

# Catalyst Engineering

2dayclean

2025/10/27

## Contents

<b>11 Basics of Non-Ideal Flow</b>	<b>1</b>
11.1 Resident Time Distribution . . . . .	2
11.1.1 Pulse injection . . . . .	3
11.1.2 Step injection . . . . .	3
11.1.3 Mean time and variance . . . . .	4
11.2 Examples of RTD . . . . .	4
11.3 Conversion in Non-Ideal Flow Reactors . . . . .	4
<b>12 Compartment Model</b>	<b>6</b>
12.1 Model Calculation . . . . .	6
<b>13 Dispersion Model</b>	<b>8</b>
13.1 Small Deviation, $V_d$ is smaller than 0.01 . . . . .	8
13.2 Large Deviation, $V_d$ is larger than 0.01 . . . . .	8
13.2.1 Closed vessel boundary condition . . . . .	9
13.2.2 Open vessel boundary condition . . . . .	9
13.3 Chemical Reacion and Dispersion . . . . .	10
<b>14 The Tank-In-Series Model</b>	<b>10</b>
14.1 Pulse Response experiment and RTD . . . . .	10
<b>15 Laminar Flow Reactor (LFR)</b>	<b>11</b>
<b>16 Convection Model for Laminar Flow Reactor</b>	<b>12</b>
<b>17 Earliness of Mixing, Segregation, and RTD</b>	<b>12</b>
17.1 Segregation . . . . .	12
<b>18 Heterogeneous Reactions - Introduction</b>	<b>12</b>
<b>19 Solid Cataylzed Reactions</b>	<b>13</b>
19.1 Catalysis . . . . .	13

## 11 Basics of Non-Ideal Flow

*We have learned about what the ideal flow is.*

반응공학에서, Reactor의 flow pattern에 대해 배울 때 이미 ideal flow에 대해 다른 바 있다. 우선, ideal reactor의 예시로 Batch reactor, Plug Flow Reactor(PFR), 그리고 Mixed Flow Reactor(MFR)을 배웠으며, 이 중 steady-state와 non-ideal flow를 가정하는 PFR과 MFR에 대해 다음과 같은 특징을 가지고 있다고 배웠다.

1. **PFR** : no overtaking (FIFO). 즉, 모든 stream이 같은 속도와 같은 resident time을 갖는다.

2. **MFR** : perfect mixing. 즉, inlet을 제외한 모든 위치에서 동일한 concentration을 갖는다.

그렇다면, non-ideality는 이를 만족하지 않는 데에서 나올 것이다. Real flow(non-ideal flow)에서는 다음과 같은 요소를 고려해야 한다.

1. **RTD** : Resident Time Distribution. 실제 reactor에서는 PFR이나 MFR에서 기대되는 resident time을 가지지 않을 것이다.
2. **State of Aggregation** : Microfluid( $SoA = 0$ )에서부터 Macrofluid( $SoA = 1$ )까지 다양한 variation이 있겠지만, 그 중에서 microfluid(흔히 생각하는 유체)와 macrofluid(droplets, 혹은 덩어리들)만을 학부에서 다룬다.
3. **Mixing** : Backmixing이 아예 일어나지 않는 PFR은 현실에 존재하기 어려우므로, mixing이 earlier하게 되는지, uniform하게 되는지, late하게 되는지를 고려해야 한다.

## 11.1 Resident Time Distribution

Resident Time Distribution, 혹은 **Exit Age Distribution**  $E$ 는 reactor 안에 들어간 물질들이 reactor 안에서 얼마나 오래 머무르고 있는지 그 resident time을 distribution으로 나타낸 것이다. RTD를 얻기 위해서는 tracer가 될 물질을 reactor에 넣어주어야 하는데, 이 때 tracer로 측정한 RTD가 reactor의 RTD를 정확히 대표하기 위해서는 몇 가지 조건이 필요하다. 우선, 우리의 반응 대상이 될 Reactant와 그 물리적 성질(viscosity, molecular size, density, ...)이 유사해야 할 것이다. 그리고, tracer는 반응하지 않는 non-reactive 물질이어야하며, 현실적으로 '측정'하기 위해서는 non-toxic할 필요가 있다. 마지막으로, 측정의 용이성을 위해 tracer가 쉽게 detect되는 물질이어야 한다.

