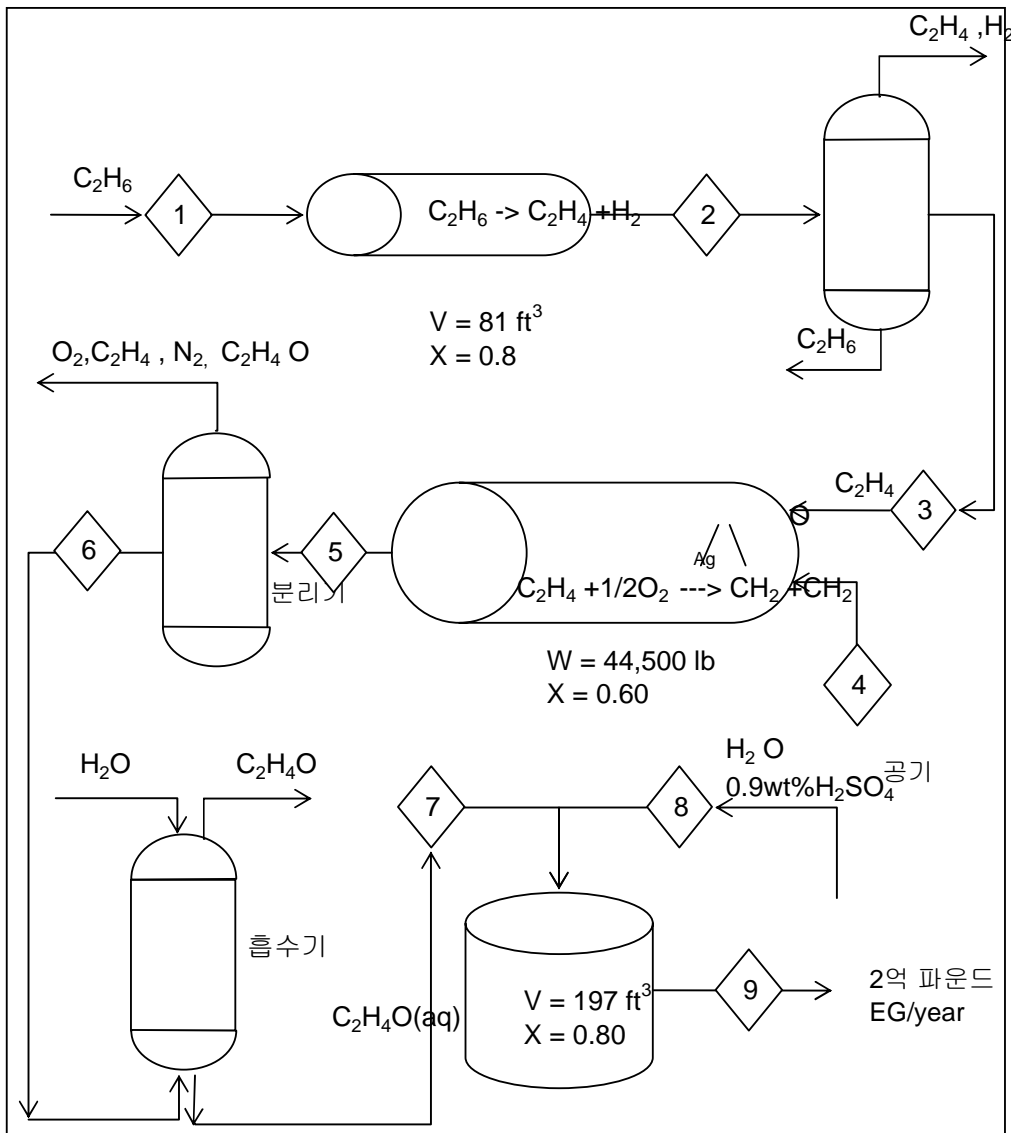


제 4 장 등온반응기의 설계(Isothermal Reactor Design)

4장에서는 이전의 세 장의 모든 내용을 종합하는 것과 같이 반응과 반응기를 서로 결합시켜 여러 가지 형태의 반응기들을 설계할 수 있는 논리적 체계를 배우게 됩니다.

