

預先混合與未預先混合對自身催化反應 多重穩態影響之研究

錢玉樹

國立勤益技術學院化工系

摘要

本篇論文探討在連續攪拌反應槽進行自身催化反應時，預先混合之單一進料與未預先混合之兩種進料對多重穩態之影響。我們發現在上述不同進料情況，對於產生多重穩態之必要與充分條件雖然數學式相同，但因系統參數定義不同，多重穩態區域也不相同，另外本文也以相圖來驗證。上述結果可做為反應器設計與控制的參考。

一、前言

(一) 相關研究與研究動機

化學反應器是化工程序很重要的單元，對產物轉化率與選擇性之優劣有重大影響。而一般大多數學者研究反應器都考慮在理想混合，然而在實際情況下，理想混合是很難達成的。另一方面雖然有些學者有考慮非理想混合對多重穩態影響[1-5]，但是很少考慮預先混合與未預先混合進料對多重穩態影響。因此，本篇論文探討在有一連續攪拌反應槽進行自身催化反應時，預先混合與未預先混合進料對多重穩態影響。

(二) 研究貢獻

經由本篇論文之研究，大體上可獲得貢獻如下：

1. 導出預先混合與未預先混合進料對產生多重穩態之必要與充分條件。
2. 經由數值模擬，了解在上述不同混合情況下，各種不同操作參數對多重穩態影響。
3. 由於理想混合是很難達成的，本篇論文之結果可做為反應器設計與控制的參考。

二、研究方法與內容

(一) 反應系統與數學模式

考慮一個非理想混合連續攪拌反應恒溫槽，槽中進行自身催化反應。其化學平衡式為



並考慮在兩種不同進料情形，一是反應物 A 與自身催化反應物 B 進料兩者預先混合(以下簡稱預先混合)的一種進料之情況，另一是反應物 A 與自身催化反應物 B 進料兩者未預先混合之兩種不同進料(以下簡稱未預先混合)分別進入反應器，針對上述不同進料情況下，本文分別使用 Cholette 模式[6]與修正之 Cholette 模式[7]來描述上述兩種不同進料情形，上述兩種非理想混合模式最主要是考慮槽中有攪拌器攪拌不到的死區(dead space, $(1-m)V$)，另一非理想混合情形是由於進料在反應槽上會產生短迴流(short circuit flow, $(1-n)q$)情形，由於反應器在一個進料與兩個進料構造不同，因此不同進料也應有個別不同短迴流($(1-n_a)q, (1-n_b)q$)。其實際圖形可以用圖一與圖二表示。所以槽中理想混合區域(mV)真正反應速率可以表示式為

$$-r_A = kc_a^p c_b^{q'} \quad (2)$$

而其 A 成分質量平衡在上述不同進料情況下分別為

1. 預先混合(圖一)

$$\begin{aligned}
nqc_{a0} - nqc'_a - mVkc'_a{}^p c'_b{}^{r'} &= 0 \\
nqc_{b0} - nqc'_b + \eta mVkc'_a{}^p c'_b{}^{r'} &= 0 \\
nqC_{a0} + (1-n)qc'_a &= qc'_a \\
nqc_{b0} + (1-n)qc'_b &= qC_b
\end{aligned} \tag{3}$$

經過一些數學整理可得

$$Y/\bar{\theta} = (1-Y)^p (\bar{R}+Y)^r \tag{4}$$

其中，

$$Y = (nqc_{a0} - nqc'_a) / nqc_{a0}, \bar{\theta} = (m/n) \theta$$

$$\theta = (kV/q)\eta^r (c_{b0}/c_{a0})^{p+r-1}, \bar{R} = R, R = c_{b0}/(\eta c_{a0}) \tag{5}$$

2. 未預先混合(圖二)

$$\begin{aligned}
n_a q_a c_{a0} - nqc'_a - mVkc'_a{}^p c'_b{}^{r'} &= 0 \\
n_b q_b C_{b0} - nqc'_b + \eta mVkc'_a{}^p c'_b{}^{r'} &= 0 \\
n_a q_a c_{a0} + (1-n)qc'_a &= qc_a \\
n_b q_b C_{b0} + (1-n)qc'_b &= qc_b
\end{aligned} \tag{6}$$

又在圖二中， n_a 、 n_b 與 n 之關係為

$$n_a q_a + n_b q_b = nq \tag{7}$$

經過一些數學整理可得

$$Y/\bar{\theta} = (1-Y)^p (\bar{R}+Y)^r$$

其中，

$$Y = (n_a q_a c_{a0} - nqc'_a) / n_a q_a c_{a0}, \bar{\theta} = (m/n)(n_a/n)^{p+r-1} \theta$$

$$\theta = (kV/q)\eta^r (q_a c_{a0}/q)^{p+r-1}, \bar{R} = (n_b/n_a)R, R = q_b c_{b0}/(\eta q_a c_{a0}) \tag{8}$$

由上面分析比較整理，可得到下面之初步結果

結果一：整理後，不論在預先混合與未預先混合情形，數學式皆為

$$Y/\bar{\theta} = (1-Y)^p (\bar{R}+Y)^r$$

結果二：在預先混合情形，參數 $\bar{\theta}$ 與 \bar{R} 只與非理想混合參數 m 、 n 有關，

在非預先混合情形，參數 $\bar{\theta}$ 與 \bar{R} 與非理想混合參數 m 、 n 、 n_a 及 n_b 有關。

(二)產生多重穩態之必要與充分條件

使用文獻常用切線分析法[8-10] 可得到產生多重穩態之必要與充分條件如下：

1. 必要條件

$$\begin{aligned}
r &> \bar{R}p \\
p+r-1-\bar{R} &> 0 \\
-\bar{R}(p-1)+r-1 &> 0 \\
[1+\bar{R}(p-1)-r]^2 - 4(p+r-1)\bar{R} &> 0
\end{aligned} \tag{9}$$

2. 充分條件

$$\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2 = Y/\{[1-Y]^p[(\bar{R}+Y)^r]\} \tag{10}$$

其中

$$Y = \frac{-[1 + \bar{R}(p-1) - r] \pm \{[1 + \bar{R}(p-1) - r]^2 - 4(p+r-1)\bar{R}\}^{0.5}}{2(p+r-1)}$$

由上面分析，可得到不論在預先混合與未預先混合情形，產生多重穩態之必要與充分條件結果皆相同，但由於參數 $\bar{\theta}$ 與 \bar{R} 在預先混合情形與在非預先混合情形定義不同，所以多重穩態區域也不相同。圖三與圖四說明了在預先混合情形與在非預先混合情形，多重穩態區域會隨著非理想混合參數不同而移動。

