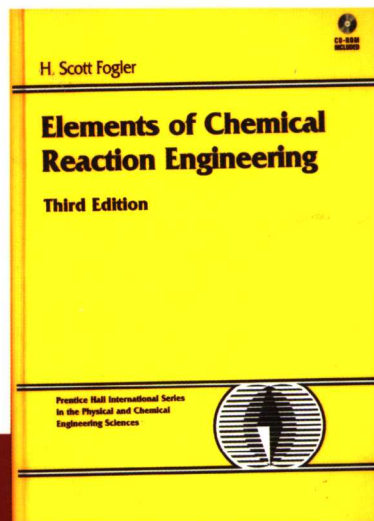


化学反应工程

(原著第三版)

[美] H. 斯科特·福格勒 著
李术元 朱建华 译

Chemical Industry Press



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

化学反应工程

(原著第三版)

[美] H. 斯科特·福格勒 著
李术元 朱建华 译



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化学反应工程. 第三版/[美]福格勒 (Fogler, H. S.) 著; 李术元, 朱建华译. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8

书名原文: Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd ed.
ISBN 7-5025-5979-5

I. 化… II. ①福…②李…③朱… III. 化学反应工程
IV. TQ03

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 085204 号

Elements of Chemical Reaction Engineering, Third Edition/by H. Scott Fogler
ISBN 0-13-531708-8

Copyright © 1999 by Prentice Hall PTR. All rights reserved. No part of this book may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or by any information storage retrieval system, without permission from Pearson Education, Inc.

Chinese Simplified language edition published by chemical Industry press, Copyright © 2004
Authorized translation from the English language edition published by Pearson Education, Inc., Publishing as Prentice Hall PTR.

本书中文简体字版由 Prentice Hall PTR 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-3148

化学反应工程

(原著第三版)

[美]H. 斯科特·福格勒 著

李术元 朱建华 译

责任编辑: 辛 田 赵丽霞

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 46 $\frac{3}{4}$ 字数 889 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5979-5/TQ·2047

定 价: 85.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

译者序

化学反应工程是 20 世纪 50 年代发展起来的一门工程科学,它利用自然科学的原理考察、解释和处理工程实际问题。研究方法是应用理论推演、结合工程实践,研究工业反应工程的宏观规律并建立数学模型,应用于工程设计及放大。当今,化学反应工程学已进入到有关的各个行业中,并正在发挥其重要作用。如石油化工、精细化工、无机化工、生物化工、环境化工、煤化工等领域。

本书是美国密西根大学 Fogler 教授的一本著名专著,目前在美国已有多所大学将该书用于本科生和研究生的教材。全书的主线是按化学反应与动量、热量、质量传递的共性归纳综合宏观的反应过程,主要介绍反应工程的研究方法,强调工业应用的观念,提倡理论联系实际,对学生进行基本概念、基本理论和设计能力的训练,提高学生分析问题和解决问题的能力。

全书共分 14 章:第 1 章摩尔平衡,第 2 章转化率和反应器尺寸,第 3 章速率方程和化学计量学,第 4 章等温反应器设计,第 5 章化学反应速率的数据收集与分析,第 6 章复合反应,第 7 章非基元反应动力学,第 8 章稳态非等温反应器设计,第 9 章非稳态非等温反应设计,第 10 章催化原理和催化反应器,第 11 章外扩散对非均相反应过程的影响,第 12 章多孔催化剂内的扩散和反应,第 13 章停留时间分布,第 14 章非理想反应器模型。

本书思路清晰,图文并茂,书中给出了许多难易程度不同的习题,并列出了大量的参考文献。本书与 Levenspiel 教授编的第一本化学反应工程相比,在内容上更为充实,系统性更强,书中列举了大量的反应器设计和计算的工业实例,对涉及化学反应工程范畴的电子工业、能源、生物和环保设备等领域,精选了诸多应用实例来说明基本要点和基本理论,其内容既有经典的反应器实例,也有现代反应工程领域的最新进展,对从事化学反应工程和反应器的科研及设计人员具有很大帮助。本书内容的难易程度因章节而异,可作为高等院校化工专业本科生和研究生的教科书,也可供科研人员和工程技术人员参考。

