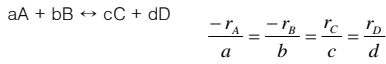


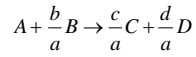
화학양론

반응기 부피를 구하거나, 반응시간을 구하려면, 설계식을 이용해야 한다. 그러자면 반응 속도식을 전화율의 함수나, 농도의 함수 및 몰수(몰유량)로 나타내야 하는데 그러자면 화학양론식이 필요하다.

다음의 일반적이 화학식에서 반응 속도식의 관계는 이미 설명했다. 전화율을 특정 반응물에 대해서 정한다. 특정반응물은 한계반응물로 하는데, 가장 비싸거나, 분리가 어려운 물질로 정하는 것이 보통이다.



양론표를 만드는데 기준을 성분 A로 잡는다(한계반응물).



3.5 회분계(Batch System)

전화율이 X일 때 반응기 내에 남아 있는 A의 몰수는

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

다음과 같이 양론표를 만들 수 있고, 이 것은 흐름계도 거의 같으니 이해하고 외우기도 쉽다.

성분	초기	변화	잔존
A	N_{A0}	$-(N_{A0}X)$	$N_A = N_{A0} - N_{A0}X$
B	N_{B0}	$-\frac{b}{a}(N_{A0}X)$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a}N_{A0}X$
C	N_{C0}	$\frac{c}{a}(N_{A0}X)$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a}N_{A0}X$
D	N_{D0}	$\frac{d}{a}(N_{A0}X)$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a}N_{A0}X$
전체	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)N_{A0}X$

<회분계의 화학양론표>

$$\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1$$

파라미터 δ 는 반응한 A의 몰당 전체 몰수의 증가량이다.

반응한 A의 몰당 전체 몰수의 증가량

$$N_T = N_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)N_{A0}X$$

농도를 전화율의 함수로 표시하면

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X)}{V}$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} - (b/a)N_{A0}X}{V}$$

$$C_C = \frac{N_C}{V} = \frac{N_{C0} + (c/a)N_{A0}X}{V}$$

$$C_D = \frac{N_D}{V} = \frac{N_{D0} + (d/a)N_{A0}X}{V}$$

$$\theta_t = \frac{N_{A0}}{N_{A0}} = \frac{C_{A0}}{C_{A0}} = \frac{y_{A0}}{y_{A0}} = \frac{F_{A0}}{F_{A0}}$$

3.3.2 정용반응계

반응이 진행되는 동안 반응계의 부피와 밀도가 변하지 않기 때문에 정용반응계라한다.

정용계에서 농도와 전하율의 관계식

$$V = V_0$$

$$C_A = \frac{N_{A0}(1-X)}{V} = C_{A0}(1-X)$$

$$C_B = \frac{N_{A0}[\theta_B - (b/a)X]}{V} = C_{A0}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$$

$$C_C = C_{A0}(\theta_C + \frac{c}{a}X)$$

$$C_D = C_{A0}(\theta_D + \frac{d}{a}X)$$

예제 3-2는 활가양론표를 만드는 연습이다. 앞의 내용을 잘 이해 하고 있는지에 대한 확인이니 꼭 먼저 하고 다음을 공부해 보기 바란다.

[예제 3-2] 액상반응에 대한 $C_i=h_j(X)$ 의 유도
 비누는 올레산(oleic acid), 스테아르산(stearic acid), 팔미트산(palmitic acid), 라우르산(lauric acid) 및 마이리스트산(myristic acid)과 같은 여러 가지 지방산의 나트륨 염 및 칼륨염으로 되어 있다. 가성소다 수용액과 스테아르산글리세릴(glyceryl stearate)로부터 비누를 형성하는 비누화 반응은 다음과 같다.

$$3\text{NaOH(aq)} + (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5 \longrightarrow 3\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} +$$

수산화나트륨의 전하율(초기에 존재하는 수산화나트륨의 몰당 반응한 수산화나트륨의 몰수)을 X라 두고, 각 성분의 농도를 초기농도와 전하율 X의 함수로 나타내는 화학양론표를 작성하라.

다음은 한정반응물 및 과잉반응물에 대한 이해를 돕는 문제이다.

[예제 3-3] 무엇이 제한반응물인가?
 예제 3-2에서 화학양론표를 작성하였으므로, 이제 이를 이용하여 주어진 전하율에서의 농도를 수리게 계산할 수 있다. 만약 초기혼합물이 단지 농도 10mol/dm^3 (즉 10mol/L 또는 10kmol/m^3)의 수산화나트륨과 농도 2mol/dm^3 의 스테아르산글리세릴로만 구성되어 있다면, 수산화나트륨의 전하율이 (a) 20%, (b) 90%일 때, 그리세린의 농도는 얼마인가?