三、數值模擬與驗證

在此部分，本文以數值模擬之相圖結果來驗證在預先混合與未預先混合情形，受到各別的操作參數而使得原來在理想混合應產生多重穩態(單一穩態)，在非理想混合卻產生單一穩態(多重穩態)。

(一) 相圖建立

1. 非穩態質量平衡式

(a) 預先混合

$$\begin{aligned} \frac{dC'_a}{d\tau} &= 1/(m/n)(1 - C'_a) - \eta^{-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \theta \\ \frac{dC'_b}{d\tau} &= 1/(m/n)(R\eta - C'_b) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \theta \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $C'_b = c'_b / c_{a0}$, $C'_a = c'_a / c_{a0}$, $\bar{\tau} = t / \tau = t / (V / q)$

(b) 非預先混合

$$\begin{aligned} \frac{dC'_a}{d\tau} &= 1/(m/n) \left(\frac{q_a}{q} \frac{n_a}{n} - C'_a \right) - \eta^{-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \left(\frac{q}{q_a} \right)^{p+r-1} \theta \\ \frac{dC'_b}{d\tau} &= 1/(m/n) \left(R\eta \frac{q_a}{q} \frac{n_b}{n} - C'_b \right) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \left(\frac{q}{q_a} \right)^{p+r-1} \theta \end{aligned} \quad (12)$$

2. 模擬方法

使用一般 Euler 積分方法，代入不同的起始值於(11)式或(12)式積分至時間不變至時間不變即可求得相圖。

(二) 模擬結果

1. 在預先混合情形，使用不同非理想混合參數 ($m/n = 0.5, 1, 2$) 得到相圖五(A), 五(B), 五(C)，由圖五(B)得知在理想混合 ($m = n = 1$) [或在非理想混合 ($m = n \neq 1$)] 為多重穩態，而在非理想混合 ($m/n = 0.5$, 圖五(A)) 與非理想混合 ($m/n = 2$, 圖五(C)) 皆為單一穩態，上述結果皆符合圖三之結果，圖五(A)與圖五(C)落在圖三之多重穩態區域外，圖五(B)落在圖三之多重穩態區域內。另一方面值得重視是圖五(A)得到較低的 B 成分無因次濃度，而圖五(C)得到較高的 B 成分無因次濃度。
2. 在非預先混合情形，使用非理想混合參數 ($m = 1, n_a = 0.8, n_b = 0.32, q_a = q_b = 0.5, q = 1, \theta = 1.6$) 為基準(圖六(A)為多重穩態)，比較在不同 $q_a = 1, q = 1$ ，而其他條件相同時得到圖六(B)，結果仍然為多重穩態，然而圖中非穩態 II 與穩態 I 有逐漸拉開的驅勢。圖六(C)顯示在 $m = 0.4$ 時，而其他條件相同時得到結果為單一穩態。另一方面本文以理想混合 ($m = 1, n_a = n_b = 1, q_a = q_b = 0.5, q = 1, \theta = 1.6$) 模擬出圖六(D)，結果為單一穩態。上述這些圖形結果完全符合圖四，圖六(A)與圖六(B)落在圖四之多重穩態區域內，圖六

(C)與圖六(D)皆落在圖四之多重穩態區域外。

(三)討論

由(11)式或(12)式積分即可求得相圖中的的 A 成分與 B 成分無因次濃度軌跡。不只如此，我們還可以由(11)式或(12)式得到最高的 B 成分無因次濃度。將(11)式或(12)式中 B 成分無因次濃度除上 A 成分無因次濃度，

1. 預先混合

$$\frac{dC'_b}{dC'_a} = \frac{1/(m/n)(R\eta - C'_b) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \theta}{1/(m/n)(1 - C'_a) - \eta^{-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \theta} \quad (13)$$

滿足

$$1/(m/n)(R\eta - C'_b) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r \theta = 0 \quad (14)$$

即可求出最高的 B 成分無因次濃度。

2. 非預先混合

$$\frac{dC'_b}{dC'_a} = \frac{1/(m/n)(R\eta \frac{q_a}{q} \frac{n_b}{n} - C'_b) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r (\frac{q}{q_a})^{p+r-1} \theta}{1/(m/n)(\frac{q_a}{q} \frac{n_a}{n} - C'_a) - \eta^{-r} C'_a{}^p C'_b{}^r (\frac{q}{q_a})^{p+r-1} \theta} \quad (15)$$

滿足

$$1/(m/n)(R\eta \frac{q_a}{q} \frac{n_b}{n} - C'_b) + \eta^{1-r} C'_a{}^p C'_b{}^r (\frac{q}{q_a})^{p+r-1} \theta = 0 \quad (16)$$

即可求出最高的 B 成分無因次濃度。由(14)式或(16)式得知想得到最高的 B 成分之操作條件，不只與系統動力參數有關，也與槽內混合參數有關。

四、結論

1. 本文已經導出在有連續攪拌反應槽進行自身催化反應時，在預先混合與未預先混合不同混合情況下，產生多重穩態之必要與充分條件。

2. 由上述分析之結果可以得到在預先混合與未預先混合不同混合情況下，它們分別會受到不同非理想混合參數之影響，多重穩態區域會移動，而使得原來在理想混合應產生多重穩態(單一穩態)，在非理想混合卻產生單一穩態(多重穩態)。

3. 未來我們將探討在預先混合與未預先混合不同混合情況下，轉化率與選擇性受到非理想混合參數之影響之研究，進一步找出得到高轉化率與選擇性之設計操作條件，可做為反應器設計與控制的參考。

五、符號說明

C_a, C_b 反應器中 A 成分、B 成分之濃度

C'_a, C'_b 反應器中混合區 A 成分、B 成分之濃度

k 反應速率常數

m 反應器中理想混合體積與總體積之比

n 實際進入反應器中體積流量與總體積流量

n_a, n_b	實際進入反應器中 A 成分、B 成分之體積流量與總體積流量之比
p	A 成分反應速率階數
q	實際進入反應器總體積流量
q_a, q_b	進入反應器中 A 成分、B 成分之體積流量
r	B 成分反應速率階數
V	反應器總體積
θ	$= (kV/q)\eta^r (c_{bo}/c_{ao})^{p+r-1}$
η	反應計量係數