参加本书翻译的有:李术元(前言、第 6、7、10、11、13 章)、朱建华(第 1、2、3、4、8、9 章)、岳长淘(第 5、12、14 章及附录 A 至附录 J)等。岳长淘负责书中图的扫描、表格和公式的打印,这是一项烦琐而必须认真细致的工作。

译本在保持原意的基础上，对原书中不够连贯和赘述之处进行了适当的处理，并对原书中的个别错误进行了修正。由于我们水平有限，难免有错误和不足之处，敬请广大读者批评指正。

译者

2004年8月

前 言

A 读者

本书可作为大专院校化学工程专业本科生和研究生的教材，其内容的难易程度因章节而异，可根据要求选择不同章节进行授课。书中的习题有难有易，可根据要求选做，许多习题需要利用 POLYMATH 或者 MATLAB 软件进行数值计算。

B 目标

B.1 基本概念和习题

本书的首要目标是使读者了解化学反应工程领域的基本概念和基本原理，可以通过某种思维方法，使读者能够通过推理而不是死记硬背去掌握所学的内容，并且可以借助于数值方程去解决化学反应工程领域的问题。为此，我们在选择习题方面有以下三点考虑：①传统的习题，使学生加深对基本概念和基本原理的理解；②有难度的习题，需要学生参考化学工程和动力学方面的文献、手册和其他教科书来求解；③难度较大的习题，使学生可以选择不同的方法和思路来求解，以提高学生解决问题的能力。

需要指出的是，大多数习题来源于过去加利福尼亚州化学工程专业工程师的考试题，每个习题大约需要 1.5h 进行求解，解题的思路可以参阅光盘和习题后的提示。通过启发式教学和求解习题，可使学生提高判断能力和创造性思维能力。

B.2 提高判断性思维能力

由于信息的快速传播和科技的高速发展，工程人员必须拓宽视野，而不要只是简单的收集信息和依赖于基本的工程原则。

做习题的目的在于提高判断能力和思维能力，即判断自己的假设和别人的想法是否合理、工作和行为是否吻合等。许多习题来源于 Paul 的专著，主要分六类：

(1) 解释性习题 为什么要这样叙述？这和我们讨论的内容有什么关系？

(2) 假设性习题 所提出的假设是否合理? 怎样证明假设的合理性?

(3) 推理和证明类习题 应选择什么类型的例题?

(4) 阐明观点的习题 可供选择的方法是什么?

(5) 考察因果关系的习题 可以概括出什么结论? 根据所提出的假设可得到什么结果?

(6) 解答疑问的习题 习题的要点是什么? 为什么会做这样的习题?

通过做习题, 要经常考虑下列问题: 该习题意味着什么? 习题的本质是什么? 有没有别的方法求解该习题? 为什么要这样做? 证据在哪里?

为了提高判断性思维能力, 可以根据 Paul 专著提出的方法, 选做每章后面的习题和补充习题。教师可以根据所讲的内容指定某些习题, 并引导学生思考习题以外的问题, 如:

抓住习题的要点, 阐述解题的思路;

分析解题过程每一个假设的合理性;

换一个思路解题;

归纳解题所获得的收获。

通过查阅教材后面所列的参考文献, 也可以提高判断性思维能力。在过去的 20 年里, 要求密歇根大学反应工程专业的研究生对化学工程领域的动力学方面的期刊进行调研。

B.3 提高创造性思维能力

为了提高学生的创造性思维能力, 书中给出了不同难度的习题, 可以让学生自由选做。从第 4 章开始, 每章的第一个习题要求学生提出一个问题, 并进行解答, 这为学生提供了锻炼创造性思维的机会。习题 4-1 给出了让学生提出问题的原则。Fogler 和 LeBlanc 的专著中的许多解题技巧可以帮助学生锻炼创造性思维能力。

