

SSS

中国石化集团公司职工培训系列教材
技 - SBII/123-P-0008

石油化工工艺工程师必读

第三册

化学反应器的计算和分析

臧福录 应金良 主编



中国石化出版社

65
31

中国石化集团公司职工培训系列教材

石油化工工艺工程师必读

第三册

化学反应器的计算和分析

臧福录 应金良 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

《石油化工工艺工程师必读》共分三册，第一册物性、数据处理和优化（带磁盘一张），第二册多组分精馏的计算和分析，第三册化学反应器的计算和分析。

本书是第三册，介绍化学反应的基本原理和计算，各种典型反应器的结构及分析，配套软件的使用。重点介绍数学模型的建立及利用软件对工程实际问题的计算。

本书可利用第一册所带软盘，进行反应器的计算。

本书适合于石油化工技术人员使用，也可供大专院校师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

石油化工工艺工程师必读 第3册：化学反应器的计算和分析/臧福录主编.
—北京：中国石化出版社，1998.12
中国石油化工集团公司职工培训系列教材
ISBN 7-80043-759-0

I. 化… II. 臧… III. ①反应器—计算②反应器—结构分析
IV. TQ052.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 36883 号

中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010) 64241850

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092 毫米 16 开本 9.5 印张 241 千字 印 1—2000

1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷

定价：15.00 元

序

由臧福录教授和应金良副教授主编的《石油化工工艺工程师必读》正式出版发行，为从事石油化工及相近专业工作的技术人员接受继续工程教育提供了一本难得的好教材，为他们的分析和解决生产中的技术问题提供了一套极有参考价值的工具书，也为同类专业的高校师生提供了一套很好的教学参考书。

世界科学技术飞速进步，科技知识几乎以几何级数迅速增加，自然科学、社会科学各学科之间互相渗透交融，一系列边缘学科、综合学科、横断学科相继出现，科技成果的“物化周转”不断缩短，必将把对在职工程技术人员进行继续工程教育的课题客观地、严肃地摆到了我们面前。80年代中期，大家对继续工程教育的必要性、重要性的认识开始转化成具体行动。1984年8月茅以升主编的《现代工程师手册》一书是我国工程技术人员接受继续工程教育的第一部通用教科书。但工程技术专业门类众多，不仅需要通用教材解决技术人员普遍需要的知识更新问题，还必须配有各类专业教材，使继续工程教育能体现专业特点，适合专业需求，更具有针对性。臧福录教授敏锐地觉察到了这一问题。他搞过教学，对石油化工专业方面有很深的理论功底；做过科研，组织指导过许多研究课题；多年在燕山石化公司工作，熟悉石油化工生产。他利用这些优势，通过认真调查，针对石油化工工艺工程师的知识水平及需求，组织编写了这套供石油化工工艺工程师继续教育使用的教材。近十年来，在燕山石化公司、大庆石化总厂及扬子石化公司等单位领导的支持下，开办了20余期石油化工工艺工程师继续教育进修班，进行教学实践。由于教材与教学有很强的针对性、实用性，知识有相当的新颖性，使学员受益匪浅、反映良好。编者虚心听取学员的意见，做到教学相长，不断对教材进行修改、补充，在大量的教学实践中提炼升华，现在交付正式出版。因此，本书是编者从事石油化工继续教育实践经验的结晶，汇集了学员们的建议，更凝结了编者的心血和智慧。

