

# 第11篇 蒸 馏

编写人 于鸿寿 王世昌 吴锦元  
杨志才 樊丽秋 孙志发  
余国琮 萧成基  
审校人 余国琮 萧成基

zk455/0302

## 11.1 概 述

蒸馏过程是分离液体混合物的一种方法，在石油化工装置中占有重要的地位。一般在化工厂的基建投资中通常占有50~90%的比重。为此了解分离过程，选择、设计和分析分离过程中的各参数是非常重要的。本书主要介绍分离过程的平衡关系及工业上常用的各种蒸馏过程的计算方法。有关蒸馏塔塔型（板式塔、填料塔及其他型式）及结构参数的介绍和计算，在本手册的第13篇《气液传质设备》中另有专门介绍，在本篇中不再重复。

### 11.1.1 基本概念

蒸馏过程主要利用混合物中各组分的挥发度不同而进行分离。挥发度较高的物质在汽相中的浓度比在液相中的浓度高，故借助于多次的部分汽化及部分冷凝，而达到轻重组分分离之目的。

研究蒸馏过程首先要掌握汽液相平衡关系。即在一定温度和压力下，汽液两相达到平衡状态时其组成之间的关系。汽液平衡关系可以应用热力学的理论和方法进行处理和计算。

对于具体的蒸馏过程设计，除了平衡关系以外，还需要考虑物料衡算及热量衡算的关系。同时还需要应用相律来系统各变量个数之间的关系。应用上述几种平衡关系可建立蒸馏过程的数学模型并进行计算。

### 11.1.2 蒸馏过程的分类

#### (1) 平衡蒸馏

平衡蒸馏即为一般闪蒸过程，混合液体加热后，使部分液体汽化，达到初步分离之目的。这种过程称为单级平衡过程，详细内容见(11.4)。

#### (2) 间歇蒸馏

又称分批蒸馏，用于批量生产某种产品。在一个操作过程中，塔的操作参数（如回流比，或温度）不断改变，以达到取得所需馏份之目的。间歇蒸馏实际上是一种不穩态操作。它可以用一组塔系来分出多个馏份。详见(11.10)。

#### (3) 连续蒸馏

这是化工生产装置中常用的蒸馏方法。在塔中某一板上连续进料，在塔顶（或塔釜）得到合格产品。操作为稳定的连续过程。详见(11.5或11.6)。

以上是就过程的操作方式来分类的。此外，还可以根据物系的特性来分类，如：精密蒸馏，共沸蒸馏，萃取蒸馏，盐溶蒸馏，反应蒸馏等。

## 11.2 汽液平衡

汽液平衡关系是蒸馏过程计算的基础，通过汽液平衡关系，研究蒸馏系统的相际组成关系，以及系统的温度、压力等操作参数。

### 11.2.1 平衡常数与相对挥发度

#### (1) 平衡关系的表达

表示汽液平衡关系通常有三种方式。一种是直接表示汽相组成 $y_i$ 与液相组成 $x_i$ 之间的关系。可以列表，亦可以用坐标图表示（例如McCabe-Thiele图）。第二种是以平衡常数 $K_i$ 表示， $K_i$ 的定义为：

$$K_i = y_i/x_i \quad (2-1)$$

平衡时必须满足 $\sum y_i/x_i = 1$ 或 $\sum K_i/x_i = 1$ 。

$K_i$ 是温度、压力及组成的函数。

第三种是用相对挥发度 $a$ 表示，如组分 $i$ 对组分 $j$ 的相对挥发度 $a_{ij}$ 定义为：

$$a_{ij} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (2-2)$$

对于多组分系统，可任意选定某一组分 $j$ 作为基准，表示系统中各组分的相对挥发度。

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a_{1j} = \frac{K_1}{K_j} \\ a_2 &= a_{2j} = \frac{K_2}{K_j} \\ &\vdots \\ a_i &= a_{ij} = \frac{K_i}{K_j} \\ a_j &= a_{jj} = 1 \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

系统中某一组分的平衡关系 $y_i$ 与 $x_i$ 可用 $a_i$ 表示：

$$y_i = \frac{a_i x_i}{\sum_{l=1}^n a_l x_l} \quad (2-4)$$

$$x_i = \frac{y_i/a_i}{\sum_{l=1}^n y_l/a_l} \quad (2-5)$$

式中  $x_i$ ——液相中 $i$ 组分的摩尔分率，  
 $y_i$ ——汽相中 $i$ 组分的摩尔分率，  
 $K_i$ ——汽液平衡常数；

$\alpha_i$ —— $i$ 组分的相对挥发度。

## (2) 平衡常数的搜编

平衡常数的来源主要由实验预测汽液两相之间的关系，已发表的汽液平衡关系可见各种刊物或专书<sup>[1-9]</sup>。当汽液平衡数据不全时，可以根据已有的数据用热力学方法推算得到，也可以用有关物系的官能团结构进行推算<sup>[10]</sup>。由实测或推算得到的平衡数据应经过热力学一致性的校验。

