

## 제 7 장

# 물질전달

### 제 1 절 Stefan 관에서 1차원 2성분 물질전달

#### 1.1 개념 설명

간단한 확산관에서 순수한 액체의 증발이 일어나는 동안 정체된  $B$ 를 통한  $A$ 의 기상 이 성분 확산.

#### 1.2 사용된 수치 해법

나뉘어진 경계조건을 만족시켜야 하는 사격법을 사용한 상미분 방정식의 수치적분.

#### 1.3 문제 설명

그림 7.1에 보이는 바와 같은 Stefan 원통형 관의 밀면 근처에서 순수한  $A$ 의 액체층으로부터 기체  $A$ 와  $B$ 의 혼합물로 액체  $A$ 가 증발되고 있다. 증발속도는 비교적 느려서 액체 표면의 높이는 일정하다는 것은 타당한 가정이다. 기체 혼합물은 Stefan관의 윗면을 가로질러 흘러나간다. 따라서  $z_2$ 에서의  $A$ 의 분압,  $p_{A2}$ 와 점 2에서의  $A$ 의 몰분율  $x_{A2}$ 는 알려져 있다.  $B$ 는 액체  $A$ 에 녹지않으므로 액체  $A$ 의 표면에는  $B$ 가 녹아있지 않다. 따라서 액체  $A$ 는 위치  $z_1$ 에서  $A$ 의 증기압을 나타낸다. 액체 표면에서  $A$ 의 몰분율은 다음과 같이 주어진다.

$$x_{A1} = \frac{P_{A0}}{P} \quad (7.1)$$

여기서  $P_{A0}$ 는  $A$ 성분의 증기압이고,  $P$ 는 전체 압력이다. 이 계에 대한 가장 간단한 가정은 온도와 압력은 일정하고  $A$ 와  $B$ 가 이상 기체라는 것이다. 따라서 기체  $A$ 는 표면으로

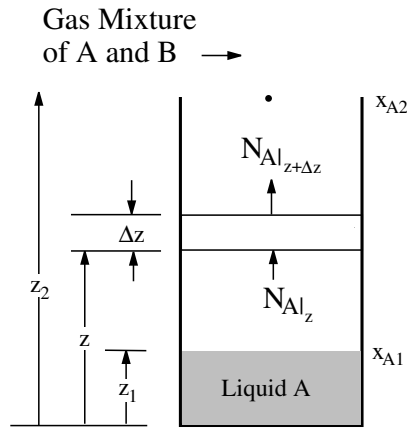


그림 7.1: 정체된 B를 통한 A의 기상 확산

부터 관 내에 정체하고 있는 기체 B를 통하여 Stefan 관의 표면 위의 벌크 흐름으로 확산된다. 이 문제는 정체된 기체 막을 통한 일성분 확산의 경우가 된다.

### 확산 경로내에 있는 성분 A에 대한 몰 수지

$z_1$ 과  $z_2$  사이에 있는 길이  $\Delta z$ 의 미분 요소를 고려하자. 이 경우에 반응이 없기 때문에 양의  $z$  방향으로의 정상상태 물질수지는 다음과 같게 된다.

$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \quad (7.2)$$

여기서  $N_A$ 는 정지 좌표계에 대한 A의 플럭스  $\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 이다.

### 이성분 확산에 대한 Fick의 법칙

정지 좌표계에 대하여, A의 플럭스에 대한 Fick의 법칙의 일반적인 표현은 다음과 같다.

$$N_A = -D_{AB}C \frac{dx_A}{dz} + \frac{C_A}{C}(N_A + N_B) \quad (7.3)$$

플럭스 = 확산 + 벌크 흐름(대류)

여기서  $C$ 는 전체 농도  $\text{g-mole/m}^3$ ,  $D_{AB}$ 는 B에서의 A의 분자 확산 계수  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $C_A$ 는 A의 농도  $\text{kg-mole/m}^3$ ,  $N_B$ 는 B의 플럭스  $\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 이다. 이 문제에서 기체의 총 농도  $C$ 는 상수이고, B는 정체되어 있다. 따라서  $N_B$ 는 0이다. 기체 혼합물에서 A의 몰분율,  $x_A$ 는  $C_A/C$ 로 바뀌어서 사용될 수 있다. Fick의 법칙에 대한 수정된 표현은 다음과 같게 된다.

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + x_A N_A \quad (7.4)$$

$N_A$ 에 대하여 풀고 정리하면, 식 (7.3)은 다음과 같게 된다.

$$\frac{dx_A}{dz} = \frac{-(1-x_A)N_A}{D_{ABC}} \quad (7.5)$$

### 최종 방정식과 경계조건

이 문제에 대해 대류와 확산은 식 (7.2)와 (7.5)의 연립해로 기술될 수 있다.  $z_1$ 에서  $x_A$ 에 대한 초기조건은 식 (7.1)에 주어진다.  $z_2$ 에서  $x_{A2}$ 의 최종값은 Stefan관의 끝을 가로지르는 기체 혼합물에서 A의 몰분율이다.

### 해석적인 해

이상기체에 대한 일정 압력, 온도에서 총 농도 C와 이성분 확산 계수  $D_{AB}$ 는 일정하다고 가정할 수 있다. 따라서 식 (7.5)는  $N_A$ 에 대하여 풀 수 있고, 식 (7.2)와 결합되고 앞에서 주어진 경계조건을 사용하여 두 번 적분하면 농도 분포에 대한 다음과 같은 해석적 해를 얻을 수 있다(Bird et al. [1] 참조).

$$\left( \frac{1-x_A}{1-x_{A1}} \right) = \left( \frac{1-x_{A2}}{1-x_{A1}} \right)^{\frac{(z-z_1)}{(z_2-z_1)}} \quad (7.6)$$

기-액 계면에서의 플럭스에 대한 해석적 표현은 다음과 같게 된다.

$$N_{Az}|_{z=z_2} = \frac{D_{ABC}}{(z_2-z_1)(x_B)_{lm}} (x_{A1}-x_{A2}) \quad (7.7)$$

여기서

$$(x_B)_{lm} = \frac{(x_{B2}-x_{B1})}{\ln(x_{B2}/x_{B1})} = \frac{(x_{A1}-x_{A2})}{\ln[(1-x_{A2})/(1-x_{A1})]} \quad (7.8)$$

이다.

건조 공기 흐름으로의 메탄올의 증발이 확산 경로가 0.238m인 Stefan 관 장치에서 연구되었다. 측정은 328.5K에서 진행되었으며, 이 온도에서 메탄올의 증기압은 68.4kPa이다. 전체 압력은 99.4kPa이다. 이 조건하에서 공기에서 메탄올의 이성분 분자 확산 계수는 Taylor와 Krishna [2]에 의하여 측정된  $D_{AB} = 1.991 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 이다.

- (a) 수치해석을 사용하여 정상상태에서 Stefan 관내의 일정한 물 플럭스를 계산하라.
- (b) 액체 메탄올 표면에 공기 흐름까지 메탄올의 물 분율을 도출하라.
- (c) (a)의 결과를 식 (7.7)의 결과와 비교하라.
- (d) 여러 점에서 물 분율의 분포에 대한 수치해와 식 (7-6)의 해석적 해를 비교하라.
- (e) (a)에서 (d)를 298.15K에서 반복하라. 이 온도에서 메탄올의 증기압은 16.0kPa이다.
- (f) stefan관에서의 온도가 메탄올 표면에 328.5K에서 공기 흐름에서의 295K로 선형적으로 변한다고 가정하라. 이 조건에서 (a)와 (b)를 다시 풀어라.

### 부가적인 정보 및 데이터

Geankoplis [3]의 p.386에서 온도에 따른 기체의 이성분 확산 계수는 절대온도의 1.75제곱에 따라서 다음과 같이 주어진다고 추천하였다.

$$D_{AB} = D_{AB}|_{T_1} \left( \frac{T}{T_1} \right)^{1.75} \quad (7.9)$$

여기서 확산 계수는 온도  $T_1$ 에서 알려져 있다.

### 1.4 (부분) 해 와 제안들

(a), (b)와 (c) 메탄올 플럭스와 물 분율 분포는 식 (7.2)와 (7.6)의 수치적 적분을 통하여 구해진다. 이 경우에 식 (7.2)의 해는  $N_A$ 가 일정하다는 것을 의미한다. 따라서 식 (7.2)에 대한 초기 및 최종 조건은 확산 경로의 양 끝에서의 메탄올의 물 분율로 알려져 있다. [식 (7.1)을 사용한]  $z = 0$ 에서  $x_A = 0.688$ 과  $z = 0.238$ 에서  $x_A = 0$ 이다. 문제 3.6에서 논의된 사격법이 일정한  $N_A$ 의 값을 결정하는데 사용될 수 있다. 따라서  $x_A$ 에 대한 초기값은  $z = 0$ 에서 0.688로 알려져 있고,  $z = 0.238$ 에서  $x_A = 0$ 의 경계조건을 만족시키기 위해 문제 3.5의 기법을 사용하여  $N_A$ 를 최적화 하여야 한다.  $C$ 의 값은 이상기체 법칙으로부터 계산될 수 있다. MATLAB의 미분 방정식 해법이 식 (7.5)를 푸는데 사용될 수 있다. 이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

```
p701abc.m
```

```
clear all
```

```

z0=0;
xA0=0.688;
zf=0.238;
[z,x]=ode45('p701f',[z0,zf],xA0);
xt=1-(1-xA0)*((1-0)/(1-xA0)).^((z-0)/(0.238-0));
plot(z,x,z,xt,'o');
xlabel('z'); ylabel('xA');
axis([z0,zf,0,xA0]);

```

p701f.m

```

function dxdz=p701f(z,x)
NA=3.5461e-6;
DAB=1.991e-5;
P=99.4;
R=8.31434;
T=328.5;
C=P/(R*T);
dxdz=-(1-x)*NA/(DAB*C);


```

MATLAB 해에서,  $N_A = 3.5461 \times 10^{-6}$ 에 대한 해가 유효숫자 다섯자리까지 해석적인 엄밀해와 일치한다. 이러한 사실은  $N_A$  값을 약간 다르게하여 계산한 결과로 보여줄 수 있다. 해 1과 3은 해 2보다 0에서 훨씬 더 벗어난다.

표 7.1: 서로 다른 초기 조건에대한 최종 값의 비교

해	$N_A$	$x_A _{z=0.238}$
#1	$3.5460 \times 10^{-6}$	$3.2983 \times 10^{-5}$
#2	$3.5461 \times 10^{-6}$	$1.3797 \times 10^{-7}$
#3	$3.5462 \times 10^{-6}$	$-3.2709 \times 10^{-5}$

수치해를 사용하여 확산 경로에 따른 메탄올의  $x_A$ 를 그림 7.2에 도시하였다. 이 그림에서 'o'는 식 (7.6)으로 주어지는 해석적 해를 나타낸다.

 (a), (b), (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP7 디렉토리의 p701abc.m과 p701f.m으로 주어진다.

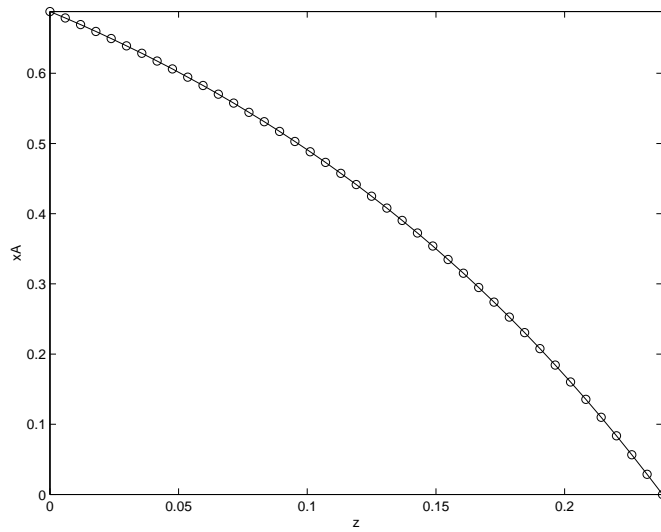


그림 7.2: 확산 경로에 따른 메탄올의 몰 분율

(d) 식 (7.2)로 주어지는 해석적 해는  $x_A$ 를 알고 있는 경우에는 거리  $z$ 에 대하여 풀어야하고 거리  $z$ 를 알고 있는 경우에 몰분율  $x_A$ 에 대하여 풀어야할 비선형 방정식이다. 수치해에 대한 검증은 표 7.2에 주어져 있는 임의의 세  $z$ 값에 대하여 수치해를 해석적 해와 비교하여 행하였다. 이 표에서 보듯이 수치해는 해석적 해와 유효숫자 5자리까지 정확히 일치한다.

(f)  $z$ 의 함수로 주어진 온도에 대한 대수 방정식을 부가하므로써 온도 분포를 수치해에 더할 수 있다. 공기에서 메탄올의 확산 계수에 대한 온도의 효과가 식 (7.9)를 이용하여 포함되어야 한다.

표 7.2: 메탄올의 몰 분율에 대한 해석적 해와 수치해의 비교

$z$	해석해, $x_A$	수치해, $x_A$
0.0714	0.557505	0.5575
0.1428	0.37243	0.3724
0.2142	0.109948	0.1099

## 제 2 절 물질전달 계수를 알고있는 층전탑에서의 물질전달

### 2.1 개념 설명

불활성 물질  $B$ 를 통하여  $A$ 의 전달이 일어나는 계에서 확산 계수가 농도의 함수로 주어지는 경우에 표면에서 벌크 흐름으로의 간단한 대류 물질전달.

### 2.2 사용된 수치 해법

양함수적 연립 대수 방정식과 결합된 초기 조건이 알려진 상미분 방정식의 수치적분.

### 2.3 문제 설명

26.1°C에서 순수한 물이 0.0701 ft<sup>3</sup>/s의 유속으로 벤조산 구 층을 통하여 흐른다. 구의 지름은 0.251 in이고, 층 내의 총 표면적은 0.129 ft<sup>2</sup>이다. 등물 상호 확산에 대한 물질전달 계수는 다음과 같이 조성에 따라 변한다.

$$k'_L = K_1 + K_2 x_A \quad (7.10)$$

여기서  $k'_L$ 은 등물 상호 확산(Geankoplis [3], p.435 참조)에 대한 물질전달 계수(m/s)이고,  $K_1 = 0.0551$ ft/h,  $K_2 = 185.5$ ft/h이고  $x_A$ 는 액상에서의 벤조산의 몰 분율이다. 26.1°C의 물에서 벤조산의 포화 용해도는 0.00184 lb-mol/ft<sup>3</sup>이다. 액체 수용액상의 총 농도는  $C = 3.461$  lb-mol/ft<sup>3</sup>이고, 부피 유속은  $V = 0.0701$ ft<sup>3</sup>/h이다.

- (a) 벤조산 층의 표면적의 함수로 표면적이 0.129ft<sup>2</sup>이 될 때까지 벤조산 층 내의 벤조산의 농도를 계산하고 도시하라.
- (b) 벤조산 층을 나가는 액상에서의 벤조산의 농도가 포화 용해도의 50%가 되는데 필요한 표면적을 계산하라.

### 부가적인 정보와 데이터

그림 7.3에 보이는 것과 같은 층전층의 미분 표면적에 대한 일반적인 물질수지는 다음과 같게 된다.

$$\frac{dC_A}{d(\text{Area})} = \frac{N_A|_i}{V} \quad (7.11)$$

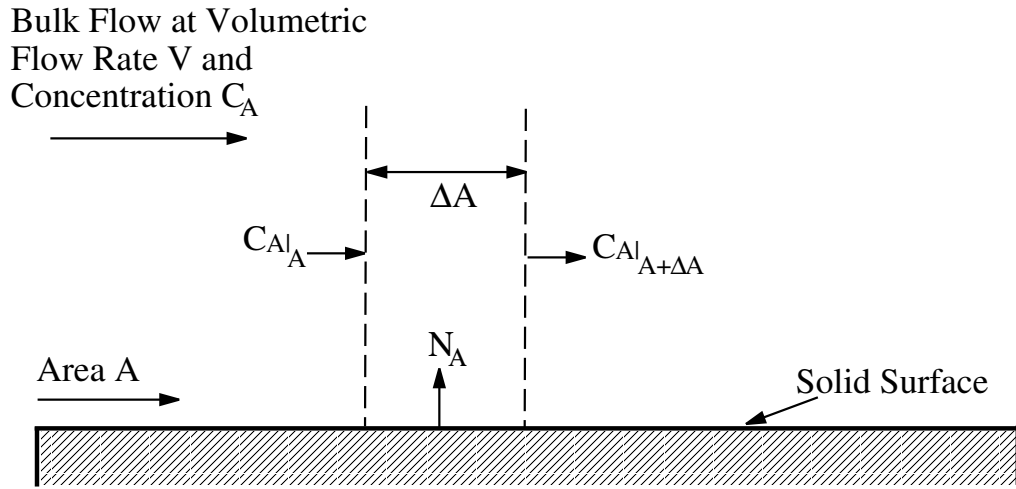


그림 7.3: 외부 표면적을 기준으로한 충전층에서의 물질전달에 대한 미분 부피

벤조산과 물 흐름의 계면에서의 정체된 B(물)을 통한 A(벤조산)의 확산에 대한 물질전달 플럭스는 다음과 같이 주어진다(Geankoplis [3], p. 435)

$$N_A|_i = \frac{k'_L C}{x_{BM}} (x_{Ai} - x_{Ab}) \quad (7.12)$$

여기서  $N_A$ 는  $\text{lb-mol/h}\cdot\text{ft}^2$ 의 단위를 가지며, 1점과 2점 사이에서  $x_{BM}$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$x_{BM} = \frac{x_{B2} - x_{B1}}{\ln(x_{B2}/x_{B1})} \quad (7.13)$$

이 경우에  $i$ 는 표면을  $b$ 는 벌크 흐름을 나타낸다.

