

## 제 6 장 복합반응(multiple Reactions)

### 6.1 복합반응의 정의

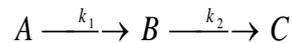
복합반응은 병렬반응, 직렬반응, 독립반응의 기본적인 세가지 반응이 있다. 위의 세가지 반응이 함께 이루어 지는 것을 복합반응이라 한다.

#### 6.1.1 반응의 유형

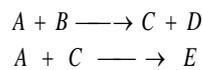
- (1) 병렬반응(=경쟁반응) : 반응물이 두 개의 다른 반응경로를 거쳐 소비되어 각기 다른 생성물을 만드는 반응



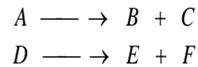
- (2) 직렬반응(=연계반응) : 반응물이 중간 생성물을 형성한 다음 반응을 지속하여 또 다른 생성물을 만든다.



- (3) 복합반응 : 직렬반응과 병렬반응이 복합된 다중반응이다.



- (4) 독립반응 : 동시에 일어나는 반응이지만 각 반응이 반응물이나 생성물이 다른 다른 반응의 반응물이나 생성물들과는 반응이 일어나지 않는다.



반응유형을 영어로 하는 것도 중요합니다. 잘 익혀 두기 바랍니다.

병렬반응(parallel reaction), 경쟁반응(competing reaction)

직렬반응(series reaction), 연계반응(consecutive reaction)

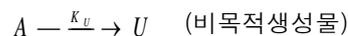
독립반응(independent reaction)

복합반응(complex reaction, multiple, 다중반응)

- (5) 목적 및 비목적반응(Desired & Undesired Reaction)

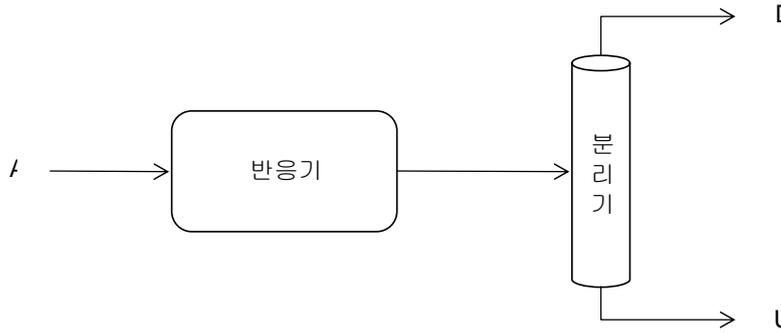
복합반응이 일어나면, 싱글(단일)반응과 달리 목적생성물이나 아니냐의 구분이 중요해 집니다. 반응 전환율이 높아도 목적 생성물이 적으면 반응의 효율(수율) 낮아서 경제적이지 못합니다.

병렬반응에서는 간단하게 두개의 병렬 반응이 있을 때에 표시입니다.



직렬반응에서는 중간 생성물이 목적 생성물일 때에 최적 운전조건이 필요합니다. 최종 생성물이 목적 생성물이면 반응이 오래 되도록 기다리면 됩니다.





비목적생성물U이 많이 생성될 수록 생성물에서 비목적생성물U을 분리하는 비용이 많아지기 때문에 목적생성물D를 최대화하고 비목적생성물U를 최소화하는 쪽으로 운전을 합니다.

(6) 선택도(selectivity) : 복합반응에서 한 생성물이 다른 생성물에 비해 어느 정도 유리한지를 나타낸다.

복합반응에서는 전환율로서는 반응의 우수성을 나타내는데 미흡합니다. 원하는 반응으로 얼마나 진행되는가의 척도가 선택도입니다. 선택도는 미분형(순간선택도)과 적분형(총괄선택도)이 있습니다.

(7) 순간선택도(instantaneous selectivity)

: U에 대한 D의 순간선택도 = D의 생성속도와 U의 생성속도의 비율

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{D \text{의 생성속도}}{U \text{의 생성속도}}$$

(8) 총괄선택도(overall selectivity) : 최근문헌에서는 선택도  $\tilde{S}_{D/U}$  를 '반응기를 떠나는 유량의 향'으로 정의한다'

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{D \text{의 생성속도}}{U \text{의 생성속도}}$$

- 회분식반응기에서의 총괄선택도

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{N_D}{N_U}$$

(9) 반응수율(reaction yield), (=순간수율)

선택도 외에 원하는 반응으로 얼마나 진행되는 가를 나타내는 것이 수율입니다.

