

혼합 좌표계를 이용하는 Finite Element Method에 의한 충진층의 유체-고체계 해석 I. 충진층 흡착관의 수치모사

박판욱 · 김인실 · 조태제* · 정용옥**

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명 전문대학 산업안전과

**부산공업대학 화학공학과

(1992년 5월 11일 접수, 1992년 8월 6일 채택)

Analysis of Fluid-Solid System in a Fixed-Bed by Finite Element Method Using Mixed Coordinate I. Numerical Simulation of a Fixed-Bed Adsorption Column

Pan Wook Park, In Sil Kim, Tae Je Cho* and Yong Ok Jeong(Park)*

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University

**Dept. of Ind. Safety, Dong Myung Junior College*

***Dept. of Chem. Eng., Pusan National University of Technology*

(Received 11 May 1992; accepted 6 August 1992)

요 약

원통좌표와 구좌표로 구성된 혼합 좌표계를 이용하여 흡착제 충진층 흡착관의 수치해를 구하고자 finite element method(FEM)를 흡착관의 모델식에 적용하였다. 이 혼합 좌표계는 두 좌표계를 연결하는 flux term을 쉽게 처리할 수 있었다. 세 가지 Peclet 수에 대한 breakthrough 곡선은 수학적 해석해와 잘 일치하였으며, 관의 입구에서 Dirichlet 경계조건은 근사해와 해석해의 편차를 일으켰다. Danckwerts 경계조건은 계가 확산율속이더라도 경계에서 확산속을 억제함을 알 수 있었으며, Peclet 수가 적을 경우의 해의 큰 편차는 관의 입구에서 확산속 때문이다. 본 simulation 결과는 Danckwerts 경계조건의 세 가지 Peclet 수에 대한 해석해와 잘 일치하였다.

Abstract—The Finite Element Method(FEM) was formulated for numerical solution of a fixed-bed adsorption column using mixed coordinate system which consists of a cylindrical and spherical coordinates. The mixed coordinate system is implemented by connecting of interfacial resistances between two coordinates. The breakthrough curves for three Peclet numbers are simulated and then compared with an exact analytic solution. The finite element solution obtained by adopting the Dirichlet boundary conditions as the inlet gives larger disagreements with an exact analytic solution. The merit of the Danckwerts boundary condition is that it prohibits the diffusion flux at the boundary even though the system is diffusion dominated. The larger disagreements in solutions especially when the Peclet number is small might be caused by the diffusion flux at the inlet. The simulation results agree good with analytical solutions for three different Peclet numbers.

1. 서 론

유체-고체계(fluid-solid system)는 촉매나 흡착제 또는 고체반응물의 충전층을 통하는 액체나 기체와 같은 반응물이 충전 물질과의 접촉 공정으로서 원광으로부터의 금속추출, 촉매 고정층 반응기, 흡착제 충전층 흡착관, 고체 연료의 연소 그리고 지하 암반층 내의 잔존 원유의 회수 등에서 화학반응과 물질 및 열전달의 수송현상과 같은 공통적인 문제를 포함하는 중요한 장치이다. 이들 계의 공통적인 수송현상과 전달현상은 (1) 고체 충전층이나 고정층을 이루는 고체입자 표면에서 화학종의 흡착 및/또는 반응에 의한 확산-흡착/반응(diffusion-adsorption/reaction)문제, (2) 충전층을 통한 유체 반응물을 수송하는 유체 본체의 흐름에 의한 온도 및/또는 농도 분포의 대류-확산(convection-diffusion) 문제들로서 물리적 화학적 특성을 포함한다.

흡착제/촉매/고체반응물과 같은 고체 입자의 형상구조(구형; 원통형; 사각형 등)와 입자내부 표면에서의 화학종의 흡착/반응 기구(선형성 또는 비선형성) 그리고 충전층의 기하학적 구조(원통형; 육면체)와 입자격간을 흐르는 유체 본체의 수송 현상을 일차원(1-D) 또는 2차원(2-D), 정상상태(steady-state), 유사 정상상태(quasi-steady) 또는 비정상상태(unsteady), 발열 또는 흡열반응, 단열 또는 비단열, 그리고 등온 또는 비등온과 같은 조건으로 취급할 수 있다. 이와 같은 관점에서 유체-고체계의 전체적인 문제는 상기 두 문제를 결합한 대류-확산-흡착/반응 문제(convection-diffusion-adsorption/reaction problem)가 된다. 이 문제는 유체-고체계의 장치 내에서 일어나는 물질 및 열전달 문제로서 온도와 농도 분포를 구하는 문제이다. 유체-고체계의 장치들의 대류-확산-흡착/반응 문제를 대표하는 지배 방정식인 편미분 방정식은 세 가지 유형의 수학 모델을 생각할 수 있다.

(1) 의사균일모델 또는 일상모델(pseudohomogeneous or one-phase model): 고체입자 내부에서 온도 및 농도가 균일하여 유체 본체의 온도 및 농도와 각각 동일하다는 가정하에 충전층을 유사연속 매체로 근사화함으로써 두 개의 물질 및 열수지식이 필요하다.

(2) 불균일상 모델 또는 이상모델(heterogeneous or two-phase model): 고체입자 내부에서 온도 및 농도의 분포와 유체 본체의 온도 및 농도분포가 각각 별개로 존재하여 고체 입자와 유체 본체와의 각각 다른 분포를 가지는 경우 두 상의 존재를 고려함으로써 고체 입자 내에서 물질 및 에너지식과 유체 본체에 대한 물질 및 에너지식이 필요하다.

(3) 세포모델(cell model): 충전층을 수 개의 cell로

나누어 한 cell 안에서는 의사균일 모델로 가정하고 각 cell 간에는 불균일상 모델로 간주하는 경우이다.

이들 모델 중 어느 것을 선택하는 문제는 장치의 기하학적 구조와 흡착 및 반응 기구에 의한 대류와 확산의 영향 그리고 앞에서 언급한 어느 특정 조건에 따라 결정될 것이며, 운전 조건에 따라 독립 변수들에 의한 종속변수(해)를 구하는 방법은 문제가 선형성이냐 또는 비선형성이냐에 의해 전자는 수학적인 해석해를, 후자는 수치해법에 의한 근사해를 구할 수 있다.

특정 장치의 대류-확산-흡착/반응 문제는 특성에 알맞은 운전 조건으로 함축성, 복잡성 및 복잡성의 특성을 가질 수 있으나 계 내에서 일어나는 수송현상을 통찰하기 위한 적합한 수치해법의 선택에 의한 수학 모델의 전산화 프로그램은 많은 어려움과 시행착오의 과정을 경험함으로써 그 응용에 있어서 상당히 교육적이고 기술적인 가치를 부여할 수 있을 것이다.

