

化學反應器安全 – 找出起始分歧點之研究 Chemical reactor safety – a study to find the start bifurcation point

錢玉樹、邱維銘、林彥佑
Yu-ShuChien, Wei-Ming Chiu, and Yen-Yu Lin

¹ 國立勤益科技大學化工與材料工程學系
¹Department of Chemical and Materials Energy Engineering,
National Chin-Yi University of Technology
E-mail : yschien@ncut.edu.tw, cwm@mail.ncut.edu.tw, s19314038@hotmail.com

摘要

化學反應器是化工製程很重要的單元，一般化學反應是伴隨著放熱，且熱量移除設計不好會產生多重穩態的問題；進一步，更會發生系統不穩定，熱失控，更嚴重會發生反應器爆炸等問題。本研究克服切線分析法無法找出起始分歧點之缺點，提出三種方法，並以特性方程式為四階的雙成分進料放熱觸媒氣固化學反應為例，證明本研究所提三種方法之是可行的，進一步再比較三種方法優缺點。

關鍵字詞：化學反應器、放熱、切線分析法、始分歧點

Abstract

Chemical reactor is an important unit of the chemical process. When the exothermic reaction occurs heat generation and the heat will not remove feasible, the reaction system will occur unstable, heat uncontrollable, moreover, the reactor explosion and the accident happen. This study suggests three methods to overcome the shortcoming of the tangent analysis method which cannot find the bifurcation start point. This paper uses a simulated example of a gas-solid exothermic catalytic reaction with two components to prove that our method is workable. Additionally, this study compares the advantage and disadvantage of three methods.

Keywords : Chemical Reactor、Exothermic、Tangent Analysis Method、Bifurcation Start Point

1. 前言

化學反應器是化工製程很重要的單元，一般化學反應是伴隨著放熱，且熱量移除設計不好會產生多重穩態的問題，進一步，更會發生系統不穩定，熱失控，更嚴重會發生反應器爆炸等問題。

不只是化學放熱反應器會產生多重穩態，其他如生化反應器、自身催化反應器、氣固觸媒放熱反應器、燃料電池(Fuel cell)之水管理系統也是會發生多重穩態，甚至能源供需平衡也同樣有多重穩態問題。

所以不論是上述工程系統，或是一般化工廠操作，要避免此問題發生，就是在工程設計上先要避開多重穩態問題，以免造成反應系統操作危險。

多重穩態問題一直是化學反應工程的亮點，本文針對一般化學工廠最常見的連續流攪拌

反應器(Continuous Flow Stirred Tank Reactor, CSTR)，在一般放熱、生化反應、自身催化反應、氣固觸媒放熱反應等多重穩態問題做有系統探討。

就作者所知，目前解決反應器多重穩態的方法有三種，包括分歧法(Bifurcation method)、奇異理論法(Singularity theory)與切線分析法(Tangent analysis method)。前兩種方法數學分析嚴謹，對一般化工學者若沒有精通高階數學的人是比較困難；最後的切線分析法對有興趣從事解決反應器多重穩態問題的學者是最直接，也是最方便的方法，它具有很容易被瞭解的物理觀念及相對簡易的數學式，僅於反應系統太複雜時較無法完成析。

本研究考慮一般化工廠之反應器所常見之化學反應，並以切線分析法為主軸，探討切線分

析法所求得特性方程式使用上困難；且只能找出發生多重穩態的必要條件與充分條件，對反應器設計要避開多重穩態的發生只能使用必要條件與充分條件查核或先以圖解方式找出多重穩態區域判定。因此，若能確切找出發生多重穩態的分歧點，對於反應器設計是有很大助益。

