

제 8 장

반응공학

제 1 절 반응중 부피 변화가 있는 플러그 흐름 반응기

1.1 개념 설명

몰 수의 변화가 있는 반응에 대해서 일정 압력에서 기상, 등온, 플러그 흐름 반응기에서의 전حويل 계산

1.2 사용된 수치 해법

연립 상미분 방정식의 해

1.3 문제 설명

Di-tert-butyl peroxide의 비가역 분해 반응이 압력 차가 없는 등온 플러그 흐름 반응기에서 일어난다. 이 반응을 $A \rightarrow B + 2C$ 로 표기한다. 공급류는 di-tert-butyl peroxide와 불활성의 질소로 구성된다. 반응기의 부피는 200dm^3 이고, 반응기로 들어가는 공급 유속은 $100\text{dm}^3/\text{min}$ 으로 일정하게 유지된다. 이 1차 반응에 대한 반응속도 상수 k 는 반응물 A 를 기준으로 하여 0.08min^{-1} 이다.

⁰이 장에서 쓰이는 표기법과 식은 Fogler, H.S.의 Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992를 따른다.

- (a) 1.0 g-mole/dm³의 농도를 가지는 순수한 A의 공급류에 대하여 반응기 부피의 함수로 전환율을 구하고 도시하라.
- (b) $3A \rightarrow B$ 의 반응에서 반응물 A를 기준으로 한 속도상수가 (a)의 경우와 같고 다른 조건들은 모두 동일한 경우에 대하여 (a)를 다시 풀어라.
- (c) (a)와 (b)의 결과를 요약하고, 농도와 반응 양론식이 이 일차 반응에 미치는 영향에 대하여 논의하라.

1.4 (부분적인) 해

(a) 플러그 흐름 반응기에 대하여 몰단위의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}} \quad (8.1)$$

여기서 속도 법칙은 다음과 같이 주어진다.

$$-r_A = kC_A \quad (8.2)$$

양론을 고려하여 반응물의 농도를 다음과 같이 나타낸다.

$$C_A = C_{A0} \frac{(1-X)P}{(1+\epsilon X)P_0} \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad (8.3)$$

여기서

$$\epsilon = y_{A0}\delta = y_{A0}(3-1) = 2y_{A0} \quad (8.4)$$

이고

$$F_{A0} = C_{A0}v_0 \quad (8.5)$$

이다.

반응은 등온에서 일어나며 압력차가 없기 때문에, 압력과 온도의 비는 1이 된다. 따라서 식 (8.3)은 다음과 같이 다시 쓰여진다.

$$C_A = C_{A0} \frac{(1-X)}{(1+\epsilon X)} \quad (8.6)$$

식 (8.2)와 식 (8.4)에서 (8.6)을 사용하면 식 (8.1)은 다음과 같이 간략화된다.

$$(8.7)$$

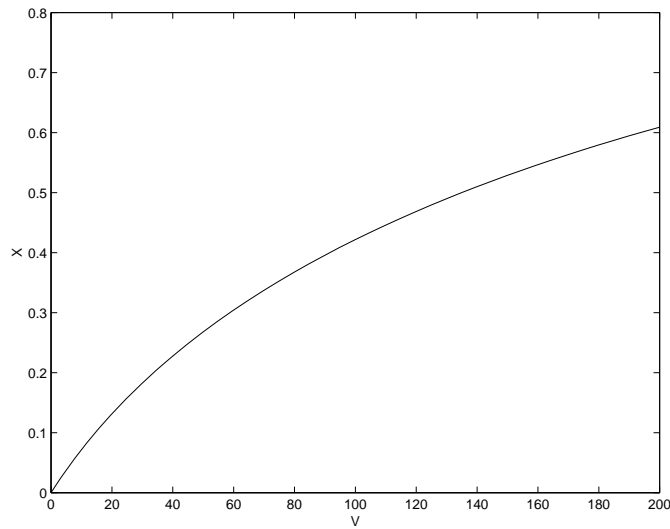


그림 8.1: 순수한 반응물의 경우에 대한 반응기 부피에 따른 전회율.

여기서 초기조건은 $V = 0$ 일 때 $X = 0$ 이다. 최종값은 $V = 200$ 이다. ϵ 의 값은 식 (8.4)로부터 순수한 A의 경우에는 $\epsilon = 2$, 반응물이 5%인 경우에는 $\epsilon = 0.1$ 로 계산된다. 식 (8.4)로 주어지는 미분 방정식의 수치 적분은, 순수한 반응물의 경우에는 다음에 주어지는 식들을 사용하여 MATLAB의 상미분 방정식 해법으로 풀어진다.

p801a1.m

```
clear all
V0=0;
X0=0;
Vf=200;
[V,X]=ode45('p801af',[V0,Vf],X0);
plot(V,X);
xlabel('V'); ylabel('X');
axis([V0,Vf,X0,0.8]);
```

p801af.m

```
function dXdV=p801af(V,X)
k=0.08;
v0=10;
epsilon=2;
dXdV=k*(1-X)/(v0*(1+epsilon*X));
```

반응기 부피에 대한 전회율의 도시는 그림 8.1에 보이는 것과 같이 쉽게 얻어진다. 묽은 반응물의 경우에 대한 해는 방정식들에서 $\epsilon = 0.1$ 로 만 바꾸면 얻어진다.



(a)의 두 경우에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p801a1.m과 p801a1f.m, p801a2.m과 p801a2f.m으로 주어진다.

결과의 도식적 비교

이 문제에 대한 해와 같이 비교를 위하여 서로 다른 경우에 대한 해를 도식해 보는 것이 바람직할 수 있다. 각각의 경우에 첨자를 부여하고 모든 경우를 동시에 풀어서 비교할 수 있다. 이 문제의 (a)에 대하여 두 반응물 공급류에 순수한 경우에 첨자 1, 5% 공급류에 첨자 2를 사용하여 비교를 위한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p801a3.m

```
clear all
V0=0;
X10=0;
X20=0;
Vf=200;
X0=[X10; X20];
[V,X]=ode45('p801a3f',[V0, Vf],X0);
plot(V,X(:,1),V,X(:,2),'--');
xlabel('V'); ylabel('X');
axis([V0,Vf,0,0.8]);
```

p801a3f.m

```
function dXdV=p801a3f(V,X)
dXdV=zeros(2,1);
k=0.08;
v0=10;
epsilon1=2;
epsilon2=0.1;
dXdV(1)=k*(1-X(1))/(v0*(1+epsilon1*X(1)));
dXdV(2)=k*(1-X(2))/(v0*(1+epsilon2*X(2)));
```

두 경우의 전환율에 대한 도식적 결과는 그림 8.2에 그려져 있다. 전환율에 대한 농도의 효과는 순수한 반응물의 경우를 5% 반응물의 경우와 비교하면 명백하다. 순수한 반응물에 대하여 몰 수의 증가는 부피 유속을 크게 증가시키며, 따라서 5% 반응물의 경우와 비교할 때 반응기 내에서의 체류시간을 감소시킨다. 이는 순수한 반응물의 경우에 전환율을 떨어뜨린다.

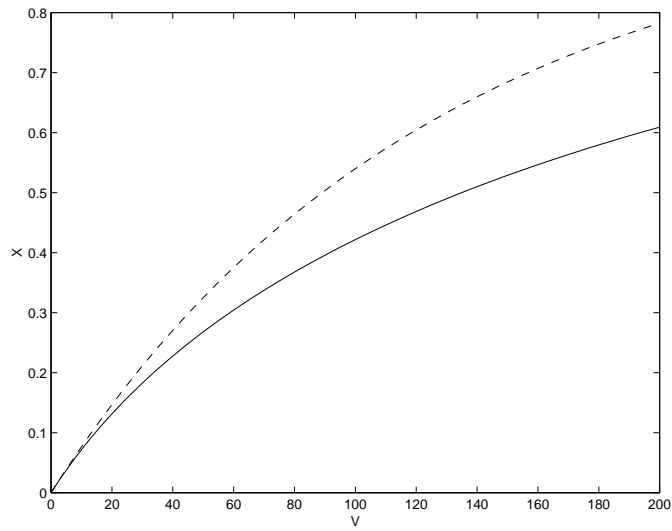



그림 8.2: 순수한 공급류(X1)와 5% 공급류(X2)의 경우에 대한 전화율의 비교

 (a)의 비교 부분에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p801a3.m과 p801a3f.m으로 주어진다.

도표화된 결과

문제에 대한 출력의 실제값이 요구되는 때가 있다. 실제 전화율들을 도표화하는 (a)의 결과로 설명된다. 이러한 경우에는 MATLAB의 결과를 이용하여 도표화된 결과를 얻는다. (a)의 두 경우에 대하여 V 의 10개 증분에 대한 도표화된 결과가 표 8.1에 주어진다.

표 8.1: 전화율에 대한 도표화된 결과

V	X1	X2
0	0	0
20	0.13153	0.14684
40	0.22783	0.27058
60	0.30434	0.37530
80	0.36778	0.46421
100	0.42183	0.53992
120	0.46873	0.60453
140	0.50999	0.65978
160	0.54666	0.70710
180	0.57951	0.74768
200	0.60915	0.78253

(b) 이 반응에 대해서는 (a)에서와 같은 방정식이 사용되고, 반응에서의 변화는 다음과 같이 주어진다.

$$\epsilon = y_{A0}\delta = y_{A0} \left(\frac{1}{3} - 1 \right) = -\frac{2}{3}y_{A0} \quad (8.8)$$

제 2 절 플러그 흐름 반응기에서 반응 차수에 따른 전회율의 변화

2.1 개념 설명

등적, 등온 플러그 흐름 반응기에서 전회율에 대한 반응 차수의 효과.

2.2 사용된 수치해법

상미분 방정식의 해

2.3 문제 설명

부피가 1.5dm^3 인 플러그 흐름 반응기에서 전회율에 대한 반응 차수의 효과를 고려하자. 비가역 액상 반응 $A \rightarrow B$ 가 일어난다. 공급류의 농도는 $C_{A0} = 1.0 \text{ g-mole} / \text{dm}^3$ 이고 부피 유속은 $v = 0.9\text{dm}^3/\text{min}$ 이다. 다양한 반응 차수에서, 비교를 위하여 반응 속도 상수는 1.1로 고정되며 단위는 앞에서 언급된 농도와 유속의 단위에 부합한다.

(a) 반응기 부피가 1.5dm^3 인 반응기에서 0차, 1차, 2차 및 3차 반응에 대하여, 반응기 부피의 함수로 전회율을 구하고 도시하라.

(b) 공급류의 농도 C_{A0} 가 0.5와 $2.0 \text{ g-mole}/\text{dm}^3$ 인 경우에 대하여 (a)를 반복하라.

2.4 (부분적인) 해

플러그 흐름 반응기에 대하여, 반응물 A의 전회에 대한 미분 몰 수지를 세우면 다음과 같은 미분 방정식이 된다.

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}} \quad (8.9)$$

여기서 속도법칙은

$$-r_A = kC_A^\alpha \quad (8.10)$$

이고, 반응 차수에 따라 $\alpha = 0, 1, 2, 3$ 이다. 식 (8.9)에 대한 통상적인 초기조건은 $V = 0$ 일 때 $X = 0$ 으로 주어지는 반응기 입구에서 전회율이 0이라는 것이다. 일정 온도, 압력에서 양론적인 고려는 반응물 A의 농도를 전회율 사용하여 다음과 같이 나타나게 한다.

$$C_A = C_{A0}(1 - x) \quad (8.11)$$

0차 반응에서는 전환율이 1이 될 때까지는 반응속도가 일정하다가 0으로 되기 때문에 특별한 주의가 요망된다.


(a) 이 문제는 MATLAB 상미분 방정식 해법으로 쉽게 풀려진다. 0차 반응인 경우에 요구되는 특별한 논리(logic)는 MATLAB의 “if ... else ... end”를 이용한다. 또한 MATLAB를 이용한 해에서 결과를 도시하기 쉽게 모든 반응 차수를 한 해로 고려하는 것이 편리하다. x_0 를 0차 반응에 대한 전환율, x_1 을 1차 반응에 대한 전환율로 나타내는 것과 같이 각 반응 차수에 다른 전환율을 정의하면 위와 같이 할 수 있다. 이 문제의 (a)에 대한 MATLAB 스크립트들은 다음과 같이 주어진다.

p802a.m

```
clear all
V0=0;
X10=0;
X20=0;
X30=0;
X40=0;
Vf=1.5;
X0=[X10; X20; X30; X40];
[V,X]=ode45('p802af',[V0, Vf],X0);
plot(V,X(:,1),V,X(:,2),'--',V,X(:,3),'-',V,X(:,4),'-.');
xlabel('V'); ylabel('X');
axis([V0,Vf,0,1]);
```

p802af.m

```
function dXdV=p802af(V,X)
dXdV=zeros(4,1);
k=1.1;
v0=0.9;
CA10=1;
CA20=1;
CA30=1;
CA40=1;
CA1=CA10*(1-X(1));
CA2=CA20*(1-X(2));
CA3=CA30*(1-X(3));
CA4=CA40*(1-X(4));
if(X(1)<=1.0)
    dXdV(1)=k/(v0*CA10);
else
    dXdV(1)=0;
end
```


 [h] (a)의 비교 부분에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p802a.m과 p802af.m으로 주어진다.

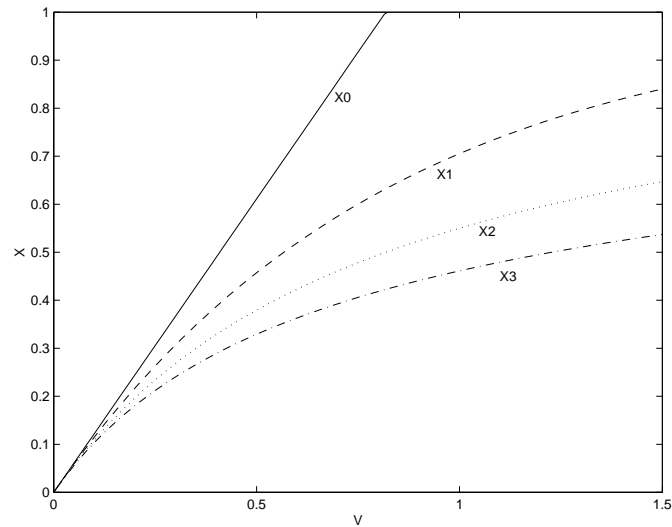


그림 8.3: 여러 반응 차수 값들에서 부피에 대한 전회율

$$\begin{aligned} dXdV(2) &= k \cdot CA2 / (v0 \cdot CA20); \\ dXdV(3) &= k \cdot CA3^2 / (v0 \cdot CA30); \\ dXdV(4) &= k \cdot CA4^3 / (v0 \cdot CA40); \end{aligned}$$

이 문제의 도식적 결과가 그림 8.3에 나타나 있다. 이 그림에서 전회율에 대한 반응 차수의 효과가 명백히 보여진다.

제 3 절 압력 강하가 있는 충전층 반응기에서의 기상 반응

3.1 개념 설명

반응 전후에 몰 수의 변화가 있는 등은, 기상, 충전층 반응기에서 압력 강하 및 전화율 계산.

3.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식과 양함수적 대수 방정식의 해

3.3 문제 설명

기상 촉매 반응 $A \xrightarrow{k} B$ 가 등은 조작하의 충전층 반응기에서 일어난다. 반응물은 농도 1 g-mole/dm^3 의 순수한 A이고, 입력 압력은 25 atm , 입구 부피 유속은 $1 \text{ dm}^3/\text{min}$ 이다. 반응물 A를 기준으로한 1차 반응 속도 상수 k 는 $1 \text{ dm}^3/\text{kg-cat}\cdot\text{min}$ 이다.

- (a) 1차 반응에서 전화율에 대한 압력 강하의 효과를 고찰하라. 서로 다른 세 압력 강하 인자 α 에서 전화율 X 와 상대압력 y 를 충전 무게 W 의 함수로 도시하라. ($0.05 \text{ kg}^{-1} \leq \alpha \leq 0.2 \text{ kg}^{-1}$)를 고려하라. W 가 0에서 $W_{\max} = 2 \text{ kg}$ 인 경우에 W 에 대하여 X 와 y 를 도시하라.
- (b) 반응 전후에 몰 수의 변화가 있는 ($\delta > 0$) 1차 반응 $A \rightarrow 3B$ 에 대하여 (a)를 반복하라.
- (c) 반응 전후에 몰 수의 변화가 있는 ($\delta < 0$) 1차 반응 $A \rightarrow \frac{1}{3}B$ 에 대하여 (a)를 반복하라.
- (d) (a), (b), (c)의 결과를 요약하라.

