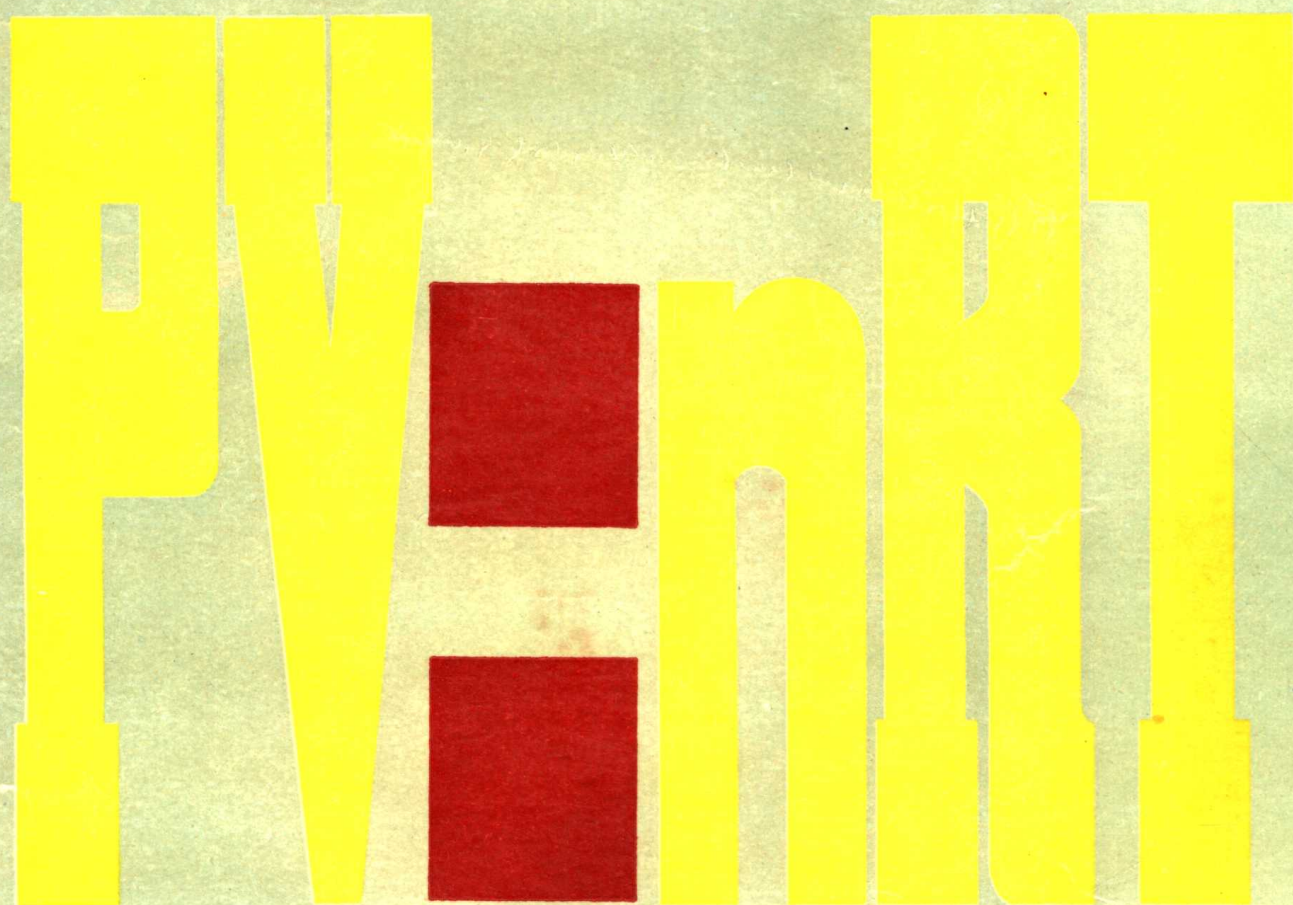


化工计算

郁浩然 鲍浪 编著



中国石化出版社

化 工 计 算

郁浩然 鲍 浪 编著

中 国 石 化 出 版 社

内 容 提 要

本书全面地介绍了化工计算的原理和方法。对于物质的有关性质计算、物料平衡计算、能量平衡计算作了重点阐述,并详细地介绍了物料和能量平衡的原理以及在各种化工过程中的应用。对于较复杂的物料和能量联合衡算问题,本书应用了计算机计算。关于化工设备计算,简要地介绍了换热设备、分离设备(包括蒸馏、吸收和萃取设备)以及反应器的计算。本书的特点为采用了大量的例题来说明各种计算方法,并专设“化工计算实例”一章,系统地介绍了催化裂化、轻柴油裂解生产乙烯等装置的物料和能量衡算以及主要设备的简单计算。本书对于化工专业人员、有关院校师生在学习和从事化工生产、设计和科研时均有一定的参考价值。

郁浩然 鲍 浪 编著

*

中国石化出版社出版
(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)
海丰印刷厂排版
海丰印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 26印张 647千字 印1-3500
1990年10月北京第1版 1990年12月北京第1次印刷
ISBN 7-80043-113-4/TQ·069 定价:11.2元