本研究提出三種方法克服切線分析法缺點，針對特性方程式為四階的雙成分進料放熱觸媒氣固化學反應為例，證明本研究所提三種方法之可行性；進一步再比較三種方法優缺點。

2. 系統

2.1 數學模式

假設輸入的氣體是稀釋的，且輸入的質量流率等於輸出的質量流率；再假設氣相是良好的混合，且與固相有質量與熱量的傳遞。考慮一個雙成分的非絕熱化學反應系統，其反應式為



經過質量均衡得到

$$q_a(C_{a0} - C_{a1}) - k_a A(C_{a1} - C_a) = 0 \quad (2)$$

$$q_b(C_{b0} - C_{b1}) - k_b A(C_{b1} - C_b) = 0 \quad (3)$$

熱傳效應：

$$q \rho C_p (T_0 - T) + h a (T - T_1) - U A (T_1 - T_c) = 0 \quad (4)$$

固體觸媒相質量均衡與能量均衡如下：

$$k_a A(C_{a1} - C_a) - V \gamma = 0 \quad (5)$$

$$k_b A(C_{b1} - C_b) - V \eta \gamma = 0 \quad (6)$$

$$-h a (T - T_1) + (-\Delta H) V \gamma = 0 \quad (7)$$

經數學運算與代入化學反應式：

$$-\gamma = A_f \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C_a^n C_b^m \quad (8)$$

得到

$$\frac{X}{\theta} = \exp^{\frac{\alpha f X}{1 + \beta X}} (1 - X)^n [P - \Delta X]^m \quad (9)$$

$$\text{其中 } X = \frac{C_0 - C}{C_0}, \theta = \frac{V A_f e^{-\alpha} C_0^{n-1} (q + K A)}{q K A},$$

$$\alpha = \frac{E}{RT_m}, \Delta = \eta \frac{K_A}{K_B} \left(\frac{O_A}{O_B}\right),$$

$$\beta = \frac{k q C_0 (-\Delta H) (q \rho C_p + h A + U_a)}{h (q + K A) (q \rho C_p + U_a) T_m}, \bar{C} = \frac{C}{C_0},$$

$$P = \frac{q_b C_{B0}}{q_b + K_b A}, \frac{O_A}{O_B} = \frac{q_a}{q_a + K_a A} \quad (10)$$

$$\frac{q_b C_{A0}}{q_b + K_b A} \quad \frac{q_b}{q_b + K_b A}$$

令(9)式之右邊與左邊分別為 $Q_i = \frac{X}{\theta}$ 且

$$Q_c = \exp^{\frac{\alpha f X}{1 + \beta X}} (1 - X)^n [P - \Delta X]^m \quad (11)$$

可得圖 1 之多重穩態之情形[1]。

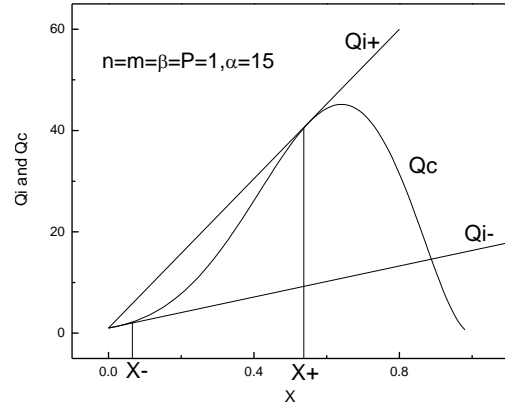


圖 1.切線分析法圖示

2.2 切線分析法—找出系統特性方程式

切線分析法於 1979 年 Lin[2-5]提出，主要的精神是將系統質能平衡之放熱與移熱平衡式，由切線分析找出系統特性方程式；並進一步找出之產生分歧點必要與充分條件，由這些條件可以提醒反應器操作者避免在此區域操作。但切線分析法之缺點就是使用上述之分歧點必要與充分條件公式非常煩瑣，因此若能透過數學方法找到開始產生起始分歧點之條件，就能克服上述缺點。本研究提出如下三種方法克服上述缺點。

2.3 本系統特性方程式

由圖 1 觀察得，產生多重穩態之必要條件為(9)式左邊與右邊相同，斜率也相同，因此可以導出特性方程式 $F(X)=0$ ；藉著錢等人[6]所發表之方程式根判別法，應用於本研究反應系統，將可克服一般文獻[7]對一元四次方程式無法解分歧點 X_+ 、 X_- 之困難，亦可同時可以找出起始分歧點與不同分歧點。

