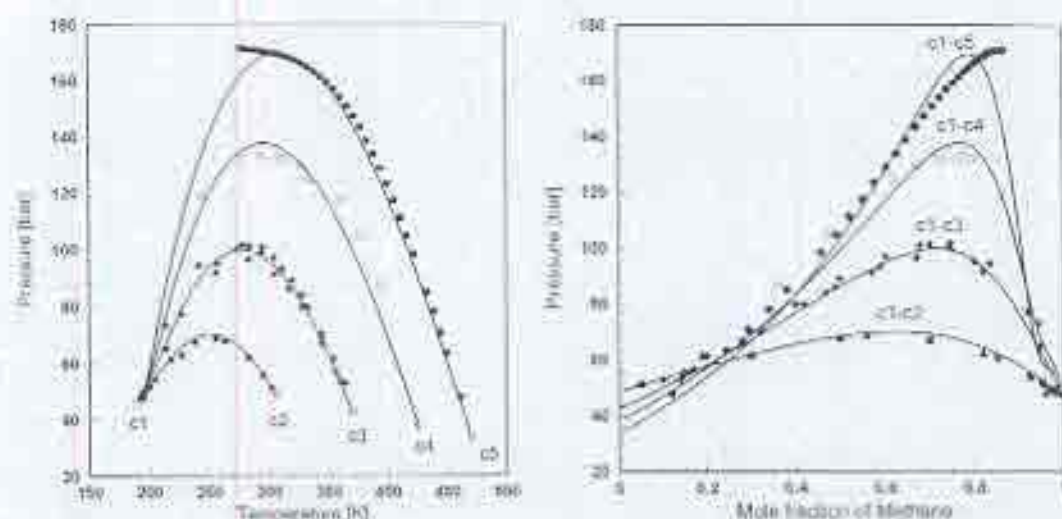


Figure 1 P-T and T-x critical projection of methane and ethane to n-pentane mixture.

Symbols; experimental data [9-10].

Methane + n-Hexane

The mixture of methane and n-hexane was form type V critical behavior which has a discontinuous gas-liquid critical line. One branch was start from pure n-hexane ending at a lower critical endpoint, and a short branch goes from pure methane to an upper critical endpoint. Figure 2 showed calculated projection of the critical loci, the experimental critical data, [10-11]. The calculated critical were comparable with the experimental data in the P-T projection, but the P-x projection showed that the model does not predict the liquid-liquid critical line the $0.89 < x_{C1} < 0.93$ composition range reported by Lin et al. [11]. A liquid-liquid like critical line in the vicinity of pure methane were shown in Figure 3. Many set of the adjustable parameters were obtained, but the calculated gas-liquid critical loci using these parameters were comparable and could not distinct in figure. However, the predicted liquid-liquid critical points were different. When using $\alpha = 0.1$, $k_{12} = 0.0062$, $P_{12} = 730.341$, and

$g_{21} = -465.765$, the predicted of lower critical end point are $x_{c1} = 0.93$, 184.345 K, and 34.46 bar and the experimental data are $x_{c1} = 0.9286$, 182.46 K, and 34.15 bar. The predicted of upper critical endpoint are $x_{c1} = 0.992$, 194.55 K, and 50.66 bar and the experimental data are $x_{c1} = 0.9976$, 195.91 K, and 52.06 bar.