六、參考文獻

1. Liou, C. T. and Y. S. Chien, 1990a, "The effect of macromixing and micromixing on multiplicity in a CSTR", J. Chin. Inst. Chem. Eng, **13**, 283-291.
2. Liou, C. T. and Y. S. Chien, 1990b "Uniqueness region for the start-up of two CSTRs in sequence with a non-ideal mixing", J. Chin. Inst. Chem. Eng, **13**, 309-313.
3. Liou, C. T. and Y. S. Chien, 1990c, "Steady-state multiplicity caused by non-ideal mixing in two isothermal CSTR's", A.IChE. J, **36**, 951-954.
4. Liou, C. T. and Y. S. Chien, 1991, "The effect of non-ideal mixing on input multiplicity in a CSTR", Chem. Engng. Sci, **46**, 2113-2116.
5. Lo S. N., and A. Cholette, 1983, "Multiplicity of conversion in a cascade of imperfectly tank reactor", Chem. Eng. Sci. **38**, 367-371.
6. Liou, C. T. and Chien, Y. S. 1995a "The effect of micromixing on steady state multiplicity for autocatalytical reactions in a nonideal mixing of CSTR", Chem. Engng. Sci. **50**, 3637-3644.
7. Chien, Y. S. and Liou, C. T. 1995b, "Steady-state for autocatalytical reaction in a nonideal mixing of CSTR with two unpremixed feeds", Chem. Engng. Sci. **50**, 3645-3650.
8. Lin, K. F., 1979, "Concentration multiplicity and stability for autocatalytical reaction in a continuous stirred tank reactor", Can. J. Chem. Eng, Vol. **57**, 476-480.
9. Lin, K. F., 1980, "Exact uniqueness and multiplicity criteria of n-th order reaction in non-adiabatic CSTR via simple tangent analysis", J. of Chem. Eng of Japan, **13**, 292-297..
10. Lin, K. F., 1981, "Multiplicity stability and dynamics for isothermal autocatalytical reaction in a CSTR", Chem. Eng. Sci, **36**, 1447-1452.

七、圖形說明

圖一 Cholettes 混合模式 (單進料)

圖二 修正 Cholettes 混合模式 (雙進料)

圖三 預先混合之多重穩態區域

圖四 非預先混合之多重穩態區域

圖五 預先混合之相圖 (A) $m/n = 0.5$, (B) $m/n = 1.0$, (C) $m/n = 2.0$

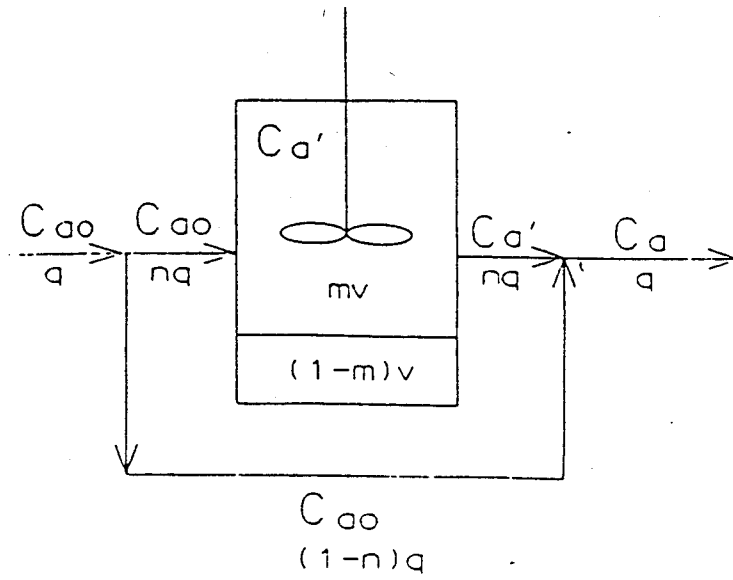
圖六 非預先混合之相圖

(A) $n_a = 0.8, n_b = 0.32, q_a = 0.5, q_b = 0.5, q = 1.0, m = 1.0$

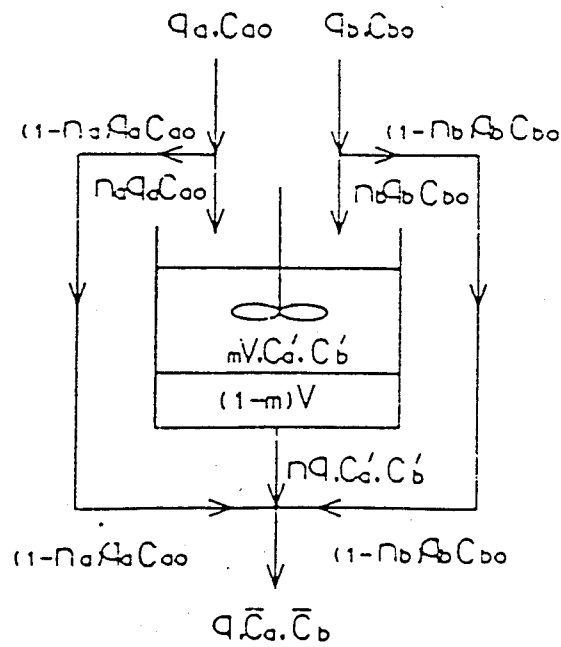
(B) $n_a = 0.8, n_b = 0.32, q_a = 1.0, q_b = 0.5, q = 1.5, m = 1.0$

