

제 5 장 속도자료의 수집 및 해석(Collection and Analysis of Rate Data)

5.1 서론

이번 장에서는 특정반응에 대한 속도식을 얻기 위하여 반응속도자료를 수집하고 해석하는 방법에 대해 소개하고자 합니다.

속도자료 수집에는 가장 간단한 방법이 회분식 반응기를 사용하는 방법입니다. 대학원 입학 구두시험에 가장 많이 물어보는 질문 중에 하나가 회분식 반응기를 이용해서 수집한 데이터를 해석하는 방법 중에 미분식과 적분식의 방법의 차이를 묻습니다.

한편 촉매 반응기중 가장 간단한 반응기 형태는 미분 반응기 입니다. 이에 대한 특징과 데이터 해석 방법은 초보자에게는 이해가 까다롭습니다. 잘 구별해서 설명해 보도록 하겠습니다.

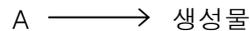
5.2 회분식 반응기 자료

회분식 반응기는 실험실에서 수행하는데 가장 간단한 반응기 입니다. 따라서 회분식 반응기 자료의 해석이 중요합니다. 이에 대한 방법은 미분식과 적분식이 있는데, 회분식 반응기 설계식은 그 자체가 미분식이기 때문에 미분식 그자체를 그대로 이용하는 것이 미분법이고, 그 것을 적분해서 적용하는 것이 적분법 입니다. 그리고 미분식은 농도와 시간과의 미분 값을 구하는 방법이, 보통 3가지가 있습니다. 그 것은 도식법, 수치미분법, 다항식의 미분법 3가지가 있습니다.

5.2.1 미분속도 해석법

반응이 비가역일 경우 일반적으로 농도-시간 자료를 수치적으로 미분하여 반응차수 α 와 반응속도상수 k 를 구하는 방법으로 반응속도가 단지 하나의 반응물 농도의 함수인 경우 사용하는 방법이다.

정용 회분반응기에서 다음과 같은 분해반응이 일어날 경우



$$-r_A = kC_A^\alpha$$

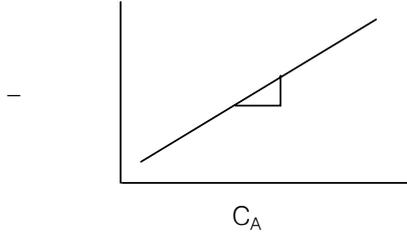
위의 속도식과 몰수지를 결합하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha$$

양변에 자연로그를 취하면,(이것은 선형화 하기 위한 것 입니다)
(선형화 하지 않고 그대로 처리하면 비선형 방법이라고 합니다)

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + \alpha \ln C_A$$

기울기가 α 이고 $\ln(-dC_A/dt)$ 와 $\ln C_A$ 의 그래프를 그릴 수 있을 것이다.



기울기가 반응차수 α 가 된다. 그리고 절편에서 K 값을 구할 수 있습니다.

미분값 $-\frac{dC_A}{dt}$ 의 계산은 도식미분법, 수치미분, 다항식법으로 구할 수 있다.

* 도식적방법

이 방법은 H.Scott Fogler의 Elements of Chemical Reaction Engineering, 부록 A.2를 참고 하시기 바랍니다.

(도식법 방법은 손으로 그리는 작업이 있어서 부정확 하다고 속단 할 수 있으나 오히려 수치미분 방법이나, 다항식의 미분 방법보다 보통 더 정확할 수 있습니다)

* 수치해석법

독립변수에서의 자료들이 등 간격으로 주어질때 이용.