## 2.4 해 (제안들)

이 문제는 식 (7.12)를 식 (7.11)에 대입하고,  $C_A = x_A C$ 를 사용하면 다음과 같은 미분 방정식으로 기술된다.

$$\frac{dx_A}{d\text{Area}} = \frac{k'_L}{V x_{BM}} (x_{Ai} - x_{Ab}) \quad (7.14)$$

초기조건, 즉 충전층 입구에서는 벤조산의 몰분율은 0이다. 따라서  $\text{Area} = 0$ 일 때  $x_A = 0$ 이다. MATLAB의 상미분 방정식 해법이 식 (7.10)과 (7.13)으로 주어지는  $k'_L$ 과  $x_{BM}$ 에 대한 대수 방정식을 사용하여 식 (7.14)의 미분 방정식을 풀 수 있다.



## 제 3 절 고체 구의 승화

### 3.1 개념 설명

정체 기체 내에서의 확산 및 흐르는 기체 내에서의 물질전달 계수에 의한 고체 구의 승화.

### 3.2 사용된 수치 해법

분리된 경계조건을 맞추기 위한 1변수 최적화를 포함하는 연립 상미분 방정식의 수치 적분

### 3.3 문제 설명

대기압 25°C에서 B로 표기되는 정체 공기에 매달려 있는 A로 표기되는 고체 dichlorobenzene의 승화를 고려하자. 입자는 반지름이  $3 \times 10^{-3} \text{m}$ 인 구형이다. 이 온도에서 A의 증기압은 1 mmHg이고, 공기에서의 확산 계수는  $7.39 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 이다. A의 밀도는  $1458 \text{kg}/\text{m}^3$ 이고, 분자량은 147이다.

- (a) 이 확산 문제에 대한 근사적인 해석해를 사용하여 입자 표면으로부터의 초기 승화 속도(플럭스)를 추산하라.
- (b) 정체 공기 내에서 반지름이  $3 \times 10^{-3} \text{m}$ 인 dichlorobenzene 구 표면으로부터의 승화 속도(플럭스)를 이 문제를 기술하는 미분 방정식의 해를 사격법을 사용하는 미분 방정식 수치 해법으로 구하라. (a)의 결과와 비교하라.
- (c) (a)에서 예측된 입자로부터의 승화 속도(플럭스)에 대한 표현은 정체 공기에서 외부 물질전달 계수에 의하여 예측된 것과 같음을 보여라.
- (d) 만약 입자가  $0.05 \text{m}^3$ 의 부피 내에 있다면 dichlorobenzene 입자 하나가 완전히 승화하는데 필요한 시간을 계산하라.

### 부가적인 정보 및 데이터

확산 구로부터 정체 B를 통한 A의 확산은 그림 7.4에 주어지 있다. 시간  $\Delta t$  사이에 반지름이  $r$ 과  $r + \Delta r$  사이의 미분 부피에 대한 물질수지는 다음과 같다.

입력 + 생성 = 출력 + 축적

$$(N_A 4\pi r^2)|_r \Delta t + 0 = (N_A 4\pi r^2)|_{r+\Delta r} \Delta t + 0 \quad (7.15)$$

여기서  $N_A$ 는 반지름  $r$ (m)에서의 플럭스(kg-mol/m<sup>2</sup>s)이다.  $4\pi r^2$ 은 반지름이  $r$ 인 구의 표면적이다.  $\Delta t$ 로 나누고  $\Delta r \rightarrow 0$ 의 극한을 취하면 이 방정식을 다음과 같이 된다.

$$\frac{d(N_A r^2)}{dr} = 0 \quad (7.16)$$

정체된  $B$ 를 통한  $A$ 의 확산에 대한 Fick의 법칙은 분압 항으로 다음과 같이 표현된다.

$$N_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dr} + \frac{p_A}{p} N_A \quad (7.17)$$

여기서  $D_{AB}$ 는  $B$ 에서의  $A$ 의 확산 계수(m<sup>2</sup>/s),  $R$ 은 8314.34m<sup>3</sup>·Pa/kg-mol·K의 기체 상수,  $T$ 는 절대온도(K),  $P$ 는 전압(Pa)이다. 식 (7.17)을 정리하면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{dp_A}{dr} = -\frac{RTN_A(1 - \frac{p_A}{P})}{D_{AB}} \quad (7.18)$$

여기서 초기조건은  $r = 3 \times 10^{-3}$ m에서 고체  $A$ 의 증기압인  $p_A = (1/760)1.01325 \times 10^5$ Pa = 133.32Pa이다. 최종조건은 비교적 큰  $r$ 에서  $p_A = 0$ 이다. 이 문제에 대한 해석적 해는 식 (7.6)을 적분하고  $N_A$ 에 대한 결과를 식 (7.18)에 대입하여 얻어진다. Geankoplis [3], p 391에 주어진 최종해는 다음과 같다.

$$N_{A1} = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{p_{BM}} \quad (7.19)$$

여기서 하첨자 1과 2는 위치를 나타내고  $p_{BM}$ 은 다음과 같이 주어진다.

$$p_{BM} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln(p_{B2}/p_{B1})} = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{\ln((P - p_{A2})/(P - p_{A1}))} \quad (7.20)$$

물질전달 계수 주위 기체로의 구 입자의 표면으로부터  $A$ 의 전달은 정체  $B$ 를 통한  $A$ 의 전달에 대한 물질전달 계수로 기술될 수 있다. 기체에 대한 물질전달 계수를 계산하는데 사용되는 일반적인 관계는 Geankoplis [3], p. 446 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$N_{Sh} = 2 + 0.553N_{Re}^{0.53}N_{Sc}^{1/3} \quad (7.21)$$

정체 기체에 대해서는  $N_{Re}$ 가 0이므로  $N_{Sh}$ 는 극한값인 2가 된다. Sherwood 수는 다음과 같이 정의된다.

$$N_{Sh} = \frac{k'_c D_p}{D_{AB}} \quad (7.22)$$

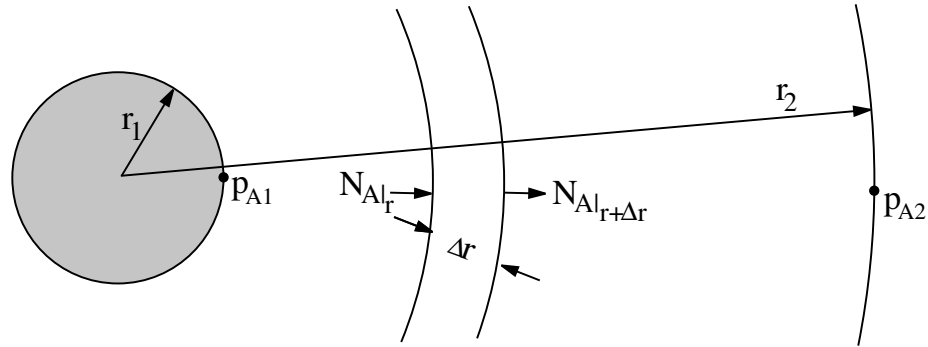


그림 7.4: 구 표면으로부터의 확산에 대한 미분 물질수지

여기서  $k'_c$ 은 농도와 등물 상호확산에 근거한 물질전달 계수(m/s)이고,  $D_p$ 는 입자의 지름(m)이다. 입자 Reynolds 수는 다음과 같이 정의된다.

$$N_{Re} = \frac{D_p v \rho}{\mu}$$

여기서  $\rho$ 는 기체의 밀도(kg/m<sup>3</sup>),  $v$ 는 기체의 속도(m/s),  $\mu$ 는 기체의 점도 (Pa·s)이다. Schmidt 수는 다음과 같이 정의된다.

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

물질전달 계수(Geankoplis [3], p. 435 참조)는 구 표면에서 정체 B를 통한 전달의 플럭스를 다음과 같이 기술하는데 사용될 수 있다.

$$N_A = \frac{k'_c P}{RT} \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{p_{BM}}$$

### 3.4 해 (부분해 및 제안들)

(a) 해석적 해는 식 (7.19)와 (7.20)으로 주어져 있으며, 이 식들은 쉽게 계산될 수 있다. 수치해와 비교를 해야 하므로 이 식들은 다음에 사용될 MATLAB 스크립트에 포함된다.

(b) 수치해는식 (7.16)과 (7.18)을 동시에 풀어야 한다. ( $N_A r^2$ )으로부터  $N_A$ 를 계산하기 위하여 다음과 같은 대수 방정식이 사용되어야 한다.

$$N_A = \frac{(N_A r^2)}{r^2} \quad (7.23)$$

MATLAB 상미분 방정식 해법이 주어진 경계조건과 함께 이 미분 방정식들을 적분하는데 사용된다. 초기 반지름은 알려진 구의 반지름(초기조건)이고 반지름의 최종값은 초기 반지름 보다 훨씬 큰 값이기 때문에  $A$ 의 분압은 0이다. 이와 같은 형태의 문제를 풀기 위한 사격법은 문제 3.6과 7.1에서 논의되었다. 이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

p703ab.m


```
clear all
P=1.01325e5;
PBM=(133.32-0)/log((P-0)/(P-133.32));
R=8314.34;
T=298.15;
DAB=7.39e-6;
r0=0.003;
rf=10;
NAr20=1.19335e-12;
pA0=133.32;
x0(1)=NAr20;
x0(2)=pA0;
[r x]=ode45('p703abf',[r0 rf], x0);
NACALC=DAB*P*(133.32-0)/(R*T*0.003*PBM);
NA=x(:,1)./(r.^2);
plot(r,NA,0.003,NACALC,'o');
xlabel('r (m)'); ylabel('NA');
axis([r0 0.1 0 2*NACALC]);
```

p703abf.m

```
function dxdr=p703abf(r,x)
dxdr=zeros(2,1);
R=8314.34;
T=298.15;
NA=x(1)/(r^2);
P=1.01325e5;
DAB=7.39e-6;
PBM=(133.32-0)/log((P-0)/(P-133.32));
dxdr(1)=0;
dxdr(2)=-R*T*NA*(1-x(2)/P)/DAB;
return
```

이 수치해에서 최종값  $r = 10$ 은 아주 큰 최종 반지름에서  $A$ 의 분압의 원하는 값이 거의 0(앞의 스크립트의 결과는  $8.1572e-4\text{Pa}$ )이 되도록 결정한다. 이 큰 반지름은 최종 반지름의 값에 무관한 경계조건  $p_A = 0$ 이 만족되기만 하면 되는 임의적인 값이다.

구의 표면에서 계산된  $N_A$ 와 해석적인  $N_A$ 를 비교하면 유효숫자 4자리까지 일치하는  $1.326 \times 10^{-7} \text{ kg-mol/m}^2 \cdot \text{s}$ 의 결과를 준다.

 (a)와 (b)에 대한 MATLAB 해는 CHAP7 디렉토리의 p703ab.m과 p703abf.m으로 주어져 있다.

(c) 해석적인 결과식들은 서로 일치한다.

(d) 이 문제는 임의의 시간에서의 물질전달은 식 (7.22)에 의하여 기술된다는 유사 정상 상태 가정을 사용한 물질전달 계수를 이용하여 풀릴 수 있는 비정상상태 문제이다. 정체 상태의 기체에 대해서는 식 (7.22)에 의해 다음과 같은 관계가 성립하므로 물질전달 계수는 입자의 지름이 감소할수록 증가한다.

$$N_{Sh} = k'_c \frac{D_p}{D_{AB}} = 2 \quad (7.24)$$

따라서 입자 반지름의 향으로는 다음과 같이 된다.

$$k'_c = \frac{D_{AB}}{r} \quad (7.25)$$

부피  $V$ 의 잘 혼합된 기상에서 성분  $A$ 에 대한 물질수지는 승화에 의한  $A$ 의 입력만 있으므로 다음과 같이 된다.

$$\text{입력} + \text{생성} = \text{출력} + \text{축적}$$

$$(N_A 4\pi r^2)|_r \Delta t + 0 = 0 + \left( \frac{V p_A}{RT} \right) \Big|_{t+\Delta t} - \left( \frac{V p_A}{RT} \right) \Big|_t \quad (7.26)$$

$\Delta t \rightarrow 0$ 의 극한을 취하고  $N_A$ 에 대한 식 (7.22)를 사용하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\frac{dp_A}{dt} = \frac{4\pi r^2 k'_c (p_{A1} - p_{A2})}{V p_{BM}} \quad (7.27)$$

$p_{A1}$ 은 고체 표면에서의  $A$ 의 증기압이고  $p_{A2}$ 는 기체 부피에서의  $A$ 의 분압이다.

반지름  $r$ 의 고체 구 내에서의  $A$ 에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\text{입력} + \text{생성} = \text{출력} + \text{축적}$$

$$0 + 0 = (N_A 4\pi r^2)|_r \Delta t + \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_A}{M_A} \right) \Big|_{t+\Delta t} - \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho_A}{M_A} \right) \Big|_t \quad (7.28)$$

여기서  $\rho_A$ 는 고체의 밀도,  $M_A$ 는 고체의 분자량이다.  $\Delta t \rightarrow 0$ 의 극한을 취하고 식 (7.28)를 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{d(r^3)}{dt} = \frac{3r^2 dr}{dt} = -\frac{3N_A M_A r^2}{\rho_A} \quad (7.29)$$

$N_A$ 에 식 (7.22)를 대입하고 간략화 하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{M_A k'_c P}{\rho_A R T} \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{p_{BM}} \quad (7.30)$$

$A$ 의 완전 승화는 미분 방정식 (7.27), (7.30)을 식 (7.25)와 함께 푸는 것으로 기술된다.

## 제 4 절 알약 코팅의 용해에 의한 약물의 제어 방출

### 4.1 개념 설명

물질전달 계수에 의하여 기술되는 전달에 의한 액체로의 고체의 비정상상태 용해와 이어지는 반응.

### 4.2 사용된 수치 해법

수치해를 구하는 동안에 조건적으로 변하는 기지의 초기조건 하에서 연립 상미분 방정식들의 해.

### 4.3 문제 설명

특정 약물을 전달하기 위한 알약은 순수한 약물  $D$ 로 이루어진 내핵과 알약을 먹기 좋게 만들고 약물 방출 제어를 용이하게 하는  $A$ 로 이루어진 외부 코팅으로 이루어져 있다. 외부 코팅과 약물은 용해도가 다르기 때문에 위에서 녹는 속도가 다르다.  $C_{AS}$  = 위에서의 코팅의 농도( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),  $C_{DS}$  =위에서의 약물의 농도( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),  $C_{DB}$  =몸에서의 약물의 농도( $\text{mg}/\text{kg}$ )이라 두자.

다음과 같은 세가지 알약 제조법이 이용 가능하다.

알약 1 -  $A$ 의 지름=5mm,  $D$ 의 지름=3mm

알약 2 -  $A$ 의 지름=4mm,  $D$ 의 지름=3mm

알약 3 -  $A$ 의 지름=3.5mm,  $D$ 의 지름=3mm

### 부가적인 정보 및 데이터

각 알약의 내핵에 있는 약물의 양 = 20mg

내핵과 외부층의 밀도 =  $1414.7\text{mg}/\text{cm}^3$

위의 조건에서 외부 알약 층의 용해도= $S_A = 1.0\text{mg}/\text{cm}^3$

위액의 부피 =  $V=1.2$  liter

위에서의 체류시간= $\tau = V/v_0 = 4$ 시간, 여기서  $v_0$ 는 부피 유속이다.

체중  $W=75\text{kg}$

Sherwood 수 =  $N_{Sh} = k_L \frac{D_p}{D_{AB}} = 2$  (자세한 사항은 문제 7.3 참조)

위에서  $A$ 와  $D$ 의 확산 계수  $D_A = D_D = 0.6 \text{cm}^2/\text{min}$

어떤 사람이 동시에 세 종류의 알약을 먹었다. 위는 잘 혼합되고 알약은 녹는 동안에 위에 머물러 있다고 가정하라.

- (a) 알약을 삼킨 후 12시간까지 시간의 함수로  $C_{AS}$ 와  $C_{DS}$ 를 도시하라.
- (b) 만약 약물이  $10 \times C_{DS}$ 의 유효 물질전달 속도( $\text{mg}/\text{min}$ )로 (위액으로부터 혈관계로) 체내로 흡수된다면 이 조건에서  $C_{AS}$ 와  $C_{DS}$ 를 도시하라.
- (c) 만약 체내에서 약물이  $1.0 \times C_{DB}$ 의 속도( $\text{mg}/\text{kg min}$ )로 대사된다면(분해된다면) (b) 조건에서 체내에서  $C_{DB}$ 를 도시하라.
- (d) (c)의 조건에서  $C_{DB}$ 가 약물의 최소 유효 농도인  $2.0 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{kg}$  이상이 유지되는 시간을 추정하라.
- (e) 같은 조건에서 유효 수준 농도인  $2.0 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{kg}$ 을 유지하는 시간을 증대시키기 위하여 중심에만 약물이 있는 세 종류의 알약의 효율적인 층 배열을 제시하라.

#### 4.4 해(제안들)

(a) 미분 방정식은 세 종류의 알약 각각에 대해서 동시에 풀려야 한다. 외부 코팅이 녹기까지는 약물이 방출되지 않는다. 문제 7.3은 기체에 대한 승화와 비슷한 약물의 용해에 도움이 될 것이다. 알약 1의 부피에 대한 물질수지는 다음과 같다.

$$\frac{dD_1}{dt} = -\frac{2k_{L1}}{\rho}(S_A - C_{AS}) \quad \text{초기조건 } D_1 = 0.5 \text{cm at } t = 0 \text{ min} \quad (7.31)$$

윗 식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{dD_1}{dt} = -\frac{2k_{L1}}{\rho}(S_D - C_{DS}) \quad \text{for } 10^{-5} \leq D_1 \leq 0.3 \text{ cm} \quad (7.32)$$

$$\frac{dD_1}{dt} = 0 \quad \text{for } D_1 \leq 10^{-5} \text{ cm} \quad (7.33)$$

여기서 알약 1에 대한 물질전달 계수는 지름  $D_1$ 에 다음과 같이 의존한다.

$$k_{L1} = \frac{2(0.6)}{D_1} \quad (7.34)$$



알약의 지름  $D_2$ 와  $D_3$ 를 기술하는 비슷한 식이 알약 2와 3에 대하여 유도될 수 있다. 식 (7.31)에서 (7.33) 까지를 MATLAB의 중첩된 “if ... else ... end” 문을 사용하여 한 미분 방정식으로 나타낼 수 있다.

