

제3장 복합계의 에너지 수지

- 학습목표

1. 카르노 엔진과 카르노 열펌프의 각 단계를 이해한다.
2. 사이클을 분석하여 투입되는 일과 열을 계산할 수 있다.
3. 증류계에서 일정 몰 넘침(constant molar overflow) 개념을 이해한다.
4. 이상기체 혼합물과 이상혼합물 개념을 에너지 수지에 적용할 수 있다.
5. 단일, 다중 반응에 대한 화학량론 수를 사용해 주어진 공급에 대한 반응 좌표를 이용하여 반응계에 대해 몰수지를 적용할 수 있다.
6. 특정 온도에서의 표준 반응열을 적절히 결정할 수 있다.
7. 반응계에 에너지 수지를 적절히 사용할 수 있다.

3.1 열엔진과 열펌프- Carnot Cycle

- 열효율

$$\eta_{\theta} \equiv \frac{-\dot{W}_{S,net}}{\dot{Q}_H} \equiv \frac{\text{work} \cdot \text{output}}{\text{heat} \cdot \text{input}}$$

- Carnot cycle

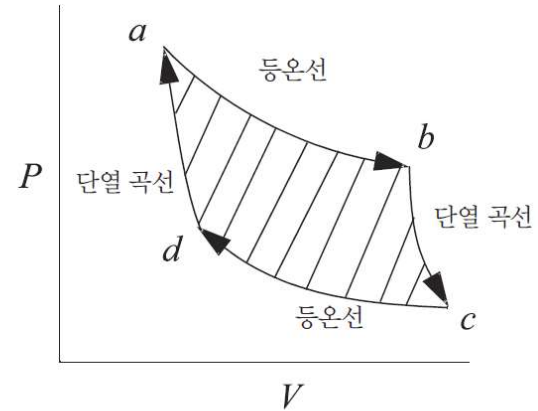
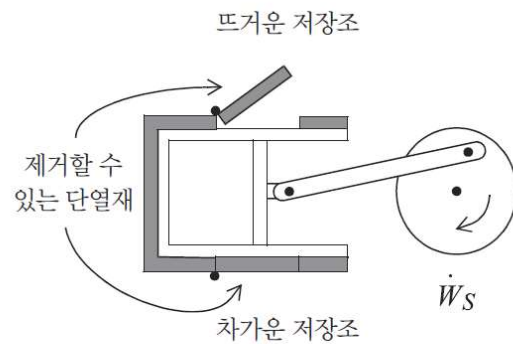


그림 3.1 • 카르노 엔진과 기체를 공정유체로 사용했을 때의 Carnot P-V 순환과정

- 전체 공정에 대하여

$$\Delta \left[m \left(U + \frac{v^2}{2g_c} + \frac{gz}{g_c} \right) \right] = \underline{Q}_H + \underline{Q}_C + W_{EC,net} + W_{S,net} \quad \langle \text{식 3.2} \rangle$$

$$\eta_{\theta} \equiv \frac{-\dot{W}_{S,net}}{\dot{Q}_H} \equiv 1 + \frac{\underline{Q}_C}{\underline{Q}_H} \quad \langle \text{식 3.3} \rangle$$

$$\eta_{\theta} \equiv \frac{-\dot{W}_{S,net}}{\dot{Q}_H} \equiv 1 + \frac{\underline{Q}_C}{\underline{Q}_H} \quad \langle \text{식 3.4} \rangle$$

- 두 단열단계에 대하여 $V_b/V_a = V_c/V_d$ 이므로

$$\frac{\underline{Q}_C}{\underline{Q}_H} = \frac{nRT_C \ln(V_d/V_c)}{nRT_H \ln(V_b/V_a)} = \frac{-T_C}{T_H}$$

- 이 식을 대입하면

$$\eta_\theta \equiv \frac{\dot{W}_{S,net}}{\dot{Q}_H} = 1 + \frac{\underline{Q}_C}{\underline{Q}_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

