

Weeping 현상을 고려한 회분식 증류공정의 운전개시 절차 상세 동적모사

정일용 · 권혁태 · 문 일[†]

연세대학교 화학공학과
(1998년 12월 23일 접수, 1999년 3월 17일 채택)

Rigorous Dynamic Simulation of Startup Procedures of Batch Distillation Processes Considering Weeping

Ilyong Jeong, Hyouktae Kwon and Il Moon[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University
(Received 23 December 1998; accepted 17 March 1999)

요 약

벤젠과 톨루엔을 분리하는 회분식 증류공정의 다양한 공정장치를 비롯한 물성값 계산 및 운전개시 절차의 상세한 수학적 모델을 수립하고 동적모사를 하였다. 수학적 모델은 물질 및 에너지 수지를 비롯한 1,200여 개의 미분대수방정식으로 표현되었으며, 운전개시 절차에서의 이산사건을 순차적으로 구성하여 동적모사에 반영하였다. 증류탑 각 단(tray)에서의 물질 및 에너지 수지는 Francis weir 방정식 및 수력학적 관계식뿐만 아니라 체단(sieve tray)의 weeping 유량 예측을 위한 실험적 상관관계식을 포함하여 운전개시에 따른 증류탑 내부의 동적거동을 상세히 표현하도록 하였다. 대상 공정의 동적모사는 증류탑 각 단 및 환류드럼(reflux drum)의 액상 holdup이 존재하지 않은 상태에서 시작하였으며, 환류가 시작되어 물질의 분리가 이루어지는 정상운전 단계까지 수행되었다. 그 결과로 대상 공정의 운전개시에 따른 증류탑 및 그 주변 장치들의 공정변수뿐만 아니라 열역학적 상태변수들의 다양한 변화를 예측할 수 있었으며, 특히 각 단에서의 weeping 유량을 예측함으로써 운전개시 단계에서의 증류탑 내부의 비이상성을 보다 상세히 규명할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 수치적 데이터는 공정 설계에 이용되어 공정 운전의 안전성 및 효율성을 높이는데 기여할 수 있다.

Abstract – For batch distillation processes separating a binary mixture of benzene and toluene, we develop rigorous mathematical models of various process devices, physical properties and startup procedures, and simulate them dynamically. The mathematical models include about 1200 differential algebraic equations, and the dynamic simulation includes discrete events of startup procedures sequentially. To show the dynamic behaviors of distillation column internal rigorously following the startup operation, the material and energy balances of every tray in distillation column contain lots of correlations such as Francis weir equation, hydraulics and correlations of predicting weeping rate in sieve trays. The dynamic simulation of the target processes starts with the initial condition of zero holdup of liquid phase at every tray and the reflux drum, and it continues until the beginning of normal operation in which the two components start being separated by the reflux. As results, various dynamic behaviors of thermodynamic variables, process variables and surrounding installations are observed, and the non-ideality of column internal is revealed more rigorously with the prediction of the weeping rate of each tray. The numerical data from this study are expected to be applicable to improving the safety and the efficiency of industrial design.

Key words: Batch Distillation, Discrete Events, Startup Procedure, Weeping Rate, Dynamic Simulation, Sieve Tray

1. 서 론

회분식 증류(batch distillation)는 분리조작 중에서 매우 오래된 방식임에도 불구하고 연속식 증류(continuous distillation)에 비해 우수한 경제성 때문에 비교적 많이 이용되고 있다. 또한 특수한 목적에 의해서 많이 선호되기도 하는데, 연속식 증류는 정유공정과 같이 대규모 화학공정에서 널리 쓰이는데 비하여, 회분식 증류는 비교적 넓은 범위의 제품 순도가 요구되거나 중간시험공장(pilot-plant)과 같이

불규칙적으로 운전되는 경우와 제약공정과 같이 소량의 제품을 생산하는 경우 등에 주로 이용된다. 일반적으로 회분식 증류공정은 Fig. 1과 같이 구성되며, 원료를 증류탑 하부의 재비기로 공급한 후, 재비기의 가열에 의한 압력차를 구동력으로 기상을 상승시키고 환류되는 액상과 연속적으로 접촉시킴으로써 물질 및 에너지를 교환하도록 한다. 이와 같은 과정으로부터 휘발도의 차이를 갖는 원료의 각 성분들은 탑 상부와 하부로 분리, 생산된다. 탑 상부는 응축기와 환류드럼(reflux drum), 환류펌프, 환류밸브 등으로 구성되며, 탑 하부의 재비기와 함께 증류탑을 중심으로 유기적으로 연결된다. 제품의 생산은 연속적인 환류 조작에 의하여 원하는 순도에 도달하였을 때 이루어

[†]E-mail : ilmoon@bubble.yonsei.ac.kr

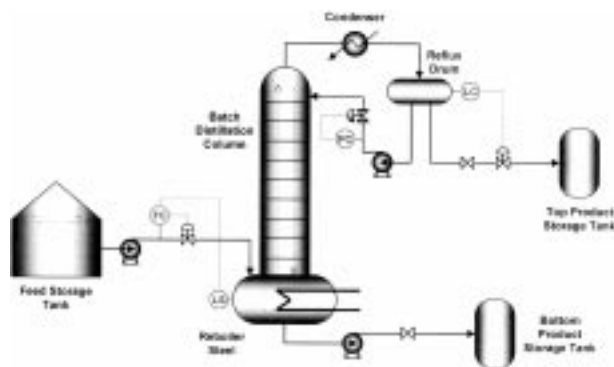


Fig. 1. Overview of batch distillation process.

진다.

증류공정에 대한 모사는 1900년대 초반의 수계산법(hand calculation method)에서 그 기원을 찾을 수 있으며, 컴퓨터를 이용한 계산이 이루어지기 시작한 이후 θ 법(theta method)[1]이 해의 수렴성 확보에 주로 이용되었다. 근래에 와서 발달된 컴퓨터 관련 기술에 부응하여 다양한 수치적 방법을 내장한 PROII, Aspen Plus, HYSYS 등의 모사기가 증류공정을 비롯한 다수의 화학공정의 정적모사에 이용되고 있으며, 화학공정의 동적모사는 아직까지도 널리 보편화되어 있지는 않지만 비교적 간단한 기능의 상용화된 동적모사기들에 의하여 산업현장에서 이용되고 있다. 최근에는 영국의 임페리얼 칼리지에서 개발되어 상용화되기 시작한 gPROMS(Barton[2], Oh[3])가 IPDAEs 및 이산사건에 대한 처리 등 다양한 기능과 동적모사 결과의 상세성으로 많은 각광을 받고 있으며, 이를 이용한 다수의 연구결과가 국내외적으로 보고되고 있다. 특히, 국내에서는 Oh 등[4-7]이 관형 촉매반응기, 온도 주기 흡착 반응기, RPSA, 납사 탈황 공정 등에 대한 동적모사 및 동적최적화를 수행하였으며, Hwang 등[8]은 이산변수 처리 기능을 중점적으로 이용하여 PSA 공정을 상세 동적모사하였다.

회분식 증류공정에 대한 동적모사는 난해한 공정 동특성과 복잡한 운전절차로 인해 발생하는 다양한 본질적(intrinsic) 및 비본질적(extrinsic) 이산사건(discrete event)(Barton[2], Park 등[9])으로 수치적 해를 구하기가 매우 어렵다. 수학적 모델링에 있어서 회분식 증류공정은 많은 수의 열역학적 상태변수 및 공정변수들로 표현되는 DAEs(Differential Algebraic Equations)로 구성되며, 특히 운전개시 절차를 동적모사에 반영하는 경우 여러 변수들의 변화가 이산적으로 나타나며, 수치적으로는 stiff한 식들로 인하여 많은 문제가 야기되기도 한다. 따라서 아직까지 국내에서의 회분식 증류공정의 동적모사에 관한 연구는 부진한 단계에 있으며, 단지 Oh 등[10]이 수행한 질산회수 공정의 모델링 및 모사와 같이 주로 연속식 증류공정의 정적모사를 위주로 이루어져 왔다.

