

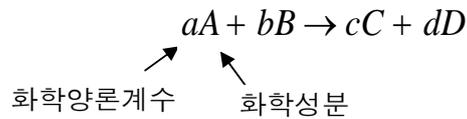
제 2장 전회율과 반응기 크기 결정(Conversion and Reactor Sizing)

반응의 정도를 나타내는 것이 전회율(또는 전회율이라고 부릅니다)입니다. 반응이 많이 진행하면 반응물의 몰수는 줄어들고, 생성물의 몰수는 늘어나지요. 그런데 몰수로 나타내면 단위가 늘 따라 붙기 때문에 전회율로 나타내면 일반적인 설명이 됩니다. 단일 반응 일때는 전회율이 클 수록 반응이 많이 진행하기 때문에 전회율을 높이면 생산량이 늘어 납니다. 이 2장에서는 전회율과 반응기 크기와의 관계를 (CSTR과 PFR 에서) 나타냅니다. 회분반응기는 반응기 크기 보다는 반응시간과 전회율의 관계로 나타냅니다.

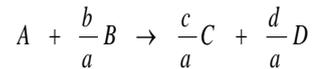
반응속도와 전회율 사이의 관계를 이해하고 1장에서 유도한 일반 몰수지식을 전회율로 계산하여 CSTR과 PFR의 크기를 계산할 수 있다.

2.1 전회율의 정의(Definition of Conversion)

일반적 반응식



화학성분 A를 기준으로 할 때 화학성분 A의 화학양론계수로 나누면



전회율 X_A 는 계에 공급된 A의 몰 당반응한 반응한 A의 몰수이다. 다음은 전회율의 정의입니다.

$$X_A = \frac{\text{moles of A reacted}}{\text{moles of A feed}}$$

2.2 회분 반응기 설계방정식(Batch Reactor Design Equations)

회분계에 있어서 전하율 X 는 반응물이 반응기내에서 체류한 시간의 함수이다
 A의 초기 몰수를 N_{A0} 라 할때 시간 t 후에 반응한 A의 총몰수는 $[N_{A0} X]$ 이다.

$$\begin{bmatrix} \text{소비된} \\ \text{A의 몰수} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{공급된} \\ \text{A의 몰수} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \text{반응한 A의 몰수} \\ \text{공급된 A의 몰수} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \text{반응한} \\ \text{(소비된)} \\ \text{A의 몰수} \end{bmatrix} = [N_{A0}] \cdot [X]$$

시간 t 후에 반응기 내에 남아 있는 A의 몰수 N_A 는 N_{A0} 와 X 의 항으로 표현한다

$$\begin{bmatrix} \text{시간 } t\text{에서} \\ \text{반응기 내의} \\ \text{A의 몰수} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t=0\text{에서} \\ \text{반응기에 공급} \\ \text{된} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \text{화학반응에} \\ \text{의해 소비된} \\ \text{A의 몰수} \end{bmatrix}$$

$$[N_A] = [N_{A0}] - [N_{A0} X]$$

전하율 X 가 얻어진 후 반응기 내의 A의 몰수는

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} X = N_{A0} (1 - X)$$

A의 몰수지는

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

$$N_A = N_{A0} (1 - X)$$

옆의 식을 다음에 나올
흐름반응기와 비교하
면 형태가 같으니 잘
기억해 두십시오.

회분반응기에 대한 미분형 설계방정식은

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V$$

정용회분반응기(적분식)

$$t = N_{A0} \int_0^{X(t)} \frac{dX}{-r_A V}$$

2. 3 흐름 반응기 설계방정식(Design Equation for Flow Reactor)

전환율 X 는 반응기 부피 V 의 함수이다. 만약 F_{A0} 가 정상상태에서 운전되는 어떤계에 공급된 성분 A의 몰유량이라면 계내에서 반응한 성분 A의 몰유량은 $F_{A0}X$ 가 된다.