本书内容包括了流体的物性估算，实验数据处理，石油化工最优化技术和应用，多组分精馏的计算和分析，典型化学反应器的设计计算和操作分析。实验数据处理部分包含逐步回归和非线性回归；流体物性估算部分包含有624种物质的基础数据库，纯组分和混合物气、液相物性的计算，石油馏分物性的计算；石油化工优化部分包括统计调优法的应用实例；多组分精馏的计算部分包括了单级平衡的计算，多组分精馏的简捷计算和严格计算，冷凝器和再沸器计算，板式塔的计算；典型化学反应器的计算部分包括间歇和连续操作釜式反应器，管式反应器，多段绝热固定床反应器，列管式固定床反应器等各种类型的反应器计算。本书把建立数学模型、用计算机软件计算和解决工程实际问题作为重点，并且附有便于自学的源程序和可用于工程实际计算的应用软件。书中各篇既有利用软件计算，又有结合实际的例题和习题。这种应用软件与书本有机结合的读物，在国内外石油化工专业读物中尚属少见，十分适合石油化工类专业技术人员的自学和提高，这不仅包括没有接受过计算机应用技术教育的老工程技术人员，还包括接受过计算机应用技术教育、刚从大学毕业的技术人员，因为他们并不了解在实际的技术工作中如何应用计算机技术，本书恰恰在这方面可以给予具体的指导和帮助。在燕山石化公司，目前能应用计算机及相应软件对生产过程进行流程模拟、优化计算，提出改进操作和进行脱瓶颈改造建议并取得明显技术成果的科技人才几乎都曾接受过

本教材的培训和学习。

我相信本书一定会受到广大石油化工类专业技术人员的欢迎，成为大家经常会去翻阅和研读的最喜爱的读物。我认为，作为一名石油化工专业的技术人员，拥有这本书定会终生受益。

曹湘洪

1997年10月于北京燕山石化公司

作者前言

在市场经济深入发展和改革力度不断加大的新形势下，石油化工行业面临着严峻的挑战。为迎接这一挑战，面向市场经济，必须加强对企业人员的继续工程教育，提高科技生产力。《石油化工工艺工程师必读》正是为适应这一要求而编写的。

《石油化工工艺工程师必读》是编者在从事近十年石油化工继续工程教育实践经验的基础上编写的，重点介绍数学模型的建立及使用计算机软件计算和解决工程实际问题。为强化计算机的应用，强调定量地分析石油化工生产中的典型问题，本书还有与之配套使用的计算机软件。读者通过本书的学习及所附软件的使用，可分析和解决石油化工工程中常见的许多问题。

全书共分三册：第一册介绍流体物性的估算、实验数据处理及化工最优化技术和应用；第二册为多组分精馏的计算和分析；第三册为典型化学反应器的设计计算和操作分析。本书由臧福录教授主编，应金良为副主编；第一册由王琴、曹长兴、程宏远、应金良和李红文编写，第二册由应金良和李翠清编写，第三册由臧福录和盖旭东编写；全书由臧福录和应金良统稿，由郭天民教授主审。与本书配套使用的 BIPTCHEM 软件包由应金良主编。

本册由郭天民教授和佟泽民教授审稿。他们对本书提出了许多宝贵的意见和建议，我们对此表示衷心的感谢。

本书在编写和出版过程中，得到了中国石化集团公司人教部培训处、北京石油化工学院及中国石化出版社等许多单位领导和有关同志的关心、鼓励和支持。北京燕山石油化工（集团）有限公司的曹湘洪总经理还在百忙中抽出时间为本书作序。此外我们还要特别感谢李秋燕同志，她为我们做了许多协调工作。在此，我们向所有关心和支持本书工作的同志表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中不妥或错误之处在所难免，恳请同行及广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 化学计量关系	1
1.1.1 化学计量式	1
1.1.2 化学反应的转化率和反应程度	1
1.1.3 化学反应的收率和选择性	2
1.2 化学反应热	3
1.2.1 化学反应热的估算	3
1.2.2 化学反应热与反应温度的关系	4
1.3 化学平衡	7
1.3.1 化学平衡常数	7
1.3.2 平衡转化率	8
1.3.3 利用数据库估算平衡常数和平均转化率的源程序	9
习 题	15
参考文献	16
第 2 章 均相反应动力学	17
2.1 化学反应速度	17
2.1.1 化学反应速度的表示方法	17
2.1.2 化学反应速度方程	17
2.1.3 反应速度常数 k 与温度 T 的关系	18
2.2 等温恒容不可逆反应的动力学方程和其积分式	18
2.2.1 一级反应	18
2.2.2 二级反应	18
2.3 等温恒容可逆反应的动力学方程及其积分式	19
2.3.1 一级反应	19
2.3.2 温度的影响	19
2.4 复合反应	20
2.4.1 平行反应	20
2.4.2 连串反应	21
2.5 等温变容过程	22
2.6 均相催化反应	23
2.6.1 幂函数形式的反应速率式	23
2.6.2 反应过程中先生成络合物	23
2.7 链式反应	25
2.7.1 丙烷 (PrH) 的氯化	25
2.7.2 游离基聚合	25

