

## 《化工设计》精品课程 Design of Chemical Engineering

### 第三章 化工计算

#### 基本要求

- (1) 掌握化工过程的特点
- (2) 熟练应用化工基础数据
- (3) 熟练掌握化工过程的物料衡算
- (4) 熟练掌握化工过程的能量衡算

#### 第一节 化工过程及过程参数

化工计算主要是应用守恒定律来研究化工过程的物料衡算和能量衡算问题。在进行计算时，必须熟悉有关化工过程的一些术语及基础知识。例如，对合成氨或环氧乙烷生产过程作物料衡算和能量衡算，则首先需要了解有关合成氨或环氧乙烷生产的基本原理、生产方法和工艺流程，然后，才能以示意图的形式表示出整个化工过程的主要设备及全部进、出物流，并选定所需温度、压力或物料组成等条件，再逐一进行计算。由此可见，必须具有化工过程方面的基础知识，才能进行物料和能量衡算。

主要包括：

- 化工过程；
- 化工工艺流程；
- 化工过程开发；
- 化工过程基本参数——温度、压力、流量、化学组成等基本概念。

##### 1-1 化工过程

所谓化工过程，是指由原料经化学处理和物理处理加工成化学产品或中间产品的生产过程。它包括许多工序，每个工序又由若干个或若干组设备（如反应器、蒸馏塔、吸收塔、干燥塔，分离器、换热器及输送设备等等）组合而成。物料通过各设备时，完成某种化学或物理处理，最终成为合格的产品。

在不同的生产过程中，有一些具有共性的物理操作，它们不改变物料的化学性质，只改变物料的物理性质，这类操作被称为单元操作，如流体输送、传热、蒸馏、干燥、蒸发、结晶、萃取、吸收、吸附、过滤及破碎等操作。化工过程中还包括一些改变物料的化学性质的反应过程，如氢与氮合成氨反应、乙烯氧化成环氧乙烷反应等等。

所以，化工过程就是由反应过程和若干个单元操作组合而成的一个系统。

化工过程中的各种设备所进行的主要操作可归纳为下列几类：1.化学反应；2.分离或提纯，3.改变温度，4.改变压力，5.混合等。各类操作的作用简述如下。

1、化学反应。化学反应是整个化工过程的核心。一种化学反应是否能在工业上付诸实现取决于许多因素，如平衡收率（即反应系统达到平衡状态时，加入的原料转化为产品的数量）、反应速度、控制或减少副反应的可能性等。适当调节温度或压力可提高平衡收率。有些反应平衡收率虽高，但由于反应速度太慢，实际上不能实现，如常压低温合成氨，就不可能实现。采用催化剂可提高反应速度，所选的催化剂应能加速主反应和抑制副反应。

可见，实现一种化学反应，需要选定适宜的温度、压力条件、研究出性能良好的催化剂以及设计出合适的反应器等，这是开发一个新的化工过程最重要也是最困难的部分。

2、分离或提纯。化工生产中的分离过程就是将两种或两种以上组分的混合物分成纯的或比较纯的组分。由于生产中的化学反应过程常常存在副反应、反应不完全或使用溶剂等方面原因，使原料经反应后得到的产物往往不是一种纯的产物，而是几种组分的混合物，必须经分离或提纯后，才能成为较纯的产品。例如，石油化学工业中，轻油裂解制烯烃，裂解产物须经加压低温分离，才能得到纯的乙烯和丙烯等产物。合成氨生产中，氢和氮原料气合成后，须经冷却，从没有完全反应的原料气中分离出产品液态氨。

分离过程通常只是一种物理过程，不发生化学反应。它是利用物质在相变化过程中某些物理性质（如沸点、熔点、溶解度等）的差异来进行的。如蒸馏是基于不同组分挥发度或沸点的不同；结晶是基于熔点或溶解度的不同；溶剂萃取是基于一种物质在两种互不相溶的液体中溶解度的不同等。

分离过程所处理的物料通常同时存在两相，气体与液体、固体与液体、气体与固体或两种不互溶的液体，这是由于两相密度差异大，本身容易分离，而单相不同组分的分离是较困难的。例如，分离等量的苯和甲醇混合物，如果全部是液体，就难以分离，必须先使这些组分进入不同相，然后把两相分离。为了做到这一点，通常有以下几种方法：

(1) 将混合液加热，把蒸出的蒸气分离再冷凝（蒸馏操作）。苯和甲醇蒸发到一定程度，由于甲醇易挥发，蒸气中甲醇量相对较高，剩下的液相中苯含量较高，重复此操作，可使两组分完全分离。

(2) 将混合液冷却，然后把形成的结晶过滤（结晶操作）。由于苯在 5.5°C 凝固，甲醇在 -97°C 凝固。所以，在正确的操作条件下，可以得到差不多纯的苯晶体。

(3) 在混合液中加入一种溶剂，如水，它能与甲醇互溶，但不溶解苯。经充分搅拌后，再把两相分离（萃取操作）。由于水与甲醇互溶，因此形成水（与甲醇）及苯（与甲醇）两相，就很容易地将其分离。

3、改变温度。化学反应速度和收率、物质的相态变化（如蒸气的冷凝、液体的气化或凝固、固体的熔化等）以及物质的其他物理性质变化（如粘度、溶解度、表面张力等）等均与温度有密切的关系，改变温度可调节以上各性质达到所需的要求。

温度的改变，一般是通过换热器完成的。热量从热的流体转移到冷的流体，冷、热两种流体是用易导热的材料隔开的。传递的热量决定于两流体间的温度差、传热介质面积、接触时间和两流体间的相对流速等。

物质的加热都要消耗能量。所以，回收热量使热量充分利用，是化工厂提高经济效益的一个重要措施。例如，要将原料加热到反应温度则需要热量。而反应器排出的是热的产物，此部分热量可回收利用，这就可以把原料先与热的反应产物进行换热，回收部分热量，然后再将其加热到反应温度。

4、改变压力。化学反应的反应物或生成物中如有气体时，改变压力对平衡收率有影响。例如，合成氨反应  $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ，压力增高，氨的平衡产率就增加。除此之外物质的相态变化，如蒸气冷凝或液体气化等与压力亦有密切关系。当用泵或压缩机输送流体时，压力用于克服设备和管线中的阻力。

