第七次课

(2) 脉冲示踪法

本法的工作要点是在一个尽可能短的时间内把示踪物注入到进口流中, 或者将示踪物在瞬间代替原来不含示踪物的进料, 然后立刻又恢复原来的进料。同时开始测定出口流的响应曲线, 即出口流中示踪剂浓度随时间的变化关系。

因为示踪剂是同一时间进入反应器的，因此停留时间小于 t 的示踪剂量应该是：

$$m_{\mathrm{t}} = \int_0^t \mathrm{v} c \,\mathrm{d} t$$

示踪剂的总量是：$m_{\infty} = \int_0^{\infty} \mathrm{v} c \,\mathrm{d} t$

$$F(t) = \frac{m_{\mathrm{t}}}{m_{\infty}} = \frac{\int_0^t \mathrm{v} c \,\mathrm{d} t}{\int_0^{\infty} v c \,\mathrm{d} t} = \int_0^t \frac{Vc}{m_{\infty}} \,\mathrm{d} t \qquad E(t) = \frac{\mathrm{d} F(t)}{\mathrm{d} t} = \frac{\mathrm{v} c}{m_{\infty}}$$

例 4-2 在稳定操作的连续搅拌式反应器的进料中脉冲注入染料液(m_{∞}=50g)，测出出口液中示踪剂浓度随时间变化关系如表所示。

时间 t/s	0	120	240	360	480	600	720	840	960	1080
示踪剂浓度 c / (g·m^{-3})	0	6.5	12.5	12.5	10.0	5.0	2.5	1.0	0	0

请确定系统的 $F(t)$，$E(t)$曲线及 $\bar{t}$ 与 σ_{t}^2 值。

解：本实验采用脉冲示踪法，测定的时间间隔相同(Δt=120s)，计算式为：

$$m_{\infty} = \int_0^{\infty} v c \,\mathrm{d} t = \sum_0^{\infty} v c \Delta t$$

$$E(t) = \frac{vc}{m_{\infty}} = \frac{c}{\Delta t \sum_0^{\infty} c} \qquad F(t) = \frac{\mathrm{v} \Delta t}{m_{\infty}} \sum_0^t c = \frac{\sum_0^t c}{\sum_0^{\infty} c}$$

$$\bar{t} = \frac{\sum_0^{\infty} t c}{\sum_0^{\infty} c} \qquad \sigma_{\mathrm{t}}^2 = \frac{\sum_0^{\infty} t^2 c}{\sum_0^{\infty} c} - \bar{t}^2$$

计算值如表所示：

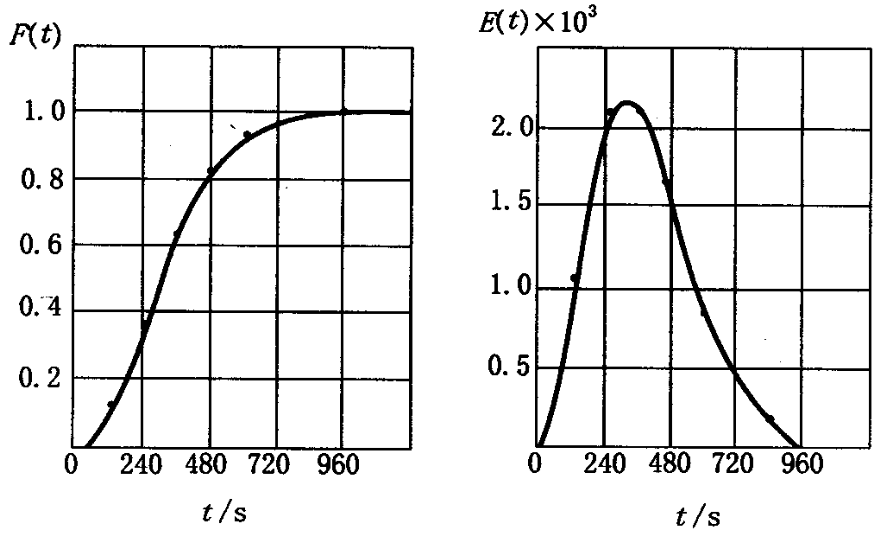
t / s	c / (g·m^{-3})	Σc	$F(t)$	$E(t)$	tc	t^2c
0	0.0	0	0	0	0	0
120	6.5	6.5	0.13	0.001083	780	93600
240	12.5	19.0	0.38	0.002083	3000	720000
360	12.5	31.5	0.63	0.002083	4500	1620000
480	10.0	41.5	0.83	0.00167	4800	2304000
600	5.0	46.5	0.93	0.000823	3000	180000
720	2.5	49.0	0.98	0.0004167	1800	1296000

