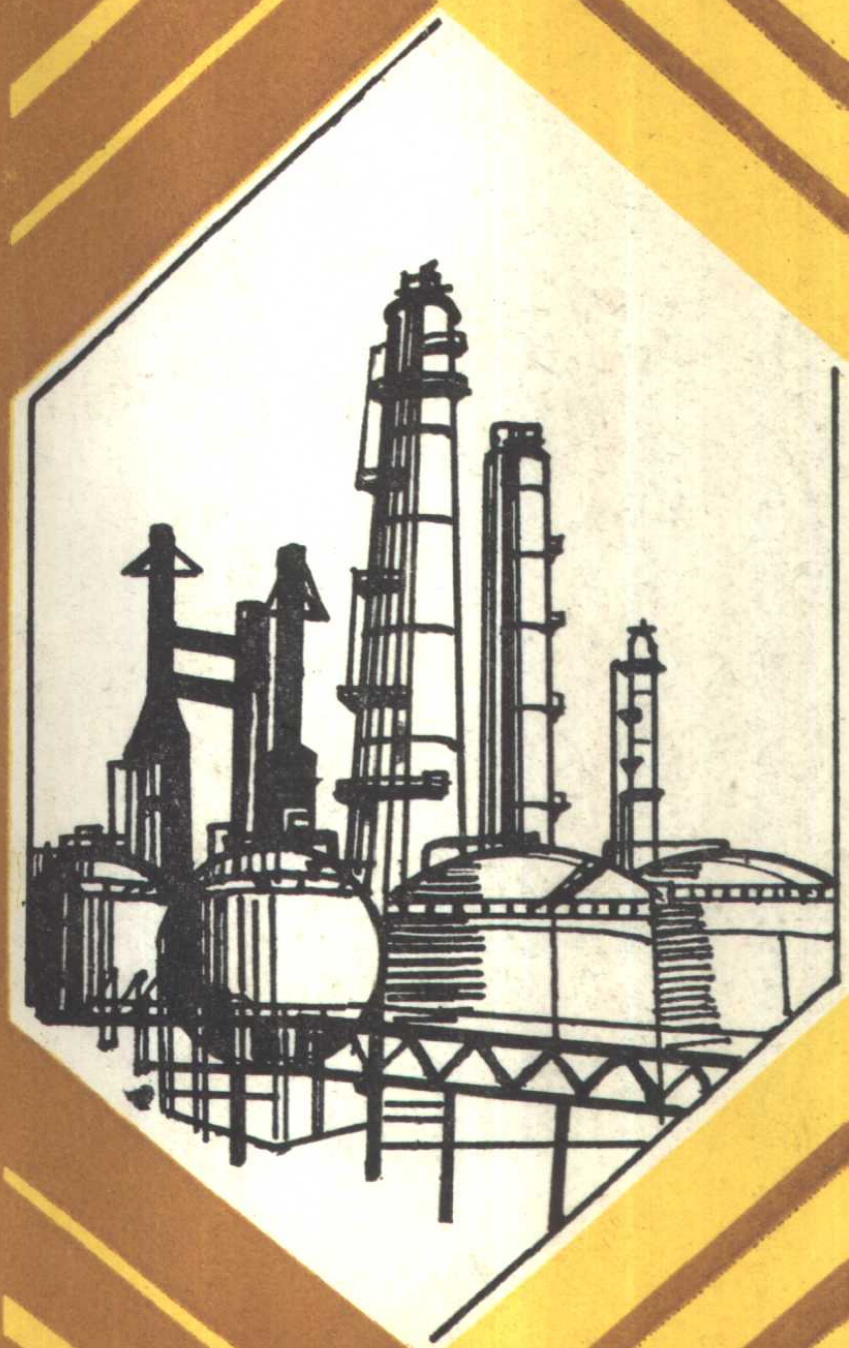


有机化工分离工程

许其佑 等编著



华东化工学院出版社

有机化工分离工程

许其佑 等编著

华东化工学院出版社

内 容 提 要

本书是为适应有机化工工艺类专业的教学需要而编写的。其主要内容是讨论有机化学工业中最常用的传质分离过程——多组分精馏、恒沸精馏与萃取精馏、多组分吸收及吸附共四章。为便于自学，各章均附有较多的例题。