5、混合。混合是与分离相反的一个过程。在化工生产中，常常需要将两种或两种以上物质混合在一起。通常，混合不消耗能量，只有为了加速混合使用搅拌器时，才消耗少量能量。

除上述操作外，某些化工设备还进行其他一些操作，如破碎、除尘等等。

化工过程中的每一个设备进行上述一种或几种操作。设计化工过程，就是设计以上一系列操作，将其适当地、合理地组合起来，以改变原料的化学和物理性质，使之能够生

产合格的产品。把完成这些操作的设备串连组合起来，就成为一个化工过程。

通常，发现一种新的化学反应使之实施于生产或开发一个新的化工过程，从技术角度来考察，它主要决定于下述三类因素：

(1) 化学工艺因素——反应体系本性、温度、压力、组成、催化剂等操作条件以及体系的反应速度、转化率、循环比等。

(2) 化学工程因素——体系的物性、相态、热性质、传递性质、传热传质方式、物料（流体及固体）输送、反应技术、分离技术等。

(3) 机械设备、仪表及控制手段——设备材料、制造、贮运、安装、维修、检测、备品备件、正常操作及事故处理等。

应该指出，在决定化工过程时，上述诸因素是密切相关的，其中不少因素还是互相矛盾和制约的。需要对过程进行分析实行最优化，其中包括很多单个过程的最优化，最后使过程的总费用为最低。

但是，决定一个具体的化工过程，除考虑其技术上的可行性外，还必须符合国家的政治、经济政策方针。诸如资源、环境、能源、劳动保护、工业布局等因素，并使之获得最佳的经济效益。

#### 1-2 化工工艺流程

化工过程常用流程图来表示。所谓流程图，就是把生产过程中物料经过的设备按其形状画出示意图，并画出各设备之间的主要物料管线及其流向。简化的流程图可以用方框来表示设备或设备组，称方框流程图。在工艺流程设计中，还有其他类型的流程图，如表明物料量的物料流程图、以装置为单元的装置流程图、以管线为主的管线流程图以及带测量仪表控制点的流程图等。

在化学工业中，不同化工过程的差别很大，难于找到一个具有代表性的化工过程。下面仅简要介绍几种工艺流程，旨在说明化工过程的特点以及绘制工艺流程图的方法，以利于本课程的学习。

##### (1) 石油炼制工艺流程

石油炼制工业是化学工业中规模最大和最有影响的工业之一。随着石油化学工业的发展，石油炼制工业与石油化学工业的关系愈来愈密切，还出现了炼油工业与石油化学工业的联合企业，规模日益增大。目前，规模大的炼油厂，原油处理量可达 1000 万吨 / 年。

##### (2) 乙烯空气氧化制环氧乙烷工艺流程

环氧乙烷是重要的石油化工产品。由环氧乙烷可制得许多重要的工业用品。例如，环氧乙烷与水反应可生成乙二醇，用于防冻剂、聚酯类合成纤维等，与烷基苯酚反应可制得非离子型表面活性剂；与乙醇反应可生成各种甘醇类、醚类，与氨反应生成乙醇胺等。所以，目前环氧乙烷的生产量正逐年增长，其中消耗量最大的是生产乙二醇。

乙烯直接氧化法是工业上生产环氧乙烷的主要方法。该法是用乙稀和空气（或氧）为原料，通过银催化剂直接进行气相氧化制环氧乙烷。

乙烯的转化率约 30%，选择性（即乙烯转化成环氧乙烷的摩尔数占乙烯反应掉的总摩尔数之百分比）约 70%。

从以上两例化工工艺流程可以看出，工艺流程图能简明、扼要的表明化工产品的生产工序，看来一目了然。从工艺流程图可以初步了解生产方法、生产过程以及各主要物料的来龙去脉。在解物料和能量衡算题时，也需要用图来表示各设备之间的物料关系。因此，学会用流程图来表达化工过程，对工程技术人员是一项基本训练。

#### 1-3 化工过程开发

化工过程开发是指一个化学反应从实验室过渡到第一套生产装置的全部过程。

化工过程开发，首先是决定于化学反应的可能性、转化率及反应速度是否具有工业价

值，产物分离的难易程度以及机械、设备、材料是否可行。当然，最终取决于是否有经济效益。

化工过程开发的第一步就是要设计一个流程图。由于化学反应或产物的分离可用不同的方法来完成，因此，设计流程时，必须选择一个安全、可靠、经济效益高的最佳方案。下面将以合成氨为例对此作一简单说明。

合成氨生产的原料气是氢、氮（由  $NH_3$  知化学计量比为 3:1）混合气。但是，在通常条件下，氢、氮反应合成氨的速度很慢，因此实际上没有工业意义，只是在 20 世纪初，哈柏(Haber)发现了铁催化剂，波施(Bosch)解决了高压合成设备工业化问题，才为合成氨奠定了工业基础。

根据前面的分析，氨合成的基本工艺步骤应包括以下几步：1) 气体的压缩，2) 气体的预热和合成，3) 氨的分离；4) 未反应氢、氮气体的循环，5) 惰性气体的排放。

#### 1-4 过程参数

在化工生产过程中，能影响过程运行和状态的物理量，如温度、压力、流量及物料的百分组成或浓度等，在指定条件下它的数值恒定，条件改变其数值也随之变化，这些物理量称为过程参数。这些参数也常作为控制生产过程的主要指标。

进行化工计算时，上述参数是基本数据，可以直接测定。对一些不易直接测定的参数，可找出与容易测定的参数之间的关系，通过计算求得，有时也可以根据经验数据选定。

主要介绍温度、压力、流量及物料的百分组成或浓度等参数的基本概念及计算方法。

## 第二节 化工基础数据

在化工计算以及化工工艺和设备设计中，必不可少地要用到有关化合物的物性数据。例如，进行化工过程物料与能量衡算时，需要用到密度或比容、沸点、蒸汽压、焓、热容及生成热等等的物性数据；设计一个反应器时，则需要知道化学反应热的数据；计算传热过程时，需要导热系数的数据等等。这些数据习惯上称为“化工基础数据”，它是由物料本身的物理化学性质所决定的。因此，又被称作“物化数据”或“物性数据”。

化工基础数据包括很多，现将常用的一些化工基础数据大致归纳成以下几类：

(1) 基本物性数据—如临界常数（临界压力、临界温度、临界体积）、密度或比容、状态方程参数、压缩系数、蒸气压、气—液平衡关系等。

(2) 热力学物性数据—如内能、焓、熵、热容、相变热、自由能、自由焓等。

(3) 化学反应和热化学数据—如反应热、生成热、燃烧热、反应速度常数、活化能，化学平衡常数等。

(4) 传递参数—如粘度、扩散系数、导热系数等。

通常这些数据可用下列方法得到：

#### 1、查手册或文献资料

有关常用物质的物性数据，前人已系统地进行归纳总结，从表格或图的形式表示。这些致据可从有关的化学化工类手册或专业性的化工手册中查到。例如：

(1) Chemical Engineers' Handbook, 6th Edition, R. H. Perry and C. H. Chilton, Eds., McGrawHill, 1984.

(2) Handbook of chemistry and physics, 66th Edition, R. C Weast, ed., Chemical Rubber Publishing Company, 1985-1986.