840	1.0	50.0	1.00	0.000167	840	705600
960	0.0	50.0	1.00	0	0	0
1080	0.0	50.0	1.0	0	0	0
Σ	50.0				18720	8539200

$$\bar{t} = \frac{\sum_0^{\infty} tc}{\sum_0^{\infty} c} = \frac{18720}{50} = 374.4\text{s}$$

$$\sigma_t^2 = \sum_0^{\infty} t^2 c - \bar{t}^2 = \frac{\sum_0^{\infty} t^2 c}{\sum_0^{\infty} c} - \bar{t}^2$$

$$= \frac{8539200}{50} - 374.4^2 = 30608\text{s}^2$$



E(t),F(t)曲线

(3) 对比时间

目的：将停留时间分布无因次化。

对比时间：$\theta = \frac{t}{\tau}$ τ: 反应器空间时间 $\tau = \frac{V_R}{v_0}$

换算：将所有关系式中 t 用 $\tau\theta$ 替换。

$$F(t) = \frac{N_t}{N_{\infty}} = \frac{N_{\theta}}{N_{\infty}} = F(\theta)$$

$$E(t)=\frac{\mathrm{d}F(t)}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}F(\theta)}{\mathrm{d}(\tau\theta)}=\frac{1}{\tau}\frac{\mathrm{d}F(\theta)}{\mathrm{d}(\theta)}=\frac{1}{\tau}E(\theta)$$

$$\bar{t}=\int_0^\infty tE(t)\mathrm{d}t=\int_0^\infty \tau\theta\frac{1}{\tau}E(\theta)\mathrm{d}(\tau\theta)=\tau\int_0^\infty \theta E(\theta)\mathrm{d}\theta=\tau\bar{\theta}$$

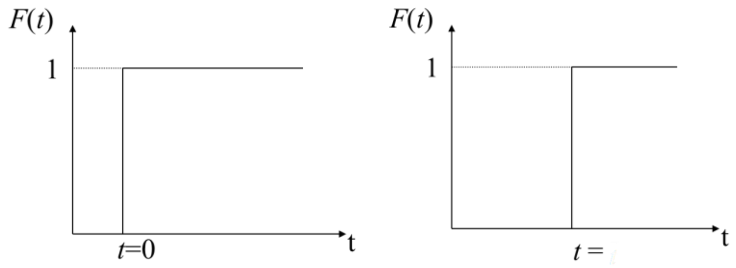
$$\sigma_t^2=\int_0^\infty (t-\bar{t})^2E(t)\mathrm{d}t=\int_0^\infty (\tau\theta-\tau\bar{\theta})^2\frac{1}{\tau}E(\theta)\mathrm{d}(\tau\theta)=\tau^2\int_0^\infty (\theta-\bar{\theta})^2E(\theta)\mathrm{d}\theta=\tau^2\sigma_\theta^2$$