本书为高等学校有机化工、煤化工和石油加工等专业的教材，亦可供有关生产部门的工程技术人员参考。

本书由许其佑主编，参加编写工作的有许其佑(第一章)、秦学洵(第二章)、张一安(第三章)和周德悟(第四章)。

责任编辑 张其晖

责任校对 潘乃琦

有机化工分离工程

Youji Huagong Fenli Gongcheng

许其佑 等编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路 130 号)

新华书店上海发行所发行

中华印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32·印张 8.875 插页 8 字数 246 千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 1-4000 册

ISBN 7-5628-0083-9/TQ·7 定价: 2.70 元

目 录

0 绪 论	1
1 多组分精馏	3
1.1 气液平衡及其计算	3
1.1.1 气液平衡关系式	4
1.1.2 K_i 值的计算	5
1.1.3 逸度系数的计算	9
1.1.4 泡点和露点的计算	15
1.2 多组分单级分离	23
1.2.1 等温闪蒸的计算	23
1.2.2 等焓节流的计算	27
1.2.3 等熵膨胀的计算	33
1.3 常规多组分精馏塔	33
1.3.1 设计变量的确定	33
1.3.2 简捷算法	36
1.3.3 塔顶、塔底物料的分配	45
1.3.4 鲁易斯-买提逊逐板算法	52
1.3.5 比流量法	55
1.4 复杂精馏	69
1.4.1 复杂精馏流程	69
1.4.2 复杂精馏塔的设计变量	71
1.4.3 复杂精馏塔的计算	72
1.5 塔板效率	85
1.5.1 效率的四种表示方法	85
1.5.2 塔板效率的估算和测定	88
1.6 多组分精馏的分离流程	91
2 特殊精馏	95
2.1 恒沸精馏	95

2.1.1	恒沸物	96
2.1.2	恒沸物的判别和计算	99
2.1.3	恒沸组成与压力的关系	100
2.1.4	恒沸剂的选择	102
2.1.5	恒沸剂用量的确定	104
2.1.6	恒沸精馏的流程	107
2.1.7	恒沸精馏的计算	108
2.2	萃取精馏	122
2.2.1	萃取精馏的基本原理	123
2.2.2	萃取剂的选择	125
2.2.3	萃取精馏的工艺流程	129
2.2.4	萃取精馏塔的计算	130
2.2.5	逐板算法	137
2.2.6	萃取精馏塔的注意事项	146
2.2.7	恒沸精馏和萃取精馏的比较	147
3	多组分吸收及吸收蒸出塔	149
3.1	概述	149
3.2	吸收的气液相平衡原理——气体在液体中的溶解度	155
3.3	多组分物系吸收过程的计算	163
3.3.1	吸收过程工艺计算的基本概念	164
3.3.2	用吸收因数法确定吸收塔的理想塔板数	165
3.3.3	吸收因数法的应用	168
3.3.4	吸收塔的板效率及等板高度	175
3.4	吸收操作主要因素的分析	177
3.4.1	操作压力的影响	177
3.4.2	操作温度的影响	178
3.4.3	液气比的影响	178
3.4.4	吸收因数 A_i 和板数 N 的影响	179
3.5	吸收塔的热量衡算	179

3.6	解吸的方法及解吸过程的计算	184
3.6.1	解吸的方法	184
3.6.2	解吸过程的计算	187
3.7	吸收蒸出塔	192
3.7.1	吸收蒸出塔的操作特点	192
3.7.2	吸收蒸出塔的物质平衡	193
3.7.3	吸收蒸出塔的简化算法	196
3.7.4	吸收蒸出塔电算数学模型	204
4	吸附分离	212
4.1	概述	212
4.1.1	吸附现象及吸附分离	212
4.1.2	吸附过程的特点	213
4.1.3	物理吸附与化学吸附	213
4.1.4	吸附剂	214
4.1.5	吸附剂的再生	218
4.1.6	吸附分离的操作方法及设备	220
4.2	吸附理论	221
4.2.1	吸附平衡及吸附热	221
4.2.2	吸附速率及传质系数	228
4.3	固定床吸附过程及计算	230
4.3.1	吸附剂的活性、吸附负荷曲线与透过曲线	231
4.3.2	吸附等温线对固定床传质区和吸附波的影响	238
4.3.3	固定床吸附器的计算	240
4.4	移动床吸附过程及计算	249
4.4.1	移动床吸附过程及设备	249
4.4.2	移动床吸附器的计算	251
4.5	吸附分离过程的新进展	265
4.5.1	模拟移动床	265