($t_1-t_0=t_2-t_1=\Delta t$ 일때)

시간(min)	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
농도(mol/dm ³)	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}	C_{A3}	C_{A4}	C_{A5}

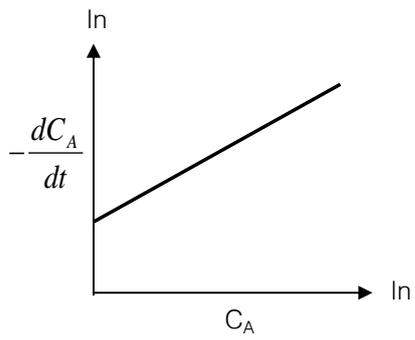
3점 차분공식

초기점 $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{t_0} = \frac{-3C_{A0} + 4C_{A1} - C_{A2}}{2\Delta t}$

중간점 $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A(i+1)} - C_{A(i-1)})]$

최종점 $\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_i = \frac{1}{2\Delta t} [(C_{A3} - 4C_{A4} + 3C_{A5})]$

$\ln(-dC_A/dt)$ 를 $(\ln C_A)$ 의 함수로 도시하면 기울기로 부터 반응차수 α 를, y 절편으로 부터 반응속도상수 k 를 구할 수 있다.



다음 문제는 반응차수 α 와 속도상수 k 를 구하는 문제입니다. 위에서 공부했던 여러가지 방법으로 문제를 풀어보시기 바랍니다.

[예제 5-1] 속도식의 결정
 염화트리페닐메틸(trityl)(A)와 메탄올(B)의 반응

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & \text{O} & & \\
 & & & & || & & \\
 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl} + \text{CH}_3\text{OH} & \rightarrow & (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}_3 & + & \text{HCl} & & \\
 \text{A} & + & \text{B} & \rightarrow & \text{C} & + & \text{D}
 \end{array}$$

은 25°C의 벤젠과 피리딘 용액 중에서 수행하였다. 염산과 반응한 피리딘은 비가역 반응으로 염산 피리딘으로 침전한다. 다음의 표, 농도-시간 자료는 회분식반응기에서 얻은 것이다.

시간(min)	0	5	100	150	200	250	300
A농도(mol/dm ³)*10 ³	5	3	30.	25.	22.	19.	17.

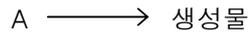
(At t=0, C_A=0.05M)
 메탄올의 초기농도는 0.5mol/dm³이었다.

문항(1) 염화트리페닐메틸 농도에 관한 반응차수를 결정하여라.
 문항(2) 별도의 실험에서 메탄올 농도에 관한 반응차수는 1차로 밝혀졌다. 반응속도상수를 구하여라.

5.2 적분법

회분식 설계식을 적분해서 적용하는 것이 적분법입니다. 적분법에 의해 반응차수를 구하려면 먼저 반응차수를 가정하고 세워진 미분식을 적분한후 도시하면 직선이 얻어지는데 이로부터 반응차수와 반응속도상수를 구할 수 있다. 일반적으로 적분법은 반응차수를 알고서 활성화에너지를 구하기 위하여 서로다른 온도에서의 반응속도를 계산할 필요가 있을 때 주로 사용된다.

정용회분반응기에서 일어나는 다음과 같은 반응을 살펴보자.



몰수지는 다음과 같다

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A$$

1) 0차 반응

$$\frac{dC_A}{dt} = -k$$

이를 $t = 0$ 에서 $C_A = C_{A0}$ 로 적분하면

$$C_A = C_{A0} - kt$$

시간에 따른 농도를 도시하면 기울기가 $(-k)$ 인 직선이 된다.

2) 1차반응

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A$$

0차 반응과 같은 초기조건으로 적분하면

$$\ln \frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

시간에 따른 $[\ln(C_A/C_{A0})]$ 를 도시하면 기울기가 k 인 직선이 된다.

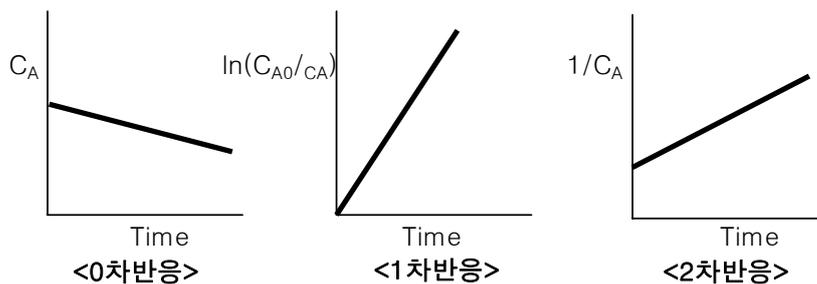
3) 2차반응

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^2$$

같은 조건으로 양변을 적분하면

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

시간에 따른 $1/C_A$ 를 도시하면 기울기가 k 인 직선이 된다.