4.2 流动模型

4.2.1 理想反应器的停留时间分布

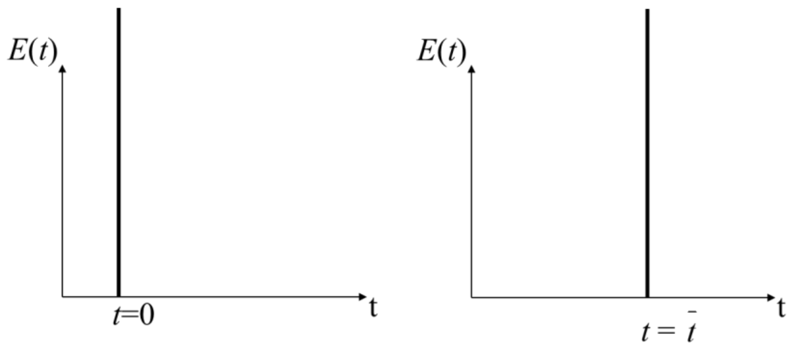
1. 平推流反应器

阶跃示踪



激励曲线　　　　响应曲线

脉冲示踪



激励曲线　　　　响应曲线

示踪只是显示停留时间分布规律，规律不随示踪方法而变。

以公式表示：

$t<\bar{t},\quad F(t)=0;\qquad t\geq\bar{t},\quad F(t)=1$

$t=\bar{t},\quad E(t)\Rightarrow\infty\qquad t\neq\bar{t},\quad E(t)=0$

$\bar{t}=\tau\qquad \sigma_t^2=0$

用对比时间表示：

$\theta<1\qquad F(\theta)=0\qquad \theta\geq1\qquad F(\theta)=1$

$\theta=1\qquad E(\theta)\Rightarrow\infty\qquad \theta\neq1\qquad E(\theta)=0$

$\bar{\theta}=1\quad \sigma_\theta^2=0$

2. 全混流反应器

采用阶跃示踪法测定停留时间分布

在 t 时刻对示踪剂做物料衡算：

$$\begin{bmatrix} 输入 \\ Vc_0 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 输出 \\ Vc \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 积累 \\ V_R \dfrac{dc}{dt} \end{bmatrix}$$

整理： $Vc_0 - Vc = V_R \dfrac{dc}{dt}$， $c_0 - c = \dfrac{V_R}{V}\dfrac{dc}{dt} = \tau \dfrac{dc}{dt}$

$\dfrac{dc}{d\theta} = c_0 - c$ BC：$t = 0, \theta = 0, c = 0$

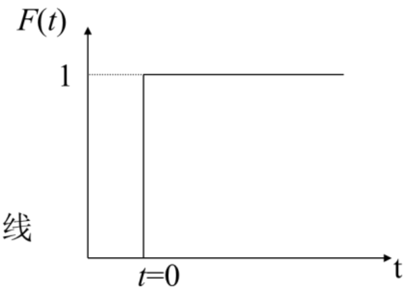
解方程得

$$\theta = -\ln\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \qquad 1 - \frac{c}{c_0} = e^{-\theta} \qquad 1 - e^{-\theta} = \frac{c}{c_0} = F(\theta)$$

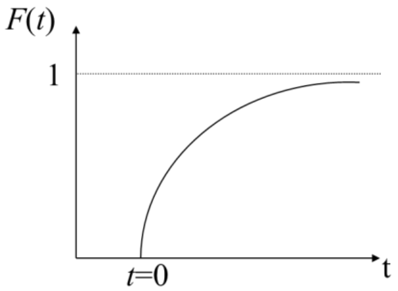
$$E(\theta) = \frac{dF(\theta)}{d\theta} = e^{-\theta}$$

$$\bar{\theta} = \int_0^\infty \theta E(\theta) d\theta = \int_0^\infty \theta e^{-\theta} d\theta = 1 \qquad \left(\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}\right)$$

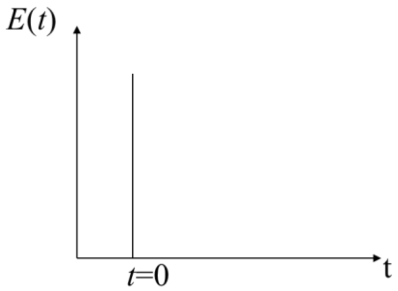
$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty \left(\theta - \bar{\theta}\right)^2 E(\theta) d\theta = \int_0^\infty \theta^2 e^{-\theta} d\theta - \bar{\theta}^2 = 1$$



