

증류공정의 Rigorous 모델링

한양대학교 공과대학 화학공학과 여영구

1. 서론

증류공정의 계산은 그 목적에 따라 새로운 증류공정의 설계를 위한 계산과 조업중인 기존 증류공정의 분석을 위한 계산의 두 가지로 구분하여 볼 수 있다. 설계를 위한 계산에서는 증류탑의 규격과 단 수 및 사용될 tray의 종류와 크기 등을 결정하게 되며 기존 증류공정의 분석을 위한 계산에서는 주어진 조건을 이용하여 조업자료에 부합되는 온도, 조성 및 유량 등을 구하게 된다. 증류공정에 대한 하나의 모델이 확립되면 위의 두 가지 목적에 두루 이용될 수 있으므로 여기에서는 주로 기존 증류공정의 모델링 및 모사에 초점을 맞추어 보기로 한다.

1950년대 이전의 증류 계산은 주로 수작업에 의해 이루어 졌다. Rigorous 계산방법 자체는 1930년대부터 이미 알려져 있었지만 이 방법들의 실제 적용은 아주 작은 증류탑을 제외하고는 불가능한 형편이었다. 그러나 컴퓨터의 활용이 보편화 되면서 rigorous 증류계산이 신속하고도 간편하게 이루어 질 수 있게 되었으며 아울러 1930년대 이래 이용되어 왔던 기존의 rigorous 계산방법들도 좀 더 효율적인 방법들로 대체되기 시작하였다. Rigorous 증류계산 방법은 기존 증류탑의 성능분석이나 새로운 증류공정의 설계, 그리고 공정 최적화 시스템의 기본 도구로서 아주 효과적으로 이용될 수 있다.

Rigorous 증류계산에서는 증류탑을 일련의 방정식 그룹으로 나타내며 이들 식을 풀어서 원하는 변수값들을 얻는다. 증류탑 내의 흐름들은 대개 moles/hour의 단위로 나타내며 혼합물 중의 각 성분들의 조성은 몰분율을 주로 이용한다. 기존 증류탑의 성능 분석이나 새로운 탑의 설계를 위한 rigorous 계산은 정상상태에서의 운전을 대상으로 하는데 여기에서는 평형을 이루는 정상상태를 대상으로 하였다. 그림 1은 일반적인 증류탑을 나타낸 것이다. 탑의 상부에 위치하는 단은 부분 응축기(condenser)이며 탑의 최하부에 위치하는 단은 재비기(reboiler)가 된다. 증류탑의 총 단 수는 N 이며 증류탑에서 처리되는 혼합물의 성분 수는 C 이다. 그림 2는 정상상태 하에서의 일반적인 평형단을 보인 것이다. 기상 및 액상 흐름으로부터 sidecut이 존재하며 열량 Q 는 단으로부터 외부로 열이 유출될 때 +, 탑 외부로부터 단으로 열이 유입될 때 -의 부호를 갖는 것으로 하였다.

2. 기본적인 Rigorous 증류모델식(MESH 식)

증류탑을 나타내는 기본적인 rigorous 모델식들은 탑 전체에 대한 물질수지, 에너지 수지 및 생성물의 조성관련 식들과 탑 내부의 각 단에서의 상평형 관계식 및 물질과 에너지 수지식들로 이루어 진다. 모델식에서는 기상 및 액상 흐름의 유량과 조성, 그리고 단의 온도들이 독립변수가 되며 평형상수, K 값, 그리고 엔탈피 들은 종속변수가 된다. 모델식을 이루는 물질수지(Material balances),

상평형 관계식(Equilibrium relationships), 조성의 합 관련식(Summation relations), 그리고 엔탈피 수지식(enthalpy balances)들을 합하여 흔히 MESH 식이라고 부르며 MESH 모델식에 나타나는 변수들은 상태변수라고도 부른다.

Rigorous 증류계산은 문제의 설정, MESH 변수들의 초기화, 모델식의 계산, 얻어진 해의 적합성 분석, 결과의 제시 및 적정성 평가 단계들로 이루어진다. 문제설정 단계에서는 설계를 목적으로 하는 경우 탑상 및 탑저 제품의 순도 및 유량이 주어지며 기존 공정의 모사를 목적으로 하는 경우 단 수와 원료 주입단 위치, sidecuts 등이 주어진다. 변수들의 초기화 과정에서는 주로 온도, 기상 및 액상 유량들에 대한 초기값들을 가정한다.

이제 여러가지 rigorous 계산방법에서 공통적으로 이용되는 MESH 모델식들을 살펴 보기로 한다. 사용 기호들은 그림 1 및 그림 2에 표시된 양들을 나타내며 $X_{i,j}$ 는 j번째 단에서의 I 성분의 양 X를 의미한다. j번째 단에서의 물질수지식 $M_{i,j}$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$M_{i,j} = V_{j+1}y_{i,j+1} + L_{j-1}x_{i,j-1} + F_jz_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} = 0 \quad (1)$$

이제

$$S_{V_j} = \frac{W_j}{V_j}, \quad S_{L_j} = \frac{U_j}{L_j} \quad (2)$$

로 두고

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j}, \quad x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} \quad (3)$$

인 관계를 이용하면

$$M_{i,j} = v_{i,j+1} + l_{i,j-1} + f_{i,j} - (1 + S_{V_j})v_{i,j} - (1 + S_{L_j})l_{i,j} = 0 \quad (4)$$

각 성분에 대한 상평형 관계식은

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (5)$$

(3)을 이용하면

$$E_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} - K_{i,j} \frac{l_{i,j}}{L_j} = 0 \quad (6)$$

각 단에서의 조성의 합은 1이므로 다음 관계를 얻을 수 있다.

$$S_{y,j} = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = \sum_{i=1}^c \frac{v_{i,j}}{V_j} - 1 = 0 \quad (7)$$

$$S_{x,j} = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = \sum_{i=1}^c \frac{l_{i,j}}{L_j} - 1 = 0 \quad (8)$$

각 단에서의 에너지 수지는

$$H_j = V_{j+1}h_{V_{j+1}} + L_{j-1}h_{L_{j-1}} + F_jh_{F_j} - (V_j + W_j)h_{V_j} - (L_j + U_j)h_{L_j} - Q_j = 0 \quad (9)$$

한편

$$V_j = \sum_{i=1}^c v_{i,j}, \quad L_j = \sum_{i=1}^c l_{i,j}, \quad F_j = \sum_{i=1}^c f_{i,j} \quad (10)$$

의 관계와 (2)를 이용하면

$$\begin{aligned} H_j &= h_{V_{j+1}} \sum_{i=1}^c v_{i,j+1} + h_{L_{j-1}} \sum_{i=1}^c l_{i,j-1} + h_{F_j} \sum_{i=1}^c f_{i,j} \\ &\quad - (1 + S_{V_j}) h_{V_j} \sum_{i=1}^c v_{i,j} - (1 + S_{L_j}) h_{L_j} \sum_{i=1}^c l_{i,j} - Q_j = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

을 얻는다. 위의 식(1)(또는 (4)), (5)(또는 (6)), (7)(또는 (8)), 그리고 (9)(또는 (11))은 MESH라 통칭된다. 총괄 물질수지는 (1)로부터 첫번째 단부터 j 번째 단까지의 합을 구하여 얻는다. 즉

$$\sum_{k=1}^j \sum_{i=1}^c M_{i,k} = L_0 - L_j + V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j (F_k - U_k - W_k) = 0$$

$L_0 = 0$ 이므로

$$L_j = V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j (F_k - U_k - W_k) \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (12)$$

한편 (1)에서 j 번째 단부터 N 번째 단까지의 합을 구하면

$$\sum_{k=j}^N \sum_{i=1}^c M_{i,k} = V_{N+1} - V_j + L_{j-1} - L_N + \sum_{k=j}^N (F_k - U_k - W_k) = 0$$

$V_{N+1} = 0$ 이므로

$$V_j = L_{j-1} - L_N + \sum_{k=j}^N (F_k - U_k - W_k) \quad (13)$$

1. Tridiagonal matrix 방법

Wang과 Henke에 의해 도입된 tridiagonal matrix 방법은 각 성분들의 조성 및 유량들을 신속하고도 간편하게 계산할 수 있는 유용한 방법으로서 후에 소개되는 대부분의 rigorous 증류계산에서 이용된다. Tridiagonal matrix 방법의 계산에는 Thomas 알고리즘이 널리 사용된다. Thomas 알고리즘에서는 matrix의 왼쪽 상부(즉 첫번째 단)에서부터 계산이 시작되며 matrix의 대각선 방향을 따라 동일한 계산이 반복 수행된다. 하나의 단에서의 계산인자는 그 이전 단에서의 인자들로부터 구하여 지기 때문에 단 수가 많을 경우 계산오차가 누적될 수 있다. 이를 피하기 위하여 오차의 누적을 초래할 수 있는 가감계산단계를 없앤 개선된 Thomas 방법을 이용하기도 한다.