前 言

开发新的化工生产过程，设计新的化工装置，有许多种工艺流程可供选择。为了确定最佳工艺流程，必须在生产定额、产品收率、能量消耗以及设备投资等方面进行比较。为此，必须进行物料平衡计算、能量平衡计算和化工设备计算。对于正在运行中的化工生产装置，进行物料和能量的平衡计算，可以判断操作是否正常，可揭示出物料和能量消耗的情况，进而可以了解设备运行中存在的问题，为制定改进方案、提高产品收率和能量利用率以及挖掘生产潜力提供依据。化工计算的任务就是对化工过程进行物料平衡和能量平衡计算。因此，对于从事化工科研、设计和生产的各类人员，熟悉化工计算的基本原理和方法，掌握计算过程的技巧，是十分必要的。

本书的重点是物料和能量平衡计算，2~4章阐述了物料平衡和能量平衡的基本原理、概念、计算方法和步骤，内容涉及到化学反应、分离过程等化工生产的各个方面。由于考虑到化工计算中，必须应用有关化工基础数据，而有些数据缺乏直接的测定值。所以，本书在第一章物性计算中，介绍了推算常用物性数据的方法。为了使读者对化工过程的计算有较完整的了解，本书第五章化工设备计算，介绍了换热设备、传质分离设备和反应器等常用化工设备的计算方法。

化工计算的原理和所应用的概念比较简单。但是，在应用这些原理和概念解决实际问题时，不同问题的难易程度差别很大。所以本书的各种计算方法均通过各具特点的例题说明。尤其是最后一章的化工计算实例，通过催化裂化、轻柴油裂解生产乙烯等装置，全面地阐明了物料衡算、能量衡算和设备的简单计算。虽然本书所举的例题和实例属于石油炼制和石油化工方面，但是所用的原理和方法同样适用于化工生产的其它领域。

本书在编写过程中得到了应金良同志的帮助，全书由清华大学化工系蒋维钧教授审阅，特此致谢。由于编者理论水平有限，实践经验不足，书中难免有错误和不妥之处，热诚欢迎有关专家和读者批评指正。

编 者

一九八七年九月 于北京燕山

目 录

第一章 物性计算

第一节 容积性质	1
一、理想气体状态方程	1
二、三次型状态方程	2
三、维里方程	6
四、对比态原理和压缩因子图	7
五、气体混合物	11
六、液体	15

第二节 相平衡有关性质	16
一、饱和蒸汽压	16
二、气体逸度	18
三、液体逸度	24
四、溶液活度	25
五、汽液平衡常数	30
六、泡点和露点	34

第三节 热性质	38
一、焓	38
二、热容	42
三、汽化热	45
四、生成热	47

第四节 传递性质	49
一、粘度	49
二、导热系数	54
三、扩散系数	60

第五节 化学反应有关性质	67
一、化学反应热	67
二、化学反应平衡常数	70
三、化学反应速度常数	73

符号表	74
参考文献	75

第二章 物料平衡计算

第一节 物料平衡	76
一、物料平衡式	76
二、自由度分析	79
三、物料衡算的方法和步骤	81

第二节 物理单元操作设备物料衡算	84
一、不带过程限制条件的物料衡算	85
二、带过程限制条件的物料衡算	89

第三节 反应器物料衡算	92
一、收率和转化率	92
二、简单反应反应器	94
三、复杂反应反应器	98

第四节 复杂化工过程物料衡算	109
一、串联	109
二、并联和旁路	115
三、循环	117
四、排放	130
五、一般复杂化工过程	136
六、分离分数	142

第五节 非稳态过程的物料衡算	147
一、物料平衡式	147
二、微分方程法	149
三、平均法	152

符号表	154
参考文献	154

第三章 能量平衡计算

第一节 能量平衡	156
一、能量	156
二、能量平衡式	162
三、热量平衡	168

第二节 单元操作设备热量衡算	170
一、加热和冷却设备	171
二、分离设备	175

第三节 反应器热量衡算	180
一、焓的两种基态	180
二、等温反应器	183
三、绝热反应器	184
四、实际反应器	187

第四节 复杂化工过程的热量衡算	188
一、换热过程	188
二、精馏装置	192
三、加热炉反应器	196

第五节 非稳态过程能量衡算	198
一、能量平衡式	198
二、微分方程法	199

符号表	203
-----	-----

参考文献	204	三、萃取设备	298
第四章 物料和能量联合衡算	205	第三节 反应器	303
第一节 物料和能量联合衡算问题	205	一、均相反应器	303
一、自由度分析	205	二、气液相反应器	307
二、物料和能量联合衡算问题的类型	207	三、固定床反应器	311
第二节 焓浓图及其应用	210	四、流化床反应器	314
一、焓浓图	210	符号表	320
二、焓浓图上的物料和热量平衡	211	参考文献	321
三、焓浓图的应用	215	第六章 化工计算实例	323
第三节 湿度图及其应用	219	第一节 催化裂化装置	323
一、湿度图	219	一、装置简述和全装置物料平衡	323
二、湿度图的应用	221	二、反应系统	324
第四节 传质分离设备的联合衡算	225	三、分馏系统	332
一、单级分离设备	225	四、吸收稳定系统	335
二、多级分离设备	236	第二节 轻柴油裂解生产乙烯装置	348
第五节 反应器的联合衡算	247	一、工艺流程	348
一、釜式全混流反应器	247	二、物料衡算	350
二、管式平推流反应器	250	三、热量衡算	356
三、固定床反应器	253	四、设备计算	361
符号表	258	第三节 甲基叔丁基醚(MTBE)合成装置	368
参考文献	259	一、工艺流程	368
第五章 化工设备计算	260	二、反应系统	369
第一节 换热设备	260	三、分离和回收系统	379
一、套管式换热器	260	四、全装置物料和热量平衡	389
二、列管式换热器	265	第四节 聚苯乙烯装置	390
三、空气冷却器	273	一、乙苯脱氢系统	391
第二节 传质分离设备	275	二、聚合系统	400
一、板式塔	275	符号表	408
二、填料塔	289	参考文献	409

