

攪拌反應器之混合效果之相似模擬

高 昭 仁

序 論

在化學工程的裝置方面，關於穩定狀態操作的研究，包括操作的模型數式甚多。但關於非穩定狀態的研究，一直到1950年以後才被重視。因為化學工程的最大目的，在於如何增加產生，提高效率而產生連續操作較有利的穩定操作的分析。1950年以後，自動控制法被化學工業界採用，導至儘量利用儀器，機械操作，替代人力操作的趨向。裝置的靜態特性和理想狀態的偏差而起的因素，影響到裝置的非穩定狀態，又另方面動態特性的分析也需要探討。

一般非穩定過程的測定及其測定裝置，容易受外界的影響，因此其計算分析變為相當複雜。但利用類比計算機，模擬化學裝置的動態特性之研究甚多。比較重要者，關於一般理論有如 Kun et al.1), Beaudry & Ross 2), Piatt 3), Cowley 4), Yano & Wada 5), Jury & Andrews 7), Hyman & Carson 8), Jones et al. 9)等，關於傳熱裝置有如 Paschkie & Heisler 10), Mozley 11), Elrod 12), Svoboda & Tuma 13), Hougen 14), Horita & Imaeda 15)等，關於蒸餾裝置有如 Rose 16), Lamb 17), Bowman & Claerk 18), Frank & Lapidus 19)等，關於反應裝置有如 Billous & Amundson 20), Bilous 21), Kermode & Stevens 22), Harris & Schechter 23), Dassau & Wolfgang 24), Wittmer 25), Wiedmann 26)等。

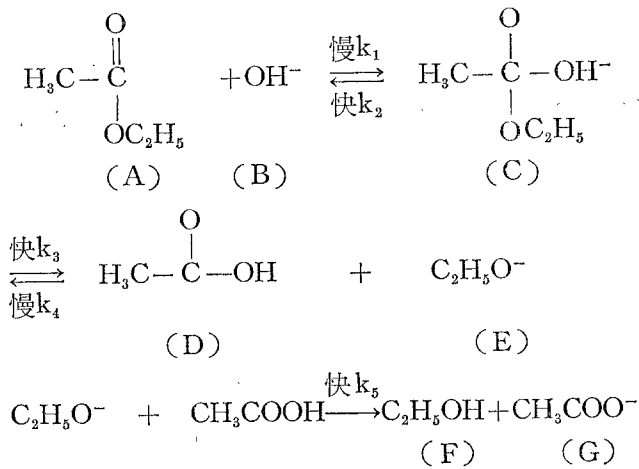
此等研究均以攪拌槽及塔各段節視為完全混合槽的的理論，以高速類比計算表示的動態特性的直接模擬方法，或以偏微分方程式改為聯立常微分方程式分析個別模型的方法，如 Hougen 的二次遲緩現象和浪費時間所表示的方法等研究，又如 Wiedmann 的附外套攪拌槽的動態特性的模擬研究等亦值得參攷。

本文以化學反應裝置的攪拌器，分為反應和無反應兩方面檢討，裝置的入口，出口濃度，及內部濃度變化的過渡應答等實驗，和以類比計算模擬考察之。

酸酐乙酯的加水分解作用

重要化學作用，取醋酸乙酯的加水分解探討二次反應作用。此反應常被認為二次反應的典型作用(27)28)。但依辻川29)以鹼使醋酸乙酯起加水分解反應速度，用電傳導度的連續測定結果完全符合 Day & Ingold 30)所提的中間體的逐次反應機構。

Day & Ingold 30) 從有機電子論提出此等反應機構如下：



以反應速度表示：

$$\frac{dC_A}{d\theta} = -\frac{dC_B}{d\theta} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C \tag{1}$$

$$\frac{dC_C}{d\theta} = k_1 C_A C_B - (k_2 + k_3) C_C + k_4 C_D C_E \tag{2}$$

$$\frac{dC_D}{d\theta} = \frac{dC_E}{d\theta} = k_3 C_C - (k_4 + k_5) C_D C_E \tag{3}$$

$$\frac{dC_F}{d\theta} = \frac{dC_G}{d\theta} = k_5 C_D C_E \tag{4}$$

如以穩定狀態法考慮之，上列四個微分方程式裡忽略 k_4 ，適用 $\frac{dC_C}{d\theta} = 0$ 的條件下，(1)式的右邊和 $C_A C_B$ 比例，變為完整的二次反應式。如以非穩定狀態法考慮之，以非線型法，初期條件為

$$\begin{aligned}
 \theta=0, \quad C_B=C_{B0} \quad \text{或} \quad C_C=0 \\
 \frac{dC_B}{d\theta} = -\frac{dC_C}{d\theta} = -k_1 C_{A0} C_{B0} \tag{5}
 \end{aligned}$$

解29) 為

$$C_B = \frac{k_1 C_{A0} C_{B0} - (\alpha - \beta) C \beta_0}{2\beta} e^{-(\alpha + \beta)\theta} + \frac{-k_1 C_{A0} C_{B0} + (\alpha + \beta) C_{B0}}{2\beta} e^{-(\alpha - \beta)\theta} \tag{6}$$

$$C_C = \frac{k_1 C_{A0} C_{B0}}{2\beta} \left\{ e^{-(\alpha - \beta)\theta} - e^{-(\alpha + \beta)\theta} \right\} \tag{7}$$

但 $\alpha = \frac{k_1 C_{A0} + k_2 + k_3}{2}$ (8)

$$\beta = \sqrt{\alpha^2 - k_1 C_{A0} k_3}$$

如上式以類比計算機分析，與實驗結果比較時，均在3%以內程度相符合，故可確實證明 Day & Ingold 的理論在反應機構上一致。

流動系統攪拌槽的模擬

利用類比計算機的動態特性模擬回路時，最阻障者為一次遲緩現象與浪費時間等。此等影響從流動系化學裝置的混合特性觀點上，可分為完全混合和管狀流動兩種。本文採用近似一次遲緩現象的化學裝置的代表者即流動系統攪拌槽的動態特性。