위에서 나타난 그림처럼 농도-시간의 자료가 직선형태를 이루지 못하면 가정한 반응차수가 잘못된 것이므로 반응차수를 수정하여 다시 도시하여야 한다.

다음 예제는 적분법을 이용한 속도상수k를 구하는 문제입니다. 이 문제를 풀기 위해서는 최소자승법이 작동되는 계산기를 이용하시거나 엑셀, 폴리메스 등의 프로그램을 이용하면 좀 더 쉽게 문제를 풀 수 있을 것입니다.

[예제 5-2] 반응공학자료의 적분해석법
 예제 5-1에 설명된 반응에서 염화트리페닐메틸(triphenyl methyl chloride)에 관하여 2차반응임을 적분법을 사용하여 확인하고 속도상수k를 구하여라.(반응차수는 2차)



5.3 초기 속도법

초기 속도법은 반응 속도식이 가역반응이나 부반응이 많아서 간단하게 $-r_A = k C_A^\alpha$ 로는 반응이 진행되는 내내 이렇게 유지되지 않고, 반응 초기에만 위 식으로 유지된다고 생각할 때의 데이터 해석 방법입니다. 그래서 반응 초기의 α 와 k를 구하는데에 이 방법을 사용합니다. 반응 초기의 데이터만 이용함으로, 반응초기 농도를 여러 번 바꾸어서 실험합니다. 반응속도 식을 구하는 방법은 미분법을 사용합니다.

초기속도법이란 초기농도 C_{A0} 를 변화시켜가며 실험하고, 각 초기농도에 따른 초기속도 $-r_{A0}$ 를 구한다. 도식적 또는 수치해석방법으로 $-r_{A0}$ 를 C_{A0} 와 관련시켜 속도식을 구한다. 이는 부반응이 있거나 가역 반응 등 반응이 진행될수록 $-r_A = k C_A^\alpha$ 의 식으로는 표현이 곤란한 경우에 사용한다.

초기 속도를 다음과 같이 놓고,

$$-r_{A0} = k C_{A0}^\alpha$$

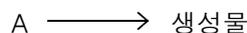
$[\ln(-r_{A0})]$ 대 $[\ln(C_{A0})]$ 를 도시하면 기울기가 반응차수 α 가 된다.

$$\ln(-r_{A0}) = \ln k + \alpha \ln C_{A0}$$

5.4 반감기법

반감기 법은 설계식을 적분하는 것으로 보면 적분법 이지만, 초기 농도를 여러 차례 바꾸어 실험하는 면에서 보면 초기 속도법과 유사합니다.

반감기 $t_{1/2}$ 란 반응물의 농도가 초기값의 반으로 줄어 들 때까지의 시간으로 정의됩니다. 어떠한 반응의 반감기를, 초기농도를 바꾸어가며 반응차수와 반응속도상수를 구할 수 있게됩니다.



정용회분식 반응계에 대해서 A성분의 몰수지는 다음과 같이 표현됩니다.

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k C_A^\alpha$$

$t = 0$ 일때 $C_A = C_{A0}$ 의 초기조건으로 적분하면

$$t = \frac{1}{k(\alpha - 1)} \left(\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \right)$$

반감기에서

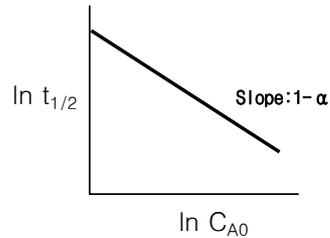
$C_A = 1/2 C_{A0}$ 일 때 $t = t_{1/2}$ 이므로 위 식에 대입하면

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

양변에 자연로그를 취하여 정리하면 다음과 같다.

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

$\ln C_{A0}$ 에 따른 $\ln t_{1/2}$ 를 도시하면 (1-기울기) 는 반응차수를 나타낸다.



