

4장 등온반응기 설계 2부

4장 후반부는 몰수지 식이 전화율의 향으로 표시하기 보다, 농도나 몰 유량으로 표현되는 경우에 대해서 공부합니다. 이는 반응부피가 변하는 멤브레인 반응기나 복합 반응에 적용하는데 더 유리합니다. 이에 대한 내용은 반응기 고급설계에 유용하고 또 내용도 재미있으니 주의 깊게 공부해 보기로 합시다.

4.7 CSTR, PFR, PBR 그리고 회분식 반응기에 대한 몰 수지

4.7.1 액상반응

부피가 없는 액상반응에서는 농도의 향으로 표시하는 것이 더 편리하다.

다음 표 4-5에 정리 하였다. 이는 앞 서 1장에서도 간단하게 언급한 바 있다.

표 4-5 액상반응에서의 몰수지

회분	$\frac{dC_A}{dt} = r_A$	및	$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{b}{a} r_A$
CS	$V = \frac{v_0(C_{A0} - C_A)}{-r_A}$	및	$V = \frac{v_0(C_{B0} - C_B)}{-(b/a)r_A}$
PF	$v_0 \frac{dC_A}{dV} = r_A$	및	$v_0 \frac{dC_B}{dV} = -\frac{b}{a} r_A$
PB	$v_0 \frac{dC_A}{dW} = r_A$	및	$v_0 \frac{dC_B}{dW} = -\frac{b}{a} r_A$

4.7.2 기상반응

일반적인 몰수지식 (1-4)에 유도한 설계식 (1-7)식이나, 미소부피 수지로 세운 PFR 반응기 설계식 (1-11)은 모두 몰 유량 FA의 향을 표시하고 있다. 이는 몰유량 향으로 반응속도식을 대입하는 것이 더 편리합니다.

각 성분에 대한 몰유량 Fj는 각 성분의 몰수지에서 구할 수 있다. PFR의 경우.

$$\text{몰수지} \quad \frac{dF_j}{dV} = r_j$$

$$\text{속도법칙} \quad -r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

$$\text{농도를 몰유량과 관련시키기 위하여 } C_j = C_{T0} \left(\frac{F_j}{F_T} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \quad \text{를 } y = P/P_0 \text{라 두면}$$

$$C_j = C_{T0} \left(\frac{F_j}{F_T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) y$$

$$\text{등온조작}(T=T_0)\text{의 경우 압력강하식} \quad \frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha}{2y} \frac{F_T}{F_{T0}}$$