方程式(9)經過複雜數學運算整理，可推出本系統特性方程式如下：

$$\Delta \beta^2 (n+m-1) X^4 + \beta [\Delta (2n-m\beta+2m+\alpha+\beta-2) - P(n\beta-\beta)] X^3$$

$$+ [\beta (-2nP-2m\Delta-\alpha\Delta-\alpha P-\beta+2P+2\Delta) + \Delta(n+m-1)] X^2$$

$$+ [P(\alpha\beta-n-2\beta+1) + \Delta(1-m)] X - P = 0 \quad (12)$$

3. 研究方法

3.1 根判別法

四階方程式：

$$F(X)=AX^4+BX^3+CX^2+DX+E=0 \quad (13)$$

整理成：

$$F(X)=X^4+aX^3+bX^2+cX+d=0 \quad (14)$$

其中

$$a=B/A、b=C/A、c=D/A、d=E/A \quad (15)$$

再令 $X=Y-a/4$ ，得

$$Y^4+pY^2+qY+r=0 \quad (16)$$

$$p=b-3/8a^2$$

其中

$$q=a^3/8-ab/2+c \quad (17)$$

$$r=-3(a/4)^4+ba^2/16-ac/4+d$$

經由下式 3 次方程式之根可求得 $Y_1、Y_2、Y_3、Y_4$

$$Z^3+(p/2)Z^2+((p^2-4r)/16)Z+(-q^2/64)=0 \quad (18)$$

它們相互相之關係如下($q<0$ 時,使用負號; $q>0$ 時使用正號)：

$$Y_1=\pm(-\sqrt{Z_1}-\sqrt{Z_2}-\sqrt{Z_3})$$

$$Y_2=\pm(-\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2}+\sqrt{Z_3}) \quad (19)$$

$$Y_3=\pm(\sqrt{Z_1}-\sqrt{Z_2}+\sqrt{Z_3})$$

$$Y_4=\pm(\sqrt{Z_1}+\sqrt{Z_2}-\sqrt{Z_3})$$

$$\text{為了便於討論，令 } Z=\bar{Z}-(p/2)/3 \quad (20)$$

將(18)式轉成三次標準方程式如下：

$$\bar{Z}^3+p\bar{Z}+q=0$$

(21)

其中

$$\bar{p}=[(p^2-4r)/16-p^2/12]$$

$$\bar{q}=[-q^2/64-p/2)((p^2-4r)/16)/3+2(p/2)^3/27] \quad (22)$$

其三次方程式根可以使用卡丹(Cardan)

公式分析如下：

$$\bar{Z}_1=\sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}}+\sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}}$$

$$\bar{Z}_2=w\sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}}+w^2\sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}} \quad (23)$$

$$\bar{Z}_3=w^2\sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}}+w\sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}}$$

$$\text{其中 } \bar{R}=\bar{q}^2/4+\bar{p}^3/27 \quad (24)$$

$$w=(-1+\sqrt{-3})/2, \quad w^2=(-1-\sqrt{-3})/2$$

當 $\bar{R}<0$ 有三個實根， $\bar{R}>0$ 有一個實根，兩個虛根在此經本文方法處理，令 $-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}=(-a_1+bi)^3$ ，就可以將三次方程式之根很容易分析

$$\begin{aligned} \bar{Z}_1 &= \sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}} + \sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}} \\ &= \sqrt[3]{(-a_1)^3 + 3(-a_1)^2bi + 3(-a_1)(b_1)^2i^2 + (b_1)^3i^3} + \\ &\quad \sqrt[3]{(-a_2)^3 + 3(-a_2)^2b_2i + 3(-a_2)(b_2)^2i^2 + (b_2)^3i^3} \\ &= [(-a_1+bi)^3]^{1/3} + [(-a_2+b_2i)^3]^{1/3} \\ &= (-a_1+bi) + (-a_2+b_2i) \\ &= -(a_1+a_2) + (b_1+b_2)i \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \bar{Z}_2 &= w\sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}} + w^2\sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}} \\ &= (-1/2+\sqrt{-3}/2)(-a_1+bi) + (-1/2-\sqrt{-3}/2)(-a_2+b_2i) \\ &= [(a_1+a_2)/2 - (b_1-b_2)\sqrt{3}/2] - [(a_1-a_2)\sqrt{3}/2 + (b_1+b_2)/2]i \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \bar{Z}_3 &= w^2\sqrt[3]{-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}} + w\sqrt[3]{-\bar{q}/2-\sqrt{\bar{R}}} \\ &= (-1/2-\sqrt{-3}/2)(-a_1+bi) + (-1/2+\sqrt{-3}/2)(-a_2+b_2i) \\ &= [(a_1+a_2)/2 + (b_1-b_2)\sqrt{3}/2] + [(a_1-a_2)\sqrt{3}/2 - (b_1+b_2)/2]i \end{aligned} \quad (27)$$

