

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARE ŞEKLİNDEKİ BİR MİNİ KANALDAKİ KALMA
SÜRESİ DAĞILIMININ ANALİTİK MODELLENMESİ
VE NÜMERİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mak.Müh. Sercan ERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hakan S. SOYHAN

Mayıs 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARE ŞEKLİNDEKİ BİR MİNİ KANALDAKİ KALMA
SÜRESİ DAĞILIMININ ANALİTİK MODELLENMESİ
VE NÜMERİK İNCELENMESİ**

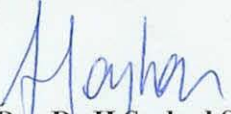
YÜKSEK LİSANS TEZİ

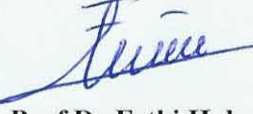
Mak.Müh. Sercan ERDOĞAN


Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

Enstitü Bilim Dalı : ENERJİ

Bu tez 06 / 05 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Y.Doç.Dr.H.Serhad Soyhan
Jüri Başkanı


Prof.Dr.Fethi Halıcı
Üye


Y.Doç.Dr.Ahmet Kolip
Üye

ÖNSÖZ

Yüksek lisans sürecinin tamamında bilgisi ve tecrübesiyle hiçbir desteği esirgemeyen ve tezde sunulan araştırmanın uluslar arası bir işbirliği ile gerçekleşmesini sağlayan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hakan Serhad SOYHAN'a ve bu proje çerçevesinde iş birliğini kabul eden ve karşılaştığım problemlerde bana yardımcı olan Almanya Karlsruhe Araştırma Merkezi (FZK), Nükleer ve Enerji Teknolojileri Enstitüsü'nden (IKET) Sayın Dr. Martin WÖRNER'e çok teşekkür ediyorum. Bu çalışmanın yurt dışı ayağı, ERASMUS (AB öğrenci değişimi ve bilim adamı destekleme) programı tarafından desteklenmiştir. Mevcut çalışmanın, Türkiye'de konu ile ilgili araştırmaların yaygınlaşmasında faydalı olması ve yüksek öğrenimde uluslar arası işbirliğinin akademik sonuçlarını görebilme açısından bir örnek teşkil etmesi umulmaktadır.

Sercan ERDOĞAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KALMA SÜRESİ TEORİSİNİN TEMELLERİ.....	7
2.1. Kalma Süresi Dağılımı.....	7
2.2. RTD'nin Ölçülmesi.....	8
2.3. İdeal Reaktörlerde RTD.....	11
2.4. Boyutsuz RTD.....	11
2.5. Kabarcık Dizisi Akışında Birim Hücre RTD İçin Tanımlar.....	13
BÖLÜM 3.	
KABARCIK DİZİSİ AKIŞININ NÜMERİK SİMÜLASYONU.....	15
3.1. Nümerik Yöntem.....	15
3.2. Simülasyonun Kurulumu.....	16
3.3. Simülasyon Parametreleri.....	17
3.4. DNS Verileri Kullanılarak RTD'nin Nümerik Olarak Belirlenmesi	19
3.5. Kabarcık Şekli ve Hız Alanı.....	22

3.6. Yerel Kalma Süresi Alanının Analizi.....	22
BÖLÜM 4.	
KABARCIK DİZİSİ AKIŞI İÇİN KALMA SÜRESİ DAĞILIMININ MODELENMESİ.....	24
4.1. Tek Bir Birim Hücre İçin RTD.....	24
4.1.1. WGO model.....	24
4.1.2. PD ve PDD model.....	27
4.1.2.1. Gecikme zamanı.....	27
4.1.2.2. RTD'nin kuyruğu.....	33
4.2. Çoklu Birim Hücreler İçin RTD.....	42
4.2.1. Konvolüsyon prosedürü.....	42
4.2.2. Çoklu birim hücreler için PD model ve PDD model.....	44
4.2.2.1. İki birim hücre için RTD.....	44
4.2.2.2. Üç birim hücre için RTD.....	48
4.2.2.3. Genel RTD modeli.....	49
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	143

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Bo	Bodenstein sayısı
C	İzleyici konsantrasyonu, mol/m ³
C_{cs}	Bir kanaldaki laminar akışta ortalama ve maksimum hızın oranı
Ca	Kılcallık sayısı
d_B	Kabarcığın belirli bir eksenel pozisyonunda kabarcık çapı, m
D_B	Maksimum kabarcık çapı, m
d_{film}	Kabarcık ve kanal duvarı arasındaki sıvı filmin kalınlığı, m
D_h	Kanalın hidrolik çapı, $D_h = 0.002m$
\mathcal{D}_{tracer}	Sıvı fazda izleyici moleküler yayılım katsayısı, m ² /s
E	Kalma süresi dağılımı, 1/s
E_θ	Boyutsuz RTD
E_{UC}^α	PDD model için RTD, 1/s
F	Kümülatif kalma süresi dağılımı fonksiyonu
f	Sürekli akışkanın hacim kesri
J	Toplam görünür hız $J = J_L + J_G$, m/s
J_G	Gaz fazın görünür hızı, $J_G = \varepsilon U_B$, m/s
J_L	Sıvı fazın görünür hızı, $J_L = (1 - \varepsilon) U_L$, m/s
L_{ax}	Hesaplama alanının eksenel uzunluğu, m
L_{ref}	Referans uzunluk ölçeği, $L_{ref} = 0.002m$
L_S	Akış ara bölmesi uzunluğu, m
L_{UC}	Birim hücre uzunluğu, m
L_x, L_y, L_z	Hesaplama alanının fiziksel boyutları, m
n	Seri şekildeki CSTR veya birim hücre sayısı

N_{cross}	RTD'yi elde etmek için sanal parçacıkların hesaplama alanını geçme sayısı
N_p	Parçacık sayısı
N_t	Zaman adımı sayısı
N_{UC}	Birim hücre sayısı
Q	Akışkanın hacimsel akış debisi, m^3/s
Re_B	Kabarcığın Reynolds sayısı
t	Zaman, s
t_{ref}	referans zaman ölçeği, $t_{\text{ref}} = 0.0757 \text{ s}$
\bar{t}	Ortalama kalma süresi, s
Δt	Zaman adım genişliği, s
Δt_{class}	RTD'deki bölümlerin zaman aralığı, s
U_B	Kabarcık hızı, m/s
U_F	PDD modelde sıvı film/köşe akışı bölgesindeki ortalama hız, m/s
U_L	Hesaplama alanında sıvı fazın ortalama hızı, m/s
$U_{L,\text{film}}$	Belirli bir eksenel pozisyonda sıvı filmdeki ortalama hız, m/s
$U_{L,\text{max}}^{\text{act}}$	Sıvı akış ara bölmesindeki sıvının maksimum gerçek hızı, m/s
$U_{L,\text{max}}^{\text{th}}$	Tam gelişmiş Poiseuille akışında maksimum eksenel hız, m/s
U_{ref}	Referans hız ölçeği, $U_{\text{ref}} = 0.0264 \text{ m/s}$
V	Hacim, m^3
α	PDD modelde ağırlıklandırma faktörü
β	PDD modelde U_F 'nin hesaplanması için gerekli kabarcık çapı katsayısı
δ	Dirac delta fonksiyonu
ε	Birim hücredeki hacimsel gaz içeriği
θ	Boyutsuz zaman, $\theta \equiv t / \bar{t}$
$\bar{\theta}$	Boyutsuz ortalama zaman
λ	$U_{L,\text{max}}^{\text{act}} / U_{L,\text{max}}^{\text{th}}$ oranını veren değişken
μ	Dinamik viskozite, Pa s

ρ	Yoğunluk, kg/m ³
σ	Yüzey gerilim katsayısı, N/m
σ^2	RTD'nin varyansı, s ²
σ_θ^2	RTD'nin boyutsuz varyansı
τ	Ortalama kalma süresi, s
τ_B	Kabarcık hamle zamanı, s
τ_D	Gecikme zamanı, s
τ_F	PDD modelde sıvı film/köşe akışı bölgesi için ortalama kalma süresi, s
τ_h	Ortalama hidrodinamik kalma süresi, s
τ_s	Sıvı akış ara bölmesi için ortalama kalma süresi, s
B	Kabarcık
BTF	Kabarcık dizisi akışı
CFD	Hesaplamalı akışkanlar dinamiği
CSTR	Sürekli karıştırılan tank reaktörü
DNS	Doğrudan nümerik simülasyon
F	Sıvı film bölgesi
G	Gaz faz
L	Sıvı faz
p	Parçacık
PD	Pik-Düşüm (Peak-Decay)
PDD	Pik-Düşüm-Düşüm (Peak-Decay-Decay)
PFR	Darbeli akış reaktörü
ref	Referans değer
RTD	Kalma süresi dağılımı
S	Sıvı akış ara bölmesi
UC	Birim hücre
VOF	Akışkan hacmi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.1.	Hesaplama alanı ve koordinat sisteminin temsili gösterimi.....	17
Şekil 3.2.	Nümerik olarak belirlenen RTD eğrilerinde Δt_{class} 'ın etkisinin gösterimi.....	21
Şekil 3.3.	$N_{cross}=2$ için A1 ve $N_{cross}=1$ için A2 durumları ile elde edilen iki birim hücre için RTD eğrilerinin karşılaştırılması.....	21
Şekil 3.4.	(a) A1 durumu, (b) B1 durumu, (c) A2 durumu için hesaplanan kabarcık şekli ve hız alanı. Sol yarı: sabit eksen takımı; sağ yarı: kabarcık ile beraber hareket eden eksen takımı. Eksenlerdeki değerler x/L_{ref} ve y/L_{ref} olarak ifade edilir.....	23
Şekil 3.5.	B1 durumu için görüntülenen yerel kalma süresi alanı ve üç boyutlu kabarcık şekli.....	23
Şekil 4.1.	WGO modelin kompartıman gösterimi. Q_L sıvı fazın hacimsel debisi, V_{PFR} ve V_{CSTR} sırasıyla, darbeli akış reaktörü ve sürekli karıştırılan tank reaktörünün hacmi.....	26
Şekil 4.2.	(a) A1 durumu ve (b) C durumu için nümerik olarak belirlenen birim hücre RTD eğrilerinin WGO modelle karşılaştırılması. Dikey kesikli çizgi her bir durum için kabarcık hamle zamanını gösterir.....	28
Şekil 4.3.	Dikey orta-düzlem $z = 1$ mm'de hesaplanan kabarcık şekli ve hız alanı. Sol yarı, sabit koordinat sistemi; sağ yarı, kabarcıkla beraber hareket eden koordinat sistemi. (a) yukarı eş yönlü akım şeklinde akış (Wörner et al., (2007)'de G durumu) ve (b) aşağı eş yönlü akım şeklinde akış (C durumu).....	29

Şekil 4.4.	Sıvı akış ara bölmesinde yatay bir kesitte A1, B1 ve C durumları için duvara göre normalize edilmiş aksenal hız büyüklüklerinin profilleri. Her durum için hız profilleri ilgili kabarcık hızlarıyla normalize edilmiştir. Yatay çizgiler her durum için tam gelişmiş Poiseuille profilinin normalize edilmiş maksimum hızlarını belirtir.....	31
Şekil 4.5.	PDD modelin kompartıman gösterimi. Q_L sıvının hacimsel debisi. V_{PFR} , PFR'nin hacmini, V_S ve V_F CSTR'nin hacmini ifade eder. Alt indisler 'S' ve 'F' sırasıyla sıvı akış ara bölmesi ve sıvı film/köşe akışı kısmını temsil eder.....	35
Şekil 4.6.	C durumunda nümerik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ için PDD model ile karşılaştırılması.....	40
Şekil 4.7.	A1 (a) ve B1 (b) durumlarında nümerik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ için PDD model ile karşılaştırılması....	41
Şekil 4.8.	Genel bir durum (üst) ve kabarcık dizisi akışının bir birim hücresi (alt) için konvolüsyon prosedürünün şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.9.	A2 (a) ve B2 (b) durumlarında nümerik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ için PDD model ile karşılaştırılması. Dikey kesikli çizgi her bir durum için gecikme zamanını gösterir..	47

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Simülasyonların nümerik parametreleri.....	18
Tablo 3.2.	Hızların son değerleri, kabarcık boyutları ve boyutsuz sayılar.....	18
Tablo 4.1.	Birim hücre RTD modeli için parametre değerleri.....	27
Tablo 4.2.	PDD model için τ_F ve α değerleri.....	37

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kalma süresi dağılımı; Kabarcık dizisi akışı; İki fazlı akış; Konvolüsyon

Dar kanallarda gaz-sıvı akışları için bilinen bir akış tipi olan kabarcık dizisi akışında (veya Taylor akışı) kanal kesitinin neredeyse tamamını dolduran ardışık uzun kabarcıklar benzer eksenel hızla hareket ederler ve birbirlerinden sıvı akış-ara-bölmeleri (liquid slug) ile ayrılırlar. Kabarcık dizisi akışı, mikro kabarcık kolonları ve çok fazlı sütun reaktörler gibi cihazlar için pratik öneme sahiptir. Kalma süresi dağılımı (residence time distribution, RTD), reaksiyon bileşenlerinin karıştırma davranışları ve akış hakkında bilgi verdiği için ve böylece kimyasal reaktörlerde reaksiyon ürünlerini ve seçiciliği etkilediğinden, sıvı faz RTD'sinin bilinmesi her iki cihaz için de oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, kare şeklindeki bir mini kanalda, basınç gradyanı ve kaldırma kuvvetinin etken olduğu laminer kabarcık dizisi akışının sıvı faz RTD'si nümerik simülasyonlarla belirlenmiştir. Akışkan hacmi metodu (VOF) tabanlı simülasyonlarda, hidrodinamiklerin bir kabarcık ve bir sıvı akış-ara-bölmesinden oluşan tek bir birim hücre vasıtasıyla tanımlandığı ideal kabarcık dizisi akışı dikkate alınmıştır. Nümerik olarak belirlenen birim hücre RTD'si daha önce sunulan bir analitik model yaklaşımıyla ifade edilebilirken, burada bu model hem yukarı hem aşağı eş yönlü akış için geçerli olacak şekilde geliştirilmiştir. Seri şekilde n tane benzer birim hücre için RTD modeli, $(n-1)$ katlı konvolüsyon prosedürü kullanılarak birim hücre RTD modelinden elde edilmiştir. Geliştirilen model tek bir birim hücrenin nümerik RTD eğrisine oldukça uygunken, konvolüsyon tabanlı bu modelin uyumu çoklu birim hücreler için daha yetersizdir ve ileriki çalışmalarda geliştirilmelidir.

NUMERICAL INVESTIGATION AND ANALYTICAL MODELLING OF LIQUID PHASE RESIDENCE TIME DISTRIBUTION FOR BUBBLE TRAIN FLOW THROUGH A SQUARE MINI-CHANNEL

SUMMARY

Key Words: Residence time distribution; Bubble train flow; Two-phase flow; Convolution

Bubble train flow (BTF) (or Taylor flow) is a common flow pattern in gas-liquid flows through narrow channels. It consists of a sequence of elongated bubbles that fill almost the entire channel cross section, travel with the similar axial velocity and are separated by liquid slugs. BTF is of practical importance, e.g. for micro bubble columns and multiphase monolith reactors. For both devices, the knowledge of the liquid phase residence time distribution (RTD) is of great importance since the RTD provides information about the flow and mixing behaviour of reaction components and thus determines the yield and selectivity of the chemical reactor.

In the present study, the liquid phase RTD in laminar BTF through a square mini-channel driven by a pressure gradient and buoyancy is evaluated from numerical simulations. The simulations with the volume-of-fluid method consider ideal BTF where the hydrodynamics is fully described by a single unit cell consisting of one bubble and one liquid slug. The numerically evaluated unit cell RTD is approximated by an analytical model which has been proposed recently but is improved here to be valid for both co-current upward and co-current downward flow. The model RTD for n identical unit cells in series is obtained from the unit cell RTD model by an $(n-1)$ -fold convolution procedure. While the model developed reasonably fits the numerically evaluated RTD curve of a single unit cell for different flow conditions, the agreement of the convolution-based model for multiple unit cells is less satisfactory and should be improved in future.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bölümlü gaz-sıvı akışı (segmented gas-liquid flow), dar kanallarda bilinen bir iki fazlı akış tipidir ve aynı zamanda Taylor akışı veya kabarcık dizisi akışı (bubble train flow, BTF) olarak da ifade edilebilir. Bu akış tipinde, kanal kesitinin neredeyse tamamını dolduran ardışık uzun kabarcıklar (Taylor kabarcıkları) bulunur. Her bir kabarcık, sıvı akış-ara-bölmesi (liquid slug) ile çevrili olarak kanal boyunca hareket eder. Kabarcık dizisi akışı, minyatürleştirilmiş çok fazlı reaktörler (Jähnisch et al., 2000; Burns & Ramshaw, 2001; Günther et al., 2004, Haverkamp et al., 2006) ve çok fazlı sütun reaktörler (Roy et al., 2004; Kreutzer et al., 2005b, Bauer et al., 2005) ile teknik olarak ilgilidir. Günümüzde endüstriyel boyutlarda, Taylor akışlı sütun reaktörler sadece H₂O₂ (Edvinson Albers et al., 2001) üretiminde kullanılırken bu reaktörlere, Fischer-Tropsch sentezinde (De Deugd et al., 2003; Bradford et al., 2005; Güttel et al., 2008; Liu et al., 2009) potansiyel kullanım için artan bir ilgi vardır.

Taylor akışında pratikte, sıvı akış-ara-bölmesi uzunluğu ve her bir kabarcığın boyutu değişkenlik gösterir. Kabarcık boyutunun değişimi her bir kabarcığın hareket eksenindeki doğrusal hızında değişime sebep olur. Bu durum kabarcıkların birleşmesine ve buna bağlı olarak kabarcık boyutunda ve sıvı akış-ara-bölmesi uzunluğunun dağılımında değişmeye sebep olabilir. Gerçek kabarcık dizisi akışının, ideal kabarcık dizisi akışı olarak varsayılması durumunda, kabarcıkların özdeş boyut, şekil ve hıza sahip ve bütün sıvı akış-ara-bölmelerinin eşit uzunlukta olduğu kabul edilir. Akış hidrodinamikleri ise bir kabarcık ve onu, takip eden kabarcıktan ayıran bir sıvı akış-ara-bölmesinden oluşan bir birim hücre (unit cell, UC) vasıtasıyla tanımlanır.

Reaktörün kalma süresi dağılımı (residence time distribution, RTD), reaksiyon bileşenlerinin karıştırıldığındaki davranışları ve akış hakkında bilgi vermesi

(Levenspiel, 1999; Martin, 2000; Nauman, 2008) nedeniyle kimyasal reaktörlerin önemli özelliklerinden birisidir. RTD ve kimyasal reaksiyon kinetiklerinin sağladığı bilgi, kimyasal reaktörlerde reaksiyon ürünlerini ve seçiciliği belirlediğinden kimyasal reaktör tasarımı için temel bilgidir. Bu durum, fazların görünür (superficial) hızları gibi bilinen temel akış parametreleri ve akışkan özelliklerinden yararlanılarak RTD'yi öngörebilen basit ama güvenilir modeller geliştirmek için motivasyon sağlar. Esas konu sürekli olan sıvı fazın RTD'sidir. Bunun nedeni, gaz fazın kalma süresinin değişimi küçüktür ve ortalama değeri kanal uzunluğun kabarcık hızına bölünerek kolaylıkla hesaplanabilir. İstenen durum, sıvı fazın darbeli akış davranışıdır.

Kompakt sistemlerde mikro yapılı reaktörlerin dizaynı ve optimizasyonu için RTD'nin en güvenilir şekilde öngörülebilmesi büyük önem taşır. Sun et al. (2008), Taylor akışı ile çalışan kılcal mikro reaktörlerde biodizel sentezinde RTD'nin etkisini incelemiştir. Mikro kanallı reaktörde RTD'nin önemli ölçüde azaldığını bulmuşlardır. Ancak, bio-dizelin sabunlaşmasını engellemek için mikro reaktörlerde RTD'nin kontrol altına alınması gerekmiştir. Bu örnek RTD'nin pratikteki önemini açıklayabilmesine karşın ne yazık ki çok fazlı mikro yapılı reaktörler için sıvı faz RTD hakkında çok az sayıda deneysel veri bulunmaktadır. Bu durum bir taraftan dar kanallarda yerel RTD ölçümlerinin gerçekleştirilebilmesindeki zorluklara ve konuya henüz çok yakın zamanda ilgi duyulmaya başlanmasına bağlanabilir. Sonuç olarak, mikro yapılı reaktörlerin RTD'si için güvenilir ve doğrulanmış genel modeller bulunmamaktadır. Bu durum bilhassa sütun reaktörler ve diğer mikro yapılı reaktörlerde yaygın olan, kesiti dairesel olmayan kanallar için geçerlidir. Dikdörtgenel kanallarda kabarcığın çevresindeki film kalınlığı sabit değildir ve bunun bir sonucu olarak oluşan sözde köşe akışı vardır. Bu köşe akışı dairesel kanallar için olan RTD modellerinin uygulanmasını geçersiz kılar ve iyileştirilmiş modeller geliştirilmesini gerektirir.

Deneysel olarak, kalma süresi dağılımı genellikle uyarım tepkisi tekniğiyle (stimulus-response technique) ölçülür. Bu teknikte, özgül miktarda izleyici (ör. floresan özellikli madde, radyonüklid, tuz çözeltisi, vb.) sistem girişinde bir kısa zamanlı sinyal (pulse) veya bir adım (step) fonksiyonu olarak eklenir ve izleyici derişiminin zamanla değişimi çıkışta kaydedilir. İzleyici parçacıklarının sistemde,

yerlerini aldıkları asıl akışkan parçacıkları ile aynı yolu izleyeceği kabul edilir. Böylece, izleyici parçacıklar asıl parçacıklar ile aynı kalma süresine sahip olacaklardır. Parçacıklar sistemden ayrıldığı zaman değerleri kaydedilerek, daha sonra diferansiyel kalma süresi dağılımı fonksiyonuna yakınsayacak olan bir histogram yapılandırılır. Bu yaklaşımda gaz-sıvı iki fazlı akış tek fazlı akışa göre özel zorluklar içermez. En önemli fark sistemin genellikle iki girişi olmasıdır (bir gaz faz için ve bir sıvı faz için). Bir gaz-sıvı akışta sıvı faz RTD'sini ölçmek için izleyici sinyali sadece sıvı girişine enjekte edilir.

Uyarım tepkisi ölçme yöntemi, reaktör hacmi izleyici ölçüm biriminin hacminden oldukça büyük olan büyük ölçekli (makro) reaktörler için uygun bir yöntemdir. Ancak, mikro yapılı reaktörlerde reaktör hacmi genellikle ölçüm biriminin hacminden küçüktür. Bunun anlamı, izleyicinin kalma süresi tepkisi ölçüm sisteminin yapısından çoktan etkilenmiş olabileceğidir. Dar kanallarda iki fazlı akışta sıvı faz RTD'nin ölçümleri; tek düz kanallarda kabarcık dizisi akışı için -iletkenlik ölçüm tekniği kullanılarak- Thulasidas et al. (1999) tarafından, bir sütun köpük reaktörü için -izleyici derişimi çıkışta bir spektrometre ile ölçülerek- Patrick et al. (1995) tarafından, bir sütun reaktördeki film akışı için -bir boyalı izleyici ve mikrospektrometre kullanılarak- Heibel et al. (2005) tarafından, bir sütun reaktörde kabarcık dizisi akışı için -bir boyalı izleyici ve spektroskopi kullanılarak- Yawalkar et al. (2005) and Kreutzer et al. (2005a) tarafından, değişik bir açık duvarlı sütun reaktör için Bakker et al. (2005) tarafından, bir sütun reaktörde Taylor akışı için -bir KCI izleyici çözeltisi ve iletkenlik probu kullanılarak- Kulkarni et al. (2005) tarafından ve dikdörtgen kesitli mikro-akışkan kanal ağlarında kabarcık dizisi akışı için Günther et al. (2004) and Trachsel et al. (2005) tarafından incelenmiştir. Son yazarlar kabarcık dizisi akışına göre belirli bir avantajı olan tek fazlı akışla kıyaslandığında, kabarcık dizisi akışının kalma süresi dağılımının çok dar olduğunu göstermiştir. Henüz yakın zamanda, Lohse et al. (2008) karmaşık yapılı bir mikro reaktörde RTD'yi belirleyebilmek için değişik bir yöntem sunmuştur.

RTD'yi belirlemek için alternatif bir yol da hesaplamalı akışkanlar dinamiğini (computational fluid dynamics, CFD) kullanmaktır. Esas itibarıyla, CFD yöntemleriyle RTD'yi belirlemek için iki seçenek vardır. Birincisi uyarım tepkisi

deneyinin nümerik simülasyonudur. Yani, hesaplama alanının girişinde kısa bir derişim sinyali hazırlamak, hesaplama alanı içerisindeki izleyicinin kararsız derişim alanını hesaplamak ve çıkışta onu belirlemektir. Bu yaklaşımın uyarlanmış bir hali, bir konvolüsyon prosedürü kullanılarak tek bir birim hücre RTD'sinden Taylor akışlı bir dairesel mikro kanalın RTD'sini belirlemek amacıyla Salman et al. (2005, 2007) tarafından kullanılmıştı. İkinci seçenek ise parçacık izleme metodudur. Bu yöntemde, sanal parçacıklar girişte serbest bırakılır ve parçacıkların yörüngeleri CFD hesaplamalarının bilinen hız alanından hesaplanır. Parçacık metodunda akışın sadece iletimsel özellikleri (convective properties) gözlemlenirken, kararsız derişim alanının ölçülmesinde, buna ek olarak yayılımsal taşınmanın (diffusive transport) da hesaba katılması iki yöntem arasında dikkate değer bir farklılıktır. İletimsel ve yayılımsal taşınmanın göreceli olarak önemi, Bodenstein sayısı ile karakterize edilmiştir. Kabarcık dizisi akışı için Bodenstein sayısı $Bo \equiv U_B D_h / \mathcal{D}_{\text{tracer}}$ olarak tanımlanabilir. Burada; U_B kabarcık hızı, D_h kanalın hidrolik çapı ve $\mathcal{D}_{\text{tracer}}$ sıvı fazda izleyicinin moleküler yayılım katsayısıdır. Parçacık metodunda izleyicinin yayılımı hiç hesaba katılmamaktadır. Bu durumda, bir parçacık metoduyla elde edilen RTD Bodenstein sayısının sonsuz bir değeri için ifade edilebilir.

Salman et al. (2004), Taylor akışta kalma süresi dağılımını öngörmek için Bodenstein sayısının düşük değerleri için geçerli bir nümerik model geliştirmiştir. Bu model, yerçekiminin yönünü hesaba katmaz ve bir boyutlu iletim-yayılım denkleminin (convection-diffusion equation) yeterli derecede tanımlanabilen, iyi karışmış düzenli derişime sahip sıvı akış-ara-bölmelerinin ve kabarcık çevresinde iyi karışmış sıvı filmlerin olduğunu kabul eder. Bodenstein sayısının büyük değerleri için ($Bo > 10$) model, bir birim hücrenin seri-bağlı-tank (tank-in-series) modeli vasıtasıyla gösterimini ifade eden bir analitik çözüm verecek şekilde basitleştirilebilir. Buradaki seri-bağlı-tank modeli, bir darbeli akış reaktörü (plug flow reactor, PFR) ve bir sürekli karıştırılan tank reaktörü (continuous stirred tank reactor, CSTR) içermektedir. Daha önceki bir çalışmada Salman et al. (2007) RTD'yi değerleri geniş bir aralıkta değişen Bodenstein sayıları (ayrıca Peclet sayıları) için nümerik olarak belirledi ve literatürdeki üç model (CSTR-PFR model, iki-bölge modeli -two-region model- Pedersen & Horvath (1981) ve Thulasidas et al. (1999)'ın modeli) ile karşılaştırdılar. RTD'nin biçiminin ve farklı modellerin

performanslarının $U_B d_{\text{film}} / \mathcal{D}_{\text{tracer}}$ parametresinin değerine bağlı olduğu anlaşıldı. Burada d_{film} gaz kabarcığı ve kanal duvarı arasındaki sıvı filmin kalınlığıdır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, Wörner et al. (2007) doğrudan sayısal simülasyonlardan (direct numerical simulations, DNS) elde edilen veriler kullanılarak kabarcık dizisi akışının sıvı faz kalma süresi dağılımını belirlemek için CFD tabanlı özgün bir yöntem geliştirilmiştir. Simülasyonlar, ideal kabarcık dizisi akışı için yapılmıştır. RTD'yi belirlemek için geliştirilen yöntem bir parçacık metodudur ve bir akış birim hücresinde sıvı fazla doldurulan hacimdeki sanal parçacıkların düzenli bir biçimde serbest bırakılmasına dayanır. Kalma süresi dağılımı, sanal parçacıkların birim hücre uzunluğuna eşdeğer bir aksel mesafe gidebilmesi için ihtiyaç duyulan zamanın istatistiksel olarak belirlenmesinden ve parçacıkların başlangıç pozisyonundaki aksel hızlarını hesaba katan uygun bir ağırlıklandırma prosedüründen elde edilir. Kalma zamanı eğrileri $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ kesit alanına sahip, kılcallık sayısının değeri $Ca \equiv U_B \mu_L / \sigma = 0.2 - 0.25$ aralığında olan kare şeklinde bir mini kanalda yukarı eş yönlü akım şeklindeki kabarcık dizisi akışının DNS verileri kullanılarak belirlenmiştir. Burada bahsedilen μ_L sıvı viskozitesi ve σ ise yüzey gerilim katsayısıdır. Bir kompartıman modeli temel alan basit bir exponansiyel bağıntı vasıtasıyla, elde edilen RTD eğrilerine iyi derecede uygun eğriler belirlenebilir. Bu kompartıman model, ilk tank bir PFR ikincisi ise bir CSTR olmak üzere iki-seri-bağlı-tank modelinden meydana gelir. Bu model, dairesel kanallar için geliştirilen fakat köşe akışı nedeniyle kare kanallar için güvenilir bir biçimde uygulanamayan Salman et al. (2004) modelinin genelleştirilmesi olarak düşünülebilir.

Hem Salman et al. (2004) hem de Wörner et al. (2007) modeli tek bir birim hücrenin RTD'si içindir. Pratikte, içerisinde kabarcık dizisi akışı olan bir kanal, birim hücrenin ve kanalın uzunluğuna bağlı olarak onlarca ya da yüzlerce birim hücreden oluşacaktır. Salman et al. (2007) bir konvolüsyon yöntemi kullanarak birim hücre RTD'den kılcal kanalın RTD'sini hesaplamıştır. Genellikle, bir mikro yapılı reaktör çok sayıda paralel kanaldan meydana gelir. Akış, farklı kanallar boyunca eşit olarak dağılırsa, reaktörün RTD'si tek bir kanalın RTD'sine eşit olur. Ancak, pratikte

sütun reaktörün farklı kanallarından geçen akış debileri farklıdır (Mantle et al., 2002). Tek bir kanal RTD'sinden yararlanılarak reaktör RTD'si kestirilmek istendiğinde bu kötü dağılım etkisinin (maldistribution effect) hesaba katılması gereklidir.

Bu çalışmanın iki önemli amacı bulunmaktadır. Birincisi, Wörner, Ghidersa, Onea (2007) tarafından yukarı eş yönlü akım şeklinde kabarcık dizisi akışı için geliştirilen birim hücre RTD modelini (WGO model) iyileştirmek ve aynı zamanda aşağı yönlü akış için de geçerli olan daha genel bir birim hücre RTD modeli geliştirmektir. İkinci amaç, ideal bir kabarcık dizisi akışında keyfi sayıda birim hücre sayısı için yani başka bir deyişle tek bir kanal için birim hücre RTD'den yararlanılarak RTD'yi öngörmeye olanak veren bir prosedür geliştirmektir. Bu çalışmada bu işlemin bir konvolüsyon prosedürü ile ne derecede gerçekleştirilebileceği incelenecektir.

Bu tezin organizasyonu şu şekildedir: Bölüm 2'de RTD teorisinin temelleri ve önemli kavramlar anlatılacaktır. Bölüm 3'de kabarcık dizisi akışının nümerik simülasyonu ve RTD belirlenmesi ile ilgili konulardan bahsedilecektir. Bölüm 4 kabarcık dizisi akışı için RTD'nin modellenmesine ayrılmıştır. Alt bölümlerde ise; alt bölüm 4.1 iyileştirilmiş birim hücre RTD modeline ve alt bölüm 4.2 çoklu birim hücrelere odaklanacaktır. Sonuçlar ve öneriler ise bölüm 5'de verilecektir. Eklerde ise; Ek-A ve Ek-B'de integral hesaplamaları, Ek-C'de kavramların İngilizce ve Türkçe karşılıkları verilirken Ek-D'de ise bu çalışmanın sonucunda bilimsel dergilere sunmak için hazırlanan yayın yer almaktadır.

BÖLÜM 2. KALMA SÜRESİ TEORİSİNİN TEMELLERİ

Bu bölümde, kalma süresi dağılımı kavramı ile ilgili temel bilgiler ve tanımlamalar hakkında kısa bir giriş sunulacaktır. Bu konudaki temel bilgiler çeşitli internet sitelerinde, örneğin “residence time distribution” İngilizce Wikipedia sayfası, bulunabilmektedir. Daha detaylı bilgiler ise çeşitli kitaplarda mevcuttur (Fogler, 1986 ve Levenspiel, 1999).

2.1. Kalma Süresi Dağılımı

Bir kimyasal reaktörün kalma süresi dağılımı (RTD), akışkan elemanların reaktörün içerisinde geçirdiği zamanı tanımlayan bir olasılık dağılım fonksiyonudur. Kalma sürelerinin dağılımı, bir çıkış zaman dağılımı $E(t)$ (exit age distribution) ile temsil edilir. Bu fonksiyon birimi zaman⁻¹ olup aşağıdaki kurala uymaktadır,

$$\int_0^{\infty} E(t)dt = 1 \quad (1)$$

Bir kısım akışkanın reaktörün içerisinde bulunduğu verilen bir t zamanı kadar süre $E(t)dt$ değeriyle ifade edilirken, reaktörü terk ettiği t_1 zamanından daha az olan süre aşağıdaki ifade ile verilir,

$$\int_0^{t_1} E(t)dt \quad (2)$$

Zaman dağılımının ilk momenti ile belirlenen ortalama kalma süresi aşağıdaki biçimde ifade edilir,

$$\bar{t} \equiv \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (3)$$

Reaktörün içerisinde herhangi bir ölü ya da durgun bölge bulunmuyorsa \bar{t} , ortalama hidrodinamik kalma süresine (τ_h) eşit olacaktır. Bu parametre, toplam reaktör hacmi V ve akışkanın hacimsel akış debisi Q 'dan yaralanılarak hesaplanan kalma süresidir.

$$\tau_h \equiv \frac{V}{Q} \quad (4)$$

RTD'nin varyansını gösteren ikinci merkezsiz moment (central moment) şu şekildedir,

$$\sigma^2 \equiv \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad (5)$$

Olasılık kuramında ve istatistikte bir rassal değişkenin veya bir olasılık dağılımının varyansı, istatistiksel yayılımın mümkün bütün değerlerinin ortalama değerden uzaklıklarının karelerinin ortalaması şeklinde bulunan bir ölçüdür. Bir reel sayı halinde olan rassal değişkenin varyansı, o rassal değişkenin ikinci merkezsiz momenti ve aynı zamanda ikinci kümülanı olur. Eğer varyans değeri var ise, ortalama değeri de vardır. Ama bunun aksi doğru değildir (Varyans için Bkz. Türkçe Wikipedia sayfası). Bu çalışmada varyans, kanal çıkışından geçerken dağılımın yayılımının karesini ifade eder. Birimi zamanın karesidir. Özellikle deneysel eğrileri teorik eğrilerle eşleştirirken fayda sağlar (Levenspiel, 1999).

2.2. RTD'nin Ölçülmesi

Bu tez çalışmasında deneysel bir uygulama gerçekleştirilmemiştir. Genel bilgi olarak, RTD'nin deneysel olarak nasıl belirlenebileceğinden bu bölümde bahsedilecektir.

Kalma süresi dağılımı, reaktif olmayan bir izleyici sistem girişinde sisteme verilerek ölçülür. İzleyici derişimi, sistem çıkışında izleyici derişimi ölçülerek bulunan tepki ve bilinen bir fonksiyona göre değişir. İzleyici akışkanın fiziksel özelliklerini (eşit yoğunluk, eşit viskozite) ve izleyicinin girişte sisteme verilmesi hidrodinamik

koşulları değiştirmemelidir. Genellikle, izleyici derişimindeki bu değişiklik bir sinyal ya da bir adım olacaktır. Farklı fonksiyonlar da mümkündür ancak RTD eğrisinin ($E(t)$) ters konvolüsyonu için ek hesaplamalar gerektirirler.

Sinyal yönteminde, reaktör girişinde izleyicinin çok küçük bir hacminin sisteme verilmesi gereklidir ve Dirac delta fonksiyonuna yaklaşım vardır. Sonsuz kısa bir enjeksiyon elde edilemediği halde kanalın kalma süresinde daha hızlı yapılabilir. Sinyal yönteminde RTD eğrisi, reaktör çıkışında ölçülen zamana bağlı izleyici derişiminden ($C(t)$) faydalanılarak aşağıdaki bağıntıyla hesaplanabilir,

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (6)$$

Adım yönteminde reaktör girişindeki izleyici derişimi 0'dan C_0 'a aniden değişir. 0'dan 1'e giden boyutsuz eğriyi elde etmek için çıkıştaki izleyici derişimi normalize edilir.

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (7)$$

Ortalama kalma süresi ve varyans da $F(t)$ fonksiyonundan aşağıdaki bağıntılarla elde edilebilir.

$$\tau = \bar{t} = \int_0^{\infty} t [1 - F(t)] dt \quad (8)$$

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} t [1 - F(t)] dt - \bar{t}^2 \quad (9)$$

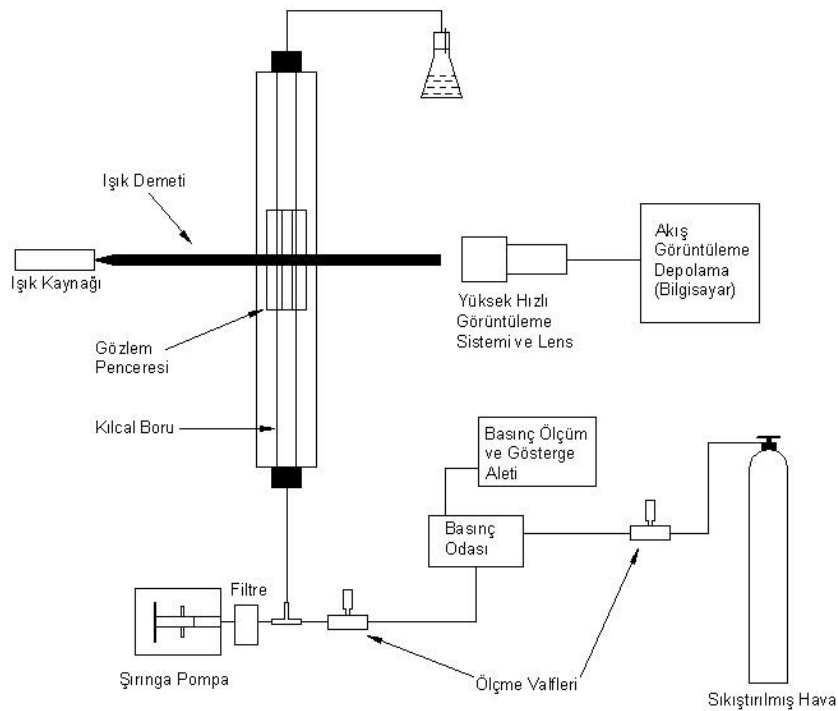
Reaktörün adım ve sinyal tepkileri sırasıyla aşağıdaki integraller ile bağıntılıdır,

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (10)$$

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (11)$$

Bir adım deneyinin uygulanması bir sinyal deneyinin uygulanmasından genellikle daha kolaydır. Ama adım deneyi, sinyal tepkisinin gösterebildiği bazı detayları yumuşatarak gözden kaçmasını sağlayabilir. Adım tepkisinin çok iyi bir tahminini elde etmek için deneysel sinyal tepkisini nümerik olarak integre etmek kolaydır. Ama tersi mümkün değildir.

Bu tez çalışması sırasında deneysel olarak her hangi bir çalışma yapılmamıştır. Ancak, böyle bir deney yapılmak istenirse Şekil 2.1'dekine benzer bir düzeneğin geliştirilip kurulmasıyla gerçekleştirilebilir. Şekilde kare şeklinde kılcal bir boruya gaz ve sıvı birlikte verilir. İstenen akış tipi ölçme valfi yardımıyla elde edilir. Yüksek hızlı bir kamera ile görüntülenir ve kaydedilir. Bu tip bir düzenek uyarlanarak ve geliştirilerek kalma süresi dağılımını ölçmek için kullanılabilir. Böyle bir deneysel çalışma yapmak isteyen araştırmacılar için bu şekil fikir verebilir.



Şekil 2.1: Deneysel düzeneğin şematik gösterimi

2.3. İdeal Reaktörlerde RTD

Bir reaktörün kalma süresi dağılımı, iki ideal reaktör modeline karşı gösterdiği davranışla karşılaştırılabilir. Bu iki model, darbeli akış reaktörü (plug flow reactor, PFR) ve sürekli karıştırılan tank reaktörüdür (continuous stirred tank reactor, CSTR). İdeal bir PFR’de, karışım yoktur ve akışkan elemanlar geldikleri sırayla reaktörden ayrılırlar. Böylece, reaktöre t zamanında giren akışkan $t + \tau_{\text{PFR}}$ zamanında reaktörden çıkacaktır. Burada τ_{PFR} , reaktörün kalma süresidir. Kalma süresi dağılımı fonksiyonu bu nedenle bir Dirac delta fonksiyonudur,

$$E(t) = \delta(t - \tau_{\text{PFR}}) \quad (12)$$

İdeal bir PFR’nin varyansı sıfırdır. İdeal bir CSTR, girişteki akışın tamamen ve aniden reaktör kütlesine karışması kabulüne dayanır. Reaktör ve çıkış akışkanları özdeştir ve her zaman homojendirler. İdeal bir CSTR’ın eksponansiyel bir kalma süresi dağılımı vardır,

$$E_{\text{CSTR}}(t) = \frac{1}{\tau_{\text{CSTR}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CSTR}}}\right) \quad (13)$$

Burada, $\tau_{\text{CSTR}} = \bar{t}_{\text{CSTR}}$ sürekli karıştırılan tank reaktörü ortalama kalma süresidir.

