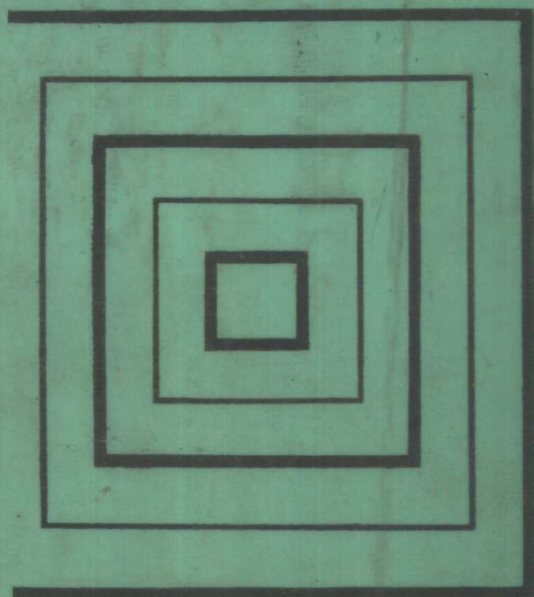


# 反应器分析与设计

[比] G. F. 佛罗门特 著  
[美] K. B. 比肖夫



化学工业出版社

# 反应器分析与设计

[比] G. F. 弗罗门特 著

[美] K. B. 比肖夫

邹仁盛 等译

化学工业出版社

## 内 容 简 介

本书从基础定义和基本原理出发,讨论了化学工程动力学,分析了均相、气固相、气液相、气液固多相各类反应器的性能和探讨了各种设计方法,以达到实用的目的。内容新颖,在下列诸方面尤有特色:链反应,序贯法最优实验设计,参数估值和模型判别技术,质量、能量和动量平衡,复杂介质中的孔扩散,流体-固体反应的普遍化模型,催化剂失活机理和动力学,流体在各类反应器中的流动类型和总体平衡模型,以及各类反应器的分析和设计方法。

书中列举了大量切合工程实际的例题,反映了作者长期教学研究和担任技术顾问的经验。对于改进现有反应器的效率和设计新反应器都有参考价值。可供从事化学反应工程研究、设计、生产的工程技术人员和高等学校师生阅读。

全书由邹仁璠统一整理,牛凤会、宋晓锐协助工作;各章译者列于章末。

Gilbert F. Froment

Kenneth B. Bischoff

Chemical Reactor Analysis and Design

John Wiley & Sons

New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979

反应器分析与设计

邹仁璠 等译

责任编辑:何曙霓

封面设计:季玉芳

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京房山南召 印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/32}$  印张 $25^{1/8}$  字数666千字印数1-6.670

1985年7月北京第1版1985年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3652定价5.60元

## 译 序

我国化工类型工艺（化学、煤化工、石油化工产品的制造，金属的提取，能源的节约和转换，环境污染的防治，食品的加工和生产等），不断要求我们从其基本的物理、化学现象出发，了解其规律，从而改进现有的方法，提高效率，设想和发展新的生产途径。这类工艺中，最困难的是包含化学反应的工序。

近年来，由于对化学工程中传递现象的了解有了新的进展，以往的宏观化学反应动力学已逐步扩展成为能用于专门分析化学反应器和化学反应系统的分支学科——化学反应工程学。这一学科的主要内容是将化学和物理现象相结合，用数学进行分析，并借电子计算机之助，求取有关参数之间的数值关系。在我国，化学反应工程学已深受重视，在化工院校中已列为专业课，科技界的有关研究也迅速扩展。对于这一学科，我们将促使科学和技术相结合，不但要使生产为科学服务，而且要求科学为生产服务，将工艺技术上的发明与工程中的科学相结合，形成富有我国特色的技术科学。