习 题	26
参考文献	27
第 3 章 均相反应器	28
3.1 概述.....	28
3.2 间歇操作的搅拌釜反应器 (简称间歇反应器)	28
3.2.1 搅拌釜式反应器.....	28
3.2.2 恒温操作.....	30
3.2.3 非恒温操作.....	30
3.3 管式反应器.....	34
3.3.1 描述过程的微分方程组.....	34
3.3.2 联解描述过程的微分方程组.....	36
3.4 连续搅拌釜反应器 (CSTR)	43
3.4.1 单釜反应器.....	43
3.4.2 多釜 (级) 串联的反应器.....	45
3.5 m 级串联全混釜与活塞流管式反应器在反应体积方面的比较	45
3.6 全混流反应器稳定操作的必要条件.....	46
3.7 设计示例.....	47
3.8 其它类型或操作方式的反应器.....	51
3.8.1 半间歇操作的搅拌釜.....	51
3.8.2 循环操作的反应器.....	51
3.8.3 不同类型反应器串联.....	51
3.9 非理想流动.....	51
3.9.1 停留时间分布.....	52
3.9.2 停留时间分布密度函数.....	53
3.9.3 停留时间分布密度函数曲线的应用.....	54
3.9.4 非理想反应器的流动模型.....	54
习 题	55
附 录	57
参考文献	60
第 4 章 非均相催化反应动力学.....	61
4.1 概述.....	61
4.2 吸附.....	63
4.2.1 物理吸附和化学吸附.....	63
4.2.2 吸附等温线方程.....	63
4.3 理想表面的催化动力学模型 (LHHW 或 HW 模型)	66
4.3.1 表面反应控制.....	66
4.3.2 化学吸附控制.....	67
4.3.3 化学脱附控制.....	67
4.3.4 ASPEN.PLUS 采用的 LHHW 速率式	68
4.4 其它形式的动力学方程式.....	68

4.4.1	幂函数型动力学方程	68
4.4.2	空速	68
4.5	动力学方程参数的确定	69
4.6	催化剂的失活	70
4.6.1	物理失活	70
4.6.2	化学失活	70
4.6.3	活性下降(失活)的经验函数	71
4.7	用组分组处理复杂物系的反应	71
	参考文献	72
第5章	多相催化反应过程中的传递过程	73
5.1	流体与催化剂外表面间的传质	73
5.2	流体与催化剂外表面间的传热	74
5.3	多孔催化剂内的传质——内扩散	75
5.4	多孔催化剂内传热	76
5.5	实验研究时应注意传递过程的影响	76
5.5.1	研究本征动力学的实验	76
5.5.2	宏观动力学实验	76
	习题	77
	附录 催化剂颗粒的形状和尺寸	78
	参考文献	80
第6章	非均相反应器	81
6.1	固定床反应器的简介	81
6.1.1	固定床反应器的结构	81
6.1.2	固定床的空隙率 ϵ_b 和轴向流速的径向分布	81
6.1.3	固定床反应器的优缺点	81
6.1.4	固定床反应器的分类	81
6.1.5	固定床模型分类	84
6.2	单段绝热床反应器的计算	84
6.2.1	物料衡算	84
6.2.2	能量衡算	85
6.2.3	压力降	85
6.2.4	其它约束条件	86
6.3	多段绝热床	90
6.3.1	多段, 段间换热式	91
6.3.2	多段, 以冷原料作段间激冷剂	92
6.4	换热式(列管式)固定床反应器的计算	92
6.5	固定床的传热系数	95
6.6	固定床反应器的稳定性	96
6.6.1	热点、飞温	96
6.6.2	判断稳定性的准则	96