CSTR’nin varyansı $\sigma_{\text{CSTR}}^2 = \tau_{\text{CSTR}}^2$.

Seri şekilde n tane özdeş CSTR’den oluşan kademeli bir dizi için RTD,

$$E_{n\text{CSTR}}(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)!\tau_{\text{CSTR}}^n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CSTR}}}\right) \quad (14)$$

şeklindedir.

2.4. Boyutsuz RTD

Farklı reaktörleri karşılaştırmak için boyutsuz bir RTD eğrisi elde etmek faydalıdır,

$$E_{\theta}(\theta) \equiv \bar{t} E(t) \quad (15)$$

Bu fonksiyon boyutsuz bir zamanın fonksiyonudur,

$$\theta \equiv \frac{t}{\bar{t}} \quad (16)$$

E_θ 'nin boyutsuz ortalama değeri,

$$\bar{\theta} \equiv \int_0^\infty \theta E_\theta(\theta) d\theta = \int_0^\infty \frac{t}{\bar{t}} \bar{t} E(t) \frac{1}{\bar{t}} dt = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty t E(t) dt = \frac{\bar{t}}{\bar{t}} = 1 \quad (17)$$

iken boyutsuz varyans ise $\sigma_\theta^2 = \sigma^2 / \bar{t}^2$ şeklindedir. Tek bir CSTR içinse,

$$E_{\text{CSTR}}(\theta) = \exp(-\theta) \quad (18)$$

olur ve $\sigma_{\theta, \text{CSTR}}^2 = 1$ 'dir. Seri şeklinde n tane özdeş CSTR'nin ortalama kalma süresi

$\tau_{n\text{CSTR}} = n\tau_{\text{CSTR}}$ 'dir. Boyutsuz zaman tanımıyla

$$\theta_{n\text{CSTR}} \equiv \frac{t}{\tau_{n\text{CSTR}}} = \frac{t}{n\tau_{\text{CSTR}}} \quad (19)$$

olur ve Denklem (14) boyutsuz formda şu şekilde yazılabilir,

$$E_{n\text{CSTR}}(\theta_{n\text{CSTR}}) = \frac{n(n\theta_{n\text{CSTR}})^{n-1}}{(n-1)!} \exp(-n\theta_{n\text{CSTR}}) \quad (20)$$

Seri şeklinde n tane özdeş CSTR'nin boyutsuz varyansı

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{n} \quad (21)$$

şeklindedir. Böylece, seri şeklinde n tane CSTR olarak ölçülen ortalama kalma süresi τ ve varyansı σ^2 olan bir reaktör modellemek için gerekli CSTR sayısı aşağıdaki şekilde hesaplanabilir,

$$n = \frac{1}{\sigma_\theta^2} = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad (22)$$

2.5. Kabarcık Dizisi Akışında Birim Hücre RTD İçin Tanımlar

İlk olarak ileriki aşamalarda ihtiyaç duyulacak olan, kabarcık dizisi akışında RTD için bazı tanımlamalar açıklanacaktır. Seri şekilde n sayıda özdeş birim hücre ile RTD $E_{nUC}(t)$ dikkate alınarak bu RTD'nin ortalama kalma süresi

$$\tau_{nUC} \equiv \bar{t}_{nUC} = \int_0^{\infty} t E_{nUC}(t) dt \quad (23)$$

ve varyans

$$\sigma_{nUC}^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_{nUC})^2 E_{nUC}(t) dt \quad (24)$$

şeklindedir. Boyutsuz zaman aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$\theta_{nUC} \equiv \frac{t - n\tau_D}{\tau_{nUC}} = \frac{t - n\tau_D}{n\tau_{nUC}} \quad (25)$$

Burada, τ_D daha sonra açıklanacak olan gecikme zamanıdır ve τ_{nUC} tek bir birim hücrenin ortalama kalma süresidir. RTD $E_{nUC}(t)$, boyutsuz olarak aşağıdaki şekilde tanımlanır,

$$E_{\theta, nUC}(\theta_{nUC}) \equiv n\tau_{nUC} E_{nUC}(t) \quad (26)$$

Kabarcık dizisi akışında seri şekilde n tane birim hücrenin ortalama hidrodinamik kalma süresi

$$\tau_{nh} = \frac{V_{nUC}}{Q_L} \quad (27)$$

olarak tanımlanır. Burada; $V_{nUC} = nL_{UC}A_{ch}$, L_{UC} uzunluğunda n tane birim hücreden oluşan bir etki alanının hacmini; $Q_L = J_L A_{ch}$, sıvı için hacimsel debiyi; J_L , sıvı fazın görünür (superficial) hızını ve A_{ch} , kanalın kesit alanını ifade eder.

Böylece Denklem (27) aşağıdaki şekli alır,

$$\tau_{nh} = \frac{nL_{uc}}{(1-\varepsilon)U_L} \quad (28)$$

BÖLÜM 3. KABARCİK DİZİSİ AKIŞININ NÜMERİK SİMÜLASYONU

Bu bölümde, ilk olarak nümerik yöntem ve kabarcık dizisi akışının doğrudan nümerik simülasyonların gerçekleştirmek için kullanılan bilgisayar kodu kısaca tanıtılacaktır. Ardından, simülasyonun kurulumu tanımlanacak ve simülasyonun fiziksel ve nümerik parametreleri açıklanacaktır. En son olarak da RTD'nin DNS verilerinden faydalanılarak belirlenmesi için yöntem ve görüntülenen yerel kalma süresi alanı anlatılacaktır.

3.1. Nümerik Yöntem

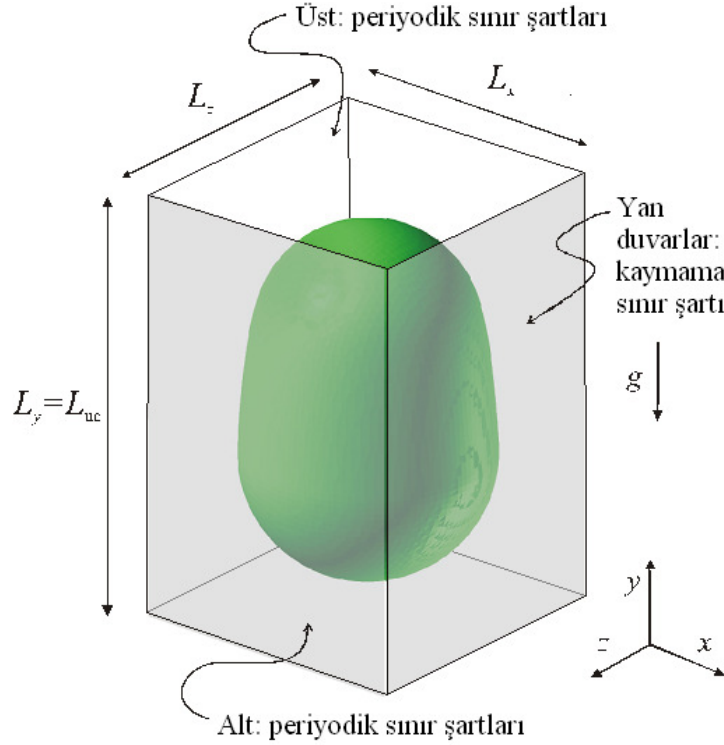
Doğrudan nümerik simülasyonlar ticari olmayan bir bilgisayar kodu olan TURBIT-VOF ile yapılmıştır (Sabisch 2000, Sabisch et al. 2001). Bu kod, sabit akışkan özellikleri (yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi v.b.) kabulüyle iki sıkıştırılmayan ve birbirine karışmayan akışkan için yüzey gerilimi ifadesi içeren Navier-Stokes denklemlerini çözer. Tek alan formülasyonu, gaz-sıvı ara yüzey boyunca uygun momentum atlama şartları için otomatik olarak hesaplar. Temel denklemler boyutsuz olarak yazılmıştır, bkz. Ghidersa et al. (2004) ve Öztaskin et al. (2009). Normalizasyon için referans uzunluk ölçeği L_{ref} ve referans hız ölçeği U_{ref} kullanılmıştır. Çözüm stratejisi, basınç için Poisson denkleminin 'conjugate gradient' bir çözücü ile çözüldüğü bir projeksiyon metodunu temel almaktadır. Tek alanlı Navier-Stokes denklemlerinin zaman integrasyonu explicit üçüncü derece bir Runge-Kutta yöntemi kullanılarak yapılır. Uzayda ayrıklaştırma (discretization) düzenli Kartezyen ayrı düğümlü ağ yapısı (staggered grid) kullanılan bir sonlu hacimler yöntemine dayanır. Uzayda bütün türevler ikinci derece merkezi farklar yaklaşımıyla ifade edilir.

İki birbirine karışmayan akışkanı ayıran deforme olabilir ara yüzeyin değişimini hesaplamak için akışkan hacmi (VOF) yöntemi kullanılır. Anlık olarak her iki fazı da içeren ağ hücrede (mesh cell), yerel olarak ara yüzey bir düzlem yaklaşımıyla ifade edilir. Düzlemin yönü ve yeri, sürekli akışkanın hacim kesrinin (f , volume fraction) ayrık dağılımından yararlanılarak yeniden yapılandırılır. Belirli anlık bir zamanda, tamamen sıvı ile dolu ağ hücrelerde $f = 1$, tamamen gaz ile dolu ağ hücrelerde $f = 0$ ve her iki fazı da içeren ağ hücrelerde $0 < f < 1$ olduğu dikkate alınmalıdır. f 'nin değişimi sürekli fazın kütle korunumunu ifade eden bir adveksiyon denklemi tarafından kontrol edilir. İki faz arasında keskin bir sınır yerine nümerik hatalardan dolayı oluşan sıvı-gaz bileşiminin kalınlığının arttığı ve sıvı akış ara bölmesinin gittikçe birbirine yaklaşmasına sebep olan etkiden (smearing) kaçınmak için bu f -denklemi bir fark şeması ile çözülmez. Bunun yerine, herhangi bir ara yüz ağ hücresinin yüzeyi boyunca olan f akısı (vektörel anlamda), ara yüzü temsil eden düzlemin yeri ve yönüne bağlı olan geometrik bir yöntemle hesaplanır. Nümerik yöntem hakkında daha detaylı bilgi için Sabisch et al. (2001) ve Öztaskin et al. (2009) isimli kaynaklardan faydalanılabilir. Kare şeklindeki bir mini kanalda kabarcık dizisi akışı için TURBIT-VOF kodu ile önde gelen üç ticari hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) kodunun etraflı bir yazılım karşılaştırma testi Özkan (2006) ve Özkan et al. (2007)'de görülebilir. Ayrıca, çok fazlı akışların nümerik modellenmesi ile ilgili ayrıntılı bilgi için Bkz. Wörner et al. (2003).

3.2. Simülasyonun Kurulumu

Simülasyonların kurulumu Ghidersa et al. (2004) ve Wörner et al. (2007)'de ayrıntılı olarak tanımlanmıştır. Burada da kısaca bahsedilecektir. Şekil 3.1'de gösterilen bir hesaplama alanı ve koordinat sistemi dikkate alınır. Kare kanalın dört yan duvarında kaymama sınır şartı uygulanırken, dikey eksenel yönde (y) periyodik sınır şartları kullanılır. Eksenel yönde hesaplama alanının uzunluğu L_{ax} ile verilir. Bu uzunluk Şekil 3.1'de de gösterildiği gibi bir birim hücreyi temsil edebilirken, N_{uc} pozitif bir tamsayı olmak üzere N_{uc} tane birim hücreyi de temsil edebilir. Akış, hesaplama alanı boyunca tanımlanan eksenel basınç düşümü işaretine bağlı olarak yukarı veya aşağı eş yönlü akım olabilir. Simülasyonlar hesaplama alanının merkezinde yer alan

bir kabarcık ile hareketsiz akışkandan başlar ve hesaplama alanının içerisindeki kabarcık hızı ve ortalama sıvı hızı son sabit değerlere ulaşana kadar devam ettirilir.



Şekil 3.1: Hesaplama alanı ve koordinat sisteminin temsili gösterimi

3.3. Simülasyon Parametreleri

Bu çalışmada kullanılan beş farklı durum (case) ele alınmıştır. Bütün durumlar için şu parametreler aynıdır: $D_h = L_x = L_z = L_{ref} = 2 \text{ mm}$, sıvı yoğunluğu $\rho_L = 957 \text{ kg/m}^3$, gaz yoğunluğu $\rho_G = 11.7 \text{ kg/m}^3$, sıvı viskozitesi $\mu_L = 0.048 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, gaz viskozitesi $\mu_G = 0.184 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ve yüzey gerilim katsayısı $\sigma = 0.02218 \text{ N/m}$, referans hız $U_{ref} = 0.0264 \text{ m/s}$, referans zaman ölçeği $t_{ref} \equiv L_{ref} / U_{ref} = 0.0757 \text{ s}$ ve hesaplama alanında tutulan gaz $\varepsilon \approx 33\%$.

Kullanılan durumlar, birim hücre uzunluğu L_{uc} , etki alanındaki birim hücre sayısı N_{uc} ve akış yönü ile bağlantılı olarak değişir (Bkz. Tablo 3.1). A1, B1 ve C durumları için hesaplama alanı tek bir birim hücre içerirken, A2 ve B2 durumları için

iki birim hücre içerir. A1 ve B1 durumları Wörner et al. (2007)'deki sırasıyla A2 ve E durumlarına; A2 ve B2 durumları ise Öztaskin et al. (2009)'daki sırasıyla A1 ve B1 durumlarına tekabül eder. Bütün bu durumlarda akış yukarı yönlü iken, C durumunda aşağı yönlüdür. C durumu da Wörner et al. (2007)'deki G durumu ile ters akış yönlü olarak benzerdir. Zaman adımı genişliği Δt ve hesaplanan zaman adımı sayısı N_t ise Tablo 3.1'de verilen diğer bilgilerdir. Bütün durumlarda uniform bir ağ yapısı boyutu (grid of mesh size) $\Delta x = \Delta y = \Delta z = L_{\text{ref}} / 48$ kullanılmıştır.

Her durum için karakteristik hızların son değerleri ve kabarcık boyutları ve aynı zamanda Reynolds sayıları $Re_B \equiv \rho_L D_h U_B / \mu_L$ ve kılcallık (capillary) sayıları $Ca \equiv \mu_L U_B / \sigma$ Tablo 3.2'de verilmiştir. Bütün durumlarda kabarcık eksenel simetriktir. Örneğin, kabarcığın kesit alanı her eksenel pozisyonda daireseldir.

Tablo 3.1: Simülasyonların nümerik parametreleri

Durum	Alan	Ağ yapısı	$L_{\text{ax}} / L_{\text{ref}}$	N_{UC}	ϵ	N_t	$\Delta t / t_{\text{ref}}$
A1	1×1×1	48×48×48	1.0	1	0.3307	40 000	2.5×10^{-5}
A2	1×2×1	48×96×48	2.0	2	0.3307	50 000	2.5×10^{-5}
B1	1×1.5×1	48×72×48	1.5	1	0.3303	50 000	2.5×10^{-5}
B2	1×3×1	48×144×48	3.0	2	0.3303	70 000	2.5×10^{-5}
C	1×1.75×1	48×84×48	1.75	1	0.3303	45 000	1.5×10^{-5}

Tablo 3.2: Hızların son değerleri, kabarcık boyutları ve boyutsuz sayılar

Durum	U_B / U_{ref}	U_L / U_{ref}	J / U_{ref}	D_B / D_h	L_S / D_h	Re_B	Ca
A1	3.66	1.20	2.02	0.809	0.064	3.86	0.21
A2	3.66	1.20	2.02	0.809	0.064	3.86	0.21
B1	3.86	1.37	2.19	0.849	0.292	4.06	0.22
B2	3.96	1.37	2.22	0.843	0.280	4.17	0.23
C	-3.25	-1.53	-2.09	0.891	0.480	3.42	0.19

3.4. DNS Verileri Kullanılarak RTD'nin Nümerik Olarak Belirlenmesi

Kabarcık dizisi akışında bir birim hücredeki sıvı fazın RTD'sinin nümerik olarak belirlenmesi için izlenmesi gereken yol Wörner et al. (2007)'de detaylı olarak anlatılmıştır. Burada, bu prosedürün kilit noktalarından kısaca bahsedilecektir. Yöntem, önceden DNS ile elde edilmesi gereken bir birim hücredeki hacim kesri ve üç boyutlu ani hız alanı için alınan verilere dayanır. Bahsedilen prosedür sadece tam gelişmiş kabarcık dizisi akışı için anlamlıdır. Tam gelişmiş akışta hareket eksenindeki doğrusal hız sabit ve kabarcık şekli kararlıdır. RTD'yi DNS verilerinden faydalanılarak belirleyen bu yöntem bir parçacık yöntemidir ve tek bir birim hücrede içerisinde sıvı faz ile dolu hacimdeki sanal parçacıkların sisteme düzenli aralıklarla verilmesine dayanır. Her bir parçacığın verilen akış alanındaki konumu, birinci derece Euler şeması ile izlenir. Euler şemasında parçacığın bulunduğu konumdaki hız alanı, ayrı düğümlü DNS ağ yapısından (staggered DNS grid) yararlanılarak lineer interpolasyondan elde edilir. Kalma süresi dağılımı, sanal parçacıkların birim hücre uzunluğuna eşdeğer bir eksenel mesafe gidebilmesi için ihtiyaç duyulan zamanın istatistiksel olarak belirlenmesinden ve parçacıkların başlangıç pozisyonundaki eksenel hızlarını hesaba katan uygun bir ağırlıklandırma prosedüründen elde edilir.

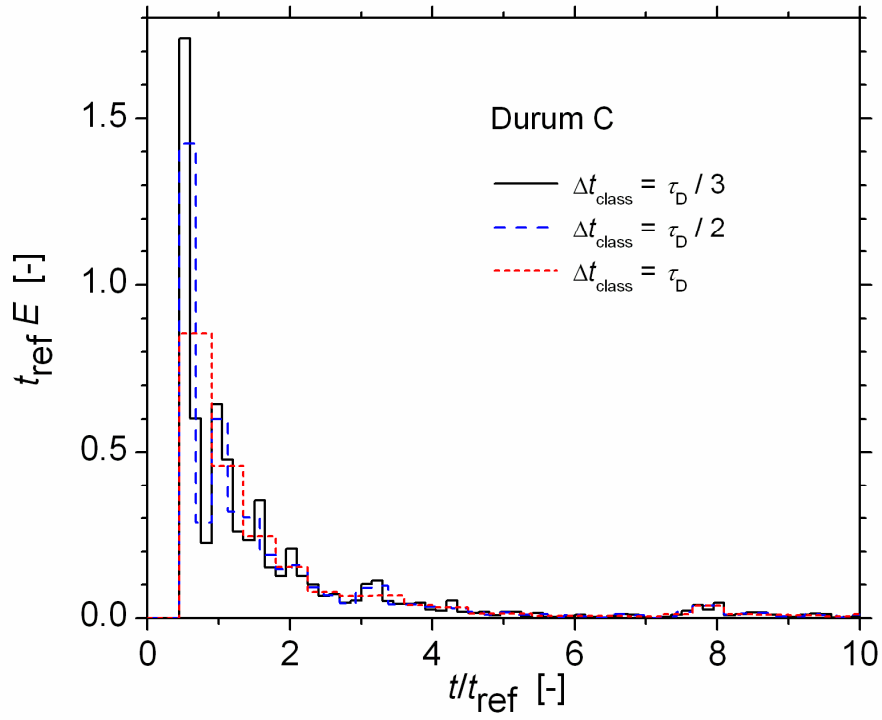
RTD'nin belirlenmesi için üç nümerik parametre bulunmaktadır. Birincisi, parçacık yörüngelerini hesaplamak için kullanılan zaman adımı genişliği Δt_p 'yi belirlemek için gerekli olan parçacık CFL sayısıdır;

$$CFL_p \equiv \frac{\Delta t_p |\mathbf{u}_p|}{\Delta x} \quad (29)$$

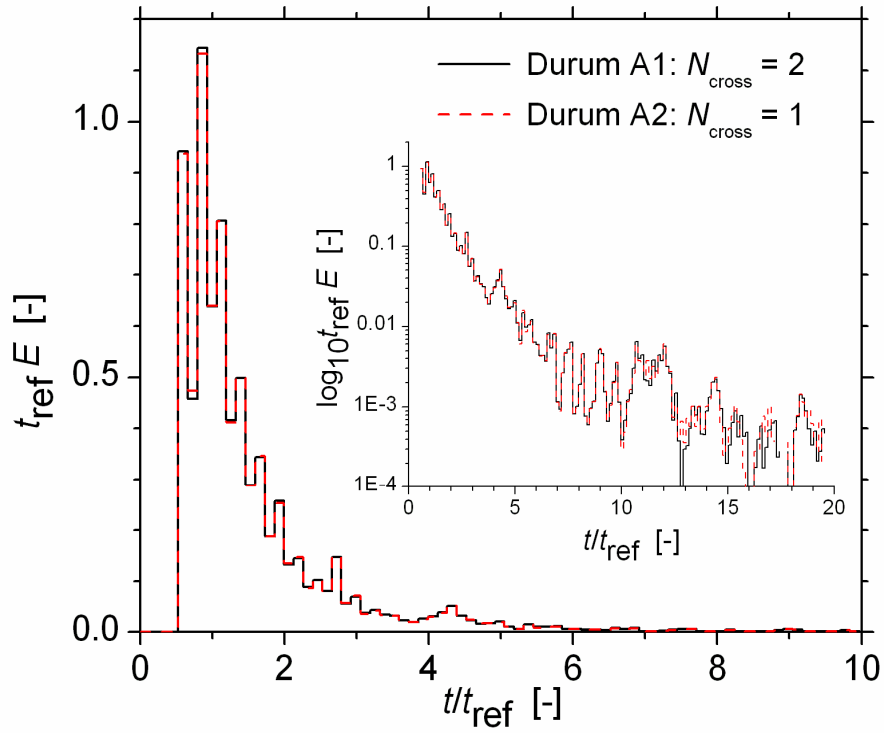
ve bütün durumlar için değeri 0.2'dir. İkincisi, birim uzunluk başına parçacık sayısıdır ve bütün durumlar için $N_p = 48$ değerini alır. Üçüncü parametre, RTD'deki her bir bölüm için zaman aralığını tanımlayan Δt_{class} parametresidir. Şekil 3.2'de Δt_{class} seçiminin nümerik olarak belirlenen RTD üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Wörner et al. (2007)'de küçük Δt_{class} değerlerinin komşu bölümler için E değerlerinde oldukça farklı sonuçlar verebileceği belirtilmiştir. Büyük Δt_{class}

değerleri ise daha yumuşak ancak daha kaba çözünürlüğe sahip eğrilere sebep olmaktadır. Şekil 3.2’de bu davranış açıkça gösterilmiştir. Şekilde üç farklı Δt_{class} değeri için C durumunda RTD belirlenmiştir, $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$, $\tau_D / 2$ ve τ_D . $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D = 0.450$ için RTD en yumuşak eğriye ancak en kaba çözünürlüğe sahipken $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$ için komşu bölümler için RTD’nin birbirinden oldukça farklı değerleri vardır. Şekil 3.2’de, $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$ ile verilen eğrinin ilk üç bölümünün alanı, $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 2$ ile verilen eğrinin ilk iki bölümünün alanı ve $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D$ ile verilen eğrinin ilk bölümünün alanının eşit olduğu görülebilir. Δt_{class} değerinin seçimi, $t \approx \tau_D$ değerinde RTD eğrisinin tepe noktası yüksekliği üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu durum RTD için belirlenen modellerin RTD’nin nümerik sonuçlarıyla karşılaştırılmasında zorluk yaratmaktadır.

RTD’nin nümerik olarak belirlenmesi için diğer bir önemli parametre ise N_{cross} ’dur. Bu pozitif tamsayı sanal parçacıkların hesaplama alanını aksel yönde geçme sayısını tanımlar. Böylece N_{cross} , bir dizi çoklu sanal birim hücre için RTD’nin belirlenmesini sağlar. Bu prosedür, çoklu birim hücre RTD’sinin belirlenmesindeki yeterliliğini test etmek amacıyla A1 ve A2 durumlarına uygulanmıştır. Her iki durum da özdeş birim hücrelere sahip olmakla beraber A1 durumunda hesaplama alanı bir birim hücre içerirken A2 durumunda iki birim hücre içerir. Şekil 3.3’de A1 durumunda $N_{\text{cross}} = 2$ ile elde edilen RTD ile A2 durumunda $N_{\text{cross}} = 1$ ile elde edilen RTD karşılaştırılmıştır. İki RTD arasındaki farklar çok azdır. Sonuç olarak, seri şekilde n sayıda birim hücre için RTD, simülasyon sonuçlarından yaralanılarak N_{cross} parametresi n ’ye eşitlenmesiyle hesaplama alanı bir birim hücre içeren durum ile belirlenebilir.



Şeki 3.2: Nümerik olarak belirlenen RTD eğrilerinde Δt_{class} 'ın etkisinin gösterimi



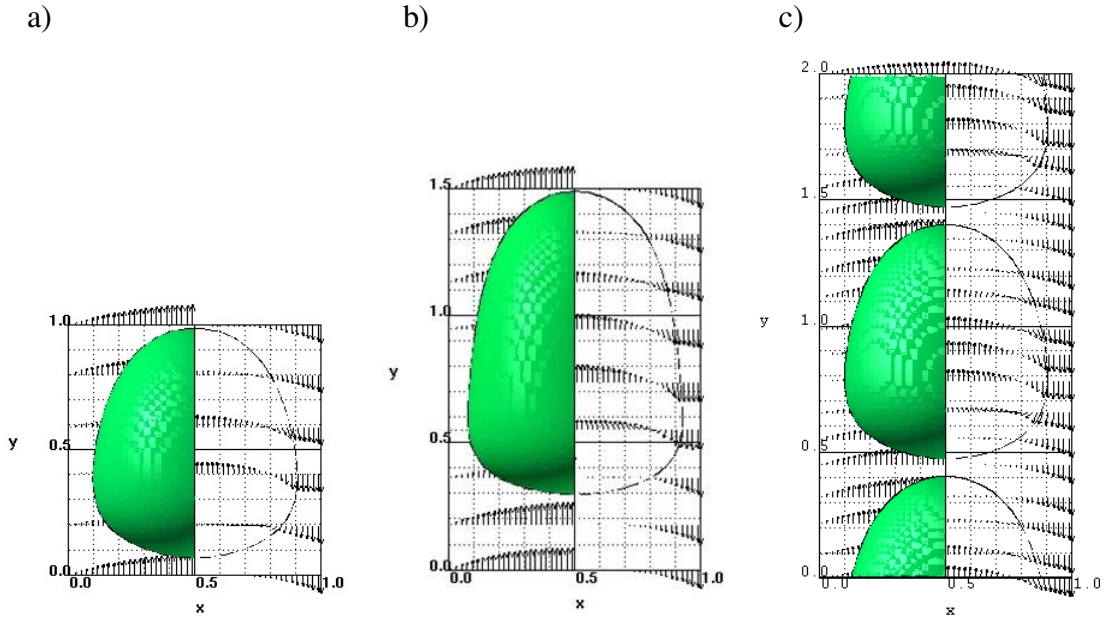
Şekil 3.3: $N_{\text{cross}}=2$ için A1 ve $N_{\text{cross}}=1$ için A2 durumları ile elde edilen iki birim hücre için RTD eğrilerinin karşılaştırılması

3.5. Kabarcık Şekli ve Hız Alanı

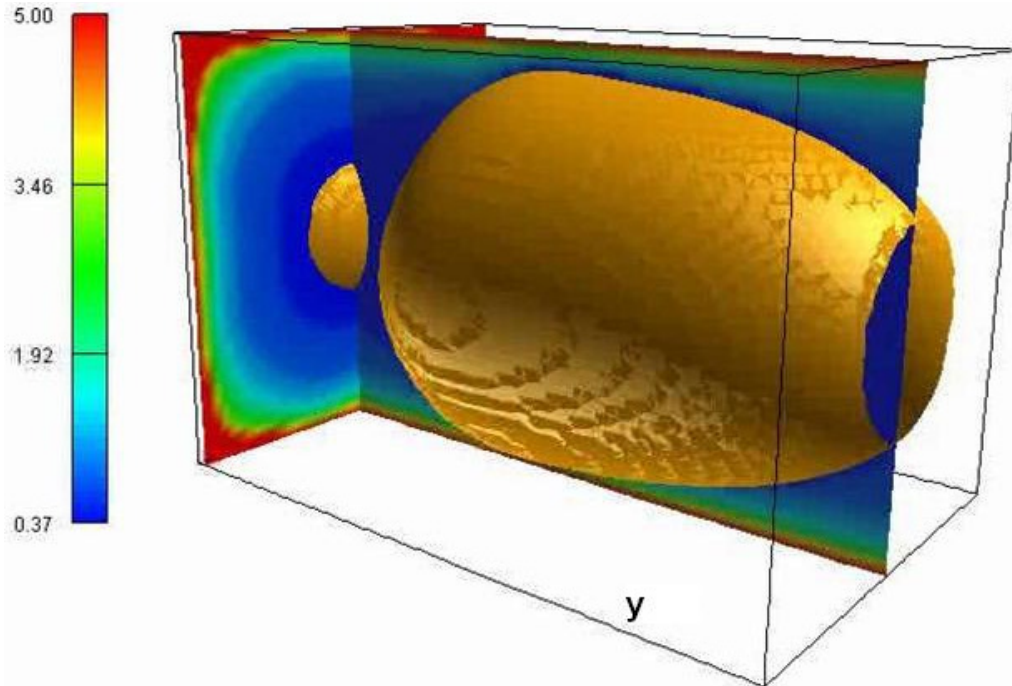
Şekil 3.4’de A1, B1 ve A2 durumları için hesaplanan kabarcık şekli ve hız alanı AVS/Express görüntüleme yazılımında görüntülenmiştir. Bütün simülasyonlarda kabarcık aksel simetrik, yani herhangi bir aksel konumda kabarcık kesit alanı daireseldir. Hız alanı, şekillerin sol yarısında sabit aksel takımında, sağ yarısında ise kabarcık ile beraber hareket eden aksel takımında (yani kabarcık hızı dikey hız bileşeninden çıkarılmıştır) gösterilmiştir. Sabit aksel takımında, sıvı akış ara bölmesindeki hız profilinin parabolik olduğu görülmektedir. Sıvı filmin çok ince olduğu bölgede hız neredeyse sıfırdır. Kabarcık ile beraber hareket eden aksel takımında kabarcığın içindeki akış çözümlenebilir.

3.6. Yerel Kalma Süresi Alanının Analizi

Üç boyutlu doğrudan nümerik simülasyon verilerinin belirlenmesi vasıtasıyla kabarcık dizisi akışının sıvı fazdaki yerel kalma süresinin üç boyutlu alanı elde edilir. Yerel kalma süresi alanı için elde edilen veriler AVS/Express görüntüleme yazılımında görüntülenmiştir. Şekil 3.5’de B1 durumu için kalma süresi alanı ve hesaplanan kabarcık şekli gösterilmektedir. Aksel yönde periyodik sınır şartları dikkate alınmıştır. Hesaplama alanındaki yerel kalma süresi bir dikey aksel yönde (y) değeri bu eksene dik yatay kanal kesit alanı olmak üzere iki farklı düzlemde gösterilmiştir. Kalma süresinin farklı değerleri solda verilen renk skalasında tanımlanan farklı renklerle temsil edilmektedir. Koyu mavi, en hızlı parçacıkların kalma süresini; diğer renkler ise daha yüksek kalma süresi değerlerini ifade etmektedir. Şekil, kabarcığın arka kısmındaki sıvı akış ara bölmesinin merkezinde yer alan parçacıkların alanı en kısa zamanda geçtiğini yani en az kalma süresine sahip olduğunu gösterir. Sıvı parçacıklar, kabarcığa yakın oldukları yerlerde düşük kalma süresine ve katı duvarlara yakın oldukları yerlerde yüksek kalma süresine sahiptir. Kabarcık ve duvar arasındaki ince kısımda çok yavaş parçacıklar bulunur. Beklendiği gibi, kalma süresinin en yüksek değeri kanalın dört köşesinde görülmektedir.



Şekil 3.4: a) A1 durumu, b) B1 durumu, c) A2 durumu için hesaplanan kabarcık şekli ve hız alanı. Sol yarı: sabit eksen takımı; sağ yarı: kabarcık ile beraber hareket eden eksen takımı. Eksenlerdeki değerler x/L_{ref} ve y/L_{ref} olarak ifade edilir



Şekil 3.5: B1 durumu için görüntülenen yerel kalma süresi alanı ve üç boyutlu kabarcık şekli

BÖLÜM 4. KABARCİK DİZİSİ AKIŞI İÇİN KALMA SÜRESİ DAĞILIMININ MODELLENMESİ

Bu bölümde kabarcık dizisi akışı için RTD'nin modellenmesine anlatılacaktır. Çalışmanın ana konuları olan birim hücre RTD modelinin iyileştirilmesine ve çoklu birim hücreler için istenilen modele odaklanılacaktır. Elde edilen modeller karşılaştırılacak ve sonuçlara göre değerlendirmeler yapılacaktır.

4.1. Tek Bir Birim Hücre İçin RTD

4.1.1. WGO model

Şekil 3.2'deki kalma süresi dağılımı eğrileri yüksek bir pike doğru ani bir artış ve yavaş bir düşüş göstermektedir. RTD'nin sıfırdan sonsuza bu ani artışı en hızlı akışkan parçacıklarının kalma süresine, örneğin Şekil 3.5'deki sıvı akış ara bölmesine, tekabül eder. RTD'nin bu gecikme zamanı bir darbeli akış reaktörü ile modellenebilir. İçteki yarı logaritmik ölçekteki grafikler, küçük ve orta zaman değerlerinde RTD'nin eğimi neredeyse sabit olduğunu gösterir. Bu durum, RTD eğrisinin bu kısmının eksponansiyel bir yaklaşımla ifade edilebileceğini akla getirir. Buradan yola çıkarak, RTD eğrileri, bahsedilen her iki şartı da sağlayan seri şekilde iki tanktan oluşan bir tek fazlı akış kompartıman model yaklaşımıyla ifade edilebilir. Birinci tank gecikme zamanını temsil eden bir darbeli akış reaktörü (PFR) ve ikinci tank eksponansiyel bir düşümü temsil eden mükemmel olarak karışmış bir sürekli karıştırılan tank reaktörüdür (CSTR) (Bkz. Şekil 4.1). Grafik olarak, PFR, bir ötelenme ve bir pik verirken CSTR, bir eksponansiyel azalma sağlar. Ötelenme, kanalı geçmek için gerekli olan minimum zaman tarafından; pikin yüksekliği ve eksponansiyel azalma, akış debisi ve kanal hacminin oranı Q/V tarafından belirlenir (Bkz. Şekil 12.1, Levenspiel, 1999). Bu fikir mikro kanallarda düşük Bodenstein sayılarında Taylor akışı süresince aksel karışmayı öngörmek için bir analitik

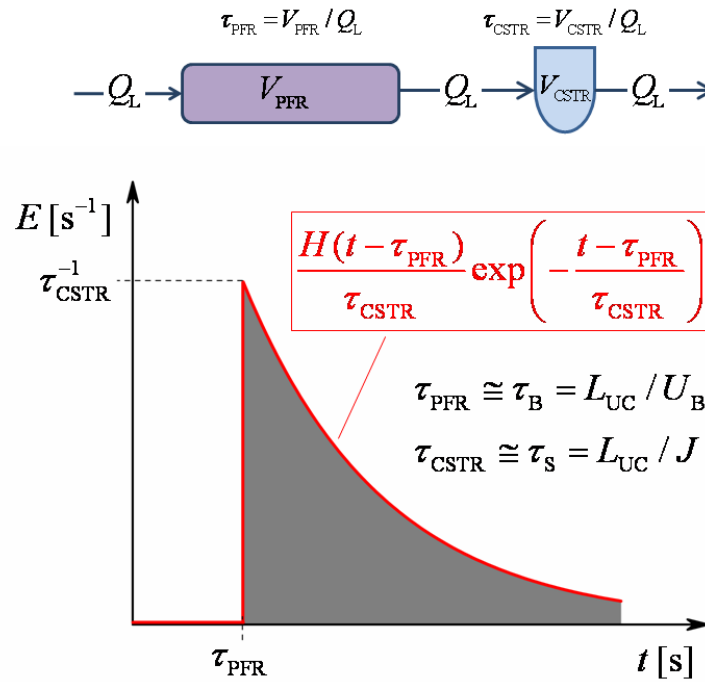
model geliştirmek amacıyla Salman et al. (2004) tarafından daha önce uygulanmıştır. Ancak bu model, film kalınlığı dzenli olmayan dairesel kanallar için geliştirilmiş olduğundan film kalınlığı dzensiz dairesel olmayan kanallarda eksiklikler gstermektedir (Wörner et al., 2007).

Kare bir kanalda yukarı yönlü kabarcık dizisi akışı için Wörner et al. (2007)'de ufak farkları olan iki model önerilmektedir. E_J olarak adlandırılan ilk model

$$E_J = E_{UC}(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < L_{UC} / U_B \\ \frac{J}{L_{UC}} \exp \left[\frac{J}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_B} - t \right) \right] & \text{for } t \geq L_{UC} / U_B \end{cases} \quad (30)$$

olarak verilir. Bu modelde CSTR, akışkanların devridaim hareketi nedeniyle iyi karışmış olan sıvı akış ara bölmesini temsil eder (Thulasidas et al., 1997). Sıvı akış ara bölmesindeki ortalama hız $J \equiv J_G + J_L = \varepsilon U_B + (1 - \varepsilon) U_L$ olarak verilen toplam görünür hıza (superficial velocity) eşittir. Burada, U_L ortalama sıvı hızı ve ε birim hücredeki gaz fazın hacim kesridir. Böylece, bu modelde CSTR'nin ortalama kalma süresi $\tau_{CSTR} = \tau_s = L_{UC} / J$ olarak verilir. Model E_{U_L} , Denklem (30)'da görünür hız J 'nin ortalama sıvı hızı U_L ile değiştirilmesiyle elde edilir. Bundan sonrasında, model E_J kare bir kanalda kabarcık dizisi akışında sıvı faz RTD için E_{U_L} 'den daha uygun bir yaklaşım olduğundan sadece E_J modeli dikkate alınacaktır ve WGO model (Wörner, Ghidersa, Onea 2007) olarak ifade edilecektir.

WGO modelde kanalı geçmek için minimum zaman $\tau_B \equiv L_{UC} / U_B$ olarak ifade edilen kabarcık hamle zamanı olarak tanımlanır. Burada, U_B kabarcığın hareket eksenindeki doğrusal hızdır. Hamle zamanı, kabarcığın L_{UC} kadar bir eksenel mesafeyi gitmesi için gerekli olan zamandır ve aynı zamanda kabarcığın PFR'de yol alması için gerekli zaman olarak kabul edilir. CSTR'nin ortalama kalma zamanı ise sıvı akış ara bölmesini temsilen $\tau_s \equiv L_{UC} / J$ şeklinde tanımlanır.



Şekil 4.1: WGO modelin kompartıman gösterimi. Q_L sıvı fazın hacimsel debisi, V_{PFR} ve V_{CSTR} sırasıyla, darbeli akış reaktörü ve sürekli karıştırılan tank reaktörünün hacmi

Bu tanımlamalar kullanılarak Denklem (30) daha kısa bir şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$E_J = E_{UC}(t) = \frac{H(t - \tau_B)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_B}{\tau_S}\right) \quad (31)$$

Burada,

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ 1 & \text{for } x \geq 0 \end{cases} \quad (32)$$

Heaviside adım fonksiyonudur. Bu süreksiz fonksiyon en hızlı parçacıkların reaktörü geçmesi için gerekli zaman olan gecikme zamanını belirler. Denklem (31)'in integrali birdir ve böylece her RTD'nin gerek şartının sağlar (Bkz. Ek-A.1.1).