ㄱ. 반응속도의 비를 기준으로 했을때

: 한 점에서의 수율은 주 반응물A의 반응속도에 대한 주어진 생성물의 반응속도의 비로 정의 할 수 있다.

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A} = \frac{\text{목적생성물 } D \text{의 생성속도}}{\text{반응물 } A \text{의 반응속도}}$$

ㄴ. 몰유량을 기초로한 반응 수율의 경우

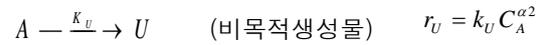
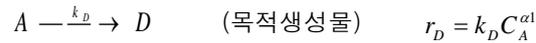
: 총괄수율  $\tilde{Y}_D$  는 소비되는 주 반응물 A의 몰수에 대한 반응 종결시 생성되는 생성물의 몰수비로 정의한다.

$$\text{회분식반응계 (몰수에 따른 총괄수율)} \quad \tilde{Y}_D = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A} = \frac{\text{목적생성물 } D \text{의 몰수}}{\text{소비되는 반응물 } A \text{의 몰수}}$$

$$\text{흐름반응계 (몰유량에 따른 총괄수율)} \quad \tilde{Y}_D = \frac{F_D}{F_{A0} - F_A}$$

## 6.2 병렬반응

경쟁반응(=병렬반응)에서



$$-r_A = r_D + r_U = k_D C_A^{\alpha_1} + k_U C_A^{\alpha_2}$$

순간선택도파라미터  $S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2}$

### 6.2.1 단일반응물에서 목적 생성물D의 최대화

목적생성물D와 비목적생성물U의 반응차수  $\alpha_i$  가 각각 다를때에 순간선택도  $S_{D/U}$  를 최대화시키는 방법을 알아보도록하겠습니다.

경우1:  $\alpha_1 > \alpha_2$  일때 (Batch, PFR반응기 사용)

$$\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^\alpha$$

선택도를 크게 하기 위해서  
반응물A의 농도는 높게 유지

\*\*  $C_A$ 를 크게 하기 위해서

- 기상에서 반응이 진행될때  
: 불활성물질제거, 압력을 크게 해야한다.
- 액상에서 반응이 진행될때  
: 희석제사용을 최소화한다.
- Batch, PFR을 사용 => 반응이 진행됨에 따라 A의 농도가 높은 값에서 시작하여 서서히 감소하기 때문이다.  
(CSTR은 반응물 A의 농도가 항상 최소값을 유지하기 때문에 CSTR의 선택은 안된다.)

경우2:  $\alpha_1 < \alpha_2$  일때

$$\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D C_A^{\alpha_1}}{k_U C_A^{\alpha_2}} = \frac{k_D}{k_U C_A^{\alpha_2 - \alpha_1}} = \frac{k_D}{k_U C_A^\alpha}$$

선택도를 크게 하기 위해서  
반응물A의 농도는 낮게 유지

\*\* CA를 낮게 하기 위해서

- 불활성물질로 희석
- 반응기내의 A의 농도를 작게하여 진행
- CSTR사용 : 반응물 A의 농도가 항상 최소값을 유지하기 때문에
- 생성물흐름이 불활성물질 희석재로 사용되는 순환반응기를 사용

아레니우스 식으로부터 온도에 따른 속도선택도 파라미터의 감도

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT}$$

$$S_{D/U} \sim \frac{k_D}{k_U} = \frac{A_D}{A_U} e^{-[(E_D - E_U)/RT]} \quad \begin{array}{l} A \text{ 는 빈도인자} \\ E \text{ 는 활성화에너지} \end{array}$$

경우3:  $E_D > E_U$ 일때

온도가 증가함에 따라 목적반응속도상수가 빨리 증가  
따라서 최대화하기위해선 높은 온도 조작

경우4:  $E_D < E_U$ 일때

온도가 증가함에 따라 비목적반응속도상수가 빨리 증가  
따라서 최대화하기위해선 낮은 온도진행, 하지만 너무 낮으면 반응이  
진행되지 않는다.

아래 내용은 교과서 예제 인데, 병렬반응의 선택도를 높이는 방법을 잘 정리한 것 입니다.