6.6.3 反常响应	97
6.7 拟均相二维模型的简介	98
6.7.1 微分方程组的建立	98
6.7.2 联解偏微分方程组	99
6.8 循环反应器	99
6.8.1 只有一个反应时(也可用有 N_r 个反应时的方法计算)	99
6.8.2 有个 N_r 个反应时	100
6.9 流化床反应器简介	101
6.9.1 工业应用	101
6.9.2 流化床模型	101
6.9.3 流化床设计要点	104
6.10 气-液-固三相反应器	105
6.10.1 滴流床反应器	105
6.10.2 气液向上并流的固定床反应器	106
6.10.3 浆态反应器	106
6.11 催化精馏	107
6.12 气-液反应过程的实例和反应器种类	108
6.12.1 气-液反应过程的实例	108
6.12.2 常用的反应器	108
6.13 双膜理论对气-液过程的分析	109
6.13.1 反应物和产物的浓度分布	109
6.13.2 反应的分类	109
6.14 气-液反应器的工艺计算	110
6.14.1 物料衡算	110
6.14.2 能量衡算	111
6.14.3 计算模型	111
习 题	112
参考文献	114
第7章 化学反应器的优化、控制与安全	115
7.1 化学反应器的优化	115
7.1.1 优化的一般步骤	115
7.1.2 优化的目标和方法	115
7.1.3 优化变量	117
7.1.4 经济要求对优化设计和操作的影响	117
7.2 反应器的控制系统	119
7.2.1 对控制系统的要求	119
7.2.2 控制进料流率	119
7.2.3 反应器的温度控制	119
7.3 反应器灾害性事故的预防	120
7.3.1 爆炸	120

7.3.2 失控	121
7.3.3 安全措施	121
7.3.4 几起事故的讨论	121
参考文献.....	122
第 8 章 化工过程计算软件包	123
8.1 软件包的安装、运行和主菜单的打开	123
8.1.1 安装	123
8.1.2 运行	123
8.1.3 主菜单的打开	124
8.2 物性计算	124
8.2.1 基础数据库	125
8.2.2 估算纯物质的性质	126
8.2.3 估算混合物的性质	127
8.2.4 石油馏分性质估算	127
8.3 反应器计算软件	127
8.3.1 程序说明	128
8.3.2 输入动力学方程	128
8.3.3 已知条件的输入	129
8.3.4 开始计算	133
8.3.5 显示或打印计算结果	133
8.3.6 退出软件	134
附录 化工过程计算软件中的 624 种物质.....	135

第1章 概 论

本章首先将简要介绍化学计量关系，它是作物料衡算的基础，通过例题、习题提高作物料衡算的能力。第二是介绍反应热的计算，它是作热衡算的基础，同时练习编写程序调用BIPTCHEM软件包的数据库。第三是介绍化学平衡，主要是编程序调用数据库的数据估算平衡常数和平衡转化率。