### Definition 11.1

RTD  $E$ 는 reactor에 들어가는 element들의 resident time을 나타낸 distribution으로,  $E(t) \geq 0$ 이면서  $\int_0^\infty E dt = 1$ 을 만족해야만 한다.

따라서, RTD는 일종의 확률 밀도 함수(probability density function; pdf)이며, 일종의 'reactor를 대표하는 함수'로 생각할 수 있다.

RTD를 구하기 위해서는 tracer를 처음에 넣어주는 과정이 필요하다. 반응기의 inlet에 넣어주는 injection에서 tracer의 농도를  $C_{in}(t)$ 로 쓰면, 반응기의 outlet에서 관측되는 tracer의 농도  $C_{out}(t)$ 는 다음과 같은 논의를 통해 계산할 수 있다.

시간  $t$ 에 관측되는 output의 tracer 농도는, 각 시간  $0 \leq t' \leq t$ 에 대해 시간  $t'$ 에 들어간 input의 농도와  $E(t-t')dt'$ 의 곱(들의 합)이다. 다시 말해,

$$\begin{aligned} C_{out}(t) &= \sum_{i=1}^{\infty} C_{in}(t_i) E(t - t_i) \Delta t_i \\ &\equiv \int_0^t C_{in}(t') E(t - t') dt' \\ &= C_{in} * E(t) \end{aligned}$$

즉,  $C_{out}$ 은  $C_{in}$ 과 RTD  $E$ 의 convolution이다.

특히, convolution은 symmetric하므로,  $C_{out} = C_{in} * E = E * C_{in}$ 이다.

### 11.1.1 Pulse injection

Pulse injection이란,  $C_{in}$ 으로 Dirac delta function  $k\delta(t - 0)$ 을 주입하는 것을 의미한다. ( $k$ 는 상수) 그 결과로 나오는  $C_{pulse} = C_{out}$ 을 알고 있다면,  $E$ 를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$C_{pulse} = k\delta(t) * E$$

$$E = \frac{C_{pulse}}{k}$$

특히,  $\int_0^\infty Edt = 1$ 으로부터,  $k = \int_0^\infty C_{pulse}(t)dt$ 여야함을 의미한다. 넣어 준 tracer의 양이  $M$ 이라면, 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$M = \int_0^\infty vC_{pulse}dt$$

$$\frac{M}{v} = \int_0^\infty C_{pulse}dt = k$$

따라서,

$$E = \frac{C_{pulse}}{\int_0^\infty C_{pulse}dt}$$

$$= \frac{C_{pulse}}{M/v}$$

### 11.1.2 Step injection

Step injection이란,  $C_{in}$ 으로 (Heaviside) Step function을 주입하는 것을 의미한다. Step function  $H(x)$ 은 Dirac delta function의 적분이고,  $\frac{d}{dx}(f * g) = \left(\frac{d}{dx}f\right) * g$ 로부터,

$$C_{out} = C_{in} * E$$

$$\frac{d}{dt}C_{out} = \frac{d}{dt}C_{in} * E$$

$$= \delta(t) * E$$

$$E = \frac{\frac{d}{dt}C_{out}}{\int_0^\infty C_{out}dt}$$

$$= \frac{\frac{d}{dt}C_{out}}{C_{out}(\infty)}$$

를 얻는다. 그런데,  $C_{out}(\infty) = C_{max} = \frac{\dot{m}}{v}$  ( $\dot{m}$ 은 inlet에 들어가는 tracer의 mass flow rate)로부터,

$$E = \frac{\frac{d}{dt}C_{out}}{C_{max}}$$

를 얻는다. 여기서,  $E$ 의 integration  $F$ 는 누적 확률 분포의 역할을 하게 될 것이다. 그러므로,

$$F = \frac{C_{out}}{C_{max}}$$

를 얻는다.

