6.3 순환 반응기

PFR 에서 생성물을 재순환 시킬 필요가 있다.
순환비 R 은 다음과 같이 정의된다.

$$R = \frac{\text{반응기 입구로 되돌아가는 부피}}{\text{계를 떠나는 부피}}$$

R=0 : PFR

R=∞ : MFR

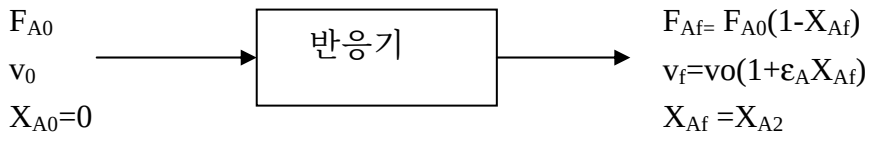
그림 6.13 의 기호를 사용하여 순환 반응기의 성능식을 유도해 보자.
PFR 에 대한 성능식

$$\frac{V}{F'_{A0}} = \int_{X_{A1}}^{X_{A2}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

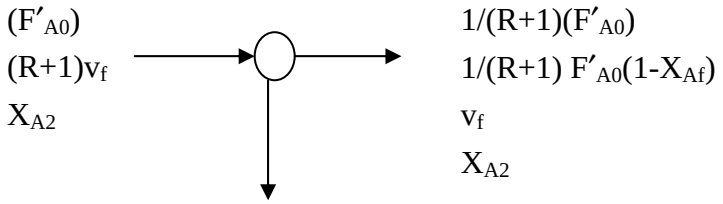
이때 F'_{A0} 은 반응이 없을 때의 molar flow rate 이다. 실제로 PFR 로 들어가는 molar flow rate 은 F_{A1} 이다. 만약 F_{A1} 를 사용하게 된다면 PRF 에 대한 성능식은 다음과 같이 바뀌어 져야 한다.

$$\frac{V}{F_{A1}} = \int_{X'_{A1}}^{X'_{A1}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

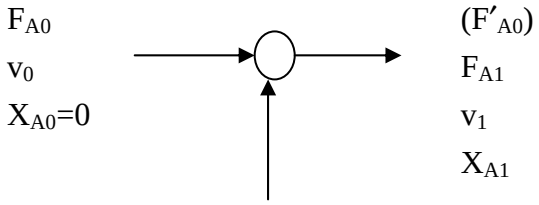
여기서 $X'_{A1} = 0$ 이고, X'_{A2} 은 X_{A2} 와는 다른 값을 가지게 된다. 하지만 F'_{A0} 를 기준으로 사용하는 것이 이어지는 해석에서 편리하다.
점 K-PFR-점 L-점 K 로 이어지는 순환흐름을 하나로 묶어놓고 생각하면



점 L 에서의 물질 수지



점 K 에서의 물질 수지



따라서

$$F'_{A0} = F_{A0} + \frac{R}{R+1}F'_{A0}$$

즉

$$F'_{A0} = (R+1)F_{A0}$$

$$v_1 = Rv_f + v_0$$

$$F_{A1} = F_{A0} + F_{A3}$$

$$F_{A3} = \frac{R}{R+1}F'_{A0}(1-X_{Af}) = RF_{A0}(1-X_{Af})$$

$$C_{A1}=\frac{F_{A1}}{v_1}=\frac{F_{A0}+F_{A3}}{v_0+Rv_f}=\frac{F_{A0}+RF_{A0}(1-X_{Af})}{v_0+Rv_0(1+\varepsilon_A X_{Af})}=C_{A0}\left(\frac{1+R-RX_{Af}}{1+R+R\varepsilon_A X_{Af}}\right)$$

4 장에서 유도한 농도와 전화율 사이의 관계

$X_{A1}=\frac{1-C_{A1}/C_{A0}}{1+\varepsilon_A C_{A1}/C_{A0}}$에 대입하면 다음과 같은 관계를 얻는다.

$$X_{A1}=\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af}$$

위의 결과들을 종합하면 순환 반응기의 성능 방정식은 다음과 같이 얻어진다.

$$\frac{V}{F_{A0}}=(R+1)\int_{\frac{R}{R+1}X_{Af}}^{X_{Af}}\frac{dX_A}{-r_A}$$

밀도 변화를 무시할 수 있는 경우는

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

이 식들의 기하학적 설명은 그림 6.14 에 주어져 있다. 그림에서 보듯이 $X_{A1}=\left(\frac{R}{R+1}\right)X_{Af}$과 X_{Af}에서의 PFR 의 성능식에 해당하는 것에 (R+1)을 곱한 것이 된다.

<u>1 차 반응의 경우</u>$(\varepsilon_A=0)$

$$\frac{k\tau}{R+1}=\ln\left[\frac{C_{A0}+RC_{Af}}{(R+1)C_{Af}}\right]$$

<u>2 차 반응의 경우</u>$(\varepsilon_A=0)$

$$\frac{kC_{A0}\tau}{R+1}=\frac{C_{A0}(C_{A0}-C_{Af})}{C_{Af}(C_{A0}+RC_{Af})}$$

R=0 이면 당연히 PFR 이 된다.