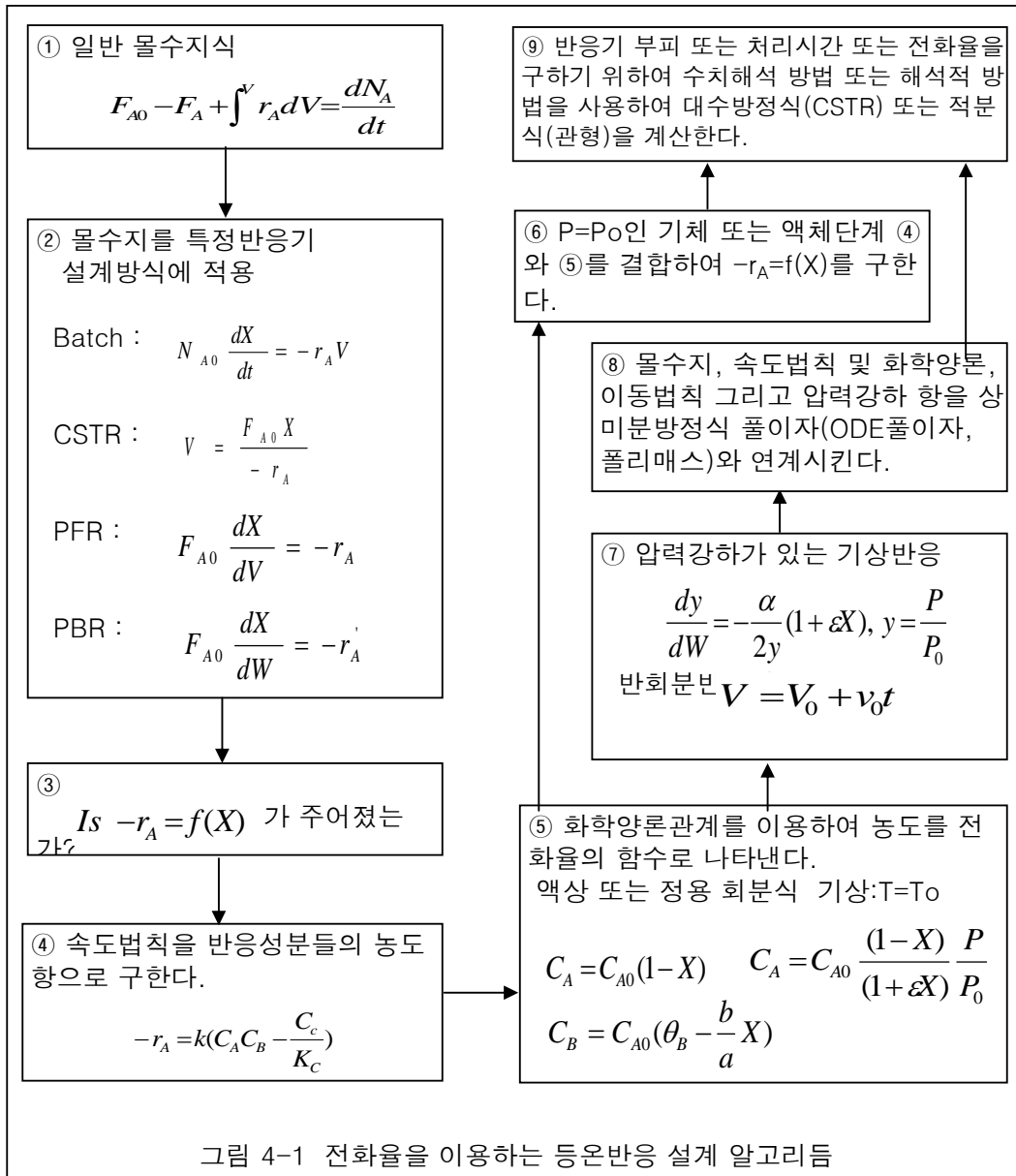
4장의 시작은 화학산업에서 가장 중요한 생산품 중의 하나인 에틸렌 글리콜의 생산공정의 간단한 기초 설계를 해 봄으로써 시작합니다. 그림 4-10의 내용인데, flow chart 순서대로 한다면 PFR→PBR→CSTR 순서로 해야 하는데, 난이도에 따라 순서를 바꾸었습니다. 그러므로 Batch→CSTR →PFR→PBR 순서로 설계를 해 봅니다.

아래그림은 ethane→ethylene → ethylene oxide→ ethylene glycol이 되는 공정을 보여줍니다. 연간 필요한 생산량으로부터 F_{A0} 를 계산하는 방법, 반응기 부피를 계산하는 방법 외에도, 반응 속도식의 데이터를 얻기 위하여 batch 실험 데이터를 가공하는 방법 등을 배우게 됩니다. 4장의 전반부는 아래 공정에 대한 내용입니다.