激励曲线



响应曲线



响应曲线

两种理想反应器停留时间分布对照

		平推流	全混流
$F(\theta)$	$\theta < 1$	$F(\theta) = 0$	$1 - e^{-\theta}$
	$\theta \geq 1$	$F(\theta) = 1$	
$E(\theta)$	$\theta = 1$	$E(\theta) \Rightarrow \infty$	$e^{-\theta}$
	$\theta \neq 1$	$E(\theta) = 0$	
$\bar{\theta}$		1	1
σ_θ^2		0	1

由此可见，当完全没有返混时，$\sigma_\theta^2 = 0$

当返混达到极大程度时，$\sigma_\theta^2 = 1$

当返混介于二者之间时，即非理想流动时，σ_θ^2 介于 0 和 1 之间。

用来判断反应器内的流型，并判断其偏离理想流动的程度。

4.2.2 常见的几种流动模型

用来描述介于两种理想状况之间的流型，并通过对流型的描述，预计在非理想流动状态下的反应结果。

将流型与化学反应联系起来，预计反应体积、处理量、转化率等之间的关系。

介绍三种模型：凝集流模型、多级串联槽模型和轴向扩散模型。

1. 凝集流模型

流体以流体团的方式流过反应器，这些流体团彼此之间不发生混合，每个流体团相当于一个小反应器。由于返混的作用，流体团在反应器内的停留时间不同，达到的转化率因而不同，在反应器出口处的宏观转化率，就是各不同停留时间的流体团达到的转化率的平均值。

这样就把流体的停留时间分布与反应转化率联系起来了，每个流体团都作为一个间歇反应器，它的反应时间由停留时间分布决定。而流体团在停留时间内达到的转化率由反应动力学决定。最后，将二者结合起来，在出口处加权平均，得到最终转化率。

相当与若干平推流反应器或间歇反应器的并联，将非理想流动对反应的影响明显化了。

写成数学公式：

$$x_{\mathrm{Af}} = \sum_{t=0}^{\infty} \begin{pmatrix} \text{停留时间在 } t \text{和 } t + \Delta t \text{之} \\ \text{间的微元达到的转化率} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \text{停留时间在 } t \text{和 } t + \Delta t \\ \text{之间的微元的分率} \end{pmatrix}$$

如果是连续函数：

$$x_{\mathrm{Af}} = \int_0^{\infty} x_{\mathrm{A}} E(t) \mathrm{d} t \qquad \text{或} \qquad x_{\mathrm{Af}} = \int_0^1 x_{\mathrm{A}} \mathrm{d} F(t)$$

x_{A}——单个微元的转化率，是 t的函数。

例 4-3 某非理想流动反应器，其停留时间分布规律同例 4-2。在该反应器内进行一级反应，动力学方程为$-r_{\mathrm{A}}=3.33\times10^{-3}c_{\mathrm{A}}$，请确定该反应器的出口转化率（反应物 A 的化学计量系数为 1）。

解：采用凝集流模型进行计算。

对于一级反应，在间歇反应器中转化率与反应时间关系如下：

$$t = c_{\mathrm{A0}} \int_0^{x_{\mathrm{A}}} \frac{\mathrm{d} x_{\mathrm{A}}}{- r_{\mathrm{A}}} = c_{\mathrm{A0}} \int_0^{x_{\mathrm{A}}} \frac{\mathrm{d} x_{\mathrm{A}}}{k c_{\mathrm{A0}} (1 - x_{\mathrm{A}})} = \frac{-1}{k} \ln(1 - x_{\mathrm{A}})$$

$$x_{\mathrm{A}} = 1 - \exp(- k t)$$

$$\bar{x}_{\mathrm{A}} = \sum_{0}^{\infty} x_{\mathrm{A}i}\Delta F(t) = \sum_{0}^{\infty}(1-\exp(-kt))\Delta F(t) = 1-\sum_{0}^{\infty}\exp(-kt)\frac{c}{\sum c}$$