发明要求有实践经验和设想能力，但科学要求系统的学习，一本良著是学习的必要条件。本书原著作者G. F. Froment为比利时Rijksuniversiteit Gent的教授，他曾在美国Yale大学和Houston大学和法国Nancy大学任教。在比利时，他曾获得过不止一个奖状。他的科技文章多达80多篇，此外，他在欧洲和美国担任了许多公司的顾问职责。另一位作者K. B. Bischoff是美国Delaware大学化工系的主任和Unidel学座教授。在化学和生物工程方面，他曾获得过二次奖状。他发表的科技论文也有70多篇。在若干编辑委员会中，他担任编辑并为美国政府和工业当顾问。这两位作者在学术和工业实践上的背景决定了本书的特点：从较深

入细致的化学反应动力学和传递过程原理出发，论述了化学反应工程学的一般原理；然后结合应用，系统地阐述了有关化学反应器的分析。本书的撰写广泛采用应用实例，这对我国所提倡的理论联系实际、技术上的发明和工程中的科学相结合的指导思想，具有重要的启发。

本书的翻译工作是国家科委反应工程学科分组部分成员的一项学术活动。中译本翻译工作的主持人邹仁鋆教授最近荣获英国皇家化学会特许化学家的称号。参加翻译的有（以姓氏笔划为序）：

吴锡军 高级工程师  
吴金城 高级工程师  
邹仁鋆 教授  
陈家镛 中国科学院学部委员、研究员  
张碧江 副研究员  
郑冲 副教授  
郭慕孙 中国科学院学部委员、研究员  
陆乃宸 高级工程师

在翻译过程中，在原著里发现有若干值得商榷或错误之处，经与Froment教授等当面交换意见，并征得同意，已在 中译本加以改写或改正。

由于译者对原著中不少内容尚缺乏直接的经验，加上急于将译本送印争取早日与读者见面，错误之处在所难免，如蒙读者指出，将不胜感谢。

郭慕孙

## 中译本序

我们得悉拙作将译成中文，此事使我们极为高兴。我们的著作受到了遥远的高等学府和工业的重视，这再一次说明科学技术是不受距离和边界的限制的。全世界的人民都可因科学技术的进步而受益，并可充分利用其成就。

我们高兴的是邹仁璠教授主持了我们著作的翻译工作。我们知道他在化学工程方面的学术见解是与我们一致的，他的专业学识使他能出色地胜任此一工作。

我们希望本专题的大学生们将利用本书扩展他们的知识以达到一个先进水平，也希望本书对于中国在进一步发展高等教育和工业方面能起到作用。

教授 G. F. Froment

教授 K. B. Bischoff

1983年

## 原 序

本书提供了化学反应工程广泛研究的材料，从基本定义和基础原理出发，继之叙述实际应用的各种途径。重点放在讨论工业生产中所遇到的化学反应工程的真实问题方面。对在反应器中发生的物理和化学现象，则用数学表达式来描述。以此为基础的合理而严格的研讨，尽可能使之得到有用的解。虽然如此，对于理解本书中的材料所需的微积分学、微分方程和统计学的概念，并未超出现时工程师们的一般能力范围。本书除了讨论实际方面的材料外，还讨论到某些更为基本的、往往是更为抽象的论题，这可使读者了解近期文献。

本书由两大部分组成：第一部分是应用动力学，或称工程动力学；第二部分是反应器的分析和设计。这样，读者便可首先从给定的“点”或“区”开始研究详细的动力学，然后扩展到研究整个反应器的行为。

本书讨论的专门论题有链反应（如烃裂解）；参数统计估值的现代方法和模型判别技术；复杂介质中的孔扩散；流体-固体反应的普遍化模型；催化剂失活机理和失活动力学；流体-流体反应的化学加工方面的分析方法；实际的典型情况活塞流反应器的设计计算（如热裂化）；固定床反应器、流化床反应器设计和多相反应器设计。这些论题有的往往在一般化学反应工程教材中是没有述及的，但是从应用来说，又是有重要的近代意义的。

本书中列举了许多综合的详细的例题，其中大部分都采用了从工业生产所得到的真实动力学数据，并以作者的联合研究成果和当技术顾问的经验为基础。

根据我们的经验，深信本书可供大学本科生和研究生使用。如果要区分大学本科生和研究生所用材料有何差别，那主要是在

各章内容的广度和深度上有所不同。但是我们强调指出，为了培养学生有解决实际生产和科研中遇到问题的能力，本科生和研究生处理问题的方法必须是相同的；有些较复杂的领域是不能用理想化的分析图式来描述的，这样的一些领域是决不能忽视的。