^a에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG), 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)
그림 4-10 에틸렌글리콜의 생산

4.1 등온 반응기 설계 체제



4.2 액상 회분식 반응기 자료의 대형화에 의한 CSTR 설계 scale up of Liquid-Phase Batch Reactor Data to the Design of CSTR

4.2.1 Batch Operation

회분식반응기 모델링은 물질출입이 없는 상태에서 완전혼합되는 반응기라 가정합니다. 액상반응을때와 기상반응일때 ($V = V_0$)

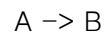
$$\frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = r_A$$

부피 크기가 일정하다고 하고 이를 농도항으로 나타내면.

$$\frac{1}{V_0} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{1}{V_0} \frac{dN_A}{dt} = \frac{d(N_A/V_0)}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = r_A$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A$$

비가역 1차반응에서 전하율X에 대한 시간을 구해보자.



정용회분식반응기의 경우(V=V₀)

$$\text{몰수지} \quad N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V_0$$

$$\text{속도법칙} \quad -r_A = kC_A$$

$$\text{화학양론} \quad C_A = C_{A0}(1 - X)$$

$$\text{몰수지 + 속도법칙 + 화학양론} \quad \frac{dX}{dt} = k(1 - X)$$

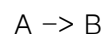
$$\frac{dX}{(1 - X)} = kdt$$

t가 0일때 X는 0이고 등온반응일경우 k가 일정하기 때문에 적분이 가능하므로.

$$\text{1차 등온 정용 회분식반응} \quad \int_0^t dt = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)}$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{1}{1 - X} \right)$$

비가역 2차반응에서 전하율X에 대한 시간을 구해보자.



정용회분식반응기의 경우(V=V₀)

$$\text{몰수지} \quad N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V_0$$

$$\text{속도법칙} \quad -r_A = kC_A^2$$

$$\text{화학양론} \quad C_A = C_{A0}(1 - X)$$

몰수지 + 속도법칙 + 화학양론 $\frac{dX}{dt} = kC_{A0}(1-X)^2$

$$\frac{dX}{(1-X)^2} = kC_{A0} dt$$

t가 0일때 X는 0이고 등온반응일경우 k가 일정하기 때문에 적분이 가능하므로.

2차 등온 정용 회분식반응 $\int_0^t dt = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^X \frac{dX}{(1-X)^2}$

예제 4-1은 batch 반응기로 부터 얻어진 데이터로 반응 속도 상수를 계산하는 예제 입니다. 그리 어렵지 않고 반응공학에서 중요한 기초에 해당되니 꼭 읽어 보시기 바랍니다.

[예제 4-1] 회분식자료에서 k의 결정
 에틸렌옥사이드를 가수분해시켜 연간 2억 파운드의 에틸렌글리콜을 생산할 수 있는 CSTR을 설계하고자 한다. 그러나 설계를 하기 전에 먼저 회분식반응기 실험을 수행하고 이를 해석하여 비반응속도상수 k를 구하는 것이 필요하다. 반응이 등온적으로 행해지기 때문에 비반응속도는 CSTR의 반응온도에서 구해야한다. 고온에서는 상당히 많은 양의 부산물이 생성되지만, 40°C이하의 온도에서는 반응이 충분한 속도로 진행하지 않으므로 반응온도를 55°C로 선택한다. 물은 일반적으로 과잉으로 존재하므로 물의 농도는 반응과정 중에 일정하다고 볼 수 있다. 반응은 에틸렌옥사이드에 관하여 1차이다.

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$$

$$\text{A} + \text{B} \xrightarrow{\text{catalyst}} \text{C}$$

실험실 실험에서는 2M(2kmol/m³)의 에틸렌옥사이드 수용액 500ml와 촉매로 사용된 0.9wt%의 황산을 함유하고 있는 물 500ml를 혼합하였다. 온도는 55°C로 유지하였다. 에틸렌글리콜의 농도를 시간의 함수로 기록하였다.(표 E4-1.1). 표 E4-1.1의 자료를 사용하여, 55°C에서의 비반응속도를 구하여라.