## 11.2.2 相平衡关系的热力学

研究相平衡关系的理论基础是热力学。对此问题有关的基本概念已在手册第3篇《化工热力学》专册中论述。现只就在蒸馏过程计算中所应用的热力学概念加以讨论。

### (1) 逸度

任一系统，当在温度 $T$ 及压力 $P$ 下达到平衡时，每一组分在汽相及液相中的逸度相等。

$$f_i^V = f_i^L \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2-6)$$

在恒温下，各组分的逸度与自由焓 $G_i$ 之间，存在如下关系：

$$dG_i = RT \ln f_i \quad (2-7)$$

式(2-6)及(2-7)是十分简要的关系式，是很多相平衡模型的基础。

现分别就理想系统及非理想系统，研究相平衡关系的表达法。

### (2) 理想溶液

#### (2.1) 拉乌尔定律

组成溶液的各组分在混合前后体积不变，没有混合热（或溶解热），这样的溶液称为理想溶液。理想溶液不限于液相混合物，也可以是气相混合物。

对气相是理想气体，液相是理想溶液的物系，当处于平衡状态时，拉乌尔提出下列关系式：

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (2-8)$$

即溶液上方 $i$ 组分的分压 $p_i$ 与溶液内该组分的摩尔浓度 $x_i$ 成正比。 $p_i^0$ 为纯组分 $i$ 在该温度下的饱和蒸汽压。这就是著名的拉乌尔定律。

理想气体应服从道尔顿分压定律， $i$ 组分的分压 $p_i$ 与系统的压力 $P$ 存在如下关系：

$$p_i = P y_i \quad (2-9)$$

式中  $P$ ——系统压力；

$p_i$ —— $i$ 组分的分压；

$y_i$ ——气相中 $i$ 组分的摩尔分率。

联立式(2-8)与式(2-9)可得到：

$$\begin{aligned} P y_i &= p_i^0 x_i \\ K_i &= y_i / x_i = p_i^0 / P \end{aligned} \quad (2-10)$$

式(2-10)为理想气体与理想溶液系统平衡常数的表达式，这类系统是汽液平衡关系中的一种特例，通常所遇到的系统多为非理想溶液，其平衡关系将在后面详述。

理想气体及理想溶液系统的平衡关系还可以用相对挥发度 $\alpha_{ij}$ 表示，测由式(2-2)可得：

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{p_i^0}{p_j^0} \quad (2-11)$$

由式(2-11)可见理想溶液的平衡常数是温度及压力的函数。又对同一物系， $p_i^0/p_j^0$ 随

温度的变化不很显著, 因此, 在同一塔内, 一般可取一个平均的  $\alpha$  值进行计算, 这样较为方便。

## (2.2) 二元系统

### (2.2.1) 用饱和蒸汽压直接计算 (低压系统)

二元系统中,  $x_1 + x_2 = 1$ 。因此, 汽液平衡关系可表达如下:

$$P = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_1^s x_1 + p_2^s (1 - x_1) \quad (2-12)$$

$$x_1 = \frac{P - p_2^s}{p_1^s - p_2^s} \quad (2-13)$$

$$y = \frac{p_1}{P} = \frac{p_1^s x_1}{P} \quad (2-14)$$

取不同的温度间隔, 得出相应的  $p_1^s$  及  $p_2^s$ , 即可由式(2-13)及(2-14) 求出各组相应的  $x_1$  及  $y_1$ , 作出平衡曲线。

### (2.2.2) 用相对挥发度表示

由式(2-2) 可知

$$\alpha = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{x_2}{y_2} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{(1 - x_1)}{(1 - y_1)} \quad (2-15)$$

上式整理后得到

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} \quad (2-16)$$

由式(2-16) 可作出平衡曲线。

## (2.3) 多元系统

多元系统的汽液平衡关系可以用平衡常数或相对挥发度来表达。用平衡常数法计算时, 需进行试差, 但同时可求得平衡温度。用相对挥发度可以避免试差, 但不般同时求得平衡温度。

### (2.3.1) 平衡常数法

当已知液相组成  $x_1, x_2, \dots, x_i$  时, 可先假设平衡温度, 由式(2-10) 定出各组分的相应的  $k_i$ , 然后看是否能满足下式

$$\sum K_i x_i = 1 \quad (2-17)$$

如不满足, 重新调整温度及  $k_i$ , 使之满足式(2-17) 为止。此时得到的平衡温度为泡点温度。与之相应的汽相组成为:

$$y_i = K_i x_i$$

若已知汽相组成  $y_i$ , 也可以用同样的试差法求得平衡温度。此时所满足的条件应为:

$$\sum y_i / K_i = 1 \quad (2-18)$$

此平衡温度称为露点温度。与之相对应的液相组成为:

$$x_i = y_i / K_i$$

### (2.3.2) 相对挥发度法

由液相组成求汽相组成, 可用式

$$y_i = \frac{a_i x_i}{\sum (a_i x_i)} \quad (2-4)$$

由汽相组成求液相组成，可用式

$$x_i = \frac{y_i/a_i}{\sum (y_i/a_i)} \quad (2-5)$$

### 11.2.3 高压汽液平衡的计算

在高压下，真实气体的  $P-V-T$  关系需要引入气体的状态方程进行描述，液相也需要进行活度的修正。汽液平衡关系不能再用式 (2-10) 表述，需要引入逸度的概念。在汽液处于平衡的状态下，

$$f_i^v = f_i^l \quad (2-6)$$

气相逸度  $f_i^v$  可表示如下：

$$f_i^v = \phi_i y_i P \quad (2-19)$$

液相逸度  $f_i^l$  则表示为：

$$f_i^l = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-20)$$

在相平衡时：

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2-21)$$

式中  $\phi_i$ ——组分  $i$  的逸度系数；

$\gamma_i$ ——组分  $i$  在液相中的活度系数；

$f_i^0$ ——纯组分  $i$  的逸度；

$P$ ——系统总压力。

由热力学的基本关系，可以求得  $\phi_i$  的函数式如下<sup>[11]</sup>：

$$RT \ln \phi_i = RT \ln \left( \frac{f_i}{y_i P} \right) = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2-22)$$

