

Chromatography 理論에 關한 考察

李 賢 九

서울大學校 工科大學 化學工學科

A Review on the Theory of Chromatography

Hyun-Ku Rhee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University

Abstract

A review of the literatures on the theory of chromatography is carried out by dividing the subject into four categories: (1) single solute system, (2) multicomponent system, (3) adiabatic adsorption process, and (4) effect of diffusion and/or non-equilibrium. Each part presents a historical survey as well as a critical review of recent advances in the field. Developments in the mathematical theory of quasilinear partial differential equations are also discussed in connection with their applications to the theory of chromatography and other related fields.

1. 序 論

植物學者인 Tswett⁽¹⁾가 今世紀初에 처음으로 Chromatography 法을 發見한 以後 오늘에 이르기까지 이 分析法은 急速한 發展을 이루어 混合物에 含有된 微量 成分의 檢出, 精製 및 分離等 廣範圍한 分野에 應用되고 있으며 특히 지난 30 餘年에 걸쳐서는 同一한 原理를 利用하는 吸着工程이 各種 化學工業에 導入되어 重要な 貢獻을 하고 있으므로 많은 化學工學徒들의 關心事가 되고 있는 것은 至極히 當然한 일이다.

이와같이 Chromatography 分析法 및 吸着工程法이 發展함에 따라 이에 關한 研究도 상당한 進展을 보고 있으며 지난 6, 7 年間의 研究業績은 概括할만한 것이 었다. 本稿에서는 Chromatography 理論을 考察하면서 이 分野에 公헌한 論文들을 體係의으로 소개하여 關心 있는 讀者들의 參考資料로 기여하러 한다. 그러나 방대한 分量의 文獻들을 전부 망라할 수는 없는 것이며 筆者의 主觀的인 見解에 따라서 (1) 單一成分系, (2)

多成分系, (3) 斷熱吸着工程, 그리고 (4) 擴散 및 非平衡의 影響等 네 部門으로 區分하고 關聯된 主要文獻들을 選別하여 檢討하게 됨을 附記하여 둔다.

2. 單一 成分系

문헌조사에 依하면 Tswett⁽¹⁾以後에 Chromatography 法의 실제 應用이 活發하였던 것^(2,3)과는 對照의으로 그 理論에 關한 研究는 오래 缺如되어 있었으며 1940 年에 Wilson⁽⁴⁾이 相平衡을 假定하고 擴散效果를 無視하여 物質收支式을 유도한 것이 最初의 試圖였던 것으로 看做된다. 곧 이어 Martin 과 Synge⁽⁵⁾는 有効理論段의 概念을 導入하여 한 理論段內의 吸着成分은 n 個의 段을 通過한 後에는 \sqrt{n} 個의 段에 걸쳐 分布되는 것을 證明하고 實驗結果로부터 한 理論段의 높이가 10^{-3} cm 程度임을 例示하였다. 따라서 吸着成分이 軸方向으로 10 cm 移動할 때의 分散幅은 1 mm 程度에 不過하므로 실제로 Chromatography 分析에서는 平衡을 假定하고 擴散效果를 無視할 수 있음을 입증한 셈이다.

이에 근거하여 1943년에 Weiss⁽⁶⁾와 DeVault⁽⁷⁾는 獨自的으로 Wilson이 유도한 一次偏微分方程式을 解析하여 單一成分系 Chromatography 理論의 根幹을 세웠다. 固定層의 孔隙율을 ϵ , 流速를 u , 流體相 및 固體相에서의 吸着成分의 濃度를 各各 c 및 n 라고 하면 軸方向의 距離 x 에서 時間 t 때의 物質收支式은 다음과 같다.

$$\epsilon u \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon c + (1-\epsilon)n \} = 0 \quad (2.1)$$

$$n = f(c) \quad (2.2)$$

(2.2)式은 吸着等溫式(adsorption isotherm)을 나타내며 大部分의 境遇 函數 f 는 非線形이고

$$f'(c) > 0, f''(c) < 0 \quad (2.3)$$

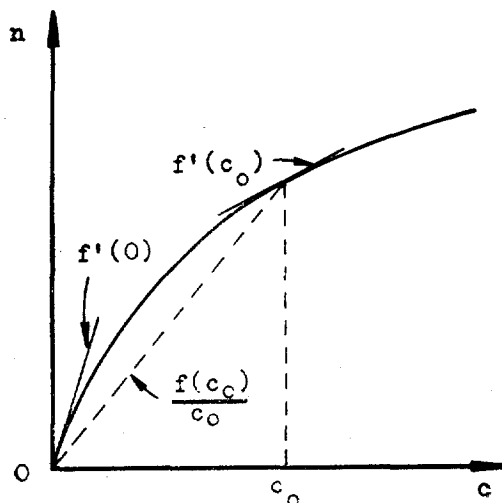
의 條件을 滿足한다. Langmuir 等溫式이나 Freundlich 等溫式들은 모두 이 部類에 屬한다.

數學理論에 依하면⁽⁸⁾ (2.1)式은 媒介變數形으로 變換될 수 있으며

$$\frac{dx}{ds} = \epsilon u, \quad \frac{dt}{ds} = \epsilon + (1-\epsilon)f'(c), \quad \frac{dc}{ds} = 0 \quad (2.4)$$

따라서 다음 式으로 決定되는 特性曲線(characteristics) 위에서 濃度 c 가 不變임을 알 수 있다. 卽

$$u \frac{dt}{dx} = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} f'(c) \equiv \sigma(c) \quad (2.5)$$



(a) Adsorption isotherm

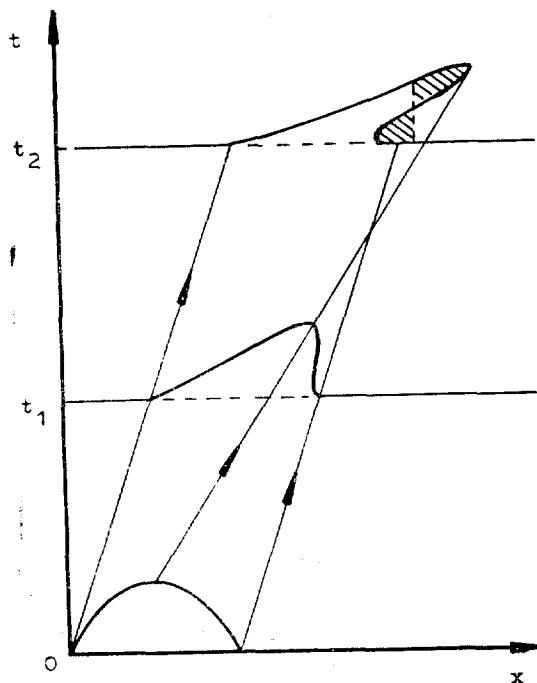
주어진 濃度 c 에 對하여 σ 의 값은 一定하므로 特性曲線은 곧 直線으로 주어지나 c 의 값이 變함에 따라서 그 기울기가 變하므로 Fig. 1에서 圖解한 것과 같은 問題가 야기된다.

卽 濃度가 클수록 特性曲線의 기울기가 작아지므로 濃度의 分布曲線은 時間의 經過와 함께 變形되어 一定한 時間이 지난 後에는 한 地點에서 3個의 서로 다른 濃度의 값이 對應하게 되는 모순이 나타나는 것이다. 이것은 실제로 不可能한 現象이며 이 모순을 克服하기 爲하여 De Vault는 濃度의 不連續分布概念을 導入하고 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 等面積의 條件을 適用하였다.

