

총 설

공정개발을 위한 다규모 모사에서의 연구현황

임영일[†]

한경대학교 화학공학과 FACS 연구실
456-749 경기도 안성시 중앙로 327
(2012년 8월 8일 접수, 2012년 9월 16일 채택)

State-of-arts in Multiscale Simulation for Process Development

Young-Il Lim[†]

Lab. FACS, RCCT, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University,
327 Jungang-ro, Ansong-si, Gyonggi 456-749 Korea
(Received 8 August 2012; accepted 16 September 2012)

요 약

본 논문은 과학 및 공학에서 폭넓게 연구되고 있는 다규모 모사(multiscale simulation; MSS)에 대하여 간단하게 그 현황을 살펴본 후, 이러한 MSS를 공정개발에 효과적으로 적용하기 위하여 공정개발을 위한 PD-MSS (MSS for process development)를 제시한다. 4단계로 제시된 PD-MSS는 PLS(공정수준모사), FLS(유체수준모사), mFLS(미세유체수준모사), 그리고 MLS(분자수준모사)로 구성된다. 각 규모의 특징과 주요 기법들, 그리고 이들 4개 규모 간 연관성을 설명한다. PD-MSS의 예로서 흡수탑, 유동층 반응기, 그리고 흡착공정의 모사가 소개된다. 성공적인 다규모 모사(MSS)를 위하여 다규모적 화학공학 문제들에 대한 이해, 각 규모 및 규모간 자연현상을 표현할 수 있는 모델 개발, 수학적 모델을 전산상에서 구현할 수 있도록 하는 소프트웨어 개발, 그리고 계산을 수행하는 하드웨어에서의 조화로운 발전이 필요하다. 다규모 모사는 모사결과의 정확도(accuracy), 컴퓨터의 계산능력(computation capacity), 그리고 효율성(efficiency)을 제한 조건으로 주어진 문제에 접근해야 할 것이다. 거시적 규모와 미시적 규모는 상대적으로 잘 정리되어 있지만, 이들 사이인 중간규모(mesoscale)에서의 모델은 병목현상을 보이고 있다. 따라서 물리적 현상을 신뢰성 있고, 정확하게 예측하기 위하여 중간규모에 대한 많은 연구가 요구된다. 시작단계에 불과한 PD-MSS는 공정개발에 있어서 시간과 비용을 절감할 수 있는 지속 가능한 기술로서 자리잡게 될 것이다.

Abstract – The state-of-arts of multiscale simulation (MSS) in science and engineering is briefly presented and MSS for process development (PD-MSS) is proposed to effectively apply the MSS to the process development. The four-level PD-MSS is composed of PLS (process-level simulation), FLS (fluid-level simulation), mFLS (microfluid-level simulation) and MLS (molecular-level simulation). Characteristics and methods of each level, as well as connectivity between the four levels are described. For example in PD-MSS, absorption column, fluidized-bed reactor, and adsorption process are introduced. For successful MSS, it is necessary to understand the multiscale nature in chemical engineering problems, to develop models representing physical phenomena at each scale and between scales, to develop softwares implementing mathematical models on computer, and to have strong computing facilities. MSS should be performed within acceptable accuracy of simulation results, available computation capacity, and reasonable efficiency of calculation. Macroscopic and microscopic scale simulations have been developed relatively well but mesoscale simulation shows a bottleneck in MSS. Therefore, advances on mesoscale models and simulation tools are required to accurately and reliably predict physical phenomena. PD-MSS will find its way into a sustainable technology being able to shorten the duration and to reduce the cost for process development.

Key words: Multiscale Simulation, Process Development, Process-Level Simulation (PLS), Fluid-Level Simulation (FLS), Microfluid-Level Simulation (mFLS), Molecular-Level Simulation (MLS)

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limyi@hknu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. Introduction

다규모 모사(MSS; multiscale simulation)란 시간과 길이의 여러 크기와 단계에 걸쳐 모사하는 것을 뜻한다[1]. 시간과 길이의 크기가 매우 다른 규모에서는 서로 다른 모사 기법들을 사용하는 것이 더 효과적이기 때문에 많은 연구자들은 각각의 규모에서 각각의 모사 기법들을 연구해 왔다[2,3]. 그 동안 연구자들은 전통적으로 한 개의 규모에서만 중점을 두었고, 그 규모보다 더 큰 규모의 특성은 무시되거나 균일하다고 가정하였으며, 더 작은 규모의 특성은 경험식 등과 같은 구성방정식으로 표현하였다[2]. 다규모 모사는 지금까지 각각의 규모에서 축적된 과학적 진보를 토대로 2개 이상의 규모에서 사용하는 모사 기법들을 모두 사용하는 것이다. 주어진 문제는 각 규모 모델들의 계층구조로 표현되고, 이들 모델들은 서로 연동되며, 효율성과 정확성을 높이기 위한 계산 전략과 함께 해결된다[2].

다규모 모사는 최근 급속히 성장하는 학문 분야로 자리잡고 있다 [1]. 다규모 모사 기법은 재료[4], 의학, 컴퓨터, 계산화학[5], 유체역학, 반응공학[6,7], 생물학[8] 등 과학과 공학분야에서 빠른 속도로 발전하고 있다[9]. Multiscale modeling, multiscale simulation, and multiscale computation을 중심으로 사용하여 ISI web of science에서 검색할 경우, 최근 매년 200여 편의 논문이 발표되고 있고, 1500번 이상 인용되고 있다[1].

자연 현상 자체는 시간과 길이에서 다규모적으로 구성되어 있고 [5], 다규모 모델링은 이러한 복잡한 자연 현상을 기본 원리와 이론을 바탕으로 수학적 그리고 계산학적인 기법들을 활용하여 분석하는 것이며, 각 규모 모델들간의 연관성을 탐구하는 것이다[2]. 다규모 모델링에서는 각 규모 모델들을 연관시키는 방법에 따라 크게 2가지로 구분될 수 있다: (1) 순차적 연관(sequential coupling)은 지금까지 주로 이용된 방법으로 미시규모에서 이미 계산된 인자값을 거시규모의 모델에서 넘겨받아 계산하는 것이다. 따라서 인자 전달법으로 간주될 수 있다. (2) 동시적 연관(concurrent coupling)은 주어진 문제에 대하여 여러 규모의 모델을 적용하여 동시적으로 계산을 수행하는 것이다[2,5,10]. 동시적 연관법은 매우 강력한 계산 방법이며, 많은 과학적 진보가 예상되지만, 상당한 계산 시간이 소요된다[5].

본 논문에서는 다양한 다규모 모사 적용 분야 중 화학공학에 관련되고, 동시적 연관법 보다는 순차적 연관법에 중점을 두어 연구 현황을 살펴본다. 특히, 재료, 화학, 생물학 등을 포함하는 화학공학의 폭넓은 영역을 다루기 보다는 공정개발을 위한 다규모 모사 기법에 국한한다.

최근 공정개발을 위한 MSS에 대한 개념이 많이 발표되어왔다. Son *et al.*[11]은 흡착공정 개발을 위하여 분자수준에 시작하여 공정 단계에 이르는 다규모 모사를 발표하였다. 분자수준에서는 GCMC (grand canonical Monte Carlo) 기법을 이용하여 활성탄에서의 핵산 분자의 흡착 등온식을 예측하였고, 2차원 CFD (computational fluid dynamics) 모사를 통하여 컬럼 내 유체 흐름의 수력학적 특성을 파악하였다. 또한, 공정모사에서는 1차원 공정모델을 통하여 용출곡선 (elution curve)을 실험결과와 비교하였다. Lee *et al.*[12]은 water-gas shift 반응기에 대하여 gProms를 이용하여 화학 반응식을 계산하고, 이 계산된 값을 CFD 상용모사기 중의 하나인 Fluent와 동시적으로 정보교환을 하는 다규모 모사를 발표하였다. 1차원 공정모사 보다는 화학반응이 고려된 3차원 CFD 모사가 더 정확하게 공정의 특성을 예측할 수 있음을 주장하였다. Kim *et al.*은 촉매관형반응기에서 hot-

spot 영역을 예측하고, 해결하기 위하여 공정모사와 CFD를 동시에 사용하였다[7]. 이 연구에서는 고온 영역을 제외하고, 최적 열교환기 설계, 그리고 최적 운전조건은 CFD 모사를 통하여 해결하였으며, 관형반응기의 수와 길이는 공정모사를 통하여 구하였다[7].

우리가 지구, 태양계, 은하계, 우주 등과 같은 다규모 공간과 일 년, 천 년, 백만 년, 십억 년과 같은 다규모 시간속에서 존재하듯이, 화학 공정도 원자로 구성된 분자로부터 수십 미터의 공장에 이르는 다규모 목적 특성을 갖는다. 어느 새로운 화학공정의 개발은 오랜 시간과 막대한 투자가 요구되는 과정으로서 다규모적 현상을 효율적이고, 정확하게 모델링하고 모사한다면, 개발 기간을 단축할 수 있고, 공정 개발비를 절감할 수 있을 것이다[11]. 또한, 분자수준과 같은 미시적 규모에서의 이해는 제품의 품질을 향상시키고, 공정개발을 용이하게 할 수 있다[13].

공정개발을 위한 다규모 모사(multiscale simulation for process development; PD-MSS)는 이러한 동기를 바탕으로 거시적 관점의 공정 모델을 기준으로 공정규모 보다 더 작은 규모의 모델들을 정의하고, 각 규모 모델 간의 연관성을 찾아 공정개발을 가속화하는 것을 목표로 한다. 이러한 목표는 효율성(eficiency)과 정확성(accuracy)이라는 2가지 제한 조건하에서 달성되어야 한다. 즉, 현존하는 계산 능력으로 납득할 만한 계산 시간 내에서 충분한 예측성을 보여줄 수 있는 모델과 계산기법이 적용되어야 한다.

2. MSS and Chemical Engineering

인류가 존재하는 우주 및 자연이 시간과 길이에서의 다규모적 현상을 보이는 것은 오래 전부터 알려진 사실이며, 과학 및 공학에서 다규모(multiscale) 모사는 많은 과학자들의 연구 대상이었다[1,2,14]. 자연현상은 여러 상(multiphase)과 여러 성분(multi-component)이 존재하며, 여러 물리적 법칙(multi-physics)으로 설명될 수 있다. 또한, 시간에 따라 물리량이 변하는 비정상상태(unsteady-state)와 시간에 따라 일정한 값을 유지하는 정상상태(steady-state)로 자연현상을 구분하기도 한다. 본 장에서는 다규모 모사에 대한 일반적인 연구현황과 화학공학 분야에서의 다규모 모사 현황을 기술한다.

2-1. MSS in science and engineering

Fig. 1에서는 각 규모에서 사용하는 모델링 기법과 그 기법을 뒷받침하는 물리법칙을 보여주고 있다[14,15]. 전자의 움직임을 고려하는 양자역학에서부터 원자 입자 하나 하나를 고려하는 분자역학과 분자들의 평형상태를 찾아내는 Monte Carlo 기법, 몇 개의 분자들을

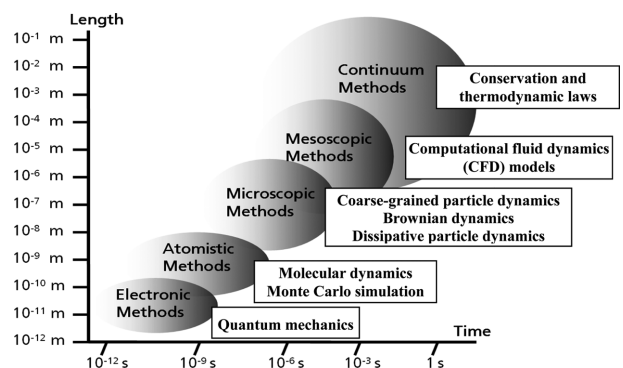


Fig. 1. Length and time scales in multiscale simulation [14,15].