일반적으로 증류공정은 많은 공정장치를 포함할 뿐만 아니라 운전 에 따른 증류탑 내부의 동적거동이 매우 복잡하게 나타난다. 특히 회분식 증류공정은 운전의 개시부터 정지까지 전체 공정 운전절차에 걸쳐서 지속적이며 매우 다양한 동적거동을 보이며, 그 양상은 연속식 증류공정에 비하여 훨씬 복잡하게 나타난다. 따라서 공정의 설계와 운전의 효율성 및 안전성 확보를 위한 증류공정, 특히 회분식 증류공정의 해석은 반드시 동적모사를 통해 수행되어야 한다. 그러나 실제 공정의 동적거동이 복잡한 만큼 그 모사도 매우 난해하여 기존의 연구 중에서 실제 공정을 비교적 정확히 표현한 것은 매우 드물다. 즉, 동적모사에 있어서 해의 수렴성 확보를 위해서 많은 가정을 바탕으로 모델을 구성하는 것이 일반적이다. 최근 Olsen 등[11]은 증류탑 모델링에서 많이 적용되는 가정들을 체계적으로 분류하고 비교적 상세한 모델을 제시하였다. 그러나 이들의 연구는 체단(sieve tray)에서

매우 중요하게 인식되는 weeping 현상을 고려하지 않았을 뿐만 아니라 공정의 운전 에 따른 증류탑 내부의 거동을 명확히 규명하지는 못하였다. Furlonge 등[12]은 다용기 회분식 증류탑(multivessel batch distillation column)에 대한 동적모사를 수행하고 몇몇의 사례연구를 통한 최적 조업조건 탐색에 관한 연구를 수행하였다. 이 연구는 공정운전의 초기조건에서 각 단에 액상의 holdup이 weir를 넘을 정도로 존재한다고 가정함으로써 동적모사의 초기계산에서 발생할 수 있는 수치적 어려움을 극복하고자 하였으며, 이로 인하여 실제적인 운전개시 현상을 그대로 반영하는데 부족함이 있었다.

본 연구는 이러한 사실들에 주목하고 동적모사를 통하여 회분식 증류공정의 운전개시 단계에서의 다양한 동적거동을 상세히 규명하였다. 즉, 초기에 각 단 및 환류드럼의 액상 holdup이 존재하지 않는다는 조건하에서 운전을 개시하였으며 환류가 이루어져 정상운전(normal operation) 단계에 이르렀을 때까지 동적모사를 수행하였다. 운전개시에 따른 증류탑 내부의 동적거동을 보다 명확히 규명하기 위해서 weeping 유량을 예측하는 실험적 상관관계식을 포함하는 상세한 체단 모델을 비롯하여 증류탑 주변의 여러 공정장치들에 대한 수학적 모델을 제시하였으며, 이산사건을 포함하는 대상 공정의 운전절차를 수학적으로 기술을 하였다. 대상 공정의 수학적 모델링 및 모사는 앞서 언급한 gPROMS를 이용하여 수행하였다. 그 결과로 1,200여 개의 DAEs를 얻었으며, 이를 바탕으로 대상 공정의 운전개시 절차에 따른 증류탑 내부 및 주변 공정장치들의 다양한 동적거동과 각 단에서의 weeping 현상을 수치적으로 예측할 수 있었다.

2. 대상 공정의 수학적 모델링

2-1. 대상 공정의 구성 및 운전절차 모델링

본 연구에서 고려된 회분식 증류공정은 Fig. 1과 같이 구성된다. 벤젠과 톨루엔으로 구성된 2성분계 원료가 원료저장탱크로부터 재비기에 공급되며, 공급 유량은 재비기의 수위개폐기(level switch)와 유량 제어기가 연결되어 다단 제어된다. 재비기에 공급된 원료는 일정량의 열 공급에 의하여 기화되어 증류탑의 상부로 상승하여 응축기로 유입된다. 응축기에는 일정 온도의 냉각수가 공급되어 완전 응축(total condensing)이 이루어지며, 응축물은 환류드럼에 축적되게 된다. 환류드럼의 액위가 60%에 도달하게 되면 환류가 시작되는데, 이는 환류 펌프와 제어 기능을 하는 환류밸브에 의해서 이루어진다. 탑 상부로 환류된 액상은 하단으로 계속 하강하면서 재비기로부터 상승하는 기상과 증류탑 내부의 각 단에서 접촉하여 물질 및 열교환을 한다. 운전이 계속되면서 환류드럼의 응축물 조성은 원하는 제품조건에 도달하며 이때부터 환류를 계속하면서 탑상 생산물(overhead product)을 생산한다. 탑상 생산물은 환류드럼의 수위제어기에 의해서 그 유량이 제어되며 탑상 생산물 저장탱크에 저장된다. 탑상에서의 생산이 종료되면 재비기에는 탑저 생산물(bottom product)이 남게 되며 펌프를 통해 배출되어 탑저 생산물 저장탱크에 저장되면 공정의 운전이 종료된다. 이상의 운전절차 중, 동적거동이 가장 난해하게 나타나는 운전개시 단계인 재비기에 원료가 유입된 이후부터 정상운전 상태에 도달할 때까지에 대하여 대상 공정과 외계간의 열교환이 없다는 가정 하에서 동적모사를 수행하였다. 본 연구에 적용한 동적모사기 gPROMS는 이산사건을 매우 잘 다룰 수 있으며, TASK entities 내에서 RESET, REPLACE 등 다양한 task를 제공하여 상수, 변수 및 방정식 등을 임의로 치환 또는 변형해 줌으로써 다양한 공정운전 절차를 수학적으로 표현할 수 있게 해준다.

2-2. 체단(sieve tray) 모델

Fig. 2는 본 연구에서 고려한 체단 모델을 나타내는 것이다. 증류탑

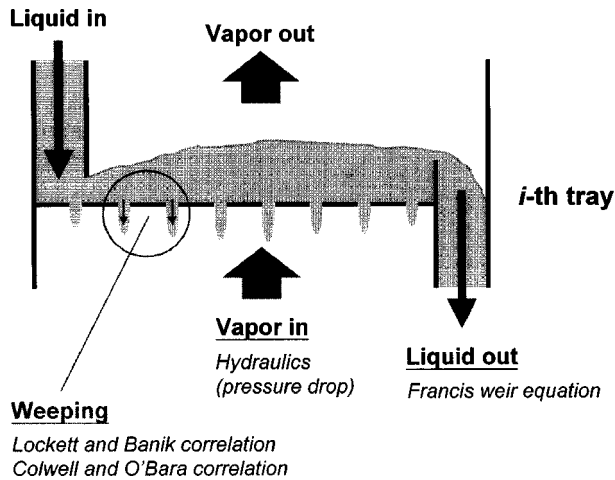


Fig. 2. A sieve tray.

내의 모든 단에는 액상과 기상의 holdup이 존재하며, 이들의 도입 및 배출 흐름이 물질 및 에너지 수지에 포함된다. 도입되는 기상과 plate 간의 압력 강하는 수력학적 관계식에 의해서 계산되며, weir를 넘어서 배출되는 액상의 유량은 Francis weir 관계식에 의해서 계산된다. 또한 단의 구멍(hole)을 통해 weeping되는 액상의 유량은 Lockett and Banik correlation[13, 14] 및 Colwell and O'Bara correlation[13, 15]에 의해서 예측된다. 체단의 수학적 모델링을 위하여 다음과 같은 가정을 도입하였다.

- (1) 액상과 기상은 각각 완전하게 혼합된다.
- (2) 각 단은 열역학적 평형 상태에 있다.
- (3) Downcomer에서의 유체의 불균질적 흐름은 무시한다.

각 단에서 성분 i 의 물질 수지는 다음과 같이 weeping 유량, W 를 고려하여 구성할 수 있다. 여기서 F_w^{liq} 는 weir를 넘어서 배출되는 액상의 유량이다. 즉, 단에서 배출되는 액상의 총 유량은 weir를 넘어 배출되는 유량과 weeping에 의해 배출되는 유량의 합으로 생각할 수 있다.

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}^{liq} x_{i,in} + F_{in}^{vap} y_{i,in} - (F_w^{liq} + W) x_i - F_{out}^{vap} y_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (1)$$

각 단에서의 에너지 수지는 물질 수지에서와 마찬가지로 weeping 유량, W 를 고려하여 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dU}{dt} = F_{in}^{liq} h_{in}^{liq} + F_{in}^{vap} h_{in}^{vap} - (F_w^{liq} + W) h^{liq} - F_{out}^{vap} h^{vap} \quad (2)$$

각 단에서 액상 및 기상의 몰분율의 합은 1이 된다.