### 11.1.3 Mean time and variance

지금까지의 직관을 통해,  $E$ 가 일종의 pdf임을 이용하면 mean time과 그 variance를 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\bar{t} = \mathbb{E}[t] = \int_0^\infty t E dt$$

$$\sigma^2 = \text{var}[t] = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 E dt$$

그런데,  $E$ 의 차원은  $[s^{-1}]$ 이다. 따라서, 이를 Nondimensionalization해줌으로써 다음을 얻을 수 있다.

$$\theta := \frac{t}{\bar{t}}$$

$$E_\theta := \bar{t} E(\theta)$$

그러면,  $E_\theta$  역시 넓이가 1이며 그 mean이 1인 pdf이다.

## 11.2 Examples of RTD

### PFR case

PFR의 경우에는 backmixing이 없으므로, resident time  $\bar{t} = \frac{V}{v}$ 를 고려하면 다음과 같이  $E$ 가 나타난다.

$$E(t) := \delta(t - \bar{t})$$

$$E_\theta(\theta) := \delta(\theta - 1)$$

### MFR case

MFR의 경우에는 perfect mixing이 일어나므로, pulse injection에 의해, 다음과 같은 mass balance를 세울 수 있다.

$$0 - C_{\text{out}} v = V \frac{dC_{\text{out}}}{dt}$$

$$-\frac{dC_{\text{out}}}{C_{\text{out}}} = \frac{1}{\bar{t}}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_{\text{out}}}\right) = \frac{t}{\bar{t}}$$

$$C_{\text{out}} = C_0 \exp\left(\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

따라서, normalization한  $E$ 는 다음과 같다.

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(\frac{t}{\bar{t}}\right)$$

## 11.3 Conversion in Non-Ideal Flow Reactors

Non-ideality를 고려할 때,  $-r_A = kC_A^n$ 에 대해 다음과 같은 전략이 유효하다.

- $n > 1$  : late mixing이 일어나는 편이 더 유리하다.
- $n < 1$  : early mixing이 일어나는 편이 더 유리하다.

Macrofluid의 경우에, 모든 clump들이 서로에게 영향을 주지 않을 것이므로 일종의 '작은 batch reactor들'처럼 생각할 수 있다. 어떤 방울  $i$ 가 그 resident time이  $t_i$ 일 확률은  $E(t_i)dt$ 이다. 그 시간 동안 일어난 반응을 고려하면, 다음과 같이 식을 세울 수 있을 것이다.

$$\frac{C_{A,i}}{C_{A0}} = \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} (t_i) \cdot E(t_i) dt$$

따라서, 전체 clump들에 대한 '평균'은 다음과 같이 나타날 것이다.

$$\mathbb{E} \left[ \frac{C_A}{C_{A0}} \right] = \left( \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} \right) = \int_0^\infty \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right)_{\text{batch}} (t) \cdot E(t) dt$$

또한, conversion rate에 대해서도 다음이 성립한다.

$$\mathbb{E}[X_A] = \bar{X}_A = \int_0^\infty (X_A)_{\text{batch}} (t) \cdot E(t) dt$$

## 12 Compartment Model

*Compartment model*은 전체 반응기를 몇 가지 특성을 갖는 몇 개의 방으로 나누어 고려한다.

반응기의 전체 부피를  $V$ 라고 할 때, 어떤 공간은 MFR처럼 작동할 것이고(perfect mixing), 어떤 공간은 PFR처럼 작동하고(no overtaking), 어떤 공간은 아예 이용이 되지 않는다(Dead volume). 이를 각각  $V_p, V_m, V_d$ 라고 표기한다. 반응기로 흘러들어가는 유량을  $v$ 라고 할 때, 어떤 유량은 실제로 반응기를 통과하고(active), 어떤 유량은 반응기를 지나치며(bypass), 어떤 유량은 재사용된다(recycle). 이를 각각  $v_a, v_b, v_r$ 이라고 표기한다.

