Chap 7 평행 반응에 대한 설계

지금까지는 주로 단일 반응에 대하여 공부해 왔다. 단일 반응과 복합 반응의 차이에 대해서는 이미 앞에서 공부하였다. 7 장과 8 장에서는 복합 반응에 대하여 공부한다. 이번 장에서는 복합 반응 중에서 평행 반응에 대하여 공부한다.

생성물 분포에 대한 정성적 검토

다음과 같은 평행 반응을 고려하자.

$$A \rightarrow \begin{cases} R & \text{desired} \\ S & \text{undesired} \end{cases}$$

반응 속도식은 다음과 같다.

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^{a_1}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A^{a_2}$$

위의 두 속도식을 나누면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{a_1 - a_2}$$

(i) a_1-a_2>0 이면 R/S 의 비를 크게 하기 위해서는 고농도에서 반응을 진행한다. PFR
(ii) a_1-a_2<0 이면 R/S 의 비를 크게 하기 위해서는 저농도에서 반응을 진행한다. MFR
(iii) a_1-a_2=0 이면 R/S 의 비는 농도의 영향을 받지 않는다. 이 경우에는 온도를 조절하거나 촉매를 사용하여 생성물의 비를 조절하여야 한다.

만약 반응물이 A,B 두 종류가 있을 경우에는 A,B 농도에 대한 지수가 다르기 때문에 각 경우에 알맞은 접촉 방법을 고안하여야 한다. 그림 7.1.은 반회분 반응기의 경우에 접촉 양식에 따른 농도 수준을 보여 준다.

흐름 반응기의 경우, PFR 은 고농도를, MFR 은 저농도를 유지하는데 적합하다. 만약 A 는 고농도, B 는 저농도를 유지하는 것이 유리하다면 A 는 PFR 로 보내고 B 는 반응기 측면에서 소량씩 가해주면 된다.

예제 7.1
원하는 반응

$$A + B \rightarrow R + T \qquad \frac{dC_R}{dt} = \frac{dC_T}{dt} = k_1 C_A^{1.5} C_B^{0.3}$$

원하지 않는 반응

$$A + B \rightarrow S + U \qquad \frac{dC_S}{dt} = \frac{dC_u}{dt} = k_2 C_A^{0.5} C_B^{1.8}$$

위의 두 반응 속도식을 나누면

$$\frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1}{k_2} C_A C_B^{-1.5}$$

따라서 원하는 생성물의 분포를 좋게 하려면 A 의 농도는 높게, B 의 농도는 낮게 유지하여야 한다. 따라서 흐름 반응기를 사용한다면 PFR 에서 A 는 입구로 B 는 측면에서 공급하는 것이 최상이고, 그 역이 최악이다. A 와 B 를 PFR 과 MFR 로 보내는 것 중에서는 A 의 농도의 효과(1 승) 보다는 B 의 농도의 효과(-1.5 승)가 크기 때문에 B 의 농도를 낮게 유지하는 MFR 이 B 의 농도를 높게 유지하는 PFR 보다 유리하다.

생성물 분포와 반응기 크기 결정의 정량적 검토
복합 반응에서는 앞에서 정의한 전화율 이외에 수율(yield)를 정의하여 해석하는 것이 편리하다. 순간 수율은 다음과 같이 정의된다.

$$\varphi = \left(\frac{\text{생성된 R의 몰수}}{\text{반응한 A의 몰수}} \right) = \frac{dC_R}{-dC_A}$$

반응한 A 의 몰 수 중 R 로 전화한 몰수의 비인 총괄 수율은 다음과 같이 정의한다.

$$\Phi = \left(\frac{\text{생성된전체 R}}{\text{반응한 전체 A}} \right) = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}} = \frac{C_R}{(-\Delta C_A)}$$

PFR 에서

$$\Phi_p = \frac{-1}{C_{A0} - C_{Af}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A = \frac{1}{\Delta C_A} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \varphi dC_A$$

MFR 에서

$\Phi_m = \varphi_{at\ C_{af}}$

Φ_p와 Φ_m사이의 관계

$$\Phi_m = \left(\frac{d\Phi_p}{dC_A}\right)_{C_A = C_{Af}} \qquad \Phi_p = \frac{1}{\Delta C_A}\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \Phi_m dC_A$$

직렬 연결된 MFR 에서의 Φ

$$\Phi_{N,mixed} = \frac{\varphi_1(C_{A0} - C_{A1}) + \varphi_2(C_{A1} - C_{A2}) + \cdots \varphi_N(C_{A,N-1} - C_{AN})}{C_{A0} - C_{AN}}$$

모든 경우에 다음관계는 성립한다.

$C_{Rf} = \Phi(C_{A0} - C_{Af})$

이 관계를 기하학적으로 나타낸 것이 그림 7.3 이다. 전화율 계산에서와 마찬가지로 PFR 은 곡선 아래의 면적, MFR 을 출구에서의 조건을 사용한다.

R 의 농도를 최대로 하기위한 접촉 양식은 그림 7.4 에 주어져 있는 바와 같이 최대 면적을 갖도록 조업하면 된다. 즉 φ가 반응물의 농도에 대해 증가함수 이면(그림에서 a) PFR 을, 감소함수 이면 (그림에서 b) MFR 을, 증가하다가 감소하는 경우 (그림에서 c)이면 최대점 까지는 MFR 그 다음에는 PFR 을 사용해야 한다.

예제 7.3 및 7.4

$\varphi(S/A) = \frac{2C_A}{(1+C_A)^2}$ 인 경우

(a) MFR 에서 S 를 최대로 생성할 수 있는 조건은

$C_{sf} = \frac{2C_A}{(1+C_A)^2}(C_{A0} - C_A)$를 최대화 하는 경우이다. 따라서

$\frac{dC_{sf}}{dC_A} = 0$ 을 만족하는 조건을 구하면 된다.

(b) PFR 에서 S 를 최대로 생성할 수 있는 조건은

$C_{sf} = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{2C_A}{(1+C_A)^2} dC_A$ 를 최대화 하는 경우이다. 그림 E7.3 에서 보듯이 PFR 에서는 반응을 완전히 시킬 때, 즉 $C_A = 0$ 일 때, S 의 농도가 최대가 된다.

(c) 미반응물을 분리하여 순환하는 경우에는 그림에서 보듯이 $\frac{d\varphi}{dC_A} = 0$ 이 되는 조건까지 MFR 을 사용하는 것이 좋다. PFR 의 경우(곡선 아래의 면적)보다 MFR 의 경우(사각형의 면적)가 더 좋다.

(d) (분리 및 재순환이 허용되지 않는 경우의) 최적의 운전 조건은 $\frac{d\varphi}{dC_A} = 0$ 까지는 MFR 에서 조업하고 그 이후 반응이 종결될 때까지는 PFR 에서 조업한다.