그러나 一般的인 方法은 物質保存의 法則에서 出發하며 이 境遇에는 “濃度의 不連續線은 그 線上에 物質이 축적되지 않도록 適切한 速度로 移動한다”는 表現할 수 있고 이를 數式化하면 다음과 같다⁽⁸⁾.

$$u \frac{dt}{dx} = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{[n]}{[c]} \equiv \sigma_d \quad (2.6)$$

여기서 $[]$ 는 不連續線 兩便의 濃度差를 表示하며, σ_d 는 그 不連續線의 移動方向을, 그리고 그 逆數는 移動速度를 나타낸다. 따라서 不連續線의 位置는 (2.6)式으로 完全히 決定된다.



(b) Physical plane portrait

Fig. 1. A schematic for the propagation of concentration wave.

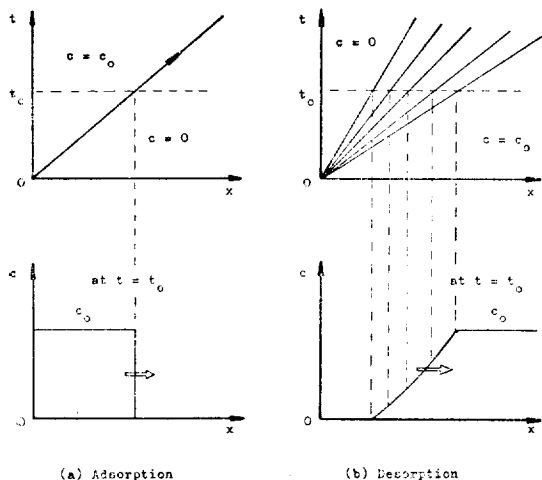


Fig. 2 Illustration of analysis.

한편 (2.5)식은 농도가 불연속적으로 변할 때 그 변화의 방향을 규정하고 있지 않으나 Fig. 1을 참조하면 “불연속선에서는 농도가 x -방향으로 감소한다”는 것을 쉽게 알 수 있다. 이와같이 농도변화의 방향을 규정하는 조건을 “Entropy 조건”이라고 부르는데 이 용어는 압축성 유체의 이론에서 기원된 것이다.

以上的論議를 종합하면 通常의인 吸着과 脫着工程을 Fig. 2에 나타난 것과 같이 간단히 分析할 수 있다. 吸着時에는 $c=0$ 인 固定尸에 吸着成分의 濃도가 c_0 되는 流體를 注入하게 되므로 “Entropy 條件”에 依하면 그 濃度分布가 不連續의으로 되고 그 不連續線은

$$\sigma_d = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{f(c_0)}{c_0} \quad (2.7)$$

의 方向을 따라서 移動한다. 兩便의 濃度가 一定하게 維持되므로 그 方向은 一定하고 따라서 不連續線의 速度는 直線으로 주어진다.

脫着時에는 그 形便이 吸着時와는 反對이며 x -방향으로 濃度가 零에서부터 c_0 로 增加하므로 濃度分布는 連續의으로 되며 各 濃度값에 對應하는 特性曲線을 (x, t) -平面上에 그려넣고 그로부터 任意時間에서의 濃度分布曲線을 求하게 된다.

萬一 吸着等溫式 f 의 二次導函數가 陽인 境遇에는 “Entropy 條件”이 反對로 되고 Fig. 2의 例示도 適切하게 變更되어야 한다. 그 後 Glueckauf⁽¹⁰⁾는 f 의 二次導函數의 符號가 陰에서 陽으로 變하는 Sigmoid型 (B. E. T. 等溫式)의 境遇에 對하여 그 理論을 확장하여 吸着 및 脫着時의 濃度分布가 一部는 不連續, 그리

고 殘餘部分은 連續의으로 되는 것을 밝혔다.

한편 Sillen⁽¹¹⁾은 獨自의으로 理論을 展開하여 以上의 것과 同一한 結論에 到達하였고 Goldstein과 Murray^(12,13)는 反應速度論의인 見地(kinetic theory)에서 出發하여 求한 濃度分布式의 極限을 取하면 平衡을 假定하여 求한 濃度分布式과 같게 된다는 것을 證明하여 數學的인 뒷받침을 強化하였다.

吸着에 이어 脫着過程이 계속되는 Chromatographic process의 分析은 Weiss⁽⁶⁾, De Vault⁽⁷⁾ 및 Glueckauf⁽¹⁰⁾에 依하여 試圖된 바 있으나 最近에 더욱 充切하며 광범위한 進展이 이루어되었다. (Rhee⁽¹⁸⁾, Aris and Amundson⁽¹⁹⁾) 여기서는 吸着段階의 不連續分布와 脫着段階의 連續分布사이에서 일어나는 相互作用을 Wave interaction⁽⁹⁾의 見地에서 分析하여 不連續線의 減速移動經路를 求하였다.

이와같이 chromatography의 理論的인 研究가 進展되는 동안에 (2.1)식과 같은 擬線形偏微分方程式(quasi-linear partial differential equation)의 數學的理論 展開가 活發하여 1954년에 Lax는 weak solution의 概念을 導入하여 그 解法을 體系化하였고^(14,15) Oleinik^(16,17)는 一般解의 uniqueness와 stability를 分析하였으며 Aris와 Amundson⁽¹⁹⁾은 광범위한 應用을 다루었다.

그리하여 單一成分系, 非擴散, 平衡 Chromatography의 理論은 數學的인 面에서도 모순이 克服되고 그 體系가 確立되었다.

3. 多成分系

Wilson⁽⁴⁾은 1940年 처음으로 多成分系 Chromatography에 對하여 平衡 및 非擴散性을 假定하고 物質收支式을 유도하였으나 數學的인 處理過程에서 各成分間의 相互作用을 考慮에 넣지 않아 그 以上의 공헌은 하지 못하였고 그 後 DeVault⁽⁷⁾는 具體的인 數式 展開에는 이르지 못하였지만 상세한 討論을 發表하여 理論展開의 올바른 方向을 提示하였다.

한편 Walter⁽²⁰⁾는 ion交換系의 境遇와 같이 吸着된 成分과 流體相의 成分間에 化學平衡關係가 成立한다고 假定하여 二成分系 Chromatography의 吸着過程을 成功的으로 解析하였다. 그러나 이 무렵의 括目할만한 公헌은 Glueckauf에 依한 일련의 論文^(21~25)에서 發見되며 실제로 二成分系 Chromatography 理論은 이 때에 이미 確立된 셈이었다⁽²⁵⁾. 같은 때에 Offord와 Weiss⁽²⁶⁾ 그리고 Sillen⁽¹¹⁾은 各各 獨自의으로 理論을 展開하였으나 Bayle과 Klinkenberg⁽²⁷⁾에 依하여 상세

하게 比較, 檢討된 바와 같이 Glueckauf⁽²⁸⁾를 증가하는 貢獻은 하지 못하였다.

그 後 18年이 經過한 1967年에 이르러 비로서 多成分系 Chromatography 理論에 關한 研究結果가 發表되기 始作한 것은 그만큼 이 問題가 難解한 것임을 暗示한다고 보겠다. 이 무렵 Colifornia 大學校의 Klein, Tondeur 와 Vermeulen^(28,29)의 研究陣은 Walter의 理論⁽²⁰⁾을 확장하여 多成分 ion 交換系의 理論展開에 어느 程度 成功하였고 곧 이어서 Helfferich 와 Klein^(30~32)은 多成分系 蒸溜理論과 類似한 方法으로 이른바 “h-變換”을 利用하여 多成分 ion 交換系의 理論體系를 確立하였다.

