

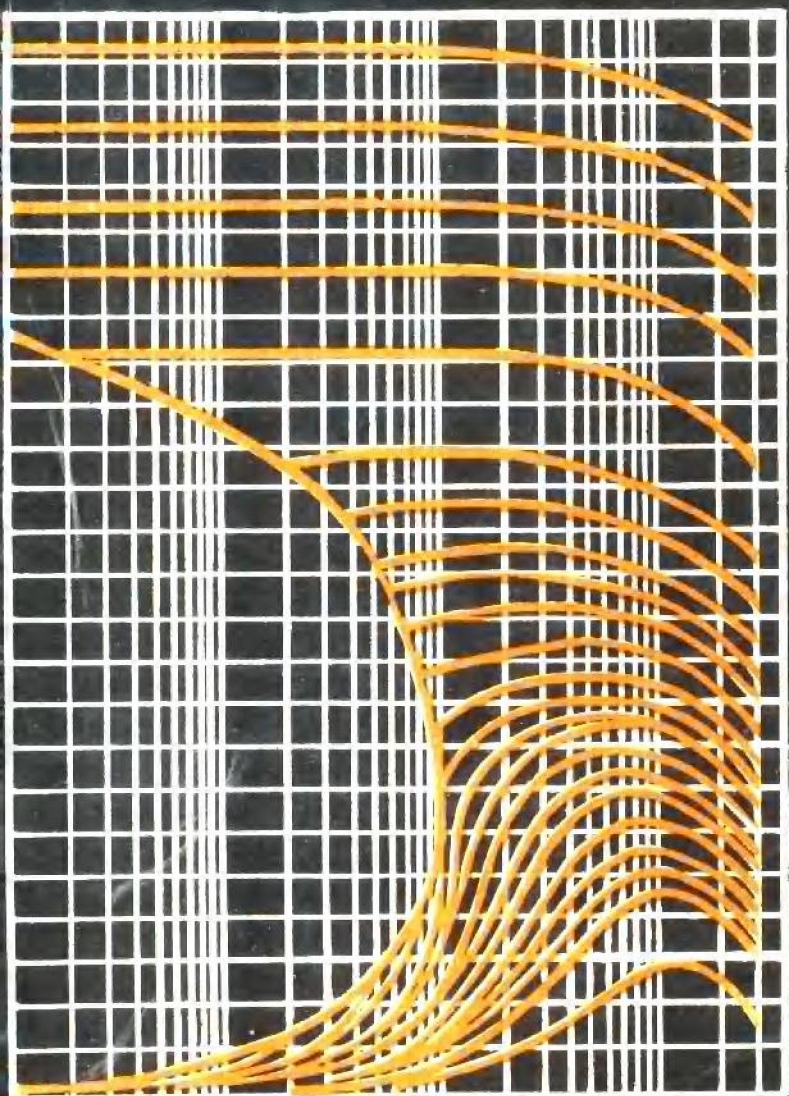
美] N. P. Chohey 主编

化学工程计算手册

徐敦颐等译

林纪方审校

HUAXUEGONGCHENGJISUANSHOUCE



大连工学院出版社

R
81.1031
230

化学工程计算手册

〔美〕 N.P. Chohey 主编

徐敦颀等 译 林纪方 审校

332.23-60

大连工学院出版社

1986年



内 容 提 要

本书译自美国 1984 年出版的《化学工程计算手册》，内容新颖、范围较广，几乎涉及了所有的化学工程的设计计算方法，如化学反应平衡、反应动力学和反应器设计、流体及固体颗粒的流动、热量传递以及蒸馏、萃取与浸取、结晶、过滤、混合搅拌及粉碎等一些典型的化工单元操作的计算方法。

本书在写法上别具一格：每章中的例题紧密地结合实际，在阐述每一种方法之后，又介绍了有关的计算，从而使内容大为扩展，很有特色。

本书可作为高等院校化工、石油、冶金、轻纺、食品以及环境保护等专业的参考教材，亦可作为上述各专业工程技术人员的设计计算用书。

Nicholas P. Chohey

Handbook of Chemical Engineering Calculations

McGraw—Hill, Inc. 1984

化 学 工 程 计 算 手 册

HUAXUE GONGCHENG JISUAN SHOUCHE

徐敦颐等 译 林纪方 审校

大连工学院出版社出版
(大连市甘井子区凌水桥)