표 E4-1.1 농도-시간 자료

시간(min)	에틸렌글리콜의 농도 (kmol/m ³)
0	0
0.5	0.145
1	0.27
1.5	0.376
2	0.467
3	0.61
4	0.715
6	0.848
10	0.957

* 1kmol/m³=1mol/dm³=1mol/L

4.3 design of Continuous Stirred Tank Reactors(CSTRs)

연속교반탱크반응기(CSTR)는 액상반응의 경우에 주로 사용되어 사용빈도가 아주 높습니다.

4.3.1 A single CSTR

CSTR 설계방정식

몰수지
$$V = \frac{F_{A0} X}{(-r_A)_{exit}}$$

부피흐름속도가 반응에 따라 변화가 없을 때 (즉 $v = v_0$) 전하율 X 를 얻는데 필요한 부피 V 를 구하면

$$V = \left(\frac{v_0 C_{A0} X}{-r_A} \right)$$

공간시간으로 표현하면

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

이 식은 단일 CSTR이나 직렬된 CSTR의 첫 번째 반응기에 적용할 수 있습니다.

1차 비가역반응의 속도식은

속도식
$$-r_A = kC_A$$

반응중에 부피 변화가 없는경우(액상반응일때)

화학양론
$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

속도식과 몰수지식, 화학양론을 결합하면

$$\tau = \frac{C_{A0} X}{kC_{A0}(1-X)}$$

이 식을 전하율에 대한 식으로 다시 정리를 하면

$$X = \frac{\tau k}{1 + \tau k}$$

전하율에 대한 식을 화학양론식에 대입하면 성분 A의 반응기 출구농도 C_A 를 구할 수 있다.

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

여기에서 1차반응에 대한곱 τk 를 Damköhler 수 라고 한다.

담켈러수는 반응기 입구에서의 A의 반응속도와 대류전달 속도의 비이다.

$$Da = \frac{-r_{A0} V}{F_{A0}} = \frac{\text{입구에서의 반응속도}}{\text{A의 유입유량}} = \frac{\text{반응속도}}{\text{-----}}$$

1차 비가역의 경우

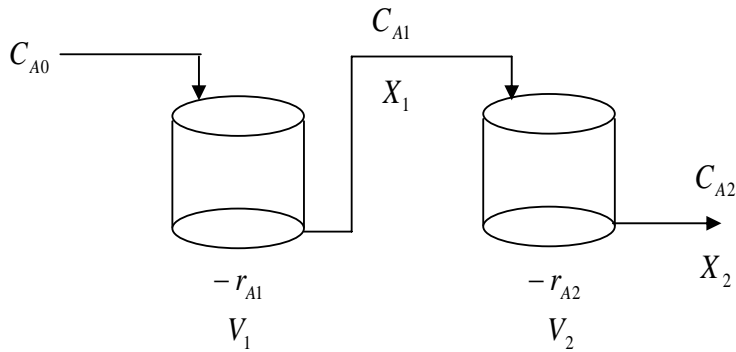
$$Da = \frac{-r_{A0} V}{F_{A0}} = \frac{kC_{A0} V}{v_0 C_{A0}} = \tau k$$

2차 비가역의 경우

$$Da = \frac{kC_{A0}^2 V}{v_0 C_{A0}} = \tau k C_{A0}$$

4.3.2 직렬의 CSTR(CSTRs in Series)

부피유량의 변화가 없는($v=v_0$) 1차반응



반응기 1로부터 유출되는 A의 농도는

$$C_{A1} = \frac{C_{A0}}{1 + \tau_1 k_1}$$

반응기 2에서 물질수지는

$$V_2 = \frac{F_{A1} - F_{A2}}{-r_{A2}} = \frac{v_0 (C_{A1} - C_{A2})}{k_2 C_{A2}}$$

두번째 반응기에서 유출되는 농도 C_{A2} 에 대해 풀면

$$C_{A2} = \frac{C_{A1}}{1 + \tau_2 k_2} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau_2 k_2)(1 + \tau_1 k_1)}$$

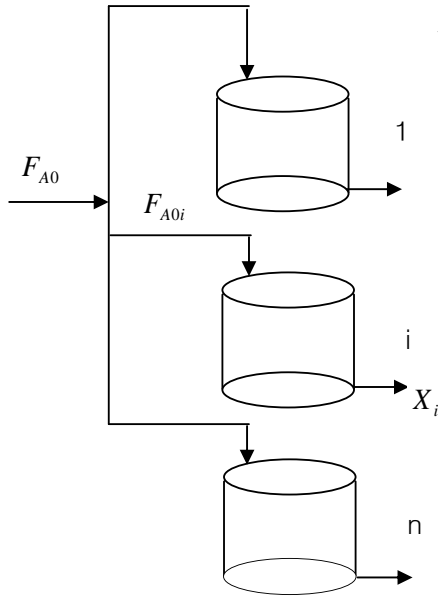
n 개의 같은 크기의 CSTR이 직렬로 연결되어 있다면, 반응기에서 나가는 농도는