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (3)$$

각 단은 상평형을 이루므로 다음과 같이 각 성분 i 의 fugacity 계수 Φ_i 를 액상과 기상에 대하여 모두 고려해줌으로써 상평형 관계식을 표현할 수 있다.

$$\Phi_i^{liq}(P, T, x_i) x_i = \Phi_i^{vap}(P, T, y_i) y_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (4)$$

증류탑의 단을 수학적으로 모델링하는데 있어서 일반적으로 위의 (1)에서 (4)까지의 식들은 가장 필수적인 것으로 간주되며, 흔히 총칭

하여 MESH(material balance, equilibrium equations, summation, heat balance) 방정식이라 불린다[13]. 이밖에도 다음과 같은 식들이 추가 되는데, 많은 식들이 포함될수록 모델은 보다 상세해지나 그만큼 해의 수렴성이 나빠지므로 모사의 수행이 매우 난해해진다. 액상과 기상의 holdup을 모두 고려하므로 각 단에서 성분 i 의 총 holdup은 다음과 같이 계산된다.

$$M_i = M_L x_i + M_V y_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (5)$$

각 단에서 총 내부에너지 U 는 다음과 같이 계산한다.

$$U = M_L h^{liq} + M_V h^{vap} - P V_{tray} \quad (6)$$

각 단의 부피를 고려하는 기하학적 제약 조건을 다음과 같이 고려할 수 있다.

$$M_L \bar{V}_{liq} + M_V \bar{V}_{vap} = V_{tray} \quad (7)$$

또한 각 단의 액상은 기상과의 접촉과 물리적 영향에 의하여 froth 나 aerated liquid를 포함하게 되며, 이들을 제외한 clear liquid의 액위는 다음과 같이 계산한다.

$$L^{liq} = \frac{M_L \bar{V}_{liq}}{A_p} \quad (8)$$

Weir를 넘어 배출되는 액상의 흐름은 다음과 같이 aeration 인자를 고려한 Francis weir 방정식으로 예측할 수 있다.

$$F_w^{liq} \bar{V}_{liq} = 1.84 L_w \left(\frac{L^{liq} - \beta h_w}{\beta} \right)^{3/2} \quad (9)$$

각 단으로 유입되는 기상의 유량은 압력 강하를 고려한 수력학적 관계식으로부터 예측된다.

$$P_{in}^{vap} - P_{in}^{liq} = \alpha \left(\frac{F_{in}^{vap} \bar{V}(P, T, y)}{A_k} \right)^2 \rho_{vap} \quad (10)$$

각 단에서 발생하는 weeping 유량을 예측하기 위해서 Lockett and Banik correlation과 Colwell and O'Bara correlation을 이용한다. 이 두 상관관계식은 각각 hole Froude 수의 함수이며, hole Froude 수는 다음과 같이 clear한 액상의 액위, hole에서의 기상의 유속, 액상과 기상의 밀도 등의 함수로 정의한다.

$$Fr_h = 0.373 \frac{u_h^2}{h_c} \frac{\rho_v}{\rho_L - \rho_v} \quad (11)$$

Fr_h 가 0.2보다 작을 때에는 Lockett and Banik correlation을 적용하며, Fr_h 가 0.2보다 클 때에는 Colwell and O'Bara correlation을 적용한다.

$$\frac{W}{A_h} = \frac{0.00185}{\sqrt{Fr_h}} - 0.00277 \quad (\text{for } Fr_h < 0.2) \quad (12)$$

$$\frac{W}{A_h} = \frac{0.000115}{Fr_h^{1.533}} \quad (\text{for } Fr_h > 0.2) \quad (13)$$

식 (12)와 (13)에서 A_h 는 각 단에서의 전체 hole 면적이다. 두 상관관계식에서 각 상수는 실험적으로 결정된 것이며, Fr_h 가 클수록 weeping이 더 적게 일어남을 알 수 있다. 즉, hole Froude 수의 정의를 고려할 때, hole에서의 기상의 유속이 클수록, clear한 액상의 액위가 낮을수록 weeping이 더 적게 일어난다.

2-3. 증류탑 주변 공정장치 및 물성값 계산 모델

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 본 연구의 대상 공정은 증류탑 이외에

재비기, 응축기, 환류드럼, 저장탱크를 비롯하여 다수의 펌프 및 밸브 등의 공정장치들로 구성되어 있다. 각각의 공정장치는 수학적 방정식에 의하여 그 동특성이 표현될 수 있다. 이러한 수학적 모델링에는 물질 및 에너지 수지를 기본으로 하여 앞 절의 체단 모델에서의 Francis weir 식이나 weeping 유량 예측을 위한 상관관계식과 같이 해당 공정장치만의 특징적인 식들이 포함된다.

2-3-1. 재비기 모델

재비기 모델은 액상의 도입 및 배출 흐름, 기상의 배출 흐름, 원료의 도입 흐름 등을 포함하며, 그 내부에서는 액상과 기상의 holdup을 모두 고려한다. 재비기 내부는 열역학적 평형 상태로 간주하며, 액상과 기상은 완전 혼합되는 것으로 가정한다. 또한 재비기에 가해지는 열량 Q 는 임의의 값으로 지정할 수 있도록 한다. 이상의 조건과 가정 하에서 다음과 같이 주요 모델링을 구성할 수 있다.

(1) 성분별 물질 수지 및 에너지 수지

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in}^{liq} x_{i,in} + F_{feed} x_{i,feed} - F_{out}^{liq} y_i - F_{out}^{vap} y_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (14)$$

$$\frac{dU}{dt} = F_{in}^{liq} h_{in}^{liq} + F_{feed} h_{feed} - F_{out}^{liq} h_{out}^{liq} - F_{out}^{vap} h_{out}^{vap} + Q \quad (15)$$

(2) 재비기 내의 성분별 물 holdup 및 전체 에너지

$$M_i = M_{L,i} + M_{V,i} \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (16)$$

$$U = M_L h^{liq} + M_V h^{vap} - P V_{vessel} \quad (17)$$

(3) 액상과 기상에서 물분율의 합

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (18)$$

(4) 액상과 기상의 상평형

$$\Phi_i^{liq}(P, T, x_i) x_i = \Phi_i^{vap}(P, T, y_i) y_i \quad (19)$$

(5) 기하학적 제약 조건 및 재비기의 액위 계산

$$M_L \bar{V}_{liq} + M_V \bar{V}_{vap} = V_{vessel} \quad (20)$$

$$L^{liq} = \frac{M_L \bar{V}_{liq}}{A_r} \quad (21)$$

2-3-2. 응축기 모델

도입되는 기상은 일정한 온도로 유지되는 저온의 액상에 의해 완전 응축된다. 즉, 응축기로 도입되는 흐름은 단지 기상만을 포함하며, 배출되는 액상은 단지 액상만을 포함한다. 이러한 가정은 본 연구의 대상 물질인 벤젠과 톨루엔의 끓는점이 그다지 높지 않을 뿐만 아니라 응축기로 유입되는 냉각수의 유량이 무한하다는 가정을 도입할 수 있으므로 타당하게 적용될 수 있다. 또한 실제의 공정에서도 대부분 완전 냉각되어 운전된다는 점을 고려할 수 있다. 저온 흐름과 고온 흐름간의 온도 역전 현상을 방지하기 위한 제약 조건이 고려되었다.

$$Q = U A_{exch} \Delta \bar{T} \quad (22)$$

$$Q = F_{in} [h_{in} - h_{out}(P, T_{out}, x)] \quad (23)$$

$$\Delta \bar{T} = \frac{(T_{in} - T) - (T_{out} - T)}{\ln \left(\frac{T_{in} - T}{T_{out} - T} \right)} \quad (24)$$

$$h_{out} = h^{liq}(P, T_{out}, x) \quad (25)$$

여기서 T 는 냉각수의 온도로 일정하게 주어지며, T_{in} 과 T_{out} 은 각각 기상의 도입 및 액상의 배출 온도, h_{in} 과 h_{out} 은 각각 기상의 도입 및 액상의 배출 엔탈피를 의미한다. 응축기로 도입되는 유량 F_{in} 은 다음과 같이 응축기와 환류드럼 간의 압력 강하를 고려한 식으로 표현된다.

$$F_{in} = C_v \sqrt{P_{condenser} - P_{reflux\ drum}} \quad (26)$$

온도 역전 현상 방지를 위한 두 흐름간의 열교환 제약 조건은 다음과 같다.

$$\kappa = (T_{in} - T)(T_{out} - T) > 0 \quad (27)$$

2-3-3. 환류드럼 모델

응축기로부터 유입되는 응축물은 환류드럼에 축적되게 된다. 도입되는 흐름은 액상만 존재하므로 이 모델은 액상의 holdup만을 고려하며, 다중 배출 흐름 등을 포함한다. 환류드럼은 외기에 노출되어 있다고 가정하여 내부 압력은 대기압과 액상의 holdup에 의해서 생기는 압력의 합으로 계산한다.

