

Catalyst Engineering

2dayclean

2025/10/29

Contents

11 Basics of Non-Ideal Flow	2
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
12 Compartment Model	6
12.1 Model Calculation	6
13 Dispersion Model	8
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 Reaction and Dispersion	10
14 The Tank-In-Series Model	10
14.1 Pulse Response experiment and RTD	10
15 Laminar Flow Reactor (LFR)	11
16 Convection Model for Laminar Flow Reactor	12
17 Earliness of Mixing, Segregation, and RTD	12
17.1 Segregation	12
18 Heterogeneous Reactions - Introduction	12
19 Solid Catalyzed Reactions	13
19.1 Catalysis	13
19.2 Surface coverage	14
19.2.1 Classification of pores	14
19.2.2 Physisorption	14
19.3 Langmuir Adsorption Isotherms	15
19.3.1 Freundlich adsorption isotherm	16
19.4 BET Adsorption Isotherm	17

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 $E(t-t')dt'$ 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 **convolution**이다.

특히, convolution은 symmetric하므로, $C_{\text{out}} = C_{\text{in}} * E = E * C_{\text{in}}$ 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 $C_{\text{pulse}} = C_{\text{out}}$ 을 알고 있다면, E 를 다음과 같이 구할 수 있다.

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

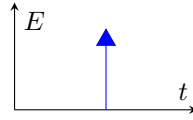
*Compartment model*은 전체 반응기를 몇 가지 특성을 갖는 몇 개의 방으로 나누어 고려한다.

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

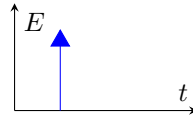
1. 1. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하는 경우. ($V = V_p$)

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



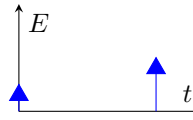
1. 2. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되, dead volume V_d 를 포함한 경우. ($V = V_p + V_d$)

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



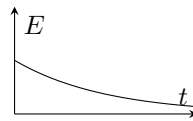
1. 3. 전체 반응기가 PFR처럼 동작하되, v_b 만큼 bypass하는 경우. ($v = v_a + v_b$)

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



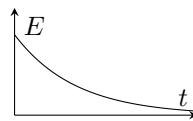
2. 1. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하는 경우. ($V = V_m$)

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



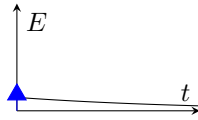
2. 2. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되, V_d 의 dead volume이 있는 경우. ($V = V_m + V_d$)

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



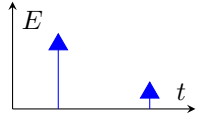
2. 3. 전체 반응기가 MFR처럼 동작하되, v_b 의 bypass가 있는 경우.

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.



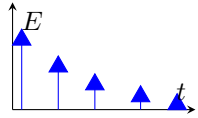
3. 1. 유량이 두 갈래로 갈라져서($v = v_1 + v_2$) 두 개의 PFR로 들어가는 경우. ($V = V_{p1} + V_{p2}$)

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 Reacion 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.

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 MFR이고, $N = \infty$ 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.

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

따라서, $E(t)dt$ 에서,

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

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.

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

이 때, $\bar{t} = \tau$ 이다.

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 되었든 Microfluid가 되었든 batch time이 동일하므로, 아무런 차이가 없다.
2. PFR : Backmixing이 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 reaction이 해당된다. 기존의 reaction rate는 volume을 기반으로 하므로, 다음과 같은 reaction term을 도입하는 것이 surface reaction 등의 표현에 유리하다.