或

$$RT \ln \phi_i = \int_V^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln z \quad (2-23)$$

上式中  $z$  为混合物的压缩因子。

由上述两式可见，只要有适用的状态方程，即可计算  $\phi_i$ 。状态方程的形式极多，本章择要介绍目前在蒸馏计算中较为常用的几种。这些都是使用中经历了较多考验，公认为通用性较强的方程。近年来，国内外学者还不断提出一些新的方程，或者适用于特定场合（例如含氢，或强极性体系等）的一些新模型，限于篇幅，不能一一收入。此外，在早期曾较广泛使用的一些方法（例如会聚压法， $P-T-K$ 图）近年来由于计算机的普遍化，亦已渐少应用，故本篇亦予割舍，未列入。

#### (1) $R-K$ 方程

##### (1.1) $R-K$ 方程的原型<sup>[12]</sup>

$R-K$  方程是状态方程中最简单而又效果最好的二元参数方程式，该方程的原型是1949年由Redlich及Kwong提出。后又有许多学者对其提出一些修正式，提高了它的计算精度及

适用范围。R-K方程的原型表示如下:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2-24)$$

式中,  $a$ 、 $b$ 为特性常数。

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (2-25)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} \quad (2-26)$$

$\Omega_a$ 、 $\Omega_b$ 为无因次常数。对于纯组分,  $\Omega_a = 0.42748$ ,  $\Omega_b = 0.08664$ 。 $T_c$ 及 $P_c$ 分别为临界温度及临界压力。

R-K方程也可用压缩因子 $Z$ 表示:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{A^2}{B} \frac{h}{1+h} \quad (2-27)$$

式中

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{2.5}} = 0.4275 \frac{T_c^{2.5}}{P_c T^{2.5}} \quad (2-28)$$

$$B = \frac{b}{RT} = 0.0867 \frac{T_c}{P_c T} \quad (2-29)$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{b}{V} \quad (2-30)$$

$$\frac{A^2}{B} = \frac{a}{6RT^{1.5}} \quad (2-31)$$

将以上诸式代入式(2-27), 整理后得到:

$$Z^3 - Z^2 + BP \left( \frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) Z - \frac{A^2}{B} (BP)^2 = 0 \quad (2-32)$$

式(2-32)是一个三次方程, 该方程可以用迭代法及解析法求根。用解析法求根时, 式(2-32)可写成标准型的三次方程式:

$$Z^3 - Z^2 + qZ - r = 0 \quad (2-33)$$

式中

$$q = BP \left( \frac{A^2}{B} - BP - 1 \right) \quad (2-34)$$

$$r = -\frac{A^2}{B} (BP)^2 \quad (2-35)$$

$$\text{令 } Z = x - \frac{1}{3} \quad (2-36)$$

将式(2-36)代入式(2-33), 整理后得到:

$$x^3 + mx + n = 0 \quad (2-37)$$

式中  $m = q - \frac{1}{3}$  (2-38)

$$n = \frac{q}{3} + r - \frac{2}{27} \quad (2-39)$$

求解过程为, 先由A/B、BP算出q, r, 再求得m, n值, 然后计算 $\left(\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right)$ 值, 可能出现三种情况:

(a)  $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] > 0$  表明只有一个实根。

$$x = a + \beta \quad (2-40)$$

$$a = \left[-\frac{n}{2} + \sqrt{\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}}\right]^{1/3} \quad (2-41)$$

$$\beta = \left[-\frac{n}{2} - \sqrt{\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}}\right]^{1/3} \quad (2-42)$$

$$Z = a + \beta + \frac{1}{3} \quad (2-43)$$

(b)  $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] = 0$  表明有三个实根, 且至少有两个根相等。此种情况无意义。

(c)  $\left[\frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27}\right] < 0$  表明有三个不相等的实根, 由下式计算:

$$x_k = 2\sqrt{-\frac{m}{3}} \cos\left(\frac{\phi}{3} + k \times 120^\circ\right) \quad (2-44)$$

$$k = 0, 1, 2$$

$\phi$ 可由下式计算:

$$\cos\phi = \pm \sqrt{\frac{n^2}{4} / \left(-\frac{m^3}{27}\right)} \quad (2-45)$$

当 $n > 0$ 采用负号,  $n < 0$ 采用正号。

由 $x_k$ 可求出相应的压缩因子 $Z_k$ :

$$Z_k = x_k + \frac{1}{3} \quad (2-46)$$

### (1.2) R-K方程的混合规则

原始R-K方程中的A和B的混合规则如下:

$$A_m = \left(\sum_{i=1}^c y_i A_i^{1/2}\right)^2 \quad (2-47)$$

$$B_m = \sum_{j=1}^c y_j B_j \quad (2-48)$$

混合物的假临界温度和压力:

$$T_{cm} = \left\{ \frac{\left[ \sum_j y_j (T_{c1}^{*2} / P_{c1})^{1/2} \right]^2}{\sum_j y_j (T_{c1} / P_{c1})} \right\} \quad (2-49)$$

$$P_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j y_j (T_{c1} / P_{c1})} \quad (2-50)$$

### (1.3) R-K方程的热力学函数

由R-K方程可推导得纯组分的逸度系数:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - \ln(Z-BP) - \frac{A^2}{B} \ln\left(1 + \frac{BP}{Z}\right) \quad (2-51)$$