유체-고체계인 흡착제 고정층 흡착관(fixed-bed adsorption column)과 촉매 충전층 반응기(packed-bed catalytic reactor)의 동적 거동에 대한 수치 모사에 finite difference method(FDM)[1-10]와 orthogonal collocation method(OCM)[11-27]가 널리 사용되어 왔으며, 이들 수치 방법은 경제치 문제인 확산-흡착/반응 문제[28-30]와 대류-확산-흡착/반응 문제[31]의 해를 구하는데 특히 유용한 도구가 되어 왔다. 그러나 FDM은 많은 격자점에 의한 전산 시간이 OCM 보다 더 많이 소요되는 반면 해의 급격한 변화가 있거나 불연속성의 경계조건이 존재하는 영역에서의 OCM의 근사해는 불확실성[34-36]을 일으킬 수 있고, 이 두 방법의 공통적인 결점은 모델식의 프로그램의 일반성 결여이다. 그러므로 이 두 방법의 결점을 절충 보완한 수치방법인 orthogonal collocation on finite element method(OCFM)[31-33]가 개발되어 유체-고체계인 고정층 반응기[31, 34]와 흡착관[35]의 수치모사에 널리 활용되고 있으나 finite element의 증가는 finite element method(FEM)로의 접근을 의미한다. 최근에는 고체 역학의 응력 해석과 열 및 유체 역학에 널리 사용되어온 수치해법인 FEM가 반응공학의 확산-반응문제에 적용[28-30]되고 있다.

화학공학 제 분야에서 자주 접하는 유체-고체계에서 대류-확산-흡착/반응문제의 경제치 문제의 해를 구하는 수치 방법의 개발이나 기존 수치방법의 적용과 활용의 기술이 절실히 요구[36]되는 바 최근에 본 연구진은 대류-확산-반응문제에 대한 FEM의 적용에 관한 연구[37-41]에서 FEM 해의 안정성을 구하였다. 일반적으로 비선형 모델의 해석해의 부재(不在)는 근사해(수치해)를 구할 수 있는 가장 적합한 수치 방법의 적용을 의미하고 수치해의 질(quality)의 시험(test)은 문제의

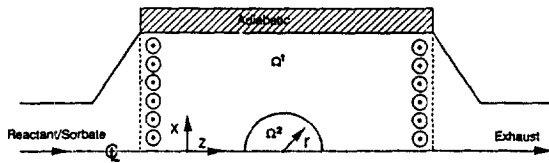


Fig. 1. Schematic configuration of fixed-bed fluid-solid system.

Ω^1 : External fluid phase

Ω^2 : Intraparticle phase

복잡성을 간소화(선형 관계의 흡착/반응관계식) 함으로서 해석해와 수치해의 동시성을 구할 수 있도록 비교하는 방법이다. 즉 정확한 해석해는 근사적인 수치해의 정확성 평가에 편리한 척도가 될 수 있다.

본 연구는 선형성 흡착 평형 관계식의 흡착제 고정층 흡착관에 대한 다른 연구자의 해석해[42]와 OCM해[43]가 있는 대류-확산-흡착 문제를 선택하여 이에 대한 본 FEM 수치해의 일치성으로부터 앞으로의 비선형 흡착/반응(Freundlich 또는 Langmuir/Arrhenius 또는 Langmuir-Hinshelwood) 문제의 모사(simulation)에 활용할 수 있는 FEM의 타당성을 입증하는데 그 목적이 있다.

2. 혼합 좌표계(Mixed Coordinate System)

유체-고체계를 대표하는 지배 방정식인 일련의 편미분 방정식들의 물리적인 의미는 두 계의 독립 좌표계(원통좌표와 구좌표)로 기술된다. 유체-고체계의 불균일성(heterogeneity)은 미지 변수들의 수송기구 변화를 일으키는 문제의 변역인 기하학적 구조와 물질의 성질 때문에 생긴다. 이와 같은 문제의 물리적인 변역을 두 개의 준 변역으로 나누어 각 변역을 독립 좌표계로 표시할 수 있다. 대부분의 고체입자 충전층의 경우 수송기구 현상은 하나의 준 변역에서는 대류 지배적이고 다른 변역은 확산 지배적이라 생각할 수 있다. 미분 방정식에서 종속변수들인 물리적인 양들은 이들 두 개의 준 변역간을 통하여 이동되기 때문에 좌표계면에서 종속변수의 값들은 수송기구와 평형 조건에 따라 연속적이거나 또는 불연속적일 수 있다. 그러나 이들 flux는 연속 조건을 만족시켜야 하기 때문에 하나의 좌표계에서 flux term을, 그리고 다른 좌표계에는 경계조건을 추가할 필요가 생긴다. 계의 모델식 중 각 항을 정의하고 FEM 구성을 용이하게 하기 위하여 편의상 한 개의 좌표계(원통좌표)와 다른 좌표계(구좌표)가 서로 직교함을 Fig. 1과 2에 표시하였다. 충전층 고체입자 주위를 흐르는 유체 본체의 영역과 축 및 반경 방향을 각각 Ω^1 , z 및 r 로, 구형인 촉매 또는 흡착제 입자의 영역과 반경

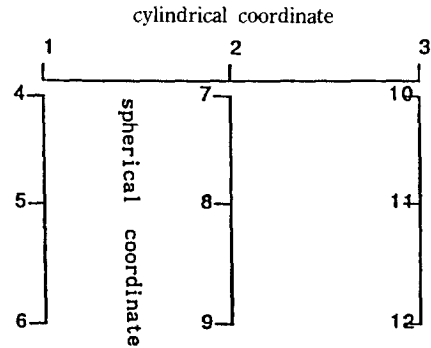


Fig. 2. A 12 node mesh to show the global matrix.

1, 2, and 3 are along cylindrical axes; 4, 7 and 10 for partial surfaces; 6, 9, and 12 for particle centers

방향을 각각 Ω^2 와 r 로 표시하였다. Flux term과 경계 조건은 항상 다른 계의 영역의 해에 미지수로서 나타나는 변수를 포함하게 된다.

본 연구는 모델식의 finite element 구성을 두 개의 독립 좌표계로 표시하고자 대류 지배적인 유체 본체 흐름계를 원통좌표로, 확산 지배적인 흡착 또는 반응이 일어나는 고체 입자계를 구좌표로 한 소위 혼합 좌표계를 사용한다. 한 변역에서 종속 변수가 나타나기 때문에 내삽 함수를 다른 변역으로 투사(projection)화가 필요하다. 이와 같이 혼합 좌표계의 사용은 불균일상 모델의 유체 본체(Ω^1)의 온도 및 농도와 고체 입자 내(Ω^2)의 온도 및 농도와 상호 의존성을 고체와 유체 계면에서의 flux로 연결시켜 주는 수송 통신 역할을 가능하게 함으로서 흡착성이나 반응성의 고체입자와 유체 본체간의 열 및 물질 이동현상에 의한 각 영역에서의 종속 변수(온도; 농도)분포의 계산을 용이하게 할 수 있다.

