

N_2/O_2 분리를 위한 Rapid Pressure Swing Adsorption 공정의 주기 시간 및 원료 가스 압력의 최적화

오 민[†] · 문제권*

LG엔지니어링 기술연구소

*한국원자력연구소

(1997년 7월 28일 접수, 1997년 12월 20일 채택)

Optimisation of Cycle Time and Feed Pressure on Rapid Pressure Swing Adsorption in Separation of N_2/O_2

Min Oh[†] and Jei Kwon Moon*

Engineering R&D Center, LG Engineering Co., Ltd.

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 28 July 1997; accepted 20 December 1997)

요 약

공기로부터 산소를 분리하는 RPSA(Rapid Pressure Swing Adsorption) 공정의 최적 운전 전략을 수립하기 위하여 수학적 방법에 의거하여 최적화를 수행하였다. 이를 위한 전 단계로 RPSA 공정에 대한 동적 상태 및 주기적 정상 상태에 대한 상세 수학적 모델을 수립하고 동적 모사를 수행하였다. 동적 모사를 통하여 대상 공정의 동적 응답을 해석하고, 이에 따라 공정의 성능을 측정할 수 있는 성능 지수를 도입하였다. 수립된 수학적 모델과 공정의 운전 조건 등을 고려하여 목적 함수, 운전 및 설계의 구속 조건 등을 도입하였으며 이를 바탕으로 최적화 문제를 수립하였다. RPSA와 같은 주기적 공정은 연속 공정의 경우와 같은 정상 상태가 존재하지 않으므로 주기적 정상 상태를 구하고 이에 대하여 최적화를 수행하였다. 최적화 문제의 수치적 해를 구하기 위하여 control vector parameterisation 기법이 사용되었다. 최적 주기 시간 및 원료 가스의 압력을 구하였으며, 다른 운전 조건의 여러 경우와 비교하였다. 수학적 방법에 의한 최적화를 통하여 얻어진 결정 변수의 값이 주어진 구속 조건과 모델식을 만족시키며 목적 함수를 극대화시키는 것을 확인하였다.

Abstract—Optimisation is carried out in order to build optimal strategy for operation of RPSA process separating oxygen from air. The rigorous mathematical model of the process is formulated and dynamic simulation is performed as a previous step of optimisation. In conjunction with the measurement of operational performance, performance indices are introduced based on the analysis of the dynamic response of the system. Considering design and operation issues, objective function and constraints are identified and their mathematical statements are described. Intrinsic behaviour of RPSA process shows cyclic steady state, in which conditions at the end of each cycle are identical to those at its start in both gas and solid phase. This is the state in which we are interested and optimisation is carried out for this state. Control vector parameterisation method is employed as a solution method for the given problem at cyclic steady state. From optimisation, optimal cycle time and feed pressure are obtained and the results are compared with those from other operating conditions. On the basis of the numerical experiment, it is concluded the optimal values of decision variables obtained from optimisation maximise the objective function in the connection with given constraints.

Key words: Optimisation, RPSA, Optimal Cycle Time, Cyclic Steady State, CVP

1. 서 론

에너지 소비가 높은 여러 분리 공정에 대하여 이를 개선할 수 있는 새로운 분리 방법의 개발이 최근 많은 관심이 되어 왔다. 흡착 공정은 증류, 흡습과 같은 전통적인 여러 분리 공정의 적용이 경제적

으로 불리한 경우의 대안으로 제시되어 왔다. 즉, 주요 성분간의 상대 휘발성이 작거나, 목적물이 휘발성이 낮은 성분이며 낮은 농도일 때, 분리될 주요 성분들 사이의 비등점의 범위가 겹칠 때, 증류를 하기 전에 기체의 액화를 위하여 매우 저온 및 고압의 처리가 요구될 때 등과 같은 경우가 이에 해당한다[1, 2]. 상업적인 이용의 예로는 가스의 건조, 공기 분리, 혼합 탄화 수소 가스의 분리, 혼합 가스로부터 미량 성분의 제거 등을 들 수 있다[1, 3, 4]. 흡착 공정의 설계에

[†]E-mail: i28019@lgen.co.kr

있어 가장 중요한 요소 중의 하나는 흡착제의 선택성과 재생의 문제이다. 흡착제는 혼합 가스 중 특정 성분에 대하여 강한 흡착력을 가져, 선택적 분리를 이루어 낸다. 이러한 흡착제는 흡착되는 물질에 대하여 한정된 성능을 가지며, 포화되었을 때 흡착제를 재생하는 과정이 필수적이며, 따라서 흡착과 재생의 과정은 가역적으로 이루어져야 한다. 대표적인 재생 방법으로는 온도에 의한 것과 압력에 의한 것이 있는데, 각기 TSA(temperature swing adsorption), PSA(pressure swing adsorption)이라고 불린다. 이 중 PSA 공정은 흡착제의 흡착과 탈착이 압력에 매우 민감한 계에 이용되며, 빠른 압력 변화가 가능하고 흡착 및 재생의 순환주기를 짧게 할 수 있기 때문에 TSA 방법보다 더 많이 활용되고 있으나, 흡착이 아주 강하게 되는 경우에는 흡착제의 재생을 위한 고 진공도가 필요하다는 단점도 있다.

PSA 공정은 Skarstrom에 의해 본격적으로 상업화가 진행된 이래, 공기 건조, 공기로부터 산소 농축, 수소 정제, 탄화수소의 분리 등에 상업적으로 활용되고 있으며[1, 3-8], PSA 공정의 적용성 확대와 공정 개선을 위한 연구도 최근 들어 활발하게 진행되고 있다[9-20]. 공정 개선 연구는 2탑 4단계 주기로 구성된 Skarstrom 공정보다 탑의 수를 늘리고 보다 복잡한 다단계 주기를 갖는 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 반면에, 최근 흡착탑 및 순환주기를 단순화시키는 공정에 대한 관심도 증가되고 있다[21]. 공정을 단순화시키는 방법으로는 한 개의 흡착탑에 가압 및 감압, 또는 가압, 지연, 감압의 주기를 아주 빠르게 진행시키는 RPSA(rapid pressure swing adsorption)를 예로 들 수 있다. 이 RPSA 공정은 Turnock과 Kadlec[22, 23]에 의하여 최초로 개발되었으며, Jones 등[6], Keller와 Jones[7, 8]에 의해 상업화가 시도되었다. 전형적인 PSA 공정과는 달리 흡착탑 내의 축방향 압력강하가 있어야 하기 때문에 매우 작은 입자 크기(<700 μm)의 흡착제가 사용된다. 또한 공정의 주기 시간은 아주 짧으며(보통 3-20초) 가압 단계와 감압 단계의 시간이 거의 같다. 이러한 짧은 주기 시간으로 인하여 축 방향의 압력 강하가 PSA 공정에 비하여 상당히 크다. 이러한 축 방향의 압력 강하로 인하여 효과적인 분리가 이루어진다. RPSA 공정은 기존의 PSA 공정과 비교하여 다음과 같은 장점을 가지고 있다: (1) 운전의 전 과정을 통하여 목적물이 계속 생산되므로 회수율이 좋고, (2) 단일 흡착탑으로 운전하므로 공정의 복잡성을 피할 수 있어 운전이 간단하고, (3) 투자비와 유지비가 적게 들고, (4) 흡착제의 부피가 적으므로 PSA 공정 보다 더 높은 흡착제 생산성을 나타내며, (5) 빠른 주기로 흡/탈착이 진행되기 때문에 등은 조건에 가깝게 운전이 가능하다는 것 등이다[1, 3, 24]. 그러나 RPSA 공정의 적절한 운전을 위하여 원료 가스가 높은 압력을 유지하여야 하고 압축기의 운전 비용이 과다하게 든다는 단점이 있다. 위와 같은 장점과 단점을 고려하여 RPSA는 비교적 낮은 농도(<95%)의 목적물 생산을 위한 작은 규모의 공정에 주로 이용된다[25]. RPSA 공정이 이러한 특징적인 장점이 있음에도 불구하고 기존의 PSA 공정에 비해 기계 동력학 측면에서 다소 복잡하여 완전한 해석이 이루어지지 않고 있다. 따라서 RPSA 공정의 활용성 확대를 위해서는 공정에 대한 해석 및 최적화가 필요하다. 이와 관련하여 Doong과 Yang 등[26]이 Keller의 실험 데이터를 이용하여 수학적 모델링을 수행하였고, 최근에는 Alpay[25]가 흡착제 크기에 대한 최적화를 수행한 바 있으나, 좀더 전반적인 공정의 최적화가 필요한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 공기로부터 산소를 농축하는 RPSA 공정에 대하여 2단계 주기 및 3단계 주기 공정을 해석하였으며, 동적 모사를 통하여 주기 시간, 공급원료의 압력 등을 최적화하고자 하였다.