但攪拌槽的動態特性，嚴格地說應不屬於完全混合。許多研究者以種種模型表示之，如 Equchi 31), Inoue 32), Manning 33), Sato 34) 等。又關係此等模型的流動系攪拌槽，依過渡應答的實驗，如 Holms 35), Oyama 36), Van de Vusse 37)。Vande Vusse 37) 等研究以後在反應攪拌槽裡考慮為一種循環流圖，如 Marr 38), Sato 34), Oyama 36), 又 Danckwerts 39) 的隔離法或極大混合度的 Zwietering 的想法 40) 等。伴着反應的流動系統，在攪拌槽的入口濃度變化與相對的出口濃度變化的研究很多。如 Denbigh 41), Johnson 42), Manson 43), Yano 44) 等，此等研究均於處理反應液在攪拌槽裡的滯留時間較長的條件下進行，因此均與完全混合的狀況相符合。但值得注意者，最近據 worrel & Eaglton 認為在穩定狀態下之反應效率，實驗條件雖屬完全混合，但也會呈異狀結果。

Stewart 47) 研究攪拌槽的動態特性時，以實驗所得結果認為是完全混合，其他攪拌槽的動態特性用控制法理論研究，假定為完全混合計算者如 Acton 48), Aris 49), 50), Bilous 21), Ellington 51) Homan 52) 等。另外利用分佈函數考慮模型數式如 Acrivos 53), Marr 38), Stainthorp 54), Wiedemann 26) 等，以上除 Bilous 的完全混合假定及 Wiedemann 的部分分佈函數模型外，均利用電子數字計算機計算。

利用無化學反應系和醋酸乙酯的加水分解反應系兩者在攪拌槽裏的濃度以過渡應答法測定，並以完全混合模型及循環模型兩方面檢討，並利用類比模擬電路計算其模型數式。

實 驗 裝 置

攪拌槽如圖1，用內徑11.5公分，有效深度12公分的玻璃槽，裝寬1公分的四張不銹鋼片阻板。變速馬達之攪拌翼徑為4公分，有1公分×0.8公分的羽板6張。攪拌翼距槽底4公分。此槽完全利用 Sachs & Rushton 55) 的1/2.54縮小者，液體從底部及底角處流入，底部裝設一使兩液不相干的開關，以備瞬間改換進入之液體。液體經攪拌後由上側管溢出。在此側管上裝一0.06公分×0.6公分×0.6公分的白金片當作電極，液體濃度以電導率測定之。

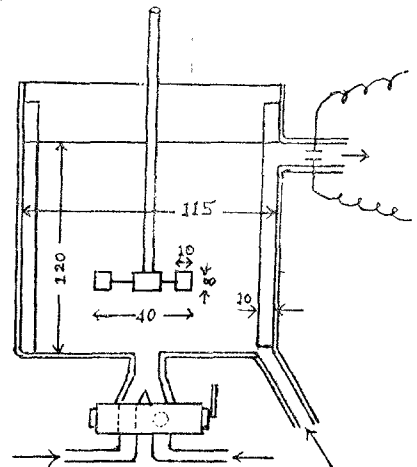
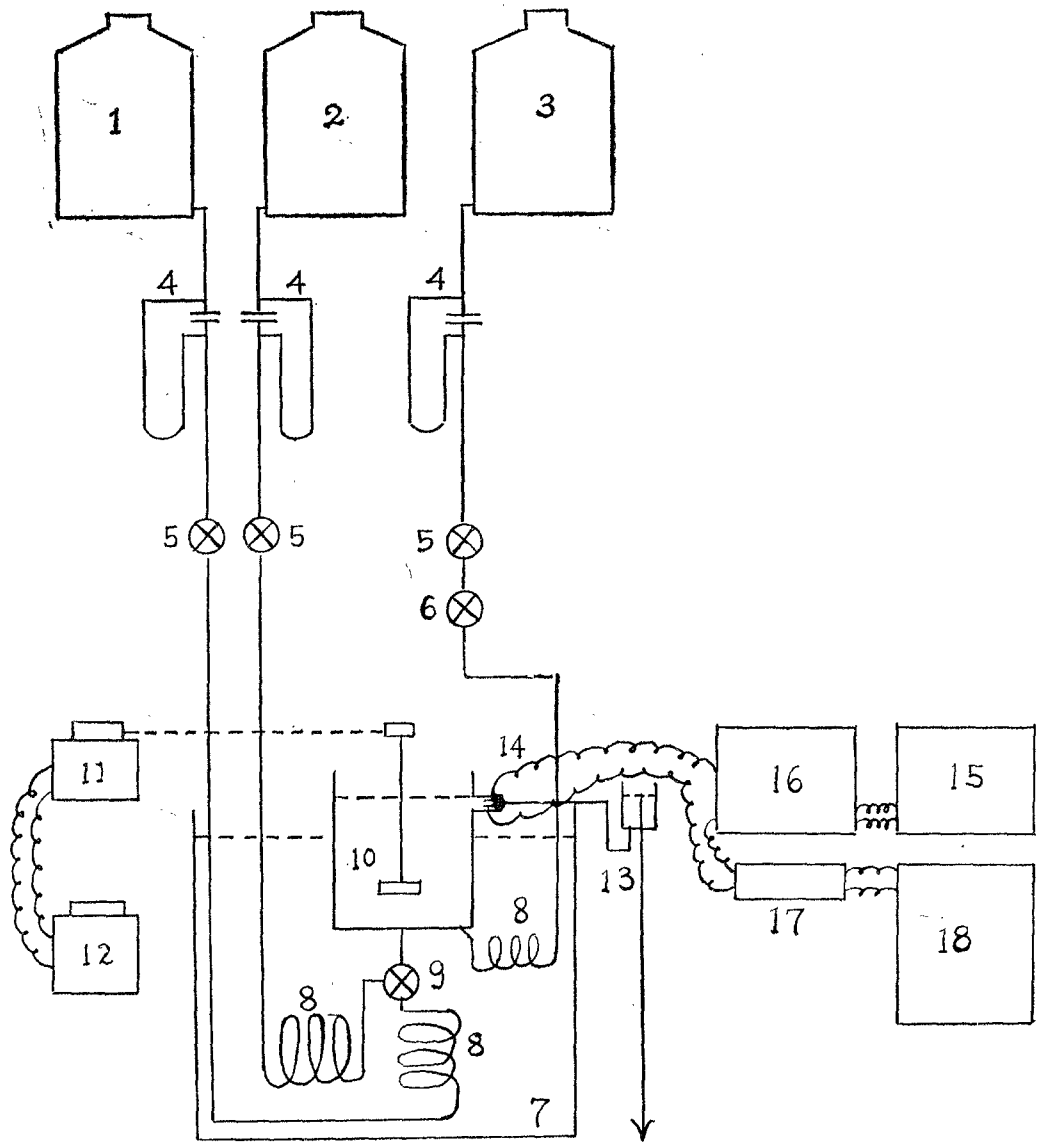


