5.2-1. 혼합흐름 반응기의 과도상태 (Fogler 책 참조)
과도상태 이므로 물질 수직식은 축적항을 고려하여 다음과 같이 된다.

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

밀도의 변화가 없다고 가정하면 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$C_{A0} - C_A + (-r_A)\tau = \tau\frac{dC_A}{dt}$$

1 차 반응이면 $(-r_A) = kC_A$ 이 되고
위 식에 대입하여 정리하면 다음과 같은 미분 방정식을 얻을 수 있다.

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

반응기내이 초기 농도가 C_{Ai}라 하면 초기 조건은 다음과 같다.

$$C_A = C_{Ai} \qquad \text{at} \;\; t = 0$$

Laplace 변환을 이용하여 풀면

$$s\overline{C}_A - C_{Ai} + \frac{1+k\tau}{\tau}\overline{C}_A = \frac{C_{A0}}{\tau}\frac{1}{s}$$

$$\left(s + \frac{1+k\tau}{\tau}\right)\overline{C}_A = \frac{C_{A0}}{\tau}\frac{1}{s} + C_{Ai}$$

$$\overline{C}_A = \frac{C_{A0}}{\tau}\frac{1}{s}\frac{1}{(s+a)} + C_{Ai}\frac{1}{(s+a)} \;\; ; \;\; a = \frac{1+k\tau}{\tau}$$

역 변환을 시키면

$$C_A = \frac{C_{A0}}{\tau}\frac{1}{a}[1 - \exp(-at)] + C_{Ai}\exp(-at)$$

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1+k\tau} - \left(\frac{C_{A0}}{1+k\tau} - C_{Ai}\right)\exp\left(-\frac{1+k\tau}{\tau}t\right)$$

5.3 정상상태 플러그 흐름 반응기(PFR)

PFR 은 MFR 과는 반대로 반응기 내에서 전혀 혼합이 일어나지 않는다고 가정한다. 따라서 조성은 위치에 따라 변하게 되므로 물질 수지는 MFR 에서의 반응기 전체가 아니라 미소 부피 dV 에 대해서 새워야 한다. 정상 상태 조업이므로 물질 수지식에서 축적항은 0 이 된다. 따라서 반응물에 대한 물질 수지식은 다음과 같이 된다.

입력 속도 = 출력 속도 + 반응에 의한 소모 속도

그림 5.5 과 같은 조건에 대하여

A 의 입력량 = F_A
A 의 출력량 = $F_A + dF_A$
반응에 의한 A 의 소모량 = $(-r_A)dV$

$dF_A = d[F_{A0}(1-X_A)]$의 관계를 이용하여 물질 수지식을 정리하면

$F_{A0}dX_A = (-r_A)dV$; PFR 에 대한 기본식이며 반드시 기억하고 있어야 함

위 식을 변수 분리하고 적분하면

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

따라서 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A}$$

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

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{X_i}^{X_f} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$\varepsilon_A = 0$ 인 일정 밀도 계에 대해서는

$$\frac{V}{F_{A0}} = -\frac{1}{C_{A0}} \int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{(-r_A)}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_{Af}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

이 경우에는 PFR 의 τ와 회분 반응기의 t 가 서로 같게 된다. 하지만 $\varepsilon_A \neq 0$ 인 경우에는 이 관계는 성립하지 않는다.

위의 식들에 대한 기하학적 의미는 그림 5.6 에 보이는 바와 같이 반응 속도의 역수를 반응기 출구와 입구에서의 농도 사이에서 , 또는 전화율 사이에서 적분한 면적이 τ 또는 τ/C_{A0} 가 된다.

비가역 0 차 반응

$-r_A = k$ 이므로

$$k\tau = \frac{kC_{A0}V}{F_{A0}} = C_{A0}X_A$$

비가역 1 차 반응

$-r_A = kC_A$

4 장에서 구한 농도와 전화율 사이의 관계를 적용하면

$-r_A = kC_{A0}\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}$ 를 위의 물질수지 식에 대입하고 적분하면

$$k\tau = -(1+\varepsilon_A)\ln(1-X_A) - \varepsilon_A X_A$$

가역 1 차 반응

A = rR

$-r_A = k_1 C_A - k_2 C_R$

4 장에서 구한 농도와 전화율 사이의 관계를 적용하면

$$C_A = C_{A0}\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}, \quad C_R = C_{A0}\frac{rX_A + M}{1+\varepsilon_A X_A}$$