上述手册中收集了许多物质的物性数据及图表。例如，Handbook of Chemistry and Physics 中约有 17000 种有机与无机化合物的物性数据—分子量、正常沸点、正常熔点、密度(室温下)、折光指数、以及物质在不同溶剂中的溶解度等。

中文的手册有：

- (1) 化学工程手册，《化学工程手册》编辑委员会，化学工业出版社，1980。
- (2) 化工工艺设计手册，国家医药管理局上海医药设计院编，化学工业出版社，1986。
- (3) 化工工艺算图，吉林化学工业公司设计院等编，化学工业出版社，1982。

《化学工程手册》是一本通用性的工作手册。全书共分 26 篇。第一篇为化工基础数据，其中内容取材注意结合国内情况及已取得的成果，并吸收国外有关的技术数据。

《化工工艺设计手册》是针对化工设计工作人员所需技术资料而编写的。全书分上、下两册。共包括常用物质的物性数据、常用化工设备、机电设备和化工仪表以及常用工程材料、管道管件等三个部份。

《化工工艺算图》是汇编了根据公式和实验数据绘制的图册，共有算图达 1000 余种。全书共分 6 册，第一册是常用物料物性数据（多数以实验数据绘制），第二册是物性数据计算（根据公式绘制）。利用算图计算，查阅简捷，使用方便，可以避免繁琐的计算。

#### 2、估算

可以应用物理和化学的一些基本定律计算各种物质的性质参数。但是，往往由于缺乏计算所需的一些分子性质（偶极矩、极化率、原子间距离等）的数据而无法计算，或者即使知道这些数据，计算也很复杂。因此，许多研究人员做了不少工作，建立了理论与经验相结合的方法，来计算各种物质的物性数据。这些方法仅从一个化合物二、三种数据就能估算出该化合物的其他物性数据来。上述手册中都介绍了一些估算物性数据的简略方法。

#### 3、用实验直接测定。

以上三种数据来源，从手册或文献中查得数据最方便，但往往有时数据不够完整，有时也会出现一些错误。用一些理论的、半经验的和经验的公式估算，也是一种简便的方法。当手册或文献中无法查得时，可以进行估算。直接用实验测定得到的数据最可靠，只是实验比较费时间又花钱。但是，如果查不到有关数据，而用公式估算得到的结果精度又不够时，则必须用实验进行测定。

近年来，随着电子计算机的迅速发展，应用计算机储存、检索和推算物性数据日益增多。一些大型化工企业、研究部门和高等院校都相应建立了物性数据库，以便于通过计算机自动检索或估算所要求的数据，而不必自行查找或计算，大大节省了时间和精力。

### 第三节 物料衡算

物料衡算是化工计算中最基本、也是最重要的内容之一，它是能量衡算的基础。一般，在物料衡算之后，才能计算所需要提供或移走的能量。例如，设计或研究一个化工过程，或对者某生产过程进行分析，需要了解能量的分布情况，都必须在物料衡算的基础上，才能进一步算出物质之间交换的能量以及整个过程的能量分布情况。因此，物料衡算和能量衡算是进行化工工艺设计、过程经济评价、节能分析以及过程最优化的基础。

通常，物料衡算有两种情况，一种是对已有的生产设备或装置，利用实际测定的数据，算出另一些不能直接测定的物料量。用此计算结果，对生产情况进行分析、作出判断、提出改进措施。另一种是设计一种新的设备或装置，根据设计任务，先作物料衡算，求出进出各设备的物料量，然后再作能量衡算，求出设备或过程的热负荷，从而确定设备尺寸及整个工艺流程。

物料衡算的理论依据是质量守恒定律，即在一个孤立物系中，不论物质发生任何变化，它的质量始终不变（不包括核反应，因为核反应能量变化非常大，此定律不适用）。

## 3-1 物料衡算式

## 1、化工过程的类型

化工过程操作状态不同，其物料或能量衡算的方程亦有差别。

化工过程根据其操作方式可以分成间歇操作、连续操作以及半连续操作三类。或者将其分为稳定状态操作和不稳定状态操作两类。在对某个化工过程作物料或能量衡算时，必须先了解生产过程的类别。

间歇操作过程：原料在生产操作开始时一次加入，然后进行反应或其他操作，一直到操作完成后，物料一次排出，即为间歇操作过程。此过程的特点是在整个操作时间内，再无物料进出设备，设备中各部分的组成、条件随时间而不断变化。

连续操作过程：在整个操作期间，原料不断稳定地输入生产设备，同时不断从设备排出同样数量（总量）的物料。设备的进料和出料是连续流动的，即为连续操作过程。在整个操作期间，设备内各部分组成与条件不随时间而变化。

半连续操作过程：操作时物料一次输入或分批输入，而出料是连续的，或连续输入物料，而出料是一次或分批的。

间歇操作过程通常适用于生产规模比较小、产品品种多或产品种类经常变化的生产。例如制药、染料以及产量比较小的助剂等精细化工产品的生产用间歇过程比较多。也有一些由于反应物的物理性质或反应条件的限制，采用连续过程有困难，例如悬浮聚合，则只能用间歇过程。间歇过程的优点是操作简便，但每批生产之间需要加料、出料等辅助生产时间，劳动强度大，产品质量不易稳定。

连续过程由于减少了加料、出料等辅助生产时间，设备利用率较高，操作条件稳定，产品质量容易保证，加之，反应设备内各点条件稳定，便于设计结构合理的反应器和采用先进的工艺流程以便于实现自动控制和提高生产能力，因此，适用于大规模的生产，例如硫酸、合成氨、聚氯乙烯等等化学产品的生产均采用连续过程。

稳定状态操作就是整个化工过程的操作条件（如温度、压力、物料量及组成等）如果不随时间而变化，只是设备内不同点有差别，这种过程称为稳定状态操作过程，或称稳定过程。如果操作条件随时间而不断变化的，则称为不稳定状态操作过程，或称不稳定过程。

间歇过程及半连续过程是不稳定状态操作。连续过程在正常操作期间，操作条件比较稳定，此时属稳定状态操作多在开、停工期间或操作条件变化和出现故障时，则属不稳定状态操作。

## 2、物料衡算式

物料衡算是研究某一个体系内进、出物料量及组成的变化。所谓体系就是物料衡算的范、围，它可以根据实际需要人为地选定。体系可以是一个设备或几个设备，也可以是一个单元操作或整个化工过程。

进行物料衡算时，必须首先确定衡算的体系。

根据质量守恒定律，对某一个体系，输入体系的物料量应该等于输出物料量与体系内积累量之和。所以，物料衡算的基本关系式应该表示为：

$$\left( \begin{array}{c} \text{输入的} \\ \text{物料量} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{输出的} \\ \text{物料量} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{积累的} \\ \text{物料量} \end{array} \right)$$