1.1 化学计量关系

1.1.1 化学计量式

1.1.1.1 简单反应系统

只有一个独立的化学计量式的系统叫简单反应系统。简单反应系统的化学计量式可写为



式中 ν_A , ν_B , ν_C , ν_D 分别为反应物 A、B, 产物 C、D 的化学计量系数。

式 (1-1) 常被表达为下面的形式，并称之为通式。

$$\sum \nu_i A_i = 0 \quad (1-2)$$

式中 ν_i 为系统中任一组分 A_i 的化学计量系数，规定产物的化学计量系数的值为正 (+)，反应物的为负 (-)。

1.1.1.2 复杂反应系统

具有二个或二个以上的独立化学计量式的系统称为复杂反应系统。复杂反应系统的化学计量式可写为

$$\sum \nu_{ij} A_i = 0 \quad (1-3)$$

式中 ν_{ij} 为组分 A_i 在第 j 个化学计量式中的化学计量系数， i 由 1 到 N_C ， j 由 1 到 N_R ，共有 N_R 个方程式。

如果系统中有 N_C 个组分参与反应，构成所有组分的化学元素数为 N_e ，则独立的化学计量式的数目 N_R 为

$$N_R = N_C - N_e \quad (1-4)$$

系统中任一化学元素 K 的衡算式为

$$\sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_R} \nu_{ij} E_{ik} = 0 \quad (1-5)$$

式中 E_{ik} 为元素 K 在组分 A_i 中的个数， k 由 1 到 N_e 。

1.1.2 化学反应的转化率和反应程度

若将 N_{A0} , N_{B0} 的组分 A 和 B 送入反应器进行式 (1-1) 所示的反应，离开反应器的组分 A、B、C、D 的物质的量分别为 N_{Af} 、 N_{Bf} 、 N_{Cf} 和 N_{Df} ，则原料 A 的转化率为 X_{A0} 。

$$X_A = (N_{A0} - N_{Af}) / N_{A0} \quad (1-6)$$

如果有多个反应物参与反应，通常我们计算关键反应物的转化率。

文献中常常遇到反应程度 ξ_i ，它的定义为

$$\xi_i = (N_{if} - N_{i0}) / \nu_i \quad (1-7)$$

X_i 和 ξ_i 的关系为

$$X_i = |\nu_i| \xi_i / N_{i0} \quad (1-8)$$

1.1.3 化学反应的收率和选择性

1.1.3.1 收率或得率

收率的定义为：生成目的产物 P 消耗的关键反应物 A(mol) 和进入反应系统的关键反应物 A(mol) 之比，即

$$y_{P,A} = \frac{\Delta N_P}{N_{A0}} \times \frac{\nu_A}{\nu_P} \times 100\% \quad (1-9)$$

请读者注意，关键反应物选择不同，收率不同。

例如，乙烯氧化生产环氧乙烷的主反应为 $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4O$ ，其中 C_2H_4 为关键反应物， C_2H_4O 为产物 P。按式 (1.9) 写出计算收率的式子为

$$y_{C_2H_4O, C_2H_4} = \frac{\Delta N_{C_2H_4O}}{N_{C_2H_4,0}} \times \frac{1}{1} \times 100\%$$

如果以 O_2 为关键反应物则为

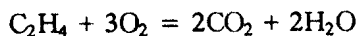
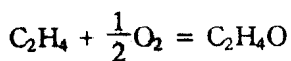
$$y_{C_2H_4O, O_2} = \frac{\Delta N_{C_2H_4O}}{N_{O_2,0}} \times \frac{1/2}{1} = \frac{1}{2} \frac{\Delta N_{C_2H_4O}}{N_{O_2,0}} \times 100\%$$

1.1.3.2 选择性

当有副反应存在时，关键反应物不仅转化成目的产物，同时还转化成副产物，需要引入选择性。选择性的定义为转化成目的产物的关键组分的量和关键组分转化的量之比，即

$$S = \frac{\Delta N_P}{\Delta N_A} \times \frac{\nu_A}{\nu_P} \quad (1-10)$$

例如乙烯氧化生产环氧乙烷，除主反应外，还有一个主要的副反应，它们为



生成 C_2H_4O 的选择性为

$$S = \left[\frac{N_{C_2H_4O,t} - N_{C_2H_4O,0}}{N_{C_2H_4,0} - N_{C_2H_4,t}} \right] \times \frac{1}{1} \times 100\%$$