我們有興趣在於一個實根，兩個相等實根，分析結果如下：

當 $b_1=b_2=0$ ， $a_1=a_2=\bar{a}$ 時， $\bar{Z}_1=-2\bar{a}$ ， $\bar{Z}_2=\bar{Z}_3=\bar{a}$

又因 $-\bar{q}/2+\sqrt{\bar{R}}=(-a_1+bi)^3$ 得 $-\bar{q}/2=-\bar{a}^3$

若 \bar{q} 已知，則 \bar{a} 很容易求出。

又因 $Z_i=\bar{Z}_i-(p/2)/3$ ， $i=1,2,3$ ，由(10)得知， $Z_2=Z_3$ 時， $Y_3=Y_4$ 才成立。

[注意 $Y_1=Y_2=Y_3=Y_4$ 須 $Z_1=Z_2=Z_3=0$ 成立，即 $\bar{Z}_1=\bar{Z}_2=\bar{Z}_3=(2p)^2/3$ 須成立，這與分析結果不合，原因是 $b_1=b_2=0$ ， $a_1=a_2=0$ 須成立，即 $\bar{p}=\bar{q}=\bar{R}=0$ ，而三個重根應為 $\bar{Z}_1=\bar{Z}_2=\bar{Z}_3=0$ ，與上述結果不符，此情況不會發生。]

結果總整理如下：

(i) 反應系統的操作參數值已知

(ii) 帶入(13)式求係數 A,B,C,D,E

(iii) 代入(15)式求係數 a,b,c,d

(iv) 代入(17)式求係數 p,q,r

(v) 代入(22)式求係數 \bar{p} 與 \bar{q}

(vi) 檢驗 $\sqrt{\bar{R}}=0$ ，並由 $-\bar{q}/2=-\bar{a}^3$ 求出 \bar{a}

(vii) 計算 $\bar{Z}_1 = -2a$, $\bar{Z}_2 = \bar{Z}_3 = \bar{a}$

(viii) 計算 $Z_i = \bar{Z}_i - (p/2)/3$, $i=1,2,3$

(ix) 由(19)式求 Y_1, Y_2, Y_3, Y_4 , 其中 $Y_3=Y_4$

(x) 計算 $X_i=Y_i-a/4$, $i=1,2,3,4$, 得到 X_1, X_2, X_3, X_4 , 其中 $X_3=X_4$

經過上述之分析計算，可以得到起始分歧點 ($X_{Ad}=X_{Ab}=X^{start}$)，將此點代入(9)式求出 θ^{start} ，也由於得到了起始分歧點的數據資料，我們可以提出單一穩態與高轉化率的操作策略。

3.2 Sturms 法

一實數特性方程式

$$F(X) = a_0X^n + a_1X^{n-1} + \dots + a_{n-1}X + a_n = 0 \quad (28)$$

$a_0 \neq 0$ 在沒有重根下，由如下方式找出

$$F_0 = F(X) \quad (29)$$

$$F_1(X) = dF(X)/dx \quad (30)$$

$$F_i(X) = -(F_{i-2}(X) / F_{i-1}(X)) \quad (31)$$

餘數 for $i > 1$

直到找出 $F_n(X) \neq 0$ 是一個常數為止

由 Sturm 法，只要算出在 a 與 b 區間($a > b$) 的 $N(a)$ 與 $N(b)$ ，其中 $N(a)$ 與 $N(b)$ 分別是 $F_0(a)$, $F_1(a)$, $F_2(a)$, $F_3(a)$,...之正負號變號次數與 $F_0(b)$, $F_1(b)$, $F_2(b)$, $F_3(b)$,... 之正負號變號次數，由 $N(a)$ 與 $N(b)$ 計算的值就可以找出在 a 與 b 區間($a > b$) $F(X)$ 的實根，因此利用 Sturm 法就可找出若有系統分歧點在 $X=a=0$ (沒有反應)與在 $X=a=1$ (完全反應)。