표 3.1 • 이상기체에 대한 카르노 순환과정의 설명^a

Step	Type	Q	W
a → b	등온선	$\underline{Q}_H = nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} > 0$	$-\underline{Q}_H = -nRT_H \ln \frac{V_b}{V_a} < 0$ <식 ig>
b → c	단열곡선	0	$\Delta U = nC_V(T_C - T_H) < 0$ <식* ig>
c → d	등온선	$\underline{Q}_C = nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} < 0$	$-\underline{Q}_C = -nRT_C \ln \frac{V_d}{V_c} > 0$ <식 ig>
d → a	단열곡선	0	$\Delta U = nC_V(T_H - T_C) > 0$ <식* ig>

- 열기관에 대한 관점

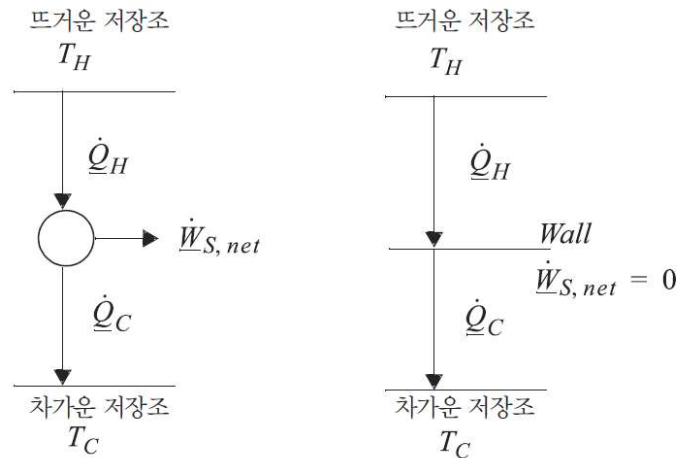


그림 3.2 • 비가역 비용 (a) 가역적인 열기관에 대한 전체적인 에너지 수지 관점, (b) 열기관이 없을 때 온도구배에서 생성되지 않는 일, $\dot{Q}_H = \dot{Q}_C$

- Carnot cycle의 효율이 열기관의 최대효율이다.
- 열기관이 아닌 경우, 예를 들어 연료전지, carnot cycle의 효율이 적용되지 않는다.

- Carnot Heat pump: Carnot cycle의 역방향

- 성능계수 COP : $COP \equiv \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_{S,net}}$

- 부피가 반대가 되는 식으로 쓰면

$$\frac{\dot{Q}_C}{\dot{Q}_H} = \frac{nRT_C \ln(V_c/V_d)}{nRT_H \ln(V_a/V_b)} = \frac{-T_C}{T_H}$$

- 효율 정의식에 대입하면

$$\frac{\dot{W}_{S,net}}{\dot{Q}_C} = -\left(1 + \frac{\dot{Q}_H}{\dot{Q}_C}\right) = \left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right)$$

$$COP \equiv \frac{\dot{Q}_C}{\dot{W}_{S,net}} = \left(\frac{T_H}{T_C} - 1\right)^{-1} = \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