本书的某些章节内容，已经在比利时根特大学、美国马里兰大学、康奈尔大学和特拉华大学讲授过十年以上。本书的某些章节，G. F. Froment 曾于 1973 年在美国休斯敦大学讲授过，从 1973 年起，在法国南锡工业化学发展中心讲授过，并于 1978 年在荷兰特纳曾道化学公司讲授过。K. B. Bischoff 曾用此教材在美国埃克森公司和联合碳化物公司以及于 1978 年在比利时卢万 Katholieke 大学讲授过。1974 年秋季，我们也曾将本书的重要部分在比利时根特大学石油化学技术实验院举行的“流体-固体催化系统的分析”发展研究讲习会（北约主办）上作过报告。

我们感谢各位学者予以有益的讨论、提出意见和进行审定，其中有比利时根特大学石油化学技术实验院的 L. Hosten, F. Dumez, J. Leron, J. De Geyter 和 J. Beeckman；还有美国休斯敦大学的 Dan Luss 教授和罗彻斯特大学的 W. D. Smith 教授。

Gilbert F. Froment

Kenneth B. Bischoff



# 目 录

符号说明 .....	1
希腊文符号 .....	13
下标符号 .....	16
上标符号 .....	17
单位代号和单位名称对照表 .....	18

## 第一篇 化工动力学

<b>第一章 反应动力学基础</b> .....	19
1.1 反应速度 .....	19
1.2 转化率和反应程度 .....	21
1.3 反应级数 .....	22
例1.3-1 自催化反应的速度 .....	29
1.4 复杂反应 .....	33
例1.4-1 复杂反应网络 .....	36
例1.4-2 柴油的催化裂化 .....	40
例1.4-3 速度控制步骤和稳态近似 .....	44
例1.4-4 经典单分子速度理论 .....	47
例1.4-5 乙烷的热裂解 .....	52
例1.4-6 自由基加成聚合反应动力学 .....	55
1.5 温度的影响 .....	59
例1.5-1 活化能的确定 .....	60
例1.5-2 复杂反应的活化能 .....	61
1.6 动力学参数的确定 .....	63
1.6.a 简单反应 .....	63
1.6.b 复杂反应 .....	65
例1.6.2-1 用Himmelblau—Jones—Bischoff方法确定速度 常数 .....	68

例1.6.2-2	烯烃共二聚动力学	71
例1.6.2-3	丙烷的热裂解	74
1.7	热力学非理想条件	78
例1.7-1	稀的强电解质反应	81
例1.7-2	气相反应中的压力影响	81
习题		83
参考文献		90
<b>第二章</b>	<b>非均相催化反应动力学</b>	<b>93</b>
2.1	前言	93
2.2	速度方程	107
例2.2-1	竞争的加氢反应	112
例2.2-2	在负载型银催化剂上乙烯的氧化动力学	119
2.3	模型判别和参数估值	123
2.3.a	实验反应器	124
2.3.b	微分动力学分析法	127
2.3.c	积分动力学分析法	134
2.3.d	用于最佳实验设计的序贯法	137
2.3.d.1	最佳序贯判别	137
例2.3.d.1-1	正丁烯脱氢生成丁二烯反应模型的判别	140
例2.3.d.1-2	乙醇脱氢反应速度模型的序贯判别(积分动力学分析法)	143
2.3.d.2	用于参数最佳估值的序贯设计法	147
例2.3.d.2-1	正戊烷异构化模型参数最佳估算的序贯实验设计(积分动力学分析法)	148
习题		151
参考文献		156
<b>第三章</b>	<b>流-固非均相反应的传递过程</b>	<b>159</b>
一、	界面间的梯度效应	159
3.1	流体和固体间的表面反应	159
3.2	传质和传热的阻力	161
3.2.a	传质系数	161
3.2.b	传热系数	164
3.2.c	流体中多组分扩散	164