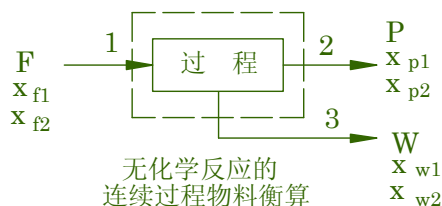
如果体系内发生化学反应，则对任一个组分或任一种元素作衡算时，必须把反应消耗或生成的量亦考虑在内。即

$$\left( \begin{array}{c} \text{输入的} \\ \text{物料量} \end{array} \right) \pm \left( \begin{array}{c} \text{反应生成或} \\ \text{消耗的物料量} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{输出的} \\ \text{物料量} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{积累的} \\ \text{物料量} \end{array} \right)$$

上式对反应物作衡算时，由反应而消耗的量，应取减号；对生成物作衡算时，由反应而生成量，应取加号。

列物料衡算式时应注意，物料平衡是指质量平衡，不是体积或物质的量(摩尔数)平衡。若体系内有化学反应，则平衡式中各项用摩尔/时为基准时，必须考虑反应式中的化学计量系数。因为反应前后物料中的分子数不守恒。

如图，表示无化学反应的连续过程物料流程。图中方框表示一个体系，虚线表示体系边界。共有三个流股，进料F及出料P和W。有两个组分。每个流股的流量及组成如图所示。图中x为质量分数。



可列出物料衡算式：

总物料衡算式

$$F = P + W$$

每种组分衡算式

$$F \cdot x_{f1} = P \cdot x_{p1} + W \cdot x_{w1}$$

$$F \cdot x_{f2} = P \cdot x_{p2} + W \cdot x_{w2}$$

对于连续不稳定过程，由于该过程内物料量及组成等随时间而变化，因此，物料衡算式须写成以时间为自变量的微分方程，表示体系内在某一瞬时的平衡。

### 3-2 物料衡算的基本方法

进行物料衡算时，为了能顺利地解题，避免错误，必须掌握解题技巧，按正确的解题方法和步骤进行。尤其是对复杂的物料衡算题，更应如此，这样才能获得准确的计算结果。

#### 1、画物料流程简图

求解物料衡算问题，首先应该根据给定的条件画出流程简图。图中用简单的方框表示过程中的设备，用线条和箭头表示每个流股的途径和流向。并标出每个流股的已知变量（如流量、组成）及单位。对一些未知的变量，可用符号表示。

#### 2、计算基准及其选择

进行物料、能量衡算时，必须选择一个计算基准。从原则上说选择任何一种计算基准，都能得到正确的解答。但是，计算基准选择得恰当，可以使计算简化，避免错误。

对于不同化工过程，采用什么基准适宜，需视具体情况而定，不能作硬性规定。例如，当进料的组成未知时（譬如以煤、原油等作为原料），只能选单位质量作基准，当密度已知时，也可选体积作基准。但是，不能选1摩尔煤或1摩尔原油作基准，因为不知道它们的分子量。对有化学反应的体系，可以选某一个反应物的物质的量（摩尔如作基准，因为化学反应是按反应物之间的摩尔比进行的。

根据不同过程的特点，选择计算基准时，应该注意以下几点：

- (1) 应选择已知变量数最多的流股作为计算基准。
- (2) 对液体或固体的体系，常选取单位质量作基准。
- (3) 对连续流动体系，用单位时间作计算基准有时较方便。
- (4) 对于气体物料，如果环境条件（如温度、压力）已定，则可选取体积作基准。

#### 3、物料衡算的步骤

进行物料衡算时，尤其是那些复杂的物料衡算，为了避免错课，建议采用下列计算步

骤。对于一些简单的问题，这种步骤似乎有些繁琐，但是训练这种有条理的解题方法，可以培养逻辑地思考问题，对今后解决复杂的问题是有帮助的，

计算步骤如下：

- (1) 搜集计算数据。
- (2) 画出物料流程简图。
- (3) 确定衡算体系。
- (4) 写出化学反应方程式，包括主反应和副反应，标出有用的分子量。
- (5) 选择合适的计算基准，并在流程图上注明所选的基准值。
- (6) 列出物料衡算式，然后用数学方法求解。
- (7) 将计算结果列成输入—输出物料表(物料平衡表)。
- (8) 校核计算结果

### 3-3 无化学反应过程的物料衡算

在化工过程中，一些只有物理变化，不发生化学反应的单元操作，如混合、蒸馏、蒸发、干燥、吸收、结晶、萃取等，这些过程都可以根据物料衡算式，列出总物料和各组分的衡算式，再用代数法求解。

#### 一、简单过程的物料衡算

简单过程是指仅有一个设备或一个单元操作或整个过程简化成一个设备的过程。这种过程的物料衡算比较简单，在物料流程简图中，设备边界就是体系边界。

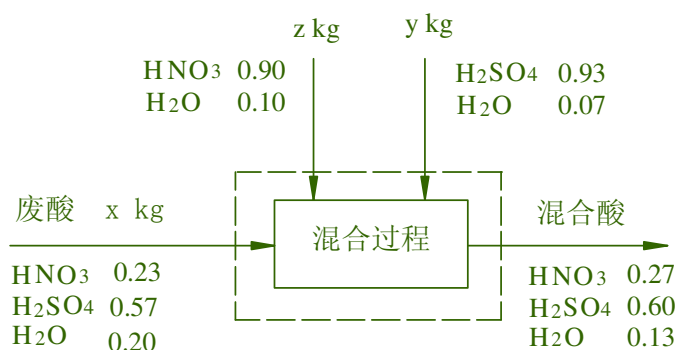
下面举例说明计算步骤和计算方法。

一种废酸，组成为 23%(质量%) $\text{HNO}_3$ ，57% $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 20% $\text{H}_2\text{O}$ ，加入 93%的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及 90%的浓  $\text{HNO}_3$ ，要求混合成 27% $\text{HNO}_3$  及 60% $\text{H}_2\text{SO}_4$  的混合酸，计算所需废酸及加入浓酸的数量。

解：

- 设  $x$ ——废酸量，kg；  
 $y$ ——浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  量，kg；  
 $z$ ——浓  $\text{HNO}_3$  量；

#### 1、画物料流程简图



2、选择基准，可以选废酸或浓酸的量为基准，也可以用混合酸的量为基准，因为四种酸的组成均已知，选任何一种作基准计算都很方便。

3、列物料衡算式，该体系有 3 种组分，可以列出 3 个独立方程，所以能求出 3 个未知量。

基准：100kg 混合酸

$$\text{总物料衡算式} \quad x + y + z = 100 \quad (1)$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 的衡算式} \quad 0.57x + 0.93y = 100 \times 0.6 = 60 \quad (2)$$



$$\text{HNO}_3 \text{的衡算式} \quad 0.23x + 0.90z = 100 \times 0.27 = 27 \quad (3)$$

