Chap 6. 단일 반응에 대한 설계

6.1 단일 반응기들의 크기 비교

● 1차 및 2차 반응에 대한 MFR과 PFR의 반응기 크기 비교

다음과 같이 주어지는 반응 속도에 대하여

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^n$$

MFR의 크기는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\tau_m = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}}\right)_m = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}}\frac{X_A(1+\varepsilon_A X_A)^n}{(1-X_A)^n}$$

PFR의 크기는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\tau_p = \left(\frac{C_{A0}V}{F_{A0}}\right)_p = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = \frac{1}{kC_{A0}^{n-1}}\int_0^{X_A}\frac{(1+\varepsilon_A X_A)^n dX_A}{(1-X_A)^n}$$

같은 조건에서 같은 전화율을 얻기 위한 MFR 과 PFR 의 크기의 비는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\dfrac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_m}{\left(\dfrac{C_{A0}^n V}{F_{A0}}\right)_p} = \frac{\left[X_A\left(\dfrac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\right)^n\right]_m}{\left[\displaystyle\int_0^{X_A}\left(\frac{1+\varepsilon_A X_A}{1-X_A}\right)^n dX_A\right]_p}$$

밀도가 일정한 경우($\varepsilon_A = 0$)에 정리하면

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left[\dfrac{X_A}{(1-X_A)^n}\right]_m}{\left[\dfrac{(1-X_A)^{1-n}-1}{n-1}\right]_p} \qquad n \neq 1$$

$$\frac{(\tau C_{A0}^{n-1})_m}{(\tau C_{A0}^{n-1})_p} = \frac{\left(\dfrac{X_A}{1-X_A}\right)_m}{-\ln(1-X_A)_p} \qquad n = 1$$

위의 결과를 종합하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 양의 차수 반응에 대하여 특정 전화율을 얻는데 필요한 MFR 의 크기는 PFR 의 크기 보다 항상 크다. 이 부피의 비는 반응차수가 증가함에 따라 커진다.
2. 전화율이 작을 때는 반응기의 성능은 흐름 유형의 영향을 약간 받는다. 하지만 전화율이 클 때는 부피의 비가 급격히 증가하므로 흐름 유형이 중요하게 된다.
3. 반응중의 밀도의 변화도 설계에 영향을 미친다. 그러나 이의 영향은 흐름 유형과 비교할 때 보통 두번째 중요한 인자가 된다.

● 도식적 비교

임의 반응 차수에 대하여 반응 속도의 역수를 전화율에 따라 도시하면, PFR 의 크기는 그 곡선 아래의 면적과 연관되며, MFR 의 면적은 최종 조건으로 이루어지는 사각형의 면적과 연관된다. 그림 6.2 참조. 양의 차수 반응인 경우에는 같은 전화율을 얻기 위한 반응기 크기의 관점에서는 PFR 이 항상 유리하다.

6.2 다중 반응기계

● 직렬 또는 병렬 연결된 PFR

N 개의 반응기가 직렬로 연결된 경우

<u>첫 번째 반응기에 대한 공급 속도</u> F_0 를 근거로 하여 i 번째 반응기에 대한 물질 수지식은 다음과 같이 된다.

$$\frac{V_i}{F_0} = \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{-r}$$

직렬로 연결된 N 개의 반응기에 대해서는

$$\frac{V}{F_0} = \sum_{i=1}^{N} \frac{V_i}{F_0} = \sum_{i=1}^{N} \int_{X_{i-1}}^{X_i} \frac{dX}{-r} = \int_{0}^{X_N} \frac{dX}{-r}$$

: PFR 의 경우에는 직렬 연결된 총 부피가 V 인 반응기에서 얻을 수 있는 전화율과 부피가 V 인 반응기 하나에서 얻을 수 있는 전화율은 같게 된다.

예제 6.1

Branch D 와 Branch E 에서 같은 전화율을 갖기 위해서는 Branch D 와 Branch E 에서 V/F 가 같아야 한다. Branch D 는 50liter 와 30liter 의 두 반응기로 구성되는데 PFR 에서는 직렬 연결된 반응기는 두 반응기의 부피를 더한 한 반응기와 동일한 효과를 주므로 Branch D 에서의 부피는 80liter 로 볼 수 있다. –이하 교과서 참조-

● 직렬 연결된 동일한 크기의 MFR

앞에서 보았듯이 PFR 의 경우에는 직렬 연결의 효과는 없었다. 그 이유는 PFR 에서는 반응이 진행됨에 따라 농도가 연속적으로 변하기 때문이다. 하지만 MFR 에서는 농도가 순간적으로 변하기 때문에 PFR 과는 다를 것으로 기대된다.