“如果……”类型的习题可以帮助学生提高判断性和创造性思维能力, 每章习题中的第二题即为“如果……”类型的习题, 可以鼓励学生思考多个答案, 这些习题可以和光盘中的例题联系起来, 通过改变题中的参数进行重复计算。

本科生阶段的主要目标之一是让学生学会如何解决复杂反应体系, 例如, 具有热效应的复合反应, 然后提出“如果……”类型的习题, 寻找最佳的操作条件。习题 8-30 中苯乙烯的合成就是一个典型的例子:

① 乙苯 $\longrightarrow$ 苯乙烯 + 氢气 吸热

② 乙苯 $\longrightarrow$ 苯 + 乙烯 吸热

③ 乙苯 + 氢气 $\longrightarrow$ 甲苯 + 甲烷 放热

在这个习题中, 学生可以选择多个最优化的操作条件使收率和选择性达最大。

C 章节安排

出版本书的目的在于，在化学反应工程领域建立一些基本概念，以解决各种不同类型的问题。这些基本概念可用图 P-1 所示的柱状图形表示。

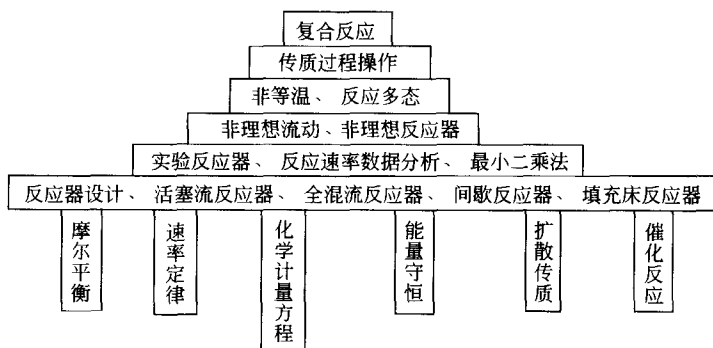


图 P-1 化学反应工程柱状图

有多名著名教授参与了图 P-1 的设计，如 Amundson, Aris, Smith, Levenspiel 和 Denbigh。除了前 4 章的内容外，其他章节的讲课顺序可以随意安排。图 P-2 所示为本书内容的讲课顺序图。

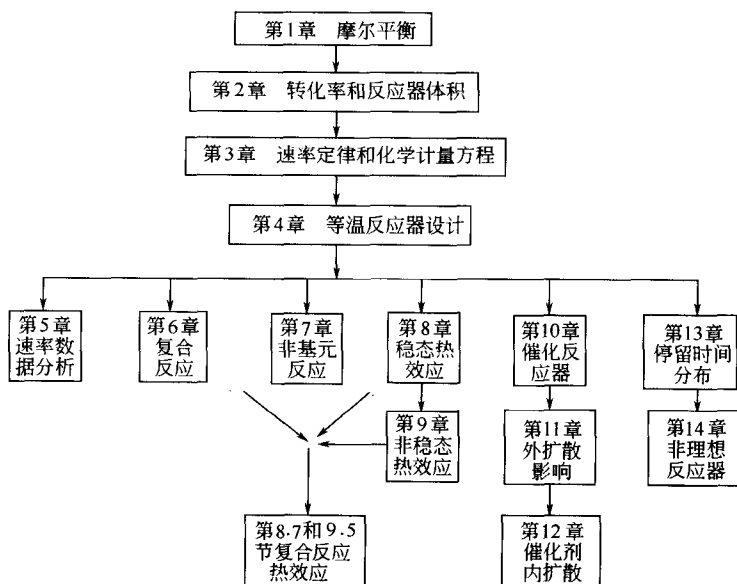


图 P-2 本书的主要内容

在密歇根大学本科生的课程中,大约包括了八章的内容,安排顺序如下:第1章、第2章、第3章、第4章、第6章、第5章第1节至第3节、第8章、第10章、第7章或者第13章。