Table 1. Multiphysics hierarch in gas, liquid and solid phases [2]

	Gas phase	Liquid phase	Solid phase
~1 m	Hydrodynamics (Navier-Stokes)	Hydrodynamics (Navier-Stokes)	Elasticity/plasticity models
~1 μ m	Kinetic theory	Kinetic theory Brownian dynamics	Kinetic Monte Carlo
~1 nm	Particle models	Molecular dynamics	Molecular dynamics
~1 Å	Quantum mechanics	Quantum mechanics	Quantum mechanics

하나의 입자로 대표하여 모델링하는 coarse-grained particle dynamics, 입자상이 아닌 연속상으로 유체의 3차원 거동을 파악하려는 CFD 모사, 그리고 전체적인 공정을 모델링하고 모사하기 위해 사용하는 보존법칙 및 열역학법칙 등이 있다.

W. E[2]은 기상, 액상, 그리고 고상에서 적용되는 multiphysics 계층구조를 Table 1과 같이 제시하였다. 기상과 액상은 길이에 따라서 매우 유사한 계층구조를 갖지만, 고체인 경우 거시적 규모의 모사는 탄성 및 가소성 모델을 사용한다.

2-2. MSS in chemical engineering

Jaworski and Zakrzewska[3]는 제품 생산을 위한 다규모 모델링 (multiscale modeling in product engineering)에 대하여 3가지 단계를 제시하였다. 공정개발 및 제품생산을 위한 공정 수준의 모델링 (process systems modeling; PSM)과, 유체의 흐름을 좀 더 자세히 분석하기 위한 CFD, 그리고 분자수준의 CCH (computational chemistry)로 구분하였다. PSM은 공정설계, 단위조작, 공정최적화, 공정제어, 공정식별(process identification), 물성값 중심의 분자설계(product design) 및 모델링 기법 개발 등을 포함한다. PSM에서 유도되는 주된 식들은 정상상태인 경우 주로 대수식(algebraic equation; AE)으로 표현되고, 비정상상태인 경우는 시간에 따른 상미분식(ordinary differential equation; ODE)으로 기술된다. 공정모사를 위한 많은 상용화 프로그램(ASPEN Plus/HYSYS[16] 등)이 개발되어 있고, gProms [17]와 같은 수식기반 공정모사 프로그램도 있다.

CFD는 유체의 수력학적 특성과 전달 현상을 알아보기 위하여 질량, 에너지, 그리고 운동량 보존에 대한 편미분 방정식으로 표현한다. CFD는 주어진 공정이나 구조체의 3차원 형상을 그대로 구현하여 그 속에서의 유체의 특성을 파악하기 때문에, 공간방향에서 1차원 혹은 0차원적 모델을 주를 이루는 PSM과는 다르게 반응기 혹은 장치의 구조적인 영향을 파악할 수 있는 장점을 갖는다. 하지만, 3차원 공간에서 유체 흐름을 모두 고려해야 함으로 계산시간이 많이 걸리고, 전

체 공정의 특성을 통합적으로 관찰하기에는 부족한 면이 있다. 따라서, CFD는 PSM 보다 작은 규모로 인식되며, 공정의 어느 한 부분을 세밀하게 분석할 수 있는 기법으로 여겨진다. 여러 상용 CFD package (ANSYS Fluent, COMSOL Multiphysics, CPM, MFIX 등)가 있으며, 용도에 따라 다양하게 활용되고 있다.

계산 화학(CCH)은 분자설계의 중요한 시발점으로 분자구조, 분자의 물리화학적 물성값, 열역학적 물성값을 예측할 수 있는 강력한 방법이다. 양자역학에서는 Schrodinger 식을 이용하여 전자의 움직임을 기술한다. 분자역학에서는 분자입자가 뉴턴의 운동 제2법칙(가속도법칙)에 따른 움직임을 계산한다. 분자 입자에 대하여 여러 가지 force field가 적용되며, 이 force field는 양자역학으로부터 구할 수 있다. Monte Carlo 방법은 주어진 force field 속에서 분자들이 가장 안정한 상태를 통계학적 기법으로 찾아내며, 주로 평형상태의 물성값(밀도, 상평형, 등온흡착 등)을 예측한다.

이 논문[3]에서는 또한 세 가지 규모 간 연관성과 통합적 접근을 통한 공정개발 및 제품생산의 필요성을 강조한다. 공정모사와 CFD 모사는 사실상 서로 중첩되며, 3차원 CFD 모사를 1차원 혹은 0차원으로 model reduction하여 얻은 것이 공정모사로 볼 수 있다. 하지만, CFD와 CCH는 서로 중첩되지는 않는다. Jaworski and Zakrzewska [3]는 CFD와 CCH를 연결할 수 있는 최선의 선택 중의 하나는 Lattice-Boltzmann method (LBM)으로 추천하였다. CCH와 PSM 사이에도 시간과 길이에서 서로 중첩되는 부분은 없지만, PSM에서 필요한 정보(혹은 인자값)를 CCH로부터 예측하여 얻을 수 있기 때문에 상호 보완적인 관계에 있다. Table 2는 각 규모 모사에서의 입력 및 출력 변수를 보여준다.

이들 과학 및 공학 분야에서의 다규모 모사에 대한 접근은 다소 물리적 법칙에 근거하며, 지금까지 연구되어온 기법들을 총 망라하고 있다. Jaworski and Zakrzewska[3]의 3단계 다규모 모사 기법은 전자 혹은 분자수준(CCH)에서 유체수준(CFD)으로의 지나친 규모적 차이를 보여준다. 공정개발을 위한 다규모 모사(PD-MSS)에 중점

Table 2. Input and output information in multiscale modeling divided into PSM, CFD, and CCH [3]

Modeling tool	Models	Input information	Output information
PSM	Process models	Flowsheet	Material streams (P, T, Q)
	Thermodynamic models	Components	Energy streams
	1D mass and heat balances	Pressure (P), Temperature (T), & flowrates (Q)	Heat duty
	Steady-state models	Process unit models	Optimum operating conditions
	Dynamics models	Operating conditions	Product yield and purity
	Process optimization	Objective functions	Economic analysis of process
CFD	Geometry and meshing	Geometry of processes	Velocity (u) profile in 3D
	Continuity equation	Initial and boundary conditions	P and T profiles in 3D
	Navier-Stokes equation	Thermodynamic properties	Concentration (C) profile in 3D
	3D mass and heat balances	Computational parameters	Product yield and purity
CCH	Quantum mechanics	Mass and charges of atoms	Electron energy density
	Monte Carlo (MC)	Molecular formula	Molecule geometry and properties
	Molecular dynamics (MD)	Force-field equation	Thermodynamic bulk properties
		Initial position and momentum of molecules	Morphology and structure of the matter

을 둔 본 논문에서는 분자규모와 유체규모의 중간규모(meso-scale)를 추가한 4단계 대규모 모사기법을 제시한다. 또한, 현재에 주어진 계산 능력 위에서 효율적으로 모사 결과를 얻기 위하여 전자의 움직임을 고려하는 양자역학이라기 보다는 원자수준을 고려하는 분자모사에서부터 시작하는 PD-MSS를 제시할 것이다. 중간규모(meso-scale)에서의 모사는 여러 기법들이 존재하지만, 주로 유체의 흐름으로 연결된 화학 및 생물 공정의 특성에 맞도록 미세유체흐름(microfluid flow) 수준으로 제한될 것이다.

3. PD-MSS (multiscale simulation for process development)

본 장에서는 효율적인 공정개발을 목적으로 하는 대규모 모사(PS-MSS)를 위하여 4단계 모사기법이 제시된다: 분자수준모사(MLS: molecular-level simulation), 미세유체수준모사(mFLS: microfluid-level simulation), 유체수준모사(fluid-level simulation), 그리고 공정수준모사(process-level simulation). 이들 4개 규모에서의 모사는 주로 순차적으로 연관되며, 더 큰 규모에서 필요한 정보나 인자값을 작은 규모에서 계산하여 넘겨주는 방법을 취한다.

분자수준모사(MLS)는 평형상태에서 분자 특성을 고려하는 Monte Carlo (MC) 모사와 비평형 상태에서 분자들의 동특성을 예측하는 Molecular dynamics (MD)를 주로 다룬다. 분자의 에너지 포텐셜은 양자역학에 기반을 둔 DFT (density functional theory) 로부터 차용될 수 있다.

유체수준모사(FLS)는 주로 CFD (computational fluid dynamics)를 기반으로 한다. 기상과 액상은 연속상으로 간주되고, 고상은 입자상 혹은 연속상으로 가정하여 속도장, 온도장, 그리고 농도장을 2차원 혹은 3차원 공간에서 해석된다. 고체의 순환과 유동을 확인해야 하는 유동층 공정은 주로 비정상상태 (unsteady-state) 모델을 사용하며, 장치 내 시간에 따라 일정한 물리적 특성 만을 고려할 때는 정상상태 모델을 사용한다.

공정수준 모사(PLS)는 전통적인 PSE (process systems engineering) 영역으로서 공정모델링, 공정모사, 공정최적화, 공정제어 등을 포함하며, 공정전체에 대하여 0 차원 혹은 1차원상에서 공정의 특성을 해석한다. 연속공정은 주로 정상상태 모델을 사용하고, 회분식 공정은 시간에 따라 물리량(농도, 온도 등)이 변하므로 비정상상태 모델을 사용한다. 1차원 공간 방향의 물리량 변화를 고려할 때는 distributed system(공간 분산계)으로 구분해왔다.

분자수준(대략 nm 수준)과 유체수준(대략 mm 수준)은 길이에서 큰 차이를 보이고, 이 중간 수준인 미세유체 수준의 연결 단계가 필요하다. 분자수준은 분자 입자 하나 하나의 거동을 고려하고, 이 보다 더 큰 규모에서는 수십 개 혹은 수백 개 분자를 한 덩어리 입자로 모사하여 연속상과 입자상을 동시에 고려할 수 있어야 된다. 미세유체수준모사(microfluid-level simulation)는 주어진 문제의 특성에 따라 다양한 방법으로 접근해야 할 것이다. 분자수준, 유체수준 그리고 공정수준은 비교적 많은 연구가 진행되어 왔지만, 미세유체수준은 현상학적으로 복잡성을 보여줌으로 상대적으로 많은 연구가 진행되지 못했다[2,6,18].