$$\text{전체 몰유량은 각 성분의 유량의 합이다. } F_T = \sum_{j=1}^n F_j$$

성분 A, B, C, D, 그리고 I만이 존재하는 경우에

$$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_I$$

표 4-6 기상반응의 알고리즘

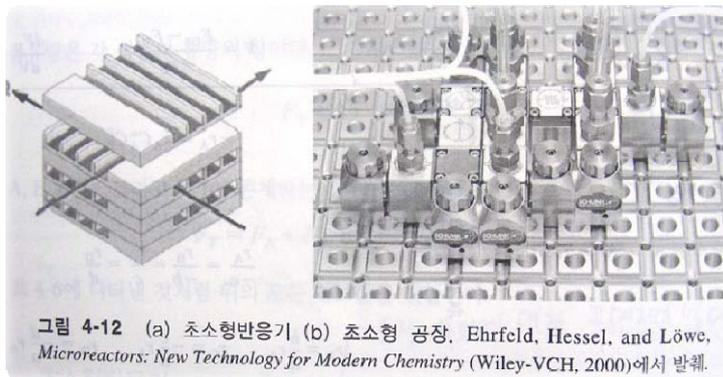
aA+bB ->		
회	CS	PF
1.		
$\frac{dN_A}{dt} = r_A V$	$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$	$\frac{dF_A}{dV} = r_A$
$\frac{dN_B}{dt} = r_B V$	$V = \frac{F_{B0} - F_B}{-r_B}$	$\frac{dF_B}{dV} = r_B$
$\frac{dN_C}{dt} = r_C V$	$V = \frac{F_{C0} - F_C}{-r_C}$	$\frac{dF_C}{dV} = r_C$
$\frac{dN_D}{dt} = r_D V$	$V = \frac{F_{D0} - F_D}{-r_D}$	$\frac{dF_D}{dV} = r_D$
2. 속도법 치 .	$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$	
3. 화학양 로 . 상대반 응속도	$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$	
즉		
농도:	$r_B = -\frac{b}{a} r_A$	$r_C = \frac{c}{a} r_A$
	$r_D = \frac{d}{a} r_A$	
	$C_A = C_{T0} \left(\frac{F_A}{F_T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^y$	$C_B = C_{T0} \left(\frac{F_B}{F_T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^y$
	$C_C = C_{T0} \left(\frac{F_C}{F_T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^y$	$C_D = C_{T0} \left(\frac{F_D}{F_T} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^y$
총몰유량:	$\frac{dy}{dW} = \frac{-\alpha \left(\frac{F_T}{F_{T0}} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)}{2y} y = \frac{P}{P_0}$	
	$F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + F_I$	
4. 결함 : ΔP 가 없는 PBR의 등온조작 의 때		
	$\frac{dF_A}{dV} = -k_A C_{T0}^{\alpha+\beta} \left(\frac{F_A}{F_T} \right)^\alpha \left(\frac{F_B}{F_T} \right)^\beta$	$\frac{dF_B}{dV} = -\frac{b}{a} k_A C_{T0}^{\alpha+\beta} \left(\frac{F_A}{F_T} \right)^\alpha \left(\frac{F_B}{F_T} \right)^\beta$
	$\frac{dF_C}{dV} = \frac{c}{a} k_A C_{T0}^{\alpha+\beta} \left(\frac{F_A}{F_T} \right)^\alpha \left(\frac{F_B}{F_T} \right)^\beta$	$\frac{dF_D}{dV} = \frac{d}{a} k_A C_{T0}^{\alpha+\beta} \left(\frac{F_A}{F_T} \right)^\alpha \left(\frac{F_B}{F_T} \right)^\beta$
1. 파라미 터 값 결정	$k_A, C_{T0}, \alpha, \beta, a, b, c, d$	
2. 유입량 격정 .	$F_{A0}, F_{B0}, F_{C0}, F_{D0}$	
5. ODE 풀이자를 사용 :		

4.8 초소형 반응기(microreactor)

초소형 반응기는 CRE에서 신기술로 알려져있다.

(1) 특징

: 튜브들과 통로(channel)들을 포함하는 미세구조영역에서 부피에 대한 표면적의 비가 높다. 때문에 보다 큰 반응기들에서 나타나는 열 및 물질전달 저항을 감소시켜 주거나 제거시켜주기 때문에 표면촉매반응을 크게 촉진할 수 있고, 높은 발열반응인 경우에 나타나는 국소고온점(hot spots)을 제거할 수 있다. 또한 이 발열반응을 등온적으로 일어나게 할 수 있다.



(2) 용도

: 특수 화학제품의 생산, 결합성 화학제품의 선별, 랩온어칩(lab-on-a-chip), 화학 센서

(3) 모델링

초소형 반응기를 모델링하는 경우에는 몰수지를 PFR이나 PBR 중의 하나로 가정한다.

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

예제 4-7 설명: 교과서 예제 4-7은 초소형 반응기에 대한 좋은 예 입니다. 앞에서 말한 설명을 잘 이해 할 수 있는 내용으로 설명되어 있습니다. 꼭 잘 읽어 보시기 바랍니다. 여기는 물질 A, B, C에 대한 몰수직식이 미분 방정식으로 나옵니다. 반응속도식 r_A, r_B, r_C 는 농도를 몰유량 F_A, F_B, F_C 및 F_T 로 바꾸어서 대입해서 풀리매스로(또는 Matlab으로) 풀어야 합니다.

