

Catalyst Engineering

2dayclean

2025/09/24

Contents

11 Basics of Non-ideal Flow	1
11.1 Resident time distribution, RTD	2
11.1.1 Pulse experiment	2
11.1.2 Step experiment	2
11.2 Examples for RTD	3
11.2.1 RTD analysis	3
11.3 Conversion in non-ideal flow reactors	4
12 Compartment Model	5
12.1 PFR-based simple models	5
12.2 MFR-based simple models	5
12.3 Complicated models	5
13 Dispersion Model	5
13.1 Nondimensionalization of dispersion	5

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_θ 역시 넓이가 1인 pdf이며 여기서의 Expectation resident time은 1이다.

11.1.2 Step experiment

pulse 대신에, 순간적으로, 그리고 계속해서, C_{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 ∞

까지의 넓이어야 함을 고려해보면, (일종의 old-fluid이므로)

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

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_θ 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_{out} 은 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

따라서, Reactor는 일종의 kernel처럼 동작한다.

11.3 Conversion in non-ideal flow reactors

지금까지 논의한 Non-ideality에 대한 논의를 이용하여 non-ideal reactor에 대해 분석해보자. 우선, 다음과 같은 네 가지의 요소에 대한 고려가 필요하다.

1. 반응동역학(Kinetics of reaction) : reaction rate는 Temperature-dependent term과 concentration-dependent term으로 구분할 수 있으므로, 이 둘에 대한 이해가 필요하다.
2. RTD : reactor에 오래 머무를 수록 반응이 더 잘 진행될 확률이 높아진다.
3. Earliness and Lateness of mixing : 언제 mixing이 일어나는지는 중요한 요소이다.
4. Micro-/Macro-fluid

Microfluid의 경우에는 지금까지 반응공학에서 배웠던 요소들을 모두 사용하면 된다. 특히, reaction rate이 power rule을 따르는 경우($-r_A = kC_A^n$), mixing의 선호도가 달라진다.

- $n > 1$: Late mixing이 더 선호된다.
- $n < 1$: Early mixing이 더 선호된다.

이에 대한 자세한 논의는 Supplementary Material 1에 정리해 두었다.

Macrofluid case의 경우에는 간단하게 분석할 수 있다. 모든 clump들은 서로에게 영향을 주지 않을 것이므로, 일종의 '작은 batch'처럼 동작한다. 어떤 방울 i 의 경우에, resident time이 t_i 라고 하자. 그러면, 이 particle에서 일어난 반응을 고려하면 다음과 같은 식을 세울 수 있을 것이다.

$$\frac{C_{Ai}}{C_{A0}} = \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_b (t_i)E(t_i)\Delta t_i$$

여기서 아랫첨자 b 는 batch에서의 performance equation을 의미한다. 이 과정을 모든 clump에 대해 똑같이 적용하고 합을 계산하면 다음을 얻을 수 있다.

$$\frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} = \sum \left(\frac{C_{Ai}}{C_{A0}} \right) = \sum \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_b (t_i)E(t_i)\Delta t_i$$

적분형으로는 다음처럼 간단히 쓸 수 있고, conversion rate와도 관련이 된다.

$$\begin{aligned} \frac{\bar{C}_A}{C_{A0}} &= \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right)_b E dt \\ 1 - \bar{X}_A &= \int_0^\infty (1 - X_A)_b E dt = \int_0^\infty E - X_A E dt = 1 - \int_0^\infty X_A E dt \\ \bar{X}_A &= \int_0^\infty X_A E dt \end{aligned}$$

즉, E 는 정말로 probability인데,

$$\begin{aligned}\mathbb{E} \left[\frac{C_A}{C_{A0}} \right] &= \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) E dt \\ \mathbb{E} [X_A] &= \int_0^\infty X_A E dt\end{aligned}$$

를 보면 그 생각이 (당연하게도) 명확해진다.

12 Compartment Model

반응기의 전체 부피 V 에 대해, V 를 다음과 같이 분류한다 : (1) PFR처럼 행동하는 공간, V_p , (2) MFR처럼 행동하는 공간, V_m , (3) stagnant한, 혹은 dead한 공간, V_d . 특히, 실제로 행동하는 공간 V_p 와 V_m 을 합쳐서 active volume이라고 하며 V_a 로 쓴다.

또한, 반응기에 들어가는 유량 v 에 대해, v 를 다음과 같이 분류한다 : (1) active flow v_a , (2) bypass flow v_b , (3) recycle flow v_r .

12.1 PFR-based simple models

12.2 MFR-based simple models

12.3 Complicated models

13 Dispersion Model

실제 반응기 내부를 흐르는 유체는 Diffusion, Convection, 그리고 우리가 알 수 없는 수많은 요인에 의해 Dispersion이 발생하게 된다. 특히, PFR에서는 Pulse injection에 대한 response로 Dirac-delta function이 나와야 하는데, 실제로는 통과함에 따라 Broaden해지는 경향이 있다. 이를 Dispersion이라고 하며, Dispersion coefficient \mathbb{D} 를 이용하여 설명한다. \mathbb{D} 가 0이면 PFR 그 자체이며, \mathbb{D} 가 작으면 spreading이 느린 것이고, \mathbb{D} 가 크면 spreading이 빠른 것이다.

다음과 같은 diffusion equation (Fick's law)를 생각하자.

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

Analogously, 다음과 같은 'Dispersion model'을 생각한다.

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

13.1 Nondimensionalization of dispersion

다음과 같은 Streamline transformation을 생각하자.

$$\begin{aligned}z &= \frac{ut + x}{L} \\ \theta &= \frac{t}{\bar{t}}\end{aligned}$$

그러면, Dispersion equation이 다음과 같이 정리된다.

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

여기서 나오는 non-dimensional group인 $\left(\frac{\mathbb{D}}{uL} \right)$ 을 Vessel dispersion number라고 한다.