(C) $n_a = 0.8, n_b = 0.32, q_a = 0.5, q_b = 0.5, q = 1.0, m = 0.4$

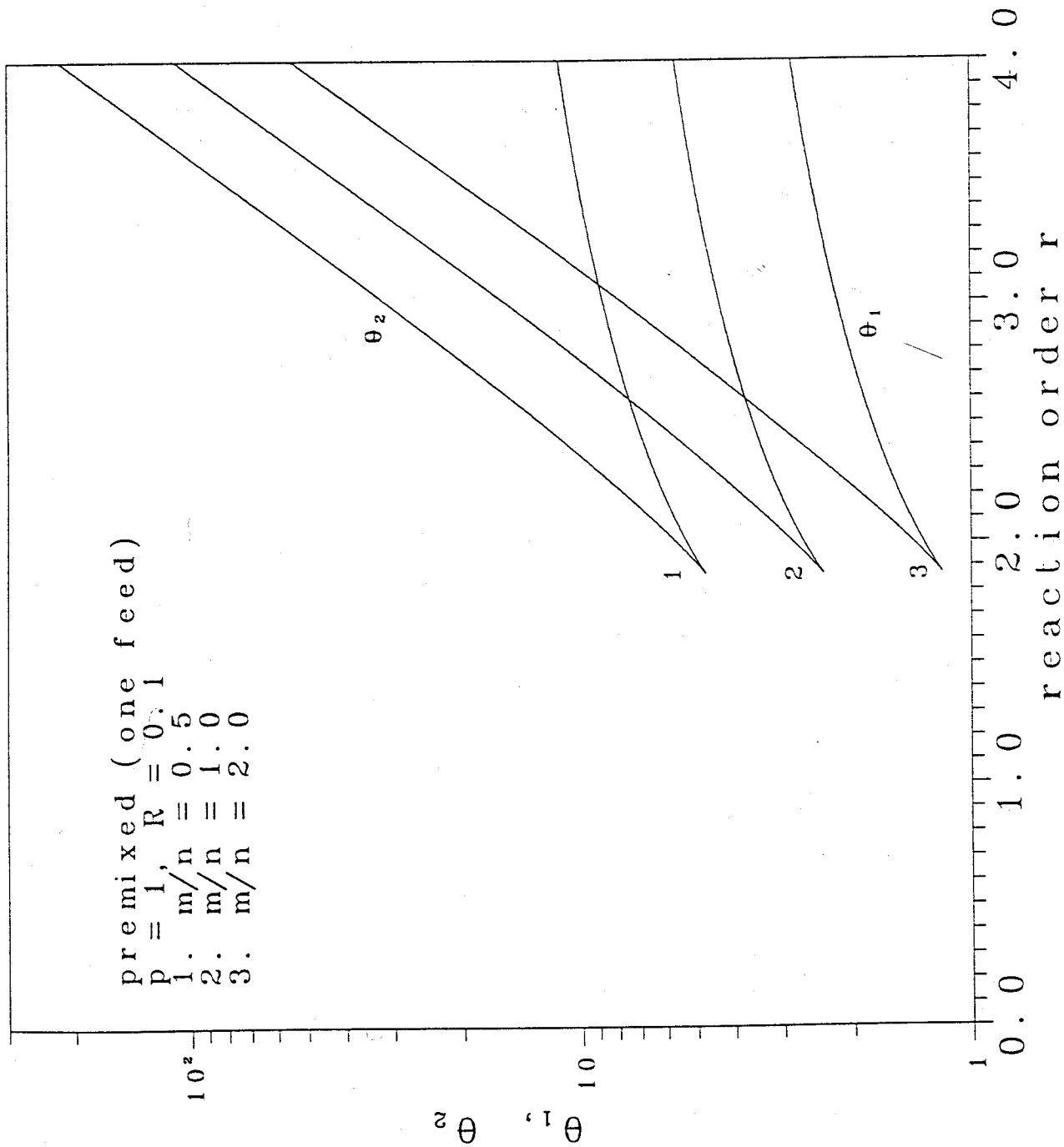
(D) $n_a = 0.8, n_b = 0.32, q_a = 0.5, q_b = 0.5, q = 1.0, m = 1.0$



