증류탑에서의 비선형 거동과 분기현상

이 문 용

영남대학교 응용화학공학부

1. 서론

어떤 시스템이 가질 수 있는 비선형 특성에 대한 정확한 규명은 그 시스템의 최적 설계와 운전 및 제어를 위한 필수적인 선결 과제이다. 화학공정산업에서의 가장 대표적인 장치 중의 하나인 증류탑의 경우 가장 간단한 모델도 상당한 비선형성이 포함되어 있음에도 불구하고 일반적인 비선형 시스템에서 나타나는 전형적인 비선형 거동들에 대한 이론적 혹은 모사적 확인이 어려웠었다. 예를 들면 반응기 시스템에서는 이미 그 존재와 원인이 잘 규명되어 있는 다중정상상태 및 여러 가지 분기(bifurcation)현상 들이 비교적 최근까지도 증류탑에 대해서는 검증되어 있지 못했었다. 그러나 증류공정 현장에서 종종 보고되어 온 여러 가지 특이한 현상들(운전상태의 갑작스런 전이, 다중정상상태, 지속적인 진동, 이력 현상 등,..)은 시스템의 비선형 특성에 대한 규명의 필요성을 더욱 대두시켰으며 많은 연구 결과 최근에 들어 이러한 전형적인 비선형적 거동들이 증류공정에서도 발생할 수 있다는 사실이 밝혀진 바 있다. 본 고에서는 이러한 증류탑의 비선형 현상과 관련한 주요 연구동향을 살펴보고 아울러 공비증류공정에서의 다양한 분기현상에 관한 최근의 연구결과를 소개하고자 한다.

2. 관련된 주요 연구 결과

비선형 시스템이 가질 수 있는 전형적인 특징 중의 하나는 다중정상상태의 존재라 할 수 있다. 증류탑에서의 비선형 현상에 관한 대부분의 초기 연구는 이러한 다중정상상태의 규명에 집중되었으며 주로 일정 몰흐름 하의 이성분계 다단 증류탑에서의 정상상태 해의 수와 특성을 파악하는데 주안점을 두었다. Acrivos [1]와 Rosenbrock [2] 이 이성분계 증류탑이 특정한 가정 하에서 하나의 정상상태만을 갖음을 증명한 것이 증류탑의 다중정상상태와 관련한 최초의 연구라 할 수 있다. 그 이후 Petlyuk 와 Avetyan[3] 에 의하여 비이상 평형과 일정한 몰흐름의 균일 삼성분계 증류탑이 다중정상상태를 가질 수도 있다는 추정이 제시되었으나 다중정상상태의 존재조건에 대한 이론적인 접근이 매우 어려웠던 이유로 그 이후 계속된 이론적 연구들[4~6]은 주로 어느 조건 하에서 다중정상상태가 불가능한 지 즉 유일한 정상상태를 갖는지를 파악하는 데에 초점이 맞추어 졌었다. 증류공정에서의 다중정상상태의 실제적인 확인은 Magnussen 등[7] 이 에탄올-물-벤젠의 비균일계 증류공정의 모사과정에서 동일한 운전조건 하에서 다른 profile이 존재함을 우연히 발견함으로써 최초로 이루어졌다. 이를 계기로 주로 에탄올-물 혼합물계에 대한 다중정상상태의 재현으로 많은 연구가 집중되었다[8~15]. 이러한 다중정상상태의 존재는 모사적으로 뿐만 아니라 실험적으로도 확인되었으며[16][17] ∞/∞ 분석[14] 에 의하여 그 존재 메커니즘도 상당부분 물리적으로 설명되었으며 따라서 현재는 많은 연구자들이 증류탑에서의 다중정상상태의 실체를 인정하게 되었

다.

앞서 언급한 다중정상상태는 시스템의 비선형적 평형 특성과 증류탑 내부의 복잡한 피드백 메커니즘에 기인한 것이라 할 수 있으나 이와는 다른 요인에 의하여 다중정상상태가 발생할 수도 있는데 예를 들면 복수의 증류탑으로 이루어진 상호결합된 증류시스템에서도 다중정상상태가 일어날 수 있고[18][19] 또한 이상평형과 일정 몰흐름의 단순 증류탑에서도 환류나 생산물 흐름에서의 몰흐름과 질량흐름 간의 비선형적 관계에 의해서 이러한 다중정상상태가 일어날 수 있음[20] 이 밝혀진 바 있다.

다른 비선형 화학공정 시스템과는 달리 증류탑은 시스템이 갖는 강한 비선형성에도 불구하고 지배모델 상의 여러 가지 물리적 제약조건들(양의 질량흐름, 0에서 1까지로 한정된 몰분율, 각 단 간의 밀접한 상호연관에 의한 자유도의 제한,..)로 인하여 다중정상상태 이외의 복잡한 분기현상을 갖기가 매우 어려울 것이라는 막연한 추측이 우세했었다. 그러나 비균일계 공비 증류탑의 모사연구[10] 와 실험연구[21] 에서 발견된 감쇠진동 현상을 바탕으로 이러한 감쇠진동이 보다 복잡한 분기현상들의 존재에 대한 하나의 전조일 수 있다는 사실에 착안하여 Lee 등[22][23] 은 Hopf bifurcation 을 포함한 다양한 분기현상들에 관한 존재를 균일 삼성분계 공비증류공정에서 컴퓨터 모사를 통하여 확인하였으며 그에 대한 분석을 수행하였다.

3. ∞/∞ 분석에 의한 다중정상상태의 물리적 설명

다중정상상태의 존재에 대한 많은 발견에도 불구하고 그 메카니즘에 대한 물리적인 설명은 비교적 최근에야 무한 단수와 무한 환류비라는 가상적 조건(∞/∞ 조건이라 칭함)을 도입함으로써 이루어 졌다[14]. 이러한 ∞/∞ 개념을 이용함으로써 어떠한 조건에서 다중정상상태가 어떻게 왜 발생하게 되는지를 MESH 식을 풀지 않고서도 명확하게 설명할 수 있으므로 본 절에서는 이 중요한 개념을 간략히 소개하도록 한다. 여기서 소개할 ∞/∞ 접근방법은 균일계 공비 증류시스템에 기반한 것이지만 비균일계 시스템으로도 확장 적용될 수 있다.

∞/∞ 조건에서는 다음 두 가지 사실이 만족된다: 전환류 조건에서의 운전은 잔류조성 곡선(residue curve)으로 근사화 되므로 증류선(distillation line)도를 잔류조성 곡선도로 대체할 수 있다; 무한단 조건에서는 조업선(operating line)이 공비점, 순수물질 및 원료 조성에서의 핀치점을 포함하게 된다.

이 ∞/∞ 개념의 설명을 위하여 경질성분(L)과 중질성분(H) 간에 최소공비점을 가지는 삼성분계 혼합물의 경우를 예를 들도록 하자. ∞/∞ 조건에서는 세가지 종류의 증류선과 네개의 핀치점(순수한 경질, 중질 및 중간 성분에 각각 해당되는 세개의 꼭지점, 그리고 한 개의 공비점)을 가지게 된다. 원료조성이 공비조성과 중간성분에 선형적이 되도록 산정하면 그림 1의 과정이 적용될 수 있다. 그림 1-a에서 보인 바와 같이 탑정과 탑저 생산물의 유량이 각각 D=0, B=F 이면 탑정과 탑저 생산물의 조성은 각각 $\mathbf{x}_D=\mathbf{x}_A$, $\mathbf{x}_B=\mathbf{x}_F$ 가 되며 특히 탑정 생산물에서의 경질성분 조성은 $x_{D,L}=F_L/(F_L+F_H)$ 로 표현되게 된다(그림 2의 a점). 여기서 탑정 생산물의 양이 $D= F_L+F_H$ 를 향하여 증가하면 x_B는 그림 1-b와 같이 AI 선을 따라 I 점