3-1. PLS (process-level simulation)

공정수준모사의 연구영역은 화학공학의 여러 연구분야 중 PSE

(process systems engineering) 혹은 CAPE (computer-aided process engineering)와 가장 가깝다. PSE 분야는 “응용수학, 계산과학, 여러 공학기술의 통합적 기술 또는 방법이며, 여기에서, 응용수학은 주로 수치해석을 위한 대수학(Linear algebraic and non-linear algebraic), ODE (ordinary differential equation), DAE (differential and algebraic equation), 그리고 PDE (partial differential equation) solution methods, Optimization 등과 수학적 모델링을 위한 것들을 말한다. 계산과학은 이러한 수학적 표현의 컴퓨터를 이용한 구현이라고 볼 수 있으며, 프로그래밍(Fortran, C/C++), 시각화, 각종 계산소프트웨어(CFD codes, simulators, Libraries, MatLab) 이용기술을 말한다. 여러 공학기술은 화학공학을 비롯하여, 화학, 생물공학, 기상학, 유체공학, 반도체 공학 등 다양한 응용분야를 말한다[19].” 또한, PSE 분야에서는 공정모사, 설계, 합성, 및 제어 등을 연구하며, 현상세계(반응/분리, 공정/공장, 생산/판매 등의 미시적세계로부터 거시적세계를 총괄)의 이해와 관찰/실험을 바탕으로 한 모델식(선형/비선형 방정식, 미방/편미방)을 컴퓨터를 이용하여 풀고, 이 결과를 바탕으로 현상세계를 재분석하여 새로운 창의적 활동을 하는 것이라고 개괄적으로 말할 수 있다[19,20]. 전통적인 PSE의 역할은 Fig. 2에서 보여준다. PSE는 자연현상 혹은 화학공정에 대한 과학적 탐구(chemical engineering science)의 결과를 체계화하여 공정개발에 기여해왔다[20].

최근 PSE는 위로는 smart process manufacturing, 아래로는 nano/micro-scale 모델링까지 확장되고 있으며, complex system에 대한 체계적인 접근을 시도하고 있다[21]. 이러한 최근 동향의 PSE 연구 영역은 Fig. 3에서 보여준다.

PSE/CAPE의 최종 결과물은 시스템 분석, 공정모사, 최적화 등 가

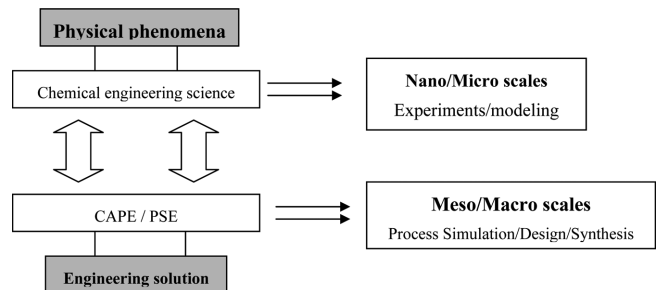


Fig. 2. The traditional role of CAPE/PSE in engineering solutions [20].

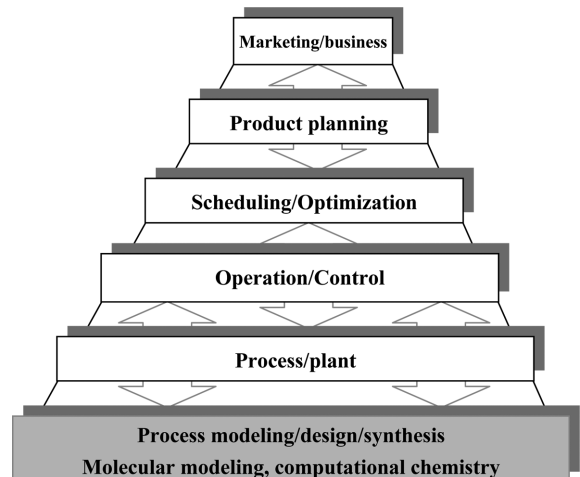


Fig. 3. Expansion of CAPE/PSE to the multimode/multiscale [19,21].

상실험을 통한 기술개발과 database 통합에 있으며, 결국 공정의 자동화와 합리화 등에 목적을 둔다. 이러한 학문적 연관관계를 바탕으로 재조명된 PSE/CAPE의 주요 연구분야는 Fig. 3에서 보여준다. 이 그림에서는 제품의 개발단계에서 공장건설, 제품생산, 판매, 시장변화에 이르는 제품의 잉태에서 종말까지의 전반적인 단계는 독립적이지 않고, 서로 유기적으로 연결된 통합된 환경임을 보여주고 있다[19].

3-1-1. Material and heat balances

공정수준모사에서는 일반적으로 0차원 혹은 1차원 공간에서 유체가 이미 알고 있는 속도로 흐른다는 가정하에 물질 수지식(material balance)과 에너지 수지식(heat balance)으로 모델링한다. 정상상태(steady-state)의 경우, 축적항이 사라지고, 입출입 수지식만 세운다.

$$0 = \text{Input} - \text{Output} \quad (1)$$

이러한 수지식은 주로 선형 혹은 비선형 대수식(linear or nonlinear algebraic equations)으로 표현되는데, 선형의 경우, 역행렬로 해를 구하지만, 비선형인 경우는 반복계산이 요구된다. 대수식으로 표현되는 공정모델은 미지수(unknowns; x), 모델인자(θ), 그리고 물성값과 같은 상수(α) 들로 구성된다.

$$f(x, \alpha, \theta) = 0 \quad (2)$$

정상상태 공정모사기(process simulator)는 선형 혹은 비선형 대수식의 해를 구하여 주어진 입구 조건에 따른 출구조건(질량유속, 에너지유속 등)을 계산한다. 비정상상태의 공정모델은 다음과 같다.

$$f\left(\frac{dx}{dt}, x, \alpha, \theta\right) = 0 \quad (3)$$

Eq. (3)은 시간에 따른 1차 미분식($\frac{dx}{dt}$)인 축적항을 포함하고 있으며, 질량 혹은 온도가 시간에 따라 변하는 동특성을 구하는 모델식이다. 시간에 대한 1차 미분식이 포함되는 이 비정상상태 공정모델을 해석하기 위해서는 시간적분기(time integrator)가 필요하다. 비정상상태 공정모델을 계산할 수 있는 dynamic process simulation(동적 공정모사)은 주로 연속공정 운전의 시작과 끝에서 공정의 동특성을 파악하거나, 회분식 공정(batch process)에서 활용된다.

3-1-2. Thermodynamic properties

물질 및 에너지 수지식으로 표현되는 공정모델을 세우기 위해서는 각 성분, 혹은 혼합물들의 열역학물성값들이 주어져야 한다. 또한 상평형 계산을 위하여 사용되는 여러 상태방정식(EOS; equation of states)이 존재하며, 주어진 계에 맞는 EOS가 사용되어야 한다.

순수 성분에 대한 열역학적 물성값에 대한 DB로는 AIChE (American Institute of Chemical engineering, 미국화학회)에서 제공되는 DIPPR (Design Institute for Physical Properties), chemoinformatics 라고도 명명하는 ChemDB (<http://cdb.ics.uci.edu>; [22]), 미국 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 제공하며 온라인으로 자유롭게 열람 가능한 NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>; [23]), 한국에서 개발된 KDB (Korea thermodynamical properties data bank)는 화학공학연구정보센터(ChERIC; Chemical engineering research information center, [24])에서 자유롭게 접속이 가능하다.

MSS의 한 기법으로서 열역학적 물성값을 분자모사 등을 활용하

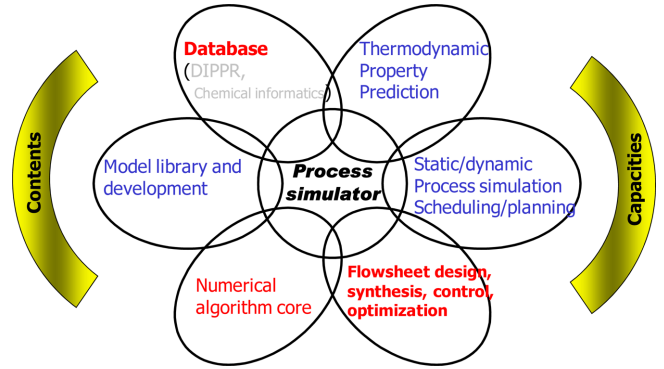


Fig. 4. Contents and capacities of process simulators [25].

여 예측할 수 있으며, 실험데이터가 미비할 경우 다양한 예측 프로 그래미 개발되어 있다[25].

3-1-3. Commercial process simulators

공정모사기(process simulator)는 앞서 설명한 공정모델식, 성분에 대한 database, 열역학적 물성값, 상태방정식, 공정모사 예제 등을 포함한다[25]. 공정모사기 내 내장된 정보 및 공정모사기의 활용성은 Fig. 4에서 보여준다. 정상상태 상용 공정모사기로는 ASPEN Plus/HYSYS (USA), ProSim Plus (France), ICAS (Denmark), ProII (USA) 등이 있다. 동적 공정모사기로는 ASPEN Dynamics, HYSYS dynamics, ProSim Batch 등이 있으며, 수식기반 공정모사기(equation-oriented process simulator)로는 gProms (UK)가 대표적이며, Matlab Simulink (USA)에서도 공정제어 등 다양한 공정모사가 가능하다.

공정모사기는 작성된 PFD (process flow diagram)에서 각 공정 및 배관에서의 유출입 흐름 조건(유량, 온도, 압력)을 계산하기 때문에 공정 기초 설계 단계에서 사용된다. 또한 공정모사기를 통하여 설계된 여러 공정에 대하여 경제성 평가를 수행할 수 있으므로 공정개발을 위하여 공정모사기는 필수적이다.

3-2. FLS (fluid-level simulation)

유체수준모사는 CFD 모사로 대변될 수 있으며, 일반적으로 기상, 액상 그리고 고상을 입자상이 아닌 연속상으로 가정하여 지배방정식(governing equation)을 2차원 혹은 3차원 공간에서 해석하는 것이다. 지배방정식에서 부가적으로 필요한 식들을 구성방정식(constitutive equation)이라고 한다.

3-2-1. Governing equations in CFD modeling

어느 연속상에 대한 지배방정식(governing equation)은 연속방정식, Navier-Stokes 식, 에너지 보존식, 성분물질 수지식으로 구성된다.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{u}) \quad (4)$$

여기에서, ρ 는 밀도(kg/m^3)이고, \vec{u} 은 속도벡터이다. 이 식은 연속 방정식(continuity equation)으로 불리우며, 총괄물질수지식을 의미한다. 공간방향 미분연산자(∇)는 3가지 방향을 갖는 벡터로서 직교 좌표계(Cartesian coordinate)에서 $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ 이다. 속도벡터는 $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ 이다. 이 연속방정식의 독립변수는 t, x, y, z 이고, 시간에 대한 미분항 $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 는 총질량 축적항(accumulation term)으로 불리

우고, Eq. (4)의 오른쪽 항은 총질량에 대한 대류항(convection term)이다. Eq. (4)의 오른쪽항을 전개하면, $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left(\frac{\partial \rho u_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho u_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho u_z}{\partial z}\right) \equiv u_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + u_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + u_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \nabla \cdot \vec{u}$ 이다[26]. 정상상태의 경우, 축적항 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ 이다. 만일 액상과 같은 비압축성 유체(incompressible fluid)는 밀도가 시간과 공간방향에 대하여 변하지 않으므로,

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (5)$$

으로 간략하게 표현된다.

Navier-Stokes (NS) 방정식으로 알려져 있는 운동량 보존식은 다음과 같다[26].