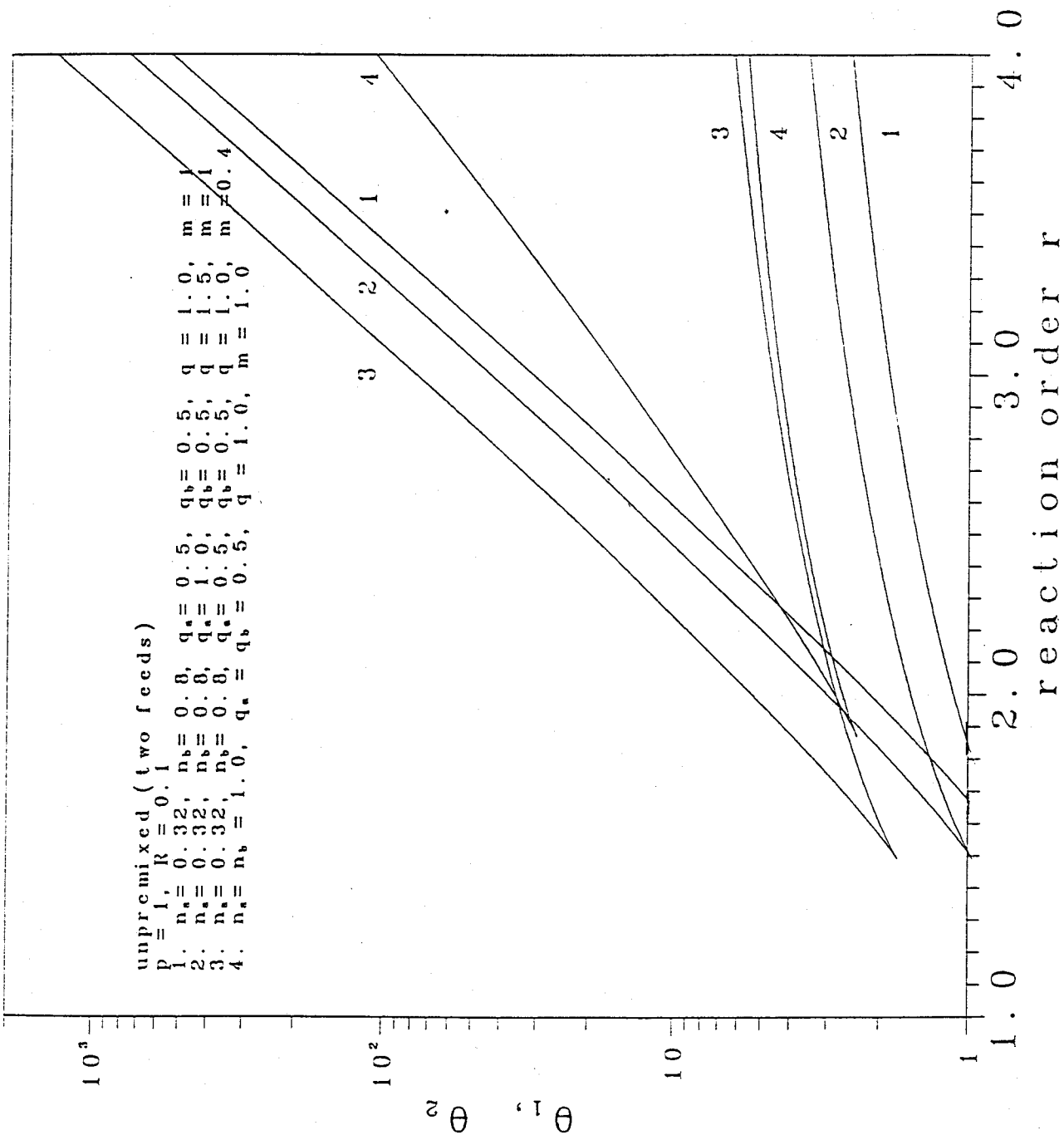
圖一



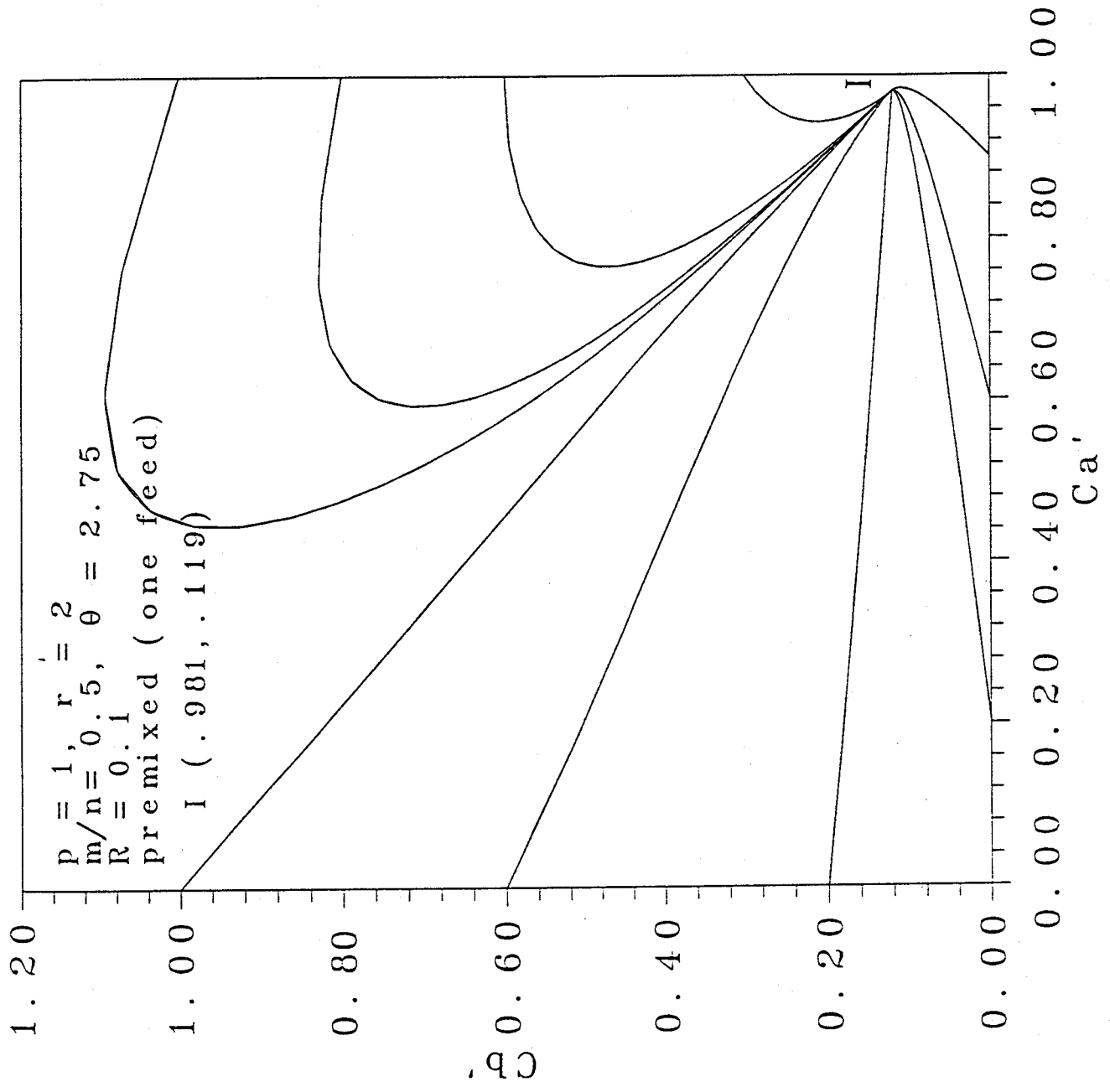
圖二



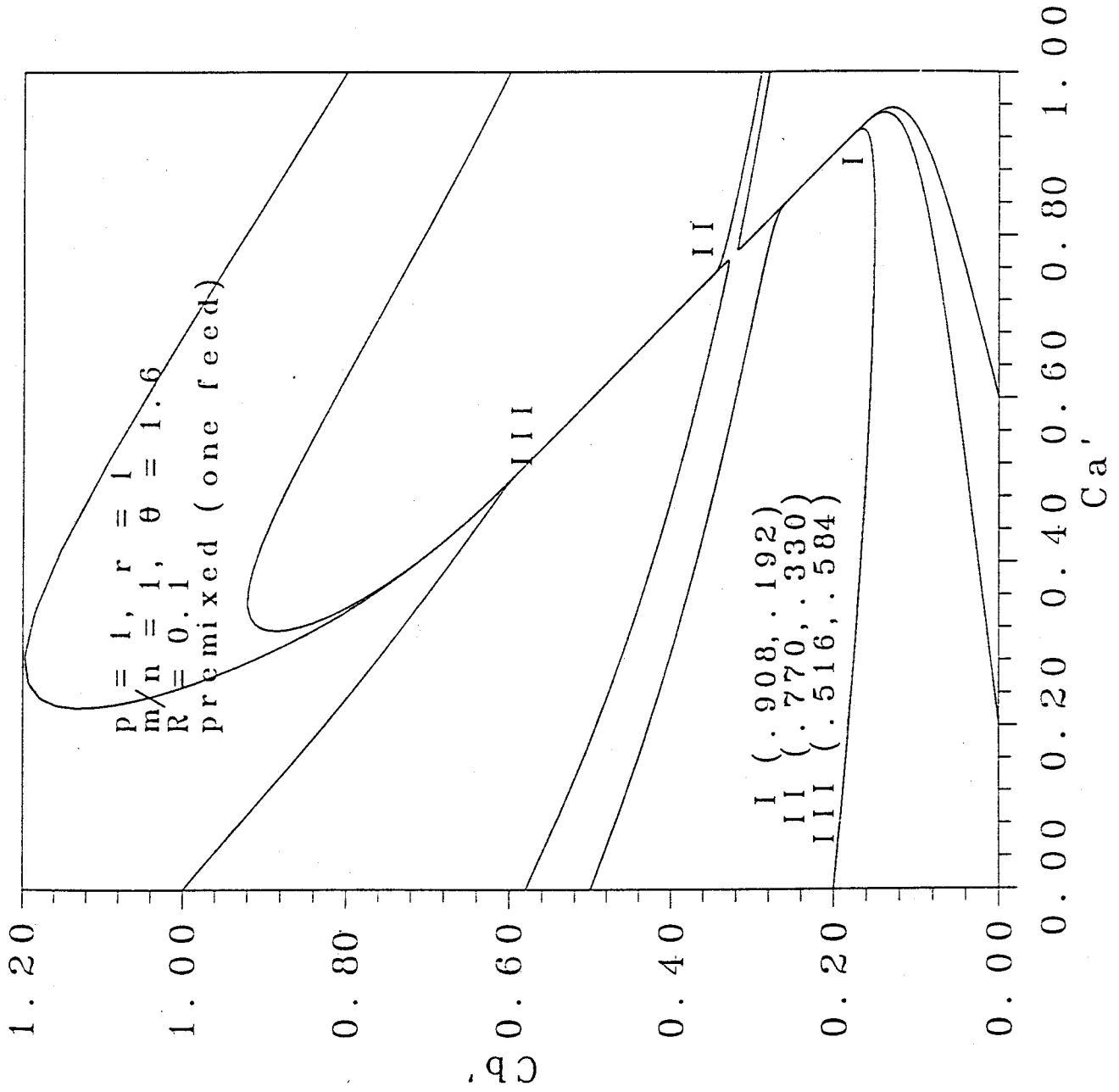