을 향하여 이동하게 되는 반면 $x_{D,L}$은 변하지 않는다. 이 전이과정은 그림 2의 ab 선에 해당된다. 탑정 생산물의 양이 D= F_L+ F_H 가 되는 점(즉 b점)에서의 증류탑의 증류선은 그림 1-c 와 같이 ALI 모서리를 잇는 선으로 구성된다. 전체 물질 수지선이 반시계 방향으로 이동함에 따라 $\mathbf{x}_D$는 $\mathbf{x}_A$를 떠나 꼭지점 L (즉 순수한 경질성분)로 접근하게 되며 $\mathbf{x}_B$는 IH 가장자리를 따라 꼭지점 H 방향으로 이동하게 된다. $x_{D,L}$이 그림 2의 곡선 bc를 따라 증가할 때 D는 lever rule에 의거하여 F_L+ F_H 에서 F_L 로 줄어들게 된다. 계속해서 $\mathbf{x}_D$ 가 꼭지점 I 를 향하여 가장자리 LI 를 따라 이동하게 되면 D는 F_L 에서 F_L+ F_I 로 다시 증가하게 되며 $x_{D,L}$ 은 1 에서 $F_L/(F_L+F_I)$ 로 그림 2 상의 곡선 cd를 따라 감소한다. D점에서 탑저 생산물의 조성이 순수한 H 성분이 된 후(그림 1-g) D가 F= F_L+ F_H + F_I 를 향하여 계속 증가하면 $\mathbf{x}_D$ 는 DH선을 따라서 $\mathbf{x}_F$ 를 향하여 이동하게 되며(그림 1-h) $x_{D,L}$은 그림 2 의 곡선 de를 따라서 $x_{F,L}$로 감소하게 된다. 결과적으로 그림 2 에서 볼 수 있듯이 $F_L < D < F_L+F_H$ 의 범위에서 3개의 정상상태가 존재하게 됨을 알 수 있다. 결국 이 시스템에서의 다중정상상태는 물성식의 선택에 좌우되는 것이 아니라 시스템의 공비특성에 의하여 결정됨을 알 수 있다. 유한 단수와 유한 환류 조건에서의 다중정상상태 존재도 위에 소개된 원리를 확장함으로써 설명될 수 있다.

4. 균일계 공비 증류탑에서의 Hopf Bifurcation 현상

시스템 매개변수가 변함에 따라 정상상태 해의 특성(개수, 안정성, 동적거동,..) 등이 변하는 점을 분기점(bifurcation point)이라 하는데 비선형 시스템에서는 여러 가지 다양한 분기현상이 일어날 수 있다. 앞서 언급한 증류공정에서의 다중정상상태는 이러한 여러 가지 분기현상 중에서도 주로 fold bifurcation 에 기인 한 것이었다. 분기현상은 동적 거동이 아래와 같이 비선형 미분방정식으로 표현되는 시스템에서 $\boldsymbol{f}$ 의 Jacobian이 singular 할 때 발생하게 되며 시스템 매개변수 $\mathbf{p}$ 에 대한 attractor의 관계에 따라 분류된다.

$$d\mathbf{x}/dt = \boldsymbol{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \qquad (1)$$

Lee 등[22] 은 class 001 (경질과 중질 성분 간에만 최소공비점이 존재하는 삼성분 균일계 혼합물)에 속하는 원료의 공비 증류시에 Hopf bifurcation 현상이 일어 날 수 있음을 컴퓨터 모사를 통하여 확인하였다. 증류탑의 동적 모사를 위해서 index 1 solver 인 DDASAC을 사용하였으며 정상상태 분기현상을 추적하기 위해서 AUTO를 사용하였고 국부 동적거동과 안정성을 관찰하기 위한 고유치 계산에 LAPACK을 각각 비선형 CMO 모델에 결합하여 사용하였다. 그림 3 은 탑정 생산물 유량 D 를 분기변수로 하고 증류탑 내부 평균온도를 scalar index로 한 정상상태 분기도를 나타낸다. 그림 3 에서 볼 수 있듯이 이 공비증류시스템은 이미 잘 알려진 fold bifurcation에 의한 다중정상상태가 존재한다. 이에 더하여 탑정 생산물 유량의 특정 구간에서 Hopf bifurcation에 의한 한계진동(limit cycle)이 존재함을 보여주고 있다. 그림 3 에 표기된 A,B,..,E 지점에 해당하는 탑정 생산물 유량 조건에서의 탑 내부의 액상 평균조성 궤적을 상평면에 나타낸 것이 그림 4 이다.

이 시스템이 가지는 비선형 거동을 그림 3과 4를 따라가면서 살펴보면 다음과 같다.

D<95: 하나의 안정한 정상상태. Turning point L_1 의 좌측에 해당되는 탑정생산물 유량 범위에서는 증류탑의 운전이 어떤 초기조건에서 출발하던 간에 관계없이 하부 branch 상의 안정한 정상상태로 진동없이 다다르게 된다(그림 4-a).

95<D<96: 세 개의 다중정상상태(무진동 및 감쇠진동). 하부 및 상부 branch에서의 안정한 정상상태(stable node 혹은 focus)와 중간 branch에서의 불안정한 정상상태(saddle point)가 존재한다. 그림 4-b 의 상평면에서 보듯이 탑 운전에 있어서의 모든 궤적은 두개의 정상상태 중의 하나로 접근한다. 흥미로운 사실은 상부 branch의 정상상태로 접근하는 궤적은 감쇠진동 현상을 보인다는 것인데 이는 증류탑 조성에서는 보기 힘든 동적 거동 중의 하나이다. 중간 branch의 정상상태는 불안정하므로 유지되지 못함을 알 수 있다.

96<D<97: 세 개의 다중정상상태(한계진동). 이 운전 구간에서 증류탑은 supercritical Hopf bifurcation 에 의하여 상부 branch 상의 정상상태는 불안정하게 되며 이 불안정한 정상상태를 감싸는 안정한 주기해를 갖게 된다. 따라서 이 구간에서는 하부 branch 상의 안정한 node와 상부 branch 상의 한계진동의 두 종류의 attractor 가 존재하게 된다(그림 4-c). 그림 5 와 6 은 탑정생산물 유량이 그림 3 의 C 점에 유지된 채 상부 branch 정상상태에서 증류탑에 미세한 교란이 가해졌을 때의 증류탑의 평균 액상조성의 응답과 특정 단에서의 액상 및 온도 응답을 각각 나타낸다. 탑 전체로 봤을 때 상당한 크기의 조성진동이 있음을 볼 수 있는데 특히 탑 중간부분에서의 진동이 지배적임을 알 수 있다. 운전자는 이 운전조건에서 그림 7 에서 보는 바와 같은 탑 온도 구배의 지속적인 진동을 보게 될 것이다.

97<D<98: 세 개의 다중정상상태(감쇠진동 및 무진동). 하부 및 상부 branch에서의 안정한 정상상태(stable node or focus)와 중간 branch에서의 불안정한 정상상태(saddle point)가 존재하며 그림 4-d 의 상평면에서 보듯이 탑 운전에 있어서의 모든 궤적은 두 정상상태 중의 하나로 접근한다.

98<D: 하나의 안정한 정상상태. Turning point L_2 의 우측에 해당되는 탑정 생산물 유량 범위에 해당되며 상평면 상의 모든 궤적은 상부 branch 상에 유일하게 존재하는 안정한 정상상태에 이르게 된다(그림 4-e).

위에 언급한 결과들은 Wilson 식과 단순 CMO(일정몰흐름) 모델을 기반으로 구해진 것이지만 다른 종류의 평형식을 적용하거나 에너지 효과와 각 단에서의 수력학 및 inventory 제어 효과 등을 모두 고려한 보다 정밀한 모델을 이용한 결과와도 정성적으로 완전히 일치하였다[22].

5. Fold Bifurcation 에 대한 운전변수 영향

증류탑을 구성하는 매개변수는 너무도 많아 이들 모든 변수에 대한 분기현상에의 완전한 영향 분석은 실제적으로 불가능하다. 그러나 적절한 무차원 변수를 도입할 경우 분기현상에 대한 운전변수 영향을 보다 효과적으로 파악할 수 있다. 삼성분계의 CMO모델에 대한 증류시스템 방정식은 다음과 같이 함축된 무차원 항의 형태로 표현될 수 있다.

$$d\mathbf{x}/dt' = \boldsymbol{f}(\mathbf{x}, D', \mathbf{p}) \qquad (2)$$

여기서 D′ 은 D/F 로 표현되는 무차원 탑정생산물 유량으로서 분기변수로 사용되고, t′ 은 t/(M/F) 로서 무차원 시간, **x**는 각 단에서의 경질 및 중질 성분 몰 분율 벡터, **p** =(L′; $x_{F,I}$; $x_{F,LH}$)^t 로서 무차원 운전변수 벡터를 의미한다. $x_{F,I}$ 과 $x_{F,LH}$ 는 각각 원료 중의 중간성분 분율과 경질 대 중질 조성 분율 비를 의미하며 M 은 각 단에서의 inventory 양을 의미한다.