解(1), (2), (3)方程, 得  $x = 41.8\text{kg}$  废酸

$$y = 39\text{kg 浓 H}_2\text{SO}_4$$

$$z = 19.2\text{kg 浓 HNO}_3$$

即由 41.8kg 废酸、39kg 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 19.2kg 浓  $\text{HNO}_3$  可以混合成 100kg 混合酸。

根据水平衡, 可以核对以上结果:

$$\text{加入的水量} = 41.8 \times 0.2 + 39 \times 0.07 + 19.2 \times 0.10 = 13\text{kg}$$

混合后的酸, 含 13%  $\text{H}_2\text{O}$ , 所以计算结果正确。

以上物料衡算式, 亦可以选总物料衡算式及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{HNO}_3$  二个衡算式或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  三个组分衡算式进行计算, 均可以求得上述结果。

以上为无化学反应过程的物料衡算, 当利用代数法求解时, 列衡算式应注意下列几点:

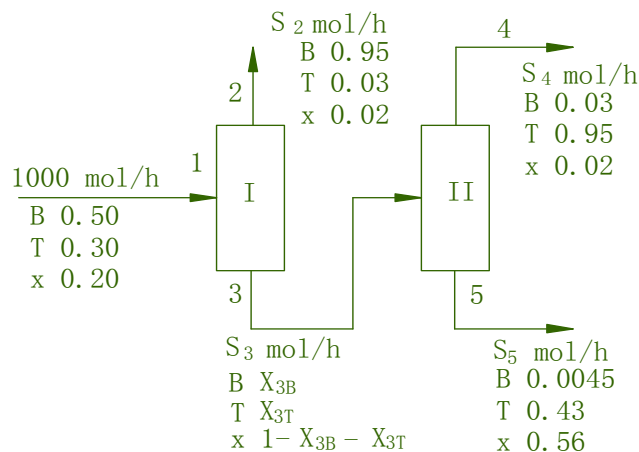
- 1、无化学反应体系, 能列出的独立物料衡算式数目, 最多等于输入和输出物料中化学组分的数目。
- 2、首先列出含未知量数目最少的物料衡算方程, 以便于解题。
- 3、若体系内具有很多多组分的物料, 则最好将每个流股编号, 并列列表表示出已知的量和组成, 检查能列出的衡算方程数目是否等于未知量的数目。

#### 二、有多个设备过程的物料衡算

对有多个设备的过程, 进行物料衡算时, 可以划分多个衡算体系。此时, 必须选择恰当的衡算体系, 这是很重要的步骤。不然会使计算繁琐, 甚至无法求解。

例如:

有两个蒸馏塔的分离装置, 将含 50% 苯、30% 甲苯和 20% (mol%) 二甲苯的混合物分成较纯的三个馏分, 其流程图及各流股组成如图。计算蒸馏 1000 mol/h 原料所得各流股的量及进塔 II 物料的组成。



解:

设  $S_2$ 、 $S_3$ ……表示各流股物料量, mol/h

$X_{3B}$ 、 $X_{3T}$  表示流股 3 中苯、甲苯的组成。

该蒸馏过程中共可列出 3 组物料衡算方程, 每组选三个独立方程。即

体系 A (塔 I): 总物料  $1000 = S_2 + S_3$  (1)

苯  $1000 \times 0.5 = 0.95S_2 + X_{3B} S_3$  (2)

甲苯  $1000 \times 0.3 = 0.03S_2 + X_{3T} S_3$  (3)

体系 B (塔 II): 总物料  $S_3 = S_4 + S_5$  (4)

苯  $X_{3B} S_3 = 0.03S_4 + 0.0045 S_5$  (5)

$$\text{甲苯 } x_{3T} S_3 = 0.95S_4 + 0.43 S_5 \quad (6)$$

$$\text{体系 C (整个过程): 总物料 } 1000 = S_2 + S_4 + S_5 \quad (7)$$

$$\text{苯 } 1000 \times 0.5 = 0.95S_2 + 0.03S_4 + 0.0045S_5 \quad (8)$$

$$\text{甲苯 } 1000 \times 0.3 = 0.03S_2 + 0.95S_4 + 0.43S_5 \quad (9)$$

以上 9 各方程, 只有 6 各是独立的。因为 (1) + (4) = (7) 式, 同样,

(2) + (5) = (8) 式及 (3) + (6) = (9) 式。因此, 解题时可以任选二组方程。

由题意, 应选体系 C(整个过程), 因为三个流股 2、4、5 的组成均已知, 只有  $S_2$ 、 $S_4$ 、 $S_5$  三个未知量, 可以从(7)、(8)、(9)三式直接求解。

由(7)、(8)、(9)三式解得

$$S_2 = 520 \text{ mol/h}$$

$$S_4 = 150 \text{ mol/h}$$

$$S_5 = 330 \text{ mol/h}$$

再任选一组体系 A 或 B 的衡算方程, 可解得:

$$S_3 = 480 \text{ mol/h}, x_{3B} = 0.0125, x_{3T} = 0.5925, x_{3X} = 0.395$$

### 3-4 有化学反应过程的物料衡算

有化学反应的过程, 物料中的组分比较复杂。因为, 工业上的化学反应, 各反应物的实示用量, 并不等于化学反应式中的理论量。为了使所需的反应顺利进行, 或使其中较昂贵的又应物全部转化, 常常使价格较低廉的一些反应物用量过量。例如乙烯用空气氧化生产环氧乙烷, 采用过量的空气。此外, 在工业化学反应中, 化学反应进行的程度往往不完全, 留下剩余的反应物、或者由于中间反应、平行反应或串联反应而生成副产物、或者存在不参加反应的组分等等, 这些剩余的反应物或副产物与产物混在一起排出。因此, 使物料衡算比无化学反应过程的计算复杂, 尤其是当物料组成及化学反应比较复杂时, 计算更应注意。

#### 一、反应转化率、选择性及收率等概念

工业化学反应过程中, 当反应原料的配比不按化学计量比时, 限据反应物的化学计量数大小可称其为限制反应物与过量反应物。

1、限制反应物: 化学反应原料不按化学计量比配料时, 其中以最小化学计量数存在的反应物称为限制反应物。

2、过量反应物: 不按化学计量比配料的原料中, 某种反应物的量超过限制反应物完全反应所需的理论量, 该反应物称为过量反应物。

3、过量百分数: 过量反应物超过限制反应物所需理论量的部分占所需理论量的百分数。若以  $N_e$  表示过量反应物的摩尔数,  $N_t$  表示与限制反应物完全反应所需的摩尔数, 则过量百分数即为

$$\text{过量}\% = \frac{N_e - N_t}{N_t} \times 100\%$$

4、转化率 (以  $x$  表示): 某一反应物反应掉的量占其输入量的百分数。若以  $N_{A1}$ 、 $N_{A2}$  分别表示反应物 A 输入及输出体系的摩尔数, 则反应物 A 的转化率为

$$x_A = \frac{N_{A1} - N_{A2}}{N_{A1}} \times 100\%$$

一个化学反应, 由不同反应物可计算得到不同的转化率。因此, 应用时必须指明某个反应物的转化率。若没有指明时, 则往往是指限制反应物的转化率。

5、选择性 (以  $S$  表示): 反应物反应成目的产物所消耗的量占反应物反应掉的量的百分数。若反应物为 A, 生成的目的产物为 D,  $N_D$  表示生成的目的产物 D 的摩尔数, a、