2. RPSA 공정

2-1. 공정 설명

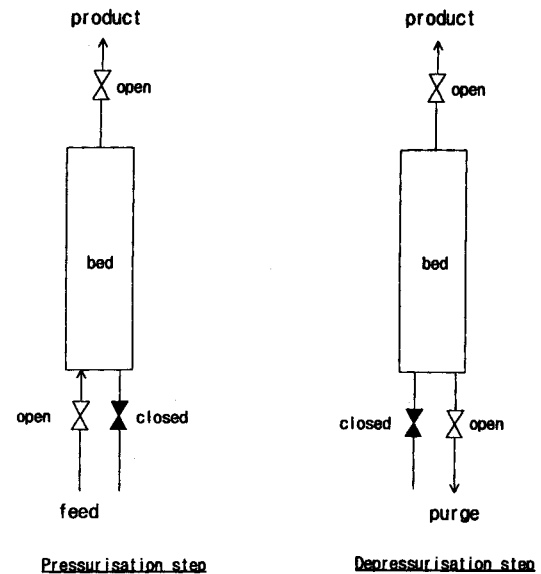


Fig. 1. Two step operation of RPSA process.

RPSA 공정의 운전은 대부분 단일 흡착탑에서 이루어지며 Fig. 1에서 나타나듯이 기본적인 형에서 운전 주기는 가압과 감압의 두 개의 단계로 구성되어 있다[3, 22]. 가압과 감압의 시간은 수 초의 단위이며, 각 단계의 길이는 거의 비슷하다. 가압 단계에서는 상온의 비교적 높은 압력의 공기가 흡착탑으로 유입된다. 이 단계에서 흡착성이 강한 질소 가스 성분이 Zeolite 5A와 같은 고정층 흡착제에 흡착되고 흡착성이 약한 산소 성분을 많이 포함한 가스가 흡착탑의 출구로 배출된다. 가압 단계에 이어서 흡착제를 재생하기 위한 감압 단계가 이어진다. 이 단계에서 흡착탑 입구에서 고압의 공기 공급은 중단되고 흡착제로부터 탈착되는 다량의 질소 가스와 미량의 산소 가스가 흡착탑 입구를 통하여 대기압 상태로 빠져 나온다. 이 감압 단계에서도 흡착탑 출구에서는 흡착성이 약한 산소를 다량 포함한 목적물이 계속 생산되어 목적물의 회수율을 높일 수 있다. 이와 같은 과정은 공정의 종료 운전시까지 계속하여 반복된다.

이와 같은 2단계 공정과 다른 방법으로는 가압, 지연, 감압으로 구

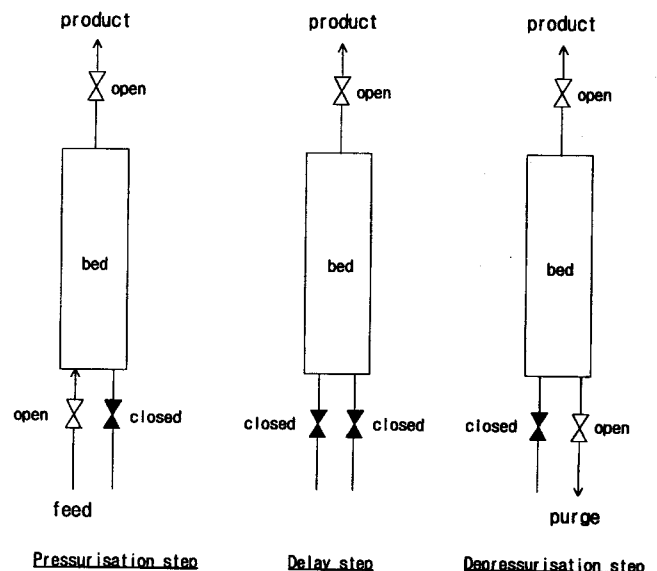


Fig. 2. Three step operation of RPSA process.

성되는 3단계 공정이 있다(Fig. 2). 이 3단계 공정은 가압과 감압의 중간 단계에 지연이라는 새로운 단계를 추가하여 흡착제의 생산성과 목적물의 회수율을 증가시키는 것을 목적으로 하고 있다[6-8]. 가압 단계에 이은 지연 단계에서는 흡착탑 입구에서 공기의 유입과 탈착된 가스의 배출이 중지되며 흡착탑 출구에서 다량의 산소를 포함한 목적물의 생산은 계속된다. 지연 단계는 감압 단계에 선행하여 원료 가스의 추가적인 도입없이 흡착탑의 압력을 고압으로 계속 유지시킴으로 가압 단계를 연장시킨 것과 비슷한 효과를 나타낸다[25]. 이에 이어 2단계 공정에서와 같은 감압 단계가 이어지며 이와 같은 단계는 공정 운전의 종료시까지 계속 반복된다.

2-2. 주기적 정상 상태

RPSA 공정은 그 특성상 일반 연속 공정과 같은 정상 상태가 존재하지 않으며 한 주기의 시작과 끝에서 공정 변수가 같은 특성을 나타낼 때를 주기적 정상 상태라고 정의한다[4]. 공정의 조업을 시작하여 얼마간의 시간이 경과한 후, 흡착탑의 동적 반응은 주기적 정상 상태에 이른다. 이 주기적 정상 상태에서 목적물인 산소 가스가 회수되며, 공정의 성능 또한 측정된다. 공정 변수를 ϕ 라고 할 때, 주기적 정상 상태는 다음과 같이 나타낸다[27].

$$\phi_i|_{t=0} = \phi_i|_{t=\tau_{cycle}} \quad (1)$$

공정 모사의 입장에서 주기적 정상 상태는 주어진 초기조건으로부터 비정상 상태에 대한 동적 모사를 시작하여 한 주기의 시작과 끝에서의 조건이 같아질 때까지 동적 모사를 수행하여 얻어진다. 그러나 이와 같은 접근 방법은 초기 시운전으로부터 주기적 정상 상태에 이르기까지 많은 시간을 요하고 따라서 모사를 위한 계산 시간이 많이 증가하므로 모사를 수행함에 있어 여러 가지 문제점을 나타낸다. 또한 이를 통하여 주기적 정상 상태에 대한 최적화를 시도할 경우 필요치 않은 초기의 많은 주기에 대하여 동적 최적화를 수행하여야 함으로 계산에 매우 많은 시간이 요구된다[28]. 이와 같은 문제점을 고려하여 본 연구에서는 주기적 정상 상태에 대한 주변 조건[식 (1)]을 수학적 모델에 반영하여 주기적 정상 상태에 대하여 최적화를 수행하였다. 이와 같은 방법은 논의되었던 불필요한 주기에 대한 동적 모사 및 최적화를 피할 수 있어, 이로 인한 계산 시간을 현저히 줄일 수 있다.

3. 수학적 모델식

최적화 목적을 위하여 수학적 모델을 시간과 공간 좌표에 대하여 규격화(normalisation) 하였으며, 다음과 같은 가정을 사용하였다.

- (1) 흡착탑은 기체상과 고체상이 평형을 이루는 이상 균일계이다.
- (2) 온도 변화가 없는 등온 공정이다.
- (3) 반경 방향의 압력 및 농도의 변화는 무시한다.
- (4) 기체는 이상 기체이다.
- (5) 흡착탑내에서의 압력 강하는 Darcy의 식을 이용한다.
- (6) 흡착등온선은 선형으로 표현된다.
- (7) 가스와 흡착제와의 물질 전달은 Linear Driving Force(LDF) 식으로 표현된다.

3-1. 성분 i의 물질 수지식

$$\left(\frac{1}{\tau_{cycle}}\right) \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\left(\frac{1}{L}\right) \frac{\partial}{\partial z} (v_z c_i) + Dz \left(\frac{1}{L^2}\right) \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad \forall z \in (0, 1), t \in (0, 1) \quad (2)$$

여기에서 τ_{cycle} 는 주기 시간, t 와 z 는 각각 시간과 축 방향의 위치이며, v_z 는 흡착탑에서 기체의 겉보기 속도, c_i 는 성분 i 의 기체상에서의 몰 농도, D_z 는 확산 계수, L 은 흡착탑의 길이이다. 또한 기상과 액상의 성분 i 의 전체 농도는 \bar{c}_i 는 아래와 같이 나타낸다.

$$\bar{c}_i = \varepsilon_i c_i + \rho_b q_i \quad (3)$$

여기에서 ρ_b 는 흡착탑의 벌크 밀도, q_i 는 흡착제에 흡착된 성분 i 의 농도이다. 흡착탑의 총 공극률은 $\varepsilon = \varepsilon_b + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_b)$ 이며 ε_b 와 ε_p 는 각각 흡착탑의 공극률, 흡착제 입자의 기공도를 나타낸다.