4.5.2	热参数泵法.....	267
4.5.3	变压吸附法.....	268
4.5.4	浆液吸附法.....	269
	附表.....	271

0 绪 论

石油化工和煤化工生产的产品品种繁多,生产的方法各异,但都有原料预处理、化学反应、加工精制等过程。原料预处理之所以必要,是因为存在于自然界的原料多数是不纯的。例如,石油是由多种碳氢化合物组成的混合液体,煤也是组分复杂的固体混合物;其中有我们需要的物质,也有我们不需要的甚至有害的物质。如果直接采用这样的原料去进行化学反应,让那些与反应无关的多余组分一起通过反应器,轻则影响反应器的处理能力,使生成的产物组成复杂化;重则损坏催化剂和设备,使反应无法顺利进行,因此,反应前的原料预处理,即进行分离操作往往是必不可少的。

至于从反应器出来的中间产物或粗产品之所以需要分离,其理由也是十分明显的。因为绝大多数有机化学反应都不可能百分之百地完成;而且除主反应外,尚有副反应发生。这样出反应器的产物往往是由目的产物、副产物以及未反应的原料所组成,要得到产品,必须进行分离。

在实际产品的生产中,尽管反应器是至关重要的设备,但我们往往发现在整个流程中,分离设备所占的地位,在数量上远远超过反应设备,在投资上也不在反应设备之下,同时消耗于分离的能量和操作费用在产品成本中也占有极大的比重。因此,对于分离过程必须给予应有的重视。

分离过程可以分为机械分离过程和传质分离过程两大类。机械分离过程是指被分离的混合物原是一个两相混合物,分离仅是简单地将两相加以分离,相间不发生任何物质传递的过程。例如过滤、沉降及气液分离器等均属于这一类。传质分离过程则不同,除了机械地将不同的相加以分离外,相间还发生物质传递过程。例

如精馏、吸收、萃取等均属于这一类。它们利用两相平衡组成不相等的原理，采用多级分离将物料分开。因此又可把它们称为平衡分离过程。传质分离过程不一定要在非均相中才能进行，在均相中也可进行。例如热扩散、电渗析、反渗透即属于这一类。它们是依靠传递速率的不同而实现的，故又称为速控分离过程。

任一分离过程所达到的分离程度，可称为分离因子，其定义是

$$\alpha_{i,j} = \frac{x_{i,1}/x_{j,1}}{x_{i,2}/x_{j,2}}$$

即组分 i 和组分 j 的分离因子就是分离产物 1 中该两组分的浓度比与分离产物 2 中相应两浓度比之商。

若 $\alpha_{i,j} = 1$ ，则表示 i 及 j 之间并没有被分离。分离因子反映了平衡组成的差别及传递速度的不同，它也反映了分离设备的结构及流体流动情况的影响。可将分离因子中不受分离设备影响而能达到的值称之为固有分离因子或理想分离因子，而将实际分离设备所能达到的分离因子与理想分离因子之间的差别用效率来表示。用我们熟知的精馏来说，理想分离因子就是相平衡常数之比，或相对挥发度；而板效率则表达了实际情况与平衡时的差异程度。

随着工业技术的进步，分离方法越来越多，有的已有很长历史，有的正在进入工业应用的行列。可以预见，将会有越来越多的新颖分离方法被提出和被应用。

本课程是在已学过化工热力学及化工原理两门课程的基础上，对应用较多的精馏、吸收和吸附等分离过程作进一步的讨论。但由于学时数和篇幅的限制，因此采用了对原理部分简述，方法部分详述的处理，希望学生及读者通过对本书的学习，能具备在此领域内作进一步探讨的能力，并能充分理解这些单元操作的实质和基本掌握其应用技巧，以便在今后的实际工作中加以运用。

1 多组分精馏

石油化工和煤化工生产中使用的原料和反应后的产物多数是由若干组分组成的液体混合物，要获得纯的或比较纯的组分作为原料、中间产品或最终产品，就需要进行分离。蒸馏操作是广泛用于分离液体混合物的方法之一。例如乙苯脱氢制苯乙烯，需要从脱氢产物中分离出纯度达 98% 以上的苯乙烯，以作为聚苯乙烯的原料。对于能液化的气体混合物，如烃类热裂解所得的烷烃和烯烃的气体混合物，也可采用蒸馏的方法将其分离。

