

半连续式反应器的计算*

周镇江 孙岩

摘 要

本文推导了一种半连续式反应器反应速率的计算方法。将问题归纳成相应的微分方程后求解。所得复杂的解经过数学处理可用不完全 Gamma 函数表示。查不完全 Gamma 函数表即得到唯一确定解。特殊类型的微分方程解可直接积分求出。并对原数值解法作了改进。

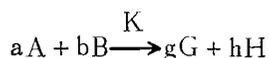
活塞流式、间歇与连续的搅拌釜式等反应器的设计计算方法已趋成熟^[1-5]。固定床、移动床、鼓泡塔和喷射型的各种混合相反应器的设计计算也有进展^[6-10]。但半连续式反应器由于其操作为非稳态过程，反应转化过程比较复杂，计算方法迄今未有进展，沿用数值解法(主要是试算法)至今^[11-12]。

半连续式反应能使连续滴加的组分在反应中保持较低的浓度和反应速度，限制热效应，抑制副反应的发生，从而改善产品分配。当进行反应的某物料溶解度有限时也需采用。因而在生产和科研试验中经常遇到。由于数值法计算繁复，因而给半连续式反应器的应用带来不便。

笔者对半连续式反应器的计算进行了初步探讨，将问题归纳成 Riccati 方程后求解。根据情况用不完全 Gamma 函数处理或直接积分，得到了半连续式反应器反应速率的函数关系式。同时对原数值解法作了改进(见附录)。

推 导 过 程

半连续式反应器的反应形式一般为：反应开始时反应器内盛有一种反应物料(A)，与连续滴加的另一种物料(B)进行反应。设反应开始时反应器内盛有 n_A 摩尔的物料 A，体积为 V_0 ，以恒流量 v 连续滴加物料 B 进行反应。B 的浓度为 C_{B0} ，则对一任意二级反应：



本文曾得到河北大学李文琦副教授、无锡轻工业学院曹传书、周志老师的帮助，谨此致谢。

本文收到日期：1983年3月11日

有:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{n_{A0}}{V} \cdot \frac{dx_A}{dt} = KC_A C_B \quad (1)$$

在任一时间 t , 反应器内混和物料的的总体积为:

$$V = V_0 + vt \quad (2a)$$

物料A和B的浓度分别为:

$$C_A = n_{A0}(1 - x_A)/V \quad (2b)$$

$$C_B = C_{B0} - n_{A0} \frac{b}{a} x_A / V \quad (2c)$$

(以下将 x_A 简写为 x)

将式(2b)和(2c)代入式(1), 得:

$$\frac{n_{A0}}{V} \cdot \frac{dx}{dt} = K \frac{n_{A0}^2(1-x) \left(\frac{vC_{B0}}{n_{A0}} \cdot t - \frac{b}{a} x \right)}{V^2}$$

整理后得:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{bn_{A0}}{av} \cdot K \frac{\left(\frac{b}{a} \cdot \frac{C_{B0}}{n_{A0}} vt - x \right)}{\frac{V_0}{v} + t} \quad (3a)$$

式(3a)是进行计算的动力学基础方程式, 可化简成为:

$$\frac{dx}{dt} = K' \frac{(1-x)(\alpha t - x)}{\beta + t} \quad (3b)$$

式中 K' 、 α 和 β 均为常数。

$$K' = \frac{b}{a} \frac{n_{A0}}{v} K; \quad \alpha = \frac{a}{b} \frac{C_{B0}v}{n_{A0}}; \quad \beta = \frac{V_0}{v}$$

将(3b)式改写成:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'}{\beta + t} x^2 - \frac{K'(1 + \alpha t)}{\beta + t} x + \frac{K'\alpha}{\beta + t} t \quad (4)$$

(4)式是具有 $x' = f(t)x^2 + g(t)x + h(t)$ 形式的 Riccati 方程。根据反应条件: $0 < t < T$ 时, f, g 是连续函数, 且 f 可微。经过变换,

$$u(t) = \exp\left(-\int f \cdot x dt\right)$$

可化为下面线性微分方程的非零解:

$$fu'' - (f' + fg)u' + f^2hu = 0$$

依此解方程(4), 得到函数解:

$$\frac{1}{x-1} = \frac{e^{K/\alpha(\beta+t)}}{(\beta+t)^{(\alpha\beta+1)K'}} \left[C_1 - K' \int \frac{(\beta+t)^{(\alpha\beta+1)K'-1}}{e^{K/\alpha(\beta+t)}} \cdot dt \right] \quad (5a)$$