이제 (5)와 (12)를 (1)에 대입하면

$$\begin{aligned} &\left\{ V_j - V_1 + \sum_{k=1}^{j-1} (F_k - U_k - W_k) \right\} x_{i,j-1} \\ &- \left\{ (V_j + W_j) K_{i,j} + V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j (F_k - U_k - W_k) + U_j \right\} x_{i,j} + V_{j+1} K_{i,j+1} x_{i,j+1} = -F_j z_{i,j} \end{aligned}$$

이를 다시쓰면

$$P_j x_{i,j-1} + Q_j x_{i,j} + R_j x_{i,j+1} = S_j \quad (14)$$

위에서

$$P_j = V_j - V_1 + \sum_{k=1}^{j-1} (F_k - U_k - W_k) \quad (2 \leq j \leq N)$$

$$Q_j = V_1 - (V_j + W_j) K_{i,j} + V_{j+1} - V_1 + \sum_{k=1}^j (F_k - U_k - W_k) + U_j \quad (1 \leq j \leq N)$$

$$R_j = V_{j+1} K_{i,j+1} \quad (1 \leq j \leq N-1)$$

$$S_j = -F_j z_{i,j} \quad (1 \leq j \leq N)$$

아울러

$$x_{i,N+1} = x_{i,0} = 0, \quad V_{N+1} = W_1 = U_N = 0$$

모든 단 ($j=1,2,\dots,N$)에 대하여 (14)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{bmatrix} Q_1 & R_1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ P_2 & Q_2 & R_2 & & & \vdots \\ 0 & P_3 & Q_3 & R_3 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & P_{N-1} & Q_{N-1} & R_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & P_N & Q_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ x_{i,3} \\ \vdots \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ \vdots \\ S_{N-1} \\ S_N \end{bmatrix} \quad (15)$$

이를 다시 정리하면

$$\begin{bmatrix} 1 & r_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & r_2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & 1 & r_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{i,1} \\ x_{i,2} \\ \vdots \\ x_{i,N-1} \\ x_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_{N-1} \\ s_N \end{bmatrix} \quad (16)$$

위에서

$$r_j = \frac{R_j}{Q_j - r_{j-1} P_j} \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (17)$$

$$s_j = \frac{S_j - s_{j-1} P_j}{Q_j - r_{j-1} P_j} \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (18)$$

로 주어진다. (16)으로부터 $x_{i,j}$ 는 다음과 같이 얻어진다 ($r_0 = s_0 = 0$).

$$\begin{cases} x_{i,N} = s_N \\ x_{i,j} = s_j - r_j x_{i,j+1} \quad (1 \leq j \leq N-1) \end{cases} \quad (19)$$

$v_{i,j}$ 를 구하고자 하는 경우에도 위와 유사한 과정을 따른다.

흡수인자 $A_{i,j}$ 를

$$A_{i,j} = \frac{L_j}{K_{i,j}V_j} \quad (20)$$

와 같이 정하면 (6)으로부터

$$l_{i,j} = \frac{L_j}{K_{i,j}V_j} v_{i,j} = A_{i,j} v_{i,j} \quad (21)$$

을 얻는다. 이를 (4)에 대입하면

$$M_{i,j} = v_{i,j+1} + A_{i,j-1}v_{i,j-1} + f_{i,j} - (1+S_{V_j})v_{i,j} - (1+S_{L_j})A_{i,j}v_{i,j} = 0$$

이를 다시 쓰면

$$A_{i,j-1}v_{i,j-1} + B_j v_{i,j} + v_{i,j+1} = D_j \quad (22)$$

위에서

$$B_j = -1 - S_{V_j} - (1 + S_{L_j})A_{i,j}, \quad D_j = -f_{i,j}$$

이다. 모든 단에 대하여 (22)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{bmatrix} B_1 & 1 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ A_{i,1} & B_2 & 1 & & & \vdots \\ 0 & A_{i,2} & B_3 & 1 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & A_{i,N-2} & B_{N-1} & 1 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & A_{i,N-1} & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{i,1} \\ v_{i,2} \\ v_{i,3} \\ \vdots \\ v_{i,N-1} \\ v_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \vdots \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (23)$$

이로부터 다음 관계를 얻는다.

$$\begin{bmatrix} 1 & p_1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & p_2 & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 1 & p_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_{i,1} \\ v_{i,2} \\ \vdots \\ v_{i,N-1} \\ v_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{N-1} \\ q_N \end{bmatrix} \quad (24)$$

위에서

$$p_j = \frac{1}{B_j - p_{j-1}A_{i,j-1}} \quad (1 \leq j \leq N-1) \quad (25)$$

$$q_j = \frac{D_j - q_{j-1}A_{i,j-1}}{B_j - p_{j-1}A_{i,j-1}} \quad (1 \leq j \leq N) \quad (26)$$

으로 주어지며 $A_{i,0} = p_0 = q_0 = 0$ 이다. (24)로부터

$$\begin{cases} v_{i,N} = q_N \\ v_{i,j} = q_j - p_j v_{i,j+1} \quad (1 \leq j \leq N-1) \end{cases} \quad (27)$$

$l_{i,j}$ 를 계산하는 과정도 앞의 두 경우와 유사하다. 우선 상대 휘발도 $\alpha_{i,j}$ 와 stripping인자 $S_{i,j}$ 를 각각

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} \quad (28)$$

$$S_{i,j} = \frac{K_{b,j}V_j}{L_j}, \quad S_{i,j} = \frac{K_{i,j}V_j}{L_j} = \alpha_{i,j}S_{b,j} \quad (29)$$

와 같이 정의한다. 위에서 하첨자 b 는 기준이 되는 성분(가상적인 성분일 수도 있다)을 나타낸다. 한편 R_{L_j} 와 R_{V_j} 를 각각

$$R_{L_j} = 1 + \frac{U_j}{L_j} = 1 + S_{L_j} \quad (30)$$

$$R_{V_j} = 1 + \frac{W_j}{V_j} = 1 + S_{V_j} \quad (31)$$

와 같이 정의한다. (6)에 (28)과 (29)를 대입하면

$$v_{i,j} = \frac{K_{i,j}V_j}{L_j} l_{i,j} = \frac{K_{i,j}}{K_{b,j}} \frac{K_{b,j}V_j}{L_j} l_{i,j} = \alpha_{i,j} S_{i,j} l_{i,j} \quad (32)$$

위에서 얻은 (30), (31), (32)를 (4)에 대입하면

$$l_{i,j-1} - (R_{L_j} + \alpha_{i,j} S_{b,j} R_{V_j}) l_{i,j} + \alpha_{i,j} S_{b,j+1} l_{i,j+1} = -f_{i,j} \quad (33)$$

위의 관계를 다시 쓰면

$$l_{i,j-1} + W_j l_{i,j} + Z_j l_{i,j+1} = G_j \quad (34)$$

위에서

$$W_j = -R_{L_j} - \alpha_{i,j} S_{b,j} R_{V_j}, \quad Z_j = \alpha_{i,j+1} S_{b,j+1}, \quad G_j = -f_{i,j} \quad (35)$$

이를 다시 쓰면 $l_{i,0} = l_{i,N+1} = 0$ 이므로

$$\begin{bmatrix} W_1 & Z_1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & W_2 & Z_2 & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & 1 & W_{N-1} & Z_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 1 & W_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{i,1} \\ l_{i,2} \\ \vdots \\ l_{i,N-1} \\ l_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_1 \\ G_2 \\ \vdots \\ G_{N-1} \\ G_N \end{bmatrix} \quad (36)$$

이로부터

$$\begin{bmatrix} 1 & p_1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & p_2 & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & 1 & p_{N-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{i,1} \\ l_{i,2} \\ \vdots \\ l_{i,N-1} \\ l_{i,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_{N-1} \\ q_N \end{bmatrix} \quad (37)$$

위에서

$$p_j = \frac{Z_j}{W_j - p_{j-1}} \quad (i \leq j \leq N-1), \quad q_j = \frac{G_j - q_{j-1}}{W_j - p_{j-1}} \quad (i \leq j \leq N), \quad p_0 = q_0 = 0 \quad (38)$$

(37)로부터 $l_{i,j}$ 는 다음과 같이 얻어진다.

$$\begin{cases} l_{i,N} = q_N \\ l_{i,j} = q_j - p_j l_{i,j+1} \quad (1 \leq j \leq N-1) \end{cases} \quad (39)$$

2. Rigorous 증류계산 방법

4-1. Bubble-point(BP) 방법

BP 방법에서는 상평형 식과 조성 합산식을 이용하여 단 온도를 계산한다. BP 방법은 비등점이 서로 크게 차이가 나지 않는 물질들의 혼합물이나 이상혼합물, 혹은 증발잠열보다 조성이 온도에 더 큰 영향을 미치는 거의 이상적인 혼합물에 적합한 것으로 알려져 있다.