Tablo 4.1'de, WGO modelde farklı durumlar için kullanılan τ_B ve τ_S değerlerinin listesi; ayrıca her durum için kullanılacak olan $\Delta t_{class} / t_{ref}$ değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1: Birim hücre RTD modeli için parametre değerleri

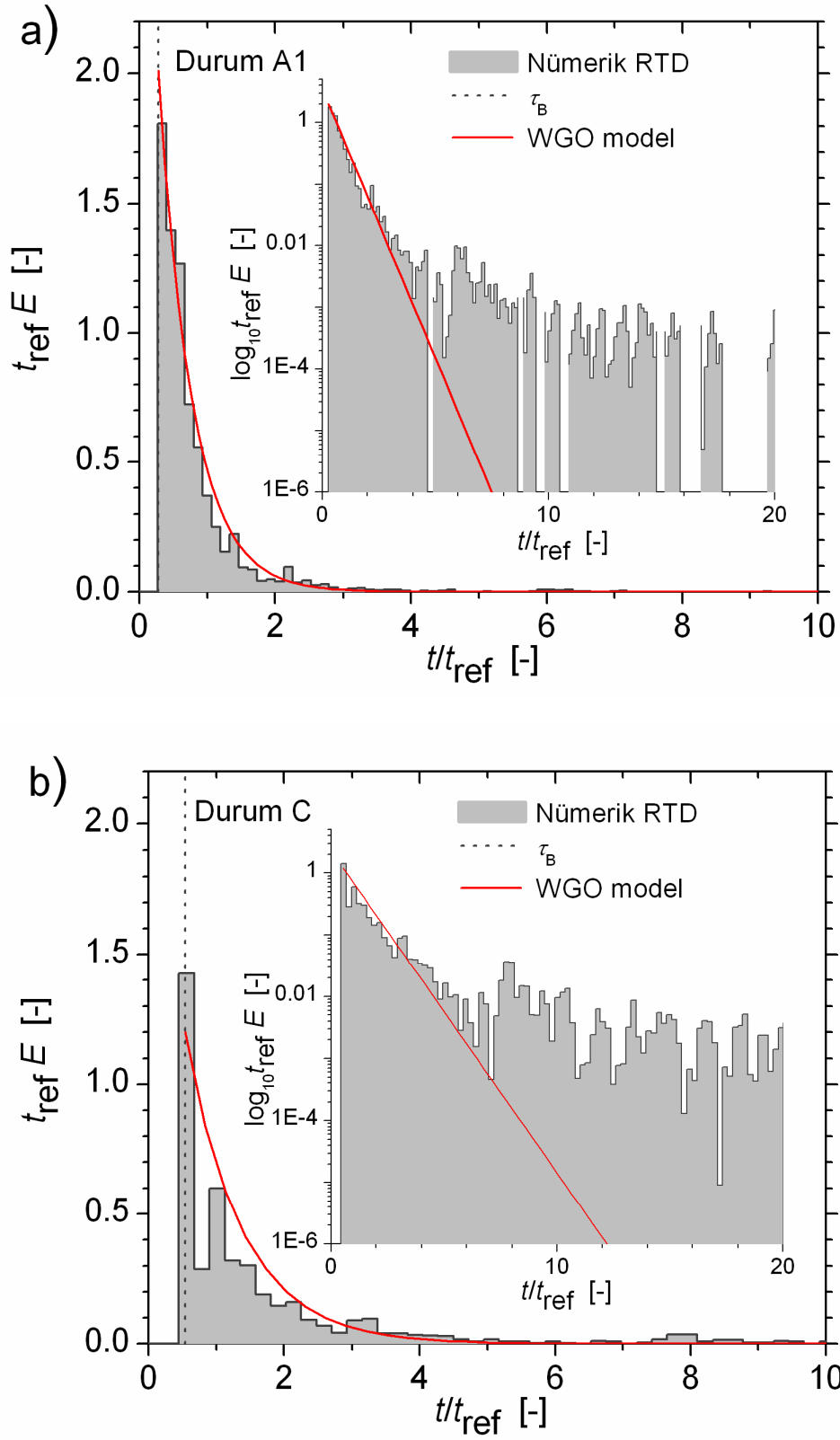
Durum	τ_B / t_{ref}	τ_S / t_{ref}	$U_{L,max}^{act} / U_{ref}$	$U_{L,max}^{th} / U_{ref}$	λ	τ_D / t_{ref}	$\Delta t_{class} / t_{ref}$
A1	0.273	0.497	3.66	4.22	0.867	0.273	0.133
A2	0.273	0.497	3.64	4.22	0.863	0.275	0.133
B1	0.389	0.684	4.02	4.59	0.876	0.373	0.186
B2	0.379	0.674	4.08	4.66	0.876	0.367	0.183
C	0.539	0.836	-3.89	-4.39	0.879	0.450	0.225

4.1.2. PD ve PDD model

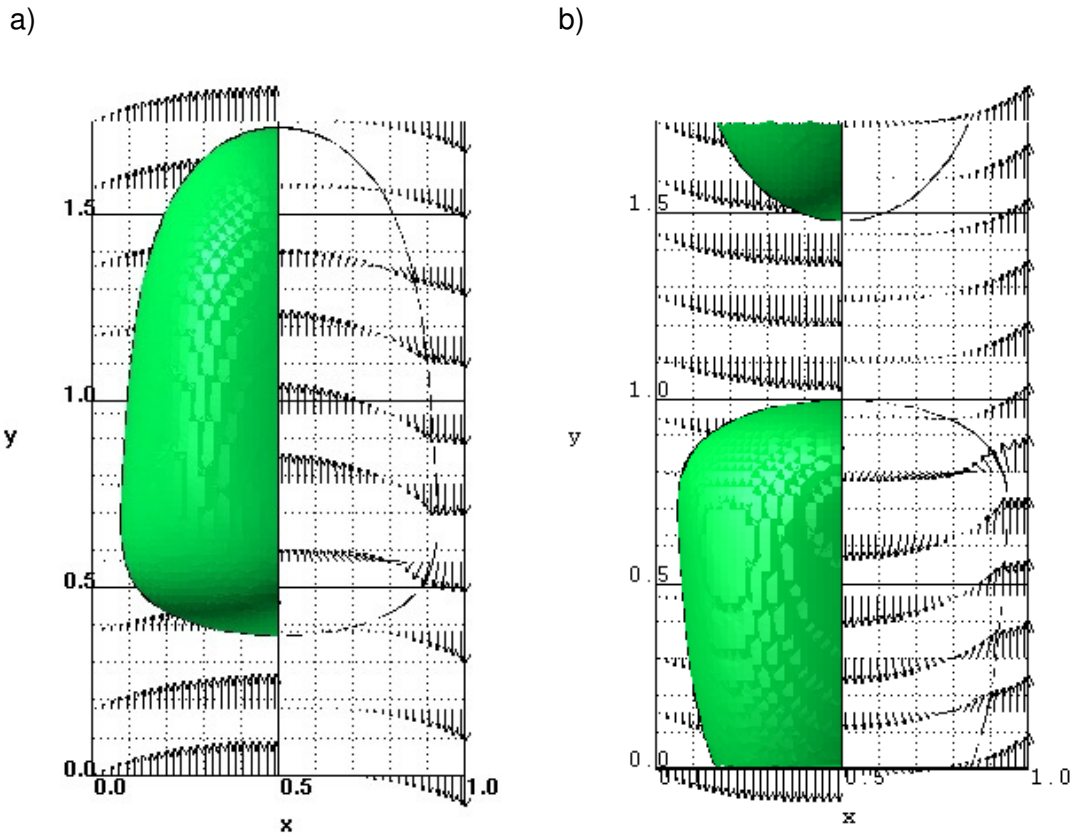
Bu bölümde bir birim hücrenin RTD'si için iki geliştirilmiş model elde edilmektedir. Bu yeni modeller, gecikme zamanına ve RTD'nin kuyruğuna göre WGO modeli iyileştirecektir.

4.1.2.1. Gecikme zamanı

Şekil 4.2 'de A1 ve C durumları için birim hücre RTD modeli numerik olarak belirlenen RTD eğrileri ile karşılaştırılmıştır. Lineer ve yarı logaritmik olarak görüntülenen şekilde gölgeli alan nümerik verileri, kırmızı eğri ise WGO modelden elde edilen analitik RTD verilerini temsil etmektedir. Şekil 4.2 (a)'da kabarcık hamle zamanını ifade eden kesikli çizgi RTD'nin gecikme zamanıyla uyumludur. Yani hiçbir sıvı parçacık kabarcıktan daha hızlı değildir ve sıvı parçacıkların çoğunluğu kabarcık hızından sadece biraz daha az olan bir hızla hareket etmektedir. Diğer taraftan, aşağı yönlü akışı gösteren Şekil 4.2 (b)'de bazı parçacıkların kanalı geçmek için kabarcıktan daha az zamana ihtiyaç duyduğu yani bir diğer ifadeyle kabarcıktan daha yüksek hıza sahip oldukları görülmektedir. Bunun sebebini incelemek için yukarı ve aşağı yönlü kabarcık dizisi akışında yerel akış alanı analiz edilir.



Şekil 4.2: (a) A1 durumu ve (b) C durumu için nümerik olarak belirlenen birim hücre RTD eğrilerinin WGO modelle karşılaştırılması. Dikey kesikli çizgi her bir durum için kabarcık hamle zamanını gösterir



Şekil 4.3: Dikey orta-düzlem $z = 1$ mm'de hesaplanan kabarcık şekli ve hız alanı. Sol yarı, sabit koordinat sistemi; sağ yarı, kabarcıkla beraber hareket eden koordinat sistemi. (a) yukarı eş yönlü akım şeklinde akış (Wörner et al., (2007)'de G durumu) ve (b) aşağı eş yönlü akım şeklinde akış (C durumu)

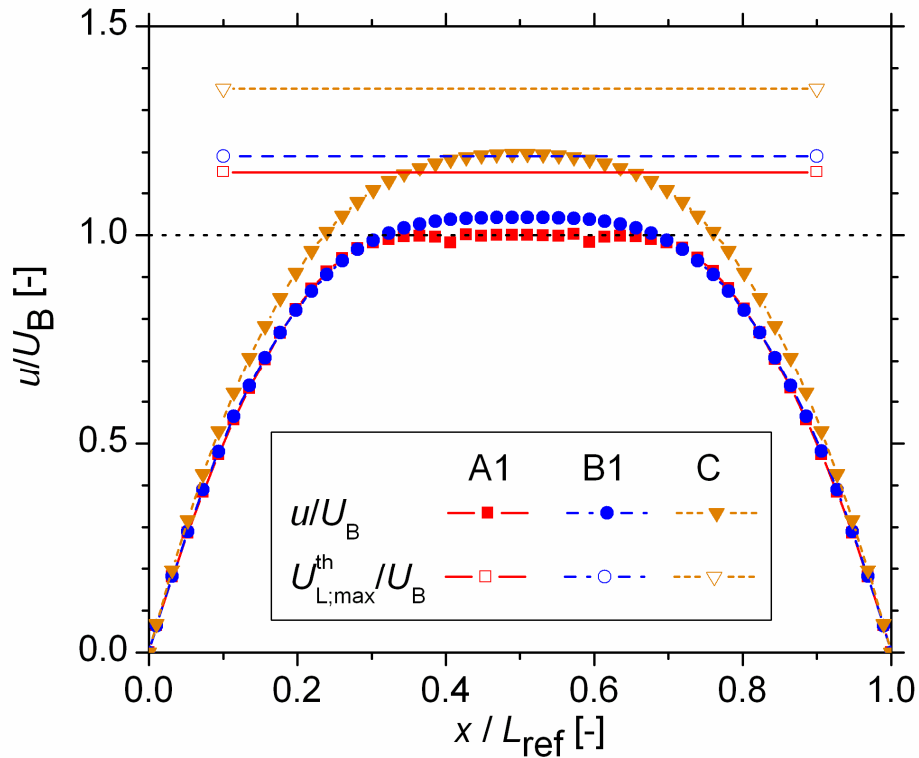
Şekil 4.3, yukarı eş yönlü akım şeklinde akış (Wörner et al., 2007'de G durumu) ve aşağı eş yönlü akım şeklinde akış (durum C) için hesaplanan kabarcık şeklini ve hız alanlarını göstermektedir. Şeklin sol yarısında dikey aksinel orta-düzlemde hız alanı sabit koordinat sisteminde sağ yarısında kabarcık ile beraber hareket eden koordinat sisteminde (yani kabarcık hızı dikey hız bileşeninden çıkarılmıştır) gösterilmektedir. Her iki durum için de sabit koordinat sisteminde görüldüğü gibi sıvı film bölgesinde hız neredeyse sıfırdır. Hareketli eksen takımında, yukarı yönlü durumda kabarcığın arka kısmında hız neredeyse sıfırdır. Şekil 4.3 (a)'da sağ yarıda görülen bu boş kısımlar akış ara bölmesinin neredeyse kabarcık hızında hareket ettiğini gösterir. Bu durumda, buradaki yukarı yönlü akış için kabarcık hızının en hızlı parçacıkları temsil ettiğini kabul etmek ve kabarcık hamle zamanını birim hücre RTD modelinde kullanmak makul bir yaklaşımdır.

Ancak, aşağı yönlü akış olan C durumu incelendiğinde hareketli eksen takımında (Bkz. Şekil 4.3 (b)) kabarcığın arkasındaki hız vektörleri görülebilmektedir. Bunun anlamı, beklendiği gibi, akış ara bölmesinin hızının kabarcık hızından daha fazla olduğudur. Bu sonuç Şekil 4.2. (b)'de elde ettiğimiz sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. Bu davranış sıvını kaldırma kuvveti ile açıklanabilir. Yukarı yönlü akışta kaldırma kuvveti kabarcığı sıvıya nazaran hızlandırırken, aşağı yönlü akışta yavaşlatır. Böylece aşağı yönlü akışta sıvı akış elemanları kabarcıktan daha hızlı olabilir. Bu durumda, birim hücre RTD modelinde kabarcık hızı kullanılırsa en hızlı akışkan parçacıkları ihmal edilmiş olacaktır. Sıvı akış ara bölmesinin ortasındaki hız vektörleri, kabarcığa yakın bölgeye göre oldukça belirgindir. Buna dayanarak, RTD modelinde kabarcık hızının yerine Denklem (30)'da akış ara bölmesindeki sıvının maksimum hızını kullanmak, aşağı yönlü akış için de geçerli olacak daha genel bir model için gereklidir.

Düz bir kanal içerisinde her tam gelişmiş laminer akış için ortalama ve maksimum hızlar arasında doğru orantılı bir ilişki vardır; $U_{\text{mean}} = C_{\text{cs}} U_{\text{max}}$. Sabit C_{cs} değeri sadece kanal kesitinin şekline bağlıdır ve dairesel bir kanal için $C_{\text{cs}} = 0.5$, kare bir kanal için $C_{\text{cs}} = 1/2.0962 = 0.477$ 'dir (Shah and London, 1978). Kabarcık dizisi akışında, sıvı akış ara bölmesindeki ortalama sıvı hızı $U_{\text{L,mean}} = J$ olarak verilir. Böylece, sıvı akış ara bölmesi tam gelişmiş bir akış için yeterince uzun ise akış ara bölmesindeki sıvının maksimum teorik hızı $U_{\text{L,max}}^{\text{th}} = J / C_{\text{cs}}$ olur. Daha kısa sıvı akış ara bölmesi için ise akış ara bölmesindeki sıvının maksimum gerçek hızı $U_{\text{L,max}}^{\text{act}} = \lambda U_{\text{L,max}}^{\text{th}}$ gibi daha küçük bir değer olabilir. λ değişkeni (0,1] arasındadır.

Şekil 4.4'de sıvı akış ara bölmesinde A1, B1 ve C durumları için aksenal hız büyüklüklerinin profilleri gösterilmektedir. Hız profilleri, kabarcık hızları ile normalize edilmiştir. Bu normalizasyon, kabarcık hamle zamanının hesaplanmasında da dikkate alınan kabarcık hızlarını akış ara bölmesindeki sıvı hızları ile karşılaştırma imkânı vermektedir. Şekilde, yatay çizgiler her durum için aynı akış debisi ile tam gelişmiş laminer bir akışta maksimum hızları belirtir. Şekil 4.4 var olan simülasyonlarda sıvı akış ara bölmesinin tam gelişmiş bir akış için çok kısa olduğunu

gösterir. Bütün durumlarda profiller parabolik değil düzdür. Bu durum Thulasidas et al. (1997) ve Tsoiligkas et al (2007)'daki deneysel sonuçlarla örtüşmektedir. Bu yazarlar, kara mini kanalda aşağı eş yönlü Taylor akışında sıvı akış ara bölmesinin ortasındaki hız profillerini incelemiş ve $L_s < D_h$ olan kısa akış ara bölmeli akışların düz, $L_s > D_h$ olan uzun akış ara bölmeli akışların parabolik bir aksenal hız profili sergilediklerini bulmuşlardır. Yani kısa bölmelerde hız profili tam gelişmiş değildir. Thulasidas et al., 1997 deneyleri sonucunda $L_s / D_h \geq 1.5$ olduğunda sıvı akış ara bölmesinde tam gelişmiş Poiseuille profili elde edilebileceğini bulmuştur. Buna göre, artan akış ara bölmesi uzunluğuyla beraber λ değeri de artmalı ve akış tam gelişmiş olduğunda asimptotik olarak bire yaklaşmalıdır. Simülasyonlardaki $\lambda = U_{L,\max}^{\text{act}} / U_{L,\max}^{\text{th}}$ değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Bütün durumlarda λ değeri 0.86–0.88 arasındadır.



Şekil 4.4: Sıvı akış ara bölmesinde yatay bir kesitte A1, B1 ve C durumları için duvara göre normalize edilmiş aksenal hız büyüklüklerinin profilleri. Her durum için hız profilleri ilgili kabarcık hızlarıyla normalize edilmiştir. Yatay çizgiler her durum için tam gelişmiş Poiseuille profilinin normalize edilmiş maksimum hızlarını belirtir

Bunun yanı sıra, A1 durumunda maksimum gerçek hız $U_{L,max}^{act}$ ile kabarcık hızının neredeyse eşit olduğu Şekil 4.4'de görülmektedir. Sıvı akış ara bölmesinin A1 durumuna göre biraz daha uzun olduğu B1 durumunda maksimum hız $U_{L,max}^{act}$, U_B 'den biraz fazladır. Aşağı yönlü akış olan C durumunda ise, $U_{L,max}^{act}$ açık bir şekilde U_B 'den fazladır. Ayrıca, hız profile daha paraboliktir. Bu sonuçlar, kabarcık hamle zamanı ve gecikme zamanı arasındaki ilişkiye de ışık tutar. Sadece $U_{L,max}^{act} \approx U_B$ olan A1 ve A2 durumları gibi çok kısa akış ara bölmeli, yukarı yönlü akışlarda kabarcık hamle zamanını gecikme zamanı yerine kullanmak makul olabilir. Bu sonuç, $U_{L,max}^{act}$ değerinin U_B 'den çok daha büyük olduğu veya başka bir deyişle τ_B 'nin τ_D 'den büyük olduğu C durumunda geçerli değildir. Bu durumda, her akış ara bölmesi uzunluğu ve her akış yönü için daha genel ve tutarlı bir model elde etmek amacıyla WGO modelin gecikme zamanına göre iyileştirilmesi gereklidir.

Herhangi bir sıvı akış ara bölmesi uzunluğuna sahip aşağı eş yönlü kabarcık dizisi akışında WGO modeli iyileştirmek için Denklem (30)'da kabarcık hızı U_B yerine $U_{L,max}^{act} = \lambda U_{L,max}^{th} = \lambda J / C_{cs}$ yazılır ve aşağıdaki model elde edilir,

$$E_{UC}(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < C_{cs} L_{UC} / (\lambda J) \\ \frac{J}{L_{UC}} \exp\left(\frac{C_{cs}}{\lambda} - t \frac{L_{UC}}{J}\right) & \text{for } t \geq C_{cs} L_{UC} / (\lambda J) \end{cases} \quad (33)$$

Bu düzeltilmiş WGO model gecikme zamanını hesaplamak için kabarcık hızı yerine en hızlı akışkan parçacıklarının hızlarını içerdiğinden daha genel bir modeldir. Burada gecikme zamanı şu şekildedir,

$$\tau_D \equiv \frac{L_{uc}}{U_{L,max}^{act}} = \frac{L_{uc}}{\lambda U_{L,max}^{th}} = \frac{C_{cs}}{\lambda} \frac{L_{uc}}{J} = \frac{C_{cs}}{\lambda} \tau_S \quad (34)$$

Tek bir birim hücre için düzeltilmiş WGO model kısaca aşağıdaki gibi yazılabilir,

$$E_{UC}(t) = \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) = \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(\frac{C_{cs}}{\lambda} - \frac{t}{\tau_S}\right) \quad (35)$$

Bundan sonra, bu düzeltilmiş model PD model olarak ifade edilecektir. Buradaki P “peak” yani “tepe noktası ya da pik”, D ise “decay” yani “düşüm” kavramları için kullanılmaktadır. Bu isim, RTD’nin bir pik ve takip eden bir eksponansiyel düşüm içerdiğini anlatır. PD modelde λ henüz bilinmemektedir. Ancak, bu parametre L_s / D_h ’ın bir fonksiyonudur ve L_s / D_h ’nin büyük değerleri için bire yaklaşır. Burada Tablo 4.1’de verilen, ölçülen λ değerleri kullanılacaktır. Ancak, $\lambda = \lambda(L_s / D_h)$ için uygun bir bağıntının geliştirilmesi ileriki çalışmaların konusu olacaktır.

Denklem (35)’de RTD’nin ortalama kalma süresi için Bkz. Ek-A.1.2,

$$\tau_{UC} \equiv \bar{t}_{UC} = \int_0^{\infty} t E_{UC}(t) dt = \tau_D + \tau_s = \tau_s \left(\frac{C_{cs}}{\lambda} + 1 \right) \quad (36)$$

ve varyans için Bkz. Ek-A.1.3,

$$\sigma_{UC}^2 = \tau_s^2 \quad (37)$$

Boyutsuz zaman

$$\theta_{UC} \equiv \frac{t - \tau_D}{\tau_{UC}} \quad (38)$$

ile Denklem (35) boyutsuz formda kısaca aşağıdaki gibi yazılabilir,

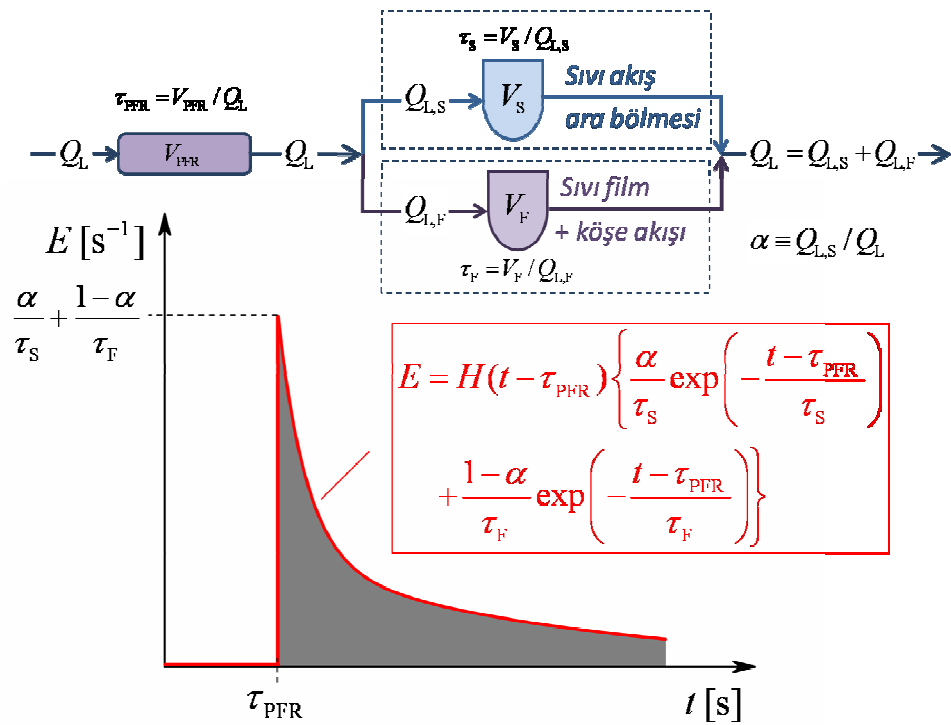
$$\begin{aligned} E_{\theta,UC}(\theta) &\equiv \tau_{UC} E_{UC}(t) = H(\tau_{UC} \theta_{UC}) \frac{\tau_{UC}}{\tau_s} \exp\left(-\theta_{UC} \frac{\tau_{UC}}{\tau_s}\right) \\ &= H((\tau_D + \tau_s) \theta_{UC}) \frac{\tau_D + \tau_s}{\tau_s} \exp\left(-\theta_{UC} \frac{\tau_D + \tau_s}{\tau_s}\right) \end{aligned} \quad (39)$$

4.1.2.2. RTD’nin kuyruğu

Şekil 4.2’de gösterilen RTD eğrisindeki kuyruk kısımları, neredeyse durağan olan sıvı filmdeki akışı temsil eder (Bkz. Şekil 4.3, sol yarı). Şekil 4.2’de içteki yarı logaritmik grafikler her iki RTD eğrisini karşılaştırmamızı sağlar. Nümerik RTD’de

$t/t_{ref} > 4$ değerleri için RTD eğimini değiştirir ve eğim düzleşmeye başlarken, yarı logaritmik gösterimde WGO modelin eğimi sabittir. Bu sonuç RTD'nin kuyruğunun WGO model ile tam olarak tanımlanamadığını gösterir. Wörner et al. (2007)'de $t/t_{ref} < 4$ için RTD eğrisinin daha dik eğimi model E_J ile daha iyi tanımlanır. Bunun nedeni model E_J 'de $t/t_{ref} < 4$ olan kalma sürelerinin sıvı akış ara bölmesindeki ortalama hızları görünür hız J 'ye eşit olan akışkan elemanlarını ifade etmesidir. Bunun yanı sıra, $t/t_{ref} > 4$ olan daha düz eğim için E_{U_L} daha iyi bir yaklaşımdır. Bunun nedeni ise $t/t_{ref} > 4$ olan kalma sürelerinin kanalın dört köşesindeki akışkan elemanlarını ifade etmesidir. Buradaki ortalama sıvı hızı J 'den küçüktür ve birim hücredeki ortalama sıvı hızı U_L ile ifade edilmiş olabilir. Ancak E_{U_L} , $t/t_{ref} > 4$ için daha iyi bir yaklaşım olduğu halde bu modelin eğimi yüksek kalma süreleri için hala çok diktir (Bkz. Wörner et al., 2007, Şekil 8a). Bu durumda, yüksek kalma süresi değerleri için daha düz bir eğim elde etmek amacıyla daha da düşük bir ortalama sıvı hızı seçilmelidir.

Bu fikirler dikkate alınarak PD model, küçük ve büyük kalma süresi değerleri için iki farklı eğim tanımlayan, RTD'nin kuyruk kısmını daha iyi temsil edecek bir model şekline dönüştürülecektir. Şekil 4.5'de gösterilen üç tank kompartıman modeli, bir pik ve takip eden farklı eğimlere sahip iki eksponansiyel düşümün süper pozisyonunu olarak karakterize edildiğinden (Bkz. Levenspiel, 1999, Şekil 12.1) uygun bir model olacaktır (Wörner et al., 2007). Bu model PDD model yani pik-düşüm-düşüm (peak-decay-decay) olarak ifade edilebilir. PDD modelde, ilk tank bir PFR ve diğer iki tank ona seri bağlı iki CSTR'den oluşur. Bir CSTR önceki gibi sıvı akış ara bölmesini temsil ederken diğeri sıvı köşe akışı ve sıvı film kısmını temsil eder. İki CSTR paralel olduğundan, RTD iki eksponansiyelin toplamıdır. Bu iki eksponansiyelin eğimleri sırasıyla sıvı akış ara bölmesinin ortalama kalma süresi τ_s ve sıvı film/köşe akışını temsil eden CSTR'nin ortalama kalma süresi ile tanımlanır.



Şekil 4.5: PDD modelin kompartıman gösterimi. Q_L sıvının hacimsel debisi. V_{PFR} , PFR'nin hacmini, V_S ve V_F CSTR'nin hacmini ifade eder. Alt indisler 'S' ve 'F' sırasıyla sıvı akış ara bölümü ve sıvı film/köşe akışı kısmını temsil eder

Kabarcık ile beraber hareket eden koordinat sisteminde bir sıvı kütle dengesinden faydalanılarak $Q_{L,F}$ için bir bağıntı elde edilebilir. Kanalda sıvı akış ara bölümünden kabarcık bölgesine uzanan aksel bir bölümünde bir kontrol hacmi alınır ve kontrol hacme giren ve çıkan sıvı debisi dengesi şu şekilde olur,

$$(J - U_B) A_{ch} = (U_{L, \text{film}} - U_B)(A_{ch} - A_B) \quad (40)$$

ve buradan

$$U_{L, \text{film}} = U_B - (U_B - J) \frac{A_{ch}}{A_{ch} - A_B} \quad (41)$$

elde edilir. Burada, $U_{L, \text{film}} = U_{L, \text{film}}(y)$ ve $A_B = A_B(y)$ sırasıyla kontrol hacminin bittiği y pozisyonunda ortalama aksel hızı ve kabarcığın kesit alanını ifade eder.

Kontrol hacminin çıkış kesitindeki sıvının hacimsel debisi

$$Q_{L,\text{film}} = U_{L,\text{film}} (A_{\text{ch}} - A_{\text{B}}) = \left[U_{\text{B}} - (U_{\text{B}} - J) \frac{A_{\text{ch}}}{A_{\text{ch}} - A_{\text{B}}} \right] (A_{\text{ch}} - A_{\text{B}}) = JA_{\text{ch}} - U_{\text{B}}A_{\text{B}} \quad (42)$$

şeklinde verilir. Abiev (2008)'de belirtildiği gibi, $U_{L,\text{film}}$ ve $Q_{L,f}$ 'nin işareti pozitif veya negatif olabilir.

Eksenel simetrik bir kabarcık için lokal kesit çapı $d_{\text{B}} = d_{\text{B}}(y)$ kullanılarak Denklem (41)'den aşağıdaki sonuç elde edilebilir,

$$U_{L,\text{film}} \equiv U_{\text{B}} - (U_{\text{B}} - J) \left[1 - \frac{\pi}{4} \left(\frac{d_{\text{B}}}{D_{\text{h}}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (43)$$

Bu denklem d_{B} değerine karşı çok hassastır. Burada, kabarcık çapının en büyük olduğu aksenal kesitteki ortalama sıvı hızı dikkate alınır. Böylece, $d_{\text{B}} = \beta D_{\text{B}}$ alınır ve sıvı film/köşe bölgesindeki ortalama sıvı hızı aşağıdaki ilişkiye göre hesaplanır,

$$U_{\text{F}} \equiv U_{\text{B}} - (U_{\text{B}} - J) \left[1 - \frac{\pi}{4} \left(\frac{\beta D_{\text{B}}}{D_{\text{h}}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (44)$$

Burada, β için iki farklı değer dikkate alınır; $\beta = 1$ and $\beta = 0.97$. Sadece, U_{F} değeri J ile aynı işarete sahipse, yani yukarı yönlü akış için pozitif ve aşağı yönlü akış için negatif ise, RTD modeli makul bir modeldir. Bu çalışmadaki bütün durumlarda U_{F} değeri ile J değeri aynı işaretlidir. Sıvı filmi temsil eden CSTR'nin ortalama kalma süresi $\tau_{\text{F}} \equiv L_{\text{UC}} / |U_{\text{F}}|$ denkleminde hesaplanırken sıvı akış ara bölmesini temsil eden CSTR'nin ortalama kalma süresi WGO model ve PD modeldeki ile aynı, yani $\tau_{\text{S}} \equiv L_{\text{UC}} / |J|$ şeklindedir. β 'nın her iki değeri için τ_{F} değerleri Tablo 4.2'de listelenmiştir.

Tablo 4.2: PDD model için τ_F ve α değerleri

Durum	$\beta = 1$				$\beta = 0.97$			
	τ_F / t_{ref}	α_Q	$(\tau_{UC}^{\alpha_Q} - \tau_h) / \tau_h$	α_h	τ_F / t_{ref}	α_Q	$(\tau_{UC}^{\alpha_Q} - \tau_h) / \tau_h$	α_h
A1	3.652	0.834	3.8%	0.849	2.115	0.696	1.4%	0.706
A2	3.652	0.834	4.0%	0.850	2.115	0.696	1.5%	0.707
B1	78.015	0.991	7.7%	0.993	5.104	0.850	5.2%	0.869
B2	40.555	0.982	7.2%	0.985	4.851	0.840	4.6%	0.858
C	9.067	0.929	9.4%	0.949	3.762	0.812	7.4%	0.855

Moment için iki CSTR'deki debiler $Q_{L,S}$ ve $Q_{L,F}$ arasındaki ilişki, $\alpha = Q_{L,S} / (Q_{L,S} + Q_{L,F})$ ağırlıklandırma faktörü ile tanımlanır. Bu ağırlıklandırma faktörü $0 < \alpha \leq 1$ aralığındadır ve daha sonra tanımlanacaktır. Çoklu birim hücreleri ele aldığımız bölüm 4.2'de bütün birim hücrelerin özdeş olduğu kabul edilir. Bu nedenle, α değeri bütün birim hücreler için aynıdır.

Üç tank kompartıman modelinin RTD'si $t < L_{UC} / U_{L,max}^{act}$ için

$$E_{UC}^{\alpha}(t) = 0 \quad (45)$$

ve $t \geq L_{UC} / U_{L,max}^{act}$ için

$$E_{UC}^{\alpha}(t) = \alpha \frac{J}{L_{UC}} \exp \left[\frac{J}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_{L,max}^{act}} - t \right) \right] + (1 - \alpha) \frac{U_F}{L_{UC}} \exp \left[\frac{U_F}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_{L,max}^{act}} - t \right) \right] \quad (46)$$

ile verilir. Denklem (34)'e göre gecikme zamanı $\tau_D \equiv L_{uc} / |U_{L,max}^{act}|$, τ_F ve τ_S ile PDD model kısaca aşağıdaki şekilde yazılabilir ve integrali birdir (Bkz. Ek-B.1.1.),

$$E_{UC}^{\alpha}(t) = H(t - \tau_D) \left[\frac{\alpha}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) + \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_F}\right) \right] \quad (47)$$

Ortalama kalma süresi (Bkz. Ek-B.1.2.),

$$\tau_{UC}^{\alpha} \equiv \bar{t}_{UC}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{UC}^{\alpha}(t) dt = \tau_D + \alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F \quad (48)$$

ve varyans (Bkz. Ek-B.1.3.),

$$\sigma_{\alpha UC}^2 = 2\alpha \tau_S^2 + 2(1 - \alpha) \tau_F^2 - [\alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F]^2 \quad (49)$$

olarak bulunur. Boyutsuz zaman,

$$\theta_{UC}^{\alpha} \equiv \frac{t - \tau_D}{\tau_{UC}^{\alpha}} = \frac{t - \tau_D}{\tau_D + \alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F} \quad (50)$$

ile PDD model aşağıdaki formda yazılabilir,

$$\begin{aligned} E_{\theta, UC}^{\alpha}(\theta) &= \tau_{UC}^{\alpha} E_{UC}^{\alpha}(t) \\ &= \left[\alpha \frac{\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_S} \exp\left(-\theta_{UC}^{\alpha} \frac{\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_S}\right) + (1 - \alpha) \frac{\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_F} \exp\left(-\theta_{UC}^{\alpha} \frac{\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_F}\right) \right] H(\tau_{UC}^{\alpha} \theta_{UC}^{\alpha}) \end{aligned} \quad (51)$$

Sıvı film bölgesinin debisi sıfır ise $\alpha = 1$ 'dir. Bu durumda, Denklem (47)'deki PDD model, Denklem (35)'deki PD modele eşit olur. Ayrıca, Denklem (48), Denklem (49) ve Denklem (51)'in sağ tarafları sırasıyla, Denklem (36), Denklem (37) ve Denklem (39)'a indirgenir.

Şimdi α için uygun bir değer belirlenecek ve olası iki seçenek değerlendirilecektir.

Birincisinde α ,

$$\alpha = \alpha_Q = \frac{Q_{L, tot} - Q_{L, film}}{Q_{L, tot}} \quad (52)$$

bağıntısıyla hesaplanır. $Q_{L,tot} = JA_{ch}$ ve Denklem (42) ile

$$\begin{aligned}\alpha_Q &= \frac{J_L A_{ch} - JA_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} = \frac{-J_G A_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} \\ &= \frac{-\varepsilon U_B A_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} = \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right)\end{aligned}\quad (53)$$

elde edilir. Denklem (48)'de verilen RTD modelin ortalama kalma süresinden

$$\begin{aligned}\tau_{UC}^\alpha &= \tau_D + \alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F = \frac{C_{cs}}{\lambda} \tau_S + \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \tau_S + \left[1 - \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \tau_F \\ &= \left[\frac{C_{cs}}{\lambda} + \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \frac{L_{UC}}{J} + \left[1 - \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \frac{L_{UC}}{U_F}\end{aligned}\quad (54)$$

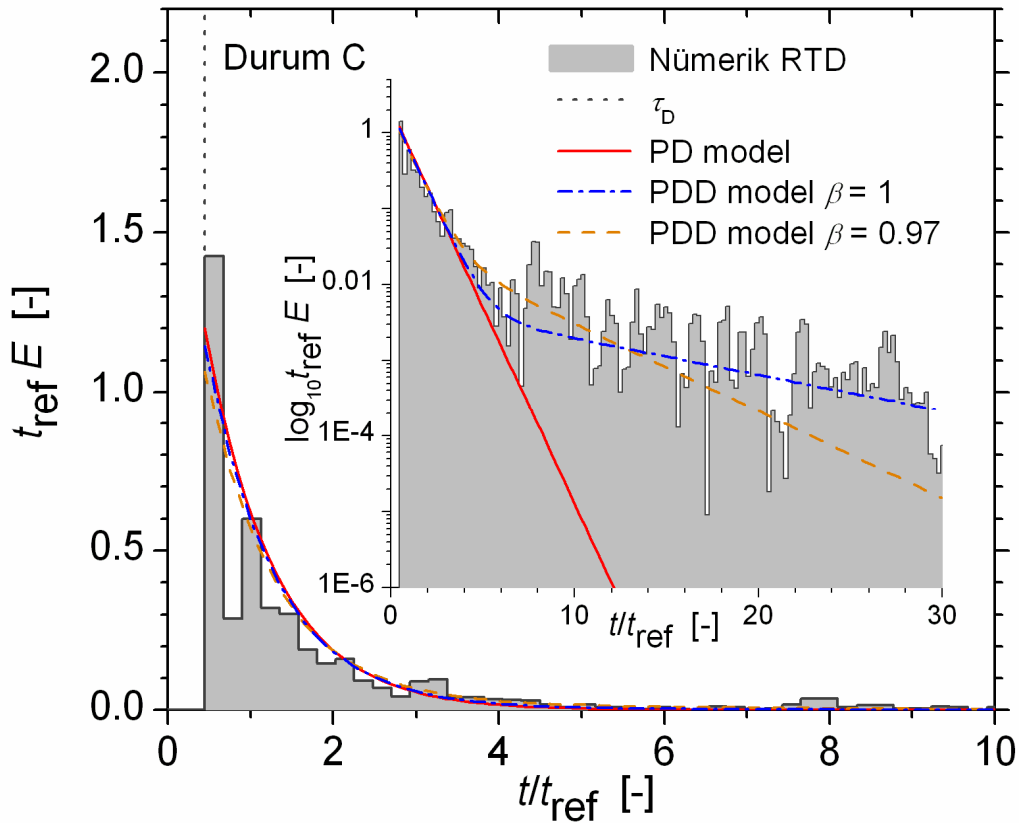
elde edilir. Burada, U_F Denklem (41)'de verilmektedir. Bu seçimin α için problemi, genelde Denklem (54)'deki ortalama kalma süresinin Denklem (28)'de verilen birim hücrenin hidrodinamik kalma süresinden farklı olmasıdır. Tablo 4.2'de, β 'nin her iki değeri için α_Q değerleri ve ortalama kalma süresinin hidrodinamik kalma süresinden relatif sapma değerleri listelenmiştir. Relatif hata $\beta = 1$ için 4-9 % civarındayken $\beta = 0.97$ içinse yalnızca 1-7 % civarındadır. Aşağı yönlü akış olan C durumunda her iki β değeri için relatif sapma yukarı yönlü akış olan diğer durumlardan daha fazladır. 7 % değerinin altında olan ortalama kalma süresindeki relatif hata bazı durumlarda kabul edilebilir olmasına rağmen yine de bu yaklaşım göz ardı edilecektir.

α değerini belirlemek için ikinci yaklaşımda modelin ortalama kalma süresinin ortalama hidrodinamik kalma süresine eşit olması gerekmektedir. Böylece, $\tau_{UC}^\alpha = \tau_h$ olarak alınır ve Denklem (48)'den aşağıdaki bağıntı elde edilir,

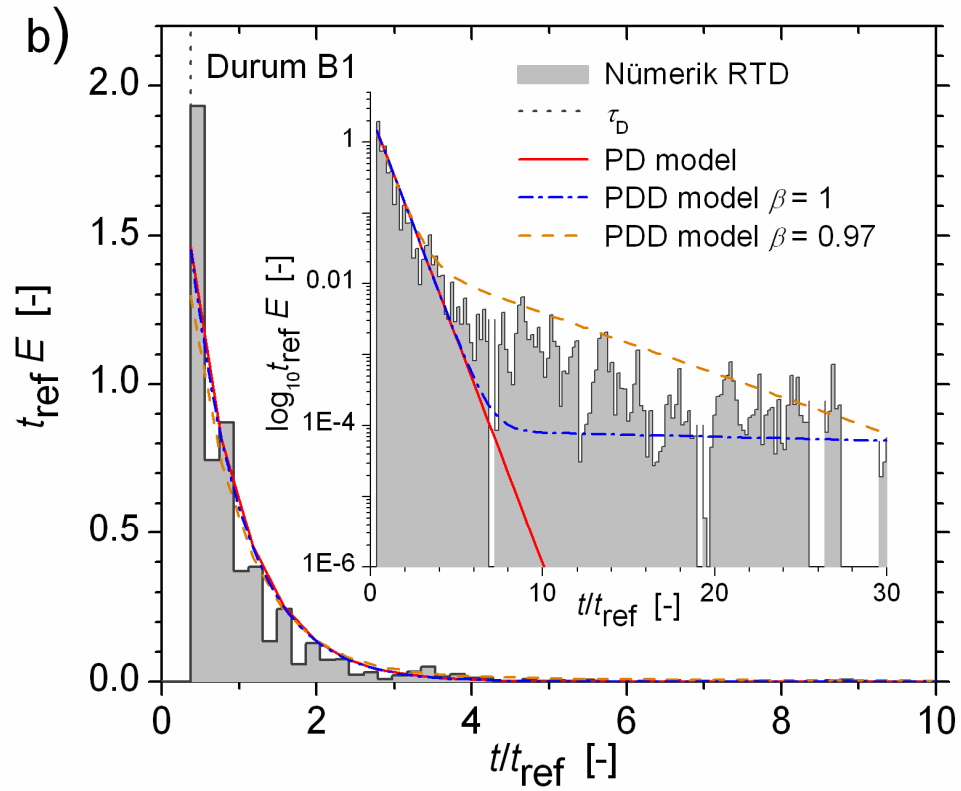
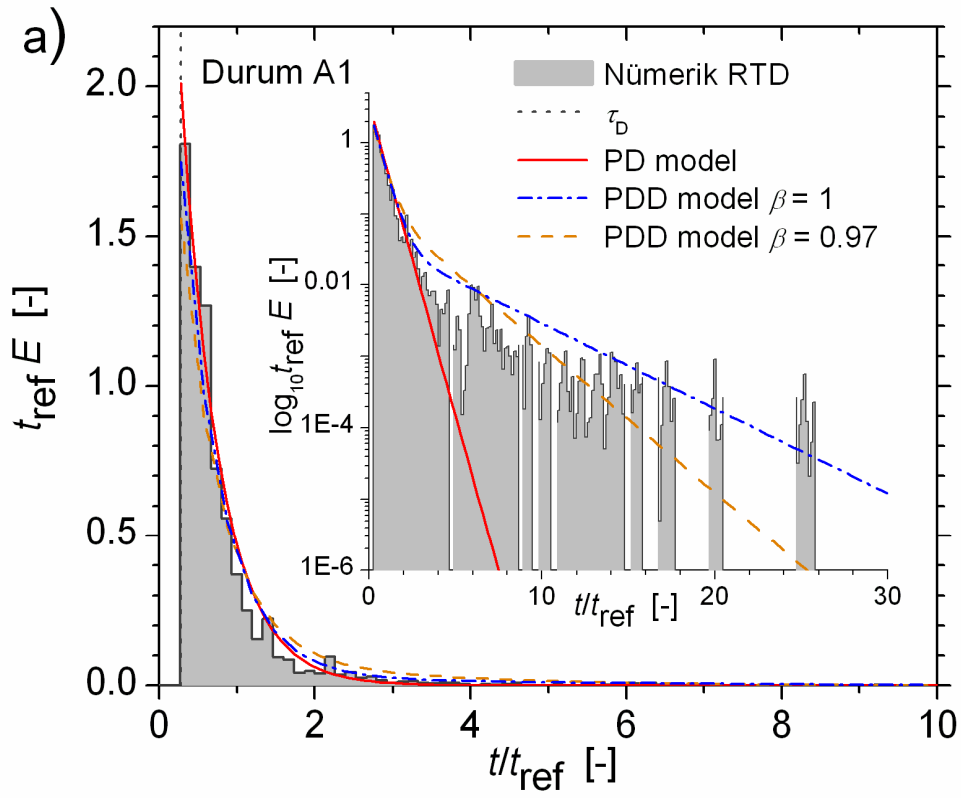
$$\alpha = \alpha_h = \frac{\tau_D + \tau_F - \tau_h}{\tau_F - \tau_S}\quad (55)$$

Her durum için α_h 'nin ilgili değerleri Tablo 4.2'de listelenmiştir. Bütün durumlarda α_h ve α_Q değerlerinde genelde k¼¼k farklar vardır.

