

Кубические уравнения состояния. Правила смешения

Григораш Дарья

1. Уравнения состояния: определение и виды
2. Развитие кубических уравнений состояния
3. Определение параметров кубических уравнений состояния для индивидуальных компонентов
4. Правила смешения
 1. Классические
 2. EoS/G^E

Определения и виды уравнений состояния

Термическое
 $p = p(V, n, T)$

Калорическое
 $U = U(V, n, T)$

Уравнения состояния

Вириальные

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} \dots \right)$$

Кубические

- ван-дер-Ваальса
- Редлиха-Квонга
- Соавэ-Редлиха-Квонга
- Пенга-Робинсона

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \left(\frac{a}{p} \right) V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Эмпирические

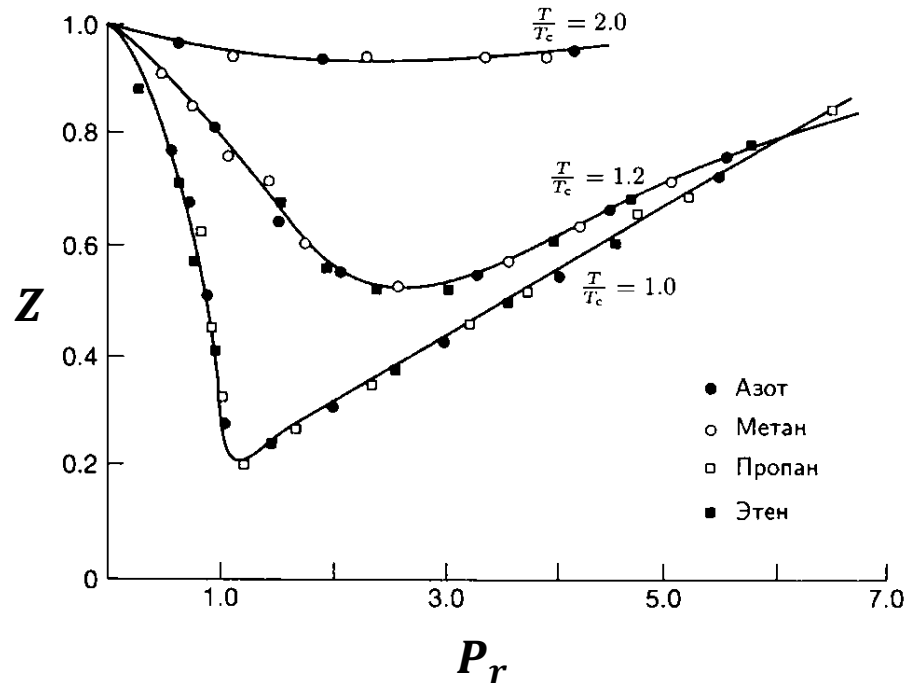
- Бенедикта–Вебба–Рубина
- Спэна - Вагнера (CO₂)

Теоретические

Основаны на статистических теориях ассоциации:

- SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)
- CPA (Cubic Plus Assosiation)

Принцип соответственных состояний и фактор ацентричности



Фактор ацентричности

$$\omega = -\log P_r^{sat} |_{Tr=0.7} - 1.00$$

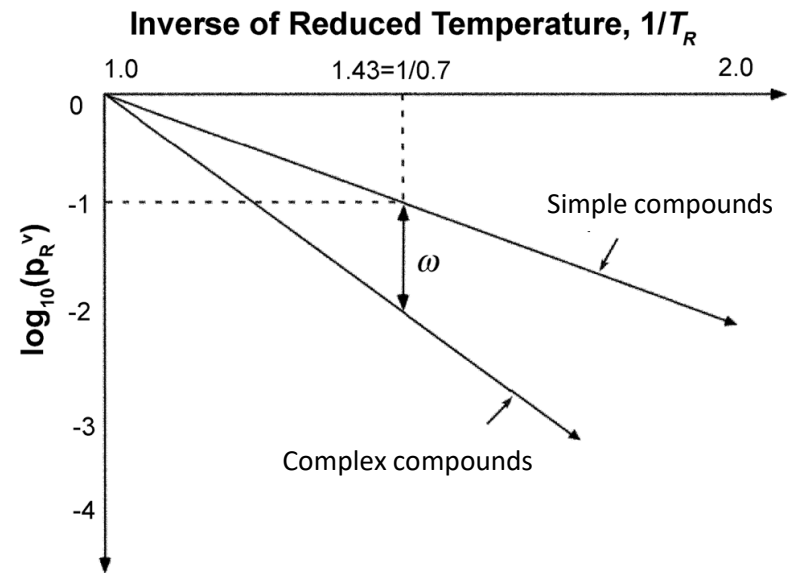
Уравнение ван-дер-Ваальса:

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

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{1 RT_c}{8 P_c}$$

$$Z = \frac{V_r}{V_r - \frac{1}{3}} - \frac{9}{8V_r T_r} \quad P_r = \frac{P}{P_c}, V_r = \frac{V}{V_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$



Развитие кубических уравнений состояния

Отталкивание Притяжение

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

van der Waals

$$a = \frac{27 (RT_c)^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c}$$

Redlich – Kwong (RK)

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

$$a = 0.42748 \frac{(R^2 T_c^{2.5})}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

Soave – Redlich – Kwong (SRK)

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

$$a_c = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

Peng – Robinson (PR)

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

$$a_c = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a(T) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Критические параметры

Экспериментальные
величины

Методы оценки по
групповым вкладам:

- Joback
- Constantinou and Gani
- Ambrose

Давление пара

Плотности

Правило смешения ван-дер-Ваальса

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij}$$

↓ $l_{ij} = 0$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i$$

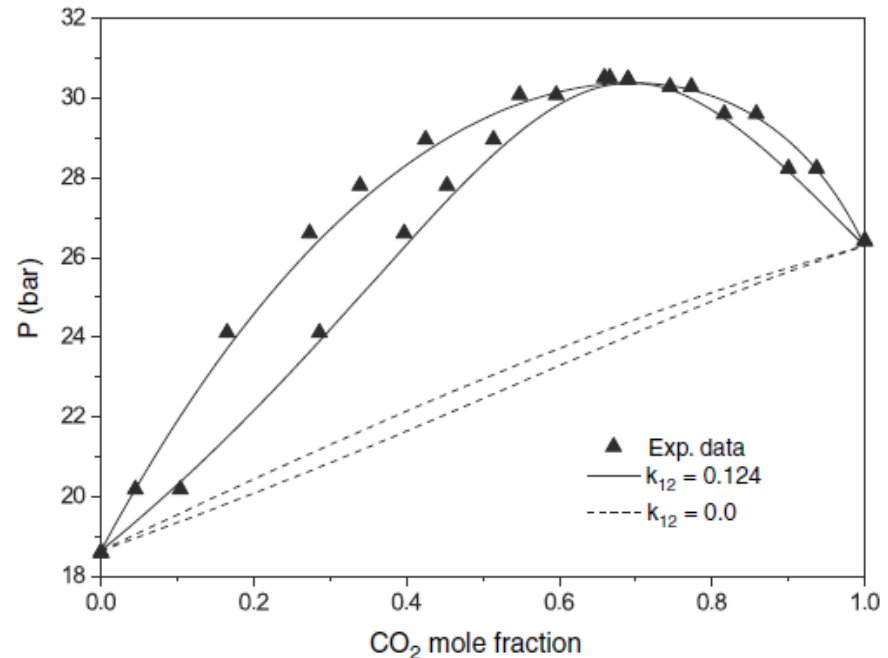
Бинарная система:

$$a = x_1^2 a_1 + x_2^2 a_2 + 2x_1 x_2 a_{12}$$

$$b = x_1^2 b_1 + x_2^2 b_2 + 2x_1 x_2 b_{12}$$

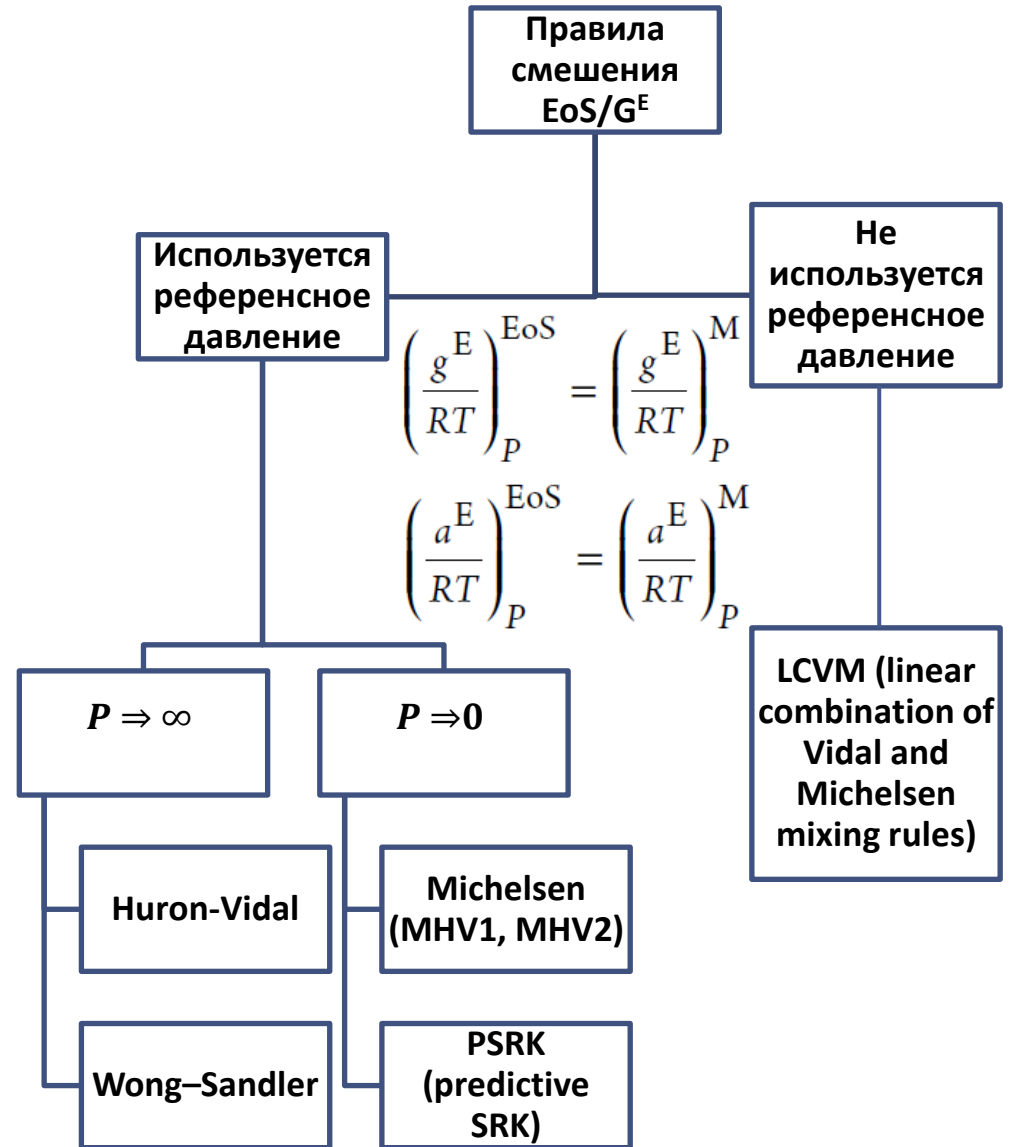
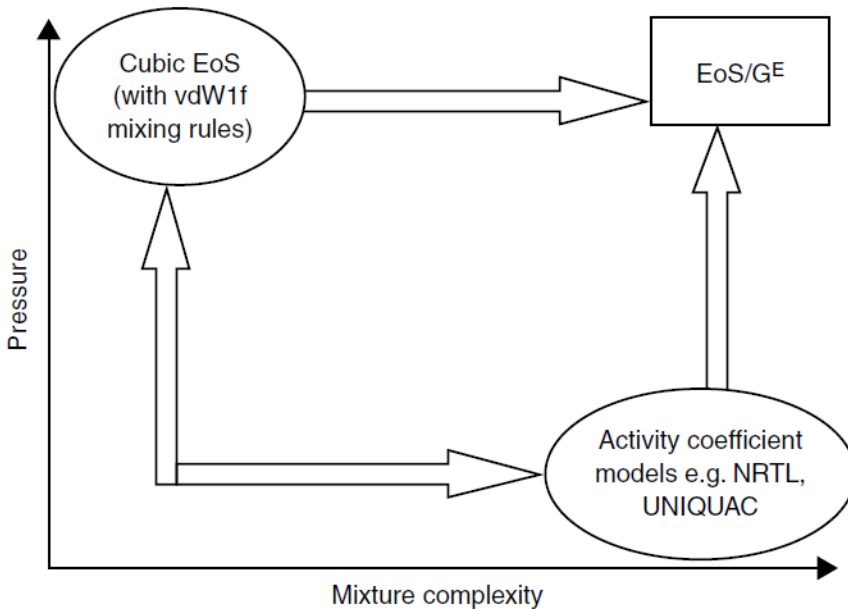
$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \leftarrow \text{Оптимизация по экспериментальным данным}$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \leftarrow \text{данным}$$