(a)로부터 condenser load Q_1 은

$$Q_1 = V_2 h_{v2} + F_1 h_{F1} - V_1 h_{V1} - (L_1 + U_1) h_{L1}$$

그런데 (12)로부터

$$V_2 = L_1 + V_1 + U_1 + W_1 - F_1 \quad (40)$$

이므로

$$Q_1 = (L_1 + V_1 + U_1 + W_1 - F_1) h_{v2} - V_1 h_{V1} - (L_1 + U_1) h_{L1} + F_1 h_{F1} \quad (41)$$

Reboiler duty Q_N 은 (9)로부터 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\sum_{j=1}^N Q_j = -V_1 h_{V1} - L_N h_{LN} + \sum_{j=1}^N (F_j h_{Fj} - U_j h_{Lj} - W_j h_{Vj})$$

따라서

$$Q_N = -V_1 h_{V1} - L_N h_{LN} + \sum_{j=1}^N (F_j h_{Fj} - U_j h_{Lj} - W_j h_{Vj}) - \sum_{j=1}^{N-1} Q_j \quad (42)$$

V_j 는 (9)와 (12)로부터 얻을 수 있다. (12)를 (9)에 대입하면

$$\begin{aligned} & (h_{L_{j-1}} - h_{V_j}) V_j + (h_{V_{j+1}} - h_{L_j}) V_{j+1} \\ &= (h_{L_j} - h_{V_{j-1}}) \sum_{k=1}^{j-1} (F_k - U_k - W_k) + F_j (h_{L_j} - h_{F_j}) + W_j (h_{V_j} - h_{L_j}) + Q_j \end{aligned}$$

이를 다시 쓰면

$$a_j V_j + b_j V_{j+1} = d_j \quad (43)$$

위에서

$$\begin{cases} a_j = h_{L_{j-1}} - h_{V_j}, & d_j = h_{V_{j+1}} - h_{L_j} \\ d_j = (h_{L_j} - h_{L_{j-1}}) \sum_{k=1}^{j-1} (F_k - U_k - W_k) + F_j (h_{L_j} - h_{F_j}) + W_j (h_{V_j} - h_{L_j}) + Q_j \end{cases} \quad (44)$$

V_1 은 입력데이터로서 알고 있는 양이며 V_2 는 (40)에 의해 얻어지므로 (43)으로부터

$$V_{j+1} = \frac{d_j - a_j V_j}{b_j} \quad (2 \leq j \leq N-1) \quad (45)$$

L_j 는 위의 결과를 이용하여 (12)로부터 얻을 수 있다.

BP방법의 계산과정에서 조성 $x_{i,j}$ 와 $y_{i,j}$ 는 다음과 같이 보정시켜준다.

$$x_{i,j} = \frac{x_{i,j}}{\sum_{i=1}^c x_{i,j}}, \quad y_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{\sum_{i=1}^c y_{i,j}} \quad (46)$$

k 번째 BP 계산과정에서의 수렴성 판단은 다음 기준에 따른다.

$$J_T = \sum_{j=1}^N \{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}\}^2 \leq \varepsilon N \quad (0 < \varepsilon < 1) \quad (47)$$

BP 알고리즘을 요약해 보면 다음과 같다.

단계 1: 입력변수($F_j, Z_{i,j}, T_{Fj}, P_{Fj}, h_{Fj}, P_j, U_j, W_j, Q_j, N$)를 지정한다.

단계 2: T_j 와 V_j 의 초기값을 가정한다.

단계 3: Thomas 방법 (19)에 의해 $x_{i,j}$ 를 계산하고 (46)에 따라 보정시킨다.

단계 4: 비등점 계산방법을 이용하여 (5)로부터 새로운 T_j 와 $y_{i,j}$ 를 구한다.

단계 5: (41)과 (42)로부터 Q_1 과 Q_N 을 계산한다.

단계 6: (45)와 (12)로부터 V_j 와 L_j 를 순차적으로 계산한다.

단계 7: (47)의 기준에 따라 수렴성을 판단한다. 수렴하지 않으면 단계 (3)으로 되돌아 간다.

4-2. Sum-rates(SR) 방법

SR 방법은 흡수탑이나 stripper의 모델링에 적합하다. 특히 비등점 차이가 큰 비응축성 혼합물인 경우 이 방법이 적절히 이용될 수 있다. SR 방법은 Sujata와 McNeese에 의해 처음 소개되었으며 Burningham과 Otto는 SR 방법에서의 물질수지식의 풀이에 tridiagonal matrix 방법을 적용하였다. SR이라는 이름은 Friday와 Smith가 처음 사용하였는데 각 성분들의 유량은 tridiagonal matrix 방법에 의해 계산되며 액상 및 기상의 총 유량은 이들 성분 유량들을 합하여 얻으므로 SR이라는 이름이 붙여졌다. SR 방법에서는 온도가 주요 변수로서 단에서의 에너지 수지식을 Newton-Raphson 방법에 의해 풀어 얻는다. SR 계산에 있어서 조성이 온도에 미치는 영향은 엔탈피나 증발 잠열이 미치는 영향에 비해 매우 작다. 널리 이용되는 SR 방법으로서 Burningham-Otto 알고리즘과 Tsuboka-Katayama 등은 알고리즘을 정리해 보면 다음과 같다.

(1) Burningham-Otto 알고리즘

Burningham-Otto 알고리즘은 앞에서 언급한 BP알고리즘과 유사하다. k 번째 반복계산 단계에서 얻은 액상유량을 $L_j^{(k)}$, 기상유량을 $V_j^{(k)}$ 라 하면 $k+1$ 번째 계산단계에서는

$$L_j^{(k+1)} = L_j^{(k)} \sum_{i=1}^c x_{i,j} \quad V_j^{(k+1)} = V_j^{(k)} \sum_{i=1}^c y_{i,j} \quad (48)$$

과 같이 보정해 준다.

단계 1: 입력변수($F_j, Z_{i,j}, T_{Fj}, P_{Fj}, h_{Fj}, P_j, U_j, W_j, Q_j, N$)를 지정한다.

단계 2: T_j 와 V_j 의 초기값을 가정한다.

단계 3: Thomas 방법 (19)에 의해 $x_{i,j}$ 를 계산한다.

단계 4: 식 (48)로부터 L_j 를 구하고 이를 이용하여 (13)으로부터 V_j 를 얻는다.

단계 5: 식 (46)에 의하여 $x_{i,j}$ 를 보정시키고 이를 이용하여 (5)로부터 $y_{i,j}$ 를 구한 다음 (46)에 의해 보정시킨다.

단계 6: (9)로부터 T_j 를 계산한다.

단계 7: (47)의 기준을 이용하여 T_j 의 수렴성을 판단한다. 수렴하지 않으면 단계 (3)으로 되돌아간다.

(2) Tsuboka-Katayama 알고리즘

Tsuboka-Katayama 알고리즘은 단열 등은 추출공정의 계산에 적절히 이용될 수 있다. k 번째 반복계산에서 얻은 j 단에서의 액상유량의 조성을 $x_{i,j}^{(k)}$, 기상유량을 $V_j^{(k)}$ 라 하면 수렴성 판단기준을 다음과 같이 정할 수 있다.

$$J_X = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^c |x_{i,j}^{(k)} - x_{i,j}^{(k-1)}| \leq \epsilon_X \quad (49)$$

$$J_V = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right\}^2 \leq \epsilon_V \quad (50)$$

단계 1: 입력변수($F_j, Z_{i,j}, T_{Fj}, P_{Fj}, h_{Fj}, P_j, U_j, W_j, Q_j, N$)를 지정한다.

단계 2: V_j 와 $x_{i,j}$ 의 초기값을 가정한다.

단계 3: (12)에 의해 L_j 를 계산하고 (1)로부터 $y_{i,j}$ 를 구한 다음 $K_{i,j}$ 를 계산한다.

단계 4: Thomas 방법 (19)에 의해 $x_{i,j}$ 를 계산한다.

단계 5: (49)의 기준을 이용하여 $x_{i,j}$ 의 수렴성을 판단한다. 수렴하면 단계 (6)을 진행한다. 수렴하지 않으면

- 1) (46)에 따라 $x_{i,j}$ 를 보정한다.
- 2) 정밀한 열역학적 관계식을 이용하여 새로운 $K_{i,j}$ 를 계산한다.
- 3) (5)로부터 새로운 $y_{i,j}$ 를 구한 다음 (46)에 따라 보정한다.
- 4) 다시 2)에서와 같이 새로운 $K_{i,j}$ 를 계산하고 단계 4로 되돌아 간다.

단계 6:(5)로부터 $y_{i,j}$ 를 구한 다음 (48)로부터 V_j 를 계산한 후 (12)에 의해 L_j 를 얻는다.

단계 7:(50)의 기준을 이용하여 V_j 의 수렴성을 판단한다. 수렴하지 않으면 단계 4로 되돌아간다.

SR 방법은 증류계산에 적용할 수 있으나 에너지 수지식만이 독립함수로서 작용하기 때문에 재비기나 응축기 load와 환류비(reflux ratio) 등이 사전에 정해져야 한다. SR 방법은 Monsanto사의 FLOWTRAN의 ABSBR 단계에서 이용되며 ASPENPlus의 일반용 판에 일부 수록되어 있다.