위에서  $A$ 의 물질수지를 기술하는 미분 방정식은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{AS}}{dt} = & \frac{1}{V} [S_{W1}k_{L1}(S_A - C_{AS})\pi D_1^2 + S_{W2}k_{L2}(S_A - C_{AS})\pi D_2^2 \\ & + S_{W3}k_{L3}(S_A - C_{AS})\pi D_3^2] - \frac{C_{AS}}{\tau} \end{aligned} \quad (7.35)$$

각 “switch”는 각 지름  $D$ 가 0.3보다 클 때는 1이고 그 이외에는 0이다. 이 “switch”는 위에서 알약 코팅의 적절한 입력을 제공한다. 약물  $D$ 에 대한 비슷한 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{DS}}{dt} = & \frac{1}{V} [(1 - S_{W1})k_{L1}(S_D - C_{DS})\pi D_1^2 + (1 - S_{W2})k_{L2}(S_D - C_{DS})\pi D_2^2 \\ & + (1 - S_{W3})k_{L3}(S_D - C_{DS})\pi D_3^2] - \frac{C_{DS}}{\tau} \end{aligned} \quad (7.36)$$

여기서 앞에서 정의된 “switch”는 각 알약으로부터의 입력을 제공한다.

세 알약의 용해 과정을 기술하는 MATLAB 스크립트는 다음과 같다.

p704a.m

```
clear all
t0=0;
tf=150;
D10=0.5;
D20=0.4;
D30=0.35;
CAS0=0;
CDS0=0;
x0(1)=D10;
x0(2)=D20;
x0(3)=D30;
x0(4)=CAS0;
x0(5)=CDS0;
[t,x]=ode45('p704af',[t0 tf],x0);
plot(t,x(:,1),t,x(:,2),'-',t,x(:,3),'-');
xlabel('Time in seconds'); ylabel('Diameter of pills in cm');
axis([t0 tf 0 0.5]);
```

p704af.m

```

function dxdt=p704af(t,x);
dxdt=zeros(5,1);
D1=x(1);
D2=x(2);
D3=x(3);
CAS=x(4);
CDS=x(5);
kL1=2*0.6/D1;
kL2=2*0.6/D2;
kL3=2*0.6/D3;
SA=1.0;
rho=1414.7;
SD=0.4;
V=1200;
if(D1>0.3)
    SW1=1;
else
    SW1=0;
end
if(D2>0.3)
    SW2=1;
else
    SW2=0;
end
if(D3>0.3)
    SW3=1;
else
    SW3=0;
end
tau=240;
if(D1>0.3)
    dxdt(1)=-2*kL1*(SA-CAS)/rho;
elseif(D1>1e-6)
    dxdt(1)=-2*kL1*(SD-CDS)/rho;
else
    dxdt(1)=0;
end
if(D2>0.3)
    dxdt(2)=-2*kL2*(SA-CAS)/rho;
elseif(D2>1e-6)
    dxdt(2)=-2*kL2*(SD-CDS)/rho;
else
    dxdt(2)=0;
end
if(D3>0.3)
    dxdt(3)=-2*kL3*(SA-CAS)/rho;

```

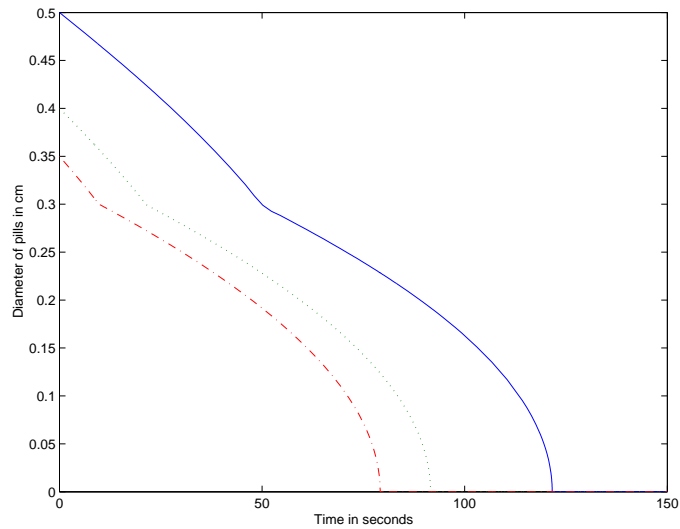


그림 7.5: 세 알약의 용해 과정에서 지름의 변화

```
elseif (D3>1e-6)
    dxdt(3)=-2*kL3*(SD-CDS)/rho;
else
    dxdt(3)=0;
end
dxdt(4)=1/V*(SW1*kL1*(SA-CAS)*pi*D1^2+SW2*kL2*(SA-CAS)*pi*D2^2+ ...
    SW3*kL3*(SA-CAS)*pi*D3^2)-CAS/tau;
dxdt(5)=1/V*((1-SW1)*kL1*(SD-CDS)*pi*D1^2+(1-SW2)*kL2*(SD-CDS)*pi*D2^2+ ...
    (1-SW3)*kL3*(SD-CDS)*pi*D3^2)-CDS/tau;
return
```

수치해의 부분적인 결과인 세 알약의 지름이 그림 7.5에 주어진다.



(a)에 대한 MATLAB 해는 CHAP7 디렉토리의 p704a.m과 p704af.m으로 주어져 있다.

(b) 물질전달 속도의 향으로 주어지는 약물의 흡수 속도는 (a)를 위해 유도된 식 (7.36)에 포함되어 있다. 이 흡수 속도는 위 내의  $D$ 의 축적을 감소시키는 경향이 있을 것이다.

(c)  $C_{DB}$ 를 사용하는 체내의 약물에 대한 미분 수지는 몸의 부피에 대하여 세울 필요가 있다. 여기서 입력은 (b)에서 계산된 흡수 속도이다. 1차 반응이 미분 방정식을 전개하는 과정에서 고려되어야 한다. 모든 시간에서 체내에서는 완전 혼합이 일어난다고 가정하라.

(d) 유효 시간을 결정하는 한가지 기법은 이 시간에 대한 미분 방정식을 세우는 것이다. 이 시간에 대한 도함수는 최소 유효 농도 이상에서는 1이고 그 이외의 시간에서는 0이다.

## 제 5 절 등온 촉매 입자에서 반응과 동시에 일어나는 확산

### 5.1 개념 설명

등온 조건에서 원통형 및 구형의 기하학적 형태와 여러 반응 차수에서의 다공성 촉매 입자에 대한 유효성 인자 결정.

### 5.2 사용된 수치 해법

경계조건이 분리된 연립 상미분 방정식들의 해.

### 5.3 문제 설명

등온의 다공성 촉매 입자 내부에서 동시에 일어나는 확산과 반응의 수학적 해는 내부 유효성 인자 문제로 수식화 된다. 동시에 일어나는 확산과 반응을 기술하는 미분 방정식의 해는 풀려서 다음과 같이 표현되는 결과를 준다.

$$\eta = \frac{\text{촉매 내부의 평균 반응 속도}}{\text{입자 표면의 농도 분포에서의 반응 속도}} \quad (7.37)$$

여기서  $\eta$ 는 등온 내부 유효성 인자이다.

일반해는 입자의 기하학적 형태 내에서 물질 수지를 기술하는 상미분 방정식의 유도를 포함한다. 여기에는 확산에 대한 Fick의 법칙의 사용이 요구된다. 이 문제에서는 일반적으로 촉매 입자에 대한 유효 확산 계수를 사용하는 반응물의 확산만이 관여한다고 가정된다. 자세한 사항은 Fogler의 책 pp.610-620을 참조하라.

구형 입자에 대한 수치해는 다음과 같이 나타내어지는 촉매 입자 내부의 미분 부피에 대한 물질 수지를 포함한다.

$$\frac{d}{dr}(N_A r^2) = -k'' a C_A r^2 \quad (7.38)$$

여기서  $N_A$ 는 반응물 A의 플럭스이고,  $r$ 은 구형 입자의 반지름,  $k''$ 은 입자 부피에 근거한 일차 반응 속도 상수이고,  $a$ 는 촉매 단위 부피당의 표면적이고,  $C_A$ 는 반응물의 농도이다. 식 (7.38)에 대한 초기조건은 입자 중심에서 플럭스가 없다는 것이다. 따라서  $r = 0$ 에서  $N_A$ 나 결합된 변수  $N_A r$ 이 모두 0이 된다. 반응물 A의 확산에 대한 Fick의 법칙은 다음과 같이 쓰여진다.

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{N_A}{-D_e} \quad (7.39)$$

여기서  $D_e$ 는 다공성 입자내에서 반응물  $A$ 의 확산에 대한 유효 확산 계수이다. 이 식에 대한 경계조건은 입자 표면에서  $A$ 의 농도는  $r = R$ (구형 입자의 반지름)에서  $C_A = C_{As}$ 로 주어진다.

결합된 변수 ( $N_A r^2$ )가 식 (7.38)에서 사용되고 있으므로, 식 (7.39)에  $N_A$ 에 대한 정보를 제공하기 위하여 다음과 같은 대수 방정식이 포함되어야 한다.

$$N_A = \frac{N_A r^2}{r^2} \quad (7.40)$$

유효성 인자는 다음 식으로부터 계산된다.

$$\eta = \frac{\int_0^R k'' a C_A (4\pi r^2) dr}{(k'' a C_{As}) (\frac{4}{3}\pi R^3)} = \frac{3}{C_{As} R^3} \int_0^R C_A r^2 dr \quad (7.41)$$

이는 수학적으로 식 (7.37)과 동등하다.

식 (7.38)에서 (7.40)까지의 해를 구하는 과정에서 유효성 인자의 계산상의 편의를 위하여 식 (7.41)의 유효성 인자를  $r$ 에 대하여 미분하여 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3C_A r^2}{C_{As} R^3} \quad (7.42)$$

위 식의 초기조건은  $r = 0$ 에서  $\eta = 0$ 이다. 이 미분 방정식은 식 (7.38)과 (7.39)와 연립하여 풀릴 수 있다. 유효성 인자의 최종값은 식 (7.38)과 (7.39)의 경계조건이 만족되면  $r = R$ 에서의  $\eta$ 값으로 주어진다.

평판 및 원통형 기하학적 형태, 여러 반응 차수 등의 비슷한 문제에 대한 해도 얻을 수 있다. 이 문제에 대한 수치해는 경계조건이 만족하였을 때 농도 분포와 유효성 인자를 준다.

## 해석해

1차 반응과 함께 일어나는 확산 문제에 대한 해석적 해는 다음과 같이 주어진다(Fogler [4], p. 617, 또는 Bird et al. [1], p. 545 참조).

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \{ \phi [\coth(\phi)] - 1 \} \quad (7.43)$$

여기서  $\coth(\ )$ 는 hyperbolic cot이고  $\phi$ 는 다음과 같이 정의되는 Thiele modulus이다.

$$\phi = R \sqrt{\frac{k'' a C_{As}^{n-1}}{D_e}} \quad (7.44)$$

여기서  $n$ 은 반응 차수를 나타낸다.

일정 온도에서 다공성 촉매 내부에서 동시에 일어나는 확산과 반응을 고려하자.

- (a) 구형 입자에서 1차 비가역 반응에 대한  $C_A$ 에 대한 농도 분포와 유효성 인자  $\eta$ 를 수치적으로 계산하라.  $R = 0.5 \text{ cm}$ ,  $D_e = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $C_{As} = 0.2 \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $k'' a = 6.4 \text{ s}^{-1}$ 이다.
- (b) 유효성 인자  $\eta$ 에 대한 (a)의 결과를 식 (7.43)과 (7.44)로 주어지는  $\eta$ 에 대한 해석적 해와 비교하라.
- (c) 긴 원통형 촉매의 경우에 (a)를 다시 풀어라.  $R = 0.5 \text{ cm}$ ,  $D_e = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $C_{As} = 0.2 \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $k'' a = 6.4 \text{ s}^{-1}$ 이다.
- (d)  $C_{As} = 0.2 \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $D_e = 0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $k'' a = 32 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \cdot \text{s}$ 인 2차 비가역 반응에 대하여 (a)를 다시 풀어라. [Thiele modulus는 (a)와 같음에 주목하라.]
- (e) 반지름이  $R = 0.5 \text{ cm}$ 인 긴 원통형 촉매의 경우에 (a)를 다시 풀어라. 반응은 비가역 2차이고,  $C_{As} = 0.2 \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $k'' a = 32 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \cdot \text{s}$ 이다. [Thiele modulus는 (a)와 같음에 주목하라.]

#### 5.4 (부분) 해

(a)와 (b) 구형 이 문제는 식 (7.40), (7.43) 및 (7.44)로 주어지는 대수 방정식과 함께 식 (7.38), (7.39)와 (7.41)의 상미분 방정식의 수치 적분으로 풀릴 수 있다. 이 문제를 풀기 위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

p705ab.m

```
clear all
r0=0;
rf=0.5;
kppa=6.4;
De=0.1;
R=rf;
CA0=0.029315;
```

```

CA=0.2;
eta0=0;
NAr=0;
x0(1)=CA0;
x0(2)=eta0;
x0(3)=NAr;
[r,x]=ode45('p705abf',[r0,rf],x0);
n=size(r);
n=n(1,1);
CA=x(:,1);
eta=x(:,2);
NA=x(:,3);
err=CA-CAN;
phi=R*(kppa/De)^(1/2);
etacalc=(3/phi^2)*(phi*(1/tanh(phi))-1);
figure(1)
plot(r,CA);
xlabel('r'); ylabel('CA');
axis([r0 rf 0 0.2]);
figure(2)
plot(r,eta, r(n), etacalc,'o');
xlabel('r'); ylabel('eta');
axis([r0 rf 0 1]);

```

p705abf.m

```

function dxdr=p705abf(r,x)
dxdr=zeros(3,1);
kppa=6.4;
De=0.1;
CA=0.2;
R=0.5;
CA=x(1);
eta=x(2);
NAr=x(3);
if(r==0)
    NA=0;
else
    NA=NAr/r^2;
end
dxdr(1)=NA/(-De);
dxdr(2)=3*CA*r^2/(CA*R^3);
dxdr(3)=-kppa*CA*r^2;
return

```



### 0으로 나눔

식 (7.40)을 MATLAB 스크립트로 구현하는 과정에서 0으로 나눌 수 있는 가능성은 MATLAB의 “if ... else ... end” 문으로 다음과 같이 처리할 수 있다.


```
if (r==0)
    NA=0;
else
    NA=NArr/r\^2;
end
```

### 경계조건의 수렴

$C_A = C_{As} = 0.2 \text{ g-mol/cm}^3$ 를 주는 초기조건  $r = 0$ 에서의  $C_A$ 는 사격법을 사용하여 결정할 수 있다. 경계조건의 만족 여부에 대한 오차는 MATLAB에서 다음 문장에 의하여 살펴볼 수 있다.

```
err=CAs-CA(n)};
```

err이 작은 값을 갖는 수렴성은 간단한 시행-오차법 또는 문제 3.7에서 다루었던 좀 더 개선된 방법으로 얻을 수 있다.

 (a)와 (b)에 대한 MATLAB 해는 CHAP7 디렉토리의 p705ab.m과 p705abf.m으로 주어 있다.

(c) 원통형 촉매 원통형 촉매에 해당하는 방정식들은 다음과 같다.

### 물질수지 미분 방정식

$$\frac{d}{dr}(N_A r) = -k'' a C_A r \quad (7.45)$$

### Fick의 법칙 미분 방정식

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{N_A}{-D_e} \quad (7.46)$$

대수 방정식

$$N_A = \frac{N_A r}{r} \quad (7.47)$$

유효성 인자 적분 방정식

$$\eta = \frac{\int_0^R k'' a C_A (2\pi r) dr}{(k'' a C_{As}) (\pi R^2)} = \frac{2}{C_{As} R^2} \int_0^R C_A r dr \quad (7.48)$$

미분 방정식 형태의 유효성 인자

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{2C_A r}{C_{As} R^2} \quad (7.49)$$

## 제 6 절 1차 반응에 대한 일반적인 유효성 인자 계산

### 6.1 개념 설명

평판, 원통, 구형에서 1차 반응과 동시에 일어나는 확산에 대한 유효성 인자들의 유사성 및 부피대 표면적의 비가 같은 수정된 Thiele modulus를 사용하는 구

### 6.2 사용된 수치 해법

경계조건이 분리된 연립 상미분 방정식의 해.

### 6.3 문제 설명

등온 촉매 입자에서 1차 반응과 동시에 일어나는 확산의 경우에는 수정된 Thiele modulus를 사용하면 유사한 유효성 인자를 가짐이 Aris [5]에 의하여 제시되었다. (유효성 인자와 Thiele modulus는 문제 7.5에서 다루었다.)

수정된 Thiele modulus는 다음과 같이 정의된다.

$$\phi_m = \left( \frac{V}{S} \right) \sqrt{\frac{k''a}{D_e}} \quad (7.50)$$

여기서  $\frac{V}{S}$ 는 입자의 부피 대 표면적의 비이다. 이 비는 표 7.3에 정리되어 있다. 수정된 Thiele modulus를 사용한 그림은 Fogler [4]의 p. 618에 주어져 있다.

표 7.3: 입자의 부피 대 표면적의 비

입자의 기하학적 형태	$\frac{V}{S}$
반응이 양쪽 면에서 일어나는 두께 $L$ 의 평판	$\frac{L}{2}$
반지름이 $R_c$ 인 원통	$\frac{R_c}{2}$
반지름이 $R_s$ 인 구	$\frac{R_s}{3}$

일정 온도에서 다공성 촉매 입자의 내부에서 1차 반응과 확산을 동시에 고려하자. 이 문제는 표 7.3에서 주어진 부피 대 표면적의 비가 같은 경우 계산된 유효성 인자들은 매우 유사함을 입증하는데 도움을 줄 것이다. 이와 같은 비교를 하기 위해서는 각 입자에 대한 완벽한 수치해가 요구된다.