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1 + \tau k)^n} = \frac{C_{A0}}{(1 + Da)^n}$$

n 개의 직렬탱크 반응기에서 전환율은

$$X = 1 - \frac{1}{(1 + \tau k)^n}$$

4.3.3 병렬의 CSTR(CSTRs in Parallel)



반응기들은 같은 크기, 같은 온도, 같은 공급속도를 가지고 있으므로 각 반응기의 전하율과 반응속도도 같다.

$$X_1 = X_2 = \dots = X_n = X$$

$$-r_{A1} = -r_{A2} = \dots = -r_{An} = -r_A$$

임의의 반응기 \$i\$에 대한 수지를 취하면
각 반응기의 부피는

$$V_i = F_{A0i} \left(\frac{X_i}{-r_{Ai}} \right)$$

각 반응기의 부피는 전체부피와 관련된다.

$$V_i = \frac{V}{n}$$

전체 몰유량은

$$F_{A0i} = \frac{F_{A0}}{n}$$

대입하면

$$V = \frac{F_{A0} X_i}{-r_{Ai}} = \frac{F_{A0} X}{-r_A}$$

4.3.4 CSTR에서의 2차반응

$$V = \frac{F_{A0} X}{kC_A^2}$$

부피유속이 일정한 경우는 $v=v_0$ $F_{A0} X = v_0 (C_{A0} - C_A)$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0} - C_A}{kC_A^2}$$

$$\tau = \frac{X}{kC_{A0} (1 - X)^2}$$

$$X = \frac{(1 + 2\tau kC_{A0}) - \sqrt{(1 + 2\tau kC_{A0})^2 - (2\tau kC_{A0})^2}}{2\tau kC_{A0}}$$

$$= \frac{(1 + 2\tau kC_{A0}) - \sqrt{1 + 4\tau kC_{A0}}}{2\tau kC_{A0}}$$

$$X = \frac{(1 + 2Da) - \sqrt{1 + 4Da}}{2Da}$$

아래의 예제 4-2를 통하여 4.1절에서 공부했던 단일CSTR, 직렬 CSTR, 병렬 CSTR, CSTR에서의 2차반응을 복습해 봅시다.

[예제 4-2] CSTR에서 연간 2억 1파운드 생산
 약 122억 톤의 에틸렌글리콜(EG)이 2000년에 생산되었는데, 이는 무게를 기준으로 할 경우에 매년 생산되는 미국의 화학제품 중에서 26번째로 많이 생산되는 것이다. 에틸렌글리콜의 절반은 부동액으로 사용되며, 나머지 절반은 폴리에스테르의 제조에 사용된다. 폴리에스테르류에서 88%는 섬유에 사용되며, 12%는 병이나 필름제조에 사용된다. 2004년에 에틸렌글리콜의 판매가격은 1파운드당 0.28달러였다.

연간 2억 파운드의 EG를 생산하고자 한다. 반응기는 등온적으로 운전된다. 1lbmole/ft³의 에틸렌옥사이드(EO)수용액이 촉매인 0.9wt%H₂SO₄를 함유한 수용액과 함께 같은 부피로 반응기에 공급된다. 비반응속도상수는 0.311min⁻¹이다. 반응기 대형화에 대한 실제적인 지침이 최근 무케시(Mukesh) 및 와스텔(Warsteel)에 의해 주어졌다.

(a) 80%의 전환율을 얻고자 하는 경우, 필요한 CSTR의 부피를 구하여라.
 (b) 두 개의 800gal반응기를 병렬로 연결하는 경우에 전환율은 얼마가 되는가?
 (c) 두 개의 800gal반응기를 직렬로 연결하는 경우에 전환율은 얼마가 되는가?

위 문제에서 눈여겨 볼점: 에틸렌 글리콜의 용도(중요성, 산업에서 차지하는 위치) 1년간 생산하고자 하는 양에서 반응율의 유량 F_{A0} 계산하기

4.4 관형반응기(Tubular Reactors)

PFR반응기내에서 압력강하가 있거나 PFR과 주위(surroundings)사이에 열교환이 있는 경우에는 반드시 플러그흐름 설계방정식의 미분형을 사용해야 합니다.

$$F_{A0} \frac{dX}{dV} = -r_A$$

압력강하나 열교환이 없는 경우에는 플러그흐름 설계방정식의 적분형이 사용이 됩니다.