### 12.1 Model Calculation

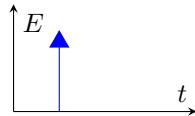
1. 1. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하는 경우. ( $V = V_p$ )

당연히 이 경우에는 그저  $\bar{t} = \frac{V}{v}$ 에서 peak가 나타나게 된다.



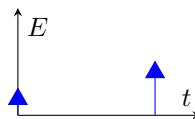
1. 2. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되, dead volume  $V_d$ 를 포함한 경우. ( $V = V_p + V_d$ )

어렵지 않게 이 경우에도  $\bar{t} = \frac{V_p}{v} \leq \frac{V}{v}$ 에서 나타남을 알 수 있다.



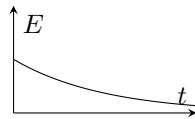
1. 3. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되,  $v_b$ 만큼 bypass하는 경우. ( $v = v_a + v_b$ )

$t = 0$ 과  $t = \frac{V_p}{v_a}$ 에서 peak가 나타나되, 그 둘의 intensity 비는  $v_b : v_a$ 일 것이다.



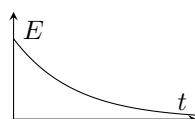
2. 1. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하는 경우. ( $V = V_m$ )

당연히 이 경우에는,  $E(t) = \frac{v}{V} \exp\left[-\frac{v}{V}t\right]$ 로 나타날 것이다.

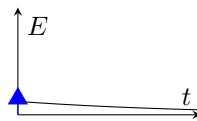


2. 2. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되,  $V_d$ 의 dead volume이 있는 경우. ( $V = V_m + V_d$ )

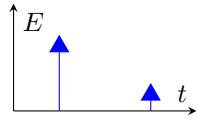
어렵지 않게, 이 경우에  $E(t) = \frac{v}{V_m} \exp\left[-\frac{v}{V_m}t\right]$ 로 나타날 것이다.



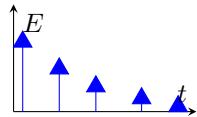
**2. 3.** 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되,  $v_b$ 의 bypass가 있는 경우.  
마찬가지로,  $E(t) = \frac{v_b}{v} \delta(t) + \frac{v_a^2}{vV} \exp\left[-\frac{v_a}{V}t\right]$ 로 나타날 것이다.



**3. 1.** 유량이 두 갈래로 갈라져서( $v = v_1 + v_2$ ) 두 개의 PFR로 들어가는 경우. ( $V = V_{p1} + V_{p2}$ )  
마찬가지로, 쉽게 이를 얻을 수 있다.



**3. 2.** Recycle이 있는 경우.  
처음 intensity는  $\frac{1}{R+1}$ , 그리고  $\frac{R}{R+1}$ 의 공비를 가지며, 처음 peak는  $\frac{V_{p1}}{(R+1)v}$ 에서 나타나며, 그 다음 peak부터는  $\frac{V_{p1}}{(R+1)v} + \frac{V_{p2}}{Rv}$ 의 지연 시간을 가지고 나타난다.



## 13 Dispersion Model

실제 반응기 내부를 흐르는 유체는 Diffusion, convection, 그리고 우리가 알 수 없는 수많은 요인에 의하여 Dispersion을 겪게 된다. 특히, PFR에서는 Pulse injection에 대한 response로 Dirac-delta function이 나와야 하는데, 실제로는 reactor를 통과함에 따라 RTD가 broaden해지는 경향이 있다. 이를 Dispersion이라고 하며, Dispersion coefficient  $\mathbb{D}$ 를 이용하여 설명할 수 있다.  $\mathbb{D} = 0$ 이면 PFR과 일치하며,  $\mathbb{D} = \infty$ 이면 MFR과 일치한다.

Dispersion equation은 Diffusion equation과의 analogy를 통해 설명할 수 있다.

### 1. Fick's law

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

### 2. Dispersion system

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathbb{D} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

이를 다음과 같이 Streamline Transformation을 이용하여 Nondimensionalization할 수 있다.

$$z := \frac{ut + x}{L}$$

$$\theta := \frac{t}{\bar{t}}$$

그러면, dispersion equation은 다음과 같이 non-dimensionalized된 form을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{\mathbb{D}}{uL} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z}$$

이 때,  $\mathbb{D}/uL$ 을 Vessel dispersion number라고 부른다. (개인적으로, Vd라고 쓰고 싶다.)