şekil 4.6 ve şekil 4.7 a) ve b)'de PD ve PDD model, n¼¼merik olarak belirlenen RTD eğrileri ile C, A1 ve B1 durumları i¼in karşılaştırılmıştır. Bu şekillerde g¼lgeli alan (Tablo 4.1'de verilen Δt_{class} değerleri ile) n¼¼merik olarak belirlenmiş RTD eğrisini temsil ederken ¼izgiler ise PD model ve PDD modeli iki farklı β değeri i¼in g¼sterir. Lineer g¼sterimlerde, C ve B1 durumları i¼in model eğrilerinin tepe noktaları n¼¼merik RTD eğrilerinden daha aşağıdadır. Ancak n¼¼merik RTD eğrilerinin tepe noktaları Δt_{class} değerine bağlı olarak değişebilir. Bu durum, şekil 3.2 i¼in yapılan yorumlarda a¼ıklanmıřtır.



şekil 4.6: C durumunda n¼¼merik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ i¼in PDD model ile karşılaştırılması



Şekil 4.7: A1 (a) ve B1 (b) durumlarında nümerik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ için PDD model ile karşılaştırılması

Her üç durumda da PDD modelin eğrileri PD model eğrilerini keser ve yüksek kalma sürelerinde daha düz bir görüntü sergiler. Bu durum yarı logaritmik gösterimle içteki grafiklerde daha net görülmektedir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 a) ve b), PDD modelin eğiminin $t/t_{ref} \approx 4$ 'de değiştiğini gösterir. Daha büyük kalma süreleri için eğim daha düz olur. Şekiller, PDD modelin eğiminin t 'nin yüksek değerlerinde β değerine bağlı olduğunu gösterir. C ve A1 durumları için $\beta = 1$ daha iyi sonuçlar verirken B1 durumu için $\beta = 0.97$ 'nin daha uygun olabileceği görülmektedir. PDD model ile t 'nin büyük değerlerinde RTD'nin eğimi, Wörner et al. (2007)'deki E_{U_L} modele nazaran daha iyi bir yaklaşımla ifade edilir. Sonuç olarak, Denklem (34)'deki gecikme zamanı ile verilen PDD model ve Denklem (44)'den $0.97 \leq \beta \leq 1$ ile hesaplanan U_F , hem küçük hem de büyük kalma süreleri ve hem yukarı hem de aşağı eş yönlü Taylor akışı için nümerik RTD'ye iyi bir uyum göstermektedir.

4.2. Çoklu Birim Hücreler İçin RTD

Bölüm 4.1'de bir birim hücrenin RTD'si için PD ve PDD model geliştirildi. Taylor akışı birçok birim hücrenin sıralanmasıyla oluştuğundan, bir birim hücrenin RTD modelinin pratik önemi sınırlıdır. Bu sebeple, bütün amaç n tane özdeş birim hücreden meydana gelen Taylor akışının RTD'si için bir model geliştirmektir. Bu bölümde, bu çoklu birim hücre RTD'sinin bir konvolüsyon prosedürü ile bir birim hücre RTD'sinden nereye kadar elde edilebileceği incelenecektir.

4.2.1. Konvolüsyon prosedürü

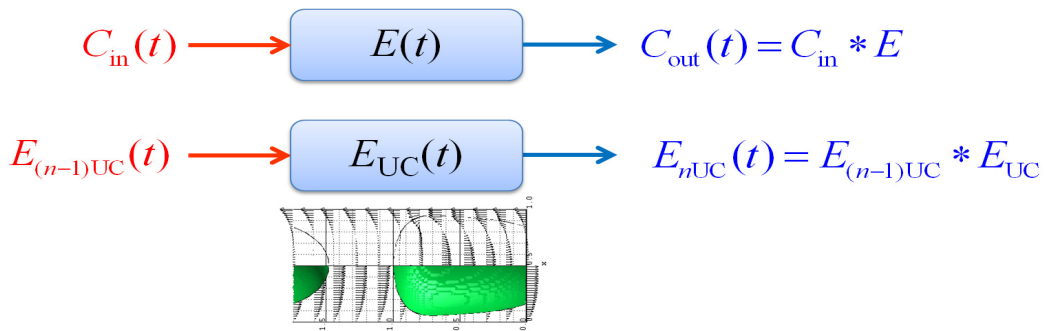
RTD, her $C_{in}(t)$ reaktör giriş sinyalini tek bir $C_{out}(t)$ çıkış sinyaline aktarma özelliğine sahiptir. Matematiksel olarak bu transfer konvolüsyon integrali ile tanımlanır (Bkz. Levenspiel, 1999),

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t-t')E(t')dt' \quad (56)$$

Denklem (56) sembolik olarak,

$$C_{out} = C_{in} * E \quad (57)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C_{out} , E 'nin C_{in} ile konvolüsyonudur. Böylece, kanal geçişi sırasında giriş sinyali C_{out} gibi bir çıkış sinyali verecek şekilde modifiye edilir (Bkz. Şekil 4.8 üst kısım). Bu modifikasyon RTD tarafından belirlenir.



Şekil 4.8: Genel bir durum (üst) ve kabarcık dizisi akışının bir birim hücresi (alt) için konvolüsyon prosedürünün şematik gösterimi

Şimdi n tane özdeş birim hücreden oluşan bir kabarcık dizisi akışı dikkate alınır ve ilk birim hücre için giriş sinyalinin ideal bir Dirac delta sinyali olduğu kabul edilir. Bu durumda ilk birim hücrenin çıkış sinyali $E_{UC}(t)$ 'ye eşittir. Bu RTD ikinci birim hücre için giriş sinyali olduğundan, ikinci birim hücre için çıkış sinyali $E_{UC} * E_{UC}$ konvolüsyonu ile bulunur. Konvolüsyon için giriş sinyali bir RTD olduğundan, çıkış sinyali de bir RTD'nin özelliklerine sahiptir. Bu durum, ikinci birim hücrenin kalma süresi dağılımı için bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir, yani $E_{2UC} = E_{UC} * E_{UC}$ olur. Bu birim hücrenin RTD'sinin PDD model ile tanımlanabileceğini kabul ederek, n birim hücre için sonuç elde edilebilir (Bkz. Şekil 4.8 alt kısım),

$$E_{nUC}^{\alpha}(t) = E_{(n-1)UC}^{\alpha}(t) * E_{UC}^{\alpha}(t) = \int_0^t E_{(n-1)UC}^{\alpha}(t-t') E_{UC}^{\alpha}(t') dt' \quad (58)$$

Böylece, sıralı n tane birim hücrenin RTD'si $(n-1)$ tane konvolüsyon integralinin peş peşe çözülmesiyle tek bir birim hücrenin RTD'sinden hesaplanabilir. Takip eden bölümde bu konvolüsyonların sonuçları hem PD model hem de PDD model için verilecektir.

4.2.2. Çoklu birim hücreler için PD model ve PDD model

4.2.2.1. İki birim hücre için RTD

Denklem (58)'i $n=2$ için elde etmek amacıyla aşağıdaki konvolüsyon integrali çözülmelidir,

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = E_{UC}^{\alpha}(t) * E_{UC}^{\alpha}(t) = \int_0^t E_{UC}^{\alpha}(t-t')E_{UC}^{\alpha}(t')dt' \quad (59)$$

Bu integral, Ek-B.2.1.1'de gösterildiği gibi

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = H(t-2\tau_D) \left\{ (t-2\tau_D) \left[\left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\frac{t-2\tau_D}{\tau_S}\right) + \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^2 \exp\left(-\frac{t-2\tau_D}{\tau_F}\right) \right] \right. \\ \left. + \frac{2}{\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1}} \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1-\alpha}{\tau_F} \left[\exp\left(-\frac{t-2\tau_D}{\tau_S}\right) - \exp\left(-\frac{t-2\tau_D}{\tau_F}\right) \right] \right\} \quad (60)$$

olur. Denklem (60)'da $\alpha=1$ olduğunda iki birim hücre için PD modelin RTD'si,

$$E_{2UC}(t) = \frac{t-2\tau_D}{\tau_S^2} H(t-2\tau_D) \exp\left(-\frac{t-2\tau_D}{\tau_S}\right) \quad (61)$$

olur. $E_{2UC}(t)$ ve $E_{2UC}^{\alpha}(t)$ 'nin integralleri birdir ve RTD için gerekli koşulları sağlar (Bkz. Ek-A.2.1.1. ve Ek-B.2.1.1.).

İki birim hücre için ortalama kalma süresi (Bkz. Ek-B.2.1.2.),

$$\tau_{2UC}^{\alpha} \equiv \bar{t}_{2UC}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = 2 \left[\tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right] = 2 \tau_{UC}^{\alpha} \quad (62)$$

olarak bulunur ve $\alpha = 1$ için,

$$\tau_{2UC} = 2(\tau_D + \tau_S) \quad (63)$$

olur (Bkz. Ek-A.2.1.2.). İki birim hücre için boyutsuz zaman,

$$\theta_{2UC}^{\alpha} \equiv \frac{t - 2\tau_D}{\tau_{2UC}^{\alpha}} = \frac{t - 2\tau_D}{2 \left[\tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right]} \quad (64)$$

ile Denklem (60) aşağıdaki formda yazılabilir,

$$\begin{aligned} E_{\theta,2UC}^{\alpha}(\theta) &= \tau_{2UC}^{\alpha} E_{2UC}^{\alpha}(t) \\ &= \left\{ \theta_{2UC}^{\alpha} \left[\alpha^2 \left(\frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_S}\right) + (1-\alpha)^2 \left(\frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_F} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_F}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \tau_{2UC}^{\alpha} \frac{2}{\tau_F - \tau_S} \frac{\alpha(1-\alpha)}{\tau_S \tau_F} \left[\exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_S}\right) - \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{\tau_{2UC}^{\alpha}}{\tau_F}\right) \right] \right\} \\ &\quad \times H(\tau_{2UC}^{\alpha} \theta_{2UC}^{\alpha}) \end{aligned} \quad (65)$$

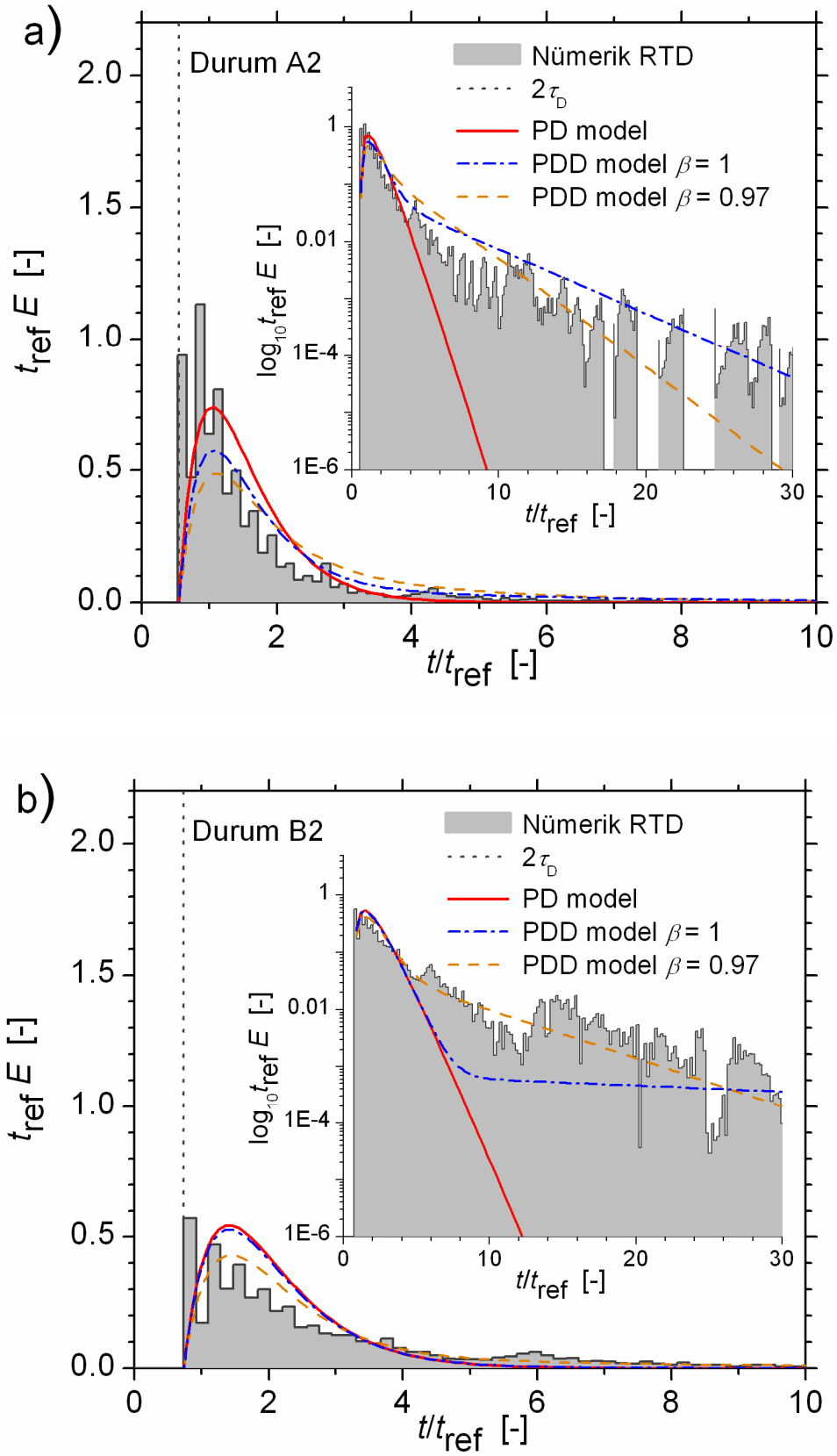
Denklem (65)'de ve bağlantılı olarak Denklem (64)'de $\alpha = 1$ yazılarak,

$$E_{\theta,2UC}(\theta) = \theta_{2UC} \left(\frac{\tau_{2UC}}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC} \frac{\tau_{2UC}}{\tau_S}\right) H(\tau_{2UC} \theta_{2UC}) \quad (66)$$

elde edilir.

Şekil 4.9 a) ve b)'de, iki birim hücre için konvolüsyon prosedürü ile elde edilen RTD eğrileri nümerik olarak belirlenen RTD eğrileri ile karşılaştırılmaktadır. A2 ve B2 durumları için sonuçlar hem PD hem de PDD model için iki farklı β değeri ile gösterilmiştir. Şekil 4.9 a) ve b)'deki iki birim hücre için RTD modelleri Şekil 4.7 a)

ve b) 'deki bir birim hücre için sonuçlarla karşılaştırılırsa bariz bir fark görünür. Bir birim hücre için RTD, $t < \tau_D$ için sıfırdır, $t = \tau_D$ değerinde maksimum değere çıkar ve $t > \tau_D$ değerleri için monotonik olarak sifira doğru azalır. Buna karşın, iki birim hücre için RTD, $t \leq \tau_D$ için sıfırdır, bir pik değerine ulaşana kadar artar ve sonunda sifira doğru azalır. Hem bir birim hücre hem de iki birim hücre için PD modelde RTD'nin pik değeri her zaman PDD modelden daha yüksektir. Şekil 4.9 a) ve b) PDD modelin pik değerinin yüksekliğinin β değerine karşı çok hassas olduğunu gösterir. Daha önce, nümerik RTD'nin pik değerlerinin yüksekliğinin Δt_{class} değerine karşı hassas olduğu belirtilmişti. Bütün durumlarda PDD modelin RTD eğrisi, PD model eğrisini keser ve küçük t değerlerinde PD modele kıyasla daha düşük RTD değerleri verirken büyük t değerlerinde daha yüksek RTD değerleri verir. Bu davranıştan dolayı PDD model iki birim hücre için nümerik RTD'nin uzun kuyruk kısımlarına daha iyi bir uyum sağlar. Nümerik RTD'de A2 durumunda $t/t_{\text{ref}} \approx 4.3$ için ve B2 durumunda $t/t_{\text{ref}} \approx 6$ için ikinci bir pik ortaya çıkması ise ilginç bir durumdur. Şekil 4.9 a) ve b)'de içteki grafikler büyük t değerlerinde nümerik RTD eğiminin, A2 durumunda $\beta = 1$ için ve B2 durumunda $\beta = 0.97$ için PDD model yaklaşımıyla iyi bir şekilde ifade edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.9: A2 (a) ve B2 (b) durumlarında nümerik RTD eğrilerinin PD model ve $\beta = 1$ ve $\beta = 0.97$ için PDD model ile karşılaştırılması. Dikey kesikli çizgi her bir durum için gecikme zamanını gösterir

4.2.2.2. Üç birim hücre için RTD

PD model için Denklem (58)'e benzer olarak $n=3$ için aşağıdaki konvolüsyon integrali çözülmelidir,

$$E_{3UC}(t) = E_{2UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{2UC}(t-t')E_{UC}(t')dt' \quad (67)$$

Bu integral, Ek-A.2.2.1'de gösterildiği gibi

$$E_{3UC}(t) = \frac{1}{2} \frac{(t-3\tau_D)^2}{\tau_S^3} H(t-3\tau_D) \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_S}\right) \quad (68)$$

olur. $E_{2UC}(t)$ 'nin integrali birdir ve RTD için gerekli koşulları sağlar.

Üç birim hücre için ortalama kalma süresi (Bkz. Ek-A.2.2.2.),

$$\tau_{3UC} \equiv \bar{t}_{3UC} = \int_0^{\infty} t E_{3UC}(t) dt = 3(\tau_D + \tau_S) = 3\tau_{UC} \quad (69)$$

olur. Üç birim hücre için boyutsuz zaman,

$$\theta_{3UC} \equiv \frac{t-3\tau_D}{\tau_{3UC}} = \frac{t-3\tau_D}{3(\tau_D + \tau_S)} \quad (70)$$

ile Denklem (68),

$$\begin{aligned} E_{\theta,3UC}(\theta) &= \tau_{3UC} E_{3UC}(t) \\ &= \frac{(\theta_{3UC})^2}{2} \left(\frac{\tau_{3UC}}{\tau_S}\right)^3 \exp\left(-\theta_{3UC} \frac{\tau_{3UC}}{\tau_S}\right) H(\tau_{3UC} \theta_{3UC}) \end{aligned} \quad (71)$$

formunda yazılabilir.

Üç birim hücre için PDD modelin RTD'si çok karmaşıktır ve konvolüsyon prosedürü ile analitik olarak elde edilmesi zorlaşır. Bu aşamadan sonra konvolüsyon integrali Laplace dönüşüm yöntemi kullanılarak çözülür. Üç birim hücre için elde edilen sonuç ve PD model ve PDD modelin nümerik RTD eğrileri ile karşılaştırılması sayfa 110'da Ek-D'nin "4.2.2.2" bölümünde görülebilir ve burada tekrarlanmamıştır.

4.2.2.3. Genel RTD modeli

PD modelin RTD'si dört birim hücre için de hesaplanmış ve RTD için gerekli koşulları sağladığı görülmüştür (Bkz. Ek-A.2.3.). Bu aşamadan sonra her birim hücre sayısı için elde edilen sonuçlar dikkatle incelendiğinde denklemlerin birbiriyle bağlantısı ve sistemi anlaşılabilir. Ayrıca, sayfa 130'da Ek-D'nin "Appendix C" bölümünde görülebileceği gibi seri şekilde n tane özdeş birim hücre için PD model,

$$E_{nUC}(t) = \frac{1}{(n-1)!} \frac{(t-n\tau_D)^{n-1}}{\tau_S^n} \exp\left(-\frac{t-n\tau_D}{\tau_S}\right) H(t-n\tau_D) \quad (72)$$

denklemini ile ifade edilebilir.

Bu RTD'nin ortalama kalma süresi,

$$\tau_{nUC} = n(\tau_D + \tau_S) \quad (73)$$

olur.

Denklem (25)'de tanımlanan boyutsuz zaman ile, n birim hücre için PD modelin RTD'si

$$E_{\theta, nUC}(\theta) = n\tau_{UC} E_{nUC}(t) = \frac{\theta^{n-1}}{(n-1)!} \left(n \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right)^n \exp\left(-n\theta_{nUC} \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right) H(n\tau_{UC}\theta_{nUC}) \quad (74)$$

olarak genel formda yazılabilir.

Bu n tane art arda özdeş birim hücre için RTD, Denklem (20)'de verilen seri şekilde n tane art arda özdeş CSTR'ın RTD'sine eşdeğerdir. $\tau_D = 0$ için $\tau_{UC} = \tau_s$ olur ve böylece Denklem (74), Denklem (20)'ye özdeş olur.

Sayfa 130'da Ek-D'nin "Appendix C" bölümünde görülebileceği gibi birim hücre sayısı arttıkça PDD modelin RTD'si gittikçe daha da karmaşık hale gelecektir. Bu sebeple, bu model büyük n değerleri için neredeyse hiç kullanışlı olmayacaktır. Böylece, ileriki çalışmalarda, RTD'nin kuyruk kısmını iyi bir şekilde ifade eden ve daha da önemlisi hem gecikme zamanından biraz daha büyük t değerleri için RTD'nin keskin artışını hem de RTD'nin pik değerinin yerini doğru bir şekilde öngören yüksek birim hücre sayıları için daha basit modeller geliştirilmelidir.

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, temel akış parametrelerinden yararlanılarak sıvı faz kalma süresi dağılımını öngörmek amacıyla bir analitik model geliştirmek için kare şeklinde dikey bir mini kanalda kabarcık dizisi akışının doğrudan nümerik simülasyonlarından elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Bu amaç için seri şekilde bir darbeli akış reaktörü (PFR) ve bir sürekli karıştırılan tank reaktörü (CSTR) içeren bir kompartıman model ile ifade edilen ve yukarı eş yönlü akış için elde edilen Wörner, Ghidersa, Onea (2007)'nin birim hücre RTD modeli (WGO model) iki bakış açısına göre geliştirilmiştir. İlk olarak pik-düşüm (peak-decay, PD) modelde RTD'nin gecikme zamanı, model hem yukarı hem de aşağı yönlü kabarcık dizisi akışı için geçerli olacak şekilde düzenlenmiştir. RTD'nin gecikme zamanı PFR'nin kalma süresine tekabül etmektedir. İkinci olarak RTD'nin uzun kuyruk kısımlarını daha iyi ifade edebilmek için kompartıman model biraz daha iyileştirilmiş ve seri şekilde bir PFR ve iki paralel CSTR içeren pik-düşüm-düşüm (peak-decay-decay, PDD) modeli dikkate alınmıştır. Bu iki CSTR sırasıyla sıvı akış ara bölmesi ve sıvı film / köşe akışı bölgelerini temsil etmektedir. Her iki CSTR da farklı ortalama kalma süresine sahiptir. RTD en son haliyle farklı eğimleri olan iki azalan eksponansiyel terimin süper pozisyonunu içerir. Farklı akış şartlarında, PDD modelin nümerik olarak belirlenen birim hücre RTD'yi açıkça ifade ettiği gösterilmektedir.

Pratik uygulamalarda, birim hücre RTD'den ziyade bir kabarcık dizisi akışı veya sonsuz sayıda birim hücreden oluşan Taylor akışı daha ilgi çekicidir. Bu çalışmada seri şekilde n birim hücre için RTD, $(n-1)$ katlı konvolüsyon prosedürü kullanılarak birim hücre RTD'den elde edilmiştir. PD model için bu konvolüsyonlar analitik olarak hesaplanabilir ve oldukça basit ve genel bir gösterimle ifade edilebilir. Ancak PDD modeli için bu konvolüsyonların analitik olarak hesaplanması gitgide karmaşık bir hal alır ve daha fazla yaklaşım yapılmaksızın $n > 4$ için pratik kullanımı sınırlıdır. Bunun yanı sıra, $n = 2$ ve $n = 3$ için konvolüsyona dayalı PD ve

PDD modelin nümerik olarak belirlenen RTD ile uyumu tatmin edici değildir. Bu modeller bilhassa RTD'nin pik değerine ulaştığı yerde kalma süresini doğru olarak ifade edememektedirler ve bu uyumsuzluğun, n değeri arttıkça daha da arttığı görülmektedir. Bu durumda çoklu birim hücre için RTD modeli ileriki çalışmalarda daha da geliştirilmelidir.

Daha uzun sıvı akış ara bölmeleri dikkate alınarak nümerik simülasyonların ele alınması ve RTD'nin eğimini değiştirdiği kalma süresi değerinde nümerik olarak belirlenen birim hücre RTD'de ikinci bir pik görülmesinin sebebi birim hücre RTD ile ilgili olarak gelecekte incelenmesi gereken konulardır. Birim hücre RTD'nin ölçülmesi literatürde mevcut olmamasına karşın çoklu birim hücre için RTD modelinin nihai olarak doğrulanması amacıyla kullanılacak tek bir kanal için deneysel veriler bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

ABIEV, R. S., Simulation of the slug flow of a gas-liquid system in capillaries, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 42, 105–127, 2008.

BAUER, T., GUETTEL, R., ROY, S., SCHUBERT, M., AL-DAHMAN, M., LANGE, R., Modelling and simulation of the monolithic reactor for gas-liquid-solid reactions, *Chem. Eng. Res. Design*, 83, 811–819, 2005.

BAKKER, J.J.W., KREUTZER, M., DE LATHOUDER, K., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., WALLIN, S.A., Hydrodynamic properties of a novel ‘open wall’ monolith reactor, *Catalysis Today*, 105, 385–390, 2005.

BRADFORD, M.C.J., TEM M., POLLACK, A., Monolith loop catalytic membrane reactor for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 283, 39–46, 2005.

BURNS, J.R., RAMSHAW, C., The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries, *Lab Chip*, 1, 10-15, 2001.

DE DEUGD, R.M., CHOUGULE, R.B., KREUTZER, M.T., MEEUSE, F.M., GRIEVINK, J., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., Is a monolithic loop reactor a viable option for Fischer-Tropsch synthesis?, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 583–591, 2003.

EDVINSSON ALBERS, R., NYSTRÖM, M., SIVERSTRÖM, M., SELLIN, A., DELLVE, A.-C., ANDERSSON, U., HERRMANN, W., BERGLIN, TH., Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation, *Catalysis Today*, 69, 247–252, 2001.

FOGLER, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Prentice Hall, 1986.

GHIDERSA, B., WÖRNER, M., CACUCI, D.G., Exploring the flow of immiscible fluids in a square vertical mini-channel by direct numerical simulation, *Chem. Eng. J.*, 101, 285–294, 2004.

GÜNTHER, A., KHAN, S.A., THALMANN, M., TRACHSEL, F., JENSEN, K.F., Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow, *Lab Chip*, 4, 278–286, 2004.

GÜTTEL R., KUNZ, U., TUREK, T., Reactors for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Technol.*, 31, 746–754, 2008.

HAVERKAMP, V., HESSEL, V., LÖWE, H., MENGES, G., WARNIER, M.J.F., REBROV, E.V., DE CROON, M.H.J.M., SCHOUTEN, J.C., LIAUW, M., Hydrodynamics and mixer-induced bubble formation in microbubble columns with single and multiple channels, *Chem. Eng. Technol.*, 29, 1015–1026, 2006.

HEIBEL, A.K., LEBENS, P.J.M., MIDDELHOFF, J.W., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J., Liquid residence time distribution in the film flow monolith reactor, *AICHE J.*, 51, 122–133, 2005.

JÄHNISCH, K., BAERNS, M., HESSEL, V., EHRFELD, W., HAVERKAMP, V., LÖWE, H., WILLE, CH., GUBER, A., Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors, *J. Fluor. Chem.*, 105, 117–128, 2000.

KREUTZER, M.T., BAKKER, J.J.W., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., VERHEIJEN, P.J.T., Scaling-up multiphase monolith reactors: linking residence time distribution and feed maldistribution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4898–4913, 2005a.

KREUTZER, M.T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., HEISZWOLF, J.J., Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 5895–5916, 2005b.

KULKARNI, R., NATIVIDAD, R., WOOD, J., STITT, E.H., WINTERBOTTOM, J.M., A comparative study of residence time distribution and selectivity in a monolith CDC reactor and a trickle bed reactor, *Catalysis Today*, 105, 455–463, 2005.

LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, third ed., Wiley, New York, 1999.

LIU, W., HU, J., WANG, Y., Fischer-Tropsch synthesis on ceramic monolith-structured catalysts, *Catalysis Today*, 140, 142–148, 2009.

LOHSE, S., KOHNEN, B.T., JANASEK, D., DITTRICH, P.S., FRANZKE, J., AGAR, D.W., A novel method for determining the residence time distribution in intricately structured microreactors, *Lab Chip*, 8, 431–438, 2008.

MANTLE, M.D., SEDERMAN, A.J., GLADDEN, L.F., RAYMAHASAY, S., WINTERBOTTOM, J.M., STITT, E.H., Dynamic MRI visualization of two-phase flow in a ceramic monolith, *AICHE Journal*, 48, 909–912, 2002.

MARTIN, A.D., Interpretation of residence time distribution data, *Chem. Eng. Sci.*, 55, 5907–5917, 2000.

NAUMAN, E.B., Residence time theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3752–3766, 2008.

ÖZKAN, F., Mini Kanallarda İki Fazlı Akışın Nümerik Metotlarla Modellenmesi ve Değerlendirilmesi, Y.Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.

ÖZKAN, F., WÖRNER, M., WENKA, A., SOYHAN, H.S., Critical evaluation of CFD codes for interfacial simulation of bubble-train flow in a narrow channel, *Int. J. Numer. Meth. Fluids*, 55, 537–564, 2007.

ÖZTASKIN, M.C., WÖRNER, M., SOYHAN, H.S., Numerical investigation of the stability of bubble train flow in a square mini-channel, *Phys. Fluids*, 21, 042108-1 - 042108-17, 2009.

PATRICK, R.H. JR., KLINDERA, T., CRYNES L.L., CERRO, R.L., ABRAHAM, M.A., Residence time distribution in three-phase monolith reactor, *AIChE J.*, 41, 649–657, 1995.

PEDERSEN, H., HORVATH, C., Axial dispersion in a segmented gas-liquid flow, *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, 20, 181–186, 1981.

ROY, S., BAUER, T., AL-DAHMAN, M., LEHNER, P., TUREK, S., Monoliths as multiphase reactors: a review, *AIChE Journal*, 50, 2918–2938 2004.

SABISCH, W., Dreidimensionale numerische Simulation der Dynamik von aufsteigenden Einzelblasen und Blasenschwärmen mit einer Volume-of-Fluid Methode, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6478, 2000.

SABISCH, W., WÖRNER, M., GRÖTZBACH, G., CACUCI, D.G., 3D volume-of-fluid simulation of a wobbling bubble in a gas–liquid system of low Morton number, In: *Proc. 4th Int. Conf. Multiphase Flow*, New Orleans, USA, May 27–June 1, 2001.

SALMAN, W., GAVRIILIDIS, A., ANGELI, P., A model for predicting axial mixing during gas-liquid Taylor flow in microchannels at low Bodenstein numbers, *Chem. Eng. J.*, 101, 391–396, 2004.

SALMAN, W., ANGELI, P., GAVRIILIDIS, A., Sample pulse broadening in Taylor flow microchannels for screening applications, *Chem. Eng. Technol.*, 28, 509–514, 2005.

SALMAN, W., GAVRIILIDIS, A., ANGELI, P., Axial mass transfer in Taylor flow through circular microchannels, *AIChE J.*, 53, 1413–1428, 2007.

SHAH, R.K., LONDON, A.L., *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic Press, pg. 198, 1978.

SUN, J., JU, J., JI, L., ZHANG, L., XU, N., Synthesis of biodiesel in capillary microreactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1398–1403, 2008.

THULASIDAS, T.C., ABRAHAM, M.A., CERRO, R.L., Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries, *Chem. Eng. Sci.*, 52, 2947–2962, 1997.

THULASIDAS, T.C., ABRAHAM, M.A., CERRO, R.L., Dispersion during bubble-train flow in capillaries, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 61–76, 1999.

TRACHSEL, F., GÜNTHER, A., KHAN, S., JENSEN, K.F., Measurement of residence time distribution in microfluidic systems, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 5729–5737, 2005.

TSOLIGKAS, A.N., SIMMONS, M.J.H., WOOD, J., Influence of orientation upon the hydrodynamics of gas-liquid flow for square channels in monolith supports, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 4365–4378, 2007.

WÖRNER, M., A compact introduction to the numerical modeling of multiphase flows, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6932, 2003.

WÖRNER, M., GHIDERSA, B., ONEA, A., A model for the residence time distribution of bubble-train-flow in a square mini-channel based on direct numerical simulation results, *Int. J. Heat Fluid Flow*, 28, 83-94, 2007.

YAWALKAR, A.A., SOOD, R., KREUTZER, M.T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., Axial mixing in monolith reactors: effect of channel size, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 2046–2057, 2005.

EKLER

Ek A PD Model için İntegral Hesaplamaları

Bu ekteki ve Ek-B'deki çeşitli integralleri belirlemek için, ayrıca belirtilmeden, aşağıdaki özdeşlikten yararlanılacaktır.

$$\int_0^{\infty} z^{n-1} e^{-z/a} dz = (n-1)! a^n$$

A.1. Bir birim hücre için hesaplamalar

A.1.1. RTD'nin integrali

Bir birim hücre için PD modelin integrali:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{UC}(t) dt &= \int_0^{\infty} H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{\tau_D}^{\infty} \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_S} dt \\ &= \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[-\tau_S e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -e^{\tau_D/\tau_S} \left[e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -e^{\tau_D/\tau_S} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] = e^0 = 1 \end{aligned}$$

A.1.2. Ortalama kalma süresi

Bir birim hücre için PD modelin ortalama kalma süresi:

$$\begin{aligned} \tau_{UC} &= \int_0^{\infty} t E_{UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{\tau_D}^{\infty} t \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} t e^{-t/\tau_S} dt \\ &= \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[\tau_S^2 (-t \tau_S^{-1} - 1) e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[(t \tau_S^{-1} + 1) e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[t \tau_S^{-1} e^{-t/\tau_S} + e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} \\ &= -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} t \tau_S^{-1} e^{-t/\tau_S} + 0 - (\tau_D \tau_S^{-1} e^{-\tau_D/\tau_S}) - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{\tau_S e^{t/\tau_S}} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] \\ &= -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\lim_{t \rightarrow \infty} e^{z/\tau_S}} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\frac{1}{\infty} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] = \tau_D + \tau_S \end{aligned}$$

A.1.3. Tek bir birim hücre için varyans

Bir birim hücre için PD modelin varyansı:

$$\sigma_{UC}^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_{UC})^2 E_{UC}(t) dt = \int_0^{\infty} (t - (\tau_D + \tau_S))^2 H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt$$

Denklemdede $z \equiv t - \tau_D$ için $dz = dt$ olarak yerine konulursa varyans elde edilir,

$$\begin{aligned} \sigma_{UC}^2 &= \int_0^{\infty} (t - (\tau_D + \tau_S))^2 H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-\tau_D}^{\infty} (z - \tau_S)^2 H(z) \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \tau_S^{-1} \int_0^{\infty} (z^2 - 2z\tau_S + \tau_S^2) e^{-z/\tau_S} dz = \tau_S^{-1} \left[\int_0^{\infty} (z^2 e^{-z/\tau_S} - 2z\tau_S e^{-z/\tau_S} + \tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) dz \right] \\ &= \tau_S^{-1} \left\{ \left[(-z^2\tau_S - 2z\tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} - 2\tau_S \left[\tau_S^2 (-z\tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} + \tau_S^2 \left[-\tau_S e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \right\} \\ &= \tau_S^{-1} \left\{ \left(-\lim_{z \rightarrow \infty} (z^2\tau_S e^{-z/\tau_S}) - \lim_{z \rightarrow \infty} (2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) \right) + 2\tau_S^3 \right\} \\ &\quad + 2\tau_S^3 \left[\lim_{z \rightarrow \infty} z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} - 1 \right] - \tau_S^3 [0 - 1] \} \\ &= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S}{\tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S^2}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} \right) + 2\tau_S^3 \left(\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{\tau_S e^{z/\tau_S}} - 1 \right) + \tau_S^3 \right] \\ &= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-2} e^{z/\tau_S}} - \frac{2\tau_S^2}{\infty} \right) + 2\tau_S^3 \left(\frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 1}{\lim_{z \rightarrow \infty} e^{z/\tau_S}} - 1 \right) + \tau_S^3 \right] \\ &= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \frac{2\tau_S}{\infty} \right) + 2\tau_S^3 (0 - 1) + \tau_S^3 \right] = \tau_S^{-1} (2\tau_S^3 - 2\tau_S^3 + \tau_S^3) = \tau_S^2 \end{aligned}$$

A.2. Çoklu birim hücreler için hesaplamalar

A.2.1. İki birim hücre için hesaplamalar

A.2.1.1. İki birim hücre için konvolüsyon integrali

İki birim hücre için PD modelin konvolüsyon integrali:

$$E_{2UC}(t) = E_{UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{UC}(t-t')E_{UC}(t')dt'$$

Bu integral aşağıdaki şekilde yazılır:

$$\begin{aligned} E_{2UC}(t) &= \int_0^t H(t-t'-\tau_D)\tau_S^{-1} e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_S} H(t'-\tau_D)\tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} dt' \\ &= \int_0^t H(t-t'-\tau_D)H(t'-\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt' \\ &= \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \int_0^t H(t-t'-\tau_D)H(t'-\tau_D)dt' \end{aligned}$$

Bu integrali iki Heaviside adım fonksiyonu ile hesaplamak için $u \equiv t' - \tau_D$ için $du = dt'$ olarak denklemde yerine konulursa,

$$I \equiv \int_0^t H(t-t'-\tau_D)H(t'-\tau_D)dt' = \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)H(u)du = \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)du$$

daha sonra burada da $w \equiv -u + t - 2\tau_D$ için $dw = -du$ yerine konularak

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)du = - \int_{t-2\tau_D}^{-\tau_D} H(w)dw = \int_{-\tau_D}^{t-2\tau_D} H(w)dw = \int_0^{t-2\tau_D} H(w)dw \\ &= H(t-2\tau_D) \int_0^{t-2\tau_D} dw = H(t-2\tau_D) [w]_0^{t-2\tau_D} = (t-2\tau_D)H(t-2\tau_D) \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece,

$$E_{2UC}(t) = H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S}$$

olur. $E_{2UC}(t)$ 'nin integrali aşağıda verilmiştir,

$$\int_0^{\infty} E_{2UC}(t) dt = \int_0^{\infty} H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt$$

$z \equiv t-2\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{2UC}(t) dt &= \int_0^{\infty} H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-2\tau_D}^{\infty} H(z)z\tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \tau_S^{-2} \int_0^{\infty} z e^{-z/\tau_S} dz = \tau_S^{-2} \left[\tau_S^2 (-z\tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} = - \left[(z\tau_S^{-1} + 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \\ &= - \left[z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} = - \lim_{z \rightarrow \infty} z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} - 0 + 0 + 1 \\ &= 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{\tau_S e^{z/\tau_S}} = 1 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 1}{\lim_{z \rightarrow \infty} e^{z/\tau_S}} = 1 - \frac{1}{\infty} = 1 \end{aligned}$$

A.2.1.2. İki birim hücre için ortalama kalma süresi

İki birim hücre için ortalama kalma süresi:

$$\bar{t}_{2UC} = \int_0^{\infty} t E_{2UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt$$

$z \equiv t-2\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned} \bar{t}_{2UC} &= \int_0^{\infty} t E_{2UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt \\ &= \int_{-2\tau_D}^{\infty} (z+2\tau_D) H(z) z \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \int_0^{\infty} (z+2\tau_D) z \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{i}_{2UC} &= \tau_S^{-2} \int_0^{\infty} \left[z^2 e^{-z/\tau_S} + 2\tau_D z e^{-z/\tau_S} \right] dz \\
&= \tau_S^{-2} \left\{ \left[(-z^2 \tau_S - 2z \tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} + 2\tau_D \left[\tau_S^2 (-z \tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \right\} \\
&= \tau_S^{-2} \left[2\tau_S^3 + 2\tau_D \tau_S^2 \right] \\
&= 2(\tau_S + \tau_D)
\end{aligned}$$

A.2.2. Üç birim hücre için hesaplamalar

A.2.2.1. Üç birim hücre için konvolüsyon integrali

Üç birim hücre için PD modelin konvolüsyon integrali:

$$E_{3UC}(t) = E_{2UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{2UC}(t-t') E_{UC}(t') dt'$$

Bu integral aşağıdaki şekilde yazılır,

$$\begin{aligned}
E_{3UC}(t) &= \int_0^t H(t-t'-2\tau_D)(t-t'-2\tau_D) \tau_S^{-2} e^{-(t-t'-2\tau_D)/\tau_S} H(t'-\tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \int_0^t H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) (t-t'-2\tau_D) \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} \int_0^t (t-t'-2\tau_D) H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) dt'
\end{aligned}$$