Система CO₂ – этан, T = 263.15 К. Модель: уравнение Пэнга – Робинсона, правила смешения ван-дер-Ваальса [3]

Правила смешения вида EoS/G^E



Правила смешения Гурона - Видала

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{\text{EoS}} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{\text{M}}$$

NRTL
Wilson
UNIQUAC
UNIFAC

$$P \Rightarrow \infty \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V = b \quad \text{and} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i$$

$$b = \sum_i x_i b_i$$

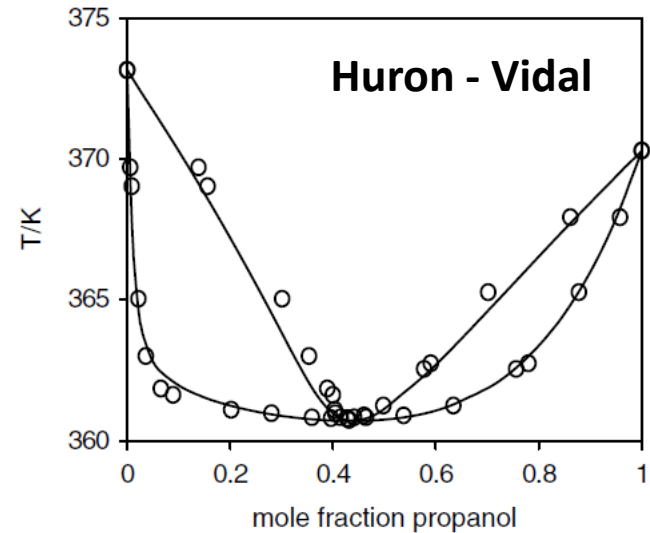
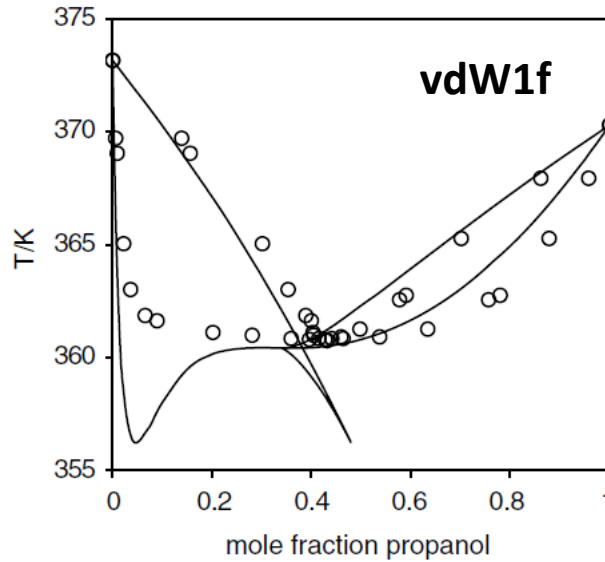
Уравнение состояния: SRK

$$\frac{g^{E,\infty}}{RT} = -\frac{1}{RTb} \ln 2 - \sum_i \frac{x_i a_i}{RT b_i} \ln 2 \Rightarrow a = b \left(\sum_i \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{g^{E,\infty}}{\ln 2} \right)$$