以四階方程式為例

$$F(X)=AX^4+BX^3+CX^2+DX+E=0 \quad (32)$$

使用 Sturm 法，可得

$$F_0(X)=AX^4+BX^3+CX^2+DX+E \quad (33)$$

$$F_1(X)=4AX^3+3BX^2+2CX+D \quad (34)$$

$$F_2(X)=K_1X^2+K_2X+K_3 \quad (35)$$

$$F_3(X)=K_4X+K_5 \quad (36)$$

$$F_4(X)=K_6 \quad (37)$$

$A(A>0)$, B, C, D and E are coefficients and

$$K_1=3B^2/(16A)-C/2 \quad (38)$$

$$K_2=2BC/(16A)-3D/4 \quad (39)$$

$$K_3=BD/(16A)-E \quad (40)$$

$$K_4= 4 AK_3/K_1+[(3B-4AK_2/K_1) K_2/K_1]- 2C \quad (41)$$

$$K_5= [K_3(3 B - 4A K_2/K_1)/K_1]- D \quad (42)$$

$$K_6= [(K_2- K_5K_1/K_4)/K_4] K_5- K_3 \quad (43)$$

3.3Routh 穩定法

Routh 準則

本研究修正 Routh 法將其使用於特性方程式，並導出剛開始發生多重穩態分歧點條件。

(A)Routh 法之說明如下：

已知一 n 次多項式

$$a_nS^n+ a_{n-1}S^{n-1}+\dots+ a_1S+ a_0=0 \quad (44)$$

其中 $a_n, a_{n-1}, \dots, a_1, a_0$ 是多項式係數，決定有多少的正實數部根。多項式具有正實數部根的數目可由下面陣列最左一行改變符號的數目決定。陣列如下：

$$\begin{matrix} \text{第一列} & a_n & a_{n-2} & a_{n-4} & \dots & a_1 & 0 & (45) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{第二列} & a_{n-1} & a_{n-3} & a_{n-5} & \dots & a & 0 & (46) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{第三列} & b_1 & b_2 & b_3 & \dots & 0 & 0 & (47) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{第四列} & c_1 & c_2 & c_3 & \dots & 0 & 0 & (48) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{第 } n \text{ 列} & d_1 & d_2 & d_3 & \dots & 0 & 0 & (49) \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{第 } n+1 \text{ 列} & e_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & (50) \end{matrix}$$

其中第三列到 n+1 列可由下列計算得：

$$\begin{aligned} b_1 &= (a_{n-1}a_{n-2} - a_n a_{n-3}) / a_{n-1} \\ b_2 &= (a_{n-1}a_{n-4} - a_n a_{n-5}) / a_{n-1} \\ c_1 &= (b_1 a_{n-3} - a_{n-1} b_2) / b_1 \\ c_2 &= (b_1 a_{n-5} - a_{n-1} b_3) / b_1 \end{aligned} \quad (51)$$

直到所有的新項是零。

(B)修正 Routh 法之說明如下：

我們考慮剛開始發生多重穩態分歧點條件為四個實根中，有兩個重根(假設為 X_s)在 0 與 1 之間，基於此條件，我們將 Routh 法座標改變 S 為 X，並將座標 X 移位至 X_s 處，此時修正 Routh 法 4 次多項式修正為

$$a_{4s}X^4 + a_{3s}X^3 + a_{2s}X^2 + a_{1s}X + a_{0s} = 0 \quad (52)$$

其中 $a_{4s}, a_{3s}, a_{2s}, a_{1s}, a_{0s}$ 與 a_4, a_3, a_2, a_1, a_0 多項式係數關係為

$$\begin{aligned} a_{4s} &= a_4, \quad a_{3s} = 4a_4X_s + a_3, \\ a_{2s} &= 6a_4X_s^2 + 3a_3X_s + a_2, \\ a_{1s} &= 4a_4X_s^3 + 3a_3X_s^2 + 2a_2X_s, \\ a_{0s} &= a_4X_s^4 + a_3X_s^3 + a_2X_s^2 + a_1X_s + a_0 \end{aligned} \quad (53)$$

其 Routh 陣列如下：

$$\begin{aligned} & \text{第一列 } a_{4s} \quad a_{2s} \quad a_{0s} \quad 0 \\ & \text{第二列 } a_{3s} \quad a_{1s} \quad 0 \quad 0 \\ & \text{第三列 } b_{1s} \quad b_{2s} \quad 0 \\ & \text{第四列 } c_{1s} \quad c_{2s} \quad 0 \\ & \text{第五列 } d_{1s} \quad d_{2s} \quad 0 \end{aligned} \quad (54)$$