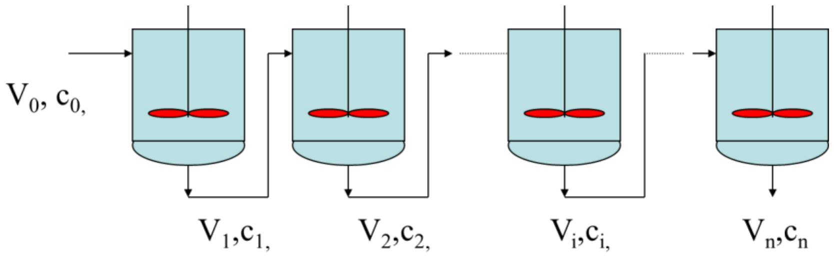
时间 t/s	示踪剂浓度 c/g.m^{-3}	$\Delta F(t)$	$\exp(-kt)\frac{c}{\sum c}$
0	0	0	0
120	6.5	0.13	0.0872
240	12.5	0.25	0.1124
360	12.5	0.25	0.0754
480	10.0	0.20	0.0464
600	5.0	0.10	0.0136
720	2.5	0.05	0.0045
840	1.0	0.02	0.0012
960	0	0	0
1080	0	0	0
Σ	50		0.3347

$$\bar{x}_{\mathrm{A}} = 1-\sum_{0}^{\infty}\exp(-kt)\frac{c}{\sum c} = 1-0.3347 = 0.6653$$

2. 多级串联槽模型

- 反应器是由若干大小相等的全混流反应器串联而成。
- 这些全混流反应器之间没有返混，没有反应。
- 定常态操作。

用阶跃法测定第 i 个反应器的停留时间分布



t时刻，对第i个反应器的示踪剂做物料衡算：

$$\begin{bmatrix}输入量\\ Vc_{i-1}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}输出量\\ Vc_{i}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}积累量\\ V_{\mathrm{R}i}\dfrac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}\end{bmatrix}$$

恒容且每个CSTR的容积为V_{Ri}，总容积为NV_{Ri}，

$$\frac{NV_{\mathrm{R}i}}{V_0}=\tau \qquad \theta=\frac{t}{\tau} \qquad \text{则：}$$

由$Vc_{i-1}-Vc_i=V_{Ri}\dfrac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t}$ 得：

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\theta}+Nc_i=Nc_{i-1} \qquad \mathrm{BC}:\theta=0(t=0),\, c_i=0$$

对第一槽 $\dfrac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}\theta}+Nc_1=Nc_0$

解得： $c_1=c_0\left(1-e^{-N\theta}\right)$

对第二槽 $\dfrac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}\theta}+Nc_2=Nc_1=Nc_0\left(1-e^{-N\theta}\right)$

解得： $c_2=c_0\left(1-e^{-N\theta}(1+N\theta)\right)$

对第三槽 $\dfrac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}\theta}+Nc_3=Nc_2=Nc_0\left(1-e^{-N\theta}(1+N\theta)\right)$

解得： $c_3=c_0\left(1-e^{-N\theta}\left(1+\dfrac{1}{1!}(N\theta)+\dfrac{1}{2!}(N\theta)^2\right)\right)$

依此类推：

$$c_{\mathrm{N}}=c_0\left(1-e^{-N\theta}\left(1+\frac{1}{1!}(N\theta)+\frac{1}{2!}(N\theta)^2+\ldots\ldots+\frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right)\right)$$

$$c_{\mathrm{N}}=c_0\left(1-e^{-N\theta}\left(1+\frac{1}{1!}(N\theta)+\frac{1}{2!}(N\theta)^2+\ldots\ldots+\frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right)\right)$$