例3.2.c-1 平均有效二元扩散系数中的应用	167
3.3 流体本体和催化剂颗粒表面间的浓度差(或分压差)	
和温度差	168
例3.3-1 乙醇脱氢实验中的界面间梯度	170
二、颗粒内的梯度效应	178
3.4 催化剂的内部结构	178
3.5 孔扩散	181
3.5.a 定义和实验观察	181
例3.5.a-1 孔扩散对分子筛上烷烃裂化的影响	183
3.5.b 孔扩散的一般定量叙述	185
3.5.c 随机孔模型	190
3.5.d 平行交叉连接孔模型	191
3.5.e 有吸附的孔扩散; 表面扩散; 构型扩散	194
例3.5.e-1 在充满液体的孔中的表面扩散	195
3.6 受到孔扩散影响的反应	198
3.6.a 效率因子的概念	198
3.6.b 普遍化的效率因子	202
例3.6.b-1 一级可逆反应的普遍化模数	205
例3.6.b-2 离子交换树脂上蔗糖转化的效率因子	208
例3.6.b-3 甲醇合成	209
3.6.c 判别扩散限制重要性的判据	210
例3.6.c-1 无扩散限制时双功能催化剂活性位之间的 最小距离	213
例3.6.c-2 广义的Weisz-Prater判据的使用	217
3.6.d 内外扩散阻力的合并	218
例3.6.d-1 内外扩散控制的实验鉴别	220
3.7 热效应	222
3.7.a 催化剂颗粒内部的热梯度	222
3.7.b 内外温度梯度	229
例3.7.a-1 催化反应引起的温度梯度	232
3.8 受孔扩散影响的复杂反应	236
例3.8-1 催化剂粒度对丁烯脱氢选择性的影响	240
3.9 受复杂孔结构中扩散影响的反应	243

3.9.a	具有粗孔和微孔的颗粒	243
3.9.b	平行交叉连接孔	245
3.9.c	受构型扩散影响的反应	246
	例3.9.c-1 重残渣油的催化脱金属(和脱硫)	247
	习题	252
	参考文献	255
<b>第四章</b>	<b>非催化气-固相反应</b>	<b>261</b>
4.1	气-固相反应的定性讨论	261
4.2	考虑颗粒间和颗粒内梯度的一般模型	264
4.3	具有未反应收缩核的非均相模型	271
	例4.3-1 多孔催化剂颗粒内焦炭的燃烧	274
4.4	考虑固体结构的粒子模型	279
4.5	考虑固体结构的孔隙模型	282
4.6	非等温颗粒内的反应	286
4.7	结束语	290
	习题	290
	参考文献	293
<b>第五章</b>	<b>催化剂失活</b>	<b>294</b>
5.1	催化剂失活的类型	294
5.2	催化剂中毒的动力学	294
5.2.a	导言	294
5.2.b	均匀中毒的动力学	296
5.2.c	壳推进型毒化	298
5.2.d	壳推进式中毒对复杂反应选择性的影响	302
5.3	结焦引起催化剂失活的动力学	308
5.3.a	导言	308
5.3.b	结焦动力学	310
5.3.c	结焦对选择性的影响	315
5.3.d	催化剂颗粒内的结焦	315
	例5.3.d-1 在氧化铬-氧化铝催化剂上1-丁烯脱氢生成丁二烯过 程中的结焦	318
5.3.e	易结焦过程的动力学测定法	318
	例5.3.e-1 1-丁烯脱氢生成丁二烯	321

习题 .....	325
参考文献 .....	326
<b>第六章 气-液反应</b> .....	328
6.1 引言 .....	328
6.2 气-液界面的传递模型 .....	328
6.3 双膜理论 .....	331
6.3.a 具有一般动力学的单一不可逆反应 .....	331
6.3.b 一级和拟一级不可逆反应 .....	333
6.3.c 单一、瞬间和不可逆反应 .....	337
6.3.d 对边界条件和利用因子以及增强因数的一些评论 .....	341
6.3.e 引伸到级数较高的反应 .....	344
6.3.f 复杂反应 .....	346
6.4 表面更新理论 .....	351
6.4.a 单一瞬间反应 .....	352
6.4.b 单一不可逆(拟)一级反应 .....	355
6.4.c 有限厚度表面微元的表面更新模型 .....	359
6.5 气-液动力学的实验测定 .....	360
习题 .....	366
参考文献 .....	368