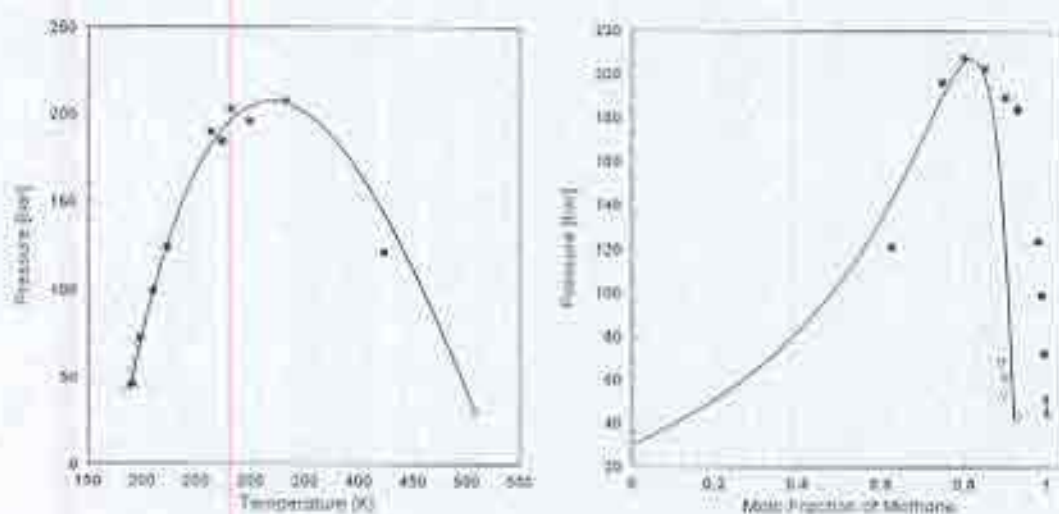


Figure 2 P-T and T-x critical projection of methane + n-hexane.

Symbols: experimental data [11-12]

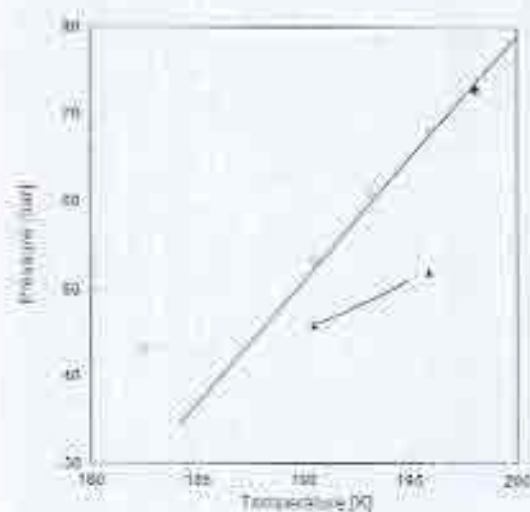


Figure 3 A local enlargement of near critical point of methane

Methane + n-Hexadecane

The critical behavior of methane and n-hexadecane mixture was similar to the behavior of methane + n-hexane mixture as shown in Figure 4. One branch was start from pure n-hexadecane ending at a lower critical endpoint, and a short branch goes from pure methane to an upper critical endpoint. The P-x projection showed that the model does not predict the liquid-liquid critical line the $0.95 < x_{CH_4} < 0.9997$ composition range.