第一章 物 性 计 算

物性数据是化工计算的基础数据。物料衡算、能量衡算以及化工设备计算都要求有准确、可靠的物性数据。物性数据的主要来源是实验测定。已有很多物性数据手册收集了大量数据,可供查阅。有些在手册中不能直接查到的数据,可根据已知数据求取。本章介绍化工计算中常用的各种物性数据的计算方法,其中包括物质的容积性质、热性质、传递性质、相平衡以及化学反应有关的物性数据。

第一节 容 积 性 质

物质的容积性质是指P-V-T间的关系。从容积性质可知物质在不同温度、压力下的密度,并可用来计算各种热力学性质。气体的容积性质用气体状态方程和对比态原理计算。液体的容积性质用液体状态方程和结构加和法计算。

一、理想气体状态方程

理想气体状态方程式为

$$PV=nRT \quad (1-1)$$

式中 P——压力, Pa;

V——体积, m³;

T——温度, K;

n——气体的摩尔数;

R——理想气体常数, 8.314J/(mol·K)。

理想气体状态方程适用于低压下的气体。气体的状态离临界状态越远, 适用性越好。对于高压下的气体, 误差大, 不能应用。

例1-1 计算理想气体在273.15K、0.1013MPa时的摩尔体积。并假定氧气为理想气体, 计算其密度。

解: 理想气体摩尔体积

$$\begin{aligned} \bar{V} &= \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \\ &= \frac{8.314 \times 273.15}{0.1013 \times 10^6} = 2.24 \times 10^{-2} \text{ (m}^3\text{)} \end{aligned}$$

氧气密度

$$\rho = \frac{nM}{V} = \frac{M}{\bar{V}}$$

式中 M——分子量。

$$\rho = \frac{32 \times 10^{-3}}{2.24 \times 10^{-2}} = 1.429 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

二、三次型状态方程

高压下的气体不能用理想气体状态方程计算，而要用真实气体状态方程计算。目前已提出的状态方程很多，其中最简单的是三次型状态方程式。三次型状态方程式是指方程式中体积具有三次方的型式。常用的三次型方程有Van der Waals方程、Redlich-Kwong方程、Peng-Robinson方程。

1. Van der Waals方程

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (1-2)$$

式中， a 和 b 为气体有关的常数，称为Van der Waals常数。 b 和 a 分别表示分子本身的体积和分子间引力的影响。部分气体的Van der Waals常数列于表1-1。在不能直接查得数据时，Van der Waals常数可用气体的临界参数计算。

$$a = 3P_c \bar{V}_c^2 \quad (1-3)$$

$$b = \frac{1}{3} \bar{V}_c \quad (1-4)$$

R 值采用下式计算：

$$R = \frac{8}{3} \frac{P_c \bar{V}_c}{T_c} \quad (1-5)$$

上列各式中 P_c ——临界压力，Pa；

$\bar{V}_c$ ——临界摩尔体积， m^3/mol ；

T_c ——临界温度，K。

表 1-1 气体的Van der Waals常数

气 体	$a, (\text{Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2$	$b \times 10^5, \text{m}^3/\text{mol}$
NH ₃	0.4244	3.73
CO ₂	0.3647	4.28
C ₂ H ₄	0.4538	5.72
H ₂	0.0248	2.66
CH ₄	0.2279	4.28
N ₂	0.1365	3.86
O ₂	0.1378	3.19
H ₂ O (汽)	0.5551	3.06
空 气	0.1347	3.66

例1-2 用Van der Waals方程和理想气体状态方程式计算320K、4.052MPa下，CO₂的摩尔体积，并和实测值 $0.54 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$ 比较。

解：将Van der Waals方程写成

$$P\bar{V}^3 - (bP + RT)\bar{V}^2 + a\bar{V} - ab = 0$$

将各已知数据代入上式得

$$4.052 \times 10^6 \bar{V}^3 - (4.28 \times 10^{-5} \times 4052 \times 10^3 + 8.314 \times 320) \bar{V}^2 + 0.3647 \bar{V} - 0.3647 \times 4.28 \times 10^{-5} = 0$$

用牛顿迭代法解得

$$\tilde{V} = 5.48 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

按理想气体方程计算

$$\tilde{V} = \frac{8.314 \times 320}{4052 \times 10^3} = 6.57 \times 10^{-4} (\text{m}^3)$$

Van der Waals方程计算值和实测值偏差

$$\frac{5.48 \times 10^{-4} - 5.4 \times 10^{-4}}{5.4 \times 10^{-4}} \times 100\% = 1.5\%$$

理想气体状态方程计算值和实测值偏差

$$\frac{6.57 \times 10^{-4} - 5.4 \times 10^{-4}}{5.4 \times 10^{-4}} \times 100\% = 21.7\%$$