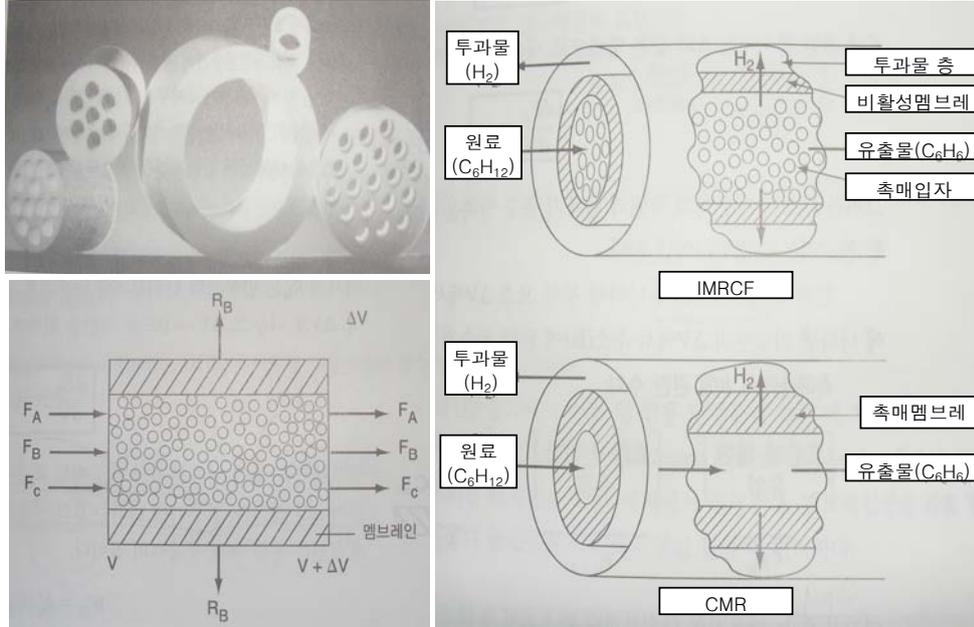
4.9 멤브레인반응기

멤브레인반응기란 멤브레인으로 반응기 외벽을 만들어 반응과 분리가 함께 일어나는 반응기를 말합니다.

멤브레인은 어떤 성분들은 투과시키고 또 어떤 성분들에 대해서는 장벽으로 작용하여 투과시키지 않습니다.

멤브레인은 분리막의 역할만 하기도 하고, 분리막과 촉매로 양쪽으로 작용할 수도 있습니다. 멤브레인 반응기는 생성물의 일부를 분리하기 때문에 르샤틀리에 법칙에 의해 전환율이 높아져서 겉보기로는 열역학의 한계를 넘은 것 같기도 높은 전환율을 얻을 수

아래에 멤브레인 반응기 모양이 있습니다.



멤브레인 반응기는 두 가지 종류가 있습니다.

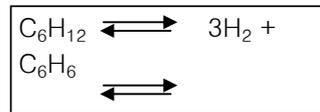
* IMRCF(inert membrane reactor with catalyst pellets on the feed side)

- 비활성 멤브레인반응기
: 멤브레인은 불활성이며 분리 기능만 합니다.

* CMR(catalytic membrane reactor)

-촉매 멤브레인반응기
: 촉매 자체가 멤브레인 역할도 합니다.

다음 가역반응을 멤브레인 반응기에 적용하고자 합니다.



먼저 미소부피 ΔV 에서 수소(B)에 관한 몰수지를 세우면,

[흐름에 의한 유입] - [흐름에 의한 유출] - [확산에 의한 유출] + [생성] = [축적]

$$F_{B|V} - F_{B|V+\Delta V} - R_B \Delta V - r_B \Delta V = 0$$

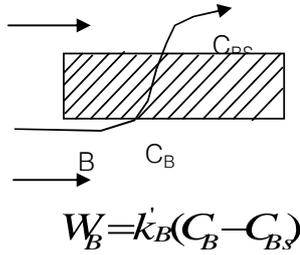
R_B : 유출되는 B의 몰속도(mol/dm³)

ΔV 로 나누고, $\Delta V \rightarrow 0$ 으로 극한을 취하면

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B - R_B$$

멤브레인 반응기가 아니라면 R_B 항이 없습니다.