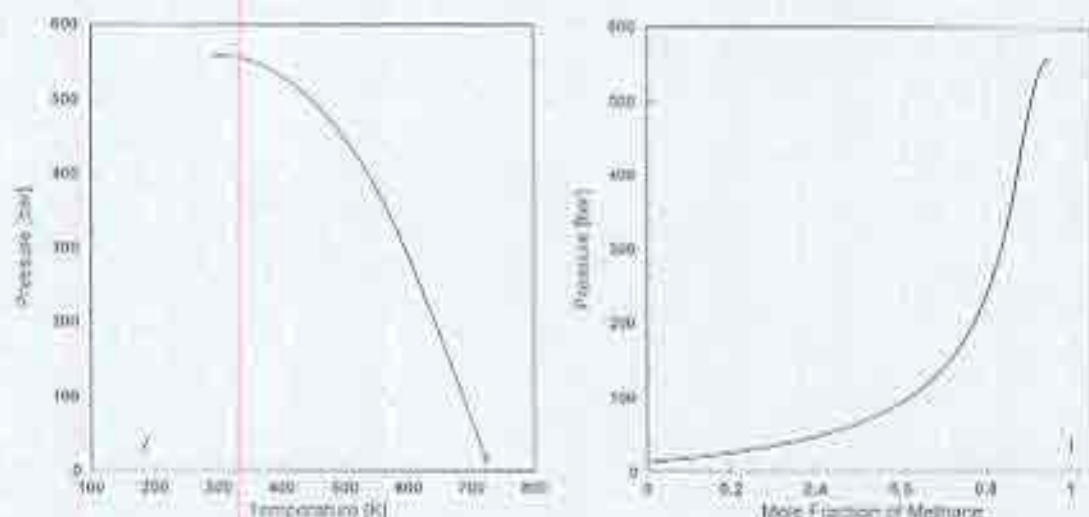


Figure 4 P-T and T-x critical projection of methane + n-hexadecane.

5. Conclusions

The critical loci of a paraffin mixture calculated using the Peng-Robinson equation of state and the Wong-Sandler mixing rule. The predicted critical behaviors were satisfactory agreement with the experimental data.

6. Acknowledgment

The authors, Chaikunchuensakun, S., would like to acknowledge the financial support by the Thailand Research Foundation (TRF).

7. Nomenclature

A_{∞}^f = Infinite pressure excess Helmholtz free energy

a, b = Parameters in an equation of state

C = Cubic summation

ξ_{ij} = Interaction parameter in the NRTL model

k_{ij} = Binary interaction parameter

n_i = Number of moles of i th component

n_t = Total number of moles in the mixtures

P = Pressure (1 bar = 10^5 Pa)

Q = Matrix of partial derivative

R = Universal gas constant = 8.3143 J/mol K

T = Temperature

v = Specific volume

x = Mole fraction of a component

Superscripts

Cal = Calculated results using an excess free energy mixing rule

Exp = Experimental data

VLE = Vapor–Liquid Equilibrium

Subscripts

- c = Critical property
 i, j, k = Component numbers

Greek Letters

- α = NRTL parameter
 Δ = An increment
 τ = NRTL parameter
 a = Acentric factor

8. References

- [1] Van Konynenburg, P. H., Scott, R. L., Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, *Philos. Roy. Soc. Lond. A*, **495**, 298, 1980.
- [2] Wong, D. S. H., Sandler, S. I., A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **38**, 671, 1992.
- [3] Peng, D. Y. and D.B. Robinson, A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59, 1976.
- [4] Chaikunchuenakorn, S., Tantapanichakoon, W., Critical points calculation with a cubic equation of state and excess free energy mixing rules, *Fluid Phase Equilib.*, **209**, 119, 2003.
- [5] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th edition, McGraw-Hill, Singapore, 2001.
- [6] Wei, M. W., Brown, F. S., Kidnay, A. J., Sloan, E. D., Vapor + Liquid Equilibria for the Ternary System Methane + Ethane + Carbon Dioxide at 230 K and Its Constituent Binaries at Temperatures from 207 to 270 K, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 276, 1995.

- [7] Knapp, H., Doring, R., Oellrich, L., Plocker, H., Prausnitz, J. M., *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances*, Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, Frankfurt, 1982.
- [8] Lin, H., Sebastian, M., Choa, K., Gas-Liquid Equilibrium in Hydrogen + n-Hexadecane and Methane + n-Hexadecane at Elevated Temperature and Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 252, 1980.
- [9] Wichterle, V., Kobayashi, R., Vapor-Liquid Equilibrium of Methane - Ethane System at Low Temperature and High Pressures, *J. Chem. Eng. Data*, **17**, 9, 1972.
- [10] Hick, C. P., Young, C. L., The Gas-Liquid Critical Properties of Binary Mixtures, *Chemical Reviews*, **75**, 119, 1975.
- [11] Lin, Y. N., Chen, R. J. J., Chapplear, P. S., Kobayashi, R., Vapor-Liquid Equilibrium of the methane-n-hexane system at low temperature, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 402, 1977.