蒸馏是根据溶液中各组分挥发度的不同，采用液体多次部分汽化，蒸气多次部分冷凝等气液相之间的传质过程，使气液相的浓度发生变化，从而得到分离。例如苯和甲苯的混合溶液，由于苯的挥发度大于甲苯，利用蒸馏方法可以从塔顶得到较纯的苯，从塔釜得到较纯的甲苯。

在生产上所遇到的蒸馏操作中，处理多组分溶液比双组分溶液更为常见。因此，研究和解决多组分蒸馏的设计及生产问题更有实际意义。在化工原理中，已对双组分溶液的蒸馏进行过讨论。多组分溶液的蒸馏所依据的原理及使用的设备与双组分蒸馏相同，但由于系统的组分数目增多了，因此其有关设计计算的问题比双组分蒸馏的计算要复杂得多。

1.1 气液平衡及其计算

气液相平衡所研究的是在一定操作条件下相变过程进行的方向和限度。它是处理气液传质过程的基础，也是分析传质设备效率高低的依据。在精馏计算中运用气液平衡关系的大致有两种情况：(1) 计算已知操作压力、温度时的气液两相平衡组成；(2) 计算

达到一定平衡组成时所需的温度和压力。

对于双组分系统温度-压力——组成的平衡关系,常常利用实验来测得。而多组分系统的相平衡关系用实验方法来测定就比较复杂。随着相平衡理论研究的深入,近来对双组分和多组分系统的气液相平衡已建立了一些定量的关系式;利用这些关系式,它只需用少量的双组分的实验数据,这就大大地减轻了实验工作量。

本节是在学生已学过物理化学和化工热力学的基础上,对多组分精馏进行归纳总结式的叙述。

1.1.1 气液平衡关系式

1.1.1.1 用相平衡常数 K_i 表示的关系式

气液相平衡用相平衡常数 K_i 表示的关系式为

$$y_i = K_i x_i \quad (1-1)$$
$$\sum y_i = 1, \quad \sum x_i = 1$$

式中: y_i ——气相组分的分子分数;

x_i ——液相组分的分子分数。

只要有了 K_i 值,即可从式(1-1)由已知的 x_i 值(或 y_i 值)求得与它相平衡的 y_i 值(或 x_i 值)。

1.1.1.2 用相对挥发度 $\alpha_{i,j}$ 表示的关系式

相对挥发度 $\alpha_{i,j}$ 的定义是 i, j 两组分的相平衡常数 K 之比值。

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (1-2)$$

$\alpha_{i,j}$ 也就是气相中 i, j 两组分浓度的比值与液相中 i, j 两组分浓度的比值的商。若 $\alpha_{i,j} = 1$, 表示气相与液相中 i, j 两组分的浓度的比值相等,因此不能采用一般的精馏来分离。 $\alpha_{i,j}$ 值越大,两相平衡后的比值差越大,越易分离。所以工程上用它来判别混合物分离的难易。

用 $\alpha_{i,j}$ 表示的相平衡关系式为

$$y_i = \frac{a_{i,j} x_i}{\sum (a_{i,j} x_i)} \quad (1-3)$$

$$x_i = \frac{y_i / a_{i,j}}{\sum (y_i / a_{i,j})} \quad (1-4)$$

由于 $a_{i,j}$ 是两相平衡常数的比值，故对于非理想偏差不大的料液，在温度变化不大的范围内，可近似看成是常数，这样计算就简化了。

1.1.2 K_i 值的计算

1.1.2.1 基本原理

气液平衡的条件是组分 i 在气液相中的化学位相等。

$$\mu_{il} = \mu_{iv}$$

式中： μ_{il} 、 μ_{iv} 为组分 i 在液相和气相中的化学位。

根据活度和逸度定义，经整理可用逸度表示溶液的相平衡关系；即在气液平衡时，任一组分 i 在气液两相中的逸度相等。

$$f_{il} = f_{iv}$$

式中： f_{il} ——在系统温度和压力下，组分 i 的液相逸度；

f_{iv} ——在系统温度和压力下，组分 i 的气相逸度。

气相逸度 f_{iv} 与气相组成 y_i 的关系为

$$f_{iv} = f_{iv}^0 \gamma_{iv} y_i = P \phi_{iv}^0 \gamma_{iv} y_i = P \hat{\phi}_{iv} y_i$$