### 13.1 Small Deviation, Vd is smaller than 0.01

PFR과 그 움직임이 비슷하여  $Vd < 0.01$ 의 작은 Deviation이 있는 경우에는 다음과 같은  $z = L$ 에서의 해가 알려져 있다.

$$C = \frac{1}{2\sqrt{Vd}} \exp \left[ -\frac{(1-\theta)^2}{4Vd} \right]$$

그러므로,  $\bar{t}_\theta = 1$ 이고  $\sigma_\theta^2 = 2Vd = \frac{2\mathbb{D}}{uL}$ 이다. 특히,  $\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2}$ 로부터,

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= 2 \frac{\mathbb{D}}{uL} \cdot \frac{L^2}{u^2} \\ &= 2 \frac{\mathbb{D}L}{u^3} \end{aligned}$$

를 얻는다. 특히, 여러 vessel이 이어진 경우에는 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\begin{aligned} \bar{t}_{\text{overall}} &= \bar{t}_1 + \bar{t}_2 + \dots \\ \sigma_{\text{overall}}^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots \end{aligned}$$

특히, 같은 RTD를 갖는 반응기에 대해서는  $\Delta\sigma^2$ 가 일치해야 한다.

### 13.2 Large Deviation, Vd is larger than 0.01

Deviation이 큰 경우에는 Boundary condition이 반드시 고려되어야 한다.

### 13.2.1 Closed vessel boundary condition

Closed vessel B.C.는 inlet과 outlet에서  $\mathbb{D} = 0$ 이고 내부에서  $\mathbb{D} \neq 0$ 인 경우를 말한다. 특히, 이 B.C.는 다음과 같이 나타난다.

- $z = 0$  :

$$\begin{aligned} F_A(0-) &= F_A(0+) \\ uAC_A(0-) &= -\mathbb{D}A \frac{\partial C_A}{\partial z}|_{0+} + uAC_A(0+) \\ C_{A0} = C_A(0-) &= -\frac{\mathbb{D}}{u} \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{0+} + C_A(0+) \end{aligned}$$

- $z = L$  :

$$\begin{aligned} C_A(L-) &= C_A(L+) \\ \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_L &= 0 \end{aligned}$$

Closed vessel의 경우에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

- $\bar{t}_E = \frac{V}{v}$ ,  $\bar{\theta}_E = \frac{\bar{t}_E}{\bar{t}} = 1$
- $\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma_t^2}{\bar{t}^2} = 2Vd - 2Vd^2 \left[ 1 - e^{-1/Vd} \right]$

### 13.2.2 Open vessel boundary condition

Open vessel B.C.는 inlet과 outlet에서도  $\mathbb{D} \neq 0$ 인 경우를 말한다. 특히, 이 B.C.는 다음과 같이 나타난다.

- $z = 0$  :

$$\begin{aligned} F_A(0-) &= F_A(0+) \\ -\mathbb{D} \frac{\partial C_A}{\partial z}|_{0-} + uC_A(0-) &= -\mathbb{D} \frac{\partial C_A}{\partial z}|_{0+} + uC_A(0+) \end{aligned}$$

- $z = L$  :  $\frac{dC_A}{dz}|_L = 0$

Open vessel의 경우에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

- $E_{\theta,oo} = \frac{1}{\sqrt{4\pi Vd}} \exp \left[ -\frac{(1-\theta)^2}{4\theta Vd} \right]$
- $E_{t,oo} = \frac{u}{\sqrt{4\pi D t}} \exp \left[ -\frac{(L-ut)^2}{4Dt} \right]$
- $\bar{\theta}_{E,oo} = \frac{\bar{t}_{E,oo}}{\bar{t}} = 1 + 2Vd$
- $\bar{t}_{E,oo} = \frac{V}{v} [1 + 2Vd]$
- $\sigma_{oo}^2 = \frac{\sigma_{t,oo}^2}{\bar{t}^2} = 2Vd + 8Vd^2$