读者会发现,本书以公制单位为主,也用到了其他的单位,如 lb/ft^3 。这是有意安排的,因为我们注意到,尽管将来的多数文章应用公制单位,但与未来十年毕业的大学生一样,今天的工程技术人员也要遇到英制、SI制和公制之间的换算。工程技术人员在查阅过去的旧文献时会遇到英制单位,在查阅现在的新文献时会遇到公制单位,应熟练掌握各种单位制之间的相互换算。

书中在页边的空白处给出了注释,对文中所述的内容进行了提示或解释,并列举了某些关键的公式和方程。

本书不仅介绍了化学反应工程领域的基本概念、基本原理和数学模型,也给出了很多工业生产的例子和大量参考文献,因此本书既可以用做教材参考书,也可以作为工程技术人员的专业图书。

D 工业应用

在本书中读者会发现各种工业应用例子,其内容涉及化学工业和其他相关的领域,例如:环氧乙烷、邻苯二甲酸酐、乙二醇、间二甲苯、苯乙烯、三氧化硫、丙二醇、乙烯酮、异丁烷等化合物的合成。另外,化工厂的安全问题在例题和习题中也进行了讨论,这些都是化学反应工程的基本概念和基本原理在实际工业反应领域中的应用。

由于化学反应工程基本原理的广泛应用性,本书也列举了许多化学工业之外的例子,例如,湿地用于有毒化学品的降解、雾的形成、电动机油的寿命、原油采收率、药效动力学等。

E 本书所附的光盘(注:中文版未附光盘)

本书附有光盘,主要是补充内容和详细讲解,从而丰富了本书的内容。它主要包括4个方面:①通过内容总结、注释、补充题、计算模型、网络软件等方式,帮助读者进一步的学习和理解某些概念和原理;②通过求解“如果……”类型的习题和某些有趣的习题,提高读者的判断性和创造性思维能力,以及分析问题和解决问题的能力;③为专业书籍提供丰富的技术资料;④提供其他的辅导信息,例如,补充习题、解题思路、怎样使用计算机软件等。在大多数章节后都对下列内容进行了讨论。

主要内容

光盘对每章的内容进行了总结, 提供了详细的解释、例题和工业实例, 加强了对反应工程基本概念的理解。光盘中的内容包括:

1. 总结

总结可以在每章的概要中找到, 它对每章的内容进行了回顾, 来源于密歇根大学某本科生班级的讲稿, 你也可以在光盘的视听材料中听到有关的内容。

2. 网络下载

网络中给出了某些重要的概念, 及其在标准和非标准的反应工程问题中的应用, 这些内容可直接在光盘上下载。另外的一些内容有望在未来的几年内增加进去。

3. 计算软件

学生可以应用相应的计算软件来复习重要的概念, 然后将它们以独特和有趣的形式应用到实际问题中。Murder Mystery 软件在美国的学生中得到了广泛应用。

4. 求解习题

光盘还给出了许多习题求解过程、解题思路、解题策略和附加的习题。

有趣的例题

学生可以使用光盘中提供的 POLYMATH 程序求解习题。使用 ODE 软件的例题被称为有趣的例题, 因为学生可以直接在他们自己的计算机上下载 POLYMATH 来解决问题。学生们可以通过改变参数值, 然后应用重要的变量和假设, 通过例题来探讨问题, 询问“如果……”类的问题, 为学生提供了提高判断性和创造性思维能力的机会。

有趣的资料

光盘中的这部分内容包括:

① 有用的资料, 在多数化学反应工程的书籍中找不到这些资料, 但它们对实际工作人员却很重要。

② 公式推导过程, 因受篇幅的限制, 书中只给出了方程的最终表达式, 光盘中对这些公式进行了详细的推导和解释。

补充习题

光盘中给出了一些新的习题, 可利用当今先进的计算技术来求解。

其他的材料

除了以上内容外, 光盘还给出了以下材料:

1. 软件工具箱

介绍怎样使用不同的软件, 包括 POLYMATH、MATLAB、ASPEN PLUS 等。

2. 教学大纲

大纲给出了课程内容的安排和应选做的习题。

3. 常见问题

这些是 VI 学习反应工程的本科生经常遇见的问题。

模拟现实组件

这部分组件模拟了催化剂颗粒内部的传递、表面反应和结焦反应，可以浏览网页：<http://www.engin.umich.edu/labs/vrichel>

F 正文和光盘的结合

本书介绍了反应工程的基本概念和原理，所附的光盘则给出了充分的补充，书和光盘结合起来其内容十分丰富。图 P-3 和图 P-4 介绍了怎样利用书本和光盘的资料学好化学反应工程课程。

F.1 对学校的学生

有些学生希望不使用光盘就能学好反应工程课，而有些学生希望利用光盘中的部分内容。为了提高判断性和创造性思维能力，还是鼓励学生利用有趣的例题，改变模型的参数，经常提出一些问题，并进行求解。

当然，如果由于时间关系，学生也可以不利用例题而直接对习题进行求解。但是，对补充材料的测试结果发现，这些材料不仅能够在很大程度上帮助学生学习所学的知识，而且通过对化学反应工程原理的实际应用，可以激发学生的学习兴趣。

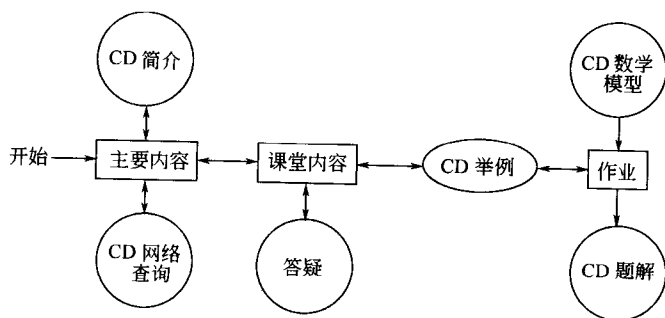


图 P-3 课堂学习内容与 CD 光盘内容

F.2 对工程技术人员

工程技术人员希望首先浏览光盘上的内容，对每章的总结和注释有一个大概

的了解，对以前所学的知识进行简单的复习。他们可以利用网络组件集中学习书中想学的内容，利用计算机软件解决实际问题，他们也可以查阅光盘给出的参考书和参考文献，对所从事的课题有更多的了解，以便于进行深入地研究。图 P-4 给出了工程技术人员如何利用书本和光盘的资料图示。

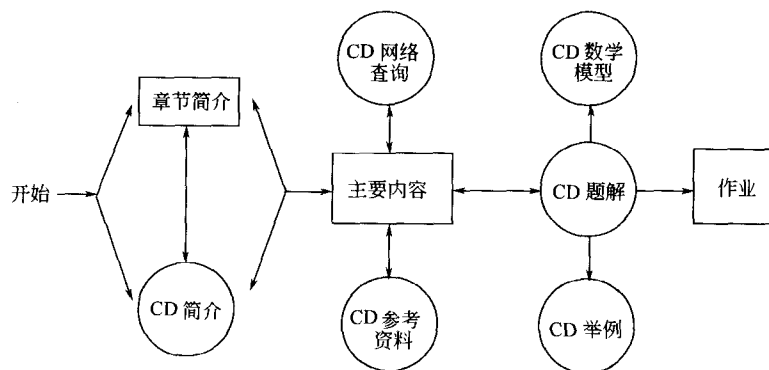


图 P-4 利用课堂内容与 CD 光盘内容进行解题

G 网络

可以链接网站 <http://www.engin.umich.edu/~cre>，对书本和光盘中的内容进行不断更新。在本书的第一版和第三版的第二次印刷中，有排版和其他的一些错误，请读者注意，我们还将补充更多的习题和网络内容。