3.2 증류탑

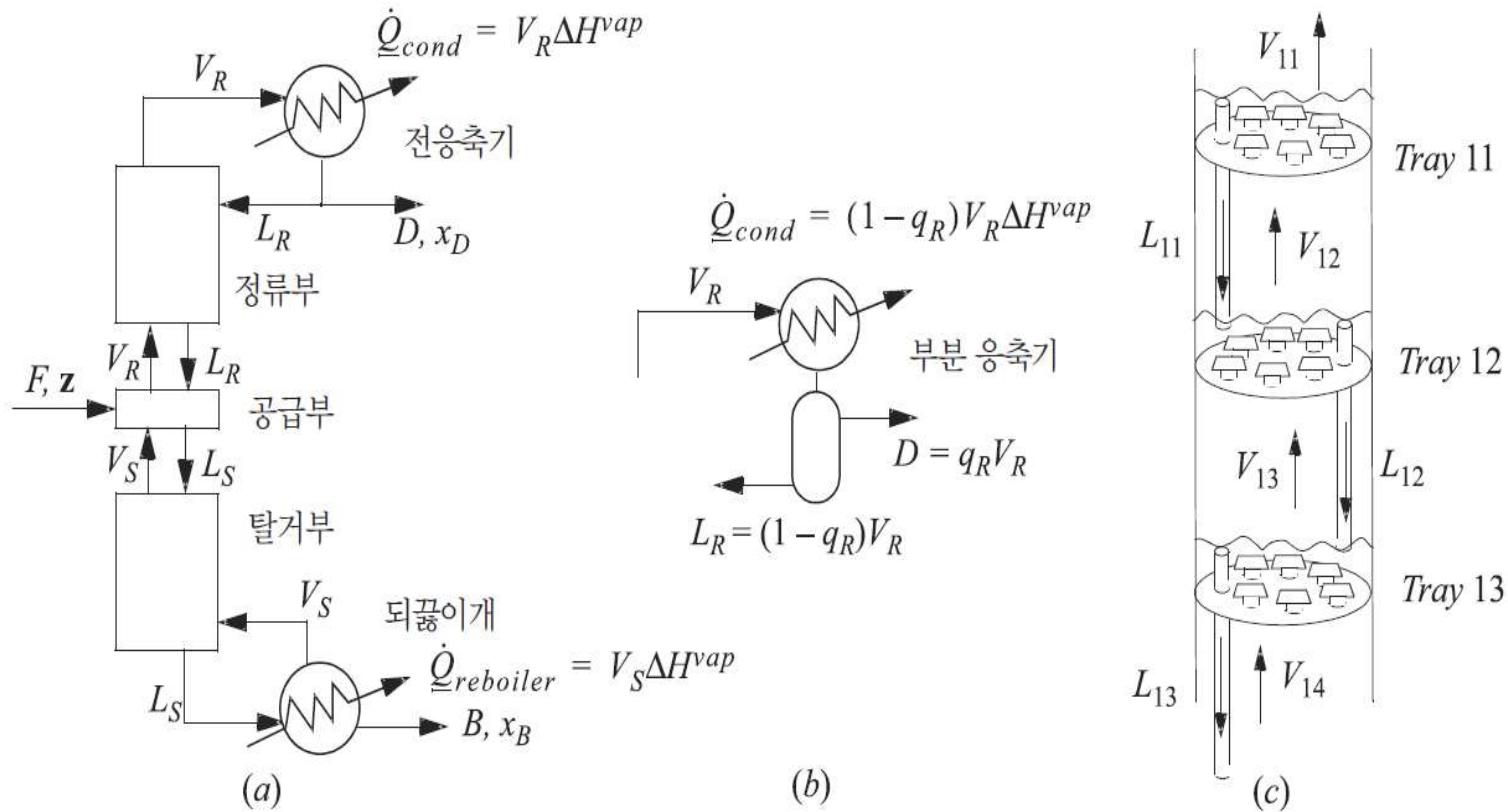


그림 3.3 • (a) 최종 응축기가 있는 증류탑의 전체 개요도가 증류탑의 다섯 부분과 통상적으로 쓰이는 칭호를 보여 주고 있다. (b) 부분 응축기 (c) 액위 유지에 사용되는 하강관이 있는 포종단의 액위 개요도

- 일정 몰 넘침(constant molar overflow)
- 평균 기화 엔탈피 $\Delta H^{vap} = (\Delta H_1^{vap} + \Delta H_2^{vap}) / 2$
- 정류부(rectifying section), 탈거부(stripping section)
- 환류(reflux), 되끓이개(reboiler), 가열부하(heating duty), 비등비
- 응축기, 환류비, 응축부하
- 충전, 단(체판, 포종, 밸브)

3.3 혼합물성의 소개

- 혼합의 물성 변화

- 혼합내부에너지 $\Delta U_{mix} = U - \sum_i x_i U_i$

- 혼합 엔탈피 $\Delta H_{mix} = H - \sum_i x_i H_i$

- 혼합부피 $\Delta V_{mix} = V - \sum_i x_i V_i$

- 혼합 엔트로피, 혼합 Gibbs에너지, 혼합 Helmholtz 에너지

- 혼합물의 물성은

$$U = \sum_i x_i U_i + \Delta U_{mix}$$

$$H = \sum_i x_i H_i + \Delta H_{mix}$$

$$V = \sum_i x_i V_i + \Delta V_{mix}$$

3.4 이상기체의 혼합물 성질

- 일정한 온도와 압력에서 전체 내부에너지는 성분 내부에너지의 합

$$\boxed{U^{ig} = \sum_i y_i U_i^{ig}} \quad \text{또는} \quad \boxed{U^{ig} = \sum_i n_i U_i^{ig}}$$