- (a) 기준이 되는  $R = 0.3 \text{ m}$ ,  $D_e = 0.08 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $C_{As} = 0.4 \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $k''a = 8 \text{ s}^{-1}$ 인 구형 입자의 경우에 유효성 인자를 결정하라.
- (b) (a)에서와 같은 수정된 Thiele modulus를 주는 두께의 평판 입자에 대하여 유효성 인자를 결정하라. (이는 기준 경우인 구에서와 같은 부피 대 표면적 비를 갖는 입자와 동등하다.)
- (c) (a)에서와 같은 수정된 Thiele modulus를 주는 긴 원통 입자에 대하여 유효성 인자를 결정하라. (이는 기준 경우인 구에서와 같은 부피 대 표면적 비를 갖는 입자와 동등하다.)
- (d) 입자들이 (a)에서 주어진 부피 대 표면적의 비( $V/S$ )의 두배를 갖는 경우에 구, 원통, 평판 입자에 대한 유효성 인자를 다시 계산하라. 이 경우 수정된 Thiele modulus는 두배가 된다.
- (e) (a)에서 (d)까지에서 행한 두 경우의 수정된 Thiele modulus에서의 유효성 인자 계산을 요약하라. 결과는 수정된 Thiele modulus 값이 같은 경우에는 유효성 인자가 근사적으로 같은 값을 갖는다는 것을 입증하여 주는가?

## 제 7 절 촉매층에서 동시에 일어나는 확산과 가역 반응

### 7.1 개념 설명

다공성 촉매층에서 등온 가역 반응과 동시에 일어나는 이성분 기체 확산의 모델링

### 7.2 사용된 수치 해법

경계조건이 분리된 연립 상미분 방정식의 적분.

### 7.3 문제설명

다음과 같은 성분 A와 B사이의 촉매 기상 반응이 monolithic 반응기의 어떤 점에서 있는 촉매 층에서 가역적으로 일어나고 있다.



반응물 A에 대한 촉매 반응 속도는 다음과 같이 표현된다.

$$r'_A = -k \left( C_A^2 - \frac{C_B}{K_C} \right) \quad (7.52)$$

여기서 반응속도는  $\text{g-mol/cm}^3 \cdot \text{s}$  단위로 주어지고, 반응 속도 상수  $k$ 는  $8 \times 10^4 \text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{g-mol}$  으로 결정되었고, 평형상수는  $K_C = 6 \times 10^5 \text{cm}^3 / \text{g-mol}$ 로 알려져 있다. 촉매층의 두께는  $L = 0.2 \text{ cm}$  이고, 이 층에 대한 B에서의 A의 유효 확산 계수는  $D_e = 0.01 \text{cm}^2/\text{s}$ 이다. 반응 혼합물에는 A와 B만이 존재하고, 따라서 이성분 기체 확산만을 고려한다. A와 B의 총 농도는  $C_T = 4 \times 10^{-5} \text{ g-mol /cm}^3$ 이다. (문제 7.5에서 정의된) 유효성 인자의 계산에서 가역 반응을 포함하는 물질수지와 함께 두 성분의 동시 확산도 고려해야 한다.

### 다공성 층 내에서의 A와 B의 물질 수지

다공성 입자의 윗 부분으로부터  $z$  방향으로의 성분 A의 물질수지는 플럭스  $N_A$ 를 포함하는 다음과 같은 미분 방정식이 된다.

$$\frac{dN_A}{dz} = -k \left( C_A^2 - \frac{C_B}{K} \right) \quad (7.53)$$

다공성 층의 밑 부분에서는 물질전달 플럭스가 없다는 경계조건은 다음과 같이 표현된다.

$$N_A|_{z=L} = 0 \quad (7.54)$$

성분 B에 대해서도 비슷한 미분 방정식이 유도되나, 반응 양론식으로부터 A와 B의 몰 플럭스 사이의 대수적 관계를 이용하는 것이 더 간단하다.

$$N_B = -\frac{1}{2}N_A \quad (7.55)$$

이 식도 다공성 층의 밀면에서 다음과 같은 경계조건을 만족해야 한다.

$$N_B|_{z=L} = 0 \quad (7.56)$$

### 이성분 확산에 대한 Fick의 법칙

이와 같은 이성분계에서 A의 확산은 다음과 같이 기술된다.

$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \quad (7.57)$$

여기서 촉매층에서의 유효 확산 계수  $D_e$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$D_e = \frac{D_{AB}\epsilon_p\sigma}{\tilde{\tau}} \quad (7.58)$$

여기서  $D_{AB}$ 는 이성분 확산 계수이고,  $\epsilon_p$ 는 촉매의 공극률,  $\sigma$ 는 제한 인자(constriction factor),  $\tilde{\tau}$ 는 굴곡도이다. (자세한 사항은 Fogler [4], p. 608을 보라.)

식 (7.57)은 식 (7.55)와 농도의 향으로 주어진  $x_A$ 의 정의를 사용하여 정리하면 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{\frac{C_A}{C_T} \left( \frac{N_A}{2} \right) - N_A}{D_e} \quad (7.59)$$

초기조건은 다음과 같이 주어진다.

$$C_A|_{z=0} = C_{As} \quad (7.60)$$

비슷한 미분 방정식이 성분 B에 대해서도 유도될 수 있다. 하지만  $C_B$ 를 계산하기 위해서는 이 기상 계에 대한 총괄 물질수지를 이용하는 것이 더 간편하다. 따라서

$$C_B = C_T - C_A \quad (7.61)$$

이 되고, 식 (7.53)은  $C_A$  만의 향으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dN_A}{dz} = -k \left[ C_A^2 - \frac{(C_T - C_A)}{K_C} \right] \quad (7.62)$$

- (a) 주어진 반응에 대한 유효성 인자를 계산하기 위하여 음함수적 유한 차분법을 사용하라. 촉매 내부의 10개의 등간격에서의  $C_A$ 와  $N_A$ 를 표로 정리하라. 촉매층의 표면에서의 반응물의 농도는  $C_{As} = 3 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $C_{Bs} = 1 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$ 로 알려져 있다.
- (b) 사격법을 사용하여 (a)를 다시 풀어라. 계산된 결과를 같은 표에 나타내어라.
- (c) (a)와 (b)의 결과를 비교하라. 어떤 방법을 선호하는지에 대하여 언급하라.
- (d) 여러분이 선호하는 방법을 사용하여  $C_{As} = 1 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$ ,  $C_{Bs} = 3 \times 10^{-5} \text{ g-mol/cm}^3$ 인 경우에 (a)를 다시 풀어라.

#### 7.4 해 (제안들)

이 문제는 초기조건이 식 (7.60)으로 주어진 미분 방정식 (7.59)와 경계조건이 식 (7.56)으로 주어진 미분 방정식 (7.62)를 동시에 풀어야 한다. 두 미분 방정식들에 대한 경계조건들이 분리되어 있으므로, 하나는 초기조건으로 다른 하나는 최종조건이 된다.

##### (a) 음함수적 유한 차분(Implicit Finite Difference; IFD) 해

이 방법에 의한 해는 미분 방정식과 경계조건에 유한 차분식을 이용한다. 최종적인 식은 문제에서 사용되는 여러 노드 점들에서 변수들에 대하여 풀려야 한다. 이 문제에 대하여 11개의 노드를 사용하는 10개의 구간이 그림 7.6에 나타나 있다. 식 (7.59)는 1계 도함수에 대한 2차 중앙 차분 근사를 사용하여 다음과 같이 쓰여진다 [부록 A의 식 (A-6)을 참조].

$$\frac{dC_{An}}{dz} = \frac{C_{An+1} - C_{An-1}}{2\Delta z} = \frac{(C_{An}/C_T)(N_{An}/2) - N_{An}}{D_e} \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.63)$$

식 (7.60)으로 주어지는 이미 알려진 초기조건은  $C_{A1} = C_{As}$ 로 주어진다.

촉매 층의 밀면에서의 11번째 노드에 대해서는 1계 도함수에 대하여 2차 후방 차분 근사[부록 A의 식 (A.7) 참조]가 사용되어 다음과 같은 식을 얻는다.

$$\left. \frac{dC_{An}}{dz} \right|_{11} = \frac{3C_{A11} - 4C_{A10} + C_{A9}}{2\Delta z} = \frac{(C_{A11}/C_T)(N_{A11}/2) - N_{A11}}{D_e} \quad (7.64)$$

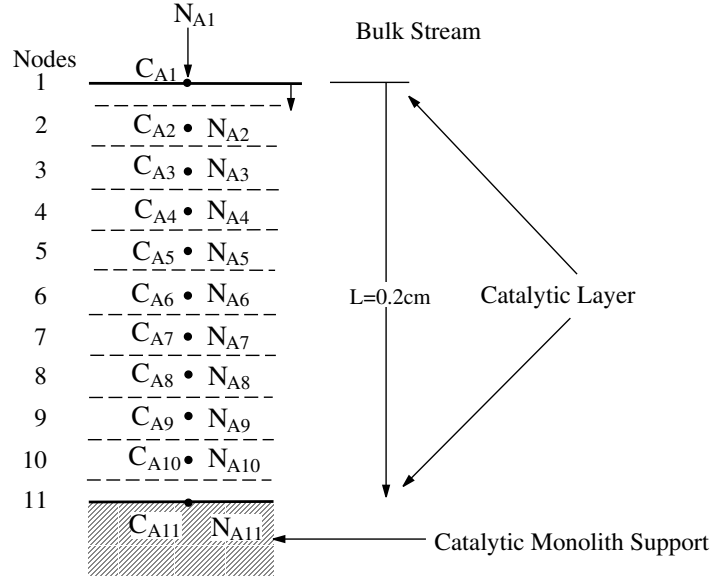


그림 7.6: 촉매 층에서 가역 반응과 동시에 일어나는 확산

$N_A$ 에 대한 경계조건인 식 (7.54)는 식 (7.64)의 우변을 0으로 만든다. 따라서 11번째 노드에 대한 간략화된 식은 다음과 같은 대수 방정식이 된다.

$$C_{A11} = (4C_{A10} - C_{A9})/3 \quad (7.65)$$

비슷하게, 플럭스  $N_A$ 에 대해서는 미분 방정식 (7.62)는 다음과 같이 된다.

$$\frac{dN_{An}}{dz} = \frac{N_{An+1} - N_{An-1}}{2\Delta z} = -k \left[ C_{An}^2 - \frac{(C_T - C_{An})}{K_C} \right] \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.66)$$

식 (7.54)의 알려진 최종조건은 촉매층의 밑면에서 플럭스가 0이라는 다음과 같은 결과를 준다.

$$N_{A11} = 0 \quad (7.67)$$

촉매층의 윗면인 1번 노드에 대해서는 1계 도함수에 대한 2차 중앙 차분 근사[부록 A의 식 (A.5) 참조]가 사용되어 다음과 같은 결과를 준다.

$$\left. \frac{dN_A}{dz} \right|_{n=1} = \frac{-3N_{A1} + 4N_{A2} - N_{A3}}{2\Delta z} = -k \left[ C_{A1}^2 - \frac{(C_T - C_{A1})}{K_C} \right] \quad (7.68)$$



### 유효성 인자 계산

(문제 7.5에서 정의된) 유효성 인자는 촉매 표면에서의 물질수지로부터 얻을 수 있다. 이 경우에, 임의의 면적에 걸쳐서 작용하는 A의 플럭스는 그 임의의 면적 아래의 촉매 내부에서의 평균 반응 속도와 같아야 한다. 따라서 임의의 면적  $A_c$ 에 대한 유한 차분 노드의 항으로 다음과 같이 나타내어진다.

$$N_{A1}A_c = (-r'_A)_{AVG}A_cL \quad (7.69)$$

따라서 유효성 인자는 다음과 같이 표현된다.

$$\eta = \frac{(-r'_A)|_{AVG}}{(-r'_A)|_{SURFACE}} = \frac{N_{A1}/L}{k \left[ C_{A1}^2 - \frac{(C_T - C_{A1})}{K_C} \right]} \quad (7.70)$$

### 결과

MATLAB fsolve를 사용하여 식 (7.63)에서 (7.68)로 주어지는 11개 노드에 대한 비선형 연립방정식과 유효성 인자에 대한 식 (7.70)을 동시에 풀 수 있다. 결과는 표 7.4에 요약되어 있으며, 계산된 유효성 인자는 0.3022이다.

표 7.4: 음함수적 유한 차분해와 사격법에 의한 해의 비교

$z$	음함수적 유한 차분해		사격법에 의한 해	
	$C_A$	$N_A$	$C_A$	$N_A$
0	3e-5	4.271e-6	3e-5	4.250e-5
0.02	2.549e-5	3.064e-6	2.526e-5	3.066e-6
0.04	2.165e-5	2.269e-6	2.164e-5	2.239e-6
0.06	1.887e-5	1.661e-6	1.866e-5	1.649e-6
0.08	1.657e-5	1.242e-6	1.644e-5	1.218e-6
0.1	1.493e-5	9.076e-7	1.475e-5	8.954e-7
0.12	1.362e-5	6.632e-7	1.349e-5	6.469e-7
0.14	1.273e-5	4.548e-7	1.258e-5	4.482e-7
0.16	1.209e-5	2.904e-7	1.196e-5	2.823e-7
0.18	1.174e-5	1.361e-7	1.161e-5	1.362e-7
0.2	1.162e-5	0	1.149e-5	-5.510e-10

### 7.5 (b) 사격법에 의한 해

알려진 초기조건을 사용하는 미분 방정식 (7.59)와 식 (7.54)에서 주어진 것과 같이  $z = L$ 에서 플럭스가 없다는 경계조건을 만족시키는 초기조건을 결정해야하는 미분 방정식 (7.62)의 해를 구하는 과정에서 농도와 플럭스의 분포가 결정된다.

#### 유효성 인자 계산

촉매층에 대한 유효성 인자는 촉매층 내에서의 평균 속도를 촉매 표면에서의 속도로 나타내는 것으로 주어진다. 따라서

$$\eta = \frac{\int_0^L \left( -k_1 \left( \frac{C_A^2 - C_B}{K_C} \right) \right) dz}{-k_1 \left( \frac{C_{As}^2 - C_{Bs}}{K_C} \right) L} = \frac{\int_0^L \left( C_A^2 - \frac{C_B}{K_C} \right) dz}{\left( C_{As}^2 - \frac{C_{Bs}}{K_C} \right) L} \quad (7.71)$$

가 되며, 이를  $z$ 에 대하여 미분하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{\left( C_A^2 - \frac{C_B}{K_C} \right)}{\left( C_{As}^2 - \frac{C_{Bs}}{K_C} \right) L} \quad (7.72)$$

식 (7.72)에 대한 초기조건은 다음과 같이 주어지고,

$$\eta|_{z=0} = 0 \quad (7.73)$$

유효성 인자는  $z = L$ 에서의  $\eta$  값으로 주어진다. 따라서 식 (7.73)의 경계조건과 함께 식 (7.72)의 미분 방정식을 도입하면 문제는 완전히 수식화 된다.

#### 분리된 경계치 해

미분 방정식들을 풀기 위하여 사격법(문제 3.6 참조)을 사용하는 MATLAB의 상미분 방정식 해법이 사용된다. 사격법으로  $N_A$ 에 대한 초기조건이 결정된다.

#### $N_A$ 에 대한 초기조건 추산

사격법에는  $N_A$ 의 최종 값이 거의 0이 되는  $N_A$ 에 대한 초기조건의 결정이 포함된다. 모든 기법들에서 촉매층의 표면에서의  $N_A$ 의 초기 추산이 요구된다. 부적절한 초기조건은 초기 추산이 개선되도록 하는 최적화가 쉽게 되지 않는 분포를 주는 수치해를 주기 때문에 초기조건의 초기 추산은 어려운 일로 입증되었다.

촉매 표면에 대한 간단한 물질수지는 확산 저항이 무시된다고 가정되었을 때 초기조건에 대한 상한을 제공하여 준다. 이 수식에서는 표면에서의 물 전달 속도를  $A$ 와  $B$ 의 표면 농도에서 일어나는 촉매층 내에서의 반응속도와 같게 둔다. 따라서 다음과 같이 된다.

$$N_{AEST}|_{z=0} = -r_A L = kL \left[ C_{As}^2 - \frac{(C_T - C_{As})}{K_C} \right] \quad (7.74)$$

이 문제에 대한 초기치 추산의 또다른 방법은 (a)에서 IFD 해에서 계산된  $N_A$ 를 사격법의 초기 추산으로 취하는 것이다.

## 결과

이 문제를 기술하는 세 상미분 방정식을 풀기 위하여 사격법과 결합된 MATLAB 미분 방정식 해법이 사용될 수 있다. 결과는 표 7.4에 요약되어 있으며 계산된 유효성 인자는 0.3007로 IFD 해의 0.3022와 비교된다.

### (c) 해법들의 비교

표 7.4로 주어지는 계산된 농도와 플럭스 분포의 비교는 IFD 해와 사격법 해가 꽤 좋게 일치함을 보여준다. IFD 해의 정밀도는 촉매층 내의 노드 점을 더 많이 사용하면 개선될 수 있다.

## 제 8 절 다성분 기체의 동시 확산

### 8.1 개념 설명

기체의 다성분 분자 확산을 기술하기 위한 Stefan-Maxwell 방정식의 적용

### 8.2 사용된 수치 해법

분리된 경계조건을 맞추기 위한 2변수 최적화를 포함하는 연립 상미분 방정식의 수치 적분

### 8.3 문제 설명

0.2기압 55°C에서 정채 기체  $C$ 를 통하여 기체  $A$ 와  $B$ 가 확산하고 있다. 이 공정은 조성이 표 7.5와 같이 알려진 두 점 사이의 분자 확산을 포함한다. 두 점사이의 거리는  $10^{-3}$  m이다.