或

$$x = 1 + \frac{(\beta + t)^{(\alpha\beta + 1)K'}}{e^{K'/\alpha(\beta + t)}} \left[C_1 - K' \int \frac{(\beta + t)^{(\alpha\beta + 1)K' - 1}}{e^{K'/\alpha(\beta + t)}} \cdot dt \right]^{-1} \quad (5b)$$

式(5a)式(5b)是一较复杂的函数关系式,需进一步处理才能应用。首先把(5a)式中的积分部分写成下面形式:

$$\frac{K'}{(K'\alpha)^{(\alpha\beta + 1)K'}} \int [K'\alpha(\beta + t)]^{(\alpha\beta + 1)K' - 1} \cdot e^{-K'/\alpha(\beta + t)} \cdot d[K'\alpha(\beta + t)] \quad (6a)$$

令 $u = K'\alpha(\beta + t)$; $n = (\alpha\beta + 1)K'$, 代入上式, 得:

$$\frac{K'}{(K'\alpha)^n} \int u^{n-1} e^{-u} du \quad (6b)$$

由积分学定义

$$\int \varphi(x) dx = \int_0^x \varphi(x) dx + C,$$

可将(6b)式写成:

$$\frac{K'}{(K'\alpha)^n} \int_0^u u^{n-1} e^{-u} du + C_2 \quad (6c)$$

将((6c)式和 u 、 n 两关系式代回(5a), 得:

$$\frac{1}{x-1} = \frac{(K'\alpha)^n e^u}{u^n} \left[C_1 + C_2 - \frac{K'}{(K'\alpha)^n} \int_0^u u^{n-1} e^{-u} du \right] \quad (7a)$$

设

$$c = \frac{C_1 + C_2}{K'} \cdot (K'\alpha)^n$$

则(7a)式可化简成:

$$\frac{1}{x-1} = \frac{K' e^u}{u^n} \left[C - \int_0^u u^{n-1} e^{-u} du \right] \quad (7b)$$

再由 Gamma 函数的定义

$$r_u(n) = \int_0^u u^{n-1} e^{-u} du,$$

(7b)式可写成:

$$\frac{1}{x-1} = \frac{K' e^u}{u^n} \left[C - r_u(n) \right] \quad (8)$$

式中的积分常数 C 可由边界条件确定:

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad x = 0; \\ t = 0, & \quad u_0 = K'\alpha\beta. \end{aligned}$$

$$r_{u_0}(n) = \int_0^{u_0} u^{n-1} e^{-u} du$$

是一个常数。由式(8)可解出:

$$C \equiv r_{u_0}(n) - \frac{u_0^n}{K' e^{u_0}} \quad (9)$$

将式(9)代入式(8), 得

$$\frac{1}{x-1} = \frac{K'e^u}{u^n} \left[r_{u_0}(n) - \frac{u_0^n}{K'e^u} - r_u(n) \right] \quad (10)$$

式(10)即为半连续式反应器反应速率的函数关系式。式中的不完全 Gamma 函数查表求出确定的数值。这样便可求出任意时刻 t 的反应转化率 x。

对于 n 为整数的情况, 则可由分部积分得到的关系式:

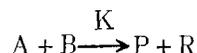
$$\int u^{n-1} e^{-u} du = -\frac{u^{n-1}}{e^u} + (n-1) \int u^{n-2} e^{-u} du$$

直接解出积分部份, 代入式(5a)或(5b)后由边界条件定出积分常数 C, 可直接得到 $x = f(t)$ 的函数关系式。

计算方法的比较

现以文献^[12]所举问题为例。

设一等温二级反应:



反应开始时反应器内加有 $1[M^3]$ 的物料 A, $n_{A_0} = 2[Kmol]$; 浓度为 $2[Kmol/M^3]$ 的物料 B 以恒流速 $v = 1[M^3/h]$ 连续流入, 加料时间为 1 小时。已知反应速率常数 $K = 1[M^3/Kmol \cdot h]$ 。反应过程中密度恒量不变。用函数法和数值法计算的结果列于下表。