3.4 (부분적인) 해

(a) 이 반응기에 대한 몰 수지식은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dX}{dW} = \frac{-r'_A}{F_{A0}} \quad (8.12)$$

여기서 1차 속도 법칙은

$$-r'_A = kC_A \quad (8.13)$$

이고, 양론은 다음과 같은 결과를 준다.

$$C_A = C_{A0} \frac{(1-X)P}{(1+\epsilon X)P_0} \quad (8.14)$$

몰 수의 변화가 없으므로 $\epsilon = 0$ 이다. $y = P/P_0$ 라 정의하고 식 (8.14)에 대입하면 다음 결과를 얻는다.

$$C_A = C_{A0}(1-X)y \quad (8.15)$$

여기서 충전층 반응기에서의 압력 강하는 Fogler [4]에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha}{2} \left(\frac{1+\epsilon}{y} \right) \quad (8.16)$$

제안 각 경우에 다른 전화율 변수를 사용하는 문제 8.2에서 비교를 위하여 사용된 기법이 이 문제에도 쉽게 적용될 수 있다. 이 문제에서 다른 상대 압력도 역시 사용되어야 한다.

(b) $\epsilon = y_{A0}\delta = y_{A0}(3-1) = 2y_{A0} = 2$ 로 주어지는 ϵ 값의 변화를 제외하면, 식 (8.12), (8.13), (8.14), (8.15) 및 (8.16)이 다시 적용될 수 있다.

(c) 해는 ϵ 값이 다음과 같이 계산되는 것을 제외하고는 (a)의 결과와 같다.

$$\epsilon = y_{A0}\delta = y_{A0} \left(\frac{1}{3} - 1 \right) = -\frac{2y_{A0}}{3} = -\frac{2}{3} \quad (8.17)$$

제 4 절 촉매 막 반응기

4.1 개념 설명

압력 강하가 있고 국지 속도에 대한 물질전달 의존성이 있는 막에 의하여 생성물이 제거 되는 등은 촉매 반응기에서 반응물과 생성물의 농도와 유속 계산

4.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식과 양함수적 대수 방정식의 해

4.3 문제 설명

(기초 반응인) 화합물의 탈수소 반응이 등은 조건에서 선택적 막 반응기에서 일어난다.

$$A = B + \frac{1}{2}C \quad (8.18)$$

반응은 가역 반응이고, 평형 상수는 K_C 이다. 앞의 반응이 일어나는 막 반응기가 그림 8.4에 보여진다.

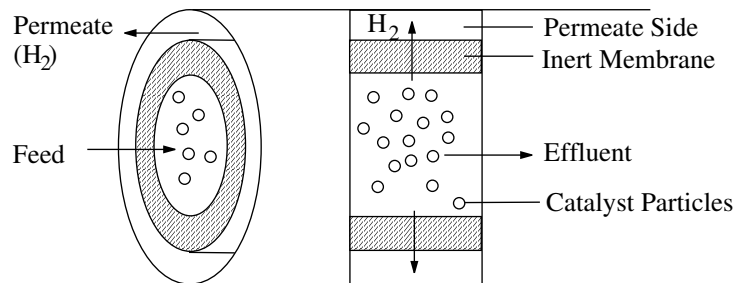


그림 8.4: 막에 의한 생성물의 제거가 일어나는 촉매 반응기(Fogler [4])

막 반응기를 사용하는 이점은 막을 통하여 생성물 중의 하나를 선택적으로 투과시킴으로써 반응을 정반응 쪽으로 몰아갈 수 있다는 것이다. 이 경우에 수소가 막을 통하여 확산되어 나오므로, 반응이 정반응 쪽으로 더 진행된다. 등은 조건이 가정된다.

막을 가로지르는 물질전달 속도는 막 자체의 저항 뿐만아니라 막의 양쪽의 경계층에 의한 저항에 의존한다. 막 표면을 지나는 유속이 증가함에 따라 경계층 두께는 얇아지고 저항은 줄어든다. 결과적으로 물질전달 계수는 증가한다. 유속에 따라 k_C 가 증가하는 경

향은 흐름의 형태에 의존한다. 물질전달 계수와 속도를 연관시키는 통상적인 상관관계는 다음과 같다.

$$k_C(at v) = k_C(at v_0) \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/2} \quad (8.19)$$

여기서 $k_C(at v_0)$ 는 부피 유속 v_0 에서의 물질전달 계수이고, $k_C(at v)$ 는 v 에서의 물질전달 계수이다. 하지만, 막을 통한 전달이 율속단계이면 물질전달 계수는 속도에 무관하다.

이 문제에서 속도에 대한 물질전달 계수의 의존성은 다음과 같이 주어지고,

$$k_C = k_{C0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/2} \quad (8.20)$$

C 의 투과 농도가 낮을 때, 막에서의 C 의 전달은 $k_C a C_C$ 로 주어진다. 다음의 인자 값들을 적용한다.

$$k = 0.5 \frac{\text{dm}^3}{\text{kg} \cdot \text{min}} \quad v_0 = 50 \text{dm}^3/\text{min} \quad (8.21)$$

$$P_0 = 10 \text{atm} \quad F_{A0} = 10 \frac{\text{kg} \cdot \text{mol}}{\text{min}} \quad \alpha = 0.002 \frac{\text{atm}}{\text{kg}} \quad (8.22)$$

$$k_{C0} = 0.1 \frac{\text{dm}}{\text{min}} \quad a = 2 \frac{\text{dm}^2}{\text{kg}} \quad W = 200 \text{kg} \quad (8.23)$$

다음의 경우에 B 의 몰 유속, F_B 의 계산된 출력 값을 비교하라.

- (a) 기본 경우
- (b) 기본 경우에서 막을 통한 전달이 없을 때
- (c) 기본 경우에서 압력 강하가 없을 때
- (d) 기본 경우에서 막을 통한 전달과 압력 강하가 없을 때

4.4 (부분) 해

이 경우에 대해서 다음의 식들을 적용할 수 있다.

몰 수지식

$$\begin{aligned} \frac{dF_A}{dW} &= r'_A \\ \frac{dF_B}{dW} &= -r'_A \\ \frac{dF_C}{dW} &= -\frac{1}{2}r'_A - k_C a C_C \end{aligned} \quad (8.24)$$

반응 속도식

$$r'_A = -k \left(C_A - \frac{C_B C_C^{1/2}}{K_C} \right) \quad (8.25)$$

양론

$$C_A = \frac{F_A}{v} \quad C_B = \frac{F_B}{v} \quad C_C = \frac{F_C}{v} \quad (8.26)$$

$$v = v_0 \left(\frac{F_A + F_B + F_C}{F_{A0}} \right) \frac{P_0}{P} = v_0 \left(\frac{F_A + F_B + F_C}{F_{A0}} \right) \frac{1}{y} \quad (8.27)$$

여기서

$$y = \frac{P}{P_0} \quad (8.28)$$

이다.

압력 강하

$$\frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha \left(\frac{F_A + F_B + F_C}{F_{A0}} \right)}{2y} \quad (8.29)$$

물질전달 계수

$$k_C = k_{C0} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/2} \quad (8.30)$$

제 5 절 가역 액상 반응이 일어나는 반회분 반응기

5.1 개념 설명

평형 및 율속 가정하에서 반회분 반응기에서 일어나는 등온 액상 반응에서 전화율 계산

5.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식과 양함수적 대수 방정식의 해

5.3 문제 설명

Butyl acetate와 ethanol을 생성하기 위하여, 순수한 ethyl acetate가 있는 반회분 반응기에 순수한 butanol을 공급한다. 반응은 다음과 같이 진행되며,



다음과 같이 표기되는 기초 가역 반응이다.



반응은 300K의 등온에서 진행된다. 이 온도에서 농도를 근거로한 평형상수는 1.08이고 반응 속도 상수는 $9 \times 10^{-5} \text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$ 이다. 초기에 반응기에는 200dm^3 의 ethyl acetate가 있었고, 반응기가 조작되기 시작한 후 4000초 동안 butanol은 $0.05 \text{dm}^3/\text{s}$ 의 속도로 공급된다. Butanol의 공급이 끝나면, 반응기는 회분 반응기 처럼 조작된다. 반응기에서의 ethyl acetate의 초기 농도는 $7.72 \text{ g}\cdot\text{mole}/\text{dm}^3$ 이고 공급 butanol의 농도는 $10.93 \text{ g}\cdot\text{mole}/\text{dm}^3$ 이다.

- (a) 반응기 조업 첫 5000초 동안에 대해서 반응기 내에서의 A, B, C, D의 농도를 계산하고 도시하라.
- (b) 반응속도 상수를 100배 함으로써 평형은 항상 유지되게하고 (a)의 요구하는 계산과 도시를 반복하여 반응기 조업을 모사하라.
- (c) 반응기 조업 첫 5000초 동안에 대해서 (b)의 평형 전회율과 (a)의 조건하에서의 전회율을 비교하라.
- (d) 만약 연속되는 다음 반회분식 조업 사이의 조업 중단 시간을 2000초라 하면, butyl acetate의 생산 속도를 최대로 하는 반응기 조업시간을 구하여라.

5.4 (부분적인) 해

반회분식 반응기에 적용되는 몰 수지식, 속도 법칙 및 양론 식들은 다음과 같다.

몰 수지식

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad \frac{dN_B}{dt} = r_A V \quad (8.33)$$

$$\frac{dN_C}{dt} = -r_A V \quad \frac{dN_D}{dt} = -r_A V \quad (8.34)$$

속도 법칙

$$-r_A = k \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_e} \right) \quad (8.35)$$

양론

$$C_A = \frac{N_A}{V} \quad C_B = \frac{N_B}{V} \quad (8.36)$$

$$C_C = \frac{N_C}{V} \quad C_D = \frac{N_D}{V} \quad (8.37)$$

총괄 물질 수지식

$$\frac{dV}{dt} = v_0 \quad (8.38)$$

전회율의 정의

$$x_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \quad (8.39)$$

Butyl acetate의 생산 속도 정의

$$P = \frac{N_C}{(t_p + 2000)} \quad (8.40)$$

평형에서 알짜 반응 속도는 0 또는 $r_A = 0$ 이다. 미분 방정식으로 기술된 문제에서 알짜 반응 속도를 0으로 두는 간편한 방법은 (b)에서 제시된 바와 같이 반응 속도 상수를 큰 값으로 주는 것이다.


(a) (a)번 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트 들은 다음과 같다. 조업의 첫 4000s 동안 반응기로 들어가는 butanol의 공급 속도, v_0 를 도입하기 위하여 “if ... else ... end” 구문이 사용된다는 것에 주목하라.

p805a.m

```
clear all
ti=0;
Vi=200;
NAi=1544;
NBi=0;
NCi=0;
NDi=0;
tf=5000;
NA0=200*7.72;
Xi=[Vi; NAi; NBi; NCi; NDi; NAi; NBi; NCi; NDi]';
[t,X]=ode45('p805af',[ti tf],Xi);
xA=(NA0-X(:,2))/NA0;
xAe=(NA0-X(:,6))/NA0;
plot(t,xA,t,xAe,'--');
xlabel('time(s)');
ylabel('Conversion of Ethyl Acetate');
axis([ti,tf,0,0.7]);
```

p805af.m

```
function dXdt=p805af(t,X)
dXdt=zeros(9,1);
k=9e-5;
ke=100*k;
Ke=1.08;
CB0=10.93;
if(t<=4000)
    v0=0.05;
else
    v0=0;
```

 (a)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p805a.m과 p805af.m으로 주어진다.

```

end
CA=X(2)/X(1);
CB=X(3)/X(1);
CC=X(4)/X(1);
CD=X(5)/X(1);
CAe=X(6)/X(1);
CBe=X(7)/X(1);
CCe=X(8)/X(1);
CDe=X(9)/X(1);
rA=-k*(CA*CB-CC*CD/Ke);
rAe=-ke*(CAe*CBe-CCe*CDe/Ke);
dXdt(1)=v0;
dXdt(2)=rA*X(1);
dXdt(3)=rA*X(1)+v0*CB0;
dXdt(4)=-rA*X(1);
dXdt(5)=-rA*X(1);
dXdt(6)=rAe*X(1);
dXdt(7)=rAe*X(1)+v0*CB0;
dXdt(8)=-rAe*X(1);
dXdt(9)=-rAe*X(1);
return

```

(c) 속도 기준의 전화율과 평형 기준의 전화율은 그림 8.5에서 볼 수 있다. 기대했던 것과 같이 항상 평형 전화율이 속도 기준 전화율 보다 명백히 크다. 이 그래프는 (a)번의 경우인 속도 기준 전화율과 (b)번의 평형 기준 전화율을 같은 MATLAB 함수 스크립트에서 풀어서 그려질 수 있다. 도식적인 비교를 위한 이 유용한 방법은 문제 8.1에서도 적용된 바 있다.

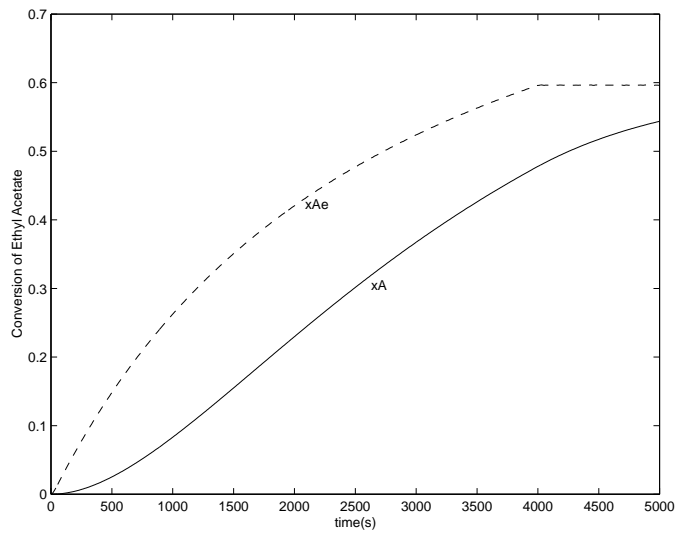


그림 8.5: 속도 기준 전환율과 평형 기준 전환율의 비교

제 6 절 직렬 연결된 세 개의 연속 흐름 교반 탱크 반응기(CSTR)의 조작

6.1 개념 설명

직렬 연결된 세 개의 등온 액상 CSTR에서 정상상태 및 동적 거동 계산

6.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식과 양함수적 대수 방정식의 해

6.3 문제 설명

다음과 같은 액상 비가역 기초 반응이 그림 8.6에 보이는 것과 같은 직렬 연결된 세 개의 CSTR에서 진행된다.



성분 A와 B는 첫 번째 CSTR로 따로 공급된다. 각 흐름의 부피 유속은 $6\text{dm}^3/\text{min}$ 이다. 각 CSTR의 부피는 200dm^3 이고 각 반응기는 초기에 불활성 용매로 채워져 있다. 반응물의 초기 농도는 $C_{A0} = C_{B0} = 2.0\text{g}\cdot\text{mol}/\text{dm}^3$ 이고, 반응 속도 상수는 $k = 0.5\text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}\cdot\text{min}$ 이다.

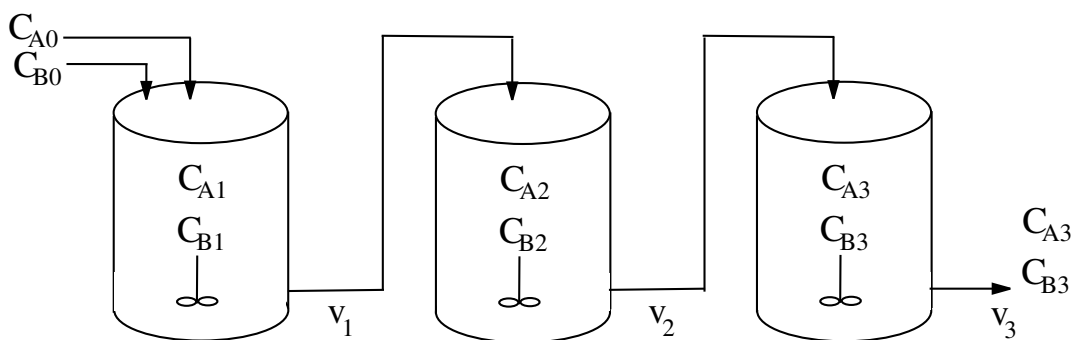


그림 8.6: 세 CSTR의 직렬 연결

- (a) 세 번째 반응기를 떠나는 모든 반응물의 정상상태 농도를 계산하라. 제안: 비정상 상태 반응기 조작을 기술하는 상미분 방정식으로 이 문제에 대한 방정식을 세우고, 농도가 더 이상 변하지 않는(정상상태) 시간까지 이 방정식들을 적분하라.
- (b) (세 번째 반응기를 나가는 C_A 가 정상상태 값의 99%가 되는) 정상상태에 도달하는 시간을 결정하라.
- (c) 조업 시작에서 (b)번에서 결정된 정상상태 도달 시간까지 각 반응기에서의 A의 농도를 도시하라.
- (d) 반응물 B가 각 반응기로 균등하게 나뉘어져 들어가는 조작을 고려하자. 이때 (a), (b) 및 (c)를 반복하라. (e) 총 부피가 600dm³인 플러그 흐름 반응기에서 동일한 공급 조건의 경우에 대하여 (a)의 결과와 비교하라.

6.4 해

(a)-(c) 각 반응기 i 에 대하여 물질수지를 세울 수 있다. 액상 반응에 대하여 반응 전후의 부피 변화는 무시된다. 따라서 비정상상태 수치식은 다음과 같은 상미분 방정식들이 된다.

