

化学工学講座 시리즈

第2編

反應工學

(均一相反應)

姜 雄 基*

1. 序 言

化學工業은 원래 原料를 調整하고, 이에 化學反應을 일으켜서 얻어지는 反應生成物을 分離精製하는 것으로 이루어져 있다. 原料 및 反應生成物의 처리工程에 대해서는 單位操作別로 오래전부터 체계화되어 있으나 化學反應을 하는 部門에 대해서는 1960年代에 와서야 反應工學으로 체계화 되기 시작하였다.

反應工學은 化學反應器의 設計, 操作, 最適化를 위한 工學이며, 化學反應 速度論에 기초를 두고 反應器 속에서의 流動特性을 解析應用하는 學問이라 할 수 있을 것이다. 流動特性 연구를 主眼點으로 하는 反應工學的인 取扱은 비단 化學反應器에만 適用되는 것이 아니고 一般 單位操作裝置의 解析에도 넓게 이용되는 것으로서, 廣義의 反應工學은 모든 流動裝置의 流動特性和 그 裝置의 效能을 關聯시키는 工學分野라 할 수 있다.

또한 化學反應器 解析에는 熱力學, 反應速度論, 流動力學, 熱傳達, 物質傳達 등 모든 基礎지식이 網羅되어야 하는 分野이므로 反應工學은 化學工學을 綜合하는 性格을 띤 分野라 할 수 있다. 卽 反應器의 效能은最適反應條件을 주는 溫度, 反應物質간의 混合, 反應器 속에서의 流體와 머무는 時間의 分布 등의 函數인 것이다.

反應工學 全般을 解說하려면 상당한 紙面이 필요할 것이므로 여기에서는 均一相系에서의 非可逆 一次反應을 反應의 例로 反應器 속에서의 流動特性和 關聯시켜 反應器의 效能을 計算하는 것을 解說하고 反應器의 流動特性 解析方法을 提示하는데 그치겠다.

非均一相系 反應에 대해서는 다음 기회에 解說이 있을 것으로 기대한다.

2. 反應裝置

化學反應速度는 一般的으로 濃度和 溫度에 따라 크게 변화하며 可逆反應인 경우는 濃도에 依해서 그 平衡組成도 달라지며, 目的生成物의 收率도 변화한다. 또한 副反應이 있으면 目的生成物의에 他物質도 生成되며 目的生成物이 逐次反應을 일으켜 변화하는 경우도 있다. 따라서 目的生成物을 經濟的으로 生産하기 위해서는 적절한 溫度, 壓力, 濃度反應時間을 反應裝置內에 維持할 필요가 있는 것이다.

反應裝置內의 濃度狀態에는 流體의 混合狀態, 物質移動速度, 反應器內에서의 흐름狀態 등에 따라 一般的으로 변화되며, 化學反應에 適合한 溫度를 反應器內에 維持시키려면 反應熱의 除去나 供給의 方法이 問題가 된다. 이와 같이 反應裝置에는 化學反應自體뿐 아니라 物理的因子들이 많이 考慮되어야 하며 目的에 따라서 여러가지 裝置가 考案될 수 있는 것이다.

여기에서는 熱交換方式, 操作方法과 現在 넓게 使用되고 있는 裝置에 대해서 간단히 설명하겠다.

2-1. 熱交換方式

反應熱의 交換方式으로서 (a) 反應系外와 一切 熱交換을 하지 않는 斷熱方式, (b) 反應器外壁 또는 器內에 裝備한 자켓(jacket), 蛇管(coil) 등을 통해서 間接적으로 다른 적당한 熱媒와 熱交換하는 外部 熱交換方式 등이 보통이고, 特殊한 경우에는, (c) 自己熱交換 및 (d) 蓄熱方式이 있다.