两种计算方法结果的比较

t [时]	x 函数法	x (数值法)*		
		$\Delta t = 0.01[时]**$	$\Delta t = 0.1[时]$	$\Delta t = 0.2[时]$
0.01	9.8654×10^{-5}	9.8050×10^{-5}		
0.02	3.8945×10^{-4}	3.8830×10^{-4}		
0.03	2.3404×10^{-3}	2.3377×10^{-3}		
0.10	8.7780×10^{-3}	8.7734×10^{-3}	8.2701×10^{-3}	
0.15	0.01855	0.01854		
0.20	0.03102	0.03102	0.03026	0.2789
0.30	0.0620	0.06208	0.06122	
0.40	0.09882	0.09881	0.09793	0.09517
0.50	0.1390	0.1390	0.1382	
0.60	0.1813	0.1813	0.1805	0.1779
0.70	0.2245	0.2245	0.2237	
0.80	0.2678	0.2678	0.2671	0.2650
0.90	0.3109	0.3109	0.3102	
1.00	0.3532	0.3532	0.3526	0.3508

*是笔者对计算法的改进方法, 见附录。

**中间区间的计算结果未列入。

结果表明,所提出的函数解法精确度高。数值解法划分的时间单元越大,(区间越少),与函数解法结果的偏差越大;时间单元划分得较小时,则与函数法的结果渐趋一致。可以认为函数解法相当于数值解法的极限情形,即当划分的时间单元趋近于无穷小(区间数趋近于无穷大)时,两者的结果趋近一致。

结 论

1. 所提出的函数法对半连续式二级反应速率的计算一般适用。由于本法在计算过程中未作任何近似,因此,其计算结果的精确度要比数值解法高。

2. 传统的数值解法要将整个反应时间划分为很多的小区间,在一个足够小的区间内用差分方程近似代替微分方程,进行数次试算才能得出结果,而欲求任一区间的转化率,都需从第一个区间开始,逐步进行试算,计算繁复。所提出的函数法,则可直接求出任意时刻的转化率,计算简便。

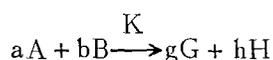
3. 由于解析解本身是通过数学推导进行的,因而得到的公式能直接反映反应中诸因素对反应结果的影响,而这恰恰是数值解法仅仅得到数值所不能比拟的。

4. 本文的讨论系以二级反应为前提,但在实际的反应中不一定是二级的。因此,采用数值解法在计算机上进行求解也还是需要的。

附 录

对原数值解法的改进

反应形式与前述相同。对于反应:



将整个反应时间划分为 n 个时间微元,在微元时间 dt 内对组分 A 作物料衡算:

反应量 + 排出量 + 累积量 = 输入量

$$[-r_A]V \Delta t - C_{A0} \Delta x = 0$$

故有: $C_{A0} \Delta x - [-r_A]V \Delta t = 0$

写成差分的形式为:

$$\Delta x = \frac{[-r_A]V \Delta t}{C_{A0}} \quad (1)$$

反应过程中物料的密度恒定不变,则在任意时间的物料体积为:

$$V = V_0 + v t \quad (2)$$

动力学方程式为:

$$(-r_A) = K C_A C_B$$

对物料 A 和 B 作物料衡算,知在任一时刻:

$$C_A = n_{A0}(1 - x_A)/V$$

$$C_B = (vtC_{B_0} - \frac{b}{a} n_{A_0} x) / V$$

代入动力学方程式，得：

$$(-r_A) = \frac{K n_{A_0}^2 (1-x) \left(\frac{v C_{B_0}}{n_{A_0}} t - \frac{b}{a} x \right)}{(V_0 + vt)^2} \quad (3)$$

式(1)、(2)、(3)即为试算法的基础方程式。要用三个方程式用叠代法反复计算，甚为繁复，故笔者在此基础上作了改进。

由方程(3)可写出相邻两时间($i \geq 1$)的反应方程：

$$[(-r_A) V]_{i-1} = \frac{K n_{A_0}^2 (1-x_{i-1}) \left(\frac{v C_{B_0}}{n_{A_0}} t_{i-1} - \frac{b}{a} x_{i-1} \right)}{V_0 + vt_{i-1}} \quad (4a)$$

$$[(-r_A) V]_i = \frac{K n_{A_0}^2 (1-x_i) \left(\frac{v C_{B_0}}{n_{A_0}} t_i - \frac{b}{a} x_i \right)}{V_0 + vt_i} \quad (4b)$$

又
$$[(-r_A) V]_{\bar{t}_i} = \frac{[(-r_A) V]_i + [(-r_A) V]_{i-1}}{2} \quad (5)$$