式中： f_{iv}^0 ——在系统温度和压力下，纯组分 i 的气相逸度；

γ_{iv} ——组分 i 的气相活度系数；

ϕ_{iv}^0 ——在系统温度和压力下，纯组分 i 的气相逸度系数；

$\hat{\phi}_{iv}$ ——在系统温度和压力下，组分 i 的气相分逸度系数。

$$\hat{\phi}_{iv} = \phi_{iv}^0 \cdot \gamma_{iv}$$

液相逸度 f_{il} 与液相组成 x_i 的关系为

$$f_{il} = f_{il}^0 \gamma_{il} x_i = P \phi_{il}^0 \gamma_{il} x_i = P \hat{\phi}_{il} x_i$$

式中： f_{il}^0 ——在系统温度和压力下，纯组分 i 的液相逸度；

γ_{il} ——组分 i 的液相活度系数；

ϕ_{il}^0 ——在系统温度和压力下，纯组分 i 的液相逸度系数；

$\hat{\phi}_{i1}$ ——在系统温度和压力下, 组分 i 的液相分逸度系数。

$$\hat{\phi}_{i1} = \phi_{i1}^0 \cdot \gamma_{i1}$$

平衡时:

$$f_{iv} = f_{i1}$$

所以

$$P\hat{\phi}_{iv}y_i = P\hat{\phi}_{i1}x_i$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P\hat{\phi}_{i1}}{P\hat{\phi}_{iv}}$$

只要给出组分 i 的液相和气相的分逸度系数, 即能求得 K 值。组分 i 的液相和气相的分逸度系数可以通过状态方程来计算, 但这时必须要有一个既能适应于气相又能适应于液相的 $P-V-T$ 状态方程。可惜这样的状态方程很少, 而且有的也只适用于某些特定物质, 例如 BWR 和 $SHBWR$ 方程只适用于轻烃。

由于大部分的 $P-V-T$ 状态方程, 例如维里方程, $R-K$ 方程等, 只适用于气相, 故只能用它来计算气相的逸度系数 ϕ_{iv}^0 和 $\hat{\phi}_{iv}$ 。而液相的计算只能采用另一类方法, 用计算活度系数 γ_{i1} 的方法来求 K_i 。

$$P\hat{\phi}_{iv}y_i = f_{i1}^0\gamma_{i1}x_i$$

同样由于 $P-V-T$ 状态方程不适用于液相, 纯组分的液相逸度 f_{i1}^0 还不能求。因而 f_{i1}^0 的计算只能通过饱和蒸气压下的气相逸度来进行, 其推导过程如下:

纯组分 i 在系统温度的饱和蒸气压 p_i^0 下气液两相达到了平衡, 因此气相和液相逸度相等。

$$f_{i1}(p_i^0) = f_{iv}^0(p_i^0)$$

$$f_{iv}^0(p_i^0) = p_i^0\phi_{iv}^0(p_i^0)$$

由于 f_{i1} 是系统压力下的液相逸度, 而通过气相计算得到的是饱和蒸气压下的液相逸度 $f_{i1}^0(p_i^0)$ 。它们之间的关系, 可通过压力对逸度的关系导出

$$f_{i1} = f_{i1}^0(p_i^0)\exp\left(\frac{v_{i1}(P - p_i^0)}{RT}\right)$$

式中: v_{i1} ——组分 i 的液体摩尔体积, $\text{m}^3/\text{k-mol}$;

p_i^0 ——组分 i 在系统温度下的饱和蒸气压, MPa ;

$\exp\left(\frac{v_{i1}(P-p_i^0)}{RT}\right)$ ——普瓦廷因子。

一般 v_{i1} 较小, 当 P 与 p_i^0 之差不大时, 普瓦廷因子可忽略不计, 可简化成

$$f_{i1}^0 = f_{i1}^0(p_i^0) = f_{iv}^0(p_i^0) = p_i^0 \phi_{iv}^0(p_i^0)$$

根据平衡条件, 相平衡常数的 K_i 的普遍式为

$$P \hat{\phi}_{iv} y_i = p_i^0 \phi_{iv}^0(p_i^0) \gamma_{i1} x_i$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^0 \phi_{iv}^0(p_i^0) \gamma_{i1}}{P \hat{\phi}_{iv}} \quad (1-5)$$

