Chap 8. 연속 반응에 대한 설계

8.1 비가역 연속 1 차 반응

$A \rightarrow R \rightarrow S, \quad k_1, k_2$

의 반응을 그림 8.1 과 8.2 에서 보이는 장치에서 반응을 시켰을 때의 농도 분포는 확연히 다르다. 그림 8.2 의 경우에는 빛이 도달하는 영역에서 A 가 R 이 되고 R 이 S 가 되는 반응이 충분히 일어날 정도의 빛의 세기가 크다. 따라서 중간체 R 의 농도는 아주 작게 된다.

위의 결과를 참고로 하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.
비가역 연속 반응에서 다른 조성의 유체를 혼합하는 것이 중간체 생성의 열쇠이다. 조성이 다른 유체와 전화율이 다른 유체를 혼합하지 않게 하면 중간체의 양을 최대로 얻을 수 있다. 즉 이를 반응기의 형태로 봤을 때는 PFR(혼합 없슴)이 MFR(완전혼합)보다 중간체의 생성에는 더 유리하다.

예제 8.1
어느 쪽이 PFR 에 더 가까운 지를 결정하면 됨

PFR, 회분 반응기의 정량적 검토
회분 반응기의 경우에는 이미 Chap. 3 에서 유도하였다. 밀도의 변화가 없는 경우에는 PFR 에서의 농도 분포는 회분 반응기에서의 t 를 τ로 바꾸기만 하면 된다. 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-k_1\tau}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}\right)$$

$$C_S = C_{A0} - C_A - C_R$$

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

$$\tau_{p,opt} = \frac{1}{k_{log\,mean}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

MFR 에서의 정량적 검토

그림 8.4 의 반응계에 대하여

반응물 A 에 대한 물질 수지

$$F_{A0} = F_A + (-r_A)V$$

$$vC_{A0} = vC_A + k_1 C_A V$$

$\tau_m = \dfrac{V}{v}$ 라 두면

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k_1\tau_m}$$

성분 R 에 대한 물질 수지

$$vC_{R0} = vC_R + (-r_R)V$$

$$0 = vC_R + (-k_1 C_A + k_2 C_R)V$$

$$C_R = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2\tau_m}$$

따라서

$$C_R = \frac{k_1\tau_m C_{A0}}{(1 + k_1\tau_m)(1 + k_2\tau_m)}$$

C_S 는 다음 식에서 계산된다.

$$C_{A0} = C_A + C_R + C_S$$

R 의 농도가 최대가 되는 시간은

$\dfrac{dC_R}{d\tau_m} = 0$ 에서 구하면

$$\tau_{m,opt} = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_2}}$$

이 때의 R 의 농도는

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{\left[(k_2/k_1)^{1/2} + 1\right]^2}$$

성능 특성, 반응 속도론 연구 및 설계에 대한 언급

$k_1 = k_2$ 인 경우를 제외하면, R 의 농도가 최대가 되는 시간은 PFR 이 MFR 보다 항상 빠르며, 그 시간 차는 k_2/k_1 이 1 에서 멀어질수록 커진다.

R 의 농도의 최대값은 PFR 에서가 MFR 에서 보다 항상 크다.
시간에 무관한 그림인 그림 8.4 (b)와 8.5(b)는 k_2/k_1 의 비를 구하는데 사용될 수 있다.
수율에 대한 그림 8.6 에서 보듯이 중간 생성물 R 의 수율은 항상 PFR 에서가 크다.

8.2 1 차 반응 다음에 0 차 반응인 연속 반응

$$A \rightarrow R \rightarrow S$$
$$-r_A = k_1 C_A$$
$$r_R = k_1 C_A - k_2$$

t=0 에서 $C_A = C_{A0}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$ 인 초기 조건 하에서 농도 분포를 구해보면

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

따라서

$$C_A = C_{A0} \exp(-k_1 t)$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2$$

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2$$

적분하면

$$C_R = C_{A0} - C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2 t$$

중간 생성물 R 의 농도가 최대가 되는 시간

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_{A0} \exp(-k_1 t) - k_2 = 0$$

$$t_{R,max} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{1}{K}$$

농도 분포는 그림 8.7 에 주어져 있다.

