Chap 5. 단일 반응에 대한 이상 반응기

- 반응기의 유형
  1. 회분 반응기(Batch Reactor; BR)
  2. 플러그 흐름 반응기(Plug Flow Reactor; PFR)
  3. 혼합 흐름 반응기(Mixed Flow Reactor; MFR)

5.1 이상 회분 반응기

- 물질 수지식

-회분 반응기는 input과 output이 없으므로 다음과 같이 물질 수지식을 세울 수 있다.

반응에 의한 소모량 = 축적량

-반응에 의한 소모 속도 = $(-r_A)V$

-축적속도 = $\frac{dN_A}{dt} = N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$

따라서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(-r_A)V = N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$$

이 식을 정리하여 적분하면

$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V}$: 이식은 원하는 전화율 X_A를 얻는데 필요한 시간 t 를 주는 성능 방정식이다. BR에 대한 기본식이며 반드시 기억하고 있어야 함

밀도가 일정한 경우, 즉 부피가 일정한 경우에는

$$t = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)} = -\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{(-r_A)}$$

밀도가 변하는 경우에는

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)V_0(1+\varepsilon_A X_A)} = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)}$$

각 반응속도를 대입한 적분 결과는 이미 3장에서 적분법 해석을 공부하면서 수행하였다. 이 식들의 기하학적 의미는 그림 5.2에 주어져 있듯이 각 식에 해당하는 면적이 된다.

공간 시간과 공간 속도

회분 반응기에서 반응 시간에 해당하는 것이 공간 시간(τ) 이며 이의 역수가 공간 속도(s)이다.

공간 시간
= 주어진 조건에서 측정된 반응기 부피 만큼의 공급물 처리에 필요한 시간

$$\tau = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}V}{C_{A0}v_0}$$

V: reactor volume

F; molar flow rate

v: volumetric flow rare

여기서 하첨자 "0"은 반응기 입구 조건을 나타낸다. 부피가 변하는 반응인 경우에는 반응이 진행되면서 부피 유속 v가 변하게 되므로 공간시간이 반응기 내부에서의 체류 시간을 의미하지는 않는다.

5.1-1 반회분 반응기(Fogler 책 참고)
다음과 같은 기초 액상 반응이

$$A + B \rightarrow C$$

반회분 반응기에서 진행된다. 반응물 B는 반응기에 들어있고 반응물 A는 일정한 속도로 반응기로 주입된다고 하자. 그러면 A에 대해서는 더 이상 회분 반응기가 아니므로 위에서 유도된 식을 사용할 수 없다. 따라서 A에 대한 물질수지식을 다시 유도해야 한다.

Input – Output (=0) +반응에 의한 소모량 = 축적량

Input = F_{A0}

반응에 의한 소모 속도 = $(-r_A)V$

축적속도 = $\frac{dN_A}{dt} = N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$

$$F_{A0} + (-r_A)V = \frac{dN_A}{dt} \qquad \text{(a)}$$

여기서 반응액의 부피는 액상 반응이라 하더라도 더 이상 상수가 아니라 다음과 같이 시간에 따라 변한다.

$\frac{dV}{dt} = v_0$: v_0는 반응물 A의 부피 유속 (b)

따라서 반회분 반응기에서는 식(a)와 (b)를 동시에 풀어야 한다.

예제 : 브롬화 메틸이 얻어지는 다음과 같은 비가역 기초 액상반응

$CNBR + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3Br + NCNH_2$

가 반회분 반응기내에서 수행된다. 농도 $0.025 mol/l$ 인 메틸아민(B) 수용액을 시안화 브롬(A) 수용액이 채워져 있는 반응기에 $0.05 l/s$ 의 속도로 공급한다. 반응기 내의 유체의 초기 부피는 $5l$ 이며 시안화 브롬의 농도는 $0.05 mol/l$ 이다. 반응 속도 상수는 $k = 2.2 l/s \cdot mol$ 이다. 시안화 브롬의 전화율, 메틸 브로마이드의 농도를 시간의 함수로 구하라.

반응속도식 : $-r_A = kC_AC_B$

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V(t)}$$

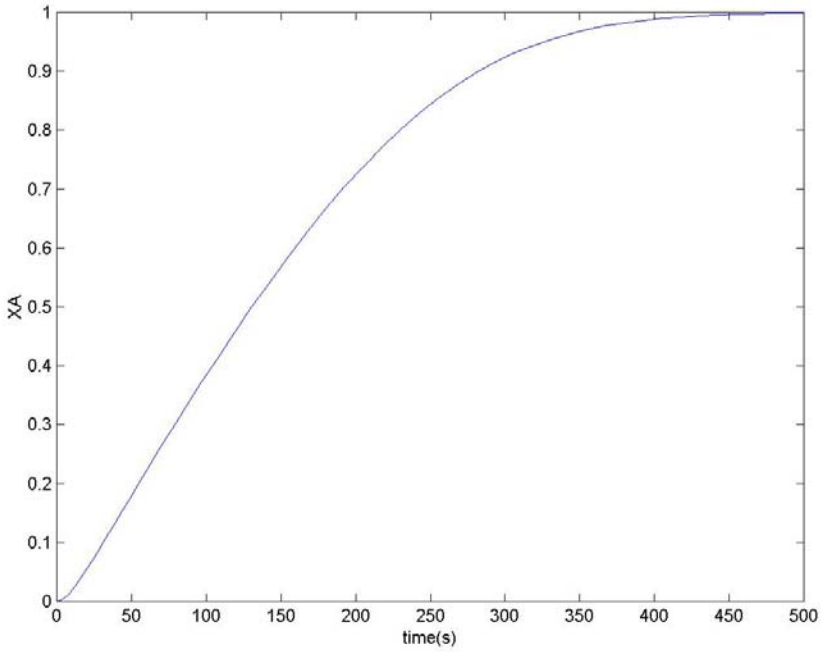
$$C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{F_{B0}t - N_{A0}X_A}{V(t)}$$