3-2. 흡착식

흡착 속도는 LDF 모델을 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$\left(\frac{1}{\tau_{cycle}}\right) \frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i^* (q_i^* - q_i) \quad \forall z \in [0, 1], t \in [0, 1] \quad (4)$$

여기에서 q_i^* 는 평형 상태의 흡착제내 i 성분의 농도이며, k_i^* 는 총괄 물질 전달 계수이다.

선형 등온선과 이상 기체를 가정하였을 때 흡착 등온선은 아래와 같다.

$$q_i^* = m_i c_i RT \quad \forall z \in [0, 1], t \in [0, 1], i = 1 \dots N \quad (5)$$

$$\frac{P}{RT} = \sum_{i=1}^N c_i \quad \forall z \in [0, 1], t \in [0, 1] \quad (6)$$

여기에서 T 는 흡착탑 내부의 온도, R 은 기체 상수, P 는 흡착탑 내부의 압력이며 m_i 는 흡착 등온선의 구배이다.

3-3. 압력 강하

흡착제 입자가 구형이고 층류일 경우, 압력 강하는 Darcy의 식으로부터 계산된다.

$$\left(\frac{1}{L}\right) \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{180\mu(1-\varepsilon_b)^2}{d_p^2 \varepsilon_b^2} v_z \quad \forall z \in [0, 1], t \in [0, 1] \quad (7)$$

여기에서 μ 는 가스의 점도, d_p 는 흡착제 입자의 직경이다.

3-4. 경계 조건

위에 기술된 수치식 및 흡착식들은 RPSA 공정의 모든 단계에 대하여 동일하다. 그러나 경계 조건은 운전의 상태에 따라 아래와 같이 변화한다.

3-4-1. 흡착탑의 입구에서의 경계조건

(1) 가압과 감압의 2 단계로 이루어진 공정

가압 단계

$$-\varepsilon_i D_z \left(\frac{1}{L}\right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = v_z(0, t) \times (c_{in,i} - c_i(0, t)) \quad @ z=0, \forall t \in (0, \tilde{t}_{press}) \quad (8)$$

$$P = P_{feed} \quad @ z=0, \forall t \in (0, \tilde{t}_{press}) \quad (9)$$

여기에서 $c_{in,i}$ 는 도입 원료 가스 중 성분 i 의 농도, P_{feed} 는 도입 원료의 압력, \tilde{t}_{press} 는 규격화된 가압 시간이다.

감압 단계

$$\left(\frac{1}{L}\right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press}, 1) \quad i=1 \dots N \quad (10)$$

$$P = P_{purge} \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press}, 1) \quad (11)$$

여기서 P_{purge} 는 가스를 배출시킬 때의 압력이다.

(2) 가압, 지연, 감압의 3단계로 이루어진 공정

가압 단계

$$-E_t D_z \left(\frac{1}{L} \right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = v_z(0, t) \times (c_{in,i} - c_i(0, t)) \quad @ z=0, \forall t \in (0, \tilde{t}_{press}) \quad (12)$$

$$P=P_{feed} \quad @ z=0, \forall t \in (0, \tilde{t}_{press}) \quad (13)$$

지연 단계

$$\left(\frac{1}{L} \right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press}, \tilde{t}_{press} + \tilde{t}_{delay}), i=1 \cdots N \quad (14)$$

$$v_z = 0 \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press}, \tilde{t}_{press} + \tilde{t}_{delay}) \quad (15)$$

여기서 \tilde{t}_{press} 는 규격화된 지연 시간이다.

감압 단계

$$\left(\frac{1}{L} \right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press} + \tilde{t}_{delay}, 1), i=1 \cdots N \quad (16)$$

$$P=P_{purge} \quad @ z=0, \forall t \in (\tilde{t}_{press} + \tilde{t}_{delay}, 1) \quad (17)$$

3-4-2. 흡착탑의 출구에서의 경계 조건

위의 3단계 동안 흡착탑 출구의 경계 조건은 일정하며, 출구의 유량을 밸브를 통하여 일정하게 제어하였을 때의 경계 조건은 다음과 같다.

$$\left(\frac{1}{L} \right) \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad @ z=1, \forall t \in (0, 1) \quad (18)$$

$$v_z = \frac{Q}{A} \frac{P_{atm}}{P} \quad @ z=1, \forall t \in (0, 1) \quad (19)$$

여기서 P_{atm} 는 대기압, Q 는 대기압에서의 부피 유속이며 A 는 흡착탑의 단면적이다.

3-5. 주기적 정상 상태 조건

주기적 정상 상태에서 주기의 시작점과 끝점에서의 기체와 흡착제에서의 농도는 같다. 따라서 주기적 정상 상태 조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$c_i|_{t=0} = c_i|_{t=1} \quad \forall z \in (0, 1), i=1 \cdots N \quad (20)$$

$$q_i|_{t=0} = q_i|_{t=1} \quad \forall z \in [0, 1], i=1 \cdots N \quad (21)$$

4. 설계 및 운전 변수의 최적화

최적화의 목적은 공정의 모델식과 여러 구속 조건을 고려하여, 주어진 목적 함수를 최대화 혹은 최소화시키는 설계 변수 및 운전 변수의 조건들을 도출해 내는 것이다. 본 연구에서는 최적화를 통하여 최적 원료 공기의 압력과 최적 주기 시간을 구한다. 최적화를 위한 공정의 모델식은 제3절에서 수립되었고 이번 절에서는 RPSA 공정에 대하여 목적 함수와 설계와 운전 과정 동안의 구속 조건들을 설정하여 수식화한다.

4.1. 성능 지수

RPSA 공정의 성능을 측정하기 위하여 목적물인 O₂의 순도, 회수율과 흡착제의 생산성을 성능 지수로서 다음과 같이 정의하였다. 성능 지수는 최적화를 위한 목적 함수의 설정과 구속 조건의 수립을 위하여 사용되며, 또한 여러 다른 조업 조건들에서의 성능 비교시 사용된다.

$$\text{purity}_{O_2}(\%) = \frac{\int_0^1 v_z(1, t) c_{O_2}(1, t) dt}{\int_0^1 v_z(1, t) \sum_{i=1}^n c_i(1, t) dt} \times 100 \quad (21)$$

$$\text{recovery}_{O_2}(\%) = \frac{\int_0^1 v_z(1, t) c_{O_2}(1, t) dt}{\int_0^1 v_z(0, t) c_{O_2}(0, t) dt} \times 100 \quad (22)$$

$$\text{product}_{O_2} = \frac{\int_0^1 v_z(1, t) c_{O_2}(1, t) dt}{\rho_b \tilde{L} \tilde{t}_{cycle}} \quad (23)$$

여기에서 $\text{purity}_{O_2}(\%)$ 는 한 주기 동안의 생성된 전체 가스 중 O₂ 가스의 몰 백분율이며 recovery_{O_2} 는 한 주기 동안 흡착탑내로 유입된 O₂에 대한 생성된 O₂의 몰 백분율이다. $\text{product}_{O_2}(\text{mol/kg-s})$ 는 한 주기 동안 생성된 흡착제의 단위 시간, 단위 무게당의 O₂몰수이다.

4.2. 목적 함수

가압 단계 시간 동안에 압축기에 의해 사용된 기계적 에너지와 한 주기 동안 출구에서 회수된 O₂의 비를 목적 함수(obj)로 아래와 같이 정의하였으며 이를 최소화시키는 것을 목적으로 한다.

$$\text{obj} = \frac{\int_0^1 v_z(1, t) c_{O_2}(1, t) dt}{W_{cycle}} \quad (24)$$

여기에서 W_{cycle} 는 기체를 가압시키기 위하여 가압 단계 동안 사용된 압축기의 총 일이며 아래와 같은 식으로 나타낸다.

$$W_{cycle} = W \times \int_0^{\tilde{t}_{press}} v_z(0, t) c_{O_2}(0, t) dt \quad (25)$$

P_{atm} 에서 P_{feed} 로 가압하기 위하여 사용된 일 W 은 다음과 같은 식에 의하여 표시된다[29].

$$W = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) RT_{feed} \left[\left(\frac{P_{feed}}{P_{atm}} \right)^{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right)} - 1 \right] \quad (26)$$

여기에서 γ 는 c_p/c_v 이며 c_p 는 압력이 일정할 때의 열용량, c_v 는 부피가 일정할 때의 열용량이다.

4.3. 구속 조건

공정의 특성과 운전 조건을 고려하여 다음과 같은 구속 조건을 도입하였다.