以上에 列擧한 理論의 展開는 結果적으로 올바른 結論을 맺고 있지만 그 過程上에 多分히 經驗과 直觀에 根據한 面이 있으며 數學的인 嚴正性(rigor)이 缺如되고 있다. 例를 들어 Helfferich 와 Klein⁽³²⁾은 物質收支式으로 부터 始作하여 “h-變換”을 유도한 것이 아니라 蒸溜理論으로부터 直接 導入하여 適用하고 있다.

이와같이 多成分系 Chromatography 理論이 發展되는 동안 같은 系統의 數學的인 問題가 압축성유체역학으로부터 대두되어 擬線形一次編微分方程式系의 問題는 많은 數學者들의 研究 對象이 되어 왔다. Courant 와 Friedrichs는 二元編微分方程式系에 特性曲線法(method of characteristics)을 適用하여 압축성유체의 흐름에 關한 여러 問題를 廣範圍하게 다루었다⁽⁹⁾. 數值解法은 Courant, Isaacson 과 Rees⁽²³⁾에 依하여 처음 利用되었고 그 後 여러 사람들에 依하여 改善되고 發展되었다^(14,19,34). Oleinik^(16,17)는 解의 uniqueness를 다루었고 差分法을 利用한 解法은 Lax⁽¹²⁾, Oleinik⁽¹⁷⁾, 그리고 Glimm⁽³⁵⁾들이 取扱하였다.

그중에서도 特히 重要な 것은 Lax⁽¹²⁾의 貢獻인 바 그는 Riemann invariant를 一般化하고 simple wave(連續分布의 境遇)와 shock wave(不連續分布의 境遇)의 概念을 더욱 發展시켜 多元擬線形一次編微分方程式系의 理論을 體系化하였다. 그 理論은 곧 magnetohydrodynamics分野에 應用되어 Jeffrey 와 Taniuti⁽³⁴⁾ 그리고 Cabannes⁽³⁶⁾의 兩者書에서 볼 수 있는 것과 같이 크게 寄與하였다.

이러한 數學理論이 Chromatography 理論에 導入된 것은 1967年頃부터였으며 우연하게도 多成分 ion 交換系에 關한 研究가 活發하던 것과 때를 같이 한다. 卽 Minnesota 大學校의 Rhee, Aris 와 Amundson의 研究陣은 Lax의 simple wave와 shock wave의 理論을 導入하여 多成分系 chromatography의 理論展開에 寄與

하였으니^(18,37,38) 그 要旨을 소개하면 다음과 같다.

固定層의 公積율을 ϵ , 流速을 u , 流體相 및 固體相에서의 吸着成分 A_i 의 物濃度를 各各 c_i 및 n_i 라고 하면 軸方向의 距離 x 에서 時間 t 때의 物質收支式은 다음과 같다.

$$\epsilon u \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon c_i + (1-\epsilon) n_i \} = 0 \quad (3.1)$$

$$n_i = \frac{NK_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^M K_j c_j} \quad (3.2)$$

(3.2)式은 多成分系에 適用된 Langmuir 等溫式이며 M 成分系의 境遇에 (3.1), (3.2)式은 M 個의 擬線形一次編微分式이 된다.

初期濃度 및 流入濃度가 一定할 때에(Riemann's problem), (3.1)式의 解는 單一變數形으로 나타내어지며 그 單一變數 ω 는 주어진 狀態 $\{c_i^0\}$ 에 對하여 다음의 M 次方程式의 根으로 決定된다.

$$\sum_{i=1}^M \frac{K_i n_i^0}{NK_i - \omega} = 1 \quad (3.3)$$

(3.3)式은 M 個의 서로 다른 實根을 가지며 그 k 번째 根을 $\omega_{(k)}$ 로 表示하면 (3.3)式은 곧 濃度の 狀態 $\{c_i\}$ 를 나타내는 M 次元의 空間을 亦是 M 次元인 $\{\omega_{(k)}\}$ 空間으로 變換시키는 1對1의 mapping이며 이른바 Helfferich⁽³²⁾의 “h-變換”과 對等한 것이다.

M 個의 ω 값이 存在하므로 特性曲線(Characteristics)의 方向도 M 個가 對應하며

$$C^{(k)} : \sigma_{(k)} \equiv u \left(\frac{dt}{dx} \right)_{\omega_{(k)}} = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\omega_{(k)}}{D} \quad (3.4)$$

$$\text{단 } D \equiv 1 + \sum_{i=1}^M K_i c_i \quad (3.5)$$

M 個의 成分을 그 吸着能의 順序로 配列하면

$$K_1 < K_2 < K_3 < \dots < K_M \quad (3.6)$$

이 되고 따라서 다음의 關係가 成立되며

$$\sigma_{(1)} < \sigma_{(2)} < \sigma_{(3)} < \dots < \sigma_{(M)} \quad (3.7)$$

Lax⁽¹²⁾의 理論에 依하면 M 種類의 simple wave로 解

가 결정된다. 그러나 단일 성분系에서觀察된 것처럼 (Fig. 1 參照) $\sigma_{(k)}$ 의 값이 $[c_i]$ 의 函數이므로 境遇에 따라서는 한 地點에 3個의 다른 濃度の 狀態가 對應하게 되며 이 모순을 克服하기 爲하여 不連續分布의 概念을 導入하고 그에 對한 物質保存法則을 數式化하면 다음과 같다.

$$\sigma_d = u \left(\frac{dt}{dx} \right) = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{[n_i]}{[c_i]} \quad (3.8)$$

$$\frac{[n_1]}{[c_1]} = \frac{[n_2]}{[c_2]} = \frac{[n_3]}{[c_3]} = \dots = \frac{[n_M]}{[c_M]} \quad (3.9)$$

괄호 []는 不連續線 兩便의 濃度差를 나타내며 (3.2) 式과 (3.3) 式을 利用하면 M 個의 σ_d 값이 存在하는 것을 證明할 수 있고 그 k 번째 것은

$$S^{(k)} : \sigma_{(k)} = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\omega_{(k)}}{D'} \quad (3.10)$$

로 表示되며 (여기서 l 과 r 은 各 不連續線의 左편과 右편의 狀態를 나타낸다.) 그들사이에는 다음의 關係가 成立된다. 卽

$$\sigma_{(1)} < \sigma_{(2)} < \sigma_{(3)} < \dots < \sigma_{(M)} \quad (3.11)$$

한편 (3.4) 式과 (3.10) 式으로 부터 다음 不等式이 證明되며

$$\sigma_{(l)} < \sigma_{(r)} < \sigma_{(i)} \quad (3.12)$$

$$\sigma_{(i+1)} > \sigma_{(i)} > \sigma_{(i-1)} \quad (3.13)$$

Lax⁽¹⁵⁾에 依하면 위의 두 不等式은 濃度の 不連續分布가 shock wave 임을 表示하는 것이다. 그리고 不連續變化의 方向을 規定하는 “Entropy 條件”은 (3.4) 式으로부터 다음과 같이 表現될 수 있다. “不連續線에서 吸着能이 가장 強한 成分의 濃度は x -方向으로 減少한다.” 卽

$$c_M^l < c_M^r \quad (3.14)$$

以上の 論議를 綜合하여 Chromatographic process 를 (x, t) —平面上에서 分析하면 原點에서 發端되는 M 個의 wave 와 各 wave 사이의 濃도가 變하지 않는 領域으로 構成되며 한 wave 를 通하여 (3.14) 式이 成立하

면 shock wave 로 되어 $\sigma_{(k)}$ 의 方向으로 전파되고 (3.14) 式이 成立하지 않으면 simple wave 로 되어 $\sigma_{(k)}$ 로 기울기가 決定되는 一團의 特性曲線群으로 그 解가 表示된다.