이제, 운전변수들 중에서 원료조성이 fold bifurcation(FB)에 의한 다중정상상태 구간에 미치는 영향을 ∞/∞ 개념을 도입하여 정성적으로 예측해 보도록 하자. 무한단과 전 환류비로 운전되는 균일계 공비 증류탑의 경우, 좌측 및 우측 FB점 D'_{L1} 과 D'_{L2} 는 다음과 같이 유도된다.

$$D'_{L1} = x_{F,LH}\,(1- x_{F,I})/(1+ x_{F,LH}) \qquad (3)$$

$$D'_{L2} = x_{F,LH}\,(1- x_{F,I})/(1+ x_{F,LH})\; x_{az,L} \quad \text{for } x_{F,LH} \le x_{az,LH}$$

$$= (1- x_{F,I}) \quad \text{for } x_{F,LH} \ge x_{az,LH} \qquad (4)$$

여기서 $x_{az,L}$ 와 $x_{az,LH}$ 는 각각 최소공비점에서의 경질성분 분율과 경질 대 중질성분 비를 의미한다.

위의 식에서 알 수 있듯이 원료 중의 경질 대 중질 성분비인 $x_{F,LH}$ 가 증가할수록 다중정상상태 구간이 더욱 넓어지면서 두 FB점은 보다 큰 탑정생산물 유량(D′) 값으로 이동하게 된다. $x_{F,LH}$ 이 더욱 커져 $x_{az,LH}$ 값에 도달하면 우측 FB점은 물리적으로 가용한 최대값인 1 에 고정되지만 좌측 FB 점은 계속 보다 큰 D′값으로 이동하게 되며 결국 다중정상상태 구간이 줄어들기 시작하게 된다. 그림 8 는 유한 단과 유한 환류비로 이루어진 아세톤-벤젠-헵탄 균일계 공비증류탑에서의 분기현상 결과이다. 다중정상상태 구간의 크기와 위치가 ∞/∞ 분석에 의한 예측과 정성적으로 잘 일치하고 있음을 확인 할 수 있다.

또한 원료 중의 공비첨가제 조성 분율 $x_{F,I}$ 가 감소할 때도 다중정상상태 구간이 더욱 넓어지면서 그 구간도 큰 D′값으로 이동하게 됨을 식 3,4에서 알 수 있다.

한편 환류비가 클수록 fold bifurcation 에 의한 다중정상상태가 뚜렷하게 나타나게 되며 환류비가 줄어들수록 그 구간도 줄어들다가 궁극적으로는 불충분한 분리효과로 인하여 결국 사라지게 된다.

6. 그 밖의 Bifurcation 현상들과 운전변수 영향

증류탑과 같이 많은 상태변수들로 이루어진 시스템의 경우 선형화 모델에서의 고유치들(eigen values) 중 가장 큰 실수 부분을 가진 고유치를 지배 고유치로 하여 이것의 복소수 평면 상에서의 위치에 따라 지역적 동적거동과 안정성 및 분기현상이 결정된다. 예를 들면 지배고유치가 복소수인 경우에는 진동현상이 발생하며 완전한 허수인 경우 Hopf bifurcation 이 발생한다.

그림 8 에서 볼 수 있듯이 $x_{F,LH}$ 의 증가 효과는 FB점들을 큰 D′ 값으로 이동시키지만 다른 분기현상이나 진동 특성에 영향을 주지 않는다. 이러한 사실은 이후 다른 분기현상에 대한 운전변수의 영향 분석에서 $x_{F,LH}$ 를 배제시켜도 되게 해주며 식 2 와 같은 무차원 그룹화가 매우 적절함을 말해 준다.

$x_{F,I}$ 가 감소하게 되면 상부 branch 상의 정상상태에서의 감쇠 진동현상이 발생하여 더욱 명확해지며 어느 값 이후부터는 두개의 Hopf bifurcation 점이 존재하게 된다. $x_{F,I}$ 이 계속 감소하면 두개의 Hopf bifurcation 점 사이의 탑정생산물 유량 범위 내에 두개의 homoclinic bifurcation 점이 발생하게 된다(그림9). 이 homoclinic bifurcation 은 Hopf bifurcation 에 의한 한계진동의 진폭이 중간 branch의 saparatrix 에 합쳐지면서 발생되는 global bifurcation 이므로 선형화 모델로는 예측하기가 어렵다. 이 homoclinic bifurcation 점 사이의 운전 구간에서는 한계진동이 사라지게 되며 두개의 불안정한 정상상태(상부 및 중간 branch)와 한 개의 안정한 정상상태(하부 branch)가 존재하게 된다. 그림 10 은 증류탑을 그림 9 의 운전조건으로 D′=0.91 의 상부 branch 정상상태에서부터 탑정 생산물의 유량을 조금씩 단계적으로 증가시켰을 때의 탑 내부 평균온도의 응답 형태를 보여준다. D′=0.915 에서는 지배고유치가 음의 실수를 가지는 복소수이기 때문에 감쇠진동현상이 나타나게 되며 다시 D′=0.925 로 증가시키면 Hopf bifurcation 영역으로 들어가 증류탑 내의 변수들은 한계진동을 보이게 되고 D′=0.93 으로 더욱 증가시키면 homoclinic bifurcation 영역으로 들어가게 되어 한계진동이 사라지면서 하부 branch 상의 정상상태로 운전점이 갑자기 전이됨을 알 수 있다.

$x_{F,I}$ 이 더욱 감소하면 좌측 Hopf bifurcation 점과 homoclinic bifurcation 점이 좌측 FB점으로 접근하여 합쳐지게 되며 따라서 불안정한 정상상태가 중간 branch에서부터 상부 branch 의 남은 Hopf bifurcation 점까지 이어지게 된다.

앞서 언급한 대로 $x_{F,LH}$ 는 분기현상이나 진동 특성에 영향을 주지 않으므로 환류비와 공비첨가제 조성의 두 변수 평면 상에 분기현상의 특성을 분류한 결과가 그림 11 이다. 각 영역에서의 분기현상 특징은 다음과 같이 요약된다.

영역 I. 이 영역에 해당되는 환류비와 원료조성 조건에서는 어떠한 탑정생산물 유량에 대해서도 안정되고 유일한 정상상태만이 존재하고 모든 궤적은 이 정상상태로 진동없이 접근하게 된다.

영역 II. 다중정상상태가 나타나기 시작하는 영역으로 부분영역 II-a 는 어떠한 감쇠진동도 보이지 않는 영역이며 부분영역 II-b 는 상부 branch 의 일부 정상상태에서 감쇠진동이 나타나는 영역이다.

영역 III. 부분영역 III-a 는 영역 II 과의 경계 부분에 위치하며 상부 branch 에 두개의 Hopf bifurcation 점이 존재하고 부분영역 III-b 는 두개의 Hopf bifurcation 구간 내에 다시 두개의 homoclinic bifurcation 점이 존재한다.

영역 IV. 상부 branch에 오직 하나의 Hopf bifurcation 점과 homoclinic bifurcation 점이 존재한다.