### 13.3 Chemical Reacion and Dispersion

다음과 같은 Mass balance를 생각하자.

$$(Out - In)_{bulk} + (Out - In)_{dispersion} + rxn = 0$$

그런데, bulk에서의 in과 out은 각각

$$\begin{aligned} In &= C_A(l)uS \\ Out &= C_A(l + \Delta l)uS \end{aligned}$$

이)고, dispersion은 각각

$$\begin{aligned} In &= -\mathbb{D}S \frac{\partial C_A}{\partial x} |_l \\ Out &= -\mathbb{D}S \frac{\partial C_A}{\partial x} |_{l+\Delta l} \end{aligned}$$

으로 나타난다. Reaction은  $(-r_A)V = (-r_A)lS$ 이므로,

$$u \frac{dC_A}{dl} - \mathbb{D} \frac{d^2 C_A}{dl^2} + (-r_A) = 0$$

을 얻는다.  $z = \frac{l}{L}$  이고  $\tau = \frac{L}{u}$ 이므로,

$$\left( \frac{\mathbb{D}}{uL} \right) \frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{dC_A}{dz} - k\tau C_A^n = 0$$

그런데 만일  $\varepsilon = 0$ 이라면,

$$\left( \frac{\mathbb{D}}{uL} \right) \frac{d^2 X_A}{dz^2} - \frac{dX_A}{dz} + k\tau C_{A0}^{n-1} (1 - X_A)^n = 0$$

이 성립한다.

## 14 The Tank-In-Series Model

### 14.1 Pulse Response experiment and RTD

임의의 Tank를 여러 개의 동등한 volume을 갖는 serial MFR로 이해하는 방법으로,  $N = 1$ 이면 MFR이)고,  $N = \infty$ 이면 PFR이다. (Dispersion model의  $\mathbb{D} = \infty$ 과  $\mathbb{D} = 0$ 에 대응.) Balance 식을 세워보면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\bar{t}_i E_N = \left( \frac{t}{\bar{t}_i} \right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \exp \left( -\frac{t}{\bar{t}_i} \right)$$

여기서 아래첨자  $N$ 은 “ $N$ 번째 tank”를 의미한다. 그런데,  $\bar{t} = N\bar{t}_i$ 이므로,

$$\bar{t} E = \left( \frac{t}{\bar{t}} \right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} \exp \left( -\frac{tN}{\bar{t}} \right)$$

이다. 따라서, 다음과 같이 요약할 수 있다.

$$1. \bar{t} E = \left( \frac{t}{\bar{t}} \right)^{N-1} \frac{N^N}{(N-1)!} \exp \left( -\frac{tN}{\bar{t}} \right)$$

$$2. E_\theta = (N\bar{t}_i)E = N \frac{(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta}$$

$$3. \bar{t}_i E = \left( \frac{t}{\bar{t}_i} \right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)!} \exp \left( -\frac{t}{\bar{t}_i} \right)$$

$$4. E_{\theta_i} = \frac{\theta_i^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\theta_i}$$

특히, 다음을 확인할 수 있다.

$$E_{\theta,\max} = \frac{N^N}{(N-1)!} e^{-N}$$

## 15 Laminar Flow Reactor (LFR)

Laminar flow의 경우에 다음과 같은 Velocity profile을 갖는다.

$$\begin{aligned} U(r) &= U_{\max} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \\ &= 2U_{\text{avg}} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \\ &= \frac{2v_0}{\pi R^2} \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

따라서, time  $t(r)$ 은 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} t(r) &= \frac{L}{U(r)} = \frac{L\pi R^2}{2v_0} \frac{1}{(1 - (r/R)^2)} \\ &= \frac{\tau}{2(1 - (r/R)^2)} \end{aligned}$$

또,  $r$ 에서  $r + dr$ 까지의 annulus를 통과하는 volumetric flow의 비율은 곧  $E(t)dt$ 일 것이다.