圖 1. 攪拌反應槽

整個實驗裝置如圖2。



- 1. 純水槽
- 2. 乙酯槽
- 3. 碱 槽
- 4. 流量計
- 5. 流速控制開關
- 6. 停止開關

- 7. 恒溫槽
- 8. 加熱管
- 9. 流液交換開關
- 10. 反應槽
- 11. 攪拌用馬達
- 12. 電壓器

- 13. 液面調節器
- 14. 白金電極
- 15. 交流電壓安定器
- 16. 指示發電器
- 17. 整流器
- 18. 記錄計

圖2. 實 驗 裝 置。

無化學作用的過渡應答實驗

以電解質溶液（如 0.2N 氯化鈉水溶液），由槽底流入攪拌槽，瞬間改為純水（比電阻 $2 \times 10^6 \Omega$ 公分以上）流入，即表示供給濃度的階段變化的狀況下攪拌槽出口處的濃度，以電導度測定其過渡應答。圖 3 示不加攪拌流速為 720 公撮/分的結果。

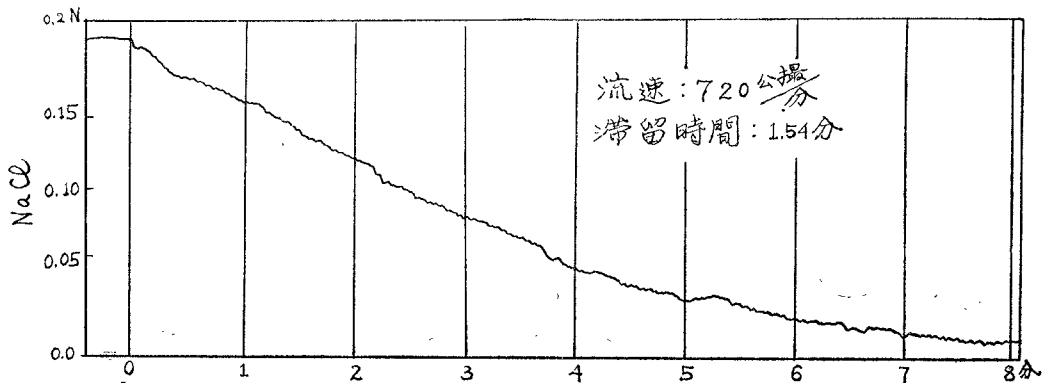


圖3. 0.2N NaCl 無攪拌時加純水的濃度應答。

圖 4 示攪拌速度為每分鐘 250 轉，流速 720 公撮/分之濃度應答；圖 5 示攪拌速度增高至 730 轉，流速相同之濃度應答；圖 6 示攪拌速度再增高到 1350 轉流速相同時的結果；圖 6 同時表示完全混合槽濃度的理論曲線，即與 $C/C_0 = e^{-T\theta/V}$ 的比較。由圖中可看出曲線呈波形狀，但如攪拌速度增加則波狀會消失。