通常의 saturation 및 elution 過程은 그 分析이 더욱 간단하며 A_1, A_2, A_3 의 3 성분系 (A_3 의 吸着能이 가장 強하고 A_2, A_1 의 順序로 낮아짐)를 例로 들면 Fig. 3 과 Fig. 4 에 나타낸 바와 같이 된다. saturation 의 境遇에는 狀態가 $\{c_i=0\}$ 인 固定層에 狀態가 P 點에 해당되는 流體混合物 (A_1, A_2, A_3 와 carrier gas)을 注入하게 되므로 濃度空間에서는 그 解가 \overline{PQ} , \overline{QR} 와 \overline{RO} 의 經路로 表示되고 各 經路區間에 對하여 (3.14) 式이 成立되므로 各 Shock wave 가 對應하게 된다. 따라서 (x, t) —平面上에서는 原點에서 發端되는 3 個의 shock wave ($S^{(3)}, S^{(2)}$ 와 $S^{(1)}$)가 (3.10) 式으로 決定되고 t -軸, x -軸과의 사이에 이루어지는 4 個의 領域에는 P, Q, R , 그리고 O 에 해당되는 濃度狀態가 各 對應하게 되며 이로부터 任意時間의 濃度分布를 求할 수 있다.

Elution 의 境遇에는 狀態가 P 인 chromatogram 에 吸着成分을 含有하지 않은 純粹한 流體(carrier gas)를 注入하므로 濃度空間에서는 그 解가 \overline{OE} , \overline{EF} 와 \overline{FP} 의 經路로 表示되고 各 經路에 對하여 (3.14) 式이 成立하지 않으므로 各 simple wave 가 對應하게 된다. 따라서 (x, t) —平面上에서는 原點에서 發端되는 3 個의 simple wave ($C^{(3)}, C^{(2)}$ 와 $C^{(1)}$)가 (3.4) 式으로 決定되고 나머지 4 個의 領域에는 O, E, F 와 P 에 해당되는 濃度狀態가 各 對應하게 되며 이로부터 任意時間에서의 濃度分布를 求할 수 있다.

적은 量의 混合物을 注射하여 微量成分을 檢出하거나 各 成分을 分離시키는 操作은 위에 論議한 두 過程의 連續操業이라고 볼 수 있어 Fig. 3 과 Fig. 5 에 나타낸 바와 같이 分析된다. 卽 τ_0 의 時間동안 P 의 濃度を 갖는 流體混合物을 注入하고 τ_0 以後에는 純粹한 流體(carrier gas)를 注入하는 境遇에 (x, t) —平面的 原點으로부터는 3 個의 shock wave ($S^{(3)}, S^{(2)}$ 와 $S^{(1)}$)가 始作되고 t -軸의 τ_0 點으로부터는 3 個의 simple wave ($C^{(3)}, C^{(2)}$ 와 $C^{(1)}$)가 發端되는 것은 Fig. 4 와 同一하다. 따라서 濃度空間에서는 $O \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow P \rightarrow Q \rightarrow R \rightarrow O$ 의 形態로 그 解가 表示된다.

그러나 simple wave $C^{(1)}$ 과 shock wave $S^{(3)}$ 는 τ_1 때에 相互作用(interaction)을 始作하여 τ_α 때에 끝이 나는데 濃度空間에서는 이것이 $FPQG$ 面에 해당되며 相互作用後의 解는 $O \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow Q \rightarrow R \rightarrow O$ 의 形態로 된다. 따라서 τ_α 以後부터 shock wave $S^{(3)}$ 는 成分 A_2 ,

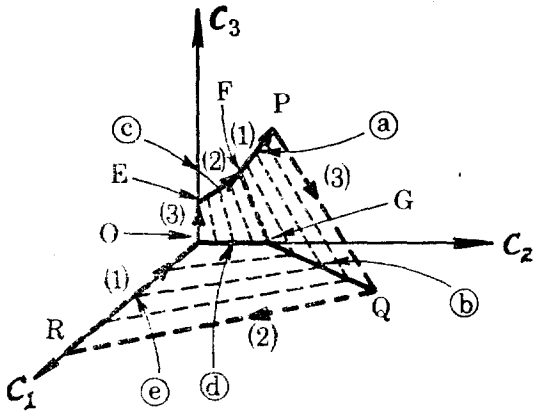


Fig. 3 Solutions in the concentration space for a three solute system.

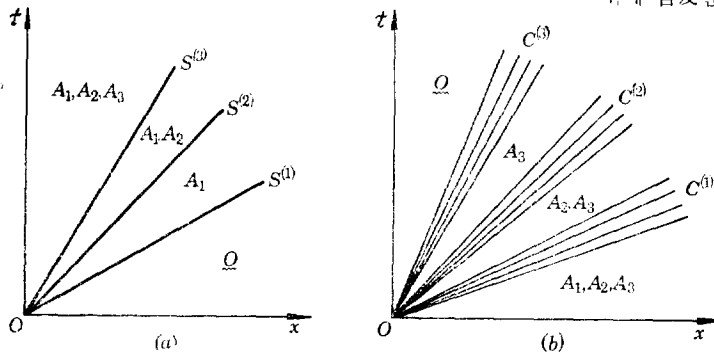


Fig. 4 Analysis of (a) saturation and (b) elution processes for a three solute system.

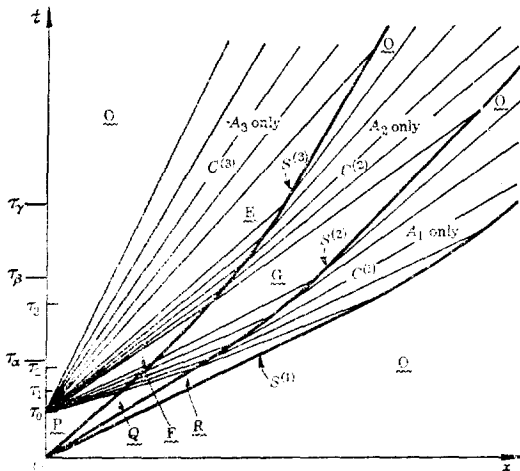


Fig. 5. Separation of three solutes by successive operation of saturation and elution.

A_3 와 성분 A_1 , A_2 를 左右로 分離시키고 있음을 알 수 있다.

Simple wave $C^{(1)}$ 은 다시 shock wave $S^{(2)}$ 와 τ_2 때에 相互作用을 始作하여 τ_3 때에 끝이 나는데 濃度空間에서는 이 相互作用이 $GQRO$ 면에 해당되고 τ_3 以後의 濃度分布는 $O \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow O \rightarrow R \rightarrow O$ 의 形態로 되므로 이 때부터 shock wave $S^{(2)}$ 는 A_2 와 A_1 을 左右로 分離시키고 있음을 알 수 있다.

한편 shock wave $S^{(3)}$ 는 다시 simple wave $C^{(2)}$ 를 만나 τ_4 때에 相互作用을 始作하여 τ_5 때에 끝이 나는데 濃度空間에서는 그 相互作用이 $EFGO$ 면에 해당되므로 τ_5 以後의 濃度分布는 $O \rightarrow E \rightarrow O \rightarrow G \rightarrow O \rightarrow R \rightarrow O$ 의 形態로 바뀐다. 따라서 shock wave $S^{(3)}$ 는 A_3 와 A_2 를 左右로 分離하게 되며 結局 τ_5 에서 3성분의 分離가 完結되는 것이다.