$$[F_{A0}] \cdot [X] = \frac{\text{공급된 A의 몰수}}{\text{시간}} \cdot \frac{\text{반응한 A의 몰수}}{\text{공급된 A의 몰수}}$$

$$[F_{A0} \cdot X] = \frac{\text{반응한 A의 몰수}}{\text{시간}}$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{계에 공급되는} \\ \text{A의 몰유량} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{계내에서 소비된} \\ \text{A의 몰유량} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{계를 떠나는} \\ \text{A의 몰유량} \end{array} \right]$$

$$[F_{A0}] - [F_{A0}X] = [F_A]$$

$$F_A = F_{A0}(1-X)$$

여기에서

$$F_{A0} = C_{A0} v_0$$

그리고 $F_A = F_{A0}(1-X)$ 식은 $N_A = N_{A0}(1-X)$ 와 같은 같은 내용입니다. N_A 은 단위가 mol이고, F_A 는 mol/time 입니다. 그렇지만 같은 형이기 때문에 기억하기 좋습니다.

기상계의 경우 초기농도 계산은 다음과 같이 구할수 있다.

$$C_{A0} = \frac{P_{A0}}{RT_0} = \frac{y_{A0} P_0}{RT_0}$$

다음 예제는 농도와 몰 유속을 이해하는 문제입니다.

[예제 2-1] 이상기체법칙을 이용하는 CA0와 FA0의 계산

압력830kPa(8.2atm)에서 순수한 A의 기체가 500K에서 2dm³/s의 부피유량으로 반응기에 유입된다. A의 유입 농도 CA0 유입 몰유량 FA0를 계산하라.

2.3.1 CSTR 설계식 :

$$F_{A0} - F_A + r_A V = 0$$

$$F_{A0} - F_A = F_{A0} X$$

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

2.3.2 PFR 설계식 :

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A$$

: 미분형 설계식

$$F_A = F_{A0} - F_{A0} X$$

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A$$

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

: 적분형 설계식

2.3.3 PBR 설계식 :

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A$$

$$W = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r'_A}$$

2.4 연속흐름 반응기에 대한 설계방정식의 적용

(Application of the Design Equations for Continuous-Flow Reactors)

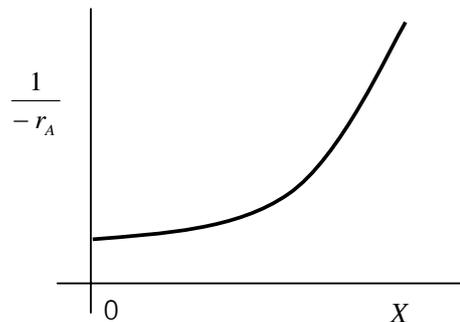
$$-r_A = kC_A = kC_A(1-X)$$

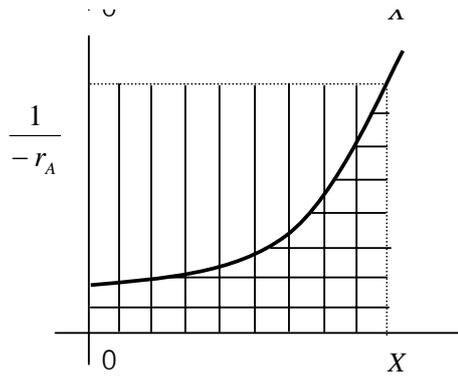
$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{kC_A} \frac{1}{(1-X)}$$

전환율과 반응속도 비교

전환율이 커지면 농도가 작아져서 반응속도가 작고

전환율이 작은 범위에서는 농도가 크므로 반응속도가 크다.

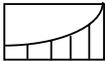




< CSTR 과 PFR의 크기를 비교한 플롯 >

위에 그림에서

CSTR :  $\frac{1}{-r_A} X$

PFR :  $\int_0^X \frac{1}{-r_A} dX$

위 그림에서 보듯 등온 반응기에서는 같은 전환율을 구하기 위해서는 PFR이 CSTR보다 반응기 부피가 적습니다. 이 것은 이상반응기 특징 설명에서 핵심 중의 하나입니다. 그런데 등온 반응이 아닌 경우에는 CSTR 반응기가 PFR 반응기보다 부피가 더 적을 수 있습니다.