(a) 1점에서 2점까지에서 기체  $A$ 와  $B$ 의 몰 플럭스를 계산하는데 Stefan-Maxwell 방정식을 사용하라. 제안: 우선 성분  $C$ 를 통한  $A$ 만의 이성분 확산을 고려하여 초기 근사해를 계산하고 그런다음 이와는 별도로 성분  $C$ 를 통한  $B$ 만의 이성분 확산을 고려하라.

(b) 1점과 2점 사이의 거리의 함수로 기체의 몰 분율을 도시하라.

표 7.5: 다성분 확산에 대한 데이터

성분	점 1에서의 농도 kg-mole/m <sup>3</sup>	점 2에서의 농도 kg-mole/m <sup>3</sup>	0.2기압에서의 확산 계수 m <sup>2</sup> /s
A	$2.229 \times 10^{-4}$	0	$D_{AC} = 1.075 \times 10^{-4}$
B	0	$2.701 \times 10^{-3}$	$D_{BC} = 1.245 \times 10^{-4}$
C	$7.208 \times 10^{-3}$	$4.730 \times 10^{-3}$	$D_{AB} = 1.47 \times 10^{-4}$

### 부가적인 정보 및 데이터

기체의 kinetic 이론이 다음과 같이 z방향으로의 Stefan-Maxwell 방정식을 유도하는데 사용될 수 있다 (Bird et al. [1]와 Geankoplis [3] 참조).

$$\frac{dC_i}{dz} = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{D_{ij}} \quad (7.75)$$

여기서  $C_i$ 는 확산 성분  $i$ 의 농도(kg-mol/m<sup>3</sup>)를 나타낸다.  $x_i$ 는 성분  $i$ 의 몰분율이다.  $N_i$ 는 성분  $i$ 의 몰 플럭스(kg-mol/m<sup>2</sup>s)이고,  $n$ 은 성분의 수,  $D_{ij}$ 는 성분  $i, j$ 에 대한 이성분 확산 계수(m<sup>2</sup>/s)를 나타낸다.

식 (7.55)를 3성분 혼합물에 적용하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dz} = \frac{(x_A N_B - x_B N_A)}{D_{AB}} + \frac{(x_A N_C - x_C N_A)}{D_{AC}} \quad (7.76)$$

$$\frac{dC_B}{dz} = \frac{(x_B N_A - x_A N_B)}{D_{AB}} + \frac{(x_B N_C - x_C N_B)}{D_{AC}} \quad (7.77)$$

$$\frac{dC_C}{dz} = \frac{(x_C N_A - x_A N_C)}{D_{AC}} + \frac{(x_C N_B - x_B N_C)}{D_{BC}} \quad (7.78)$$

여기서 이성분 분자 확산에 대한 적절한 항등식  $D_{BA} = D_{AB}$ ,  $D_{CA} = D_{AC}$ ,  $D_{CB} = D_{BC}$ 가 사용되었다.

앞의 방정식들에 대한 대표적인 경계조건들은 물리적 화학적 공정에 의하여 기술된다. 예를들면, 만약 확산이 반응속도가 아주 빠른 촉매 표면으로 향한다면, 이에 해당하는 한계 반응물의 농도는 촉매 표면에서 0으로 가정된다. 만약 확산 공정이 벌크 흐름으로 향한다면, 벌크 흐름은 벌크 흐름의 농도로 가정되고 벌크 흐름에 존재하지 않는 성분의 벌크 흐름에서의 농도는 0으로 가정된다. 보통은 농도를 포함하는 경계조건들은 두 점에서 분리되게 주어진다.

만일 반응 양론식에 의하여 플럭스들 간의 관계가 알려지거나 어떤 플럭스가 0이면, 이 관계들이 앞의 식에 치환되거나 별도로 표현된다.

## 8.4 해

이 문제의 삼성분 계에 식 (7.76)에서 (7.78)의 미분 방정식을 직접 적용할 수 있다. 성분 C가 정체되어 있기 때문에 이 성분의 플럭스는 0이다. 따라서  $N_C = 0$ 이다. 표 7.5에 주

어진 경계조건들이 만족될 때까지 두 플럭스  $N_A$ 와  $N_B$ 가 최적화 되어야 한다. 초기조건은 점 1에서 알려진 농도이고, 최종조건은 점 2에서 알려진 농도이다.

(a)와 (b) MATLAB 미분 방정식 해법이 초기조건이 점 1에서 주어진 분리된 경계조건 하에서 미분 방정식을 푸는데 사용될 수 있다. 플럭스  $N_A$ 와  $N_B$ 의 값이 수렴되기 위해서는 점 2에서 경계조건의 일치에 대한 오차는 다음과 같이 정의된다.

$$\epsilon(C_A) = 0 - C_A|_{z=0.001} \quad (7.79)$$

$$\epsilon(C_B) = 2.701 \times 10^{-3} - C_B|_{z=0.001} \quad (7.80)$$

수렴이 되면 이 오차들은 0이 되어야 한다.

앞의 오차를 사용하고 세 성분의 몰 분율에 대한 부가적인 정보를 사용하면, 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트는 다음과 같이 주어진다.

p708ab.m

```
clear all
z0=0;
zf=0.001;
CA0=0.0002229;
CB0=0;
CC0=0.007208;
CT=0.2/(82.057e-3*328);
C0=[CA0 CB0 CC0];
[z,C]=ode45('p708abf',[z0 zf],C0);
xA=C(:,1)/CT;
xB=C(:,2)/CT;
xC=C(:,3)/CT;
plot(z,xA,z,xB,': ',z,xC,'-. ');
xlabel('z Distance, m'); ylabel('Mole Fraction');
axis([0, 0.001 0 1]);
```

p708abf.m

```
function dCdz=p708abf(z,C)
dCdz=zeros(3,1);
NA=2.395e-5;
NB=-3.363e-4;
NC=0;
DAB=1.47e-4;
DBC=1.245e-4;
```

```

DAC=1.075E-4;
CA=C(1);
CB=C(2);
CC=C(3);
CT=0.2/(82.057e-3*328);
xA=CA/CT;
xB=CB/CT;
xC=CC/CT;
dCdz(1)=(xA*NB-xB*NA)/DAB+(xA*NC-xC*NA)/DAC;
dCdz(2)=(xB*NA-xA*NB)/DAB+(xB*NC-xC*NB)/DBC;
dCdz(3)=(xC*NA-xA*NC)/DAC+(xC*NB-xB*NC)/DBC;
return


```

앞의 스크립트에서  $N_A$ 에 대한 초기 추산은 다른 확산들은 무시하고  $C$ 에서의  $A$ 의 단순 이성분 확산에 대한 Fick의 법칙을 적용하여 얻었다. 따라서  $N_A$ 에 대한 초기 추산은 다음과 같다.

$$N_A = -D_{AC} \frac{(C_A|_2 - C_A|_1)}{(z|_2 - z|_1)} = -1.075 \times 10^{-4} \frac{(0 - 2.229 \times 10^{-4})}{(0.001 - 0)} = 2.396 \times 10^{-5} \quad (7.81)$$

이와 비슷하게  $N_B$ 에 대한 초기추산은 다음과 같다.

$$N_B = -D_{BC} \frac{(C_B|_2 - C_B|_1)}{(z|_2 - z|_1)} = -1.245 \times 10^{-4} \frac{(2.701 \times 10^{-3} - 0)}{(0.001 - 0)} = -3.363 \times 10^{-4} \quad (7.82)$$

 MATLAB 해는 CHAP7 디렉토리의 p708ab1.m과 p708ab1f.m으로 주어져 있다.

### $N_A$ 와 $N_B$ 의 최적화

이 두 플럭스를 최적화하는 간단한 방법은 우선  $N_B$ 를 고정시켜 놓고 식 (7.79)로부터 계산되는 오차를 최소화시킴으로써  $N_A$ 의 개선된 값으로 수렴시키는 것이다. 이와 같은 반복적인 사격법은 문제 3.6에서 논의한 시행착오법이나 할선법으로 쉽게 시행된다.  $N_A$ 를 개선한 다음 개선된  $N_A$ 의 값으로 고정한 후 식 (7.80)로부터 계산되는 오차를 최소화시킴으로써  $N_B$ 의 개선된 값이 얻어진다. 이와 같은 간단한 최적화 기법은 목적 함수의 국지 최소값에 도달할 때까지 각 매개인자들을 따르는 탐색과정을 포함한다. 그런 다음 이 제는 다른 목적함수를 만족시키는 또다른 매개인자를 따라서 탐색이 진행된다.

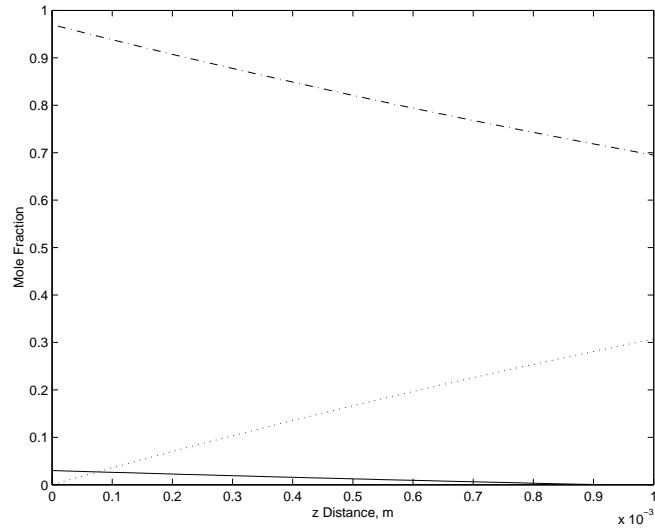


그림 7.7: 성분 A, B, C에 대한 물분율 분포

이 문제의 해를 찾는 대표적인 국지 탐색 과정이 표 7.6에 요약되어 있다. 초기 최적화는  $N_B$ 를 고정시키고  $N_A$ 값을 탐색한다. 다음 단계에서는  $N_A$ 를 고정시키고  $N_B$ 의 개선된 값을 찾는다. 각 플럭스에 대하여 두 번 정도 탐색을 하면 수렴이 되고, 그 값은  $N_A = 2.12 \times 10^{-5} \text{ kg-mol/m}^2$ 과  $N_B = -4.14 \times 10^{-4} \text{ kg-mol/m}^2$ 이다. 물분율의 분포는 그림 7.7에 주어지는 것과 같이 비선형이고, 최종결과는 이성분 확산 만을 고려하여 계산된 결과와는 현저히 다르다.

표 7.6: 플럭스  $N_A$ 와  $N_B$ 에 대한 반복적인 탐색

탐색	$N_A$	$\epsilon(C_A)$	$N_B$	$\epsilon(C_B)$
시작	$2.396 \times 10^{-5}$	$-1.692 \times 10^{-5}$	$-3.363 \times 10^{-4}$	$-4.170 \times 10^{-4}$
1	$2.174 \times 10^{-5}$	$4.224 \times 10^{-8}$	$-3.363 \times 10^{-4}$	$-4.196 \times 10^{-4}$
2	$2.174 \times 10^{-5}$	$-4.309 \times 10^{-8}$	$-4.141 \times 10^{-4}$	$6.325 \times 10^{-8}$
3	$2.115 \times 10^{-5}$	$9.811 \times 10^{-10}$	$-4.141 \times 10^{-4}$	$-7.510 \times 10^{-7}$
4	$2.115 \times 10^{-5}$	$-1.017 \times 10^{-8}$	$-4.143 \times 10^{-4}$	$2.827 \times 10^{-7}$



## 제 9 절 공기에서 아세톤과 메탄올의 다성분 확산

### 9.1 개념 설명

기체의 다성분 분자 확산을 기술하기 위한 Stefan-Maxwell 방정식의 적용

### 9.2 사용된 수치 해법

분리된 경계조건을 맞추기 위한 2변수 최적화를 포함하는 연립 상미분 방정식의 수치 적분

### 9.3 문제 설명

Carty와 Schrodtt [?]는 아세톤(1)과 메탄올(2)의 혼합물의 표면으로부터 간단한 확산 관을 통하여 흐르는 공기(3)로의 전달을 포함하는 실험을 행하였다. 측정은 328.5K, 99.4kPa에서 Stefan 관(문제 7.1 참조)을 사용하여 행해졌다. 액체 표면에서 기상의 조성은  $x_1 = 0.319$ ,  $x_2 = 0.528$ 로 측정되었다. 확산 경로의 길이는 0.238m이다. 이성분 분자 확산 계수는  $D_{12} = 8.48 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_{13} = 13.72 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ,  $D_{23} = 19.91 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 로 추정된다 (Taylor와 Krishna [2], pp. 21-23 참조).

- (a) 액체 표면에서 공기 흐름까지에서 아세톤과 메탄올의 플럭스를 계산하라.
- (b) 액체 표면에서 공기 흐름까지에서 아세톤, 메탄올, 공기의 몰 분율을 도시하라.
- (c) 계산 결과를 Carty와 Schrodtt [?]의 결과와 비교하라.
- (d) 문제에서 쓰인 계산된 이성분 분자 확산 계수의 타당성을 입증하라.

## 제 10 절 촉매를 덮는 다공성 층에서의 다성분 확산

### 10.1 개념 설명

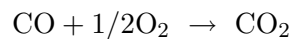
기체의 다성분 분자 확산을 기술하는 Stefan-Maxwell 방정식의 적용과 다성분 확산에 대한 다성분 확산 근사

### 10.2 사용된 수치 해법

분리된 경계조건을 맞추기 위한 1변수 최적화를 포함하는 연립 상미분 방정식의 수치 적분

### 10.3 문제 설명

$N_2$ 와  $O_2$ 의 혼합물 내에서 촉매를 써서 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시키는 반응기 내에서 아주 활성이 강한 촉매가 그림 7.8에 보이는 것과 같이 반응물 및 생성물이 확산해 나가야 하는 다공성 층으로 덮혀 있다. 1기압  $200^\circ C$ 에서의 산화 반응은 비가역적이며 다음과 같이 나타내어 진다.



벌크 기체 흐름의 조성이 2mol%의 CO, 3mol%의  $O_2$ , 95mol%의  $N_2$ 인 반응기로의 입력을 고려하자.  $O_2$ 와 CO는 두께 0.001 m인 다공성 층을 통하여 촉매 표면으로 확산해 나가야 하고, 생성물인  $CO_2$ 는 같은 층을 통하여 벌크 기체 상으로 확산해 나가야 한다. 반응 속도는 아주 빨라서 한계 반응물인 CO의 농도는 촉매 표면에서 거의 0이다. 다공성 층의 공극률과 굴곡도를 고려한 유효 분자 확산 계수가 표 7.7에 요약되어 있다. 이 유효 분자 확산 계수는 확산 방정식에 직접 쓰일 수 있다.

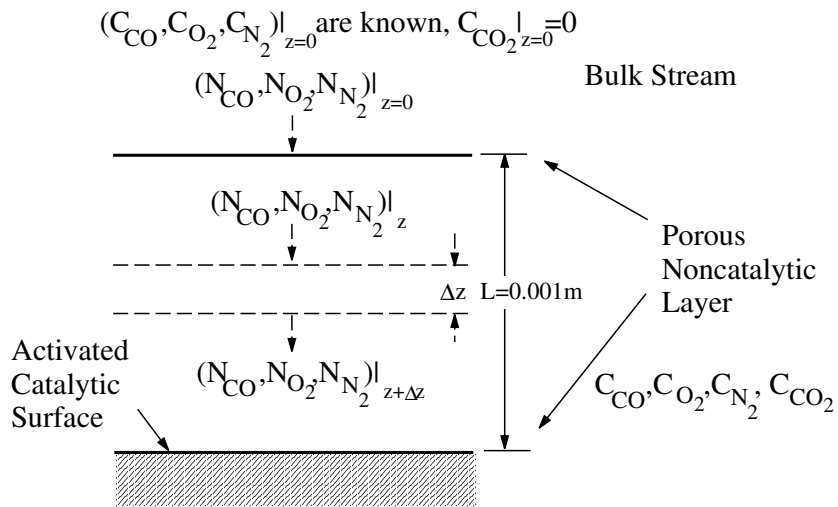


그림 7.8: 활성 촉매를 덮는 다공성 층을 통한 기체 확산

- (a) 촉매 표면으로의 다공성 층의 깊이의 함수로 O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>의 농도를 계산하고 도시하라. 문제 7.8에서 논의된 Stefan-Maxwell 방정식에 의하여 기술되는 다성분 확산을 사용하라.
- (b) 그림 7.8의 z방향을 양으로 고려하면, 촉매 표면에서 (a)의 기체들의 플럭스는 얼마인가?
- (c) N<sub>2</sub>에서의 CO의 이성분 확산만을 고려하여 (b)를 다시 풀라. N<sub>2</sub>에서의 CO의 유효 확산 계수는 표 7.7로부터 얻을 수 있다.
- (d) (a)와 (b)의 좀더 엄밀한 해와 비교하여 (c)의 근사해에 대하여 언급하라.

표 7.7: 1기압 200°C에서 다공성 층에 대한 유효 분자 확산 계수

유효 분자 확산				
계수, $D_{ij}$ (m <sup>2</sup> /s)	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>		$7.20 \times 10^{-6}$	$6.93 \times 10^{-6}$	$6.20 \times 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	$7.20 \times 10^{-6}$		$7.61 \times 10^{-6}$	$6.67 \times 10^{-6}$

CO	$6.93 \times 10^{-6}$	$7.61 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	$6.20 \times 10^{-6}$	$6.67 \times 10^{-6}$	$6.22 \times 10^{-6}$

---

#### 10.4 해 (제안들)

(a)와 (b) 반응이 Stefan-Maxwell 방정식에 쓰이는 플럭스들의 비를 정의한다. 그림 7.8에서 보는 바와 같이 양의 플럭스는 촉매를 향한  $z$ 방향으로의 플럭스로 고려된다.

(c)와 (d) O<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 농도와 확산 전달이 무시되는 경우에 이 문제는 정체된 N<sub>2</sub>를 통한 CO의 확산으로 근사될 수 있다.