$d$  分别为反应物 A 与目的产物 D 的化学计量系数，则选择性为

$$S = \frac{N_D \times \frac{a}{d}}{N_{A1} - N_{A2}} \times 100\%$$

式中  $N_{A1} - N_{A2}$  为反应物 A 反应掉的摩尔数。

转化率与选择性是反应过程的两个主要技术指标。

6、收率（以  $Y$  表示）：目的产物的量除以反应物（通常指限制反应物）输入量，以百分数表示。它可以用物质的量（摩尔数）或质量进行计算。若以摩尔数计算，考虑化学计量系数，则目的产物 D 的收率为

$$Y_D = \frac{N_D \times \frac{a}{d}}{N_{A1}} \times 100\%$$

转化率、选择性与收率三者之间的关系为

$$Y = S \cdot x$$

## 二、一般反应过程的物料衡算

对有化学反应过程的物料衡算，由于各组分在过程中发生了化学反应，因此就不能简单地列组分的衡算式，必须考虑化学反应中生成或消耗的量，应该根据化学反应式，列衡算方程。对一般的反应过程，可用下列几种方法求解。

### 1、直接求解法

有些化学反应过程的物料衡算，有时只含一个未知量或组成，这类问题比较简单，通常可根据化学反应式直接求解，不必列出衡算式。

### 2、元素衡算法

元素衡算是物料衡算的一种重要形式。在作这类衡算时，并不需要考虑具体的化学反应，而是按照元素种类被转化及重新组合的概念表示为

$$\text{输入(某种元素)} = \text{输出(同种元素)}$$

对反应过程中化学反应很复杂，无法用一、两个反应式表示的物料衡算题，可以列出元素衡算式，用代数法求解。

### 3、用联系组分作衡算

“联系组分”是指随物料输入体系，但完全不参加反应，又随物料从体系输出的组分，在整个反应过程中，它的数量不变。

如果体系中存在联系组分，那么输入物料和输出物料之间就可以根据联系组分的含量进行关联。例如， $F$ 、 $P$  分别为输入、输出物料， $T$  为联系组分。 $T$  在  $F$  中的质量分数为  $x_{FT}$ ，在  $P$  中的质量分数为  $x_{PT}$ ，则  $F$  与  $P$  之间的关系为

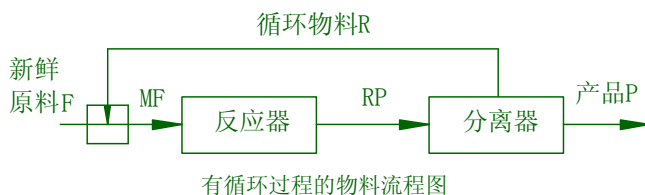
$$F x_{FT} = P x_{PT}, \text{ 即 } \frac{F}{P} = \frac{x_{PT}}{x_{FT}}$$

用联系组分作衡算，尤其是对含未知量较多的物料衡算，可以使计算简化。

选择联系组分时，如果体系中存在数种联系组分，那么，此时就要选择一个适宜的联系组分，或联合采用以减小误差。但是，应该注意，当某个联系组分数量很小，而且此组分的分析相对误差又较大时，则不宜选用。

### 4、具有循环、排放即旁路过程的物料衡算

在化工过程中，有一些具有循环、排放及旁路的过程，这类过程的物料衡算与以上介绍的方法相类似，只是需要先根据已知的条件及所求的未知量选择合适的衡算体系，列出物料衡算式再求解。如果存在联系组分，则可以利用联系组分计算。



进入反应器的物料 MF 是由新鲜原料与循环物料 R 混合而成，从反应器出来的产物 RP 经分离器分成产品 P 与循环物料 R。

有循环的过程，转化率常分为单程转化率与总转化率：

$$\text{单程转化率} = \frac{N_A^{MF} - N_A^{RP}}{N_A^{MF}} \times 100\%$$

$$\text{总转化率} = \frac{N_A^F - N_A^S}{N_A^F} \times 100\%$$

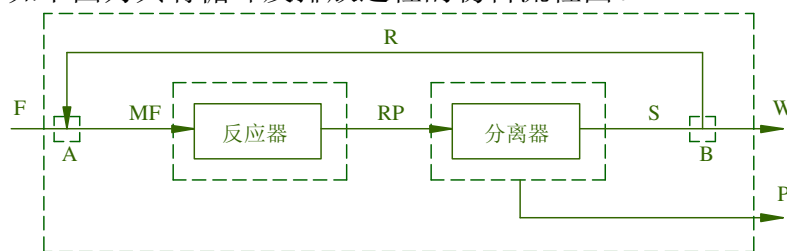
式中  $N_A^{MF}$ 、 $N_A^{RP}$ ——反应物 A 输入、输出反应器的摩尔数；

式中  $N_A^F$ 、 $N_A^S$ ——反应物 A 输入、输出过程的摩尔数；

所以，单程转化率是以反应器为体系，总转化率是以整个过程为体系。

循环过程在稳定状态下操作时，物料的质量既不积累也不消失，各流股的组分恒定。但是，如果原料中含有不反应的杂质或惰性物质，经长时间的循环会使其浓度逐渐增加，因此就必须把一部分循环物料不断地排放掉，以维持进料中杂质的含量不再增大。

如下图为具有循环及排放过程的物料流程图。



具有循环及排放过程的物料流程

图中 W 为排放物料，即从分离器出来的分离产物 S 分成两部分，一部分为排放物料 W，另一部分为循环物料 R。 $R/W$ （或  $R/F$ 、 $R/MF$ ）称为循环比，是循环过程的重要参数。图中每个衡算体系各物料之间的关系为：

总物料衡算	$F = P + W$
反应器物料衡算	$MF = RP$
分离器物料衡算	$RP = S + P$
结点 A 物料衡算	$F + R = MF$
结点 B 物料衡算	$S = R + W$