1.1.2.2 相平衡常数 K_i 的分类

组分的相平衡常数 K_i 是平衡物系的温度、压力及组成的函数。根据物系所处的温度、压力和溶液性质, 可将相平衡常数分为若干类型。以下分为五种情况。

A 低压下, 组分的物理性质 (尤其是分子的化学结构) 比较接近的物系, 称为完全理想系。如常压下 150°C 时由轻烃组成的混合物系。

此时 $\phi_{iv}^0(p_i^0) = 1, \gamma_{i1} = 1, \hat{\phi}_{iv} = 1,$

$$K_i = \frac{p_i^0}{P} = f(T, P)$$

完全理想系的相平衡常数 K_i 仅与温度、压力有关而与溶液组成无关。

B 低压下, 物系中组分的分子结构差异较大, 如低压下的水和醇、醛、酮、酸等所组成的物系, 此时气相可看成是理想气体混合物, 而液相为非理想溶液, $\hat{\phi}_{iv} = 1, \gamma_{i1} \neq 1, \phi_{iv}^0(p_i^0) = 1,$ 所以

$$K_i = \frac{p_i^0 \gamma_{i1}}{P} = f(T, P, x_i)$$

这类物系的 K_i 值, 不仅与温度、压力有关, 还与溶液的组成有关。

C 中压下, 气相为真实气体, 但物系分子结构相近, 气相可看成是真实气体的理想混合物, 液相可看成是理想溶液。如 35 大气压下裂解气的分离; 此时, $\hat{\phi}_{iv} \neq 1, \phi_{iv}^0 \neq 1, \gamma_{iv} = 1, \phi_{iv}^0(p_i^0) \neq 1,$

$\gamma_{il} = 1$, 所以

$$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0)}{P \phi_{i,v}^0} = f(T, P)$$

D 高压下, 气相为真实气体混合物, 但液相仍为理想溶液。此时, $\hat{\phi}_{i,v} \neq 1, \gamma_{il} = 1, \phi_{i,v}^0(p_i^0) \neq 1$, 因而

$$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0)}{P \hat{\phi}_{i,v}} = f(T, P, y_i)$$

E 高压下, 物系分子结构差异大, 气液两相均为非理想, 称为完全非理想系, 此时, $\hat{\phi}_{i,v} \neq 1, \phi_{i,v}^0(p_i^0) \neq 1, \gamma_{il} \neq 1$

$$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0) \gamma_{il}}{P \hat{\phi}_{i,v}} = f(T, P, x_i, y_i)$$

这类 K_i 值不仅与温度、压力有关, 而且与溶液组成、气相组成

表 1-1 各种条件下的相平衡常数 K_i

类型	状态	相态	条 件	ϕ_i^0	γ_i	f_i	K_i
1	低压	气相	理想气体混合物	$\phi_{i,v}^0 = 1$	$\gamma_{i,v} = 1$	$f_{i,v} = P y_i$	$K_i = \frac{p_i^0}{P}$
		液相	理想溶液	$\phi_{i,v}^0(p_i^0) = 1$	$\gamma_{il} = 1$	$f_{il} = p_i^0 x_i$	
2	低压	气相	理想气体混合物	$\phi_i^0 = 1$	$\gamma_{i,v} = 1$	$f_{i,v} = P y_i$	$K_i = \frac{p_i^0 \gamma_{il}}{P}$
		液相	非理想溶液	$\phi_{i,v}^0(p_i^0) = 1$	$\gamma_{il} \neq 1$	$f_{il} = p_i^0 \gamma_{il} x_i$	
3	中压	气相	真实气体理想溶液	$\phi_{i,v}^0 \neq 1$	$\gamma_{i,v} = 1$	$f_{i,v} = P \phi_{i,v}^0 y_i$	$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0)}{P \phi_{i,v}^0}$
		液相	理想溶液	$\phi_{i,v}^0(p_i^0) \neq 1$	$\gamma_{il} = 1$	$f_{il} = p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0) x_i$	
4	高压	气相	真实气体非理想溶液	$\phi_{i,v}^0 \neq 1$	$\gamma_{i,v} \neq 1$	$f_{i,v} = P \hat{\phi}_{i,v} y_i$	$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0)}{P \hat{\phi}_{i,v}}$
		液相	理想溶液	$\phi_{i,v}^0(p_i^0) \neq 1$	$\gamma_{il} = 1$	$f_{il} = p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0) x_i$	
5	高压	气相	真实气体非理想溶液	$\phi_{i,v}^0 \neq 1$	$\gamma_{i,v} \neq 1$	$f_{i,v} = P \hat{\phi}_{i,v} y_i$	$K_i = \frac{p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0) \gamma_{il}}{P \hat{\phi}_{i,v}}$
		液相	非理想溶液	$\phi_i^0(p_i^0) \neq 1$	$\gamma_{il} \neq 1$	$f_{il} = p_i^0 \phi_{i,v}^0(p_i^0) \gamma_{il} x_i$	