R=∞인 경우

$$kC_{A0}\tau = \frac{C_{A0}}{C_{Af}}\frac{(R+1)(C_{A0}-C_{Af})}{(C_{A0}+RC_{Af})} = \frac{C_{A0}}{C_{Af}}\left[\frac{R(C_{A0}-C_{Af})}{(C_{A0}+RC_{Af})}+\frac{(C_{A0}-C_{Af})}{(C_{A0}+RC_{Af})}\right]$$

R=∞의 극한을 취하면

$$kC_{A0}\tau = \frac{C_{A0}}{C_{Af}}\frac{C_{A0}-C_{Af}}{C_{Af}}$$

따라서

$k\tau = \frac{C_{A0}-C_{Af}}{C_{Af}^2}$: MFR 의 성능식과 같다. 즉 R=∞인 경우는 PFR 을 사용하여 MFR 의 효과를 낼 수 있다. 이는 그림 6.15 을 보아도 알 수 있다. 즉 R 이 증가할수록 MFR 의 경우와 같이 끝 점으로 이루어 지는 사각형의 면적과 반응기의 크기가 연관된다.

6.4 자동 촉매 반응

일반적인 n 차 (n>0)반응은 반응 초기에는 반응물의 농도가 커서 반응이 빨리 일어나나 반응이 진행되면서 반응속도가 느려지게 된다. 하지만 자동 촉매 반응의 경우에는 반응 초기에는 반응물이 되기도 하는 생성물이 존재하지 않아 반응 속도가 매우 느리나 반응이 진행되면서 반응물이 되는 생성물이 존재하게 되서 반응속도가 빨라지고 반응이 더 진행되면 이제는 반응물이 소진되면서 반응속도가 느려지는 특이한 반응속도 궤적을 보인다. 즉 반응속도-농도 그래프에서는 최대점을 반응속도의 역수-농도 그래프에서는 최소점을 보인다.

순환이 없는 PFR 과 MFR 의 비교

그림 6.19 에서 보듯이 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 전화율이 반응속도가 최대가 되는 점 보다 작을 경우에는 MFR 이 PFR 보다 우수
2. 전화율이 반응속도가 최대가 되는 점 보다 훨씬 클 경우에는 PFR 이 MFR 보다 우수

최적 순환 반응기 운전

위의 순환이 없는 반응기에 대한 결론에서 전화율에 따라 MFR 과 PFR 이 유리한 경우가 다르게 나타남을 알 수 있다. 순환 반응기는 R 에 따라 PFR 과 MFR 의 특성을 보이므로 전화율에 따른 최적 R 이 반드시 존재한다. 최적 R 은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{d(\tau/C_{A0})}{dR} = 0, \qquad \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_{\frac{RX_{Af}}{R+1}}^{X_{Af}} \frac{R+1}{(-r_A)}dX_A$$

적분 상한 and/or 하한이 미분하는 변수의 함수일 경우의 미분에 대한 Leibnitz 공식을 사용하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\left.\frac{1}{-r_A}\right|_{X_{Ai}} = \frac{\int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}}{(X_{Af} - X_{Ai})}$$

위의 식의 기하학적 의미는 X_{Ai} 에서의 $\frac{1}{-r_A}$ 가 $\int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$ 의 평균이라는 것이다.

반응기들의 결합

자동 촉매 반응에 대하여 생성물의 순환, 반응물의 분리/순환이 가능하다면 그림 6.21 에서 보여지는 경우가 최적의 반응기가 된다. 즉 반응물의 분리 없이 조업하는 경우 (그림의 a)에는 반응속도가 최대가 되는 점까지는 MFR, 그 다음은 PFR 에서 반응 시키는 것이 최적 조합이고, 생성물의 분리가 가능한 경우(그림의 b)에는 반응속도가 최대가 되는 점까지 MFR 에서 반응하고, 생성물을 분리하여 순환시키는 경우가 최적의 조건이 된다.

예제 6.3

$X_f = 0.9$ 로 고정되어 있으므로,

(a) 순환 반응기의 최적 조건은

X_{Ai} 에서의 $\frac{1}{-r_A}$ 가 $\int_{X_{Ai}}^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$ 의 평균이 되는 것이므로 전화율을 농도로 바꾸어서 풀면된다. 교과서 그림 E6.3.a 참고

(b) 하나의 MFR 을 사용하는 경우는 직접 계산이 되고, 두개의 MFR 을 사용하는 경우의 최적 조건은 교과서 그림 E6.3.b 의 하얀 사각형의 면적을 최대화 하는 것이 된다.

(c) MFR-PFR 을 사용하는 최적 반응기 배치는 반응속도가 최대가 되는 점까지는 MFR 그 이후는 PFR 에서 반응을 진해하는 것이다.