위에 言及한 wave間的 相互作用은 完全한 分析이 可能하므로 3성분의 分離에 必要한 固定層의 길이와 所要時間을 決定할 수 있고 또한 各 特性曲線 $C^{(k)}$ 와 shock wave의 移動經路 $S^{(k)}$ 를 따라서 濃度狀態의 變化를 추적할 수 있으므로 任意時間의 濃度分布도 쉽게 求하여 진다. 以上の 論議는 3成分系에만 局限되지 않고 成分의 數가 많아지면 그만큼 wave의 數와 그사이의 相互作用의 回數가 많아질뿐 同一한 方法으로 完全한 解析이 可能하다.

Displacement chromatography의 境遇에는 各 wave가 모두 shock wave로 되어 그 分析이 더욱 容易하며 Helfferich와 James⁽³⁹⁾는 실제로 이 原理를 稀土類의 分離에 應用하였다.

連續操作이 可能한 向流吸着交換系는 工學的인 見地에서 重要한 位置를 占하며 실제로 精油工場系統에서 상당히 오래 利用되어 온 터이나 그 理論的인 研究는 單一成分系에 對한 定常狀態의 分析에 머물고 있었다⁽⁴⁰⁾. 最近에 Gondo, Itai와 Kusunoki⁽⁴¹⁾는 NaCl 용액과 Amberlite IR-120의 ion交換系를 半連續式으로 動作하여 그 實驗 data로부터 定常狀態에서의 濃度는 두 相間的 流量比에만 關係된다는 것을 밝히고 物質收支式의 數值解와도 잘 符合한다고 發表하였다. 한편 Rhee, Aris와 Amundson⁽⁴²⁾은 上述한 多成分系 chromatography 理論을 向流交換系에도 適用하며 그 理論體系를 確立하였으며 특히 流體相과 固體相 사이의 流量比를 媒介變數로 하고 定常狀態를 分析하여 流

量比의 最適値를 決定하는 方法을 例示하였다.

4. 斷熱 吸着 工程

吸着工程이 工場規模에서 進行될 때에는 吸着에 따르는 發熱量에 比하여 熱傳達速度가 充分히 크지 못하므로 系の 溫度가 上昇하고 따라서 吸着過程에 큰 영향을 미치게 된다. 이러한 現象은 吸着成分의 濃도가 높을 수록 顯著하게 나타나며 特히 固定層의 斷面積이 클 때에는 斷熱操作으로 看做할 수 있다.

1962 年에 Leavitt⁽⁴²⁾는 처음으로 單一成分系의 斷熱吸着工程에 關한 研究를 發表하였다. 直徑 20 cm 되는 Molecular sieve 固定層에 CO₂의 濃도가 13.2 mole%에 達하는 N₂와의 混合物을 注入하여 얻은 實驗結果, 卽 breakthrough curve로부터 二個의 吸着領域이 形成되며 各 領域에서 濃度 및 溫度의 分布는 一定한 形態를 維持하는 傾向이 있는 것을 觀察하고 그 分布曲線을 理論적으로 算出하고자 試圖하였다. 그 後 Amundson, Aris 와 Swanson⁽⁴³⁾은 Courant 와 Friedrichs⁽⁹⁾의 特性曲線法을 導入하고 simple wave 와 shock wave의 理論을 適用하여 單一成分系의 分析에 새로운 方向을 提示하였다.

Pan 와 Basmadjian 은 일련의 論文^(44~46)에서 Leavitt의 觀察 및 理論을 더욱 확장하고 濃度 및 溫度의 範圍에 따라 일어 날 수 있는 여러가지 境遇를 檢討하였다.

한편 Rhee, Heerdt 와 Amundson 은 多成分系 Chromatography 에서와 같이 Lax⁽¹⁵⁾의 數學理論을 導入하여 多成分系의 斷熱吸着工程의 理論을 展開하고⁽⁴⁸⁾ 單一成分系에 對한 應用과 二成分系에 對한 應用을 상세하게 例示하였으며 그 要旨를 소개하던 다음과 같다^(48~51).

固體相과 流體相 사이에 熱平衡을 假定하여 그 溫度를 T 라 하고 各相의 密度 및 比熱을 各各 ρ_f , ρ_s , C_f 및 C_s 라고 하면 에너지收支式은 다음과 같이 유도된다.

$$\epsilon u \rho_f C_f \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon \rho_f C_f T + (1-\epsilon) \rho_s C_s T \} - (1-\epsilon) \sum_{j=1}^M (-\Delta H_j) \frac{\partial n_j}{\partial t} = 0 \quad (4.1)$$

단 ΔH_j 는 吸着成分 A_j 의 mole 당 吸着熱이고 마지막 項은 吸着에 따르는 에너지의 總發生率을 나타낸다. 이제 다음과같은 새로운 變數를 定義하면

$$c_{M+1} = \rho_f C_f T = \text{流體相의 에너지濃度} \quad (4.2)$$

$$n_{M+1} = \rho_s C_s T - \sum_{j=1}^M (-\Delta H_j) n_j = \text{固體相의 에너지濃度} \quad (4.3)$$

(4.1)式은 成分物質收支式인 (3.1)式과 同一한 型으로 整理될 수 있다. 卽

$$\epsilon u \frac{\partial c_{M+1}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial t} \{ \epsilon c_{M+1} + (1-\epsilon) n_{M+1} \} = 0 \quad (4.4)$$

따라서 $(M+1)$ 成分系 chromatography 와 같은 系統의 問題로 생각할 수 있으며 等溫多成分系에 比하여 數學的인 意味에서는 次元이 하나 增加하였을 뿐이고 同一한 方法으로 그 解析이 可能한 것이다. 但 n_i 의 溫度에 對한 從屬關係가 Langmuir 等溫式, (3.2)式, 의 K_i 를 通하여 다음과 같이 表示되므로 (DeBoer 參照⁽⁵²⁾)

$$K_i = K_{i0} \sqrt{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (4.5)$$

數學的인 處理가 複雜하며 數式展開에 相當한 制限이 있게 된다.

실제로 濃度와 溫度가 높지 않은 範圍에서 (4.2), (4.3)式으로 定義된 에너지는 擬成分으로 취급하는 것이 便利하며 이것은 吸着能이 가장 弱한 成分에 해당되고 따라서 吸過着程에서는 純에너지波(pure thermal wave)가 形成되어 第一 빠른 速度로 傳波되어 나가는 데 이는 곧 吸着에 따라 發生되는 熱이 除去되는 것을 나타낸다.

그러나 吸着成分의 濃도가 높아지면 系の 溫度가 變化하는 範圍가 커지고 溫度가 높아 질수록 K_i 의 값은 減少하므로 어떤 水準에서는 에너지에 해당하는 擬成分보다 吸着能이 弱한 吸着成分이 나타나게 되어 純에너지波가 形成되지 않으며 한 吸着領域에서 一部는 shock wave 그리고 殘餘部分은 simple wave 로 되는 濃度 및 溫度分布의 境遇도 觀察된다.