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = (v_{0A}C_{A0} - v_1C_{A1} - kC_{A1}C_{B1}V_1)/V_1 \quad (8.42)$$

$$\frac{dC_{B1}}{dt} = (v_{0B}C_{B0} - v_1C_{B1} - kC_{A1}C_{B1}V_1)/V_1 \quad (8.43)$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = (v_1C_{A1} - v_2C_{A2} - kC_{A2}C_{B2}V_2)/V_2 \quad (8.44)$$

$$\frac{dC_{B2}}{dt} = (v_1C_{B1} - v_2C_{A2} - kC_{A2}C_{B2}V_2)/V_2 \quad (8.45)$$

$$\frac{dC_{A3}}{dt} = (v_2C_{A2} - v_3C_{A3} - kC_{A3}C_{B3}V_3)/V_3 \quad (8.46)$$

$$\frac{dC_{B3}}{dt} = (v_2C_{B2} - v_3C_{A3} - kC_{A3}C_{B3}V_3)/V_3 \quad (8.47)$$

여기서

$$C_{A0} = C_{B0} = 2.0; \quad k = 0.5; \quad V_1 = V_2 = V_3 = 200 \quad (8.48)$$

이다.

정상상태 해를 결정하는 간편한 방법은 미분 방정식들은 도함수들이 0이되는 긴 시간까지 적분하는 것이다. 따라서 이는 정상상태 조업에 해당한다. 또다른 방법은 시간에 대한 도함수를 0으로 두어서 얻어지는 비선형 방정식들을 푸는 것이다. 일단 정상상태가 결정되면, 동적 거동은 수치해로부터 결정된다.

(d) 각 반응기에 대한 물질수지 식은 순수한 B의 새로운 공급을 포함하여 고쳐져야 한다. 따라서 식 (8.45)와 (8.47)은 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\frac{dC_{B2}}{dt} &= (v_{0B}C_{B0} + v_1C_{B1} - v_2C_{B2} - kC_{A2}C_{B2}V_2)/V_2 \\ \frac{dC_{B3}}{dt} &= (v_{0B}C_{B0} + v_1C_{B1} - v_2C_{B2} - kC_{A2}C_{B2}V_2)/V_2\end{aligned}\quad (8.49)$$

부피 유속은 $v_{0B} = 2$, $v_1 = 8$, $v_2 = 10$ 및 $v_3 = 12$ 로 바뀌어야 한다.

(e) 플러그 흐름 반응기에서 각 반응물의 농도에 대한 물질수지는 다음과 같은 상미분 방정식이 된다. 여기서 $v_0 = 12\text{dm}^3/\text{min}$ 이다. 반응기로의 혼합된 입력은 $C_{A0} = C_{B0} = 1.0\text{ g-mol}/\text{dm}^3$ 이 된다.

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{kC_A C_B}{v_0} \quad (8.50)$$

$$\frac{dC_B}{dV} = -\frac{kC_A C_B}{v_0} \quad (8.51)$$

앞의 미분 방정식은 $V = 0$ 에서 $V = 600\text{dm}^3$ 까지 적분되어야 한다.

제 7 절 회분 반응기 속도 데이터의 미분법 해석

7.1 개념 설명

회분 반응기의 데이터에 미분법을 적용하여 반응 차수와 반응 속도 상수의 결정

7.2 사용된 수치해법

실험 데이터를 다항식 으로 맞춤, 표로 주어진 데이터를 미분, 데이터를 대수적 표현으로의 선형 및 비선형 회귀분석

7.3 문제 설명

17°C에서 xylene의 브롬화 반응에 대한 데이터가 Hill [5]에 의하여 보고되었다. 이 반응은 상당히 과량의 반응물 xylene을 포함하는 회분식 반응기에 (촉매로) 요오드와 소량의 반응물 브롬을 투입하여 연구되었다. 반응 전후에 반응물 xylene과 촉매 요오드의 농도는 근사적으로 일정하다. 회분 반응기에 대한 물질수지는 다음과 같게 된다.

$$\frac{dC_{\text{Br}_2}}{dt} = -k(C_{\text{Br}_2})^n \quad (8.52)$$

여기서 C_{Br_2} 는 g-mol/dm³ 단위의 브롬의 농도이고, k 는 요오드와 xylene의 농도에 의존하는 유사 반응 속도 상수이고, n 은 반응 차수이다. 식 (8.52)는 식의 양변에 자연 로그를 취하면 다음과 같이 쉽게 선형화 된다.

$$\ln\left(-\frac{dC_{\text{Br}_2}}{dt}\right) = \ln k + n \ln(C_{\text{Br}_2}) \quad (8.53)$$

이 표현은 k 와 n 을 결정하는 선형 회귀분석에 사용될 수 있다.

k 와 n 을 결정하기 위하여 식 (8.52)에 직접 비선형 회귀분석을 적용할 수 있다.


- (a) 표 8.2에 주어진 t 에 대한 C_{Br_2} 의 데이터를 나타내는 다항식을 구하라.
- (b) 각 실험 데이터 점에서 C_{Br_2} 에 대한 $d(C_{\text{Br}_2})/dt$ 의 표를 준비하라.
- (c) 선형화된 형태인 식 (8.53)으로부터 k 와 n 을 결정하라.
- (d) 비선형 형태인 식 (8.52)로부터 비선형 회귀분석을 사용하여 k 와 n 을 결정하라.
- (e) (c)와 (d)의 결과를 비교하라. 차이가 있으면 논의하라.

표 8.2: 시간에 따른 측정된 브롬의 농도

시간	브롬농도	시간	브롬 농도
min	g-mol/dm ³	min	g-mol/dm ³
0	0.3335	19.60	0.1429
2.25	0.2965	27.00	0.1160
4.50	0.2660	30.00	0.1053
6.33	0.2450	38.00	0.1053
8.00	0.2255	41.00	0.0767
10.25	0.2050	45.00	0.0705
12.00	0.1910	47.00	0.0678
13.50	0.1794	57.00	0.0553
15.60	0.1632	63.00	0.0482
17.85	0.1500		

7.4 해(제안)

실험 데이터의 회귀분석은 2장에서 논의하였다.

 이 문제의 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p807.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 8 절 회분 반응기 속도 데이터의 적분법 해석

8.1 개념 설명

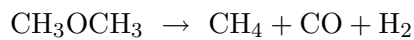
회분 반응기의 데이터에 적분법을 적용하여 반응 차수와 반응 속도 상수의 결정

8.2 사용된 수치해법

실험 데이터를 대수적 표현으로의 선형 및 비선형 회귀분석

8.3 문제 설명

Dimethyl ether의 기상 분해 반응은 Hinshelwood와 Askey [8]에 의해서 552°C의 일정 부피 회분식 반응기에서 연구되었다.



실험은 시간에 따라 전압(total pressure)을 측정하여서 행해졌다. 대표적인 결과가 표8.3에 주어져 있다. 회분 반응기에서 1차 반응에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{3P_0 - P}{2P_0}\right) = -kt \quad (8.54)$$


여기서 P_0 는 초기 압력, P 는 측정된 압력, k 는 반응 속도 상수이다.

- (a) 표 8.3에 주어진 데이터를 식 (8.54)를 사용하여 직접 회귀분석하여 1차 반응 속도 상수와 신뢰도 구간을 결정하라.
- (b) 식 (8.54)를 P 에 대하여 풀고 비선형 회귀분석을 사용하여 1차 반응 속도 상수와 95%의 신뢰도 구간을 결정하라.

표 8.3: Dimethyl Ether의 분해 반응에서 전압의 변화

시간, t	압력	시간, t	압력
s	mmHg	s	mmHg
0	420	182	891
57	584	219	954

85	662	261	1013
114	743	299	1054
145	815		

 이 문제의 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p808.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 9 절 회분 반응기 속도 데이터의 적분법 해석-2분자 반응

9.1 개념 설명

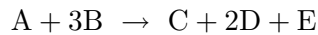
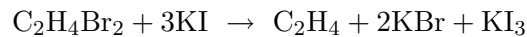
회분식 반응기의 데이터에 적분법을 적용하여 반응 차수와 반응 속도 상수의 결정

9.2 사용된 수치해법

변환된 데이터의 선형 회귀분석

9.3 문제 설명

99%의 메탄올에서 ethylen dibromide와 요오드화 칼륨의 액상 반응은 R.T. Dillon [3]에 의하여 60°C에서 연구되었다.



Ethylen dibromide의 농도는 회분 반응기에서 시간의 함수로 측정되었다. 데이터는 시간의 함수로 ethylen dibromide의 농도 C_A 와 계산된 전화율 X_A 의 향으로 표 8.4에 주어졌다. 초기 농도는 $C_{A0} = 0.02864 \text{ kg-mol/m}^3$ 과 $C_{B0} = 0.1531 \text{ kg-mol/m}^3$ 이다.

전화율에 근거하여 반응 차수와 그에 해당하는 속도 상수를 결정하기 위한 편리한 방법이 Hill [5]에 의하여 논의되었다. 회분식 반응기에서 전화율을 사용하는 물질수지식은 다음과 같다.

(a) 0차 반응

$$C_{A0}X_A = kt \quad (8.55)$$

(b) A에 대하여 1차, B에 대하여 0차 반응

$$\ln[1/(1 - X_A)] = kt \quad (8.56)$$

(c) A와 B에 대하여 1차 반응

$$\frac{1}{(\theta_B - 3)C_{A0}} \ln \left(\frac{1 - 3X_A/\theta_B}{1 - X_A} \right) = kt \quad (8.57)$$


여기서 t 는 초 단위의 시간이며, k 는 반응 속도 상수이다. 반응물의 초기 농도 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (8.58)$$

- (a) 표 8.4를 식 (8.55)에서 (8.57)까지에 맞춰서 반응 차수와 적절한 반응 속도 상수를 결정하라.
- (b) 회분식 반응기에서의 물질수지와 반응 양론을 적용하여 식 (8.55)에서 (8.57)까지를 유도하라.

표 8.4: Ethylen Dibromide와 요오드화 칼륨 사이의 반응에 대한 반응속도

시간, t (s)	전환율, X_A
0	0
29.7	0.2863
40.5	0.3630
47.7	0.4099
55.8	0.4572
62.1	0.4890
72.9	0.5396
83.7	0.5795

 이 문제의 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p809.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 10 절 초기 속도법 데이터 해석

10.1 개념 설명

회분식 반응기의 데이터로부터 초기 속도법을 사용하여 반응 차수와 반응 속도 상수의 결정

10.2 사용된 수치해법

모델의 매개인자를 얻기 위한 비선형 회귀분석

10.3 문제 설명

표 8.5에서 $(-dP_A/dt)$ 로 주어진 초기 속도 데이터는 $A + 2B \rightarrow C$ 의 기상 반응에 대해서 결정된 것이다. 속도식은 다음과 같은 형태를 갖는다고 가정되어 진다.

$$-r_A = k(P_A)^\alpha(P_B)^\beta \quad (8.59)$$


여기서 k 는 반응 속도 상수, α 는 A 의 반응 차수, β 는 B 의 반응 차수이다.

- (a) 비선형 회귀분석을 사용하여, k , α , β 의 수치값을 구하라.
- (b) (a)번에서 구한 α 와 β 값은 정수나 간단한 분수로 고정하고, 신뢰도 구간 95%에서 k 의 값을 구하라.

표 8.5: 초기 압력에 대한 초기 속도 데이터

	P_A	P_B	$-r_A$
시기	torr	torr	torr/s
1	6	20	0.420
2	8	20	0.647
3	10	20	0.895
4	12	20	1.188
5	16	20	1.811
6	10	10	0.639

7	10	20	0.895
8	10	40	1.265
9	10	60	1.550
10	10	100	2.021

 이 문제의 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p810.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 11 절 속도 데이터 해석의 반감기법

11.1 개념 설명

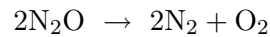
반감기법을 사용하여 반응 차수, 반응 속도 상수 및 활성화 에너지의 결정

11.2 사용된 수치해법

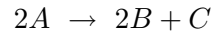
데이터의 변환 및 다중 선형 회귀분석

11.3 문제 설명

Hinshelwood와 Burk [6]는 다음과 같은 반응이 일어나는 일정 부피의 회분 반응기에서 nitrous oxide의 열분해 반응을 연구하였다.



또는



등온($T=1055\text{K}$) 조건에서의 대표적인 반감기 데이터는 표 8.6에 주어져 있고, 비등온 조건에 대한 데이터는 표 8.7에 주어져 있다.

표 8.6: 1055K에서 반감기 데이터

번호	반감기, $t_{1/2}$ s	온도, T K	농도, C_{A0} g-mol/dm ³ × 10 ³
1	1048	1055	1.6334
2	919	1055	1.8616
3	704	1055	2.4315
4	537	1055	3.1533
5	474	1055	3.6092
6	409	1055	4.1031
7	382	1055	4.4830
8	340	1055	4.9769

표 8.7: 여러 온도에서의 반감기 데이터

번호	반감기, $t_{1/2}$	온도, T	농도, C_{A0}
	s	K	g-mol/dm ³ × 10 ³
1	1240	1060	1.2478
2	1352	975	2.5899
3	510	970	3.0250
4	918	1035	4.0495
5	455	1035	4.2599
6	318	1050	5.3060

Fogler [4]는 회분식 반응기에서 속도식이 $-r_A = kC_A^\alpha$ 로 주어지는 경우에 적분된 설계 방정식을 구했고, 반감기의 향으로 다음과 같이 나타내었다.

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)} \left(\frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right) \quad (8.60)$$

앞 식은 양변에 자연 log를 취하면 다음과 같이 선형 회귀분석을 적용하기 적합한 형태로 선형화 된다.

$$\ln t_{1/2} = \ln \frac{2^{\alpha-1} - 1}{k(\alpha - 1)} + (1 - \alpha) \ln C_{A0} \quad (8.61)$$

속도 데이터의 온도가 변하면, 속도 상수에 대한 온도의 효과를 나타내기 위하여 다음과 같은 Arrhenius 식이 사용된다.

$$k = A \exp[-E/(RT)] \quad (8.62)$$

여기서 T 는 절대온도, R 는 기체상수 (8.413kJ/g-mol·K), E 는 (kJ/g-mol 단위의) 활성화 에너지, A 는 반응 속도 상수 단위의 빈도 인자(frequency factor)이다. Arrhenius 표현을 식 (8.60)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{\{A \exp[-E/(RT)]\}(\alpha - 1)} \left(\frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right) \quad (8.63)$$

이 식은 비등온 반감기 데이터를 상관짓는데 사용될 수 있다.


식 (8.63)의 선형화된 형태는 다음과 같이 주어진다.

$$\ln t_{1/2} = \ln \left(\frac{2^{\alpha-1} - 1}{\alpha - 1} \right) - \ln A + \frac{E}{RT} + (1 - \alpha) \ln C_{A0} \quad (8.64)$$

- (a) 이 반응에 대한 속도식을 $-r_A = kC_A^\alpha$ 라 가정하고, 표 8.6의 데이터를 사용하여 1055K에서 반응 차수와 반응 속도 상수를 결정하기 위하여 식 (8.61)에 선형 회귀분석을 적용하라.
- (b) 식 (8.60)에 비선형 회귀분석을 적용하고 (a)번의 수렴된 값들을 비선형 회귀분석에 대한 초기 추정치로 사용하여 (a)번을 다시 풀라.
- (c) 표 8.6과 8.7의 데이터와 식 (8.64)에 대한 선형 회귀분석을 사용하여, 반응 차수, 그에 해당하는 빈도 인자 및 kJ/g-mol 단위의 반응 속도 상수에 대한 활성화 에너지를 예측하라.
- (d) 식 (8.63)에 비선형 회귀분석을 적용하고 (c)번의 수렴된 결과를 비선형 회귀분석에 대한 초기 추정치로 사용하여 (c)번을 다시 풀라.

11.4 해(제안)

이 문제에서 요구되는 선형 및 비선형 회귀분석은 MATLAB을 사용하여 수행될 수 있다. 데이터의 선형 및 비선형 회귀분석은 2장에서 심도있게 논의하였다. 가장 자세한 논의는 문제 2.3과 2.8에서 볼 수 있다.

 (a와 b번)과 (c와 d번)에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p811ab.mat와 p811cd.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 12 절 회분 반응기에서 속도 데이터 해석을 위한 과량법

12.1 개념 설명

과량법을 사용하여 반응 차수, 반응 속도 상수의 결정

12.2 사용된 수치해법

실험 데이터를 다항식으로 맞춤, 표로 주어진 데이터의 미분과 선형 및 비선형 회귀분석

12.3 문제 설명

Dioxane 용액에서 아세트 산과 사이클로 헥산올의 반응은 황산 촉매하에서 일어난다. 이 반응은 교반이 잘되는 회분 반응기를 사용하여 40°C에서 연구되었다. 반응은 $A + B \rightarrow C + D$ 로 기술된다. 초기에 $C_{A0} = C_{B0} = 2 \text{ g-mol/dm}^3$ 의 같은 농도를 사용한 경우에 대하여, A의 농도는 표 8.8에 주어진 것과 같이 시간에 따라 변한다. 다른 실험은 $C_{A0} = 1 \text{ g-mol/dm}^3$, $C_{B0} = 8 \text{ g-mol/dm}^3$ 을 사용하여 진행되었다. 이 실험에 대한 결과는 표 8.9에 요약되어 있다. 부피가 일정한 회분식 반응기에서 반응물 A에 대한 물질수지로부터 다음과 같이 주어지는 반응 속도 및 반응 속도식과 같은 시간에 대한 도함수를 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (8.65)$$

여기서 t 는 분 단위의 시간, k 는 반응 속도 상수, α 는 C_A 에 대한 반응 차수, β 는 C_B 에 대한 반응 차수이다.