圖三



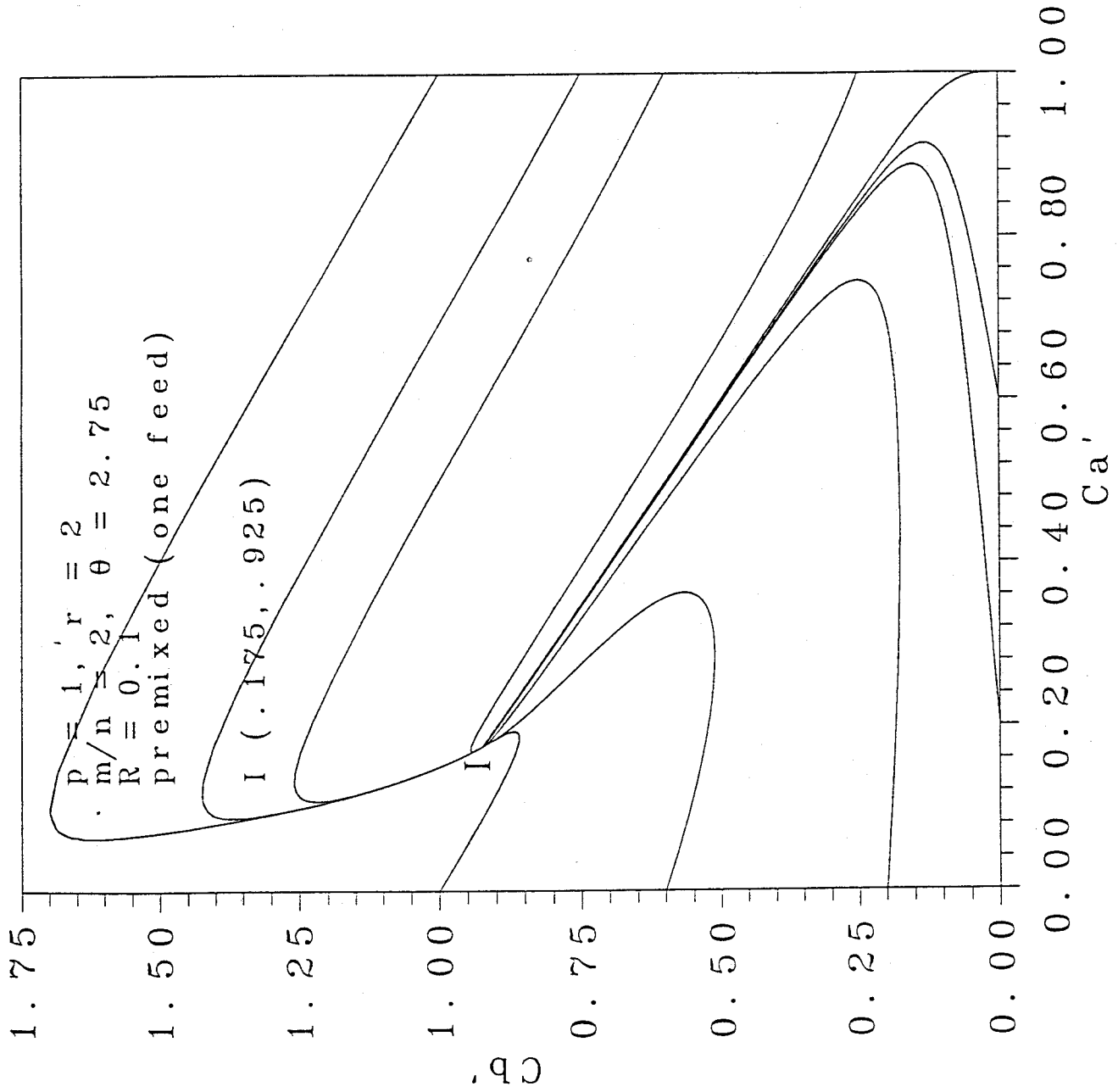
圖四



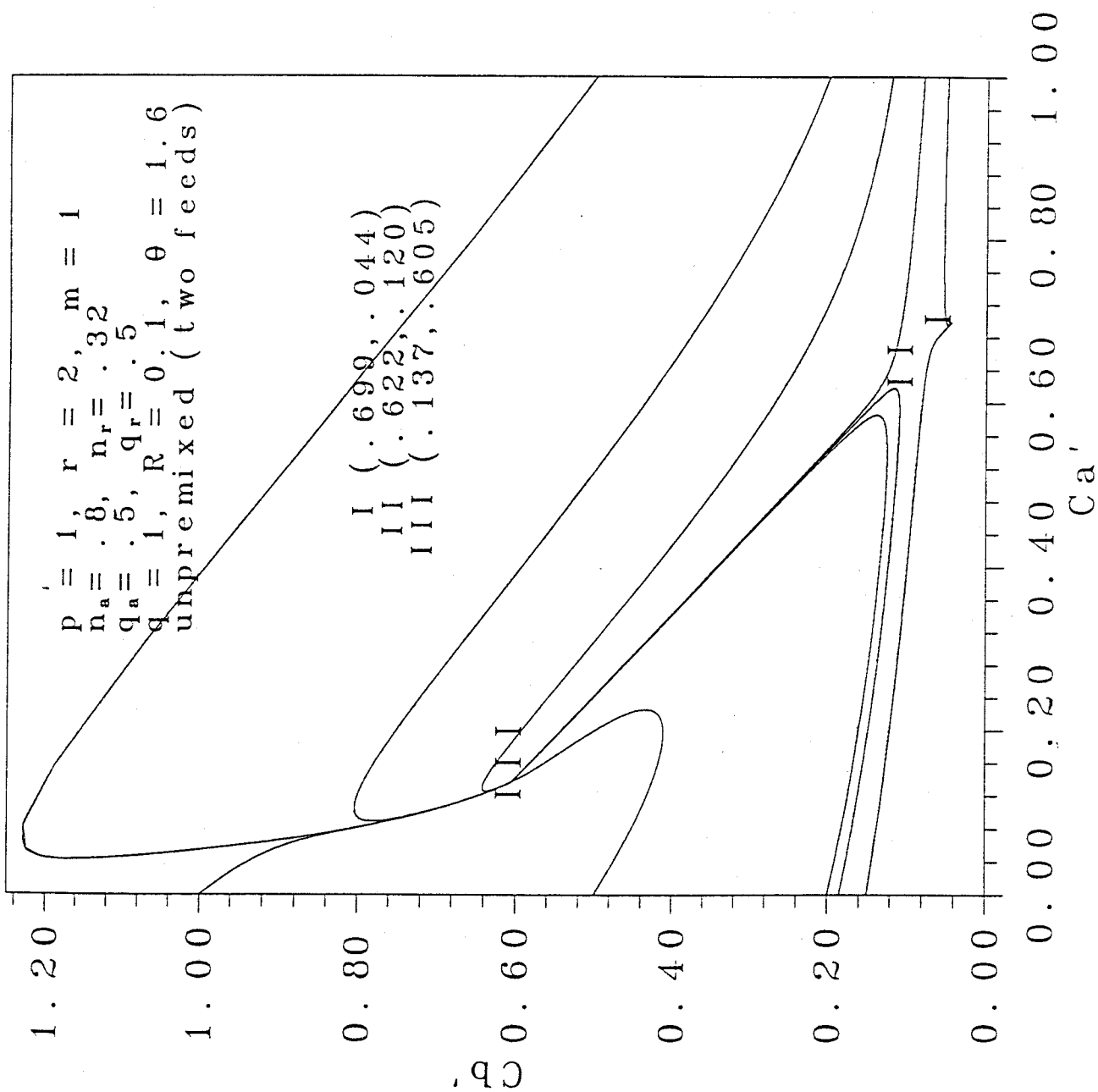
圖五 (A)



