

# Catalyst Engineering

2dayclean

2025/09/08

## Contents

<b>11 Basics of Non-ideal Flow</b>	<b>1</b>
11.1 Resident time distribution, RTD	1
11.1.1 Pulse experiment	2
11.1.2 Step experiment	2
11.2 Examples for RTD	3
11.2.1 RTD analysis	3

## 11 Basics of Non-ideal Flow

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

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

1. **PFR** : no overtaking. 즉, First-in First-out하며 flow가 일정한 velocity vector와 동일한 resident time을 갖는다.
2. **MRF** : perfect mixing. 즉, inlet을 제외한 나머지 reactor에서 전부 uniform한 concentration을 갖는다.

그렇다면 non-ideality는 이를 만족하지 않는 데에서 나올 것이다. Real flow에서는 다음과 같은 non-ideality를 고려한다.

1. **RTD** : Resident Time Distribution. 실제 reactor에서 모든 element가 같은 resident time을 가지지는 않기 때문에 이를 고려해야 한다.
2. **State of Aggregation** : microfluid( $SoA = 0$ )과 macrofluid( $SoA = 1$ )인 경우만 학부에서 다루며, 개별이 free하게 움직이고 intermix될 수 있는 경우가 micro, individual하게 flow하는 경우가 macro이다.
3. **Mixing** : PFR에서 가정했던 것과 달리, early mixing/uniform mixing/late mixing이 벌어질 수 있고 이를 고려해야 한다.

### 11.1 Resident time distribution, RTD

Resident time distribution, 혹은 **Exit age distribution**  $E$ 는 reactor 안에서 물질들이 얼마나 오래 머무르고 있는지 그 resident time을 distribution으로 나타낸 것이다. RTD를 얻기 위해서는 **Tracer**가 될 물질을 Reactor에 넣어준 후, outlet stream에서의 concentration을 측정해야 한다. Tracer의 움직임이 Reactant의 움직임을 설명해야 하므로, Reactant와 그 size/density 등이 유사해야 할 것이고, Tracer는 non-reactive해야 할 것이며, non-toxic하고 detective하기 용이해야 할 것이다.

**Definition 11.1**

Exit age distribution  $E$ 는 reactor에서 element들의 resident time을 나타내는 함수이며, distribution이므로  $\int_0^\infty E dt = 1$ 을 만족해야 한다.

따라서, RTD는 일종의 확률 밀도 함수(probability density function; pdf)처럼 생각할 수 있으며, 일종의 'Reactor를 대표하는 함수'이다. 또한, RTD는 Tracer를 어떻게 넣느냐에 따라 얻는 방법이 달라진다. 가장 간단하고 쉬운 방법은 Pulse injection을 사용하는 것이다.

**11.1.1 Pulse experiment**

Reactor Vessel의 크기는  $V$ , volumetric flow rate는  $v$ 와 같이 쓰도록 하자.

우선,  $M$ 의 unit(kg 혹은 mol)을 갖는 tracer를 pulse 형태로 reactor에 injection해준다. 그리고 outlet에서 tracer의 concentration을 측정하면  $C_{\text{pulse}}(t)$  curve를 얻을 수 있다. 아래첨자인 pulse는 pulse에 대한 response로서의 concentration profile임을 의미하는 것임에 유의하자. 간단히,  $C_p$ 와 같이 abbreviate하자.

순간적으로 pulse 신호를 넣어주었으므로 모든 tracer가 동등한 시간에 reactor에 투입되었다고 생각할 수 있다. 따라서,  $E$ 는 단순히  $C_p$ 를 normalization해주면 될 것이다. 즉,

$$E(t) := \frac{C_p(t)}{\int_0^\infty C_p dt}$$

와 같이 정의될 것이다. 특히,  $M$  만큼의 tracer를 넣어주었는데,  $M = \int_0^\infty v C_p dt$ 일 것이므로 (tracer의 양에 대한 보존식.)  $E$ 의 분모는 사실  $M/v$ 와 같다고 생각할 수 있다. 그러면,  $t$ 의 mean과 variance를 다음과 같이 구할 수 있다. 이는 전적으로  $E$ 가 일종의 pdf라는 데에 직관을 둔다.