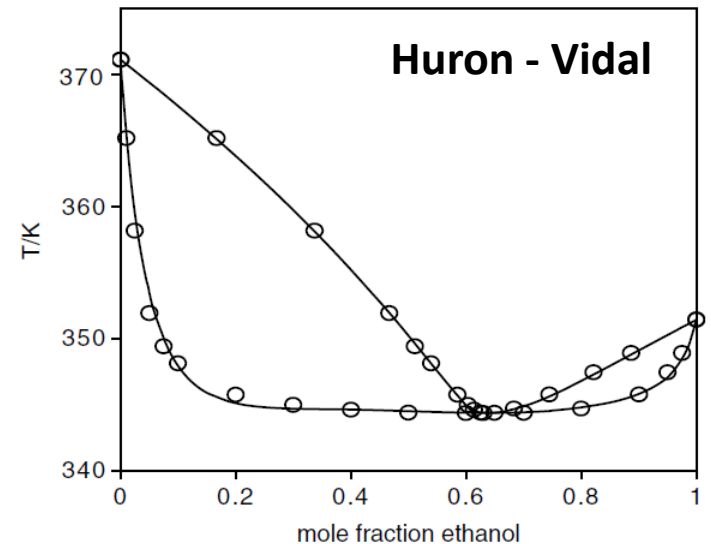
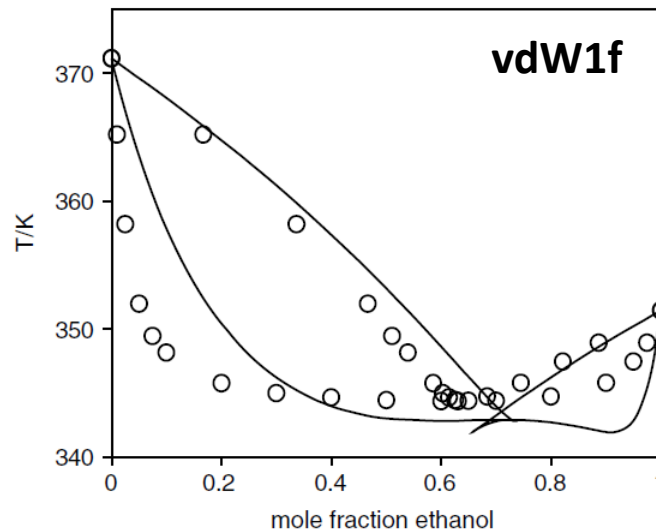
Правила смешения Гурона - Видала



Пропанол – вода
P = 1 бар [3]



Этанол - гептан
P = 1 бар [3]



Правила смешения Вонга - Сандлера

Допущения:

$$a_{\text{model}}^E \approx a_{\infty P}^E \approx a_{\text{lowP}}^E \approx g_{\text{lowP}}^E$$

$$\left(\frac{a^E}{RT} \right)_P^{\text{EoS}} = \left(\frac{a^E}{RT} \right)_P^{\text{M}}$$

$$a = b \left(\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{g^{E,*}}{0.623} \right) \quad \left(b - \frac{a}{RT} \right) = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$$

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \frac{g^{E,M}}{0.6232RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}}$$

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

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

Правила смешения Микельсена

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{\text{EoS}} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_P^{\text{M}}$$

↓
 $P \Rightarrow 0$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_0^{\text{model,*}} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) = q^e(\alpha) - \sum x_i q_i^e(\alpha_i) \quad \alpha = \frac{a}{bRT}$$

Уравнение
состояния: SRK

$$q(\alpha) = -1 - \ln(u_0 - 1) - \alpha \ln\left(\frac{u_0 + 1}{u_0}\right)$$

MHV1 (modified
Huron-Vidal first
order)