辽宁省新华书店发行
大连工学院印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：29 $\frac{7}{8}$ 字数：680 千字

印数：0001—4000 册

1986 年 12 月第一版

1986 年 12 月第一次印刷

责任编辑：王君仁 杨 泳
责任校对：春耕

封面设计：羊戈

统一书号：13100·7

定价：5.05 元

出版者前言

本书译自美国 N. P. Chohey 主编的《Handbook of Chemical Engineering Calculations》1984 年第一版本。

这是美国目前最新的一本有关化学工程计算的手册。全书共十四章，包括了化学工程计算的主要问题。第 1 到第 5 章为化学工程计算中的基础问题：物理化学性质；化学算法；相平衡；化学反应平衡以及反应动力学和反应器设计。第 6 章和第 7 章为传递过程：流体、固体流动及传热。第 8 到第 14 章为一些典型的化工单元操作计算：蒸馏、萃取与浸取、结晶、过滤、混合搅拌及粉碎。本书可作为高等学校化工、轻工、食品以及环境保护等专业的参考书，同时也可作为上述各专业工程技术人员的设计计算指南。

参加本书翻译的有：李淞平（第 1 章和第 2 章）；徐敦颐（第 3、4、5、11、12 章和原序）；裴觉民（第 6 章和第 14 章）；蔡振业（第 7 章）；郭宜祐（第 8、9、10 章和第 13 章）。全书由林纪方教授审校。

序

化学工程计算方面的书籍很早就有了，四十年前出版过一本《化工计算法》，上半部为《工业化学计算法》，下半部为《化学工程计算法》。1953年，又翻译出版了一本苏联 С. Д. Бесков 写的《化学工业计算法》。比较详细的一本是 1949 年日本龟井三郎写的《化学机械理论与计算》和五十年代初苏联 К. Ф. Павлов 等写的《化工原理例题习题集》。后来天津大学也编写了《化工原理习题集》。

近二十多年来，化学工业发展迅速，其内容也在不断地更新，遗憾的是，有关化工计算方面的新书却少见，而这类图书对于化工教学、科研、生产和设计各方面来讲都是很需要的。目前国内已出版的有关化工手册又不能代替它，因为一般手册不可能列举太多太长的计算习题。

美国 Chopey 主编的这本《化学工程计算手册》（1984 年出版），应该说是值得欢迎的一本供设计计算参考用的新书。本书撰稿人多数为大学教授，也有不少企业部门经验丰富的工程师和研究部门的科学家。全书共十四章，化学工程的基本内容均已包括在内。本书篇幅适中，对化工专业的师生、生产和设计人员而言，是一本良好的手册。

当然，本书也略有不足之处，单元操作还缺少气体吸收、干燥和流态化等内容，但从适合广大读者的要求考虑，仍不失为一本分量适当、质量较好的参考书。

本书译者在内容和文字上作了细致地推敲，既忠实于原文，又力求通顺易懂，这也是很难能的，故为之序。

大连工学院 林纪方

1986. 4. 2

原 序

本手册给出如何去解经常出现在化学工程实践中与主要过程有关问题的方法。

本书是从一本非常成功的《工程计算标准手册》派生出来的。该书的各个章节涉及各有关工程分支内容，其中包括比较短的章节是属于化学工程。因此很明显，尚须出版一本仅包括化学工程的类似手册。上述手册的编辑 Tyler G. Hicks 担任了本手册的合作编辑，这样有助于继续应用前书中被公认为可取的方法。

该方法的核心是采用具体数字例题。除了在少数章节中介绍了看来尤为恰当的基本内容外，本手册全部是解答了的例题。在大多数情况下，所给出的例题紧密地结合“有关计算”的讨论，这种讨论说明了某种解题方法的可用性，并使其与上文连贯起来。在任何一章中，所选的例题均是化学工程某个领域实践中出现的最重要问题（但省略了那些庞杂且很少应用的不适于所述方法的问题）。在某些情况下，读者可直接采用所叙述的计算方法在计算器上运算；在其他情况下，例题和计算方法可提供计算机求解所必要的知识。