7. Codimension Two 분기현상

동차원(codimension)이란 분기를 결정하는 독립적 조건의 수를 일컬으며 결국 변수공간의 차원과 분기경계 차원 간의 차이가 된다. 앞서 소개한 fold bifurcation 과 Hopf

bifurcation 은 한 개의 고유치가 0 이거나 고유치 쌍이 순수 허수인 하나의 조건에 의해서 결정이 되므로 동차원 1 에 속하는 분기현상에 해당되며 따라서 시스템이 하나의 매개변수 변화(차원=1) 하에 놓여 있다면 이들 분기현상은 격리점(차원=0)에서 발생하게 된다. 만약 두개의 매개변수가 분기곡선을 따라 동시에 변하게 되면 격리점을 만족하는 또 하나의 조건이 있을 수 있다. 예를 들면 또 다른 고유치가 fold bifurcation 곡선을 따라서 복소수 평면상의 원점으로 접근할 수 있으며 이때의 분기현상을 Bogdanov-Takens (B-T) bifurcation 이라 하며 동차원 2 분기현상에 속하게 된다. 이러한 B-T bifurcation 현상은 현재까지는 반응-확산 시스템과 연속흐름교반 반응기 시스템에 한하여 보고된 바 있으나 공비증류공정에서도 발생할 수 있음이 최근의 연구에서 확인되었다. 그림 12 는 (L′, D′) 평면 상의 분기도로서 앞서 언급했던 동차원 1 에 속하는 분기인 fold bifurcation, Hopf bifurcation, homoclinic bifurcation 뿐만 아니라 동차원 2 에 속하는 분기현상인 cusp bifurcation 과 B-T bifurcation 의 존재를 볼 수 있다. 환류량이 충분히 작을 때(a점) 상부 branch의 정상상태 점들은 모두 안정하고 아무런 진동현상이 없다가 환류량이 커지면서(b점) 어느 탑정생산물 유량 구간에서 감쇠진동을 보이기 시작한다. 환류량이 계속 증가하면(c점) 두개의 Hopf bifurcation 점이 발생하며 환류량이 더욱 증가하면(d점) 두개의 homoclinic bifurcation 점이 발생한다. 환류량이 증가할수록 좌측 Hopf bifurcation 점과 homoclinic bifurcation 점이 FB점으로 접근하면서 최종적으로는 B-T bifurcation 점을 이루게 된다(e점). 이후 불안정한 정상상태가 중간 branch에서 상부 branch 까지 이어지며 진동을 보이는 탑정생산물 유량구간은 줄어들게 된다(f,g점).

8. 결론 및 향후 연구과제

본 고에서는 증류탑의 비선형성에 의한 다중정상상태와 분기현상에 관한 연구결과와 동향을 균일계 공비증류공정을 중심으로 소개하였다. 이러한 비선형 거동과 분기현상에 대한 연구는 공비증류공정 운전 시 실제 현장에서 일어날 수 있는 특이한 현상들에 대한 원인 규명과 예측을 위해서 필요하며 이러한 연구 결과를 바탕으로 할 때 해당 증류공정의 최적 설계와 운전이 달성될 수 있을 것이다. 증류공정에서의 분기현상에 대한 연구는 이제 시작 단계라 할 수 있다. 어떤 조건에서 어떠한 비선형 거동이나 분기현상이 발생할 수 있는지에 대한 보다 광범위하고 체계적인 규명이 계속되어야 할 것이며 이와 동시에 이러한 분기현상에 대한 물리적 설명을 찾는 시도와 실험적 확인도 이루어져야 할 것이다. 다중정상상태 하에서의 제어 및 운전 전략에 대한 연구도 중요한 향후 과제가 될 것이다. 이러한 비선형 거동을 단순히 피해가야 하는 장애물로서가 아니라 실제 공정에 능동적으로 활용하는 방안도 향후의 중요 연구과제가 될 것이다. 이의 일환으로서 다중정상상태에서는 주어진 생산물 규격을 낼 수 있는 환류비 조건이 여러 개 존재한다는 사실을 활용하여 최소 에너지 조건으로 증류탑을 운전하고자 하는 연구와, 증류탑을 한계진동 조건 하에서 운전함으로써 하드웨어 개선이 없이도 보다 고순도의 생산물을 얻고자 하는 시도가 모색되고 있다.

참고문헌

[1] A. Acrivos and N.R. Amundsen,"Application of Matrix Mathematics to Chemical Engineering Problems," *Ind. Eng. Chem.*, **47**, pp. 1533, 1955.

[2] H. Rosenbrock,"A Lyapunov function with Applications to Some Nonlinear Physical Problems," *Automatica*, **1**, pp. 31, 1962.

[3] F.B. Petyluk and V.S. Avetyan,"Investigation of Threee Component Distillation at Infinite Reflux ," *Theor. Found. Chem. Eng.*, **5**, pp. 499, 1971

[4] M.F. Doherty and J.D. Perkins,"On the Dynamics of Distillation Processes: IV. Uniqueness and Stability of the Steady State in Homogeneous Continuous Distillations," *Chem. Eng. Sci.*, **37**, pp. 381, 1982.

[5] L.N. Sridhar and A. Lucia,"Analysis and Algorithms for Multistage Separation Processes,"*Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, pp 793, 1989.

[6] L.N. Sridhar and A. Lucia,"Analysis of Multicomponent, Multistage Separation Processes: Fixed Temperature and Pressure Profiles,"*Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, pp 1668, 1990.

[7] T. Magnussen, M.L. Michelsen, and A. Fredenslund,"Azeotropic Distillation Using UNIFAC," *Inst. Chem. Symp. Ser.,* 56, 1979.

[8] J.W. Kovach and W.D. Seider,"Heterogeneous Azeotropic Distillation: Homotopy-Continuation Methods," *Comp. Chem. Eng.,* **11**, pp. 593, 1987.

[9] S. Venkataraman and A. Lucia,"Solving Distillation Problems by Newton-Like Methods," *Comp. Chem. Eng.,* **12**, pp. 55, 1988

[10] S. Widagdo, W.D. Seider, and D.H. Sebastian,"Bifurcation Analysis in Heterogeneous Azeotropic Distillation," *AIChE J.,* **35**, pp. 1457, 1989.

[11] B.P. Cairns and I.A. Furzer," Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3. Modern Thermodynamic Models and Multiple Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, pp. 1383, 1990.

[12] M. Rovaglio and M.F. Doherty,"Dynamics of Heterogeneous Distillation Columns," *AIChE J.,* **36**, pp. 39, 1990.

[13] L. Laroche, N. Bekiaris, H. Anderson, and M. Morari,"The Curious Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation-Implications for Entrainer Selection," *AIChE J.,* **38**, pp. 1309, 1992.

[14] N. Bekiaris, A. Meski, C.M. Radu, and M. Morari,"Multiple Steady-States in Homogeneous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, pp. 2023, 1993.

[15] R. Gani and S.B. Jorgensen,"Multiplicity in Numerical Solution of Nonlinear Models: Separation Processes," *Comp. Chem. Eng.,* **18**, S55, 1994.

[16] T. Guttinger, C. Dorn, and M. Morari,"Experimental Study of Multiple Steady States

In Homogeneous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, pp. 794, 1997.
[17] D. Muller and W. Marquart," Experimental Verification of Multiple Steady States In Heterogeneous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, pp. 5410, 1997.
[18] C.R. Chavez, J.D. Seader, and T.L. Wayburn," Multiple Steady-States Soultions for Interlinked Separation Systems," *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **25**, pp. 566, 1986.
[19] W. Lin, J.D. Seader, and T.L. Wayburn,"Computing Multiple Soultions to Systems of Interlinked Separation Columns," *AIChE J.,* **33**, pp. 886, 1987.
[20] E.W. Jacobsen and S. Skogestad,"Multiple Steady States in Ideal Two-Product Distillation," *AIChE J.,* **37**, pp. 499, 1991.
[21] C. Wang et al.,"Experimental Investigation of Multiplem Steady-States and Parametric Sensitivity in Azeotropic Distillation," *Comp. Chem. Eng.,* **21**, pp. 535, 1997.
[22] M. Lee, C. Dorn, G Meski, and M. Morari,"Limit Cycles in Homogeneous Azeotropic Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, pp. 2021, 1999.
[23] C. Dorn, M. Lee, and M. Morari,"Stability and Transient Behavior of Homogeneous Azeotropic Distillation," *Comp. Chem. Eng.*, s191, 1999.

이 문 용

1959년 5월13일생, 1982년 서울대 공대 화학공학과 (학사), 1984년 한국과학기술원 화학공학과(석사), 1991년 한국과학기술원 화학공학과(공학박사), 1984년~1994년 SK ㈜ 공정연구실, 1997년~1998년, 스위스 ETH 방문교수, 1994년~현재 영남대학교 응용화학공학부 부교수. 관심분야는 공정제어 및 자동화 시스템 설계, 공정 모델링 및 설계, 공정 확인기법, 비선형계 분기현상 해석.