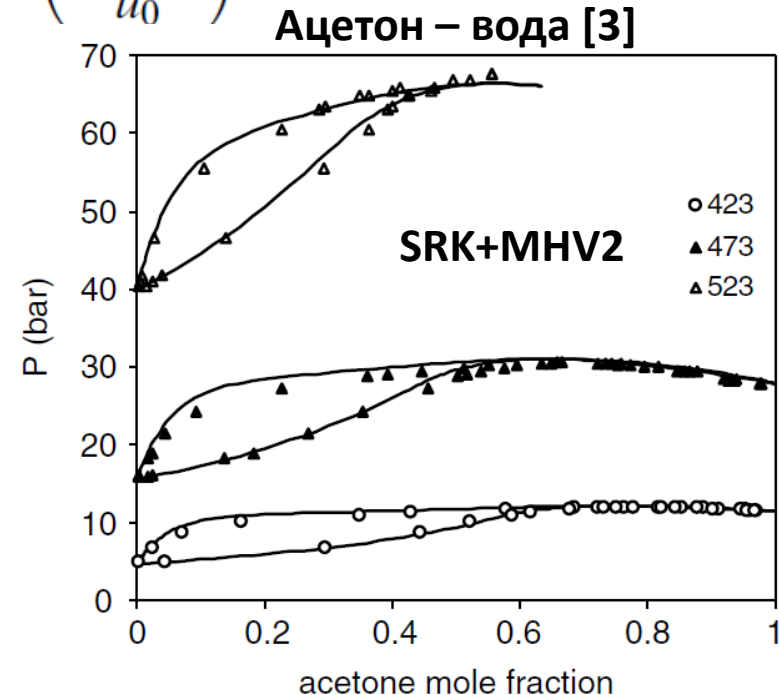
$$q(\alpha) \approx q_0 + q_1 \alpha$$

$$\alpha = \frac{1}{q_1} \left[\frac{g^{E,*}}{RT} + \sum_i x_i \ln\left(\frac{b}{b_i}\right) \right] + \sum_i x_i \alpha_i$$

$$q_1 = -0.593,$$

MHV2

$$q(\alpha) \approx q_0 + q_1 \alpha + q_2 \alpha^2$$

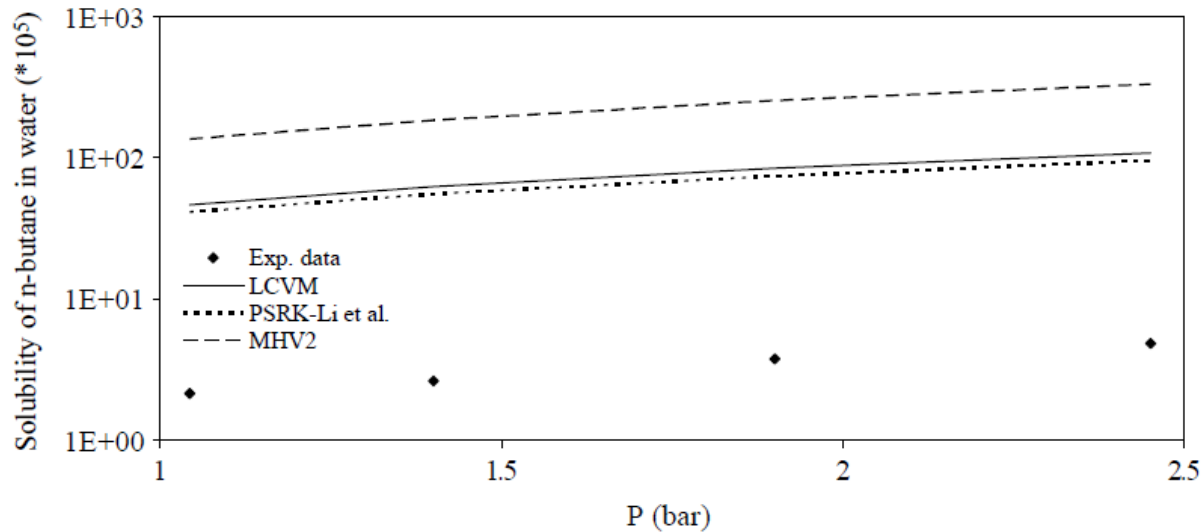
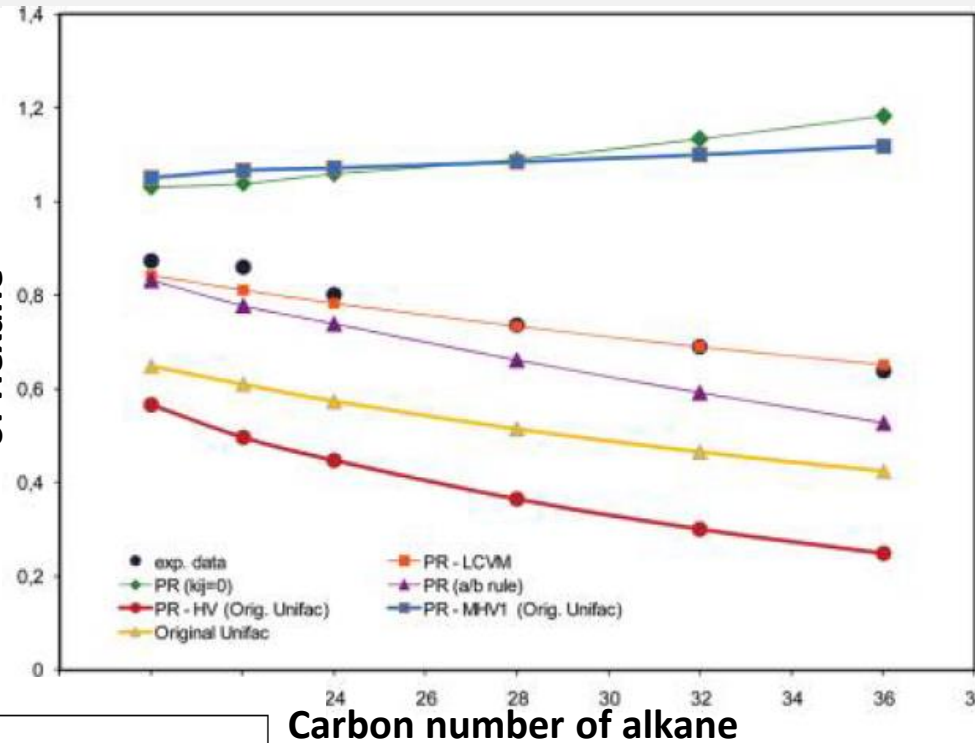