3. 수학 모델

3-1. 수학 모델식

충전층 내의 개개의 입자들은 충전층의 축 및 반경 방향의 위치와 시간에 따른 다른 조건의 유체에 노출되어 있고, 고체 입자 내에서 흡착 또는 반응이 발열 또는 흡열일 경우 유체 본체의 유동에 의한 대류와 확산에 기인한 농도와 온도 변화도 고체 입자 내부의 온도와 농도와 상호 의존성을 가지게 되므로 비선형이 된다. 그러나 본 연구에서의 다공성 흡착제 또는 촉매 고체입자의 충전층 내에서 일어나는 수송현상은 장치의 기하학적 구조, 흡착 및/또는 반응기구, 그리고 유체

본체와 고체 입자 내에서의 온도 및 농도 변화에 의한 대류와 확산 기구로 기술될 수 있으며, 수학 모델[42-45]은 몇 가지 조건: (1) 흡착물질(유체)의 흐름을 plug 흐름으로 간주한다(1차원). (2) 물질전달에 대한 외부와 내부저항을 고려한다. (3) 흡착평형은 선형 등은 관계이다. (4) 충전층 간의 압력 강하를 무시한다. (5) 흡착제 입자는 구형이다 등을 고려함으로써 성립될 수 있다. 흡착관 입구에서 흡착물질의 농도를 제단변화로 주었을 때 다음의 두 가지 문제를 고려할 수 있다. 열과 물질의 수송역할을 하는 유체 본체를 대류-확산(convection-diffusion)식으로, 흡착 및/또는 반응이 일어나는 고체 내부의 열 및 또는 물질수송을 확산-흡착/반응 식으로 표시하여 입구와 출구의 경계조건과 유체와 입자간의 계면 조건을 혼합 좌표(mixed coordinate)를 관련시킴으로서 전체적으로 대류-확산-흡착/반응(convection-diffusion-adsorption/reaction)문제로 만들 수 있다.

혼합 좌표의 이용은 FEM을 수학모델식에 적용은 물론 프로그램을 용이하게 할 수 있다[16, 18]. 혼합 좌표를 이용하는 FEM에 의한 유체-고체계의 대류-확산-흡착/반응 문제의 기하학적 구조와 배열은 Fig. 1에 표시하였으며, 입자내부에서 흡착/반응에 의한 흡착열/반응열(흡열 또는 발열)이 없을 경우는 충전층의 초기온도와 관입구의 유입온도가 동일하게 하여 관을 외부와 단열함으로서 등온이 유지될 수 있다. 유체-고체계의 이상-모델과 관련되는 대류-확산-흡착 문제는 두 상에 대한 물질전달과 수송을 각각 1차원으로 기술하는 지배방정식으로 표시할 수 있다.

유체상의 대류-확산 문제:

$$-D_L \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} + u \frac{\partial C_f}{\partial z} + \frac{\partial C_f}{\partial t} = - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left[\frac{3k}{R_p} \left\{ C_f(z, t) - \frac{C_p|_{r=R_p}}{K} \right\} \right] \quad (1)$$

초기 및 경계조건

$$C_f(z, t=0) = C_0 \quad (2)$$

$$D_L \frac{\partial C_f}{\partial z} \Big|_{z=0} = -u(C_f|_{z=0-} - C_f|_{z=0+}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4)$$

고체상의 확산-흡착문제:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (5)$$

초기 및 경계조건

$$C_p(r, t=0) = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (7)$$

선형 흡착 평형 관계

$$D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} = k \left(C_f(z, t) - \frac{C_p|_{r=R_p}}{K} \right) \quad (8)$$

경계조건 (8)은 고체입자 주위의 경막을 통하여 유체간의 흡착평형에 의한 물질전달 관계식이다. 식 (1)-(8)은 Raghavan과 Ruthven[43]의 OCM의 수치해에서 사용한 식과 동일하며, Rasmuson과 Neretnieks[42]의 해석해에서 사용한 경계조건은 유체 본체 내의 확산(분산)이 없는 경우($D_L=0$) Rosen[42]의 것과 동일한 $C_f(z=0, t)=C_0$ 와 $C_f(z \rightarrow \infty, t)=0$ 이다.

다음의 무차원 변수를 사용하므로써 식 (1)-(8)은 상당하는 무차원 식으로 변환된다.

$$\phi = \frac{C_f}{C_0}; \phi^* = \frac{C_p}{C_0}; \tau = \frac{D_p t}{R_p^2}; \eta = \frac{r}{R_p}; x = \frac{z}{L}$$

식 (1)-(8)의 무차원 식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \phi^0 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \phi^0 \frac{\partial \phi}{\partial x} - 3\phi \xi \left\{ \phi - \frac{\phi^*|_{\eta=1}}{K} \right\} \quad (9)$$

$$\phi(x, \tau=0) = \phi_0 = 1.0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=0} = -Pe \{ \phi|_{x=0-} - \phi|_{x=0+} \} \quad (11)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial \tau} = \nabla^2 \phi^* \quad (13)$$

$$\phi_0^*(\eta, \tau=0) = 0 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial \tau} \Big|_{\eta=0} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{1}{k} \frac{\partial \phi^*}{\partial \tau} \Big|_{\eta=1} = \xi \left\{ \phi - \frac{\phi^*|_{\eta=1}}{K} \right\} \quad (16)$$

3-2. 문제의 진술

흡착 혹은 반응을 수반하는 대류-확산 문제인 흡착제 충전층 흡착관 또는 촉매 고정층 반응기를 지배하는 일련의 편미분 방정식을 일반화하기 위하여 개영역 Ω 을

Ω^1 과 Ω^2 의 준 영역으로 나누고 이들 영역의 경계를 각각 Γ^1 과 Γ^2 라 하고 공간과 시간 좌표를 각각 $x^1 \in \Omega^1$, $x^2 \in \Omega^2$ 와 $t \in [0, T]$ 로 표시한다.

원식 (1)과 (5)의 무차원식인 식 (9)와 (13)을 두 준 영역 즉, 유체 흐름 영역과 고체 입자 영역에서 자유도가 n_{dof} 인 지배 방정식을 각각의 벡터형으로 구성할 수 있다.

$$\rho^{i1} \frac{\partial \psi^{i1}}{\partial t} + \mathbf{u}^1 \cdot \nabla^1 \cdot \psi^{i1} - \nabla^1 \cdot (\kappa^{i1} \nabla^1 \psi^{i1}) + \mathbf{R}^{i1} + \mathbf{F}^{i1} = 0, \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad \text{on } \Omega^1 \quad (17)$$

$$\rho^{i2} \frac{\partial \psi^{i2}}{\partial t} + \mathbf{u}^2 \cdot \nabla^2 \cdot \psi^{i2} - \nabla^2 \cdot (\kappa^{i2} \nabla^2 \psi^{i2}) + \mathbf{R}^{i2} + \mathbf{F}^{i2} = 0, \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad \text{on } \Omega^2 \quad (18)$$

ψ^{i1} 과 ψ^{i2} 는 각각 준 영역 Ω^1 과 Ω^2 에서의 i -번째 종속변수이고 \mathbf{u}^1 과 \mathbf{u}^2 는 속도장, ρ^{i1} , ρ^{i2} , κ^{i1} 및 κ^{i2} 는 각 영역에서 i -번째 변수에 대한 축적 용량과 확산 텐서이며, \mathbf{R}^{i1} 과 \mathbf{R}^{i2} 는 각 영역에서의 흡착 또는 반응항을 나타낸다. Ω^1 과 Ω^2 의 준 영역간을 연결하는 flux를 정의하기 위하여 \mathbf{F}^{i1} 과 \mathbf{F}^{i2} 를 도입하였다.