## 第二篇 化学反应器的分析和设计

<b>第七章 质量、能量和动量平衡的基本方程</b> .....	370
7.1 引言 .....	370
7.1.a 连续方程 .....	370
7.1.b 能量方程 .....	372
7.1.c 动量方程 .....	373
7.2 基本方程 .....	373
7.2.a 连续方程 .....	373
7.2.b “一般”连续方程的简化形式 .....	376
7.2.c 能量方程 .....	380
7.2.d 能量方程“通式”的简化式 .....	331
习题 .....	384
参考文献 .....	385

<b>第八章 间歇反应器</b> .....	386
8.1 等温间歇反应器 .....	386
例8.1-1 用间歇反应数据推导动力学方程 .....	389
8.2 非等温间歇反应器 .....	391
例8.2-1 乙酰化蓖麻油酯的水解 .....	395
8.3 最优操作方案和控制策略 .....	398
8.3.a 最优间歇反应操作时间 .....	398
例8.3.a-1 一级反应的最优转化率和最大得益 .....	401
8.3.b 最优温度方案 .....	402
例8.3.b-1 一级可逆反应的最优温度曲线 .....	403
例8.3.b-2 连串反应和平行反应的最优温度方案 .....	409
习题 .....	413
参考文献 .....	417
<b>第九章 活塞流反应器</b> .....	419
9.1 连续性方程、能量方程和动量方程 .....	419
例9.1-1 丙烷热裂解, 根据等温活塞流管式反应器试验 数据推导动力学方程 .....	424
9.2 非等温数据的动力学分析 .....	427
例9.2-1 从非等温数据导出丙酮热裂解的速度方程 .....	430
9.3 活塞流管式反应器的设计 .....	437
例9.3-1 活塞流绝热反应器 .....	437
例9.3-2 乙烷热裂解非等温管式反应器的设计 .....	439
习题 .....	446
参考文献 .....	448
<b>第十章 完全混合流动反应器</b> .....	449
10.1 引言 .....	449
10.2 质量和能量衡算 .....	450
10.2.a 基本方程 .....	450
10.2.b 稳定状态反应器的设计 .....	451
例10.2.b-1 在搅拌流动反应器中进行的单个 不可逆反应 .....	454
10.3 复杂反应最优选择性设计 .....	460
10.3.a 一般考虑 .....	460

10.3.b	聚合反应 .....	468
10.4	操作稳定性和瞬变行为 .....	475
10.4.a	操作稳定性 .....	475
例10.4.a-1	绝热搅拌釜反应器中的多重性和稳定性 .....	478
10.4.b	瞬变行为 .....	481
例10.4.b-1	完全混合反应器中氯甲烷气相氯化的 温度振荡 .....	484
习题 .....		487
参考文献 .....		492
<b>第十一章</b>	<b>固定床催化反应器 .....</b>	<b>494</b>
一、引言 .....		494
11.1	固定床催化过程的重要性和规模 .....	494
11.2	发展的因素：技术革新和基础知识的增长 .....	496
11.3	固定床反应器初步设计中所涉及的因素 .....	497
11.4	固定床反应器的模型化 .....	506
二、拟均相模型 .....		507
11.5	基本一维模型 .....	507
11.5.a	模型方程 .....	507
例11.5.a-1	填充床压降的计算 .....	513
11.5.b	根据一维拟均相模型设计固定床反应器 .....	516
11.5.c	失控判据 .....	518
例11.5.c-1	van Welsenaere和Froment第一失控 判据的应用 .....	523
11.5.d	多段绝热反应器 .....	526
11.5.e	进料与出料或进料与反应气体之间有热交换的固 定床反应器 .....	535
11.5.f	催化剂失活造成的固定床催化反应器的非稳态 行为 .....	550
11.6	有轴向混合的一维模型 .....	562
11.7	二维拟均相模型 .....	563
11.7.a	有效传递的概念 .....	568
11.7.b	连续性方程和能量方程 .....	574
11.7.c	烃类催化氧化固定床反应器的设计或模拟 .....	578