4-3. Newton-Raphson(NR) 방법

NR방법은 Simultaneous correction(SC)방법이라고도 불리운다. NR방법 가운데에는 Naphtali와 Sandholm에 의한 방법과 Goldstein과 Stanfield가 제안한 방법이 가장 널리 이용된다. 이들 외에도 Ishii와 Otto, Gallun과 Holland, Ferraris, Ricker와 Grens, Kubicek등이 제시한 방법들이 있다. NR 방법은 Block과 Hegner, Wu와 Bishnoi, 그리고 Bondy에 의해 3상 혼합물의 증류공정에 확대 적용되었으며 Holland 및 Rafal등에 의해 반응증류 공정에 적용된 바 있다. NR방법에서는 MESH 모델식들을 한꺼번에 해결하는데 rigorous방법들 가운데에서 초기값에 가장 민감한 방법이다. 경우에 따라서는 해에 근접한 초기값이 요구되기도 한다. 따라서 초기값의 계산을 위해 BP나 SR 방법이 먼저 이용되기도 한다. 이제 널리 이용되는 Naphtali와 Sandholm에 의한 NR방법을 중심으로 살펴보기로 한다.

Naphtali와 Sandholm에 의한 SC 방법에서는 물질수지 $M_{i,j}$ 는 (4), 상평형 관계식 $E_{i,j}$ 는 (6), 에너지 수지 H_j 는 (11) 을 이용한다. 이제

$$\underline{X}_j = \begin{bmatrix} V_{l,j} \\ \vdots \\ V_{c,j} \\ T_j \\ l_{l,j} \\ \vdots \\ l_{c,j} \end{bmatrix}, \quad \underline{F}_j = \begin{bmatrix} H_j \\ M_{l,j} \\ \vdots \\ M_{c,j} \\ E_{l,j} \\ \vdots \\ E_{c,j} \end{bmatrix}, \quad \underline{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix}, \quad \underline{F} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \vdots \\ F_N \end{bmatrix} \quad (51)$$

로 두면 MESH 식은

$$\underline{F}(\underline{X}) = 0 \quad (52)$$

와 같은 비선형 방정식으로 나타낼 수 있다. Newton-Raphson방법을 이용한 이 방정식의 풀이에서

$k+1$ 번째 반복계산 과정에서의 해 \underline{X}^{k+1} 은

$$\underline{X}^{k+1} = \underline{X}^k + d\Delta\underline{X}^k \quad (0 < d \leq 1) \quad (53)$$

으로 주어진다. 위에서

$$\Delta\underline{X}^k = -\left(\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{X}}\right)_{\underline{X}^k}^{-1} \cdot \underline{F}(\underline{X}^k) \quad (54)$$

Jacobian $\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{X}}$ 는

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{X}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_1} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial X_N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial X_1} & \frac{\partial F_N}{\partial X_2} & \cdots & \frac{\partial F_N}{\partial X_N} \end{bmatrix} \quad (55)$$

으로 나타내어 진다. 위에서

$$\frac{\partial F_i}{\partial X_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial H_i}{\partial v_{1,j}} & \frac{\partial H_i}{\partial v_{2,j}} & \cdots & \frac{\partial H_i}{\partial l_{c,j}} \\ \frac{\partial M_{1,i}}{\partial v_{1,j}} & \frac{\partial M_{1,i}}{\partial v_{2,j}} & \cdots & \frac{\partial M_{1,i}}{\partial l_{c,j}} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial E_{c,i}}{\partial v_{1,j}} & \frac{\partial E_{c,i}}{\partial v_{2,j}} & \cdots & \frac{\partial E_{c,i}}{\partial l_{c,j}} \end{bmatrix} \quad (56)$$

이 된다. F_j 는 X_{j-1}, X_j, X_{j+1} 의 함수이므로 $i < j-1$ 이나 $i > j+1$ 이면 $\partial F_i / \partial X_j = 0$ 이다. 즉 (55)

로부터

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial \underline{X}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_1} & \frac{\partial F_1}{\partial X_2} & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_1} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2} & \frac{\partial F_2}{\partial X_3} & & & \\ \vdots & \ddots & & \ddots & & \\ \vdots & & \ddots & \frac{\partial F_{N-1}}{\partial X_{N-2}} & \frac{\partial F_{N-1}}{\partial X_{N-1}} & \frac{\partial F_{N-1}}{\partial X_N} \\ 0 & & & & \frac{\partial F_N}{\partial X_{N-1}} & \frac{\partial F_N}{\partial X_N} \end{bmatrix} \quad (57)$$

(4), (6), (11) 을 이용하면 (56)으로부터

$$\frac{\partial F_j}{\partial X_{j-1}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial H_j}{\partial v_{1,j-1}} & \cdots & \frac{\partial H_j}{\partial l_{c,j-1}} \\ \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} & \cdots & \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{c,j-1}} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} & \cdots & \frac{\partial E_{c,j}}{\partial l_{c,j-1}} \end{bmatrix} \quad (58)$$

위에서

$$\frac{\partial H_j}{\partial v_{1,j-1}} = \cdots = \frac{\partial H_j}{\partial v_{c,j-1}} = 0, \quad \frac{\partial H_j}{\partial T_{j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial h_{L_{j-1}}}{\partial T_{j-1}},$$

$$\frac{\partial H_j}{\partial l_{1,j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial h_{L_{j-1}}}{\partial l_{1,j-1}} + h_{L_{j-1}}, \dots, \frac{\partial H_j}{\partial l_{c,j-1}} = L_{j-1} \frac{\partial h_{L_{j-1}}}{\partial l_{c,j-1}} + h_{L_{j-1}},$$

$$\frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} = \dots = \frac{\partial M_{1,j}}{\partial v_{c,j-1}} = 0, \quad \frac{\partial M_{1,j}}{\partial T_{j-1}} = 0, \quad \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{1,j-1}} = 1, \quad \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{2,j-1}} = \dots = \frac{\partial M_{1,j}}{\partial l_{c,j-1}} = 0$$

$$\frac{\partial M_{c,j}}{\partial v_{1,j-1}} = \dots = \frac{\partial M_{c,j}}{\partial v_{c,j-1}} = 0, \quad \frac{\partial M_{c,j}}{\partial T_{j-1}} = 0, \quad \frac{\partial M_{c,j}}{\partial l_{1,j-1}} = 0, \dots, \quad \frac{\partial M_{c,j}}{\partial l_{c,j-1}} = 1$$

$$\frac{\partial E_{1,j}}{\partial v_{1,j-1}} = \dots = \frac{\partial E_{1,j}}{\partial l_{c,j-1}} = 0, \dots, \quad \frac{\partial E_{c,j}}{\partial v_{1,j-1}} = \dots = \frac{\partial E_{c,j}}{\partial l_{c,j-1}} = 0$$

$$\frac{\partial F_j}{\partial X_j}, \frac{\partial F_j}{\partial X_{j+1}} \text{ 도 같은 방법으로 구할 수 있다.}$$

계산과정에서의 수렴성 판정은 다음과 같은 기준을 이용한다.

$$J_s = \sum_{j=1}^N \left\{ H_j^2 + \sum_{i=1}^c (M_{i,j}^2 + E_{i,j}^2) \right\} \leq \epsilon_s \quad (59)$$

(53)에서 d는 Fibonacci방법과 같은 적절한 최적화 기법을 이용하여 정한다.

Naphtali-Sandholm SC 알고리즘을 요약해 보면 다음과 같다.

단계 1: 입력변수 $(F_j, Z_{i,j}, T_{Fj}, P_{Fj}, h_{Fj}, P_j, U_j, W_j, Q_j, N)$ 를 지정한다.

단계 2: T_j 와 L_j, V_j 의 초기값을 가정하고 (2) 로부터 S_{Lj} 와 S_{Vj} 를 구한다.

단계 3: $v_{i,j}$ 와 $l_{i,j}$ 의 초기값을 가정한다.

단계 4: (59)의 기준에 따라 수렴성을 조사한다. 수렴하면 (10)으로부터 v_j 와 L_j 를 계산하고 필요에 따라 H_1 과 H_N 으로부터 Q_1 과 Q_N 을 구한다.

단계 5: 수렴하지 않으면 (53)으로부터 변수값들을 다시 계산한다.

단계 6: (59) 를 최소로 하여 주는 (53)의 d 를 구하고 새로운 $v_{i,j}, l_{i,j}, T_j$ 를 계산한 후

단계 4로 되돌아 간다.

Christiansen등은 Naphtali-Sandholm 방법을 천연가스 혼합물에 적용하였다. 이들은 상평형 관계식과 성분들의 기상유량을 비등점 식과 총 액상 유량으로 대체함으로써 함수와 변수의 수를 거의 절반 정도로 줄일 수 있었다. 아울러 이들은 Soave-Redlich-Kwong(SRK) 상태방정식을 이용하여 조성과 온도에 의한 K와 엔탈피의 미분을 해석적으로 구할 수 있었다. Naphtali-Sandholm 방법은 OLI systems(Florham Park, New Jersey)의 FraChem 프로그램과 Coade Inc.(Houston, Texas)의 CHEMCAD, SimSci(Fullerton, California)의 PRO/II, TECS Software(Houston, Texas)의 Distil-R에서 이용되고 있다.