8.3 0 차 반응 다음에 1 차 반응인 연속 반응

$$A \rightarrow R \rightarrow S$$
$$-r_A = k_1$$

$$r_R = \begin{cases} k_1 - k_2 C_R & \text{A present} \\ -k_2 C_R & \text{A absent} \end{cases}$$

t=0 에서 $C_A = C_{A0}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$ 인 초기 조건 하에서 농도 분포를 구해보면

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1$$

따라서

$$C_A = C_{A0} - k_1 t$$

A 가 존재하는 시간 $t < \frac{C_{A0}}{k_1}$ 까지

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 - k_2 C_R$$

Laplace transform 을 이용하여 풀면

$$\overline{C}_R - C_{R0} = \frac{k_1}{s} - k_2 \overline{C}_R$$

$$\overline{C}_R = \frac{k_1}{s(s + k_2)}$$

$$\overline{C}_R = \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s + k_2}\right)$$

역 변환하면

$$C_R = \frac{k_1}{k_2}(1 - \exp(-k_2 t))$$

$t = \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서의 R 의 농도

$$C_R = \frac{k_1}{k_2}\left(1 - \exp\left(-\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right)\right)$$

A 가 존재하지 않는 시간 $t > \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서

$$\frac{dC_R}{dt} = -k_2 C_R$$

초기 조건 $t = \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서 $C_R = \frac{k_1}{k_2}\left(1 - \exp\left(-\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right)\right)$

적분하면

$$C_R = C_1 \exp(-k_2 t)$$

$$\frac{k_1}{k_2}\left(1 - \exp\left(-\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right)\right) = C_1 \exp\left(-\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right)$$

따라서

$$C_1 = \frac{k_1}{k_2}\left\{\exp\left(\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right) - 1\right\}$$

$$C_R = \frac{k_1}{k_2}\left\{\exp\left(\frac{k_2 C_{A0}}{k_1}\right) - 1\right\}\exp(-k_2 t)$$

중간 생성물 R 의 농도가 최대가 되는 시간은 $t = \frac{C_{A0}}{k_1}$ 이다.

왜 : A 가 존재하지 않는 시간 $t > \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서 $\frac{dC_R}{dt} = -k_2 C_R = 0$ 이 되는 시간은 무한대, 그 때의 R 의 농도는 0, A 가 존재하는 시간 $t < \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서 $\frac{dC_R}{dt} = k_1 - k_2 C_R = 0$ 이 되는 시간은 무한대가 되고, 이는 위의 조건, $t < \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에 위배된다. 따라서 $\frac{dC_R}{dt} = 0$ 이 되는 조건에서 최대값이 존재하지 않는다. 그림 8.8 에 주어진 농도 분포에서 볼 수 있듯이 $t = \frac{C_{A0}}{k_1}$ 에서 최대값이 존재한다.

8.4 반응 차수가 다른 비가역 연속 반응

해석적 해를 얻기 어렵다. 수치해석적 방법으로 풀어야 한다.

2 차 비가역 반응의 경우

$$A \rightarrow R \rightarrow S$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^2$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_R^2$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R^2$$

$k_1 = k_2 = 1$, t=0 에서 $C_A = 1$, $C_R = C_S = 0$

를 Matlab 에서 푸는 m-file(ch8_4.m, ch8-4f.m)들은 첨부하였다.

8.5 가역 반응

$$A \leftrightarrow R \leftrightarrow S$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - (k_2 + k_3) C_R + k_4 C_S$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_3 C_R - k_4 C_S$$

t=0 에서 $C_A = C_{A0}$, $C_R = C_S = 0$

위의 연립 미분 방정식을 Laplace transform 하면

$$s\overline{C}_A - C_{A0} = -k_1 \overline{C}_A + k_2 \overline{C}_R$$

$$s\overline{C}_R = k_1 \overline{C}_A - (k_2 + k_3)\overline{C}_R + k_4 \overline{C}_S$$

$$s\overline{C}_S = k_3 \overline{C}_R - k_4 \overline{C}_S$$

위의 연립 방정식을 풀어서 $\overline{C}_A, \overline{C}_R, \overline{C}_S$ 를 구하고 이를 역 변환 시키면 농도 분포를 구할 수 있다. $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$, t=0 에서 $C_A = 1$, $C_R = C_S = 0$ 를 Matlab 에서 푸는 m-file(ch8_5.m, ch8-5f.m)들은 첨부하였다.

8.6 비가역 연속-평행 반응

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$
$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$
$$S + B \xrightarrow{k_3} T$$

의 경우 A, R, S, T 의 입장에서 보면 연속 반응, B 의 입장에서 보면 평행 반응이 된다. 이와 같은 반응의 예: 벤젠, 또는 메탄의 연속적인 할로겐화

2 단계 비가역 연속-평행 반응

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$
$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

밀도가 일정하고 기초 반응이라 가정하면 속도식은 다음과 같다.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_B$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R C_B$$

생성물 분포에 대한 정성적 검토
-교과서 참조

PFR 이나 회분 반응기에서의 정량적 검토

$$\frac{r_R}{r_A} = \frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

이식을 3 장에서 다룬 적분인자를 사용하여 풀어보자

$$\frac{dC_R}{dC_A} - \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} = -1$$