반응기를 나가는 B의 몰플럭스 W_B (mol/m² s)



반응기 단위부피당 B가 제거되는 속도 R_B 는 플럭스 W_B 와 단위부피당 멤브레인 표면적 a (m²/m³)의 곱이다.

$$R_B = W_B a = k'_c a (C_B - C_{BS})$$

반응기 단위부피당 멤브레인의 표면적은

$$a = \frac{\text{Area}}{\text{Volume}} = \frac{\pi D L}{\frac{\pi D^2}{4} L} = \frac{4}{D}$$

$k_c = k'_c a$ 라 두고 채널 밖으로 제거된 가스(일소가스) 내의 농도는 0 ($C_{BS}=0$)이라고 가정하면 다음과 같다.

$$R_B = k_c C_B$$

4.10 교반반응기의 비정상상태 운전

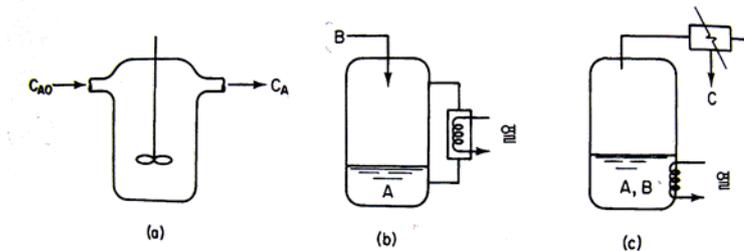


그림 4-14 반회분반응기 (a) 반응기 운전개시 (b) 냉각기가 부착된 반회분 (c) 반응성 종류
[출처: Chem. Eng., 63 10) 211 (Oct. 1956). Copyright ©1956 by McGraw-Hill, Inc., New York, NY10020]

위의 그림과 같이 반회분 운전에는 두 가지 기본적인 형태가 있다. (b)에서와 같이 이미 다른 반응물 A가 들어있는 반응기에 다른 반응물 B를 천천히 공급하는 것이 있다. 이 형태의 반응기는 B의 농도가 높은 경우에 원하지 않는 부반응이 일어나거나, 반응이 고도의 발열반응인 경우에 일반적으로 사용된다. 대표적인 예로는 암모니아 첨가분해 반응 (ammonolysis), 염소화 반응 (chlorination) 및 가수분해 반응 (hydrolysis) 등이 있다. 다른 형태로는 (c)와 같이 반응성 종류인데, 반응물 A와 B가 동시에 채워지고 생성물 중의 하나는 증발되어 연속적으로 제거된다. 대표적인 예로는 아세틸화반응, 에스테르화반응이 있다.

4.10.1 CSTR의 운전개시

그림 (a)에 대해서 일반 몰수지를 구하면

$$F_{A0} - F_A + r_A V = \frac{dN_A}{dt}$$

CSTR내에서는 전화율을 전혀 구할 수 없기 때문에 농도를 사용해야 한다.

일정일류 (constant overflow) 조건에서 ($V=V_0$) 액산반응 ($v=v_0$)의 경우에, $\tau=V_0/v_0$ 를 사용하면

다음과 같이 변환할 수 있다.

$$C_{A0} - C_A + r_A \tau = \tau \frac{dC_A}{dt}$$

1차반응인 경우

$$\frac{dC_A}{dt} + \frac{1 + \tau k}{\tau} C_A = \frac{C_{A0}}{\tau}$$

C_A 에 대해 $t=0, C_{A0}=0$ 인 초기 조건으로 적분하면

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + \tau k} \left\{ 1 - \exp \left[- (1 + \tau k) \frac{t}{\tau} \right] \right\}$$

4.10.2 농도의 향으로 표현된 반회분반응기 수식들

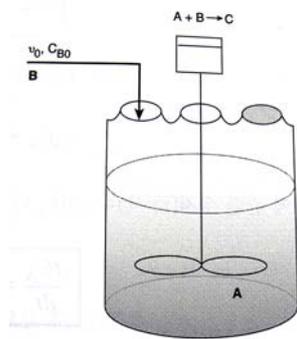


그림 4-15 반회분반응기

공급 몰유량이 일정한 반응기의 A성분에 관한 몰수지는 다음과 같다.

$$[\text{유입속도}] - [\text{유출속도}] - [\text{생성속도}] = [\text{축적속도}]$$

$$0 - 0 - r_A V(t) = \frac{dN_A}{dt}$$

$$r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} = \frac{V dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt}$$

반응기는 채워지고 있기 때문에, 부피 V 는 시간에 따라 변한다. 임의의 시간 t 에서 반응기 부피는 모든 성분에 대한 총괄물질수지식에서 구할 수 있다.