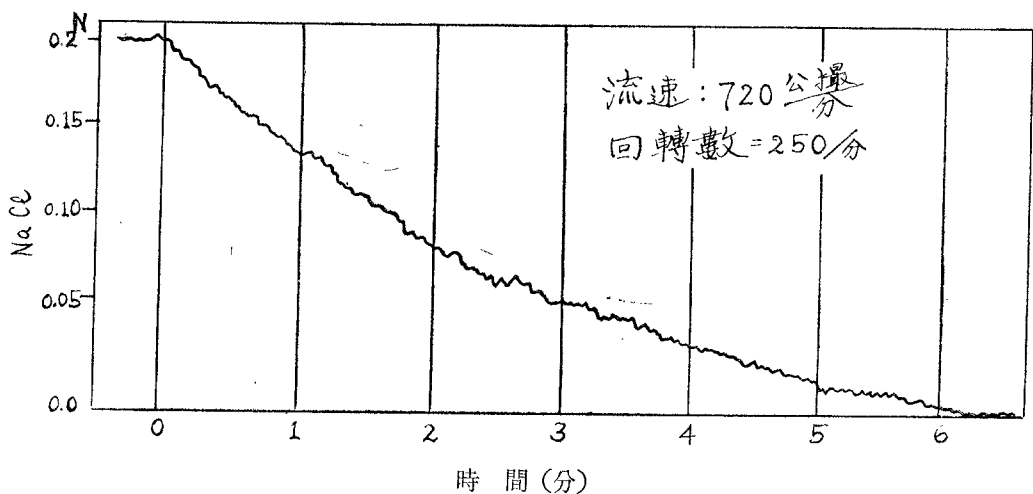


圖4. 0.2N NaCl 的濃度應答。

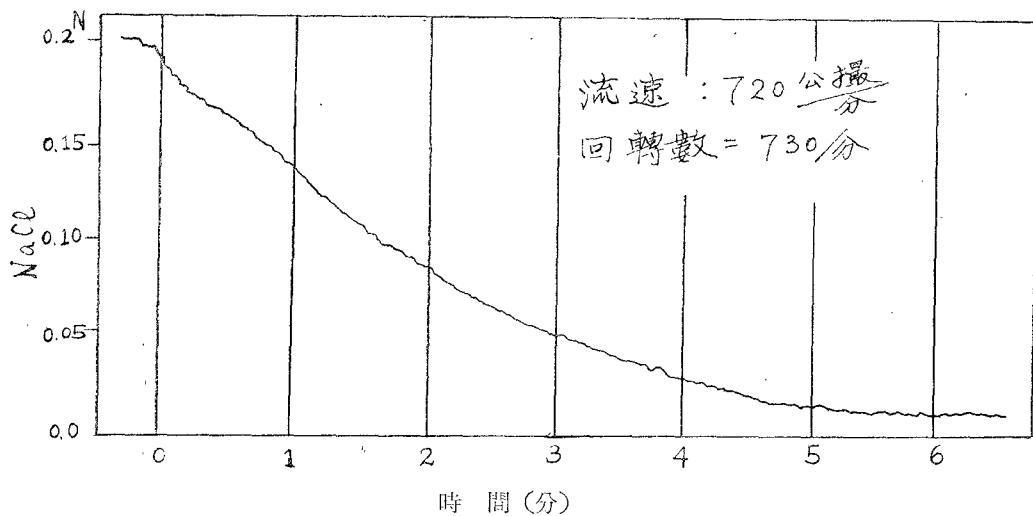


圖5. 0.2N NaCl 的濃度應答。

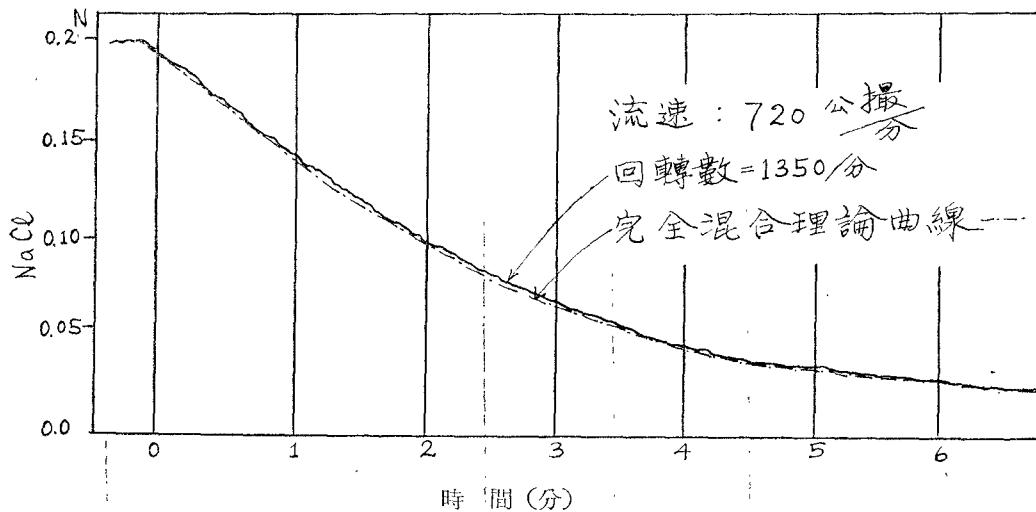


圖6. 0.2N NaCl 與完全混合理論曲線。

若以圖 6 之曲線以半對數方格紙劃時，產生如圖 7 的曲線。

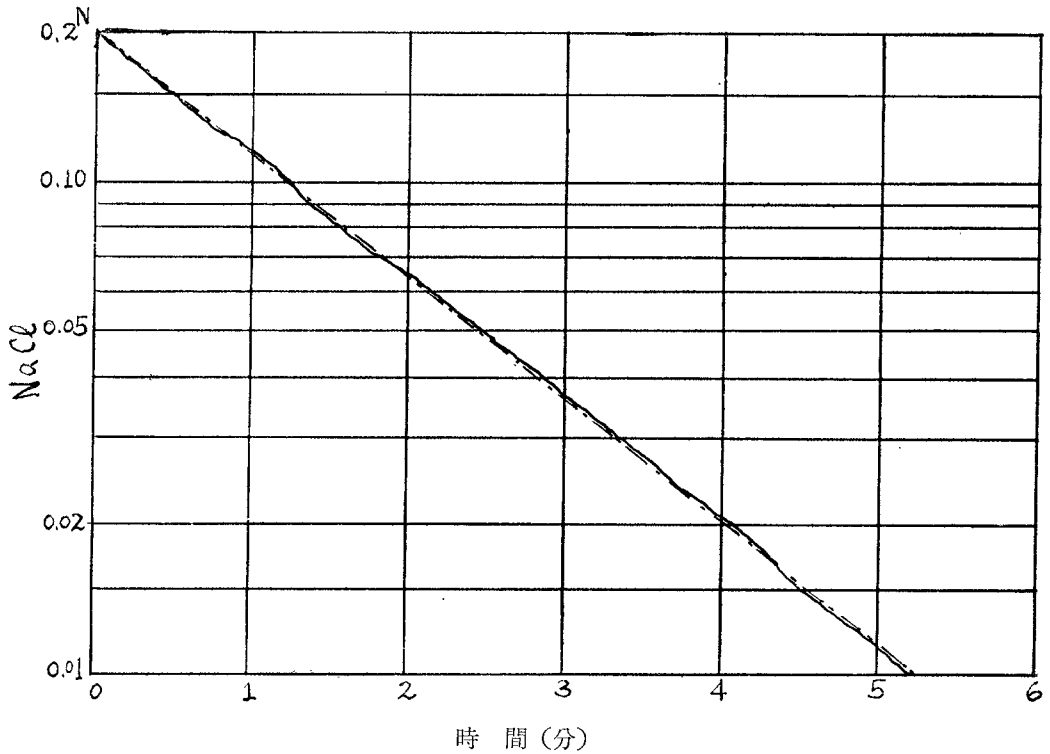


圖7. 以片對數方格紙表示的 0.2N NaCl 的濃度應答。

如相反地由純水改換為氯化鈉溶液時其過渡應答如圖 8 所示。

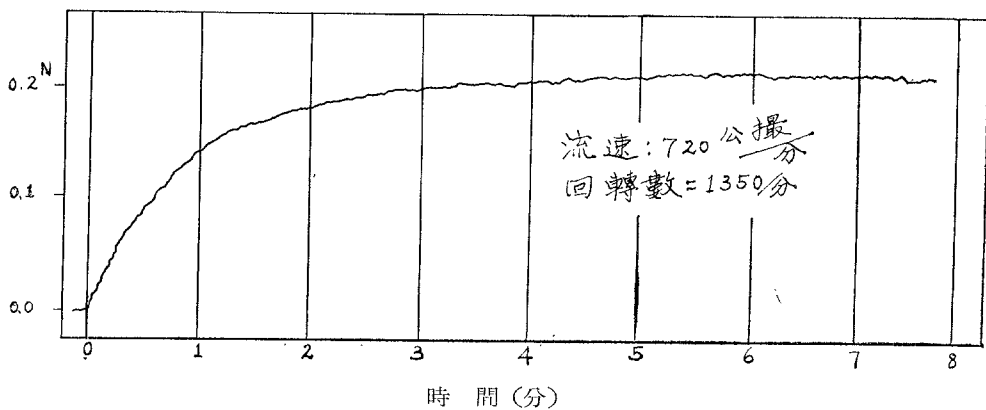


圖8. 純水改放 0.2N NaCl 的濃度應答。

以類比計算機所作之模擬

由類比計算機所作之模擬結果劃出各曲線，若依據 Van de Vuss 37) 的理論，在攪拌反應槽內循環為有顯要之效果。設流體流速為 F ，表面循環流速為 Q ，排出液濃度為 $X(t)$ ，供給濃度為 $x(t)$ ，表面循環週期為 τ 時，其循環模型可以下式表示：