H 内容更新

为了使能够赶上数字化和网络化的步伐，解决新时期的反应工程问题，本书出版了新的版本，新版本中的内容、例题和习题都有所变化，从而可提高学生的判断性和创造性思维。书中增加了一些新的内容，如化学反应器的控制和安全操作等，这些内容有利于学生提出问题和解决问题。例如，在反应器安全性的研究中，学生可以利用光盘的内容，对例题 9-2 中硝基苯胺的爆炸问题进行研究，确定 5min 的冷却失败将带来什么样的严重后果。新书中的大部分内容是对例题和习题的改进，以更好地培养学生思考问题和解决问题的能力。

早期的版本中介绍了利用浓度和流速表示的摩尔平衡方程，可以方便地用来处理膜反应器和复合反应。第三版中包含了更多利用工业反应器的例子，并拓宽了化学反应工程原理应用领域（如蛇的咬伤、药物疗效、生态学工程）。新增加的内容包括：球形反应器、循环反应器、滴流床反应器、流化床反应器、速率数

据的回归、半导体的腐蚀、复合反应的停留时间分布问题、CSTR 反应器的过程控制、安全问题、碰撞理论、过渡状态理论、利用计算化学求解活化能的例子等。新扩展的内容包括：聚合反应、间歇反应器和复合反应器的热效应、催化剂和催化反应、实验设计和反应器分段操作等。光盘中的例题主要使用 POLY-MATH 和 MATLAB 两种软件。

光盘提供了丰富的资料，可以帮助学生克服学习中的困难。但如果由于时间的限制，或者读者的计算机出现问题，读者只能通过阅读书中的内容，也可以达到学习的目的。

I 致谢

书中的大多数习题取自过去几年加利福尼亚州工程师的考试试题，在此表示衷心地感谢。

作者衷心地感谢为出版本书做出贡献的朋友、同事和作者的学生，他们为本书的出版发行，无论是书本内容还是光盘制作，都付出了很多艰辛的劳动。这其中包括：Dieter Schweiss, Anuj Hasija, Jim Piana 等人。另外，Tim Hubbard, Jessica Hamman, David Johoson 等参与了习题计算和编写。Jason Ferns, Rob Drewitt 和 Probjot Singh 对习题进行了审核，Andy Hrymak, Duc Nguyen, Ramachandron Venkatesan 等几位教授帮助进行了校对。感谢我的研究生 Venkat Ramachandran, Chris Fredd, Dong Kim 等所做的贡献。Barbara Zieder, Lisa Garboski, Barbara Taylor-Laino 和 Yvette Raven 为完成本书做了大量的工作。感谢 John Falconer, D. B. Battacharia, Richard Braatz, Kristi Anseth, Al Weimer 教授参与了本书的讨论，还有 Lee Brown 博士对第 8、12、13 和 14 章的贡献。Mike Cutlip 教授不仅对许多章节提出了建议和意见，而且对于本书的编写始终提供了支持和鼓励。Laura Bracken 在对本书公式和手稿的打印方面做了大量的工作。最后，我要感谢我的妻子 Janet，没有她的爱心和支持，不可能完成这本著作的出版。

目 录

第 1 章 摩尔衡算	1
1.1 反应速率— r_A 的定义	1
1.2 通用的摩尔衡算方程	5
1.3 间歇反应器	6
1.4 连续流动反应器	8
1.4.1 连续搅拌釜式反应器	8
1.4.2 管式反应器	9
1.4.3 填充床反应器.....	11
1.5 工业反应器.....	13
小结	20
问题和习题	21
补充读物	25
第 2 章 转化率和反应器的尺寸	27
2.1 转化率的定义.....	27
2.2 设计方程.....	27
2.2.1 间歇系统.....	27
2.2.2 流动系统.....	29
2.3 连续流动反应器设计方程的应用.....	32
2.4 反应器串联.....	38
2.5 更多的定义.....	46
小结	48
习题与思考	50
补充读物	54
第 3 章 速率方程和化学计量学	55
3.1 基本定义.....	55
3.1.1 反应速率常数.....	55
3.1.2 反应级数.....	59
3.1.3 基元反应速率方程和分子性.....	60
3.1.4 可逆反应.....	62