3.6 흐름계

$$C = \frac{F}{v} = \frac{\text{mol/time}}{\text{liter/time}} = \frac{\text{mol}}{\text{liter}} \quad \theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} = \frac{C_{B0}V_0}{C_{A0}V_0} = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} = \frac{y_{B0}}{y_{A0}}$$

성분	공급속도	변화속도	배출속도
A	F_{A0}	$-F_{A0}X$	$F_A = F_{A0}(1-X)$
B	$F_{B0} = \theta_B F_{A0}$	$-\frac{b}{a}F_{A0}X$	$F_B = F_{B0}(\theta_B - \frac{b}{a}X)$
C	$F_{C0} = \theta_C F_{A0}$	$\frac{c}{a}F_{A0}X$	$F_C = F_{C0}(\theta_C + \frac{c}{a}X)$
D	$F_{D0} = \theta_D F_{A0}$	$\frac{d}{a}F_{A0}X$	$F_D = F_{D0}(\theta_D + \frac{d}{a}X)$
전체	F_{T0}		$F_T = F_{T0} + (\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1)F_{A0}X$

<흐름계의 화학양론표>

역상인 경우 용매가 다량인 경우가 대부분 이므로 부피변화를 무시
 $v = v_0$

$$C_A = \frac{F_A(1-X)}{v_0} = C_{A0}(1-X) \quad C_B = C_{A0} \left(\theta_B - \frac{b}{a} X \right)$$

변용 회분식 반응기

부피가 변하는 원인: 몰수변화, 압력과 온도가 바뀌면 변하다.
 회분계(변용회분식반응기)

$$PV = ZN_T RT \quad Z: \text{압축인자} \quad V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \frac{N_T}{N_{T0}}$$

$$P_0 V_0 = Z_0 N_{T0} R T_0$$

$$N_T = N_{T0} + \delta N_{A0} X$$

$$\frac{N_T}{N_{T0}} = 1 + \frac{N_{A0}}{N_{T0}} \delta X = 1 + \delta y_{A0} X = 1 + \varepsilon X$$

$$V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{Z}{Z_0} \right) (1 + \varepsilon X)$$

등온, 등압에서는 $V = V_0(1 + \varepsilon X)$ 이다.

모든 성분이 기상으로 존재한다면 반응동안에 압축인자가 크게 변하지 않을 정도다.

$$Z_0 = Z \quad V = V_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} (1 + \varepsilon X)$$

가변 부피유량을 수반하는 흐름 반응기

$$C_T = \frac{F_T}{v} = \frac{P}{ZRT} \quad \text{반응기입구에선} \quad C_{T0} = \frac{F_{T0}}{v_0} = \frac{P_0}{Z_0 R T_0}$$

$$v = v_0 \left(\frac{P_0}{P} \right) \frac{T}{T_0} \left(\frac{F_T}{F_{T0}} \right) \quad \text{압축인자의 변화를 무시}$$

$$F_T = F_{T0} + \delta F_{A0} X \quad v = v_0 (1 + \varepsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

흐름계에서 전화율의 항으로 나타내면

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1+\varepsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)} = \frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X) \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)}$$

$$C_i = \frac{C_{A0}(\theta_i + v_i X)}{(1 + \varepsilon X)} \left(\frac{P}{P_0} \right) \frac{T_0}{T}$$

3.6.1 흐름계의 농도에 대한 식

전화율 말고도 몰수나 몰유량의 항으로 표현하면 더 편리할때가 있다.

$$C_A = C_{T0} \frac{F_A}{F_T} \quad C_B = C_{T0} \frac{F_B}{F_T}$$

$$v = \left(\frac{v_0}{F_0}\right) F_T \left(\frac{P_0}{P}\right) \frac{T}{T_0} = \frac{F_T P_0 T}{C_{T0} P T_0}$$

$$C_A = \frac{F_A}{v} = C_{T0} \frac{F_A P}{F_T P_0} \frac{T_0}{T}$$

온도와 압력이 일정하면 $F_T = F_A + F_B + \dots + F_i$

다음 예제들과 연습문제는 이 장의 내용을 이해하는데 도움이 되지 잘 읽어 보기 바랍니다.

[예제 3-5] 기상반응에 대한 $C_i = h_j(X)$ 구하기
 28% SO₂와 72% 공기의 혼합물이 흐름반응기에 주입되어 SO₂가 산화된다.

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$$

먼저, 기호들 (Θ, F)만을 사용하여 화학양론표를 작성하라. 다음으로 전압이 1485kPa(14.7atm)이고 온도가 227°C로 일정할 때, 가능한 한 많은 기호들의 수치값을 계산하여 두 번째 화학양론표를 작성하라.

[예제 3-6] 평형전화율의 계산
 다음 사산화이질소(N₂O₄)의 이산화질소(NO₂)로 가역 기상 분해반응이 일정온도, 일정압력에서 수행된다.

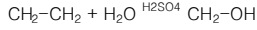
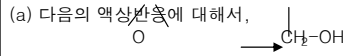
$$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$$

원료는 340K, 202.5kPa(2atm)의 순수한 N₂O₄이다. 340K에서 농도평형상수는 K_c는 0.1mol/dm³이다.
 (a) 정용회분식반응기에서 N₂O₄의 평형전화율을 구하라.
 (b) 흐름반응기에서 N₂O₄의 평형전화율을 구하라.
 (c) 기초반응이라 가정하고, 흐름계와 회분식계의 속도식을 각각 전화율만의 함수로 나타내어라.
 (d) 평형전화율의 80%를 달성하는데 필요한 CSTR의 부피를 구하라.