Bu integrali iki Heaviside adım fonksiyonu ile hesaplamak için $u \equiv t' - \tau_D$ için $du = dt'$ olarak denklemde yerine konulursa,

$$\begin{aligned}
I &\equiv \int_0^t (t-t'-2\tau_D) H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) dt' = \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} (t-u-3\tau_D) H(t-u-3\tau_D) H(u) du \\
&= \int_0^{t-\tau_D} (t-u-3\tau_D) H(t-u-3\tau_D) du
\end{aligned}$$

daha sonra burada da $w \equiv -u + t - 3\tau_D$ için $dw = -du$ yerine konularak

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^{t-3\tau_D} (t-u-3\tau_D)H(t-u-3\tau_D)du = - \int_{t-3\tau_D}^{-2\tau_D} wH(w)dw = \int_{-2\tau_D}^{t-3\tau_D} wH(w)dw \\
 &= \int_0^{t-3\tau_D} wH(w)dw = H(t-3\tau_D) \int_0^{t-3\tau_D} wdw = H(t-3\tau_D) \left[\frac{w^2}{2} \right]_0^{t-3\tau_D} \\
 &= \frac{1}{2}(t-3\tau_D)^2 H(t-3\tau_D)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece,

$$E_{3UC}(t) = \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S}$$

olur. $E_{3UC}(t)$ 'nin integrali aşağıda verilmiştir,

$$\int_0^{\infty} E_{3UC}(t)dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt$$

$z \equiv t - 3\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} E_{3UC}(t)dt &= \int_0^{\infty} \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-3\tau_D}^{\infty} \frac{1}{2} H(z)z^2 \tau_S^{-3} e^{-z/\tau_S} dz \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z/\tau_S} dz = \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[(-z^2 \tau_S - 2z\tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[-z^2 \tau_S e^{-z/\tau_S} - 2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S} - 2\tau_S^3 e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[\left(-\lim_{z \rightarrow \infty} (z^2 \tau_S e^{-z/\tau_S}) - \lim_{z \rightarrow \infty} (2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) - 0 \right) + 0 + 0 + 2\tau_S^3 \right] \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z^2 \tau_S}{e^{z/\tau_S}} - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S^2}{e^{z/\tau_S}} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S}{\tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S^2}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} \right)
 \end{aligned}$$

$$\int_0^{\infty} E_{3UC}(t) dt = \frac{1}{2} \tau_s^{-3} \left(2\tau_s^3 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_s}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_s^{-2} e^{z/\tau_s}} - \frac{2\tau_s^2}{\infty} \right) = \frac{1}{2} \tau_s^{-3} \left(2\tau_s^3 - \frac{2\tau_s}{\infty} \right) = 1$$

A.2.2.2. Üç birim hücre için ortalama kalma süresi

Üç birim hücre için ortalama kalma süresi:

$$\bar{t}_{3UC} = \int_0^{\infty} t E_{3UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t \frac{1}{2} H(t - 3\tau_D) (t - 3\tau_D)^2 \tau_s^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_s} dt$$

$z \equiv t - 3\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned} \bar{t}_{3UC} &= \int_0^{\infty} t E_{3UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t \frac{1}{2} H(t - 3\tau_D) (t - 3\tau_D)^2 \tau_s^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_s} dt \\ &= \int_{-3\tau_D}^{\infty} \frac{1}{2} (z + 3\tau_D) H(z) z^2 \tau_s^{-3} e^{-z/\tau_s} dz = \frac{1}{2} \tau_s^{-3} \int_0^{\infty} (z + 3\tau_D) z^2 e^{-z/\tau_s} dz \\ &= \frac{1}{2} \tau_s^{-3} \int_0^{\infty} [z^3 e^{-z/\tau_s} + 3\tau_D z^2 e^{-z/\tau_s}] dz \\ &= \frac{1}{2} \tau_s^{-3} \left\{ \left[-\tau_s z^3 e^{-z/\tau_s} \right]_0^{\infty} - \left(-3\tau_s \int_0^{\infty} z^2 e^{-z/\tau_s} du \right) \right\} \\ &\quad + 3\tau_D \left[\left(-z^2 \tau_s - 2z \tau_s^2 - 2\tau_s^3 \right) e^{-z/\tau_s} \right]_0^{\infty} \Big\} \\ &= \frac{1}{2} \tau_s^{-3} (6\tau_s^4 + 3\tau_D 2\tau_s^3) = 3(\tau_s + \tau_D) \end{aligned}$$

A.2.3. Dört birim hücre için hesaplamalar

Dört birim hücre için konvolüsyon integrali:

$$E_{4UC}(t) = E_{3UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{3UC}(t-t') E_{UC}(t') dt'$$

Bu integral aşağıdaki şekilde yazılır,

$$\begin{aligned}
 E_{4UC}(t) &= \int_0^t \frac{1}{2} H(t-t'-3\tau_D)(t-t'-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-t'-3\tau_D)/\tau_S} H(t'-\tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} dt' \\
 &= \int_0^t \frac{1}{2} H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) (t-t'-3\tau_D)^2 \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} dt' \\
 &= \frac{1}{2} \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} \int_0^t (t-t'-3\tau_D)^2 H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) dt'
 \end{aligned}$$

Denklemdede $u \equiv t' - \tau_D$ için $du = dt'$ olarak yerine konulursa,

$$\begin{aligned}
 I &\equiv \int_0^t (t-t'-3\tau_D)^2 H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) dt' \\
 &= \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) H(u) du = \int_0^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) du
 \end{aligned}$$

daha sonra burada da $w \equiv -u + t - 4\tau_D$ için $dw = -du$ yerine konularak

$$\begin{aligned}
 I &= \int_0^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) du = - \int_{t-4\tau_D}^{-3\tau_D} w^2 H(w) dw = \int_{-3\tau_D}^{t-4\tau_D} w^2 H(w) dw \\
 &= \int_0^{t-4\tau_D} w^2 H(w) dw = H(t-4\tau_D) \int_0^{t-4\tau_D} w^2 dw = H(t-4\tau_D) \left[\frac{w^3}{3} \right]_0^{t-4\tau_D} \\
 &= \frac{1}{3} (t-4\tau_D)^3 H(t-4\tau_D)
 \end{aligned}$$

elde edilir. Böylece,

$$E_{4UC}(t) = \frac{1}{6} (t-4\tau_D)^3 H(t-4\tau_D) \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S}$$

olur. $E_{4UC}(t)$ 'nin integrali aşağıda verilmiştir,

$$\int_0^{\infty} E_{4UC}(t) dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{6} (t-4\tau_D)^3 H(t-4\tau_D) \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} dt$$

$z \equiv t - 4\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} E_{4UC}(t) dt &= \int_0^{\infty} \frac{1}{6} (t - 4\tau_D)^3 H(t - 4\tau_D) \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-4\tau_D}^{\infty} \frac{1}{6} H(z) z^3 \tau_S^{-4} e^{-z/\tau_S} dz \\
&= \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \int_0^{\infty} z^3 e^{-z/\tau_S} dz = \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\tau_S z^3 e^{-z/\tau_S} \Big|_0^{\infty} - (-3\tau_S \int_0^{\infty} z^2 e^{-z/\tau_S} du) \right] \\
&= \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\lim_{z \rightarrow \infty} (\tau_S z^3 e^{-z/\tau_S}) + 0 - (-3\tau_S 2\tau_S^3) \right] = \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{3z^2 \tau_S}{e^{z/\tau_S}} + 6\tau_S^4 \right] \\
&= \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{6z \tau_S}{\tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} + 6\tau_S^4 \right] = \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 6\tau_S}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-2} e^{z/\tau_S}} + 6\tau_S^4 \right] \\
&= \frac{1}{6} \tau_S^{-4} \left[-\frac{6\tau_S}{\infty} + 6\tau_S^4 \right] = 1
\end{aligned}$$

Ek B PDD Model İçin İntegral Hesaplamaları

B.1. Bir birim hücre için hesaplamalar

B.1.1. PDD modelin integrali

PDD modelin integrali:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} E_{UC}^{\alpha}(t) dt &= \int_0^{\infty} H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \int_{\tau_D}^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \alpha \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_S} dt + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{\tau_D/\tau_F} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_F} dt \\
 &= \alpha \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[-\tau_S e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{\tau_D/\tau_F} \left[-\tau_F e^{-t/\tau_F} \right]_{\tau_D}^{\infty} \\
 &= -\alpha e^{\tau_D/\tau_S} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] - (1-\alpha) e^{\tau_D/\tau_F} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_F} \right] = \alpha + (1-\alpha) = 1
 \end{aligned}$$

B.1.2. Ortalama kalma süresi

Tek bir birim hücre için PDD modelin ortalama kalma süresi:

$$\bar{t}_{UC}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{UC}^{\alpha}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt$$

Denklemden $z \equiv t - \tau_D$ için $dz = dt$ olarak yerine konulursa,

$$\begin{aligned}
 \bar{t}_{UC}^{\alpha} &= \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \int_{-\tau_D}^{\infty} (z + \tau_D) H(z) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{UC}^\alpha &= \int_0^\infty (z + \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&= \tau_D \int_0^\infty \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz + \int_0^\infty \left[\alpha \tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&= \tau_D \left[\alpha \tau_S^{-1} \tau_S + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F \right] + \alpha \tau_S^{-1} \tau_S^2 + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F^2 \\
&= \tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F
\end{aligned}$$

B.1.3. Varyans

PDD modelin bir birim hücre için varyansı aşağıdaki şekilde hesaplanır,

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^\infty (t - \bar{t}_{UC}^\alpha)^2 E_{UC}^\alpha(t) dt \\
&= \int_0^\infty \left[t - (\tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F) \right]^2 H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt
\end{aligned}$$

Denklemden $z \equiv t - \tau_D$ için $dz = dt$ olarak yerine konulursa varyans elde edilir,

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^\infty \left[t - (\tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F) \right]^2 H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
&= \int_{-\tau_D}^\infty \left[z - (\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F) \right]^2 H(z) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&= \int_0^\infty \left[z^2 - 2z(\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F) + (\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F)^2 \right] \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&= \int_0^\infty \left[\alpha \tau_S^{-1} z^2 e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z^2 e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&\quad - 2[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F] \int_0^\infty \left[\alpha \tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&\quad + [\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F]^2 \int_0^\infty \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz
\end{aligned}$$

Buradan,

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} z^2 e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z^2 e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&\quad - 2 \left[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right] \int_0^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&\quad + \left[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right]^2 \int_0^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
&= \alpha \tau_S^{-1} \cdot 2 \tau_S^3 + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \cdot 2 \tau_F^3 - 2 \left[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right] \left[\alpha \tau_S^{-1} \tau_S^2 + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F^2 \right] \\
&\quad + \left[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right]^2 \left[\alpha \tau_S^{-1} \tau_S + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F \right]
\end{aligned}$$

ve sadeleştirmeden sonra,

$$\sigma_{\alpha UC}^2 = 2\alpha \tau_S^2 + 2(1-\alpha) \tau_F^2 - \left[\alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F \right]^2$$

elde edilir.

B.2. Çoklu birim hücreler için hesaplamalar

B.2.1. İki birim hücre için hesaplamalar

B.2.1.1. İki birim hücre için konvolüsyon integrali

İki birim hücre için PDD modelin konvolüsyon integrali:

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = E_{UC}^{\alpha}(t) * E_{UC}^{\alpha}(t) = \int_0^t E_{UC}^{\alpha}(t-t') E_{UC}^{\alpha}(t') dt'$$

Bu integral aşağıdaki şekilde yazılır,

$$\begin{aligned}
E_{2UC}^{\alpha}(t) &= \int_0^t H(t-t'-\tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_F} \right] \\
&\quad \times H(t'-\tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_F} \right] dt'
\end{aligned}$$

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = \int_0^t H(t-t'-\tau_D)H(t'-\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S - (t-t'-\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_S - (t'-\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dt'$$

Denklemdede $u \equiv t' - \tau_D$ için $du = dt'$ olarak yerine konulursa,

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)H(u) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-u/\tau_S - (t-u-2\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-u-2\tau_D)/\tau_S - u/\tau_F} \right) \right] du \\ = \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-u/\tau_S - (t-u-2\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-u-2\tau_D)/\tau_S - u/\tau_F} \right) \right] du$$

daha sonra burada $w \equiv -u + t - 2\tau_D$ için $dw = -du$ yerine konularak

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = - \int_{t-2\tau_D}^{-\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S - (t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \\ = \int_{-\tau_D}^{t-2\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S - (t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \\ = \int_0^{t-2\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S - (t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \\ = H(t-2\tau_D) \underbrace{\int_0^{t-2\tau_D} \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] dw}_{I_1} \\ + H(t-2\tau_D) \underbrace{\int_0^{t-2\tau_D} \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S + w/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F - w/\tau_S + w/\tau_F} \right) dw}_{I_2}$$

İlk integral,

$$\begin{aligned} I_1 &= \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] [w]_0^{t-2\tau_D} \\ &= (t-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \end{aligned}$$

ve ikinci integral,

$$\begin{aligned} I_2 &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \int_0^{t-2\tau_D} \left(e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S + w/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F - w/\tau_S + w/\tau_F} \right) dw \\ &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left[(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S + w/\tau_S - w/\tau_F} - (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F - w/\tau_S + w/\tau_F} \right]_0^{t-2\tau_D} \\ &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S + w/\tau_S - w/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F - w/\tau_S + w/\tau_F} \right]_0^{t-2\tau_D} \\ &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \\ &\quad \times \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S + (t-2\tau_D)/\tau_S - (t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F - (t-2\tau_D)/\tau_S + (t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \\ &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \\ &= 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \end{aligned}$$

olarak bulunur. Böylece,

$$\begin{aligned} E_{2UC}^\alpha(t) &= H(t-2\tau_D) \left\{ (t-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\} \end{aligned}$$

elde edilir. $E_{2UC}^\alpha(t)$ 'nin integrali:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty E_{2UC}^\alpha(t) dt &= \int_0^\infty H(t-2\tau_D) \left\{ (t-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\} dt \end{aligned}$$

Denklemdede $z \equiv t - 2\tau_D$ yerine yazılarak,

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} E_{2UC}^{\alpha}(t) dt &= \int_{-2\tau_D}^{\infty} H(z) \left\{ z \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\
&= \int_0^{\infty} \left\{ \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} z e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\
&= \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} \tau_S^2 + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} \tau_F^2 \right] + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F - \tau_S) \\
&= \left[\alpha^2 + (1-\alpha)^2 \right] + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F - \tau_S) \\
&= \left(\alpha^2 + 1 - 2\alpha + \alpha^2 \right) + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \tau_F - \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \tau_S) \\
&= 1 - 2\alpha + 2\alpha^2 + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1}) \\
&= 1 - 2\alpha + 2\alpha^2 + 2\alpha(1-\alpha) = 1
\end{aligned}$$

B.2.1.2. Ortalama kalma süresi

İki birim hücre için PDD modelin ortalama kalma süresi:

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC}^{\alpha} &= \int_0^{\infty} t E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\} dt
\end{aligned}$$

$z \equiv t - 2\tau_D$ denklemde yerine yazılır,

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC}^{\alpha} &= \int_{-2\tau_D}^{\infty} (z + 2\tau_D) H(z) \left\{ z \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\
&= \int_0^{\infty} \left\{ \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} (z^2 + 2\tau_D z) e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} (z^2 + 2\tau_D z) e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[(z + 2\tau_D) e^{-z/\tau_F} - (z + 2\tau_D) e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC}^\alpha &= \alpha^2 \tau_S^{-2} (2\tau_S^3 + 2\tau_D \tau_S^2) + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} (2\tau_F^3 + 2\tau_D \tau_F^2) \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F^2 + 2\tau_D \tau_F - \tau_S^2 - 2\tau_D \tau_S) \\
&= 2\alpha^2 (\tau_S + \tau_D) + 2(1-\alpha)^2 (\tau_F + \tau_D) \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} \tau_F^1 + 2\tau_D \tau_S^{-1} - \tau_S \tau_F^{-1} - 2\tau_D \tau_F^{-1}) \\
&= 2\alpha^2 \tau_S + 2\alpha^2 \tau_D + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2(1-\alpha)^2 \tau_D \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} [\tau_S^{-1} \tau_F^1 - \tau_S \tau_F^{-1} + 2\tau_D (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})] \\
&= 2\alpha^2 \tau_S + 2\alpha^2 \tau_D + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2(1-\alpha)^2 \tau_D \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} \tau_F^1 - \tau_S \tau_F^{-1}) + 4\alpha(1-\alpha) \tau_D \\
&= 2\tau_D \left[\alpha^2 + (1-\alpha)^2 + 2\alpha(1-\alpha) \right] + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{\tau_S^{-1} \tau_F^1 - \tau_S \tau_F^{-1}}{\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1}} \\
&= 2\tau_D \left[\alpha^2 + 1 - 2\alpha + \alpha^2 + 2\alpha - 2\alpha^2 \right] + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{\tau_F^2 - \tau_S^2}{\tau_F - \tau_S} \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{(\tau_F - \tau_S)(\tau_F + \tau_S)}{\tau_F - \tau_S} \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-2\alpha + \alpha^2) \tau_F + 2\alpha(1-\alpha)(\tau_F + \tau_S) \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2\tau_F - 4\alpha\tau_F + 2\alpha^2 \tau_F + 2\alpha\tau_F - 2\alpha^2 \tau_F + 2\alpha\tau_S - 2\alpha^2 \tau_S \\
&= 2\tau_D + 2\alpha\tau_S + 2(1-\alpha)\tau_F = 2 \left\{ \tau_D + [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F] \right\} = 2\tau_{UC}^\alpha
\end{aligned}$$

Ek C Kavramlar

İNGİLİZCE	TÜRKÇE
bubble.....	kabarcık
bubble break-through time.....	kabarcık hamle zamanı
bubble train flow.....	kabarcık dizisi akışı
case.....	durum
central moment.....	merkezsiz moment
co-current.....	eş yönlü akım
co-located grid.....	tek düğümlü ağ yapısı
conductimetric technique.....	iletkenlik ölçüm tekniği
continuous stirred tank reactor.....	sürekli karıştırılan tank reaktörü
convective properties.....	iletimsel özellikler
convolution integral.....	konvolüsyon integrali
convolution procedure.....	konvolüsyon prosedürü
delay time.....	gecikme zamanı
diffusive transport.....	yayımsal taşınma
direct numerical simulation.....	doğrudan nümerik simülasyon
discretization.....	ayırıklaştırma
domain.....	alan
downward.....	aşağı yönlü
grid.....	ağ yapısı
maldistribution effect.....	kötü dağılım etkisi
mass conservation	kütle korunumu
mesh.....	ağ
micro bubble columns.....	mikro kabarcık kolonları
miniaturized multiphase reactors	minyatürleştirilmiş çok fazlı reaktörler
monolith froth reactor.....	sütun köpük reaktörü
multiphase monolith reactors.....	çok fazlı sütun reaktörler
multiple unit cells.....	çoklu birim hücreler
plug flow (reactor).....	darbeli akış (reaktörü)
pulse.....	sinyal

residence time distribution.....	kalma süresi dağılımı
segmented flow.....	bölümlü akış
slug.....	akış-ara-bölmesi
smearing.....	iki faz arasındaki keskin bir sınır yerine nümerik hatalardan dolayı oluşan sıvı- gaz bileşiminin kalınlığının arttığı ve sıvı ara bölmenin gittikçe birbirine yaklaşmasına sebep olan etki
staggered grid.....	ayrı düğümlü ağ yapısı
step.....	adım
stimulus-response.....	uyarım tepkisi
superficial velocity.....	görünür hız
tail of RTD.....	RTD'nin kuyruğu
tank-in-series.....	seri-bağlı-tank
terminal velocity.....	son hız
tracer.....	izleyici
translational velocity.....	hareket eksenindeki doğrusal hız
unit cell.....	birim hücre
upward.....	yukarı yönlü
variance.....	varyans
vessel.....	kanal
VOF.....	akışkan hacmi
weighting factor.....	ağırlıklandırma çarpanı

Ek D Akademik Yayın**Numerical investigation and analytical modelling of liquid phase residence time distribution for bubble train flow through a square mini-channel**Sercan Erdogan^{a,b}, Martin Wörner^b, Hakan S. Soyhan^c^aUniversity of Sakarya, Institute of Science and Technology,
Sakarya, Turkey^bForschungszentrum Karlsruhe, Institut für Kern- und Energietechnik,
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Germany^cEngineering Faculty, Mechanical Engineering Department, University of Sakarya,
Sakarya, Turkey**Abstract**

Bubble train flow (or Taylor flow) is a common flow pattern in gas-liquid flows through narrow channels. It consists of a sequence of elongated bubbles that fill almost the entire channel cross section, travel with similar axial velocity and are separated by liquid slugs. Bubble train flow is of practical importance, e.g. for micro bubble columns and multiphase monolith reactors. For both devices, the knowledge of the liquid phase residence time distribution (RTD) is of great importance since the RTD provides information about the flow and mixing behaviour of reaction components and thus determines the yield and selectivity of the chemical reactor.

In the present study, the liquid phase RTD in laminar bubble train flow through a square mini-channel driven by a pressure gradient and buoyancy is evaluated from numerical simulations. The simulations with the volume-of-fluid method consider perfect bubble train flow where the hydrodynamics is fully described by a single unit cell consisting of one bubble and one liquid slug. The numerically evaluated unit cell RTD is approximated by an analytical model which has been proposed recently but is improved here to be valid for both co-current upward and co-current downward flow. The model RTD for n identical unit cells in series is obtained from the unit cell RTD model by an $(n - 1)$ -fold convolution procedure. While the model developed reasonably fits the numerically evaluated RTD curve of a single unit cell for different flow conditions, the agreement of the convolution-based model for multiple unit cells is less satisfactory and should be improved in future.

Keywords: Residence time distribution; Bubble train flow; Two-phase flow; Convolution

1. Introduction

Segmented gas-liquid flow is a common two-phase flow pattern in narrow channels. It is also denoted as Taylor flow or bubble train flow (BTF) and consists of a sequence of elongated bubbles which fill almost the entire channel cross section (Taylor bubbles). The individual bubbles move along the channel while they are separated by liquid slugs. Bubble train flow is of technical relevance, e.g. for miniaturized multiphase reactors (Jähnisch et al., 2000; Burns & Ramshaw, 2001; Günther et al., 2004, Haverkamp et al., 2006) and for multiphase monolith reactors (Roy et al., 2004; Kreutzer et al., 2005b, Bauer et al., 2005). While in an industrial scale monolith reactors with Taylor flow are nowadays only used for production of H_2O_2 (Edvinson Albers et al., 2001) they are finding increasing interest for potential use for Fischer-Tropsch synthesis (De Deugd et al., 2003; Bradford et al., 2005; Güttel et al., 2008, Liu et al., 2009).

In practical Taylor flow, the length of the liquid slugs and the size of individual bubbles underlies variations. The variation of the bubble size results in a variation of the translational velocity of individual bubbles. This may lead to coalescence and thus a further change of the bubble size and slug length distribution. A useful abstraction of real bubble train flow is *perfect bubble train flow*, where the bubbles are assumed to have identical size, shape and velocity and where the length of all liquid slugs is the same. Then, the hydrodynamics of BTF is fully described by a unit cell (UC) which consists of one bubble and one liquid slug.

An important characteristic of any chemical reactor is its residence time distribution (RTD), since the RTD provides information about the flow and mixing behaviour of reaction components (Levenspiel, 1999; Martin, 2000; Nauman, 2008). The knowledge of the RTD and the kinetics of the chemical reaction is the basis for the design of any chemical reactor since both determine the yield and selectivity of the reactor. This gives the motivation to develop simple but yet reliable models that are able to predict the RTD in bubble train flow from fluid properties and known integral flow parameters such as the superficial velocities of the phases. Of major interest is the RTD of the continuous liquid phase, since the variation of the residence time of the gas phase is small and its mean value can be computed by dividing the length of the channel by the bubble velocity. Desirable is plug flow behaviour of liquid phase with a narrow RTD.

For the design and optimization of micro-structured reactors for process intensification, therefore, the ability to reliably predict the RTD is of great importance. Sun et al. (2008) recently investigated the influence of the RTD on the synthesis of biodiesel in capillary micro-reactors operated in Taylor flow. They found that the RTD in the micro-channel reactor was remarkably decreased compared to that needed in batch systems to obtain a high yield under the same reaction conditions. However, the RTD in the micro-reactors had to be controlled to avoid the saponification of the biodiesel. Though this example demonstrates the practical importance of the RTD, there are, unfortunately, only very few experimental data on the liquid phase RTD available in literature for multiphase micro-structured reactors such as monolith reactors. This may be attributed on one hand to

the difficulties of performing local measurements of the RTD in narrow channels and on the other hand to the only recently increasing interest in this topic. As a consequence, reliable and validated general models for the RTD of micro-structured reactors are missing. This is in particular true for channels of non-circular cross-section, which are quite common in monoliths and other micro-structured reactors. In rectangular channels, the film thickness at the circumference of the bubble is not constant. As a consequence there exist so-called corner flow which makes the application of RTD models for circular channels invalid and requires the development of refined models.

In experiments, the residence time distribution is often measured by a stimulus-response technique, where a specific quantity of tracer (e.g. fluorescent substance, radionuclide, solution of salt, etc.) is introduced at the system inlet as a short duration pulse or a step function and where the time variation of the tracer concentration at the outlet is recorded. The tracer particles injected at the inlet are assumed to follow the same paths through the system as did the original fluid particles they replaced. Thus, the tracer particles will have the same distribution of residence times as the original fluid particles. By recording the times when particles leave, a histogram can be constructed which, with a large sampling size, will converge to the differential residence time distribution function. The extension of this approach for single-phase flow to gas-liquid two-phase flow presents no special difficulties. The main difference is that the system has now usually two inlets (one for the gas phase and one for the liquid phase), while there is still one common outlet. To measure the residence time distribution of the liquid phase in a gas-liquid flow, the tracer pulse is injected at the liquid inlet only.

The stimulus-response measurement technique is well suited for macro-reactors, where the reactor volume is much larger than the volume of the tracer measuring unit. However, for micro-structured reactors the reactor volume is usually smaller than the volume of the measuring unit. This means that the residence time response of the tracer may already be influenced by the measuring construction itself. Measurements of liquid phase RTD for two-phase flow through narrow channels are reported by Thulasidas et al. (1999) for bubble-train flow in single straight channels (using a conductimetric technique), by Patrick et al. (1995) for a monolith froth reactor (measuring the tracer concentration at the outlet with a spectrophotometer), by Heibel et al. (2005) for film flow in a monolith reactor (using a dye tracer and a micro spectrometer), by Yawalkar et al. (2005) and Kreutzer et al. (2005a) for bubble-train flow in a monolith reactor (using a dye tracer and spectroscopy), by Bakker et al. (2005) for a novel 'open wall' monolith reactor, by Kulkarni et al. (2005) for Taylor flow in a monolith reactor (using a KCl tracer solution and a conductivity probe), and by Günther et al. (2004) and Trachsel et al. (2005) for bubble-train flow in micro-fluidic channel networks of rectangular cross-section (using a fluorescently labelled tracer pulse and a fluorescence microscope). The latter authors showed that the residence time distribution of bubble-train flow is very narrow as compared to single phase flow, which is a distinct advantage. Just recently, Lohse et al. (2008) presented a novel method for determining the RTD in an intricately structured micro-reactor, which employs a tracer 'injection' using the optical activation of a caged fluorescent dye.

An alternative way to determine the RTD is by means of computational fluid dynamics (CFD). There exist in principle two options to determine the residence time distribution from CFD methods.

The first one is the numerical simulation of the stimulus-response experiment, i.e. setting a short concentration pulse at the inlet of the computational domain, computing the unsteady concentration field of the tracer within the computational domain and evaluating it at the outlet. This approach has been used in a modified form by Salman et al. (2005, 2007) to determine the reactor residence time for Taylor flow in a circular micro-channel from the residence time distribution of a single unit cell by using a convolution procedure. The second possibility is the particle tracking method. Here, virtual particles are released at the inlet and their trajectories are computed from the known velocity field of the CFD calculation. A notable difference between the two methods is that in the particle method convective properties of the flow are only monitored, while by evaluation of the unsteady concentration field diffusive transport is additionally taken into account. The relative importance of convective and diffusive transport is characterized by the Bodenstein number. For bubble-train flow, it can be defined as $Bo \equiv U_B D_h / \mathcal{D}_{\text{tracer}}$, where U_B is the bubble velocity, D_h is the hydraulic diameter of the channel and $\mathcal{D}_{\text{tracer}}$ is the molecular diffusion coefficient of the tracer in the liquid phase. For a particle method, no diffusion of the tracer is taken into account. The RTD obtained by a particle method is therefore representative for an infinite value of the Bodenstein number.

To predict the residence time distribution for Taylor flow, Salman et al. (2004) developed a numerical model valid for low values of the Bodenstein number. This model does not take into account the direction of gravity and assumes well mixed liquid slugs of uniform concentration and liquid films around the bubble that can be adequately described by a one-dimensional convection-diffusion equation. For large values of the Bodenstein number ($Bo > 10$) the model can be simplified to yield an analytical solution which corresponds to the representation of a unit cell by a tank-in-series model, consisting of a plug flow reactor (PFR) and a continuous stirred tank reactor (CSTR). In a more recent paper Salman et al. (2007) numerically evaluated RTDs for a wide range of Bodenstein numbers (respectively Peclet numbers) and compared it with predictions from three literature models (CSTR-PFR model, two-region model of Pedersen & Horvath (1981), and the model of Thulasidas et al. (1999)). They found that the shape of the RTD and the performance of the different models depend very much on the value of the parameter $U_B d_{\text{film}} / \mathcal{D}_{\text{tracer}}$ where d_{film} is the thickness of the liquid film between the gas bubble and the channel wall.

Recently, Wörner et al. (2007) developed an original CFD-based method for evaluating the liquid phase residence time distribution of bubble-train flow using data from direct numerical simulations (DNS). The numerical simulations are performed for perfect bubble-train flow. The method developed for evaluation of the RTD is a particle method and relies on the uniform introduction of virtual particles in the volume occupied by the liquid phase within a single flow unit cell. The residence time distribution is obtained by statistical evaluation of the time needed by virtual particles to travel an axial distance equivalent to the length of the unit cell, and by an appropriate weighting procedure which takes into account the axial velocity at the particles initial position. Residence time curves have been evaluated from DNS data of co-current upward bubble-train flow in a square mini-channel of 2 mm \times 2 mm cross section for values of the capillary number in the range

$Ca \equiv U_B \mu_L / \sigma = 0.2 - 0.25$, where μ_L is the liquid viscosity and σ is the coefficient of surface tension. The RTD curves obtained can well be fitted by a simple exponential relationship, which has been developed on the basis of a compartment model consisting of two tanks in series, the first tank being a plug flow reactor and the second being a continuous stirred tank reactor. This model may be considered as generalization of the model of Salman et al. (2004) which was developed for circular channels, but cannot be applied reliably for square channels because of the corner flow.

Both, the model of Salman et al. (2004) and that of Wörner et al. (2007) are for the RTD of a unit cell. In practice, a single channel with bubble-train flow will contain tens or hundreds of unit cells depending on the length of the unit cell and the length of the channel. Salman et al. (2007) computed the residence time of the capillary from the residence time of the unit cell by means of a convolution method. Usually, a micro-structured reactor consists of a large number of parallel channels. If the flow is evenly distributed across the different channels, then the RTD of the reactor is equal to that of a single channel. However, in practice the flow rates through the different channels of the monolith reactor differ (Mantle et al., 2002), so that it is necessary to take this maldistribution effect into account when estimating the reactor RTD from the single channel RTD.

The goal of the present report is twofold. First, we want to refine the unit cell RTD model of Wörner, Ghidersa, Onca (2007) (the WGO model) for co-current upward bubble train flow and develop a more general unit cell RTD model which is also valid for co-current downward bubble train flow. Second, we want to develop a procedure that allows to predict the RTD for an arbitrary number of unit cells in perfect bubble train flow, i.e. the RTD of a single channel, from the RTD of the unit cell. In this report we investigate in how far this can be done by a convolution procedure.

This report is organized as follows. In section 2 we introduce some fundamentals and definitions of RTD theory. In section 3 we discuss issues related to the numerical simulation of bubble train flow and the evaluation of the RTD. Section 4 is devoted to the modelling of the RTD for bubble train flow. The focus in subsection 4.1 is on the development of a refined unit cell model while it is on multiple unit cells in subsection 4.2. In section 5 we present the conclusions.

2. Fundamentals of residence time theory

In this section we give a short introduction into fundamentals and definitions related to the concept of residence time distribution. Some passages in this section are adopted from the English Wikipedia page for “residence time distribution”. For further details we refer to text books, e.g. Fogler (1986) and Levenspiel (1999).

2.1. The residence time distribution

The residence time distribution (RTD) of a chemical reactor is a probability distribution function that describes the amount of time that fluid elements spend inside the reactor. The distribution of residence times is represented by an exit age distribution, $E(t)$. The function $E(t)$ has unit of time^{-1} and underlies the restriction

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (1)$$

The fraction of the fluid that spends a given duration, t , inside the reactor is given by $E(t)dt$, while the fraction of fluid that leaves the reactor with an age less than t_1 is

$$\int_0^{t_1} E(t) dt \quad (2)$$

The mean or average residence time is given by the first moment of the age distribution

$$\bar{t} \equiv \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (3)$$

If there are no dead or stagnant zones within the reactor then \bar{t} will be equal to the mean hydrodynamic residence time τ_h , which is the residence time calculated from the total reactor volume V and the volumetric flow rate Q of the fluid

$$\tau_h \equiv \frac{V}{Q} \quad (4)$$

The second central moment indicates the variance of the RTD and is given by

$$\sigma^2 \equiv \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt \quad (5)$$

The variance represents the square of the spread of the distribution as it passes the vessel exit and has units of (time)². It is particularly useful for matching experimental curves to one of a family of theoretical curves (Levenspiel, 1999).

2.2. Measurement of the RTD

Residence time distributions are measured by introducing a non-reactive tracer into the system at the inlet. The concentration of the tracer is changed according to a known function and the response is found by measuring the concentration of the tracer at the outlet. The selected tracer should not modify the physical characteristics of the fluid (equal density, equal viscosity) and the introduction of the tracer should not modify the hydrodynamic conditions. In general, the change in tracer concentration will either be a *pulse* or a *step*. Other functions are possible, but they require additional calculations to de-convolute the RTD curve, $E(t)$.

The pulse method requires the introduction of a very small volume of concentrated tracer at the inlet of the reactor, such that it approaches the Dirac delta function. Although an infinitely short injection cannot be produced, it can be made much smaller than the mean residence time of the vessel. In the pulse method the RTD curve can be computed from the measured time dependent tracer concentration $C(t)$ at the reactor outlet by the relation

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (6)$$

In the step method the concentration of tracer at the reactor inlet is changed abruptly from 0 to C_0 . The concentration of tracer at the outlet is normalized to obtain the non-dimensional curve

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (7)$$

which increases monotonically from 0 to 1. The value of the mean residence time and the variance can also be deduced from the function $F(t)$ by relations

$$\tau = \bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot [1 - F(t)] dt \quad (8)$$

$$\sigma^2 = 2 \int_0^{\infty} t [1 - F(t)] dt - \bar{t}^2 \quad (9)$$

The step- and pulse-responses of a reactor are related by

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (10)$$

respectively

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (11)$$

A step experiment is often easier to perform than a pulse experiment, but it tends to smooth over some of the details that a pulse response could show. It is easy to numerically integrate an experimental pulse response to obtain a very high-quality estimate of the step response, but the reverse is not the case because any noise in the concentration measurement will be amplified by numeric differentiation.

2.3. RTD of ideal reactors

The residence time distribution of a reactor can be used to compare its behavior to that of two ideal reactor models: the plug-flow reactor (PFR) and the continuous stirred-tank reactor (CSTR). In an ideal PFR there is no mixing and the fluid elements leave in the same order they arrived. Therefore, fluid entering the reactor at time t will exit the reactor at time $t + \tau_{\text{PFR}}$, where $\tau_{\text{PFR}} = \bar{t}_{\text{PFR}}$ is the mean residence time of the plug-flow reactor. The residence time distribution function is therefore a Dirac delta function

$$E(t) = \delta(t - \tau_{\text{PFR}}) \quad (12)$$

The variance of an ideal plug-flow reactor is zero.

An ideal CSTR is based on the assumption that the flow at the inlet is completely and instantly mixed into the bulk of the reactor. The reactor and the outlet fluid have identical homogeneous compositions at all times. An ideal CSTR has an exponential residence time distribution

$$E_{\text{CSTR}}(t) = \frac{1}{\tau_{\text{CSTR}}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CSTR}}}\right) \quad (13)$$

Here, $\tau_{\text{CSTR}} = \bar{t}_{\text{CSTR}}$ is the mean residence time of the continuous stirred-tank reactor. The variance of the CSTR is $\sigma_{\text{CSTR}}^2 = \tau_{\text{CSTR}}^2$. The RTD for a cascade consisting of n identical CSTRs in series is

$$E_{n\text{CSTR}}(t) = \frac{t^{n-1}}{(n-1)! \tau_{\text{CSTR}}^n} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{CSTR}}}\right) \quad (14)$$

2.4. Non-dimensional RTD

For comparing different reactors it is useful to introduce a non-dimensional RTD curve

$$E_{\theta}(\theta) \equiv \bar{t} \cdot E(t) \quad (15)$$

which is a function of a dimensionless time

$$\theta \equiv \frac{t}{\bar{t}} \quad (16)$$

The non-dimensional mean value of E_{θ} is then

$$\bar{\theta} \equiv \int_0^{\infty} \theta \cdot E_{\theta}(\theta) d\theta = \int_0^{\infty} \frac{t}{\bar{t}} \cdot \bar{t} \cdot E(t) \frac{1}{\bar{t}} dt = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt = 1 \quad (17)$$

while the non-dimensional variance is $\sigma_{\theta}^2 = \sigma^2 / \bar{t}^2$.

For a single CSTR it is

$$E_{\text{CSTR}}(\theta) = \exp(-\theta) \quad (18)$$

and $\sigma_{\theta, \text{CSTR}}^2 = 1$. The mean residence time for a series of n identical CSTRs is $\tau_{n\text{CSTR}} = n\tau_{\text{CSTR}}$.

With definition of the non-dimensional time

$$\theta_{n\text{CSTR}} \equiv \frac{t}{\tau_{n\text{CSTR}}} = \frac{t}{n\tau_{\text{CSTR}}} \quad (19)$$

we can write Eq. (14) in the non-dimensional form

$$E_{n\text{CSTR}}(\theta_{n\text{CSTR}}) = \frac{n(n\theta_{n\text{CSTR}})^{n-1}}{(n-1)!} \exp(-n\theta_{n\text{CSTR}}) \quad (20)$$

The non-dimensional variance of a series of n identical CSTRs is

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{1}{n} \quad (21)$$

Thus, the number of CSTRs that is necessary to model a reactor for which the mean residence time τ and the variance σ^2 have been measured as a series of n CSTRs can be computed from

$$n = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} = \frac{\tau^2}{\sigma^2} \quad (22)$$

2.5. Definitions for the unit cell RTD in bubble train flow

We now introduce some definitions for the RTD in bubble train flow, which we will need later in this report. We consider a cascade of n identical unit cells in series with RTD $E_{nUC}(t)$. The mean residence time of this RTD is

$$\tau_{nUC} \equiv \bar{t}_{nUC} = \int_0^{\infty} t \cdot E_{nUC}(t) dt \quad (23)$$

and the variance is

$$\sigma_{nUC}^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_{nUC})^2 E_{nUC}(t) dt \quad (24)$$

We define the non-dimensional time

$$\theta_{nUC} \equiv \frac{t - n\tau_D}{\tau_{nUC}} = \frac{t - n\tau_D}{n\tau_{UC}} \quad (25)$$

Here, τ_D is the delay time which will be defined later and τ_{UC} is the mean residence time of a single unit cell. We define the non-dimensional form of the RTD $E_{nUC}(t)$ as

$$E_{\theta,nUC}(\theta_{nUC}) \equiv n\tau_{UC} E_{nUC}(t) \quad (26)$$

The mean hydrodynamic residence time for a series of n unit cells in bubble train flow is

$$\tau_{nh} = \frac{V_{nUC}}{Q_L} \quad (27)$$

Here, $V_{nUC} = nL_{UC}A_{ch}$ is the volume of a domain with n unit cells of length L_{UC} , $Q_L = J_L A_{ch}$ is the liquid volumetric flow rate, J_L is the liquid superficial velocity and A_{ch} is the cross-sectional area of the channel. Therefore, Eq. (27) gives

$$\tau_{nh} = \frac{nL_{UC}}{J_L} \quad (28)$$

3. Numerical simulation of bubble train flow

In this section we first give a short overview on the numerical method and the computer code used to perform the direct numerical simulations of bubble-train flow. We then describe the simulation set-up and give the physical and numerical parameters of the simulations. Finally, we shortly present the method for evaluation of the RTD from the DNS data and present some visualizations of the local residence time field.

3.1. Numerical method

The direct numerical simulations are performed with the in-house computer code TURBIT-VOF (Sabisch 2000, Sabisch et al. 2001), which solves the single-field Navier-Stokes equations with surface tension term for two incompressible immiscible fluids under assumption of constant fluid properties (i.e. density, viscosity, surface tension). The single-field formulation automatically accounts for the proper momentum jump conditions across the gas-liquid interface. The governing equations are written in non-dimensional form, see Ghidersa et al. (2004) and Öztaskin et al. (2009). For normalization, a reference length scale L_{ref} and reference velocity scale U_{ref} are used, which need to be specified. The solution strategy is based on a projection method, where the resulting Poisson equation for the pressure is solved by a conjugate gradient solver. Time integration of the single field Navier-Stokes equation is done by an explicit third order Runge-Kutta method. Discretization in space is based on a finite volume method, where a regular Cartesian staggered grid is used. All derivatives in space are approximated by second order central differences.