第1章叙述了如何估算或计算与化学工程实践有关的大量物理化学性质。以下几章是化学过程基础问题：化学计算法、相平衡和化学反应平衡以及反应动力学。后两章是关于最常见的单元操作：流体流动（加上一些关于固体流动的例题）以及传热。最后七章主要是讨论了其他一些最重要的单元操作。

所有关于流体流动和固体流动的章节内容均选自《工程计算标准手册》；该书也是“化学计算法”和最后一章“其他化学工程计算”部分资料的来源。实质上，本书中的其他各章内容均是根据该书逐一编写的。每章均由该方面的一位或几位专家所撰写，很大程度上实际例题的选择也是由上述专家们提出的，因此我们对他们深表感谢。

Nicholas P. Chopey

目 录

第 1 章 物理及化学性质	(1)
第 2 章 化学计算	(77)
第 3 章 相平衡	(94)
第 4 章 化学反应平衡	(115)
第 5 章 反应动力学和反应器设计	(129)
第 6 章 流体与固体颗粒的流动	(158)
第 7 章 传 热	(237)
第 8 章 蒸 馏	(324)
第 9 章 萃取与浸取	(356)
第 10 章 结 晶	(364)
第 11 章 过 滤	(380)
第 12 章 液体搅拌	(398)
第 13 章 粉 碎	(415)
第 14 章 其他化学工程计算	(425)
附录: 计量单位换算表	(460)
技术术语索引	(462)

第 1 章

物 理 及 化 学 性 质

Avinash Gupta, Ph. D.

Principal Chemical Engineer

The Lummus Company

Bloomfield, NJ

1—1	分子气体常数	(3)
1—2	由经验关联式估算临界温度	(3)
1—3	由基团作用法 (Group-Contribution Method) 估计临界性质	(5)
1—4	Redlich-Kwong 状态方程式	(8)
1—5	气体混合物的 P - V - T 性质	(10)
1—6	气体混合物的密度	(15)
1—7	液体密度的估算	(15)
1—8	理想气体热容的估算	(17)
1—9	真实气体的热容	(21)
1—10	液体热容——通用的关联式	(22)
1—11	理想气体的焓差	(25)
1—12	汽化热的估算	(25)
1—13	蒸汽压的预测	(28)
1—14	焓的估算——通用的方法	(30)
1—15	有相变的熵	(33)
1—16	由热容计算绝对熵	(36)
1—17	等熵膨胀	(37)
1—18	逸度的计算	(39)
1—19	由 Scatchard-Hildebrand 方程式计算活度系数	(42)
1—20	活度系数关系方程式及液-液平衡数据	(46)
1—21	活度系数关系方程式及汽-液平衡数据	(49)
1—22	凝聚压力及汽-液平衡 K 值	(51)
1—23	由元素计算生成热	(67)
1—24	标准反应热、标准自由能变化及平衡常数	(68)

1—25	由水溶液生成热计算标准反应热	(71)
1—26	由燃烧热计算标准反应热	(73)
1—27	由燃烧热计算标准生成热	(74)
1—28	由溶解度数据求吸收热	(75)

参考文献： [1] Reid, Prausnitz, and Sherwood—*The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill; [2] Lewis, Randall, and Pitzer—*Thermodynamics*, McGraw-Hill; [3] Prausnitz—*Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice-Hall; [4] Hougen, Watson, and Ragatz—*Chemical Process Principles*, parts I and II, Wiley; [5] Bretsznajder—*Prediction of Transport and Other Physical Properties of Fluids*, Pergamon; [6] Smith and Van Ness—*Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill; [7] Perry and Chilton—*Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill; [8] The Chemical Rubber Company—*Handbook of Chemistry and Physics*; [9] Bland and Davidson—*Petroleum Processing Handbook*, McGraw-Hill; [10] American Petroleum Institute—*Technical Data Book—Petroleum Refining*; [11] Natural Gas Processors Suppliers Association—*Engineering Data Book*; [12] Dreisbach—*Physical Properties of Chemical Compounds*, vols. 1-3, American Chemical Society; [13] Timmermans—*Physico-Chemical Constants of Binary Systems and Pure Organic Compounds*, Elsevier; [14] Rossini—*Selected Values of Properties of Chemical Compounds*, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University; [15] Stull and Prophet—*JANAF Thermochemical Tables*, NSRDS, NBS-37; [16] Gunn and Yamada—*AIChE Journal* 17:1341, 1971; [17] Rackett—*J. Chem. Eng. Data* 15:514, 1970; [18] Yen and Woods—*AIChE Journal* 12:95, 1966; [19] Yuan and Stiel—*Ind. Eng. Chem. Fund.* 9:393, 1970; [20] *J. Chem. Eng. Data* 10:207, 1965; [21] *Chem. Eng. Tech.* 26:679, 1954; [22] *J. Am. Chem. Soc.* 77:3433, 1955; [23] *AIChE Journal* 21:510, 1975; [24] *AIChE Journal* 13:626, 1967; [25] *J. Chem. Phys.* 29:546, 1958; [26] *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 10:576, 1971; [27] *AIChE Journal* 15:615, 1969; [28] Palmer—*Chemical Engineering* 82:80, 1975.