- (a) 표 8.8에 주어진 데이터를 사용하여 주어진 실험 시간에서 도함수 dC_A/dt 로 주어지는 반응 속도를 계산하라. 이 속도로부터 반응 속도 상수와 총괄 반응 차수 $\alpha + \beta$ 를 계산하라.
- (b) 표 8.9에 주어진 데이터를 사용하여, 주어진 실험 시간에서 반응 속도를 계산하라. 이 실험 도중에는 크게 변하지 않는다고 가정하여, 성분 A에 대한 근사된 반응 차수 α 를 계산하라.
- (c) 반응 양론을 사용하여 다양한 시간에서 C_B 를 계산하여 (b)번을 다시 풀라.
- (d) (a)와 (b)에서 결정된 반응 속도에 비선형 회귀분석을 적용하여, k , α , β 의 정확한 값을 결정하라. (k 에 대한 최종 결과를 보고하기 전에 α 와 β 값을 정수나 간단한 분수로 보정하라.)

표 8.8: $C_{A0} = 2 \text{ g-mol/dm}^3$, $C_{B0} = 2 \text{ g-mol/dm}^3$ 인 경우에 시간에 대한 아세트 산의 농도

번호	시간, t	농도, C_A
	min	$\text{g-mol/dm}^3 \times 10^3$
1	0	2.000
2	120	1.705
3	150	1.647
4	180	1.595
5	210	1.546
6	240	1.501
7	270	1.460
8	300	1.421

표 8.9: $C_{A0} = 1\text{g-mol/dm}^3$, $C_{B0} = 8\text{g-mol/dm}^3$ 인 경우에 시간에 대한 아세트 산의 농도

번호	시간, t	농도, C_A
	min	$\text{g-mol/dm}^3 \times 10^3$
1	0	1.000
2	30	0.959
3	45	0.939
4	75	0.903
5	120	0.854
6	150	0.824
7	210	0.771
8	255	0.734

 (a)와 (b)번에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p812a.mat와 p812b.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 13 절 CSTR을 위한 속도 데이터 해석

13.1 개념 설명

CSTR에서 진행되는 기상 비가역 반응에 대한 반응 차수와 이에 해당하는 반응 속도 상수의 결정

13.2 사용된 수치해법

대수적 표현의 인자를 얻기위한 데이터의 회귀분석

13.3 문제 설명

양론 관계가 $A \rightarrow B + 2C$ 로 나타내어지는 균질 비가역 기상 반응이 300°C , 0.9125기압에서 1dm^3 의 CSTR에서 진행된다. 반응기 입력이 순수한 A인 반응기 조건에서 입력 유속 v_0 에 대한 전화를 X_A 가 표 8.10에 요약되어 있다. CSTR에서 A에 대한 물질수지는 다음과 같다.


$$v_0 = \frac{VkC_{A0}^n(1+X_A)^n}{C_{A0}X_A(1+2X_A)^n} = \frac{VkC_{A0}^n(1+X_A)^{n-1}}{X_A(1+2X_A)^n} \quad (8.66)$$

여기서 v_0 는 dm^3/s 단위의 부피 유속이고, V 는 dm^3 단위의 반응기의 부피, k 는 반응 속도 상수, $C_{A0} = 0.1942\text{g-mol}/\text{dm}^3$, n 은 반응 차수이다. 앞의 식에서 반응 전후의 부피 변화를 설명하는 인자 2가 분모에 포함되어 있는 것에 주의하라.

A에 대한 반응 차수(정수 값으로)를 결정하고 이에 해당하는 반응 속도 상수를 계산하라.

표 8.10: CSTR의 전화율 데이터

v_0		v_0	
dm ³ /s	X_A	dm ³ /s	X_A
250	0.45	5	0.8587
100	0.5562	2.5	0.8838
50	0.6434	1	0.9125
25	0.7073	0.5	0.8587
10	0.7874		

 이 문제에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p813.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

⁰이 문제의 데이터들은 McCracken과 Dickson [10]의 결과를 사용하여 얻어졌다.

제 14 절 플러그 흐름 반응기 속도 데이터의 미분법 해석

14.1 개념 설명

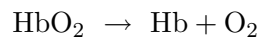
플러그 흐름 반응기에서 진행되는 액상 반응에 대한 반응 차수와 이에 해당하는 반응 속도 상수의 미분법 해석

14.2 사용된 수치해법

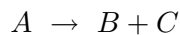
표로 주어진 데이터의 미분 및 맞춤, 데이터의 선형 또는 비선형 회귀분석

14.3 문제 설명

산소는 인공 혈액에 있는 헤모글로빈에 포함되어 살아있는 조직으로 전달되고, 조직의 모세관을 통하여 각 세포로 전달된다. 모세관-세포 경계에서 헤모글로빈의 탈산소의 초기 단계는 비가역으로 가정될 수 있으며, 다음과 같이 나타내어 진다.



또는



이 탈산소 반응의 동력학은 0.158cm 지름의 플러그 흐름 반응기에서 연구되었다. $1 \times 10^{-5} \text{g-mol/cm}^3$ 농도의 HbO_2 용액이 $19.60 \text{cm}^3/\text{s}$ 의 속도로 반응기로 주입된다. 산소의 농도는 관의 길이를 따라서 2.5cm 간격으로 놓여진 전극으로 측정된다. HbO_2 용액의 일정 주입 속도에 대한 한 번의 실험 결과 데이터가 표 8.11에 요약되어 있다.

이 플러그 흐름 반응기에서 헤모글로빈에 대한 물질수지식은 미분 방정식 형태로 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dX_A}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}} \quad (8.67)$$

여기서 X_A 는 HbO_2 의 전화율, V 는 cm^3 단위의 반응기 부피, r_A 는 농도의 단위를 g-mol/cm^3 로 사용하는 속도식, F_{A0} 는 g-mol/s 단위의 반응기로의 A 의 주입 속도이다.


⁰Fogler, H.S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 1st ed., Englewood Cliff, NJ: Prentice Hall, 1986에서 발췌

속도 데이터 해석의 미분법은 미분 방정식 형태의 물질수지식(반응기 설계 방정식)을 실험 데이터에 맞추는 것이다. 이 경우에 식 (8.67)를 직접 사용하기 위해서는 반응기 부피에 따른 전화율로부터 도함수에 대한 정보가 필요하게 된다.

- (a) 표 8.11의 데이터를 다항식으로 맞추고, 여러 전극 위치에서 dX_A/dV 를 결정하라.
- (b) 이 반응에 대한 속도식을 $-r_A = kC_A^\alpha$ 라 가정하고, 반응차수 α 를 정수 또는 간단한 분수로 결정하기 위하여 식 (8.67)에 비선형 회귀분석을 직접 사용하라.
- (c) 식 (8.57)을 해석적으로 적분하고 원래의 데이터로부터 선형 도시를 얻을 수 있다는 것을 보임으로써 (b)번에서 얻은 반응 차수가 옳다는 것을 입증하라. 원래의 데이터를 약간 변환하는 것이 필요할 지도 모른다.

표 8.11: 반응기 입구로부터의 길이의 함수로 주어진 헤모글로빈의 탈산소화

전극 위치 z (cm)	HbO ₂ 의 전화율 X_A
0.0	0.000
2.5	0.0096
5.0	0.0192
7.5	0.0286
10.0	0.0380
12.5	0.0472
15.0	0.0564
17.5	0.0655

 이 문제에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p814.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 15 절 플러그 흐름 반응기 속도 데이터의 적분법 해석

15.1 개념 설명

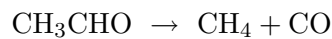
플러그 흐름 반응기에서 진행되는 기상 반응에 대한 반응 차수와 이에 해당하는 반응 속도 상수의 적분법 해석

15.2 사용된 수치해법

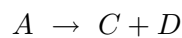
표로 주어진 데이터의 미분 및 맞춤, 데이터의 선형 또는 비선형 회귀분석

15.3 문제 설명

고온에서 acetaldehyde는 다음과 같이 분해된다.



또는



실험에서 순수한 acetaldehyde 증기가 주위의 노(furnace)에 의하여 510°C로 유지되는 반응 관을 통과한다. 반응관은 안쪽 지름이 2.5cm 길이가 50cm이고, 압력은 대기압이다. 실험 결과로 얻어진 여러 유속에 대한 분해 속도가 표 8.12에 요약되어 있다. 반응기 데이터의 적분법 해석의 적용은 특정 반응 속도식에 대한 반응기 설계 방정식(물질수지식)의 적분을 포함한다. Acetaldehyde 분해 반응과 같은 양론 관계의 일반적인 1차 기상 반응에 대하여, 반응 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$r_A = -kC_{A0} \frac{(1 - X_A)}{(1 + X_A)} \quad (8.68)$$

여기서 C_{A0} 는 반응기로 들어가는 입력 농도이다.

1차 반응에 대한 설계 방정식의 적분 형태는 Fogler에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{(1 + X_A)}{(1 - X_A)} dX_A \quad (8.69)$$

위 식을 해석적으로 적분하면 다음과 같이 된다.

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}} \left\{ 2 \ln \left[\frac{1}{(1 - X_A)} \right] - X_A \right\} \quad (8.70)$$

식 (8.70)을 정리하면 속도 상수가 선형 회귀분석으로 결정될 수 있는 몰단위의 주입속도와 전حويل과의 관계를 주는 다음과 같은 간편한 형태로 된다.

$$F_{A0} = \frac{kC_{A0}V}{\left\{2 \ln \left[\frac{1}{(1-X_A)} \right] - X_A \right\}} \quad (8.71)$$

2차 반응에 대해서도 적분하면

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \left[4 \ln(1 - X_A) + X_A + \frac{4X_A}{(1 - X_A)} \right] \quad (8.72)$$


와 같은 식을 얻으며, 회귀분석을 위한 다음과 같은 형태로 재배열 된다.

$$F_{A0} = \frac{kC_{A0}^2V}{\left[4 \ln(1 - X_A) + X_A + \frac{4X_A}{(1 - X_A)} \right]} \quad (8.73)$$

- (a) 표 8.12의 데이터에 선형 회귀분석을 적용하여 식 (8.71)으로부터 1차 반응 속도 상수와 식 (8.73)으로부터 2차 반응 속도 상수를 추산하라. 단위는 h, cm³, g-mol을 사용하라.
- (b) 데이터를 가장 잘 나타내는 반응 차수와 그에 해당하는 반응속도 상수를 선택하라. 선택을 정당화하라.

표 8.12: Acetaldehyde의 분해 데이터

번호	유속, F_{A0} (g-mol/h)	전حويل, X_A	번호	유속, F_{A0} (g-mol/h)	전حويل, X_A
1	9.09	0.524	5	4.55	0.652
2	2.05	0.775	6	3.27	0.705
3	0.909	0.871	7	2.68	0.738
4	1.73	0.797	8	0.682	0.894

 이 문제에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p815.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 16 절 촉매 반응에 대한 반응 속도식 결정

16.1 개념 설명

촉매 반응 속도식과 실험 데이터의 비교 평가

16.2 사용된 수치해법

복잡한 식의 비선형 회귀분석과 선형 회귀분석을 적용하기 전에 데이터의 변환과 복잡한 식의 선형화를 포함하는 다중 선형 회귀분석

16.3 문제 설명

Cutlip과 Peters [2]는 3차 부틸 알콜(A)이 isobutylene(B)과 물(W)로 분해되는 촉매 불균일 탈수 반응을 조사하였다. 반응은 상압하에서 여러 온도에서 연구되었다. 533.1K에서 반응물과 생성물의 여러 분압에 대한 관찰된 반응 속도가 표 8.13에 주어져 있다.

많은 서로 다른 반응 메카니즘과 율속 단계는 반응 속도를 24개의 분압의 함수로 표현한다. 예비 단계에서 걸러진 다음 4개의 속도식이 평가해볼 가치가 있다.

모델 1

$$r = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_W P_W} \quad (8.74)$$

모델 2

$$r = \frac{kK_A P_A}{1 + K_A P_A + K_W P_W + K_B P_B} \quad (8.75)$$

모델 3

$$r = \frac{kK_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_W P_W)^2} \quad (8.76)$$

모델 4

$$r = \frac{kK_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_W P_W + K_B P_B)^2} \quad (8.77)$$

여기서

r = 반응 속도, g-mol/h·g,

k = 반응 속도 상수, g-mol/h·g P_A, P_W, P_B = 각각 알콜, 물, 부틸렌의 분압, atm

K_A, K_W, K_B = 흡착 상수, atm⁻¹

표 8.13: 533.1K에서 분압의 함수로 주어진 반응 속도

번호	평균 분압 (atm)			반응속도 (g-mol/h·g)
	알콜	물	Buthylene	
1	0.7913	0.0177	0.0172	0.005047
2	0.6349	0.0159	0.0156	0.004409
3	0.4788	0.0149	0.0146	0.003857
4	0.3339	0.0157	0.0163	0.003048
5	0.6362	0.0146	0.1736	0.004464
6	0.4864	0.0128	0.3252	0.003671
7	0.3302	0.0135	0.4819	0.002716
8	0.651	0.1629	0.0104	0.004271
9	0.474	0.3374	0.0122	0.003244
10	0.3167	0.4982	0.01	0.002348
11	0.3506	0.0121	0.314	0.002841
12	0.3973	0.2705	0.0121	0.002903
13	0.3661	0.186	0.0083	0.002995
14	0.3219	0.0117	0.1819	0.002801
15	0.4757	0.0135	0.1821	0.003622
16	0.4857	0.1687	0.0089	0.003523

Cutlip과 Peters [2]는 데이터를 상관시키기 위하여 다음과 같은 경험적인 거듭제곱 형의 속도식도 고려하였다.

모델 5

$$r = k(P_A)^a(P_W)^w(P_B)^b \quad (8.78)$$

여기서 a, w, b 는 미지의 지수이다.

- (a) 표 8.13에 주어진 데이터를 맞추기 위하여 다섯 모델중의 하나를 선택하라. 모델의 매개인자를 결정하기 위하여 속도식의 선형화된 형태에 다중 선형 회귀분석을 적용하라.
- (b) 선택된 모델에 같은 속도 데이터를 사용하여 직접적인 비선형 회귀분석을 적용하라. 모델의 매개인자의 초기 가정치는 (a) 번의 매개인자이다. 이 과정은 선형 회귀 분석 결과를 비선형 회귀분석의 초기 가정치의 합리적인 값으로 제공하여준다는 것에 주목하라.
- (c) 나머지 모델에 대해서도 (a)와 (b)번을 반복하고, 여러 비선형 회귀분석의 분산을 결정하라. 분산이 최소인 모델을 최적 모델로 선택하라.
- (d) (c)의 결과를 Cutlip과 Peters [2]의 결과와 비교하라.

16.4 해(제안 및 부분적인 해)

(a) 선형 및 비선형 회귀분석은 문제 2.3, 2.5, 2.6, 2.10, 2.11 및 2.12에서 논의되었다. 다중 선형 회귀분석을 이 속도식에 적용하기 위해서는, 여러 속도식들은 선형화되어야 하고, 데이터도 적절하게 변환되어야 한다. 모델 1을 고려하자. 이 모델은 식 (8.74)의 양변의 역을 취하면 선형화된다.

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} + \frac{1}{kK_A P_A} + \frac{K_W P_W}{kK_A P_A} \quad (8.79)$$

위의 식은 선형 회귀분석의 일반적인 형태로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad (8.80)$$

이 과정에서 다음과 같은 변환 함수들이 사용되었다.

$$x_1 = 1/P_A \quad x_2 = P_W/P_A \quad (8.81)$$

여기서

$$a_0 = \frac{1}{k} \quad a_1 = \frac{1}{kK_A} \quad a_2 = \frac{K_W}{kK_A} \quad (8.82)$$

이다.

모델 1에 대한 다중 선형 회귀분석은 a_0, a_1, a_2 값을 주고, 식 (8.82)를 사용하는 간단한 계산을 통하여 $k = 0.01102\text{g}\cdot\text{mol}/\text{h}\cdot\text{g}$, $K_A = 1.0575\text{atm}^{-1}$, $K_W = 0.49706\text{atm}^{-1}$ 의 값을 얻을 수 있다.