$$[\text{유입속도}] - [\text{유출속도}] - [\text{생성속도}] = [\text{축적속도}]$$

$$\rho_0 v_0 - 0 - 0 = \frac{d(\rho V)}{dt}$$

일정 밀도계의 경우

$$\frac{dV}{dt} = v_0$$

부피유량 v_0 가 일정한 경우 $t=0$ 에서 $V=V_0$ 인 초기조건을 이용해 적분하면

$$V = V_0 + v_0 t$$

A에 관한 수지는 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A - \frac{v_0}{V} C_A$$

4.10.4 전회율의 향으로 표현된 반회분반응기 수식들

다음의 반응에서



$$\begin{matrix} \text{시간 } t \text{에서} & \text{초기에} & \text{시간 } t \text{까지} \\ \text{[통 내의 A의]} & \text{[통 내의 A의]} & \text{[반응한 A의]} \\ \text{몰수} & \text{몰수} & \text{몰수} \end{matrix}$$

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

여기서 X는 통 내에 초기에 들어 있는 A의 몰당 반응한 A의 몰수이다.
성분 B에 대해서 같은 방법으로

$$\begin{matrix} \text{시간 } t \text{에서} & \text{초기에} & \text{통에} & \text{시간 } t \text{까지} \\ \text{[통 내의 B의]} & \text{[통 내의 B의]} & \text{[더해진 B의]} & \text{[반응한 B의]} \\ \text{몰수} & \text{몰수} & \text{몰수} & \text{몰수} \end{matrix}$$

$$N_B = N_{B0} + \int_0^t F_{B0} dt - N_{A0}X$$

공급 몰유량이 일정하고 초기 통 내에 B가 없는 경우

$$N_B = F_{B0}t - N_{A0}X$$

성분 A의 몰수지는

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

속도법칙은

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

각 성분의 농도는

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X)}{V_0 + v_0 t} \qquad C_C = \frac{N_{A0}X}{V_0 + v_0 t}$$

$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{B0} + F_{B0}t - N_{A0}X}{V_0 + v_0 t} \qquad C_D = \frac{N_{A0}X}{V_0 + v_0 t}$$

몰수지식에 속도법칙과 각 성분의 농도를 결합하고 N_{A0} 로 나누면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k \left[(1-X)(N_{B0} + F_{B0}t - N_{A0}X) - (N_{A0}X^2 / K_C) \right]}{V_0 + v_0 t}$$

* 평형전회율

: 가역반응이 반회분반응기에서 수행되는 경우에 도달 가능한 최고전회율(=평형전회율)은 반응이 진행됨에 따라 변하게 되는데, 이는 많은 반응물이 연속적으로 반응기에 가해지기 때문이다. 이와 같이 반응물이 더해지면 평형은 계속적으로 오른쪽으로 이동하게 되고 더 많은 생성물이 얻어진다.

$A + B \rightleftharpoons C +$ 반응에서 성분 B를 시간 t동안 공급한 후에 평형에 도달하게 되면 다음과 같이 평형전환율을 계산할 수 있다.

$$K_C = \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} = \frac{\left(\frac{N_{Ce}}{V}\right) \left(\frac{N_{De}}{V}\right)}{\left(\frac{N_{Ae}}{V}\right) \left(\frac{N_{Be}}{V}\right)}$$

$$= \frac{N_{Ce} N_{De}}{N_{Ae} N_{Be}}$$

$N_B = F_{B0}t - N_{A0}X$ 인 경우

$$K_C = \frac{(N_{A0}X_e)(N_{A0}X_e)}{N_{A0}(1-X_e)(F_{B0}t - N_{A0}X_e)}$$

$$= \frac{N_{A0}X_e^2}{(1-X_e)(F_{B0}t - N_{A0}X_e)}$$

$$t = \frac{N_{A0}}{K_C F_{B0}} \left(K_C X_e + \frac{X_e^2}{1-X_e} \right)$$

$$X_e = \frac{K_C \left(1 + \frac{F_{B0}t}{N_{A0}} \right) - \sqrt{\left[K_C \left(1 + \frac{F_{B0}t}{N_{A0}} \right) \right]^2 - 4(K_C - 1)K_C \frac{tF_{B0}}{N_{A0}}}}{2(K_C - 1)}$$

이 장에서는 아래 두 문제를 풀어 보면 많은 내용이 정리가 될 것 입니다.