평형에서는 반응 속도는 0 이므로

$$k_1 C_{A0}\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A} = k_2 C_{A0}\frac{rX_A + M}{1+\varepsilon_A X_A}$$

따라서

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{rX_{Ae} + M}{1 - X_{Ae}}$$

$$-r_A = k_1 C_{A0} \frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} - k_1 \frac{1 - X_{Ae}}{rX_{Ae} + M} C_{A0} \frac{rX_A + M}{1 + \varepsilon_A X_A}$$

$-r_A = k_1 C_{A0} \frac{M + r}{rX_{Ae} + M} \frac{X_{Ae} - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A}$ 를 물질수지 식에 대입하고 적분하면

$$k_1 \tau = \frac{M + rX_{Ae}}{M + r} \left[-(1 + \varepsilon_A) \ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) - \varepsilon_A X_A \right]$$

비가역 2 차 반응

$-r_A = kC_A^2$

4 장에서 구한 농도와 전화율 사이의 관계를 적용하면

$-r_A = kC_{A0}^2 \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)^2$ 를 위의 물질수지 식에 대입하고 적분하면

$$C_{A0} k\tau = 2\varepsilon_A (1 + \varepsilon_A) \ln(1 - X_A) - \varepsilon_A^2 X_A + (\varepsilon_A + 1)^2 \frac{X_A}{1 - X_A}$$

일정 밀도계 $(\varepsilon_A = 0)$에 대해서는 PFR 의 τ와 회분 반응기의 t 가 서로 같게 된다. 하지만 $\varepsilon_A \neq 0$ 인 경우에는 이 관계는 성립하지 않는다.

예제 5-4

기상 반응 : $A \rightarrow 3R$

불활성 물질 50%

$-r_A = 0.01 C_A^{1/2}$

$\varepsilon_A = \frac{4 - 2}{2} = 1$

따라서 반응속도는 전화율의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_A = kC_A^{1/2} = kC_{A0}^{1/2} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right)^{1/2}$$

따라서 최종 전화율 0.8 을 얻기 위한 공간 시간은 다음과 같이 주어진다.

$$\tau = C_{A0}\int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = \frac{C_{A0}^{1/2}}{k}\int_0^{0.8}\left(\frac{1+X_A}{1-X_A}\right)^{1/2} dX_A$$

에서

$\int_0^{0.8}\left(\frac{1+X_A}{1-X_A}\right)^{1/2} dX_A$ 를 matlab 을 사용하여 수치적으로 적분하는 m-file 은 첨부하였음.

예제 5.5
PFR 의 부피를 구하는 문제로 이해하는데 별 어려움이 없을 것임.

예제 5.6
회분 반응기에서의 적분법 해석과 비슷한 문제 이다. 가정된 반응 속도식을 PFR 의 성능 방정식에 적용하여 적분하고 적분 결과와 실험 결과가 일치하는 지를 따져서 일치하면 가정된 속도 식이 맞는다고 볼 수 있다.
$A + B \leftrightarrow R$, k_1, k_2
속도식을 유도하는 과정은 교과서에 잘 정리되어 있어, 그 결과만을 취하면

$$-r_A = k_1 C_{A0}^2 \frac{(1-X_A)(M-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)^2} - k_2 C_{A0}\frac{M'+X_A}{1+\varepsilon_A X_A}$$

PFR 에 대한 설계식에 대입하면

$$\tau = C_{A0}\int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1+\varepsilon_A X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A0}(1-X_A)(M-X_A) - k_2(M'+X_A)(1+\varepsilon_A X_A)}$$

문제에 주어진 조건에 따라 $M=1$, $M'=0$, $\varepsilon_A = -0.5$를 대입하여 정리하면

$$\tau = \int_0^{X_{Af}} \frac{(1-0.5X_A)^2 dX_A}{k_1 C_{A0}(1-X_A)^2 - k_2 X_A(1-0.5X_A)}$$

τ에 따라 X_A를 실험적으로 구하고, 그 결과를 위의 식에 대입하여 plot 하였을 때 실험결과와 위 식의 적분 결과가 일치하면 위의 속도식이 맞는 것이고 일치하지 않으면 위의 속도식이 맞지않는 것이다

흐름 반응기의 체재시간과 공간시간

공간 시간이 곧 반응기 내의 체재 시간을 의미하는 것은 아니다. 공간 시간은 반응기 입구 조건에서 계산되지만, 체재 시간은 반응기 내에서 일어나는 변화에 의존하게 된다. 만약 반응기 내에서 부피의 변화가 없다면 체재시간과 공간 시간은 일치한다.