Figure List

Figure 1. 무한단 전환류 증류탑에서의 농도 profile

Figure 2. 무한단 전환류 증류탑에서 탑정 생산물의 변화에 따른 탑정 경질성분 변화: (a) $F_H<F_L$; (b) $F_H>F_L$

Figure 3. 내부평균온도의 정상상태 분기도 (영역 III-a)

Figure 4. 액상 평균조성 궤적의 상평면도

Figure 5. 한계진동 구간의 액상 평균조성 응답

Figure 6. 한계진동 구간의 12단에서의 온도 및 액상조성 응답

Figure 7. 한계진동 시의 증류탑 온도 profile 변화

Figure 8. 다중정상상태와 분기현상에 대한 $x_{F,I}$ 와 $x_{F,LH}$ 의 영향: 두 * 사이의 구간에서 지배고유치가 복소수가 됨; o 는 Hopf bifurcation 점을 의미

Figure 9. 내부평균온도의 정상상태 분기도 (영역 III-b)

Figure 10. 탑정생산물 유량의 단계적 증가에 따른 내부평균온도 응답

Figure 11. $L'-x_{F,I}$ 변수 평면상에서의 분기현상 분류

Figure 12. $L'-D'$ 평면상에서의 codimension two 분기현상

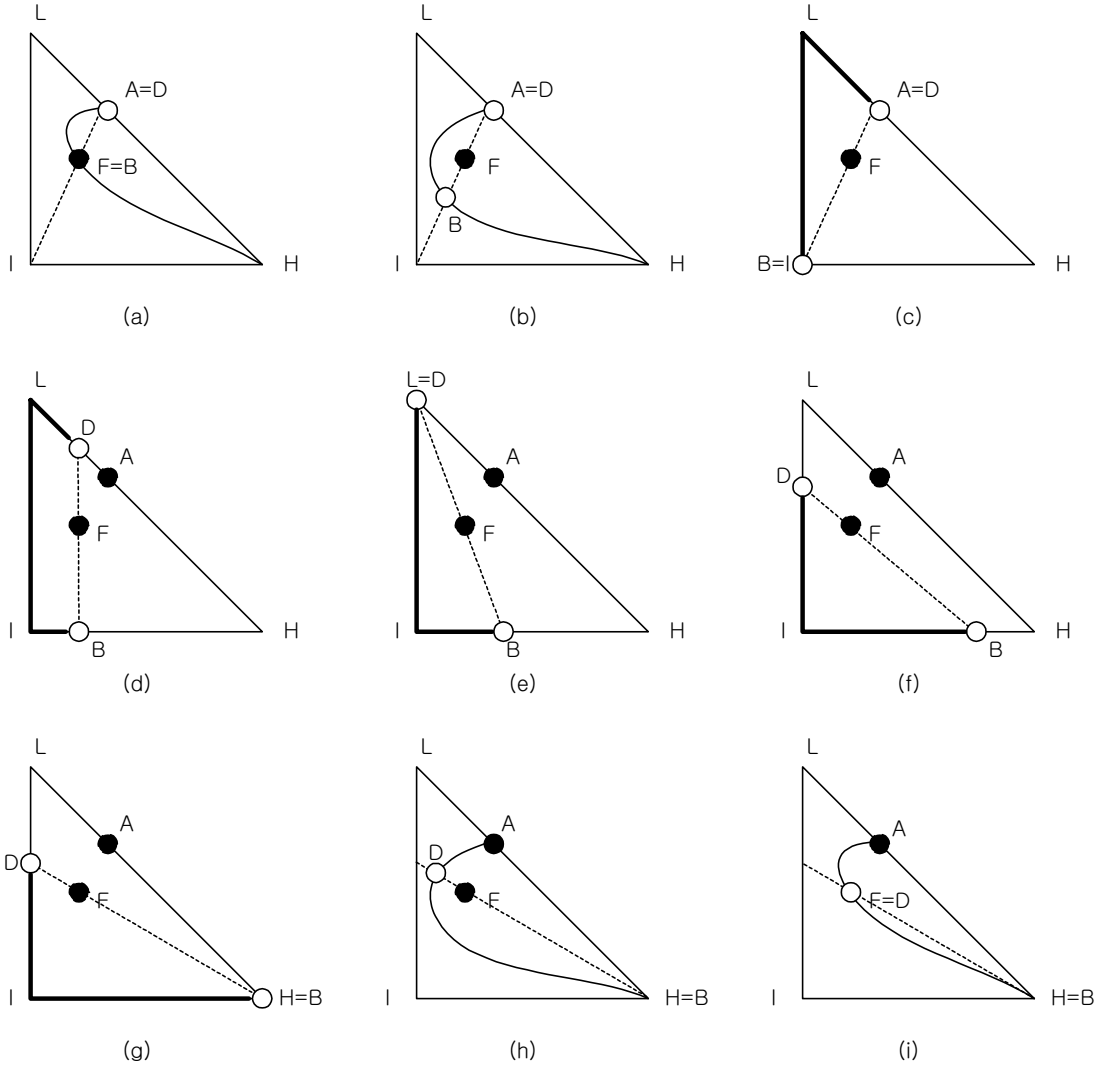
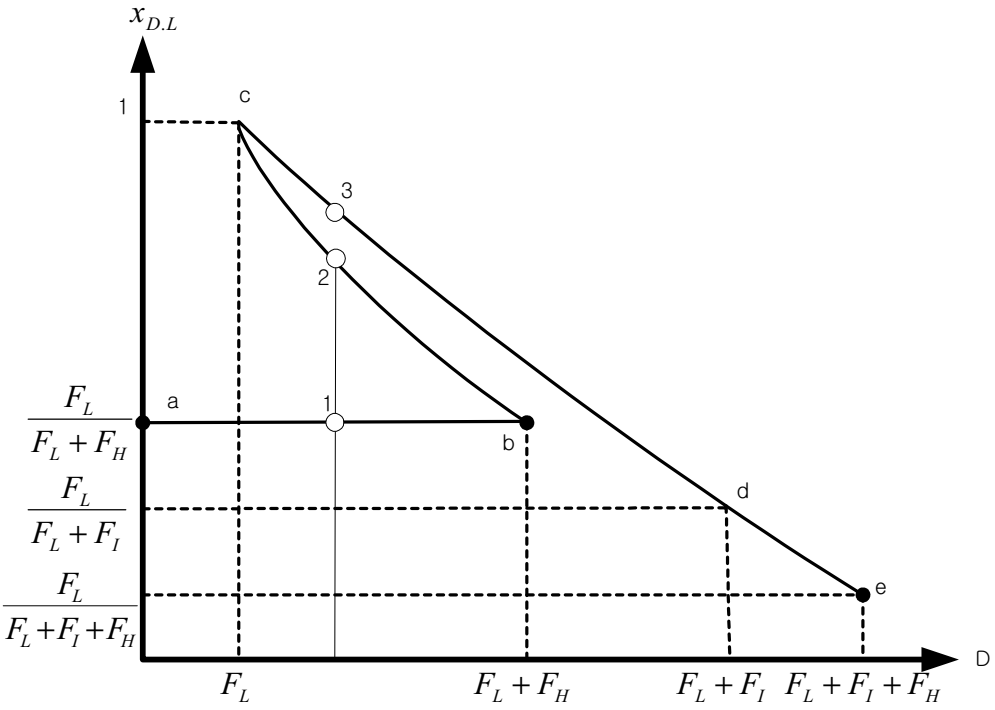
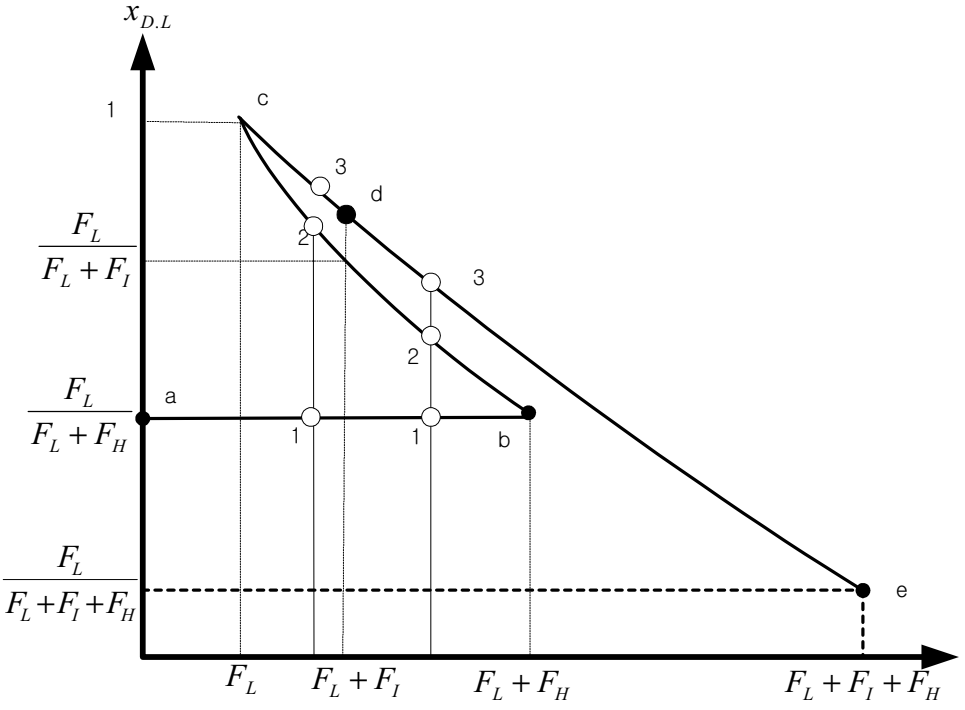