2. Redlich-Kwong (R-K) 方程

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{T^{0.5} \tilde{V} (\tilde{V} + b)} \quad (1-6)$$

式中 a 和 b —— 气体有关的参数, 可由临界参数计算。

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (1-7)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-8)$$

式中, Ω_a 和 Ω_b 为常数。 Ω_a 和 Ω_b 在一般计算中可认为和气体种类无关, 通用值为 0.42748 和 0.08664。在精确计算中 Ω_a 和 Ω_b 与气体种类有关, 如表 1-2 所列。

R-K 方程也能用于液态容积性质计算, 但式 (1-7) 和 (1-8) 中 Ω_a 和 Ω_b 的值和用于气态时不同, 见表 1-2。

表 1-2 R-K 方程的参数

物 质	饱和蒸汽		饱和液体	
	Ω_a	Ω_b	Ω_a	Ω_b
CH ₄	0.4278	0.0867	0.4546	0.0872
N ₂	0.4290	0.0867	0.4540	0.0875
C ₂ H ₆	0.4450	0.0904	0.4100	0.0787
CO	0.4470	0.0911	0.4184	0.0794

式 (1-6) 用于计算压力时甚为方便, 计算体积时可改写成下列便于迭代的形式

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} = \frac{1}{1-h} - \frac{A}{B} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (a)$$

$$h = \frac{b}{\tilde{V}} = \frac{BP}{Z} \quad (b)$$

$$B = \frac{b}{RT} \quad (c)$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}} \quad (d)$$

(1-9)

式中, Z 为压缩因子。

迭代步骤为:

- (1) 由(c)和(d)式计算 B 和 $\frac{A}{B}$;
- (2) 假定 Z 值 (一般假定 $Z=1$);
- (3) 由 (b) 式计算 h ;
- (4) 由 (a) 式计算 Z , 并和 Z 的初始值比较, 若超过误差范围, 则以 Z 的计算值为假定值, 重复 (3) 和 (4) 步, 直至满足精度要求。

例1-3 用通用的 Ω_a 、 Ω_b 值, 计算在 0°C 和 101.3MPa 下氮气的 Z 值。实验值为 2.0685 。

解: 查得 N_2 的临界参数为

$$T_c = 126.2\text{K}, P_c = 3.3936\text{MPa}, \tilde{V}_c = 89.5 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$$

$$a = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 126.2^{2.5}}{3.3936 \times 10^6} = 1.5578 \left[(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{K}^{0.5})/\text{mol} \right]$$

$$b = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 126.2}{3.3936 \times 10^6} = 2.6787 \times 10^{-5} \text{ (m}^3/\text{mol)}$$

$$B = \frac{2.6787 \times 10^{-5}}{8.314 \times 273.15} = 1.1795 \times 10^{-8} \text{ (1/Pa)}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{1.5578}{2.6787 \times 10^{-5} \times 8.314 \times 273.15^{1.5}} = 1.5494$$

设 $Z=1$

$$h = \frac{1.1795 \times 10^{-8} \times 101.3 \times 10^6}{1} = 1.1948$$

$$Z = \frac{1}{1 - 1.1948} - \frac{1.5494 \times 1.1948}{1 + 1.1948} = -5.9769$$

重复计算 h 和 Z 。迭代结果为

$$h = 0.6103$$

$$Z = 1.9788$$

误差

$$\frac{|1.9788 - 2.0685|}{2.0685} \times 100\% = 4.3\%$$

3. Soave-Redlich-Kwong 方程 S-R-K 方程为 R-K 方程的一种修正式, 其形式为

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{V}(\tilde{V} + b)} \quad (1-10)$$

式中 b ——同式 (1-8);

$a(T)$ ——温度的函数, 用式 (1-11) 计算。

$$\left. \begin{aligned} a(T) &= 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \\ \alpha &= [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \\ m &= 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \end{aligned} \right\} \quad (1-11)$$

式中 T_r ——对比温度, $\frac{T}{T_c}$;

ω ——物质的偏心因子。

S-R-K方程用于烃类有较好的精度，除临界点之外，误差为1~2%。

例1-4 用S-R-K方程计算0℃、101.3MPa下氮气的Z。

解：临界参数同例1-3； $\omega=0.040$ 。

$$m = 0.480 + 1.574 \times 0.04 - 0.176 \times 0.04^2 = 0.543$$

$$a = \left\{ 1 + 0.543 \left[1 - \left(\frac{273.15}{126.2} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 = 0.554$$

$$a(T) = 0.42747 \times \frac{8.314^2 \times 126.2^2}{3.3936 \times 10^6} \times 0.554 = 7.6823 \times 10^{-2} \text{ [(Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2]$$

b同例1-3，为 $2.67872 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。

$$101.3 \times 10^6 = \frac{8.314 \times 273.15}{\bar{V} - 26.78 \times 10^{-6}} - \frac{7.682 \times 10^{-2}}{\bar{V}(\bar{V} + 26.78 \times 10^{-6})}$$