모델 3 모델3의 선형화된 형태는 우선 식 (8.76)의 역수를 취하고 제곱근을 취하면 다음과 같게된다.

$$\frac{1}{r^{1/2}} = \frac{1}{(kK_A)^{1/2}P_A^{1/2}} + \frac{K_A P_A}{(kK_A)^{1/2}P_A^{1/2}} + \frac{K_W P_W}{(kK_A)^{1/2}P_A^{1/2}} \quad (8.83)$$


식 (8.83)을 위한 적절한 변환 함수들은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} y &= 1/(r^{0.5}) \\ x_1 &= 1/(P_A^{0.5}) \\ x_2 &= P_A^{0.5} \\ x_3 &= P_W/(P_A^{0.5}) \end{aligned} \quad (8.84)$$

여기서 다중 선형 함수는 다음과 같다.

$$y = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 \quad (8.85)$$

(c) 최적의 모델 선택을 위한 통계적인 원리들이 2장과 Constantinides [1]에 의하여 논의되었다.

 (a)를 위한 변환을 포함하는 이 문제에 대한 데이터는 CHAP8 디렉토리에 있는 p816.mat 이름의 MATLAB data file로 주어져 있다.

제 17 절 기상 촉매 반응을 위한 충전층 반응기 설계

17.1 개념 설명

서로 다른 촉매 반응 속도식 및 압력 차의 등은 충전층 촉매 반응기에서 전하율 계산

17.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식의 해법

17.3 문제 설명

비가역 기상 촉매 반응



이 4개의 서로 다른 촉매로 충전된 충전층 반응기에서 진행된다. 각 촉매에 대해 반응 속도식은 다음과 같이 서로 다른 형태를 가진다.

$$r'_{A1} = \frac{kC_A C_B}{1 + K_A C_A} \quad (8.87)$$

$$r'_{A2} = \frac{kC_A C_B}{1 + K_A C_A + K_C C_C} \quad (8.88)$$

$$r'_{A3} = \frac{kC_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B)^2} \quad (8.89)$$

$$r'_{A4} = \frac{kC_A C_B}{(1 + K_A C_A + K_B C_B K_C C_C)^2} \quad (8.90)$$

A의 몰 유속은 $F_{A0}=1.5\text{g}\cdot\text{mol}/\text{min}$ 이고, 반응물들의 초기 농도는 반응기 입구에서 $C_{A0} = C_{B0} = 1.0\text{g}\cdot\text{mol}/\text{dm}^3$ 이다. 반응기에는 총 $W=2\text{kg}$ 의 촉매가 사용된다. 반응 속도 상수와 여러 촉매 속도 인자들은 다음과 같이 주어진다.

$$k = 10\text{dm}^6/\text{kg}\cdot\text{min}$$

$$K_A = 1\text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$$

$$K_B = 2\text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$$

$$K_C = 20\text{dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$$

- (a) 반응기 정압에서 운전될 때 각 촉매 반응 속도식에 대하여 촉매 무게당의 전화율을 계산하고 도시하라. 기대되는 출구 전화율을 요약하라.
- (b) 반응기 내에서의 압력비가 다음과 같이 주어질 때, (a)번을 반복하라.

$$\frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha}{2y} \quad (8.91)$$

여기서 $y = P/P_0$ 이고 α 는 상수이다 ($\alpha = 0.4$).

17.4 해(부분 해 및 제안들)

- (a) (a)번에 적용되는 식들은 다음과 같다.

몰 수지

$$\frac{dX}{dW} = \frac{-r'_A}{F_{A0}} \quad (8.92)$$

양론

$$\begin{aligned} C_A = C_B = C_{A0}(1 - X) \\ C_C = C_D = C_{A0}X \end{aligned} \quad (8.93)$$

4개의 전화율을 비교하기 위하여 한 그래프에 도시하기 위해서는 4가지 경우를 동시에 푸는 것이 편리하다. 이 전략은 문제 8.2에서 논의되었다. (a)번의 4가지 경우는 MATLAB 스크립트들에 의하여 적분될 수 있다.

p817a.m

```
clear all
W0=0;
Wf=2;
XA10=0;
XA20=0;
XA30=0;
XA40=0;
[W,X]=ode45('p817af',[W0 Wf],[XA10 XA20 XA30 XA40]);
plot(W,X(:,1),W,X(:,2),'-',W,X(:,3),'-.',W,X(:,4),'--')
xlabel('Catalyset Weight')
ylabel('Conversion')
```

p817af.m

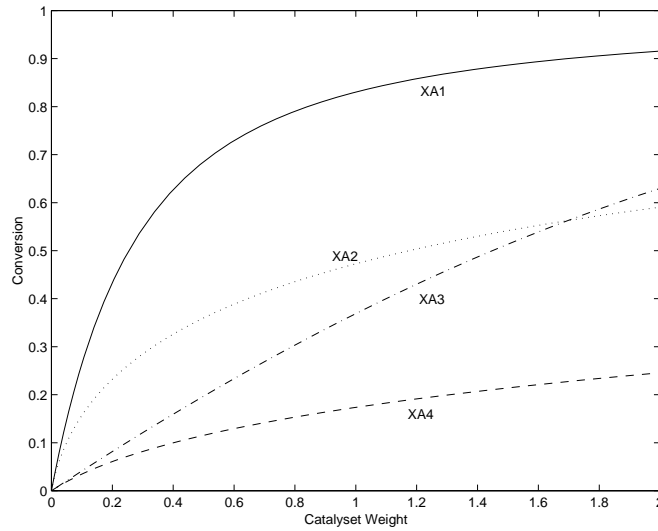



그림 8.7: 4가지 서로 다른 촉매에 대한 촉매 무게에 따라 계산된 전화율

```
function dXdW=p817af(W,X)
dXdW=zeros(4,1);
k=10;
FA0=1.5;
CA0=1;
KA=1;
KB=2;
KC=20;
dXdW(1)=(k/FA0)*(CA0*(1-X(1)))^2/(1+KA*CA0*(1-X(1)));
dXdW(2)=(k/FA0)*(CA0*(1-X(2)))^2/(1+KA*CA0*(1-X(2))+KC*CA0*X(2));
dXdW(3)=(k/FA0)*(CA0*(1-X(3)))^2/(1+KA*CA0*(1-X(3))+KB*CA0*(1-X(3)))^2;
dXdW(4)=(k/FA0)*(CA0*(1-X(4)))^2/(1+KA*CA0*(1-X(4))+KB*CA0*(1-X(4))...
+KC*CA0*X(4))^2;
return
```

촉매의 무게 W 에 따른 전화율 도시가 그림 8.7에 주어진다.

 (a)를 풀기 위한 스크립트들은 CHAP8 디렉토리에 p817a.m과 p817af.m로 주어져 있다.

(b) 반응기 내에서 압력이 변하는 경우에는, 농도와 전화율을 연결하는 양론식들이 압력의 변화를 포함하여 다음과 같이 바뀌어져야 한다.

$$\begin{aligned} C_A = C_B = C_{A0}(1 - X)y \\ C_C = C_D = C_{A0}Xy \end{aligned} \quad (8.94)$$

식 (8.91)로 주어진 압력 강하에 대한 미분 방정식도 전환율에 대한 미분 방정식들과 동시에 풀어져야 한다.

제 18 절 직렬 연결된 CSTR로 모델링되는 충전층 반응기에서 촉매의 감쇠

18.1 개념 설명

압력 강하가 있고/없는 직렬 연결된 CSTR로 근사되는 충전층 반응기에서 시간에 따른 반응물, 생성물의 농도 변화와 촉매 활성의 감쇠 결정.

18.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식의 해법

18.3 문제 설명

기상 촉매 반응 $A \rightarrow B$ 가 촉매 활성이 감쇠되는 충전층 반응기에서 진행된다. 활성의 감쇠를 포함하는 반응 속도식은 다음과 같이 주어진다.

$$-r_A = akC_A \quad (8.95)$$

여기서 a 는 다음의 감쇠 동역학을 따르는 촉매의 활성이다.

$$\frac{da}{dt} = -k_{d1}a \quad (8.96)$$

또는

$$\frac{da}{dt} = -k_{d2}aC_B \quad (8.97)$$

충전층 반응기는 그림 8.8에 보이는 바와 같이 세 개의 직렬 연결된 CSTR로 근사된다. 각 반응기로의 주입되는 부피 유속은 v_0 이다. 첫 번째 반응기로의 도입류는 농도 C_{A0} 의 순수한 A 이다. 압력 손실은 무시될만 하다. 시간 0에서 반응기에는 불활성 기체만이 차 있다. 다음과 같은 매개인자 값들이 사용된다.

$$k_{d1} = 0.01 \text{min}^{-1} \quad k_{d2} = \frac{1.0 \text{dm}^3}{\text{gmol} \cdot \text{min}}$$

$$k = 0.9 \frac{\text{dm}^3}{\text{dm}^3(\text{of catalyst}) \text{min}}$$

$$C_{A0} = 0.01 \frac{\text{g} - \text{mol}}{\text{dm}^3} \quad V = 10 \text{dm}^3 \quad v_0 = 5 \frac{\text{dm}^3}{\text{min}}$$

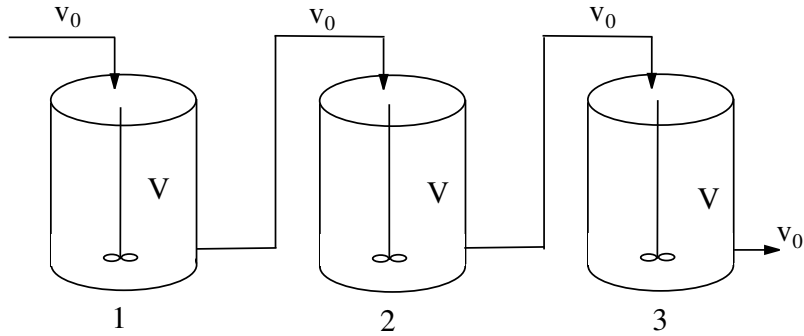


그림 8.8: 직렬 연결된 세 개의 CSTR로 근사된 반응기

- (a) 세 반응기에서의 A의 농도를 식 (8.96)의 활성화 함수를 사용하여 시간의 함수로 60분까지 도시하라. 세 반응기에서의 활성화도에 대한 별개의 도시를 하라.
- (b) 식 (8.97)로 주어진 활성화도 함수에 대하여 (a)번을 반복하라.
- (c) 활성화의 감쇠가 있는 (a)번과 (b)번의 60분에서의 A의 농도를 촉매 활성화의 감쇠가 없는 플러그 흐름 충전층 반응기(총 부피 30dm³와 세 개의 직렬 연결된 CSTR에서의 농도와 비교하라.

18.4 부분 해

첫 번째 반응기에서 A와 B성분에 대한 물질 수지는 각각 다음과 같은 미분 방정식이 된다. 하첨자 1은 첫 번째 반응기에서의 농도를 나타낸다.

$$\begin{aligned}\frac{dC_{A1}}{dt} &= \frac{(C_{A0}-C_{A1})v_0}{V} + r_{A1} \\ \frac{dC_{B1}}{dt} &= \frac{-C_{B1}v_0}{V} - r_{A1}\end{aligned}\quad (8.98)$$

$i = 2, 3$ 인 두 번째와 세 번째 반응기에서는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\frac{dC_{Ai}}{dt} &= \frac{(C_{A(i-1)}-C_{A(i)})v_0}{V} + r_{Ai} \\ \frac{dC_{Bi}}{dt} &= \frac{(C_{B(i-1)}-C_{B(i)})v_0}{V} + r_{Ai}\end{aligned}\quad (8.99)$$

식 (8.95)와 (8.96) 또는 (8.97)과 함께 이 식은 이 문제에서 동시에 풀어야 할 방정식이 된다.

(a) 이 문제를 풀기 위해서는 식 (8.95)와 (8.96)에 부가하여 A 를 포함하는 물질수지식만이 필요하다. 이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같다.

p818a.m

```
clear all
t0=0;
tf=60;
a10=1;
a20=1;
a30=1;
CA10=0;
CA20=0;
CA30=0;
[t x]=ode45('p818af',[t0 tf],[a10 a20 a30 CA10 CA20 CA30]);
CA1=x(:,4);
CA2=x(:,5);
CA3=x(:,6);
plot(t,CA1,t,CA2,':',t,CA3,'--')
xlabel('Time [min]')
ylabel('Concentration [gmol/dm3]')
```

p818af.m

```
function dxdz=p819af(z,x)
a=1;
dxdz=a*30*(1-x)/((1+5*0.2*(1-x))*8);
return
```

세 개의 각 반응기에서 A 의 농도의 그래프는 그림 8.9에 주어져 있다.

(b) 성분 A 와 B 를 포함하는 물질수지식이 식 (8.95)와 (8.97)과 함께 필요하다. 식 (8.97)로 주어지는 활성의 B 의 농도의 의존성 때문에 각 반응기에서의 활성은 다르게 된다는 것에 주목하라.

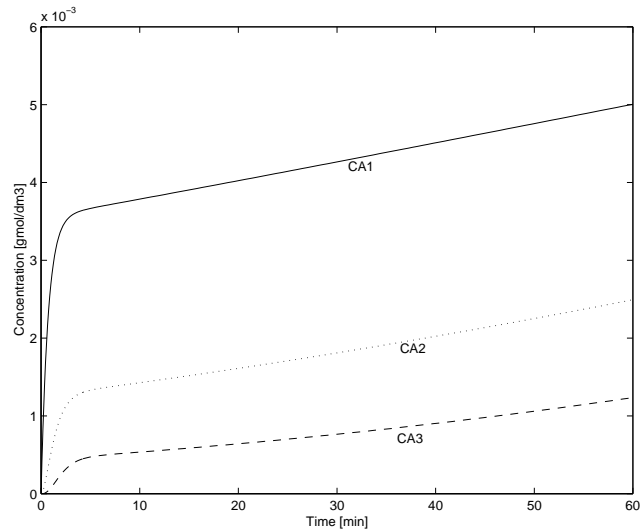



그림 8.9: 각 반응기에서 A의 농도

 (a)를 풀기 위한 스크립트들은 CHAP8 디렉토리에 p818a.m과 p818af.m로 주어져 있다.

제 19 절 Straight-Through 반응기에서 촉매 활성 저하의 설계

19.1 개념 설명

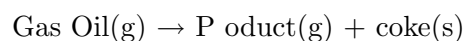
촉매층이 반응기 내를 이동하는 straight-through 이동 반응기에서 촉매 기상 반응에 대한 여러 형태의 촉매 활성 저하의 효과.

19.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식의 해법

19.3 문제 설명

Salina 경질유의 기상 분해 반응은 종합적인 반응을 총괄하는 다음과 같은 총괄 인자 반응 동역학 모델로 나타내어 진다.



이 반응은 다음과 같은 기상 반응으로 나타내어진다.



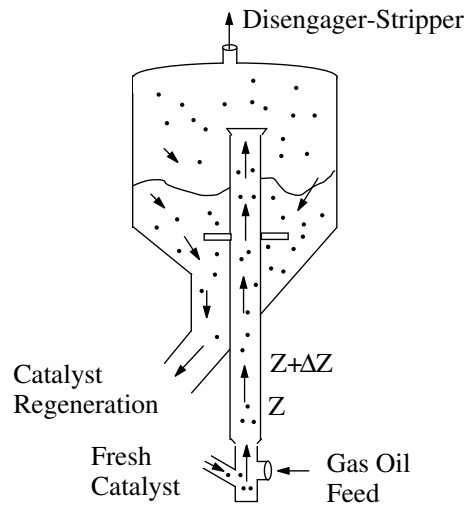


그림 8.10: Straight-Through 이동 반응기

이러한 반응은 대표적으로 straight-through 이동 반응기에서 진행된다. 탄소 침적(coking)의 결과로 활성이 감소하는 촉매를 포함하는 이 반응기는 그림 8.10에 보여진다. 촉매 입자는 $u = 8.0\text{m/s}$ 로 주어지는 평균 기체 속도로 움직이고 있다고 가정한다. 반응은 750°F 의 일정 온도 압력 조건에서 진행된다. A 의 주입 농도는 0.2 kg-mol/m^3 이다. 반응기의 길이는 6m 이다. 이 문제에서 반응 전후의 부피 변화, 압력 강하, 온도 변화는 무시된다.

a 로 표시되는 촉매의 활성도는 통상적으로 시간 t 동안의 활성 저하를 거친 촉매에서의 반응 속도와 새로운 촉매에서의 반응 속도의 비로 정의된다. 플러그 흐름 속도 u 로 반응기 내를 이동하는 촉매의 이동층에 대하여, 촉매가 반응기 높이 z 에 도달하였을 때의 시간은 다음과 같이 주어진다.

$$t = \frac{z}{u} \quad (8.101)$$

이 문제에서 세가지 형태의 촉매의 활성 저하가 시험된다. 첫 번째는 다음과 같은 형태로 주어지는 촉매의 탄소 침적이다.

$$a_1 = \frac{1}{1 + A't^{1/2}} \quad (8.102)$$

여기서 A' 은 탄소 침적 매개인자이다.