对混合物:

$$\begin{aligned} \ln\phi_i &= \ln\left(\frac{f_i}{P y_i}\right) \\ &= (Z-1) \frac{B_i}{B_m} - \ln(Z - B_m P) - \frac{A_m^2}{B_m} \ln\left(1 + \frac{BP}{Z}\right) \left(\frac{2A_i}{A_m} - \frac{B_i}{B_m}\right) \end{aligned} \quad (2-51 a)$$

等温焓差 $\Delta S_i$ :

$$\frac{S - S^*}{R} = \ln\left(\frac{Z}{P} - B\right) - \frac{A}{2B} \ln(1+h) \quad (2-52)$$

等温焓差 $\Delta H$

$$\frac{H - H^*}{RT} = -\frac{3A^2}{2B} \ln(1+h) + Z - 1 \quad (2-53)$$

### (1.4) Chao-Seader模型<sup>[24]</sup>

Chao (赵广绪) 及Seader在1961年提出了一个汽液平衡计算模型。该模型计算较为便捷, 无需迭代, 且在工程上能获得较为满意的计算结果, 六十年代在世界上被公认为是烃加工系统的最好计算方法之一。七十年代后由于电子计算机的普遍应用, 出现了一批计算复杂的新状态方程, 可同时计算汽液相密度及焓差等。但Chao-Seader模型仍不失为一种方便实用的方法。

该模型实际上以式(2-21)为基础:

$$\phi_i y_i P = v_i x_i + f_i^* \quad (2-21)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{v_i f_i^*}{\phi_i P} = v_i^* \frac{v_i}{\phi_i} \quad (2-54)$$

式中  $v_i^* = f_i^*/P$ , 为纯液体*i*在系统条件下的逸度系数。

式(2-54)即为Chao-Seader模型的方程式。式中三个参数为：(一)气相逸度系数 $\phi_i$ 用R-K方程求取(式2-51a)；(二)液相活度系数 $\gamma_i$ 用溶解度参数法计算，详见式(12-138)，(2-141)；(三)纯液体*i*的逸度系数 $v_i^0$ 用Pitzer的对应态理论，按下法求取：

$$\log v_i^0 = \log v_i^{(0)} + \omega_i \log v_i^{(1)} \quad (2-54a)$$

$$\log v_i^{(0)} = A_0 + A_1/T_{Ri} + A_2 T_{Ri} + A_3 T_{Ri}^2 + A_4 T_{Ri}^3 + (A_5 + A_6 T_{Ri} + A_7 T_{Ri}^2) P_{Ri} + (A_8 + A_9 T_{Ri}) P_{Ri}^2 - \log P_{Ri} \quad (2-54b)$$

$$\log v_i^{(1)} = -4.23893 + 8.65808 T_{Ri} - 1.2206/T_{Ri} - 3.15224 T_{Ri}^2 - 0.25(P_{Ri} - 0.6) \quad (2-54c)$$

式中  $T_{Ri}$ ——*i*组分的对比温度

$P_{Ri}$ ——*i*组分的对比压力

$\omega_i$ ——*i*组分的偏心因子，按式(2-60)计算

$A_0 \cdots A_9$ ——常数，见表2-1。

表 2-1 式(2-54b)中的常数

	简单流体	甲 烷	氢		简单流体	甲 烷	氢
$A_0$	5.75748	2.43840	1.96718	$A_5$	0.08427	0.10486	0.008585
$A_1$	-3.01761	-3.24650	1.02972	$A_6$	0.26667	-0.03691	0
$A_2$	-4.98500	-0.34084	-0.054099	$A_7$	-0.31138	0	0
$A_3$	2.02299	0.00212	0.0005288	$A_8$	-0.02655	0	0
$A_4$	0	-0.00223	0	$A_9$	0.02883	0	0

## (2) S-R-K方程<sup>[13,14]</sup>

### (2.1) S-R-K方程

Soave对R-K方程中的系数*a*进行修正，使*a*为温度*T*的函数，即  $a(T)$ ，成为下列形式：

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2-55)$$

式(2-55)也可用压缩因子*Z*表示，方程式同式(2-22)。对纯组分*i*的参数，如下式：

$$a_i(T) = a_{ci} a_1(T) \quad (2-56)$$

$$a_{ci} = 0.42748 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2-57)$$

$$a_1(T) = a_1^{0.5} = 1 + (1 - T_{Ri}^{0.5})(0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2) \quad (2-58)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2-59)$$

上式中 $\omega_i$ 为偏心因子，

$$\omega_i = -\log\left(\frac{P_i^0}{P_{ci}}\right)_{T_{Ri}} - 1.000 \quad (2-60)$$

$$\text{令 } A^* = 0.42748 a_1(T) \frac{P_{Ri}}{T_{Ri}^2} \quad (2-61)$$

$$B^* = 0.08664 \frac{P_{Ri}}{T_{Ri}} \quad (2-62)$$

则可得到压缩因子  $Z$  的计算式:

$$Z^3 - Z^2 - Z(A^* - B^* - B^{*2}) - A^*B^* = 0 \quad (2-63)$$

及纯组分逸度系数的计算式:

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = (Z-1) - \ln(Z-B^*) - \frac{A^*}{B^*} \ln\left(1 + \frac{B^*}{Z}\right) \quad (2-64)$$