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} &= -\rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} - \nabla P - \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} \\ \vec{\tau} &= -\mu \left(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T + \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{u}) \vec{\delta} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

여기에서 P는 압력이고, \vec{g} 는 중력가속도이며, μ 는 Newtonian 점도, $\vec{\delta}$ 는 Kronecker delta 로서,

$$\vec{\delta} = \begin{cases} \delta_{ij} = 1, & \text{if } i = j \\ \delta_{ij} = 0, & \text{if } i \neq j \end{cases} \quad (7)$$

이다. $\vec{\tau}$ 는 second-order tensor로서 3차원 Cartesian coordinate에서 는 다음과 같이 9개의 요소를 갖는 대칭행렬(symmetric matrix)이다.

$$\vec{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Newtonian fluid NS 식을 x 방향 속도에 대하여 전개하면,

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u_x}{\partial t} &= -\rho \left(u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) + \rho g_x \\ \tau_{xx} &= -\mu \left(2 \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{u}) \\ \tau_{yx} &= -\mu \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) \\ \tau_{zx} &= -\mu \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

비압축성 유체에 대한 NS 식은 Eq. (5) 으로 인하여,

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\rho \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{u} + \rho \vec{g} \quad (10)$$

이다. 이 식을 x 방향 속도에 대해서만 전개하면,

$$\rho \frac{\partial u_x}{\partial t} = -\rho \left(u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) - \frac{\partial P}{\partial x} + \mu \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + \rho g_x \quad (11)$$

이다. 에너지 보존식은 다음과 같다.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_p \vec{u} \cdot \nabla T - \nabla \cdot (-k \nabla T) + Q \quad (12)$$

이 식에서 c_p 는 열용량이고, T는 온도이며, k는 열전도계수이다. Q는 반응열과 같은 생성 혹은 소멸 에너지항이다. 에너지 보존식을 직교좌표계에서 표현하면,

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_p \left(u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q$$

(13)

이다. 위 식의 왼쪽 첫 번째 항은 에너지 축적항이고, 오른쪽 첫 번째항은 세 방향의 에너지 대류를 표현한다. 오른쪽 두 번째 항은 전도에 의한 에너지 확산항이며, 세 번째 항은 에너지 생성/소멸항으로 분류된다.

성분물질수지식(species mass conservation equation)은 어느 성분에 대하여 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \nabla C_i - \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i) + R_i \quad (14)$$

여기에서 C_i 는 농도이고, D_i 는 확산계수이며, R_i 는 화학반응속도이다. 이 식 또한, 축적항, 대류항, 확산항, 그리고 생성/소멸항으로 구성되어 있다. 이 식을 성분 A에 대하여 직교 좌표계에서 전개하면,

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\left(u_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + u_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + u_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (15)$$

이다. CFD 모델에서 시간에 대한 물리량의 1차 미분식은 축적항(accumulation term), 공간방향에 대한 물리량의 1차 미분식은 대류항(convection term), 2차 미분식은 확산항(diffusion term), 그리고 미분식이 아닌 종속변수들의 대수식으로 표현된 항은 생성/소멸항(source term)으로 분류된다.

지배방정식 각각의 항은 서로 같은 단위를 가져야 한다, 즉, 연속 방정식과 성분물질수지식은 단위부피당 시간당 질량의 단위($\frac{kg}{s \cdot m^3}$), 운동량 보존식은 단위부피당 시간당 운동량 단위($\frac{kg \cdot m/s}{s \cdot m^3}$), 그리고 에너지 보존식은 단위부피당 시간당 에너지 단위($\frac{J}{s \cdot m^3}$)를 가져야 한다. 운동량 보존식(또는 NS equation)의 단위는 단위부피당 힘을 나타내므로 사실상 힘 보존식을 의미한다.

3-2-2. Independent and dependent variables, and constitutive equations

CFD 모델에서 지배방정식은 총 4개, Eq. (4), (6), (12), 그리고 (14)이고, 독립변수(independent variables)는 모두 4개(t, x, y, z), 종속변수(dependent variables)는 3차원 N개의 성분에 대하여 모두 N+5 [$\rho, P, \vec{u} (u_x, u_y, u_z), T, C_i (i=1,2,\dots,N-1)$]이다. 하지만, 지배방정식의 수는 N+4로서 압력변화(∇P)에 대한 구성방정식(constitutive equation)이 필요하다. 구성방정식이란 지배방정식에 부속되는 식들로, 주어진 문제의 특성에 따라 구성방정식은 다양하게 정의되고, 개발된다.

독립변수 4개의 범위는 사용자가 결정하여 주어져야 한다. 시간은 일반적으로 운전시간을 의미하며, 비정상상태에서 유체의 흐름 시간이다. 3개의 공간방향은 장치 혹은 공정의 3차원 구조를 의미하며, 장치 설계 인자이기도 하다. 시간과 공간방향은 모두 작은 조각으로 구간화(discretization)를 해야 하며, 구간화된 시간간격과 공간방향 간격에서 CFD 모델은 수치 적분된다. 공간방향으로의 구간화를 meshing이라고 한다.

종속변수는 물리량을 뜻하며, 이들 물리량은 주로 장치의 벽면 혹은 구석에서 많은 변화를 갖기 때문에 벽면과 구석 부분에 많은 mesh가 요구된다. 공간방향에서 물리량의 변화에 자동적으로 mesh의 크기가 변화할 경우, adaptive mesh refinement (AMR)로 통칭하여 부를 수 있다. 하지만, 대부분의 CFD solver는 사용자가 미리 mesh를 정하게 된다. 따라서 사용자의 meshing 기술은 CFD 결과값에 영향을 끼친다. 일반적으로 CFD 모사를 수행할 때는 mesh 수에 대한 영향을 검토하여, mesh 수의 증가에 따라 물리량이 크게 변화하지 않는 최소

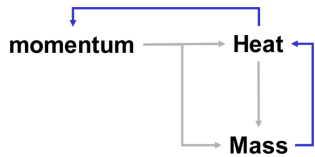


Fig. 5. CFD model coupled between momentum, heat, and mass conservation equations.

mesh 수에서 모사를 수행해야 한다.

시간방향으로 물리량이 많이 변할 경우, 작은 시간간격(time step size)이 필요하며, 시간간격을 사용자가 정하여 일정한 값으로 주어지면 explicit solver라고 하며, 시간간격이 물리량의 변화에 따라 자동적으로 조정될 경우, implicit solver라고 일컫는다.

3-2-3. Model parameters, initial and boundary conditions

종속변수 $N+5$ 개는 모든 시간과 세 공간 방향에서 결정되어야 하며, 시간에 따라 변화가 없는 경우 정상상태로서 Eq. (4), (6), (12), 그리고 (14)의 왼쪽항이 모두 영이 된다. CFD 모델은 독립변수, 종속변수 외에 여러 상수 및 인자(parameters)들이 존재한다. 밀도, 점도, 열용량, 열전도계수, 확산계수 등은 열역학적 물성값으로서 온도에 따라 변하는 값들이다. 따라서 각 성분에 대한 열역학적 물성값을 사용자가 제공하거나, CFD code 내 database를 활용해야 할 것이다. 대규모 모사에서는 이러한 열역학적 물성값을 분자수준모사를 통하여 계산하고, 이 값을 CFD 모사에서 활용할 수 있다. 예로서, Eq. (14)는 반응상수값이 필요하며, 일반적으로 반응상수값이 실험으로서 구해지지만, 대규모모사를 이용한다면, 분자수준에서 예측될 수 있다.

이들 CFD 모델은 Fig. 5와 같이 서로 비선형적으로 연관되어 있다. 따라서 수학적으로 CFD 모든 식을 동시에 풀어서 해를 구해야 한다. 하지만, 동시적으로 모든 식을 풀게 되면, 비선형성으로 인하여 수렴 도중 행렬값(determinant)이 0이 되는 singular point가 나타날 수 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 CFD code에 따라 조금씩 다른 solution strategy가 이용된다.

이들 CFD 모델은 모두 미분방정식으로서 해를 구하기 위해서는 적분을 취해야 한다. 이들 모델식들은 서로 비선형적으로 연동되어 있으므로, 해석해(analytic solution)를 구하기 보다는 수치적분(numerical integration)을 해야 한다. 시간에 대한 미분항의 적분을 위해서 초기 조건(initial condition)이 필요하고, 공간방향에 대한 미분항의 적분을 위해서 경계조건(boundary condition)이 요구된다. 확산항의 경우 공간방향으로 2차 미분이 있으므로, 2개의 경계조건이 필요하다.

장치 및 공정의 입구면에 대한 경계조건은 운전조건으로 해석된다. 운전조건은 경계조건이므로, CFD 모델을 해석하기 전에 미리 정해져야 한다. 운전조건을 변경해 가며, 최적 운전조건을 찾는 것은 CFD를 이용한 공정개발의 대표적인 예이다.

3-2-4. Computation procedure of CFD models

CFD code에 따라 계산 과정은 약간 다를 수 있지만, Fig. 6은 일반적인 계산 과정을 보여준다. 주어진 문제에 대하여 사용자는 지배방정식 모델을 지정하고, 물성값과 모델인자값을 정해 준다. 장치나 공정의 3차원 구조를 그리고, 이 구조에 대하여 meshing을 한 다음, 각 meshing point에서 초기조건과 경계면에서 경계조건을 정한다. 주어진 지배방정식을 어떻게 계산할 지에 대한 수치적 방법(numerical

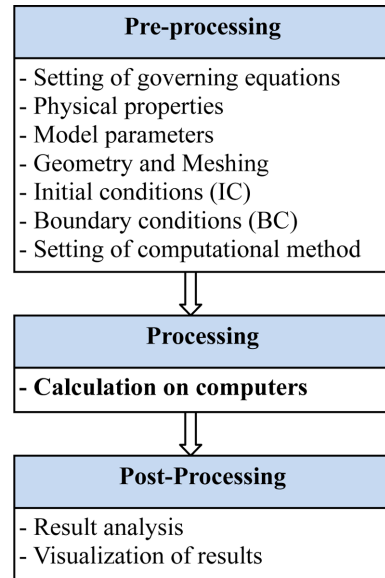


Fig. 6. Computation procedure of CFD simulation.

method)을 정한다. 사용자는 이러한 전처리 단계(preprocessing procedure)에서 주어진 문제를 수학적식으로 대체하는 작업을 수행하며, 현실 세계를 얼마나 정확하게 모델식으로 표현하는 지가 최종 모사 결과의 신뢰성을 좌우한다.

처리과정(processing procedure)은 매우 많은 시간이 걸릴 수도 있고, 많은 계산이 수반되지만, 이 과정은 계산기가 자체적으로 수행한다. 후처리 과정(post-processing procedure)은 계산기에서 얻은 결과를 분석하고, 이 결과를 그래프 등으로 시각화하는 단계이다. 최근 대부분의 상용화 CFD codes (ANSYS Fluent, CFX, ComSol Multiphase, MFX, CFX, CFX)는 이러한 3단계 계산과정을 GUI (graphical user interface)로 구현하였으므로 사용법을 숙지하여 편리하게 이용할 수 있다.

3-2-5. Multiphase CFD simulation

다상(multiphase)이란 고상, 액상 그리고 기상이 공존하는 경우로 대부분의 공정이 다상의 성격을 갖는다. 다상의 범주는 4개로 구분할 수 있다: gas-liquid or liquid-liquid, gas-solid, liquid-solid and three phases[27]. 다상에 대한 모델은 크게 2가지로 구분된다. Eulerian-Eulerian (EE) 방법과 Eulerian-Lagrangian (EL) 방법이다. EE 방법은 모든 상을 연속상(continuum phase)으로 간주하는 것이고, EL 방법은 하나의 상은 연속상으로 다른 한 상은 입자상(discrete phase)으로 접근하는 방식이다.