(1) 각 성분에 대한 물질 수지 및 에너지 수지

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} z_{in,i} - \sum F_{out} x_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (28)$$

$$\frac{dU}{dt} = F_{in} h_{in} - \sum F_{out} h^{liq} \quad (29)$$

(2) 환류드럼 내의 성분별 물 holdup 및 전체 에너지

$$M_i = M_{tot} x_i \quad (i=1, \dots, \text{NoComp}) \quad (30)$$

$$U = M_{tot} h - P_{sys} V_{vessel} \quad (31)$$

(3) 액상과 기상의 물분율의 합

$$\sum_{i=1}^{NC} x_i = \sum_{i=1}^{NC} y_i = 1 \quad (32)$$

(4) 환류드럼의 액위 계산

$$L^{liq} = \frac{M_{tot} \bar{V}_{liq}}{A_{vessel}} \quad (33)$$

2-3-4. 환류밸브 및 환류펌프 모델

환류밸브는 linear type의 밸브식을 적용하여 모델링하였으며, 환류펌프는 원심펌프 모델을 이용하였다. 두 장치 모두 환류드럼의 액상을 증류탑의 첫 번째 단으로 환류시키는 역할을 하므로 단지 액상의 흐름만을 다룬다. 따라서 상평형 관계식은 고려되지 않는다. 환류밸브 모델은 leakage를 고려하였으며, position을 지정함으로써 작동되도록 구성된다. 또한 환류펌프 모델은 펌프에 가해지는 동력의 변화에 따라서 압력 변화가 일어나도록 한다.

$$P^{drop} = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \left(\frac{F \bar{V}}{K(z + \epsilon)} \right)^2 \quad (34)$$

$$\left(\frac{\omega_{ref}}{\omega} \right)^4 \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_{ref}^{stat}} \right)^2 + \left(\frac{\omega_{ref}}{\omega} \right)^4 \left(\frac{Q}{Q_{ref}^{stat}} \right)^2 = 1 \quad (35)$$

식 (34)는 환류밸브의 압력강하를 나타낸 것이며, 식 (35)는 환류펌프의 흐름특성을 고려한 관계식이다. 여기서 K 는 밸브상수, z 는 밸브의 lifting position, ϵ 는 leakage, ω 는 펌프의 회전속도, Q 는 부피유량을 의미한다.

2-4. 물성값 계산 모델

본 연구의 회분식 증류 공정에서는 벤젠과 톨루엔의 2성분계 혼합물을 원료로 채택하였다. 이 혼합물은 두 성분간의 쌍극자 모멘트가 존재하지 않으므로 비교적 간단한 형태의 물성값 계산 모델에도 실제와 동일한 결과를 보인다. 따라서, 액상과 기상의 물성값 계산을 위한 모델은 이상기체 모델과 이상용액 모델을 적용하였다. 이 모델들은 Reid 등[16]이 제시한 계산법을 기초로 구성된다. 이 두 물성값

Table 1. Physical property data of benzene and toluene

	Benzene	Toluene
Molecular weight[kg/mol]	0.078	0.092
Boiling temperature[K]	353.2	383.8
Critical temperature[K]	562.2	591.8
Critical pressure[Pa]	48.9E+5	41.0E+5
Constants to calculate the isobaric heat capacity the ideal gas		
A	-3.392E+1	-2.435E+1
B	4.739E-1	5.125E-1
C	-3.017E-4	-2.765E-4
D	7.13E-8	4.911E-8
Reference temperature[K]	273.15	
Reference pressure[Pa]	1.013E+5	
Gas constant[J/mol · K]	8.314	
Liquid density of pure component[kg/m ³]	885	867
Standard enthalpy of formation for the ideal gas at reference temperature[J/mol]	8.298E+4	5.003E+4
Parameters for vapor pressure correlation		
a	-6.98273	-7.28607
b	1.33213	1.38091
c	-2.62863	-2.83433
d	-3.33399	-2.79168

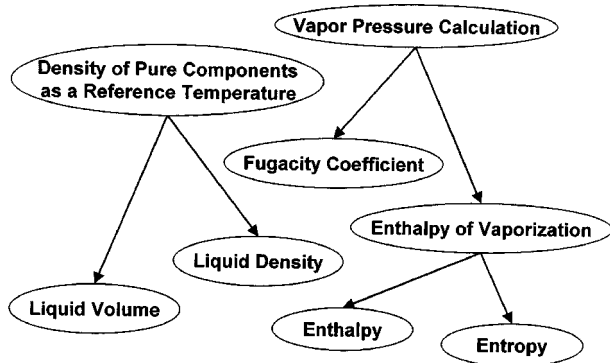


Fig. 3. Calculation scheme of ideal liquid model.

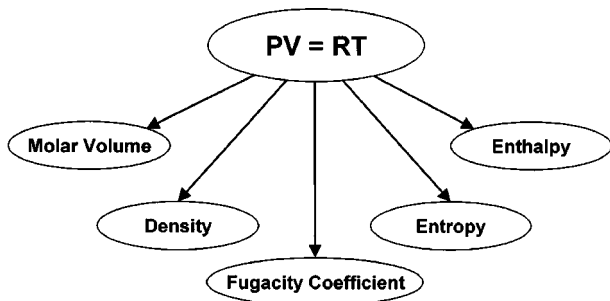


Fig. 4. Calculation scheme of ideal vapor model.

계산 모델은 주어진 온도, 압력 및 조성에서 포화증기압, 부피, 엔탈피, 엔트로피 등을 계산할 수 있도록 모델링되었다. Table 1에 두 성분의 물성값 계산식에 필요한 상수들을 나타내었다. Fig. 3과 4는 각각 기상과 액상의 물성값 계산 순서를 도식적으로 나타낸 것이다.

2-5. 전체 모델의 계층적 구성

본 연구에서 고려된 회분식 증류공정은 총 18단으로 구성된 증류탑을 중심으로 재비기, 응축기, 환류드럼, 환류밸브 및 환류펌프 등으로 구성된다. 본 연구에서는 회분식 증류공정의 상세 동적모사를 위하여 화학공정 범용 동적모사기 gPROMS 패키지를 이용하였다. 각각의 모델들은 재사용성(reusability)을 가지므로 하나의 모델로 동종

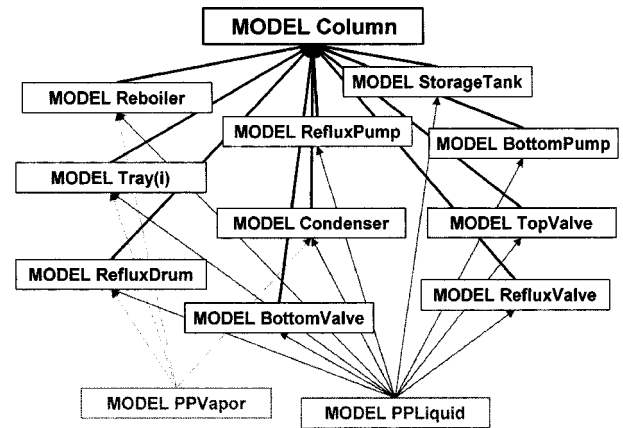


Fig. 5. Hierarchical structure of batch distillation column model.

의 여러 장치를 표현할 수 있으며, 전체 모델의 구성은 Fig. 5와 같이 계층적 구조(hierarchical structure)로 이루어지는데 각 모델들은 유기적 연결 관계를 갖는다. 각각의 공정장치 모델은 필요에 따라 액상과 기상의 물성값 계산 모델을 그 하위에 둘 수 있으며, 모든 공정장치의 연결은 최상위 모델인 MODEL Column에 의하여 이루어진다. 즉, 본 연구에서 증류탑 모델은 동특성을 표현하는 물리적 의미보다는 전체 모델의 총괄적 구성을 담당하는 최상위 모델로서의 의미를 더 많이 갖고 있다. 각각의 모델간의 흐름을 통해 전달되는 주요 변수는 유량(F), 조성(X), 온도(T), 압력(P), 엔탈피(H) 등이며, 이 변수들의 상호관계는 전체 모델링의 자유도(degree of freedom)를 결정하는데 가장 중요한 요소가 된다.

3. 대상 공정의 동적모사

3-1. 동적모사 방법

앞 절에서 논의한 바와 같이 회분식 증류공정의 수학적 모델은 물질 수지와 에너지 수치가 포함된 1,200여 개의 DAEs로 구성된다. 특히 증류탑 내부의 체단 모델은 weeping에 관련된 상관관계식을 포함하는 등 매우 상세하게 모델링되었으므로 수치적으로 많은 문제를 야기할 수 있는 stiff한 식들을 많이 포함하고 block의 형태로 표현될 때 sparse matrix를 유발할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 수치적 문제들을 효과적으로 풀어낼 수 있는 화학공정 범용 동적모사 패키지인 gPROMS를 이용하였다. 이 패키지는 대상 공정장치 및 물성값 계산에 대한 수학적 표현뿐만 아니라 공정의 운전조작에 대한 수학적 모델링을 수행할 수 있도록 해주며, 이들을 종합하여 전체 모델을 체계적으로 결합시킬 수 있는 고급 모델링 언어를 제공한다[2, 3, 9].