$$\begin{aligned} E(t)dt &= \frac{dv}{v_0} \\ &= \frac{U(r)2\pi r dr}{v_0} \end{aligned}$$

그런데,  $t$  식으로부터 다음을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} dt &= -\frac{(\tau/2) \cdot (-\frac{2r}{R^2})}{[1 - (r/R)^2]^2} \\ &= \frac{2}{(\tau/2)R^2} \left( \frac{\tau/2}{[1 - (r/R)^2]} \right)^2 r dr \\ &= \frac{4t^2}{\tau R^2} r dr \end{aligned}$$

따라서,  $E(t)dt$ 에서,

$$\begin{aligned} E(t)dt &= \frac{U(r)2\pi r dr}{v_0} \\ &= \frac{2\pi L}{t(r)v_0} r dr \\ &= \frac{2\pi L \tau R^2}{tv_0} \frac{dt}{4t^2} \\ &= \frac{\tau^2}{2t^3} dt \end{aligned}$$

를 얻을 수 있고,  $E$ 는 다음과 같다.

$$E(t) = \frac{\tau^2}{2t^3}$$

그런데, LFR에서는 flow가 단번에 나오지 않으므로  $t_{\min}$ 을 고려해야 한다.

$$t_{\min} = \frac{L}{U_{\max}} = \frac{L\pi R^2}{2v_0} = \frac{\tau}{2}$$

즉, 제대로 된 LFR의 RTD는 다음과 같다.

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < \frac{\tau}{2} \\ \frac{\tau^2}{2t^3} & t \geq \frac{\tau}{2} \end{cases}$$

o] 때,  $\bar{t} = \tau$ o]다.

Aris-Taylor Dispersion은 supplementary pdf를 참고하자.

## 16 Convection Model for Laminar Flow Reactor

LFR에서 Convection region 안의 flow는 macrofluid로 취급할 수 있다. 따라서, 다음의 식을 이용할 수 있다.

$$\left( \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} \right) = \int_0^\infty \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) E dt$$

그러므로, 0, 1, 2차에 대한 식은 다음과 같다.

1. Zeroth :  $\frac{C_A}{C_{A0}} = \left( 1 - \frac{k\bar{t}}{2C_{A0}} \right)^2$
2. First :  $\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\bar{t}^2}{2} \int_{\tau/2}^\infty \frac{e^{-kt}}{t^3} dt = y^2 \text{Ei}(y) + (1-y)e^{-y}$ , where  $y = \frac{k\bar{t}}{2}$
3. Second :  $\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - kC_{A0}\bar{t} \left[ 1 - \frac{kC_{A0}\bar{t}}{2} \ln \left( 1 + \frac{2}{kC_{A0}\bar{t}} \right) \right]$

## 17 Earliness of Mixing, Segregation, and RTD

### 17.1 Segregation

1. Batch Reactor : Macrofluid가 되었던 Microfluid가 되었던 batch time이 동일하므로, 아무런 차이가 없다.
2. PFR : Backmixingo] 없으므로, 작은 batch reactor들이 흐르는 것으로 생각할 수 있다.
3. MFR

Microfluid : MFR로 들어가자마자 exit level까지 농도가 감소함. newcomer과 old-timer의 구분이 불가능하므로, identity를 잃음.

Macrofluid : 각각의 particle들이 작은 batch reactor처럼 동작한다.

## 18 Heterogeneous Reactions - Introduction

Heterogeneous reaction은 두 개 이상의 phase가 존재하는 반응을 의미한다. 예를 들어, 고체 catalyst를 이용한 catalytic reactiono] 해당된다. 기존의 reaction rate는 volume을 기반으로 하므로, 다음과 같은 reaction term을 도입하는 것이 surface reaction 등의 표현에 유리하다.

1.  $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$  : V는 volume of reactor fluid
2.  $-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt}$  : W는 mass of solid

$$3. -r_A'' = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} : S \text{는 interfacial surface area}$$

Two-phase system에서는 다음과 같은 'contacting pattern'을 제대로 구분하는 것이 굉장히 중요하다. (꼭 이 종류에만 국한되지 않는다.)