$$(F+Q)X(t) - Qx(t-\tau) = Fx(t) \quad (10)$$

方程式(10)以圖9之類比模擬電路可計算出來。

被攪拌的流體，須考慮時間的遲緩常數 $1/b$ ，以表示為循環流動，其傳達函數如下式：

$$\frac{X_1(s)}{x(s)} = \frac{F/F+Q}{1+s/b-Q\exp(-st)/(F+Q)} \quad (11)$$

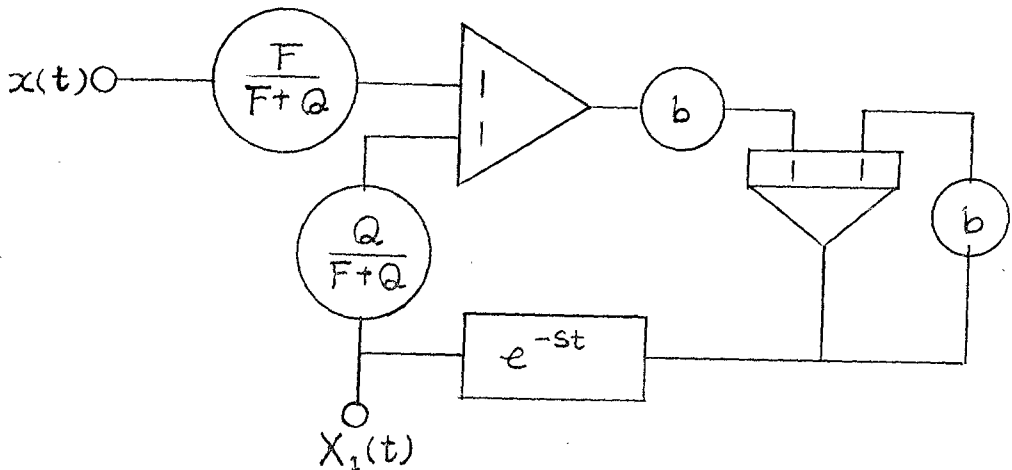


圖9. 類比模擬電路。

二次反應的過渡應答實驗和模擬

依第2圖的裝置，連續供給 0.02N 苛性鈉水溶液 1 份，純水 2 份的流量比例，然水量以同比例（即苛性鈉溶液的兩倍量）的 0.15N 醋酸乙酯水溶液更換，使之起二次反應，其苛性鈉溶液之濃度變化如第10圖表示者。此圖為 0.021N 苛性鈉溶液，流速 240 公撮/分，0.154N 醋酸乙酯溶液，流速 430 公撮/分，純水 430 公撮/分，溫度 305°C，回轉數 530，最終轉化率 59.7 百分率之過渡應答。第11圖表示同條件回轉數增加到 1470，滯留時間為 144 秒之過渡應答。