공정장치들의 크기 및 특성을 나타내는 파라미터들을 Table 2에 기술하였다. 이 파라미터들은 전형적인 증류공정에서 사용되는 값들을 고려하여 선정한 것이다. 예를 들어 각 단에서의 hole area는 active plate area의 6-8%정도가 되도록 선정하는 것이 일반적이며, 본 연구에서는 8%가 되도록 하였다. 또한 weir의 높이는 단 높이의 1/3이 되도록 선정하였다. 증류탑 내부의 단은 체단을 채택하였으며, 운전에 따라서 weeping이 일어날 수 있도록 모델링되었다. 증류탑의 이론단수는 18단으로 선정하였다. 응축기의 총괄열전달계수(overall heat transfer coefficient) U 및 마찰인자(friction factor)는 응축기의 배출온도가 증류탑으로부터의 도입 압력 조건에서 355 K 정도로 유지되도록 반복적 모사를 통하여 tuning되었다. 재비기 및 응축기의 최고 수위는 각각 2 m와 1 m로 선정하였다.

3-2. 초기조건 및 운전전략

Table 2. Process equipment characteristics

Device	Data
Column	Number of tray=18
Reboiler	Volume = 20 m ³ Area = 10 m ²
Trays	Volume = 0.3 m ³ Weir height = 0.1 m Weir length = 0.3 m Active plate area = 1 m ² Holes area = 0.08 m ² Dry pressure drop coefficient = 0.003 Aeration factor = 0.6
Condenser	Heat exchange area=21 m ² Overall heat transfer coefficient = 1,700 W/m ² /K Friction factor = 0.1
Reflux drum	Volume = 5 m ³ Area = 5 m ²
Reflux valve	Valve constant = 7.6E-6 Density of reference fluid = 1,000 kg/m ³
Reflux pump	Maximum power = 48 W
Product storage tank	Volume = 10 m ³ Area = 3 m ²

Table 3. Initial conditions

Device	Data
Reboiler	• Total holdup of liquid phase=1.8E+5 mol • Mole fraction of benzene in liquid phase=0.5
Trays	• Pressure=1.146E+5 Pa • Total holdup of liquid phase=0 mol • Mole fraction of benzene in liquid phase=0.5 • Pressure=1.013E+5 + 700 × i Pa (where, i = number of tray, 1, ..., 18)
Reflux drum	• Total holdup of liquid phase=0 mol • Mole fraction of benzene in liquid phase=0.58 • Temperature=330 K
Product storage tank	• Total holdup of liquid phase=0 mol • Mole fraction of benzene in liquid phase=0.8 • Temperature=300 K

화학공정의 동적모사에서의 초기조건은 대상 공정의 초기 상태를 기술할 뿐만 아니라 동적모사의 성공 여부를 판가름하는 중요한 요소가 된다[2, 3, 17]. 즉 초기조건은 미분방향이 포함된 공정의 공정 변수 및 상태 변수에 대한 수치적 해법에 있어서 가장 중요한 역할을 한다. 초기조건은 전체 모델링에서의 미분방정식과 그 개수가 일치한다. Table 3에 대상 공정의 초기조건을 기술하였다. 앞서 언급하였듯이 초기에 각 단의 액상 holdup이 존재하지 않는다는 개연성있는 초기조건을 사용하여 실제 공정운전 현상을 그대로 반영하도록 하였다. 이러한 초기조건은 수치적 해법에 있어서 매우 치명적인 장애가 될 수 있으며, 본 연구에서는 이의 극복을 위하여 0에 근접하는 매우 작은 수를 각 단의 액상 holdup의 초기조건으로 지정하였다. 일반적으로 초기조건을 지정해 주는 변수는 모델링에 의해서 결정되며, 모델링이 적절히 수행되지 않았거나 초기조건을 잘못 지정하였을 경우에는 index problem 또는 singularity error가 발생하게 된다[17].

앞서 2-1절에서 설명한 운전 절차를 토대로 대상 공정의 운전 조건을 결정하였다. 본 연구에서의 공정의 운전은 원료가 도입된 이후 재비기의 가열로부터 시작한다. 재비기는 초기에 최고 수위의 약 90% 상태에 있는 것으로 간주하였으며, 재비기에 가해지는 열량은 3,000 kW로 일정하게 주었다. 또한 환류드럼은 대기에 노출되어 있다고 가정하였으며 압력은 대기압에 액위의 축적으로 발생하는 압력을 더하

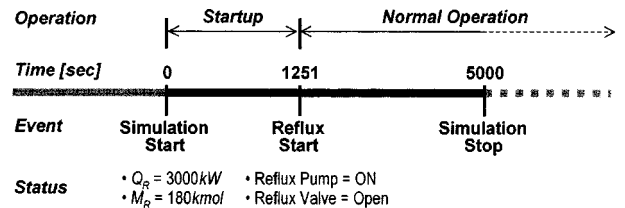
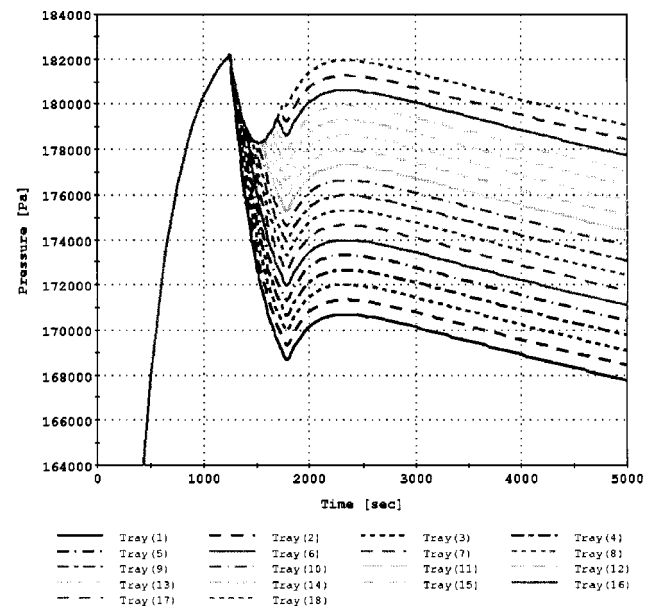
여 계산하였다. 환류의 시작은 환류드럼의 액위가 60%에 도달한 이후에 시작하였다. 운전개시 단계에서는 생성물의 배출없이 환류가 이루어지므로 환류비가 무한대로 나타나는 완전환류(total reflux)로 운전되었다.

4. 동적모사 결과 및 고찰

본 연구는 회분식 증류공정의 상세 동적 모델링을 바탕으로 운전개시 단계의 동특성 규명을 목적으로 수행되었다. 또한 본 연구의 동적모사는 구체적으로 공정 자체의 동특성을 알아보는 목적 이외에도 운전 절차에 따른 열역학적 상태 변수의 변화 관찰을 통한 대상 공정의 기초 설계 및 안전성 확보를 위한 공정 파라미터 선정도 목적으로 하였다. 동적모사는 gPROMS를 이용하여 수행하였으며, 운전개시(startup) 단계의 및 정상운전(normal operation) 단계의 일부를 포함하는 약 5,000초의 공정운전 시간에 대하여 주 메모리 512 MB의 4-slot CPU를 탑재한 SUN SPARC Enterprise 3000 Server에서 수행하였다. 시간에 따른 샘플링은 30초 간격으로 실시하고 이산사건이 나타나는 단계에서는 reinitialization을 해줌으로써 보다 작은 간격으로 샘플링하여 시간에 따른 급격한 변화를 모니터링할 수 있도록 고려하였으며, 이때 소요된 CPU time은 185.050초이다. Fig. 6은 대상 공정의 운전 절차에 따른 모사 결과의 history를 보여주는 것이다.