1—1 分子气体常数

用以下单位计算分子气体常数 R :

- a. (atm)(cm³)/(g·mol)(K)
- b. (psia)(ft³)/(lb·mol)(°R)
- c. (atm)(ft³)/(lb·mol)(K)
- d. (kWh)/(lb·mol)(°R)
- e. (hp·h)/(lb·mol)(°R)
- f. (kPa)(m³)/(kg·mol)(K)
- g. cal/(g·mol)(K)

计算步骤

1. 假定基础

假定气体是在标准状态, 即 1g·mol 气体在 1atm(101.3kPa) 压力及 0°C (273 K 或 492°R) 下, 占有 22.4 L 体积。

2. 计算气体常数

利用合适的换算因子, 可获得各种不同单位的气体常数。利用 $PV = RT$, 即 $R = PV/T$, 因此可得:

- a. $R = (1 \text{ atm})[22.4 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{mol})](1000 \text{ cm}^3/\text{L})/273 \text{ K}$
 $= 82.05(\text{atm})(\text{cm}^3)/(\text{g} \cdot \text{mol})(\text{K})$
- b. $R = (14.7 \text{ psia})[359 \text{ ft}^3/(\text{lb} \cdot \text{mol})]/492^\circ\text{R}$
 $= 10.73(\text{psia})(\text{ft}^3)/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})$
- c. $R = (1 \text{ atm})[359 \text{ ft}^3/(\text{lb} \cdot \text{mol})]/273 \text{ K}$
 $= 1.315(\text{atm})(\text{ft}^3)/(\text{lb} \cdot \text{mol})(\text{K})$
- d. $R = [10.73(\text{psia})(\text{ft}^3)/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})](144 \text{ in}^2/\text{ft}^2)[3.77 \times 10^{-7} \text{ kWh}/(\text{ft} \cdot \text{lbf})]$
 $= 5.83 \times 10^{-4} \text{ kWh}/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})$
- e. $R = [5.83 \times 10^{-4} \text{ kWh}/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})](1/0.746 \text{ hp} \cdot \text{h}/\text{kWh})$
 $= 7.82 \times 10^{-4} \text{ hp} \cdot \text{h}/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})$
- f. $R = (101.325 \text{ kPa}/\text{atm})[22.4 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{mol})][1000 \text{ g} \cdot \text{mol}/(\text{kg} \cdot \text{mol})]$
 $/ (273 \text{ K})(1000 \text{ L}/\text{m}^3) = 8.31(\text{kPa})(\text{m}^3)/(\text{kg} \cdot \text{mol})(\text{K})$
- g. $R = [7.82 \times 10^{-4} \text{ hp} \cdot \text{h}/(\text{lb} \cdot \text{mol})(^\circ\text{R})][6.4162 \times 10^5 \text{ cal}/(\text{hp} \cdot \text{h})]$
 $[1/453.6 \text{ lb} \cdot \text{mol}/(\text{g} \cdot \text{mol})](1.8^\circ\text{R}/\text{K}) = 1.99 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{mol})(\text{K})$

1—2 由经验关联式估算临界温度

利用 Nokay 经验关联式预测 (a) 正廿烷 (C₂₀H₄₂), (b) 1-丁烯和 (c) 苯的临界温

度。Nokay 关联式为:

$$\log T_c = A + B \log SG + C \log T_b$$

式中, T_c 为临界温度; T_b 为标准的沸点; SG 为 60°F 时碳氢化合物相对于同样温度的水的比重, A 、 B 、 C 为关联常数, 列于表 1—1。