- 총부피는 Amagat의 법칙을 따름

$$\boxed{V^{ig} = \left(RT \sum_i n_i \right) / P}$$

- 엔탈피는 혼합 에너지와 혼합 부피가 없으므로

$$\boxed{H^{ig} = \sum_i n_i U_i^{ig} + RT \sum_i n_i = \sum_i n_i (U_i^{ig} + RT) = \sum_i n_i H_i}$$

$$\boxed{H^{ig} = \sum_i y_i H_i^{ig}}$$

- 이상기체는

$$\boxed{\Delta U_{mix}^{ig} = 0 \quad \Delta V_{mix}^{ig} = 0 \quad \Delta H_{mix}^{ig} = 0}$$

3.5 이상용액의 혼합물 성질

- 이상용액은 혼합에 의한 에너지와 부피 변화가 없음

$$U^{ig} = \sum_i x_i U_i \quad \text{또는} \quad U^{ig} = \sum_i n_i U_i$$

$$V^{ig} = \sum_i x_i V_i \quad \text{또는} \quad V^{ig} = \sum_i n_i V_i$$

- 혼합물의 엔탈피는

$$H^{is} = U^{is} + PV^{is} = \sum_i x_i (U_i + PV_i) = \sum_i x_i H_i \quad H^{ig} = \sum_i n_i H_i$$

- 이상용액은 혼합에너지, 혼합부피, 혼합 엔탈피(혼합열)이 없다.

$$\Delta U_{mix}^{is} = 0 \quad \Delta V_{mix}^{is} = 0 \quad \Delta H_{mix}^{is} = 0$$

예제 3.3 증기 흐름의 응축

90°C, 1bar에서 각각 45% 물, 40% 벤젠, 15% 아세톤의 무게 분율로 이루어진 증기 흐름이 100 kg/h로 응축기로 유입된다. 이 흐름은 응축되어 2개의 액체 상을 형성한다. 물과 벤젠은 전체적으로 서로 혼합되지 않는다. 아세톤이 K -비, $K = (\text{벤젠층에서의 무게 분율}/\text{물 층에서의 무게 분율}) = 0.9$ 가 되도록 벤젠과 물 층 사이에 경계로 되어 있다. 액체 흐름은 20°C, 1 bar에서 존재한다. 응축기의 냉각 부하(cooling duty) \dot{Q}_C 를 구하여라. 원료는 이상기체이고 혼합되지 않는 성분이 제거되면 액체 흐름은 이상용액으로 가정한다.

풀이

다음에 이 공정을 도식적으로 나타내었다. E 에서의 아세톤 유량을 \dot{m}_1 , B 에서의 유량을 \dot{m}_2 라고 한다면, K -비 제한은 다음과 같다.

$$\dot{m}_1 / (\dot{m}_1 + 40) = 0.9(\dot{m}_2 / (\dot{m}_2 + 45)) = 0.9((15 - \dot{m}_1) / (15 - \dot{m}_1 + 45))$$

여기서 아세톤의 질량 수지는 두 번째 등식에 대입된다.

첫 번째와 세 번째 식을 이용하여 2차 방정식을 풀면, $\dot{m}_1 = 6.6 \text{ kg/h}$, $\dot{m}_2 = 15 - 6.6 = 8.4 \text{ kg/h}$ 이 된다.

기준 : 100 kg/h 공급			
kg/h	F	E	B
H ₂ O	45	—	45
벤젠	40	40	—
아세톤	15	6.6	8.4

kmol/h로 환산			
kmol/h	F	E	B
H ₂ O	2.5	—	2.5
벤젠	0.5	0.5	—
아세톤	0.26	0.11	0.15

점선으로 표시된 경계의 공정부분에 대한 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$0 = \dot{n}_F H_F - \dot{n}_E H_E - \dot{n}_B H_B + \dot{Q}_C \quad \langle \text{식 3.35} \rangle$$