4-1. 증류탑 내부의 동적거동

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 공정의 운전이 개시되어 1,251초 후에 환류가 이루어졌다. 환류되는 액상의 흐름은 환류펌프 및 환류밸브에 의해서 증류탑의 최상단으로 유입된다. 각 단계에서의 시간에 따른 압

**Fig. 6. Operation time scale of simulation.****Fig. 7. Pressure profile at given trays.**

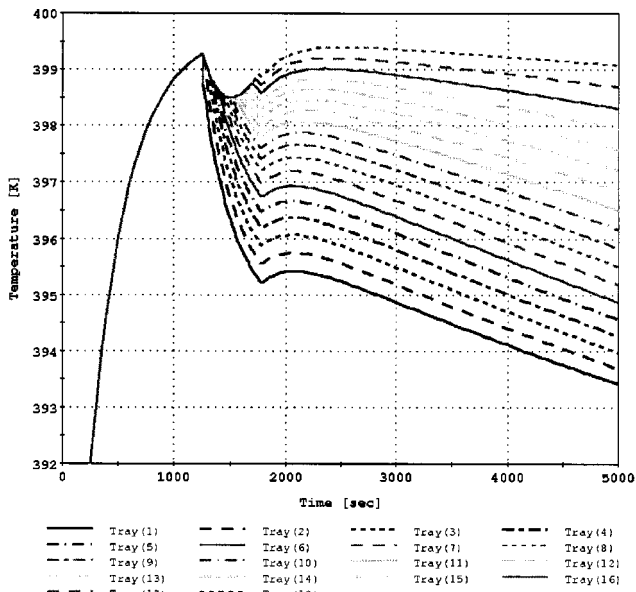


Fig. 8. Temperature profile at given trays.

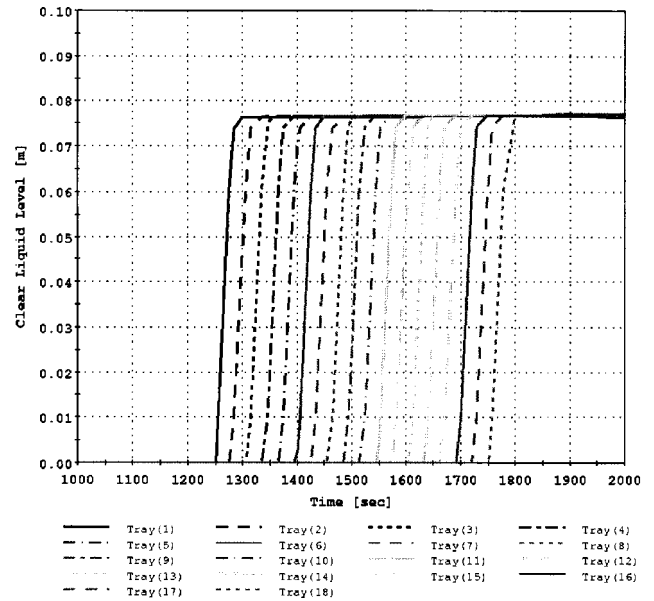


Fig. 10. Clear liquid level at given trays.

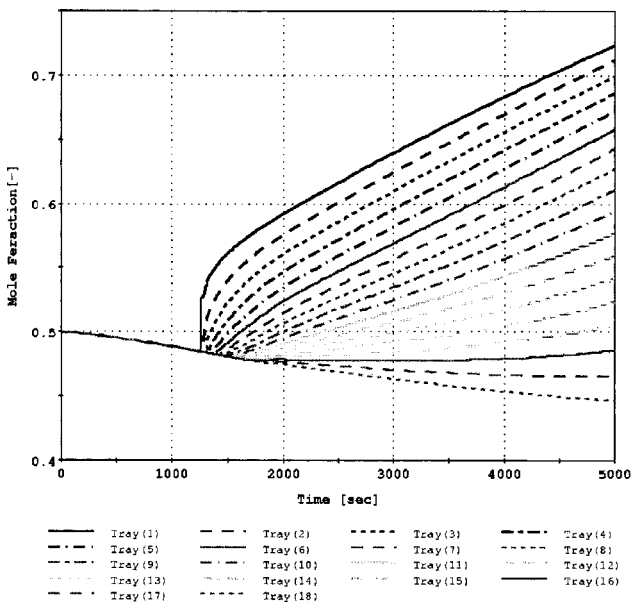


Fig. 9. Mole fraction of benzene at given trays.

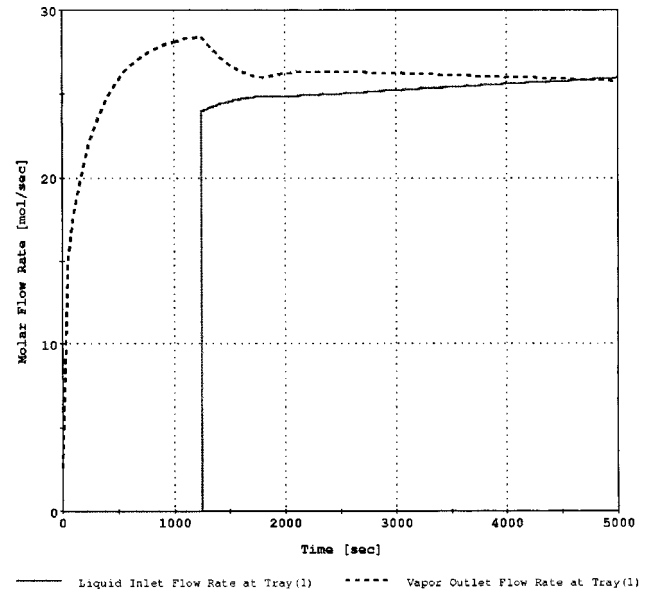


Fig. 11. Liquid inlet and vapor outlet flow rate at tray(1).

력 및 온도 변화를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 환류가 시작되기 전에는 모든 단의 온도 및 압력이 급격한 상승을 보인다. 환류가 시작되어 액상이 유입되면서 최상단인 tray(1)부터 두 변수 모두 급격히 하강하며, 단별로 차이는 있으나 모든 단에 액상이 채워진 약 1,800초 이후 다시 급격히 상승하여 완전한 하강을 이룬다. 온도와 압력 모두 상부에 위치한 단일수록 낮게 나타남을 알 수 있다. Fig. 9는 각 단의 액상에서의 시간에 따른 벤젠의 조성변화를 보이는 것이다. 환류가 일어나기 시작하면서 상부에 위치하는 단부터 조성이 급증하기 시작하며 시간이 지날수록 하부와 상부의 조성차가 점점 커지므로 물질의 분리가 효과적으로 나타남을 알 수 있다. 환류가 일어나기 시작하는 단계인 약 1,000초에서 2,000초 사이의 구간에 대하여 clear liquid의 액위 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 환류가 시작되면서 상단에 위치하는 단부터 액위가 채워지고 이러한 현상은 하부의 단까지 순차적으로 나타난다. 이 결과는 동적모사의 초기조건에 각 단의 액위가 존재

하지 않았다는 조건을 지정함으로써 나타난 것이다. 각 단의 weir의 높이가 0.1 m임을 감안할 때, 약 0.024 m 정도의 froth나 aerated liquid가 각 단별로 존재함을 알 수 있다. Fig. 11은 최상단 단인 tray(1)에서의 액상의 도입 유량과 기상의 배출 유량의 변화를 보인다. 점선으로 표시된 기상의 배출은 운전개시 초기 단계부터 나타나고 실선으로 표시된 액상의 도입은 환류가 시작되는 1,251초 부근에서부터 이루어짐을 알 수 있다. 환류펌프의 동력 및 환류밸브의 position을 일정하게 하여 환류가 이루어졌으므로 미소한 액상의 도입 유량 변화가 환류드럼의 압력변화에 의하여 나타났다.

4-2. 증류탑 주변 공정장치의 동적거동

본 연구의 대상 공정인 회분식 증류공정은 증류탑 이외에도 응축기, 재비기, 환류드럼, 환류펌프, 환류밸브, 탑상밸브(top valve), 탑저밸브(bottom valve), 탑저펌프, 저장탱크 등 다수의 주변 공정장치를 포함한다. 이 장치들은 본 공정이 운전되기 위해서 필수적인 것들이며, 특

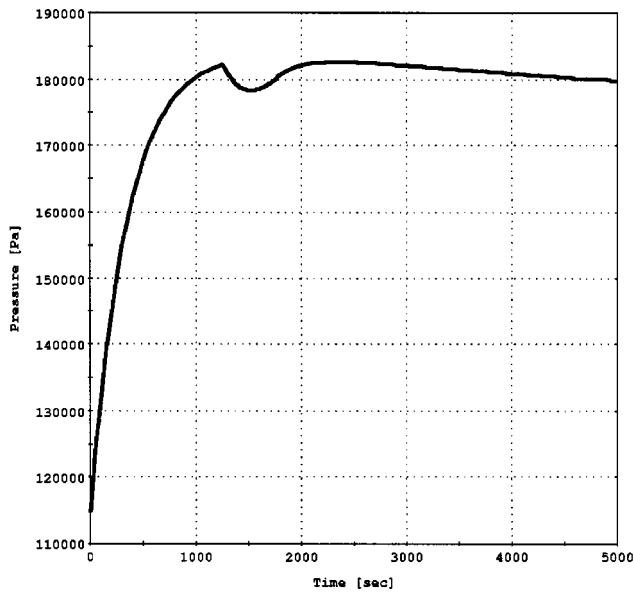


Fig. 12. Pressure profile at reboiler.