1. $-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt}$: V 는 volume of reactor fluid
2. $-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt}$: W 는 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 Catalyzed 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 adsorption-driven catalysis에 대해 분석해볼 것이다. (Observation의 3번에서 가장 첫번째로 제시된 모델.) 그 중 dual-site mechanism으로 Langmuir-Hinshelwood mechanism, single-site mechanism으로 Eley-rideal 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, adsorption을 physisorption과 chemisorption으로 구분할 수 있는데, chemisorption(화학 흡착)은 화학 결합이 형성되는 흡착이고, physisorption은 결합 형성 없이 흡착되는 과정이다. 일반적으로, chemisorption의 경우에 그 엔탈피가 physisorption보다 크다. 게다가, chemisorption의 그 특성 상 monolayer만을 이루며, physisorption은 multilayer를 이룰 수 있다.

19.2 Surface coverage

주어진 adsorbent의 surface에 얼마나 많은 분자가 흡착하였는지를 measure하는 것이 바로 surface coverage(θ)이다. 이는 monolayer에 최대한 흡착할 수 있는 v_0 에 실제로 흡착한 v 의 비를 구하면 되는데, $\theta = \frac{v}{v_0}$ 으로 정의된다. 특히, chemisorption으로 대표되는 monolayer 흡착에서는 $\theta \leq 1$ 이지만, multilayer 흡착에서는 $\theta > 1$ 도 허용된다.

특히, 흡착된 양(v)은 온도와 압력에 따라 다를 것이다. 즉, $f(T, p, v) = 0$ 인 f 로 표현될 것이다. 특별히, T 를 고정하고 얻은 curve를 **adsorption isotherm**이라고 하고, p 를 고정하고 얻은 curve를 **adsorption isobar**라고 한다.

19.2.1 Classification of pores

실제로, Porous한 물질에 대해 다를 때 그 size에 따라서 물질을 분류할 수 있다.

1. Micropore : Size가 2 nm 이하.
2. Mesopore : Size가 2 nm 이상 50 nm 이하.
3. Macropore : Size가 50 nm 이상.

특히, 어떤 물질이 내부에 다양한 size의 pore를 포함하고 있는 경우 Hierarchical material(계층적 재료)라고 하며, Fischer-Tropsch synthesis 등에 중요하다.

19.2.2 Physisorption

Physisorption에서 나타나는 adsorption isotherm 그래프는 다음과 같은 type을 가지고 있다.

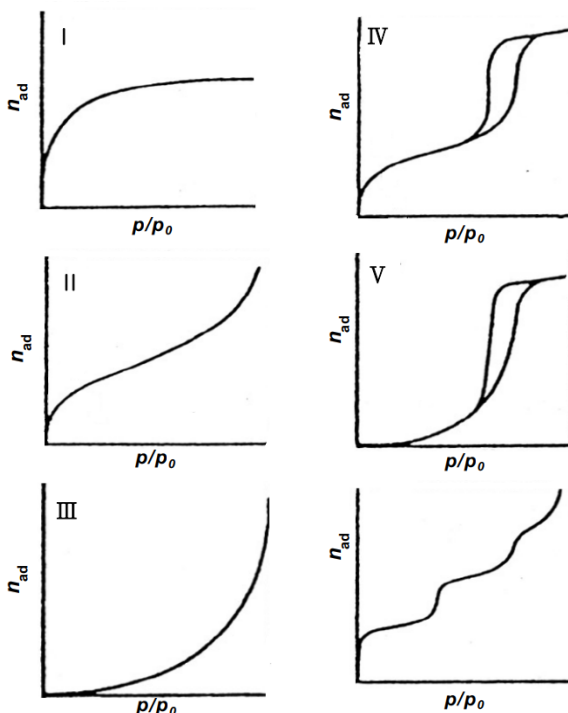


Figure 1: Type 1-3

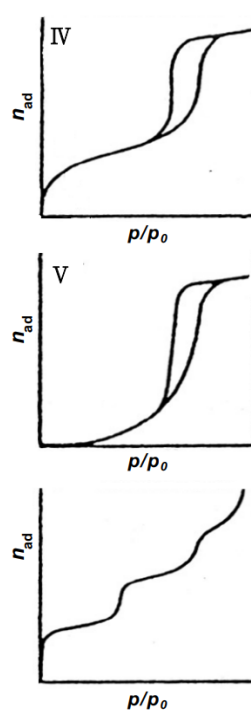


Figure 2: Type 4-6

Type 1은 micropore가 발달한 zeolite 등에서 발달한다.