한편 K_i 는 溫度의 강한 函數이므로 溫度의 變化에 따라서는 成分들사이에 吸着能이 顛倒(reversal)하는 境遇가 있으며 이러한 現象을 利用하면 吸着工程의 多樣한 操業이 可能하다는 것을 論證하였다⁽⁵¹⁾. 이와같은 顛倒現象은 非等價 ion 交換系에서도 觀察된 바 있다^(32, 53).

5. 擴散 및 非平衡의 影響

앞에서 論議한 Chromatography 理論에서는 두 相間의 平衡을 假定하고 擴散效果를 無視하기 때문에 saturation 時의 濃度分布가 不連續的으로 나타나지만 실제로는 吸着等溫式의 非線形性에서 비롯되는 self-sharpening의 傾向과 擴散 및 物質傳達抵抗에서 오는 反對作用과의 사이에 均衡이 이루어 지고 따라서 濃度分布曲線은 一定한 形態를 維持하면서 一定한 速度로 移動하게 된다. 이 現象은 Bohart와 Adams⁽⁵⁴⁾ 그리고 Wicke⁽⁵⁵⁾에 의하여 처음으로 認知되었으며 後에 非等溫系에서도 實驗으로 觀察되었다⁽⁴²⁾.

單一成分系에 對한 研究는 여러가지 觀點에서 多樣하게 發展되어 왔다. Glueckauf와 Coates⁽⁵⁶⁾, 그리고 Michaels⁽⁵⁷⁾는 두 相間의 非平衡을 物質傳達係數로 代表하고 濃度의 分布式을 구하였으며 Rosen⁽⁵⁸⁾은 이를 더욱 補完하였다.

Thomas⁽⁵⁹⁾는 反應速度論의인 見地에서 非平衡의 問題를 다루었으며 이 觀點은 Amundson⁽⁶⁰⁻⁶²⁾에 의하여 더 發展되었고 後에 Goldstein과 Murray^(12,13)는 그 理論을 더욱 完備하게 展開하고 平衡理論과의 關係를 究明하였다.

한편 Kasten, Lapidus와 Amundson⁽⁶³⁾은 固體相을 球形粒子的 充填層으로 看做하고 粒子內部에서의 擴散을 考慮하여 그 影響을 分析하였으나 線形等溫式에 局限되었고 Vermeulen⁽⁶⁴⁾은 非線形等溫式의 境遇를 다루어 濃度分布式의 近似解를 求하였다. 이어서 Glueckauf⁽⁶⁵⁾는 여러가지 境遇에 對한 상세한 檢討를 하여 Vermeulen의 結果를 포괄하는 廣範圍한 條件에서 問題를 다루었다. 그 後 이와같은 觀點은 Hall, Egleton, Acrivos와 Vermeulen⁽⁶⁶⁾에 의하여 Langmuir等溫式의 境遇에 適用되어 더욱 一般化되었고 最近에 다시 Fleck, Kirwan과 Hall⁽⁶⁷⁾에 의하여 더욱 補完되었다.

Lapidus와 Amundson⁽⁶⁸⁾은 軸方向의 擴散과 非平衡을 同時에 取扱하여 濃度分布式을 求하였고 Glueckauf⁽⁶⁹⁾ 그리고 van Deemter, Zuiderweg와 Klinkenberg⁽⁷⁰⁾는 有動理論段의 概念을 利用하여 擴散과 非平衡의 影響을 分析하였으나 모두 線形等溫式의 境遇에 局限된 것이었다. Giddings와 Eyring⁽⁷¹⁾은 分子運動論의인 觀點에서 같은 問題를 다루었고 最近에 Oxtoby⁽⁷²⁾는 stochastic model을 利用하여 위의 結果들을 포괄하는 一般的인 解析을 發表하였다.

한편 Rosen과 Lapidus^(73,74), 그리고 Cooney와 Lightfoot⁽⁷⁵⁾는 더 根本的인 問題로 濃度分布가 一定한 形態를 維持하게 되는 境遇의 條件들을 調査하여 첫째로 吸着等溫式이 非線이어야 하며, convex型이면 吸着時에, 그리고 concave型이면 脫着時에만 一定한 形態를 維持하게 된다는 것을 證明하였다.

最近에 Rhee, Bodin과 Amundson^(76,77)은 一定한 形態의 濃度分布가 곧 物質收支式의 漸近解이라는 點에 着眼하여 軸方向의 擴散과 物質傳達抵抗의 影響을 철저히 分析하였다. 卽 有効擴散係數를 E , 總括物質傳達係數를 k , 그리고 吸着等溫式을 $f(c)$ 라고 하면 物質收支式은 다음과 같이 되고

$$E \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial t} \left(c + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} n \right) \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k \{ f(c) - n \} \quad (5.2)$$

이 式의 解인 濃度分布曲線이 一定한 形態를 維持하며 一定한 速度 λu (未知)로 移動한다면 다음과 같이 定義되는 移動座標上에서

$$\xi = x - \lambda u t \quad (5.3)$$

濃度 c 와 n 은 ξ 만의 函數로 되고 따라서 (5.1)식과 (5.2)식은 常微分方程式으로 變換되며

$$\frac{E}{u} \frac{d^2 c}{d\xi^2} - (1-\lambda) \frac{dc}{d\xi} + \lambda \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{dn}{d\xi} = 0 \quad (5.4)$$

$$-\lambda \frac{dn}{d\xi} = \frac{k}{u} \{ f(c) - n \} \quad (5.5)$$

두 式사이에서 n 을 소거하면 다음 式을 얻는다.

$$\begin{aligned} \frac{\lambda E}{k} \frac{d^3 c}{d\xi^3} - \left\{ \frac{E}{u} + \frac{\lambda(1-\lambda)u}{k} \right\} \frac{d^2 c}{d\xi^2} + (1-\lambda) \frac{dc}{d\xi} \\ - \lambda \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{df}{d\xi} = 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

(5.6)식에 兩端의 條件을 適用하면

$$\frac{1}{\lambda} = 1 + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{[f]}{[c]} \quad (5.7)$$

即 (2.6)식과 同一한 式을 얻게 되며 따라서 一定한 形態의 濃度分布는 平衡理論의 不連續分布와 同一한 速度로 移動하고 그 速度는 E 와 k 의 값에는 關係가 없음을 알 수 있다.

(5.6)식의 三次導函數項은 擴散과 物質傳達의 複合的인 影響을, 그리고 二次導函數項은 個別的인 影響을 나타내고 있으며 後者에 比하여 前者는 無視될 수 있는 程度로 작은 값을 갖는다. 그리하여 (5.6)식은 二次微分方程式으로 되고 그 解가 곧 (5.1)식과 (5.2)식의 漸近解가 된다.

數學理論에 依하여⁽⁷⁸⁾ (5.6)식의 解는 $f(c)$ 가 convex 型이면 $\frac{dc}{d\xi} < 0$ 일 때에, 그리고 $f(c)$ 가 concave 型이던 $\frac{dc}{d\xi} > 0$ 일 때에 存在하는 것을 證明할 수 있는 바 이는 Cooney와 Lightfoot⁽⁷⁵⁾의 結論과 같은 것이다.