## 제 11 절 액체 경막에서 2차 반응과 함께 일어나는 확산

### 11.1 개념 설명

유한한 액체 경막에서 비가역 2차 반응과 동시에 일어나는 2성분 분자 확산

### 11.2 사용된 수치 해법

음함수적 유한 차분법을 사용하는 연립 2계 미분 방정식의 해, 비선형 대수 방정식과 양함수적 대수 방정식의 연립 해

### 11.3 문제 설명

액체 경막으로의 기체 흡수는 화학 반응에 의하여 촉진될 수 있다. 액체 경막에서 반응이 2차 비가역인 중요한 경우를 고려하자.

기체 A가 난류 액체 D의 표면에서 녹는 예가 그림 7.9에 주어져 있다. 벌크 액체 D에 존재하는 성분 B는 용해된 A와 반응하여 액상 생성물 C를 낸다.



여기서 반응은 기초반응이고 반응 속도식은  $r_C = kC_A C_B$ 로 주어진다. 이 계에서 성분 A와 B는 액체 D에 묶은 용액으로 존재한다. 액체 경막을 통한 전달은 확산에 의해서만 이루어지고, 확산은 반응의 영향을 받는다. 액체 경막의 한쪽 면이 기상의 A에 노출되고, 따라서  $C_{As}$ 로 나타내어지는 A의 농도는 알고 있다. 성분 B는 증기압이 아주 작고 기상에는 존재하지 않고, 기상으로의 B의 전달은 없다. 액체 경막의 다른쪽 면은 잘 혼합되고 용해된 A의 농도를 무시할 수 있는 벌크 액체에 노출되어 있다. 액체 경막과 벌크 액체에는 A와의 반응에 필요한 양에 비하여 과량의 B가 항상 존재하도록 조업된다.

D에서의 A와 B에 대한 이성분 확산 근사를 포함하는 경막내의 미분 부피에 대한 정상상태 물질수지는 다음과 같이 된다.

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{k}{D_{AD}} C_A C_B \quad (7.84)$$

$$\frac{d^2 C_B}{dx^2} = \frac{k}{D_{BD}} C_A C_B \quad (7.85)$$

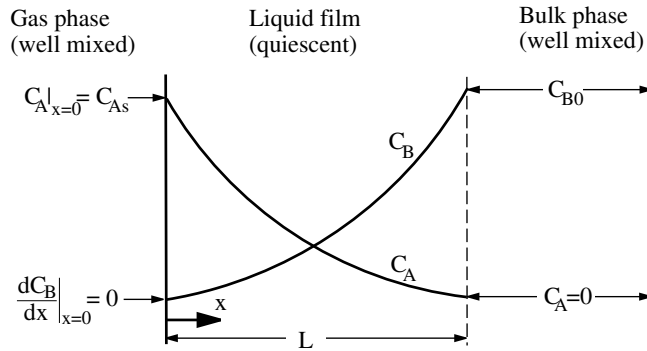


그림 7.9: 액체 경막에서 A와 B의 반응과 같이 일어나는 확산

여기서

$C_A$  = 용해된 A의 농도(kg-mol/m<sup>3</sup>)

$C_B$  = B의 농도(kg-mol/m<sup>3</sup>)

$k$  = 반응속도 상수 =  $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{kg-mol} \cdot \text{s}$

$D_{AD}$  = D에서의 A의 액상 확산 계수 =  $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

$D_{BD}$  = D에서의 B의 액상 확산 계수 =  $4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

$L$  = 경막의 총 두께 =  $2 \times 10^{-4} \text{ m}$

A의 기상 농도는  $x = 0$ 에서 액상 농도가  $C_{As} = 10 \text{ kg-mol/m}^3$ 이 되게 한다.  $x = 0$ 에서는 B의 플럭스는 없다. 이는 경막 표면에서  $dC_B/dx = 0$ 을 의미한다.  $L = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$ 인 액체 경막과 벌크 액체 사이의 계면에서는  $C_B$ 는  $10 \text{ kg-mol/m}^3$ 으로 알려져 있고,  $C_A$ 는 0으로 가정된다.

- 액체 경막에서  $x$ 의 함수로 A와 B의 농도를 계산하고 도시하라.
- 경막으로의 A와 B의 플럭스를  $x$ 의 함수로 계산하고 도시하라.
- 만약 생성물 C의 증기압이 아주 낮고 기상에는 존재하지 않는다면, 경막을 통과하고 벌크 액체로의 C의 플럭스는 얼마인가?
- 만약 반응 속도 상수가 2배가 되면 경막을 통한 A의 플럭스의 최대값은 얼마인가?
- 만약 반응 속도가 무시된다면 경막을 통한 A의 플럭스의 최대값은 얼마인가?

## 제 12 절 촉매 입자에서 동시에 일어나는 열 및 물질전달

### 12.1 개념 설명

1차 반응을 위한 구형 촉매 입자에서 동시에 일어나는 비등온 화학 반응 및 확산

### 12.2 사용된 수치 해법

경계조건이 분리된 연립 상미분 방정식의 해.

### 12.3 문제 설명

많은 다공성 촉매계에는 촉매 반응을 완전히 기술하기 위해서는 확산과 유효 열전달을 고려하여야 하는 반응들이 관여하고 있다. 구형 촉매 입자에서 비가역 1차 반응에 대한 물질전달을 기술하는 미분 방정식은 구 내부의 미분 요소에 대한 물질수지와

$$\frac{d}{dr}(N_A r^2) = -k'' a C_A r^2 \text{ 여기서 } N_A = 0 \text{ at } r = 0 \quad (7.86)$$

유효 확산 계수를 사용하고 벌크 흐름 향이 무시되는 확산에 대한 Fick의 법칙으로 주어진다.

$$\frac{dC_A}{dr} = \frac{N_A}{-D_e} \text{ 여기서 } N_A = 0 \text{ at } r = 0 \text{ 및 } C_A = C_{A_s} \text{ at } r = R_s \quad (7.87)$$

이 미분 방정식들과 경계조건들은 문제 7.5에서 논의되었다. 문제 7.5에서는 온도는 일정하다고 가정되었다. 수치해를 구하기 위해서는  $N_A$ 와 복합된 물리량  $N_A r^2$ 를 연관시키는 다음과 같은 대수 방정식이 필요하게 된다.

$$N_A = \frac{N_A r^2}{r^2} \quad (7.88)$$

반응 속도 상수에 대한 온도의 효과는 Arrhenius 수라고 불리는 무차원 활성화 에너지를 사용하는 Arrhenius 식으로 기술된다. 따라서 임의의 온도  $T$ 에서 속도 상수는 다음과 같이 주어진다.

$$k''|_T = k''|_{T_s} \exp \left[ -\epsilon \left( \frac{T_s}{T} - 1 \right) \right] \quad (7.89)$$

여기서  $k''|_{T_s}$ 은 입자 표면 온도  $T_s$ 에서 입자의 표면적에 근거한 1차 반응 속도 상수이고,  $\epsilon$ 은 무차원 Arrhenius 수이다.  $\epsilon$ 의 값은 다음과 같이 주어지는 반응의 온도 의존성으로 결정된다.

$$\epsilon = \frac{E}{RT_s} \quad (7.90)$$

여기서  $E$ 는 반응의 활성화 에너지이고,  $R$ 은 기체 상수이다. 유효 확산 계수에 대한 온도 의존성은 보통 무시한다.

물질 수지와 Fick의 법칙의 적용과 비슷하게 구형 입자의 미분 부피에 대한 에너지 수지와 열 전도에 대한 Fourier 법칙이 적용된다. 결과적으로 나오는 방정식들과 경계조건들은 다음과 같다.

$$\frac{d}{dr}(Q_r r^2) = -k'' a C_A r^2 \Delta H_R \quad \text{여기서 } Q_r = 0 \text{ at } r = 0 \quad (7.91)$$

$$\frac{dT}{dr} = \frac{Q_r}{-k_e} \quad \text{여기서 } Q_r = 0 \text{ at } r = 0 \text{과 } T = T_s \text{ at } r = R_s \quad (7.92)$$

여기서  $\Delta H_R$ 은 반응 열,  $k_e$ 는 촉매 입자의 유효 열 전도도이다. 이 두 방정식에 대한 수치해를 구하기 위해서는  $Q_r$ 와 복합된 물리량  $Q_r r^2$ 를 연관시키는 다음과 같은 대수 방정식이 필요하게 된다.

$$Q_r = \frac{Q_r r^2}{r^2} \quad (7.93)$$

따라서 구형 촉매 입자 내에서의 물질 및 열 전달의 혼합 효과는 4개의 상미방과 3개의 양함수적 대수 방정식을 포함하는 식 (7.86)에서 (7.93)의 연립 해로 결정된다.

### 열전달 방정식의 간략화

열전달은 임의의 반지름에 전달된 반응물 전량이 완전 반응에 해당하는 임의의 반지름  $r$ 에서의 에너지 수지식을 고려함으로써 열 전달에 대해서 간략화 할 수 있다. 따라서 에너지 플럭스는 임의의 반지름에서 반응열과 반대 방향에서의 물질 플럭스를 곱한 양과 같게 된다. 따라서

$$Q_r|_r = (-\Delta H_R) (-N_A)|_r \quad (7.94)$$

여기서 반응열의 음의 부호는 열역학적 부호 약속 때문이고,  $A$ 의 플럭스에 있는 음의 부호는 열 플럭스와 물질 플럭스는 반대 방향이기 때문이다. 식 (7.87)과 (7.92)를 식 (7.94)에 대입하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$-k_e \frac{dT}{dr} = -\Delta H_R D_e \frac{dC_A}{dr} \quad (7.95)$$

이 식은 이미 알려진 경계조건을 사용하여 쉽게 적분되며, 결과는 다음과 같게 된다.

$$T = T_s + \frac{\Delta H_R D_e}{k_e} (C_A - C_{As}) \quad (7.96)$$

이 대수 방정식은 촉매 입자 내부에서의 온도 분포를 구하는 과정에서 식 (7.91)에서 (7.93)을 대체한다.



### 비등온 유효성 인자

촉매가 비등온 상태에 있는 경우, 상당 유효성 인자는 다음으로부터 계산된다.

$$\eta = \frac{\int_0^R k''|_T a C_A (4\pi r^2) dr}{(k''|_{T_s} a C_{As}) \left(\frac{4}{3}\pi R_s^3\right)} = \frac{3}{k''|_{T_s} a C_{As} R_s^3} \int_0^{R_s} k''|_{T_s} e^{[-\epsilon(\frac{T_s}{T}-1)]} a C_A r^2 dr \quad (7.97)$$

위 식은 다음과 같이 간략화 된다.

$$\eta = \frac{3}{C_{As} R_s^3} \int_0^{R_s} e^{[-\epsilon(\frac{T_s}{T}-1)]} C_A r^2 dr \quad (7.98)$$

농도  $C_A$ 는 온도 변화에 영향을 받지 않는 기체 또는 액체에 대한 것으로 고려된다. 문제 7.5에서처럼, 식 (7.98)의 유효성 인자는  $r$ 에 대하여 미분되어 다음과 같이 된다.

$$\frac{d\eta}{dr} = \frac{3e^{[-\epsilon(\frac{T_s}{T}-1)]} C_A r^2}{C_{As} R_s^3} \quad (7.99)$$

초기조건은  $r = 0$ 에서  $\eta = 0$ 이다. 이 미분 방정식은  $r$ 의 최종값인  $R_s$ 에서 유효성 인자  $\eta$ 를 구하기 위하여 이 문제에 대한 다른 미분 방정식들과 함께 연립해서 풀릴 수 있다.

### 일반적인 무차원 변수들

비등온 유효성 인자에 대한 문헌들에서 몇가지 무차원 변수를 사용한다. 식 (7.86)과 (7.87)을 결합해서 얻을 수 있는 Thiele modulus는 다음과 같이 주어진다.

$$\phi = R_s \sqrt{\frac{k''|_{T_s} a C_{As}^{m-1}}{D_e}} \quad (7.100)$$

$n = 1$ 인 1차 반응에 대해서는 다음과 같이 간략화 된다.

$$\phi = R_s \sqrt{\frac{k''|_{T_s} a}{D_e}} \quad (7.101)$$

열전달은  $\beta$ 로 표기되며 다음과 같이 정의되는 무차원 인자에 의하여 특성화된다.

$$\beta = \frac{C_{As}(-\Delta H_R) D_e}{k_e T_s} \quad (7.102)$$

비등온 유효성 인자 문제에 대한 대표적인 수치해가 그림 7.10에 주어져 있다. 그림에서 보는 바와 같이  $\epsilon$ ,  $\phi$ ,  $\beta$ 의 함수인 유효성 인자는 1차 반응에 대한 흥미있는 특성을 보여준다. 예를 들면,  $\beta$ 가 양인 발열 반응에 대한 어떤 조건에서는 유효성 인자가 1보다 커질 수 있다. 이는 입자 내부에서의 온도의 상승이 촉매 입자로의 확산에 의하여 반응물 농도가 줄어듬에도 불구하고 반응을 촉진하기 때문이다. 또다른 특징은 어떤 특정 Thiele modulus값에서는 여러개의 유효성 인자 값을 가진다는 것이다.

다공성 구형 촉매 입자에서 반응물 A의 1차 반응을 고려하자. 이때 인자들은  $C_{As} = 0.01$  kg-mol/m<sup>3</sup>,  $T_s = 400$  K,  $D_e = 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s,  $R_s = 0.01$  m 이고  $\Delta H_R = -8 \times 10^7$  kJ/kg-mol이다.

- (a)  $\epsilon = 30$ ,  $\phi = 1$ ,  $\beta = 0.2$ 인 경우에 반지름  $r$ 의 함수로 온도  $T$ 와 농도  $C_A$ 를 계산하고 도시하라.
- (b) (a)에 대한 비등온 유효성 인자를 계산하고 그림 7.10과 비교하라.
- (c) 유효성 인자  $\eta$ 가 1이하가 되도록  $\epsilon = 30$ 이고  $\phi$ 와  $\beta$  값이 다른 경우를 선택하라.  $\eta$ 를 계산하여 그림 7.10의 타당성을 입증하라.
- (d) 그림 7.10은  $\phi < 1$ 인 경우에 양의  $\beta$  값들에 대하여 다중 정상상태의 가능성을 제시하고 있다. 그림 7.10으로부터 다중 정상상태가 나타나도록  $\epsilon = 30$ 인 경우에  $\phi$ 와  $\beta$  값을 고정하고, 유효성 인자의 상한과 하한을 계산하라.
- (e) (d)의 결과를 설명하라.

#### 12.4 해(제안들)

이문제는 문제 7.5와 비슷하나 에너지 수지가 필요하다는 점에서 문제 7.5보다 복잡하다. 그림 7.10은 입자 내부에서 기울기들의 의미를 준다.  $\beta$  값을 증가시키면 온도의 기울기가 커지게 되는 반면, 큰  $\phi$  값은 반응 속도가 크다는 것을 의미한다. 반응 속도 상수가 증가할수록 반응은 촉매 입자 표면에 한정되어 일어나고, 내부 농도는 거의 0이되며 내부 온도 분포는 거의 일정하게 된다. 수치해는 이런 경향들을 보여주어야 한다. 다중 정상상태는 미분 방정식의 해에 대한 서로 다른 출발점을 사용함으로써 수치적으로 보일 수 있다. 다중 정상상태는, 만약에 사격법이 사용된다면 경계조건을 만족시키는 원하는 해로 수렴하기 위하여 간단한 시행-오차법(trial and error)을 이용함으로써, 가장 쉽게 얻을 수 있다. 음함수적 유한 차분법을 사용하는 해에서는 통상적으로 여러 노드에서의 변수들에 대한 초기 추정값이 어떤 정상상태에 도달하는가를 결정한다.

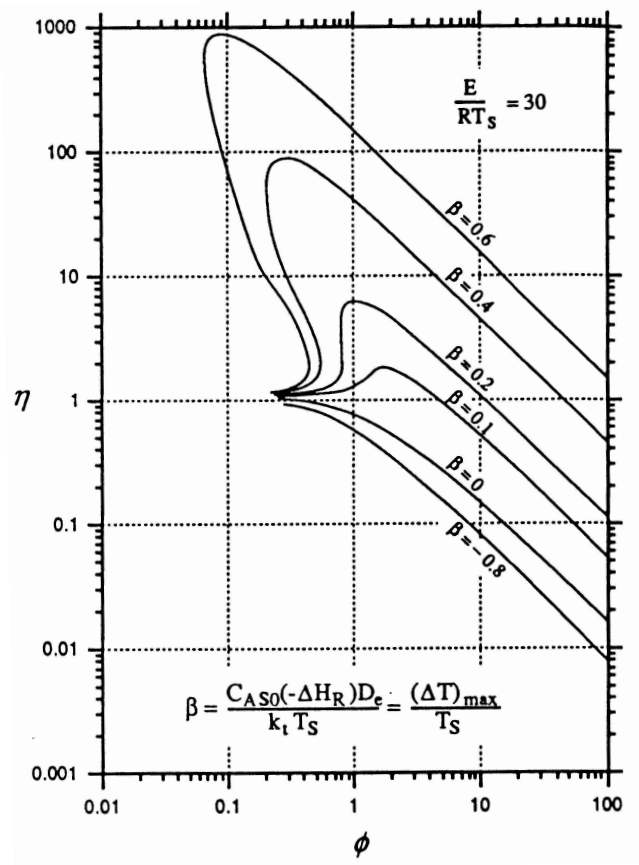


그림 7.10:  $\epsilon = 30$ 인 경우에 대한 비등온 유효성 인자(Fogler[4], p620에서 발췌).