- (1) 대상 공정에서 제품으로서의 O₂의 순도는 90% 이상이다.
- (2) 원료 가스는 1.1 bar에서 4 bar 사이에서 가압된다.
- (3) 한 주기는 최대 30초이다.
- (4) 흡착제 입자의 크기는 300 μm이다.
- (5) 흡착탑의 길이는 1.2m이다.
- (6) 출구에서의 유량은 밸브에 의하여 제어되며 $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 이다.

위의 조건들을 수식으로 나타내면

$$\text{purity}_{O_2}(\%) \geq 90 \quad (27)$$

$$1.1 \leq P_{feed} \leq 4.0 \quad (28)$$

$$0.5 \leq t_{cycle} \leq 30 \quad (29)$$

$$d_p = 300 \mu\text{m} \quad (30)$$

$$L = 1.2 \text{ m} \quad (31)$$

$$Q = 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \quad (32)$$

4.4. 최적화 문제의 구성

위에서 수립된 식들을 종합하여 최적화 문제는 수식 (24)의 목적 함수를 극대화시키는 것이며, 이는 다음과 같은 사항에 의존한다.

- (1) 모델식[수식 (2)-(7)]
- (2) 경계조건[수식 (8)-(19)]
- (3) 순환주기 조건[수식 (20)-(21)]
- (4) 부등식 구속조건[수식 (27)-(29)]
- (5) 등식 구속조건[수식 (30)-(32)]

4.5. 수치 해법

동적 모사는 최적화에 선행하여, 수학적 모델의 정확도와 최적화 변수들을 검토하기 위하여 필수 불가결한 단계이다. 또한 공정의 여러 특성에 대한 분석을 통하여 목적 함수를 결정하는데 매우 중요하다. 제3절에서 논의된 RPSA 공정의 수학적 모델은 물질 수지, 흡착 속도식, 압력 강화를 위한 편 미분 방정식과 경계 조건에서의 대수 방정식, 성능 지수 및 목적 함수를 위한 적분 방정식의 조합으로 이루어져 있어 동적 모사의 수치 해법이 매우 어렵다. 이에 더하여 짧은 주기 시간에 흡착탑 출구에서의 경계치 조건이 큰 편차를 가지고 계속 바뀌게 된다(예를 들어 가압 단계 동안에는 흡착탑 입구에서 약 2.4 bar의 공기가 유입되며, 감압 동안에는 약 1 bar로 배출된다.). 이와 같은 각 단계의 변환점에서 주변 조건의 급격한 변화는 수학적으로 불연속성으로 나타나며 동적 모사의 수치 해법 과정을 더욱 더 어렵게 한다. 본 연구에서는 method of lines[30]과 orthogonal collocation on finite element[31] 방법을 함께 사용하여 편 미분과 적분이 조합된 모델식을 시간에 대한 미분식과 대수식의 조합으로 전환하였다. 동적 모사를 위하여 BDF(backward differentiation formulae)에 기초한 DAE(differential algebraic equations) integrator를 사용하여 시간에 대한 적분을 수행한다. 이와 같은 방법의 큰 장점은 잘 개발된 DAE integration 기법을 사용하여 시간에 대한 적분 차수와 구간을 자동적으로 조절함으로써 적분 오차를 효율적으로 최소화시킬 수 있다는 것이다[32]. 동적 모사를 통하여 검증된 공정의 모델식은 제4절에서 논의된 구속 조건, 목적 함수와 함께 최적화 문제를 구성하여 주기적 정상 상태에 대하여 최적화를 수행한다. 최적화를 위하여 모델식은 시간과 공간의 양 좌표에 대하여 규격화하였으며, 각각의 좌표에 대해 각기 7개의 유한 요소를 사용한 orthogonal collocation on finite element 방법에 의해 비선형 대수식으로 변환되었다. 변환된 비선형 대수식은 식 (27)-(32)의 구속 조건에 더하여 최종적인 최적화 문제를 구성한다. 이 최적화 문제는 영국의 Imperial College에서 개발된 gPROMS 모델링 시스템[33]의 동적 최적화 기능[34, 35]을 이용하여 수치적 해를 구하였다. gPROMS 모델링 시스템의 동적 최적화 기능은 control vector parameterisation 기법에 의하여 최적화 문제를 NLP(nonlinear programming) 문제로 전환시키며, 이에 대한 수치 해를 구하기 위하여 SQP(Successive Quadratic Programming) 기법에 기초한 SRQP[36] 프로그램을 사용한다. 최적화를 위하여 비선형 대수식으로 변환된 수학적 모델의 변수의 수는 2,922개였으며 모사를 위한 오차의 범위는 10^{-7} , 최적화를 위한 오차는 10^{-6} 을 사용하였다.

Table 1. Conditions for simulation

Variable	Explanation	Value
A	Cross section area of a bed	$1.963 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
D_z	Diffusivity	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$
m_{N_2}	Adsorption isotherm gradient of N_2	$3.08 \times 10^{-6} \text{ mol/kg-Pa}$
m_{O_2}	Adsorption isotherm gradient of O_2	$1.43 \times 10^{-6} \text{ mol/kg-Pa}$
R	Gas constant	8.314 J/mol-K
T_f	Temperature of the bed	290 K
y_{N_2}	Mole fraction of N_2	0.79
y_{O_2}	Mole fraction of O_2	0.21
ϵ_b	Bed voidage	0.35
ϵ_p	Particle porosity	0.65
ρ_b	Bulk density	800 kg/m^3
γ	Ratio of specific heat capacity	1.4
μ	Gas viscosity	$1.8 \times 10^{-5} \text{ N-s/m}^2$

Table 2. Results of optimisation

Variable	Results
Cycle time	12.30 sec
Inlet feed pressure	2.438 bar
Objective function	3.663 mol/J
Cycle averaged purity of O_2	90.07 %
Recovery of O_2	11.10 %
Productivity of adsorbent	$2.973 \times 10^{-2} \text{ mol/kg-s}$

5. 결과 및 고찰

5.1. 모사 및 최적화

최적화를 위한 기초 작업으로서의 동적 모사를 수행하였으며 이를 위하여 사용된 공정자료 및 여러 조건들은(Table 1) 영국의 Imperial College에서 주기적 공정의 최적화와 관련하여 수행된 연구[24]로부터 구하였다.

동적 모사를 통하여 얻어진 여러 가지의 정보를 바탕으로 하여 최적화 문제를 구성하였으며, 주기적 정상 상태에 관하여 최적화를 수행하였다. 동적 모사 및 최적화를 위하여 DEC Alpha-station 500(주기억 장치 256 MB)이 사용되었으며 최적화를 위하여 소요된 CPU time은 983.0초이다. 최적화는 한 주기 동안 압축기에 의해 사용된 기계적 에너지에 대한 목적물 O_2 의 흡착탑 출구에서의 회수를 극대화 시키는 것을 목적으로 하며 이때의 최적 주기 시간과 최적 원료 가스의 도입 압력을 구하는 것이다. RPSA와 같은 주기적 공정에서 목적물의 회수는 주기적 정상 상태에 이르렀을 때 행하여지므로, 따라서 본 연구도 주기적 정상 상태에 대하여 최적화를 수행하여 최적 주기 시간과 유입 압력을 구하였으며, 이들은 각각 12.30초와 2.438 bar로 나타났다. 운전 변수의 최적화 값과 이때의 성능 지수 등은 Table 2에 나타내었다.

최적 운전 조건에서의 공정의 동적 응답을 동적 모사를 통하여 알아 보았다. Fig. 3은 주기적 정상상태에서 흡착탑에서 시간(RPSA.TDOMAIN)과 공간(RPSA.SDOMAIN)의 변화에 따른 압력 분포를 3차원 공간에서 나타내었다.

주기 시간이 긴 PSA 공정의 경우 흡착탑의 길이 방향의 압력 강하가 미미하게 나타나는 것[37]과는 달리 RPSA 공정에서는 흡착탑 입구와 출구에서의 압력의 차가 크게 나타남(0.5-1.0 bar)을 알 수 있다. 또한 흡착탑 입구(Fig. 3의 RPSA.SDOMAIN=0.0)에서 가압(RPSA.TDOMAIN=0.0)과 감압(RPSA.TDOMAIN=0.5-1.0)으로 인한 압력의 변화를 잘 보여준다. Fig. 4는 가압 과정 동안의 흡착탑에서 압

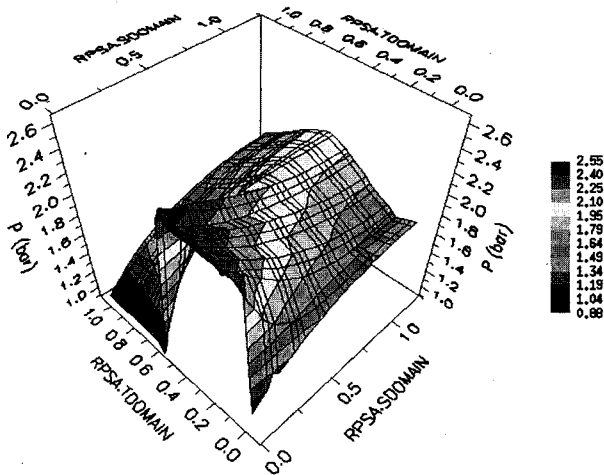


Fig. 3. Pressure profile at cyclic steady state.