用SRK方程计算烃类的汽液平衡关系可得到较满意的结果。

### (2.2) 混合规则及校正因子

对混合物, SRK方程的系统  $A^*$ 、 $B^*$  需服从下列混合规则:

$$a = \left( \sum_{i=1}^n x_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (2-65)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (2-66)$$

$$A^* = 0.42748 \left( \sum x_i \frac{P_{Ri}^{0.5} a_i^{0.5}}{T_{Ri}} \right)^2 \quad (2-67)$$

$$B^* = 0.08664 \left( \sum x_i \frac{P_{Ri}}{T_{RT}} \right) \quad (2-68)$$

式中  $P_{Ri}$ ,  $T_{Ri}$ ——分别表示对比压力及对比温度;

$x_i$ —— $i$  组分的摩尔分率 (对气相为  $y_i$ )。

Soave模型对非极性组分一般均能获得较满意的结果, 但对二氧化碳和硫化氢则有显著的偏差。为此, Soave建议在参数  $a$  的混合规则中引入经验校正因子  $K_{ij}$ :

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j a_{ij} \quad (2-69)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (2-70)$$

$K_{ij}$  的数值需要由混合物中各对二元系统中的汽-液平衡数据来确定<sup>(11)</sup>。

对于含氢系统及极性溶液, 则SRK方程的系数  $a(T)$  的表达式 (2-58) 需进行修正<sup>(14)</sup>。

$$a_i(T) = 1 + \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \left( m + n \frac{T_c}{T} \right) \quad (2-71)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2-72)$$

$m$ ,  $n$  要根据物质的饱和蒸汽压数据来确定。

同时, 对系数  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  的混合规则也要作如下修正:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2-73)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2-74)$$

$$a_{ij} = (1 - c_{ij}) (a_i + a_j) / 2 \quad (2-75)$$

$$b_{ij} = (1 - d_{ij}) (b_i + b_j) / 2 \quad (2-76)$$

上述校正系数  $c_{ij}$ 、 $d_{ij}$ , 则应该由二元汽液平衡数据相关联得到<sup>(14)</sup>。

对逸度计算:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{f_i^L}{P x_i}\right) &= \left(\frac{PV}{RT} - 1\right) \left(2 \frac{\sum_i x_i b_{i1}}{b_m} - 1\right) \\ &\quad - \ln\left[(V - b) \frac{P}{RT}\right] - \left(\frac{a_m}{RT b_m}\right) \left(1 + \frac{2 \sum_i x_i a_{i1}}{a_m}\right. \\ &\quad \left. - \frac{2 \sum_i x_i b_{i1}}{b_m}\right) \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \end{aligned} \quad (2-77)$$

对于  $f_i^V$  则在上述方程式中用  $y_i$  代替  $x_i$ 。由方程 (2-55) 解得  $V$ ，即可求得逸度系数。

(2.3) SRK 方程的热力学函数

纯组分的逸度系数见式 (2-64)。对混合物的逸度系数：

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{f_i}{P y_i}\right) &= (Z - 1) \frac{b_i}{b_m} - \ln(Z - B) \\ &\quad - \frac{A}{B} \left(\frac{2a_i^{0.5}}{a_m^{0.5}} - \frac{b_i}{b_m}\right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \end{aligned} \quad (2-78)$$

式中

$$\frac{a_i^{0.5}}{a_m} = \frac{a_i^{0.5} T_{ci}/P_{ci}^{0.5}}{\sum x_i a_i^{0.5} T_{ci}/P_{ci}^{0.5}} \quad (2-79)$$

$$\frac{b_i}{b_m} = \frac{T_{ci}/P_{ci}}{\sum x_i T_{ci}/P_{ci}} \quad (2-80)$$

等温焓差  $\Delta S$

$$\begin{aligned} \frac{S - S^*}{R} &= \ln \frac{V - b}{RT} - \frac{a^{1/2}}{bRT} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \times \sum_{i=1}^N y_i a_{ci}^{1/2} \\ &\quad [(0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2) T_{ci}^{1/2}] \end{aligned} \quad (2-81)$$

等温焓差  $\Delta H$

$$\begin{aligned} \frac{H - H^*}{RT} &= (Z - 1) - \frac{1}{bRT} \ln\left(1 + \frac{b}{V}\right) \left\{ a + a^{1/2} \sum_{i=1}^N y_i a_{ci}^{1/2} [(0.480 + 1.574\omega_i \right. \\ &\quad \left. - 0.176\omega_i^2) T_{ci}^{1/2}] \right\} \end{aligned} \quad (2-82)$$

(3) Z-R-K 方程

R-K 方程用于低混工程中时，产生一定的偏差。Zudkevitch 等提出将  $\Omega_a$ 、 $\Omega_b$  回归成温度  $T_c$  的函数<sup>[15]</sup>：

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \quad (2-83)$$

$$a = \Omega_a R^2 T_c^{2.5} / P_c \quad (2-84)$$

$$b = \Omega_b R T_c / P_c \quad (2-85)$$

式中 系数  $\Omega_a$ 、 $\Omega_b$  可以作为温度  $T_c$  的函数。

在  $0.85 \leq T_R \leq 1.0$  时

$$\Omega_a = a_0 + a_1(1 - T_R) + a_2(1 - T_R)^{1/3} + a_3(1 - T_R)^{2/3} \quad (2-86)$$

$$\Omega_b = c_0 + c_1(1 - T_R) + c_2(1 - T_R)^{1/3} + c_3(1 - T_R)^{2/3} \quad (2-87)$$