[예제 6-2] 트람보제(Trambouze) 반응에서 선택도의 최대화

반응물 A가 세가지의 동시반응에 의하여 분해되어 세 가지의 생성물, 즉 하나의 목적  
생성물 B와 2개의 비목적 생성물 X와 Y가 된다. 이러한 기상반응은 다음과 같은 속도  
식을 가지며 트람보제 반응이라고 한다.(AIChE J. 5, 384 (1959)

$k_1$

1)  $A \rightarrow X \quad -r_{1A} = r_X = k_1 = 0.0001 \text{ mole/dm}^3 \text{ s}$

$k_2$

2)  $A \rightarrow B \quad -r_{2A} = r_B = k_2 C_A = (0.0015 \text{ s}^{-1}) C_A$

$k_3$

3)  $A \rightarrow Y \quad -r_{3A} = r_Y = k_3 C_A^2 = 0.008 \text{ dm}^3 C_A^2 / \text{mol s}$

비반응속도는 300K에서 측정되었고, 반응 (1), (2), (3)의 활성화 에너지는 각각  
 $E_1 = 10,000 \text{ kcal/mole}$ ,  $E_2 = 15,000 \text{ kcal/mole}$  그리고  $E_3 = 20,000 \text{ kcal/mole}$ 이다. A의 농도  
가  $0.4 \text{ M}$ 이고 부피 유량 속도가  $2.0 \text{ dm}^3/\text{s}$ 일 때 B의 선택도를 최대화하기 위해서는 위의  
반응을 어떤 조건(반응기 종류, 온도, 농도)으로 어떻게 진행시켜야 하는가?

### 6.2.2 두 반응물에 대한 S의 최대화를 위한 반응기 조건

다음은 두 반응물 A와 B가 목적 생성물 D와 부반응에서 생긴 비목적 생성물 U로 되는 동시반응을 보도록 하겠습니다.



속도 선택도 매개변수 S

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} C_B^{\beta_1 - \beta_2}$$

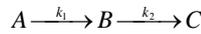
경우1:  $\alpha_1 > \alpha_2, \beta_1 > \beta_2$  일때는 A, B 모두 고농도 유지  
 경우2:  $\alpha_1 > \alpha_2, \beta_1 < \beta_2$  일때는 A고농도, B저농도 유지  
 경우3:  $\alpha_1 < \alpha_2, \beta_1 > \beta_2$  일때는 A저농도, B고농도 유지  
 경우4:  $\alpha_1 < \alpha_2, \beta_1 < \beta_2$  일때는 A, B 모두 저농도 유지

교과서 **그림 6.3** 매우 중요한 그림입니다. 이 그림의 의미를 잘 이해 하시기 바랍니다.

### 6.3 직렬반응에서의 목적 생성물의 최대화

직렬반응(연계반응)에서 가장 중요한 변수는 시간이다.

즉, 흐름반응기 경우는 공간시간, 회분반응기 경우는 실제시간이다.



여기서, B는 목적생성물 이라고 하면

만약 첫번째 반응느리고 두번째 반응빠르면 성분B를 생산하기가 어렵다.

첫번째반응이 빠르고 두번째 반응이 느리면 B의 수율이 커진다.

회분반응기에서 장시간반응시키고 흐름반응기가 너무 긴 경우는 목적생성물B가 C로 바뀌게 된다.

위와 같은 직렬 반응에서 몰 수지식은 다음과 같다.

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

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

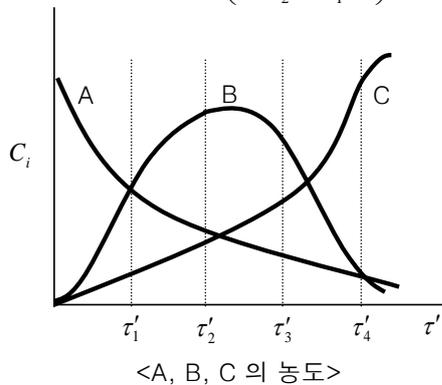
윗식은 1계 상미분 방정식계이다.

이는 쉽게 풀리며 결과는 다음과 같다.

아래 식을 유도하는 것은 공학수학의 기본이기 때문에 시험에 많이 출제 됩니다.

$$C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau}$$

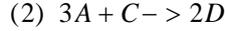
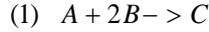
$$C_B = k_1 C_{A0} \left( \frac{e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}}{k_2 - k_1} \right)$$



## 6.4 복합반응의 풀이를 위한 알고리즘

### 6.4.1 몰수지

복합반응의 경우 각 반응에 번호를 매긴다.