두 번째 형태의 속도식은 다음과 같이 주어지는 소결(sintering)에 의한 활성저하이다.

$$\frac{da_2}{dt} = -k_{d2}a_2^2 \quad (8.103)$$

세 번째 형태는 피독(poisoning)에 의한 활성 저하이다.

$$\frac{da_3}{dt} = -k_{d3}a_cC_B \quad (8.104)$$

이 문제에서 촉매층의 단위 부피당의 촉매 반응 속도는 단순히 촉매 반응 속도식에 특정한 활성을 곱한 것으로 다음과 같이 나타내어 진다.

$$-r_A = \frac{akC_A}{1 + K_A C_A} \quad (8.105)$$

여기서 $k = 30\text{s}^{-1}$, $K_A = 5.0\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{mol}$ 이다.

- (a) 촉매의 활성 저하가 없는 경우에 A의 전화율과 촉매 활성을 반응기 길이 z에 대하여 도시하라.
- (b) 세가지 형태의 활성 저하의 경우에 (a)번을 반복하라. 여기서 $A' = 12\text{s}^{-1/2}$, $k_{d2} = 17.5\text{s}^{-1}$, $k_{d3} = 140\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ 이다.

19.4 해


다음의 방정식들이 기본 경우를 위하여 필요하게 된다. 여기서 A_c 는 반응기의 단면적이다.

몰 수지 (전화율 x_A 의 향으로 나타냄)

$$v_0 C_{A0} \frac{dx_A}{dz} = -r_A A_c \quad (\text{I.C. } z = 0 \text{에서 } x_A = 0) \quad (8.106)$$

반응 속도식 (촉매 활성에 의하여 수정됨)

$$-r_A = \frac{akC_A}{1 + K_A C_A} \quad (8.107)$$

 (a)를 풀기 위한 스크립트들은 CHAP8 디렉토리에 p819a.m과 p819af.m로 주어져 있다.

양론식 ($\epsilon = 0$ 인 기상 반응에서)

$$\begin{aligned}v &= v_0 \\u &= \frac{v_0}{A_C} \\C_A &= C_{A0}(1 - x_A) \\C_B &= C_{A0}x_A\end{aligned}\tag{8.108}$$

(a) 활성 저하가 없음 활성저하가 없는 기본 경우는 위의 방정식에 의하여 기술된다. 여기서 활성도는 1로 일정하다. 식 (8.106)은 식 (8.108)로부터 u 를 사용하여 재정리되어 다음과 같이 된다.

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{akC_A}{(1 + K_A C_A)u} \quad \text{I.C. } z=0 \text{에서 } x_A = 0\tag{8.109}$$

이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

```
p819a.m
clear all
z0=0;
zf=6;
xA0=0;
[z xA]=ode45('p819af',[z0 zf],xA0);
plot(z,xA);
xlabel('Reactor Height [m]')
ylabel('Conversion')
```

```
p819af.m
function dxdz=p819af(z,x)
a=1;
dxdz=a*30*(1-x)/((1+5*0.2*(1-x))*8);
return
```

19.5 (b) 활성 저하

탄소 침적 식 (8.101)을 식 (8.102)에 대입하면, 촉매 활성이 다음과 같이 반응기 길이의 함수로 주어진다.

$$a_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{A'}{u^{1/2}}\right) z^{1/2}}\tag{8.110}$$

여기서 하첨자 1은 탄소 침적에 의한 활성 저하임을 나타낸다.

소결 다음과 같은 식 (8.101)의 도함수는

$$dt = \frac{dz}{u} \quad (8.111)$$

식 (8.103)을 다음과 같이 반응기 길이의 함수로 쓸 수 있게 한다.

$$\frac{da_2}{dz} = \frac{-k_{d2}a_2^2}{u} \quad (8.112)$$

여기서 하첨자 2은 소결에 의한 활성 저하임을 나타낸다.

피독 식 (8.104)도 z 의 향으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{da_3}{dz} = \frac{-k_{d3}a_3C_B}{u} \quad (8.113)$$

여기서 하첨자 3은 피독에 의한 활성 저하임을 나타낸다.

MATLAB 해 이 문제에서 고려되는 촉매 활성화에 관한 4개의 모델 모두를 앞에서 전개한 하첨자 표기법을 사용하여 하나의 방정식 묶음으로 입력하는 것이 편리하다. 이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

p819b.m

```
clear all
z0=0;
zf=6;
xA0=0;
xA10=0;
xA20=0;
xA30=0;
a20=1;
a30=1;
[z x]=ode45('p819bf',[z0 zf],[xA0 xA10 xA20 xA30 a20 a30]);
xA=x(:,1);
xA1=x(:,2);
xA2=x(:,3);
xA3=x(:,4);
a2=x(:,5);
a3=x(:,6);
a=1;
a1=1./(1+(12./(8.^0.5))*z.^(0.5));
```

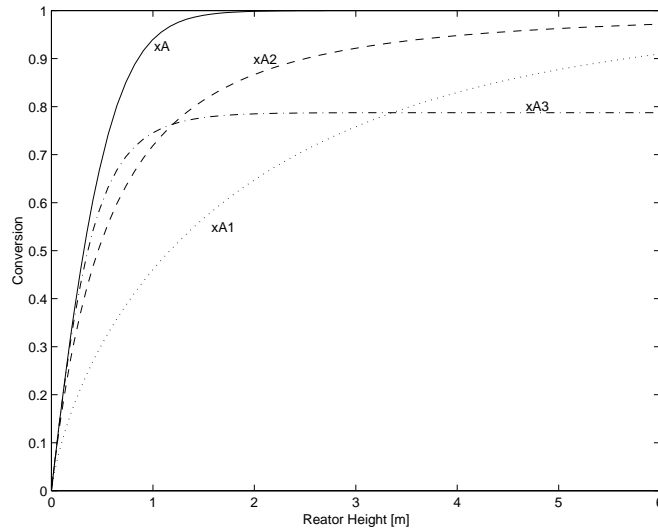


그림 8.11: 반응기 높이에 따른 전화율

```

figure(1)
plot(z,xA,z,xA1,':',z,xA2,'--',z,xA3,'-.' );
xlabel('Reactor Height [m]')
ylabel('Conversion')
figure(2)
plot(z,a,z,a1,':',z,a2,'--',z,a3,'-.' );
xlabel('Reactor Height [m]')
ylabel('Activity')

```

p819bf.m

```

function dxdz=p819bf(z,x)
dxdz=zeros(6,1);
a=1;
a1=1./(1+(12./(8.^0.5))*z.^(0.5));
dxdz(1)=a*30*(1-x(1))/((1+5*0.2*(1-x(1)))*8);
dxdz(2)=a1*30*(1-x(2))/((1+5*0.2*(1-x(2)))*8);
dxdz(3)=x(5)*30*(1-x(3))/((1+5*0.2*(1-x(3)))*8);
dxdz(4)=x(6)*30*(1-x(4))/((1+5*0.2*(1-x(4)))*8);
dxdz(5)=-17.5*x(5)*x(5)/8;
dxdz(6)=-140*x(6)*(0.2*x(4))/8;
return

```

반응기 높이에 대한 전화율 x_A 의 그래프는 그림 8.11에 나타나 있고, 활성도는 그림 8.12에 주어져 있다.

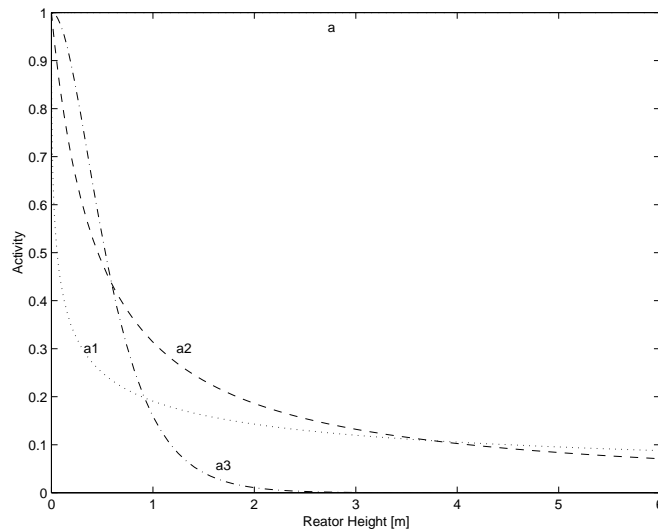


그림 8.12: 반응기 높이에 따른 활성화도 인자



(b)를 풀기 위한 스크립트들은 CHAP8 디렉토리에 p819b.m과 p819bf.m로 주어져 있다.

제 20 절 회분 반응기에서의 효소 반응

20.1 개념 설명

효소 반응 동역학, 효소 반응에 대한 회분식 반응기 설계 방정식, 유사 정상상태 가정과 그 응용의 타당성.

20.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식의 해법

20.3 문제 설명

효소 촉매의 가장 간단한 모델중의 하나가 기질 S (반응물)이 2차 가역적으로 효소 촉매 E 와 결합하여 기질-효소 복합체 $E \cdot S$ 를 형성하고, 이 복합체가 생성물 P 로 1차 반응 속도로 분해되고 효소 촉매 E 가 재생성되는 것이다. 이 효소 촉매 반응은 유사 정상상태 가정을 사용하면 Michaelis-Menten 동역학으로 된다. (좀 더 자세한 사항은 Fogler [4]의

책을 참조하라.) 연속적인 반응의 기초 단계는 다음과 같이 주어진다.



위의 반응에 대한 일정 부피 회분식 반응기에서의 물질수지를 세울 수 있다. 초기 효소 농도와 기질 농도는 각각 C_{E_0} 와 C_{S_0} 이다. 초기에는 생성물이 존재하지 않는다. 따라서 물질수지식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dC_S}{dt} = -k_1 C_S C_E + k_2 C_{E \cdot S} \quad \text{I.C. } t = 0 \text{에서 } C_S = C_{S_0} \quad (8.115)$$

$$\frac{dC_{E \cdot S}}{dt} = k_1 C_S C_E - k_2 C_{E \cdot S} - k_3 C_{E \cdot S} \quad \text{I.C. } t = 0 \text{에서 } C_{E \cdot S} = 0 \quad (8.116)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_3 C_{E \cdot S} \quad \text{I.C. } t = 0 \text{에서 } C_P = 0 \quad (8.117)$$

$$C_{E_0} = C_E + C_{E \cdot S} \quad (8.118)$$

회분 반응기에서의 상호 작용을 나타내는 앞의 방정식 묶음은 해석적으로 풀 수 없다. 효소-기질 복합체는 아주 낮은 농도의 활성 중간체로 존재하고, 이 농도의 시간 도함수는 0이라는 다음과 같이 가정하는 유사 정상상태 가정(pseudo-steady-state hypothesis) (또는 준 정상상태 가정(quasi-steady-state assumption))이 통상적으로 사용된다.

$$\frac{dC_{E \cdot S}}{dt} = 0 \quad (8.119)$$

앞의 방정식은 회분식 반응기에서 Michaelis-Menton 속도식을 주는 유사 정상상태 가정의 통상적인 가정이다.

(a) 유사 정상상태 가정이 다음과 같은 회분식 반응기의 설계식을 줌을 보여라.

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{-k_3 C_{E_0} C_S}{K + C_S} = -\frac{dC_P}{dt} \quad \text{여기서 } K = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (8.120)$$

(b) 회분식 반응기에 대한 앞의 식을 해석적으로 적분하면 다음과 같은 결과를 얻음을 보여라.

$$k_3 C_{E_0} t = C_{S_0} - C_S + K \ln \left(\frac{C_{S_0}}{C_S} \right) \quad (8.121)$$

(c) 효소 반응을 엄밀하게 기술하는 식 (8.115)에서 (8.118)까지의 미분 방정식과 대수 방정식의 연립 방정식을 수치적으로 풀어서 유사 정상상태 가정의 타당성을 입증하라. 다음의 인자들을 사용하라. $C_{S_0} = 1.0 \text{ g-mol/dm}^3$, $C_{E_0} = 10^{-3} \text{ g-mol/dm}^3$, $t_{\text{final}} = 48.0 \text{ h}$, $k_1 = 2.0 \times 10^3 \text{ dm}^3/\text{g-mol}\cdot\text{h}$, $k_2 = 3.0 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, $k_3 = 1.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. 여러분의 내린 결론에 대하여 논의하라.

20.4 해(제안들)

(c) 유사 정상상태 해와 좀 더 엄밀한 해의 비교는 (a)번과 (c)번의 두 수치해를 MATLAB 상미방 해법을 이용하는 같은 수치 모사를 통하여 수행된다.

제 21 절 다중 반응을 위한 등은 회분 반응기 설계

21.1 개념 설명

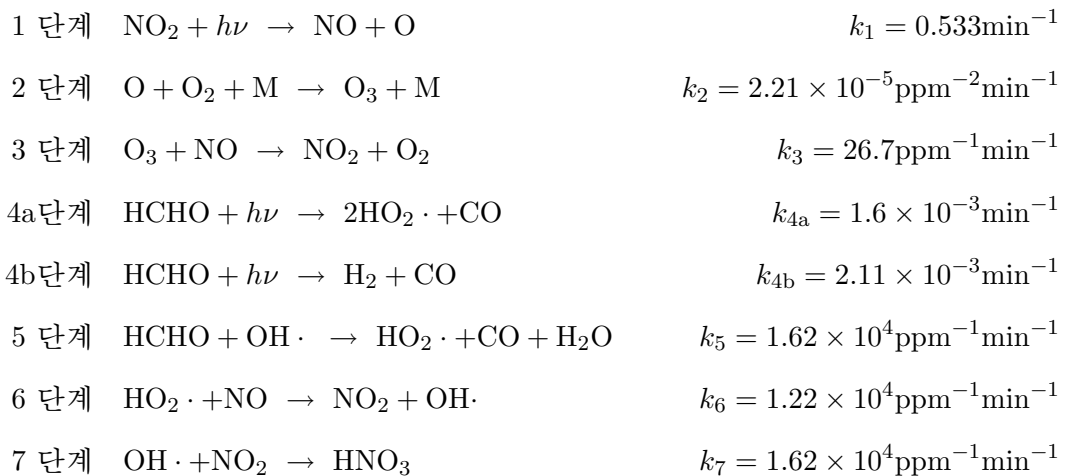
많은 반응이 동시에 일어나는 등은 일정 부피 회분식 반응기에서 농도 분포의 계산.

21.2 사용된 수치해법

기지의 초기조건 하에서 연립 상미분 방정식의 수치 적분.

21.3 문제 설명

1기압 $T = 298^\circ\text{C}$ 에서 formaldehyde와 질소 산화물이 연관된 대기화학 반응을 기술하는데, Seinfeld [11]가 제안한 다음과 같은 7단계의 반응기구가 사용될 수 있다. 이 광화학 반응은 오존을 발생시킨다.



1, 4a, 4b단계의 광분해 반응은 입사하는 태양 복사의 한낮의 값은 k_{iM} 으로 일정하다고 가정되는 경우에 쓰여졌고, 주어진 속도 상수 값을 얻었다. 좀 더 자세한 모델은 각 단계의 반응 속도 상수는 다음과 같이 시간에 따라 변하는 경우가 될 것이다.

$$\sin \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] > 0 \text{인 경우에 } k_i = k_{iM} \sin \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] \quad (8.122)$$

그 이외의 t 값에 대하여 $k_i = 0$

여기서 t 는 24시간/하루로 주어지는 시간이고, 태양 복사는 오전 6시에 시작하여 오후 6시에 끝난다. 모든 반응은 기초 반응으로 고려된다. 예를들어 2단계 반응 속도는 다음과

같이 주어진다.

$$r_2 = k_2 C_O C_{O_2} C_M \quad (8.123)$$

여기서 모든 농도는 ppm으로 주어진다. C_M 은 세 번째 물질들의 농도로 10^6 ppm의 일정한 값을 갖는다고 가정되고, C_{O_2} 는 산소의 농도로 2.1×10^6 ppm의 일정한 값을 갖는다.

반응공학의 도시 스모그 모사에서의 가장 간단한 응용에서 역전층 아래의 대기는 입력과 출력이 없는 회분 반응기로 고려한다. 반응 기구 상의 각 화학종들에 대한 물질 수지는 상미분 방정식으로 표현될 수 있다. 따라서 오존의 경우에는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_2 C_O C_{O_2} C_M - k_3 C_{O_3} C_{NO} \quad (8.124)$$

자유 라디칼을 포함하는 다른 반응 성분에도 비슷한 물질 수지를 세울 수 있다. 모든 자유 라디칼에 대한 전형적인 초기 조건은 농도를 0으로 두는 것이다.

포름 알데히드에 대하여 7단계로 나타내어지는 광화학적 스모그에 대한 간략화된 모델을 고려하자.

- (a) 그림 8.13에 주어진 초기조건과 1, 4a, 4b 단계에서 주어진 광분해 반응 속도 상수에 대하여, 그림 8.13에 주어진 O_3 , NO_2 , NO 와 $HCHO$ 에 대한 농도 분포의 타당성을 입증하라. 비슷한 그림이 Seinfeld [11]에 의하여 주어졌다.
- (b) (a)에서와 같은 초기조건을 사용하여 자정에서 시작하여 24시간 동안에 대하여 (a)번 문제를 다시 풀라. 세 광분해 반응 속도는 식(8.122)의 일반적인 관계에 따라 변한다.
- (c) 오존을 줄이기 위한 수단으로 강력한 NO_x 제어가 제안되었다. 여러 다른 초기 NO 의 농도를 사용한 여러 추가적인 해를 구한 후에 이 접근법의 타당성에 대하여 언급하라.