## 제 13 절 평판에서 비정상상태 물질전달

### 13.1 개념 설명

한쪽 면만 노출되어 있고, 초기 농도 분포를 가지는 1차원 평판에서 비정상상태 물질전달

### 13.2 사용된 수치해법

편미분 방정식을 풀기 위한 직선군법의 적용, 연립 상미분 방정식 및 대수 방정식의 해법

### 13.3 문제 설명

두께 0.004m의 평판의 한 면이  $C_{A0} = 6 \times 10^{-3} \text{ kg-mol/m}^3$ 의 A를 포함하는 용액에 갑자기 노출되었다. 다른쪽 표면은 물질전달이 일어나지 않도록 고체로 막혀있다. 평판 내에는 초기에 용액 쪽에  $C_A = 1 \times 10^{-3} \text{ kg-mol/m}^3$ 에서 고체 쪽에  $C_A = 2 \times 10^{-3} \text{ kg-mol/m}^3$  까지의 농도 분포를 가지고 있다. 확산 계수는  $D_{AB} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다. 평판 근처의 용액 내의 농도  $C_{ALi}$ 와 고체 평판의 표면에서의 농도  $C_{Ai}$ 를 연관짓는 분배계수는 다음과 같이 정의된다.

$$K = \frac{C_{ALi}}{C_{Ai}} \quad (7.103)$$

여기서  $K = 1.5$ 이다. 평판 표면에서의 대류 물질전달 계수는 무한대로 고려된다. 평판 내에서 성분 A의 비정상 상태 확산은 다음과 같은 편미분 방정식으로 기술된다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (7.104)$$

$C_A$ 에 대한 농도 분포의 초기조건은  $t = 0$ 에서 선형으로 알려져 있다. 미분 방정식은 x에 대해서는 2계이므로 두 개의 경계조건이 필요하다. 표면에서의 분배계수를 이용하면 다음과 같은 조건을 얻을 수 있고,

$$C_{Ai}|_{x=0} = \frac{C_{A0}}{K} \quad (7.105)$$

반대쪽 경계에서 확산 플럭스가 없다는 조건은 다음과 같이 표현된다.

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0.004} = 0 \quad (7.106)$$

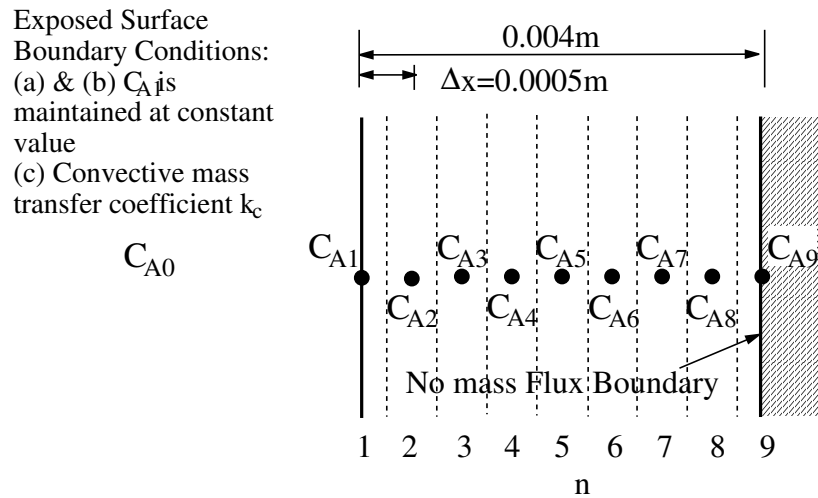


그림 7.11: 일차원 평판에서의 비정상상태 물질전달

- (a) 2500s 후에 평판 내에서의 농도를 계산하라. 노드 간격이 0.0005m인 수치적 직선군법을 사용하라.
- (b) Geankoplis [3], p. 473에 보고되었고 표 7.9에 요약된 결과와 비교하라.
- (c)  $x = 0.001, 0.002, 0.003$  및 0.004에서의 농도를 시간의 함수로 20,000초까지 도시하라.
- (d) (a)를 노드간의 구간이 0.00025일 경우에 대하여 다시 풀어라. (a)의 결과와 비교하라.
- (e) 평판 표면에 물질전달이 있는 경우에 대하여 (a)에서 (c)를 다시 풀어라. 외부 물질전달 계수는  $k_c = 1.0 \times 10^{-6}$  m/s이다.

### 수치적 직선군법

문제 3.9에서 도입된 직선군법(method of lines; MOL)은 편미분 방정식을 푸는 일반적인 방법이다. 이 방법은 시간 도함수에 대해서는 상미분 방정식의 해법을 공간 도함수에 대해서는 유한 차분법을 이용한다. 이 문제에 대한 유한 차분 요소는 그림 7.11에 주어져 있다. 평판 내부를  $N + 1 = 9$ 개의 노드를 사용하는  $N = 8$ 개의 구간으로 나눈다.

식 (7.104)는 2계 도함수에 대해서는 중앙 차분 근사식을, 편도함수를 상도함수로 바꾸면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_{An}}{dt} = \frac{D_{AB}}{(\Delta x)^2}(C_{An+1} - 2C_{An} + C_{An-1}) - k'C_{An} \quad \text{for } (2 \leq n \leq 8) \quad (7.107)$$

### 노출 표면에 대한 경계조건

일반적인 표면 경계조건은 계면에서의 물질수지를 통해서 얻을 수 있다. 이 물질수지에 서 물질전달 계수에 의한 표면으로의 물질전달은 평판 내에서 확산에 의한 표면으로부터의 물질전달과 같게 둔다. 따라서 임의의 시간에서 평판에 수직인  $x$ 방향으로의 물질수지는 다음과 같게 된다.

$$k_c(C_{A0} - KC_{A1}) = -D_{AB} \left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (7.108)$$

여기서  $k_c$ 는 외부 물질전달 계수(m/s)이고 분배계수  $K$ 는 액상에서의 구동력을 구하는데 사용된다. 식 (7.108)의 우변의 도함수는 1번 노드에서 3점 2차 전방 차분을 사용하여 다음과 같이 유한 차분 형태로 표현된다 [부록 A의 식 (A-5) 참조].

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{(-C_{A3} + 4C_{A2} - 3C_{A1})}{2\Delta x} \quad (7.109)$$

따라서 식 (7.109)를 식 (7.108)에 대입하면 다음과 같이 된다.

$$k_c(C_{A0} - KC_{A1}) = -D_{AB} \frac{(-C_{A3} + 4C_{A2} - 3C_{A1})}{2\Delta x} \quad (7.110)$$

앞의 식을  $C_{A1}$ 에 대하여 풀면 다음과 같다.

$$C_{A1} = \frac{2k_c C_{A0} \Delta x - D_{AB} C_{A3} + 4D_{AB} C_{A2}}{3D_{AB} + 2k_c K \Delta x} \quad (7.111)$$

윗 식은 일반적인 경우에 대한 식이다. 표면으로의 물질전달이 잘 일어나는 경우 식 (7.111)에서  $k_c \rightarrow \infty$  이 되며,  $C_{A1}$ 에 대한 표현은 다음과 같게 된다.

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{K} \quad (7.112)$$

### 플럭스가 없는 벽에 대한 경계조건

불투과 벽에서는 물질 플럭스가 0이므로, Fick의 법칙으로부터 다음과 같게 된다.

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=0.004} = 0 \quad (7.113)$$

앞 식의 도함수에 대하여 3점 2차 전방 차분을 사용하면 다음과 같이 유한 차분 형태로 표현된다 [부록 A의 식 (A-5) 참조].

$$\frac{\partial C_{A9}}{\partial x} = \frac{3C_{A9} - 4C_{A8} + C_{A7}}{2\Delta x} = 0 \quad (7.114)$$

앞 식을  $C_{A9}$ 에 대하여 풀면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$C_{A9} = \frac{4C_{A8} - C_{A7}}{3} \quad (7.115)$$

### 초기 농도 분포

초기 농도 분포는 선형으로 알려져 있다. 따라서 여러 노드에서의 초기 농도가 계산되어 표 7.8에 요약되어 있다.

표 7.8: 평판에서의 초기 농도 분포

$x$ (m)	$C_A$	노드, $n$
0	$1.0 \times 10^{-3}$	1
0.0005	$1.125 \times 10^{-3}$	2
0.001	$1.25 \times 10^{-3}$	3
0.0015	$1.375 \times 10^{-3}$	4
0.002	$1.5 \times 10^{-3}$	5
0.0025	$1.625 \times 10^{-3}$	6
0.003	$1.75 \times 10^{-3}$	7
0.0035	$1.825 \times 10^{-3}$	8
0.004	$2.0 \times 10^{-3}$	8

### 13.4 (부분) 해

(a), (b) 및 (c) 방정식 (7.107), (7.112) 및 (7.115)를 풀어서 수치해를 구할 수 있다. 이 방정식들을 종합하면, 9개의 노드에 대한 7개의 상미분 방정식과 2개의 양함수적 대수 방정식이 연립된 형태이다. 이 방정식 묶음은 MATLAB의 상미분 방정식 해법으로 풀려진다. 노드 1과 9에 대한 방정식은 원하는 초기조건을 도입하기 위하여 “if ... else ... end” 문을 사용한다. 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트가 아래에 주어져 있다. 노드 번호

만 바뀌는 반복적인 미분 방정식은 아래와 같이 간단히 나타낼 수 있다.

p713abc.m

```
clear all
t0=0;
tf=2500;
K=1.5;
CA0=6e-3;
C0(1)=0.001125;
C0(2)=0.00125;
C0(3)=0.001375;
C0(4)=0.0015;
C0(5)=0.001615;
C0(6)=0.00175;
C0(7)=0.001825;
[t,C]=ode45('p713abcf',[t0,tf],C0);
CA1=zeros(size(t));
CA9=zeros(size(t));
if(t==0)
    CA1(:)=1e-3;
    CA9(:)=2e-3;
else
    CA1(:)=CA0/K;
    CA9(:)=(4*C(:,7)-C(:,6))/3;
end
plot(t,C(:,2),t,C(:,4),'--',t,C(:,6),':',t,CA9(:),'-');
xlabel('t'); ylabel('CA');
axis([t0,tf,1.2e-3,4.2e-3]);
```

p713abcf.m

```
function dCdt=p713abcf(t,C)
dCdt=zeros(7,1);
DAB=1e-9;
K=1.5;
deltax=0.0005;
CA0=6e-3;
if(t==0)
    CA1=1e-3;
    CA9=2e-3;
else
    CA1=CA0/K;
    CA9=(4*C(7)-C(6))/3;
end
dCdt(1)=DAB*(C(2)-2*C(1)+CA1)/deltax^2;
```



```

for i=2:6;
    dCdt(i)=DAB*(C(i+1)-2*C(i)+C(i-1))/deltax^2;
end
dCdt(7)=DAB*(CA9-2*C(7)+C(6))/deltax^2;
return

```

t=2500s에서의 결과가 표 7.9에 요약되어 있다. 이 표에서 보듯이 Geankoplis [3]의 근사적인 손 계산과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

표 7.9: t=2500s에서 일차원 평판 내의 비정상상태 물질전달에 대한 결과

평판 표면으로		Geankoplis [3]		직선근 법 (a)	
부터의 거리		$\Delta x = 0.001\text{m}$		$\Delta x = 0.001\text{m}$	
m	n	$C_A$ kg-mole/m <sup>3</sup>	n	$C_A$ kg-mole/m <sup>3</sup>	
0	1	0.004	1	0.004	
0.001	2	0.003188	3	0.003169	
0.002	3	0.002500	5	0.002509	
0.003	4	0.002095	7	0.002108	
0.004	5	0.001906	9	0.001977	

t=20000s 까지 노드 3,5,7,9에서의  $C_A$ 에 대한 계산 결과가 그림 7.12에 주어져 있다. 내부 점에서 최소값은 초기 농도분포의 효과를 보여준다.

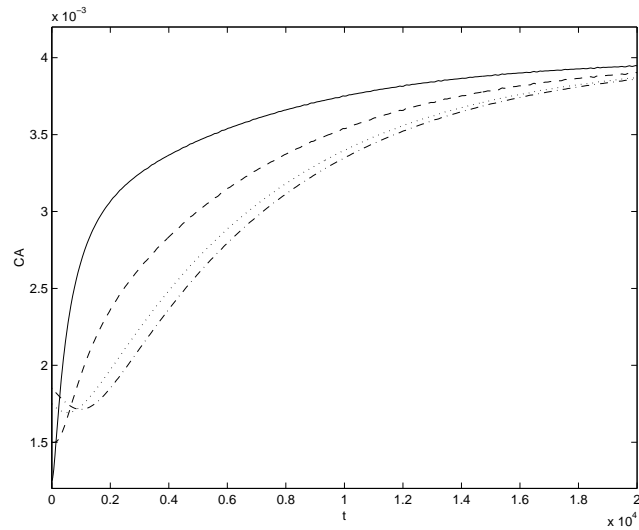


그림 7.12: 선택된 노드 점들에서의  $C_A$ 에 대한 계산된 농도 분포

(a), (b) 와 (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP7 디렉토리의 p715abc.m과 p715abcf.m으로 주어져 있다.

## 제 14 절 반무한 평판에서 비정상상태 확산 및 반응

### 14.1 개념 설명

물성이 일정한 1차원 반무한 평판에서 1차 반응이 일어나는 비정상상태 확산

### 14.2 사용된 수치해법

편미분 방정식을 풀기위한 직선군법의 적용, 연립 상미분 방정식 및 대수 방정식의 해법

### 14.3 문제 설명

1기압하에서 이산화 탄소가 촉매를 포함하는 염기성 용액에 흡수되고 있다. 반응물 A로 표시되는 용해된 CO<sub>2</sub>는 용액 내에서 다음과 같은 식으로 표현되는 확산 및 반응을 한다.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k' C_A \quad (7.116)$$

여기서  $C_A$ 는 용해된 CO<sub>2</sub>의 농도(kg-mol/m<sup>3</sup>),  $t$ 는 시간(s),  $D_{AB}$ 는 염기성 용액 B에서의 CO<sub>2</sub>의 확산 계수(m<sup>2</sup>/s),  $x$ 는 용액의 윗면으로 부터의 거리(m),  $k'$ 은 1차 반응속도 상수(s<sup>-1</sup>)이다. CO<sub>2</sub>의 분압은  $p_{A0} = 1.0132 \times 10^5$  Pa 이고 CO<sub>2</sub>의 용해도는  $S = 2.961 \times 10^{-7}$  kg-mol/Pa 이다.

식 (7.116)의 초기 조건은 다음과 같이 주어지고,

$$C_A = 0 \quad \text{초기시간 } t = 0 \text{ 및 모든 } x \text{에 대하여} \quad (7.117)$$

경계조건은 다음과 같이 주어진다.

$$C_A = C_{As} \quad \text{for } t > 0 \text{ 및 } x = 0 \quad (7.118)$$

$$C_A = 0 \quad \text{for } t > 0 \text{ 및 } x = \infty \quad (7.119)$$

이 계에 대하여 다음과 같은 데이터가 Geankoplis [3]에 의하여 제시되었다.

$$C_{As} = p_{A0} S = (1.0132 \times 10^5 \text{ Pa})(2.961 \times 10^{-7} \text{ kg-mol/Pa}) = 0.03 \text{ kg-mol/m}^3$$

$$D_{AB} = 1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \text{ 과 } k' = 35 \text{ s}^{-1}$$

- (a) 노드간의 간격이  $1.0 \times 10^{-6}$  m인 11개의 노드(10개 구간)을 사용하는 수치적 직선군법을 사용하여 0.01초 후의 용액내에 용해된 A의 농도를 계산하라.
- (b) 0.01초 동안에 흡수된 A의 총량을 계산하고 Geankoplis [3]의 p. 461에서 주어진 해석적인 해로부터 계산된 값인  $1.458 \times 10^{-7}$  kg-mol/m<sup>2</sup>과 비교하라.
- (c) 정상상태에 이를 때까지 2,3,4 및 5번 노드에서의 A의 농도를 도시하고  $t = 0.01$ s에서의 농도를 도표화하라.
- (d) 노드간의 간격이  $5.0 \times 10^{-7}$  m인 21개의 노드(20개 구간)을 사용하여 (a), (b)를 다시 풀어라.  $t = 0.01$ s에서 (c)와 대등한 위치에서의 농도를 (c)의 결과와 비교하라.
- (e) 전체 압력은 2배가 되고, A의 분압은 그대로인 경우에 대하여 (a)와 (c)를 다시 풀어라. 기상에 추가되는 성분은 용액에 녹지 않는다. 외부 물질전달 계수는  $k_G = 1.0 \times 10^{-10}$  kg-mol/s · m<sup>2</sup> · Pa. 0.01초 동안에 흡수되는 A의 양의 감소분은 몇 %인가? 이러한 감소의 원인은 압력의 증가에 의한 외부 물질전달이다.

#### 14.4 (부분) 해

(a) 수치적 직선군법이 문제 3.9에서 도입되었고, 문제 7.13를 포함한 다른 문제에서 유한한 평판에서 반응이 일어나지 않는 비정상상태 확산문제에 적용되었다. 여기서는 평판 표면에서 10개의 유한 요소를 사용하는 비슷한 접근법이 식 (7.116)을 다음과 같이 쓰면서 사용된다.

$$\frac{dC_{An}}{dt} = \frac{D_{AB}}{(\Delta x)^2}(C_{An+1} - 2C_{An} + C_{An-1}) - k' C_{An} \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.120)$$


여기서 부록 A에서 식 (A.9)로 주어지는 2계 도함수에 대한 2차 중앙 차분 근사가 사용되었다. 식 (7.117)과 (7.118)의 초기조건과 경계조건은 다음과 같이 쓰여진다.

$$C_{A1} = 0 \quad t = 0 \text{일 때} \quad (7.121)$$

$$C_{A1} = p_{CO_2} S_{CO_2} = (1.0132 \times 10^5)(2.961 \times 10^{-7}) = 0.03 \text{ kg-mol/m}^2 \quad \text{for } t > 0 \quad (7.122)$$

식 (7.119)의 경계조건은 (a)에서 언급된 가정하에서 다음과 같이 된다.

$$C_{A11} = 0 \quad \text{for } t \geq 0 \quad (7.123)$$

 (a)와 (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP7 디렉토리의 p715ac.m과 p715acf.m으로 주어져 있다.