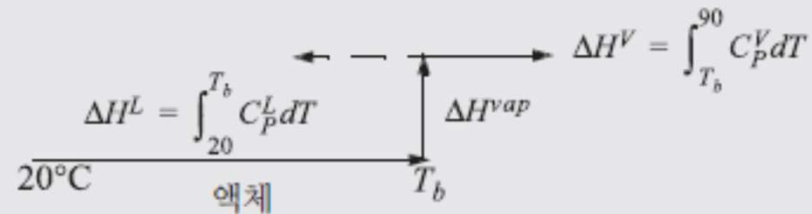
출구의 온도와 압력을 기준상태로 삼으면

$$\dot{n}_F H_F = -\dot{Q}_C \quad \langle \text{식 3.36} \rangle$$

이상기체로 F 의 엔탈피는 식 3.28에 의해 구할 수 있다.

$$\dot{n}_F H_F = \sum_i \dot{n}_i H_i = \dot{n}_{F, H_2O} H_{F, H_2O} + \dot{n}_{F, benz} H_{F, benz} + \dot{n}_{F, acet} H_{F, acet} \quad \langle \text{식 3.37} \rangle$$

그림 2.6에 나와 있는 기준상태에 관한 계산 경로에 대해 다시 살펴보자. 이번 예제에 사용된 경로는 그림 2.6(a)와 비슷하다. F 에 있는 성분들의 엔탈피를 구하기 위해서는 기화열을 알 수 있는 기준 끓는점 T_b 를 통과하는 기준상태와 원료상태 사이의 경로를 설정해야 한다.



$$H_{i,F} = \Delta H^L + \Delta H^{vap} + \Delta H^V$$

열용량 다항식들을 사용하고, 경로 도식에 그려진 3단계를 표로 작성하여 엔탈피 적분을 Excel이나 MATLAB 같은 프로그램을 이용하면 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} H_{F, H_2O} &= 6058 + 40656 - 342 = 46372 \text{ J/mol} \\ H_{F, benz} &= 8624 + 30765 + 994 = 40383 \text{ J/mol} \\ H_{F, acet} &= 4639 + 30200 + 2799 = 37638 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

물의 경우에는 더하는 과정에서 마지막 항은 혼합물의 원료 온도가 기준 끓는점보다 낮기 때문에 음수의 부호를 가진다. 응축기의 냉각 부하(cooling duty)는 다음과 같다.

$$\dot{Q}_C = -(2.5(46372) + 0.5(40383) + 0.26(37638)) = -146 \text{ kJ/h}$$

주의: 물의 비점은 90C 이상이지만 혼합물 중 물은 90C에서도 기상으로 존재할 수 있다.

3.6 반응계에서의 에너지 수지

- 양론식

$$\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \nu_3 c_3 + \nu_4 + \nu_4 = 0$$

- 반응식 $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ 에 대하여 $\nu_1 = -1, \nu_2 = -1, \nu_3 = +1, \nu_4 = +3$
- 반응좌표를 이용하면 $d\xi = dn_i / \nu_i$ $\left(\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} \right)$ 가 되고 같은 방법으로: $\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_3}{\nu_3}$
- 전환율과 연관시키면

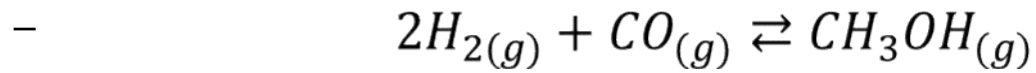
$$\int_0^\xi d\xi = \frac{1}{\nu} \int_{n^i}^{n^f} dn$$

$$\xi = \frac{1}{\nu} (n^f - n^i)$$

- 일반적으로 $n_i^f = n_i^i + \nu_i \xi$
- 흐름계에서는 $n_i^{out} = n_i^{in} + \nu_i \xi$
- 전체몰수는 $n^{out} = n^{in} + \xi \sum_i \nu_i$