在  $T_{R(\min)} \leq T_R \leq 0.85$  时

$$\Omega_a = \sum_{i=0}^3 b_i T_R^i \quad (2-88)$$

$$\Omega_b = \sum_{i=0}^2 d_i T_R^i \quad (2-89)$$

在式 (2-86)~式 (2-89) 中的系数  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$  可用普遍化方程进行计算。

$$a_i = \sum_{j=0}^3 a_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2, 3)$$

$$b_i = \sum_{j=0}^2 b_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2)$$

$$c_i = \sum_{j=0}^3 c_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2, 3)$$

$$d_i = \sum_{j=0}^2 d_{ij} \omega^j \quad (i = 0, 1, 2) \quad (2-90)$$

上述系数  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$  可见参考文献[15]。

Z-R-K方程对于含  $H_2$ , He,  $NH_3$ ,  $H_2O$  等物系, 能获得较好的结果。

#### (4) P-R方程

##### (4.1) P-R方程

P-R方程式是在R-K方程的基础上发展的一个两参数方程形式, 由Peng-Robinson于1976年提出<sup>[16]</sup>。对于轻烃系统, 能得到较为满意的结果。方程形式如下:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2-91)$$

上式中的参数, 对于纯组分  $i$ :

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2-92)$$

$$a_i(T) = a_{ci} a_1(T) \quad (2-93)$$

$$a_{ci} = 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2-94)$$

$$a_1(T) = a_i^{0.5} = 1 + K_i (1 - T_R^{0.5}) \quad (2-95)$$

$$K_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (2-96)$$

R-R方程也可用压缩因子Z表示:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A + 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2-97)$$

$$\text{式中 } A = \frac{aP}{R^2T^2} \quad (2-98)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2-99)$$

用解析法求解三次方程式，可得到 $Z$ 。最大根代表汽相，最小根代表液相。

#### (4.2) $P$ - $R$ 方程的混合规则

对于混合物：

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j a_{ij} \quad (2-100)$$

$$b = \sum_{i=1}^c y_i b_i \quad (2-101)$$

$$a_{ij} = (1 - K_{ij}) a_i^{0.5} a_j^{0.5} \quad (2-102)$$

式中  $k_{ij}$  为二元交互作用参数，可由二元汽液平衡数据推算得到。

#### (4.3) $P$ - $R$ 方程的热力学函数

对纯组分， $P$ - $R$ 方程的逸度表示式：

$$\ln \phi_i = \frac{f_i}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (2-103)$$

对混合物， $P$ - $R$ 方程的逸度系数：

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_i}{y_i P} = & \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{2 \sum_{i=1}^N y_i a_{i1}}{a} \right. \\ & \left. - \frac{b_i}{b} \right) \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \end{aligned} \quad (2-104)$$

对于等温焓差 $\Delta S_i$ ：

$$\frac{S - S^*}{R} = \ln\left(\frac{Z - B}{P}\right) + \frac{T}{2\sqrt{2}bRT} \frac{da}{dT} - \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (2-105)$$

$$\text{式中 } T \frac{da}{dT} = - \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j (1 - K_{ij}) \left(\frac{a_i}{a_j}\right)^{1/2} a_{ci} a_j^{1/2} K_{ij} T_{Ri}^{1/2}$$

等温焓差 $\Delta H_i$ ：

$$\frac{H - H^*}{RT} = Z - 1 + \frac{T}{2\sqrt{2}bRT} \frac{da}{dT} - a \ln\left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B}\right) \quad (2-106)$$

$P$ - $R$ 方程对于含氢系统，仍有较大偏差。雷行之等曾提出修正法，对液相氢的 $a$ 及 $b$ ，采用下列修正式<sup>(17)</sup>：

$$(a_i/a_{ci})^{0.5} = 1.595 - 0.45T_{Ri}^{0.5} \quad (2-107)$$

$$b_i = 0.019488 \quad (2-108)$$

对于汽相氢，则仍用原  $P-R$  方程。

### (5) B-W-R 方程

#### (5.1) B-W-R 方程式原型

1940年Benedict-Webb-Rubin提出了BWR方程<sup>(20)</sup>，这是早期的较复杂的多参数状态方程，能同时适用于汽液相。该方程对预测轻烃混合物的热力学数据，准确性较高。后来又有人作了不少的改进工作。

BWR方程的原型

$$P = RT\rho + \left( RTB_0 - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (RTb - a)\rho^3 + a\rho^6 + \frac{C\rho^3}{T^2} (1 - \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \quad (2-109)$$