自己熱交換方式은 암모니아合成과 같이 氣固系의 觸媒反應器에 많이 使用되며 反應原料와 反應層間에 間接的인 熱交換을 行하고 原料의 豫熱과 反應層의 溫度調節을 함께 하는 方式이다. 또한 蓄熱方式은 炭化水素의 熱分解의 경우와 같이 주로 高溫下의 分相 吸熱反應에 使用되는 것으로서 層內溫度를 維持하기 위해서 燃燒氣體에 의한 加熱期間과 反應期間을 交代로 反復

* 高大 理工大 化學工學科

하는 방식이다.

2. 操作方法

(1) 回分操作(batch operation) 原料를 反應器에 裝入한 후, 生成物과 原料를 出入시키지 않고 反應시키는 操作을 回分操作이라고 한다. 이 경우는 反應器內의 組成은 時間에 따라 변화해 간다. 通常 裝置規模가 적은 경우나 反應時間이 긴 경우에 使用되는 操作이다.

(2) 連續操作(continuous operation) 原料와 生成物을 連續的으로 供給排出시키는 操作을 連續操作이라고 한다. 連續操作에 있어서는 濃度組成은 時間에 따라서 변화하지 않으며 定常狀態를 維持한다. 一般的으로 規模가 큰 경우에 使用되는 操作이며 操業費가 輕減된다.

(3) 半回分操作(semi-batch operation) 反應器操作에는 回分과 連續操作이 보통이나 半回分操作이 使用되는 경우도 있다. 半回分操作은 反應器內에 原料成分中 一部를 裝入해 두고 他成分을 連續的으로 添加하는 경우라든지 反應生成物만 連續的으로 排出시키는 경우 등을 말한다. 鹽化鐵觸媒를 溶解한 벤젠(benzene)을 反應器에 裝入하고 이에 氣體鹽素를 連續的으로 供給하여 크로벤젠(chlorobenzene)을 合成하는 경우는 그 한 예이며, 이 경우는 反應器內의 液組成 및 排出가스의 組成은 徐徐히 變해간다. 또한 에스텔(ester)合成과 같이 平衡이 存在하는 경우 生成物의 一部를 排出시켜 反應速度를 크게 한다든지, 反應熱이 큰 경우 急激한 溫度上昇을 막기 위해서 反應物의 一部를 少量씩 添加하는 것도 回分 操作이라 한다.

3. 理想反應器

反應器의 混合條件과 反應流體의 흐름 狀態에 따라 理論的인 取扱이 比較的 簡單한 세가지 理想型을 敎定하고 실제의 경우는 이러한 理想型으로부터 어떻게 올리는가를 풀이해 나가는 것이 反應工學的인 方法이다.

3-1. 理想回分反應器(Ideal Batch Reactor)

反應器속에서의 混合이 完全하여 反應物質의 濃度の 場所에 따른 變化가 없는 回分反應器를 理想回分反應器라 한다.

이러한 回分反應器에서는 反應이 주어지면 濃度は 時間만의 函數이며 $A \rightarrow R$ 되는 非可逆一次反應에 對해서는 아래와 같은 式이 成立한다.

$$-r_A = \frac{-dN_A}{Vdt} = \frac{-dC_A}{dt} = kC_A \quad (1)$$

$$\text{또는} \quad \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-kt} \quad (2)$$

단 $r_A = A$ 의 反應生成率, moles A produced per unit time per unit volume

$N_A = A$ 의 mole 數

$V =$ 反應器 부피

$t =$ 時間

$C_A = A$ 의 mole 濃度, moles A per volume

$C_{A0} = A$ 의 初期濃度

$k =$ 反應速度 常數

3-2. 押出流反應器(plug Flow Reactor)

正常狀態(steady state)로 流體가 反應器속을 흐를때 모든 流體가 入口에서부터 一定時間만 지나면 出口로 나오는 反應器를 押出流 反應器라 한다. 押出流(Plug Flow, Piston Flow or Slug Flow)는 流體의 흐름 方向의 速度가 흐름方向의 速度가 흐름方向만의 函數이고 흐름方向의 逆混合이 전혀없는 狀態에서 일어나는 것이다.