Goldstein-Stanfield 방법에서는 단의 온도와 기상유량 및 액상유량, 그리고 각 단에서의 액상 조성을 독립변수로 한다. 기상의 조성이 독립변수가 아니라는 점이 Naphtali-Sandholm 방법과 다른 점이다. 그러나 Naphtali-Sandholm 방법에서와 마찬가지로 보정된 에너지 수지와 성분수지가

독립함수에 포함된다. Goldstein-Stanfield 방법의 계산과정은 Naphtali-Sandholm 방법과 유사하지만 Jacobian이 band행렬이 아니기 때문에 일련의 행렬조작 기법이 동원된다. Goldstein-Stanfield 방법은 Exxon의 COPE 모사 프로그램, Kesler Eng.(Highland Park, New Jersey)의 MAXPLUS 시스템, Paul Oleson & Assoc.(Laguna Beach, California)의 DS03 프로그램에서 이용되고 있다. Bondy는 Goldstein-Stanfield 방법을 비이상 3상 혼합물 시스템으로 확대 적용시켜서 SimSci의 PRO/II 시스템의 CHEMDIST에서 이용되도록 하였다.

Ishii-Otto 방법은 Goldstein-Stanfield 방법과 유사하다. 에너지 수지식과 액상조성의 합산식, 그리고 성분수지식이 독립함수가 되며 Goldstein-Stanfield 방법에서와 마찬가지로 일련의 행렬조작을 거쳐 온도와 기상유량이 반복 계산된다. 각 단에서의 액상 조성은 총 유량과 온도로부터 얻어진다. Holmes는 Bryan Research and Eng.(Bryan, Texas)의 TSWEET 시스템에서 Ishii-Otto 방법을 적용하여 아민 stripper의 계산을 성공적으로 수행하였다. Ishii-Otto 방법은 또한 D. W. Robinson and Assoc.(Edmonton, Alberta)의 AMSYM에서 이용되고 있다.

4-4. Inside-Out 방법

Inside-Out 방법은 안정성과 적용범위의 다양성으로 현재 가장 널리 이용되고 있는 방법이다. Inside-Out 방법은 1974년 Boston과 Sullivan에 의해 그 개념이 처음 소개되었으며 이후 Russell은 Inside-Out 방법을 약간 보정하여 여러가지 원유처리 증류탑들에 효과적으로 적용될 수 있는 방법을 제안하였다. 아울러 Jelinek은 보다 단순화시킨 Russell 방법을 보여 주었다.

이제까지 소개된 BP, SR, SC(NR) 방법들에서는 열역학적 관계식을 이용한 K 및 엔탈피 계산이 큰 비중을 차지한다. 특히 SR방법에서는 Newton-Raphson방법을 이용하여 에너지 수지식으로부터 T_j 를 구하는 경우 온도에 의한 엔탈피의 미분계산이 필요하며, SC방법에서는 온도 및 조성에 의한 K와 엔탈피의 미분이 요구되는데 이에 복잡한 계산과정이 수반된다. 이들 방법에서는 온도, 기상 및 액상 흐름의 유량, 그리고 각 성분의 유량과 같은 MESH 변수들이 모델식의 풀이로부터 일차적으로 얻어지는 해였으며 이들 값을 이용하여 복잡한 열역학적 관계식들로부터 K 값과 엔탈피 들을 계산하였고 이로부터 얻은 K값과 엔탈피들이 다시 MESH 변수들의 보정에 이용되었다. 반복계산 과정 중에 MESH 변수들의 값이 변하면 K와 엔탈피가 다시 계산되어 MESH변수들의 보정에 이용되는 과정이 되풀이 된다.

Inside-Out 방법은 내부 loop와 외부 loop의 두 loop로 이루어 지는데 위와 같은 종래의 계산 방법을 바꾸어서 정밀한 열역학적 관계식들로부터 K와 엔탈피를 계산한 다음 이들을 이용하여 매우 단순한 K 모델과 엔탈피 모델의 파라미터들을 구한다. 이들 파라미터들은 각 단마다 고유한 값을 가지며 외부 loop에서 반복적으로 보정된다. 내부 loop는 MESH 모델식들로 이루어 지는데 K와 엔탈피가 매우 간단한 모델로부터 계산되기 때문에 내부 loop는 다양한 범위의 혼합물에 대해서도 우수한 계산효율을 보이며 혼합물의 비이상 정도에 거의 영향을 받지 않는다.

Inside-Out 방법에서는 (28)과 (29)로 정의되는 상대 휘발도와 stripping인자 및 (30)과 (31)로 정의되는 R_{lj} 과 R_{vj} 가 중요하게 이용되며 $l_{i,j}$ 는 Thomas방법 (39)에 의해 계산된다. Inside-Out 방법을 구성하는 내부 loop에서는 stripping인자가 반복적으로 보정되며 외부 loop에서는 K 및 엔탈피 계산

에 이용된 간단한 근사모델의 파라미터들과 $K_{b,j}$ 및 상대휘발도 들이 보정된다. MESH 모델의 물질 수지식으로는 (33)이 이용된다. (30)과 (31)로부터 $L_j + U_j = R_{L_j}L_j$, $V_j + W_j = R_{V_j}V_j$ 이므로 이를 (9)에 대입하면 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$H_j = h_{L_{j-1}}L_{j-1} - R_{L_j}h_{L_j}L_j - R_{V_j}h_{V_j}V_j + h_{V_{j+1}}V_{j+1} + h_{F_j}F_j - Q_j = 0 \quad (60)$$

Q_1 과 Q_N (즉 응축기와 재비기 load) 대신 환류비 L/D 와 탑저 제품유량 B 가 정해져 있다면 위의 에너지 수지식에서 H_1 , H_N 대신

$$D_1 = L_1 - \frac{L}{D}V_1 = 0, \quad D_2 = L_N - B = 0 \quad (61)$$

의 관계를 이용한다. K 의 계산에 이용되는 근사모델은

$$\ln K_{b,j} = A_j - \frac{B_j}{T_j} \quad (62)$$

과 같이 주어지며 이에서 얻은 $K_{b,j}$ 와 상대휘발도 $\alpha_{i,j}$ 를 이용하여 (28)로부터 $K_{i,j}$ 를 구한다. (62)의 A_j 와 B_j 를 구하기 위해서는 먼저 정밀한 열역학적 관계식으로부터 $K_{i,j}$ 를 계산하고 이를 다음의 (63)에 대입하여 $K_{b,j}$ 를 얻은 다음 그 결과를 (62)에 적용한다.

$$\ln K_{b,j} = \sum_{i=1}^c w_{i,j} \ln K_{i,j} \quad (63)$$

위에서

$$w_{i,j} = \frac{t_{i,j}}{\sum_{i=1}^c t_{i,j}}, \quad t_{i,j} = y_{i,j} \frac{\partial \ln K_{i,j}}{\partial (1/T_j)} \quad (64)$$

이제 단 j 에서 두 온도 T_1 과 T_2 를 정하고($T_1 = T_{j-1}$, $T_2 = T_{j+1}$ 로 두는 것이 보통이다) 이들 온도에서 (63)에 의해 얻은 $K_{b,j}$ 를 각각 $K_{b,j}^1$, $K_{b,j}^2$ 라 두면 (62)로부터

$$\ln K_{b,j}^1 = A_j - \frac{B_j}{T_1}, \quad \ln K_{b,j}^2 = A_j - \frac{B_j}{T_2}$$

이로부터

$$B_j = \frac{\ln(K_{b,j}^1/K_{b,j}^2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad A_j = \ln K_{b,j}^1 + \frac{B_j}{T_1} \quad (65)$$

를 얻는다. T_j 의 계산에 있어서는 (5)로부터 얻을 수 있는

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j} = \sum_{i=1}^c K_{i,j} x_{i,j} = 1 \quad (66)$$

의 관계를 이용한다. (28)과 (66)으로부터

$$\sum_{i=1}^c K_{i,j} x_{i,j} = K_{b,j} \sum_{i=1}^c \alpha_{i,j} x_{i,j} = 1$$

따라서

$$K_{b,j} = \frac{1}{\sum_{i=1}^c \alpha_{i,j} x_{i,j}} \quad (67)$$

이를 (62)에 대입하면

$$T_j = \frac{B_j}{A_j - \ln K_{b,j}} \quad (68)$$

엔탈피의 계산 역시 간단한 근사모형을 이용한다. 이상기체 혼합물의 엔탈피를 h_v° 라 하면 Inside-Out 모델에서 이용하는 근사모형은

$$\Delta H_{V_j} = h_{V_j} - h_{V_j}^\circ = C_j - D_j (T_j - T^*) \quad (69)$$

$$\Delta H_{L_j} = h_{L_j} - h_{V_j}^\circ = E_j - F_j (T_j - T^*) \quad (70)$$

와 같이 나타내어진다. 위에서 T^* 는 기준온도이며 C_j, D_j, E_j, F_j 는 외부 loop에서 정밀한 열역학적 관계식에 의해 계산되는 엔탈피 값으로부터 보정되는 파라미터 들이다.