表1—1 Nokay 关联式的关联常数

化合物族	A	B	C
烷烃 (石蜡属)	1.359397	0.436843	0.562244
环烃 (环烷属)	0.658122	-0.071646	0.811961
烯烃 (烯属烃)	1.095340	0.277495	0.655628
炔烃 (炔属)	0.746733	0.303809	0.799872
二烯属烃 (双烯烃)	0.147578	-0.396178	0.994809
芳香族	1.057019	0.227320	0.669286

计算步骤

1. 求标准沸点和比重

例如根据 Reid、Prausnitz Shewood [1] 所提出的方法可求得下列三种化合物的 T_b 和 SG :

- (a) 对于正廿烷 ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$), $T_b = 617\text{ K}$ 和 $SG = 0.775$;
- (b) 对于 1-丁烯 (C_4H_8), $T_b = 266.9\text{ K}$ 和 $SG = 0.595$;
- (c) 对于苯 (C_6H_6), $T_b = 353.3\text{ K}$ 和 $SG = 0.885$ 。

2. 由表 1—1 查得相应的常数并计算临界温度

因此, (a) 对于正廿烷:

$$\log T_c = 1.359397 + 0.436843 \log 0.775 + 0.562244 \log 617 = 2.87986$$

于是, $T_c = 758.3\text{ K}(905^\circ\text{F})$ 。

(b) 对于 1-丁烯:

$$\log T_c = 1.095340 + 0.277495 \log 0.595 + 0.655628 \log 266.9 = 2.62355$$

于是, $T_c = 420.3\text{ K}(297^\circ\text{F})$ 。

(c) 对于苯:

$$\log T_c = 1.057019 + 0.22732 \log 0.885 + 0.669286 \log 353.3 = 2.75039$$

于是, $T_c = 562.8\text{ K}(553^\circ\text{F})$ 。

有关计算

本计算步骤可用于估算如表 1—1 所指出的含有单族化合物的碳氢化合物的临界温度。对 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 范围的链烷烃及 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{14}$ 范围的其他碳氢化合物, 通过试算求得其平均及最大偏差分别为 6.5°F 和 35°F (3.6K 和 19K)。

1—3 由基团作用法 (Group-Contribution Method)

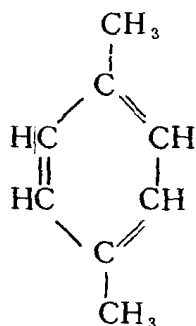
估计临界性质

用 Lydersen 基团作用法估计对二甲苯和正甲基-2-吡咯烷酮的临界性质。

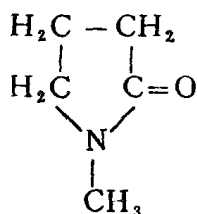
计算步骤

1. 由手册查化合物的分子结构、标准沸点 T_b 和分子量 MW

对于对二甲苯 (C_8H_{10}), 其 $MW=106.16$, $T_b=412.3$ K 和结构式为:



对于正甲基-2-吡咯烷酮 (C_5H_9NO), 其 $MW=99.1$, $T_b=475.0$ K 和结构式为:



2. 总合由表 1—2 查得的单个性性质增量的结构作用

计算可按下面的行列来进行, 其中 N 表示基团的数目, 对于对二甲苯:

基团种类	N	ΔT	ΔP	ΔV	$(N)(\Delta T)$	$(N)(\Delta P)$	$(N)(\Delta V)$
$-\text{CH}_3$ (非环)	2	0.020	0.227	55	0.04	0.454	110
$-\text{C}=\text{}$ (环)	2	0.011	0.154	36	0.022	0.308	72
$\text{H}-\text{C}=\text{}$ (环)	4	0.011	0.154	37	0.044	0.616	148
总 计					0.106	1.378	3.30

对于正甲基-2-吡咯烷酮,

基团种类	N	ΔT	ΔP	ΔV	$(N)(\Delta T)$	$(N)(\Delta P)$	$(N)(\Delta V)$
$-\text{CH}_3$ (非环)	1	0.020	0.227	55	0.020	0.227	55
$-\text{CH}_2-$ (环)	3	0.013	0.184	44.5	0.039	0.552	133.5
$\text{C}=\text{O}$ (环)	1	0.033	0.2	50	0.033	0.20	50
$-\text{N}-$ (环)	1	0.007	0.13	32	0.007	0.13	32
总 计					0.099	1.109	270.5