EE 방법은 크게 2가지 방법으로 다시 구분되는데, VOF (volume of fluid) 모델과 Eulerian 모델이다. VOF는 surface tracking method로서 두 상 간 서로 섞이지 않는 경우(immiscible fluids)에 사용한다. 두 상이 서로 섞일 수 있을 경우, Eulerian 모델을 사용해야 하며, Eulerian 모델은 각 상에 대하여 연속방정식과 운동량 보존식을 모두 사용한다. Eulerian 모델은 VOF 모델과는 다르게 두 상 간의 운동량 교환 인자(momentum exchange coefficient)를 갖는 drag force 항이 포함된다. 이 drag force 항은 구상방정식으로 정의되며, 문제의 특성에 따라 여러 drag force가 정의된다[28].

고상이 포함된 다상을 EE 모델로 접근할 경우, granular flows라

고 불리우며, 가장 대표적인 granular flows 중의 하나는 유동층(fluidized-bed)이다. 유동층의 고상을 연속상으로 정의할 경우, kinetic theory of granular flow 에 근거하여 고상의 granular temperature (과립인자 온도)에 대한 지배방정식 한 개가 추가된다[28-30].

고상의 고체 입자의 거동을 좀 더 자세히 묘사하기 위하여 연속상이 아닌 입자상으로 해석할 경우, Lagrangian approach라고 한다. EL 모델에는 크게 2가지 모델이 존재한다. DEM (discrete element method)[31]과 MP-PIC (multiphase particle-in-cell)이다. 분자역학 모델에서 각 분자의 움직임을 뉴턴의 운동 제2법칙(가속도법칙)으로 기술하듯이, DEM은 고상의 각각의 입자에 대하여 뉴턴의 운동 제2법칙을 적용한다[32]. 어느 입자 i 에 대한 가속도 법칙은 다음과 같다.

$$m_i \frac{d\vec{u}_{p,i}}{dt} = F_{total,i} + m_i \vec{g} \quad (16)$$

여기에서 m_i 는 i 입자의 질량이고, $\vec{u}_{p,i}$ 는 i particle의 속도 벡터이며, $F_{total,i}$ 는 이 입자가 적용받는 총 힘을 대표적으로 표현한 것이다. 상간의 운동량 교환은 위 식에서 구한 각 입자의 속도와 기상(혹은 액상)의 속도차 절대값에 대한 총 합으로 표현된다. MP-PIC 모델[33, 34]은 고상에 대하여 입자분포함수(particle distribution function)에 대한 Liouville equation을 사용한다. Liouville equation에서 구한 입자분포함수(f)를 이용하여 질량 및 운동량 보존식을 역산한다.

EL 모델에서는 고상에 대하여 kinetic theory of granular flow를 적용하지 않는다. EE 모델은 고상을 연속상으로 간주하므로, EL 모델의 DEM 보다 계산 시간이 적게 걸린다. DEM은 현재 계산기 능력으로 백만 개 입자 이상을 다루기에는 너무 많은 계산 시간이 소요될 것으로 판단된다. 따라서 DEM은 입자 수가 적거나, 저밀도 고상에 적용하기에 적합할 것이다. 반면에 MP-PIC 모델은 입자분포함수를 사용함으로써 계산시간이 적게 걸리고, 고밀도 고상(dense solid phase)을 모델링하기에 적합해 보인다. EE 모델에서 고상은 한 개의 입자크기를 갖는 연속상으로 간주되는데, 여러 개의 입자크기를 갖는 고상을 모델링하려면, 각 입자크기 수 만큼의 연속상을 생성시켜야 한다. 따라서 EE 모델은 입자크기가 다양한 고상을 모델링하기에는 한계가 있을 것이다.

3-3. mFLS (microfluid-level simulation)

미세유체모사(mFLS)는 mesoscopic model로서, 주어진 계를 입자상으로 간주하는 coarse-grained particle dynamics (CPD) simulation, dissipative particle dynamics (DPD) simulation, 혹은 입자들의 분포함수(particle distribution function)를 이용하는 방법인 LBM (lattice-Boltzmann method) 등이 있다. CPD와 DPD는 고분자, 고체재료, 혹은 유체의 물리적 성질을 알아보기 위하여 많이 활용되었다[14].

LBM은 액상 또는 기상의 미시적 유체 흐름을 모사하기에 적합하다[35]. LBM은 최근에 다성분 유체(multi-component fluid), 다상 흐름(multiphase flow)에도 적용되었으며, 비정상상태 흐름, 상분리, 증발, 응축, 다공성물질내 반응성 유체 흐름, 미세유체역학(microfluidics), 혈액 흐름 등의 모사에 이용되었다[36,37].

LBM은 분자 하나 하나의 움직임을 고려하지 않지만, 어느 격자점(lattice site, x)과 시간(t)에서 속도(e)를 갖는 단일입자의 분포함수(f , single-particle distribution function)에 관한 식으로 전개된다. BGK (Bhatnagar-Gross-Krook) approximation에 근거한 discrete LBM 식

은 다음과 같다[35,38].

$$f_i(x + e_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau} (f_i(x, t) - f_i^{eq}(x, t)) \quad (17)$$

여기에서 Δt 는 시간간격, τ 는 이완시간(relaxation time)이고, f_i^{eq} 는 국부적 평형상태에서 각 입자에 대한 확률함수이다. Eq. (17)의 왼쪽항은 입자의 움직임을 의미하는 advection term이며, 오른쪽항은 입자의 충돌을 의미하는 collision term으로 해석된다[37]. Eq. (17)에서 하첨자 i 는 속도벡터(e)의 방향을 의미하며, 2차원인 경우는 9개 속도(D_2Q_9), 3차원인 경우는 15개 속도(D_3Q_{15}) 혹은 19개 속도(D_3Q_{19})와 같은 격자구조(lattice geometry)를 사용할 수 있다. 입자들은 속도벡터(e)에 따라 어느 한 격자점에서 다른 격자점으로 이동하며, 격자점에서 서로 충돌할 수 있다[37,38].

이 식은 유체의 거시적 관점에서 기술되는 incompressible NS 식으로 환원될 수 있고, f_i^{eq} 또는 f_i 의 전체 합은 유체의 밀도(ρ)이며, 운동량(ρu)은 $f_i^{eq} e_i$ 또는 $f_i e_i$ 의 전체 합으로 표현된다[35,37].

$$\rho = \sum_i f_i^{eq} = \sum_i f_i$$

$$\rho u = \sum_i f_i^{eq} e_i = \sum_i f_i e_i \quad (18)$$

즉, 미시적 관점에서 기술된 입자상 확률함수의 집합체로부터 거시적 관점의 연속상 유체 역학식을 도출할 수 있다[38]. Eq. (18)의 제한조건을 만족하면서, f_i^{eq} 는 Chapman-Enskog expansion으로 근사하여 구할 수 있다[37]. 모든 격자점에서 구해진 Eq. (17)의 해(f_i)는 Eq. (18)을 통하여 거시적 관점의 물리량으로 환산되므로 미세 유체 흐름의 수력학적 특성, 농도, 온도 분포를 LBM으로부터 계산할 수 있다.

LBM은 no-slip boundary condition이 적용되지 않고, 유체가 연속상처럼 행동하지 않는 Knudsen layer 내에서 wall-slip 영역의 유체 흐름 모사에 적절하기 때문에 계면에서의 동특성 및 복잡한 경계면을 포함하는 미세유체모사에 적용되어 왔다[35,39]. NS 식에서는 Poisson equation을 만족하도록 압력이 구해지는 반면에 LBM의 압력은 상태방정식(equation of state)에 의해서 계산된다[35]. LBM은 분자수준의 입자상에서 거시적 관점의 연속상으로 연결시켜 줄 수 있는 방안으로 활용할 수 있다. 또한, 미시적으로 복잡한 구조체와 경계조건을 갖는 반응 흐름을 모사하기에 적합한 것으로 알려져 있다[40].

3-4. MLS (molecular-level simulation)

전자의 운동을 계산하는 양자역학(quantum mechanics)과는 다르게 분자수준모사는 원자들로 구성된 분자들의 3차원 구조(structure of molecules), 열역학적 물성값(내부에너지, 엔탈피, 엔트로피, 깁스자유에너지, 열용량, 흡착에너지, 상평형 등), 기계적 물성값(compressibility, elastic moduli, 열팽창계수 등), 분자의 동적 거동(열전도도, 점도, 확산계수, 막 투과도, 등) 그리고 화학반응(화학반응속도, 활성화에너지 등)을 예측할 수 있다[41]. 따라서 분자모사는 공정수준모사에서 요구되는 성분들의 물성값을 예측할 수 있는 방안을 제시한다.

3-4-1. MC and MD

분자모사는 크게 MC (Monte Carlo)와 MD (molecular dynamics)로 나눌 수 있으며, 주어진 NVTP (number of molecules, volume, temperature and pressure) 조건에서 MC는 평형상태 물성값을 예측

하며, MD는 점도 혹은 확산계수와 같은 동적 특성을 예측하기 위하여 사용된다. MC는 통계학적 기법을 이용한 최적화 알고리즘으로서, 주어진 조건에서 가장 안정한 분자들의 구조 및 위치를 찾는 것을 목적으로 한다.

MC에서는 여러 가지 sampling 기법이 존재하며, 이를 ensemble 이라고 통칭하고, grand canonical ensemble (μ VT 일정), canonical ensemble (NVT 일정), micro-canonical ensemble (NVE 일정) 등이 있다. MD는 뉴턴의 운동 제2법칙(가속도 법칙)을 모든 분자들에게 적용하여 이들의 위치 및 속도를 계산한다. MD는 크게 EMD (equilibrium MD)와 NEMD (non-equilibrium MD) 기법으로 나눌 수 있으며, 이들에 대한 비교는 Arya *et al.*[42]에서 잘 보여준다.

분자모사를 위해서는 분자들의 force field (or potential energy function)가 주어져야 하는데, force field는 결합에너지(bonding energy = stretch energy + bending energy + torsion energy), 비결합에너지(non-bonding energy = van der Waals energy + electrostatic energy) 등으로 구분할 수 있다. Universal FF 그리고 COMPASS[43]와 같이 다양한 force field가 존재하며, 작은 분자에 대해서는 Lennard-Jones potential [41,44,45]을 사용할 수 있다.

MD는 시간에 따른 분자들의 거동을 파악하는 것이며, 초기조건 ($t=0$ 에서 분자들의 구조 및 위치)이 필요하다. 이 초기조건은 MC 모사를 통하여 주어질 수 있다[41,44]. 상평형과 흡착 분야에서 MC는 활발한 연구가 진행 중에 있으며, MD를 통한 전달 물성값(transport properties)의 예측은 비교적 간단한 분자에 대해서는 높은 정확도를 갖는다[41].

3-5. Connectivity between scales

지금까지 공정개발을 위한 각각의 4개 규모에 대하여 설명하였다. 본 절에서는 서로 연동되어 있는 4개 규모 모사가 어떠한 연관성을 갖고 있으며, 어떻게 연관시킬 수 있는지에 관하여 기술한다.