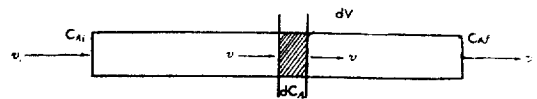


Fig. 1. Plug Flow Reactor.

Fig. 1에서 微分物質收支를 非可逆一次反應에 對해서 取해 보면

$$-v dC_A = (-r_A) dV = kC_A \cdot dV \text{ 이며}$$

解는

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = e^{-kt} \quad (3)$$

$$\bar{\tau} = \frac{V}{v}$$

이다.

단

$C_{Ai} =$ 入口의 C_A , $C_{Af} =$ 出口의 C_A .

$V =$ 反應器의 부피

$v =$ 單位時間에 흐르는 부피

$\bar{\tau} =$ 平均 滞在 時間

3-3. 完全混合流 反應器(Complete mixing Flow Reactor)

正常狀態의 흐름이고 反應器 속의 流體는 完全한 混合을 하여 一定한 濃度を 갖게 될때의 反應器를 完全混

合流 反應器라 한다.

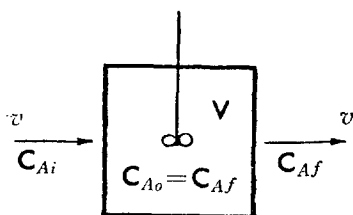
完全混合流는 逆混合流(Back mix Flow)라고도, 하며 이 경우는 反應器出口의 濃度가 反應器內의 濃度와 같게 된다.

따라서, 反應도 出口 濃度를 基準으로 反應하게 된다.

非可逆一次反應의 경우 入口와 出口의 物質收支는

$$vC_{Ai} - vC_{Af} = V(-r_A) = V k C_{Af} \text{ 이며}$$

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{1}{1 + k\tau} \quad (5)$$



2. Complete mixing Flow Reactor.

3-4. 理想反應器의 比較

押出流反應器는 反應器속에서 流體의 滯在時間이 均一하므로 回分反應器의 式(2)에 平均滯在時間 $\bar{\tau}$ 를 時間 t 代身 使用하여 얻어진 式이 (3)式이다. 또한 回分反應器와 押出流 反應器의 最終 濃度는 反應速度($-r_A$)를 時間에 따라서 또는 入口부터 出口까지 連續적으로 變化하는 모든 濃度の 어떤 積分으로 얻어지는 것이다.

反面 完全混合型 反應器는 流體의 濃度가 入口에서 곧 出口의 濃度가 된다고 생각하므로 出口濃度가 反應을 支配하는 濃度가 된다. 一般的인 非可逆 反應*의 경우는 反應速度($-r_A$)가 反應이 進行됨에 따라 減少되므로 같은 부피면 總反應量은 押出流型이 完全混合流型보다 많을 것이며 따라서 出口濃度는 적어질 것이다.

完全 混合型 反應器를 直結로 配列해 나가면 反應基準濃度는 最終 出口와 入口의 中間濃度가 있게 되며 無限大 個를 直列하면 押出流型 反應器와 같게 된다는 것을 쉽게 알 수 있다.

* : Auto Catalytic Reaction, $A + R \rightarrow R + R$ 되는 경우는 除外

4. 實際의 反應器

실제의 反應器에 대해서는 경우에 따라서 각가지 모

델을 사용한다. 이러한 모델을 理論 및 實驗으로 解析하고 각 경우의 反應器에 알맞는 모델을 確立하는 것이 反應工學 研究中 큰 몫을 차지해 왔다.

代表的인 것으로는 확산모델(dispersion model)을 적용한 管型反應器와 死域(dead zone) 및 지름 흐름(short circuit)를 導入한 槽型反應器가 있으며 前者는 押出流型의 變型이고 後者는 完全 混合型의 變型이라 할 수 있다. 실제 反應器 解析에는 이러한 모델들의 複合型을 사용하는 경우가 많으며 反應器에 따라 理論모델의 선택과 解析이 달라지는 것이다.