表1—2 临界性质增量——Lydersen 结构作用

符 号	ΔT	ΔP	ΔV
非 环 增 量			
$-\text{CH}_3$	0.020	0.227	55
$-\text{CH}_2-$	0.020	0.227	55
$-\text{CH}-$	0.012	0.210	51
$-\text{C}-$	0.00	0.210	41
$=\text{CH}_2$	0.018	0.198	45
$=\text{CH}-$	0.018	0.198	45
$=\text{C}-$	0.0	0.198	36
$=\text{C}=\text{}$	0.0	0.198	36
$\equiv\text{CH}$	0.005	0.153	(36)
$\equiv\text{C}-$	0.005	0.153	(36)
环 增 量			
$-\text{CH}_2-$	0.013	0.184	44.5
$-\text{CH}-$	0.012	0.192	46
$-\text{C}-$	(-0.007)	(0.154)	(31)
$=\text{CH}-$	0.011	0.154	37
$=\text{C}-$	0.011	0.154	36
$=\text{C}=\text{}$	0.011	0.154	36
卤 素 增 量			
$-\text{F}$	0.018	0.221	18
$-\text{Cl}$	0.017	0.320	49
$-\text{Br}$	0.010	(0.50)	(70)

—I	0.012	(0.83)	(95)
氧 增 量			
—OH (醇类)	0.082	0.06	(18)
—OH (酚类)	0.031	(-0.02)	(3)
—O— (非环)	0.021	0.16	20
—O— (环)	(0.014)	(0.12)	(8)
$\begin{array}{c} \\ -C=O \end{array}$ (非环)	0.040	0.29	60
$\begin{array}{c} \\ -C=O \end{array}$ (环)	(0.033)	(0.2)	(50)
$\begin{array}{c} \\ HC=O \end{array}$ (醛)	0.048	0.33	73
—COOH (酸)	0.085	(0.4)	80
—COO— (酯)	0.047	0.47	80
=O (除上述组合外)	(0.02)	(0.12)	(11)
氮 增 量			
—NH ₂	0.031	0.095	28
$\begin{array}{c} \\ -NH \end{array}$ (非环)	0.031	0.135	(37)
$\begin{array}{c} \\ -NH \end{array}$ (环)	(0.024)	(0.09)	(27)
$\begin{array}{c} \\ -N- \end{array}$ (非环)	0.014	0.17	(42)
$\begin{array}{c} \\ -N- \end{array}$ (环)	(0.007)	(0.13)	(32)
—CN	(0.060)	(0.36)	(80)
—NO ₂	(0.055)	(0.42)	(78)
硫 增 量			
—SH	0.015	0.27	55
—S— (非环)	0.015	0.27	55
—S— (环)	(0.008)	(0.24)	(45)
=S	(0.003)	(0.24)	(47)
其 他			
$\begin{array}{c} \\ -Si- \\ \end{array}$	0.03	(0.54)	
$\begin{array}{c} \\ -B- \\ \end{array}$	(0.03)		

注：对氢无增量。所有游离键均是和氢以外的原子相联结的。括号内的数值取自少量实验数据，故不可靠。

选自：A. L. Lydersen, U. of Wisconsin Eng. Exp. Station, 1955.

3. 计算临界性质

计算公式为：

$$T_c = T_b \{ [(0.567) + \Sigma(N)(\Delta T) - [\Sigma(N)(\Delta T)]^2] \}^{-1}$$

$$P_c = MW [0.34 + (N)(\Delta P)]^{-2}$$

$$V_c = [40 + (N)(\Delta V)]$$

$$Z_c = P_c V_c / RT_c$$

式中, T_c 、 P_c 、 V_c 和 Z_c 分别为临界温度、临界压力、临界体积和临界压缩因子。因此对于对二甲苯:

$$T_c = 412.3 [0.567 + 0.106 - (0.106)^2]^{-1} = 623.0 \text{ K} (661.8^\circ \text{F})$$