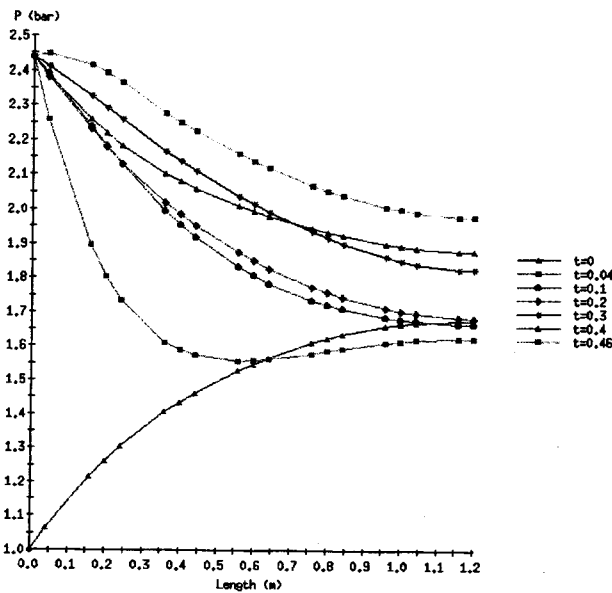


Fig. 4. Pressure profile during pressurisation at cyclic steady state.

력 변화를 주어진 규격화된 시간에 따라($t=0.0, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.46$) 2차원 공간에 나타내었다.

가압이 일어나기 시작할 때의($t=0$) 압력 구배는 감압 단계의 마지막 상태와 같음을 알 수 있으며(Fig. 5의 $t=1.0$), 시간이 증가함에 따라 흡착탑의 압력이 1.7bar 정도까지 점차 증가한다. 흡착탑의 축 방향 압력 강하는 초기에 거의 1bar 정도가 되며, 점차 줄어들어 가압의 종료시기가 되면 0.5bar 이내로 뒀을 알 수 있다. 감압 단계에서 흡착탑 길이에 따른 압력 변화를 감압 시간에서 도식하여 Fig. 5에 나타내었다.

감압의 시작 시간($t=0.5$)에서 압력 분포는 가압 단계의 마지막 상태와 같으며 시간의 증가에 따라 압력이 계속 감소하여 $t=1.0$ 에서는 가압 단계의 초기와 같은 압력 분포를 갖는다. Fig. 6-7은 흡착탑의 기체 상에서의 산소와 질소의 농도를 시간과 공간의 변화에 따라 3차원 공간에 나타내었다.

주기적 정상 상태에 이룬 후 산소는 단계의 변화에 따라 큰 변화 없이 축 방향(RPSA.SDOMAIN)으로 농도가 증가하여 출구에서 최대치를 보인다(Fig. 6). Fig. 7의 질소 가스는 가압 단계 동안(RPSA.TDOMAIN=0-0.5) 원료 가스의 유입으로 인하여 흡착탑 입구에서

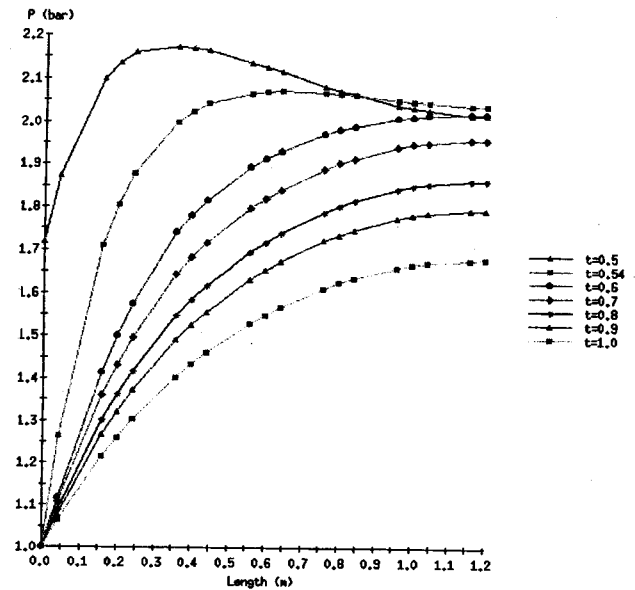


Fig. 5. Pressure profile during depressurisation at cyclic steady state.

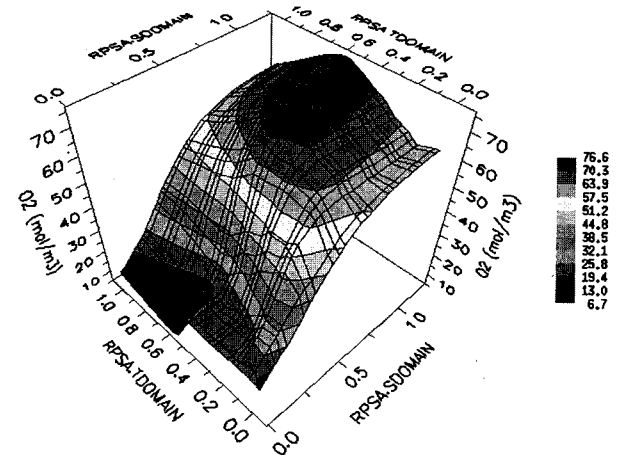


Fig. 6. Concentration profile of O₂ in fluid phase at cyclic steady state.

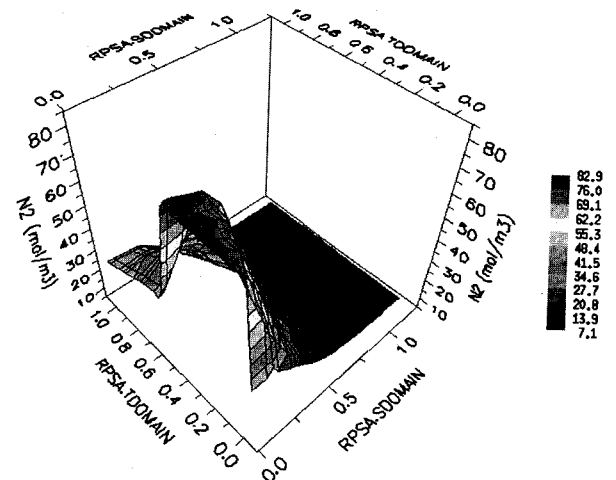


Fig. 7. Concentration profile of N₂ in fluid phase at cyclic steady state.

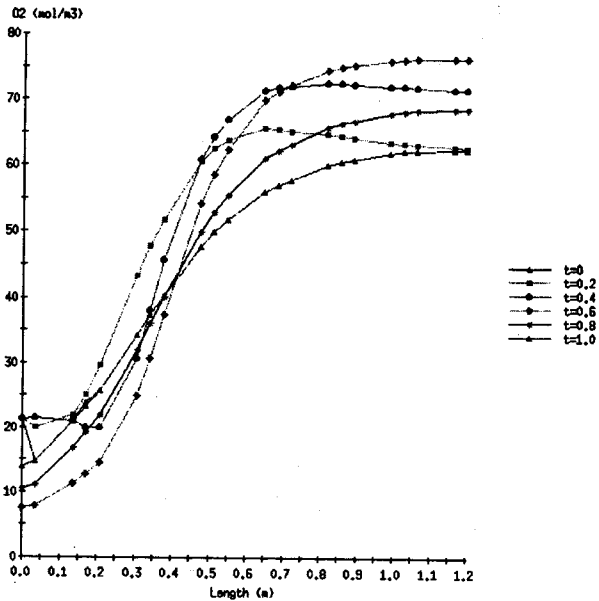


Fig. 8. Concentration profile of O_2 at given time in fluid phase at cyclic steady state.

최고치를 나타내며 흡착으로 인하여 농도가 차츰 감소하여 출구에서 약 7.1 mol/m^3 의 농도를 나타낸다. 감압 과정(RPSA.TDOMAIN=0.5-1.0) 동안 흡착되었던 질소 가스가 흡착탑 입구로 배출되므로 입구 쪽의 농도가 가장 높게 난다. Fig. 8은 규격화된 각 시간에 따른 산소의 흡착탑 길이 방향의 농도 변화를, Fig. 9는 각 주어진 축 방향의 위치에서의 산소의 시간에 대한 농도 변화를 2 차원 공간에서 나타낸 것이다.