其中

$$\begin{aligned} b_{1s} &= (a_{3s}a_{2s} - a_{4s}a_{1s}) / a_{3s}, \\ b_{2s} &= (a_{3s}a_{0s} - a_{4s} \cdot 0) / a_{3s} = a_{0s} \\ c_{1s} &= (b_{1s}a_{1s} - a_{3s}b_{2s}) / b_{1s}, \\ c_{2s} &= (b_{1s} \cdot 0 - a_{3s} \cdot 0) / b_{1s} = 0 \\ d_{1s} &= (c_{1s}b_{2s} - b_{1s}c_{2s}) / c_{1s}, \\ d_{2s} &= (c_{1s} \cdot 0 - b_{1s} \cdot 0) / c_{1s} = 0 \end{aligned} \quad (55)$$

所以剛開始發生多重穩態分歧點條件為四個實根中，有兩個重根(X_s)在 0 與 1 之間，基於此條件，我們得到 c_{1s} 與 d_{1s} 皆為零，即

$$\begin{aligned} d_{1s} &= b_{2s} = a_{0s} \\ &= a_4X_s^4 + a_3X_s^3 + a_2X_s^2 + a_1X_s + a_0 = 0 \\ c_{1s} &= a_{1s} = 4a_4X_s^3 + 3a_3X_s^2 + 2a_2X_s = 0 \end{aligned}$$

4. 結果與討論

4.1 根判別法

由表 1 可看出在 $P=1.5$ 、 $\alpha=9.4555$ 、 $m=n=\Delta=\beta=1$ ，得起始分歧點 $x=0.2963$ 、 $\theta=0.04029$ ，可由圖 2 上 A 點結果驗證一致。

表 1. 根判別法起始分歧點計算結果($P=1.5$ 、 $\alpha=9.4555$ 、 $m=n=\Delta=\beta=1$)

公式(13)		公式(14)		公式(15)		公式(17)		公式(22)	
m	1	A	1	a	11.4555	p	-73.349	$\frac{P}{q}$	-3.75729
n	1	B	11.4555	b	-24.1388	q	337.355	$\frac{r}{a}$	2.803011
Δ	1	C	-24.1388	c	11.18325	r	-433.32	$\frac{r}{a}$	-0.00033
β	1	D	11.18325	d	-1.5			$\frac{r}{a}$	1.11909
α	9.4555	E	-1.5						
α	1.5								
\bar{Z}_1		Z_1		Y_1, Y_2		X_1, X_2 and		θ_+	$=\theta_-$, when
$\bar{Z}_2 = \bar{Z}_3$		$Z_2 = Z_3$		$Y_3 = Y_4$		$0 < X_3 = X_4$		θ_+	$0 < X_3 = X_4$
				公式(19)		$=X_+ = X_+ < 1$		θ_-	$=X_+ = X_+ < 1$
\bar{Z}_1	-2.2382	Z_1	9.986726	Y_1	-10.4661	X_1	-13.33	θ_+	-2.3E-06
\bar{Z}_2	1.1191	Z_2	13.34399	Y_2	4.145709	X_2	1.28183	θ_+	-0.10285
\bar{Z}_3	1.1191	Z_3	13.34399	Y_3	3.160178	X_3	0.2963	θ_+	0.04029
				Y_4	3.160178	X_4	0.2963	θ_-	0.04029

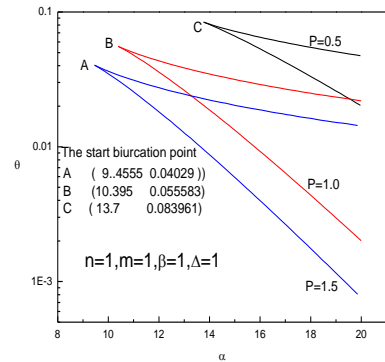


圖 2. 改變 P 值對多重穩態區域之影響

4.2 Sturms 法

由表 2 得知 $N(0)$ 變號 2 次， $N(1)$ 變號 1 次，且 $F_4(0)$ 及 $F_4(1)$ 趨近於 0 不列入考量，故 $N(0)$ 與 $N(1)$ 變號次數為 $2-1=1$ ，即為重根與方法結果一致。

表 2. Sturms 法起始分歧點計算結果(公式 33~37)