例 1.1 正丁烯催化氧化脱氢制取丁二烯的反应为



并伴有很多副反应，现测得进出反应器的气体体积组成如下：

组 分	组 成/%		组 分	组 成/%	
	进 料	出 料		进 料	出 料
正丁烷	0.63	0.61	N ₂	27	26.10
正丁烯	7.05	1.70	H ₂ O	57.44	62.07
丁二烯	0.06	4.45	CO		1.20
异丁烷	0.50	0.48	CO ₂		1.80
异丁烯	0.13	0	RCOOH等		0.20
正戊烷	0.02	0.02	酮 醛		0.10
氧	7.17	0.64	Σ	100.0	99.37

试计算：(1) 正丁烯的转化率；(2) 丁二烯的收率、选择性。

解：由主反应式可以看出是物质的量增加的反应，进出反应器的流量不相等。

取 100kmol 的原料气为基准。根据 N₂ 平衡计算反应器出口气体的总量 N_{t,f}：

$$N_{t,f} = 100 \times 0.27 / 0.261 = 103.45 (\text{kmol})$$

$$(1) \quad x_A = \frac{(100 \times 0.0705 - 103.45 \times 0.017)}{100 \times 0.0705} = 0.75$$

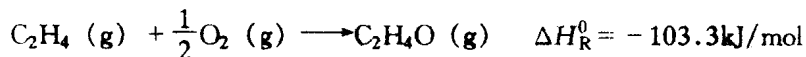
$$(2) \quad y_{C_4H_6} = \frac{103.45 \times 0.0445 - 100 \times 0.0006}{100 \times 0.0705} \times \frac{1}{1} = 0.6445$$

$$S_{C_4H_6} = \frac{103.45 \times 0.0445 - 100 \times 0.0006}{100 \times 0.0705 - 103.45 \times 0.017} \times \frac{1}{1} = 0.859$$

或 $S_{C_4H_6} = y_{C_4H_6} / x_{C_4H_6} = 0.6445 / 0.75 = 0.859$

1.2 化学反应热

伴随化学反应而发生的热效应被称为反应热 (ΔH_R)，通常以 J/mol 表示，而且以 ΔH_R^0 表示在 298K (即 25°C) 时的反应热。例如



即在 298K 时每转化 C₂H₄ 1mol，放出 103.3kJ 热量。这里规定放热时 ΔH_R 为负值，吸热时 ΔH_R 为正值。

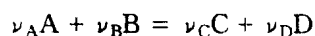
化学反应热可由实验测定，这是最可靠的方法。但工程人员通常利用热力学参数来估算。

1.2.1 化学反应热的估算

化学反应热可利用生成热，也可利用燃烧热来估算

1.2.1.1 利用生成热估算 ΔH_R^0

对于化学计量式为



的反应，用 $\Delta H_{f,A}^0$ ， $\Delta H_{f,B}^0$ ， $\Delta H_{f,C}^0$ ， $\Delta H_{f,D}^0$ 分别代表 A，B，C，D 的标准生成热 (可由 BIPTCHEM 软件包的数据库或化学、化工手册查得)，则上式的 ΔH_R^0 为

$$\Delta H_{R,A}^0 = [\nu_C \Delta H_{f,C}^0 + \nu_D \Delta H_{f,D}^0 - \nu_A \Delta H_{f,A}^0 - \nu_B \Delta H_{f,B}^0] / \nu_A \quad (1-11a)$$

如果采用化学计量通式则有

$$\Delta H_{R,j}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^0 / |\nu_j| \quad (1-11b)$$

1.2.1.2 利用燃烧热估算

$$\Delta H_{R,j}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{C,i}^0 / |\nu_j| \quad (1-12)$$