L
A=D
F=B
I
H
(a)
L
A=D
F
B
I
H
(b)
L
A=D
F
B=I
H
(c)
L
D
A
F
I
B
H
(d)
L=D
A
F
I
B
H
(e)
L
A
D
F
I
B
H
(f)
L
A
D
F
I
H=B
(g)
L
A
D
F
I
H=B
(h)
L
A
F=D
I
H=B
(i)

Fig. 1


$x_{D.L}$
1
c
3
2
a
1
b
d
e
$\frac{F_L}{F_L+F_H}$
$\frac{F_L}{F_L+F_I}$
$\frac{F_L}{F_L+F_I+F_H}$
D
F_L
F_L+F_H
F_L+F_I
$F_L+F_I+F_H$

(a)


$x_{D.L}$
1
c
3
d
2
3
2
a
1
1
b
e
$\frac{F_L}{F_L+F_I}$
$\frac{F_L}{F_L+F_H}$
$\frac{F_L}{F_L+F_I+F_H}$
F_L
F_L+F_I
F_L+F_H
$F_L+F_I+F_H$

(b)

Fig. 2

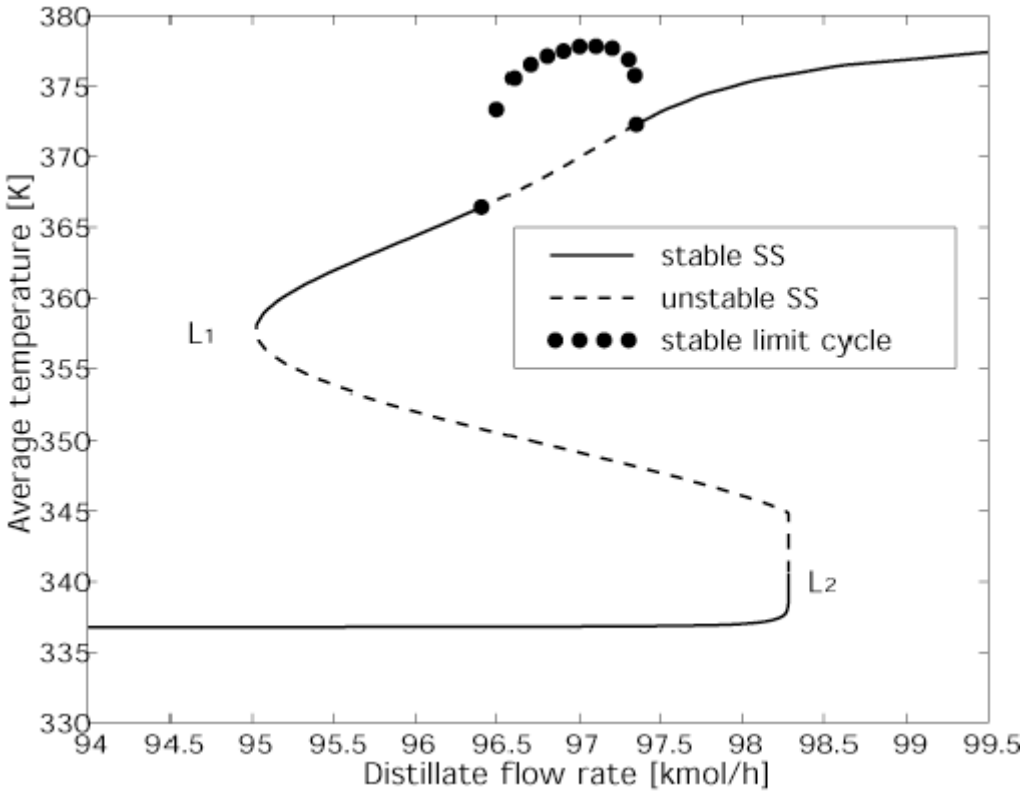
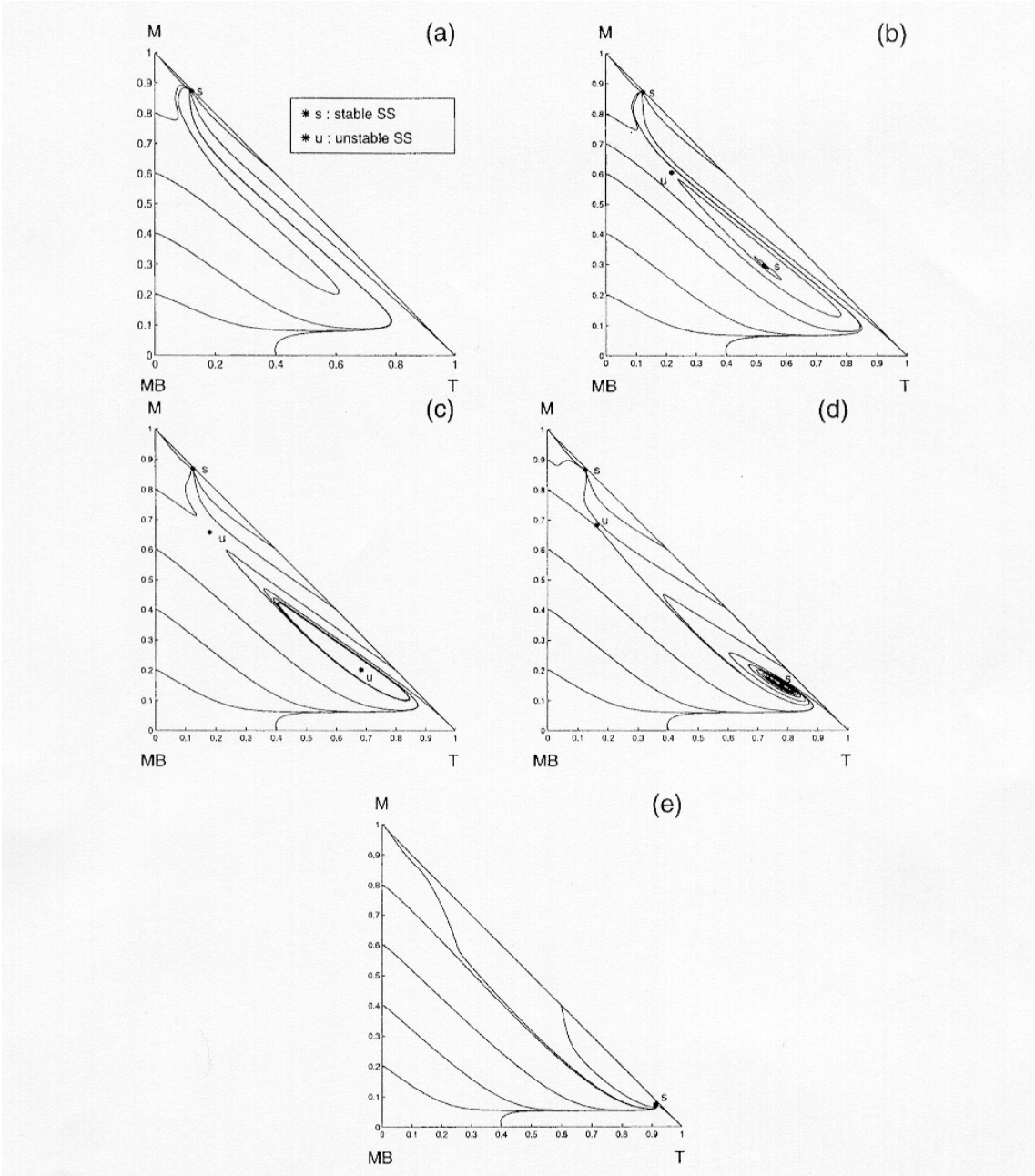