- 예제 3.4 양론과 반응좌표

- 메탄올 합성반응의 경우



- 반응좌표를 이용하면

	n^i	n^f
H ₂	5	5 - 2ξ
CO	2	2 - ξ
CH ₃ OH	1.5	1.5 + ξ
n_T		8.5 - 2ξ

- 몰분율은

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}^f}{n_T} = \frac{5 - 2\xi}{8.5 - 2\xi}$$

$$y_{CO} = \frac{2 - \xi}{8.5 - 2\xi}$$

$$y_{CH_3OH} = \frac{1.5 + \xi}{8.5 - 2\xi}$$

- 표준상태 반응열

- 표준상태, 기준상태
- 엔탈피는 상태함수이므로 Hess 법칙이 적용됨
- 표준생성열을 이용하여 구함

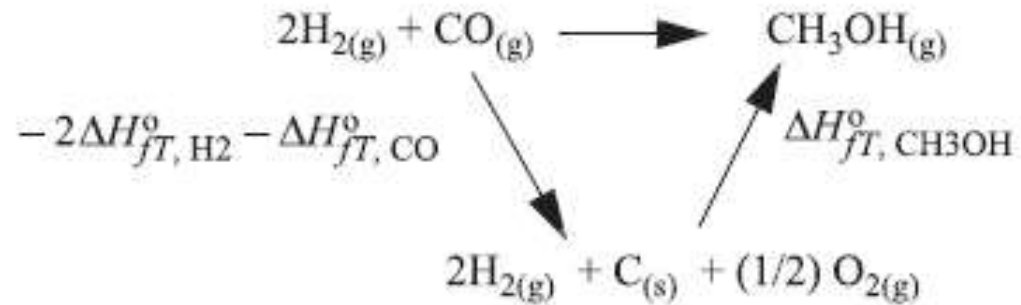


그림 3.4 • 표준 생성열을 이용한 표준 반응열의 계산에 대한 그림

- 표준반응열은

$$\Delta H_T^\circ = \sum v_i H_{T,i}^\circ = \sum v_i H_{fT,i}^\circ = \sum_{\text{products}} |v_i| H_{fT,i}^\circ - \sum_{\text{reactants}} |v_i| H_{fT,i}^\circ$$

- 임의의 온도에서

$$\Delta H_T^\circ = H_R^\circ + \int_{T_R}^T \Delta C_P dT \quad \text{여기서} \quad \Delta C_P = \sum_i v_i C_{P,i}$$

- 표준반응열은

$$\Delta H_R^\circ = \sum v_i H_{R,i}^\circ = \sum v_i H_{fR,i}^\circ = \sum_{\text{products}} |v_i| H_{fR,i}^\circ - \sum_{\text{reactants}} |v_i| H_{fR,i}^\circ$$

- 열용량이 온도의 함수인 경우

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= \Delta H_R^\circ + \Delta a(T - T_R) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta c}{2}(T^3 - T_R^3) + \frac{\Delta d}{2}(T^4 - T_R^4) \\ &= J + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{2}T^3 + \frac{\Delta d}{2}T^4 \end{aligned}$$

- 반응에서의 에너지 수지

$$0 = H^{in} n^{in} - H^{out} n^{out} + \underline{\dot{Q}} + \underline{\dot{W}}_s$$