5.5. 미분반응기

미분반응기는 보통의 PBR(Packed Bed Reactor, 충전층) 반응기에 대비되는 반응기입니다. 충전층 반응기는 반응이 충분히 이루어지지기 때문에 적분반응기라고 하고, 그에 비해서 미분 반응기는 촉매를 조금 넣고 반응시키고 전환율이 낮게 유지하면서 반응시키므로 미분반응기라고 합니다. 미분 반응기는 미분법과는 완전히 다른 내용이므로 혼동하지 말기 바랍니다. 미분 반응기는 촉매를 조금 사용하고, 전환율이 낮기 때문에 내부에 온도와 농도가 모두 같다고 가정합니다. 그래서 반응속도를 계산하는 방법은 CSTR 반응기 방법과 동일합니다. 이름은 미분 반응기 인데, 반응속도를 계산하는 방법은 CSTR 이기 때문에 많은 학생들이 그 의미를 정확하게 잘 모를 때가 많습니다. 미분 반응기의 장점은 촉매 반응기 중 가장 간단한 실험 장치입니다. 단점은 전환율을 낮게 유지하기 때문에 데이터의 정확도가 적을 수 있습니다.

(정상상태) 미분반응기 몰 수지는 다음과 같습니다.
(교과서 그림 5-10 참조)

$$\text{Input-Output} + \text{Rate of Generation} = 0$$

$$F_{A0} - F_A + (r_A')\Delta W = 0$$

$$\text{따라서 반응속도는 } -r_A = (F_{A0} - F_A) / \Delta W = v_0(C_{A0} - C_A) / \Delta W = F_{A0}X / \Delta W = F_P / \Delta W$$

여기서 $F_{A0}X = F_P$, 즉 소모되는 반응물 A는 생성되는 P(생성물)입니다.

한편 전환율이 작으면 출구 농도 C_A 는 입구 농도 C_{A0} 로 같음 할 수 있습니다.

따라서 $-r_A(C_A) = -r_A(C_{A0})$ 로 할 수 있습니다.

5.7 실험실용 반응기 평가

5.7.1 적분 (고정층)반응기

고정층 반응기는 촉매는 통에 채워 놓았다고 보면 된다. 적분반응기의 장점은 제작이 용이하다는 것이다. 그러나 반응물의 흐름이 편류되거나 우회되는 반응 현상이 미분반응기에서 만큼 자료해석에 치명적이지는 않지만 문제가 될 수 있다.



[적분 반응기]

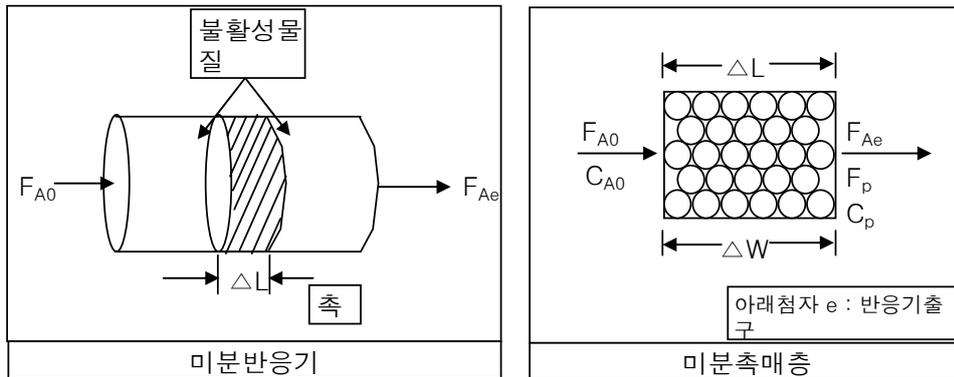
$$r'_A = \frac{dF_A}{dw} \quad \text{or} \quad -u \frac{dC_A}{dz} = k_c a_c C_A$$

5.7.2 미분 반응기

미분 반응기는 전환율을 낮추기 위하여 소량의 촉매를 연속 부가반응을 방지하기 위하여 반응기에 얇은 층으로 장착하여 사용한다. 촉매층에서 농도구배는 없다고 가정할 수 있으며, 반응속도는 촉매층내에서 어느곳에서나 일정하다고 가정한다.