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

그런데, 차원을 분석하면  $E(t)$ 의 차원은  $[s^{-1}]$ 이다. 따라서, nondimensionalization을 해줄 필요가 있다.

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

그러면,  $E_\theta$  역시 넓이가 1인 pdf이며 여기서의 Expectation resident time은 1이다.

**11.1.2 Step experiment**

pulse 대신에, 순간적으로, 그리고 계속해서,  $C_{\text{max}}$ 만큼의 농도로 tracer를 injection해줄 수 있다. 그러면  $C_{\text{step}}(t)$  curve를 얻게 되며,  $C_s$ 와 같이 abbreviate하자. 이 경우, stoichiometric하게  $\dot{m} = C_{\text{max}} \cdot v$ 의 mass flow rate를 가지고 tracer가 inject되고 있을 것이다. 따라서,  $C_{\text{max}} = \frac{\dot{m}}{v}$ 와 같이 쓸 수 있을 것이다. 또한,  $C_{\text{max}} \cdot \bar{t}$ 가  $1 - C_s$ 의 0에서  $\infty$ 까지의 넓이어야 함을 고려해보면, (일종의 old-fluid이므로)

$$F := \frac{C_s}{C_{\text{max}}}$$

라는 정의는  $F$ 를 일종의 'cumulative distribution', 즉 distribution function으로써 생각할 수 있음을 알 수 있다.

이러한 직관에 따르면, 당연히 다음과 같은 관계가 성립할 것이다.

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dt} &:= E(t) \\ F(t) &:= \int_0^t E dt\end{aligned}$$

따라서,

$$\begin{aligned}\bar{t} &= \int_0^\infty t E dt \\ &= \int_0^{C_{\max}} t dF \\ &= \int_0^{C_{\max}} t d\left(\frac{C_s}{C_{\max}}\right) \\ &= \frac{1}{C_{\max}} \int_0^{C_{\max}} t dC_s\end{aligned}$$

를 얻을 수 있다.

## 11.2 Examples for RTD

### *PFR case*

우선, PFR에 대해서는 아주 쉽게 얘기할 수 있다. 그 특성 상 Overtaking이 전혀 일어나지 않으므로, step injection에 대해 step function으로 response할 것을 알 수 있다. 즉,  $F$ 는 다음과 같이 나타날 것이다.

$$F = \begin{cases} 0 & t < \bar{t} \\ 1 & t \geq \bar{t} \end{cases}$$

따라서,  $E$  curve는  $\delta(t - \bar{t})$ 이고,  $E_\theta$  curve는  $\delta(t - 1)$ 이다.

### *MFR case*

MFR에 대해서는 간단한 미분 방정식을 세워 문제를 해결할 수 있다. 우선, pulse injection에 대한 물질 보존 식은 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned}V \frac{dC_p}{dt} &= 0 - C_p v \\ \frac{dC_p}{C_p} &= -\frac{dt}{\bar{t}} \\ C_p &= C_0 \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right) \\ E &= \frac{1}{\bar{t}} \exp\left(-\frac{t}{\bar{t}}\right)\end{aligned}$$

이를 통해,  $E_\theta = \exp(-\theta)$ 임을 얻을 수 있고,  $F = 1 - \exp\left[-\frac{t}{\bar{t}}\right]$ 이다.

### 11.2.1 RTD analysis

반대로, RTD를 이용해 임의의 input injection에 대한 response를 추론할 수 있다. 이는 다음과 같은 물리적 논의를 통해 확인할 수 있다.

시간  $t$ 에 reactor를 나오는 tracer는  $t'$ 의 resident time을 갖는 input이 시간  $t - t'$ 에 injection된 것이라고 생각할 수 있다. 이  $t'$ 의 선택은 0에서  $t$ 까지 가능하다. 다시 말해,  $C_{\text{out}}$ 은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} C_{\text{out}}(t) &= \int_0^t C_{\text{in}}(t - t')E(t')dt' = \int_0^t C_{\text{in}}(t')E(t - t')dt' \\ &= C_{\text{in}} * E = E * C_{\text{in}} \end{aligned}$$

따라서, Reactor는 일종의 kernel처럼 동작한다.