Type 2는 pore가 없거나 macropore가 있는 고체에서 나타나는 형태이다. Monolayer 흡착에서 multilayer 흡착으로 전이되면서 생긴다.

Type 3는 adsorbate와 adsorbent 사이의 interaction이 중요한 adsorbent에서 나타나는 형태이다.

Type 4는 mesopore에서 흔히 나타나는 형태로, hysteresis가 나타나는 것이 특징이다.

Type 5 역시 mesopore와 micropore가 동시에 있는 경우에 흔히 나타나는 형태로, 특유의 hysteresis가 나타난다.

Type 6는 극저온의 흡착에서 carbon-Ar adsorption 등에서 나타나는 형태로, 흔한 형태는 아니다.

Hysteresis는 adsorption과 desorption의 경로가 reversible하지 않게 일어날 때 일어난다. 특히, mesopore에서 흡착은 벽에 달라붙으면서 흡착되지만, 탈착될 때는 그 표면장력을 극복해야 하므로 낮은 P/P_0 에서도 높은 v 를 얻을 수 있다. 표면장력은 capillary의 형태에 따라 달라지므로, 그 형태에 따라서 다음과 같은 종류의 shape들을 얻을 수 있다.

특히, H1 type은 cylindrical pore에서 나타난다. Adsorbate들이 실린더 내벽에 붙으면서 천천히 그 층을 쌓아나가다가, 임

계 p/p_0 근처에서 모세관 응축(capillary condensation)이 일어나서 표면장력에 의해 급격히 응축하게 된다. Desorption 과정 역시, 천천히 감소하다가 표면장력을 이길 수 있을만한 p/p_0 이하가 되면 급격히 desorption되는 것이다.

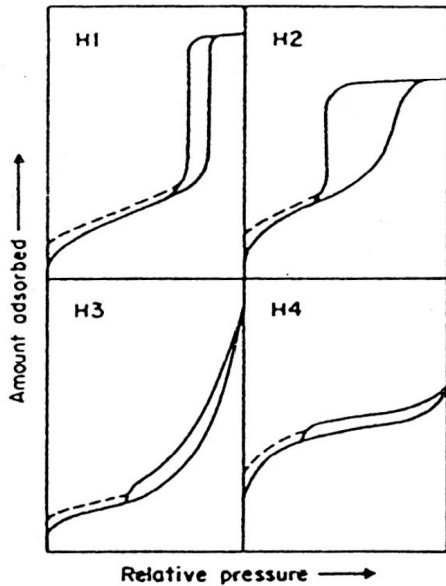


Figure 3: Type H1-H4.

또한, H2 type은 입구가 좁고 내부가 넓은 pore에서 나타난다. Adsorbate들이 내부에 붙으면서 H1과 유사한 과정으로 흡착되는데, 내부가 넓기에 모세관 응축은 잘 일어나지 않는다. 그러나, Desorption 과정에서는 구멍이 좁기 때문에 desorption이 일어나지 않다가 일정 이하가 되면 한번에 나갈 수 있게 되는 것이다.

H3 type은 slit형 pore에서 나타난다. Adsorbate들이 벽면에 붙으면서 흡착되다가, p/p_0 이 증가하면서 자연스럽게 모세관 응축이 일어나게 된다. 그러나, slit이 넓고 끝이 열려 있기 때문에 한 번에 급격히 응축이 일어나는 (H1과 같은) 현상이 일어나지 않는다. 마찬가지로, desorption 과정에서는 끝이 열려 있기 때문에 조금씩 빠져나갈 수 있고, 이로 인해 H3 curve가 완성된다.