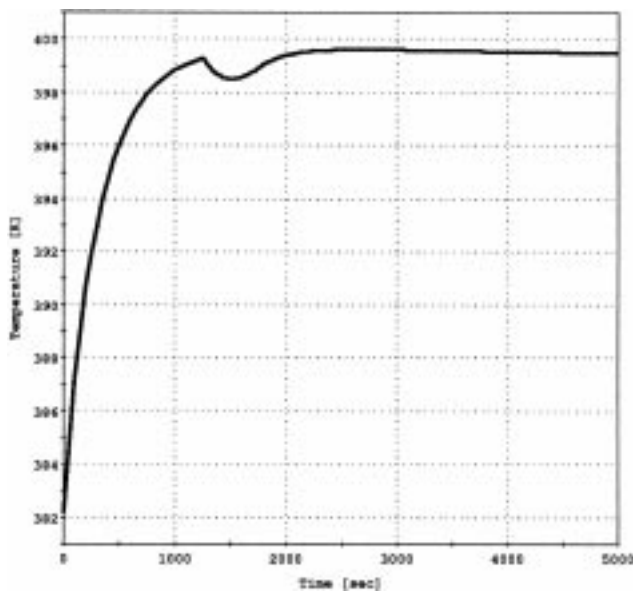


Fig. 13. Temperature profile at reboiler.

히 재비기, 응축기, 환류드럼 등은 그 동특성과 시간에 따른 상태 변수의 변화는 증류탑 자체에 많은 영향을 미친다. 따라서 이 장치들에 대한 동적모사 결과는 매우 중요하다 할 수 있다. Fig. 12와 13은 재비기의 압력 및 온도 변화를 나타낸다. 이 두 변수의 변화는 Fig. 7과 8에 보인 각 단계에서의 거동과 유사하게 나타나며 최 하단인 tray(18) 보다 약간 높게 나타남을 알 수 있다. 응축기 내에서의 동적거동은 Fig. 14의 열전달률 변화와 Fig. 15의 도입 및 배출 온도 변화로 표현하였다. 재비기에 가해지는 열량이 3,000 kW로 일정함을 고려할 때, 운전개시 후 2,500초가 지난 후에 응축기의 운전이 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 환류가 일어나기 전에 열교환률이 3,000 kW 넘어서는 현상은 원료에 포함된 내부에너지의 초과분이 제거되는 과정에서 발생한 것으로 1,251초 부근에서 발생하는 응축기 duty의 최고점은 응축기 운전 중 최고의 duty를 내는 점이라 할 수 있으며, 이는 응축기의 설계인자로 이용될 수 있다. 운전개시 후 2,500초가 지난 후 배출온도는 353 K 정도로 일정하게 유지되었으며, 약 180,000 Pa의 운

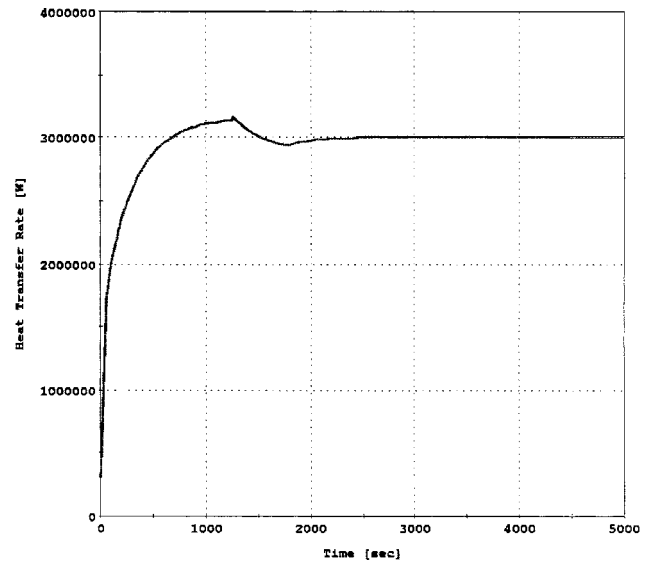


Fig. 14. Change of heat transfer rate at condenser.

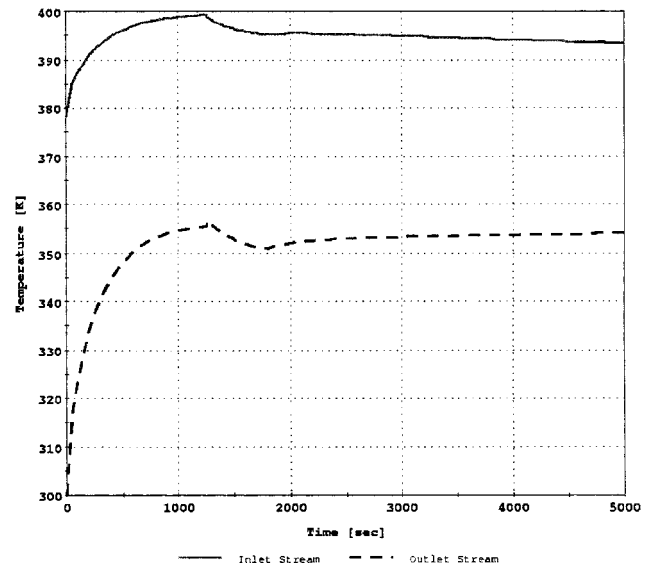


Fig. 15. Inlet and outlet temperature of condenser.

전 압력을 고려할 때, 완전 응축되어 환류드럼으로 배출됨을 알 수 있다. Fig. 16은 재비기와 환류원통의 액위 변화를 나타낸 것이다. 운전의 개시 후 재비기는 점차 감소하고 환류드럼은 점차 증가하며, 환류드럼의 액위는 환류가 시작되는 시점(1,251초)부터, 재비기는 모든 단계의 액위가 채워진 1,800초 이후부터 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

4-3. Weeping 유량의 예측

본 연구의 가장 큰 특징 중의 하나는 체단에서의 weeping 유량 계산을 위한 관계식이 체단 모델에 추가되었다는 것이다. Weeping은 증류탑 단효율을 감소시키는 원인이 되며 주로 체단과 밸브단(valve tray)에서 일어난다[13]. 증류탑 내의 하나의 단계에서 액상이 weeping되는 양은 downcomer를 통해 정상적으로 배출되는 액상의 유량에 비하여 일반적으로 매우 적게 나타난다. 그러나 적은 양이라도 단효율에 큰 영향을 미치므로 weeping 유량의 예측은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 weeping 유량의 계산을 위하여 Froude 수가 0.2 이하인 경우 Lockett and Banik correlation을, 0.2 이상인

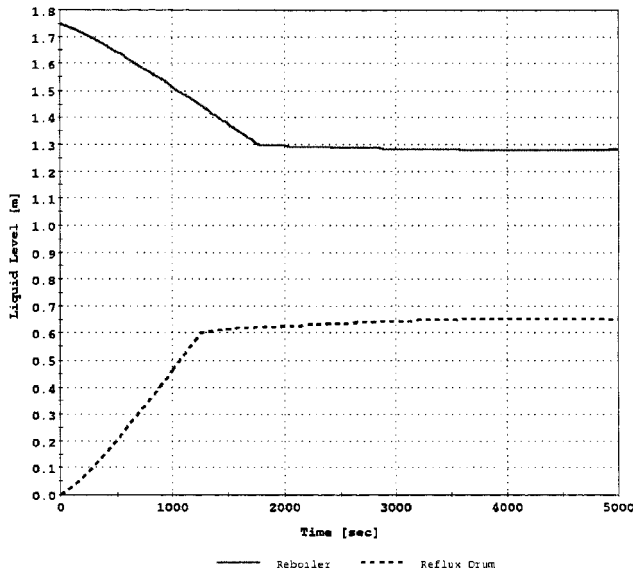


Fig. 16. Change of liquid level at reboiler and reflux drum.