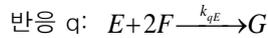
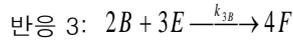
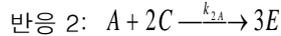
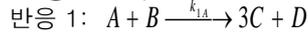
각 성분과 모든 성분의 몰수지를 작성한다.

$$\frac{dF_A}{dW} = r'_A, \frac{dF_B}{dW} = r'_B, \frac{dF_C}{dW} = r'_C, \text{ and } \frac{dF_D}{dW} = r'_D$$

### 6.4.2 알짜반응속도

#### 6.4.2A 각 성분에 대한 알짜생성속도 작성

만약 q개의 반응이 일어난다고 하면



A와 B의 생성속도 모두 더하면

$$r_A = r_{1A} + r_{2A} + r_{3A} + \dots + r_{qA} = \sum_{i=1}^q r_{iA}$$

알짜반응속도

$$r_B = r_{1B} + r_{2B} + r_{3B} + \dots + r_{qB} = \sum_{i=1}^q r_{iB}$$

q개의 반응이 일어날 경우 성분 j의 알짜 생성속도는

$$r_j = \sum_{i=1}^q r_{ij}$$

#### 6.4.2B 속도식

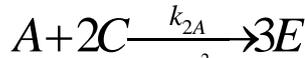
반응(1)이 기초반응속도식을 따른다면



$$\text{반응(1) A의 소멸속도} \quad -r_{1A} = k_{1A} C_A C_B$$

$$\text{반응(1) A의 생성속도} \quad r_{1A} = -k_{1A} C_A C_B$$

반응(2)



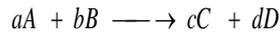
$$\text{반응(2) A의 소멸속도} \quad -r_{2A} = k_{2A} C_A C_C^2$$

$$\text{반응(2) A의 생성속도} \quad r_{2A} = -k_{2A} C_A C_C^2$$

반응(1), (2)에 대한 A의 알짜생성속도

$$r_A = r_{1A} + r_{2A} = -k_{1A} C_A C_B - k_{2A} C_A C_C^2$$

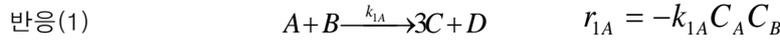
6.4.2C 양론관계: 반응의 상대속도



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

반응 i에 대한 형태로 다시 작성하면

$$\frac{-r_{iA}}{a_i} = \frac{-r_{iB}}{b_i} = \frac{r_{iC}}{c_i} = \frac{r_{iD}}{d_i}$$



주어진 속도식에 반응 (1)의 다른 성분의 생성속도를 적용하면

$$\frac{-r_{1A}}{1} = \frac{-r_{1B}}{1} = \frac{r_{1C}}{3} = \frac{r_{1D}}{1}$$

$$r_{1B} = r_{1A} = -k_{1A}C_A C_B$$

$$r_{1C} = 3(-r_{1A}) = 3k_{1A}C_A C_B$$

$$r_{1D} = -r_{1A} = k_{1A}C_A C_B$$



$$\frac{-r_{2A}}{1} = \frac{-r_{2C}}{2} = \frac{r_{2E}}{3}$$

반응(2)에서 E의 생성속도  $r_{2E} = \frac{-1}{-1} (r_{2A}) = -3(-k_{2A}C_A C_C^2) = 3k_{2A}C_A C_C^2$

반응(2)에서 C의 생성속도  $r_{2C} = \frac{-1}{-1} r_{2A} = -2k_{2A}C_A C_C^2$

6.4.2D 알짜속도를 찾기 위한 개별 속도식의 결합

각 성분들의 알짜반응속도를 얻기 위해 각 반응에서 각각의 성분들의 속도식을 치환한다.  
반응 (1)과 (2)만을 보면



성분 A,B,C,D,E의 알짜속도  $r_A = r_{1A} + r_{2A} = -k_{1A}C_A C_B - k_{2A}C_A C_C^2$

$$r_B = r_{1B} = -k_{1A}C_A C_B$$

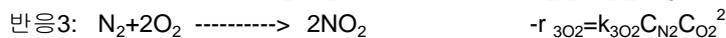
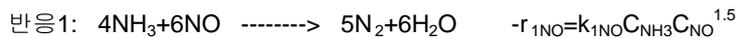
$$r_C = r_{1C} + r_{2C} = 3k_{1A}C_A C_B - 2k_{2A}C_A C_C^2$$

$$r_D = r_{1D} = k_{1A}C_A C_B$$

$$r_E = r_{2E} = 3k_{2A}C_A C_C^2$$

[예제 6-5] 복합반응에서 양론관계와 속도식

다음의 일련의 반응을 고찰해보자



각 반응에서 각 성분들에 대한 속도식을 구하고 NO, O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>의 알짜소멸속도를 구하여라.