충진층 내의 각 영역에서 속도장을 연속식으로, 그리고 각 영역의 경계를 각각 다음과 같이 가정한다.

$$\nabla^1 \cdot \mathbf{u}^1 = 0 \quad (19)$$

$$\nabla^2 \cdot \mathbf{u}^2 = 0 \quad (20)$$

$$\Gamma^1 = \overline{\Gamma_g^1} \cup \Gamma_k^1 \quad (21)$$

$$0 = \Gamma_g^1 \cap \Gamma_k^1 \quad (22)$$

$$\Gamma^2 = \overline{\Gamma_g^2} \cup \Gamma_k^2 \quad (23)$$

$$0 = \Gamma_g^2 \cap \Gamma_k^2 \quad (24)$$

이들 각각의 경계는 Dirichlet와 Neumann 조건을 만족할 수 있도록 한다.

$$\psi^{i1} = g^{i1}(x^1, t) \quad \forall x^1 \in \Gamma_k^1, t \in [0, T] \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (25)$$

$$\mathbf{n}^1(x^1) \cdot \kappa^{i1} \cdot \nabla^1 \psi^{i1} = h^{i1}(x^1, \psi^{i1}, t), \quad \forall x^1 \in \Gamma_g^1, t \in [0, T] \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (26)$$

$$\psi^{i2} = g^{i2}(x^1, x^2, \psi^{i2}, \psi^{i2}, t), \quad \forall x^2 \in \Gamma_g^2, t \in [0, T] \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (27)$$

$$\mathbf{n}^2(x^2) \cdot \kappa^{i2} \cdot \nabla^2 \psi^{i2} = h^{i2}(x^1, x^2, \psi^{i1}, \psi^{i2}, t), \quad \forall x^2 \in \Gamma_g^2, t \in [0, T] \\ i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (28)$$

여기서 \mathbf{n}^1 과 \mathbf{n}^2 는 준 영역 Ω^1 과 Ω^2 의 경계에 대해 바깥 방향으로의 단위 법선 벡터이며 g^{i1} , g^{i2} , h^{i1} 및 h^{i2} 는 이미 기술되어진 함수이다.

식 (17)과 (18)의 초기치/경계치 문제는 위의 경계 조건 (25)-(28)과 다음의 초기 조건을 만족할 수 있는 Ω^1 과 Ω^2 에서의 미지 벡터변수 $\{\psi^{i1}\}$ 과 $\{\psi^{i2}\}$ 를 구하는 것이다.

$$\psi^{i1}(x^1, 0) = \psi_0^{i1}(x^1), \quad i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (29)$$

$$\psi^{i2}(x^2, 0) = \psi_0^{i2}(x^2), \quad i=1, 2, \dots, n_{dof} \quad (30)$$

여기서 ψ_0^{i1} 과 ψ_0^{i2} 는 주어진 함수값이다.

4. Finite Element 구성

대류-확산-흡착/반응 문제의 벡터 형태의 지배 방정식 (17)과 (18)에 FEM을 적용하기 위하여 앞의 3-2절에서 설명한 바와 같이 전영역 Ω 를

$$\overline{\Omega} = \overline{\Omega^1 \cup \Omega^2} \quad (31)$$

와 같이 정의하고 종속변수와 좌표를 다음과 같이 설정한다.

$$\underline{\psi} = \underline{\psi^1 \cup \psi^2} \quad (32)$$

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}^1 \cup \mathbf{x}^2 \quad (33)$$

Ω 를 준 요소영역 Ω^e , $e=1, 2, 3, \dots, \mathbf{n}_e$,로 discretization하고, Ω^e 는 Ω^1 과 Ω^2 에만 속하도록 함으로서 \mathbf{n}_e 는 전영역 Ω 에서 총 요소수가 된다. Ω 의 Ω^e 로의 세분화에 대한 조건은

$$\overline{\Omega} = \bigcup_e \overline{\Omega^e} \quad e=1, 2, \dots, \mathbf{n}_e \quad (34)$$

$$0 = \bigcap_e \overline{\Omega^e} \quad e=1, 2, \dots, \mathbf{n}_e \quad (35)$$

여기서 우리는 물리적인 문제의 지배방정식 (17)에 weighted residual method를 적용할 경우 $H^1(\Omega)$ 의 weighting function과 trial function을 각각 v^1 , v^2 , S^1 및 S^2 로 표시하고 다음과 같이 정의한다.

$$v^1 = \{\omega^1 | \omega^1 \in H^1(\Omega), \omega^1(x) = 0, \text{ on } x \in \Gamma_g^1\} \quad (36)$$

$$v^2 = \{\omega^2 | \omega^2 \in H^1(\Omega), \omega^2(x) = 0, \text{ on } x \in \Gamma_g^2\} \quad (37)$$

$$S^1 = \{\psi^1 | \psi^1 \in H^1(\Omega), \psi^1(x) = g^1, \text{ on } x \in \Gamma_k^1\} \quad (38)$$

$$S^2 = \{\psi^2 | \psi^2 \in H^1(\Omega), \psi^2(x) = g^2, \text{ on } x \in \Gamma_k^2\} \quad (39)$$

경계조건 (25)-(28)과 초기조건 (29)를 만족하는 식 (17)의 variation form은 다음과 같이 주어진다.

$$(W) = \left\{ \begin{array}{l} \text{Given } g^i, h^i \text{ and } \psi^i \text{ find } \psi^i \in S^2, t \in [0, T], \\ \text{such that for all } \omega^i \in V^i \\ \int_{\Omega^1} \left[\omega^i \rho^i \frac{\partial \psi^i}{\partial t} + \omega^i \mathbf{u}^i \cdot \nabla^1 \psi^i + \nabla^1 \mathbf{w}^i \cdot \mathbf{k}^i \nabla^1 \psi^i \right. \\ \quad \left. + \omega^i R^i + \omega^i F^i \right] d\Omega^1 \\ \quad = \int_{\Gamma^i} \omega^i h^i d\Gamma^i, i=1, \dots, n_{dof} \quad (40) \\ \int_{\Omega^1} \omega^i (\psi^i - \psi^i_0) d\Omega^1 = 0, i=1, \dots, n_{dof} \quad (41) \end{array} \right.$$

경계조건인 식 (25)-(28)과 초기조건, 식 (30)을 만족하는 식 (18)의 variation form은 상첨차(subscript) 1대신 2로서 대치한 식 (40)과 (41)과 같은 weak form이다.