H4 type은 micropore와 (slit형) mesopore가 같이 있는 경우에 나타난다. 낮은 p/p_0 에서도 micropore에 빠르게 흡착되기 때문에(모세관 응축) 그래프가 초반에 급격히 상승하며, 중반에는 천천히 mesopore에 흡착되는 양상을 나타내게 된다. Desorption 과정에서는 slit에서 먼저 빠져나가고 이후 임계 압력에 다다르면 micropore에 있던 흡착물들이 한 번에 빠져나가는 현상이 벌어진다.

19.3 Langmuir Adsorption Isotherms

Langmuir Adsorption은 다음과 같은 가정이 필요하다.

1. 모든 흡착점은 uniform하다.
2. 흡착점에 흡착된 분자는 고정된다.
3. 흡착점에 흡착된 분자들 사이에는 상호작용이 없다.
4. 단분자층(monolayer) 흡착이 일어난다.
5. 기체는 이상기체로 가정한다.

이러한 가정을 통해, 다음과 같은 Langmuir adsorption isotherm 식을 유도할 수 있다.

우선, V 를 adsorbed volume, V_m 을 전체 monolayer volume이라고 하자. 그러면, coverage θ 만큼은 흡착되어 있고, $1 - \theta$ 만큼은 흡착되지 않은 상태일 것이다. 흡착을 일으키는 driving force를 생각해볼 때, 흡착되는 속도는 다음과 같을 것이다.

$$r_a = k(1 - \theta)p$$

탈착되는 속도는 흡착된 비율에 비례할 것이다. 즉, 탈착되는 속도는 다음과 같을 것이다.

$$r_d = k'\theta$$

equilibrium 상태에서는 둘의 속도가 같을 것이다. 즉, $r_a = r_d$ 여야 하므로,

$$\begin{aligned} r_a &= r_d \\ k(1 - \theta)p &= k'\theta \\ \theta &= \frac{\frac{k}{k'}p}{1 + \frac{k}{k'}p} \\ &= \frac{bp}{1 + bp} \end{aligned}$$

그러므로, p 가 작을 때에는 linearly $\theta = bp$ 이고, p 가 클 때에는 $\theta = 1$ 이다.

Example

Bimolecular system. 분자 A, B 가 있는 경우에 A, B 의 흡,탈착 속도는 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} r_A^a &= k_A(1 - (\theta_A + \theta_B))p_A \\ r_A^d &= k'_A\theta_A \\ r_B^a &= k_B(1 - (\theta_A + \theta_B))p_B \\ r_B^d &= k'_B\theta_B \end{aligned}$$

$r_A^a = r_A^d$ 이고 $r_B^a = r_B^d$ 여야 한다. 따라서, 식을 연립하면 다음을 얻는다.

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \\ \theta_B &= \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \end{aligned}$$

Example

Dissociative adsorption. 분자 A_2 가 흡착되면서 $2A$ 가 되는 경우를 생각하자. 특히, 니켈에 수소 분자가 흡착되는 과정이 typical한 예시이다. 이 경우, 한 번 흡착되는 데에 인접한 두 자리가 비어있어야 할 필요가 있다. 한 자리가 비어있을 확률은 $1 - \theta$ 이고 그 인접 자리가 비어있을 확률은 $1 - \theta$ 이므로 (가정 1) 따라서 흡착은 $(1 - \theta)^2$ 에 비례한다. 따라서, 흡착 속도는 $r_a = k(1 - \theta)^2 p$ 이다. 반대로, 탈착될 확률은 θ 인데, 그 인접 자리가 차있을 확률은 θ 이다. 따라서, 탈착 속도는 $r_d = k'\theta^2$ 이다. 두 속도가 같아야 하므로,

$$\begin{aligned} r_a &= r_d \\ k(1 - \theta)^2 p &= k'\theta^2 \\ \theta &= \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}} \end{aligned}$$

이러한 θ 를 얻는다.