For computing the evolution of the deformable interface which separates the two immiscible fluids, the volume-of-fluid (VOF) method is used. In any mesh cell that instantaneously contains both phases, the interface is locally approximated by a plane. The orientation and location of the plane is reconstructed from the discrete distribution of the volumetric fraction f of the continuous fluid. Note that - for a certain instant in time - we have $f = 1$ for mesh cells entirely filled with liquid, $f = 0$ for mesh cells entirely filled with gas, and $0 < f < 1$ for mesh cells that contain both phases. The evolution of f is governed by an advection equation, which expresses the mass conservation of the continuous phase. To avoid any smearing of the interface, this f -equation is not solved by a difference scheme. Instead, the flux of f across the faces of any interface mesh cell is calculated in a geometrical manner, depending on the location and orientation of the plane representing the interface. For further details about the numerical method we refer to Sabisch et al. (2001) and Öztaskin et al. (2009). We also note that a comprehensive code-to-code comparison exercise of TURBIT-VOF with three major commercial CFD codes has been performed for bubble-train flow in a square mini-channel, see Özkan et al. (2007).

3.2. Simulation set-up

The set-up of the simulations is described in detail in Ghidersa et al. (2004) and Wörner et al. (2007) and is shortly repeated here. We consider a computational domain and co-ordinate system as displayed in Fig. 1. At the four side walls of the square channel no-slip boundary conditions are applied, while in vertical axial direction (y) periodic boundary conditions are used. The length of the computational domain in axial direction is L_{ax} . This length may represent one unit cell as displayed in Fig.1, or may represent N_{uc} unit cells, where N_{uc} is a positive integer. The flow can be co-current upward or downward, depending on the sign of the specified driving axial pressure drop across the computational domain. The simulations start from fluid at rest with a bubble placed in the centre of the computational domain. They are continued in time till the bubble velocity and the mean liquid velocity within the computational domain obey constant terminal values.

3.3. Simulation parameters

In the present report five different cases are considered. For all cases the following parameters are the same: $D_h = L_x = L_z = L_{ref} = 2 \text{ mm}$, liquid density $\rho_L = 957 \text{ kg/m}^3$, gas density $\rho_G = 11.7 \text{ kg/m}^3$, liquid viscosity $\mu_L = 0.048 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, gas viscosity $\mu_G = 0.184 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, coefficient of surface tension $\sigma = 0.02218 \text{ N/m}$, reference velocity $U_{ref} = 0.0264 \text{ m/s}$, reference time scale $t_{ref} \equiv L_{ref} / U_{ref} = 0.0757 \text{ s}$, and gas holdup in the computational domain $\varepsilon \approx 33\%$.

(Approximate location for Fig.1)

The cases differ with respect to the length of the unit cell, L_{UC} , the number of unit cells in the domain, N_{uc} , and the flow direction, see Tab. 1 Tab.. For cases A1, B1 and C the computational domain contains one unit cell only, while it contains two unit cells for cases A2 and B2. Case A1 and B1 correspond to case A2 and E, respectively, in Wörner et al. (2007). Cases A2 and B2 correspond to case A1 and B1, respectively, in Öztaskin et al. (2009). While in all these cases the flow is co-current upward, it is co-current downward for case C, which is otherwise similar to case G in Wörner et al. (2007). Further data given in Tab. 1 are the time step width Δt and the number of computes times steps N_t . In all cases a uniform grid of mesh size $\Delta x = \Delta y = \Delta z = L_{ref} / 48$ is used.

Tab. 1: Numerical parameters of the simulations

Case	Domain	Grid	L_{ax} / L_{ref}	N_{UC}	ϵ	N_t	$\Delta t / t_{ref}$
A1	1×1×1	48×48×48	1.0	1	0.3307	40 000	2.5×10^{-5}
A2	1×2×1	48×96×48	2.0	2	0.3307	50 000	2.5×10^{-5}
B1	1×1.5×1	48×72×48	1.5	1	0.3303	50 000	2.5×10^{-5}
B2	1×3×1	48×144×48	3.0	2	0.3303	70 000	2.5×10^{-5}
C	1×1.75×1	48×84×48	1.75	1	0.3303	45 000	1.5×10^{-5}

In Tab. 2 for each case terminal values of characteristic velocities and bubble dimensions as well as the bubble Reynolds number $Re_B \equiv \rho_L D_h U_B / \mu_L$ and capillary number $Ca \equiv \mu_L U_B / \sigma$ are given. For all cases the bubble is axi-symmetric, i.e. its cross-section at any axial position is circular.

Tab. 2: Terminal values of velocities, bubble dimensions, mean hydrodynamic residence time, bubble Reynolds number and capillary number for the different cases.

Case	U_B / U_{ref}	U_L / U_{ref}	J / U_{ref}	D_B / D_h	L_S / D_h	τ_h / t_{ref}	Re_B	Ca
A1	3.66	1.20	2.02	0.809	0.064	1.245	3.86	0.21
A2	3.66	1.20	2.02	0.809	0.064	1.245	3.86	0.21
B1	3.86	1.37	2.19	0.849	0.292	1.635	4.06	0.22
B2	3.96	1.37	2.22	0.843	0.280	1.635	4.17	0.23
C	-3.25	-1.53	-2.09	0.891	0.480	1.708	3.42	0.19

3.4. Procedure for numerical evaluation of the RTD from DNS data

The procedure for numerical evaluation of the RTD of the liquid phase within a unit cell of bubble train flow is described in detail in Wörner et al. (2007). Here, we give a short overview about the key issues of this evaluation procedure. The method relies on data for the instantaneous three-dimensional velocity and volume fraction field within a unit cell which have to be obtained before by a direct numerical simulation (DNS). The evaluation procedure is only meaningful for fully developed bubble train flow, where the translational velocity of the bubble is constant and the bubble shape is steady. The method to evaluate the RTD from the DNS data is a particle method and relies on the uniformly spaced introduction of virtual particles in the volume occupied by the liquid phase within a single flow unit cell. The position of each particle within the given flow field is tracked by a first order Euler scheme, where the velocity field at the particle position is obtained from linear interpolation

from the staggered DNS grid. The residence time distribution is obtained by statistical evaluation of the time needed by virtual particles to travel an axial distance equivalent to the length of the unit cell, and by an appropriate weighting procedure which takes into account the axial velocity at the particles initial position.

There exist three numerical parameters for evaluation of the RTD. The first one is the particle Courant-Friedrich-Levy (CFL) number

$$CFL_p \equiv \frac{\Delta t_p |\mathbf{u}_p|}{\Delta x} \quad (29)$$

It is used to determine the time step width Δt_p which is used to compute the particle trajectory. Here, the CFL number is 0.2 for all cases. The second parameter is the number of particles per unit length, N_p , which takes a value of 48 for all cases. The third parameter is Δt_{class} which defines the time interval for each class in the RTD. In Fig.2 a) we illustrate the influence of the choice of Δt_{class} on the numerically evaluated RTD. Wörner et al. (2007) noted that small values of Δt_{class} may result in quite different values of E for neighbouring classes. In contrast, large values of Δt_{class} lead to smoother curves but have a coarser resolution. Fig. 2 a) clearly illustrates this behaviour. In this figure, three different values of Δt_{class} are used for evaluation of the RTD for case C, namely $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$, $\tau_D / 2$ and τ_D . We can see that for $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D = 0.450$ the RTD is smoothest but has the coarsest resolution, while the RTD for $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$ has quite different values in neighbouring classes. In Fig. 2 a) one may recognise that the area of the first three classes with $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 3$, the area of the first two classes with $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D / 2$ and the area of the first class for $\Delta t_{\text{class}} = \tau_D$ are all equal. However, the choice of Δt_{class} has a large influence on the height of the peak of the RTD at $t \approx \tau_D$. This makes a comparison of models for the RTD with the numerical evaluated RTD difficult.

Another parameter for numerical evaluation of the RTD is N_{cross} . This positive integer defines the number of times any virtual particle must cross the computational domain in axial direction. Thus N_{cross} allows evaluating the RTD for a series of multiple virtual unit cells. To test if this procedure is adequate to determine the RTD of multiple unit cells we applied it to cases A1 and A2. Both cases have an identical unit cell. However, in case A1 the computational domain contains one unit cell while it contains two unit cells in case A2. In Fig. 2 b) we compare the RTD obtained for case A1 with $N_{\text{cross}} = 2$ with the RTD obtained from case A2 with $N_{\text{cross}} = 1$. The differences between both RTDs are very small. Therefore we conclude that the RTD for a number of n unit cells in series can be determined from simulation results with one unit cell in the computational domain by setting N_{cross} equal to n .

(Approximate location for Fig.2)

3.5. Analysis of local residence time field

From evaluation of the three-dimensional direct numerical simulation data the three-dimensional field of the local residence time in the liquid phase of the bubble train flow is obtained. Fig. 3 shows a visualization of this field for case B1 and also displays the computed bubble shape (note the periodic boundary conditions in axial direction). In this figure, the local the residence time in the computational domain is shown for two different planes, once for a mid-plane in vertical axial direction (y) and once for a horizontal channel cross-section. The different values of the residence time are represented by a colour code. The figure indicates that fluid elements in the central region of the liquid slug obey the shortest residence time, i.e. travel fastest along the channel. In general, the residence time is small for liquid fluid elements close to the bubble and is large for liquid fluid elements close to the solid walls. As expected, the highest values of the residence time are found in the four corners of channel.

(Approximate location for Fig.3)

4. Modelling the RTD for bubble train flow

4.1. The RTD for a single unit cell

4.1.1. The WGO model

The RTD curves shown in Fig. 2 show a sudden increase to a peak value and a slow decay. The sudden increase of the RTD from zero to finite values corresponds to the residence time of the fastest fluid particles, i.e. the liquid slug region in Fig. 3. This delay time of the RTD may thus be modelled by a plug flow reactor. The semi-logarithmic scale of the inset graphics shows that the slope of the RTD at small and medium time is almost constant. This suggests that this part of the RTD curve may be approximated by an exponential relationship. Thus, the RTD curve may be approximated by a single-phase flow compartment model consisting of two tanks in series. The first tank is a plug flow reactor (PFR) which represents the delay time and the second tank is a continuous stirred tank reactor (CSTR) which represents the exponential decay, see Fig. 4. The delay time is determined by the minimum time of fluid elements to pass the channel, whereas the height of the peak and the slope of the exponential decay are determined by the ratio of flow rate and volume of vessel Q/V (see Fig. 12.1 in Levenspiel, 1999). This PFR-CSTR in series concept has already been adopted by Salman et al. (2004) to develop an analytical model for predicting axial mixing during Taylor flow in micro-channels at low Bodenstein numbers. However, this model was developed for circular channels where the film thickness is uniform and showed deficiencies for non-circular channels where the film thickness is not uniform (Wörner et al., 2007).

For co-current upward bubble train flow in a square channel, Wörner et al. (2007) proposed two slightly different models. The first model denoted as E_J is given by

$$E_J = E_{UC}(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < L_{UC} / U_B \\ \frac{J}{L_{UC}} \exp\left[\frac{J}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_B} - t\right)\right] & \text{for } t \geq L_{UC} / U_B \end{cases} \quad (30)$$

In this model the CSTR corresponds to the liquid slug region, which is well mixed because of the fluids re-circulating motion (Thulasidas et al., 1997). The mean velocity in the liquid slug is equal to the total superficial velocity J which is given by $J \equiv J_G + J_L = \varepsilon U_B + (1 - \varepsilon)U_L$. Here, U_L is the mean liquid velocity and ε is the gas volume fraction in the unit cell. The mean residence time of the CSTR is therefore in this model given by $\tau_{CSTR} = \tau_S = L_{UC} / J$. The model E_{U_L} is obtained from in Eq. (30) by replacing the superficial velocity J by the mean liquid velocity U_L . In the sequel we will consider only model E_J and denote it as WGO model (Wörner, Ghidersa, Onea 2007).

(Approximate location for Fig.4)

In the WGO model, the delay time is taken to be the bubble break through time $\tau_B \equiv L_{UC} / U_B$, which is the time the bubble needs to move an axial distance equivalent to L_{UC} . The mean residence time of the CSTR representing the liquid slug is $\tau_S \equiv L_{UC} / J$. With these definitions one can write Eq. (30) in the compact form

$$E_J = E_{UC}(t) = \frac{H(t - \tau_B)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_B}{\tau_S}\right) \quad (31)$$

Here,

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{for } x < 0 \\ 1 & \text{for } x \geq 0 \end{cases} \quad (32)$$

is the Heaviside step function. The argument of this discontinuous function determines the delay time of the RTD, i.e. the time needed by the fastest particles to cross the reactor. The integral of Eq. (31) is unity and thus satisfies the necessary conditions of any RTD, see Appendix A.1.1.

In Tab. 3 we list the values of τ_B and τ_S which are used in the WGO model for the different cases. Also given are the values for $\Delta t_{\text{class}} / t_{\text{ref}}$ that will be used for each case.

Tab. 3: Values of parameters for unit cell RTD models.

Case	τ_B / t_{ref}	τ_S / t_{ref}	$U_{L,\text{max}}^{\text{act}} / U_{\text{ref}}$	$U_{L,\text{max}}^{\text{th}} / U_{\text{ref}}$	λ	τ_D / t_{ref}	$\Delta t_{\text{class}} / t_{\text{ref}}$
A1	0.273	0.497	3.66	4.22	0.867	0.273	0.133
A2	0.273	0.497	3.64	4.22	0.863	0.275	0.133
B1	0.389	0.684	4.02	4.59	0.876	0.373	0.186
B2	0.379	0.674	4.08	4.66	0.876	0.367	0.183
C	0.539	0.836	-3.89	-4.39	0.879	0.450	0.225

4.1.2. The PD and PDD model

In this section we develop two improved models for the RTD of a unit cell. The new models will refine the WGO model with respect to the delay time and the tail of the RTD.

4.1.2.1. Delay time

In Fig. 5 we compare the unit cell RTD model with the numerically evaluated RTD curves for case A1 and case C. In the figure, the shaded area represents the numerically evaluated RTD and the solid line the approximation by the WGO model. The dashed vertical lines denote the bubble break-through time. From Fig. 5 (a), where the dashed line agrees with the delay time of the RTD, we see that no fluid particles are moving faster than the bubble and most of the fluid particles are moving with a velocity that is only slightly smaller than the bubble velocity. However, for downward flow we see from Fig. 5 (b) that some particles need less time than the bubble to pass the channel. This means that the velocity of some fluid particles is higher than the bubble velocity. To investigate the reason for this we analyze next the local flow field in upward and downward bubble train flow.

Fig. 6 shows visualisations of the computed bubble shape and velocity fields for co-current upward flow (case G in Wörner et al., 2007) and for co-current downward flow (present case C). In the left half of the figure the velocity field in the vertical axial mid-plane is shown in the fixed frame of reference, while in the right half it is displayed in the frame of reference moving with the bubble (i.e. U_B is subtracted from the vertical velocity component). For both cases, the velocity in the liquid film region is almost zero as indicated in the fixed frame of reference. In the moving frame of reference, the velocity is almost zero in the rear part of the bubble for the upward case. These blank regions which are visible in the right half of Fig. 6 a) indicate that part of the liquid slug that is moving about with the bubble velocity U_B . Hence, to consider the bubble velocity as representative for the fastest tracer particles and to use the bubble break-through time in the unit cell RTD model is reasonable for this upward flow case.

(Approximate location for Fig.5)

(Approximate location for Fig.6)

However, for the downward case C the velocity vectors in the liquid slug behind the bubble have a finite length in the moving frame of reference; see the right half of Fig. 6 b). This indicates that the velocity of that part of the liquid slug is higher than the bubble velocity, which is consistent with the RTD displayed in Fig. 5 (b). This behaviour can be explained by the buoyancy force, which accelerates the bubble relative to the liquid for co-current upward flow but retards it for co-current downward flow. Thus, in downward liquid fluid elements may be faster than the bubble. In the RTD model, therefore, in Eq. (30) the bubble velocity should be replaced by the maximum velocity in the liquid slug in order to obtain a more general model which is also valid for downward flow.

For any fully developed laminar flow through a straight channel there exists a linear relationship between the mean and maximum velocity, i.e. $U_{\text{mean}} = C_{\text{cs}} U_{\text{max}}$. The value of the constant C_{cs} depends only on the shape of the channel cross-section and is $C_{\text{cs}} = 0.5$ for a circular channel and $C_{\text{cs}} = 1/2.0962 = 0.477$ for a square channel (Shah and London, 1978). In bubble train flow, the mean liquid velocity within the liquid slug is given by $U_{\text{L,mean}} = J$. Thus, if the liquid slug is long enough to be fully developed, we have $U_{\text{L,max}}^{\text{th}} = J / C_{\text{cs}}$. For shorter liquid slugs the actual maximum velocity in the liquid slug may be smaller, say $U_{\text{L,max}}^{\text{act}} = \lambda U_{\text{L,max}}^{\text{th}}$ where λ is in the range $(0, 1]$.

(Approximate location for Fig.7)

In Fig. 7 we show the profile of the magnitude of the axial velocity in the middle of the liquid slug for case A1, B1 and C. In this figure, the horizontal lines denote the maximum velocity in a fully developed laminar flow with the same flow rate for each case. Fig. 7 shows that in the present simulations the liquid slug is too short to become fully developed. I.e. the profiles are not parabolic but rather flat for all cases. This supports the experimental finding of Thulasidas et al. (1997) and Tsoiligkas et al (2007). The latter authors investigated the liquid velocity profiles in the centre of the liquid slug of co-current downward Taylor flow in a square mini-channel and found that short liquid slugs with $L_{\text{S}} < D_{\text{h}}$ exhibited a flat axial velocity profile while long slugs with $L_{\text{S}} > D_{\text{h}}$ obey a parabolic one. Thus, in short slugs the velocity field is not fully developed. Thulasidas et al. (1997) found that in their experiments the Poiseuille profile within the liquid slug is fully developed for $L_{\text{S}} / D_{\text{h}} \geq 1.5$. Therefore, λ must increase with increasing slug length and asymptotically approach unity when the flow is fully developed. The values of $\lambda = U_{\text{L,max}}^{\text{act}} / U_{\text{L,max}}^{\text{th}}$ in the present simulations are given in Tab. 3. For all cases λ is in the range 0.86–0.88.

Fig. 7 also shows that for case A1, by incident, the maximum velocity $U_{\text{L,max}}^{\text{act}}$ just equals the bubble velocity. For case B1, where the liquid slug is somewhat longer than in case A1, the maximum velocity $U_{\text{L,max}}^{\text{act}}$ is somewhat larger than U_{B} . For case C with co-current downward flow, $U_{\text{L,max}}^{\text{act}}$ is clearly higher than U_{B} . Also, the velocity profile tends to become more parabolic. These results also shed light on the relation between the bubble break-through time and the delay time. To use the bubble break-through time as delay time may be reasonable only for upward flow with very short liquid slug lengths like case A1 and A2, where $U_{\text{L,max}}^{\text{act}} \approx U_{\text{B}}$. This is, however, not valid for case C,

where $U_{L,\max}^{\text{act}}$ is much larger than U_B , and therefore τ_B is larger than τ_D . Thus, it is necessary to refine the WGO model with respect to the delay time, to yield a more general and consistent model for any flow direction and any length of the liquid slug.

To refine the WGO model for co-current downward bubble train flow with an arbitrary length of the liquid slug we replace in Eq. (30) the bubble velocity U_B by $U_{L,\max}^{\text{act}} = \lambda U_{L,\max}^{\text{th}} = \lambda J / C_{cs}$. This yields the following model:

$$E_{\text{UC}}(t) = \begin{cases} 0 & \text{for } t < C_{cs} L_{\text{UC}} / (\lambda J) \\ \frac{J}{L_{\text{UC}}} \exp\left(\frac{C_{cs}}{\lambda} - t \frac{L_{\text{UC}}}{J}\right) & \text{for } t \geq C_{cs} L_{\text{UC}} / (\lambda J) \end{cases} \quad (33)$$

This revised WGO model is more general since it takes the velocity of the fastest fluid particles to compute the delay time instead of the bubble velocity. Here, the delay time is

$$\tau_D \equiv \frac{L_{\text{uc}}}{U_{L,\max}^{\text{act}}} = \frac{L_{\text{uc}}}{\lambda U_{L,\max}^{\text{th}}} = \frac{C_{cs}}{\lambda} \frac{L_{\text{uc}}}{J} = \frac{C_{cs}}{\lambda} \tau_S \quad (34)$$

The revised WGO model for a single unit cell can then be written in the compact form

$$E_{\text{UC}}(t) = \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) = \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(\frac{C_{cs}}{\lambda} - \frac{t}{\tau_S}\right) \quad (35)$$

In the sequel, we denote this model as **PD model**. Here P stands for ‘‘peak’’ and D for ‘‘decay’’. This name reflects that the RTD consists of one peak followed by an exponential decay. In the PD model λ is unknown yet. However, λ is a function of L_S / D_h and should approach unity for large values of L_S / D_h . Here, we take the values of λ as given in Tab. 3 while the development of a suitable relationship for $\lambda = \lambda(L_S / D_h)$ will be a future task for us.

For the mean residence time of the RTD in Eq. (35) we obtain the result

$$\tau_{\text{UC}} \equiv \bar{t}_{\text{UC}} = \int_0^{\infty} t E_{\text{UC}}(t) dt = \tau_D + \tau_S = \tau_S \left(\frac{C_{cs}}{\lambda} + 1 \right), \quad (36)$$

see Appendix A.1.2, and for the variance

$$\sigma_{\text{UC}}^2 = \tau_S^2, \quad (37)$$

see Appendix A.1.3. Introducing the non-dimensional time

$$\theta_{UC} \equiv \frac{t - \tau_D}{\tau_{UC}} \quad (38)$$

we can write Eq. (35) in the compact non-dimensional form

$$\begin{aligned} E_{\theta,UC} \equiv \tau_{UC} E_{UC}(t) &= H(\tau_{UC} \theta_{UC}) \frac{\tau_{UC}}{\tau_S} \exp\left(-\theta_{UC} \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right) \\ &= H((\tau_D + \tau_S) \theta_{UC}) \frac{\tau_D + \tau_S}{\tau_S} \exp\left(-\theta_{UC} \frac{\tau_D + \tau_S}{\tau_S}\right) \end{aligned} \quad (39)$$

4.1.2.2. Tail of the RTD

The tails of the RTD in Fig. 5 correspond to the flow in the liquid film which is almost stagnant (see velocity profiles in the left half of Fig. 6). The inset graphics in Fig. 5 shows the numerical and modelled RTD in semi-logarithmic representation. This allows for an easy visual comparison of the slopes of both RTDs. In the numerical RTD, the slope becomes flatter for $t/t_{ref} > 4$ while the slope of the WGO model is constant. This result shows that the tail of the RTD is not accurately represented by the WGO model. In Wörner et al. (2007), the steeper RTD slope for $t/t_{ref} < 4$ is better fitted by model E_J since residence times $t/t_{ref} < 4$ correspond mainly to fluid elements in the liquid slug, where the mean velocity is equal to J . However, the flatter slope for $t/t_{ref} > 4$ is better approximated by model E_{U_L} . This is because residence times $t/t_{ref} > 4$ correspond to fluid elements in the four corners of the channel. There, the mean liquid velocity is smaller than J and may be approximated by the mean liquid velocity in the unit cell U_L . Though E_{U_L} is a better approximation for $t/t_{ref} > 4$, the slope of this model is still too steep for high residence times (see Fig. 8 a in Wörner et al., 2007). Hence, an even lower mean liquid velocity should be chosen for the corner flow to cause a flatter slope for high residence times.

(Approximate location for Fig.8)

Considering these ideas, the WGO model respectively the PD model shall be developed further towards a model which yields two different slopes for small and large times in order to represent the tail of the RTD more accurately. For this purpose Wörner et al. (2007) suggested the three tank compartment model as displayed in Fig. 8. This model consists of a PFR that is in series with two CSTRs in parallel. The RTD of this compartment model is characterized by a peak which is followed by the superposition of two exponential decays with different slopes (see Fig. 12.1 in Levenspiel, 1999). We will, therefore, denote this model as PDD model (peak-decay-decay). In the PDD model

one CSTR corresponds, as before, to the liquid slug, while the second corresponds to the flow in the liquid film and the corners. Since both CSTRs are in parallel, the resulting RTD is the sum of two exponentials. The slopes of both exponentials are determined by the mean residence time of the liquid slug τ_s and by the mean residence time of the CSTR representing the liquid film /corner flow, respectively.

A relation for $Q_{L,F}$ can be obtained from a liquid mass balance in a frame of reference moving with the bubble. We consider a control volume that consists of an axial portion of the channel where one end is in the liquid slug and the other end is in the bubble region. Then a balance of the liquid inflow and outflow flow rates yields

$$(J - U_B) A_{ch} = (U_{L, \text{film}} - U_B)(A_{ch} - A_B) \quad (40)$$

respectively

$$U_{L, \text{film}} = U_B - (U_B - J) \frac{A_{ch}}{A_{ch} - A_B} \quad (41)$$

In this equation, $U_{L, \text{film}} = U_{L, \text{film}}(y)$ and $A_B = A_B(y)$ represent the mean axial liquid velocity and bubble cross-sectional area, respectively. The position y denotes the control volume outlet and is variable. The liquid volumetric flow rate in the outflow cross-section of the control volume is then given by

$$Q_{L, \text{film}} = U_{L, \text{film}} (A_{ch} - A_B) = \left[U_B - (U_B - J) \frac{A_{ch}}{A_{ch} - A_B} \right] (A_{ch} - A_B) = JA_{ch} - U_B A_B \quad (42)$$

As pointed out by Abiev (2008), the sign of $U_{L, \text{film}}$ and $Q_{L, f}$ can be positive or negative.

For an axi-symmetric bubble with local cross-sectional diameter $d_B(y)$ one obtains from Eq. (41) the result

$$U_{L, \text{film}} \equiv U_B - (U_B - J) \left[1 - \frac{\pi}{4} \left(\frac{d_B}{D_h} \right)^2 \right]^{-1} \quad (43)$$

This relation is very sensitive to the value of d_B . Here, we are interested in the mean liquid velocity in the axial cross-section where the bubble diameter is largest. Thus we take $d_B = \beta D_B$ and compute the mean liquid velocity in the liquid film / corner region from relation

$$U_F \equiv U_B - (U_B - J) \left[1 - \frac{\pi}{4} \left(\frac{\beta D_B}{D_h} \right)^2 \right]^{-1} \quad (44)$$

In the sequel, we consider two different values for β , namely $\beta = 1$ and $\beta = 0.97$. In Tab. 4 we list the values of U_F that are obtained from this equation for the different cases for both values of β . Our RTD model is only reasonable if U_F has the same sign as J , i.e. is positive for upward flow and negative for downward flow. Then, the mean residence time of the CSTR representing the liquid film is computed from $\tau_F \equiv L_{UC} / |U_F|$ while that of the CSTR representing the liquid slug is the same as in the WGO and PD model, namely $\tau_S \equiv L_{UC} / J$.

For the moment, we define the relation between the flow rates $Q_{L,S}$ and $Q_{L,F}$ in the two CSTRs by a weighting factor $\alpha = Q_{L,S} / (Q_{L,S} + Q_{L,F})$. This weighting factor is in the range $0 < \alpha \leq 1$ and will be determined later. In section 4.2 where we consider multiple unit cells, we always assume that all unit cells are identical so that the value of α is the same.

The RTD of the three tank compartment model is then given by

$$E_{UC}^\alpha(t) = 0 \quad (45)$$

for $t < L_{UC} / U_{L,max}^{act}$, and by

$$E_{UC}^\alpha(t) = \alpha \frac{J}{L_{UC}} \exp \left[\frac{J}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_{L,max}^{act}} - t \right) \right] + (1 - \alpha) \frac{U_F}{L_{UC}} \exp \left[\frac{U_F}{L_{UC}} \left(\frac{L_{UC}}{U_{L,max}^{act}} - t \right) \right] \quad (46)$$

for $t \geq L_{UC} / U_{L,max}^{act}$. Introducing the delay time $\tau_D \equiv L_{uc} / |U_{L,max}^{act}|$ according to Eq. (34), as well as τ_F and τ_S we can write the PDD model in the compact form

$$E_{UC}^\alpha(t) = H(t - \tau_D) \left[\frac{\alpha}{\tau_S} \exp \left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S} \right) + \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \exp \left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_F} \right) \right] \quad (47)$$

As required, the integral of Eq. (47) is unity, see Appendix B.1.1.

For the mean residence time we obtain the result

$$\tau_{UC}^\alpha \equiv \bar{t}_{UC}^\alpha = \int_0^\infty t E_{UC}^\alpha(t) dt = \tau_D + \alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F, \quad (48)$$

see Appendix B.1.2., and for the variance

$$\sigma_{\alpha UC}^2 = 2\alpha\tau_S^2 + 2(1-\alpha)\tau_F^2 - [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F]^2, \quad (49)$$

see Appendix B.1.3. Introducing the non-dimensional time

$$\theta_{UC}^\alpha \equiv \frac{t - \tau_D}{\tau_{UC}^\alpha} = \frac{t - \tau_D}{\tau_D + \alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F} \quad (50)$$

we can write the PDD model in the form

$$\begin{aligned} E_{\theta, UC}^\alpha(\theta) &= \tau_{UC}^\alpha E_{UC}^\alpha(t) \\ &= \left[\alpha \frac{\tau_{UC}^\alpha}{\tau_S} \exp\left(-\theta_{UC}^\alpha \frac{\tau_{UC}^\alpha}{\tau_S}\right) + (1-\alpha) \frac{\tau_{UC}^\alpha}{\tau_F} \exp\left(-\theta_{UC}^\alpha \frac{\tau_{UC}^\alpha}{\tau_F}\right) \right] H(\tau_{UC}^\alpha \theta_{UC}^\alpha) \end{aligned} \quad (51)$$

When the flow rate of the liquid film region is zero we have $\alpha = 1$ and the PDD model of Eq. (47) becomes equal to the PD model in Eq. (35). Furthermore, the right hand sides of Eq. (48), Eq. (49) and Eq. (51) reduce to those of Eq. (36), Eq. (37) and Eq. (39), respectively.

We now determine a suitable value for α and consider two possible choices. In the first one, we compute α from relation

$$\alpha = \alpha_Q \equiv \frac{Q_{L, tot} - Q_{L, film}}{Q_{L, tot}} \quad (52)$$

With $Q_{L, tot} = J_L A_{ch}$ and Eq. (42) we obtain from Eq. (52) the result

$$\alpha_Q = \frac{J_L A_{ch} - J A_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} = \frac{-J_G A_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} = \frac{-\varepsilon U_B A_{ch} + U_B A_B}{J_L A_{ch}} = \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \quad (53)$$

From the mean residence time of the RTD model given by Eq. (48) we obtain

$$\begin{aligned} \tau_{UC}^\alpha &= \tau_D + \alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F = \frac{C_{cs}}{\lambda} \tau_S + \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \tau_S + \left[1 - \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \tau_F \\ &= \left[\frac{C_{cs}}{\lambda} + \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \frac{L_{UC}}{J} + \left[1 - \frac{U_B}{J_L} \left(\frac{A_B}{A_{ch}} - \varepsilon \right) \right] \frac{L_{UC}}{U_F} \end{aligned} \quad (54)$$

where U_F is given by Eq. (41). The problem of this choice for α is that in general the mean residence time according to Eq. (54) differs from the hydrodynamic residence time of the unit cell given by Eq. (28). In Tab. 4 we list the values of α_Q for both values of β . Also given are values of the relative deviation of the mean residence time from the hydrodynamic residence time. For $\beta = 1$

the relative error is typically about 4 - 9%, whereas it is only about 1 - 7 % for $\beta = 0.97$. For both values of β the relative error is larger for the downward flow case C than for the cases with upward flow. While an relative error in the mean residence time below 7 % may be acceptable for some cases, we nevertheless we disregard this approach to determine α .

In the second approach to determine α we require instead that the mean residence time of the model shall be equal to the mean hydrodynamic residence time. Thus we set $\tau_{UC}^\alpha = \tau_h$ and obtain from Eq. (48) the following relation

$$\alpha = \alpha_h \equiv \frac{\tau_D + \tau_F - \tau_h}{\tau_F - \tau_S} \quad (55)$$

The corresponding values of α_h for each case are listed in Tab. 4. We note that for all cases the differences in the values of α_h and α_Q are small in general.

In Fig. 9 and Fig. 10 a) and b) we compare the PD and PDD model with the numerically evaluated RTD curves for case C, A1 and B1. In these figures, the shaded area represents the numerical evaluated RTD curve (with the values of Δt_{class} as given in Tab. 3) while the lines represents the PD model and the PDD model for two different values of β , respectively. In the linear plots we see that for case C and B1 the peaks of the models are lower than the numerically evaluated RTD. However, the peak of the numerically evaluated RTD may change depending on Δt_{class} , see the discussion above on Fig. 2 a).

Tab. 4: Values of τ_F and α for the PDD model.

Case	$\beta = 1$					$\beta = 0.97$				
	$\frac{U_F}{U_{ref}}$	$\frac{\tau_F}{t_{ref}}$	α_Q	$\frac{\tau_{UC}^{\alpha_Q} - \tau_h}{\tau_h}$	α_h	$\frac{U_F}{U_{ref}}$	$\frac{\tau_F}{t_{ref}}$	α_Q	$\frac{\tau_{UC}^{\alpha_Q} - \tau_h}{\tau_h}$	α_h
A1	0.274	3.65	0.834	3.8%	0.849	0.473	2.12	0.696	1.4%	0.706
A2	0.274	3.65	0.834	4.0%	0.850	0.473	2.12	0.696	1.5%	0.707
B1	0.019	78.0	0.991	7.7%	0.993	0.294	5.10	0.850	5.2%	0.869
B2	0.037	40.6	0.982	7.2%	0.985	0.309	4.85	0.840	4.6%	0.858
C	-0.193	9.07	0.929	9.4%	0.949	-0.465	3.76	0.812	7.4%	0.855

(Approximate location for Fig.9)

For all three cases, the curves of the PDD model intersect that of the PD model and exhibit a flatter slope at high residence times. This can be seen more clearly in the inset graphics with semi-logarithmic representation of the data. Fig. 9 and Fig. 10 a) and b) show that the slope of the PDD model changes at $t / t_{\text{ref}} \approx 4$. For larger residence times the slope becomes flatter. The figures show that the slope of the PDD model at large values of t depends on the value of β . For case C and A1 $\beta = 1$ seems to give better results, while for case B1 it appears that $\beta = 0.97$ may be more appropriate. With the present PDD model the slope of the RTD at large values of t is also much better approximated than by the model E_{U_L} of Wörner et al. (2007). In conclusion the present PDD model with the delay time computed from Eq. (34) and U_F computed from Eq. (44) with $0.97 \leq \beta \leq 1$ is a reasonably good fit to the numerically evaluated RTD, both at small and large residence times, and both, for co-current upward and downward Taylor flow.

(Approximate location for Fig.10)

4.1.3. Steps to determine the parameters of the PD and PDD model

In this subsection we list the sequence of steps which are necessary to determine the parameters of our RTD model. We assume that the following quantities are given:

- Viscosity of continuous phase μ_L
- Interfacial tension σ
- Superficial liquid velocity $J_L = Q_L / A_{\text{ch}}$
- Superficial gas velocity $J_G = Q_G / A_{\text{ch}}$

The individual steps to determine the RTD are then as follows:

1. Compute the capillary number $Ca_j = \mu_L J / \sigma$ where $J = J_G + J_L$
2. Compute the bubble velocity U_B from an empirical correlation, e.g. of drift flux model type or of the form $U_B = U_B(Ca_j)$, see e.g. Angeli and Gavriilidis (2008).
3. Compute the capillary number $Ca = \mu_L U_B / \sigma$

4. Compute the bubble diameter from an empirical correlation $D_B = D_B(Ca)$, see e.g. the review by Angeli and Gavriilidis (2008).
5. Estimate the length of the unit cell L_{UC} and the length of the liquid slug L_S either from experimental data or from empirical correlations, see e.g. Angeli and Gavriilidis (2008) and Fries and von Rohr (2009).
6. Determine $\tau_S = L_{UC} / J$
7. Determine $C_{cs} = U_{mean} / U_{max}$, estimate an appropriate value for λ and compute the delay time $\tau_D = C_{cs} \tau_S / \lambda$. This defines all parameters of the PD model. The PDD model requires additionally the following two steps.
8. Estimate U_F from Eq. (44) (with an appropriate value for β , e.g. 0.97) and determine $\tau_F = L_{UC} / U_F$.
9. Determine the hydrodynamic residence time of one unit cell from relation $\tau_h = L_{UC} / J_L$ and compute the values of α from Eq. (55).

4.2. The RTD for multiple unit cells

In section 4.1 we developed the PD and PDD model for the RTD of a single unit cell. Since Taylor flow consists of a sequence of a large number of unit cells, the single unit cell RTD model is at first of limited practical value. The overall goal is, therefore, to develop a model for the RTD of Taylor flow consisting of n identical unit cells. In this section we investigate in how far this multiple unit cell RTD model can be obtained from the single unit cell RTD model by a convolution procedure.

4.2.1. Convolution procedure

The RTD has the property to transfer any reactor input signal $C_{in}(t)$ to a unique output signal $C_{out}(t)$. Mathematically, this transfer is described by the convolution integral

$$C_{out}(t) = \int_0^t C_{in}(t-t')E(t')dt', \quad (56)$$

see e.g. Levenspiel (1999). Eq. (56) can be written symbolically as

$$C_{out} = C_{in} * E, \quad (57)$$

where C_{out} is the convolution of E with C_{in} . Thus, in passing through the vessel the input signal is modified to give an output signal C_{out} , see Fig. 11 top. The kind of this modification is determined by the RTD.

(Approximate location for Fig.11)

We now consider a bubble train flow consisting of n identical unit cells and assume that the input signal for the first unit cell is an ideal Dirac delta pulse. In this case the output signal of the first unit cell is equal to $E_{\text{UC}}(t)$. Since this RTD is the input signal for the second unit cell, the output signal for the second unit cell is given by the convolution $E_{\text{UC}} * E_{\text{UC}}$. Since the input signal for this convolution is an RTD, the output signal has the properties of an RTD too. It can be considered as an approximation for the residence time distribution of unit cell 2, i.e. $E_{2\text{UC}} = E_{\text{UC}} * E_{\text{UC}}$. Assuming that the RTD of the unit cell can be described by the PDD model E_{UC}^α , we obtain for unit cell n the result

$$E_{n\text{UC}}^\alpha(t) = E_{(n-1)\text{UC}}^\alpha(t) * E_{\text{UC}}^\alpha(t) = \int_0^t E_{(n-1)\text{UC}}^\alpha(t-t')E_{\text{UC}}^\alpha(t')dt', \quad (58)$$

see Fig. 11 bottom. Therefore, we can compute the RTD for a series of n unit cells from the RTD of a single unit cell by successive evaluation of $n-1$ convolutions integrals. Next we present the results of these convolutions both for the PD model and for the PDD model and refer to the Appendices for mathematical details.

4.2.2. PD model and PDD model for multiple unit cells

4.2.2.1. RTD for two unit cells

To evaluate Eq. (58) for $n = 2$ we have to solve the convolution integral

$$E_{2\text{UC}}^\alpha(t) = E_{\text{UC}}^\alpha(t) * E_{\text{UC}}^\alpha(t) = \int_0^t E_{\text{UC}}^\alpha(t-t')E_{\text{UC}}^\alpha(t')dt' \quad (59)$$

As shown in Appendix B.2.1.1, this yields the result

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_S} \right) + \left(\frac{1 - \alpha}{\tau_F} \right)^2 \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_F} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{2}{\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1}} \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \left[\exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_S} \right) - \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_F} \right) \right] \right\} \quad (60)$$

By setting $\alpha = 1$ we obtain from Eq. (60) the RTD for two unit cells of the PD model

$$E_{2UC}(t) = \frac{t - 2\tau_D}{\tau_S^2} \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_S} \right) H(t - 2\tau_D) \quad (61)$$

(see also Appendix A.2.1.1).

As shown in Appendix B.2.1.2, the mean residence time for two unit cells is

$$\tau_{2UC}^{\alpha} \equiv \bar{t}_{2UC}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = 2 \left[\tau_D + \alpha \tau_S + (1 - \alpha) \tau_F \right] = 2\tau_{UC}^{\alpha} \quad (62)$$

For $\alpha = 1$ we obtain the result (see also Appendix A.2.1.2)

$$\tau_{2UC} = 2(\tau_D + \tau_S) \quad (63)$$

The non-dimensional time for two unit cells is defined as

$$\theta_{2UC}^{\alpha} \equiv \frac{t - 2\tau_D}{2\tau_{UC}^{\alpha}} \quad (64)$$

Then, the RTD for two unit cells can be written in the non-dimensional form

$$E_{\theta, 2UC}^{\alpha}(\theta) = 2\tau_{UC}^{\alpha} E_{2UC}^{\alpha}(t) \\ = \left\{ \theta_{2UC}^{\alpha} \left[\alpha^2 \left(\frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_S} \right) + (1 - \alpha)^2 \left(\frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_F} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_F} \right) \right] \right. \\ \left. + 2\tau_{UC}^{\alpha} \frac{2}{\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1}} \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \left[\exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_S} \right) - \exp\left(-\theta_{2UC}^{\alpha} \frac{2\tau_{UC}^{\alpha}}{\tau_F} \right) \right] \right\} \\ \times H(2\tau_{UC}^{\alpha} \theta_{2UC}^{\alpha}) \quad (65)$$

For $\alpha = 1$ we obtain

$$E_{\theta,2UC}(\theta) = \theta_{2UC} \left(\frac{2\tau_{UC}^\alpha}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\theta_{2UC} \frac{2\tau_{UC}^\alpha}{\tau_S} \right) H(2\tau_{UC}^\alpha \theta_{2UC}) \quad (66)$$

We now compare the RTD for two unit cells obtained by this convolution procedure with the numerically evaluated RTD curves. Fig. 12 a) and b) show the results for case A2 and B2 both for the PD model and the PDD model (for two different values of β). Comparing the model RTDs for two unit cells in Fig. 12 a) and b) with those in Fig. 10 a) and b) for one unit cell shows one apparent difference. Namely, for one unit cell the RTD is zero for $t < \tau_D$, jumps to its maximum value at $t = \tau_D$ and decreases monotonically to zero for values $t > \tau_D$. Instead, for two unit cells the model RTD is zero for $t \leq \tau_D$, increases till a peak value is obtained and finally decreases toward zero. The peak value of the RTD is always higher for the PD model than for the PDD model, both for the single unit cell and for two unit cells. Fig. 12 a) and b) show that the height of the peak value of the PDD model is very sensitive to the value of β . We recall that, as noted before, the height of the peak value of the numerically evaluated RTD is sensitive to the value of Δt_{class} . In all cases, the RTD curve of the PDD model intersects that of the PD model, giving lower values of the RTD at low values of t and higher values of the RTD at large values of t as compared to the PD model. Due to this behaviour the PDD model provides a better fit to the long tails of the numerical RTD for two unit cells, see Fig. 12 a) and b). Interestingly, in the numerical RTD there appears a second peak at $t/t_{ref} \approx 4.3$ for case A2 and for $t/t_{ref} \approx 6$ for case B2. The inset graphics in Fig. 12 a) and b) show, that at high values of t the slope of the numerical RTD is well approximated by the PDD model with a value of $\beta = 1$ for case A2, and $\beta = 0.97$ for case B2.