由定义： $\dfrac{c_{\mathrm{N}}}{c_0}=F(\theta)$ 因此：

$$F(\theta)=1-e^{-N\theta}\left(1+\frac{1}{1!}(N\theta)+\frac{1}{2!}(N\theta)^2+\ldots\ldots+\frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right)$$

由$E(\theta)=\dfrac{\mathrm{d}F(\theta)}{\mathrm{d}\theta}$

$$E(\theta)=Ne^{-N\theta}\left(1+\frac{1}{1!}(N\theta)+\frac{1}{2!}(N\theta)^2+\ldots\ldots+\frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right)$$

$$-Ne^{-N\theta}\left(1+\frac{1}{1!}(N\theta)+\frac{1}{2!}(N\theta)^2+\ldots\ldots+\frac{1}{(N-2)!}(N\theta)^{N-2}\right)$$

$$E(\theta)=\frac{N^N}{(N-1)!}\theta^{N-1}e^{-N\theta}$$

$$\sigma_\theta^2 = \int_0^\infty \left(\theta - \bar{\theta}\right)^2 E(\theta)\mathrm{d}\theta = \int_0^\infty \theta^2 E(\theta)\mathrm{d}\theta - \bar{\theta}^2$$

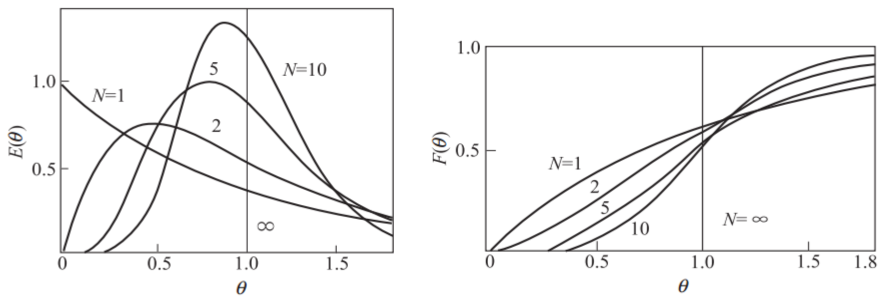
$$= \int_0^\infty \theta^2 \frac{N^N}{(N-1)!}\theta^{N-1}e^{-N\theta}\mathrm{d}\theta - \bar{\theta}^2$$

$$= \int_0^\infty \frac{N^N}{(N-1)!}\theta^{N+1}e^{-N\theta}\mathrm{d}\theta - 1$$

$$= \frac{N^N}{(N-1)!}\frac{(N+1)!}{N^{N+2}} - 1$$

$$= \frac{N(N+1)}{N^2} - 1$$

$$= \frac{1}{N}$$



多级全混釜串联模型的 $E(\theta)$ 和 $F(\theta)$

N=1，全混流

$N \Rightarrow \infty$，平推流

N 等于某一值，意味着该反应器的返混程度相当于 N 个理想混合反应器的串联。

N 只是一个虚拟值，因此，N 可以是整数也可以是小数。$\sigma_\theta^2 = \dfrac{1}{N}$

停留时间分布密度函数的散度为槽数的倒数。

小数的阶乘由 Γ 函数解决。

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty u^{z-1}e^{-u}\mathrm{d}u$$

$$\Gamma(n+1) = n!$$

$$\Gamma(x) = \frac{\Gamma(x+1)}{x}, \qquad \Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1)$$

称 Γ 函数递推公式。

手册可查 $1 \le x < 2$ 的 Γ 函数值，

其余通过递推公式求得。

解题步骤：

停留时间分布实验数据 $\Rightarrow$

$F(t)$或$E(t) \Rightarrow \bar{t} \Rightarrow \sigma_t^2 \Rightarrow \sigma_\theta^2 \Rightarrow N$

对等温一级不可逆反应，前一章有：

$$x_{AN} = 1 - \frac{1}{(1 + k\tau_i)^N}$$

式中：$\tau_i = \tau / N$