3.1.5 非基元反应速率方程和反应	65
3.2 反应器尺寸和设计方法的研究现状	66
3.3 化学计量表	67
3.3.1 间歇系统	67
3.3.2 恒体积反应系统	70
3.3.3 流动系统	72
3.3.4 反应中的体积变化	73
3.4 用除转化率之外的变量表示浓度	83
3.5 带有相变的反应	85
小结	88
问题与习题	90
补充读物	99
第4章 等温反应器设计	100
4.1 等温反应器的设计步骤	100
4.2 液相间歇反应器数据放大到 CSTR 反应器的设计	103
4.2.1 间歇操作	103
4.2.2 CSTR 反应器的设计	109
4.3 管式反应器	117
4.4 反应器压降	122
4.4.1 压降和反应速率方程	122
4.4.2 填充床中的流动	123
4.4.3 球形填充床反应器	134
4.4.4 管道中的压降	138
4.5 组成一座化工厂	139
4.6 在摩尔衡算方程和速率方程中应用 C_A (液体) 和 F_A (气体)	141
4.6.1 CSTR 反应器、PFR 反应器、PBR 反应器和 BR 反应器	141
4.6.2 膜反应器	145
4.7 反应器的非稳态操作	150
4.7.1 CSTR 的开车	150
4.7.2 半间歇反应器	151
4.7.3 反应蒸馏	157
4.8 循环反应器	159
小结	160
问题与习题	163
补充读物	176

第 5 章 化学反应速率的数据收集与分析	177
5.1 间歇反应器	177
5.1.1 微分法	177
5.1.2 积分法	186
5.2 初始速率法	188
5.3 半衰期法	190
5.4 微分反应器方法	191
5.5 最小二乘法	196
5.5.1 线性最小二乘法	196
5.5.2 非线性最小二乘法	198
5.5.3 加权最小二乘法	205
5.6 实验安排	205
5.7 实验反应器的评价	206
5.7.1 积分反应器 (固定床反应器)	207
5.7.2 搅拌间歇反应器	207
5.7.3 有固相存在的搅拌反应器 (SCSR)	207
5.7.4 连续流动反应器 (CSTR)	207
5.7.5 提升管反应器	207
5.7.6 循环反应器	208
5.7.7 各种反应器总结	208
小结	209
习题	210
补充读物	217
第 6 章 复合反应	219
6.1 定义	219
6.2 平行反应	222
6.2.1 只有一种反应物时的选择性	222
6.2.2 有两种反应物时的选择性	225
6.3 连串反应	227
6.4 复杂反应的求解	230
6.4.1 物料平衡	230
6.4.2 净反应速率	230
6.4.3 速率方程	231
6.4.4 化学计量——相对反应速率	232
6.4.5 化学计量关系——浓度	234

6.4.6 联立求解	235
6.4.7 CSTR 反应器中的复合反应	239
6.5 分类	245
6.6 有兴趣的部分	246
6.7 复合反应产率最优化	247
小结	248
习题	250
补充读物	262
第7章 非基元反应动力学	264
7.1 基本原理	264
7.1.1 活泼中间产物	265
7.1.2 准稳态假设 (PSSH)	266
7.2 反应机理研究	267
7.2.1 基本概念	267
7.2.2 反应路径	273
7.3 聚合反应	275
7.3.1 分步聚合	276
7.3.2 链式聚合反应	279
7.3.3 间歇聚合反应器模型	285
7.3.4 分子量分布	287
7.3.5 阴离子聚合	291
7.4 酶反应机理	297
7.4.1 定义和反应机理	297
7.4.2 Michaelis-Menten 方程	300
7.4.3 间歇反应器计算	301
7.4.4 酶反应的抑制剂	303
7.4.5 复合酶和底物体系	303
7.5 生化反应器	304
7.5.1 细胞生长	305
7.5.2 速率方程	306
7.5.3 化学计量学	308
7.5.4 物料平衡	309
7.5.5 恒化器	312
7.5.6 设计方程	313
7.5.7 细胞耗尽	314