주어진 吸着等溫式 $f(c)$ 에 對하여 (5.6)식의 解는 積分形으로 表示될 수 있으며 그로부터 濃度分布가 擴散되는 程度는 E 에 直接 比例하고 k 에 逆比例하는 것이 證明된다. 그리고 Langmuir 等溫式을 例로 들어 (5.6)식의 解를 求하고 (5.1), (5.2)식의 數值解를 求하여 比較하면 吸着時의 濃度分布曲線은 짧은 時間內에 一定한 形態를 取하게 되고 그 段階에서의 濃度分布는 漸近解와 거의 符合하며 특히 曲線의 變曲點은 처음부터 (5.7)식으로 決定되는 λu 의 速度로 移動하고 있음을 觀察할 수 있다. 따라서 E 와 k 의 값이 주어지면 (5.6)식으로 부터 漸近解를 求하고 (5.7)식으로 부터 λ 의 값을 計算하여 容易하게 任意時間에서의 濃度分布曲線의 形態와 그 位置를 決定할 수 있게 된다.

이와같은 方法을 向流交換系에 適用하면 流體相과 固體相사이의 最適流量比를 決定할 수 있다.⁽⁷⁹⁾

多成分系 및 非等溫系의 問題는 더욱 難解하여 極히 最近에야 研究活動이 始作되는 程度이고 많은 問題가 앞으로의 研究課題로 남아있다. 1968년에 Shen과 Smith⁽⁸⁰⁾는 벤젠-헥산의 二成分系吸着工程에 미치는 擴散效果를 實驗으로 調査하였고 1972년에 Cooney와 Strusi⁽⁸¹⁾는 Langmuir 等溫式으로 表示되는 二成分系吸着工程에 미치는 物質傳達抵抗의 影響을 理論적으로 分析하였는데 Cooney와 Lightfoot⁽⁷⁵⁾의 結果를 活用하고 數值解法을 利用하여 상당한 貢獻을 하였다.

한편 압축성유체 分野에서 비롯되는 shock layer 理論은 擴散性 二成分系 chromatography와 對等한 數學問題를 對象으로 하는 것이며 von Mises⁽⁸²⁾에서 始作되어 Gilbarg⁽⁸³⁾, Gilbarg와 Paolucci⁽⁸⁴⁾에 依하여 그 理論이 展開되었고 Lighthill⁽⁸⁵⁾과 Serrin⁽⁸⁶⁾등도 論議

한 바 있다. 특히 1974년에 Gordon⁽⁸⁷⁾은 그 理論을 더욱 一般化하여 n 개의 方程式系에 關한 問題를 다루었다.

이와같은 shock layer의 數學的 理論을 Langmuir 等溫式을 滿足하는 二成分系 chromatography에 導入하여 Rhee와 Amundson⁽⁸⁸⁾은 擴散 및 物質傳達의 影響을 철저히 解析하여 다음의 結論을 얻었다. (1)吸着能이 강한 成分의 濃度가 軸方向으로 減少할 때에는 그 濃度分布가 一定한 形態를 維持하며 一定한 速度로 移動하게 된다. (2) 그 速度는 平衡理論의 shock wave의 速度, (3.8)식, 와 같고 擴散係數나 物質傳達係數에는 關係가 없으며 兩端의 濃度狀態는 shock wave와 마찬가지로 (3.9)식을 滿足하여야 된다. (3) 두 成分에 對한 擴散係數나 物質傳達係數가 같으면 두 成分의 濃度間에는 一次式的 函數關係가 있으며 濃度分布가 擴散되는 程度는 擴散係數에 直接 比例하고 物質傳達係數에 逆比例한다. (4) 두 成分에 對한 擴散係數나 物質傳達係數가 서로 다를 때에는 吸着能이 강한 成分이 支配的인 影響을 미친다. (5) 非定常狀態를 나타내는 物質收支式의 數值解는 짧은 時間內에 漸近解(이른바 "shock layer")에 수렴하므로 실제로 漸近解와 그 移動速度를 利用하여 任意時間에서의 濃度分布와 吸着領域의 位置를 決定할 수 있다.

한편 單一成分系의 斷熱吸着工程에 對하여도 같은 方法을 適用하여 Leavitt⁽⁴²⁾의 觀察을 理論적으로 뒷받침하고 擴散 및 熱傳導의 影響을 分析할 수 있다⁽⁸⁹⁾.

6. 맺는 말

위에서 檢討한 바와 같이 chromatography 理論의 根本的인 問題는 nonlinear wave propagation에 있으며 이것은 壓縮性流體의 흐름^(9,85,86,90)이나 magnetohydrodynamics^(34,36) 分野에도 共通的인 課題이므로 이에 關하여는 이미 相當한 數學理論이 展開되어 있고 最近에도 數學者들 사이에 活發한 研究가 계속되고 있다^(87,91). 앞으로 이와같은 數學理論의 계속되는 發展을 신속하게 吸收하고 應用함으로써 chromatography 理論의 境地를 더욱 完全한 段階로 높일 수 있을 것이다.

이러한 chromatography 理論의 發展은 그 貢獻이 비단 chromatography나 ion 交換系 및 吸着工程에만 局限되는 것이 아니라 sedimentation⁽¹⁹⁾, ultracentrifuge⁽⁹²⁾, 그리고 最近에는 polymer flooding에 依한 原油의 二次回收^(93~96)에도 그 應用이 成功의으로 進行되고 있으며 chromatography를 反應系에 導入하여 效率의인

操業을 圖謀하는 chromatographic reactor 에 關한 研究가 活發하게 進行되고 있음을 附記하여 둔다^(97~100).

文 獻

1. Tswett, M., *Ber. deut. botan. Ges.*, **24**, 234, 316, 384(1906).
2. Zechmeister and Cholnoky, "Die Chromatographische Adsorptionsmethode," Verlag Julius Springer, Vienna, 1938.
3. Taylor, T.I. and Urey, H.C., *J. Chem. Phys.*, **6**, 429(1938).
4. Wilson, J.N., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1583 (1940).
5. Martin, A.J.P. and Synge, R.L.M., *Biochem. J.*, **35**, 1358(1941).
6. Weiss, J., *J. Chem. Soc.*, **1943**, 297(1943).
7. DeVault, D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 532 (1943).
8. Courant, R. and Hilbert, D., "Methods of Mathematical Physics," Vol. II, Interscience, New York, 1962.
9. Courant, R. and Friedrichs, K.O., "Supersonic Flow and Shock Waves," Interscience, New York, 1948.
10. Glueckauf, E., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1302 (1947).
11. Sillen, G., *Arkiv Kemi*, **2**, 477, 499(1950).
12. Goldstein, S., *Proc. Roy. Soc. A*, **219**, 151, 171 (1953).
13. Goldstein, S. and Murray, J. D., *Proc. Roy. Soc. A*, **252**, 334, 348, 350(1959).
14. Lax, P.D., *Communs. Pure Appl. Math.*, **7**, 159 (1954).
15. Lax, P.D., *Communs. Pure Appl. Math.*, **10**, 537(1957).
16. Oleinik, O.A., *Uspehi Mat. Nauk*, **12**, 3(1957); *Amer. Math. Soc. Transl.*, Ser. 2, No. 26, 95(1963).
17. Oleinik, O.A., *Uspehi Mat. Nauk*, **14**, 159, 165 (1959); *Amer. Math. Soc. Transl.*, Ser. 2, No. 33, 277, 285(1963).
18. Rhee, H., Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1968.
19. Aris, R. and Amundson, N.R., "Mathematical Methods in Chemical Engineering," Vol. 2; First-Order Partial Differential Equations with Applications, Prentice-Hall, New Jersey, 1973.
20. Walter, J.E., *J. Chem. Phys.*, **13**, 229(1945).
21. Glueckauf, E., *Proc. Roy. Soc. A*, **186**, 35 (1946).
22. Coates, J.I. and Glueckauf, E., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1308(1947).
23. Glueckauf, E. and Coates, J.I., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1315(1947).
24. Glueckauf, E., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1321 (1947).
25. Glueckauf, E., *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 12(1949).
26. Offord, A.C. and Weiss, J., *Disc. Faraday Soc.*, **7**, 26(1949).
27. Bayle, G.G. and Klinkenberg, A., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73**, 1037(1954).
28. Klein, G., Tondeur, D., and Vermeulen, T., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **6**, 339(1967).
29. Tondeur, D. and Klein, G., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **6**, 351(1967).
30. Helfferich, F., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **6**, 362(1967).
31. Helfferich, F., *Adv. Chem. Ser. no. 79*, 30 (1968).
32. Helfferich, F. and Klein, G., "Multicomponent Chromatography," Marcel Dekker, New York, 1970.
33. Courant, R., Isaacson, W., and Rees, M., *Communs. Pure Appl. Math.*, **5**, 243(1952).
34. Jeffrey, A. and Taniuti, T., "Nonlinear Wave Propagation," Academic Press, New York, 1964.
35. Glimm, J., *Communs. Pure Appl. Math.*, **18**, 697(1965).
36. Cabannes, H., "Theoretical Magnetofluidynamics," Academic Press, New York, 1970.
37. Rhee, H., Aris, R., and Amundson, N.R., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **267**, 419 (1970).
38. Rhee, H., Aris, R., and Amundson, N. R., *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A*, **269**, 187 (1971).
39. Helfferich, F. and James, D.B., *J. Chromatog.*,