4.2.2.2. RTD for three unit cells

For the PD model, the output signal for three unit cells is given by

$$E_{3UC}(t) = E_{2UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{2UC}(t-t') E_{UC}(t') dt' \quad (67)$$

The evaluation of this convolution integral yields the result

$$E_{3UC}(t) = \frac{(t-3\tau_D)^2}{2\tau_S^3} \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_S} \right) H(t-3\tau_D), \quad (68)$$

see Appendix A.2.2.1. The mean residence time is

$$\tau_{3UC} \equiv \bar{t}_{3UC} = \int_0^\infty t E_{3UC}(t) dt = 3(\tau_S + \tau_D) = 3\tau_{UC}, \quad (69)$$

see Appendix A.2.2.2. The non-dimensional time for three unit cells is defined as

$$\theta_{3UC} \equiv \frac{t - 3\tau_D}{3\tau_{UC}} \quad (70)$$

so that Eq. (68) can be written in the following non-dimensional form

$$E_{\theta,3UC} \equiv 3\tau_{UC} E_{3UC}(t) = \frac{\theta_{3UC}^2}{2} \left(3 \frac{\tau_{UC}}{\tau_S} \right)^3 \exp\left(-3\theta_{3UC} \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right) H(3\tau_{UC}\theta_{3UC}) \quad (71)$$

For the PDD model, the RTD $E_{3UC}^\alpha(t)$ for three unit cells becomes very complicated so that the convolution integral is evaluated by Laplace transformation. The result can be found at the end of Appendix C and is not repeated here.

In Fig. 13 we compare the RTD of the PD and PDD model for three unit cells with the numerically evaluated RTD curves for case A1 and B1. Similar as for two unit cells, there is a notable difference between the heights of the peaks. Higher residence times are not accurately represented by the PD model but are reasonably represented by the PDD model. However both for the PD model and the PDD model, the location of the peak of the RTD is shifted to later times as compared to the numerically evaluated RTD. It is expected that this discrepancy will even increase for larger numbers of unit cells in series.

(Approximate location for Fig.12)

(Approximate location for Fig.13)

4.2.2.3. General RTD model

The RTD of the PD model for four unit cells is

$$E_{4UC}(t) = \frac{(t - 4\tau_D)^3}{6\tau_S^4} \exp\left(-\frac{t - 4\tau_D}{\tau_S}\right) H(t - 4\tau_D) \quad (72)$$

see Appendix A.2.3. The mean residence time is

$$\tau_{4UC} \equiv \bar{t}_{4UC} = \int_0^{\infty} t E_{4UC}(t) dt = 4(\tau_S + \tau_D) = 4\tau_{UC} \quad (73)$$

As shown in Appendix C, the PD model for n identical unit cells in series is

$$E_{nUC}(t) = \frac{(t - n\tau_D)^{n-1}}{(n-1)! \tau_S^n} \exp\left(-\frac{t - n\tau_D}{\tau_S}\right) H(t - n\tau_D) \quad (74)$$

The mean residence time of this RTD is

$$\tau_{nUC} = n(\tau_S + \tau_D) \quad (75)$$

With the non-dimensional time defined in Eq. (25), the RTD of the PD model for n unit cells can be written in the general form

$$E_{\theta, nUC}(\theta) = n\tau_{UC} E_{nUC}(t) = \frac{\theta^{n-1}}{(n-1)!} \left(n \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right)^n \exp\left(-n\theta \frac{\tau_{UC}}{\tau_S}\right) H(n\tau_{UC}\theta_{nUC}) \quad (76)$$

This RTD for a cascade of n identical unit cells is equivalent to the RTD of a cascade of n identical CSTRs in series given in Eq. (20). For $\tau_D = 0$ we have $\tau_{UC} = \tau_S$ and Eq. (76) becomes identical to Eq. (20).

For the PDD model, the RTD becomes increasingly complicated for an increasing number of unit cells, see Appendix C. Therefore, this model is hardly useful for large values of n . Thus, in future simpler models for a large number of unit cells shall be developed which accurately represent the tail of the RTD, and, even more important, correctly predict both the sharp increase of the RTD for values of t slightly higher than the delay time and the location of the peak value of the RTD.

5. Conclusions

In this report we used results from direct numerical simulations of bubble train flow in a square vertical mini-channel to develop an analytical model for prediction of the liquid phase residence time distribution from integral flow parameters. For this purpose, the unit cell RTD model of Wörner, Ghidersa, Onea (2007) (the WGO model) which was developed for co-current upward flow and is represented by a compartment model consisting of a plug flow reactor (PFR) and a continuous-stirred-tank reactor (CSTR) in series was improved with respect to two aspects. First, in the peak-decay (PD) model the delay time of the RTD (which corresponds to the residence time of the PFR) is formulated in such a way that the model is valid for both, co-current upward and downward bubble train flow. Second, to account better for the long tails of the RTD, the compartment model was further refined and consists in the peak-decay-decay (PDD) model of a PFR in series with two CSTRs in parallel. The two CSTRs represent the liquid slug and liquid film / corner flow region, respectively. Both CSTRs have a different mean residence time. The resulting RTD consists of the superposition of two decaying exponential terms showing different slopes. It is shown that the PDD model accurately represents the numerically evaluated unit cell RTD for different flow conditions.

In practical applications, not the RTD of the unit cell but that of a bubble train flow or Taylor flow consisting of a finite number of unit cells is of interest. In this report, the RTD for n unit cells in series is determined from the unit cell RTD by a $(n-1)$ -fold convolution procedure. For the PD model these convolutions can be evaluated analytically and yield a rather simple and general expression. For the PDD model, however, the analytical evaluation of these convolution integrals is becoming increasingly complex and is - without further approximations - of limited practical use for $n > 4$. The comparison of the convolution based PD and PDD models for $n = 2$ and $n = 3$ with the numerically evaluated RTD has shown, however, that the agreement is not satisfactory. In particular, the residence time where the RTD obeys its peak value is over predicted by the models. It appears that this discrepancy even increases with increasing value of n . Thus we conclude that in future the RTD model for multiple unit cells should be further improvement.

Concerning the unit cell RTD, further issues that should be investigated in future are the consideration of numerical simulations with longer liquid slugs and the reason for the appearance of a second peak in the numerically evaluated unit cell RTD at the residence time where - in a semi-logarithmic representation - the RTD changes its slope. While measurements of the unit cell RTD are not available in literature, there exist experimental data for a single channel that should be used for ultimate verification of the RTD model for multiple unit cells.

Acknowledgement

The supports of EU Erasmus program, of Institute for Nuclear and Energy Technologies at Forschungszentrum Karlsruhe and of Institute of Science and Technology at Sakarya University are gratefully acknowledged.

Nomenclature

Bo	Bodenstein number
C	Tracer concentration, mol/m ³
C_{cs}	Ratio between mean and maximum velocity in laminar flow through a channel
Ca	Capillary number
d_B	Bubble diameter at a certain axial position of the bubble, m
D_B	Maximum bubble diameter, m
d_{film}	Thickness of liquid film between gas bubble and channel wall, m
D_h	Hydraulic diameter of channel, m
\mathcal{D}_{tracer}	Molecular diffusion coefficient of tracer in liquid phase, m ² /s
E	Residence time distribution (RTD), 1/s
E_θ	Non-dimensional RTD
E_{UC}^α	Unit cell RTD for PDD model, 1/s
F	Cumulative residence time distribution function
f	Liquid volumetric fraction in a mesh cell
J	Total superficial velocity, m/s
J_G	Superficial velocity of gas phase, m/s
J_L	Superficial velocity of liquid phase, m/s
L_{ax}	Axial length of computational domain, m
L_{ref}	Reference length scale, m
L_S	Liquid slug length, m
L_{UC}	Length of unit cell, m
L_x, L_y, L_z	Physical dimensions of computational domain, m

n	Number of CSTRs or unit cells in series
N_{cross}	Number of times virtual particles must cross the domain to obtain the RTD
N_p	Number of particles
N_t	Number of time steps
N_{UC}	Number of unit cells
Q	Volumetric flow rate, m ³ /s
Re_B	Bubble Reynolds number
t	Time, s
t_{ref}	Reference time scale, s
\bar{t}	Mean residence time, s
Δt	Time step width, s
Δt_{class}	Time interval of classes in the RTD, s
U_B	Bubble velocity, m/s
U_F	Mean velocity in liquid film and corner flow region in PDD model, m/s
U_L	Mean liquid velocity in the computational domain, m/s
$U_{L,\text{film}}$	Mean velocity in the liquid film at a certain axial position, m/s
$U_{L,\text{max}}^{\text{act}}$	Actual maximum axial velocity in the liquid slug, m/s
$U_{L,\text{max}}^{\text{th}}$	Maximum axial velocity in fully developed Poiseuille flow, m/s
U_{ref}	Reference velocity scale, m/s
V	Volume, m ³

Greek symbols

α	Weighting factor in PDD model
β	Pre-factor of bubble diameter for computation of U_F in PDD model

δ	Dirac delta function
ε	Gas volume fraction in the unit cell
θ	Dimensionless time, $\theta \equiv t / \bar{t}$
λ	Ratio $U_{L,\max}^{\text{act}} / U_{L,\max}^{\text{th}}$
μ	Dynamic viscosity, Pa s
ρ	Density, kg/m ³
σ	Coefficient of surface tension, N/m
σ^2	Variance of RTD, s ²
σ_θ^2	Non-dimensional variance of RTD
τ	Mean residence time, s
τ_B	Bubble break through time, s
τ_D	Delay time, s
τ_F	Mean residence time for liquid film and corner region in PDD model, s
τ_h	Mean hydrodynamic residence time, s
τ_S	Mean residence time for liquid slug, s

Subscripts

B	Bubble
F	Liquid film
G	Gas phase
L	Liquid phase
p	Particle
ref	Reference value
S	Liquid slug
UC	Unit cell

Abbreviations

BTF	Bubble Train Flow
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
PD	Peak-Decay
PDD	Peak-Decay-Decay
PFR	Plug Flow Reactor
RTD	Residence Time Distribution
UC	Unit cell
WGO	RTD model of <u>W</u> örner, <u>G</u> hidersa, <u>O</u> nea (2007)

References

- Abiev, R. Sh., 2008. Simulation of the Slug Flow of a Gas-Liquid System in Capillaries. *Theor. Found. Chem. Eng.* 42, 105–127.
- Angeli, P., Gavriilidis, A., 2008. Hydrodynamics of Taylor flow in small channels: a review. *Proc. IMechE Part C: J. mech. Eng. Sci.* 222, 737–751.
- Bauer, T., Guettel, R., Roy, S., Schubert, M., Al-Dahhan, M., Lange, R., 2005. Modelling and simulation of the monolithic reactor for gas-liquid-solid reactions. *Chem. Eng. Res. Design* 83, 811–819.
- Bakker, J.J.W., Kreutzer, M., de Lathouder, K., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Wallin, S.A., 2005. Hydrodynamic properties of a novel ‘open wall’ monolith reactor. *Catalysis Today* 105, 385–390.
- Bradford, M.C.J., Tem M., Pollack, A., 2005. Monolith loop catalytic membrane reactor for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General* 283, 39–46.
- Burns, J.R., Ramshaw, C., 2001. The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries. *Lab Chip* 1, 10–15.
- De Deugd, R.M., Chougule, R.B., Kreutzer, M.T., Meeuse, F.M., Grievink, J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 2003. Is a monolithic loop reactor a viable option for Fischer-Tropsch synthesis? *Chem. Eng. Sci.* 58, 583–591.
- Edvinsson Albers, R., Nyström, M., Siverström, M., Sellin, A., Dellve, A.-C., Andersson, U., Herrmann, W., Berglin, Th., 2001. Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation. *Catalysis Today* 69, 247–252.
- Fogler, H.S., 1986. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall.
- Fries, D.M., von Rohr, P.R., 2009. Impact of inlet design on mass transfer in gas-liquid rectangular microchannels. *Microfluid Nanofluid* 6, 27–35.
- Ghidiersa, B., Wörner, M., Cacuci, D.G., 2004. Exploring the flow of immiscible fluids in a square vertical mini-channel by direct numerical simulation. *Chem. Eng. J.* 101, 285–294.
- Günther, A., Khan, S.A., Thalmann, M., Trachsel, F., Jensen, K.F., 2004. Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow. *Lab Chip* 4, 278–286.
- Güttel R., Kunz, U., Turek, T., 2008. Reactors for Fischer-Tropsch synthesis. *Chem. Eng. Technol.* 31, 746–754.
- Haverkamp, V., Hessel, V., Löwe, H., Menges, G., Warnier, M.J.F., Rebrov, E.V., de Croon, M.H.J.M., Schouten, J.C., Liauw, M., 2006. Hydrodynamics and mixer-induced bubble formation in microbubble columns with single and multiple channels. *Chem. Eng. Technol.* 29, 1015–1026.

- Heibel, A.K., Lebens, P.J.M., Middelhoff, J.W., Kapteijn, F., Moulijn, J., 2005. Liquid residence time distribution in the film flow monolith reactor. *AICHE J.* 51, 122–133.
- Jähnisch, K., Baerns, M., Hessel, V., Ehrfeld, W., Haverkamp, V., Löwe, H., Wille, Ch., Guber, A., 2000. Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors. *J. Fluor. Chem.* 105, 117-128.
- Kreutzer, M.T., Bakker, J.J.W., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Verheijen, P.J.T., 2005a. Scaling-up multiphase monolith reactors: linking residence time distribution and feed maldistribution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4898–4913.
- Kreutzer, M.T., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Heiszwolf, J.J., 2005b. Multiphase monolith reactors: chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5895–5916.
- Kulkarni, R., Natividad, R., Wood, J., Stitt, E.H., Winterbottom, J.M., 2005. A comparative study of residence time distribution and selectivity in a monolith CDC reactor and a trickle bed reactor. *Catalysis Today* 105, 455–463.
- Levenspiel, O., 1999. *Chemical Reaction Engineering*, third ed. Wiley, New York.
- Liu, W., Hu, J., Wang, Y., 2009. Fischer-Tropsch synthesis on ceramic monolith-structured catalysts. *Catalysis Today* 140, 142–148.
- Lohse, S., Kohnen, B.T., Janasek, D., Dittrich, P.S., Franzke, J., Agar, D.W., 2008. A novel method for determining the residence time distribution in intricately structured microreactors. *Lab Chip* 8, 431–438.
- Mantle, M.D., Sederman, A.J., Gladden, L.F., Raymahasay, S., Winterbottom, J.M., Stitt, E.H., 2002. Dynamic MRI visualization of two-phase flow in a ceramic monolith. *AIChE J.* 48, 909–912.
- Martin, A.D., 2000. Interpretation of residence time distribution data. *Chem. Eng. Sci.* 55, 5907–5917.
- Mc Collum, P.A., Brown, B.F., 1965. *Laplace Transform Tables and Theorems*. Holt, Rinehart and Winston, New York.
- Nauman, E.B., 2008. Residence time theory. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 3752–3766.
- Özkan, F., Wörner, M., Wenka, A., Soyhan, H.S., 2007. Critical evaluation of CFD codes for interfacial simulation of bubble-train flow in a narrow channel. *Int. J. Numer. Meth. Fluids* 55, 537–564.
- Öztaskin, M.C., Wörner, M., Soyhan, H.S., 2009. Numerical investigation of the stability of bubble train flow in a square mini-channel. *Phys. Fluids* 21, 042108-1 – 042108-17.
- Patrick, R.H. Jr., Klindera, T., Crynes L.L., Cerro, R.L., Abraham, M.A., 1995. Residence time distribution in three-phase monolith reactor. *AIChE J.* 41, 649–657.
- Pedersen, H., Horvath, C., 1981. Axial dispersion in a segmented gas-liquid flow. *Ind. & Eng. Chem. Fund.* 20, 181–186.

- Roberts, G.E., Kaufman, H., 1966. Table of Laplace Transforms. W.B. Saunders Company, Philadelphia and New York.
- Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P., Turek, S., 2004. Monoliths as multiphase reactors: a review. *AICHE J.* 50, 2918–2938.
- Sabisch, W., 2000. Dreidimensionale numerische Simulation der Dynamik von aufsteigenden Einzelblasen und Blasenschwärmen mit einer Volume-of-Fluid Methode. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6478, Juni 2000.
- Sabisch, W., Wörner, M., Grötzbach, G., Cacuci, D.G., 2001. 3D volume-of-fluid simulation of a wobbling bubble in a gas–liquid system of low Morton number. In: *Proc. 4th Int. Conf. Multiphase Flow*, New Orleans, USA, May 27–June 1, 2001.
- Salman, W., Gavriilidis, A., Angeli, P., 2004. A model for predicting axial mixing during gas-liquid Taylor flow in microchannels at low Bodenstein numbers. *Chem. Eng. J.* 101, 391–396.
- Salman, W., Angeli, P., Gavriilidis, A., 2005. Sample pulse broadening in Taylor flow microchannels for screening applications. *Chem. Eng. Technol.* 28, 509–514.
- Salman, W., Gavriilidis, A., Angeli, P., 2007. Axial mass transfer in Taylor flow through circular microchannels. *AICHE J.* 53, 1413–1428.
- Shah, R.K., London, A.L., 1978. Laminar flow forced convection in ducts. Academic Press, pg. 198.
- Sun, J., Ju, J., Ji, L., Zhang, L., Xu, N., 2008. Synthesis of biodiesel in capillary microreactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 1398–1403.
- Thulasidas, T.C., Abraham, M.A., Cerro, R.L., 1997. Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 52, 2947–2962.
- Thulasidas, T.C., Abraham, M.A., Cerro, R.L., 1999. Dispersion during bubble-train flow in capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 54, 61–76.
- Trachsel, F., Günther, A., Khan, S., Jensen, K.F., 2005. Measurement of residence time distribution in microfluidic systems. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5729–5737.
- Tsoligkas, A.N., Simmons, M.J.H., Wood, J., 2007. Influence of orientation upon the hydrodynamics of gas-liquid flow for square channels in monolith supports. *Chem. Eng. Sci.* 62, 4365–4378.
- Wörner, M., Ghidersa, B., Onea, A., 2007. A model for the residence time distribution of bubble-train-flow in a square mini-channel based on direct numerical simulation results. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 28, 83–94.
- Yawalkar, A.A., Sood, R., Kreutzer, M.T., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 2005. Axial mixing in monolith reactors: effect of channel size. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 2046–2057.

Appendix A. Integral evaluations for PD model

To evaluate the various integrals in this Appendix and in Appendix B we will - without further notice - take advantage of the identity

$$\int_0^{\infty} z^{n-1} e^{-z/a} dz = (n-1)! a^n$$

A.1. Evaluations for one unit cell

A.1.1. Integral of RTD

The integral of the PD model for one unit cell is

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{UC}(t) dt &= \int_0^{\infty} H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{\tau_D}^{\infty} \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_S} dt \\ &= \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[-\tau_S e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -e^{\tau_D/\tau_S} \left[e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -e^{\tau_D/\tau_S} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] = e^0 = 1 \end{aligned}$$

A.1.2. Mean residence time

The mean residence time of the PD model for one unit cell is

$$\begin{aligned} \tau_{UC} &= \int_0^{\infty} t E_{UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{\tau_D}^{\infty} t \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} t e^{-t/\tau_S} dt \\ &= \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[\tau_S^2 (-t \tau_S^{-1} - 1) e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[(t \tau_S^{-1} + 1) e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[t \tau_S^{-1} e^{-t/\tau_S} + e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} \\ &= -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} t \tau_S^{-1} e^{-t/\tau_S} + 0 - (\tau_D \tau_S^{-1} e^{-\tau_D/\tau_S}) - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{\tau_S e^{t/\tau_S}} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] \\ &= -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{z/\tau_S}} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] = -\tau_S e^{\tau_D/\tau_S} \left[\frac{1}{\infty} - e^{-\tau_D/\tau_S} (\tau_D \tau_S^{-1} + 1) \right] = \tau_D + \tau_S \end{aligned}$$

A.1.3. Variance

The variance of the PD model for one unit cell is

$$\sigma_{UC}^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_{UC})^2 E_{UC}(t) dt = \int_0^{\infty} (t - (\tau_D + \tau_S))^2 H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - \tau_D$ so that $dz = dt$. This gives

$$\begin{aligned}
\sigma_{UC}^2 &= \int_0^{\infty} (t - (\tau_D + \tau_S))^2 H(t - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - \tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-\tau_D}^{\infty} (z - \tau_S)^2 H(z) \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} dz \\
&= \tau_S^{-1} \int_0^{\infty} (z^2 - 2z\tau_S + \tau_S^2) e^{-z/\tau_S} dz = \tau_S^{-1} \left[\int_0^{\infty} (z^2 e^{-z/\tau_S} - 2\tau_S z e^{-z/\tau_S} + \tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) dz \right] \\
&= \tau_S^{-1} \left\{ \left[(-z^2 \tau_S - 2z\tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} - 2\tau_S \left[\tau_S^2 (-z\tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} + \tau_S^2 \left[-\tau_S e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \right\} \\
&= \tau_S^{-1} \left\{ \left(-\lim_{z \rightarrow \infty} (z^2 \tau_S e^{-z/\tau_S}) - \lim_{z \rightarrow \infty} (2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) \right) + 2\tau_S^3 \right. \\
&\quad \left. + 2\tau_S^3 \left[\lim_{z \rightarrow \infty} z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} - 1 \right] - \tau_S^3 [0 - 1] \right\} \\
&= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S}{\tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S^2}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} \right) + 2\tau_S^3 \left(\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{\tau_S e^{z/\tau_S}} - 1 \right) + \tau_S^3 \right] \\
&= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-2} e^{z/\tau_S}} - \frac{2\tau_S^2}{\infty} \right) + 2\tau_S^3 \left(\frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 1}{\lim_{z \rightarrow \infty} e^{z/\tau_S}} - 1 \right) + \tau_S^3 \right] \\
&= \tau_S^{-1} \left[\left(2\tau_S^3 - \frac{2\tau_S}{\infty} \right) + 2\tau_S^3 (0 - 1) + \tau_S^3 \right] = \tau_S^{-1} (2\tau_S^3 - 2\tau_S^3 + \tau_S^3) = \tau_S^2
\end{aligned}$$

A.2. Evaluations for multiple unit cells

A.2.1. Evaluations for two unit cells

A.2.1.1. Convolution integral for two unit cells

The convolution integral of the PD model for two unit cells is

$$E_{2UC}(t) = E_{UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{UC}(t - t') E_{UC}(t') dt'$$

This integral is given by

$$\begin{aligned}
E_{2UC}(t) &= \int_0^t H(t - t' - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t - t' - \tau_D)/\tau_S} H(t' - \tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t' - \tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \int_0^t H(t - t' - \tau_D) H(t' - \tau_D) \tau_S^{-2} e^{-(t - 2\tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \tau_S^{-2} e^{-(t - 2\tau_D)/\tau_S} \int_0^t H(t - t' - \tau_D) H(t' - \tau_D) dt'
\end{aligned}$$

To evaluate the integral with the two Heaviside step functions we introduce the substitution $u \equiv t' - \tau_D$ so that $du = dt'$. This gives

$$I \equiv \int_0^t H(t-t'-\tau_D)H(t'-\tau_D)dt' = \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)H(u)du = \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)du$$

Next we introduce a second substitution $w \equiv -u + t - 2\tau_D$ so that $dw = -du$. This gives

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D)du = - \int_{t-2\tau_D}^{-\tau_D} H(w)dw = \int_{-\tau_D}^{t-2\tau_D} H(w)dw = \int_0^{t-2\tau_D} H(w)dw \\ &= H(t-2\tau_D) \int_0^{t-2\tau_D} dw = H(t-2\tau_D)[w]_0^{t-2\tau_D} = (t-2\tau_D)H(t-2\tau_D) \end{aligned}$$

Thus, we obtain

$$E_{2UC}(t) = H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S}$$

The integral of $E_{2UC}(t)$ is given by

$$\int_0^{\infty} E_{2UC}(t)dt = \int_0^{\infty} H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 2\tau_D$ and obtain

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{2UC}(t)dt &= \int_0^{\infty} H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-2\tau_D}^{\infty} H(z)z\tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \tau_S^{-2} \int_0^{\infty} z e^{-z/\tau_S} dz = \tau_S^{-2} \left[\tau_S^2 (-z\tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} = - \left[(z\tau_S^{-1} + 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \\ &= - \left[z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} = - \lim_{z \rightarrow \infty} z\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} - 0 + 0 + 1 \\ &= 1 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{\tau_S e^{z/\tau_S}} = 1 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 1}{\lim_{z \rightarrow \infty} e^{z/\tau_S}} = 1 - \frac{1}{\infty} = 1 \end{aligned}$$

A.2.1.2. Mean residence time for two unit cells

The mean residence time for a length of two unit cells is

$$\bar{t}_{2UC} = \int_0^{\infty} t E_{2UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D)\tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 2\tau_D$ and obtain

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC} &= \int_0^{\infty} t E_{2UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t-2\tau_D)(t-2\tau_D) \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} dt \\
&= \int_{-2\tau_D}^{\infty} (z+2\tau_D) H(z) z \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz = \int_0^{\infty} (z+2\tau_D) z \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} dz \\
&= \tau_S^{-2} \int_0^{\infty} [z^2 e^{-z/\tau_S} + 2\tau_D z e^{-z/\tau_S}] dz
\end{aligned}$$

and thus

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC} &= \tau_S^{-2} \left\{ \left[(-z^2 \tau_S - 2z \tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} + 2\tau_D \left[\tau_S^2 (-z \tau_S^{-1} - 1) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \right\} \\
&= \tau_S^{-2} [2\tau_S^3 + 2\tau_D \tau_S^2] = 2(\tau_S + \tau_D)
\end{aligned}$$

A.2.2. Evaluations for three unit cells

A.2.2.1. Convolution integral for three unit cells

The convolution integral of the PD model for three unit cells is

$$E_{3UC}(t) = E_{2UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{2UC}(t-t') E_{UC}(t') dt'$$

This integral is given by

$$\begin{aligned}
E_{3UC}(t) &= \int_0^t H(t-t'-2\tau_D)(t-t'-2\tau_D) \tau_S^{-2} e^{-(t-t'-2\tau_D)/\tau_S} H(t'-\tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \int_0^t H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) (t-t'-2\tau_D) \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt' \\
&= \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} \int_0^t (t-t'-2\tau_D) H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) dt'
\end{aligned}$$

To evaluate the integral with the two Heaviside step functions we introduce the substitution $u \equiv t' - \tau_D$ so that $du = dt'$. This gives

$$\begin{aligned}
I &\equiv \int_0^t (t-t'-2\tau_D) H(t-t'-2\tau_D) H(t'-\tau_D) dt' = \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} (t-u-3\tau_D) H(t-u-3\tau_D) H(u) du \\
&= \int_0^{t-\tau_D} (t-u-3\tau_D) H(t-u-3\tau_D) du
\end{aligned}$$

Next we introduce a second substitution $w \equiv -u + t - 3\tau_D$ so that $dw = -du$. This gives

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{t-3\tau_D} (t-u-3\tau_D)H(t-u-3\tau_D)du = - \int_{t-3\tau_D}^{-2\tau_D} wH(w)dw = \int_{-2\tau_D}^{t-3\tau_D} wH(w)dw \\ &= \int_0^{t-3\tau_D} wH(w)dw = H(t-3\tau_D) \int_0^{t-3\tau_D} wdw = H(t-3\tau_D) \left[\frac{w^2}{2} \right]_0^{t-3\tau_D} \\ &= \frac{1}{2}(t-3\tau_D)^2 H(t-3\tau_D) \end{aligned}$$

Thus, we obtain

$$E_{3UC}(t) = H(t-3\tau_D) \frac{1}{2}(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S}$$

The integral of $E_{3UC}(t)$ is given by

$$\int_0^{\infty} E_{3UC}(t)dt = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 3\tau_D$ and obtain

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{3UC}(t)dt &= \int_0^{\infty} \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt = \int_{-3\tau_D}^{\infty} \frac{1}{2} H(z)z^2 \tau_S^{-3} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z/\tau_S} dz = \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[(-z^2 \tau_S - 2z\tau_S^2 - 2\tau_S^3) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[-z^2 \tau_S e^{-z/\tau_S} - 2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S} - 2\tau_S^3 e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} E_{3UC}(t)dt &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left[\left(-\lim_{z \rightarrow \infty} (z^2 \tau_S e^{-z/\tau_S}) - \lim_{z \rightarrow \infty} (2z\tau_S^2 e^{-z/\tau_S}) - 0 \right) + 0 + 0 + 2\tau_S^3 \right] \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z^2 \tau_S}{e^{z/\tau_S}} - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S^2}{e^{z/\tau_S}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{2z\tau_S}{\tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S^2}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-1} e^{z/\tau_S}} \right) \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} 2\tau_S}{\lim_{z \rightarrow \infty} \tau_S^{-2} e^{z/\tau_S}} - \frac{2\tau_S^2}{\infty} \right) = \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left(2\tau_S^3 - \frac{2\tau_S}{\infty} \right) = 1 \end{aligned}$$

A.2.2.2. Mean residence time for three unit cells

The mean residence time for three unit cells is

$$\bar{t}_{3UC} = \int_0^{\infty} t E_{3UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 3\tau_D$ and obtain

$$\begin{aligned} \bar{t}_{3UC} &= \int_0^{\infty} t E_{3UC}(t) dt = \int_0^{\infty} t \frac{1}{2} H(t-3\tau_D)(t-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-3\tau_D)/\tau_S} dt \\ &= \int_{-3\tau_D}^{\infty} \frac{1}{2} (z+3\tau_D) H(z) z^2 \tau_S^{-3} e^{-z/\tau_S} dz \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \int_0^{\infty} (z+3\tau_D) z^2 e^{-z/\tau_S} dz = \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \int_0^{\infty} [z^3 e^{-z/\tau_S} + 3\tau_D z^2 e^{-z/\tau_S}] dz \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-3} \left\{ \left[-\tau_S z^3 e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} - \left(-3\tau_S \int_0^{\infty} z^2 e^{-z/\tau_S} du \right) \right\} + 3\tau_D \left[\left(-z^2 \tau_S - 2z \tau_S^2 - 2\tau_S^3 \right) e^{-z/\tau_S} \right]_0^{\infty} \end{aligned}$$

and thus

$$\bar{t}_{3UC} = \frac{1}{2} \tau_S^{-3} (6\tau_S^4 + 3\tau_D 2\tau_S^3) = 3(\tau_S + \tau_D)$$

A.2.3. Evaluations for four unit cells

The convolution integral for four unit cells is

$$E_{4UC}(t) = E_{3UC}(t) * E_{UC}(t) = \int_0^t E_{3UC}(t-t') E_{UC}(t') dt'$$

This integral is given by

$$\begin{aligned} E_{4UC}(t) &= \int_0^t \frac{1}{2} H(t-t'-3\tau_D)(t-t'-3\tau_D)^2 \tau_S^{-3} e^{-(t-t'-3\tau_D)/\tau_S} H(t'-\tau_D) \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} dt' \\ &= \int_0^t \frac{1}{2} H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) (t-t'-3\tau_D)^2 \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} dt' \\ &= \frac{1}{2} \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S} \int_0^t (t-t'-3\tau_D)^2 H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) dt' \end{aligned}$$

To evaluate the integral we introduce the substitution $u \equiv t' - \tau_D$ so that $du = dt'$. This gives

$$\begin{aligned}
I &\equiv \int_0^t (t-t'-3\tau_D)^2 H(t-t'-3\tau_D) H(t'-\tau_D) dt' \\
&= \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) H(u) du = \int_0^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) du
\end{aligned}$$

Next we introduce a second substitution $w \equiv -u + t - 4\tau_D$ so that $dw = -du$. This gives

$$\begin{aligned}
I &= \int_0^{t-\tau_D} (t-u-4\tau_D)^2 H(t-u-4\tau_D) du = - \int_{t-4\tau_D}^{-3\tau_D} w^2 H(w) dw = \int_{-3\tau_D}^{t-4\tau_D} w^2 H(w) dw \\
&= \int_0^{t-4\tau_D} w^2 H(w) dw = H(t-4\tau_D) \int_0^{t-4\tau_D} w^2 dw = H(t-4\tau_D) \left[\frac{w^3}{3} \right]_0^{t-4\tau_D} \\
&= \frac{1}{3} (t-4\tau_D)^3 H(t-4\tau_D)
\end{aligned}$$

Thus, we obtain

$$E_{4UC}(t) = H(t-4\tau_D) \frac{1}{6} (t-4\tau_D)^3 \tau_S^{-4} e^{-(t-4\tau_D)/\tau_S}$$

Appendix B. Integral evaluations for the PDD model

B.1. Evaluations for one unit cell

B.1.1. Integral of the PDD model

The integral of the PDD model is

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} E_{\text{UC}}^{\alpha}(t) dt &= \int_0^{\infty} H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \int_{\tau_D}^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \alpha \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_S} dt + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{\tau_D/\tau_F} \int_{\tau_D}^{\infty} e^{-t/\tau_F} dt \\
 &= \alpha \tau_S^{-1} e^{\tau_D/\tau_S} \left[-\tau_S e^{-t/\tau_S} \right]_{\tau_D}^{\infty} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{\tau_D/\tau_F} \left[-\tau_F e^{-t/\tau_F} \right]_{\tau_D}^{\infty} \\
 &= -\alpha e^{\tau_D/\tau_S} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_S} \right] - (1-\alpha) e^{\tau_D/\tau_F} \left[0 - e^{-\tau_D/\tau_F} \right] = \alpha + (1-\alpha) = 1
 \end{aligned}$$

B.1.2. Mean residence time

The mean residence time of the PDD model for a single unit cell is

$$\bar{t}_{\text{UC}}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{\text{UC}}^{\alpha}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt$$

To evaluate the integral we introduce the substitution $z \equiv t - \tau_D$ so that $dz = dt$. This gives

$$\begin{aligned}
 \bar{t}_{\text{UC}}^{\alpha} &= \int_0^{\infty} t H(t - \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F} \right] dt \\
 &= \int_{-\tau_D}^{\infty} (z + \tau_D) H(z) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
 &= \int_0^{\infty} (z + \tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
 \bar{t}_{\text{UC}}^{\alpha} &= \tau_D \int_0^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F} \right] dz + \int_0^{\infty} \left[\alpha \tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F} \right] dz \\
 &= \tau_D \left[\alpha \tau_S^{-1} \tau_S + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F \right] + \alpha \tau_S^{-1} \tau_S^2 + (1-\alpha) \tau_F^{-1} \tau_F^2 = \tau_D + \alpha \tau_S + (1-\alpha) \tau_F
 \end{aligned}$$

B.1.3. Variance

The variance of the PDD model for a single unit cell can be computed as follows

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^{\infty} (t - \bar{t}_{UC}^{\alpha})^2 E_{UC}^{\alpha}(t) dt \\ &= \int_0^{\infty} [t - (\tau_D + \alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F)]^2 H(t - \tau_D) [\alpha\tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F}] dt\end{aligned}$$

We introduce the substitution $z \equiv t - \tau_D$ so that $dz = dt$. This gives

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^{\infty} [t - (\tau_D + \alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F)]^2 H(t - \tau_D) [\alpha\tau_S^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-(t-\tau_D)/\tau_F}] dt \\ &= \int_{-\tau_D}^{\infty} [z - (\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F)]^2 H(z) [\alpha\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F}] dz \\ &= \int_0^{\infty} [z^2 - 2z(\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F) + (\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F)^2] [\alpha\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F}] dz \\ &= \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} z^2 e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} z^2 e^{-z/\tau_F}] dz \\ &\quad - 2[\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F] \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F}] dz \\ &\quad + [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F]^2 \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F}] dz\end{aligned}$$

We obtain

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha UC}^2 &= \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} z^2 e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} z^2 e^{-z/\tau_F}] dz \\ &\quad - 2[\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F] \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} z e^{-z/\tau_F}] dz \\ &\quad + [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F]^2 \int_0^{\infty} [\alpha\tau_S^{-1} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)\tau_F^{-1} e^{-z/\tau_F}] dz \\ &= \alpha\tau_S^{-1} \cdot 2\tau_S^3 + (1-\alpha)\tau_F^{-1} \cdot 2\tau_F^3 - 2[\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F] [\alpha\tau_S^{-1} \tau_S^2 + (1-\alpha)\tau_F^{-1} \tau_F^2] \\ &\quad + [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F]^2 [\alpha\tau_S^{-1} \tau_S + (1-\alpha)\tau_F^{-1} \tau_F] \\ &= 2\alpha\tau_S^2 + 2(1-\alpha)\tau_F^2 - [\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F]^2\end{aligned}$$

B.2. Evaluations for the PDD model and multiple unit cells

B.2.1. Two unit cells

B.2.1.1. Convolution integral

The convolution integral of the PDD model for two unit cells is

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = E_{UC}^{\alpha}(t) * E_{UC}^{\alpha}(t) = \int_0^t E_{UC}^{\alpha}(t-t')E_{UC}^{\alpha}(t')dt'$$

This integral is given by

$$\begin{aligned} E_{2UC}^{\alpha}(t) &= \int_0^t H(t-t'-\tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_F} \right] \\ &\quad \times H(t'-\tau_D) \left[\alpha \tau_S^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha) \tau_F^{-1} e^{-(t'-\tau_D)/\tau_F} \right] dt' \\ &= \int_0^t H(t-t'-\tau_D) H(t'-\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ &\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t'-\tau_D)/\tau_S - (t-t'-\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-t'-\tau_D)/\tau_S - (t'-\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dt' \end{aligned}$$

To evaluate this integral we introduce the substitution $u \equiv t' - \tau_D$ so that $du = dt'$. This gives

$$\begin{aligned} E_{2UC}^{\alpha}(t) &= \int_{-\tau_D}^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D) H(u) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ &\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-u/\tau_S - (t-u-2\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-u-2\tau_D)/\tau_S - u/\tau_F} \right) \right] du \\ &= \int_0^{t-\tau_D} H(t-u-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ &\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-u/\tau_S - (t-u-2\tau_D)/\tau_F} + e^{-(t-u-2\tau_D)/\tau_S - u/\tau_F} \right) \right] du \end{aligned}$$

Next we introduce a second substitution $w \equiv t - u - 2\tau_D$ so that $dw = -du$. This gives

$$\begin{aligned} E_{2UC}^{\alpha}(t) &= - \int_{t-2\tau_D}^{-\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\ &\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S - w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S - (t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_{2UC}^\alpha(t) &= \int_{-\tau_D}^{t-2\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\
&\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S-w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S-(t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \\
&= \int_0^{t-2\tau_D} H(w) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right. \\
&\quad \left. + \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-w-2\tau_D)/\tau_S-w/\tau_F} + e^{-w/\tau_S-(t-w-2\tau_D)/\tau_F} \right) \right] dw \\
&= H(t-2\tau_D) \underbrace{\int_0^{t-2\tau_D} \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] dw}_{I_1} \\
&\quad + H(t-2\tau_D) \underbrace{\int_0^{t-2\tau_D} \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left(e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S+w/\tau_S-w/\tau_F} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F-w/\tau_S+w/\tau_F} \right) dw}_{I_2}
\end{aligned}$$

For the first integral we obtain

$$\begin{aligned}
I_1 &= \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] [w]_0^{t-2\tau_D} \\
&= (t-2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right]
\end{aligned}$$

and for the second

$$\begin{aligned}
I_2 &= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \int_0^{t-2\tau_D} \left(e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S+w/\tau_S-w/\tau_F} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F-w/\tau_S+w/\tau_F} \right) dw \\
&= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \left[(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S+w/\tau_S-w/\tau_F} - (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F-w/\tau_S+w/\tau_F} \right]_0^{t-2\tau_D} \\
&= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S+w/\tau_S-w/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F-w/\tau_S+w/\tau_F} \right]_0^{t-2\tau_D} \\
&= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \\
&\quad \times \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S+(t-2\tau_D)/\tau_S-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F-(t-2\tau_D)/\tau_S+(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \\
&= \alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \\
&= 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right]
\end{aligned}$$

Thus we have

$$E_{2UC}^{\alpha}(t) = H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\ \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\}$$

The integral of $E_{2UC}^{\alpha}(t)$ is given by

$$\int_0^{\infty} E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = \int_0^{\infty} H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\ \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 2\tau_D$ and obtain

$$\int_0^{\infty} E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = \int_{-2\tau_D}^{\infty} H(z) \left\{ z \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\ \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\ = \int_0^{\infty} \left\{ \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} z e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} z e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\ \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz$$

and

$$\int_0^{\infty} E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} \tau_S^2 + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} \tau_F^2 \right] + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F - \tau_S) \\ = \left[\alpha^2 + (1-\alpha)^2 \right] + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F - \tau_S) \\ = \left(\alpha^2 + 1 - 2\alpha + \alpha^2 \right) + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \tau_F - \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} \tau_S) \\ = 1 - 2\alpha + 2\alpha^2 + 2\alpha(1-\alpha) (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1}) \\ = 1 - 2\alpha + 2\alpha^2 + 2\alpha(1-\alpha) = 1$$

B.2.1.2. Mean residence time

The mean residence time of the PDD model for two unit cells is

$$\bar{t}_{2UC}^{\alpha} = \int_0^{\infty} t E_{2UC}^{\alpha}(t) dt = \int_0^{\infty} t H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} \right] \right. \\ \left. + 2\alpha(1-\alpha) \tau_S^{-1} \tau_F^{-1} (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-(t-2\tau_D)/\tau_F} - e^{-(t-2\tau_D)/\tau_S} \right] \right\} dt$$