式中 $\Delta H_{C,i}^0$ ——组分 i 在 298K 下的燃烧热。

对于反应物和产物为石油馏分时，可采用此法估算反应热，但常以 kg 代替 kmol 作计量单位。

例 1.2 渣油 ($\rho = 975 \text{ kg/m}^3$) 延迟焦化，生产 6.2% 气体，12.1% 汽油 ($\rho = 7375 \text{ kg/m}^3$)，39.4% 轻柴油 ($\rho = 860 \text{ kg/m}^3$)，22.7% 重柴油 ($\rho = 910 \text{ kg/m}^3$) 和 19.6% 的焦。试估算过程的反应热。已知液体油品的燃烧热 (高热值) 可按下式估算

$$-\Delta H_C = 51847.29 - 8780.17\rho^2 \text{ J/g}$$

式中， ρ 为 15℃ 时的密度 (g/cm^3)，气体的燃烧热为 52964.42 J/g。

解：燃烧热：利用上式计算，结果列于下表

物 质	渣 油	气 体	汽 油	轻柴油	重柴油	焦
$-\Delta H_C / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	43485.99	52964.42	47068.33	44819.85	44400.19	35416.31

过程的反应热：

$$\begin{aligned} \Delta H_R = & 0.062 \times 52964.42 + 0.121 \times 47068.33 + 0.394 \times 44819.85 + 0.227 \times 44400.19 \\ & + 0.196 \times 35416.31 - 43485.99 = 172.55 \text{ [J/g]} \quad (41.24 \text{ cal/g}) \end{aligned}$$

1.2.2 化学反应热与反应温度的关系

根据热力学状态函数决定于状态而与历程无关的原则，我们可以利用 298K 时的 ΔH_R^0 和有关物质的比热来计算反应温度 T 下的反应热 ΔH_R 。可以先将反应物由温度 T 冷却至 T_0 (298K)，在 T_0 下反应后，再将产物由 T_0 加热至 T 。这三步的热效应之和即为 ΔH_R 。

$$\begin{aligned} \Delta H_{R,A} &= \Delta H_{R,A}^0 + [(\nu_A C_{P,A} + \nu_B C_{P,B})(T_0 - T) + (\nu_C C_{P,C} + \nu_D C_{P,D})(T - T_0)] / \nu_A \\ &= \Delta H_{R,A}^0 + [(\nu_C C_{P,C} + \nu_D C_{P,D}) - (\nu_A C_{P,A} + \nu_B C_{P,B})](T - T_0) / \nu_A \quad (1-13a) \end{aligned}$$

用化学计量通式时则为

$$\Delta H_{R,j} = \Delta H_{R,j}^0 + (\sum \nu_i C_{P,i})(T - T_0) / |\nu_j| \quad (1-13b)$$

当采用理想气体的 $C_{P,i}$ 与 T 的关系式

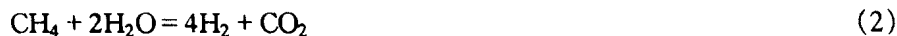
$$C_{P,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (1-14)$$

时，可以得到

$$\Delta H_{R,j} = \Delta H_{R,j}^0 + \frac{[\Delta a(T - T_0) + \frac{1}{2} \Delta b(T^2 - T_0^2) + \frac{1}{3} \Delta c(T^3 - T_0^3) + \frac{1}{4} \Delta d(T^4 - T_0^4)]}{|\nu_j|} \quad (1-15)$$

式中： $\Delta a = \sum \nu_i a_i$ ， $\Delta b = \sum \nu_i b_i$ ， $\Delta c = \sum \nu_i c_i$ ， $\Delta d = \sum \nu_i d_i$ ， a_i ， b_i ， c_i ， d_i 可查自 BIPTCHEM 的数据库或化学、化工手册。

例 1.3 估算下面二个反应在 700℃，800℃ 时的反应热。



要求利用 BIPTCHEM 的数据库，编写程序计算。

解：我们的软盘中已有估算反应热的子程序 SUB DELTHR (te!, mu! ()), 现在只需要编写一个主程序 EXAMP1-3.BAS。

主程序 EXAMP1-3.BAS 的任务是说明数据类型和数组：输入化学反应式的个数，参与反应的组分数和各组分的化学计量系数及标号 ID 的值；调用子程序 delthr (te!, mu! ()) 计算 $\Delta H_{R,j}$ ，打印结果。