P=1.5、 $\alpha=9.4555$ 、 $m=n=\Delta=\beta=1$						
X	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$	$F_3(X)$	$F_4(X)$	變號次數
0	-1.5	11.18325	9.506858	-1.06035	0.000524	2
1	-2	1.27225	3.228954	2.51811	0.000524	1

4.3Routh 穩定法

由表 3 知,當 $X=0$ 時,第一行變號次數三次;當 $X=1$ 時,變號一次;3-1=2 即為轉化率 0~1 之間有兩個根。在使用 Routh 修正法,將 $x=0.296303$ 代入時,變號一次,且第一行最後兩個值為 0,驗證此為重根,與前兩種方法一致。

表 3. Routh 穩定法計算結果(公式 52~54)

P=1.5、 $\alpha=9.4555$ 、 $m=n=\Delta=\beta=1$		
Routh穩定法($X=0$)		
1	-24.1388	-1.5
11.4555	11.18325	0
-25.115	-1.5	0
10.49907	0	
-1.5		
變號次數		3
Routh穩定法($X=1$)		
1	16.22775	-2
15.4555	1.27225	0
16.14543	-2	0
3.186785	0	
-2		
變號次數		1
Routh修正法($X=0.296303$)		
1	-13.4291	6.98E-0.5
12.64071	-0.00024	0
-13.4291	6.98E-0.5	0
-0.00017	0	
6.98E-0.5		
變號次數		1

5. 結論

綜合上面計算結果,顯示根判別法計算公式上較為複雜,需事先找出重根條件,進而可計算出起始分歧點;Sturms 需事先計算 $F_i(x)$,計算上方便;Routh 穩定法方便,但有可能會找到共軛虛根,造成無法判斷。若用我們提出之修正 Routh 穩定法,需要試誤法先找出起始分歧點,並以第一行最後兩個元素值為 0 滿足,才能確認起始分歧點存在。

總結這三種方法皆可找出化學反應器多重穩態之起始分歧點,幫助我們避開反應器操作在多重穩態危險區域。

6. 符號說明

q : Gas flow rate

C_{a0} , C_{a1} , C_{b0} , C_{b1} : Reactant concentration in the solid phase, at the reactor inlet, in the gas phase, and dimensionless reactant concentration in the solid phase respectively

k_a , k_b : Mass transfer coefficient between the gas phase and the solid phase

A : Mass transfer or heat transfer area between the gas phase and the solid phase

C_p : Specific heat

V : Volume of solid catalysts

H : Heat transfer coefficient between the gas phase

$-\Delta H$: Heat of reaction

R : Reaction rate

A_f : Frequency factor

E : Activation energy

T : Temperatures in the solid phase, of gas feed, in the gas phase, of the coolant

U : Heat transfer coefficient between coolant and gas phase

n , m : Reaction order

X : Conversion of reactant in the solid catalysts

α : Dimensionless activation energy

β : Dimensionless heat of reaction

θ : Damkohler number

ρ : Density of gas

7. 參考文獻

- 劉子為、林彥佑、周俊宏、錢玉樹,『氣-固觸媒非絕熱反應之多重穩態研究』,第 23 屆台灣區觸媒與反應工程研討會,義守大學,第 349~354 頁,2005。
- K. F. Lin, "Concentration multiplicity and stability for autocatalytic reaction in a continuous stirred tank reactor," *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 57, pp. 476-480, 1979.
- K. F. Lin, "Exact uniqueness and multiplicity criteria of n-th order reaction in non-adiabatic CSTR via simple tangent analysis," *J. Chem. Eng. Jpn.*, Vol. 13, pp. 292-297, 1980.
- K. F. Lin, "Multiplicity uniqueness for binary reaction in a non-adiabatic continuous stirred tank reactor," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 35, pp. 1537-1543, 1980.
- K. F. Lin, "Multiplicity stability and dynamics for isothermal autocatalytic reaction in a CSTR," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 36, pp. 1447-1452, 1981.
- 錢玉樹、張漢昌、王文徽、陳志欣,『避免 CSTR 放熱反應對多重穩態之研究-使用方程式根判斷法』,程式系統工程研討會,台灣大學,第 58~65 頁,2003。
- K.F.Lin, "Steady state multiplicity of nth order exothermic reaction in nonadiabatic agitated batch gas-solid catalytic reactors," *AICHE meeting*, pp. 23-28, 1981.