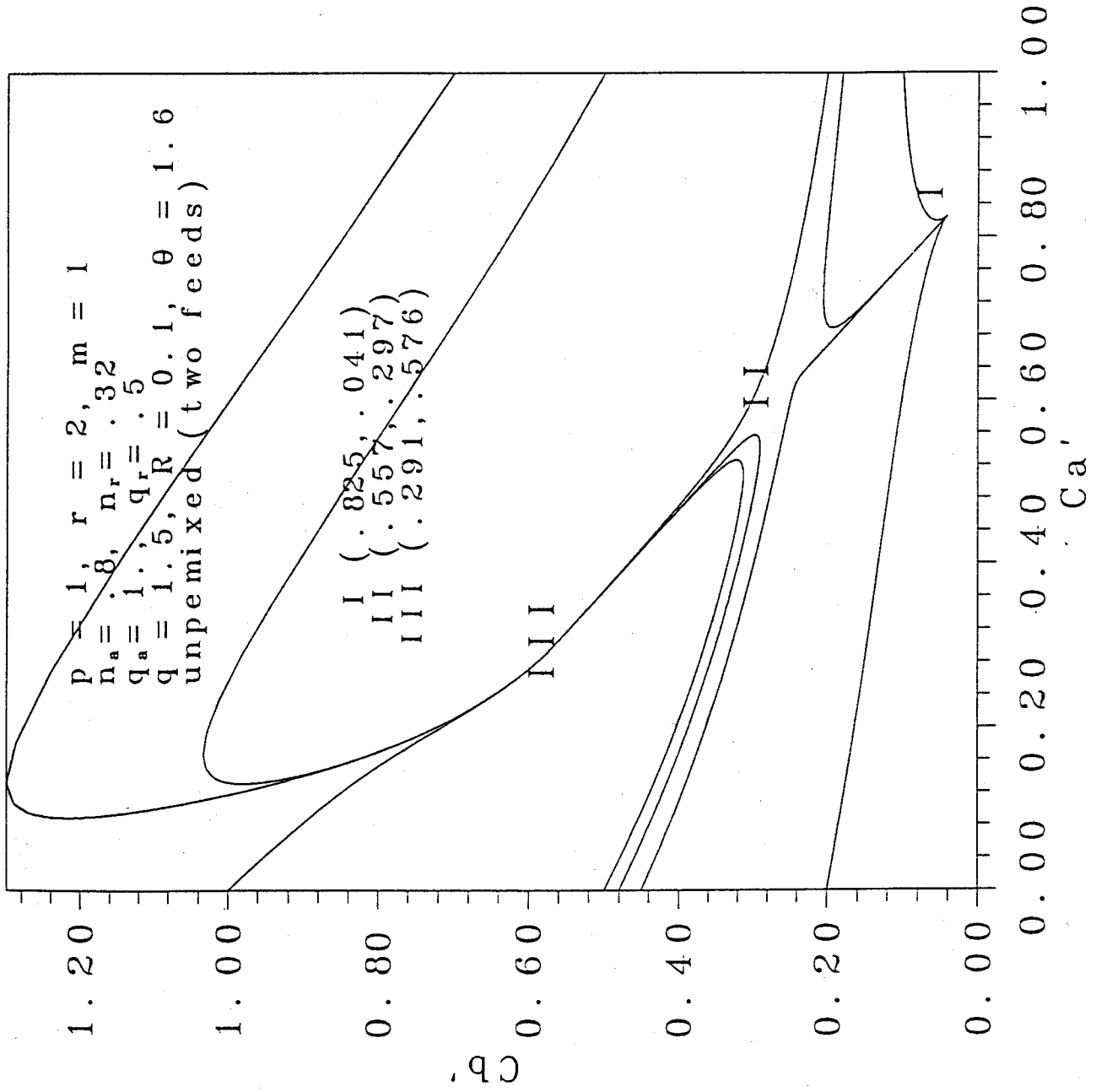
圖五 (B)