式中  $P$ ——系统压力，atm

$T$ ——温度，K

$\rho$ ——汽相或液相的密度， $\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$

$R$ ——气体常数， $R=0.082\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$

式中的  $A_0, B_0, C_0, a, b, c, \gamma, \alpha$  等为  $i$  组分的八个BWR常数。

式(2-109)可适用于汽相及液相。若用于汽相时， $\rho$ 为汽相密度 $\rho_v$ ，且式中的第四项

表 2-2 BWR方程式的系数

组分	$A_0$	$B_0$	$C_0 \times 10^{-6}$	$a$	$b$	$C \times 10^{-4}$	$\alpha$	$\gamma$
甲烷	1.85500	0.042600	0.02257	0.0494	0.00338004	0.002545	0.000124359	0.008000
乙烯	3.33958	0.0556833	0.131140	0.259000	0.0086000	0.021120	0.000178	0.00923
乙烷	4.15556	0.0627724	0.179592	0.345160	0.011122	0.0327670	0.000243389	0.0118000
丙烯	6.1122	0.0850647	0.439182	0.774056	0.0187059	0.102611	0.000455696	0.0182900
丙烷	6.87225	0.0973130	0.508256	0.9477	0.0225	0.129	0.000607175	0.0220000
异丁烷	10.23264	0.137544	0.849943	1.93763	0.0424352	0.286010	0.00107408	0.034000
异丁烯	8.95325	0.116025	0.927280	1.69270	0.0348156	0.274920	0.000910889	0.0295945
正丁烷	10.0847	0.124361	0.992830	1.88231	0.0399983	0.316400	0.00110132	0.03400
异戊烷	12.7959	0.160069	1.74632	3.75620	0.066812	0.69500	0.0017	0.04630
正戊烷	12.1794	0.156751	2.12121	4.07480	0.066812	0.824170	0.00181	0.047500
正己烷	14.4372	0.177813	3.31935	7.11671	0.109131	1.51276	0.00281086	0.0666849
正庚烷	17.5206	0.199000	4.74574	10.36475	0.151954	2.47000	0.00435611	0.09000
正辛烷	14.7038104	0.1517884	7.2075645	20.8397884	0.2846574	4.5057581	0.00436401	0.09572928
正壬烷	-131.560	-2.32095	-3.20417	55.1599	0.856466	0.781821	0.00232899	0.0
正癸烷	17.059903	0.1727322	13.1552370	41.82879	0.5075339	10.41877057	0.00736833	0.13802075
苯	6.509772	0.05030055	3.42997	5.570	0.07663	1.175418	0.0007001	0.02930
氢	0.1550986	0.02084601	0.0003362439	0.0016131427	3.38294 $\times 10^{-4}$	0.7267865 $\times 10^{-5}$	1.165341 $\times 10^{-4}$	0.0032267
氮	1.053642	0.0407426	0.00805900	0.025102	0.0023277	0.00072841	0.0001272	0.005300
二氧化碳	2.73742	0.0499101	0.138567	0.136814	0.00721045	0.0149180	0.847 $\times 10^{-4}$	0.005394
硫化氢	2.7829246	0.06697004	0.22107916	0.77422089	0.006893654	0.03101042	0.0005386173	0.019074588

及第五项可以忽略；用于液相时，则  $\rho$  为液相密度  $\rho_L$ 。方程式中一部分纯组分的 8 个参数列于表 (2-2)。目前，BWR 常数已经扩充到三十多个组分。用 BWR 方程求解密度  $\rho$  时，可用增量法或迭代法求根。 $\rho$  有 6 个根，最小根为汽相根，最大根为液相根，中间根无意义。

在低温区 BWR 常数的  $C_{oi}$  要进行校正<sup>(18)</sup>  $C_{oi}$  为温度  $T$  的函数，见表 (2-3) 中的  $C_{oi,T}$  改用

$$(C_{oi,T})^{0.5} = C_{oi}^{0.5} - (\Delta C_{oi})^{0.5} \quad (2-110)$$

$$(\Delta C_{oi})^{0.5} = Q_1\theta^2 + Q_2\theta^3 + Q_3\theta^4 + Q_4\theta^5 \quad (2-111)$$

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_0}$$

对于正辛烷，正壬烷，正癸烷及硫化氢则  $(\Delta C_{oi})^{0.5}$  按下式计算

$$(\Delta C_{oi})^{0.5} = Q_1 + Q_2T + Q_3T^2 + Q_4T^3 \quad (2-112)$$

对于  $H_2$ ，表 (2-2) 中的  $b_i$  及  $\gamma_i$  应按下式计算

$$b_i = 0.000338294 + 0.039783/T \quad (2-113)$$

当  $T > 255K$  时  $\gamma_i = 0.0032267$

当  $255K > T > 90K$  时  $\gamma_i = 0.0032267 - (255.6 - T) \times 0.3577 \times 10^{-5}$

当  $T < 90K$  时  $\gamma_i = 0.0026305 \quad (2-114)$

表 (2-3) 中 DCDT 为  $d(\Delta C_{oi})^{0.5}/dT$ ，用于当温度低于  $T_1$  时以线性外插法求  $(\Delta C_{oi})^{0.5}$  之值。