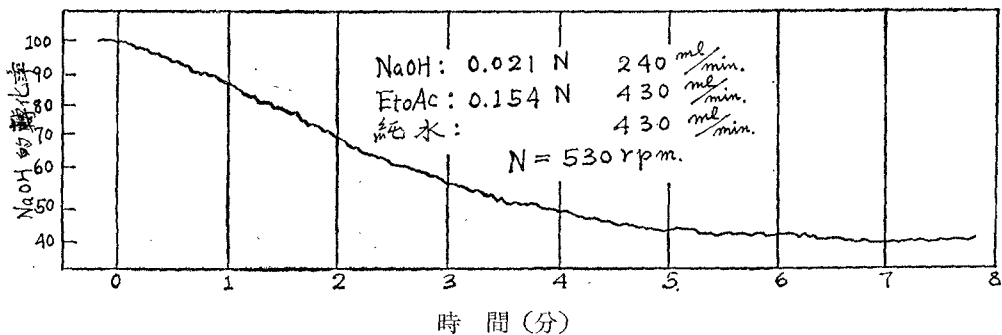


圖10. 二次反應的過渡應答。

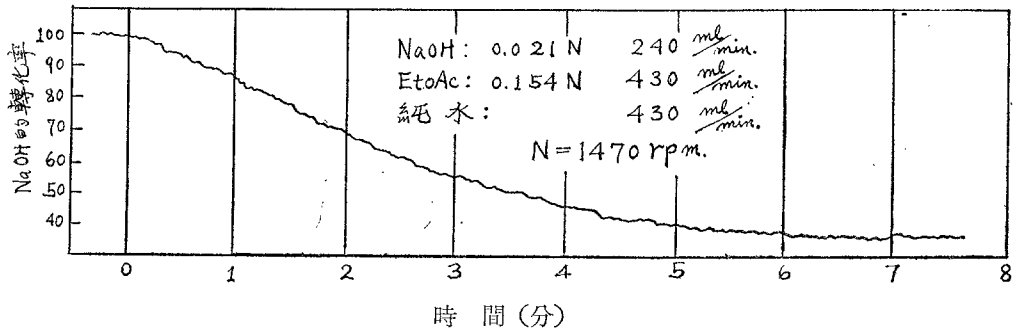


圖 11. 二次反應的過渡應答。

第10圖，第 11 圖兩曲線完全混合，與完全混合僅偏差 1 % 左右。此偏差由於電導度測定電路，流量定，和測定誤差等影響之可能性頗大。

在完全混合槽中，起二次反應的方程式為

$$V \frac{dC_A}{d\theta} = FC_{A0} - FC_A - kC_A C_B V \quad [12]$$

$$V \frac{dC_B}{d\theta} = FC_{B0} - FC_B - kC_A C_B V \quad [13]$$

最初條件， $\theta = 0$ 時 $C_A = 0, C_B = C_{B0}$ ，上兩式的類比計算機之計算電路如第12圖。

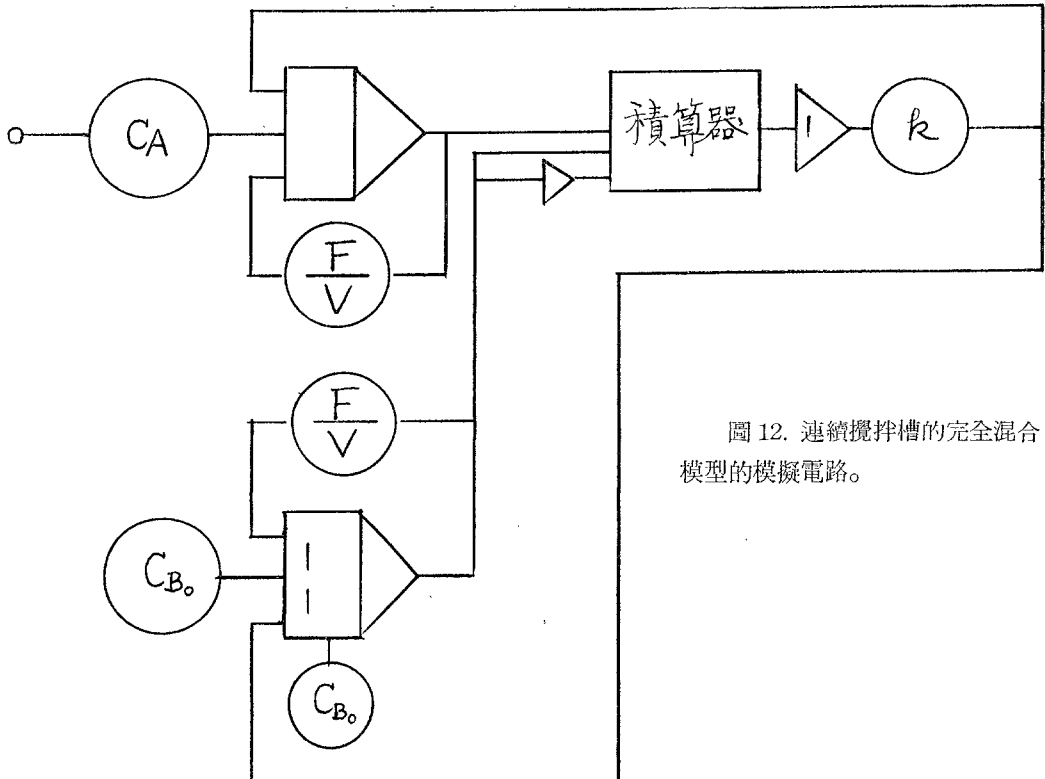


圖 12. 連續攪拌槽的完全混合模型的模擬電路。

其結果在第 14 圖上同時以點線表示。此與實驗結果甚為符合。*反應液的平均滯留時間較短時，不應視為完全混合，但在此種程度之狀況下，此攪拌槽可視為完全混合。溶媒如使用粘度小的水等液體時，可更增加反應速度。如在平均滯留時間較短之條件下，研究此等過渡應答，可測出與完全混合之間的偏差，但此等攪拌槽沒有實用價值。

*如滯留時間縮短到 59 秒，利用同濃度的各種溶液，鹼流速為 383 公撮/分，酯流速為 766 公撮/分，回轉數 250 時，結果示於第 13 圖，回轉數 1090 時結果示於第 14 圖，由此又可證明兩曲線完全符合，並與完全混合曲線一致。

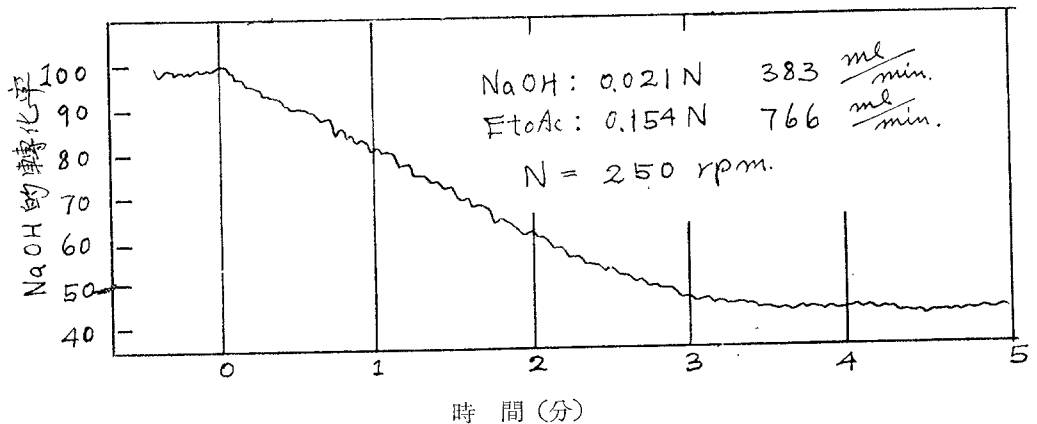


圖 13. 二次反應的過渡應答。

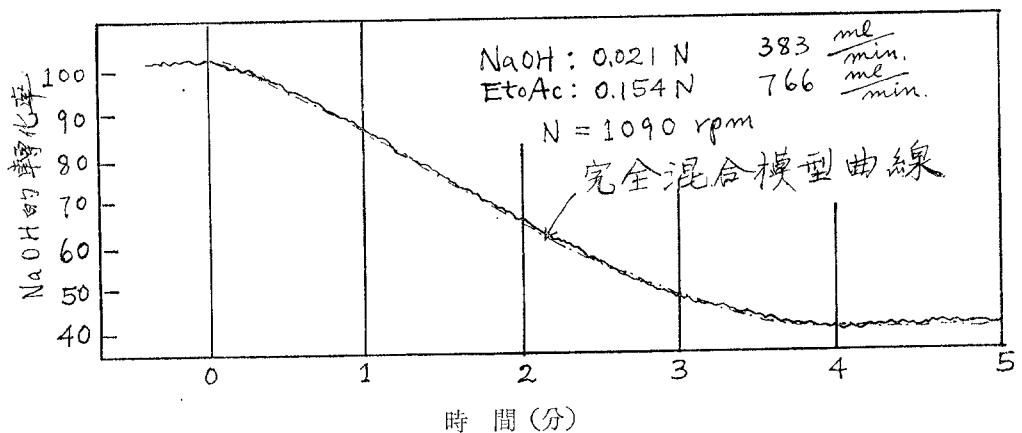


圖 14. 二次反應的過渡應答。

其次考慮循環模型數式時，如存在最簡單的一種循環流體，流體方面不起混合的模型數式，和起二次反應的基礎方程式如下：

$$V(C_{A,n+1} - C_{A,n}) = F\tau(C_{A,0} - C_{A,n}) - \frac{VC_{A,n}C_{B,n}\{1 - e^{-k\tau(C_{A,n} - C_{B,n})}\}}{C_{A,n} - C_{B,n}e^{-k\tau(C_{A,n} - C_{B,n})}} \quad (14)$$