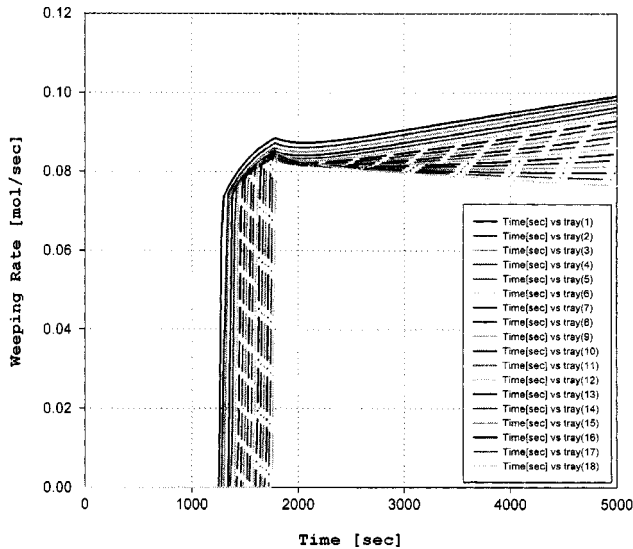


Fig. 17. Weeping rate profile at given trays.

경우 Colwell and O'Bara correlation을 적용하였다. 또한 각 단에서의 weeping ratio를 다음과 같이 정의하여, weeping이 심하게 일어나는 경우인 dumping이 나타나는 시점을 각 단 별로 예측할 수 있다.

$$\text{Weeping ratio} = \frac{W}{F_{w}^{liq} + W} \quad (36)$$

Fig. 17은 각 단에서의 시간에 따른 weeping 유량의 변화를 나타낸 것이다. 환류가 시작되어 액상이 각 단에 도입되는 순간에서 급격한 증가를 보이며, 계속되는 환류에 의하여 거의 일정하게 유지되나 시간이 지나면서 상부 단에서는 약간씩 증가하고 하부 단에서는 반대로 감소하는 경향을 보인다. 이는 재비기에서 가열되어 상승하는 기상의 도입 압력이 각 단별로 다르게 분포하기 때문이다. 각 단별 weeping ratio의 변화를 나타내는 3차원 그래프를 Fig. 18에 나타내었다. Weeping이 가장 심하게 나타나는 1,000초에서 2,000초 사이의 구간에 대하여 나타내었으며, 각 단에 환류된 액상이 도달하기 시작하면서 dumping이 일어나는 시간대가 상부 단부터 순차적으로 분포함을 알 수 있다. 일반적으로 회분식 증류공정의 설계에 있어서 단의

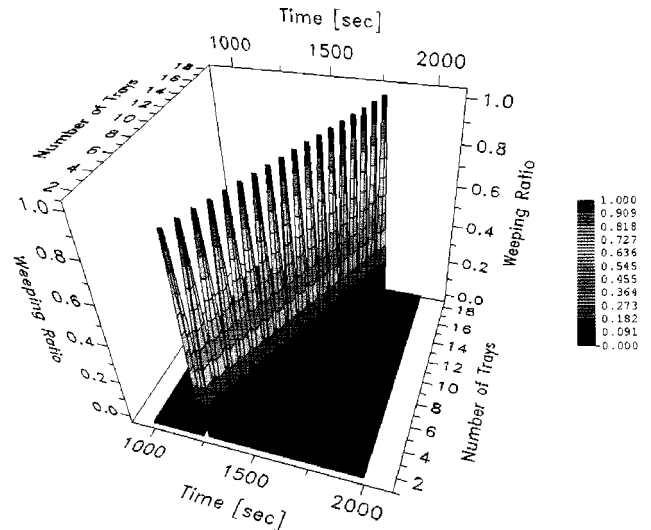


Fig. 18. Weeping ratio distribution.

설계는 최고의 기상부하(vapor load)와 액상부하가 나타나는 점을 기준으로 이루어지나 최소의 부하가 나타나는 점도 고려되어야 한다. 즉 최소의 기상부하에서 발생하는 dumping 현상은 단효율에 치명적인 영향을 미치며, 본 연구의 대상 공정과 같이 기상부하의 최대값과 최소값의 차이가 큰 경우는 단 설계에 있어서 그 특수성을 고려해야 한다.

5. 결 론

본 연구에서는 회분식 증류공정을 구성하는 공정장치 및 물성값 계산 모델을 구축하고 운전개시 절차를 포함하는 동적모사를 수행함으로써 열역학적 상태변수와 공정변수의 변화를 비롯한 공정의 운전개시에 따른 공정의 동적거동을 규명하고자 하였다. 수학적 모델은 체단을 비롯한 대상 공정을 구성하는 모든 장치와 물성값 계산을 위한 모델 및 대상 공정의 운전개시 절차의 수학적 표현을 포함하는 1,200여 개의 DAEs로 구성되었다. 특히, 체단 모델은 weeping 유량의 예측을 위한 실험적 상관관계식을 포함함으로써 기존의 연구들에 비하여 훨씬 상세하게 구성되었다. 구축된 모델의 동적모사를 위하여 이산사건의 처리에 효과적인 gPROMS 모델링 패키지를 이용하였으며, 이로써 대상 공정의 운전개시 절차에 따른 변수들의 이산적 변화를 명확히 규명할 수 있었다. 또한 공정운전의 모사를 위한 초기조건에서 각 단 및 환류드럼의 액위를 0으로 설정함으로써 기존의 연구에서 고려하지 못한 현실적인 운전개시 절차를 모사에 반영하였다. 동적모사를 통해 얻어진 결과는 앞서 살펴본 바와 같이 크게 세 부분으로 나눌 수 있으며, 특히 weeping 현상의 예측은 수치적 방법상의 어려움에도 불구하고 매우 개연성있는 결과를 보였다. 본 연구의 결과는 실제 공정의 설계 및 운전에 적용되어 안전성 및 효율성의 향상을 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 과학기술정책관리연구소(STEPI)와 LG 엔지니어링의 연구비 지원으로 수행되었으며, 재정적 지원에 감사드립니다.

사용기호

- A : cross sectional area [m²]
A_{exch} : heat exchange surface area [m²]

C_v	: friction factor for pressure drop between the condenser and the reflux drum [-]	out	: outlet flow
F	: molar flow rate [mol/sec]	p	: plate of tray
Fr	: Froude number [-]	r	: reboiler
h	: specific enthalpy [J/mol]	ref	: reference
h_c	: clear liquid level [m]	sys	: system
K	: valve constant [-]	tot	: total
L	: liquid level [m]	V	: vapor
L_w	: weir length [m]	vap	: vapor
M	: molar holdup [mol]	vessel	: vessel
P	: pressure [Pa]	w	: weir
ΔP	: pressure drop or pressure rise [Pa]		
Q	: heat transfer rate or volumetric flow rate [W] or [m ³ /sec]		
T	: temperature [K]		
t	: time [sec]		
U	: internal energy holdup [J]		
\bar{v}	: molar volume [m ³ /mol]		
W	: weeping rate [mol/sec]		
x	: mole fraction of liquid phase [-]		
y	: mole fraction of vapor phase [-]		
z	: valve plug position [-]		

그리스 문자

α	: dry pressure drop coefficient of tray [-]
β	: aeration factor of tray [-]
κ	: heat transfer constraint [-]
ρ	: density [kg/m ³]
Φ	: fugacity coefficient [-]

상첨자

liq	: liquid
max	: maximum
stat	: static
vap	: vapor

하첨자

h	: hole
i	: component
in	: inlet flow
L	: liquid
liq	: liquid

참고문헌

- Holland, C. D. and Athanasios, I. L.: "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems," McGraw-Hill, New York(1983).
- Barton, P. I.: Ph. D. Dissertation, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London, United Kingdom(1993).
- Oh, M.: Ph. D. Dissertation, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London, United Kingdom(1995).
- Oh, M. and Moon, J. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 764(1998).
- Oh, M., Jang, E. J. and Moon, J. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 109 (1998).
- Oh, M. and Moon, J. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 196(1998).
- Oh, M. and Jang, E. J.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 791(1997).
- Hwang, D., Oh, M. and Moon, I.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 151 (1998).
- Park, S. Y., Oh, M. and Moon, I.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 585 (1996).
- Oh, S. C., Oh, Y. S. and Yeo, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 366(1995).
- Olsen, I., Endrestøl, G. O. and Sira, T.: *Computers chem. Engng*, **21**, S193(1997).
- Furlonge, H. I., Sorensen, E. and Pantelides, C. C.: Paper presented at the 1998 AIChE Annual Meeting, Florida, November(1998).
- Kister, H. Z.: "Distillation Design," McGraw-Hill, New York(1992).
- Colwell, C. J. and O'Bara, J. T.: Paper presented at the AIChE National Spring Meeting, Houston, April(1989).
- Lockett, M. J. and Banik, S.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 561(1986).
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York(1987).
- Jarvis, R. B.: Ph. D. Dissertation, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London, United Kingdom(1993).