We introduce the substitution $z \equiv t - 2\tau_D$ and obtain

$$\begin{aligned}
\bar{t}_{2UC}^\alpha &= \int_{-2\tau_D}^{\infty} (z+2\tau_D)H(z) \left\{ z \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha)\tau_S^{-1}\tau_F^{-1}(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[e^{-z/\tau_F} - e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\
&= \int_0^{\infty} \left\{ \left[\alpha^2 \tau_S^{-2} (z^2 + 2\tau_D z) e^{-z/\tau_S} + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} (z^2 + 2\tau_D z) e^{-z/\tau_F} \right] \right. \\
&\quad \left. + 2\alpha(1-\alpha)\tau_S^{-1}\tau_F^{-1}(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[(z+2\tau_D)e^{-z/\tau_F} - (z+2\tau_D)e^{-z/\tau_S} \right] \right\} dz \\
&= \alpha^2 \tau_S^{-2} (2\tau_S^3 + 2\tau_D \tau_S^2) + (1-\alpha)^2 \tau_F^{-2} (2\tau_F^3 + 2\tau_D \tau_F^2) \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha)\tau_S^{-1}\tau_F^{-1}(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_F^2 + 2\tau_D \tau_F - \tau_S^2 - 2\tau_D \tau_S) \\
&= 2\alpha^2 (\tau_S + \tau_D) + 2(1-\alpha)^2 (\tau_F + \tau_D) \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha)(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1}\tau_F + 2\tau_D \tau_S^{-1} - \tau_S \tau_F^{-1} - 2\tau_D \tau_F^{-1}) \\
&= 2\alpha^2 \tau_S + 2\alpha^2 \tau_D + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2(1-\alpha)^2 \tau_D \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha)(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} \left[\tau_S^{-1}\tau_F - \tau_S \tau_F^{-1} + 2\tau_D (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1}) \right] \\
&= 2\alpha^2 \tau_S + 2\alpha^2 \tau_D + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2(1-\alpha)^2 \tau_D \\
&\quad + 2\alpha(1-\alpha)(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^{-1} (\tau_S^{-1}\tau_F - \tau_S \tau_F^{-1}) + 4\alpha(1-\alpha)\tau_D \\
&= 2\tau_D \left[\alpha^2 + (1-\alpha)^2 + 2\alpha(1-\alpha) \right] + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{\tau_S^{-1}\tau_F - \tau_S \tau_F^{-1}}{\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1}} \\
&= 2\tau_D \left[\alpha^2 + 1 - 2\alpha + \alpha^2 + 2\alpha - 2\alpha^2 \right] + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{\tau_F^2 - \tau_S^2}{\tau_F - \tau_S} \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-\alpha)^2 \tau_F + 2\alpha(1-\alpha) \frac{(\tau_F - \tau_S)(\tau_F + \tau_S)}{\tau_F - \tau_S} \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2(1-2\alpha + \alpha^2)\tau_F + 2\alpha(1-\alpha)(\tau_F + \tau_S) \\
&= 2\tau_D + 2\alpha^2 \tau_S + 2\tau_F - 4\alpha\tau_F + 2\alpha^2 \tau_F + 2\alpha\tau_F - 2\alpha^2 \tau_F + 2\alpha\tau_S - 2\alpha^2 \tau_S \\
&= 2\tau_D + 2\alpha\tau_S + 2(1-\alpha)\tau_F = 2 \left\{ \tau_D + \left[\alpha\tau_S + (1-\alpha)\tau_F \right] \right\} = 2\tau_{UC}^\alpha
\end{aligned}$$

Appendix C. Evaluations by Laplace transformation

The unit cell RTD of the PD model is given by

$$E_{UC}(t) = \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) \quad (77)$$

and that of the PDD model by

$$E_{UC}^\alpha(t) = H(t - \tau_D) \frac{\alpha}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) + H(t - \tau_D) \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_F}\right) \quad (78)$$

The Laplace transform of Eq. (77) is

$$\begin{aligned} E_{UC}(s) &= \int_0^\infty \exp(-st) E_{UC}(t) dt = \int_0^\infty \exp(-st) \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t - \tau_D}{\tau_S}\right) dt \\ &= \int_0^\infty \frac{H(t - \tau_D)}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t(1 + s\tau_S) - \tau_D}{\tau_S}\right) dt = \int_{\tau_D}^\infty \frac{1}{\tau_S} \exp\left(-\frac{t(1 + s\tau_S) - \tau_D}{\tau_S}\right) dt \\ &= \frac{1}{\tau_S} \exp\left(\frac{\tau_D}{\tau_S}\right) \int_{\tau_D}^\infty \exp\left(-\frac{t(1 + s\tau_S)}{\tau_S}\right) dt \\ &= \frac{1}{\tau_S} \exp\left(\frac{\tau_D}{\tau_S}\right) \left[\exp\left(-\frac{t(1 + s\tau_S)}{\tau_S}\right) \right]_{t=\tau_D}^{t=\infty} \\ &= \frac{1}{\tau_S} \exp\left(\frac{\tau_D}{\tau_S}\right) \left[-\frac{\tau_S}{1 + s\tau_S} \exp\left(-\frac{t(1 + s\tau_S)}{\tau_S}\right) \right]_{t=\tau_D}^{t=\infty} \\ &= \frac{1}{\tau_S} \exp\left(\frac{\tau_D}{\tau_S}\right) \left[\frac{\tau_S}{1 + s\tau_S} \exp\left(-\frac{\tau_D(1 + s\tau_S)}{\tau_S}\right) \right] = \frac{1}{1 + s\tau_S} \exp\left(-\frac{\tau_D(1 + s\tau_S)}{\tau_S} + \frac{\tau_D}{\tau_S}\right) \\ &= \frac{1}{1 + s\tau_S} \exp(-\tau_D s) = \frac{1}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \exp(-\tau_D s) \end{aligned}$$

Then, the Laplace transform of Eq. (78) is

$$E_{UC}^\alpha(s) = \int_0^\infty \exp(-st) E_{UC}^\alpha(t) dt = \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \exp(-\tau_D s) + \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \exp(-\tau_D s) \quad (79)$$

The RTD for 2 unit cells in series is given by the convolution

$$E_{2UC}^\alpha(t) = E_{UC}^\alpha(t) * E_{UC}^\alpha(t)$$

In the Laplace domain this gives

$$\begin{aligned} E_{2UC}^{\alpha}(s) &= E_{UC}^{\alpha}(s) \cdot E_{UC}^{\alpha}(s) = \left[E_{UC}^{\alpha}(s) \right]^2 \\ &= \left[\frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \exp(-\tau_D s) + \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \exp(-\tau_D s) \right]^2 \\ &= \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} + \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \right)^2 \exp(-2\tau_D s) \end{aligned}$$

The RTD for n unit cells in series is given by the convolution

$$E_{nUC}^{\alpha}(t) = E_{(n-1)UC}^{\alpha}(t) * E_{UC}^{\alpha}(t)$$

In the Laplace domain this gives

$$E_{nUC}^{\alpha}(s) = \left[E_{UC}^{\alpha}(s) \right]^n = \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} + \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \right)^n \exp(-n\tau_D s) \quad (80)$$

For the PD model, it is $\alpha = 1$ and Eq. (80) simplifies to

$$E_{nUC}(s) = (1 + s\tau_S)^{-n} \exp(-n\tau_D s) = \frac{1}{\tau_S^n} \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^n} \exp(-n\tau_D s) \quad (81)$$

The backward transformation in the time domain of Eq. (81) is

$$E_{nUC}(t) = \frac{(t - n\tau_D)^{n-1}}{(n-1)! \tau_S^n} \exp\left(-\frac{t - n\tau_D}{\tau_S}\right) H(t - n\tau_D)$$

see ID 2 (delayed n th power with frequency shift) in the Table of selected Laplace transforms in the English Wikipedia web site on Laplace transformation.

To determine the inverse of Eq. (80) we take advantage of the binomial theorem which reads

$$(a + b)^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^{n-k} b^k$$

In the present case n and k are positive integers. Then, for $n \geq k$ the binomial coefficients are given by

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

Introducing these results in Eq. (80) gives

$$\begin{aligned}
E_{n\text{UC}}^\alpha(s) &= \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} + \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \right)^n \exp(-n\tau_D s) \\
&= \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \right)^{n-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \right)^k \exp(-n\tau_D s) \\
&= \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^{n-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^k \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^{n-k}} \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^k} \exp(-n\tau_D s)
\end{aligned} \tag{82}$$

For $n = 1$ we have

$$\begin{aligned}
E_{1\text{UC}}^\alpha(s) &= \sum_{k=0}^1 \frac{1}{k!(1-k)!} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^{1-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^k \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^{1-k}} \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^k} \exp(-\tau_D s) \\
&= \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \exp(-\tau_D s) + \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \exp(-\tau_D s)
\end{aligned}$$

which is equal to Eq. (79). For $n = 2$ Eq. (82) gives

$$\begin{aligned}
E_{2\text{UC}}^\alpha(s) &= \sum_{k=0}^2 \frac{2}{k!(2-k)!} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^{2-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^k \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^{2-k}} \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^k} \exp(-2\tau_D s) \\
&= \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^2} \exp(-2\tau_D s) + 2 \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \exp(-2\tau_D s) \\
&\quad + \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^2 \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^2} \exp(-2\tau_D s)
\end{aligned}$$

For $n = 3$ Eq. (82) gives

$$\begin{aligned}
E_{3\text{UC}}^\alpha(s) &= \sum_{k=0}^3 \frac{6}{k!(3-k)!} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^{3-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^k \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^{3-k}} \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^k} \exp(-3\tau_D s) \\
&= \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^3 \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^3} \exp(-3\tau_D s) + 3 \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{(s + \tau_S^{-1})^2} \frac{1}{s + \tau_F^{-1}} \exp(-3\tau_D s) \\
&\quad + 3 \frac{\alpha}{\tau_S} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^2 \frac{1}{s + \tau_S^{-1}} \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^2} \exp(-3\tau_D s) \\
&\quad + \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^3 \frac{1}{(s + \tau_F^{-1})^3} \exp(-3\tau_D s)
\end{aligned}$$

For $n = 4$ Eq. (82) gives

$$\begin{aligned}
E_{4\text{UC}}^\alpha(s) &= \sum_{k=0}^n \frac{24}{k!(4-k)!} \left(\frac{\alpha}{\tau_S}\right)^{4-k} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F}\right)^k \frac{1}{(s+\tau_S^{-1})^{4-k}} \frac{1}{(s+\tau_F^{-1})^k} \exp(-4\tau_D s) \\
&= \left(\frac{\alpha}{\tau_S}\right)^4 \frac{1}{(s+\tau_S^{-1})^4} \exp(-4\tau_D s) + 4 \left(\frac{\alpha}{\tau_S}\right)^3 \frac{1-\alpha}{\tau_F} \frac{1}{(s+\tau_S^{-1})^3} \frac{1}{s+\tau_F^{-1}} \exp(-4\tau_D s) \\
&\quad + 6 \left(\frac{\alpha}{\tau_S}\right)^2 \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F}\right)^2 \frac{1}{(s+\tau_S^{-1})^2} \frac{1}{(s+\tau_F^{-1})^2} \exp(-4\tau_D s) \\
&\quad + 4 \frac{\alpha}{\tau_S} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F}\right)^3 \frac{1}{s+\tau_S^{-1}} \frac{1}{(s+\tau_F^{-1})^3} \exp(-4\tau_D s) + \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F}\right)^4 \frac{1}{(s+\tau_F^{-1})^4} \exp(-4\tau_D s)
\end{aligned}$$

To obtain the RTD for n unit cells in series in the time domain we have to perform the inverse Laplace transformation of Eq. (82). To simplify Eq. (82) we introduce the following abbreviations

$$\beta \equiv \frac{\alpha}{\tau_S}$$

$$\gamma \equiv \frac{1-\alpha}{\tau_F}$$

$$B_{n,k} \equiv \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$$F_{n,k}(s) \equiv \frac{1}{(s+\tau_S^{-1})^{n-k}} \frac{1}{(s+\tau_F^{-1})^k} = (s+\tau_S^{-1})^{-(n-k)} (s+\tau_F^{-1})^{-k}$$

The binomial coefficients $B_{n,k}$ and the functions $F_{n,k}(s)$ are given for $n = 1-4$ and $k = 0-4$ in Tab. 5 and Tab. 6, respectively.

Tab. 5: Binomial coefficients $B_{n,k}$ for $n = 1-4$ and $k = 0-4$.

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
$n = 1$	1	1	-	-	-
$n = 2$	1	2	1	-	-
$n = 3$	1	3	3	1	-
$n = 4$	1	4	6	4	1

Tab. 6: Functions $F_{n,k}(s)$ for $n = 1-4$ and $k = 0-4$.

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$
$n=1$	$(s + \tau_S^{-1})^{-1}$	$(s + \tau_F^{-1})^{-1}$	-	-	-
$n=2$	$(s + \tau_S^{-1})^{-2}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-1}(s + \tau_F^{-1})^{-1}$	$(s + \tau_F^{-1})^{-2}$	-	-
$n=3$	$(s + \tau_S^{-1})^{-3}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-2}(s + \tau_F^{-1})^{-1}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-1}(s + \tau_F^{-1})^{-2}$	$(s + \tau_F^{-1})^{-3}$	-
$n=4$	$(s + \tau_S^{-1})^{-4}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-3}(s + \tau_F^{-1})^{-1}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-2}(s + \tau_F^{-1})^{-2}$	$(s + \tau_S^{-1})^{-1}(s + \tau_F^{-1})^{-3}$	$(s + \tau_F^{-1})^{-4}$

Then Eq. (82) can be written as

$$E_{nUC}^\alpha(s) = \sum_{k=0}^n B_{n,k} \beta^{n-k} \gamma^k F_{n,k}(s) \exp(-n\tau_D s) \quad (83)$$

The inverse of Eq. (83) is given by

$$\begin{aligned} E_{nUC}^\alpha(t) &= \sum_{k=0}^n \mathcal{L}^{-1} \{ B_{n,k} \beta^{n-k} \gamma^k F_{n,k}(s) \exp(-n\tau_D s) \} \\ &= \sum_{k=0}^n B_{n,k} \beta^{n-k} \gamma^k \mathcal{L}^{-1} \{ F_{n,k}(s) \exp(-n\tau_D s) \} \end{aligned} \quad (84)$$

Taking advantage of the following time shift property of the Laplace transform

$$\mathcal{L}^{-1} \{ F(s) \exp(-as) \} = f(t-a)H(t-a)$$

Eq. (84) simplifies to

$$E_{nUC}^\alpha(t) = H(t - n\tau_D) \sum_{k=0}^n B_{n,k} \beta^{n-k} \gamma^k f_{n,k}(t - n\tau_D) \quad (85)$$

where

$$f_{n,k}(t) \equiv \mathcal{L}^{-1} \{ F_{n,k}(s) \}$$

To determine the inverse Laplace transforms we take advantage of the relations listed in Tab. 7.

Tab. 7: Inverse Laplace transforms. In the reference column the numbers refer to those in McCollum and Brown (1965), CB, and Roberts and Kaufman (1966), RK, respectively.

$F(s)$	$f(t)$	Reference
$(s+a)^{-n}$	$\frac{t^{n-1} \exp(-at)}{(n-1)!}$	23 in CB
$(s+a)^{-1}(s+b)^{-1}$	$\frac{1}{b-a} [\exp(-at) - \exp(-bt)]$	14 in CB
$(s+a)^{-1}(s+b)^{-2}$	$\frac{1}{(a-b)^2} \{ \exp(-at) + [(a-b)t - 1] \exp(-bt) \}$	27 in CB
$(s+a)^{-2}(s+b)^{-2}$	$\frac{t \exp(-at)}{(b-a)^2} - \frac{2 \exp(-at)}{(b-a)^3} + \frac{t \exp(-bt)}{(a-b)^2} - \frac{2 \exp(-bt)}{(a-b)^3}$	33 in CB
$(s+a)^{-1}(s+b)^{-3}$	$\frac{1}{(a-b)^3} \left\{ \left[1 - (a-b)t + \frac{1}{2}(a-b)^2 t^2 \right] \exp(-bt) - \exp(-at) \right\}$	89 of section 2 in RK

With the above results, the inverse Laplace transforms of $F_{n,k}(s)$ for $n = 1-4$ and $k = 0-4$ are as follows

$$f_{1,0}(t) = \exp(-\tau_S^{-1}t)$$

$$f_{1,1}(t) = \exp(-\tau_F^{-1}t)$$

$$f_{2,0}(t) = t \exp(-\tau_S^{-1}t)$$

$$f_{2,1}(t) = \frac{1}{\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1}} [\exp(-\tau_S^{-1}t) - \exp(-\tau_F^{-1}t)]$$

$$f_{2,2}(t) = t \exp(-\tau_F^{-1}t)$$

$$f_{3,0}(t) = \frac{t^2}{2} \exp(-\tau_S^{-1}t)$$

$$f_{3,1}(t) = \frac{\exp(-\tau_F^{-1}t)}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2} + \frac{[(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})t - 1]\exp(-\tau_S^{-1}t)}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2}$$

$$f_{3,2}(t) = \frac{\exp(-\tau_S^{-1}t)}{(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^2} + \frac{[(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})t - 1]\exp(-\tau_F^{-1}t)}{(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^2}$$

$$f_{3,3}(t) = \frac{t^2}{2}\exp(-\tau_F^{-1}t)$$

$$f_{4,0}(t) = \frac{t^3}{6}\exp(-\tau_S^{-1}t)$$

$$f_{4,1}(t) = \frac{1}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^3} \left\{ \left[1 - (\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})t + \frac{1}{2}(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2 t^2 \right] \times \exp(-\tau_S^{-1}t) - \exp(-\tau_F^{-1}t) \right\}$$

$$f_{4,2}(t) = \frac{t \exp(-\tau_S^{-1}t)}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2} - \frac{2 \exp(-\tau_S^{-1}t)}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^3} + \frac{t \exp(-\tau_F^{-1}t)}{(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^2} - \frac{2 \exp(-\tau_F^{-1}t)}{(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^3}$$

$$f_{4,3}(t) = \frac{1}{(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^3} \left\{ \left[1 - (\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})t + \frac{1}{2}(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})^2 t^2 \right] \times \exp(-\tau_F^{-1}t) - \exp(-\tau_S^{-1}t) \right\}$$

$$f_{4,4}(t) = \frac{t^3}{6}\exp(-\tau_F^{-1}t)$$

With these results, we obtain the RTD of the PDD model for two and three unit cells from Eq. (85) as follows:

$$\begin{aligned} E_{2UC}^\alpha(t) &= H(t - 2\tau_D) \sum_{k=0}^2 B_{2,k} \beta^{2-k} \gamma^k f_{2,k}(t - 2\tau_D) \\ &= H(t - 2\tau_D) \left\{ B_{2,0} \beta^2 f_{2,0}(t - 2\tau_D) + B_{2,1} \beta \gamma f_{2,1}(t - 2\tau_D) + B_{2,2} \gamma^2 f_{2,2}(t - 2\tau_D) \right\} \\ &= H(t - 2\tau_D) \left\{ (t - 2\tau_D) \left[\left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_S}\right) + \left(\frac{1 - \alpha}{\tau_F} \right)^2 \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_F}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1}} \frac{\alpha}{\tau_S} \frac{1 - \alpha}{\tau_F} \left[\exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_S}\right) - \exp\left(-\frac{t - 2\tau_D}{\tau_F}\right) \right] \right\} \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned}
E_{3\text{UC}}^\alpha(t) &= H(t-3\tau_D) \sum_{k=0}^3 B_{3,k} \beta^{3-k} \gamma^k f_{3,k}(t-3\tau_D) \\
&= H(t-3\tau_D) \left\{ B_{3,0} \beta^3 f_{3,0}(t-2\tau_D) + B_{3,1} \beta^2 \gamma f_{3,1}(t-3\tau_D) \right. \\
&\quad \left. + B_{3,2} \beta \gamma^2 f_{3,2}(t-3\tau_D) + B_{3,3} \gamma^3 f_{3,3}(t-2\tau_D) \right\} \\
&= H(t-3\tau_D) \left\{ \frac{(t-3\tau_D)^2}{2} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^3 \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_S} \right) \right. \\
&\quad + \frac{3}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2} \left(\frac{\alpha}{\tau_S} \right)^2 \frac{1-\alpha}{\tau_F} \\
&\quad \times \left[\exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_F} \right) + [(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})(t-3\tau_D) - 1] \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_S} \right) \right] \\
&\quad + \frac{3}{(\tau_F^{-1} - \tau_S^{-1})^2} \frac{\alpha}{\tau_S} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^2 \\
&\quad \times \left[\exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_S} \right) + [(\tau_S^{-1} - \tau_F^{-1})(t-3\tau_D) - 1] \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_F} \right) \right] \\
&\quad \left. + \frac{(t-3\tau_D)^2}{2} \left(\frac{1-\alpha}{\tau_F} \right)^3 \exp\left(-\frac{t-3\tau_D}{\tau_F} \right) \right\}
\end{aligned}$$

The expression for $E_{4\text{UC}}^\alpha(t)$ can also be obtained from the above results. However, due the complexity of the expression it is not explicitly given here.

Figures

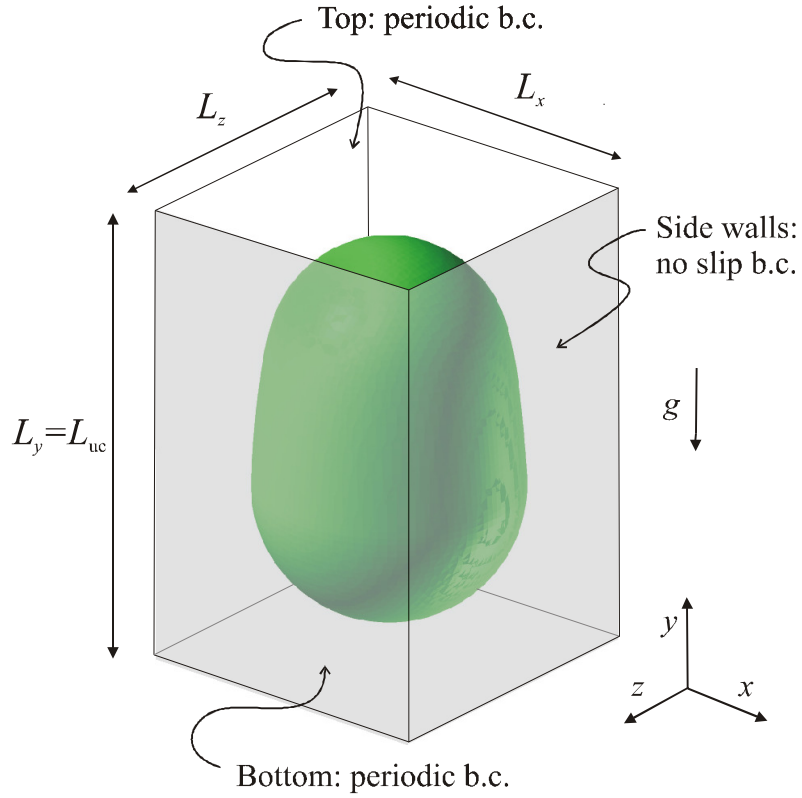
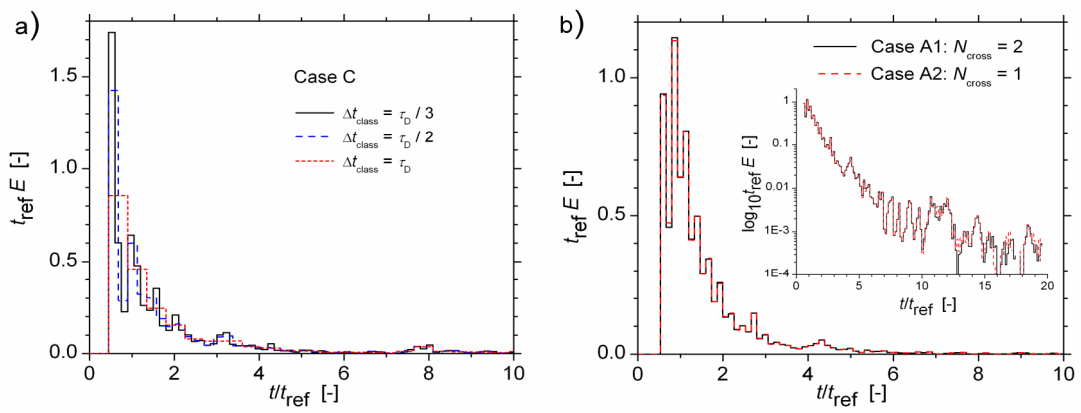


Fig. 1: Sketch of computational domain and co-ordinate system.

Fig. 2: a) Illustrations of influence of Δt_{class} on the numerically evaluated RTD curve. b) Comparison of RTD curves for two unit cells, obtained from case A1 with $N_{cross}=2$ and from case A2 with $N_{cross}=1$.

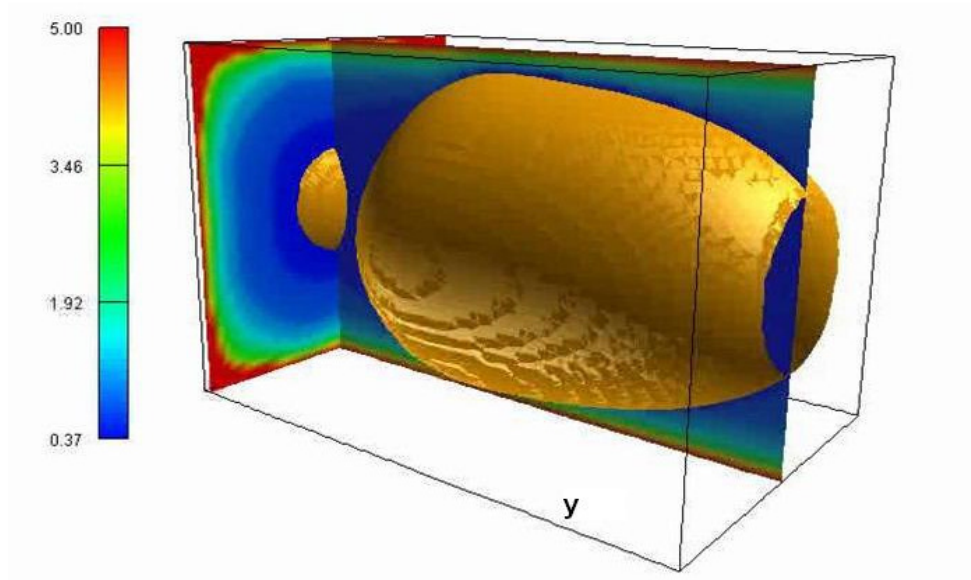


Fig. 3: Visualization of bubble shape and local non-dimensional residence time in two different planes for case B1.

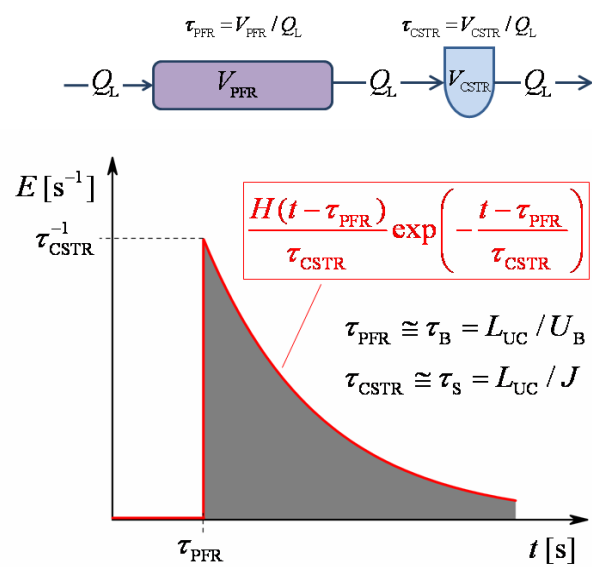


Fig. 4: Compartment representation of the WGO model. Q_L is the volumetric flow rate of the liquid phase and V_{PFR} and V_{CSTR} are the volume of the plug flow reactor and the continuous stirred tank reactor, respectively.

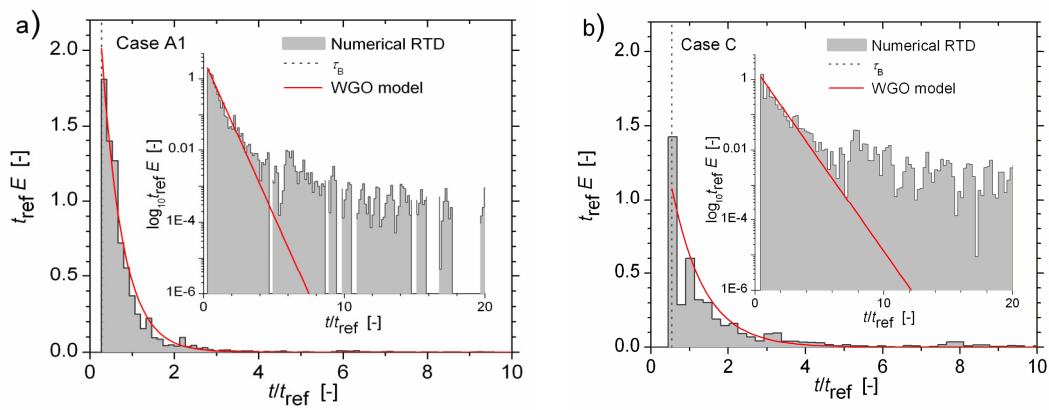


Fig. 5: Comparison of numerically evaluated unit cell RTD with the WGO model for (a) case A1 and (b) case C. The dashed vertical line indicates the bubble break-through time for each case.

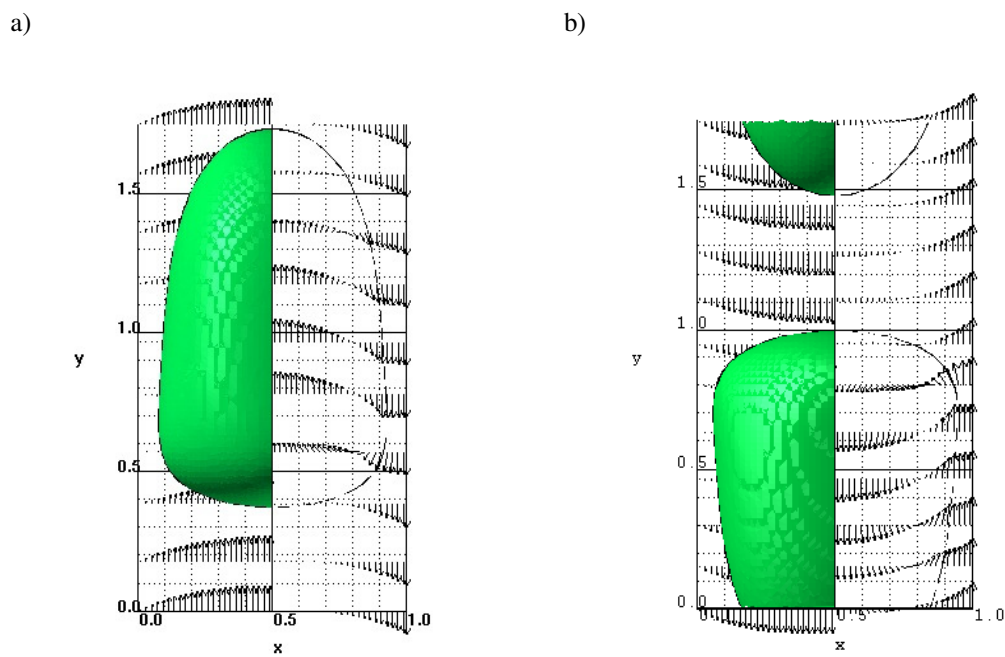


Fig. 6: Computed bubble shape and velocity field in vertical mid-plane $z = 1$ mm for fixed frame of reference (left half) and for frame of reference linked to the bubble (right half) for (a) co-current upward flow (case G in Wörner et al., 2007) and (b) co-current downward flow (case C).

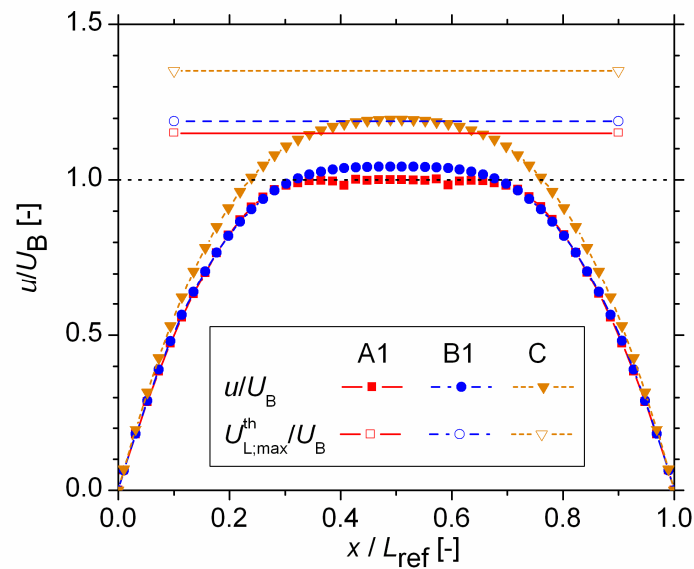


Fig. 7: Wall-normal profiles of magnitude of axial velocity in a horizontal cross-section through the middle of the liquid slug for case A1, B1, and C. For each case the velocity profile is normalized by the respective bubble velocity. The horizontal lines denote the normalized maximum velocity of a fully developed Poiseuille profile for each case.

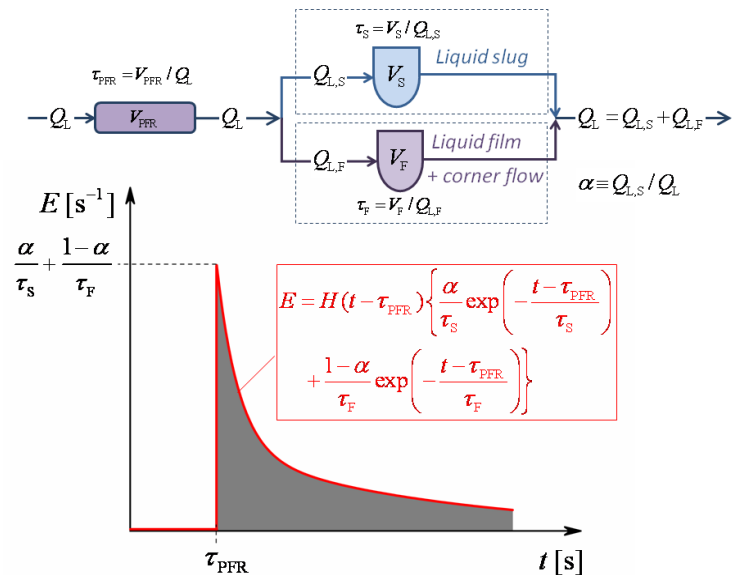


Fig. 8: Compartment representation of the PDD model. Q_L is the volumetric flow rate of the liquid. V_{PFR} is the volume of the plug flow reactor while V_S and V_F denote that of the continuous stirred tank reactor, respectively. The subscripts 'S' and 'F' correspond to the liquid slug and the liquid film / corner flow, respectively.

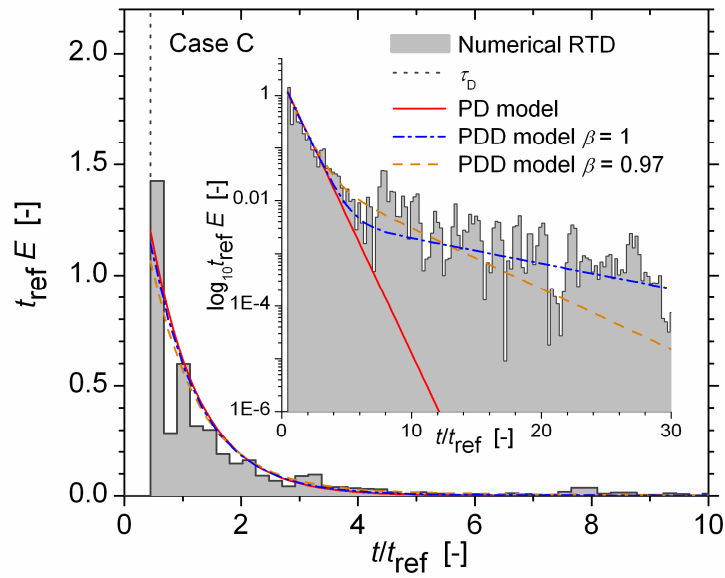


Fig. 9: Comparison of numerically evaluated RTD for case C with the PD model and the PDD model for $\beta = 1$ and $\beta = 0.97$.

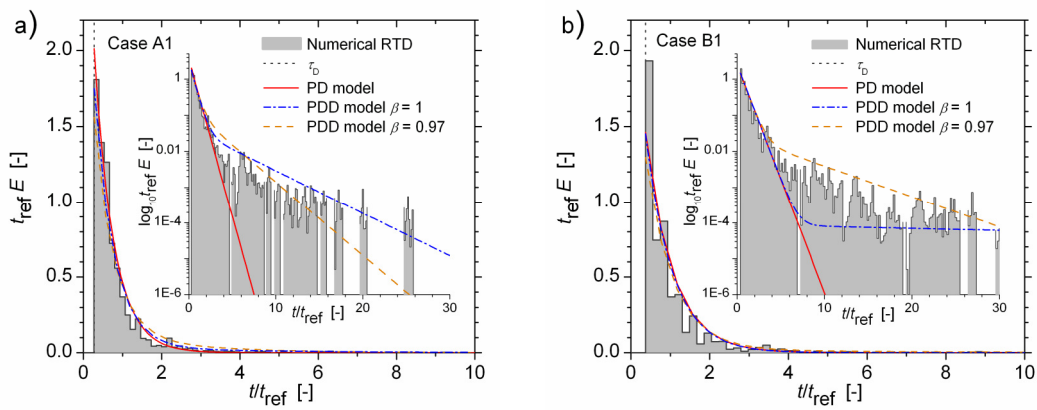


Fig. 10: Comparison of numerically evaluated RTD curves for case A1 (a) and B1 (b) with the PD model and the PDD model for $\beta = 1$ and $\beta = 0.97$.

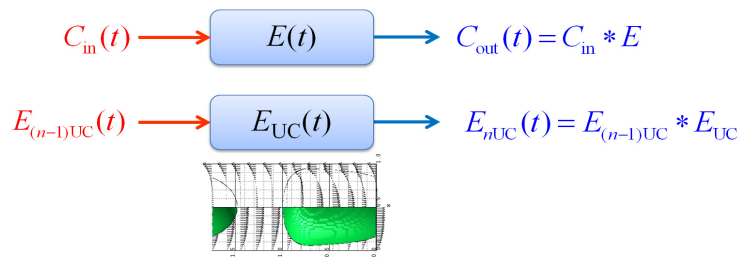


Fig. 11: Schematic representation of convolution procedure for a general case (top) and for a unit cell of bubble train flow (bottom).

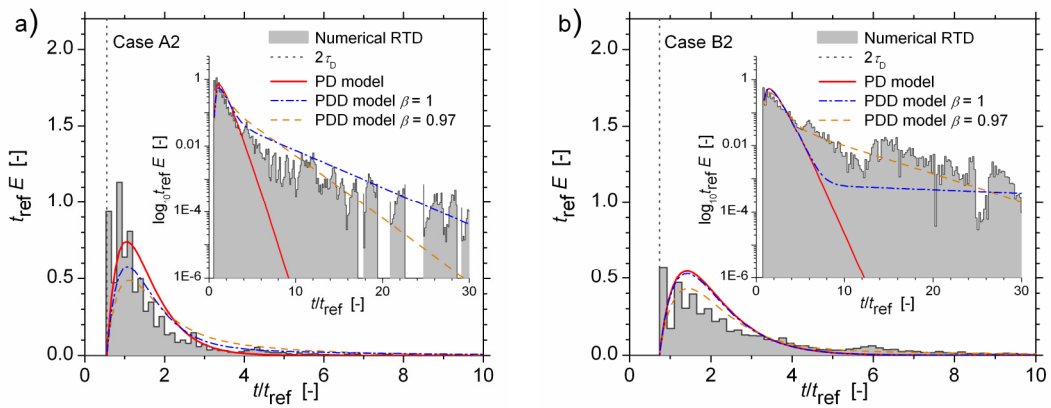


Fig. 12: Comparison of numerically evaluated RTD curves for case A2 (a) and B2 (b) with the PD model and the PDD model. The dashed vertical lines correspond to the delay time for each case.

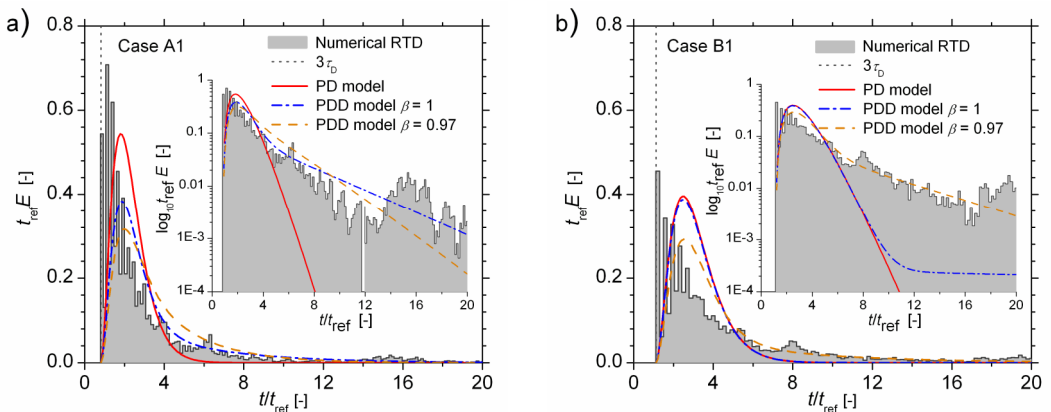


Fig. 13: Comparison of numerically evaluated RTD curves for $N_{cross}=3$ with convolutions of the PD model and PDD model for (a) case A1 and (b) case B1. The dashed vertical lines correspond to the delay time for each case.

ÖZGEÇMİŞ

Sercan Erdoğan, 1984 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğrenimini Kartal Yavuz Selim İlköğretim Okulu'nda ve lise öğrenimini Kadir Has Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2002 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünden 2006 yılında mezun oldu ve aynı yıl yüksek lisans öğrenimine başladı. 2007-2008 eğitim-öğretim yılında yüksek lisans tezi için çalışma yapmak üzere ERASMUS (AB öğrenci değişimi ve bilim adamı destekleme) programı çerçevesinde bir yıl boyunca Almanya'da Karlsruhe Araştırma Merkezi'nde (Forschungszentrum Karlsruhe) ve Karlsruhe Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünde misafir öğrenci olarak öğrenimine devam etmiştir.