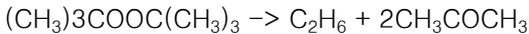
[연습문제 4-5]

액상반응 $A + B \rightarrow C$ 는 기초반응속도법칙을 따르며, 흐름계에서 등온적으로 실행된다. 혼합하기 전의 원료흐름 A와 B의 농도는 2M이다. 각 흐름의 부피유량은 $5\text{dm}^3/\text{min}$ 이고, 유입온도는 300K이다. 각 흐름은 유입되기 직전에 혼합된다. 두 개의 반응기가 사용된다. 하나는 200.0dm^3 의 회색 CSTR로 77°C 까지 가열하거나 0°C 까지 냉각하는 것이 가능하며, 다른 하나는 300K에서 운전되는 800dm^3 의 흰색 PFR로, 가열 또는 냉각을 할 수는 없으나 붉은색 또는 검은색으로 칠을 할 수는 있다. 300K에서 $k=0.07\text{dm}^3/\text{mol min}$ 이며, $E=20\text{kcal/mol}$ 이다.

- (a) 여러분은 어느 반응기와 어떤 조건을 추천하는가? 여러분이 선택한 것에 대한 이유를 설명하여라(예, 색깔, 비용, 가능한 공간, 날씨 조건 등). 적절한 계산을 통해 이유에 대한 정당성을 입증해보여라.
- (b) 온도 77°C 에서 혼합한 다음에 $C_{A0}=C_{B0}=1\text{M}$ 인 초기조건으로 200dm^3 회분식반응기에서 90%의 전환율을 얻는 데는 시간이 얼마나 걸리는가?(답: 2.5days)
- (c) 만약 반응기가 0°C 로 냉각되었다면 항(b)의 답은 얼마가 되는가?
- (d) 만약 300K에서 CSTR과 PFR을 직렬하여 운전하는 경우에 얻어지는 전환율은 얼마인가? 이들 반응기를 병렬하고, 각 반응기에 5mol/min 로 운전하는 경우에는 전환율이 얼마인가?
- (e) 표 4-1을 염두에 둘 때, 전환율 90%의 흐름반응기로 하루 처리하는 성분 A의 양과 동일한 양을 회분식반응기로 처리하기 위하여 필요한 반응기 부피는 얼마인가? 표 1-1을 참조하여 회분식반응기의 비용을 산출하여라.

[연습문제 4-7]

기상기초반응이



압력강하가 없는 흐름반응기에서 등온적으로 수행된다. 50°C 에서 비반응속도는 10^{-4}min^{-1} (기상자료에서)이며, 활성화 에너지는 85kJ/mol 이다. 반응기에는 순수한 di-tert-butyl peroxide가 10atm, 127°C 에서 2.5mol/min 의 몰유량으로 유입된다. 다음의 경우에 대하여 90%의 전환율을 얻기 위한 반응기 부피와 공간시간을 계산하여라.

- (a) PFR의 경우.(답: 967dm^3)
- (b) CSTR의 경우.(답: 4700dm^3)
- (c) 압력강하. $\tau = 0.001\text{dm}^{-3}\text{s}$ 일 때, X와 y를 PFR부피의 함수로 도시하여라. $V=500\text{dm}^3$ 일때, X와 y는 얼마인가?
- (d) 비판적 사고를 필요로 하는 질문을 적은 다음에 그 질문이 비판적 사고를 필요로 하는 이유를 설명하여라.
- (e) 만약 이 반응이 10atm 127°C 에서 정용회분방식으로 수행될 경우, 하루에 di-tert-butyl peroxide를 $3600\text{mol}(2.5\text{mol/min} * 60\text{min/h} * 24\text{h/day})$ 을 생산하는 데 필요한 반응기의 크기와 비용은 얼마인가?(힌트: 표 4-1을 상기하여라)
- (f) 반응을 $K_c=0.025\text{mol}^2/\text{dm}^6$ 인 가역반응으로 가정하여 평형전환율을 계산하여라. 그런 다음에 평형전환율의 90%인 전환율을 얻는 경우에 항 (a)에서부터 (c)까지를 다시 계산하여라.
- (g) 멤브레인반응기. C_2H_6 가 반응기의 측면을 통하여 밖으로 나가고 전달계수가 $k_c=0.08\text{s}^{-1}$ 인 경우에 항 (f)를 다시 계산하여라.