3-5-1. PLS with FLS

PLS는 공정 개발과 제품 생산에 직접적인 인자들의 영향을 주로 연구해 왔기 때문에, 실제 공정에 대하여 많은 가정을 도입하여 매우 간략한 모델을 적용한다[3]. 반면에 CFD는 장치 내부의 수력학적 거동(즉, 장치 내부의 속도분포)이 열전달, 물질전달, 반응에 상당한 영향을 끼칠 때, 이 들간의 관계식들을 모두 고려하여 속도, 온도, 그리고 농도 분포를 구한다. 여러 장치 및 공정들로 구성된 전체 공정에서 속도, 온도 및 농도에 대한 좀 더 자세한 정보를 얻고 싶은 공정에 대해서만 CFD를 적용하고, 이 정보를 PLS에서 활용함으로써 좀 더 진보되고 정확한 모사 결과를 얻는다[46].

PLS와 FLS를 순차적 연관법으로 활용하고, 서로 연동해야 할 경우 생길 수 있는 가장 흔한 문제 중의 하나는 두 모델링 기법간의 정보교환에 있다. 서로 다른 언어와 구조로 된 두 프로그램간의 정보교환으로 인하여, 해결하려는 문제마다 그 상황에 맞는 해결기법이 활용되어야 한다[3]. Fig. 7은 PLS와 FLS 간 정보 교환을 위한 middleware의 역할을 보여준다. PLS의 공정모사기에서는 각 성분들의 열역학적 물성값과 유입선의 유입 조건을 FLS의 CFD에 넘기고, CFD에서는 장치내 모든 공간에서 속도, 농도, 온도장을 계산한다. 2차원 혹은 3차원 영역에서 좀 더 자세히 계산되어 나온 유출선의 출력값은 공정모사기에 전달된다. 즉, 여러 공정들의 구성된 전체 공정도에서 어느 특정 공정은 좀 더 자세한 CFD 모델을 적용하여 좀 더 정확하게 계

산될 수 있다.

PLS와 CFD로 대변되는 FLS를 동시에 적용한 MSS는 화학반응기[6,7], 결정화 공정[47], 유동층 반응기[48], 흡착컬럼[49] 모사에서 찾아볼 수 있다.

3-5-2. FLS with mFLS and MLS

분자수준의 모델링(MLS)과 CFD를 병용하려는 시도는 최근에 몇몇 과학자들에 의하여 시도되었다[5,50,51]. Delgado-Buscalioni *et al.*[5]와 Yasuda and Yamamoto [51]은 동시적 연관법에 근거하여 분자입자의 MD (molecular dynamics)와 연속상의 CFD를 연동시키는 기법을 제시하였다. 하지만, 이러한 동시적 연관법에 근거한 접근은 매우 큰 규모에서 이루어지는 PLS와 직접적으로 연결시키기에는 아직까지 계산 능력에서 한계를 보일 것으로 판단된다. 따라서, 순차적 연관법을 근거하여 공정개발에 활용하려는 시도가 더 유리해 보인다.

3-5-3. PLS with MLS

MLS 분자수준에서 주어진 분자나 물질의 열역학적 물성값을 예측하고, 이 물성값을 PLS에서 활용하는 연구가 진행되어 왔다[4,11,52,53]. 활성탄 위에서 n-Hexane [11] 그리고 methanol [53]의 등은 흡착식을 GCMC (grand canonical Monte Carlo) 기법을 활용하여 분자수준에서 예측하고, 이 등은 흡착식은 흡착컬럼의 용출곡선을 실험결과와 비교하는데 활용되었다.

하지만, MLS 분자수준에서 PLS 공정수준까지는 길이로서 대략 1×10^9 의 차이를 보이므로, MLS에서 얻은 값을 PLS로 바로 사용하는 것은 한계가 있을 수 있다[44,45]. Carbon molecular sieve (CMS)와 같은 기공성 분리막에서 CO_2/CH_4 의 선택적 투과성(permeability)을 예측하기 위하여, 한 개의 가상 기공(single carbon slit-pore) 위에서 분자모사를 통하여 구한 투과성값은 실제 분리막에서 구한 실험값과 매우 큰 차이가 있었다[44,45]. 이는 MLS와 PLS 사이를 연결할 수 있는 적당한 mesoscale 모사의 중요성을 언급한 것이다. 분리막의 경우 복잡한 pore networks을 구현하여 pore mouth resistance를 고려하는 mesoscale 모사가 진행되었다[54].

Fermeglia and Pricl [4]는 보다 향상된 물성값을 갖는 새로운 고분자 복합체(polymer nanocomposites)를 설계하거나 개발하기 위하여 분자모사기법과 중간규모(mesoscale)에서 분산입자역학(dissipative particle dynamics), 그리고 공정수준에서 요구되는 물질의 거시적 열역학적 물성값(macroscopic thermodynamic properties)을 FEM (finite element method) 기법으로 예측하였다. 또한 이들 방법들을 순차적 연관법으로 통합하여 공정개발에 활용할 수 있는 예를 제시하였다. Ge *et al.* [18]은 중간규모 모사를 위하여 EMMS (energy minimization multiscale) 방법을 제안하였다.

3-6. Limitation and challenges in PD-MSS

PD-MSS는 시작단계에 불과한 연구 분야이며, 앞으로 지속적인 연구 대상이다. 각 규모에서의 자연 현상이 아직도 충분히 이해되지 못했고, 각 규모에서 신뢰성 있는 모델 개발과 효율적인 해석 방법이 요구된다. 각 규모의 모델과 해석방법이 개발되었다 하더라도, 각 규모의 경계면에서 많은 오차가 발생하므로 어떻게 각 규모의 모델을 연관시킬 것인지를 해결해야 한다. 동시적 연관법을 통한 MSS는 순차적 연관법 보다는 더욱 강력한 방법으로 보이지만, 더 많은 계산 시간이 소요될 것이다. 또한, 인자 전달법으로 간주될 수 있는 순차

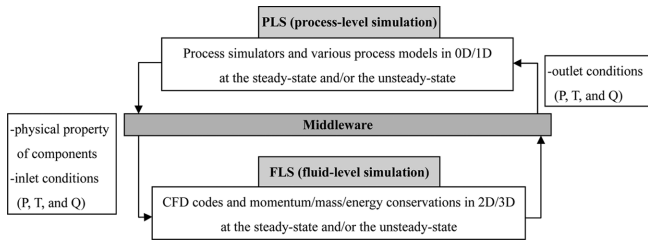


Fig. 7. Information exchange between PLS and FLS simulation codes [3].

적 연관법으로는 MSS의 장점을 최대한 살리기에 한계가 있어 보인다. 동시적 연관법과 순차적 연관법을 모두 사용하는 hybrid PD-MSS가 효율적이면서 신뢰성을 높이는 방안이 될 것이다.

하위 규모에서 구해진 인자값은 주어진 계의 조건에 따라 큰 변화가 있을 수 있다. 여러 원인으로 부터 발생하는 인자값의 불확실도가 상위 규모로 전달되면서 더 큰 편차를 유발하게 될 것이다. 따라서 공정개발의 최종 단계에서 이러한 모델인자 및 설계인자의 불확실성이 고려되어야 하며, 실험을 통한 검증 단계는 반드시 필요하다.

Fig. 3에서 보여 주듯이, 공정모사(PLS) 측면에서도 대규모적인 특성을 보이고 있으며, 복잡하게 연관된 공정 networks에 대한 해석은 아직도 많은 연구가 필요한 분야이다. 공정개발을 위한 MSS에서는 주어진 문제의 특성에 맞도록 선택적으로 규모 및 단계를 정하는 것이 중요해 보인다. Fig. 7에서 지적하였듯이, 각 규모 및 각 단계에서 서로 다른 언어로 개발된 프로그램들을 하나의 통합된 환경에서 구현해야 진정한 대규모 모사가 실현될 것이다. CAPE-OPEN interface (CO-LaN, <http://www.colan.org>)은 이러한 시도로서 서로 다른 프로그램 사이의 정보 교환을 수월하게 해 줄 것이다.

유체수준모사(FLS)에서 복잡한 반응 속도식을 포함하는 CFD 모사는 아직도 안정적인 수치해를 구하는 것이 쉽지 않다. 반응속도식은 CFD 모델의 비선형성을 증가시키고, 이로 인하여 수치해의 수렴이 어려워질 수 있다. 분자모사(MLS)에서 현재까지의 계산 능력으로는 약 백만 개 이하의 원자로 구성된 분자들에 대하여 계산을 수행하고 있으며, 앞으로 더 많은 원자 수를 다룰 수 있게 될 것이다. 또한, 고분자나 단백질과 같은 거대 분자들과 혼합물, 그리고 전해질 물질의 평형 혹은 동적 거동을 분자모사로 정확하게 예측하기 위하여 더 많은 연구가 필요하다[41].

다규모 모사 연구 현황을 주의 깊게 살펴보면, 거시적 규모와 미시적 규모는 상대적으로 정리가 잘 된 반면, 이들 사이인 중간규모(mesoscale)에서의 모델은 병목현상을 보이고 있다[2,6,18]. 물리적 현상을 신뢰성 있고 정확하게 예측하기 위하여 중간규모에 대한 많은 연구가 요구된다. 본 논문에서는 중간규모 모델로서, 미세유체모사(mFLS)를 수행할 수 있는 방법인 LBM (lattice Boltzmann method)을 제시하였다. 이 방법은 미시적인 유체 흐름 특성을 거시적 관점인 CFD 모델식으로 연결시킬 수 있는 장점을 갖는다. 하지만, 중간규모 모델은 주어진 문제에 따라 다양한 방법이 가능하며, 많은 사례연구가 필요하다.

4. Applications of PD-MSS

MLS, mFLS, FLS, 그리고 PLS 모두를 포함하는 PD-MSS의 응용 사례를 찾는 것은 아직 시기적으로 빨라 보인다. 하지만, 4개 단계의

일부를 포함하는 다규모 모사기법을 많은 연구자들이 시도하고 있다. 본 장에서는 공정개발을 위하여 다규모 모사기법을 사용한 사례를 소개한다.

4-1. Absorption packed-column

다규모 모사에서 순차적 연관(sequential coupling)의 한 대표적인 예는 CO₂ 제거를 위한 흡수탑에 관한 CFD (computational fluid dynamics) 연구이다. 이 연구에서는 물결모양의 표면을 갖는 충전제들의 복잡한 미세 유체 통로를 갖도록 구성된 흡수탑에서 기상과 액상의 수력학적 특성을 파악하고자 하였다. 하지만, 3차원의 복잡한 미세 통로를 포함하는 유체역학모사는 정확도는 높일 수 있지만, 막대한 계산 용량이 요구되므로, 다규모 순차적 연관 모사 기법을 활용하였다[55].

가장 작은 규모는 수 mm로서 물결무늬가 반복되는 충전제의 2차원 표면에서 액상의 흐름속도(v_L)와 흐름양(liquid hold up; ϵ_L)을 계산하는 것이다. 기체와 액체 간 계면의 상호관계를 해석하기 위하여 VOF (volume of fluid) 기법이 활용되었다. 이 단계에서는 충전제 표면의 기하학적 구조가 액상 흐름양에 미치는 영향을 살펴보는 것이다.

중간 규모는 수 cm로서 충전된 흡수탑 내 반복되는 미세 유체 통로의 기본 구조를 3차원으로 형상화하고, 이 기본 구조 내에서 기체 흐름에 따른 압력강하(ΔP)를 VOF 기법으로 계산하였다. 미세 유체 통로의 벽면은 앞서 작은 규모에서 구한 유체 속도로 움직인다고 하는 동적 경계 조건(moving boundary condition)을 적용하였고, 기체 상은 laminar 흐름을 갖게 된다.