[연습문제 P3-10]
 (a) 기초반응속도법칙을 따른다고 가정하고 다음의 반응에 대한 속도법칙을 구하라.
 (1) $\text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
 (2) $\text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2=\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}_2$
 (3) $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$
 (4) $n\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons i\text{C}_4\text{H}_{10}$
 (5) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 (b) 다음 반응에 대해서
 $2\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{C}}$
 다음 각 항에 대한 속도법칙을 구하여라. (1) B에 관하여 2차이고 총괄 3차, (2) A에 관하여 0차이고 B에 관하여 1차, (3) A와 B에 관하여 각각 0차, (4) A에 관하여 1차이고 총괄 0차
 (c) 다음 반응에 대하여 속도법칙을 찾아보아라.
 (1) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$
 (2) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$

[연습문제 P3-11]

다음의 각 반응에 대해 화학양론표를 작성하라. 모든 상수들의 값을 구하여, 각 성분의 농도를 전환율의 함수로써 표시하여라. 또 기초반응속도법칙을 따른다고 가정하고, 반응속도를 전환율만의 함수로 [즉 $-r_A = f(X)$] 나타내어라. (1) CSTR, (2) PFR에 대해서 τ 를 계산하여라.



산화에틸렌과 물의 초기농도는 각각 1 lbmol/ft^3 , 3.47 lbmol/ft^3 ($62.41 \text{ lb/ft}^3 \div 18$)이다. 300K에서 $k = 0.1 \text{ dm}^3/\text{mols}\cdot\text{s}$ 이고, $E = 12,500 \text{ cal/mol}$ 일때, 300K와 350K에서 각각 90% 전환율에 대한 CSTR 공간시간을 계산하여라.

(b) 다음의 등온, 등압, 기상 열분해반응에 대해서



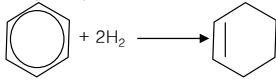
순수한 에탄올이 6atm, 1100K에서 반응기로 들어간다. 반응이 등용회분식반응기에서 수행된다면, 농도 및 반응속도에 대한 식을 구하여라.

(c) 다음의 등온, 등압, 촉매 기상 산화반응에 대해서,



260°C에서 산소와 에틸렌의 화학양론 비율로 PBR로 유입된다.

(d) 다음의 등온, 등압, 촉매 기상반응에 대해서

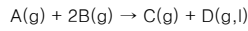


원료는 6atm, 170°C에서 화학양론 비율로 유동화 CSTR에 공급된다. 170°C와 270°C에서, 유동화 CSTR에서 80% 전환율을 달성하는 데 필요한 촉매무게는 각각 얼마인가? 속도상수는 벤젠에 관하여 아래와 같이 정의되고 $v_0 = 50 \text{ dm}^3/\text{min}$ 이다.

$$k_B = \frac{53 \text{ mol}}{\text{kgcat} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^3} \text{ at } 300\text{K with } E = 80 \text{ kJ/mol}$$

기타 3판에는 상변화를 동반하는 (고급의) 문제를 보였습니다. 시간적인 여유가 있는 사람은 공부해 보면 재밌습니다.

3.* 상변화를 동반하는 반응



온도 T에서 성분 D의 증기압은 P_v

$P_D = P_v$ 일때, $y_D = y_{D,e}$ 가 되며 응축이 시작된다.

$$y_{D,e} = \frac{P_v}{P_T}$$

성분	공급속도	변화	응축 전 $P_D < P_v$ 유출	응축 후 $P_D = P_v$ 유출
A	F_{A0}	$-F_{A0}X$	$F_A = F_{A0}(1-X)$	$F_{A0}(1-X)$
B	$F_{B0} = 2F_{A0}$	$-2F_{A0}X$	$F_B = F_{A0}(2-2X)$	$F_{A0}(2-2X)$
C		$F_{A0}X$	$F_C = F_{A0}X$	$F_{A0}X$
D		$F_{A0}X$	$F_D = F_{A0}X$	$F_D = y_{D,e}F_T$
전체	$F_{T0} = 3F_{A0}$	$-F_{A0}X$	$F_T = F_{A0}(3-X)$	$F_T = y_{D,e}F_T + 3F_{A0} - 2F_{A0}X$

<응축을 동반하는 반응에대한 화학양론

참고로 전환율과 Damkoler 수와의 관계를 정리 보았으니 잘 살펴보세요

전환율과 Da의 관계

	Da #	PFR	CSTR
1차반응	$k\tau$	$x=1-e^{-Da}$	$x=Da/(1+Da)$
2차반응	$k\tau CA_0$	$x=Da/(1+Da)$	$x=[(1+2Da)-(1+4Da)^{1/2}]/2Da$