Inside-Out 알고리즘에서는 내부 loop에서 $S_{b,j}$ 가 반복적으로 보정되며 외부 loop에서는 (62), (69), (70)의 $A_j, B_j, C_j, D_j, E_j, F_j$ 들과 (28)의 $\alpha_{i,j}$ 및 $K_{b,j}$ 가 반복적으로 보정되는 변수들이 된다. Inside-Out 알고리즘을 요약해 보면 다음과 같다.

단계 1: 입력변수 ($F_j, Z_{i,j}, T_{Fj}, P_{Fj}, h_{Fj}, P_j, U_j, W_j, Q_j, N$) 을 지정한다. U_j 와 W_j 를 알 수 없다면 이들의 초기값을 가정한다.

단계 2: V_j 의 초기값을 정하고 (12)에 의해 L_j 를 계산한다.

단계 3 : 탑의 평균압력에서 F_j 를 모두 합한 혼합물에 대한 dew point와 bubble point를 계산한다. 여기서 얻은 dew point를 T_1 , bubble point 를 T_N 으로 두고 $1 < j < N$ 에서는 온도가 선형적으로 변한다고 가정하여 T_j 를 설정한다. 아울러 (69), (70)의 T^* 는 T_j 로 둔다.

단계 4 : F_j 를 모두 합한 혼합물의 탑의 평균압력과 평균온도에서 flash하여 얻은 기체와 액체의 조성 y_i 와 x_i 를 각 단에서의 $y_{i,j}, x_{i,j}$ 의 초기값으로 한다.

단계 5 : 정밀한 열역학적 관계식을 이용하여 근사모형 (62), (69), (70)의 파라미터 $A_j, B_j, C_j, D_j, E_j, F_j$ 와 $K_{b,j}$ 및 $\alpha_{i,j}$ 를 구한다.

단계 6 : (29), (30), (31)로부터 $S_{b,j}, R_{Lj}, R_{Vj}$ 의 초기값을 구한다.

(내부 loop)

단계 7 : (39)로부터 $l_{i,j}$ 를 계산하고 이를 이용하여 (32)로부터 $v_{i,j}$ 를 구한다.

단계 8 : (10)으로부터 V_j, L_j 를 구한다.

단계 9 : (3)으로부터 $x_{i,j}$ 를 구하고 이를 이용하여 (67)로부터 $K_{b,j}$ 를 계산한 다음 (68)로부터 새로운 T_j 를 얻는다.

단계 10: (69), (70) 으로부터 h_{vj}, h_{Lj} 를 구한다.

단계 11: (60)으로부터 H_j 를 계산한다. L/D 와 B가 정해져 있다면 (61)이 (60)의 계산에 포함되며 Q_1 과 Q_N 은 H_1 과 H_N 으로부터 얻어진다. H_j 는 혼합물의 대략적인 증발잠열 값으로 나누어 보정하는 것이 보통이다.

단계 12: 내부 loop 변수 $S_{b,j}$ 에 의한 H_j 의 편미분 $\partial H_j / \partial S_{b,j}$ (L/D 와 B가 정해진 경우 (61)의 D_1 과 D_2 의 편미분이 포함된다)으로 이루어지는 Jacobian을 구한다. Jacobian의 계산은 위의 단계 7~11를 토대로 하는 수치미분을 이용할 수 있다. Jacobian을 이용하여 Newton-Raphson방법에 따라 $S_{b,j}$ 를 보정한다. 즉

$$\underline{S}_b^{k+1} = \underline{S}_b^k + d\Delta \underline{S}_b^k \quad (71)$$

위에서

$$\underline{S}_b = [s_{b,1} \ s_{b,2} \ \cdots \ s_{b,N}]^T, 0 < d \leq 1$$

단계 13 : (59) 의 기준에 따라 수렴성을 판단한다. 수렴하면 단계 14로 이동하고 수렴하지 않으면 단계 11~12를 반복 수행한다. 반복계산에서는 Jacobian에서의 편미분의 반복계산을 피하기 위하여 Broyden 방법이 이용되기도 한다.

단계 14 : (3)으로부터 $y_{i,j}$ 를 구한다.

(외부 Loop)

단계 15: 단계 14까지의 과정에서 얻은 변수들 ($x_{i,j}, y_{i,j}, l_{i,j}, v_{i,j}, L_j, V_j, T_j$) 을 이용하여 정밀한 열역학적 관계식으로부터 $\alpha_{i,j}$ 와 h_{vj} 및 h_{Lj} 를 계산한다. 이 계산결과가 앞에서 얻은 값들과 근접하면 계산과정을 완료하고 그렇지 않으면 단계 5로 이동하여 단계 14까지의 과정을 반복한다.

Inside-Out방법은 ASPENPlus의 RADFRAC 및 MULTIFRAC option과 Hyprotech(Calgary, Alberta)의 HYSYS에서 이용되고 있으며 SimSci의 PRO/II, COADE(Houston, Texas)의 ChemStation에서 이용되고 있다.

4-5. Example

Rigorous 계산의 보기로서 Benzene-Toluene-Xylene(BTX) 공장의 추출공정에서 이용되는 stripper의 모사를 수행하여 보았다. 표 1은 운전조건을 요약한 것이며 그림 3은 계산 결과를 나타낸 것이다. Rigorous 모델로서 Inside-Out 방법을 이용하였으며 열역학적 관계식으로는 UNIQUAC 을 사용하였다. BTX 공장의 추출공정은 기존의 상용 모사 package로도 계산이 어려운 까다로운

공정이다. 정밀한 열역학적 관계식을 적용하여야 함은 물론 재순환 흐름이 많아서 수렴조건을 잘 설정하여야 한다.

3. Rigorous 모델의 활용

5-1. 모델 사용시의 유의사항

증류탑의 원료 주입단을 적정 위치보다 아주 높게, 혹은 아주 낮게 위치시키거나 원료의 온도가 너무 낮거나 높으면 조성 pinch가 야기되어 원하는 효율을 나타내 주는 모델식은 풀 수 없게 된다. 아울러 환류비가 최소 허용치보다 커야 함은 당연한데 계산 결과가 최소 허용치보다 작은지의 여부는 x-y 도표를 통해 쉽게 알 수 있다.

증류탑의 설계와 조업에 있어서는 환류비를 최소값 근처로 유지시키는 것이 보통이다. 그러나 이와 같이 낮은 환류비에서는 모델식의 계산이 불안정해 지거나 불가능할 수가 있다. 이 경우 해를 얻기 위해서는 MESH 변수들의 초기값을 잘 정해 주어야 한다. 이를 위하여 높은 환류비에서 모델식 계산을 수행하여 얻은 해를 환류비가 보다 낮은 경우의 초기값으로 정해 주고 다시 계산을 행하며 원하는 환류비에 이르게 될 때 까지 이 과정을 반복한다. 동일한 제품에 대해서 서로 다른 두가지 순도를 정하는 경우가 있는데 간단한 증류공정에서는 불가능한 문제이지만 복잡한 증류탑에서는 자유도가 증가하게 되고 동일 제품에 대해서 두가지 순도가 부여될 수 있다. 이 때는 지정된 성분들 간의 상대 휘발도가 충분히 큰 경우에만 해를 얻을 수 있다.

모델식의 계산에 있어서 유량값이 음수로 나타나는 경우가 있다. 이를 방지하기 위한 방법으로 Newton-Raphson 방법에서는 독립변수의 보정시 step 크기를 줄여 나가면서 계산하도록 할 수 있으며 Inside-Out 방법에서는 유량의 조절을 위해 stripping 인자를 이용하고 있다. 때로는 제품 유량이나 sidecut 유량을 잘못 추정하였거나 응축기 및 재비기 부하가 과다할 때 음의 유량값이 나타날 수 있다.

5-2. 적정 rigorous 모델의 선택

그림 4는 여러가지 경우에 따른 rigorous 모델의 개략적인 선택과정을 나타낸 것이며 표 2는 지금까지 알려져 있는 대표적인 rigorous 모델방법의 특징을 요약한 것이다. 적절한 rigorous 방법의 선택은 혼합물과 증류탑의 형태에 따라 좌우된다. 대체적으로 Inside-Out 방법이 다양한 경우에 적합한 것으로 알려져 있다. Russell의 Inside-Out 방법은 특히 정유공정이나 탄화수소 처리 증류공정에 적합하다. NR 방법은 비이상 정도가 큰 혼합물이나 반응증류 시스템에 적절히 사용될 수 있다.