有关。

在有机化工产品的生产中，经常遇到的是前三类情况。现将各种条件下的相平衡常数 K_i ，列于表 1-1。

1.1.2.3 P - T - K 图

相平衡常数是温度、压力和气液相组成的函数，无论用状态方程，还是用活度系数模型，其计算的工作量都很大，必须借助计算机作辅助计算。但对于液相是理想溶液、气相是理想气体或是真实气体理想溶液的系统，相平衡常数 K_i 则仅是温度、压力的函数，这就使计算大大简化了。

烃类物系在石油化工中十分重要，其行为接近理想情况，可仅考虑 P 、 T 对 K_i 的影响。经广泛的实验测定和理论推算，作出了 P - T - K 列线图，见图 1-1(a)、图 1-1(b)。由于忽略了组成的影响，其平均误差为 8—15%，适用于 0.6—1 MPa 以下的低压范围，压强高的宜用精确方法计算。

由 K_i 的普遍式(1-5)可以看出，要确定相平衡常数 K_i 的数值，必须知道组分 i 在平衡各相中的逸度系数 $\phi_{i,v}^0(p_i^0)$ ， $\phi_{i,v}^0$ (或 $\hat{\phi}_{i,v}$) 及活度系数 $\gamma_{i,l}$ 。这正是相平衡计算中最困难的问题，但近年来在这方面有了不少进展。下面介绍几种真实气体的逸度系数计算的常用公式。关于非理想溶液活度系数计算的常用公式将放在特殊精馏一章中予以介绍。

1.1.3 逸度系数的计算

气相逸度系数 $\phi_{i,v}^0(p_i^0)$ ， $\phi_{i,v}^0$ ， $\hat{\phi}_{i,v}$ 可以通过气体状态方程来计算。

1.1.3.1 维里方程

$PV_i = RT + B_{ii}P$ 或 $Z_i = \frac{PV_i}{RT} = 1 + \frac{B_{ii}P}{RT}$ 纯组分 i 的逸度系数

$$\ln \phi_{i,v}^0 = \int_0^P (Z_i - 1) \frac{dP}{P} = \int_0^P \frac{B_{ii}P}{RT} \frac{dP}{P}$$

$$= \frac{B_{ii}P}{RT} \quad (1-6)$$

组分 i 的分逸度系数

$$\ln \hat{\phi}_{iv} = [2(\sum_j y_j B_{ij}) - B_M] \frac{P}{RT} \quad (1-7)$$

式中: B_M ——气体混合物的第二维里系数;

B_{ij} ——混合物中 i 和 j 分子间相互作用和碰撞有关的第二维里系数;

$$B_M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}$$

第二维里系数可从手册中查到,也可按下式来计算

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

$$B^{(0)} = 0.083 - \frac{0.422}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{1.6}}; \quad B^{(1)} = 0.139 - \frac{0.172}{\left(\frac{T}{T_c}\right)^{4.2}}$$

式中: P_c ——临界压力,MPa;

T_c ——临界温度,K;

ω ——偏心因子;

$$R = \frac{82.06}{9.86923} \text{MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

纯组分 B_{ii} 的计算,只需采用纯组分的 ω_i , p_{ci} , T_{ci} 代入求得 B_{ii} ; 混合物中 i 和 j 分子间相互作用和碰撞有关的第二维里系数 B_{ij} 的计算,则需先按混合规则求得混合物的 p_{cij} , T_{cij} , ω_{ij} , 然后再代入求算。

计算 p_{cij} , T_{cij} , ω_{ij} 的混合规则为

$$T_{cij} = (T_{ci} \times T_{cj})^{1/2};$$

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2;$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3;$$