큰 규모는 수 미터에 달하는 흡수탑 전체에 대하여 3차원에서 기체상의 수력학적 특성을 파악하는 것이다. 흡수탑 내부는 중간규모에서 충전물질 기본구조에 대하여 계산된 압력강하에 해당하는 다공성 물질(porous media)들이 여러 층으로 채워져 있다고 가정한다. 모든 인접한 두 층은 90도 차이로 충전된다. 이 큰 규모 CFD 모사에서는 컬럼의 직경, 높이, 컬럼 상부와 하부의 액상 및 기상 분산판의 구조, 충전층들의 충전방향에 따른 컬럼 내 액상의 국부적 범람 현상, 액상 및 기상의 속도 분포 등을 예측한다.

이 연구는 복잡한 형상을 지닌 충전물로 채워진 흡수탑에 대하여 3단계 CFD 모사를 수행하였지만, 기액간 흡수를 통한 mass transfer가 고려되지 않았다. 공정개발 입장에서 볼 때, 다규모 CFD 모사 결과를 공정개발 단계에서 활용할 수 있는 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

4-2. Fluidized-bed reactor

Balaji *et al.*[48]은 태양광 폴리실리콘 제조를 위한 유동층 공정에서의 다규모 모사를 수행하였다. 이 문제는 multicomponent (SiH₄, H₂, Si_{gas}, Si_{solid}), multiphase (gas and solid), 그리고 multiphysics (hydrodynamics, reaction, crystallization, heat and mass transfer)를 보여주고 있다. 특히, SiH₄ 가스의 분해 반응 시간이 ~1 μ s, 유동층 반응기 내에서 기상과 실리콘 고체 입자 간의 혼합은 ~1 s, 반응기 벽과 반응기 내에서의 열전달은 ~1 min, 그리고 실리콘 결정의 성장 시간이 ~1 hr 으로서 시간축에서 다규모적 성격을 보여준다. 또한, 결정핵의 탄생과, 성장은 ~1 μ m 수준에서 일어나고, 유체의 수력학적 거동은 거시적 차원에서 관찰되며, 수 미터 공정수준에서는 입자크기의 제어와 운전조건 최적화 등이 요구된다.

이 문제를 해결하기 위하여 population balance equation (PBE),

computational fluid dynamics (CFD), 그리고(chemical vapor deposit) CVD 반응을 포함하고 기상 총괄 물질수지식을 고려하는 공정모델이 사용되었다. CFD는 상용 프로그램인 COMSOL multiphysics를 통하여 계산되었고, 나머지 모델들은 Matlab에서 계산되었다. 이 두 다른 프로그램은 서로 정보를 주고 받도록 상호 연결되었다.

PBE 모델을 이용하여 실리콘 결정의 평균 입자크기를 계산하고, 이 평균 입자크기를 갖는 고체상을 연속상으로 가정하여 기상과 고상이 모두 Eulerian CFD 기법으로 계산된다. CFD에서는 유동층 반응기내 속도, 온도, 그리고 농도 분포를 계산한다. 기상의 총괄물질 수지식에 바탕을 둔 CVD 공정모델은 이 유동층 반응기를 통하여 얻을 수 있는 실리콘 결정의 수율을 제공한다. 여기에서 계산된 수율은 PBE 모델의 입력값으로 활용된다. 이러한 3단계(PBE-CFD-CVD) 기법은 운전시간 동안 반복적으로 사용되며, 주어진 시간에서 수렴될 때까지 반복 계산된다.

유동층 공정의 수율을 예측하고, 운전조건을 최적화하기 위하여 진행된 이 연구에서는 μm 수준의 결정 입자의 거동을 PBE라는 입자밀도식을 활용하여 모델링하였고, 모델에서 사용된 많은 인자값들은 실험적으로 추정된 값들로 주어지거나, 무시되었다. 사실상 다규모 모사에서 사용되는 많은 인자값들은 실험을 통하여 추정되고 있다. 다규모 모사의 궁극적인 방향은 이러한 모델 인자값을 더 작은 규모에서 적절한 모사기법으로 구하는 것일 것이다.

4-3. Chromatographic adsorption column

흡착공정은 분리공정 중의 하나로서, 끓는점 차이가 작거나 온도에 민감한 혼합물을 고순도로 분리할 수 있는 공정이다. 흡착탑 내부는 기공성 입자로 이루어진 흡착체가 채워져 있으며, 액상 혹은 기상의 이동성 물질과 흡착제 간의 친화력 차이로 혼합물이 분리된다[56].

Fig. 8은 흡착탑 내 다규모적 성질을 보여준다. 흡착탑 내 기공성 입자가 충전되어 있고, 수많은 미세 기공들로 충전제 입자는 구성되어 있다. 이러한 미세 기공은 흡착제 고체상 골격을 이루는 분자구조 사이의 빈 공간으로 표현된다. 이동상(mobile phase) 분자들의 흡착은 주로 고정상(stationary phase)의 기공 표면에서 일어난다. 흡착제(adsorbent)의 미세 기공 표면에서의 흡착현상은 나노미터(nm) 크기의 분자수준에서 해석될 수 있으며, 거대 기공(macropores) 내 물질전달(mass transfer)은 마이크로미터(μm) 크기의 복잡한 기공들의 망상 구조(networks)를 고려하면서 이해될 수 있을 것이다. 흡착제 입자 사이로 흐르는 유체의 속도 및 흡착탑 내 수력학적 특성은 밀

리미터(mm) 크기까지 고려할 수 있는 CFD 모사를 통하여 파악될 수 있다. 흡착탑 입구 및 출구에서의 운전조건(유량, 온도, 농도, 원료 및 탈착제 주입 시간 등)과, 흡착탑 주변 공정을 포함하는 전체 공정을 고려할 때는 수십 미터(m) 크기의 규모가 될 것이다.

앞서 제안된 공정개발을 위한 다규모모사 기법(PD-MSS)을 흡착탑에 적용할 때, 공정수준의 흡착탑, 충전제 입자들 사이에 흐르는 유체, 망상구조를 갖는 거대기공(macropores) 내 미세유체의 흐름, 그리고 흡착제 단위분자구조(unit cell) 내 이동상 분자들의 흡착으로 구분해 볼 수 있다. 이러한 4개 규모를 고려하는 다규모모사의 시작점은 PD-MSS의 최종 목표물인 공정이다. 공정개발이라 함은 좁은 의미에서 공정설계 및 운전조건 최적화로 함축하여 표현할 수 있으므로[7], 흡착공정을 설계하고, 최적 운전조건을 찾기 위하여 PLS가 수행된다.

본 절에서는 유사이동층(SMB; simulated moving-bed) 흡착공정 개발을 예로 들어 설명한다. 유사이동층은 여러 개의 흡착컬럼으로 구성된 연속식 흡착 분리공정으로서 주로 이성분계 혼합물을 extract와 raffinate에서 고순도로 분리한다[57]. 주변 부품 및 장치의 설계 및 운전을 제외하고, 흡착 컬럼과 유량에 중점을 둔 설계 인자 및 운전조건이 Table 3에서 보여준다. PLS에서는 이러한 SMB 공정에 대한 설계 인자 및 운전조건을 파악할 뿐 아니라 SMB 공정 전후 공정을 포함한 전체 공정을 고려한다. 예로서 Parex는 SMB 공정과 탈착제 분리를 위한 2개의 증류탑을 포함하며[58,59], PLS 단계에서는 주변 공정들에 대한 총체적인 모사를 포함한다.

Fig. 9은 SMB 흡착공정의 PD-MSS 적용 예를 보여준다. PLS에서는 흡착공정을 포함하는 전체 공정에 대한 공정모사(PFD flowsheet simulation)를 수행하는 동시에 각 단위공정에 대한 좀 더 섬세한 모델과 정보를 주고 받는다. 특히 SMB 공정에 대한 1D 모델[60-62]을 활용하여 Table 3의 설계인자 및 운전조건을 찾는다. Bentley & Kawajiri[63]는 주어진 혼합물에 대한 흡착제 선정, 등온흡착 실험을 거쳐 SMB 공정 설계에 관한 과정을 기술하였다. 등온흡착식과 SMB에서의 시간에 따른 농도값을 실험을 통하여 얻고, 실험값에 따라 공정 모델 인자값을 조정하며, 이렇게 수정된 공정모델을 이용하여 운전조건을 최적화하였다.

이러한 공정개발 과정에서 다규모모사 기법을 적용한다면, 등온흡착식은 MLS에서 구하고, 물질전달계수는 mFLS에서 예측되며, 축방향 분산계수는 FLS의 CFD 모사를 통하여 얻을 수 있을 것이다. 등온흡착식을 분자모사를 통하여 예측할 때 많이 사용되는 기법은 GCMC (grand canonical Monte Carlo)이며, 활성탄 위에서 핵산의 흡착[11], 활성탄 위에서의 메탄을 흡착[53], 그리고 실리카 나노기공에서의 벤젠의 흡착[64]에서 응용되었다. 축분산계수는 3차원 컬럼 내 입자사이를 지나는 유체의 분산계수를 유체흐름방향에 대한 축방향 분산계수로 축약한 것을 의미하며, 3차원 CFD 모사 결과와 1차원 공정모델[60-62]의 비교를 통하여 가장 적합한 값으로 정해질 수 있다. 물질전달계수는 흡착입자 주변의 액상필름 물질전달계수(liquid-film mass transfer coefficient, k_f)과 입자 내 확산계수(intra-particle diffusivity)으로 구할 수 있다[65]. 또한, 입자 내 확산계수는 기공확산계수(macropore diffusivity, D_{pore})와 흡착제 고체상 확산계수(solid diffusivity, D_{solid})로 구분할 수 있다[66,67].