- 반응열 방법과 생성열 방법

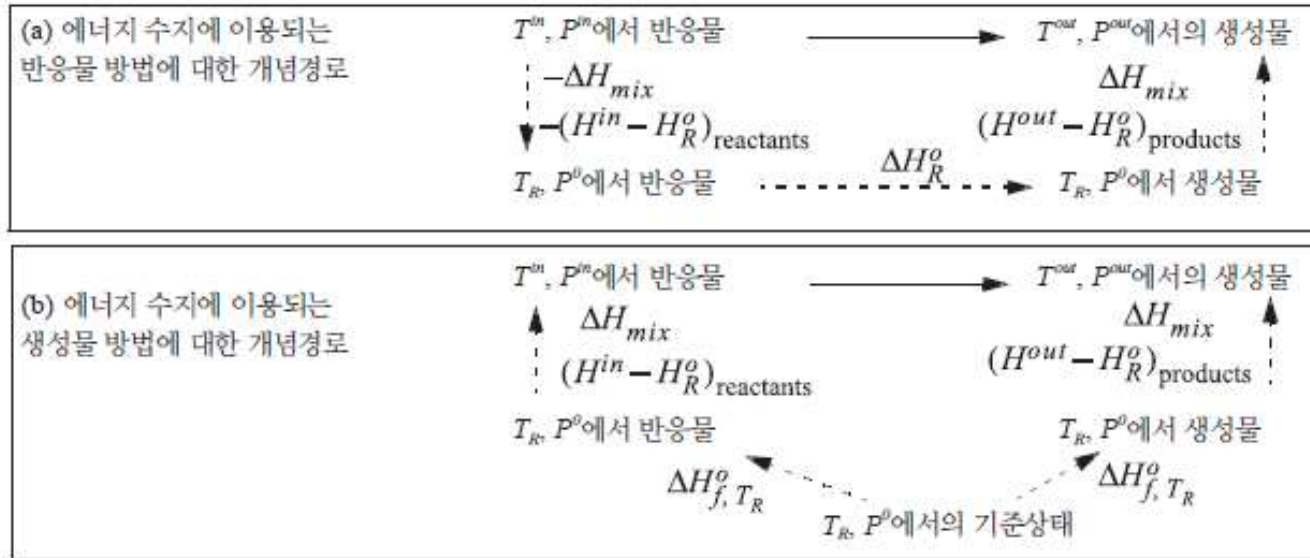


그림 3.5 • 개념 경로: (a) 반응열 방법, (b) 생성열 방법. 각 단계에 대한 자세한 설명은 본문에 설명했기 때문에 생략되었다.

- 전체적으로

$$\sum_i \dot{n}_i (H - H_R^0)_i + \overset{\text{small}}{\dot{n} \Delta H_{mix}} = \sum_i \dot{n}_i \left(\int_{T_R}^T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P^0, i} dT + \overset{\text{usually small}}{\int_{P^0}^P \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, i} dP} \right) + \overset{\text{small}}{\dot{n} \Delta H_{mix}} - \sum_i \dot{n}_i \left(\int_{T_R}^T C_p dT \right)$$

- 반응열방법 :

$$H^{in} n^{in} - H^{out} n^{out} = \sum_{\text{components}} (\dot{n}_i^{in} - n_i^{out}) H_{i,R}^{\circ} + \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{in} (H^{in} - H_R^{\circ})_i + \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{out} (H^{out} - H_R^{\circ})_i$$

- 반응좌표와 반응열을 삽입하면

$$\sum_{\text{components}} (\dot{n}_i^{in} - n_i^{out}) H_{i,R}^{\circ} = -\xi \sum_{\text{components}} \nu_i H_{i,R}^{\circ} = -\xi (\Delta H_R^{\circ})$$

- 결과적으로

$$0 = \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{in} (H^{in} - H_R^{\circ})_i + \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{out} (H^{out} - H_R^{\circ})_i + \underline{\dot{Q}} + \underline{\dot{W}}_S - \xi \Delta H_R^{\circ}$$

- 생성열 방법: 상전이가 없을 때

$$\sum_i \dot{n}_i [(H - H_R^{\circ}) + \Delta H_{f,T_R}^{\circ}] + \overset{\text{small}}{\dot{n} \Delta H_{mix}^{\circ}} \sim \sum_i \dot{n}_i \left(\int_{T_R}^T C_p dT + \Delta H_{f,T_R}^{\circ} \right)_i$$

- 단열반응기 :
 - 상전이가 없는 경우

$$0 = \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{in} \int_{T_R}^{T^{in}} C_{P,i} dT - \sum_{\text{components}} \dot{n}_i^{out} \int_{T_R}^{T^{out}} C_{P,i} dT - \xi \Delta H_R^\circ$$

- 에너지 수지의 도표화

- 정상상태 반응열 수지식

$$T^{out} = T^{in} + \frac{\dot{Q} - \xi \Delta H_R^\circ}{\left(\sum n_i^{in} C_{P,i}\right) + \xi \Delta C_P} + c \quad c = (T_R - T^{in}) / \left[\left(\sum n_i^{in} C_{P,i}\right) / (\xi \Delta C_P + 1)\right]$$

- 단열반응기의 경우

$$T^{out} = T^{in} - \frac{\xi \Delta H_R^\circ}{\left(\sum n_i^{in} C_{P,i}\right) + \xi \Delta C_P}$$