$$V(C_{B,n+1} - C_{B,n}) = F\tau(C_{B,0} - C_{B,n}) - \frac{VC_{A,n}C_{B,n}\{1 - e^{-k\tau(C_{A,n} - C_{B,n})}\}}{C_{A,n} - C_{B,n}e^{-k\tau(C_{A,n} - C_{B,n})}} \quad (15)$$

$$[(n-1)\tau \leq \theta; \delta \leq n\tau]$$

最初條件與完全混合槽相同， $n=0$ 時， $C_{A,0}, C_B = C_{B,0}$ 。上式為非線型的差分方程式。上式可簡化如下：

$$C_{A,n+1} = (1 - \frac{F\tau}{V})C_{A,n} + \frac{F\tau}{V}C_{A,0} - k\tau C_{A,n}C_{B,n} \quad (16)$$

$$C_{B,n+1} = (1 - \frac{F\tau}{V})C_{B,n} + \frac{F\tau}{V}C_{B,0} - k\tau C_{A,n}C_{B,n} \quad (17)$$

(16) (17) 兩式之類比計算機的電路如第15圖所示者。

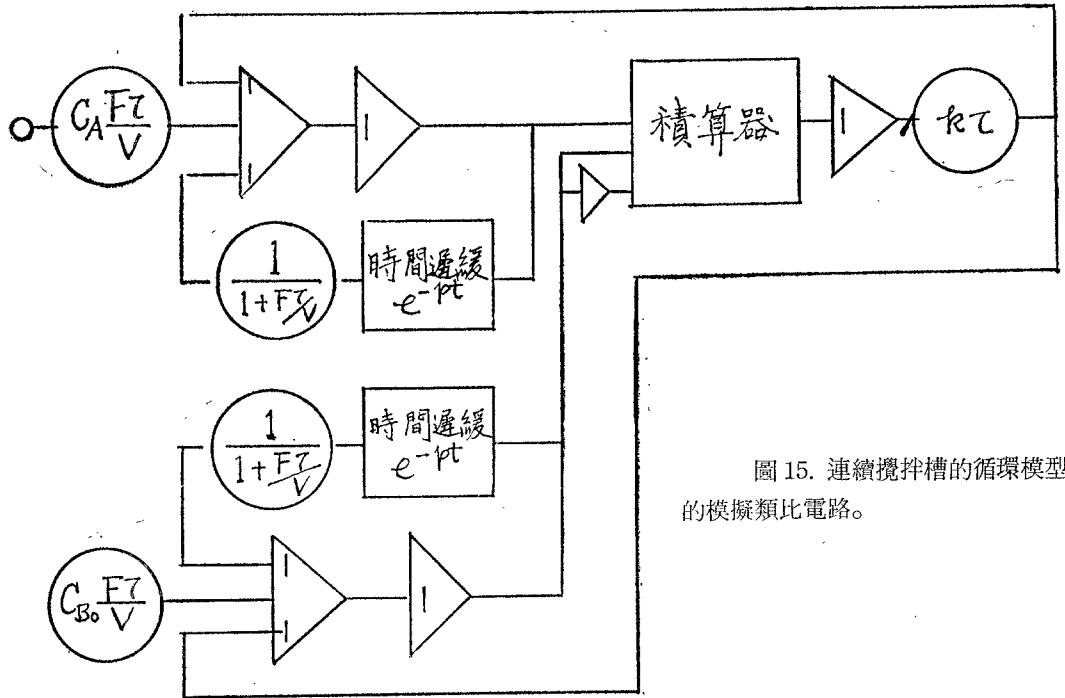


圖 15. 連續攪拌槽的循環模型的模擬類比電路。

結 論

本文乃利用標準型的流動系攪拌槽來探討：

1. 無化學反應作用時，以同流速下，攪拌機的回轉數愈增加愈接近完全混合理論曲線。過渡應答以鹽水裡加純水的濃度變化表示。
2. 二次反應作用利用醋酸乙酯起加水分解反應時之濃度過渡應答，呈相同結果即同一滯留時間回轉數愈增加愈接近完全混合理論曲線。
3. 以類比計算機所作之相似模擬曲線，更上面之濃度應答相符合。