Finite element discretization을 행할 때, 결점(nodal point) 'A'의 내삽 함수(interpolation function), N_A 는 구분연속함수(piece-wise)이고, 요소 안에서 결점 A에서만 존재하고 그 이외의 영역에서는 영(zero)인 조건을 만족해야 한다.

$$N_i(\mathbf{d}_A) = \begin{cases} 0 & \text{if } i \neq j \\ 1 & \text{if } i = j \end{cases} \quad (42)$$

각 결점이 속한 준 영역에 관계없이 일련으로 결점을 숫자화하여 다음과 같이 결점 'A'에서 i-번째 종속 변수의 결점값은

$$\mathbf{d}_A^i = \mathbf{d}_A^{i1} \quad \forall A \in \Omega^1 \quad (43)$$

$$\mathbf{d}_A^i = \mathbf{d}_A^{i2} \quad \forall A \in \Omega^2 \quad (44)$$

경계조건, 식 (25)-(28)을 받고 있는 지배 방정식 (17)과 (18)의 FEM 모델을 구성하는 편리한 방법은 Galerkin 기준[35]의 weighted residual method(WRM)를 사용하는 것이다. 그러므로 미지의 결점값인 농도 벡터 \mathbf{d} 로부터 미지의 농도분포인 i-번째의 구분연속 근사변수 $\{\psi^i\}$ 를 다음과 같이 내삽이 가능하다.

$$\psi^i = \psi^{i1}(x^1) \cup \psi^{i2}(x^2) = \sum_{A=1}^{n_{np}} N_A \mathbf{d}_A^i \quad \forall A \in \Omega \quad (45)$$

여기서 n_{np} 는 총 결점의 수이다.

여기서 요소 기준의 좌편의 매트릭스(matrix)와 우편의 기지 벡터의 계산은 Ω^1 또는 Ω^2 의 요소영역을 정의함으로써 쉽게 수행할 수 있음을 알 수 있다. 준 영역의 공간차원은 서로 다르므로 방정식 중의 계수들은 물론 shape function과 적분방법도 요소영역에 의존한다.

두 준 영역, Ω^1 과 Ω^2 에서의 유한요소식 (40)과 (41)을 discretization함으로써 결점에서의 미지수인 농도 \mathbf{d} 를 계산할 수 있는 다음의 비선형 상미분방정식이 얻어진다.

$$\mathbf{N}(\mathbf{d}, \dot{\mathbf{d}}) = \mathbf{F} \quad (46)$$

$$\mathbf{d}(0) = \mathbf{d}_0 \quad (47)$$

여기서 \mathbf{F} 는 상미분방정식의 우편의 기지의 값이며, \mathbf{d}_0 는 초기의 결점값, $\dot{\mathbf{d}}$ 는 \mathbf{d} 의 시간에 대한 미분이다. 초기조건 (47)로서 식 (46)의 시간적분은 Newton-Raphson 방법과 predictor/multicorrector algorithm을 사용하였으며, 더 상세한 과정은 문헌[47]에 기술되어 있다.

5. Finite Element 수행

본 문제는 고정층 흡착관의 흡착물질인 유체 본체영역(Ω^1)인 원통좌표와 흡착제인 고체입자 영역(Ω^2)인 구좌표를 연결 결합한 혼합좌표계를 적용하는 FEM에 의한 선형성 흡착등온관계의 대류-확산-흡착문제의 수치해를 구하는 문제이다. 이 흡착관 문제에 대한 해석하는 Rasmuson과 Nertricks[42] 및 OCM해는 Raghavan과 Ruthven[43]에 의해 수행되었다. 구형 흡착제 충전층 원통 흡착관은 원통관과 구형입자의 기하학적 구조로 구성되므로 각 영역의 좌표를 다음과 같이 설정한다.

$$1\text{차원 좌표; } \Omega^1, x^1 \in]0, L[$$

$$1\text{차원 좌표; } \Omega^2, x^2 \in]0, R_p[$$

본 문제의 자유도수는 두 준 영역에서 1이며, 미지수와 계수들은 다음과 같이 정의된다.

$$\underline{\Psi} = \begin{Bmatrix} \psi^{11} \\ \psi^{12} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} C_f \\ C_p \end{Bmatrix} \quad (48)$$

$$\underline{P} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (49)$$

$$\underline{u} = \begin{Bmatrix} \mathbf{u}^1 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (50)$$

$$\underline{\kappa} = \begin{Bmatrix} D_L \\ D_p \end{Bmatrix} \quad (51)$$

$$\underline{R} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (52)$$

$$F = \begin{bmatrix} -\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \left\{ \frac{3k}{R_p} \left(C_f(x^1, t) - \frac{C_p(x^2, t)|_{r=R_p}}{K} \right) \right\} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (53)$$

여기서 ε 는 충전층 공극율, R_p 는 입자반경, k 는 물질 전달계수 그리고 K 는 흡착 평형 상수이다.

초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

흡착물 본체가 흐르는 원통관의 준 영역 Ω^1 에서

$$C_f = 0, t \leq 0, x^1 \in [0, L] \quad (54)$$

$$D_L \frac{\partial C_f}{\partial x^1} = -u^1 (C_{f, x^1=0-} - C_{f, x^1=0+}), x^1 = 0 \quad (55)$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial x^1} = 0, x^1 = L \quad (56)$$

구형 흡착제의 준 영역 Ω^2 에서

$$C_p = 0, t \leq 0, x^2 \in [0, R_p] \quad \forall x^1 \in [0, L] \quad (57)$$

$$D_p \frac{\partial C_p}{\partial x^2} = k \left\{ C_f(x^1, t) - \frac{C_p(x^2, t)|_{r=R_p}}{K} \right\}, x^2 = R_p \quad (58)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial x^2} = 0, x^2 = 0 \quad (59)$$

여기서 C_{f0} 는 흡착관의 입구에서 유입되는 흡착물의 농도이다.

식 (9)-(16)에 해당하는 식 (17)과 (18)의 무차원 변수들은

$$\underline{\psi} = \begin{Bmatrix} \phi \\ \phi^* \end{Bmatrix} \quad (60)$$

$$\underline{\rho} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix} \quad (61)$$

$$\underline{u} = \begin{Bmatrix} \phi\theta \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (62)$$

$$\underline{\kappa} = \begin{bmatrix} \frac{\phi\theta}{P_e} \\ 1 \end{bmatrix} \quad (63)$$

$$F = \begin{bmatrix} -3\phi\xi \left(\phi - \frac{\phi^*(\xi^1, \tau)|_{\xi^2=1}}{K} \right) \\ 0 \end{bmatrix} \quad (64)$$

무차원 변수와 무차원군은 다음과 같다.