흡착탑의 출구에서는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 가압단계에서($t=0-0.5$) 뿐만 아니라 감압 단계($t=0.5-1$)에서도 산소가 농축 배출되고 있으며, 공정이 주기적 정상 상태에서 운전되고 있음을 알 수 있다. 가압에서 감압으로 주기가 바뀌는 시간대에는 흡착탑내의 산소

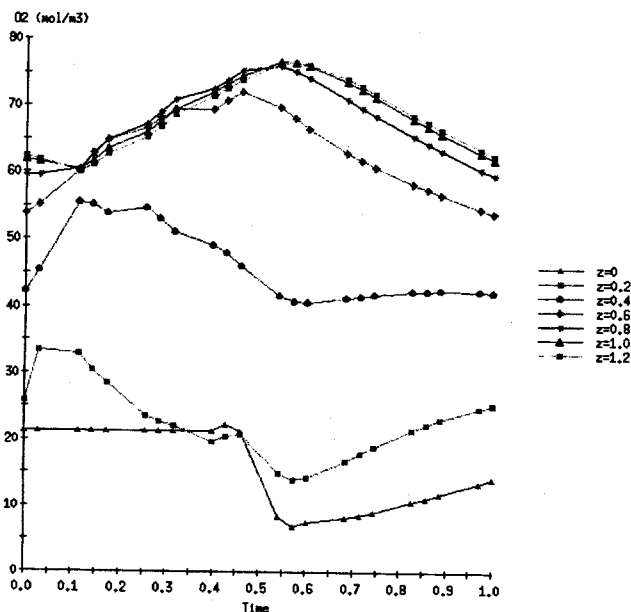


Fig. 9. Concentration profile of O_2 at given axial positions in fluid phase at cyclic steady state.

Table 3. Values of the objective function and performance index for various cycle time

Deviation, %	Cycle time, sec	Objective function, mol/J	Purity of O_2 , %	Recovery of O_2 , %	Productivity of adsorbent
-20 %	9.84	3.344	90.24	10.20	2.979×10^{-2}
-15 %	10.46	3.433	90.30	10.44	2.981×10^{-2}
-10 %	11.07	3.515	90.28	10.68	2.980×10^{-2}
-5 %	11.68	3.592	90.20	10.90	2.978×10^{-2}
Optimum	12.30	3.662	90.07	11.10	2.973×10^{-2}
+5 %	12.92	3.730	89.87	11.29	2.967×10^{-2}
+10 %	13.53	3.793	89.65	11.46	2.960×10^{-2}
+15 %	14.15	3.853	89.38	11.64	2.951×10^{-2}
+20 %	14.76	3.910	89.08	11.81	2.941×10^{-2}

농도에 갑작스런 변화를 볼 수 있다(Fig. 9). 흡착탑 중간지점 이하($z=0-0.4$)와 상단부에서의 산소 농도의 변화가 반대의 경향을 보이고 있으나, 가압에서 감압으로 주기가 갑자기 바뀌면서 흡착상의 질소가 순간적으로 많이 탈착되어 하단부로 배출되면서 산소의 분포가 일시적으로 달라졌기 때문이라 할 수 있다. 이러한 현상은 감압과정이 진행되면서 정상 상태로 회복됨을 알 수 있다.

5-2. 주기 시간의 최적화 및 성능 지수에 대한 영향

최적화를 통하여 구하여진 주기 시간(12.30초)에 기초하여 목적 함수와 여러 성능 지수를 동적 모사를 통하여 계산하였으며 다른 여러 주기 시간의 경우 비교하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 일정한 도입 압력(2.438 bar) 하에서 주기 시간을 최적 주기 시간의 80-120 %의 범위에서 5 %씩 증가시키고 그때의 목적 함수, 산소의 순도, 산소의 회수율, 흡착제의 생산성을 계산하였다. Fig. 10에서 나타난 바와 같이 도입 압력을 일정하게 유지하였을 때(2.438 bar) 목적 함수는 주기 시간의 증가와 더불어 함께 증가한다. 그러나 흡착탑 출구에서의 산소의 순도는 주기 시간이 11.07초일 때 90.28%로 가장 높으며, 이를 기점으로 주기 시간의 증가와 감소에 따라 산소의 농도는 감소한다(Fig. 11). 목적 함수의 값과 산소 농도에 대한 구속 조건(<90%)을 고려하였을 때, 최적화를 통하여 구하여진 주기 시간 12.3초가 최적 조건임을 알 수 있다. Fig. 12과 13에서는 주기 시간 변화에 따른 산소의 회수율과 흡착제의 생산성을 나타내었다. 목적 함수와 다른 성능 지수의 정의[식 (21)-(25)]로부터 산소의 회수율은 목

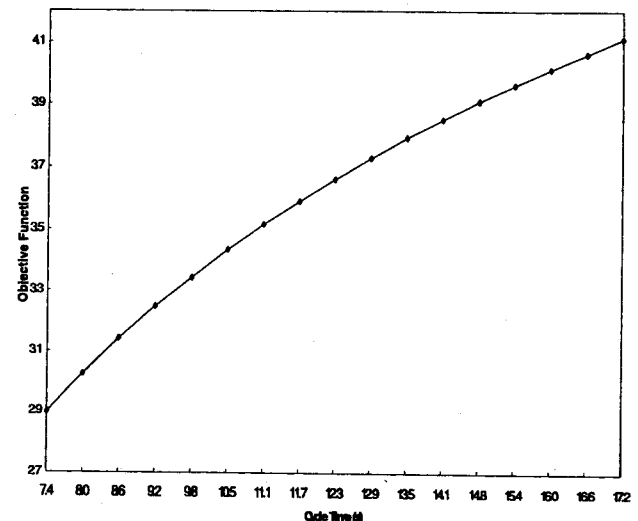


Fig. 10. Effect of cycle time on the objective function.

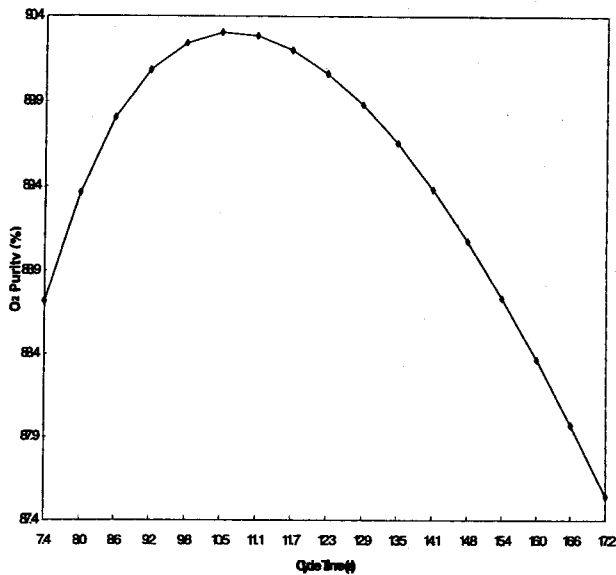
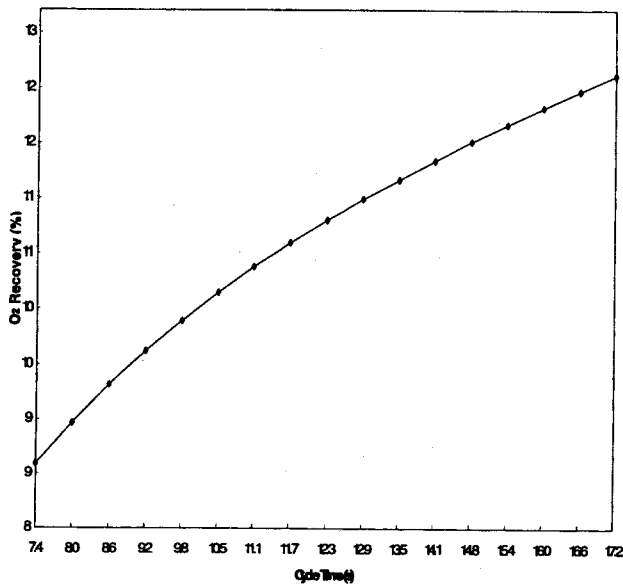
Fig. 11. Effect of cycle time on the purity of O₂.Fig. 12. Effect of cycle time on the recovery of O₂.