4-1. 管型 反應器(Tubular Reactor)

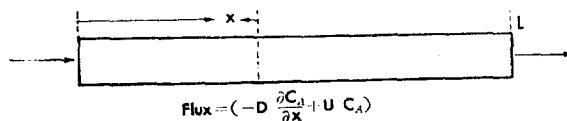


Fig. 3 Tubular Reactor.

Fig. 3과 같은 管型反應器에서 斷面積이 같고 比重이 일정하고 流速이 일정하고 正常狀態인 경우의 微分物質收支는 아래와 같다.

$$D \frac{d^2 C_A}{dx^2} - u \frac{dC_A}{dx} - (-r_A) = 0 \quad (5)$$

단 D =擴散係數, Dispersion coefficient

u =흐름方向의 流體의 速度

x =흐름方向

$(-r_A)$ =單位時間, 單位부피當 A 가 反應해서 없어지는 mole 수

A =斷面積

L =反應器의 길이

非可逆 一次反應인 경우는

$$D \frac{d^2 C_A}{dx^2} - u \frac{dC_A}{dx} - k C_A = 0 \quad (6)$$

이 되며 無次元 式으로는 (7)과 같다.

$$\frac{1}{Pe} \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A = 0 \quad (7)$$

단, $Pe = \frac{uL}{D}$ = Peclet 數

$$z = \frac{x}{L}$$

$$\tau = \frac{L}{u} = \text{平均滯在時間}$$

(7)식을 풀어서 出口濃度 C_{Af} 를求하면

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{4a \exp\left(\frac{Pe}{2}\right)}{(1+a)^2 \exp\left(\frac{ape}{2}\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{ape}{2}\right)} \quad (8)$$

단 $a = \sqrt{1 + \frac{4k\tau}{Pe}}$ C_{Ai} =入流濃度가 된다.

(8)式에서 $D \rightarrow \infty$, $Pe \rightarrow 0$ 이 되면

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{1}{1+k\tau}, \text{ 即 完全混合流가 되며 } D \rightarrow 0, Pe \rightarrow$$

∞ 가 되면

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = e^{-k\tau} \text{ 即 押出流가 된다.}$$

4-2. 槽型 反應器(Tank Reactor)

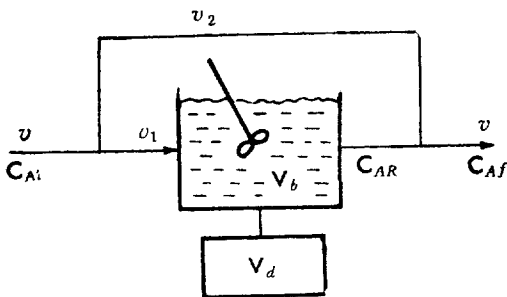


Fig. 4. Tank Reactor.

完全混合型 理想反應器의 실제로의 變型으로서, 反應器의 부피를 完全混合域(complete mixing zone)과 死域(dead zone)으로 나누고 지름흐름(short circuit flow)이 있다고 생각한 型이 Fig. 4에 圖示되어 있다. 지름흐름이란 反應에 參與치 않고 入口에서 出口로 直接 빠져 나가는 흐름, v_2 를 말하는 것이며 死域 V_d , 이란 흐름이 고여 있어서 反應物質의 흐름이 없는 부피를 말하는 것이다. 이러한 反應器에서의 反應은 v 란 흐름중 v_1 만, V 란 부피중 V_b 만 利用되는 完全混合型 反應器라 할 수 있다. 이 反應器에서 非可逆一次 反應이 進行된다면 아래와 같은 式이 成立한다.

$$\frac{C_{AR}}{C_{Ai}} = \frac{1}{1+k\tau_a} \quad \text{및}$$

$$v_1 C_{AR} + v_2 C_{Ai} = v C_{Af} \text{ 에서}$$

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{v_1}{v} \cdot \frac{1}{1+k\tau_a} + \frac{v_2}{v} \quad (9)$$

$$\text{단 } \tau_a = \frac{V_b}{v_1}$$

(9)式에서 지름 흐름이 없고 ($v_2=0$), $V=V_b$ (or $V_d=0$)이면 完全混合型의 式과 같게 된다.