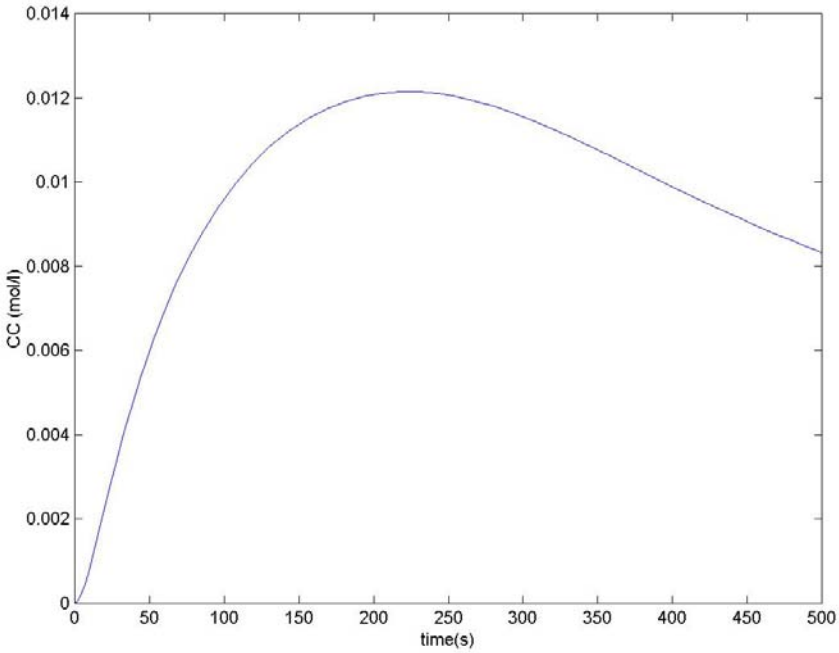
$$\frac{dV}{dt} = v_0$$

A는 입력항이 없으므로 회분 반응기에 대한 물질 수지식을 사용할 수 있다. 따라서 반응기의 성능식을 다음과 같이 된다.

$$N_{A0}\frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V$$

이 식들은 해석적으로 풀기가 어려우므로 수치적으로 풀어야 한다. 그 결과는 다음과 같다.


XA
time(s)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500


CC (mol/l)
time(s)
0
0.002
0.004
0.006
0.008
0.01
0.012
0.014
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

5.2 정상 상태 혼합흐름 반응기(MFR)

가정: 반응기 내부에서의 모든 조건은 동일하다 (완전혼합).

정상 상태 조업이므로 물질 수지식에서 축적항은 0이 된다. 따라서 반응물에 대한 물질 수지식은 다음과 같이 된다.

입력 속도 = 출력 속도 + 반응에 의한 소모 속도

그림 5.3과 같은 조건에 대하여

주의: 혼합흐름 반응기에서는 모든 조건은 반응기 어디에서나 같다고 가정하였으므로 출구에서의 조건과 반응기 내부에서의 조건은 항상 같다,

입력 속도 = $F_{A0}(1-X_{A0}) = F_{A0}$

출력 속도 = $F_{A0}(1-X_A)$

반응에 의한 소모 속도 = $(-r_A)V$: 여기서 반응 속도는 반응기 내부 조건에서의 반응 속도이므로 반응기 출구에서의 반응 속도와 같다.

따라서 물질 수지로부터 다음과 같은 결과를 얻는다.

$F_{A0}X_A = (-r_A)V$: MFR에 대한 기본식이며 반드시 기억하고 있어야 함

이 식을 기준으로 하여 다음과 같은 식들이 유도 된다.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

위의 유도 과정에서 입력에서의 전화율을 0으로 가정하였다. 입구에서의 전화율이 0이 아니고 X_i 출구에서의 전화율을 X_f 라 하면 위의 식들은 다음과 같이 변환된다.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{X_{Af} - X_{Ai}}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

$\varepsilon_A = 0$ **인 일정 밀도 계에 대해서는**

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A}$$

위의 식들에 대한 기하학적 의미는 그림 5.4에 보이는 바와 같이 반응기 출구에서의 반응 속도의 역수가 세로이고 반응기 출구와 입구에서의 농도 차, 또는 전화율 차가 가로가 되는 사각형 면적이 τ 또는 τ/C_{A0} 가 된다.

1차 반응의 성능식

$\varepsilon_A = 0$ 인 일정 밀도 계

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A}$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + k\tau}$$

$\varepsilon_A \neq 0$ 인 계

$$-r_A = kC_A = k\frac{N_{A0}(1 - X_A)}{V_0(1 + \varepsilon_A X_A)}$$

$$\tau = \frac{C_{A0} X_A}{-r_A}$$

$$k\tau = \frac{X_A(1 + \varepsilon_A X_A)}{(1 - X_A)}$$

2차 반응의 성능식

$\varepsilon_A = 0$ 인 일정 밀도 계

$$\tau = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^2}$$

C_A에 대해 정리하면

$$C_A = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k\tau C_{A0}}}{2k\tau}$$

: C_A가 양수이어야 하므로 또 다른 해는 물리적 의미가 없다.

예제 5.1
예제 5.2
예제 5.3

$F_{A0}X_A = (-r_A)V$
를 사용하여 반응속도를 구하는 문제로 이해하는데 별로 어려움이 없을 것으로 생각됨