21.4 해(제안들)

(a) 회분식 반응기에 대한 물질수지는 각 반응물에 대한 다음과 같은 상미분 방정식을 준다.

$$\frac{dC_{NO_2}}{dt} = -k_1 C_{NO_2} + k_3 C_{O_3} C_{NO} + k_6 C_{HO_2} \cdot C_{NO} - k_7 C_{OH} \cdot C_{NO_2} \quad (8.125)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_2 C_O C_{O_2} C_M - k_3 C_{O_3} C_{NO} \quad (8.126)$$

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = k_1 C_{NO_2} - k_3 C_{O_3} C_{NO} - k_6 C_{HO_2} \cdot C_{NO} \quad (8.127)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = 2k_{4a} C_{HCHO} + k_5 C_{HCHO} C_{OH} - k_6 C_{H_2O} \cdot C_{NO} \quad (8.128)$$

$$\frac{dC_{OH}}{dt} = -k_5 C_{HCHO} C_{OH} + k_6 C_{HO_2} C_{NO} - k_7 C_{OH} \cdot C_{NO_2} \quad (8.129)$$

$$\frac{dC_O}{dt} = k_1 C_{NO_2} - k_2 C_O C_{O_2} C_M \quad (8.130)$$

$$\frac{dC_{HCHO}}{dt} = -k_{4a} C_{HCHO} - k_{4b} C_{HCHO} - k_5 C_{HCHO} C_{OH} \quad (8.131)$$

MATLAB 상미방 해법이 위의 미분 방정식을 푸는데 사용될 수 있다. 주어진 초기조건에 대한 결과가 그림 8.13에 주어져 있다. 명시되지 않은 모든 초기 조건 값들은 0이다. 이 방정식 묶음은 stiff 해질 수 있으므로 "stiff" 적분 알고리즘인 "ode15s"를 사용해야 한다.

(b) 시간에 따른 빛의 강도의 변화는 MATLAB "if ... else ... end ..." 구문으로 처리할 수 있다. 시간에 따른 k_1 의 변화의 구현은 다음과 같이 수행된다.

```
if (sign(sin(2*3.1416*(t-6)/24))<=0)
    tf=0;
else
    tf=sin(2*pi/24*(t-6));
end
k1=k1M*tf;
```

여기서 내부 sign 함수는 함수 인자가 양, 0 또는 음인가에 따라 +1, 0 또는 -1로 응답한다. 속도 상수는 오전 6시에서 오후 6시까지에서만 값을 갖고, 이 이외의 시간에서는 0이 되는 결과가 된다. 이와 같은 형태이 문장은 태양 빛에 의존하는 다른 광분해 반응에 대해서도 사용될 수 있다.

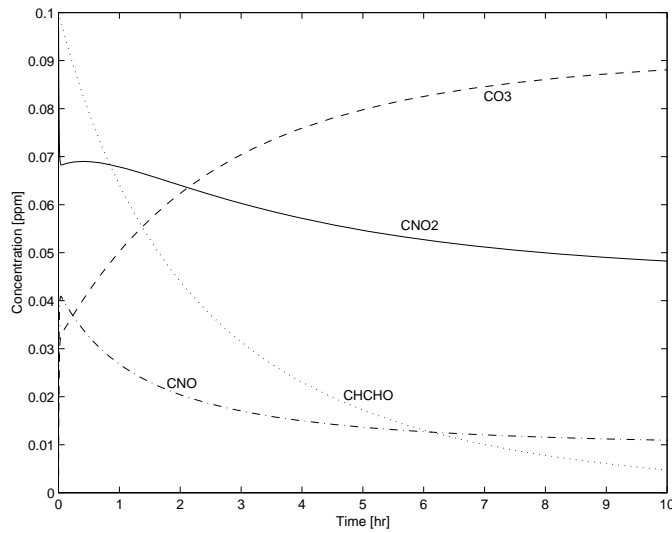


그림 8.13: NO, NO₂ 공기 혼합물에서 포름 알데히드의 광산화 반응. 초기 조건들: $C_{\text{NO}_2} = 0.1\text{ppm}$, $C_{\text{NO}} = 0.01\text{ppm}$, $C_{\text{HCHO}} = 0.1\text{ppm}$.

제 22 절 회분 반응기에서 물질 및 에너지 수지

22.1 개념 설명

흡열 반응이 일어나는 가열되는 회분 반응기에서 전화율 및 온도 분포 계산

22.2 사용된 수치해법

연립 상미분 방정식의 해법

22.3 문제 설명

다음과 같은 비가역 흡열, 기초, 액상 반응이



반응기 외부에 있는 수증기 jacket에 의하여 가열되는 교반 회분 반응기에서 진행된다. 초기 농도는 $C_{A0} = 2.5\text{g-mol/dm}^3$, $C_{B0} = 5\text{g-mol/dm}^3$, $C_{C0} = 0$ 이다. 반응기의 부피는 $V = 1200\text{dm}^3$ 이고, 주위 jacket에 있는 수증기의 온도는 $T_j = 150^\circ\text{C}$ 로 유지된다. 추가 자료들은 표 8.14에 주어져 있다.

- (a) 초기 반응기 온도가 $T_0 = 30^\circ\text{C}$ 에 대하여, 첫 반응 시간 60분 동안의 A의 전화를 x_A 와 반응기의 온도를 도출하라.
- (b) 초기 반응기 온도가 $T_0 = 30^\circ\text{C}$ 에 대하여, 반응 시간 60분 후에 $x_A = 0.99$ 를 확실하기 위한 최소 가열 시간을 계산하라.

표 8.14: 가열 회분 반응기에 대한 추가 자료

활성화 에너지	$E = 83.6 \text{ kJ/gmol}$
속도상수	$k = 0.001 \text{ dm}^3/\text{g}\cdot\text{mol} \cdot \text{min at } 27^\circ\text{C}$
273.13K에서의 반응열	$\Delta H_R = 27.85 \text{ kJ/g}\cdot\text{mol}$
평균 열용량	$\tilde{C}_{PA} = 14 \text{ J/g}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$ $\tilde{C}_{PB} = 28 \text{ J/g}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$ $\tilde{C}_{PC} = 42 \text{ J/g}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}$
열전달 면적	$A = 5\text{m}^2$
열전달 계수	$U = 3.76\text{kJ}/\text{min} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}$

22.4 해(제안들)

이 계를 나타내는 방정식들은 다음과 같이 주어진다.

물질 수지 (전화를 x_A 의 항으로 나타낸 설계 방정식)

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{-r_A}{C_{A0}} \quad (8.133)$$

에너지 수지

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_j - T) + r_A V \Delta H_R}{N_{A0}(C_{PA} + \theta_B C_{PB})} \quad (8.134)$$

속도식

$$r_A = -kC_{A0}^2(1 - x_A)(\theta_B - x_A) \quad (8.135)$$

$$k = 0.001 \exp \left[-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right) \right] \quad (8.136)$$

여기서 N_{A0} 는 $N_{A0} = VC_{A0}$ 로부터 계산된 A의 초기 몰수이고, x_A 는 A의 전환율, θ_B 는 C_{B0}/C_{A0} 로 주어지는 초기 몰비이고, T는 절대온도이다.

제시된 수치 데이터를 이용하는 이 방정식들은 MATLAB 함수 스크립트로 구현할 수 있고, 제시된 시간 구간에 대해 수치해를 구할 수 있다. 방정식들에서 단위들, 특히 다양한 온도들의 단위들이 일치하는가에 대하여 주의하라.

제 23 절 냉각되는 발열 CSTR 조작

23.1 개념 설명

냉각 jacket이 있고 발열 반응이 일어나는 CSTR에 대한 물질 및 에너지 수지

23.2 사용된 수치해법

연립 비선형 대수 방정식의 해, 연립 방정식을 다중 정상상태 해를 살펴보기 위한 한 방정식으로의 전환

23.3 문제 설명

가역 발열 반응 $A \rightarrow B$ 가 그림 8.14와 같은 완전 혼합되는 CSTR에서 진행된다. 반응은 반응물 A에 대하여 1차이고, 반응물에 기초한 반응열은 λ 로 주어진다. 열 손실은 무시되고 밀도는 일정하다고 가정된다. 잘 혼합되는 냉각 jacket이 반응열을 제거하기 위하여 반응기를 감싼다. 냉각수가 입구 온도 T_{j0} 로 F_j 의 속도로 jacket으로 보내진다. 반응기 내용물의 부피 V 와 jacket에 있는 물의 부피 V_j 는 모두 일정하다. 반응속도 상수는 다음과 같은 식에 따라 온도의 함수로 변한다.

$$k = \alpha \exp(-E/RT) \quad (8.137)$$

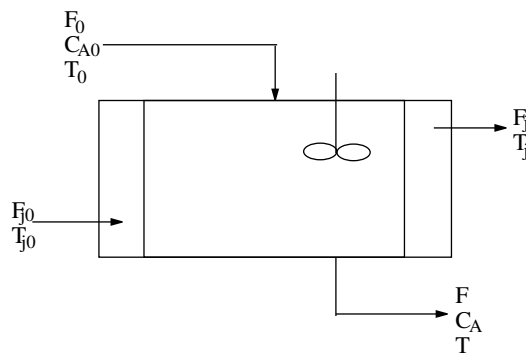


그림 8.14: 냉각되는 발열 CSTR

반응물의 공급 유속 F_0 와 냉각수의 유속 F_j 는 일정하다. jacket 내의 냉각수는 완전히 혼합된다고 가정한다. 반응기에서 jacket으로의 열전달은 다음 식으로부터 계산된다.

$$Q = UA(T - T_j) \quad (8.138)$$

여기서 Q 는 열전달 속도, U 는 총괄 열전달 계수, A 는 열전달 면적이다. 이 공정에 대한 자세한 데이터는 Luyben [7]으로부터 표 8.15와 같이 주어진다.

표 8.15: CSTR 매개인자 값

F_{A0}	40ft ³ /h	U	150btu/h · ft ² · R
F	40ft ³ /h	A	250ft ²
C_{A0}	0.55 lb-mol/ft ³	T_{j0}	530R
V	48ft ³	T_0	530 R
F_j	49.9ft ³ /h	λ	-30,000 btu/lb-mol
C_P	0.75 btu/lb _m · R	C_j	1.0 btu/li _m · R
α	$7.08 \times 10^{10} \text{h}^{-1}$	E	30,000 btu/lb-mol
ρ	50lb _m /ft ³	ρ_j	62.3lb _m /ft ³
R	1.987 btu/lb-mol · R	V_j	12ft ³

- (a) CSTR과 냉각 jacket에 적용할 수 있는 물질 및 에너지 수지를 작성하라.
- (b) 표 8.15에 주어지는 조업 조건으로부터 C_A , T_j 와 T 의 정상상태 값을 계산하라.
- (c) 가능한 모든 정상상태 조업조건들을 나타내어라. 이 계는 다중 정상상태를 보일 수 있다.
- (d) 만일 임의의 가능한 다중 정상상태가 불안정한지 여부를 나타기 위하여 비정상 상태 물질 및 에너지 수지를 풀어라.

23.4 (부분) 해

(a) 반응기와 냉각 jacket에 대하여 3개의 수지식이 쓰여질 수 있다. 이 식들에는 반응기에 대한 물질 수지, 반응기에 대한 에너지 수지, 냉각 jacket에 대한 에너지 수지식이 포함된다.

반응물 A에 대한 CSTR에서의 몰 수지

$$F_0 C_{A0} - F C_A - V k C_A = 0 \quad (8.139)$$

반응기에 대한 에너지 수지

$$\rho C_p (F_0 T_0 - F T) - \lambda V k C_A - U A (T - T_j) = 0 \quad (8.140)$$

냉각 jacket에 대한 에너지 수지

$$\rho_j C_j F_j (T_{j0} - T_j) + U A (T - T_j) = 0 \quad (8.141)$$

(b) 매개인자의 수치 값을 식 (8.139), (8.140), (8.141)과 (8.137)에 대입하여 다음과 같은 MATLAB 스크립트를 작성한다.

p823b.m

```
clear all
CA0=0.55;
T0=530;
Tj0=530;
X=[CA0;T0; Tj0];
rerr1=1;
while(rerr1>1.e-10)
    F=p823bf(X);
    J=Jp823b('p823bf',X);
    err=J\F;
    X=X-err;
    rerr=err./X;
    rerr1=max(abs(rerr));
end
```

p823bf.m

```
function F=p823bf(X)
F=zeros(3,1);
CA=X(1);
T=X(2);
Tj=X(3);
k=7.08e10*exp(-30000./(1.9872*T));
F(1)=40*(0.55-CA)-48.*k*CA;
F(2)=50.*0.75*40*(530.-T)+30000.*48*k*CA-150.*250.*(T-Tj);
F(3)=62.3*1.0*49.9*(530-Tj)+150.*250.*(T-Tj);
```

Jp823b.m

```
function J=Jp823b(p823bf,X);
J=zeros(3,3);
F=feval('p823bf',X)
eps=0.001;
for i=1:3;
    X(i)=X(i)+eps;
    F1=feval(p823bf,X);
    J1=(F1-F)/eps;
    X(i)=X(i)-eps;
    if (i==1) J=J1;
    else J=[J,J1];
end
end
```

합리적인 초기 가정은 반응이 없다는 것이다. 따라서 $C_{A0} = 0.55$, $T_0 = 530$, $T_{j0} = 530$ 으로 둔다. 이와 같은 초기 추정치를 사용한 결과가 표 8.16에 정리되어 있다.

표 8.16: CSTR에 대한 정상상태 조업조건

변수	해	
	값	f()
C_A	0.52139	5.154e-14
T	537.851	-2.3029e-0
T_j	537.2334	1.0077e-9
k	0.0457263	

(c) CSTR에서의 발열 반응의 경우에는 몇가지 다른 정상상태가 가능하다. 이런 서로 다른 정상상태를 결정하는 한가지 방법은 최종 해에 대한 다른 초기조건으로 연립 비선형 방정식을 푸는 것이다. 하지만 이 방법은 아주 정밀하지는 않지만, 아주 복잡한 연립 방정식에는 유용하다.

또 다른 접근법은 연립 방정식을 한 방정식과 몇 개의 양함수적 또는 부가적인 방정식으로 바꾸는 것이다. (당연히, 이런 방법은 어떤 특정 계가 해를 전혀 갖지 않는다는 것을 보이는 좋은 방법이다.) 이러한 특정한 경우에 식 (8.139)의 물질수지는 다음과 같이

C_A 에 대해 풀린다.

$$C_A = \frac{F_0 C_{A0}}{F + V k} \quad (8.142)$$

또한 식 (8.141)의 냉각 jacket에 대한 에너지 수지는 T_j 에 대해 다음과 같이 풀린다.

$$T_j = \frac{\rho_j C_j F_j T_{j0} + U A T}{\rho_j C_j F_j + U A} \quad (8.143)$$

따라서 문제는 식 (8.140)으로 주어지는 비선형 방정식과 식 (8.137), (8.142) 및 (8.143)으로 주어지는 세 양함수적 방정식들로 구성된다. 이 문제를 도식적으로 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같다.

p823c.m

```
clear all
T=500:5:700;
T=T';
n=size(T);
n=n(1,1);
for i=1:n
    f(i)=p823cf(T(i));
end
f0=zeros(n,1);
plot(T,f, T,f0);
xlabel('T'); ylabel('f(T)');
axis([500, 700, -1.2e5, 1.8e5]);
```

p823cf.m

```
function f=p823cf(T)
k=7.80e10*exp(-30000./(1.9872*T));
Tj=(62.3*1.0*49.9*530.+150.*250.*T)/(62.3*1.0*49.9+150.*250.);
CA=40.*0.55/(40.+48.*k);
f=50.*0.75*40.*(530.-T)+30000.*48.*k*CA-150.*250.*(T-Tj);
```

$500 \leq T \leq 700$ 의 범위에서 T 에 대하여 $f(T)$ 를 도시하면, 그림 8.15에 보이는 바와 같이 세 개의 해가 명백히 지정된다. 첫 번째 해는 낮은 온도에서의 해로 초기에 지정된 해이다. 두 번째 해는 중간 온도에서의 해이고, 세 번째 해는 고온에서의 해이다. 세 개의 해는 표 8.17에 요약되어 있다.