5. 流體의 흐름 徑路(Flow Pattern)

押出流型, 完全混合型, 管型, 槽型 등 反應器에 대해서 前述하였는데 이들은 反應器속에서의 流體의 흐름 狀態에 差異가 있는 連續流 反應器들이다. 即 流體가 入口에서 出口로 흐름동안 어떤 흐름徑路를 갖는가 하는 것이 反應器型을 定하는 基本이 될 수 있다.

流體의 흐름徑路는 統計的으로 說明되어야 할 것이다. 어느만큼의 流體가 어떤 時間동안 反應器속에 있었는가 하는것이 反應器 속의 흐름狀態를 決定하는 要素가 될 것이며, 流體가 反應器속에 머무는 時間을 滞在時間(residence time)이라 하며, 滞在時間의 統計的인 分布(residence time distribution)가 流體의 흐름狀態와 反應收率을 決定해 주는 것이다.

入口에서 들어간 流體中, t_1 時間에서 t_2 時間동안 反應器속에서 머물다 나간 流體部分, 即 滞在時間이 t_1 에서 t_2 사이에 있는 確率을 $\text{Prob}(\tau_1 < \tau < \tau_2)$ 이라 하면 滞在時間 分布 函數 $f(\tau)$ 는

$$\text{Prob}(\tau_1 < \tau < \tau_2) = \int_{t_1}^{t_2} f(\tau) d\tau \quad (10)$$

또는

$$f(\tau') = \frac{d}{d\tau} \text{Prob}(\tau < \tau') \quad (11)$$

또한

$$\int_0^{\infty} f(\tau) d\tau = \text{Prob}(\tau < \infty) = 1 \quad (12)$$

이 된다.

이러한 滞在時間 分布는 反應器 入流에 순간적으로 濃度衝擊(concentration impulse)을 可하고 出口에서의 濃度를 時間의 函數로 얻으므로 測定된다. 이렇게 함으로서 어떤 時間(衝擊을 주는 時間)에 들어간 流體가 어느 時間後에 얼마나 出口에 나왔는가를 알 수 있

게 되는 것이다. 押出流型 反應器에서 이러한 試驗을 했다면 모든 流體가 같은 時間 反應器속에 머무르므로

$$f(\tau) = \begin{cases} \infty, & \text{when } \tau = \bar{\tau} \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (13)$$

가 되며 Fig. 5 와 같이 된다.

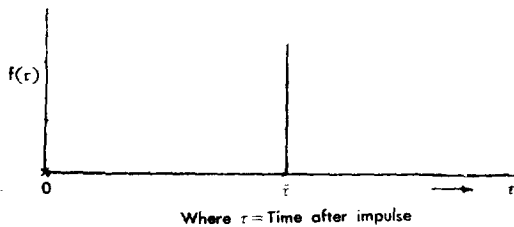


Fig. 5. Residence Time Distribution in Plug Flow Reactor
Where τ = time after impulse.

完全 混合型 反應器의 경우는 入流에 濃度衝擊을 주면 反應器속의 濃度는 均一하므로 그 순간에 어떤 濃度 C_0 가 될 것이며, 그후의 物質收支는 入流의 濃度가 0 이므로

$$v \times 0 - vC = V \frac{dC}{dt}$$

가 될 것이며 이를 풀면

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\tau/\bar{\tau}}$$

가 된다. 따라서 流體의 滯在時間이 τ_1 에서 τ_2 사이에 있을 確率은

$$\text{Prob} (\tau_1 < \tau < \tau_2) = \frac{\int_{\tau_1}^{\tau_2} C d\tau}{\int_0^{\infty} C d\tau}$$

이며

$$f(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\tau/\bar{\tau}} \quad (14)$$

가 되며 Fig. 6 과 같이 된다.