用牛顿迭代法解得

$$\bar{V} = 44.92 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$Z = \frac{101.3 \times 10^6 \times 44.92 \times 10^{-6}}{8.314 \times 273.15} = 2.004$$

$$\text{误差} = \frac{|2.004 - 2.0685|}{2.0685} \times 100\% = 3.1\%$$

4. Peng-Robinson方程

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a(T)}{\bar{V}(\bar{V} + b) + b(\bar{V} - b)} \quad (1-12)$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$a(T) = 0.45727 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha \quad (1-13)$$

$$\alpha = [1 + k'(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$k' = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

P-R方程适用于气体和饱和液体，但对量子气体（如 H_2 ）和强极性气体（如 NH_3 ）不适用。

例1-5 将乙烷压缩到温度为100℃、摩尔体积为 $333.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 。用P-R方程计算乙烷的压力。文献值为6.755MPa。

解：乙烷的临界参数和偏心因子值为

$$T_c = 305.4\text{K}, P_c = 4.862\text{MPa}, \omega = 0.192$$

$$\text{于是} \quad b = \frac{0.0778 \times 8.314 \times 305.4}{4.862 \times 10^6} = 40.63 \times 10^{-6} \text{ (m}^3/\text{mol)}$$

$$k' = 0.37464 + 1.54226 \times 0.192 - 0.26992 \times 0.192^2 = 0.661$$

$$\alpha = \left\{ 1 + 0.661 \left[1 - \left(\frac{373.2}{305.4} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 = 0.865$$

$$a(T) = \frac{0.45727 \times 8.314^2 \times 305.4^2 \times 0.865}{4.862 \times 10^6} = 0.524$$

$$P = \frac{8.314 \times 373.2}{333.33 \times 10^{-6} - 40.63 \times 10^{-6}} - \frac{0.524}{333.33 \times 10^{-6} (333.33 + 40.63) \times 10^{-6} + 40.63 \times 10^{-6} (333.33 - 40.63) \times 10^{-6}}$$

$$= 6.761 \text{ (MPa)}$$

误差 $\frac{6.761 - 6.755}{6.755} \times 100\% = 0.1\%$

三、维里方程

维里方程有下列两种形式

$$Z = \frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots \quad (1-14)$$

$$Z = \frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \frac{D}{\hat{V}^3} + \dots \quad (1-15)$$

式中 B' 和 B ——第二维里系数;

C 和 C' ——第三维里系数;

D 和 D' ——第四维里系数。

两组维里系数的关系为

$$\left. \begin{aligned} B' &= \frac{B}{RT} \\ C' &= \frac{(C - B^2)}{(RT)^2} \\ D' &= \frac{(D - 3BC + 2B^3)}{(RT)^3} \end{aligned} \right\} \quad (1-16)$$

维里方程是以无穷级数表示的。在应用中常用其截断式

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (1-17)$$

维里系数是温度的函数。第二维里系数可由 Van der Waals 常数计算。

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1-18)$$

也可用对比状态法计算。

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (1-19)$$

式中 $B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{T_v^{1.6}}$

$$B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{T_v^{4.2}}$$

式 (1-19) 适用于非极性或微极性物质。极性物质的第二维里系数, 可用 Hayden-

Oconnell方法计算, 参阅文献[5]。

例1-6 用维里方程计算320K、4.052MPa下CO₂的摩尔体积。实测值为0.54×10⁻³ m³/mol。

解: Van der Waals常数

$$b = 0.0482 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$a = 0.3647 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{mol}^2$$

$$B = 0.0482 \times 10^{-3} - \frac{0.3647}{8.314 \times 320} = -0.0889 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$$

$$\tilde{V} = \frac{RT}{P} + B$$

$$= \frac{8.314 \times 320}{4052 \times 10^3} - 0.0889 \times 10^{-3} = 0.568 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{mol})$$

误差

$$\frac{|0.568 \times 10^{-3} - 0.54 \times 10^{-3}|}{0.54 \times 10^{-3}} \times 100\% = 5.2\%$$

四、对比态原理和压缩因子图

1. 对比态原理 用对比参数 $T_r = \frac{T}{T_c}$ 、 $P_r = \frac{P}{P_c}$ 和 $\tilde{V}_r = \frac{\tilde{V}}{\tilde{V}_c}$ 表示的Van der Waals方程和R-K方程, 分别为式(1-20)和(1-21)。

$$\left(P_r + \frac{3}{\tilde{V}_r^2}\right)(3\tilde{V}_r - 1) = 8T_r \quad (1-20)$$

$$\left. \begin{aligned} Z &= \frac{1}{1-h} - \frac{4.934}{T_r^{1.5}} \cdot \frac{h}{1+h} \\ h &= \frac{0.08664 P_r}{Z T_r} \end{aligned} \right\} \quad (1-21)$$

由式(1-20)和(1-21)可知, 任何气体在相同的对比压力 and 对比温度下具有相同的对比摩尔体积, 这就是对比态原理。

2. 两参数压缩因子图 压缩因子定义为

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} \quad (1-22)$$

理想气体的压缩因子为1。Z对1的偏差表示气体对理想气体的偏离程度。在式(1-22)中引入对比参数后可得

$$Z = \frac{P_r \tilde{V}_r}{RT_r} \cdot \frac{P_c \tilde{V}_c}{T_c} \quad (1-23)$$