다음 예제는 CSTR 반응기에서 전환율과 반응기 크기 관계를 알아보는 문제 입니다.

[예제 2-2] CSTR의 크기 결정

표 2-2의 자료에 의하여 기술되는 다음 반응이 CSTR에서 일어난다.
 $A \rightarrow B$
 성분 A는 0.4mol/s 몰유량으로 반응기에 공급된다.

(a) 표 2-2, 표 2-3 또는 그림 2-1의 자료를 이용하여 CSTR에서 80%의 전환율을 달성하는 데 필요한 부피를 구하여라.

(b) 80%의 전환율($x=0.8$)을 달성하는 데 피용한 CSTR의 부피가 되는 면적을 그림 2-2에서 빗금으로 나타내어라.

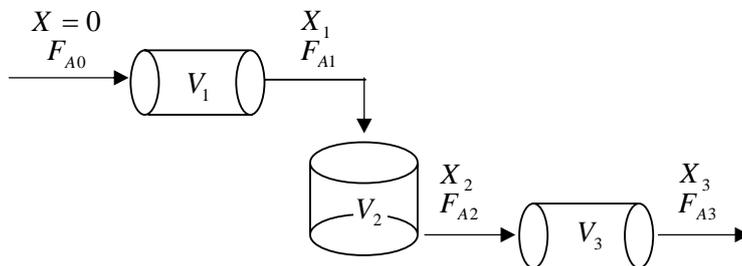
표 2-2

X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$-r_A(\text{mol}/\text{m}^3\text{s})$	0.45	0.37	0.30	0.195	0.113	0.079	0.05
$(1/(-r_A))(\text{m}^3\text{s}/\text{mol})$	2.22	2.70	3.33	5.13	8.85	12.7	20

표 2-3

X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$-r_A(\text{mol}/\text{m}^3\text{s})$	0.45	0.37	0.30	0.195	0.113	0.079	0.05
$(1/-r_A)(\text{m}^3\text{s}/\text{mol})$	2.22	2.70	3.33	5.13	8.85	12.7	20
$[F_{A0}/-r_A](\text{m}^3)$	0.89	1.08	1.33	2.05	3.54	5.06	8.0

2.5 직렬반응기(Reactors in Series)



$$X_2 = \frac{\text{점 2까지에서 반응한 A의 총몰수}}{\text{첫번째 반응기에 공급된 A의 몰수}}$$

$$V_1 = F_{A0} \int_0^{X_1} \frac{dX}{-r_A}$$

$$V_2 = \frac{F_{A0} (X_2 - X_1)}{-r_{A2}}$$

$$V_3 = F_{A0} \int_{X_2}^{X_3} \frac{dX}{-r_A}$$

위 세가지 반응기에 대해서 전화율과 반응기 부피는 반응기 1은 적분면적, 반응기 2는 사각형 면적, 반응기 3은 적분면적 입니다.

한 편 CSTR 반응기를 부피를 작게 만들어 직렬로 연결하면 점점 PFR로 가까워 집니다. 반응기 부피를 극단적으로 줄여서 무한소로 만들고 반응기 개수를 무한대로 연결하면 완전히 PFR로 됩니다.

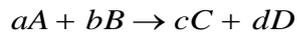
한편 뒤에서 설명하지만, PFR 반응기를 리사이클 흐름을 만들어 뒤로 순환 시키면 점점 CSTR로 가깝게 됩니다. 순환비를 무한대로 하면 완전한 CSTR 이 됩니다.

요약하면 다음과 같습니다.

CSTR-> 직렬연결하면 PFR로 비슷하게 되고, 무한대는 완전 PFR 이다.
 PFR-> 리사이클 흐름하면 CSTR로 비슷하게 되고, 무한대는 완전 CSTR 이다.