(文献值为 616.2 K)

$$P_c = 106.16 (0.34 + 1.378)^{-2} = 35.97 \text{ atm} (3644 \text{ kPa})$$

(文献值为 34.7 atm)

$$V_c = 40 + 330 = 370 \text{ cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{mol}) [5.93 \text{ ft}^3 / (\text{lb} \cdot \text{mol})]$$

(文献值为 379 cm³/(g·mol))

因 $R = 82.06 (\text{cm}^3)(\text{atm}) / (\text{g} \cdot \text{mol})(\text{K})$, 故:

$$Z_c = (35.97)(370) / (82.06)(623) = 0.26。$$

对于正甲基-2-吡咯烷酮:

$$T_c = 475 [0.567 + 0.099 - 10.099^2]^{-1} = 723.9 \text{ K} (843^\circ \text{F})$$

$$P_c = 99.1 (0.34 + 1.109)^{-2} = 47.2 \text{ atm} (4780 \text{ kPa})$$

$$V_c = 40 + 270.5 = 310.5 \text{ cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{mol}) [4.98 \text{ ft}^3 / (\text{lb} \cdot \text{mol})]$$

$$Z_c = (47.2)(310.5) / (82.06)(723.9) = 0.247。$$

有关计算

广泛地比较实验的和若干种其他方法估算的临界性质的结果表明, Lydersen 基团作用法最为精确。这种方法一般比较容易用于碳氢化合物和已知结构的有机化合物。与 Nokay 关联式不同 (见例 1~2), 它可以方便地用于含有不止一个单族化合物特征的碳氢化合物, 例如带有烯属侧链的芳香族化合物。然而 Lydersen 法的缺点是不能区别类似结构的异构物, 例如 2,3-二甲基戊烷和 2,4-二甲基戊烷。

对 $C_1 \sim C_{20}$ 范围的链烷烃和 $C_3 \sim C_{14}$ 范围的其他碳氢化合物, 通过试算求出偏离实验临界压力数据的平均偏差为 18 lb/in² (124 kPa) 及其最大误差约为 70 lb/in² (483 kPa)。通常不饱和化合物的关联精度要低于饱和化合物的关联精度。就临界温度而言, 标准误差小于 2%, 对于某些较高分子量 (例如 7100) 的非极性物质, 误差可达 5%。当用于多功能极性基团时, 该方法的精度是不可靠的。

1—4 Redlich-Kwong 状态方程式

用 Redlich-Kwong 状态方程式估算异丙基醇蒸汽在 10 atm (1013 kPa) 和 473 K (392°F) 时的分子体积。异丙基醇的临界温度 T_c 为 508.2 K 和临界压力 P_c 为 50 atm。Redlich-Kwong 方程式为:

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

式中, P 为压力; T 为绝对温度; V 为分子体积; R 为气体常数; a 和 b 为状态方程式常数, 可按下式计算:

$$a = 0.4278R^2T_c^{2.5}/P_c \text{ 和 } b = 0.0867RT_c^*/P_c$$

当临界温度用绝对温度 K, 临界压力用大气压时, 则 R 取 $82.05(\text{atm})(\text{cm}^3)/(\text{g}\cdot\text{mol})(\text{K})$ 。

用另一种形式表示 Redlich-Kwong 方程式时, 可写成:

$$Z = 1/(1-h) - (A/B)[h/(1+h)]$$

式中, $h = b/V = BP/Z$; $B = b/RT$; $A/B = a/bRT^{1.5}$; Z (压缩因子) $= PV/RT$ 。

计算步骤

1. 计算压缩因子 Z

因为方程式对 Z 是隐函数, 故用叠代程序, 对于第一次试算, 假设 $Z = 0.9$, 于是:

$$\begin{aligned} h &= 0.0867(P/P_c)/Z(T/T_c) = 0.087(10/50)/(0.9)(473/508.2) \\ &= 0.0208. \end{aligned}$$

用以上的关系式代替 Redlich-Kwong 方程式中的 A/B , 得:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \left[\frac{(0.4278R^2T_c^{2.5}/P_c)}{(0.0867RT_c/P_c)(RT^{1.5})} \right] \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ &= \frac{1}{1-h} - [(4.9343)(T_c/T)^{1.5}] \left(\frac{h}{1+h} \right) \\ &= \frac{1}{1-0.0208} - [(4.9343)(508.2/473)^{1.5}] \left(\frac{0.0208}{1+0.0208} \right) \\ &= 0.910. \end{aligned}$$