通常对有循环过程的物料衡算，若已知总转化率，可以先做总物料衡算；若已知单程转化率，则可以先从反应器衡算做起。

#### 第四节 能量衡算

在化工生产中，能量的消耗是一项重要的技术经济指标，它是衡量工艺过程、设备设计、操作制度是否先进合理的主要指标之一。

能量衡算有两种类型的问题，一种是先对使用中的装置或设备，实际测定一些能量，通过衡算计算出另外一些难以直接测定的能量，由此作出能量方面的评价，即由装置或设

备进出口物料的量 and 温度，以及其它各项能量，求出装置或设备的能量利用情况；另一类是在设计新装置或设备时，根据已知的或可设定的物料量求得未知的物料量或温度，和需要加入或移出的热量。

能量衡算的基础是物料衡算，只有在进行完备的物料衡算后才能作出能量衡算。

#### 4-1 能量衡算的基本概念

##### 一、能量的形式

能量衡算也象物料衡算那样，要用到守恒的概念，也就是姿开算进入的能量和离开的能音，因此就要分清不同的能量形式和表示的方法。

- 动能 ( $E_k$ ) 运动着的流体具有动能；
- 位能 ( $E_p$ ) 物体自某一基准面移高到一定距离，由于这种位移而具有的能量。
- 静压能 ( $E_z$ ) 流体由于一定的静压强而具有的能量。
- 内能 ( $U$ ) 内能是指物体除了宏观的动能和位能外所具有的能量。

##### 二、几个与能量衡算有关的重要物理量

###### 1、热量 ( $Q$ )

温度不同的两物体相接触或靠近，热量从热（温度高）的物体向冷（温度低）的物体流动，这种由于温度差而引起交换的能量，称为热量。因此对于热量要明确两点，第一，热量是一种能量的形式，是传递过程中的能量形式；第二，一定要有温度差或温度梯度，才会有热量的传递。

###### 2、功 ( $W$ )

功是力与位移的乘积。在化工中常见的有体积功（体系体积变化时，由于反抗外力作用而与环境交换的功）、流动功（物系在流动过程中为推动流体流动所需的功）以及旋转轴的机械功等。以环境向体系做功为正、反之为负。

功和热量都是能量传递的两种不同形式，它们不是物系的性质，因此不能说体系内或某物体有多少热量或功。

功和热量的单位在 *SI* 制中为焦耳，除此以外，公制中的卡或千卡、英制中的英热单位(*Btu*)还常有使用，应注意它们之间的换算关系。

###### 3、焓( $H$ )

这是我们在能量衡算中经常遇到的一个变量，它的定义是：

$$H = U + PV$$

式中  $P$  为压力,  $V$  为容积。对于纯物质，焓可表示成温度和压力的函数：

$$H = H(T, P)$$

对  $H$  全微分：

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

其中  $(\partial H / \partial T)_P$ ，为恒压热容，以  $C_P$ ，表示，在多数实际场合， $(\partial H / \partial P)_T$  很小，故上式右边第二项可忽略，因此焓差可表示成

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

###### 4、热容

热容是一定量的物质改变一定的温度所需要的热量，可以看作是温度差  $\Delta T$  和引起温度变化的热量  $Q$  之间的比例常数，即  $Q = mC\Delta T$

## 4-2 能量衡算的基本方法及步骤

根据能量守恒原理，能量衡算的基本方法可表示为：

$$\text{输入的能量} - \text{输出的能量} = \text{积累的能量}$$

由于物质具有各种形式的能量，因此作能量衡算时也应注意输入输出体系的各种能量，上式中各项指的都是“总能量”，因为总能量中某部分能量并不总是守恒的。

## 1、总能量衡算

- 连续稳定流动过程的总能量衡算

$$\Delta H + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$$

- 间歇过程的总能量衡算

$$\Delta U + \Delta E_k + \Delta E_p = Q + W$$

一般间歇操作，能量、位能差项等于零，即 $\Delta E_k=0$ ， $\Delta E_p=0$ ，所以上式又可简化为

$$\Delta U = Q + W$$

此式即为热力学第一定律的数学式，此处W的符号以环境向体系做功为正。

## 2、热量衡算

- 热量衡算式

$$Q = \Delta H = H_1 - H_2$$

$$Q = \Delta U = U_1 - U_2 \text{ (间歇过程)}$$

热量衡算就是计算在指定的条件下进出物料的焓差，从而确定过程传递的热量。在实际计算时，由于进出设备的物料不止一个，因此可改写为：

$$\Sigma Q = \Sigma H_1 - \Sigma H_2$$

$$\text{或} \quad \Sigma Q = \Sigma U_1 - \Sigma U_2$$

- 热量衡算的基本方法及步骤

热量衡算有两种情况：一种是在设计时，根据给定的进出物料量及已知温度求另一股物料的未知物料量或温度，常用于计算换热设备的蒸汽用量或冷却水用量。另一种是在原有的装置上，对某个设备，利用实际测定（有时也要作一些相应的计算）的数据，计算出另一些不能或很难直接测定的热量或能量，由此对设备作出能量上的分析。如根据各股物料进出口量及温度，找出该设备的热利用和热损失情况。

热量衡算也需要确定基准，画出流程图，列出热量衡算表等。其基本步骤为：

①建立以单位时间为基准的物料流程图（或平衡表）。也可以100mol或100kmol原料为基准，但前者更常用。

②在物料流程框图上标明已知温度、压力、相态等条件，并查出或计算出每个物料组分的焓值，于图上注明。

③选定计算基准温度，这是人为选定的计算基准，即输入体系的热量和由体系输出的热量应该有同一的比较基准，可选0℃（273K）、25℃（298K）或其它温度作为基准温度。由于手册、文献上查到的热力学数据大多是298K时的数据，故选298K为基准温度，计算比较方便。计算时相态的确定也是很重要的。

④列出热量衡算式，然后用数学方法求解未知值。

⑤当生产过程及物料组成较复杂时，可以列出热量衡算表。

## 3、机械能衡算

在反应器、蒸馏塔、蒸发器、换热器等化工设备中，功、动能、位能的变化，较之传热量、内能和焓的变化，是可以忽略的。因此作这些设备的能量衡算时，总能量衡算式可以简成 $Q = \Delta U$ （封闭体系）或 $Q = \Delta H$ （敞开体系）。

但在另一类操作中，情况刚好相反，即传热量、内能的变化与动能变化、位能变化、功相比，却是次要的了。这些操作大多是流体流入流出贮罐、贮槽、工艺设备、输送设备、

废料排放设备。或在这些设备之间流动。

连续稳定流动过程总能量衡算式：

$$\Delta H + \Delta u^2/2 + g\Delta Z + \Delta(PV) = Q + W$$

1 千克不可压缩流体流动时的机械能衡算式：

$$\Delta P/\rho + \Delta u^2/2 + g\Delta Z + F = W$$

#### 4-3 无化学反应过程的能量衡算

无化学反应过程的能量衡算，一般应用于计算指定条件下进出过程物料的焓差，用来确定过程的热量。

为了计算一个过程的  $\Delta H$ ，可以用假想的、由始态到终态几个阶段来代替原过程，这些阶段的焓变应该是可以计算的，所需的数据也可以得到的。由于焓是状态函数，所以每一阶段的  $\Delta H$  之和即为全过程的  $\Delta H$ 。