표 8.17: CSTR에 대한 다중 정상상태 해

해 번호		
1	2	3

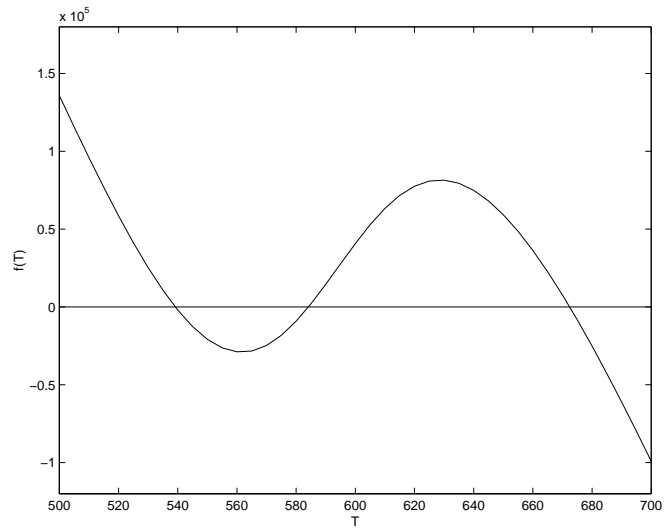



그림 8.15: 다중 정상상태 해의 도식적 표기

 (c)를 풀기위한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p823c.m과 p823cf.m으로 주어진다.

T	537.86	590.35	671.28
C_A	0.5214	0.3302	0.03542
T_j	537.25	585.73	660.46

제 24 절 충전층 반응기에서 기상 가역 발열 반응

24.1 개념 설명

압력 강하가 있는 기상 가역 발열 반응이 진행되는 촉매 반응기의 설계

24.2 사용된 수치해법

기지의 초기조건을 사용한 연립 상미분 방정식의 적분

24.3 문제 설명

기상 기초 반응 $2A = C$ 가 충전층 반응기에서 진행된다. 반응기 둘레에는 열교환기가 있고, 그림 8.16에서 보이는 바와 같이 반응기 길이를 따라서 압력 강하가 있다.

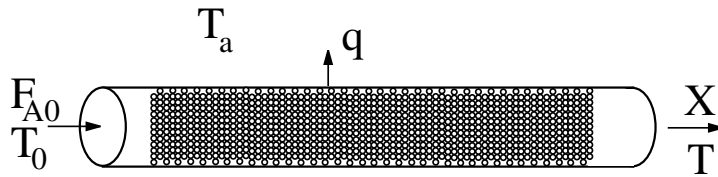


그림 8.16: 충전층 촉매 반응기

이 반응기 설계 문제에 대한 여러 매개 인자들이 표 8.18에 요약되어 있다.

표 8.18: 충전층 반응기에 대한 매개인자 값들

$C_{PA} = 40.0 \text{ J/g-mol}\cdot\text{K}$	$R = 8.314 \text{ J/g-mol}\cdot\text{K}$
$C_{PC} = 80.0 \text{ J/g-mol}\cdot\text{K}$	$F_{A0} = 5 \text{ g-mol/min}$
$\Delta H_R = -40,000 \text{ J/g-mol}$	$U_a = 0.8 \text{ J/kg}\cdot\text{min}\cdot\text{K}$
$E_A = 41,800 \text{ J/g-mol}\cdot\text{K}$	$T_a = 500 \text{ K}$
$k = 0.5 \text{ dm}^6/\text{kg}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}$ at 450K	$\alpha = 0.015 \text{ kg}^{-1}$
$K_C = 25,000 \text{ dm}^3/\text{g-mol}$ at 450K	$P_0 = 10 \text{ atm}$
$C_{A0} = 0.271 \text{ g-mol/dm}^3$	$y_{A0} = 1.0$ (순수한 A 입력)
$T_0 = 450 \text{ K}$	
hline	

- (a) 전화율, 환산 압력(y) 온도 ($T \times 10^{-3}$)을 $W = 0\text{kg}$ 에서 $W = 20\text{kg}$ 까지 촉매 무게를 따라서 도시하라.
- (b) 촉매 무게가 대략 16kg정도에서 전화율 분포에서 "knee"를 발견하게 될 것이다. 왜 이 knee가 나타나고 어떤 매개변수가 knee에 영향을 주는지를 설명하라.
- (c) 반응물 A 와 생성물 C 의 농도 분포를 $W=0\text{kg}$ 에서 $W=20\text{kg}$ 까지 촉매 무게를 따라서 도시하라.

부가적인 정보

여기서 사용되는 표기법과 이 문제에 대한 다음의 방정식들과 관계식들은 Fogler [4]의 책에서 따왔다. 이 문제는 촉매층 내의 임의의 위치에서도 농도와 온도의 반경 방향 구배가 없다는 플러그 흐름 가정하에서 풀릴 것이다. 반응기 설계는 촉매의 무게 W 에 의하여 지정되는 촉매층 내의 위치의 함수인 X 로 표기되는 A 의 전화율과 온도 T 를 사용하게 된다.

전화율의 함으로 주어지는 촉매 반응기에 대한 일반적인 반응기 설계 표현은 다음과 같이 반응물 A 의 몰 수지로 주어진다.

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A \quad (8.144)$$

이 가역 반응에 대한 간단한 촉매 반응 속도식은 다음과 같다.

$$-r'_A = k \left[C_A^2 - \frac{C_C}{K_C} \right] \quad (8.145)$$

여기서 반응물 A 에 기준한 반응속도 상수는 다음과 같은 Arrhenius 식을 따른다.

$$k = (k \text{ at } T = 450\text{K}) \exp \frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{450} - \frac{1}{T} \right] \quad (8.146)$$

온도에 따른 평형 상수의 변화는 $\Delta \tilde{C}_P = 0$ 의 조건하에서 van't Hoff의 식에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$K_C = (K_c \text{ at } T = 450\text{K}) \exp \frac{\Delta H_R}{R} \left[\frac{1}{450} - \frac{1}{T} \right] \quad (8.147)$$

$2A \leftrightarrow C$ 에 대한 양론 관계와 기체에 대한 양론표를 사용하면 반응 진후에 몰수의 변화에 따른 부피의 변화를 고려하면서 농도를 전화율과 온도의 함수로 표현할 수 있다. 따라서 다음과 같은 관계들을 얻을 수 있다.

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1-X}{1+\epsilon X} \right) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} = C_{A0} \left(\frac{1-X}{1-0.5X} \right) y \frac{T_0}{T} \quad (8.148)$$

$$y = \frac{P}{P_0} \quad (8.149)$$

$$C_C = \left(\frac{0.5C_{A0}X}{1-0.5X} \right) y \frac{T_0}{T}$$

압력 강하는 다음과 같은 미분 방정식으로 표현될 수 있다 (Fogler [4]의 책 참조).

$$\frac{d\left(\frac{P}{P_0}\right)}{dW} = \frac{-\alpha(1+\epsilon X)}{2} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \quad (8.150)$$

또는


$$\frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha(1+\epsilon X)}{2y} \frac{T}{T_0} \quad (8.151)$$

일반적인 에너지 수지식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U_a(T_a - T) + r'_A(\Delta H_R)}{F_{A0}(\sum \theta_i C_{Pi} + X\Delta\tilde{C}_P)} \quad (8.152)$$

반응기 입구에서의 입력이 반응물 A만이 존재하는 경우에는 다음과 같이 간략화 된다.

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U_a(T_a - T) + r'_A(\Delta H_R)}{F_{A0}(C_{PA})} \quad (8.153)$$

 ((c)를 풀기위한 MATLAB 스크립트는 CHAP8 디렉토리의 p823c.m과 p823cf.m으로 주어진다.

제 25 절 발열 반응과 함께 하는 온도 효과

25.1 개념 설명

다양한 이상 반응기에서 진행되는 가역 발열 반응에 대한 반응기 설계시의 고려 사항

25.2 사용된 수치해법

연립 비선형 대수 방정식과 연립 상미분 방정식의 해법

25.3 문제 설명

다음과 같은 가역 발열, 기초 액상 반응

$$A = B \quad (8.154)$$

이 다양한 반응기에서 연구된다. 반응기 중 몇몇은 단열이다. 반응 속도식과 속도 상수는 다음과 같이 주어진다.

$$r_A = -k_1 C_A + k_2 C_B \quad (8.155)$$

$$k_1 = 5.2 \times 10^7 e^{-\frac{12000}{RT}} \text{ min}^{-1} \quad \text{and} \quad k_2 = 2.8 \times 10^{18} e^{-\frac{30000}{RT}} \text{ min}^{-1}$$

여기서 $R = 1.9872 \text{ cal/g-mol}\cdot\text{K}$ 이고 T 는 K 단위로 주어진다.

기준의 경우에 반응기 부피 V 는 12 dm^3 , 부피 유속 $v_0 = 24 \text{ dm}^3/\text{min}$ 이다. A 의 공급 농도는 $C_{A0} = 1 \text{ g-mol/dm}^3$ 이다. A gmol당의 반응 혼합물의 열 용량은 다음과 같이 정의된다고 고려하라.

$$C_P = \sum_{i=1}^n \Theta_i \tilde{C}_{pi} \quad (8.156)$$

이 값은 일정하다. 반응 전후의 열 용량의 변화는 0이고,

$$\Delta \tilde{C}_P = 0 \quad (8.157)$$

반응열과 열용량의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta H_{R,TR}/C_P = -200^\circ\text{C} \quad (8.158)$$

앞의 식들에 대한 자세한 사항은 Fogler [4]의 책에서 찾아볼 수 있다.

- (a) 입구 온도가 60°C 인 단열 플러그 흐름 반응기의 부피에 대하여 전화율과 반응기 온도를 계산하고 도시하라.
- (b) 입구 온도가 어떤 경우에 (a)에서 주어진 전화율이 최대가 되는지를 결정하라.
- (c) (a)의 반응기가 60°C 에서 등온으로 운전된다면, 전화율은 얼마인가? (d) (a)의 플러그 흐름 반응기가 (반응기의 온도가 105°C 를 넘지않는) 최적 온도 분포를 따라서 운전된다면 전화율은 얼마인가?
- (e) (a)의 플러그 흐름 반응기가 직렬 연결된 원래 반응기 크기의 $1/3$ 인 단열 CSTR 세 개로 대체된다면 최적 출구 전화율을 얻기위한 각 반응기로의 입구 온도는? 최적 총괄 전화율은 얼마인가?
- (f) 20°C 의 주위 공기에 의한 외부 냉각 속도가 서로 다른 경우에 (a)에서 주어진 플러그 흐름 반응기의 하류로 가면서 공간 시간이 0.5분 간격으로 온도 및 전화율 분포를 비교하라. Ua/C_p 가 0.1, 0.5, 1.0 g-mol/dm³인 경우를 고려하라. 여기서 C_p 는 A g-mol 당의 혼합물의 열 용량으로 일정하다. 어느 경우의 열전달 속도에서 최상의 전화율을 주는가? 그 이유는?
- (g) (a)의 단열 플러그 흐름 반응기의 경우에 반응열을 기준값의 $1/4$ 에서 $1/2$ 까지 변한다. 온도와 전화율을 반응기 공간 시간의 함수로 1.0min까지 도시하라. 왜 반응열을 감소시키면 전화율이 커지는가?

제 26 절 다공성 촉매 입자에서 다중 반응과 연관된 확산

26.1 개념 설명

고체 촉매에서 진행되는 다중 반응에서 선택도는 서로 다른 활동도(activity)와 유효 확산 계수의 두가지 요소로 구성된다.

26.2 사용된 수치해법

분리된 경계조건하에서의 연립 상미분 방정식의 해법

26.3 문제 설명

가스유(gas-oil) A 의 가솔린 B 로의 촉매 분해 과정에 가벼운 기체, 코크스와 코크스의 전구물질(precursor) C 가 생성된다. 이 반응계의 대략도가 그림 8.17에 주어져 있다. 그림에서 주어진 두 반응에서 반응물 A 가 관여하는 반응은 2차반응이고, B 가 관여하는 반응은 1차 반응이다. 이 촉매 공정에 쓰이는 대표적인 공업적인 촉매는 실리카-알루미나 매

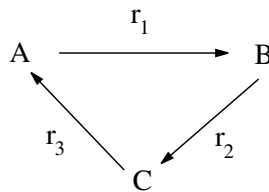


그림 8.17: 촉매 분해 반응에 대한 총괄 매개인자 모델(lumped parameter model)에 관여하는 반응들

질 M 에 있는 5 중량%의 제올라이트 Z 의 혼합물이다. 제올라이트 촉매는 매질 보다 촉매 활성이 좋고, 원하는 가솔린 생성물에 대한 선택도가 좋으나, 유효 확산 계수가 작다. Martin et al. [9]에서 따온 이 촉매 반응계에 대한 대표적인 데이터가 표 8.19에 주어져 있다. 어떤 특별한 응용에서, 촉매 입자는 (문제 3.9에서 처럼 한 면이 노출된) 총 두께가 L 인 평판으로 근사될 수 있다. 이 촉매에서 반응속도와 전달 특성은 Z 로 설계된 제올라이트와 M 으로 설계된 매질의 가중 평균으로 여겨지면, 다음과 같이 주어진다.

$$D_{A,x} = uD_{AZ} + (1-u)D_{AM} \quad \text{and} \quad D_{B,x} = uD_{BZ} + (1-u)D_{BM} \quad (8.159)$$

$$k_{ix} = uk_{iZ} + (1-u)k_{iM} \quad \text{for } i=1,2 \text{ and } 3 \quad (8.160)$$

여기서 u 는 제올라이트의 국지 질량 분율이다. 제올라이트의 총 질량 분율은 항상 5%이며, 촉매 입자의 어떤 부분에서도 20%를 넘을 수 없다. 따라서 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\frac{1}{L} \int_0^L u dx = 0.05 \quad \text{where } u \leq 0.2 \quad (8.161)$$

촉매 중심에서 물질 플럭스가 없다는 조건은 다음과 같이 주어지고,

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{dC_B}{dx} = 0 \quad \text{at } x=0 \quad (8.162)$$

입자 표면에서의 기체 농도에 대한 경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$C_A = 1.6 \times 10^{-5} \text{ gmol/cm}^3 \quad \text{and } C_B = C_C = 0 \quad \text{at } x=L \quad (8.163)$$

B 의 선택도는 x 방향으로의 B 의 물질 플럭스를 반대 방향으로의 A 의 물질 플럭스로 나눈 것으로 다음과 같이 된다.

$$S_B = \frac{-D_{Bx}(dC_B/dx)}{D_{Ax}(dC_A/dx)} \quad x=L \text{에서 계산됨} \quad (8.164)$$

반응이 있는 확산 문제에 대한 적절한 미분 방정식은 다음과 같다.

$$D_{Ax} \frac{d^2 C_A}{dx^2} = k_{3x} C_A^2 + k_{ax} C_A^2 \quad (8.165)$$

$$D_{Bx} \frac{d^2 C_B}{dx^2} = k_{3x} C_B + k_{ax} C_B \quad (8.166)$$

표 8.19: 매개인자 값들

$k_{1Z} = 10^8 \text{ cm}^3 / \text{g-mol}\cdot\text{s}$	$k_{1M} = 10^7 \text{ cm}^3 / \text{g-mol}\cdot\text{s}$
$k_{2Z} = 8 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{2M} = 10^2 \text{ s}^{-1}$
$k_{3Z} = 3 \times 10^6 \text{ cm}^3 / \text{g-mol}\cdot\text{s}$	$k_{3M} = 8 \times 10^6 \text{ cm}^3 / \text{g-mol}\cdot\text{s}$
$D_{AZ} = 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$	$D_{AM} = 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$
$D_{BZ} = 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$	$D_{BM} = 10^{-2} \text{ cm}^2 / \text{s}$
$L = 0.002 \text{ cm}$	

- (a) 식 (8.164), (8.165)와 (8.166)을 유도하고 입증하라.
- (b) 제올라이트 촉매가 촉매 입자에 균일하게 분포하는 경우에 대하여 B 의 선택도를 결정하는데 필요한 모든 방정식들을 정리하라.
- (c) 제올라이트가 촉매 입자 표면의 20% 영역에만 분포하는 경우에 대하여 (b)를 반복하라.
- (d) 표 8.19에 주어진 값들을 사용하여 (b)의 경우에 대한 선택도를 계산하라.
- (e) 표 8.19에 주어진 값들을 사용하여 (c)의 경우에 대한 선택도를 계산하라.
- (f) 촉매 입자 표면에 제올라이트 층을 두는 이점에 대하여 논의하라.

참고문헌

- [1] Constantiides, A., *Applied Numerical Method with Personal Computers*, New York: McGraw-Hill, 1987.
- [2] Cutlip, M.B. and Peters, M.S., "Heterogeneous Catalysis over an Organic Semiconducting Polymer Made from Polyacrylonitrile," *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 64(89), 1-11 (1968).
- [3] Dillon, R.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 952 (1932).
- [4] Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1992.
- [5] Hill, C.G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, New York: Wiley, 1977.
- [6] Hinshelwood, C.N. and Burke, *Proc. Roy. Soc.*, A106, 284 (1924).
- [7] Luyben, W.L., *Process Modeling Simulation and Control for Chemical Engineers*, 2nd ed., New York: McGraw Hill, 1990.
- [8] Hinshelwood, C.N. and Askey, P.J., *Proc. Roy. Soc.*, A115, 215 (1927).
- [9] Martin, G.R., White, C.W. and Dadyburjor, D.B., "Design of Zeolite/Silica-Alumina Catalyst for Triangular Cracking Reactions," *Journal of Catalyset*, 106, 116-124 (1987).
- [10] McCracken and Dickson, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. and Dev.*, 6, 286 (1967).

- [11] Seinfeld, J.H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, New York: Wiley, 1986.