Average temperature [K]
Distillate flow rate [kmol/h]
stable SS
unstable SS
stable limit cycle
L1
L2
380
375
370
365
360
355
350
345
340
335
330
94
94.5
95
95.5
96
96.5
97
97.5
98
98.5
99
99.5

Fig 3


(a)
M
MB
T
* s : stable SS
* u : unstable SS
s
(b)
M
MB
T
s
u
s
(c)
M
MB
T
s
u
u
(d)
M
MB
T
s
u
s
(e)
M
MB
T
s

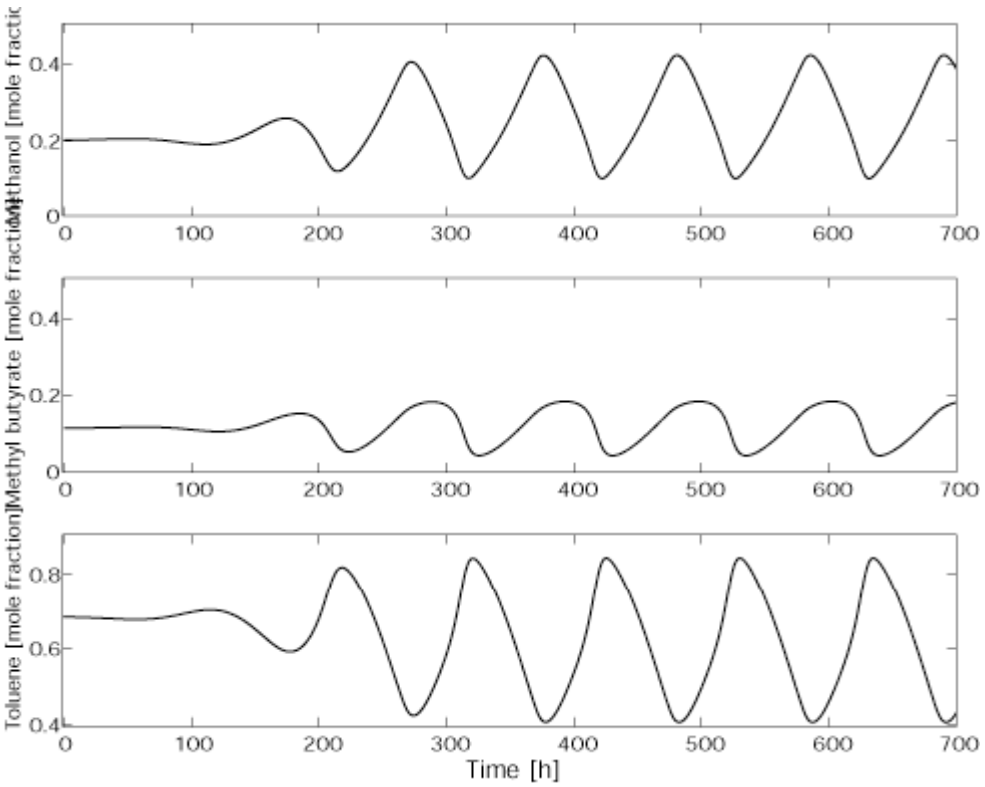

Methanol [mole fractic
0.4
0.2
0
0
100
200
300
400
500
600
700
Methyl butyrate [mole fraction]
0.4
0.2
0
0
100
200
300
400
500
600
700
Toluene [mole fraction]
0.8
0.6
0.4
0
100
200
300
400
500
600
700
Time [h]

Fig. 5

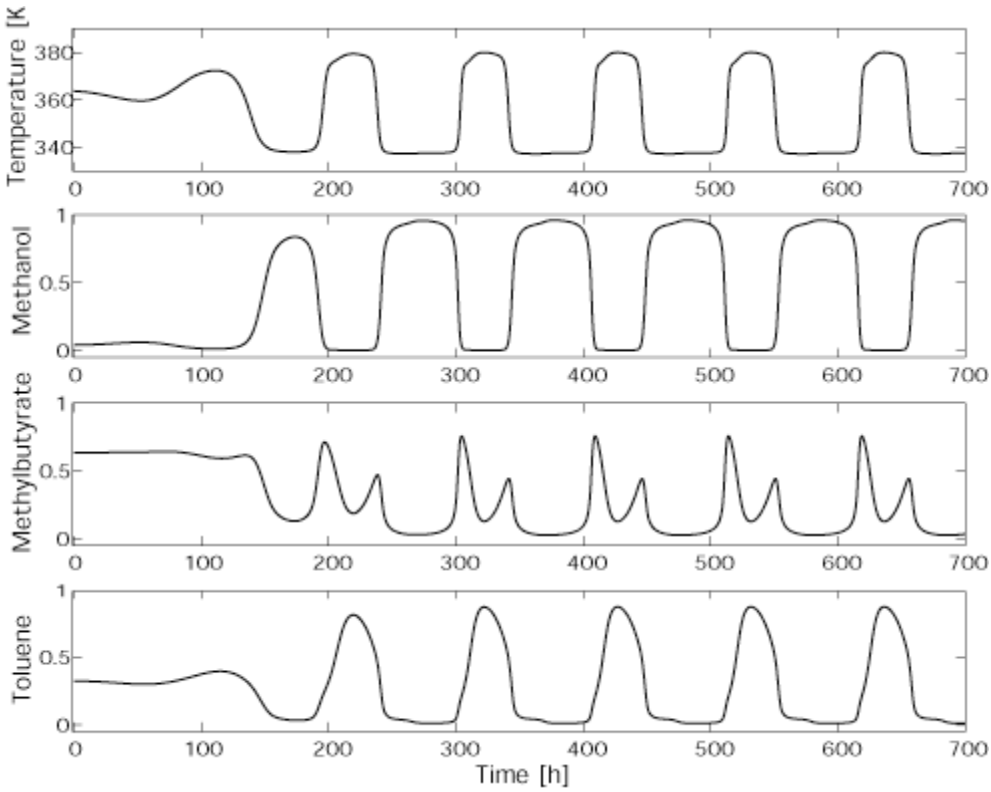

Temperature [K
380
360
340
0
100
200
300
400
500
600
700
Methanol
1
0.5
0
Methylbutyrate
Toluene
Time [h]