$$\alpha = \lambda \alpha_v + (1 - \lambda) \alpha_M$$

$$\alpha_v = \frac{1}{A_v} \left(\frac{g^E}{RT} \right)^* + \sum_i x_i \alpha_i$$

$$\alpha_M = \frac{1}{A_M} \left[\left(\frac{g^E}{RT} \right)^* + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right] + \sum_i x_i \alpha_i$$

Infinite Dilution Activity Coefficient of Hexane



Спасибо за внимание!

1. Equations of state in three centuries. Are we closer to arriving to a single model for all applications? Georgios M. Kontogeorgis, Xiaodong Liang, Alay Arya, Ioannis Tsvintzelis. . *Chemical Engineering Science: X* **2020**, 7 , 100060. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2020.100060>
2. Thirty Years with EoS/GE Models—What Have We Learned? Georgios M. Kontogeorgis and Philippos Coutsikos *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012** 51 (11), 4119-4142.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie2015119>
3. Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Kontogeorgis, G. & Folas, G., 2010, Wiley. 710 p.

Выражение избыточной энергии Гиббса для уравнения Суаве – Рэдлиха – Квонга:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} &= \sum_i x_i \ln \left[\frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right] - \ln \left[\frac{P(V - b)}{RT} \right] + \frac{P}{RT} (V - \sum_i x_i V_i) - \left\{ \frac{1}{RT} \left[- \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \ln \left(\frac{V_i + b_i}{V_i} \right) + \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V + b}{V} \right) \right] \right\} \\ &= \left[\sum_i x_i \ln \left(\frac{V_i - b_i}{V - b} \right) \right] + \frac{P}{RT} (V - \sum_i x_i V_i) - \frac{1}{RT} \left[- \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \ln \left(\frac{V_i + b_i}{V_i} \right) + \frac{a}{b} \ln \left(\frac{V + b}{V} \right) \right] \end{aligned}$$

Преобразования при $P \Rightarrow \infty$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V = b \quad \text{and} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i \quad \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ \ln \left[\frac{P(V - b)}{RT} \right] \right\} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ \ln \left[1 - \frac{a(V - b)}{V(V + b)RT} \right] \right\} = \ln 1 = 0$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \left[\frac{PV}{RT} - \frac{P}{RT} \sum_i x_i V_i \right] = \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ \frac{P(V - b)}{RT} + \frac{Pb}{RT} - \sum_i x_i \left[\frac{P(V_i - b_i)}{RT} + \frac{Pb_i}{RT} \right] \right\} = \frac{P}{RT} (b - \sum_i x_i b_i) = 0$$

Результат:

$$\frac{g^{E, \infty}}{RT} = - \frac{1}{RTb} a \ln 2 - \sum_i \frac{x_i a_i}{RTb_i} \ln 2 \Rightarrow a = b \left(\sum_i \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{g^{E, \infty}}{\ln 2} \right)$$