完全 混合型 反應器에서 非可逆一次反應을 할 때 入流에서 出口로 나가는 流體가 滯在한 時間만큼 回分 反應器에서 같은 時間으로 反應함과 같고 出口의 平均 濃度는 各 滯在時間동안 反應한 濃度들의 平均値라 생

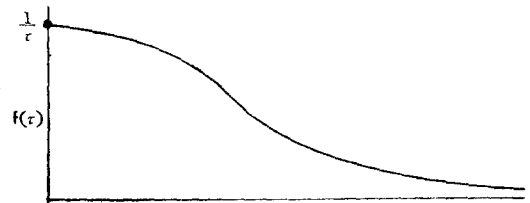


Fig. 6. Residence Time Distribution in Complete Mixing Flow Reactor.

각할 수 있다. 卽 初期濃度 C_{Ai} 부터 τ 時間 回分反應器에서 反應하면 A의 濃度는 (2)式에서

$$C_A = C_{Ai} e^{-k\tau} \quad \text{이며}$$

完全混合型 反應器의 出口濃度 C_{Af} 는

$$C_{Af} = \int_0^{\infty} C_A \cdot f(\tau) d\tau = C_{Ai} \int_0^{\infty} e^{-k\tau} \frac{1}{\bar{\tau}} \cdot e^{-\tau/\bar{\tau}} \cdot d\tau$$

또는

$$\frac{C_{Af}}{C_{Ai}} = \frac{1}{1 + k\bar{\tau}}$$

가 되며 이는 (5)式과 같다.

一般的으로 連續流 反應器에서의 出口濃度 C_{Af} 는 入口濃도와 같은 初期濃도로 回分反應器에서 τ 時間 反應했을 때 얻어지는 濃度 $C_A(\tau)_{\text{batch}}$ 와 滯在時間分布 函數 $f(\tau)$ 로서 다음과 같이 얻어진다.

$$C_{Af} = \int_0^{\infty} C_A(\tau)_{\text{batch}} \cdot f(\tau) d\tau \quad (15)$$

(15)式에서 보는 바와 같이 工學으로 反應器 效能을 定해 주는 決定的인 要素가 滯在時間 分布인 것이다. 따라서 滯在時間 分布의 類似性을 比較함이 反應器의 比較에 있어서 가장 큰 比重을 차지할 것이다. 서로 틀리는 平均滯在時間을 갖는 反應器의 滯在時間分布 比較에는 無次元 滯在時間(dimensionless residence time), $\theta = \frac{\tau}{\bar{\tau}}$ 를 사용한다. 例컨데 모든 完全 混合型 反應器의 滯在時間 分布는

$$f(\theta) = e^{-\theta}$$

로 나타내며 反應器의 흐름 徑路는 이 $f(\theta)$ 로서 決定

될 수 있을 것이다.

6. 結 言

이상 非可逆 均一相 一次反應을 例로 反應工學을 解說하였다. 實제는 化學反應도 複雜할 것이고 反應器型도 複合的으로 생각해야 할 때가 많을 것이다. 그러나 本解說로서 反應工學의 大體的인 윤곽과 反應工學이 問題로 삼고 있는 뜻들이 傳達되었다면 所期의 目的을 達成했다고 생각한다.

反應工學을 더 알고 싶은 分은 아래의 書籍을 參考하면 될 것이다.

- O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering",
John Wiley & Sons, Inc. 1962
- K. Denbigh, "Chemical Reactor Theory,"
Cambridge Univ. Press 1965
- J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics,"
Mc Graw Hill Book Co., 1970