Fig. 6

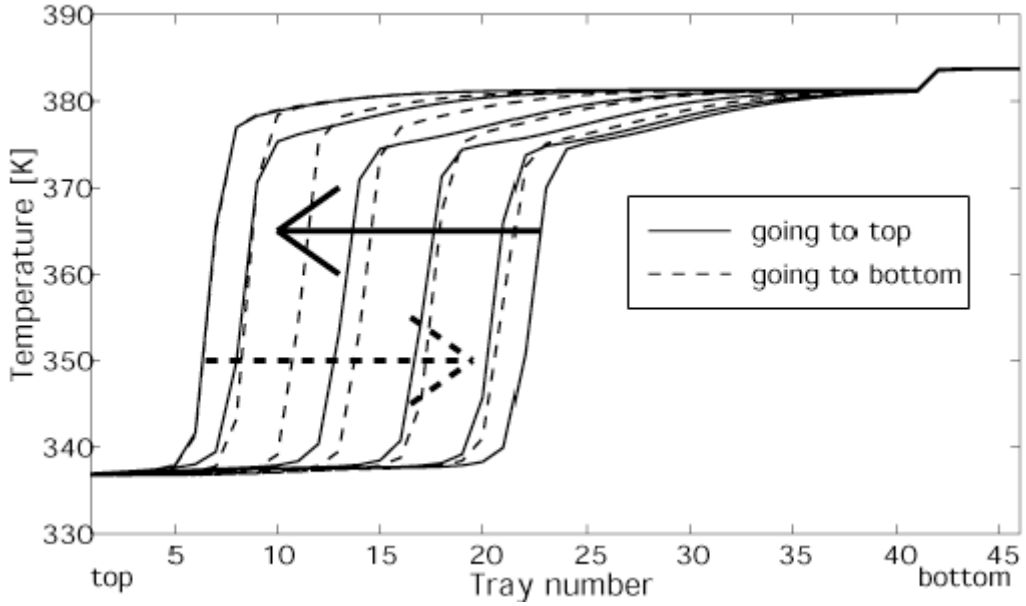
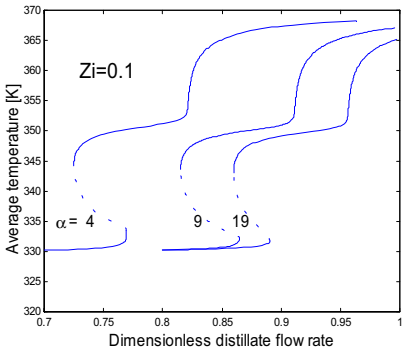
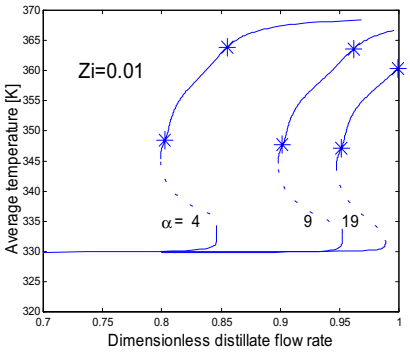
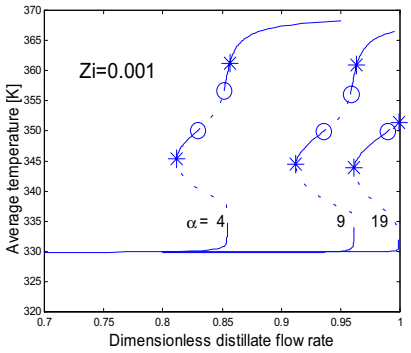
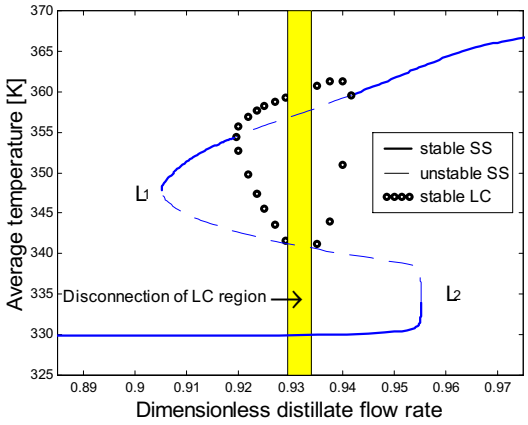

390
380
370
360
350
340
330
Temperature [K]
5
10
15
20
25
30
35
40
45
top
Tray number
bottom
going to top
going to bottom

Fig. 7


Zi=0.1
α= 4
9
19
Average temperature [K]
Dimensionless distillate flow rate


Zi=0.01
α= 4
9
19
Average temperature [K]
Dimensionless distillate flow rate


Zi=0.001
α= 4
9
19
Average temperature [K]
Dimensionless distillate flow rate


Average temperature [K]
Dimensionless distillate flow rate
stable SS
unstable SS
stable LC
L1
L2
Disconnection of LC region
370
365
360
355
350
345
340
335
330
325
0.89
0.9
0.91
0.92
0.93
0.94
0.95
0.96
0.97

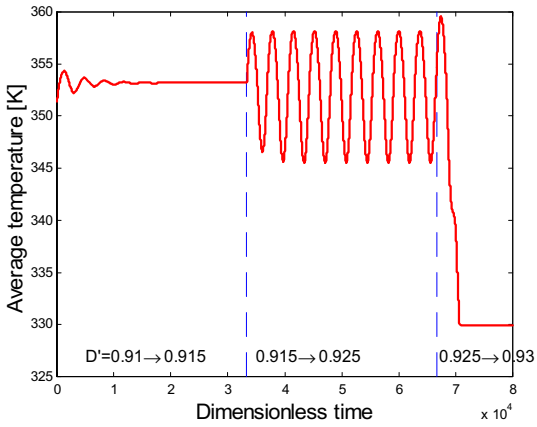
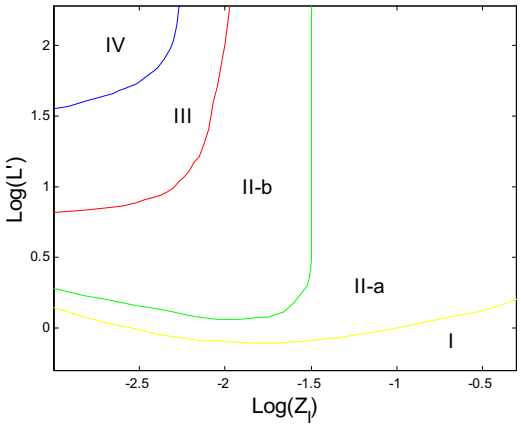

Average temperature [K]
Dimensionless time
x 10^4
D'=0.91→0.915
0.915→0.925
0.925→0.93

Fig. 11


IV
III
II-b
II-a
I
2
1.5
1
0.5
0
-2.5
-2
-1.5
-1
-0.5
Log(L')
Log(Z_l)

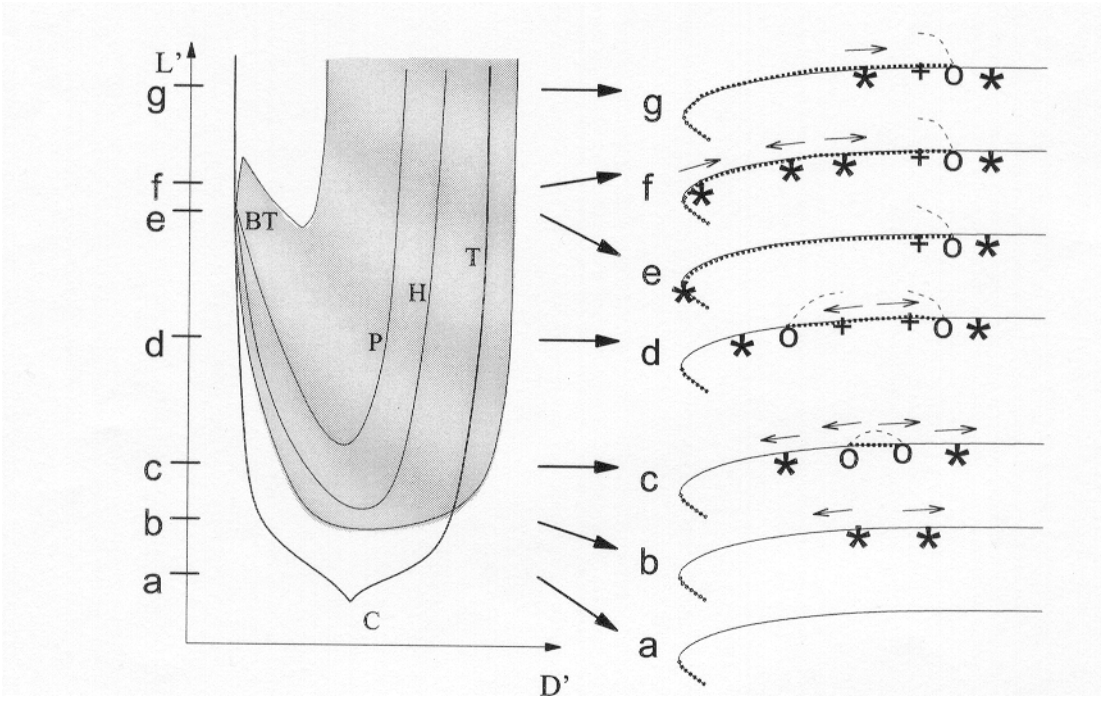


Fig. 12