- 46, 1(1970).
40. Taylor, R. E., "Mass Transfer Operations," 2nd ed., McGraw Hill, New York, 1968.
41. Gondo, S., Itai, M., and Kusunoki, K., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **10**, 140(1971).
42. Leavitt, F. W., *Chem. Engng Progr.*, **58**, 54 (1962).
43. Amundson, N. R., Aris, R., and Swanson, R., *Proc. Roy. Soc. A*, **236**, 129(1965).
44. Pan, C. Y. and Basmadjian, D., *Chem. Engng Sci.*, **22**, 285(1967).
45. Pan, C. Y. and Basmadjian, D., *Chem. Engng Sci.*, **25**, 1653(1970).
46. Pan, C. Y. and Basmadjian, D., *Chem. Engng Sci.*, **26**, 45(1971).
47. Heerdt, E. D., Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1969.
48. Rhee, H. and Amundson, N. R., *Chem. Engng J.*, **1**, 241(1970).
49. Rhee, H., Heerdt, E. D., and Amundson, N. R., *Chem. Engng J.*, **1**, 279(1970).
50. Rhee, H., Heerdt, E. D., and Amundson, N. R., *Chem. Engng J.*, **3**, 22(1972).
51. Rhee, H. and Amundson, N. R., *Chem. Engng J.*, **3**, 121(1972).
52. DeBoer, J. H., "The Dynamical Character of Adsorption," 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1968.
53. Tondeur, D., *Chem. Engng J.*, **1**, 337(1970).
54. Bohart, G. S. and Adams, E. Q., *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 523(1920).
55. Wicke, E., *Kolloid Z.*, **167**, 289(1939).
56. Glueckauf, E. and Coates, J. I., *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1315(1947).
57. Michaels, A. S., *Ind. Engng Chem.*, **44**, 1922 (1952).
58. Rosen, J. B., Ph. D. Thesis, Columbia University, 1952.
59. Thomas, H. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1664 (1944).
60. Amundson, N. R., *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 1153(1948).
61. Amundson, N. R., *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 812(1950).
62. Lapidus, L. and Amundson, N. R., *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 821(1950).
63. Kasten, P. R., Lapidus, L., and Amundson, N. R., *J. Phys. Chem.*, **56**, 683(1952).
64. Vermeulen, T., *Ind. Engng Chem.*, **45**, 1664 (1953).
65. Glueckauf, E., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955).
66. Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., and Vermeulen, T., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **5**, 212(1966).
67. Fleck, R. D., Kirwan, D. J., and Hall, K. R., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **12**, 95(1973).
68. Lapidus, L. and Amundson, N. R., *J. Phys. Chem.*, **56**, 984(1952).
69. Glueckauf, E., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 34 (1955).
70. van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J., and Klinkenberg, A., *Chem. Engng Sci.*, **5**, 271 (1956).
71. Giddings, J. C. and Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, **59**, 416(1955).
72. Oxtoby, J. C., *J. Chem. Phys.*, **51**, 3886(1969).
73. Rosen, J. B., *Ind. Engng Chem.*, **46**, 1590 (1954).
74. Lapidus, L. and Rosen, J. B., *Chem. Engng Progr. Symp. Ser.* **50**, 97(1954).
75. Cooney, D. O. and Lightfoot, E. N., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **4**, 233(1965).
76. Rhee, H., Bodin, B. F., and Amundson, N. R., *Chem. Engng Sci.*, **26**, 1571(1971).
77. Rhee, H. and Amundson, N. R., *Chem. Engng Sci.*, **27**, 199(1972).
78. Coddington, E. A. and Levinson, N., "Theory of Ordinary Differential Equations." McGraw-Hill, New York, 1955.
79. Rhee, H. and Amundson, N. R., *Chem. Engng Sci.*, **28**, 55(1973).
80. Shen, J. and Smith, J. M., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **7**, 106(1968).
81. Cooney, D. O. and Strusi, F. P., *Ind. Engng Chem. Fundamentals*, **11**, 123(1972).
82. von Mises, R., *J. Aeronaut. Sci.*, **17**, 551 (1950).
83. Gilbarg, D., *Amer. J. Math.*, **73**, 256(1951).
84. Gilbarg, D. and Paolucci, D., *J. Rational Mech.*

- Anal.*, **2**, 617(1953).
85. Lighthill, M. J., "Survey in Mechanics," p. 250, Cambridge, 1956.
 86. Serrin, J., "Handbuch Der Physik," Vol. VIII/1, p. 123, Springer-Verlag, Berlin, 1959.
 37. Gordon, P., *SIAM J. Appl. Math.*, **25**, 35(1974).
 88. Rhee, H. and Amundson, N. R., *Chem. Engng Sci.*, in press(1974).
 89. Lewis, R. P., Rhee, H., and Amundson, N. R., manuscript in preparation (1974).
 90. Thompson, P. A. and Lambrakis, K. C., *J. Fluid Mech.*, **60**, 187(1973).
 91. Sattinger, D. H., "On the stability of waves of nonlinear parabolic systems," paper to appear in the N. Levinson 65th anniversary volume, 1974.
 92. Fujita, H., "Mathematical Theory of Sedimentation Analysis," Academic Press, New York, 1962.
 93. Shutler, N. D., *Soc. Pet. Engineers J.*, 232 (1969).
 94. Patton, J. T., Coates, K. H., and Colegrove, G. T., *Soc. Pet. Engineers J.*, 72(1971).
 95. Totonji, A. H. M. and Ali, S. M. F., *Soc. Pet. Engineers J.*, 89(1972).
 96. Shutler, N. D. and Boberg, T. C., *Soc. Pet. Engineers J.*, 489(1972).
 97. Chu, C. and Tsang, L. C., unpublished work, University of California at Los Angeles, 1969.
 98. Cooney, D. O. and Shieh, D. F., *AIChE J.*, **18**, 245(1972).
 99. Chang, F. H. I., Tan, K. S., and Spinner, I. H., *AIChE J.*, **19**, 188(1973).
 100. Aris, R., private communication, University of Minnesota, 1974.