多数真实气体的临界状态压缩因子 $Z_c = \frac{P_c \tilde{V}_c}{T_c}$ 在0.25至0.31之间。在要求不高的情况下可认为 Z_c 为常数。根据对比态原理和式(1-23)可知气体压缩因子为对比压力和对比温度的函数。

$$Z = Z(P_r, T_r) \quad (1-24)$$

图1-1至图1-3给出两参数压缩因子通用图。图1-1为低压段, 误差一般为1%; 图1-2为中压

段, 除氢、氨和氟甲烷外, 误差为2.5%, 图1-3为高压段, 在 T_r 为1~3.5和 P_r 为10~20时, 误差为5%。对于氢、氨和氟, 对比参数按式 (1-25) 和 (1-26) 计算结果较准确。

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \tag{1-25}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c + 0.8104 \times 10^6} \tag{1-26}$$

式中 P ——压力, Pa;
 P_c ——临界压力, Pa。

图1-1~图1-3中, V_r^0 为理想对比体积, 其定义为

$$\hat{V}_r^0 = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_r^0} = \frac{\hat{V} P_c}{R T_c} = \frac{Z T_r}{P_r} \tag{1-27}$$

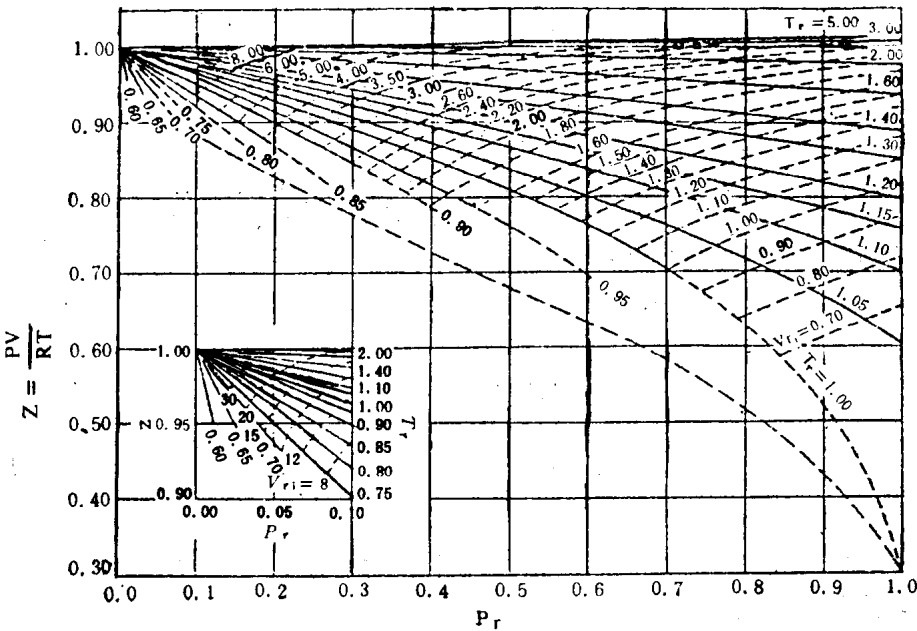


图 1-1 压缩因子通用图 (低压段)

3. 三参数压缩因子图 为了提高对比状态原理的准确性, 将压缩因子作为对比压力、对比温度和偏心因子的函数。三参数压缩因子的一般表示式为

$$Z = Z(P_r, T_r, \omega) \tag{1-28}$$

式中, ω 为偏心因子, 表示气体分子对球形对称分子的偏差, 球形对称分子的偏心因子为零。

偏心因子的定义为

$$\omega = -\lg(P_r^*)_{T_r=0.7} - 1.00 \tag{1-29}$$

式中 P_r^* ——对比饱和蒸汽压, P^*/P , $(P_r^*)_{T_r=0.7}$ 表示在 $T_r=0.7$ 时物质的对比饱和蒸汽压;

P^* ——饱和蒸汽压, Pa。

偏心因子也可用式(1-30)计算。

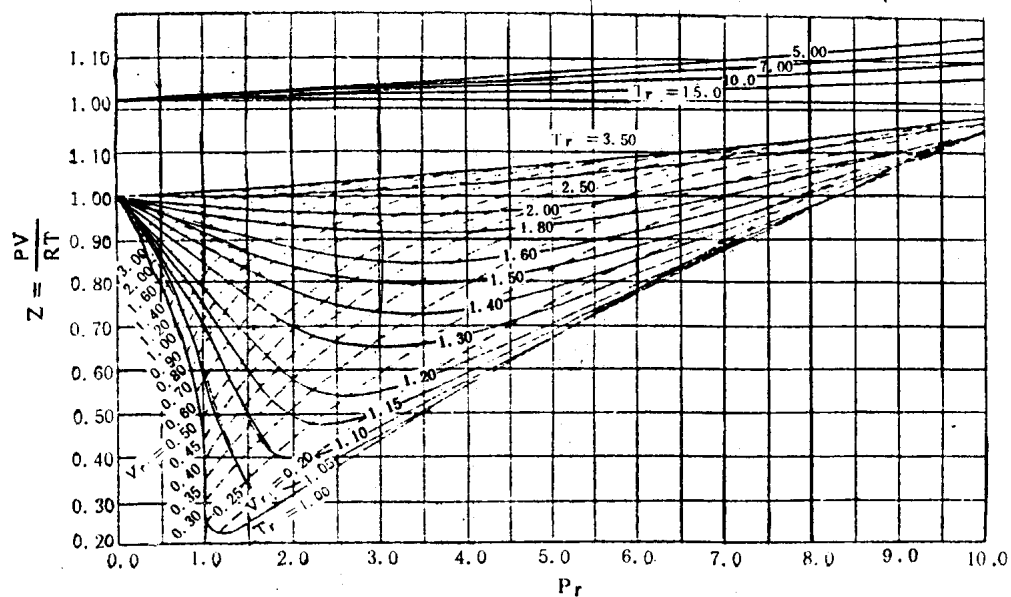


图 1-2 压缩因子通用图 (中压段)