第二次试算, 假设 $Z = 0.91$, 因此:

$$h = (0.0867)(10/50)/(0.91)(473/508.2) = 0.0205$$

$$\begin{aligned} \text{和 } Z &= [1/(1-0.0205)] - (4.9343)(508.2/473)^{1.5} [0.0205/(1+0.0205)] \\ &= 0.911. \end{aligned}$$

结果与假设值相当接近。

2. 计算分子体积

根据 Z 的定义得到:

$$\begin{aligned} V &= ZRT/P = (0.911)(82.05)(473)/10 \\ &= 3535.6 \text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{mol}) [3.536 \text{ m}^3/(\text{kg}\cdot\text{mol}) \text{ 或 } 56.7 \text{ ft}^3/(\text{lb}\cdot\text{mol})]. \end{aligned}$$

有关计算

Redlich-Kwong 的两常数方程式被广泛地用于工程计算并具有很好的通用性。对 Redlich-Kwong 状态方程式曾作过多次修正,例如被 Wilson、Barnes-King、Soave 和 Peng-Robinson 等人修正过,并且 Reid 等人〔1〕在其论文中进行了讨论。

通常可以用最小二乘法,使方程式适合 $P-V-T$ 的实验数据,从而求得状态方程式的常数。然而往往缺乏这样的实验数据,这时可以如本节所示,在临界性质的基础上来估算这些常数。

1—5 气体混合物的 $P-V-T$ 性质

在 $25^{\circ}\text{C}(298\text{K})$ 和 $120\text{ atm}(12,162\text{kPa})$ 时,含有 3% 氮、40% 氩和 57% 乙烯(分子基)的气体混合物,利用 (a) 理想气体定律; (b) 基于伪归谬条件的压缩因子法 (Kay 法); (c) 平均压缩因子和 Dalton 定律; (d) Van der Waal 方程式和 Dalton 定律和 (e) 基于平均常数的 Van der Waal 方程式。试计算每摩尔混合物的体积。

计算步骤

1. 解理想气体方程式以求体积

根据定义, $V = RT/P$

式中, V 为每摩尔的体积; T 为绝对温度; R 为气体常数; P 为压力。于是:

$$\begin{aligned} V &= [82.05(\text{cm}^3)(\text{atm})/(\text{g}\cdot\text{mol})(\text{K})]298\text{ K}/120\text{ atm} \\ &= 203.8\text{ cm}^3/(\text{g}\cdot\text{mol}). \end{aligned}$$

2. 用 Kay 法计算体积

这个方法是由方程式 $V = ZRT/P$ 来求 V 。式中, Z 为压缩因子,可根据假临界常数来计算,假临界常数可按纯化合物临界常数的摩尔重量分数平均值来计算。因此 $T_c' = \sum Y_i T_{c,i}$ 。可用类似的方法求 P_c' 和 Z_c' 。此处下角标 “C” 表示临界状态; 上角标 “'” 表示假; 下角标 “i” 表示属于第 i 个组分; Y 为摩尔分数。纯组分的临界性质可从手册中查找,计算结果可列成如下的表格:

组分 i	Y_i	$T_{c,i}(\text{K})$	$Y_i T_{c,i}(\text{K})$	$P_{c,i}(\text{atm})$	$Y_i P_{c,i}(\text{atm})$	$Z_{c,i}$	$Y_i Z_{c,i}$
He	0.03	5.2	0.16	2.24	0.07	0.301	0.009
A	0.40	150.7	60.28	48.00	19.20	0.291	0.116
C_2H_4	0.57	283.0	161.31	50.50	28.79	0.276	0.157
$\Sigma =$	1.00		221.75		48.06		0.282

于是, 对比温度 $T_r = T/T_c' = 298/221.75 = 1.34$, 对比压力 $P_r = P/P_c' = 120/48.06 = 2.50$ 。现有 $Z_c' = 0.282$, 参照通用的压缩因子图 1—2 和 1—3 (分别对应 Z_c' 值 0.27 和 0.29)。在图 1—2 上给出 0.71 的 Z 值, 而在图 1—3 上给出 0.69 的 Z 值, 于是用