19.3.1 Freundlich adsorption isotherm

프로인틀리히(Freundlich) ads isotherm은 실험식으로, fitting을 통해 설명하는 식이다. 일반적으로 압력이 높아져도 $\theta = 1$ 에 도달하지 않을 때 이러한 피팅을 사용한다.

$$q = mP^{1/n}$$

특히, $\ln q = \ln m + \frac{1}{n} \ln P$ 이므로, 흡착량($\ln q$)과 압력($\ln P$) 사이에는 intercept가 $\ln m$ 이고 slope가 $\frac{1}{n}$ 인 선형관계가 성립한다.

19.4 BET Adsorption Isotherm

Langmuir ads equation은 monolayer 흡착을 설명한다. BET ads equation은 physisorption을 설명한다. 가정으로, (1) multilayer sorption이 일어나며 (2) 첫번째 층에는 활성화에너지로 E_1 이 필요하고, 두번째 층부터는 E_L (Liquefaction; 액상화)이 필요하다는 것을 세우자. 이제, s_0 을 base에서 위에 쌓이지 않고 남은 자리, s_1, s_2, \dots 를 i 번째 층에서 더 이상 쌓이지 않고 남은 자리의 area를 나타내자. 각 층에서의 adsorption과 desorption의 속도가 같음(equilibrium)을 생각하면,

$$\begin{aligned} a_1 s_0 p &= b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \\ a_2 s_1 p &= b_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \\ &\vdots \\ a_i s_{i-1} p &= b_i s_i \exp\left(-\frac{E_L}{RT}\right) \end{aligned}$$

따라서,

$$\begin{aligned} s_1 &= \left(\frac{a_1}{b_1}\right) p \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) s_0 \\ &=: y s_0 \\ s_2 &= \left(\frac{a_2}{b_2}\right) p \exp\left(\frac{E_L}{RT}\right) s_1 \\ &=: x s_1 \\ s_i &= x s_{i-1} \end{aligned}$$

가 되며, $c = \frac{y}{x}$ 라 두면, $s_1 = c x s_0$ 이고 $s_i = c x^i s_0$ 이다. 이제, monolayer area는 $A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i$ 이고, 흡착된 volume은 $v = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i$ 이다. (여기서 v_0 은 area를 volume으로 바꾸는 factor이다.) 따라서, coverage는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \theta &= \frac{v}{A v_0} \\ &= \frac{v}{v_m} \\ &= \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \\ &= \frac{\frac{c s_0 x}{(1-x)^2}}{s_0 \left(1 + c \frac{x}{1-x}\right)} \\ &= \frac{c x}{(1-x)(1 + (c-1)x)} \end{aligned}$$

그런데, $p = p_0$ 에서 $\theta = \infty$ 여야 하므로 $p = p_0$ 에서 $x = 1$ 이어야 한다. 즉, $x = p/p_0$ 이다. 따라서,

$$\theta = \frac{c p}{(p_0 - p)(1 + (c-1)(p/p_0))}$$

가 성립한다. (BET isotherm)

특히, 질소에 의해 BET에서 점유한 넓이 S 는 다음과 같이 생각할 수 있다.

$$\begin{aligned} S &= \frac{1 \text{ g 당 점유한 부피}}{1 \text{ mol 당 점유할 수 있는 부피}} \times 1 \text{ mol 당 질소 개수} \times \text{질소 분자 하나 당 점유 가능한 넓이} \\ &= \frac{V_m (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})}{22,400 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})} \times N_A (6.022 \times 10^{23} \text{ 개} \cdot \text{mol}^{-1}) \times \sigma_{\text{N}_2} (0.162 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{개}^{-1}) \\ &= 4.36 \times V_m (\text{m}^2 / \text{g}) \end{aligned}$$

여기서 σ 의 값은 사용한 분자의 종류에 따라 달라진다.