

제 9 장. 비정상상태 비등온 반응기 설계 (Unsteady State Nonisothermal Reactor Design)

비정상 상태는 시간에 따라서 변하는 계를 말합니다. 회분식 반응기는 비정상 상태 뿐이 아닙니다. 한편 PFR과 CSTR도 정상상태에 도달하기까지는 비정상상태에 놓이게 됩니다.

9.1 비정상상태 에너지수지식

에너지수지식의 비정상상태

$$\dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{in} - \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{out} = \left(\frac{\partial \hat{E}_{sys}}{\partial t} \right) \quad (8-9)$$

계의 전체에너지는

계 내부의 여러 성분의 에너지 E_i 와 그 성분의 몰수의 곱을 합한 것

$$\hat{E}_{sys} = \sum_{i=0}^n N_i E_i = N_A E_A + N_B E_B + N_C E_C + N_D E_D + N_I E_I \quad (9-1)$$

\hat{E}_{sys} 의 계산에서 위치에너지와 운동에너지를 무시하고 내부에너지 U_i 를 H 로 치환하면

$$\hat{E}_{sys} = \sum_{i=0}^n N_i E_i = \sum_{i=0}^n N_i U_i = \left[\sum_{i=0}^n N_i (H_i - PV_i) \right]_{sys} = \sum_{i=1}^n N_i H_i - P \underbrace{\sum_{i=1}^n N_i \tilde{V}_i}_V \quad (9-2)$$

주어진 부피계에서 공간적 변화가 없고, 전체 압력과 부피의 곱 PV에 시간적 변화가 무시될 때, 에너지수지식은 식(8-9)에 식(9-2)를 치환하여 다음 식을 얻는다.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{j0} H_{j0}|_{in} - \sum F_i H_i|_{out} = \left[\sum N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt} \right]_{sys} \quad (9-3)$$

식 (8-19)에서 시간에 대하여 미분하면

$$H_i = H^0(T_R) + \int_{T_R}^T C_{pi} dT \quad (8-19)$$

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{pi} \frac{dT}{dt} \quad (9-4)$$

식(9-3)에 식(9-4)를 대입하면

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{j0} H_{j0} - \sum F_i H_i = \sum N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt} \quad (9-5)$$

성분 i에 대한 몰수지식

$$\frac{dN_i}{dt} = -v_i r_A V + F_{i0} - F_i \quad (9-6)$$

dN_i/dt 를 치환하기 위하여 식(9-6)을 사용하면, 식(9-5)는 다음이 된다.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{j0} H_{j0} - \sum F_i H_i = \sum N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum v_i H_i (-r_i V) + \sum F_{i0} H_i - \sum F_i H_i$$

$\sum v_i H_i = \Delta H_{Rx}$ 로 하여 재정리하면 다음 식을 얻는다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum F_{i0}(H_i - H_{i0}) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i C_{P_i}} \quad (9-8)$$

상변화가 없는 경우에 H_i 와 F_{i0} 를 치환시키면

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=0}^n F_{i0} \tilde{C}_{pi} (T - T_{i0}) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{\sum_{i=0}^n N_i C_{pi}} \quad (9-9)$$

식(9-9)는 CSTR의 비정상상태 조작과 마찬가지로 반회분반응기에 적용한다.

ΔC_p 가 작고 무시할 수 있는 액상반응에서는

$$\sum N_i C_{pi} \cong \sum N_{i0} C_{pi} = N_{A0} \sum \Theta_i \overbrace{C_{pi}}^{C_{ps}} = N_{A0} C_{ps}$$

C_{ps} = 용액의 열용량
 $N_{A0} C_{ps}$ = [cal / K] or [Btu / °R]

모든 성분이 온도 T_0 에서 반응기로 유입된다고 가정하면,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} C_{ps} (T - T_0) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{N_{A0} C_{ps}} \quad (9-10)$$

9.2. 회분식반응기의 에너지수지식

회분식 반응기는 교반이 잘 되므로, 온도와 농도의 위치에 따른 변화는 무시할 수 있다. 이 반응기에 대한 에너지 수지식은 식(9-9)에서 F_{A0} 를 0으로 뒀으로써 다음과 같이 된다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i C_{pi}} \quad (9-11)$$

입의의 전화율 X 에서 i 성분의 몰수

$$N_i = N_{A0} (\Theta_i + \nu_i X)$$

에너지 수지식을 전화율의 향으로 바꾸면

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s + (-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{N_{A0}(\sum \Theta_i C_{pi} + \Delta C_p X)} \quad (9-12)$$

식 (9-12)는 몰수지식과 속도법칙을 연립하여 수치적으로 풀어야 한다.