미분 반응기의 장점으로는 저렴한 가격으로 제작이 가능하고, 단위 부피당 열발생율이 극히 낮아 등온 반응 상태로 유지하기가 수월하다.

우회나 편류현상이 일어나지 않도록 즉 촉매층을 균일하게 통과 할 수 있도록 세심한 주의가 필요하다.



촉매층을 통과하는 부피 유속을 입구와 출구의 농도변화와 함께 측정을 합니다. 촉매무게 ΔW 를 알고 있기때문에 $-r'_A$ 를 계산할 수 있습니다.

미분반응기에서는 농도구배가 없다고 가정을 하기 때문에 반응기 설계방정식은 CSTR설계방정식과 유사해집니다. 다음은 반응물 A에 대한 정상상태수지식입니다.

반응물 A에 대한 정상상태 수지식

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \text{유입} \\ \text{속도} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{유출} \\ \text{속도} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{생성} \\ \text{속도} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{축적} \\ \text{속도} \end{array} \right] \\ [F_{A0}] - [F_{Ae}] + \left[\left(\frac{\text{반응속도}}{\text{촉매질량}} \right) (\text{촉매질량}) \right] &= 0 \\ F_{A0} - F_{Ae} + (\gamma_A)(W) &= 0 \\ -\gamma_A &= \frac{F_{A0} - F_{Ae}}{W} \end{aligned}$$

몰수지식을 농도항으로 나타낼 수 있고

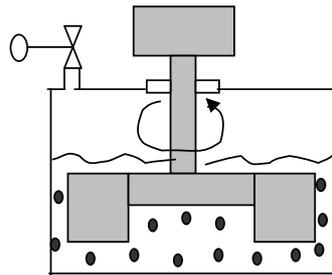
$$-\gamma_A = \frac{v_0 C_{A0} - v C_{Ae}}{W}$$

전화율 또는 생성물유량 FP의 항으로도 나타낼 수 있습니다.

$$\text{미분반응설계식} \quad -\gamma_A = \frac{F_{A0} X}{W} = \frac{F_P}{W}$$

5.7.3 교반 회분반응기

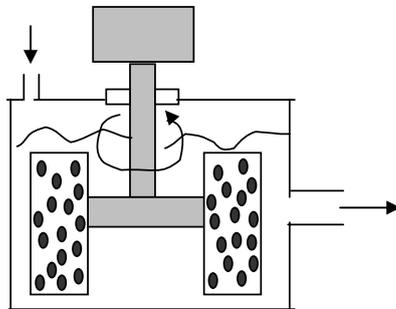
교반 회분반응기에서는 촉매가 슬러리로 분산된다. 촉매와 유체간의 접촉은 미분 또는 적분반응기보다 매우 좋고, 단점은 시료채취에 문제점이 있다.



[교반식 회분반응기]

5.7.4 고체 담지 교반반응기(SCSR)

고체 담지 교반반응기의 장점은 외부 물질전달 저항을 최소로 해준다. 시료채취도 용이하다. 단점으로는 촉매의 비활성화가 심하면 이반응기는 사용하기가 적절하지 않다.

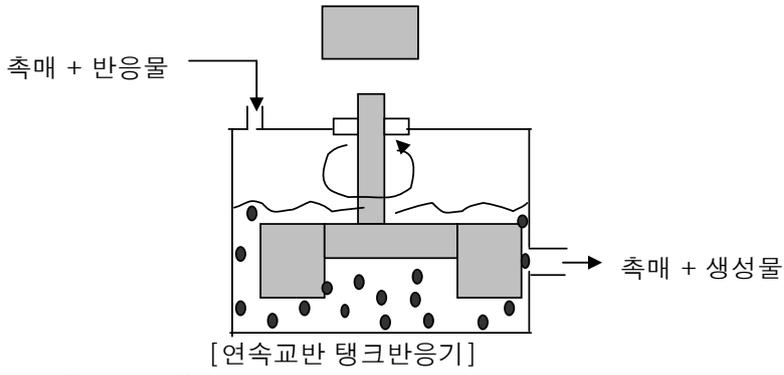


[고체 담지 교반 반응기]

5.7.5 연속 교반 탱크반응기(CSTR)