1. Countercurrent flow (Plug A, Plug B) : 두 plug flow A, B가 서로 반대 방향으로 흐르는 것, 향류.
2. Cocurrent flow (Plug A, Plug B) : 두 plug flow A, B가 서로 같은 방향으로 흐르는 것, 병류.
3. Crosscurrent flow (Plug A, Plug B) : 두 plug flow A, B가 cross하여 흐르는 것.
4. Crosscurrent (Plug A, Mixed B) : 이 경우, B는 backmixing이 존재함을 의미한다.
5. Crosscurrent (Mixed A, Mixed B) : 이 경우, 둘 다 backmixing이 있음을 의미한다.

## 19 Solid Cataylzed Reactions

우선, Catalyst에 대해 다음과 같은 observation으로 이 절을 시작하자.

- 어떤 catalyst를 선택하는 것이 유리한지 그 기저 원리가 아직 제대로 이해되지 않았다; 수많은 trial and error가 필요하다. (다만, 현대에는 DFT나 MD 등의 다양한 기법이 발전되어왔다.)
- 기존 촉매와 화학적 조성이 동일한 물질이라고 해서 동일한 촉매 작용을 하는 것은 아니다. 즉, 촉매는 화학적 조성보다는 그 물리적/결정학적 구조가 더 중요하다.
- 촉매작용(Catalysis)의 원리로는 다음과 같은 세 모델이 제시된다 :
  - 물질이 촉매 표면에 물리/화학적으로 흡착됨으로써 촉매가 반응을 촉진하는 모델.
  - 물질이 촉매 표면 근방에서 surface energy를 통해 반응이 촉진되는 모델.
  - 물질이 촉매 근처에서 free radical이 형성된 후, bulk로 되돌아가 반응을 일으키는 모델.
- 촉매는 Transition-State Theory(TST)에 따르면 촉매는 활성화 에너지를 변화시키는(낮추거나 높이는) 역할을 한다.
- 촉매는 반응의 equilibrium 상태를 바꾸지 않는다. 즉, 평형 상수는 유지되지만 반응 속도는 달라진다.

이를 통해, 촉매작용은 다음과 같은 세 과정이 필요함을 생각해볼 수 있다 : (1) 분자가 표면에 흡착되어 active site에 달라붙는다. (2) 이 때, active site에서 반응하는 mechanism으로 다음의 세 경우를 생각해볼 수 있다.

1. Dual-site mechanism : 활성점에 흡착된 reactant가 인접한 자리에 흡착된 reactant와 반응하는 것.
2. Single-site mechanism : 활성점에 흡착된 reactant가 bulk gas의 reactant와 반응하는 것 / 활성점에 흡착된 reactant가 스스로 decompose되거나 재조립되는 것 등

(3) 최종적으로, product가 활성점에서 탈착된다.

이 중에서 우리는 adsoprtion-driven catalysis에 대해 분석해볼 것이다. (Observation의 3번에서 가장 첫번째로 제시된 모델.) 그 중 dual-site mechanism으로 Langmuir-Hinshelwood mechanism, single-site mechanism으로 Eley-ideal mechanism을 다룰 것이다.

### 19.1 Catalysis

우선, Adsorption과 Absorption의 차이를 살펴볼 필요가 있다. **Adsorption**은 표면과 내부가 명확히 구분되어 표면에서 농도가 증가하는 과정이고, **Absorption**은 흡수되는 물질의 농도가 고체 내부에서 균일하게 증가하는 과정을 의미한다. 이 과정이 명확히 구분되지 않을 경우, 즉 Adsorption과 absorption을 구분하기 어려운 경우 **Sorption**이라고 한다.

특히, adsoprtion을 physi-sorption과 chemi-sorption으로 구분할 수 있는데, chemisoprtion(화학 흡착)은 화학 결합이 형성되는 흡착이고, physisorption은 결합 형성 없이 흡착되는 과정이다. 일반적으로, chemisorption의 경우에 그 엔탈피가 physisorption보다 크다.