途径中各个阶段的类型，不外乎下面这 5 种：

- ① 恒温时压力的变化；
- ② 恒压时温度的变化；
- ③ 恒压恒温时相态的变化；
- ④ 两个或两个以上物质在恒温恒压时的混合和分离；
- ⑤ 恒温恒压时的化学反应过程。

##### 1、无相变的变温变压过程

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

##### 2、相变过程的能量衡算

汽化和冷凝、熔化和凝固、升华和凝华这类相变过程往往伴有显著的内能和焓的变化，这种变化常成为过程热量的主体，不容忽视。

在恒定的温度和压力下，单位质量或摩尔的物质发生相的变化时的焓变称为相变热。例如 100°C、1atm 时液体水转变成水汽的焓变  $\Delta H$  等于 40.6kJ/mol，称为在该温度和压力下水的汽化潜热。

三种相变的相变热定义如下：

三种相变的相变热定义如下：

- ① 汽化潜热( $\Delta H_v$ ) 当 T 和 P 不变，单位数量的液体汽化所需的热量。
- ② 熔化潜热( $\Delta H_m$ ) 当 T 和 P 不变，单位数量的固体熔化所需的热量。
- ③ 升华潜热( $\Delta H_s$ ) 当 T 和 P 不变，单位数量的固体气化所需的热量。

相变热随相变温度变化会有显著的不同，但随相变压力变化很微小。许多纯物质在正常沸点（或熔点）下的相变热数据，可在手册中查到。如果查到的数据，其条件不符合要求时，可设计一定的计算途径来求算。

许多专著和手册介绍了确定汽化潜热、熔化潜热和升华潜热的方法，其中有我国的《化学工程手册》第一分册，Reid, Prausnitz, Sherwood 所著的《Properties of Gases and Liquids》，Perry, Chilton 等著《Chemical Engineers' Handbook》6th ed. 1984。

用经验方程计算相变热，在手册中查不到现成的相变热数据时很有用，现将常用的几种方法介绍如下：

##### ① 特鲁顿(Trouton)法则

是计算标准汽化热（正常沸点时的  $\Delta H$ ）的简单方法，又称沸点法，其式子表示为：

$$\Delta H_v = bT_b \quad \text{kJ/mol}$$

## ②陈氏(Chen)方程

此方程由液体沸点、临界常数推算正常沸点时的汽化热。

## ③克劳修斯-克拉贝隆(Clausius-Clapeyron)方程

汽化热可由蒸气压数据用克劳修斯-克拉贝隆方程计算：

$$\ln P^* = \Delta H_v / RT + B$$

## 4-4 化学反应过程的能量衡算

化学反应过程通常都伴随较大的热效应——吸收热量或放出热量。象邻二甲苯氧化制苯二甲酰、乙烯氧化制氧化乙烯这些主要的工业过程，就是放热反应，乙苯脱氢制苯乙烯就是吸热反应。为了使反应温度得到控制，必须自反应体系排走热量或向反应体系供给热量，即反应器必须有供热或冷却用的换热设备，这种措施不但成为反应能否进行的关键，也与能量的合理利用有密切关系。

这里主要讨论反应热的计算方法，反应热可用生成热或燃烧热来计算，所以先要讨论燃烧热和生成热，及其用于反应热的计算，然后将反应热结合到能量衡算中去。

## 1、反应热及其表示

- 恒压反应热  $Q_p = \Delta H_r$
- 恒容反应热  $Q_v = \Delta U_r(T)$

## 2、反应热的计算

反应热可以用实验方法测定，也可以用已有的实验数据进行计算。根据盖斯(Hess)定律，化学反应热只决定于物质的初态和终态，与过程的途径无关，反应热可用简单的热量加和法求取。

(1) 由标准生成热 $\Delta H_f^\circ$ 计算标准反应热 $\Delta H_r^\circ$ 

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{生成热}} \mu_i(\Delta H_f^\circ)_i - \sum_{\text{反应热}} \mu_i(\Delta H_f^\circ)_i$$

(2) 由标准燃烧热 $\Delta H_c^\circ$ 计算标准反应热 $\Delta H_r^\circ$ 

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{反应物}} \mu_i(\Delta H_c^\circ)_i - \sum_{\text{产物}} \mu_i(\Delta H_c^\circ)_i$$

## 3、化学反应过程的能量衡算

当体系进行化学反应时，应将反应热列入能量衡算式中。

反应体系能量衡算的方法按计算焓时的基准区分，主要有两种，下面讨论这两种基准以及对应每种基准计算 $\Delta H$ 的方法。

## (1) 第一种基准

如果已知标准反应热，则可选 298K, 1atm 为反应物及产物的计算基准。对非反应物质另选适当的温度为基准(如反应器的进口温度，或平均热容表示的参考温度)。

选好基准后，为了计算过程的始变，可以画一张表，将进出口流股中组分的流率  $n_i$  和焓 $\Delta H$  填入表内，然后按下式计算过程的 $\Delta H$ ：

$$\Delta H = n_{AR} \Delta H / \mu_A + \sum_{\text{输出}} n_i H_i - \sum_{\text{输入}} n_i H_i$$

如果一个过粗的反应很复杂，难以写出平行反应的化学反应式，或难以确定一种原料参加不同反应的量的比例，就是说，对反应过程的详情不清楚，例如石油的催化裂解，反应如此之多，以致无法判别出每个单独的反应，更谈不上各反应间的比例关系，标准反应热也无法知道，因此用第一种基准来算这类问题就显得有困难。此时，可以用下面介绍的第二种基准。

## (2) 第二种基准

以组成反应物及产物的元素，在 25°C, 1atm 时的焓为零，非反应分子以任意适当的温度为基准，也要画一张填有所有流股组分  $n_i$  和  $H_i$  的表，只是在这张表中反应物或产物的



$H_i$ ，是各物质 25°C 的生成热与物质由 25°C 变到它进口状态或出口状态所需显热和潜热之和。

过程的总焓变即为：

$$\Delta H = \sum_{\text{输出}} n_i H_i - \sum_{\text{输入}} n_i H_i$$

所以第二种基准中的物质，是组成反应物和产物的、以自然形态存在的原子。

化工生产中有许多反应过程是连续进行的，即反应物连续加入反应器，产物连续离开反应器，例如气固相反应过程即是这样。反应过程的热效应通过换热设备与外界进行换热，这种反应过程称为带换热的反应过程。与此相对应，有的反应过程不与外界换热，称为绝热反应过程。在进行计算时，应针对具体不同的类型参照以上介绍的方法分别处理。