2.6 기타의 정의들

상대반응속도



$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

공간시간(space time)

$$\tau = \frac{V}{v_0}$$

공간속도(space velocity)

$$SV = \frac{v_0}{V} \quad SV = \frac{1}{\tau}$$

공간시간은 이상반응기에서 반응시간의 의미입니다. PFR 반응기를 부피 대신에 공간시간으로 정리하면, 회분반응기와 같아집니다.

다음은 2장의 내용을 이해하는데 기초가 되는 문제입니다. 꼭 풀어 보시기 바랍니다.

[연습문제 P2-4]

- (a) 예제 2-1에서부터 예제 2-3까지 다시 방문하여라. 만일 유량 F_{A0} 가 절반으로 되면, 답은 어떻게 될 것인가? 만일 유량 F_{A0} 가 두 배로 되면 어떻게 될 것인가?
- (b) 예제 2-5. 만일 두 개의 CSRT들(하나는 0.82m^3 다른 하나는 3.2m^3)이 병렬로 연결되고 유량 F_{A0} 가 똑같이 나뉘어서 각 반응기로 유입되면, 전환율은 어떻게 바뀌는가?
- (c) 예제 2-6. 만일 PFR들이 병렬로 연결되고 유량 F_{A0} 가 똑같이 나뉘어서 각 반응기로 유입되면, 답은 어떻게 바뀌는가?
- (d) 예제 2-7. 만일 두 개의 중간전환율이 각각 20%와 50%로 바뀌면, 반응기 부피들은 어떻게 될 것인가?
- (e) 예제 2-8. 어떤 CSRT에서 80% 전환율을 달성하는 데 필요한 공간시간은 5h이다. 유입 부피유량과 유입농도는 각각 $1\text{dm}^3/\text{min}$ 와 $2.5\text{mol}/\text{dm}^3$ 이다. 답을 구할 수 있는 경우에 다음을 구하여라.
- (1) 반응속도($-r_A =$ _____)
 - (2) 반응기 부피($V =$ _____)
 - (3) A의 출구 농도($C_A =$ _____)
 - (4) 80% 전환율에 대한 PFR공간시간($\tau_{PFR} =$ _____)

[연습문제 P2-5]

두 개의 CSTR과 두 개의 PFR이 있다. 각 반응기의 부피는 1.6m^3 이다. 다음의 각 배열에 대하여, 그림 2-2를 사용하여 각 반응기의 전화율을 계산하여라.

- (a) 직렬된 2개의 CSTR
- (b) 직렬된 2개의 PFR
- (c) 병렬된 2개의 CSTR에 대해서 유량 F_{A0} 가 똑같이 나뉘어서 각 반응기로 유입되는 경우
- (d) 병렬된 2개의 PFR에 대해서 유량 F_{A0} 가 똑같이 나뉘어서 각 반응기로 유입되는 경우
- (e) 한 개의 CSTR과 한 개의 PFR의 병렬에 대해서 유량 F_{A0} 가 똑같이 나뉘어서 각 반응기로 유입되는 경우. 또한 총괄전화율 X_{OV} 도 계산하여라.

$$X_{OV} = \frac{F_{A0} - F_{ACSTR} - F_{APFR}}{F_{A0}}$$

여기서 $F_{ACSTR} = \frac{F_{A0}}{2} - \frac{F_{A0}}{2} X_{CSTR}$

$$F_{APFR} = \frac{F_{A0}}{2} (1 - X_{PFR})$$

- (f) 하나의 PFR의 뒤를 이은 하나의 CSTR
- (g) 하나의 CSTR의 뒤를 이은 하나의 PFR
- (h) 하나의 PFR의 뒤를 이은 2개의 CSTR. 이 배열은 좋은 배열인가 또는 더 나은 배열이 있는가?

[예제 2-5] 직렬 CSTR에 대한 부피 비교

직렬된 2개의 CSTR에 대해서, 첫 번째 반응기에서 40% 전화율이 달성된다. 유입 성분 A의 총괄전화율 80%를 달성하는 데 필요한 두 반응기의 부피는 각각 얼마인가?

