Chap 9 온도와 압력의 영향

9.1 단일 반응

단일 반응에서는 전화율과 반응기의 안정성에 대한 온도 및 압력의 효과가 중요하다.

열역학으로부터의 반응열

표준 온도에서의 반응열은 열역학적 데이터로 주어져 있다.

$aA \rightarrow rR + sS$

와 같은 반응에 대하여, T_1 에서의 반응열을 알고 있으면 T_2 에서의 반응열은 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\Delta H_{r2} = -(H_2 - H_1)_{reactants} + \Delta H_{r1} + (H_2 - H_1)_{products}$$

이 식을 비열을 써서 정리하면

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} \nabla C_P dT$$

여기서

$$\nabla C_P = rC_{pR} + sC_{pS} - aC_{pA}$$

보통의 경우 비열은 다음과 같이 온도의 다항식의 형태로 주어지므로

$$C_{pi} = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2$$

T_2 에서의 반응열은 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta H_{r2} = \Delta H_{r1} + \int_{T_1}^{T_2} (\nabla\alpha + \nabla\beta T + \nabla\gamma T^2) dT$$

$$= \Delta H_{r1} + \nabla\alpha(T_2 - T_1) + \frac{\nabla\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\nabla\gamma}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

열역학으로부터의 평형상수

온도 T 에서의 위의 반응에 대한 표준 자유 에너지는 ΔG^o 는 다음과 같이 된다.

$$\Delta G^o = r\Delta G_R^o + s\Delta G_S^o - a\Delta G_A^o = -RT\ln K = -RT\ln \frac{(f/f^o)_R^r (f/f^o)_S^s}{(f/f^o)_A^a}$$

여기서 f^o 는 표준 상태에서의 fugacity 이다.

편의상 다음과 같은 평형상수를 정의하여 사용한다.

$$K_f = \frac{f_R^r f_S^s}{f_A^a}, \quad K_p = \frac{p_R^r p_S^s}{p_A^a}, \quad K_y = \frac{y_R^r y_S^s}{y_A^a}, \quad K_C = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a}$$

각 평형상수들 사이의 관계는 다음과 같이 된다.

$$K_f = K_p$$

$$K = \frac{K_p}{\left\{p^o = 1\text{atm}\right\}^{\Delta n}} = \frac{K_y \pi^{\Delta n}}{\left\{p^o = 1\text{atm}\right\}^{\Delta n}} = \frac{K_C (RT)^{\Delta n}}{\left\{p^o = 1\text{atm}\right\}^{\Delta n}}$$

평형상수의 온도 의존성

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

만약 반응열 ΔH_r 을 일정하다고 하면

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

만약 반응열 ΔH_r 을 상수가 아니면

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r}{T^2} dT .$$

위에서와 같이 ΔH_r 가 다음과 같이 주어진다면

$$\Delta H_r = \Delta H_{r0} + \int_{T_0}^{T} \nabla C_P dT$$

$$R \ln \frac{K_2}{K_1} = \nabla\alpha \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\nabla\beta}{2}(T_2 - T_1) + \frac{\nabla\gamma}{6}(T_2^2 - T_1^2)$$

$$+\left(-\Delta H_{r0} + \nabla\alpha T_0 + \frac{\nabla\beta}{2}T_0^2 + \frac{\nabla\gamma}{3}T_0^3\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

일반적 도식 설계 과정

균일계 단일 반응에서 온도, 조성, 반응 속도는 그림 9.2 와 같이 세가지 형태 중 하나로 표시된다. 실제 설계에서는 반응 속도를 매개인자로 하는 조성-농도 곡선이 가장 많이 쓰인다.

여러 반응 형태에 따른 조성-온도 곡선의 일반적인 형태가 그림 9.3 에 주어져 있다.

주어진 조업 조건에서 반응기의 크기를 구하는 과정은 다음과 같다.
(MFR 의 경우에는 최종 조건만 중요하므로 온도에 따른 반응경로는 PFR 에서와 같이 중요하지 않다. 그림 9.4 참조)

1. X_A 대 T 곡선에 반응 경로를 도시한다. 이것이 조작선이다.
2. 반응 경로에 따라 각 X_A 에서 반응 속도를 찾는다. (등온 반응의 경우에는 반응 속도가 조성 만의 함수이므로 간단한 식으로 표시되었으나, 비등온인 경우에는 그리 간단하지 않다.)
3. 이 경로에 대한 $1/(-r_A)$ 대 X_A 곡선을 그린다.
4. 이 곡선의 아래 부분 면적이 반응기의 크기와 연관이 있다.

최적 온도 진행
주어진 전화율에 대한 반응기의 크기를 최소로 하는 반응 경로를 최적 온도 진행이라 한다. 반응의 종류에 상관없이 반응 속도를 최대로 하는 반응 경로가 최적 온도 진행이다.
비가역 반응에서는 반응 속도는 온도가 높아질수록 커지므로 허용되는 최대 온도가 최적 온도이다.
가역반응에서는 온도가 반응 속도 및 평형에 영향을 미치므로 그리 간단하지 않다. 흡열 가역 반응에서는 반응 속도와 평형 상수가 온도가 증가함에 따라 커지므로 허용되는 최대 온도가 최적 온도이다. 발열 가역 반응에서는 온도가 증가함에 따라 정반응 속도도 증가하나 평형 상수가 감소하므로 온도의 증가는 정효과와 역효과를 동시에 준다. 평형에서 멀리떨어져 있을 경우에는 비가역 반응에서와 같이 온도를 높이고 평형에 가까워졌을 경우에는 반응 속도가 최대가 되도록 온도를 낮추어야 한다.