Rigorous 방법의 적정성 여부를 가름하는 것은 모델식의 계산에서 얻어진 최종 결과의 정확도 여부이다. 대체적으로 최종 결과는 모델식에서 이용된 K 및 엔탈피 계산방법에 따라 크게 좌우된다. 적용된 K 및 엔탈피 계산방법에 따라서는 최종 결과값이 엉뚱한 값에 수렴하는 경우도 있는데 이러한 상황에서는 사용자가 K 및 엔탈피 계산방법을 조정하거나 혹은 대상물질에 더욱 적합한 다른 K 및 엔탈피 계산방법을 추가할 수 있도록 모델을 구성하여야 한다.

4. References

1. Benz, S. J. and N. J. Scenna, *Canad. J. Chem. Eng.*, 75, p.1142, 1997.
2. Billingsley, D. S. and G. W. Botnton, *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*, 17, p.65, 1971.
3. Boston, J. F., *ACS Symp. Ser. No.124*, p.135, 1980.
4. Boston, J. F. and S. L. Sullivan, Jr., *Canad. J. Chem. Eng.*, 52, p.52, 1974.
5. Burningham, D. W. and F. D. Otto, *Hydrocarbon Proc.*, 46(10), p.163, 1967.
6. Christiansen, L. J. et. al., *Comp. Chem. Eng.*, 3, p.535, 1979.
7. Drew, D. and R. G. E. Franks, Class notes from MIT, 1988.
8. Friday, J. R. and B. D. Smith, *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*, 10, p.689, 1964.
9. Goldstein, R. P. and R. B. Stanfield, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 9, p.78, 1970.
10. Holland, C. D., *Amer. Inst. Chem. Engrs. Symp. Ser.*, 80, p.15, 1983.
11. Holland, C. D., *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, McGraw-Hill, New York, 1981.
12. Ishii, Y. and F. D. Otto, *Canad. J. Chem. Eng.*, 51, p.601, 1973.
13. Jelinek, J., *Comp. Chem. Eng.*, 12, p.195, 1988.
14. Ketchum, R. G., *Chem. Eng. Sci.*, 34, p.387, 1979.
15. Kister, H. Z., *Distillation Design*, McGraw-Hill, New York, 1992.
16. Krishnamurthy, R. and R. Taylor, *Handbook of Heat and Mass Transfer*, Gulf Pub., Houston, Texas, 1986.
17. McNeese, C. R., *Chem. Eng. Prog. Sym. Series*, 37(58), p.43, 1962.
18. Naphtali, L. and D. S. Sandholm, *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*, 17, p.148, 1971.
19. Rose, A., R. F. Sweeny and V. N. Schrodtt, *Ind. Eng. Chem*, 50, p.737, 1958.
20. Russell, R. A., *Chem. Eng.*, 90(20), p.53, 1983.
21. Seader, J. D. and E. Henley, *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, New York, 1999.
22. Sujata, A. D., *Hydrocarbon Proc.*, 40(12), p.137, 1961.
23. Tsuboka, T. and T. Katayama, *J. Chem. Eng. Japan*, 9, p.40, 1976.
24. Vazquez-Esparragoza, J., *Chem. Processing*, May, p.75, 1998.
25. Wang, J. C. and G. E. Henke, *Hydrocarbon Proc.*, 45(8), p.155, 1966.

표 1. Stripper의 조업조건

총 단수		46	
조업온도범위(deg. C)		102 – 178	
조업압력 범위(atm)		2.22 – 2.54	
Feed조건	Feed 주입단 위치	13	
	Feed 온도(deg. C)	89.4	
	Feed 조성(ton/hr)	Cyclohexane	3.67851
		n-hexane	0.08394
		Methyl cyclopentane	6.66621
		Benzene	11.81176
		3-methylhexane	0.00541
		Methyl cyclohexane	0.91169
		Toluene	6.20779
		n-octane	0.00046
		Dimethyl cyclohexane	0.01077
		Ethylbenzene	1.92580
		p-xylene	0.42468
		m-xylene	1.20873
		o-xylene	0.43858
Sulfolane		154.71719	
water	0.96348		

표 2. 주요 rigorous 증류계산 방법

방법	제안자	적용가능분야	주요입력변수
BP	Wang and Henke Holland	<ul style="list-style-type: none"> · 유사비등점 혼합물 · 거의 이상적인 시스템 · 원료주입단이나 sidecut 수가 적을 때 적합 · 간단한 증류탑, iso stripper 	제품유량과 reflux, 또는 응축기/재비기 load 및 환류비
SR	Sujata McNeese Burningham and Otto	<ul style="list-style-type: none"> · 비등점 차가 적은 시스템에 적합 · Steam stripper, 흡수탑 	모든 sidecut, 응축기/재비기 load
2N Newton	Tomich Holland	<ul style="list-style-type: none"> · 중간정도의 비등점 차 · 단수가 많은 탑에는 부적합 · debutanizer, demethanizer 	응축기/재비기 load, reflux, 모든 sidecut, 제품순도(1개)
NR	Naphtali and Sandholm Holland	<ul style="list-style-type: none"> · 비이상 용액을 포함하는 모든 형태의 혼합물 · 성분수가 적고 단수가 많은 시스템에 적합 · 초기값을 잘 정해 주어야 함 · 화학반응증류 시스템 	응축기/재비기 load, reflux, 모든 sidecut, 제품순도(1개)
	Goldstein and Stanfield	<ul style="list-style-type: none"> · 성분수가 많고 단수가 적은 시스템 원유정제탑 	여러가지 option이 있음
	Ishii and Otto	<ul style="list-style-type: none"> · 비이상 용액 · Amine 시스템 	여러가지 option이 있음
Relaxation	Rose et. Al. Ketchum Drew and Franks	<ul style="list-style-type: none"> · 풀기 어려운 여러가지 증류공정 · 비이상 반응증류 시스템 	응축기/재비기 load, reflux, 모든 sidecut, 제품순도(1개)
Inside-Out	Boston	<ul style="list-style-type: none"> · 비등점 차가 큰 혼합물 · 비이상 시스템 · 석유화학 증류공정 	선택범위가 넓은 제품순도의 중복설정이 가능
	Russell	<ul style="list-style-type: none"> · 원유정제공정 · 복잡한 증류공정 	선택범위가 넓은 제품순도의 중복설정이 가능
비평형모델	Krishnamurthy and Taylor	<ul style="list-style-type: none"> · 고도의 비이상 혼합물 · 반응증류 시스템 	응축기/재비기 load, reflux, 모든 sidecut, 제품순도(1개)