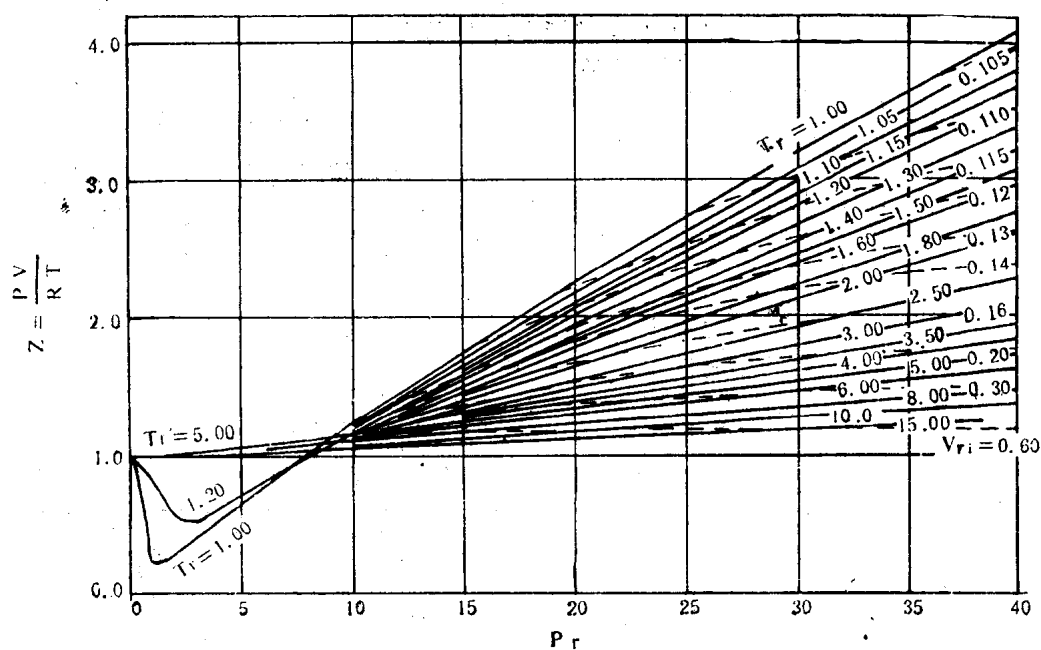


图 1-3 压缩因子通用图 (高压段)

$$\omega = \frac{3}{7} \times \frac{T_{br}}{1 - T_{br}} \lg P_c - 3.1453$$

(1-30)

式中 T_{br} ——对比正常沸点温度, T_b/T_c ;

T_b ——正常沸点, K;