Table 4. Values of the objective function and performance index for various feed pressure

Deviation, %	Cycle time, sec	Objective function, mol/J	Purity of O ₂ , %	Recovery of O ₂ , %	Productivity of adsorbent
-20 %	1.950	7.752	80.21	16.37	2.648×10^{-2}
-15 %	2.072	6.325	84.25	14.88	2.781×10^{-2}
-10 %	2.194	5.216	87.02	13.48	2.873×10^{-2}
-5 %	2.316	4.348	88.87	12.22	2.934×10^{-2}
Optimum	2.438	3.663	90.07	11.10	2.973×10^{-2}
+5 %	2.560	3.115	90.76	10.12	2.997×10^{-2}
+10 %	2.682	2.674	91.16	9.26	3.010×10^{-2}
+15 %	2.804	2.314	91.26	8.51	3.013×10^{-2}
+20 %	2.926	2.017	91.14	7.84	3.001×10^{-2}

적 함수 값 변화에 큰 영향을 미치며, 산소의 순도는 흡착제의 성능에 큰 영향을 받는다. 이는 Fig. 10과 12 그리고 Fig. 11과 13이 비슷

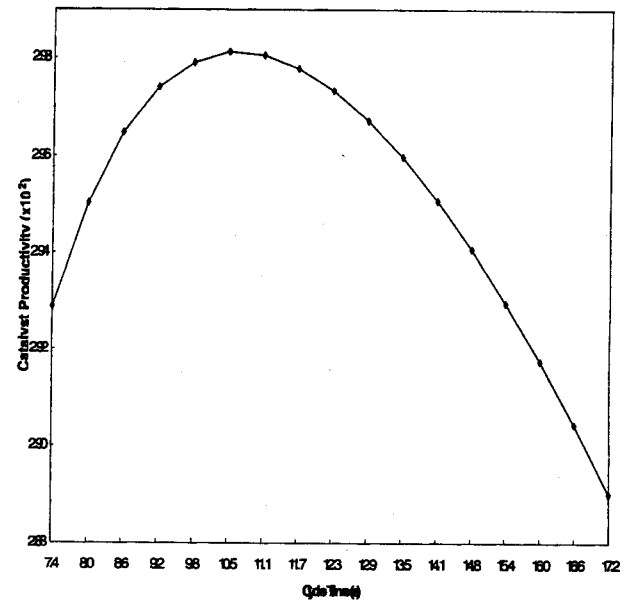


Fig. 13. Effect of cycle time on the adsorbent productivity.

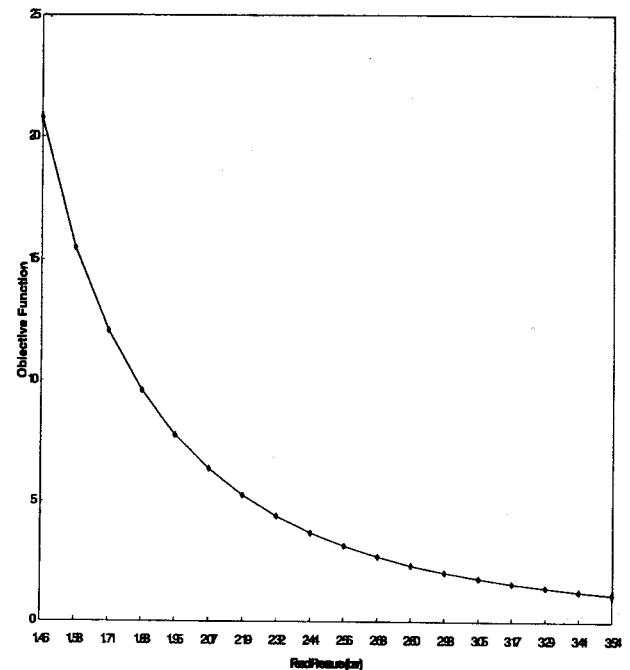
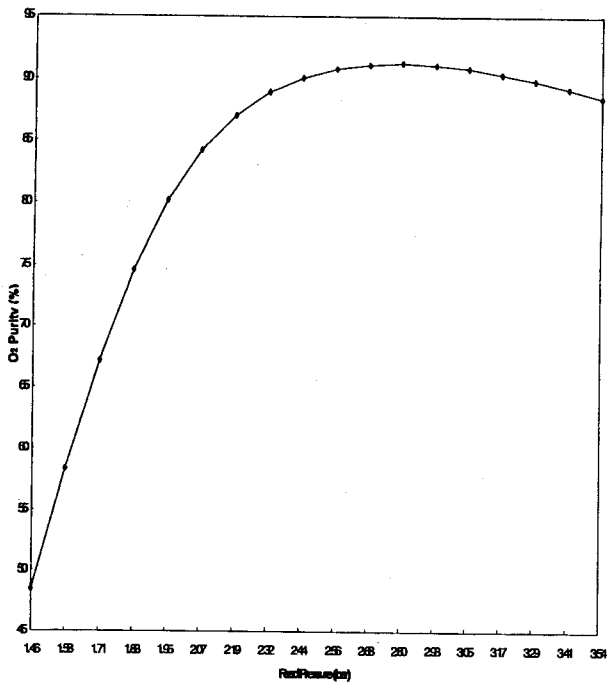
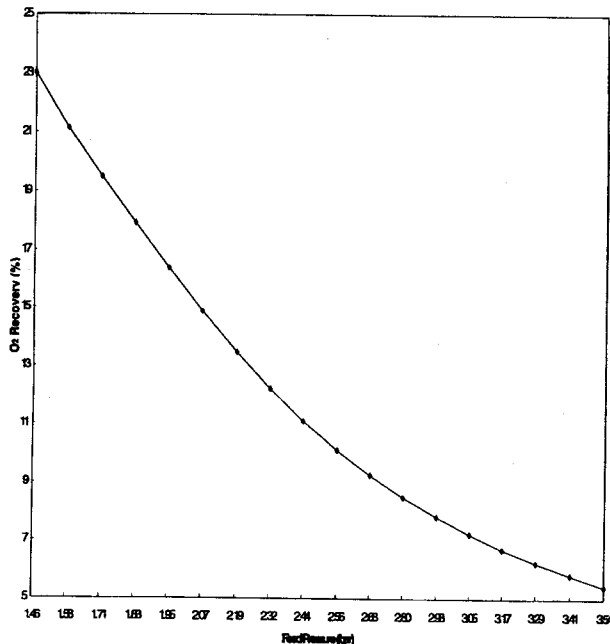


Fig. 14. Effect of feed pressure on the objective function.

한 경향을 보이는 현상을 설명해 준다.

5-3. 원료 가스의 도입 압력의 최적화 및 성능 변수에 대한 영향

최적화를 통하여 구하여진 원료 가스의 도입 압력(2.438 bar)에 기초하여 목적 함수와 여러 성능 지수를 동적 모사를 통하여 계산하였으며 다른 여러 도입 압력의 경우와 비교하였다. 위에서 구하여진 최적 주기 시간의 조건하(12.30 초)에 도입 압력을 최적 도입 압력의 80-120 %의 범위에서 5 %씩 증가시켜서 그때의 목적 함수, 산소의 순도, 산소의 회수율, 흡착제의 생산성을 계산하였으며 이를 Table 4에 정리하였다. 도입 압력이 증가함에 따라 목적 함수의 값과 산소의 회수율이 감소한다(Fig. 14, 16). 산소의 순도와 흡착제의 productivity는 도입 압력이 2.804 bar 일 때 최고의 값을 나타내며(Fig. 15, 17), 이

Fig. 15. Effect of feed pressure on the purity of O_2 .Fig. 16. Effect of feed pressure on the recovery of O_2 .

를 정점으로 도입 압력의 증감에 따라 감소한다. 목적 함수의 값은 도입 압력이 적을수록 커지나 산소의 순도는 도입 압력이 2.438 bar에서 순도의 구속 조건인 90%를 만족한다. 따라서 최적화를 통하여 구하여진 도입 압력 2.438 bar가 최적치임을 확인할 수 있다.

이상에서 논의된 수학적 모델을 이용한 최적화 기법은 RPSA 공정 뿐 아니라, 주기적으로 운전되는 PSA와 TSA와 같은 다른 공정들에 대하여서도 사용될 수 있으며, 수학적 해석 및 동적 모사의 완성을 위해서는 향후 실험 데이터를 이용한 검증과 문제를 단순화하기 위해 가정한 흡착 등온선 및 물질전달 기구에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 보며, 산소 농축공정뿐만 아니라 다른 기체분리 공정에도 확대 적용을 위해서는 기존의 PSA 공정과의 비교 평가도 이루어져

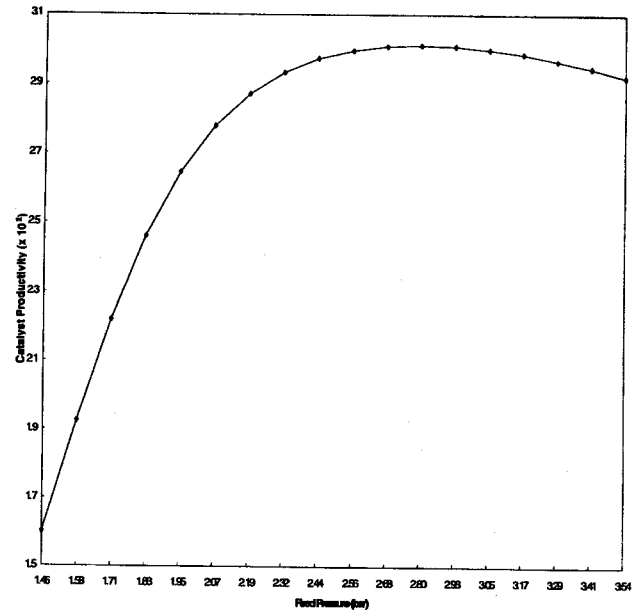


Fig. 17. Effect of feed pressure on the adsorbent productivity.