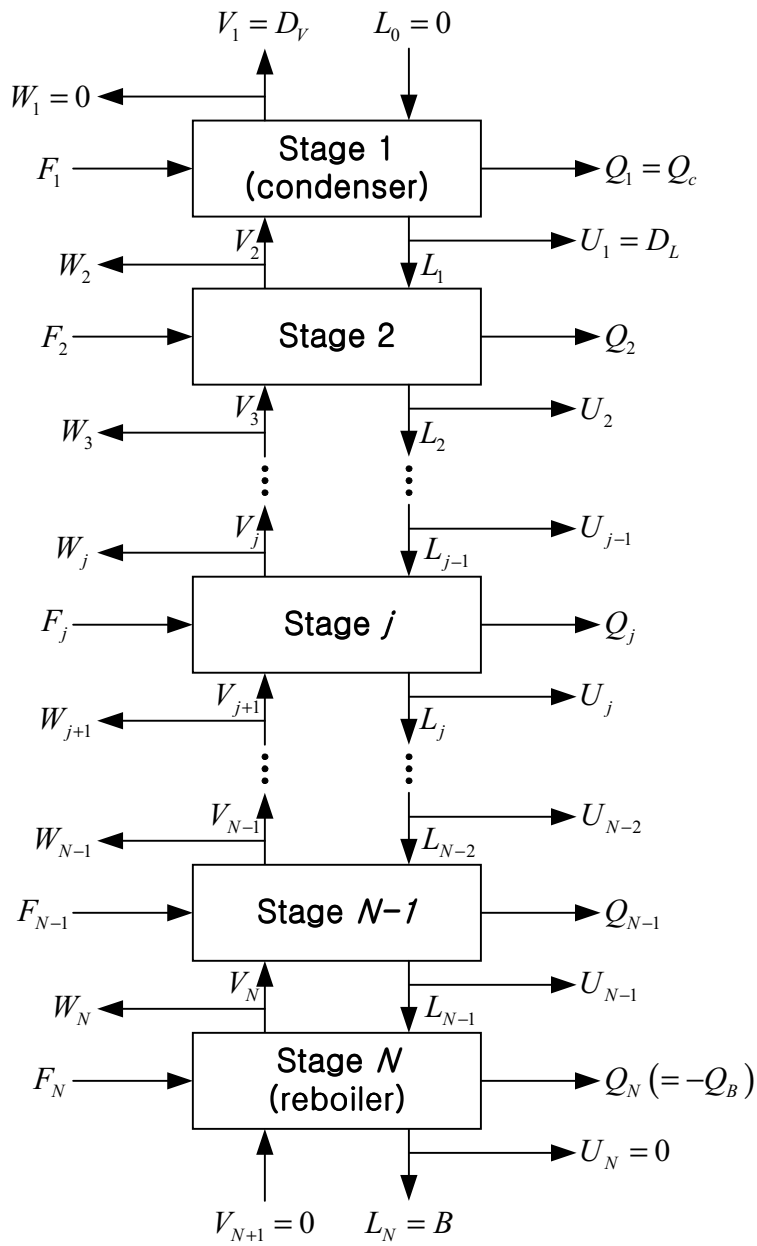


그림 1. 증류공정의 개략도

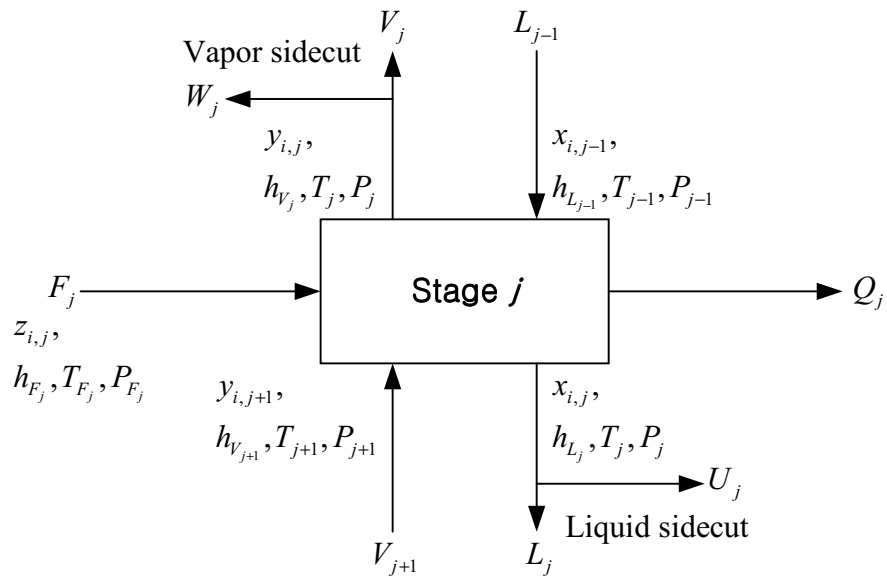


그림 2. 정상상태 평형단 모델

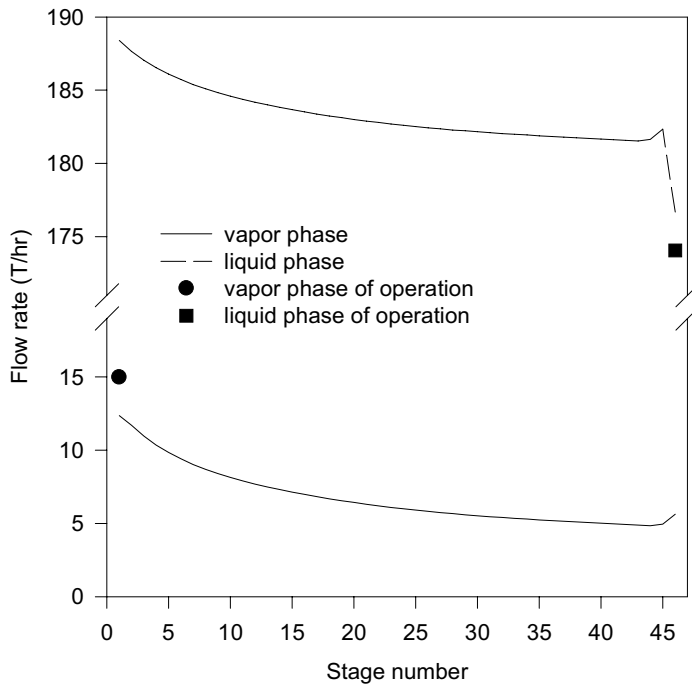
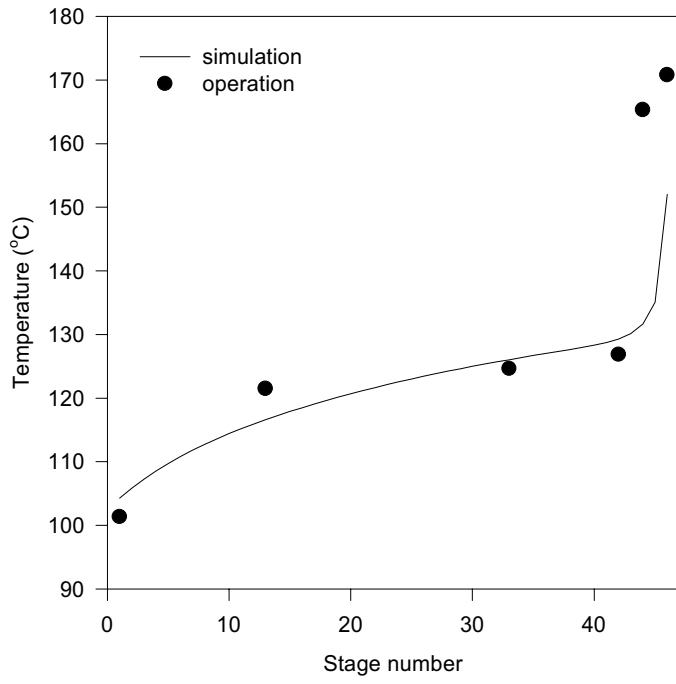


그림 3. Sulfolane stripper탑의 계산결과

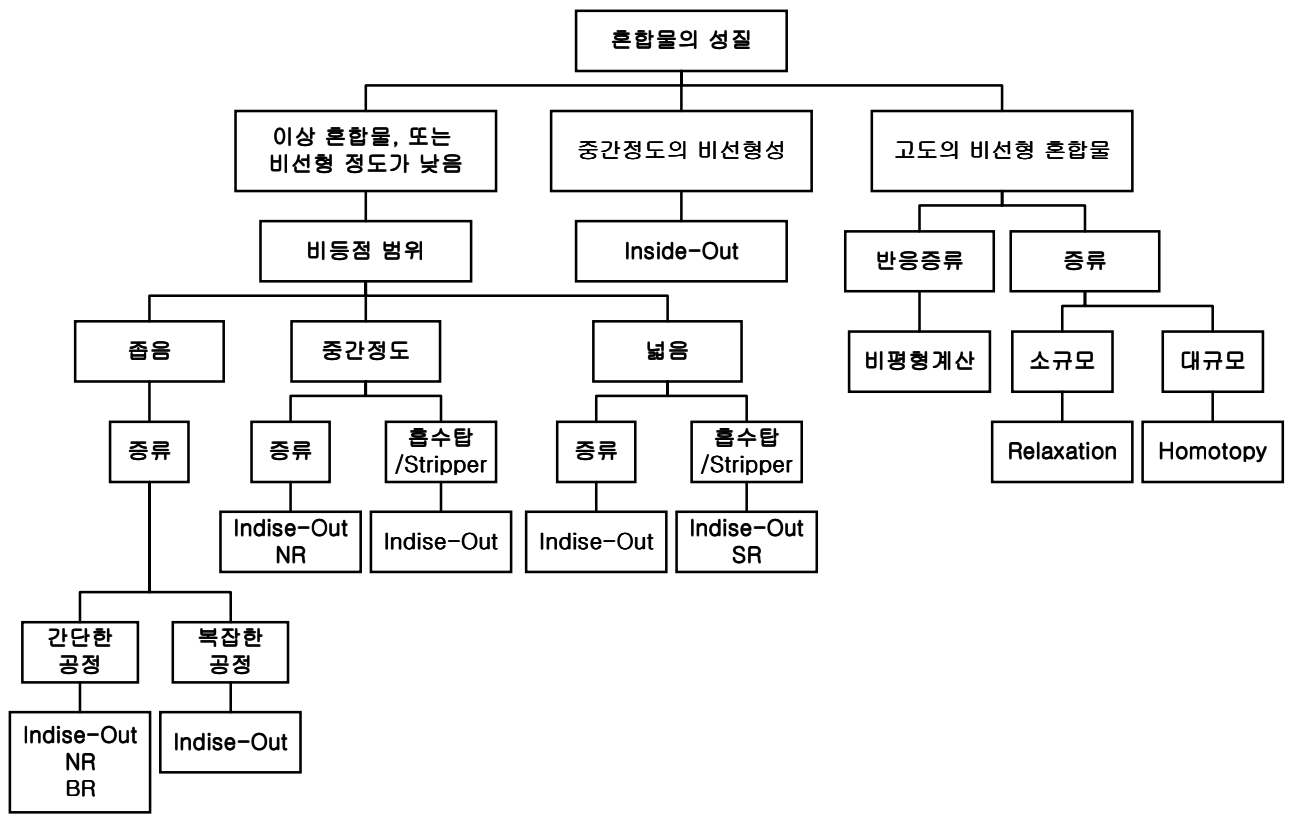


그림 4. Rigorous 증류모델의 선정 예시도