P_c ——临界压力, Pa。

式 (1-28) 可用下式表示

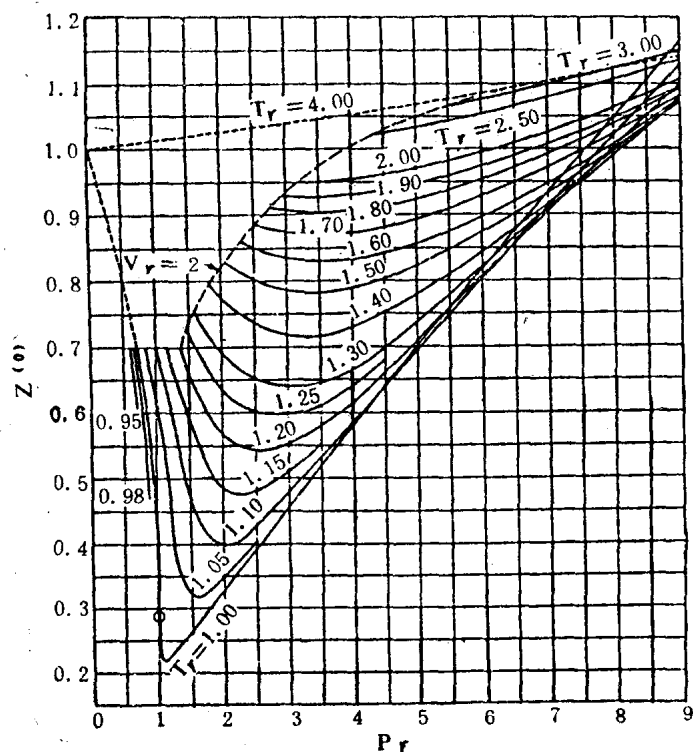


图 1-4 $Z^{(0)}$ 和 T_r 、 P_r 的关系

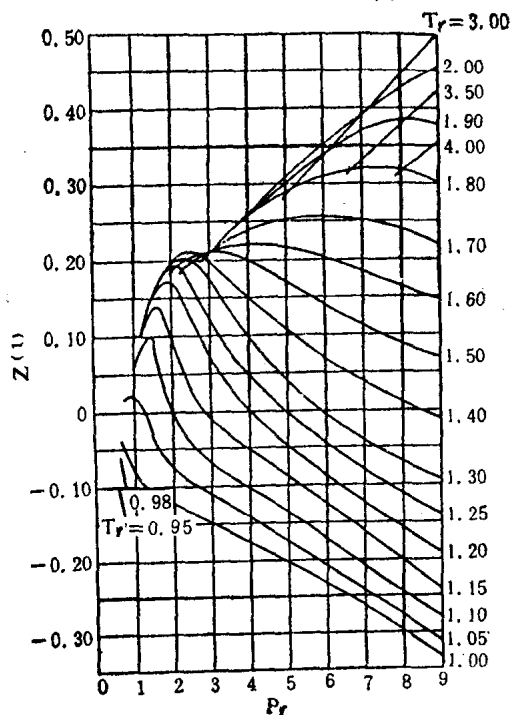


图 1-5 $Z^{(1)}$ 和 T_r 、 P_r 的关系

解：查得 CO_2 的 $T_c = 304.2\text{K}$ ， $P_c = 7.3746\text{MPa}$ ， $\omega = 0.225$

于是
$$T_r = \frac{320}{304.2} = 1.052, \quad P_r = \frac{10.13 \times 10^6}{7.3746 \times 10^6} = 1.37$$

由中压段二参数压缩因子图中查得 $Z = 0.38$ 。所以

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (1-31)$$

式中 $Z^{(0)}$ ——简单流体的压缩因子；

$Z^{(1)}$ ——校正函数，表示正常流体对简单流体的偏差。对于简单流体，如氦、氖和氩，为球形对称分子， $\omega = 0$ ，所以，

$$Z = Z^{(0)} = Z(P_r, T_r)$$

式 (1-31) 恢复为式 (1-24)。简单流体的 $Z^{(0)}$ 值，可由图 1-5 查得。 $Z^{(1)}$ 值可由图 1-4 查得。

三参数压缩因子图的应用范围为图 1-6 曲线下方。在曲线上方，用对比状态法求第二维里系数计算 Z 。三参数压缩因子图适用于非极性和具有轻微极性的气体，误差不超过 3%；对于强极性气体，误差可达 5~10%；有缔合现象的气体，误差会更大；对氢和氦也不能给出理想结果。

例 1-7 用压缩因子图确定 CO_2 在 320K、10.13MPa 下的摩尔体积。实测为 $9.8 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{mol}$ 。

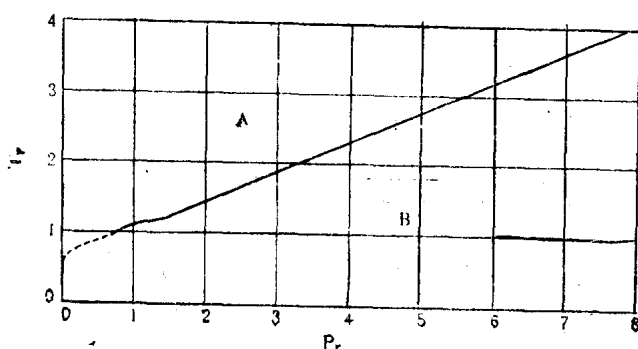


图 1-6 三参数压缩因子图的应用范围

A—应用对比态法第二维里系数区域；B—应用三参数压缩因子图区域

$$\tilde{V} = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.38 \times 8.314 \times 320}{10.13 \times 10^6} = 9.98 \times 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})$$

误差 $\frac{9.98 \times 10^{-5} - 9.8 \times 10^{-5}}{9.8 \times 10^{-5}} \times 100\% = 1.8\%$

由三参数压缩因子图查得 $Z^{(0)} = 0.37$, $Z^{(1)} = 0.01$ 。所以

$$Z = 0.37 + 0.225 \times 0.01 = 0.372$$

$$\tilde{V} = \frac{0.372 \times 8.314 \times 320}{10.13 \times 10^6} = 9.77 \times 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})$$

误差 $\frac{9.8 \times 10^{-5} - 9.77 \times 10^{-5}}{9.8 \times 10^{-5}} \times 100\% = 0.3\%$

五、气 体 混 合 物

气体混合物的P-V-T关系和组成有关，常用Amagat定律和假临界参数方法以及各种混合规则进行计算。

1. Amagat定律 在相同的温度和压力下，气体混合物的总体积等于各纯组分的体积之和，即

$$V = \sum_{j=1}^c n_j \tilde{V}_j \quad (1-32)$$

式中 V ——混合物总体积， m^3 ；

n_j ——组分j的数量， mol ；

$\tilde{V}_j$ ——组分j在体系的压力和温度下的摩尔体积， m^3/mol ；

C ——混合物的组分数。

气体的理想混合物符合Amagat定律。根据此定律，可以得到混合物的压缩因子的表达式。

$$Z_m = \sum_{j=1}^c y_j Z_j \quad (1-33)$$

式中 y_j ——组分j的摩尔分数；

Z_j ——组分j在混合物的温度和压力下的压缩因子；

Z_m ——混合物的压缩因子。

例1-8 合成氨原料气的配比为 $\text{N}_2:\text{H}_2=1:3$ （摩尔），压力为40.52MPa，温度为300℃。