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (2-6)$$

9.2.1 회분식반응기의 단열조작

교반기에 의한 일을 무시할 수 있는 회분식 반응기를 단열조작한 경우,
 $(\dot{W}_s \cong 0)$ $(F_{i0} \cong 0)$ $(\dot{Q} = 0)$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_{Rx})(-r_A V)}{\sum N_i C_{pi}}$$

$$-\Delta H_{Rx}(T)(-r_A V) = N_{A0}(C_{ps} + \Delta C_p X) \frac{dT}{dt} \quad (9-13)$$

여기서, 열용량은

$$C_{ps} = \sum \Theta_i C_{pi} \quad (9-14)$$

회분식 반응기에 대한 몰수지식으로부터 다음 식이 된다.

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (2-6)$$

식 (9-13)과 식 (2-6)을 결합시키면,

$$-\left[\Delta H_{Rx}^0 + \Delta C_p (T - T_R)\right] \frac{dX}{dt} = \left[C_{ps} + \Delta C_p X\right] \frac{dT}{dt} \quad (9-15)$$

변수를 분리시켜 적분하면

$$X = \frac{C_{ps} (T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}(T)} = \frac{\sum \Theta_i C_{pi} (T - T_0)}{-\Delta H_{Rx}(T)} \quad (9-16)$$

단열회분식 반응기에 대한 온도-전환율 상관관계

$$T = T_0 + \frac{[\Delta H_{Rx}(T_0)]X}{C_{ps} + X\Delta\tilde{C}_p} = T_0 + \frac{[\Delta H_{Rx}(T_0)]X}{\sum_{i=0}^n \theta_i \tilde{C}_{pi} + X\Delta\tilde{C}_p} \quad (9-17)$$

위 관계식을 보면 온도와 전환율이 직선의 관계를 보입니다.

9.3 열교환기가 설치된 반회분식반응기

반응기 내의 온도가 공간적으로 균일하면서 열교환기의 길이에 따라 냉매 온도가 공간적으로 균일하면서 열교환기의 길이에 따라 냉매 온도가 변화하는 경우를 고찰해보자.

냉매흐름을 준정상상태로 가정하고

축적량은 무시하면 $\frac{dT_a}{dt} = 0$ 다음과

같은 식을 얻을 수 있다.

그림 9-3 삽입

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{Pc} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_c C_{Pc}}\right) \right] \quad (8-49)$$

식(9-9)에서 Q를 치환시키기 위하여 식(8-49)를 사용하면

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m}_c C_{Pc} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_c C_{Pc}}\right) \right] + (r_A V)(\Delta H_{Rx}) - \sum F_{i0} C_{Pi} (T - T_0)}{\sum N_i C_{Pi}} \quad (9-21)$$

정상상태($dT/dt=0$)에서 식(9-21)은 다음 식에 의해 전환율 X를 반응온도의 함수로 풀 수 있다.

$$F_{A0} X = -r_A V$$

$$\sum F_{i0} C_{Pi} (T - T_0) = F_{A0} \sum \theta_i C_{Pi} (T - T_0)$$

ΔC_p 를 무시하고 식(9-21)을 재정리하면 다음 식을 얻는다.

$$X = \frac{\dot{m}_c C_{Pc} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_c C_{Pc}}\right) \right] - F_{A0} \sum \theta_i C_{Pi} (T - T_0)}{F_{A0} (\Delta H_{Rx}^0)} \quad (9-22)$$

냉각 유체에서는 에너지 축적이 없는 것으로 가정한다. $\frac{dT_a}{dt} \approx 0$

9.5 비등온 복합반응

반회분식 또는 회분식반응기에서 일어나는 복합반응에 대하여 식(9-210은 정상상태 에너지수지식과 같은 방법으로 일반화시키면

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{m}_c C_{p_c} (T_{a1} - T) \left[1 - \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_c C_{p_c}}\right) \right] + \sum_{i=1}^q r_{ij} V \Delta H_{R_{xji}}(T) - \sum F_{j0} C_{p_j} (T - T_0)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{p_i}} \quad (9-23)$$

냉매 유량이 큰 경우에는

$$\frac{dT}{dt} = \frac{UA(T_a - T) - \sum F_{i0} C_{p_i} (T - T_0) + V \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{R_{xij}}}{\sum_{i=1}^n N_i C_{p_i}} \quad (9-24)$$

9.6 플러그흐름 반응기의 비정상상태 조작

PFR의 과도상태 에너지수지식

$$Ua(T_a - T) - \left(\sum_{i=0}^n F_i C_{p_i} \right) \frac{\partial T}{\partial V} + (-r_A) [-\Delta H_{R_x}(T)] = \sum_{i=0}^n C_i C_{p_i} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (9-32)$$

이 식은 몰수지식과 속도식을 연립하여 수치적으로 풀어야 한다. 이들 세 연립방정식에 필요한 수치해

$$\frac{-\partial F_i}{\partial V} + \nu_i (-r_A) = \frac{-\partial C_i}{\partial t} \quad (9-33)$$

$$-r_A = \kappa(T) \cdot f_n(C_i) \quad (9-34)$$