表 2-3  $C_{oi}$  的温度校正系数

组分	$T_0, K$	$T_1, K$	DCDT	$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$
甲烷	160.94	88.72	0.0000000	$0.1054182 \times 10^3$	$0.3046118 \times 10^3$	$0.6265312 \times 10^3$	$0.4775596 \times 10^3$
乙烯	205.38	88.72	0.0000000	$0.3073906 \times 10^3$	$0.1350495 \times 10^4$	$0.2810126 \times 10^4$	$0.1844567 \times 10^4$
乙烷	235.94	88.72	0.0000000	$0.1446579 \times 10^3$	$0.09209945 \times 10^3$	$0.1971811 \times 10^3$	$0.1774794 \times 10^3$
丙烯	255.38	88.72	0.0000000	$0.4362884 \times 10^3$	$0.1277874 \times 10^4$	$0.1957548 \times 10^4$	$0.1087956 \times 10^4$
丙烷	283.16	88.72	0.0000000	$0.7452807 \times 10^2$	$-0.4046120 \times 10^4$	$-0.6530164 \times 10^3$	$-0.2098151 \times 10^3$
异丁烷	269.27	149.83	-0.3601760	$0.09754437 \times 10^4$	$0.6618515 \times 10^4$	$0.1978288 \times 10^3$	$0.2018076 \times 10^3$
异丁烯	294.27	149.83	-0.5345448	$0.09599783 \times 10^4$	$0.5358056 \times 10^4$	$0.1415655 \times 10^3$	$0.1281482 \times 10^3$
正丁烷	294.27	149.83	-0.5588467	$0.8575314 \times 10^3$	$0.4530813 \times 10^4$	$0.1228958 \times 10^3$	$0.1145165 \times 10^3$
异戊烷	285.94	172.05	-0.4815055	$0.09414000 \times 10^4$	$0.4514044 \times 10^4$	$0.1253424 \times 10^6$	$0.1338248 \times 10^3$
正戊烷	349.83	172.05	-0.5291011	$0.4085982 \times 10^3$	$0.1375034 \times 10^4$	$0.4293835 \times 10^4$	$0.4375095 \times 10^4$
正己烷	349.83	172.05	-0.6512375	$0.8770351 \times 10^3$	$0.1796194 \times 10^4$	$0.1910821 \times 10^4$	$0.8185322 \times 10^4$
正庚烷	372.05	172.05	-0.1009418	$0.3441663 \times 10^3$	$-0.2194517 \times 10^4$	$-0.5207819 \times 10^4$	$-0.3161803 \times 10^4$
正辛烷	560.94	255.38	-0.5615981	$0.4308778 \times 10^3$	$-0.3219130 \times 10^4$	$0.6786623 \times 10^{-2}$	$-4.322519 \times 10^{-6}$
正壬烷	588.72	255.38	-0.6636110	$0.4739040 \times 10^3$	$-0.3698754 \times 10^4$	$0.7676991 \times 10^{-3}$	$-4.550974 \times 10^{-6}$
正癸烷	588.72	269.27	-0.6681697	$0.6495228 \times 10^2$	$-0.5173116 \times 10^4$	$1.111924 \times 10^{-2}$	$-0.716277 \times 10^{-3}$
苯	373.16	273.33	-0.3328475	$0.2267983 \times 10^4$	$0.2396249 \times 10^4$	$0.1142788 \times 10^5$	$0.1667177 \times 10^3$
氢	0.00	0.00	0.0000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
氮	0.00	0.00	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
二氧化碳	249.83	185.22	-0.2784040	$0.4569088 \times 10^3$	$0.2676156 \times 10^3$	$0.4867469 \times 10^4$	$0.1089261 \times 10^3$
硫化氢	360.94	212.94	-0.4070234	$0.2306534 \times 10^3$	$-0.1878346 \times 10^4$	$0.4779080 \times 10^{-2}$	$-3.716533 \times 10^{-3}$

## (5.2) 混合规则

BWR方程用于混合物时, 8个常数需服从以下混合规则:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= [\sum x_i (A_{0i})^{1/2}]^2 \\ B_0 &= \sum (x_i B_{0i}) \\ C_0 &= [\sum x_i (C_{0i})^{1/2}]^2 \\ a &= [\sum x_i (a_i)^{1/3}]^3 \\ b &= [\sum x_i (b_i)^{1/3}]^3 \\ c &= [\sum x_i (c_i)^{1/3}]^3 \\ \gamma &= [\sum x_i (\gamma_i)^{1/2}]^2 \\ \alpha &= [\sum x_i (\alpha_i)^{1/3}]^3 \end{aligned} \right\} \quad (2-115)$$

上式当用于汽相时, 将式中的 $x_i$ 用 $y_i$ 代替。

## (5.3) 热力学函数

由BWR导出纯组分的逸度系数

$$\begin{aligned} RT \ln f &= RT \ln(RT\rho) + 2\left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right)\rho + \frac{3}{2}(bRT - a)\rho^2 \\ &+ \frac{6}{5}aa\rho^3 + \frac{C\rho^2}{T^2}\left[\frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} + \left(\frac{1}{2} + \gamma\rho^2\right)\exp(-\gamma\rho^2)\right] \end{aligned} \quad (2-116)$$

对于混合物中 $i$ 组分的逸度系数

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f_i}{y_i} &= RT \ln(RT\rho) + \left[ (B_0 + B_{0i})RT - 2(A_0 A_{0i})^{1/2} - \frac{2(C_0 C_{0i})^{1/2}}{T^2} \right] \rho \\ &+ \frac{3}{2} [RT(b^2 b_i)^{1/3} - (a^2 - a_i)^{1/3}] \rho^3 + \frac{3}{5} [a(a^2 a_i)^{1/3} \\ &+ a(a^2 a_i)^{1/3}] \rho^5 + \frac{3\rho^2 (C^2 C_i)^{1/3}}{T^2} \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \frac{1}{2} \exp(-\gamma\rho^2) \right] \\ &- \frac{2\rho^2 C}{T^2} \left( \frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{1/2} \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \exp(-\gamma\rho^2) \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} \gamma\rho^2 \exp(-\gamma\rho^2) \right] \end{aligned} \quad (2-117)$$

等温焓差 $\Delta S_i$ :

$$\begin{aligned} S - S^* &= -R \ln(\rho RT) - \left( B_0 R + \frac{2C_0}{T^3} \right) \rho - \frac{1}{2} b R \rho^2 \\ &+ \frac{2c\rho^3}{T^3} \left[ \frac{1 - \exp(-\gamma\rho^2)}{\gamma\rho^2} - \frac{1}{2} \exp(-\gamma\rho^2) \right] \end{aligned} \quad (2-118)$$

等温焓差 $\Delta H_i$ :