무차원 변수

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$\bigcirc, \oplus^1, \ominus$	\bigcirc		\oplus^2								
2	\bigcirc	\bigcirc, \oplus^1	\bigcirc				\oplus^2					
3		\bigcirc	\bigcirc, \oplus^1							\oplus^2		
4	\oplus^1			Δ, \oplus^2, Δ								
5				Δ	Δ	Δ						
6					Δ	Δ						
7		\oplus^1					Δ, \oplus^2, Δ					
8							Δ	Δ	Δ			
9								Δ	Δ			
10			\oplus^1							Δ, \oplus^2, Δ		
11										Δ	Δ	Δ
12											Δ	Δ

Fig. 3. Matrix entries for the example mesh corresponding to Fig. 2.

$$\underline{\xi} = \begin{Bmatrix} \xi^1 \\ \xi^2 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{x^1}{L} \\ \frac{x^2}{R_p} \end{bmatrix} \quad (65)$$

$$\tau = \frac{D_p t}{(R_p)^2} \quad (66)$$

$$\phi = \frac{C_f}{C_{f0}} \quad (67)$$

$$\phi^* = \frac{C_p}{C_{p0}} \quad (68)$$

무차원군

$$Pe = \frac{Lu^1}{D} \quad (69)$$

$$\theta = \frac{u^1 R_p^2 \varepsilon}{L D_p K (1 - \varepsilon)} \quad (70)$$

$$\xi = \frac{k R_p}{D_p K} \quad (71)$$

$$\phi = K \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (72)$$

흡착제 충전층 흡착관의 지배 방정식 (17)과 (18)의 FEM 수행의 한 예로서 12 결점 메쉬(mesh)를 Fig. 2에 표시하였다. 유체 본체의 Ω^1 의 각 node에 흡착제 1개 색이 연결되어 흡착제 영역 Ω^2 내의 반경 방향으로

Table 1. Explicit equations for the matrix entries corresponding to Fig. 3

Symbols	Explicit Expressions
\bigcirc	$\int (\tilde{N}_A N_B) d\xi^1 + \alpha_A \Delta t \int \left(\tilde{N}_A \phi \theta \frac{dN_B}{d\xi^1} + \frac{dN_A}{d\xi^1} \frac{\phi \theta}{Pe} \frac{dN_B}{d\xi^1} \right) d\xi^1$
\oplus^1	$\alpha_A \Delta t \int (\tilde{N}_A 3\phi \theta) d\xi^1$
\oplus^2	$-\alpha_A \Delta t \int \left(\tilde{N}_A \frac{3\phi \theta}{K} \right) d\xi^1$
Δ	$\int (\tilde{N}_A (\xi^2)^2 N_B) d\xi^2 + \alpha_A \Delta t \int \left(\frac{dN_A}{d\xi^2} (\xi^2)^2 \frac{dN_B}{d\xi^2} \right) d\xi^2$
\otimes^1	$-\alpha_A \Delta t K \xi$
\otimes^2	$\alpha_A \Delta t \xi$
\ominus	$\alpha_A \Delta t \phi \theta$

Table 2. Dimensionless parameters of this work and OCM, and those used in analytical solution

Parameters	This work and OCM [43]	Analytical solution [42]
Peclet Number	$Pe = \frac{Lu}{D_L}$	$Pe = \frac{zv}{D_L}$
Distribution ratio	$\phi = K \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$	$R = \frac{K}{m}, \left(m = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$
Bed length	$\theta = \frac{uR_p^2 \varepsilon}{LDK(1-\varepsilon)}$	$\delta = \frac{3D_s KZ}{b^2 mv}$
Film Resistance	$\xi = \frac{kR_p}{DK}$	$v = \frac{D_s K}{kb}$
Contact time	$\tau = \frac{D_p t}{R^2}$	$y = \frac{2D_s t}{b^2}$

node가 배열되어 있다. 식 (48)-(53)으로 정의된 항들과 식 (54)-(59)에 주어진 초기 및 경계조건으로 된 지배방정식 (17)과 (18)에 대한 12×12 행렬을 Fig. 3에, Fig. 3에 상하는 행렬의 목록(entry)을 Table 1에 각각 표시하였다.

Fig. 2에서 Ω^1 과 Ω^2 사이의 공간(한 쌍의 결점사이의 공간, 결점 1과 4; 2와 7 및 3과 10)이 존재한다. 이 공간은 계면에서 물질전달 저항경막을 나타내며, 이 경막 내의 축적 용량을 무시하여 요소(element)로 취급하지 않는다. Ω^1 내의 결점에 대해 각 결점은 준 영역 Ω^2 와 상호 관련성을 가지게 한다. Ω^1 의 결점에서 분기 영역인 구형흡착체의 Ω^2 의 기여도는 Ω^1 내의 상당결점에 한

Table 3. Dimensionless parameter values of this work, those used by orthogonal collocations and analytical solutions

$\phi = 6780.0$	$Pe = 1.93 : 19.3 : 200$
$\xi = 10000.0$	
$\theta = 3.0$	

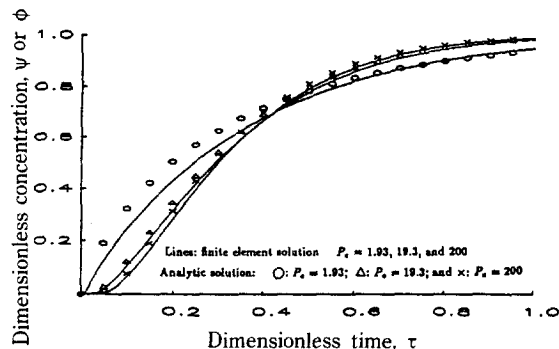


Fig. 4. Breakthrough curves, boundary condition given by (55).

정된다. 그러므로 Ω^1 상의 Ω^2 내에서 주어진 결점에 대한 내삽함수의 투사(projection)은 Ω^1 의 준영역에 걸쳐 관련 flux term의 적분에 상당하는 면적의 δ 함수라고 가정한다.

6. 결과 및 고찰

본 연구의 FEM에 의한 근사 수치해를 OCM 해[43] 및 해석해[42]와 비교하기 위하여 사용한 각종 매개 변수들은 OCM 수치 방법에서 사용한 값들(참고문헌 [43]의 Table 2)과 동일하며, 이들 매개변수들의 해석해의 경우와의 비교를 Table 2에, 그리고 계산에 사용한 이들 값들은 Table 3에 표시하였다.