子程序 delthr (te!, mu! ()) 打开数据库文件 C: \DAT\y3.dat, 读取有关组分比热容参数 a、b、c、d；打开 C: \DAT\Y5.dat 文件，读取有关组分的标准生成焓；然后计算反应热 $\Delta H_{R,j}$ 。

程序具有通用性。读者应用于其它系统时，只要修改主程序中的三个 DATA 语句，第一个 DATA 语句提供各组分的标号 ID (组分的 ID 号可从第 8 章的表 8.1 中查得)；后面二个 DATA 语句是提供反应 1 和反应 2 的化学计量系数。

计算结果：

反应温度为：700℃

第一个反应的反应热为：1010518J/mol (241519.5cal/mol)

第二个反应的反应热为：857221.7J/mol (204880.9cal/mol)

现将原程序附于下面，以便于读者学习和修正。

```

DECLAR SUB delthr(te!, mu! ())
'calculating Delthr for CH4 + H2O = 3H2 + CO (1)
'          CH4 + 2H2O = 4H2 + CO2 (2)
'Component's no.: 1—CH4; 2—H2O; 3—H2; 4—CO; 5—CO2
COMMON SHARED n, nc, id(), dhr()
CLS
PRINT
INPUT"请输入反应个数:", n
INPUT"请输入组分个数:", nc
DIM dhr(n), mu(n, nc), id(nc)
TYPE v3
    a AS SINGLE
    b AS SINGLE
    c AS SINGLE
    d AS SINGLE
END TYPE
TYPE v5
    hf0 AS SINGLE
    gf0 AS SINGLE
END TYPE
FOR i= 1 TO nc

```



```

READ id(i)
NEXT
FOR i=1 TO n
  FOR j=1 TO nc
    READ mu(i,j)
  NEXT:NEXT
INPUT“请输入反应温度(℃):”;te:te=te+273.2
CALL delthr(te!, mu! ())
PRINT
PRINT“反应温度为:”;INT((te-273.2)*10)/10;“℃”
LPRINT“反应温度为:”;INT((te-273.2)*10)/10;“℃”
FOR j=1 TO n
dhr(j)=INT(dhr(j)*10)/10
PRINT“第”;j;“个反应的反应热为:”;dhr(j)*4.184;“J/mol”;“(“;dhr(j);”cal/mol)”
LPRINT“第”;j;“个反应的反应热为:”;dhr(j)*4.184;“J/mol”;“(“;dhr(j);”cal/mol)”
NEXT
DATA 116,77,75,97,99
DATA -1,-1,3,1,0
DATA -1,-2,4,0,1
END
SUB delthr(te!, mu! ())STATIC
DIM a(nc),b(nc),c(nc),d(nc),da(n),db(n),dc(n),dd(n)
DIM hf0(nc),dh0(n)
DIM jy5 AS v5 jy3 AS v3
OPEN“c:\DAT\y3.dat”FOR RANDOM AS #1 LEN=LEN(JY3)
FOR i=1 TO nc
GET #1,id(i),jy3
a(i)=jy3.a:b(i)=jy3.b:c(i)=jy3.c:d(i)=jy3.d
NEXT i:CLOSE #1
OPEN“c:\DAT\y5.dat”FOR RANDOM AS #1 LEN=LEN(jy5)
FOR i=1 TO nc
GET #1,id(i),jy5
hf0(i)=jy5.hf0
NEXT i:CLOSE
FOR i=1 TO n
da(i)=0:db(i)=0:dc(i)=0:dd(i)=0:dh0(i)=0
FOR j=1 TO nc
da(i)=da(i)+mu(i,j)*a(j):db(i)=db(i)+mu(i,j)*b(j)
dc(i)=dc(i)+mu(i,j)*c(j):dd(i)=dd(i)+mu(i,j)*d(j)
dh0(i)=dh0(i)+mu(i,j)*hf0(j)

```