三、非均相模型 .....	583
11.8 考虑相间梯度的一维模型 .....	583
11.8.a 模型方程 .....	583
11.8.b 反应器瞬态行为的模拟 .....	586
例11.8.b-1 固定床反应器中的气固相反应 .....	587
11.9 考虑相间和颗粒内梯度的一维模型 .....	593
11.9.a 模型方程 .....	593
例11.9.a-1 模拟高压合成甲醇的 <i>Fausser-Montecatini</i> 反应器 .....	600
例11.9.a-2 1-丁烯脱氢生成丁二烯的工业反应器模拟 .....	609
11.10 二维非均相模型 .....	615
习题 .....	618
参考文献 .....	623
<b>第十二章 非理想流型和总体衡算模型 .....</b>	<b>629</b>
12.1 引言 .....	629
12.2 年龄分布函数 .....	630
例12.2-1 完全混合容器的 <i>RTD</i> .....	632
例12.2-2 根据实验所得示踪物浓度曲线确定 <i>RTD</i> .....	633
例12.2-3 由实验数据计算年龄分布函数 .....	636
12.3 根据年龄分布函数分析流型 .....	640
12.3.a 流体停留时间分布曲线谱的测量 .....	640
例12.3-1 <i>n</i> 级串联搅拌釜系列的年龄分布函数 .....	640
例12.3-2 数个独立流动区域的串联组合系统的 <i>RTD</i> .....	642
12.3.b 从年龄分布函数的特征探测流体的停滞区 .....	643
12.4 年龄分布函数的应用 .....	644
例12.4-1 良好搅拌反应器中所进行的反应的速度常数 平均值 .....	647
例12.4-2 流动搅拌釜中的二级反应 .....	649
例12.4-3 活塞流-完全混合串联反应器组中的反应 .....	649
12.5 流动模型 .....	656
12.5.a 基本模型 .....	656
例12.5.a-1 用轴向分散模型描述圆形管道中的层流流动	



	.....	658
12.5.b <sub>2</sub>	组合模型 .....	667
例12.5.b-1	填充柱中的瞬变传质过程 .....	670
例12.5.b-2	大程度混合效应的再循环模型 .....	675
12.5.c	流动模型参数的估值 .....	680
12.6	总体衡算模型 .....	685
例12.6-1	微观混合总体衡算模型 .....	688
例12.6-2	表面反应所引起的微孔孔径分布的变化 .....	695
习题	.....	698
参考文献	.....	700
<b>第十三章</b>	<b>流化床反应器</b> .....	<b>705</b>
13.1	引言 .....	705
13.2	流态化催化裂化 .....	706
13.3	流化床反应器的设计要点 .....	709
13.4	流态化反应器的模型化 .....	717
例13.4-1	丙烯腈反应器的模型化 .....	728
习题	.....	731
参考文献	.....	733
<b>第十四章</b>	<b>多相流动反应器</b> .....	<b>735</b>
14.1	多相流动反应器的类型 .....	735
14.1.a	填料塔 .....	736
14.1.b	板式塔 .....	736
14.1.c	空塔 .....	737
14.1.d	搅拌釜反应器 .....	737
14.1.e	其他反应器 .....	737
14.2	用于多相流动反应器的设计模型 .....	738
14.2.a	气相及液相均为完全混合 .....	738
14.2.b	气相和液相均处于活塞流 .....	740
14.2.c <sup>3</sup>	气相活塞流, 液相完全混合 .....	741
14.2.d	有效扩散模型 .....	742
14.2.e	双区模型 .....	743
14.2.f	另一个方法 .....	744
14.3	专门的设计方面 .....	744