밀도의 변화를 무시할 수 있는 경우에 대하여 동일한 크기의 MFR 의 직렬 연결 효과를 살펴 보자

(1) 1 차 반응($\varepsilon_A = 0$)

<u>첫 번째 반응기에 대한 공급 속도</u> F_0 를 근거로 i 번째 반응기에 대한 물질 수지

$$\tau_i = \frac{C_0\left(X_i - X_{i-1}\right)}{-r_{Ai}} = \frac{C_{i-1} - C_i}{kC_i}$$

$$\frac{C_{i-1}}{C_i} = 1 + k\tau_i$$

따라서 다음과 같은 관계를 유도 할 수 있다.

$$\frac{C_0}{C_N} = \frac{1}{1 - X_N} = \frac{C_0}{C_1}\frac{C_1}{C_2}\cdots\frac{C_{N-1}}{C_N} = \left(1 + k\tau_i\right)^N$$

$\tau_i = \frac{\tau}{N}$ 이므로

$$\frac{C_0}{C_N} = \left(1 + k\frac{\tau}{N}\right)^N = \left[\left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{N/k\tau}\right]^{k\tau}$$

$N \to \infty$ 의 극한을 취하면

$$\frac{C_0}{C_\infty} = \lim_{N\to\infty}\left[\left(1 + \frac{k\tau}{N}\right)^{N/k\tau}\right]^{k\tau} = e^{k\tau}$$: PFR 의 경우와 동일하게 된다.

- <u>무한히 작은 MFR 을 직렬 연결 시키면 PFR 과 같은 효과를 낸다.</u>

그림 6.5 와 그림 6.6 에는 각각 1 차 반응과 2 차 반응에 대하여 직렬 연결된 반응기의 수에 따른 성능 비교 도표가 그려져 있다. 그림에서 보듯이 반응기의 수가 아주 커지게 되면 PFR 과 같아 짐을 볼 수 있다.

예제 6.2

● 직렬로 연결된 다른 크기의 혼합흐름 반응기

(1) 주어진 계에서 전화율 찾기

그림 6.7 과 같은 계에 대하여 밀도의 변화가 없는 경우를 고려하자.
첫번째 반응기에 대한 성능방정식은

$$\tau_1 = \frac{V_1}{v} = \frac{C_0 - C_1}{(-r)_1}$$

위 식을 정리하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{1}{\tau_1} = \frac{(-r)_1}{C_1 - C_0}$$

i 번째 반응기에 대해서는 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$-\frac{1}{\tau_i} = \frac{(-r)_i}{C_i - C_{i-1}}$$

만일 반응속도식이 $(-r) = kC^n$ 처럼 함수형으로 알려져 있다면, 위의 식을 반응기 순서대로 풀어서 $C_1 \cdots C_i \cdots C_n$ 을 구할 수 있다.
반응속도식이 그림 6.8 과 같이 그래프 형태로 주어져 있다면 i 번째 반응기를 떠나는 농도 C_i 는 C_{i-1} 을 지나고 기울기가 $-\frac{1}{\tau_i}$ 인 직선을 그어서 직선과 반응속도의 교점으로부터 얻을 수 있다.

(2) 주어진 전화율에 대한 최상의 계 찾기

직렬로 연결된 두개의 MFR 에서 주어진 전화율을 얻는 최적의 반응기 크기는 다음과 같이 구할 수 있다.
각 반응기에 대한 성능식으로부터 다음과 같은 관계가 유도된다.

$$\frac{\tau_1}{C_0} = \frac{X_1}{(-r)_1}$$

$$\frac{\tau_2}{C_0} = \frac{X_2 - X_1}{(-r)_2}$$

목적 함수는 다음과 같이 구성된다.

$$\min(\tau_1 + \tau_2)$$

그런데 X_1 을 제외한 모든 조건들은 이미 주어져 있으므로 $(\tau_1 + \tau_2)$ 은 X_1 만의 함수가 된다. 따라서 이 문제는 다음과 같은 문제가 된다.

$$\frac{\partial(\tau_1 + \tau_2)}{\partial X_1} = 0$$

(3) 직사각형의 최대화

위의 수학적 표현은 그림 6.9 에서 사각형 KLMN 의 면적을 최대화하는 것과 동일한 문제가 된다.

해석 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

(i) $n>1$ 인 반응에서는 작은 반응기가 먼저 와야 된다.

(ii) $n<1$ 인 반응에서는 큰 반응기가 먼저 와야 된다.

(iii) 그럼 $n=1$ 인 경우에는 어떨까? 아마 같은 크기의 반응기가 최적이 아닐까? (한 번 확인해 볼 것!)

(4) 직렬 연결된 다른 유형의 반응기

그림 6.12 와 같은 반응기 연결에 대해서 최적 반응기 설계는 수학적으로 다음과 같이 수식화 할 수 있다.

$$\min(\tau_1+\tau_2+\tau_3)$$

$$\frac{\tau_1}{C_0}=\frac{X_1}{(-r)_1}, \quad \frac{\tau_2}{C_0}=\int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{(-r)}, \quad \frac{\tau_3}{C_0}=\frac{X_3-X_2}{(-r)_3}$$

$$\frac{\partial(\tau_1+\tau_2+\tau_3)}{\partial X_1}=0, \quad \frac{\partial(\tau_1+\tau_2+\tau_3)}{\partial X_2}=0$$

(5) 이상 반응기 세트의 최적 배열

(i) $n>0$ 인 반응에서는 반응기는 직렬연결 해야 한다. $n>1$ 인 경우에는 농도는 가능한 크게(즉 PFR-sMFR-lMFR), . $n<1$ 인 경우에는 농도는 가능한 작게(즉 lMFR-sMFR-PFR) 유지하여야 한다.

(ii) 반응속도-농도 곡선이 최대 또는 최소를 보이는 경우에는 간단한 규칙이 없으므로, 각 경우에 따라 결정해야 한다.