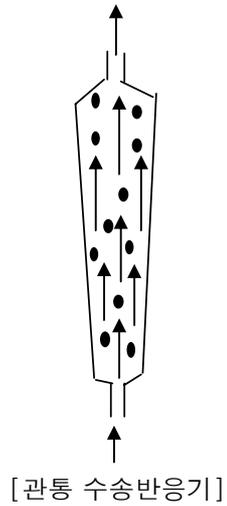
이 반응기는 촉매의 활성 감소가 중요한 영향을 미칠 때 사용한다. 새로운 촉매가 유체원료와 함께 반응기에 공급되며 활성이 감소된 촉매는 생성물흐름과 함께 공급 될 때와 같은 속도로 반응기에서 나간다. 즉 반응기 내의 촉매는 전시간에

걸쳐 동일한 촉매활성을 유지한다. 단점은 시료채취가 용이하지 않다.



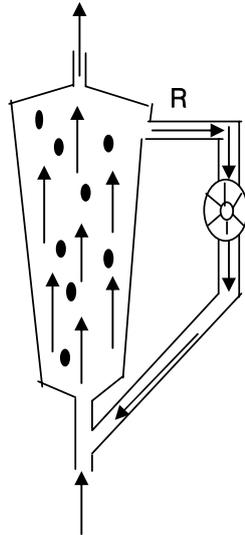
5.7.6 관통 수송반응기

이 반응기는 중질류 유분으로부터 휘발유를 생산하는데 사용되거나, 곡식들의 건조에 사용된다. 촉매가 불활성기체 또는 반응물 그 자체에 의해 수송된다. 새로운 촉매를 공급할 수 있는 것이 장점이어서 촉매의 불활성화가 큰 반응기에 이용할 수 있다.



5.7.7 재순환 반응기

관통 수송반응기에 기체와 촉매를 재순환 시키는 장치를 첨가한 것이다. 재순환 속도가 급송속도에 비해서 크면 완전혼합조건에 가까워진다.



[재순환 수송 반응기]

[연습문제 5-5]

액상비가역반응



이 CSTR에서 행해진다. 반응속도식을 구하기 위하여 실험 변수로 부피유량 v_0 (여기서 $\tau = V/v_0$)를 변화시키고 출구의 A농도를 공간시간 τ 의 함수로 측정 기록한다. 반응기로 농도 2 mol/dm^3 인 반응기로 순수한 A가 들어간다. 정상상태에서 측정한 값은 다음과 같다.

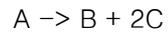
실험	1	2	3	4	5
t(min)	15	38	10	300	120
$C_A (\text{mol/dm}^3)$	1.	1.2	1.0	0.7	0.5

- (a) 반응차수와 반응속도상수를 구하여라.
 (b) 속도론을 결정하기 위하여 이 실험을 반복한다면 어떤 다른 실험을 해야 하는가? 더 높은 온도, 더 낮은 온도 또는 같은 온도에서 실험을 행해야 하는가? 다른 실험자료를 얻을 필요성이 있다면 측정 (예, τ)을 해야 할 장소는 어디가 적당하겠는가?
 (c) 실험 보조원이 농도 측정 실험 중에 하나를 희석률을 10으로 실수를 하여 실험자료에 오차가 발생했다. 도식 방법에서 얻어진 결과와 회귀분석(폴리매스 또는 다른 소프트웨어)에서 얻어진 결과를 비교하여 해답을 어떻게 비교하겠는가?

다음은 적분법을 사용하여 푸는 문제입니다.

[연습문제 5-10]

다음 기상 분해반응을 정용회분식반응기에서 행한다. 실험 1부터 5까지는 100°C에서, 실험 6은 110°C에서 행한다.



(a) 다음표의 실험자료에서 반응차수와 반응속도상수를 구하여라.

(b) 이 반응의 활성화 에너지를 구하여라.

실험번호 (run)	초기농도, C_{A0} ($\mu\text{mol/L}$)	반감기, $T_{1/2}$ (min)
1	0.0250	4.1
2	0.0133	7.7
3	0.010	9.8
4	0.05	1.96
5	0.075	1.3
6	0.025	2.0