X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$[F_{A0}/-r_A](\text{m}^3)$	0.89	1.09	1.33	2.05	3.54	5.06	8.0

표 2-3

[예제 2-6] 직렬 PFR의 크기 결정

표 2-3 또는 그림 2-2의 자료를 사용하여, 그림 2-7에서 보여준 플러그흐름 시퀀스에서 중간전환율이 40%이고 최종전환율이 80%일때의 반응기 부피 V1과 V2를 계산하여라. 유입 몰유량은 앞의 예제들에서와 같이 0.4mol/s이다.

X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$[F_{A0}/-r_A](m^3)$	0.89	1.09	1.33	2.05	3.54	5.06	8.0

표 2-3

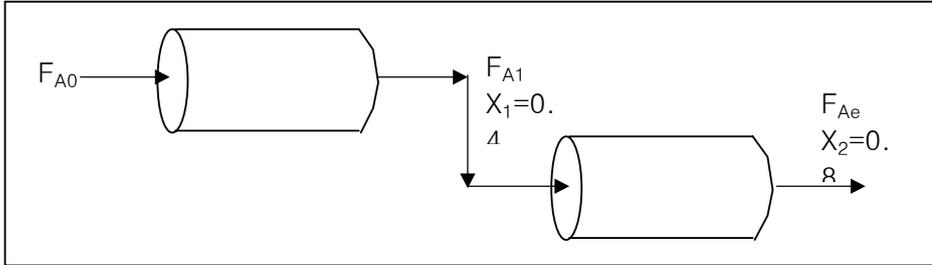


그림 2-7

[예제 2-7] 단열 액상 이성질화반응

부탄의 이성질화반응이 액상에서 단열적으로 일어났다.

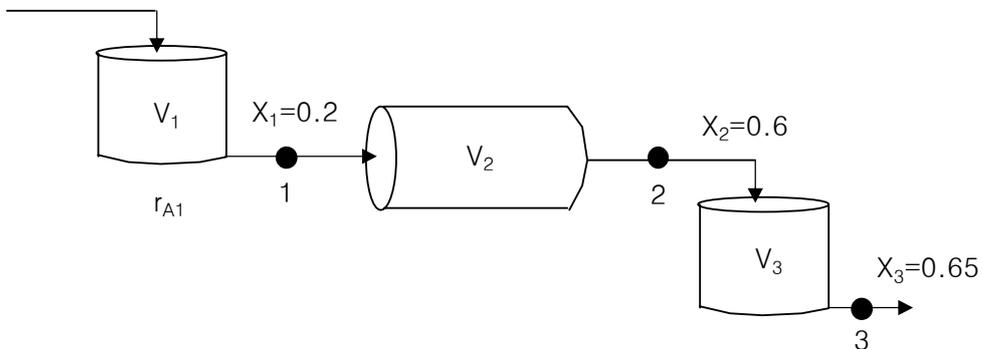


속도 자료는 표 E2-7.1에 정리하였다.

X	0.0	0.2	0.4	0.6	0.65
$-r_A(kmol/m^3h)$	39	53	59	38	25

표 E2-7.1

어떻게 이 자료를 얻었는지 그리고 왜 $(1/-r_A)$ 분포가 이러한지에 대해서는 신경을 쓰지 말기 바란다. 제 8장에서 이 표가 어떻게 작성되었는지를 알게 될 것이다. 이 자료는 단열적으로 일어나는 실제반응에 대한 실제자료이며, 그림 E2-7.1에서 보여준 반응기 구성이 사용되었다.



n - 부탄의 유입몰유량이 50kmol/hr인 경우에 각 반응기의 부피를 계산하여라.

[예제 2-8] 반응기 공간시간과 공간속도

예제 2-2와 예제 2-3의 각 반응기에 대해서 공간시간 와 공간속도를 계산하여라.