參 考 文 獻

- 1) Kun, L. C., Hrous, J. A., & Reswick, J. B.; *Trans. A. S. M. E.* **74**, 175 (1952).
- 2) Beaudry, L. A., & Ross, S. D.; *Chem. Eng. Progr.*, **50**, 483 (1954).
- 3) Piatt, A.; *Trans. A. S. M. E.*, **76**, 883 (1954).
- 4) Cowley, P. E.; *Trans. A. S. M. E.*, **79**, 833 (1957).
- 5) Yano, T. & Wada, K.; 24th Annual Meeting, Soc. Chem. Eng. Japan, No. 124 (1959), 25th Meeting No. 232 (1960).
- 6) Jury, S. H.; *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 173 (1961).
- 7) Jury, S. H., & Andrews, J. M.; *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 883 (1961).
- 8) Hyman, D., & Carson, W. B.; *I. E. C. Proc. Design & Develop.*, **1**, 92 (1962).
- 9) Jones, C. A., Johnson, E. F., Lapidus, L. L., & Wilhelm, R. H.; *I. E. C. Fundamentals*, **2**, 81 (1963).
- 10) Paschkie, V., & Heisler, M. P.; *C. E. P. Symp. Series*, **49**, No. 5, 65 (1953).
- 11) Mozley, J. M.; *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1035 (1956).
- 12) Elrod, H. G.; *J. Heat Transfer*, **82**, 181 (1960).
- 13) Svoboda, O., & Tuma, J.; *J. Heat Transfer*, **85**, 132 (1963).
- 14) Hougen, J. O.; *Chem. Eng. Progres.* **59**, No. 4, 49 (1963).
- 15) Horita, K. & Imaeda, M.; *Chem. Eng. (Japan)*, **39**, 980 (1965).
- 16) Rose, A. & Williams T. J.; *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2284 (1955). *ibid.*, **48**, 1008, 1173 (1956).
- 17) Lamb, D. E., Pigford, R. L. & Rippin, D. W.; *C. E. P. Symp. Series*, **57**, No. 36, 132 (1961).
- 18) Bowmann, W. H., & Clerk, J. B.; *Chem. Eng. Progres.*, **59**, No. 5, 54 (1963).
- 19) Frank, A., & Lapidu, L.; *Chem. Eng. Progr.*, **60**, No. 4, 61 (1964).
- 20) Bilous, O., & Amundson, N. R.; *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, 513 (1955); *ibid.*, **2**, 117 (1956).
- 21) Bilous, O., Block, H. D. & Piret, E.L.; *A. I. Ch. E. Journal*, **3**, 248 (1957).
- 22) Kermod, R. I., & Stevens, W. F.; *Can. J. Chem. Eng.*, **39**, 81 (1961).
- 23) Harris, J. T., & Schechter, R. S.; *I. E. C. Proc. Design & Develop.*, **2**, 245 (1963).
- 24) Dassau, W. J. & Wolfgang, G. H.; *Chem. Eng. Progr.*, **59**, No. 4, 43 (1963).
- 25) Wittmer, P., Ankel, T. & Gerren, H., Romes, H.; *Chem. Ing. Technik*, **37**, 392 (1965).
- 26) Wiedmann, W.; *Chem. Ing. Technik*, **37**, 227 (1965).
- 27) Lee, L. T., & Kawakami; *Kogyokagaku Zassi* **43**, 531 (1940).
- 28) Smith, H. A., & Levenson, H. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 212 (1949).
- 29) Tugikawa; *Ph. D. Thesis, Tokyo University* (1964).
- 30) Day, J. N E., & Ingold, C. K.; *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 686 (1941).
- 31) Eguchi, W.; *Chem. Eng. (Japan)*, **27**, (1962).
- 32) Inoue, I.; *Saikin no Kagaku-Kogaku*, p. 119 (1963), Maruzen.
- 33) Manning, F. S.; *A. I. Ch. E. Journal*, **11**, 723 (1965).
- 34) Sato, I., & Taniyama, I.; *Chem. Eng. (Japan)*, **29**, 38 (1965).
- 35) Holms, D. B., et al.; *Chem. Eng. Science*, **19**, 201 (1964).
- 36) Oyama, Y., et al., 25th Annual Meeting Soc. Chem. Eng. Japan No. 233 (1960).
- 37) Van de Vusse, J. G.; *Chem. Eng. Science*, **17**, 507 (1962).

- 38) Marr, G. R., & Johnson, E. F.; C. E. P. Symp. Series, 57, No. 36, 109 (1961).
 39) Danckwerts, P. V.; Chem. Eng. Science, 8, 93 (1958).
 40) Zwietering, N.; Chem. Eng. Science, 11, 1 (1959).
 41) Denbigh, K. G., et al.; Trans. Faraday Soc., 44, 479 (1948).
 42) Johnson, J. D., & Edwards, L. J.; Trans. Faraday Soc., 45, 286 (1949).
 43) Manson, D. R., & Piret, E. L.; Ind. Eng. Chem., 43, 1210 (1951).
 44) Yano, T., et al.; 26th Annual Meeting Soc. Chem. Eng. Japan, No. 209 (1961).
 45) Yung, H. H., & Hammett, L. P.; J Am. Chem. Soc. 72, 280, (1950).
 46) Worrell, G. R., & Eagleton, L. C.; Can. J. Chem. Eng., 43, 254 (1964).
 47) Stewart, W. S.; Sliepcevich, C. M., & Puckett, T. H.; C. E. P. Symp. Series, 57, No. 36, 119 (1961).
 48) Acton, F. S., & Lapidus, L.; Ind. Eng. Chem., 47, 706 (1955).
 49) Aris, R., & Amundson, N. R.; Chem. Eng. Progr., 53, 227 (1957).
 50) Aris, R., & Amundson, N. R.; Chem. Eng. Science, 9, 250 (1959).
 51) Ellington, W. R., and Ceagleske, N. H.; A. I. Ch. E. Journal, 5, 30 (1959).
 52) Homan, C. J., ad Tierney, J. W.; Chem. Eng. Science, 12, 153 (1960).
 53) Acrivos, A.; Chem. Eng. Science, 12, 279 (1960).
 54) Stainthorp, F. P., & Axon, A. G.; Chem. Eng. Science, 20, 1 (1965).
 55) Sachs, J. P., & Rushton, J. H.; Chem. Eng. Progr., 50, 597 (1954).

記 號

k, k_1, k_2	反應作用常數
C	濃度
t	時間
α, β	常數
F	供給流體流速
Q	循環流速
$X(t)$	濃度
τ	循環週期
V	體積

(本文之完成得國家長期發展科學委員會之補助)

Analog Simulation of the Mixing in a Stirred Tank Chemical Reactor

Kao Chao-jen

To analyze the dynamics or the control of chemical reactor, analog computer is the most powerful device. In order to make a model for analog computer, mixing properties of a stirred tank is measured by the F-chart method. The flow stirred tank with baffle is used to investigate the concentration response about two systems. One is non-reaction system and the other is the hydrolysis of ethyl acetate by alkali. Each test shows the complete mixing model in experiment. And, the final approach is to try to simulate the mixing properties with an analog computer.

攪拌反應器之混合效果之相似模擬

高昭仁

爲分析化學反應器的動力特性和控制，類比計算爲最有效的工具。適合類比計算機的模型類式，攪拌反應品的混合性能，用F-圖解方法測定。利用帶阻板的流動系攪拌器，考察兩系的濃度過渡應答，一爲無化學作用系，另爲鹼對醋酸乙酯的加水分解系。各次實驗結果均與完全混合模型的理論曲線相符合，最後乃討論其模混合效果之類比計算機之相似模擬電路。