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A}$$

플러그 흐름 설계방정식의 적분형에서 2차반응에 대한속도식을 대입하면

$$V = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{kC_A^2}$$

액상반응으로 일어나는 경우 (v=v₀)

PFR의 몰수지와 속도법칙을 결합한다.

$$\text{속도식} \quad \frac{dX}{dV} = \frac{kC_A^2}{F_{A0}}$$

액상에서 반응이 일어날때의 농도

$$\text{화학양론} \quad C_A = C_{A0}(1-X)$$

속도식과 화학양론을 결합하여 부피V에 관한 적분식으로 표현하면.

$$\text{결합} \quad V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2} \int_0^x \frac{dx}{(1-X)^2} = \frac{v_0}{kC_{A0}} \left(\frac{X}{1-X} \right)$$

결합한 부피V식에서 전화율X로 다시 풀면

$$X = \frac{\tau k C_{A0}}{1 + \tau k C_{A0}} = \frac{Da_2}{1 + Da_2}$$

여기서 Da_2 는 2차 반응에 대한 담윌러수이다.

기상반응으로 일어나는 경우

등온, 등압 기상반응의 경우에 농도는 전화율의 함수로서 다음과 같이 표현된다.
($T=T_0, P=P_0$)

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{1-X}{1+\varepsilon X} \right)$$

대입하면

$$V = F_{A0} \int_0^x \frac{(1+\varepsilon X)}{kC_{A0}(1-X)^2} dX$$

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}^2} \int_0^x \frac{(1+\varepsilon X)^2}{(1-X)^2} dX$$

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}} \left[2\varepsilon(1+\varepsilon)\ln(1-X) + \varepsilon^2 X + \frac{(1+\varepsilon)^2 X}{1-X} \right]$$

4.5 반응기 내의 압력강하

4.5.1 압력강하와 속도식

총전층 반응기에서 행해질 경우, 미분형 몰수지식을 촉매무게의 향으로 나타내면

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A \left(\frac{\text{gram moles}}{\text{gram catalyst} \cdot (\text{min})} \right)$$

속도식은

$$-r'_A = kC_A^2$$

화학량론관계로 부터

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X)}{1+\varepsilon X} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$$

몰수지식과 결합하고 등온조작이라고 가정하면

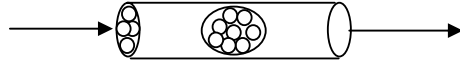
$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = k \left[\frac{C_{A0}(1-X)}{1+\varepsilon X} \right]^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)^2$$

$$\frac{dX}{dW} = \frac{kC_{A0}}{v_0} \left[\frac{C_{A0}(1-X)}{1+\varepsilon X} \right]^2 \left(\frac{P}{P_0} \right)^2$$

등온조작에서 오른쪽항은 전화율과 압력의 항이다

$$\frac{dX}{dW} = F_1(X, P)$$

4.5.2 충전층을 통한 흐름



Ergun 식

$$\frac{dP}{dz} = \frac{G}{\rho g_c D_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1.75G \right]$$

충전된 다공층내에서의 압력강하

$$\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right) \frac{F_T}{F_{T0}}$$

$$\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right) (1+\varepsilon X)$$

$$\beta_0 = \frac{G(1-\phi)}{\rho_0 g_c D_p \phi^3} \left[\frac{150(1-\phi)}{D_p} + 1.75G \right]$$

설계 결과는 이 장 앞에서 설명한 것과 같이 그림 4-10의 그림과 일치 합니다.
여기 까지 내용은 반응공학의 가장 중요한 내용을 설명 하였고 공부할수록
재미를 맛 보는 내용입니다.

4. 6 화학공장 설계

여태까지 공부한 내용은 앞에서 이미 언급한 것 같이 에탄으로부터 에일렌 글리
콜을 생산하는 공정을 종합적으로 설명하는 것 입니다.

한편 원가를 정하여, 판매 가격과 비교하여 이익을 추산하는 경제성 검토도 간단
하게 언급하고 있으니 읽어 보시면 그 동안 배운 내용이 정리가 될 뿐더러 재미도
있을 것 입니다.