

Catalyst Engineering

2dayclean

2025/09/29

Contents

11 Basics of Non-Ideal Flow	1
11.1 Resident Time Distribution	2
11.1.1 Pulse injection	2
11.1.2 Step injection	3
11.1.3 Mean time and variance	3
11.2 Examples of RTD	4
11.3 Conversion in Non-Ideal Flow Reactors	4
12 Compartment Model	5
12.1 Model Calculation	5
13 Dispersion Model	7
13.1 Small Deviation, V_d is smaller than 0.01	7
13.2 Large Deviation, V_d is larger than 0.01	7
13.2.1 Closed vessel boundary condition	8
13.2.2 Open vessel boundary condition	8
13.3 Chemical Reaction and Dispersion	9

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 다룬 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 **tracer**가 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 물질이어야 하며, 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 $E(t-t')$ 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 **convolution**이다.

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.

$$\begin{aligned} C_{pulse} &= k\delta(t) * E \\ E &= \frac{C_{pulse}}{k} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} M &= \int_0^\infty v C_{pulse} dt \\ \frac{M}{v} &= \int_0^\infty C_{pulse} dt = k \end{aligned}$$

따라서,

$$\begin{aligned} E &= \frac{C_{\text{pulse}}}{\int_0^\infty C_{\text{pulse}} dt} \\ &= \frac{C_{\text{pulse}}}{M/v} \end{aligned}$$

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,

$$\begin{aligned} C_{\text{out}} &= C_{\text{in}} * E \\ \frac{d}{dt}C_{\text{out}} &= \frac{d}{dt}C_{\text{in}} * E \\ &= \delta(t) * E \\ E &= \frac{\frac{d}{dt}C_{\text{out}}}{\int_0^\infty C_{\text{out}} dt} \\ &= \frac{\frac{d}{dt}C_{\text{out}}}{C_{\text{out}}(\infty)} \end{aligned}$$

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

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

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

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

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.

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

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

$$\begin{aligned} \theta &:= \frac{t}{\bar{t}} \\ E_\theta &:= \bar{t} E(\theta) \end{aligned}$$

그러면, E_θ 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

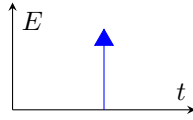
*Compartment model*은 전체 반응기를 몇 가지 특성을 갖는 몇 개의 방으로 나누어 고려한다.

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

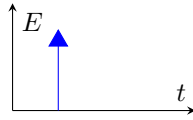
1. 1. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하는 경우. ($V = V_p$)

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



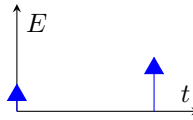
1. 2. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되, dead volume V_d 를 포함한 경우. ($V = V_p + V_d$)

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



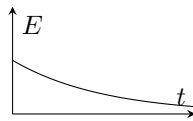
1. 3. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되, v_b 만큼 bypass하는 경우. ($v = v_a + v_b$)

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



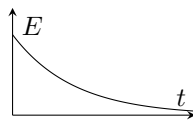
2. 1. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하는 경우. ($V = V_m$)

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



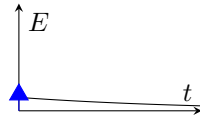
2. 2. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되, V_d 의 dead volume이 있는 경우. ($V = V_m + V_d$)

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



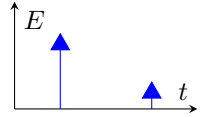
2. 3. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되, v_b 의 bypass가 있는 경우.

마찬가지로, $E(t) = \frac{v_b}{v} \delta(t) + \frac{v_a^2}{vV} \exp\left[-\frac{v_a}{V}t\right]$ 로 나타낼 것이다.



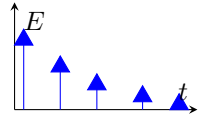
3. 1. 유량이 두 갈래로 갈라져서($v = v_1 + v_2$) 두 개의 PFR로 들어가는 경우. ($V = V_{p1} + V_{p2}$)

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 Dispersion 을 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 Transformation*을 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, V_d 라고 쓰고 싶다.)

13.1 Small Deviation, V_d is smaller than 0.01

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

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

그러므로, $\bar{t}_\theta = 1$ 이고 $\sigma_\theta^2 = 2V_d = \frac{2\mathbb{D}}{uL}$ 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 일치해야한다.

13.2 Large Deviation, V_d 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.

- $z = 0$:

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

- $z = L$:

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

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.

- $z = 0$:

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

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

Open vessel의 경우에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

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

13.3 Chemical Reaction and Dispersion

다음과 같은 Mass balance를 생각하자.

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

그런데, bulk에서의 in과 out은 각각

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

이고, dispersion은 각각

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

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.