식 (7.120)에서 (7.123)으로 주어지는 유한 차분식들은 MATLAB의 상미분 방정식 해법에 의하여 풀릴 수 있다. 식 (7.121)과 (7.122)는 “if ... else ... end”를 사용하여 다음과 같이 쉽게 구현된다.

p714ac.m

```
clear all
t0=0;
tf=0.01;
for i=1:10;
C0(i)=0.;
end
[t,C]=ode45('p714acf',[t0,tf],C0);
plot(t,C(:,2),t,C(:,3),'--',t,C(:,4),':',t,C(:,5),'-');
xlabel('t'); ylabel('CA');
axis([t0,tf,0,0.03]);
```

p714acf.m

```
function dCdt=p714acf(t,C)
dCdt=zeros(10,1);
DAB=1.5e-9;
if(t==0)
    C(1)=0.0;
else
    C(1)=0.03;
end
C(11)=0.;
kprime=35;
deltax=1.e-6;
dCdt(1)=0;
for i=2:10;
    dCdt(i)=DAB*(C(i+1)-2*C(i)+C(i-1))/deltax^2-kprime*C(i);
end
```

계산 결과는 앞의 스크립트에서  $C_{A1}$ 에 대한 “if ... else ... end” 문은 실제로는 필요하지 않고 모든 시간  $t$ 에 걸쳐서 0.03으로 둘 수 있다는 것을 보여준다.

(b) 평판의 표면에서의 비정상 상태 물질 수지는 다음과 같게 된다.

$$\frac{dQ}{dt} = -D_{AB} \left. \frac{dC_A}{dx} \right|_{x=0} \quad (7.124)$$

여기서  $Q$ 는 용액으로 전달된 A의 총량(kg-mol/m<sup>2</sup>)이다. 초기조건은  $t = 0$ 에서  $Q = 0$ 이다. 임의의 시간  $t$ 까지의 적분은 그 시간까지 흡수된  $Q$ 를 나타낸다. 식 (7.124)는 2차 전방 차분 근사를 사용하여 다음과 같이 쓰여질 수 있다[부록 A의 식 (A.5)를 참조].

$$\frac{dQ}{dt} = -D_{AB} \frac{(-3C_{A1} + 4C_{A2} - C_{A3})}{2\Delta x} \quad (7.125)$$

식 (7.125)는 농도에 대한 수치적 직선근법과 함께 적분되어  $Q$ 값을 나타낸다.

(e) 외부 물질전달이 있는 경우에는, 임의의 시간  $t$ 에서의 표면으로의 A의 플럭스는 물질전달 계수를 사용하여 다음과 같이 계산된다.

$$N_A = k_G \left( P_{A0} - \frac{C_{As}}{S} \right) \quad (7.126)$$

임의의 시간  $t$ 에서의 같은 플럭스는 Fick의 법칙을 적용하여서 다음과 같이 주어진다.

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (7.127)$$

식 (7.126)과 (7.127)을 같게 두면, 평판 표면에서 외부 물질전달 효과에 대한 일반적인 표현을 얻을 수 있다.

$$k_G \left( P_{A0} - \frac{C_{As}}{S} \right) = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (7.128)$$

$dC_A/dx$ 에 2차 전방 유한 차분식을 적용하면, 앞의 식은 다음과 같은 유한 차분식 형태로 주어진다.

$$k_G \left( P_{A0} - \frac{C_{A1}}{S} \right) = -D_{AB} \frac{-3C_{A1} + 4C_{A2} - C_{A3}}{2\Delta x} \quad (7.129)$$

식 (7.129)를  $C_{A1}$ 에 대하여 풀면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$C_{A1} = \frac{2k_G P_{A0} \Delta x - D_{AB} C_{A3} + 4D_{AB} C_{A2}}{3D_{AB} + (2k_G \Delta x)/S} \quad (7.130)$$

따라서 (a)와 (c)에 대한 유한 차분 방정식은 외부 물질전달을 고려하는 식 (7.130)을 사용하여 수정하기만 하면 된다.

## 제 15 절 유한한 두께의 낙하하는 층류 액막에서의 확산 및 반응

### 15.1 개념 설명

유한한 두께의 낙하하는 Newton성 유체의 경막에서, 기체 흡수, 액상 확산과 1차 반응이 일어나는 정상상태 물질전달

### 15.2 사용된 수치해법

편미분 방정식을 연립 상미분 방정식으로 나타내는 수치적 직선군법을 적용한 편미분 방정식의 해법

### 15.3 문제 설명

염기성 용액의 낙하 액체 경막으로의 CO<sub>2</sub>의 흡수를 고려하자. 용액 내에서 1차 비가역 반응이 일어난다. 흐름이 없는 경우의 비슷한 공정에 대해서는 문제 7.14에서 논의하였다. 경막에 녹아든 CO<sub>2</sub>의 농도는 아주 작아서, 액체의 점도는 이에 영향을 받지 않으며, 액체 내에서 벌크 흐름에 의한 물질전달은 무시할만 하다. 수직 벽을 따라서 흘러내리는 뉴튼성 액체의 정상상태 층류 속도 분포는 문제 5.3에서 논의된 바와 같이 다음과 같이 주어진다.

$$v_z = \frac{\rho g \delta^2}{2\mu} \left[ 1 - \left( \frac{x}{\delta} \right)^2 \right] = v_{z\max} \left[ 1 - \left( \frac{x}{\delta} \right)^2 \right] \quad (7.131)$$

액체 경막 내의 미분 부피에 대한 정상상태 물질수지는 다음과 같은 편미분 방정식으로 주어진다.

$$v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k' C_A \quad (7.132)$$

여기서  $v_z$ 는 속도(m/s),  $C_A$ 는 용해된 CO<sub>2</sub>의 농도(kg-mol/m<sup>3</sup>),  $D_{AB}$ 는 염기성 용액에 용해된 CO<sub>2</sub>의 확산 계수(m<sup>2</sup>/s),  $k'$ 은 중화반응에 대한 1차 반응 속도 상수(s<sup>-1</sup>)이다. 모든 변수들에 대한 수치는  $k'$ 을 제외하고는 문제 7.14에서와 같다. 경막 두께는  $\delta = 3 \times 10^{-4}$ m,  $v_{z\max} = 0.6$ m/s,  $v_{z\text{avg}} = (2/3)v_{z\max} = 0.4$ m/s이다.  $z$  방향으로의 식 (7.132)에 대한 경계 조건은 벽을 따라서 경막이 흐르기 시작하는 점에서  $C_A$ 는 0이다. 따라서 다음과 같이 된다.

$$C_A|_{z=0} = 0 \quad (7.133)$$

$x$  방향으로의 첫 경계조건은 경막의 표면에서  $C_A$ 가 주어져 있다는 것이고, 다음과 같이 표현된다.

$$C_A|_{x=0, z>0} = C_{As} = 0.03 \quad (7.134)$$

이는 외부 물질전달 계수가 아주 크다는 것을 의미한다.  $x$  방향으로의 두번째 경계조건은 벽에서 물질전달이 없다는 것이다. 따라서 다음과 같게 된다.

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial x} \right|_{x=\delta, z \geq 0} = 0 \quad (7.135)$$

- (a) 반응이 없는 경우에  $z = 1\text{m}$ 에서 각 노드점에서 용해된  $A$ 의 농도를 계산하라. 그림 7.13에 보이는 11개의 노드(10개 구간)를 대상으로 수치적 직선군법을 사용하라.
- (b) (a)의 경우에  $z = 1\text{m}$ 에서 경막에 의하여 흡수되는  $A$ 의 평균 플럭스를 계산하라.
- (c) (a)의 결과중 3, 5, 7 및 9번째 노드에서의 농도를  $z$ 의 함수로 도시하라.
- (d) 경막 표면에서의  $A$ 의 몰 흡수 속도를 계산하고 이를  $z = 1\text{m}$ 에서 액체 경막에 포함되어 나가는  $A$ 의 몰 흐름 속도를 비교하여 (a)의 결과의 타당성을 입증하라. 1m 너비의 경막을 고려하라.
- (e) 약 염기 용액과  $A$ 가 반응 속도 상수가  $k' = 1\text{s}^{-1}$ 로 주어지는 1차 비가역 반응을 하는 경우에 (a)와 (c)를 다시 풀어라.
- (f) (a)의 반응이 없는 경우에 대하여 (e)의 반응이 있는 경우에는 기상으로부터 몇 %가 더 흡수되는가?

#### 15.4 (부분) 해

(a) 수치적 직선군법이 문제 3.9에서 도입되었고, 문제 7.13에서 유한한 평판에서 반응이 일어나지 않는 비정상상태 확산문제에 적용되었다. 하지만 이 문제에서  $C_A$ 는  $x$ 로 나타내어지는 경막의 깊이와  $z$ 로 나타내어지는 낙하하는 경막의 위로부터의 거리의 함수가 되는 정상상태 문제이다. 이 문제에 대한 유한차분 요소는 그림 7.13에 주어져 있는 것과 같이 평판의 내부는  $N + 1 = 11$ 개의 노드를 포함하는  $N = 10$ 개의 구간으로 나누어진다.

직선군법은 상미분 방정식으로  $z$ 방향으로의  $C_A$ 의 변화를 기술하고  $x$ 방향으로의 변화를 기술하기 위하여 유한 요소를 이용할 수 있다. 이 방법을 적용하면 식 (7.132)로부터



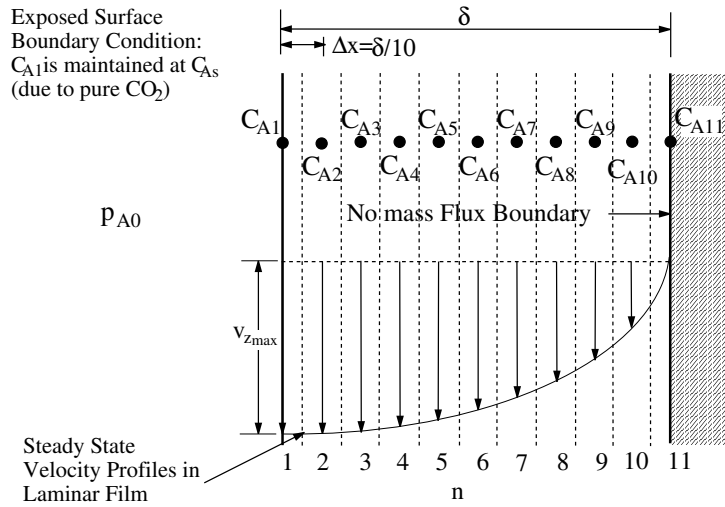


그림 7.13: 낙하하는 층류 경막 내에서 반응이 있는 물질전달

다음과 같은 방정식들을 얻을 수 있다.

$$\frac{dC_{An}}{dz} = \left( \frac{D_{AB}}{(\Delta x)^2} (C_{An+1} - 2C_{An} + C_{An-1}) - k' C_{An} \right) / v_{zn} \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.136)$$

여기서 식 (A.9)의 2차 중앙 차분 근사가 2계 도함수에 적용되었다. 식 (7.136)에서 속도  $v_{zn}$ 는  $x$ 에 대해서만 변하므로, 식 (7.131)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$v_{zn} = v_{zmax} \left[ 1 - \left( \frac{(n-1)\Delta x}{\delta} \right)^2 \right] \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.137)$$

### 경계조건들

식 (7.133)의 초기조건이 내부의 유한 요소들 각각에서 적용된다. 따라서

$$C_{An} = 0 \quad \text{at } z = 0 \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.138)$$

이 된다. 식 (7.134)로 주어지는 경계조건은 다음과 같이 첫 번째 유한 요소에 적용된다.

$$C_{A1} = 0.03 \quad \text{at } z \geq 0 \quad (7.139)$$

식 (7.135)는 벽에서  $C_A$ 의 도함수를 포함하고 있다. 이는 식 (A.7)의 2차 후방 유한 차분 근사를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_{A11}}{\partial x} = \frac{3C_{A11} - 4C_{A10} + C_{A9}}{2\Delta x} = 0 \quad (7.140)$$

앞의 식을  $C_{A11}$ 에 대하여 풀면 다음과 같이 된다.

$$C_{A11} = \frac{4C_{A10} - C_{A9}}{3} \quad (7.141)$$

가끔 수치적 교란이 앞의 식에 들어가서 음의 값을 주는 경우가 있다. 이러한 경우는 음의 값이 계산되었을 때  $C_{A11}$ 을 0으로 두어서 처리될 수 있다.

### 수치해

식 (7.137)에 대한 일반적인 유한 차분 표현은 속도 분포에 대한 식 (7.137)을 사용하여 다음과 같이 쓰여진다.

$$\frac{dC_{An}}{dz} = \left[ \frac{D_{AB}}{(\Delta x)^2} (C_{An+1} - 2C_{An} + C_{An-1}) - k' C_{An} \right] / \left\{ v_{z\max} \left[ 1 - \left( \frac{(n-1)\Delta x}{\delta} \right)^2 \right] \right\} \quad \text{for } (2 \leq n \leq 10) \quad (7.142)$$

초기조건들은 식 (7.138)의 경계조건으로부터 모두 0이 된다. 위와 같은 9개의 상미분 방정식과 나머지 경계조건들로부터 얻을 수 있는 식 (7.139)와 (7.141)를 사용하여 11개 노드에서  $z$ 의 함수로  $C_A$ 들을 계산할 수 있다. 좀 더 많은 노드를 사용하면 좀 더 정확한 결과를 얻을 수 있음을 명심하라. MATLAB의 상미분 방정식 해법은 위와 같은 방정식들을 푸는데 사용될 수 있다. 이 문제를 풀기위한 MATLAB 스크립트가 아래에 주어져 있다. 노드 번호만 바뀌는 반복적인 미분 방정식은 아래와 같이 간단히 나타낼 수 있다.

p715ac.m

```
clear all
z0=0;
zf=1;
C0(1)=0.03;
for i=2:10;
C0(i)=0;
end
[z,C]=ode45('p715af',[z0,zf],C0);
plot(z,C(:,3),z,C(:,5),'--',z,C(:,7),':',z,C(:,9),'-.');
xlabel('z'); ylabel('CA');
axis([z0,zf,0,0.02]);
```


p715acf.m

```

function dCdz=p715acf(z,C)
dCdz=zeros(10,1);
DAB=1.5e-9;
C(1)=0.03;
if(4*C(10)<C(9))
    C(11)=0;
else
    C(11)=(4*C(10)-C(9))/3;
end

kprime=0; %no reaction
vmax=0.6;
delta=3.e-4;
deltax=0.1*delta;
vavg=2/3*vmax;
dCdz(1)=0;
for i=2:10;
    dCdz(i)=(DAB*(C(i+1)-2*C(i)+C(i-1)))/deltax^2-kprime*C(i)/...
            (vmax*(1-((i-1)*deltax/delta)^2));
end
end

```

 (a)와 (c)에 대한 MATLAB 스크립트는 CHAP7 디렉토리의 p715ac.m과 p715acf.m으로 주어져 있다.

(b) 높이  $H$ 의 액체 경막으로의  $A$ 의 평균 흡수 플럭스는 다음과 같이 주어진다.

$$N_{Aavg} = \frac{\int_0^H \left( -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0,z} \right) dz}{H} \quad (7.143)$$

여기서  $N_{Aavg}$ 는 액체 경막으로 전달되는  $A$ 의 평균 플럭스(kg-mol/m<sup>2</sup>s)이고,  $H$ 는 경막의 높이(m)이다. 식 (7.143)은 미분되어 다음과 같이 된다.

$$\frac{dN_{Aavg}}{dz} = \frac{\left( -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \Big|_{x=0,z} \right)}{H} \quad (7.144)$$

초기조건은  $z = 0$ 에서  $N_{Aavg} = 0$ 이다. 이 방정식을 임의의 거리  $z$ 까지 적분하면 그와 같은 경막 높이에서의  $N_{Aavg}$  값을 얻을 수 있다. 식 (7.144)는 2차 전방 유한 차분 근사를 사용하여 다음과 같이 쓰여진다.

$$\frac{dN_{Aavg}}{dz} = -\frac{D_{AB}}{H} \frac{(-3C_{A1} + 4C_{A2} - C_{A3})}{2\Delta x} \quad (7.145)$$

$H = 1$  m에 대하여 (a)의 방정식 묶음과 함께 앞의 식을  $z = 1$  m의 최종값 까지 적분하면 원하는  $N_{A_{avg}}$ 를 결정할 수 있다.

(d) 반응이 없는 경우에 경막 내에서 A에 대한 총괄 정상상태 물질수지는 경막 표면에서 전달된 A는 경막을 따라 흘러나가는 A와 같아야 된다는 것을 요구한다. 높이  $H$ (m), 너비  $W$ (m)의 경막에 대하여 입력은 다음과 같이 주어진다.

$$M_A = N_{A_{avg}}HW \quad (7.146)$$

여기서  $M_A$ 의 단위는 kg-mol/s이다.

경막을 빠져나가는 A의 출력은 다음과 같이 계산된다.

$$M_A = W \int_0^\delta v_z C_A dx \quad (7.147)$$

여기서  $v_z$ 는 식 (7.131)에 따라서  $z$ 에 따라 변하고,  $C_A$ 는 (a)의 수치해로부터 결정되는 높이  $H$ 에서의 농도 분포이다.

식 (7.147)을 계산하기 위해서는 (a)의 해로부터 11개의 노드에서  $C_A$ 의 수치값이 사용된다. 적분은  $x$ 에 대하여  $v_z C_A$ 의 곱을 3차 스플라인이나 다항식으로 맞추고(fitting) 적분을 하여서 계산될 수 있다. 식 (7.146)과 (7.147)으로부터의 계산은  $H = W = 1$  m에 대하여 비교되어야 한다.

## 참고문헌

- [1] Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, New York: Wiley, 1960.
- [2] Taylor, R. and Krishna, R., *Multicomponent Mass Transport*, New York: Wiley, 1993.
- [3] Carty, R. and Schrodtt, J.T., "Concentration Profiles in Ternary Caseous Diffusion",
- [4] Geankoplis, C.J., *Transport Process and Unit Operations*, 3rd ed., Englewood Cliffs, N.J.: Prentice Hall, 1993.
- [5] Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1992.
- [6] Aris, R., *Chem. Eng. Sci.*, 6, 265, 1957.