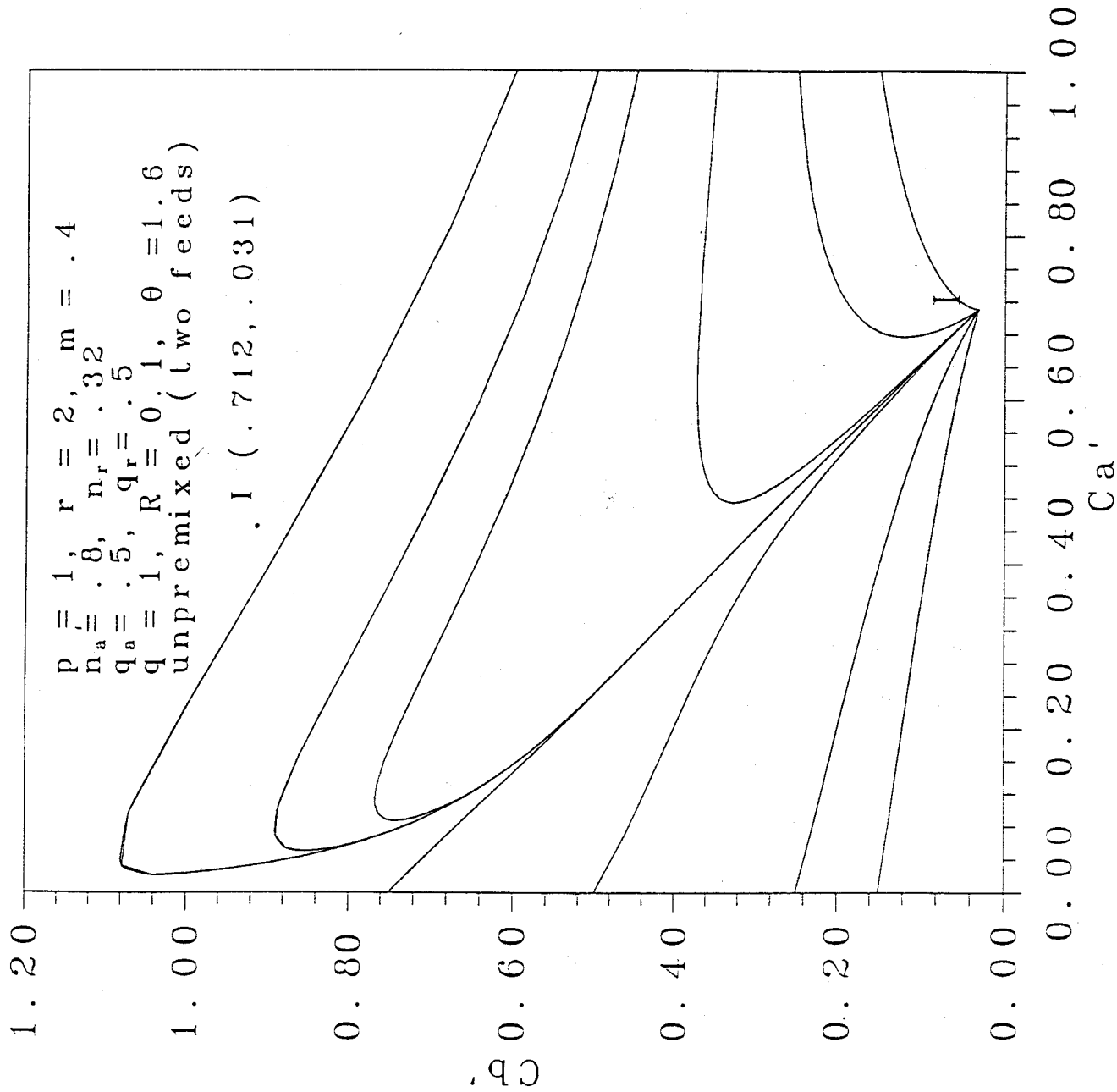
圖五 (C)



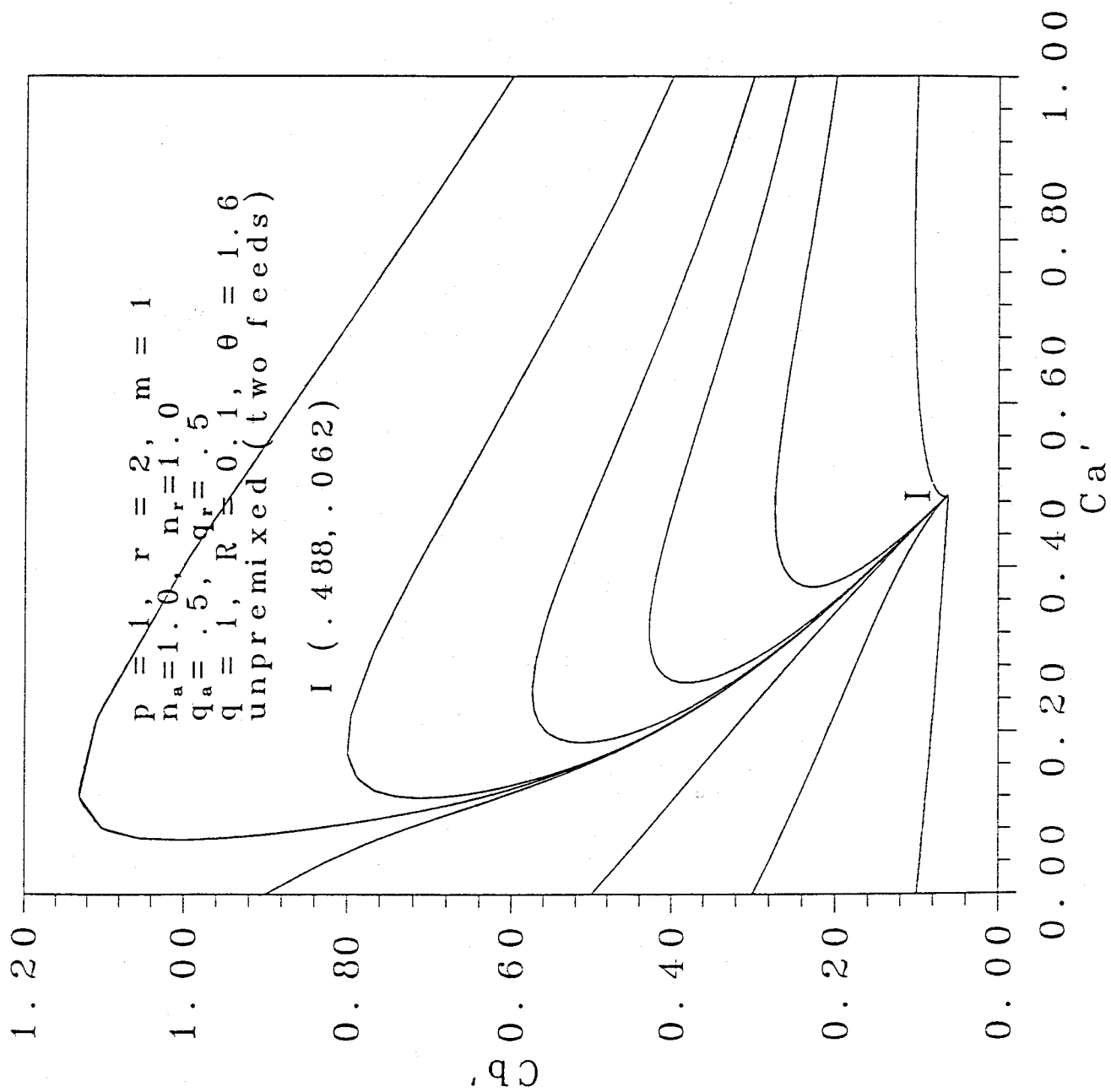
圖六 (A)



圖六 (B)



圖六 (C)



圖六(D)