열효과

지금까지는 주로 등온을 가정하여 물질 수지만을 고려하였다. 하지만 반응이 진행되면서 반응열이 발생하게 되고, 반응기 외부와의 열전달이 발생하므로 열수지를 동시에 고려하여 보자.

단열 조작
해석을 편리하게 진행하기 위해 다음과 같이 정의하자.

C_p' : 유입되는 반응물 A 의 1 몰에 대한 미반응 공급물 흐름의 평균 비열

C_p'' : 유입되는 반응물 A 의 1 몰에 대한 완전 반응 생성물 흐름의 평균 비열

H' : 유입되는 반응물 A 의 1 몰에 대한 미반응 공급물 흐름의 엔탈피

$H^{''}$: 유입되는 반응물 A 의 1 몰에 대한 완전반응 생성물 흐름의 엔탈피
ΔH_{ri} : 유입되는 반응물 A 의 1 몰에 대한 T_i 에서의 반응열

그림 9.6 과 같은 계에 대하여 기준 온도를 입력 온도인 T_1 으로 하여 열 수지를 세워 본다.
정상상태를 가정하면 축적항은 없고, 단열이므로 외부로의 열 교환은 없으므로 입력, 출력 및 반응열 만을 고려하면 된다.

입력 흐름

$$H_1^{'} = C_p^{'}(T_1 - T_1) = 0$$

출력 흐름(전화율이 X_A 라 하면)

$$H_2^{''}X_A + H_2^{'}(1 - X_A) = C_p^{''}(T_2 - T_1)X_A + C_p^{'}(T_2 - T_1)(1 - X_A)$$

반응열
$\Delta H_{r1}X_A$

따라서 열 수지는 다음과 같게 된다.

$$0 = \left[C_p^{''}(T_2 - T_1)X_A + C_p^{'}(T_2 - T_1)(1 - X_A)\right] + \Delta H_{r1}X_A = 0$$

이를 정리하면 다음과 같이 된다.

$$X_A = \frac{C_p^{'}\Delta T}{-\Delta H_{r1} - (C_p^{''} - C_p^{'})\Delta T}$$

이 식을 그림으로 나타내면 그림 9.7 과 같이 되고 그림 9.7 을 조성-온도 도표와 결합하면 조작선을 얻을 수 있다.

$C_p^{'} - C_p^{''} = 0$ 인 경우에는 다음과 같이 된다.

$$X_A = \frac{C_p\Delta T}{-\Delta H_r}$$

이식은 전화율과 온도와의 관계를 준다. 기울기 $C_p/-\Delta H_r$ 이 커지면 등온조작이 된다.

X_A가 주어진 경우의 입력 온도를 결정하는 방법

i) PFR 의 경우

입력 온도를 바꾸어가면서 조작선을 그리고, 조작선을 따라서 $1/(-r_A)$대 X_A 곡선을 그린다. 이 곡선 아래 부분 면적이 최소가 되는 입력 온도가 최적 입력 온도가 된다. 즉 반복하여 시행-착오로 구해야 된다.

ii) MFR 의 경우

MFR 의 경우는 끝점만이 중요하므로, 주어진 전화율에서 반응속도가 최대가 되는 최종 온도를 구하면 된다. 즉 이 최정 온도를 지나고 기울기가 $C_p/-\Delta H_r$ 인 직선이 조작선이 되고, 이 직선의 x 절편이 최적 입력 온도가 된다.

반응 속도가 전화율에 따라서 점차적으로 감소하는 경우 (그림 9.8(a)): PFR
반응 속도가 대단히 낮은 값에서 출발하여 최대값을 갖고 다시 떨어지는 경우 (그림 9.8(b)) : 이 경우는 자동 촉매 반응의 속도 분포와 비슷하므로 Recycle Reactor

반응속도가 아주 작은 값에서 증가하는 경우 ($C_p/-\Delta H_r$ 가 작은 경우에 해당) : MFR

비단열 조작

열교환기를 통하여 반응기 외부에서의 열 출입이 허용되는 경우에는 반응물 A 1 몰당 유입되는 열량을 Q 라 하면 열 수지식은 다음과 같은 결과를 준다.

$$X_A = \frac{C_p'\Delta T - Q}{-\Delta H_{r2}}$$

따라서 기울기가 Q 에 따라 달라지게 된다. 그 이외의 것을 단열의 경우와 같다.

혼합 반응기에서의 발열반응-특별한 문제 (안정성)

MFR 에서는 반응기 출구 조건이 반응기 내부 조건과 같으므로 온도-조성 도표에서 매기인자 $-r_A$를 쉽게 공간시간 τ로 대체할 수 있다$\left(\tau = C_{A0}\frac{X_A}{-r_A(X_A)}\right)$. 따라서 그림 9.13 과 같은 그림을 얻을 수 있다.

발열 반응의 경우 공간시간이 일정한 경우에 물질 수지식으로부터 오는 곡선은 S 자 형태를 보일 수 있다. 또 위에서 보아온 열 수지식은 거의 직선을 보이므로 조업 조건은 물질 수지식과 열 수지식을 동시에 만족하는 조건(즉 물질 수지식과 열 수지식의 교점)이 된다. 따라서 그림 9.14 와 같이 정상상태 해가 두개 이상이 되는 다중 정상상태 문제가 된다. 이 경우 점 M'' 은 온도를 조금 낮추면 M' 으로 온도를 조금 높이면

$M^{'''}$으로 쉽게 옮겨갈 수 있는 점이므로 이점에서의 조업은 피해야 한다. 이 점을 발화점(ignition point)라 한다.

예제 9.4-9.7 : 중요한 문제이니 한번 직접 풀어보기 바람. 교과서에 설명이 잘 되어 있어 이해하는데 어려움이 없을 것임.