적분인자 P 를 도입하면

$$\frac{d(PC_R)}{dC_A} = Q$$

$$P\frac{dC_R}{dC_A} + \frac{dP}{dC_A}C_R = Q$$

$$\frac{dC_R}{dC_A} + \frac{1}{P}\frac{dP}{dC_A}C_R = \frac{Q}{P}$$

비교하면

$$d(\ln P) = -\frac{k_2}{k_1}d(\ln C_A)$$

$$P = C_A^{-k_2/k_1},\quad Q = -C_A^{-k_2/k_1}$$

따라서

$$C_R = C_A^{k_2/k_1}\int_{C_{A0}}^{C_A} -C_A^{-k_2/k_1}dC_A$$

$$\frac{k_2}{k_1} \neq 1 \text{ 일때}$$

$$C_R = \frac{1}{1-k_2/k_1}\left[C_{A0}^{1-k_2/k_1} - C_A^{1-k_2/k_1}\right]C_A^{k_2/k_1}$$

$$\frac{C_R}{C_{A0}} = \frac{1}{1-k_2/k_1}\left[\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)^{k_2/k_1} - \frac{C_A}{C_{A0}}\right]$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 1 \text{ 일때}$$

$$C_R = C_A \ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)$$

R 의 최대 농도는

$\frac{dC_R}{dC_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A} = 0$ 이 되는 조건에서 구해진다.

$\frac{k_2}{k_1} \neq 1$ 일때

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}}\right)_{max} = \frac{1}{1-k_2/k_1}\left[\left(\frac{k_2}{k_1}\frac{C_R}{C_{A0}}\right)_{max}^{k_2/k_1} - \frac{k_2}{k_1}\left(\frac{C_R}{C_{A0}}\right)_{max}\right]$$

정리하면

$$\left(\frac{C_R}{C_{A0}}\right)_{max} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{k_2/(k_1-k_2)} = \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$

$\frac{k_2}{k_1} = 1$ 일때

$$C_{R,max} = C_{R,max} \ln\left(\frac{C_{R,max}}{C_{A0}}\right)$$

$$C_{R,max} = \frac{1}{e}$$

A-R-S 의 연속 반응으로 볼 경우에 대한

$0 = \Delta C_A + \Delta C_R + \Delta C_S$

B 의 입장에서 본 연속 반응에 대해서는

R 이 되기 위해서는 1 개의 B, S 가 되기 위해서는 2 개의 B 가 필요하므로

$\Delta C_B + \Delta C_R + 2\Delta C_S = 0$

MFR 에서의 정량적 검토

MFR 의 성능식에서

$$\tau_m = \frac{C_{A0} - C_A}{-r_A} = \frac{-C_R}{-r_R}$$

$$\frac{C_{A0} - C_A}{k_1 C_A C_B} = \frac{-C_R}{k_2 C_R C_B - k_1 C_A C_B}$$

정리하면

$$\frac{-C_R}{C_{A0} - C_A} = -1 + \frac{k_2 C_R}{k_1 C_A}$$

R 에 대해서 정리하면

$$C_R = \frac{C_A (C_{A0} - C_A)}{C_A + (k_2/k_1)(C_{A0} - C_A)}$$

R 의 농도가 최대가 되는 조건은

$\frac{dC_R}{dC_A} = 0$ 을 만족하는 C_A 를 구해서 윗식에 대입하여

$$\frac{C_{R,max}}{C_{A0}} = \frac{1}{\left[1 + (k_2/k_1)^2\right]^{1/2}}$$

PFR 및 회분 반응기에 대한 결과가 그림 8.13 에, MFR 에 대한 결과가 그림 8.14 에 주어져 있다.

반응속도론의 실험적 결정
그림 8.13 과 8.14 를 이용하면 실험결과로부터 반응속도 상수의 비를 결정할 수 있다.
예제 8.2 참고

위의 결과들을 셋 이상의 반응으로 별 어려움 없이 확장할 수 있을 것이다. 물론 관련된 수학적 해석은 약간 더 복잡해 질 것이다.

중합 반응은 수천 또는 그 이상의 연속 반응으로 생각할 수 있다. 따라서 조업 조건 및 반응기의 유형에 따라 분자량 분포가 달라질 수 있다.

8.7 Denbigh 반응

$$A\begin{cases} \xrightarrow{k_1} R\begin{cases} \xrightarrow{k_3} S \\ \xrightarrow{k_4} U \end{cases} \\ \xrightarrow{k_2} T \end{cases}$$

모든 반응을 1 차라고 하면

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - (k_3 + k_4)C_R$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_3 C_R$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = k_2 C_A$$

$$r_U = \frac{dC_U}{dt} = k_4 C_R$$

초기 조건 t=0 에서 $C_A = C_{A0}$, $C_R = C_{R0}$, $C_S = C_{S0}$, $C_T = C_{T0}$, $C_U = C_{U0}$

앞에서 다룬 A-R-S 의 연속 반응에 농도 분포를 푼 방법을 사용하면 별 어려움 없이 농도 분포를 구할 수 있다. 다만 주의해야 할 것은 앞에서와는 달리 초기에 모든 물질들이 존재한다는 것이다.
만약 반응이 1 차가 아니면 해석적으로 풀기는 어렵고 수치해법을 적용해야 한다.