야 할 것으로 본다.

6. 결 론

단일 흡착탑에서 2단계 혹은 3단계로 운전되는 공기 분리 RPSA 공정에 대하여 상세 모델링을 수립하고 모사를 수행하였다. 수립된 수학적 모델은 편 미분, 적분, 대수 방정식의 혼합된 형태로 표현되며 각 운전 단계에 따른 경계 조건의 변화를 고려하였다. 위와 같은 문제의 모사를 위하여 method of lines과 orthogonal collocation on finite element 방법이 사용되었다. 모사를 통하여 검증된 수학적 모델에 목적 함수와 여러 구속 조건 등을 추가하여 최적화 문제를 수립하고, 주기 시간, 원료 가스의 도입 압력, 흡착탑의 길이를 최적화시키는 연구를 수행하였다. 최적화를 위하여 control vector parameterisation 방법을 사용하였다. 최적화 결과, 최적 주기 시간은 12.3초, 도입 압력은 2.438 bar임을 알 수 있었다. 최적화 주기 시간과 도입 압력을 기준으로 하여, 80-120%의 조건들에 대한 동적 모사를 수행하여 주기 시간과 도입 압력의 변화에 대한 산소의 순도, 산소의 회수율, 흡착제의 생산성 및 목적 함수의 영향을 고찰하였다. 목적 함수와 산소의 회수율은 주기 시간이 증가함에 따라 도입 압력이 감소함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 산소의 순도와 흡착제의 생산성은 일정한 주기 시간과 도입 압력에서 최대치를 나타내며 다른 값에 대해서는 차츰 감소함을 알 수 있었다. 또한 이 과정을 통하여 최적화 기법을 사용하여 구한 주기 시간과 도입 압력이 최적치임을 확인할 수 있었다. 본 논문에서 논의된 수학적 모델을 이용한 최적화 기법은 RPSA 공정뿐 아니라, 주기적으로 운전되는 PSA와 TSA와 같은 다른 공정들에 대하여서도 사용될 수 있으며, 향후 실험 데이터를 이용한 검증과 문제를 단순화하기 위해 가정한 흡착 등온선 및 물질전달 기구에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 보며, 산소 농축 공정뿐만 아니라 다른 기체분리 공정에도 확대 적용을 위해서는 기존의 PSA 공정과의 비교 평가도 이루어져야 할 것으로 본다.

사용기호

A : cross section area of the bed [m^2]

c_i	: molar concentration of component i in gas phase [mol/m ³]
$c_{in,i}$: molar concentration of component i in feed gas [mol/m ³]
c_{O_2}	: molar concentration of O ₂ in gas phase [mol/m ³]
C_p	: heat capacity at constant pressure [J/mol-K]
C_v	: heat capacity at constant volume [J/mol-K]
D_z	: diffusivity [m ² /s]
d_p	: particle size [m]
L	: length of the bed [m]
m_i	: adsorption isotherm gradient of component i
P	: pressure in the bed [Pa]
P_{feed}	: feed pressure [Pa]
P_{purge}	: purge pressure [Pa]
purity	: cyclic average purity of O ₂ gas at the exit of adsorption bed
Q	: volumetric flow rate of product [m ³ /s]
q_i	: solid phase concentration of component i [mol/kg]
q_i'	: solid phase concentration of component i [mol/kg]
R	: universal gas constant [J/mol-K]
recovery	: cyclic average recovery of O ₂
T_{feed}	: feed temperature [K]
t	: normalised time
t_{cycle}	: cycle time [s]
t_{delay}	: delay time [s]
t_{press}	: pressurisation time [s]
\tilde{t}_{delay}	: normalised delay time
\tilde{t}_{press}	: normalised pressurisation time
v_z	: superficial gas velocity [m/s]
W	: compressor work [J/mol]
W_{cycle}	: total work performed during pressurisation [J/mol]
z	: normalised axial position

그리스 문자

ρ_b	: bulk density
γ	: ratio of the specific heat capacity at constant pressure to the specific heat capacity at constant volume
ϵ_t	: total bed voidage
ϵ_b	: bed voidage
ϵ_p	: particle porosity

참고문헌

1. Yang, R.T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworth Publishers(1987).
2. Keller II, G.E.: in Industrial Gas Separations(T.E. Whyte, Jr., C. M. Yon, and E.H. Wagener, eds), ACS Symp. Ser. No., 223, 145(1983).
3. Ruthven, D.M., Farooq, S. and Knaebel, K.S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH, New York(1994).
4. Suzuki, M.: "Adsorption Engineering", Kodansha Ltd, Tokyo(1990).
5. Skarstorm, C.W.: "Heatless Fractionation of Grass over Solid Sorbents", In Recent Developments in Separation Science(N.N. Li, ed.) Vol. 2, Cleveland CRC Press(1972).
6. Jones, R.L., Keller II, G.E. and Wells, R.C.: U.S. Patent 4, 194, 892(1980).
7. Keller II, G.E. and Jones, R.L.: ACS Symp. Ser., 135, 275(1980).
8. Jones, R.L. and Keller II, G.E.: J. Separ. Proc. Tech., 2, 17(1981).
9. Kikkinides, E.S. and Yang, R.T.: Ind. Eng. Chem. Res., 30, 1981 (1991).
10. Ibid: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2714(1993).
11. Ibid: Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2365(1993).
12. Kikkinides, E.S., Ritter, J.A. and Yang, R.T.: J. Chin. Inst. Chem. Eng., 22, 239(1991).
13. Kikkinides, E.S., Sikavitsas, V.I. and Yang, R.T.: Ind. Eng. Chem. Res., 4, 255(1995).
14. Levan, M.D.: Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2655(1995).
15. Liu, Y. and Ritter, J.A.: Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2299(1996).
16. Chue, K.T., Kim, Y.J., Cho, S.H. and Yang, R.T.: Ind. Eng. Chem., 34, 591(1995).
17. Diagne, D., Goto, M. and Hiroes, T.: Ind. Eng. Chem. Res., 34, 3083(1995).
18. Kim, W.-G., Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: Korean J. Chem. Eng., 12, 503(1995).
19. Yang, J., Han, S., Cho, C. and Lee, H.: HWAHAK KONGHAK, 33, 56(1995).
20. Han, S. and Lee, H.: HWAHAK KONGHAK, 33, 720(1995).
21. Lu, Z.P., et al.: AIChE J., 39, 1483(1993).
22. Turnock, P.H. and Kadlec, R.H.: AIChE J., 17, 335(1971).
23. Kowler, E. and Kadlec, R.H.: AIChE J., 18, 1207(1972).
24. Nilchan, S.: PhD Dissertation, University of London, London, UK(1997).
25. Alpay, E.: PhD thesis, University of Cambridge(1992).
26. Doong, S.J. and Yang, R.T.: AIChE Symp. Ser., 84, 145(1988).
27. Nilchan, S. and Pantelides, C.C.: IChemE Research Event(1994).
28. Kvamsdal, H.M. and Hertzberg, T.: Comput. Chem. Engng., 21, 819(1997).
29. McCabe, W.L., Smith, J.C. and Harriott, P.: "Unit Operations of Chemical Engineering", McGraw-Hill, 4th edition(1985).
30. Schiesser, W.E.: "The Numerical Method of Lines", Academic Press, New York(1991).
31. Finlayson, B.A.: Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York(1980).
32. Jarvis, R.B. and Pantelides, C.C.: Technical Report, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London(1992).
33. Oh, M. and Pantelides, C.C.: Comput. Chem. Engng., 20, 611(1996).
34. Vassiliadis, V.S., Sargent, R.W.H. and Pantelides, C.C.: Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2111(1994a).
35. Vassiliadis, V.S., Sargent, R.W.H. and Pantelides, C.C.: Ind. Eng. Chem. Res., 33, 2123(1994b).
36. Chen, C.L. and Macchiato, S.: Technical Report, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London(1989).
37. Hwang, D.J., Oh, M. and Moon, I.: HWAHAK KONGHAK(submitted)(1997).