Table 3의 세 가지 Peclet 수와 흡착관 입구에서의 Danckwerts 경계조건인 식 (3)과 (55)에 대한 해석해 [참고문헌 [42]의 식 (19)와 (23)]과 본 FEM에 의한 수치해인 파과곡선(breakthrough curve)을 Fig. 4에 표시하였다. Fig. 4에서 Peclet수가 증가함에 따라 FEM의 파과곡선은 해석해와 잘 일치하고 있으나 Peclet수가 작을 경우($Pe = 1.93$; 충전층 높이 L 이 작거나 D 가 클 경우)는 흡착 초기($\tau < 0.5$)에서 약간의 편차를 나타내고 있다. 이들은 이 편차의 원인을 OCM의 부정확성 때문이 아니고 해석해에서 사용한 g-type 경계조건인 $C_s(z=0, t) = C_0$ 과는 다른 Danckwerts 경계조건인 식 (55)의 적용에 기인된 결과로 해석하고 있다.

본 FEM에 의한 수치해의 정확성을 시험할 목적으로

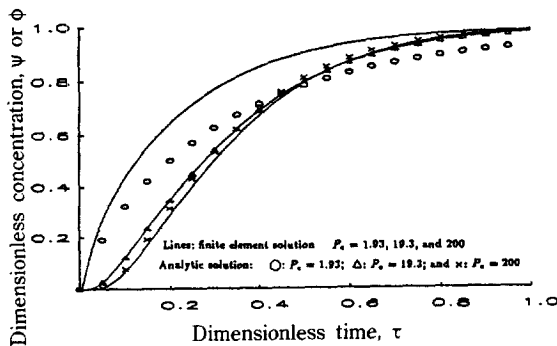


Fig. 5. Breakthrough curves, g-type boundary condition at $x'=0$.

흡착관 입구에서 g-type 경계조건[문헌 43의 식 (3)]의 Rasmuson과 Neretnieks [42]의 해석해와 같은 g-type 경계조건을 사용해서 구한 본 FEM의 수치해를 Fig. 5에 비교하였다. Fig. 5에서 Peclet 수가 작을 경우($Pe=1.93$) Danckwerts 경계조건을 사용한 Fig. 4에서 보다 더 큰 편차를 나타내고 있다. 이 현상은 Peclet 수가 작을 경우 흡착관의 입구에서 Dirichlet(g-type) 경계조건은 대류속(convection flux)는 물론 확산속(diffusion flux)도 허용하고 있음을 입증하고 있다. 그 이유는 초기조건의 충진층 내의 농도, $C_{p0}=\phi^*=0$ 이므로 흡착관의 입구에서 Dirichlet 경계조건인 $C_f=C_{f0}$ 가 유입되자마자 Peclet가 작을 경우는 확산으로 인한 농도경사가 일어나기 때문이라고 생각할 수 있다. 즉, 충진층의 높이가 작을 경우는 확산의 영향이 크게 작용함을 보여주고 있다.

Fig. 4와 5를 비교함으로써 Peclet 수가 증가함에 따라 FEM 해와 OCM(문헌 [43]의 Fig. 1)해는 해석해와 더 정확한 일치성을 나타내고 있다. 또한 두 Fig.의 비교에서 Peclet 수가 작을 때 흡착관의 확산속을 억제시킬 수 있는 경계조건은 Danckwerts 경계조건임을 알 수 있다. 그러므로 충진층 흡착관이나 촉매고정층 반응기와 같은 계가 비록 확산속이라 할지라도 Danckwerts 경계조건은 관의 입구에서 확산속을 억제하는 역할을 겸하고 있으나 실제 이 경계조건을 이용하여 해석해를 구하는 것은 쉬운 문제는 아니었을 것이다. 그러나 Peclet 수가 증가함에 따라 FEM의 해는 해석해와 잘 일치함을 입증하고 있다.

Peclet 수가 1.93의 경우 같은 Danckwerts 경계조건을 사용한 Raghaven과 Ruthven의 OCM 해인 파과곡선과 본 FEM의 파과곡선을 Fig. 6에 비교하였다. Fig. 6에서 본 FEM의 수치해가 OCM의 해와 거의 일치성을 나타내고 있으나 OCM의 파과곡선은 $\tau=0.5$ 를 기준으로 하여 해석해와 반대 편차(참고문헌[43]의 Fig. 1)를 나

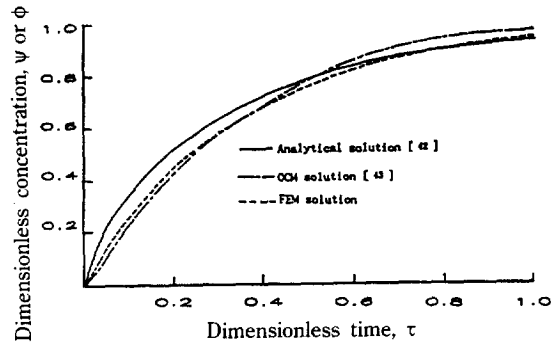


Fig. 6. Comparison of FEM solution with analytical and OCM solutions at $Pe=1.93$ and by boundary condition Eq. (55).

타내고 있는 반면 본 FEM의 것은 초기시간($\tau<0.5$)에서 약간의 편차를 나타낼 뿐 시간의 경과에 따라 해석해와 잘 일치함을 입증하고 있다.

7. 결 론

본 연구의 주된 목적은 선형 흡착 평형 관계의 고정층 흡착관 모델인 대류-확산-흡착문제의 FEM 근사해와 기존의 다른 연구자의 해석해 및 OCM 수치해와의 일치성으로부터 FEM 적용타당성을 입증하는데 있으므로 다음과 같은 해의 일치성으로부터 다른 유체-고체계에 확장 적용가능성과 활용 효과를 기대할 수 있을 것이다.

(1) Dirichlet 경계조건보다 Danckwerts 경계조건이 관의 입구에서의 확산속을 더 많이 억제할 수 있었으므로 고정층 유체-고체계의 입구에서 Danckwerts 경계조건을 이용한 FEM 해는 해석해 및 OCM 해와 잘 일치하였다.

(2) 해의 일치성의 결과는 유체 본체의 흐름인 대류-확산문제의 원통좌표와 고체 입자 영역의 확산-흡착 문제인 구좌표와의 혼합좌표를 사용하여 고체와 유체 간의 속(flux)을 연속적으로 처리할 수 있었기 때문이다.

(3) (1)과 (2)로부터 앞으로 비선형 흡착/반응의 문제는 기하학적 구조가 유사한 유체-고체계(고정층 흡착관, 충진층 반응기, 고체 연소관, 고정층 추출관, 다공성 지하 암석층 내의 잔존 원유 회수 등)의 어느 모델의 모사에도 FEM을 확장, 응용함으로써 FEM의 활용의 다양성을 기대할 수 있을 것이다.

(4) FEM 프로그램의 활용의 일반화를 기대할 수 있을 것이다.

감 사

본 연구는 교육부지원 한국학술진흥재단의 1990년도

지방대학육성 연구비지원으로 수행된 바 한국학술진흥 재단에 감사를 드립니다.