将(4a)、(4b)和(5)式代入差分方程式(1)，得：

$$\Delta x = \frac{K n_{A_0}^2 b \Delta t}{2a C_{A_0}} \left\{ \frac{(1-x_i) \left(\frac{a v C_{B_0}}{b n_{A_0}} t_i - x_i \right)}{V + vt_i} + \frac{(1-x_{i-1}) \left(\frac{a v C_{B_0}}{b n_{A_0}} t_{i-1} - x_{i-1} \right)}{V + vt_{i-1}} \right\} \quad (6a)$$

令
$$\alpha = \frac{K n_{A_0}^2 b \Delta t}{2a C_{A_0}}; \quad \beta = \frac{a v C_{B_0}}{b n_{A_0}}$$

α 和 β 均为常数，代入(6a)式，得：

$$\Delta x = \alpha \left\{ \frac{(1-x_i)(\beta t_i - x_i)}{V_i} + \frac{(1-x_{i-1})(\beta t_{i-1} - x_{i-1})}{V_{i-1}} \right\} = x_i - x_{i-1} \quad (6b)$$

由式(6b)整理可得：

$$x_i^2 - (1 + \beta t_i + \frac{V_i}{2}) x_i + \left\{ t_i + \frac{V_i}{V_{i-1}} [x_{i-1}^2 + t_{i-1} - (1 + t_{i-1} - \frac{V_{i-1}}{2}) x_{i-1}] \right\} = 0 \quad (7)$$

令
$$B_i = 1 + \beta t_i + V_i / \alpha \quad (8)$$

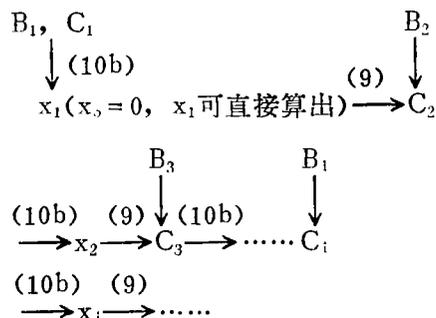
$$C_i = t_i + \frac{V_i}{V_{i-1}} \left[x_{i-1}^2 + t_{i-1} - (1 + t_{i-1} - \frac{V_{i-1}}{\alpha}) x_{i-1} \right] \quad (9)$$

将式(7)写成一元二次方程标准形式:

$$x_i^2 - B_i x_i + C_i = 0 \quad (10a)$$

$$\text{即} \quad x_i = \frac{B_i - \sqrt{B_i^2 - 4C_i}}{2} \quad (10b)$$

改进后的计算程序比试算法简单。 α 和 β 都是已知常数。各时间微元相应的参数 B_i 可预先算出, 计算 x_i 时代入即可。计算程序为:



这样就免去了原试算法的叠代逼近程序, 一次计算就可以得到相应区间里准确的结果。试算法要用(1)、(2)和(3)式叠代逼近 3~5 次, 才能得到相近结果。

主要参考文献

- [1] K.Schoenemann, H.Hofmann, *Chemie Ing. Techn.*, 29, No 10, 665—674 (1975)
- [2] K.Schoenemann, *Ge'mie Chimique*, 91, No 6, 161—176(1964)
- [3] L.K. Doraiswamy, *Brit.Chem. Engng.*, 6, No 5, 315—323(1961)
- [4] 渡会正三, “工业反应装置”(第二版), 日刊工业新闻社
- [5] S.T. Khang..., *Chem. Engng. Sci.*, 31, No 7, 569—577(1976)
- [6] J.C.R. Turner, *Brit. Chem. Engng.*, 9, No 6, 376—383(1964)
- [7] H.Hofmann, “International Series of Monographs on Chemical Engineering”, 113—122(1957)
- [8] V.A. Juvekar..., *Tras. Ichem E*, 55, No 2, 77(1977)
- [9] 三上纯司, “化学装置”, 19, No 9, 11(1977)
- [10] 马宝歧, *化工机械*, 3, 20—27(1979)
- [11] S.M.Walas, “Reaction Kinetics for Chemical Engineers”, London, (1959)
- [12] 陈甘棠, “化学反应工程”, P 64—67, 化工出版社(1981)

Calculation of Semi-continuous Reactor

Zhou Zhen-jiang Sun Yan

Abstract

A calculating method has been inferred for the reactivity ratio of semi-continuous reactors. We sum this problem up as a corresponding differential equation and solve it. The complex solution obtained can be expressed by the incomplete Gamma function through mathematical treatments, and the unique definite solution can be obtained through «The Table of Incomplete Gamma Function». The solution of differential equation for specific types can be integrated directly, and at the sametime we have improved the original method of numerical solution.