### 6.4.3 양론관계:농도

액상반응일때,  $v=v_0$ 이고  $c_j = \frac{F_j}{v_0}$

기상반응일 경우(이상기체일때)  $c_j = \frac{F_{T0} \left( \frac{F_j}{F_T} \right) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}}{v_0} = C_{T0} \left( \frac{F_j}{F_T} \right) \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$

$$F_T = \sum_{j=1}^n F_j \quad C_{T0} = \frac{P_0}{RT_0}$$

압력강하가 없는 등온계일때 ( $T=T_0, P=P_0$ )

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

각 성분에 대한 알짜소멸속도를 몰유량으로 나타내면

$$r_1 = f_{n1}[C_1, C_2, \dots, C_j] = f_{n1} \left( C_{T0} \frac{F_1}{F_T}, C_{T0} \frac{F_2}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_j}{F_T} \right)$$

$$r_2 = f_{n2}[C_1, C_2, \dots, C_j] = f_{n2} \left( C_{T0} \frac{F_1}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_j}{F_T} \right)$$

### 6.5 PFR/PBR에서의 복합반응

기상의 압력강하가 없는 등온반응에서 성분 1에서 j까지에 대한 몰수지, 반응식, 양론관계를 결합하면

$$\frac{dF_1}{dV} = r_1 = \sum_{i=1}^m r_{i1} = f_{n1} \left( C_{T0} \frac{F_1}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_j}{F_T} \right)$$

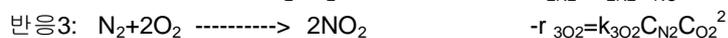
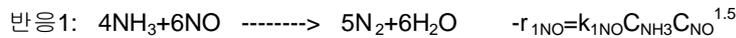
⋮

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j = \sum_{i=1}^m r_{ij} = f_{nj} \left( C_{T0} \frac{F_1}{F_T}, \dots, C_{T0} \frac{F_j}{F_T} \right)$$

정압회분식반응계의 경우 위의 식에서  $F_i$ 를  $N_i$ 로 대체하면 된다.  
정용회분식반응계의 경우에는 농도를 사용한다.

$$C_j = \frac{N_j}{V_0}$$

[예제 6-6] 복합반응에서의 몰수지식, 속도식 및 양론관계의 결합  
예제 6-5에서의 반응을 다시 검토해보자. PFR에 대한 몰수지를 각 반응물에 대해서 몰유량으로 나타내어라.



### 6.6 CSTR에서의 복합반응

CSTR의 경우 PFR에서의 미분방정식들과 유사한 연립대수방정식을 풀어야만 한다.

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}$$

$$F_{j0} - F_j = -r_j V$$

$r_j$ 는 성분들의 농도의 함수( $f_j$ )이다.

$$r_j = \sum_{i=1}^q r_{ij} = f_j(C_1, C_2, \dots, C_N) \quad \text{F}$$

n개의 성분에 대한 전체 몰유량은  $F_T = \sum_{j=1}^n F_j$

N개의 다른 성분들이 존재하는 q개의 기상반응의 경우에 다음과 같은 대수방정식들이 얻어진다.

$$F_{10} - F_1 = -r_1 V = V \sum_{i=1}^q -r_{i1} = V \cdot f_1 \left( \frac{F_1}{F_T} C_{T0}, \dots, \frac{F_N}{F_T} C_{T0} \right)$$

$$F_{j0} - F_j = -r_j V = V \cdot f_j \left( \frac{F_1}{F_T} C_{T0}, \dots, \frac{F_N}{F_T} C_{T0} \right)$$

$$F_{N0} - F_N = -r_N V = V \cdot f_N \left( \frac{F_1}{F_T} C_0, \dots, \frac{F_N}{F_T} C_{T0} \right)$$