본 연구자들은 1989-1990 하계 및 동계방학 중 University of Houston, Chem. Eng. Dept.에서 전산을 수행한바 다른 연구의 공동연구자인 Dr. H. A. Deans(현재 University of Wyoming 교수), 화학공학과 학과장인 Dr. D. Luss 교수께 감사드립니다.

사용기호

A	: nodal point
C	: concentration [mol/cm ³]
D	: diffusivity [cm ² /s]
D	: diffusivity tensor
d	: nodal values of unknown variable
\dot{d}	: time derivative of unknown variables
F	: flux term
g	: type of boundary
h	: type of boundary
i	: nodal point index
j	: nodal point index
K	: adsorption equilibrium constant [cm ³ /cm ³]
k	: mass transfer coefficient [cm/s]
L	: column length [cm]
m	: defined in Table 2
N _A	: interpolation function at node A
n_{dof}	: number of degree of freedom
n_{el}	: number of element
n_{np}	: number of nodal point
Pe	: Peclet number, defined in eq.(69)
R	: particle radius, cm or reaction term
r	: radial position of particle [cm]
T	: time [s]
t	: time [s]
u	: interstitial velocity [cm/s]
W	: weighting function
X	: dimensionless axial coordinate [z/L]
X'	: axial coordinate of fluid phase
χ	: radial coordinate of column [cm]
z	: axial coordinate of column [cm]

그리스문자

Δt	: time step
κ	: diffusivity tensor, defined in eq. (63)
ψ	: unknown variable, defined in eq. (60)
ε	: porosity of the bed
τ	: dimensionless time, defined in eq. (65)
ζ	: dimensionless coordinate, defined in eq. (65)

ξ	: parameter defined by eq. (71)
η	: dimensionless radius of particle
ρ	: capacity
Ω	: phase domain
Γ	: boundary region
∇ ²	: Laplacian operator, eq. (5) and (13)
∪	: cup
∩	: cap
θ	: parameter, defined in eq. (70)

상첨자

e	: element
1	: external fluid phase
2	: intraparticle phase
*	: particle phase

하첨자

f	: fluid phase
p	: particle phase
L	: longitudinal direction
O	: initial or entrance condition

참고문헌

1. Meyer, O. A. and Weber, T. W.: *AIChE J.*, **13**, 457 (1967).
2. Lee, R. G. and Weber, T. W.: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 54(1969).
3. Deans, H. A. and Lapidus, L.: *AIChE J.*, **6**, 656 (1960).
4. McGurie, M. L. and Lapidus, L.: *AIChE J.*, **11**, 85 (1965).
5. Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 29(1961).
6. Froment, G. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 18(1967).
7. Lerou, J. J. and Froment, G. F.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 853(1977).
8. Kheshgi, H. S., Hagan, P. S., Reyes, S. C. and Pirkle, Jr. J. C.: *AIChE J.*, **34**, 1373(1988).
9. McGreavy, C. and Cresswell, D. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**, 583(1969).
10. Feick, J. and Ouon, D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **48**, 205 (1970).
11. Villadsen, J. V. and Stewart, W. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 1483(1967).
12. Stewart, W. E. and Villadsen, J. V.: *AIChE J.*, **15**, 28(1969).
13. Finlayson, B. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1081(1971).
14. Hansen, K. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1555(1971).
15. Young, L. C. and Finlayson, B. A.: *Ind. Eng. Chem.*

- Fundum.*, **12**, 413(1973).
16. Karanth, N. G. and Hughes, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 197(1974).
 17. Ferguson, N. B. and Finlayson, B. N.: *AIChE J.*, **20**, 540(1974).
 18. Sharma, C. S. and Hughes, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 613(1979).
 19. Gros, J. B. and Bugarel, R.: *Chem. Eng. J.*, **13**, 165 (1977).
 20. Villadson, J. and Michelsen, M. L.: "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey(1978).
 21. Jensen, K. F. and Ray, W. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 199(1982).
 22. Raghavan, N. S., Duncan, T. W. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. J.*, **26**, 223(1983).
 23. Liapis, A. I. and Rippin, D. W. T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 593(1978).
 24. Liapis, A. I. and Litchfield, R. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 2366(1980).
 25. Marcussen, L.: *Chem. Eng. Sci.*, **37**, 299(1982).
 26. Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **29**, 923(1983).
 27. Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1201(1984).
 28. Giudice, S. D. and Tratta, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 697(1978).
 29. Mills, P. L., Lai, S., Dudukovic, M. P. and Ramachandran, P. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 191(1988).
 30. Mills, P. L., Lai, S., Dudukovic, M. P. and Ramachandran, P. A.: *Comp. Chem. Engng.*, **12**, 37(1988).
 31. Gardini, L., Servida, A., Morbidelli, M. and Carra, S.: *Comp. Chem. Engng.*, **9**, 1(1985).
 32. Carey, G. F. and Finlayson, B. A.: *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 587(1975).
 33. Finlayson, B. A.: "Nonlinear Analysis in Chemical Engng", McGraw-Hill, New York(1980).
 34. Khanna, R. and Seinfeld, J. H.: *Advances in Chem. Engng.*, **13**, 113(1987).
 35. Garga-Garza, O. and Dudukovic, M. P.: *Comp. Chem. Engng.*, **6**, 131(1982).
 36. Hlavacek, V. and Rompay, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 1587(1981).
 37. Tezduyar, T. E., Deans, H. A., Park(Jeong), Y. O. and Park, P. W.: World Congress III of Chem. Eng., 247, 913-257 in Reactor Design. Sept. 21-23, Tokyo, Japan(1986).
 38. Tezduyar, T. E. and Park(Jeong), Y. O.: *Compt. Meth. Mech. Engng.*, **59**, 307(1986).
 39. Tezduyar, T. E., Park(Jeong), Y. O. and Deans, H. A.: *Intn. J. Num. Meth. Fluid*, **7**, 1013(1986).
 40. Park(Jeong), Y. O., Dean, H. A. and Tezduyar, T. E.: *Intn. J. Num. Meth. Fluid*, **11**, 769(1990).
 41. Park, P. W. and Park(Jeong), Y. O.: Fourth World Congress of Chem. Engng., 6. 1-8, June 16-21, Karlsruhe, Germany(1991).
 42. Rasmuson, A. and Neretnieks, I.: *AIChE J.*, **26**, 686 (1980).
 43. Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **29**, 922(1983).
 44. Deisler, P. F., Jr. and Wilhelm, R. H.: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1219(1953).
 45. Bubcock, R. E., Green, D. W. and Perry, R. H.: *AIChE J.*, **12**, 922(1966).
 46. Rosen, J. B.: *J. Chem. Phys.*, **20**, 387(1952).
 47. Park(Jeong), Y. O.: Ph. D. Thesis, University of Houston, (1989).