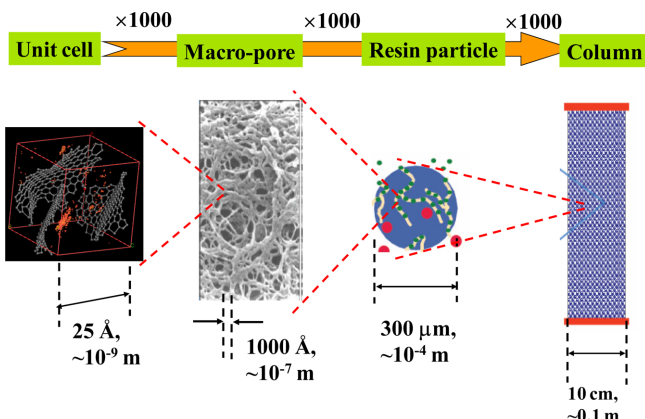


Fig. 8. Nature of multiscale in adsorption column.

$$\frac{1}{k} = \frac{d_p}{6k_f} + \frac{d_p^2}{60\varepsilon_p D_{pore}} + \frac{d_p^2}{60(1-\varepsilon_p)D_{solid}} \quad (19)$$

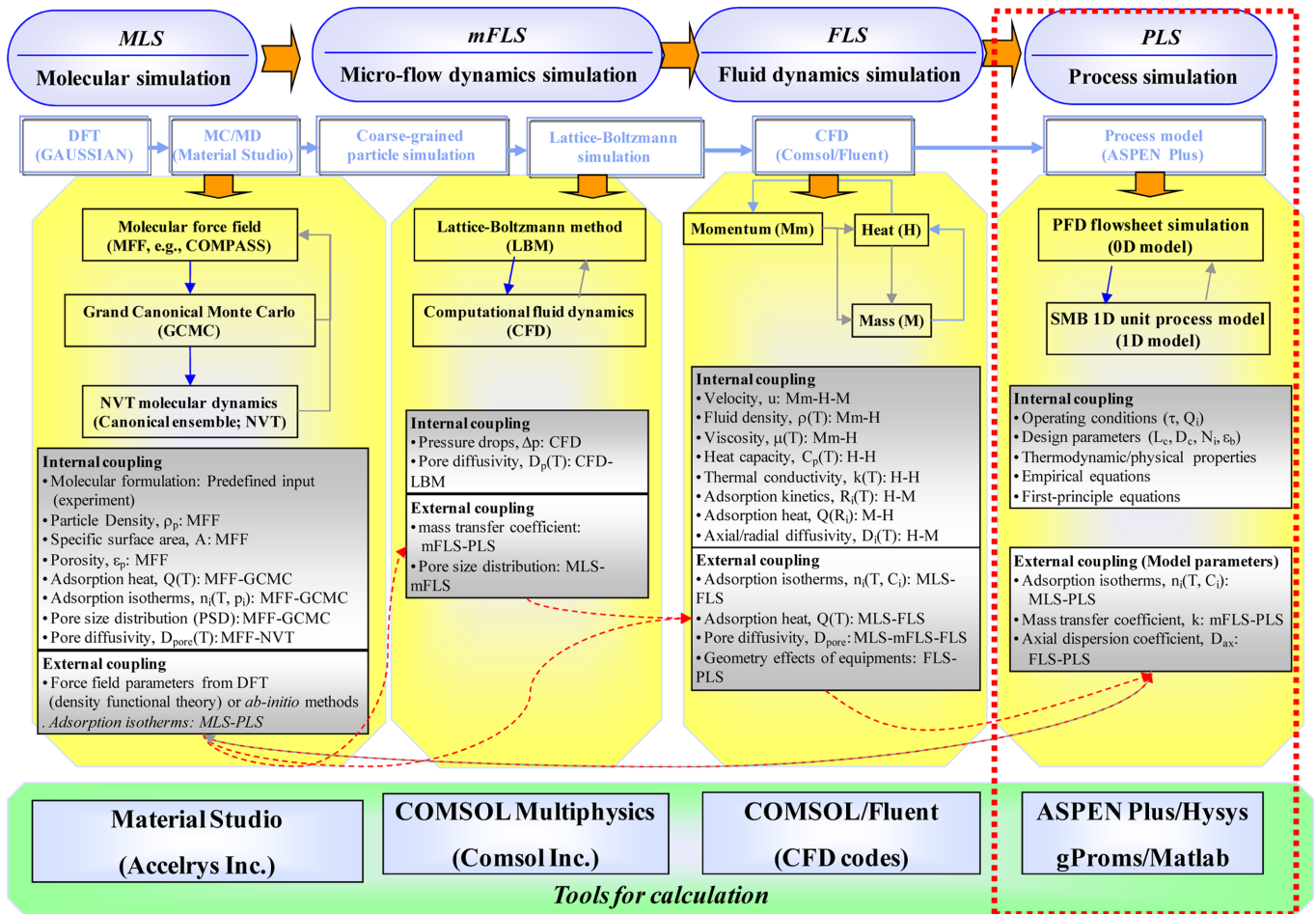


Fig. 9. PD-MSS applied to SMB adsorption process development.

Table 3. Design parameters and operating conditions in a typical 4-zone SMB process

	Parameters for process development	Description
Design parameters	Adsorbent/Desorbent	Adsorption isotherms and bed-voidage are determined
	Bed-configuration	The number of columns in each zone.
	Column length (L_c)	Each column has the same length
	Column diameter (d_c)	Each column has the same diameter
Operating conditions	Desorbent flow rate (Q_D)	-
	Feed flow rate (Q_F)	-
	Extract flow rate (Q_E)	High affinity component is withdrawn by Q_E .
	Raffinate flow rate (Q_R)	Low affinity component is withdrawn by Q_R .
	Switching time (τ)	The four inlet and outlet ports move one-column ahead at every τ .
	Feed concentration (C_F)	-

여기에서 d_p 는 입자의 직경이고, ϵ_p 는 입자의 기공율(porosity)이다. 식 (19)에서 각각의 계수는 실험적으로 구하거나, 여러 모델로 예측될 수 있다. mFLS을 이용하여 물질전달계수(k)를 예측하기 위하여, LBM (lattice-Boltzmann method)을 활용할 수 있을 것이다[38,68].

Fig. 9은 SMB를 주요 공정으로 하는 공정개발에서 4개 규모로 구성된 PD-MSS 기법을 보여주고 있다. 각 규모에서 이용해야 할 모델과 모델 간의 연관성이 제시되었고, 순차적 연관법에 따라 4개 규모들 사이에서 모델인자들의 연관성을 보여준다. MLS는 주로 MC/MD 기법을 이용하여 등온흡착과 확산계수, 흡착열 등을 계산하며, 예로서 GAUSSIAN이나 Material Studio와 같은 프로그램을 이용할 수 있다. LBM은 mFLS에서 물질전달계수를 예측하며, CFD와 서로 연동이 되

어 있다. FLS에서는 3차원 CFD 모사를 수행하며, Comsol 혹은 ANSYS Fluent와 같은 상용프로그램을 이용할 수 있다. PLS는 PD-MSS의 최종 종착지로서, 작은 규모에서 얻은 결과값을 종합하여 SMB 공정개발에 활용되고, 전체 공정개발에 적용된다.

5. Conclusions

성공적인 다규모모사(MSS)를 위하여 우리는 다규모적 화학공학 문제들에 대한 이해, 각 규모 및 규모 간 자연현상을 표현할 수 있는 모델 개발, 수학적 모델을 전산상에서 구현할 수 있도록 하는 소프트웨어 개발, 그리고 계산을 수행하는 하드웨어에서의 조화로운 발

전이 필요하다[69]. 다규모모사는 모사결과의 정확도(accuracy), 컴퓨터의 계산능력(computation capacity), 그리고 효율성(efficiency)을 제한 조건으로 주어진 문제에 접근해야 할 것이다.

본 논문에서는 과학 및 공학에서 폭넓게 연구되고 있는 MSS에 대하여 간단하게 그 현황을 살펴보았다. 이러한 MSS를 공정개발에 적용하기 위하여 공정개발을 위한 MSS (PD-MSS)는 PLS(공정수준모사), FLS(유체수준모사), mFLS(미세유체수준모사), 그리고 MLS(분자수준모사)로 구분하여 제시되었다. 4단계로 제시된 PD-MSS의 각 규모의 특징과 주요 기법들이 소개되었고, 이들 4개 규모 간 연관성을 설명하였다. PD-MSS의 예로서 흡수탑, 유동층 반응기, 그리고 흡착공정의 모사가 소개되었다.

MSS는 각 규모 간 순차적 연관법(sequential coupling method)과 동시적 연관법(concurrent coupling)으로 접근할 수 있다. 동시적 연관법은 주어진 계에 대하여 여러 규모를 동시에 계산을 수행하기 때문에, 공정개발을 위한 MSS (PD-MSS)에서는 아직 시기상조로 보이며, 본 논문에서는 순차적 연관법에 기초한 PD-MSS가 기술되었다.

다규모 모사는 아직도 많은 과제를 안고 있으며, 앞으로 지속적인 연구 대상이다. 각 규모에서의 자연 현상이 아직도 충분히 이해되지 못했고, 따라서 각 규모에서 신뢰성 있는 모델 개발이 요구된다. 각 규모의 모델이 개발되었다 하더라도, 각 규모의 경계면에서 많은 오차가 발생하므로 어떻게 각 규모의 모델을 연관시킬 것인지를 연구해야 한다. 정확하고, 신뢰성 있는 PD-MSS의 모사 결과를 얻기 위하여 병목현상을 보이는 중간규모에 대한 연구가 필요하다.

Acknowledgements

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (Grant number: 2011-0006827). I would like to thank Professor Sunwon Park for his advices and encouragements.

References

- Braatz, R. D., "Multiscale Simulation in Science and Engineering," AIChE annual meeting, November 8-13, Nashville, TN, USA (2009).
- E, W., *Principles of Multiscale Modeling*, 1st ed., Cambridge University Press, New York, NY(2011).
- Jaworski, Z. and Zakrzewska, B., "Towards Multiscale Modeling in Product Engineering," *Comput. Chem. Eng.*, **35**(3), 434-445 (2011).
- Fermeglia, M. and Pricl, S., "Multiscale Molecular Modeling in Nanostructured Material Design and Process System Engineering," *Comput. Chem. Eng.*, **33**(10), 1701-1710(2009).
- Delgado-Buscalioni, R., Coveney, P. V., Riley, G. D. and Ford, R. W., "Hybrid Molecular-continuum Fluid Models: Implementation Within a General Coupling Framework," *Phil. Trans. R. Soc. A*, **363**(1833), 1975-1985(2005).
- Raimondeau, S. and Vlachos, D. G., "Recent Developments on Multiscale, Hierarchical Modeling of Chemical Reactors," *Chem. Eng. J.*, **90**(1-2), 3-23(2002).
- Kim, W., Yun, C., Jung, K. T., Park, S. and Kim, S. H., "Computer-aided Scale-up of a Packed-bed Tubular Reactor," *Comput. Chem. Eng.*, **39**, 96-104(2012).
- Ideker, T., Galitski, T. and Hood, L., "A New Approach to Decoding Life: Systems Biology," *Annu. Rev. Genomics Hum. Genet.*, **2**, 343-372(2001).
- Vlachos, D. G., in Guy, B. M. (Ed.), A review of multiscale analysis: examples from systems biology, materials engineering, and other fluid-surface interacting systems, Academic Press, 1-61(2005).
- Vlachos, D. G., "Multiscale Modeling for Emergent Behavior, Complexity, and Combinatorial Explosion," *AIChE J.*, **58**(5), 1314-1325 (2012).
- Son, H. J., Lim, Y.-I. and Yoo, K. S., "Multiscale Simulation for Adsorption Process Development: a Case Study of n-hexane Adsorption on Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1087-1094(2008).
- Lee, U., Kim, K. and Oh, M., "Multiscale Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 582-590(2007).
- Braatz, R. D., Alkire, R. C., Rusli, E. and Drews, T. O., "Multiscale Systems Engineering with Applications to Chemical Reaction Processes," *Chem. Eng. Sci.*, **59**(22-23), 5623-5628(2004).
- Steinhauser, M. O., *Computational Multiscale Modeling of Solids and Fluids*, 1st ed., Springer, Berlin, Germany(2008).
- Nguyen, T. D. B., "Multiscale Simulation Approach to Process Development: Computational Fluid Dynamics (CFD) and Process Modeling," Ph.D. Dissertation, Hankyong National University, Anseong, Korea(2011).
- ASPEN Technology, "ASPEN Plus," <http://www.aspentech.com/>.
- PSE-Enterprise, "gProms," <http://www.psenderprise.com/gproms/>.
- Ge, W., Wang, W., Yang, N., Li, J., Kwauk, M., et al., "Meso-scale Oriented Simulation Towards Virtual Process Engineering (VPE)-The EMMS Paradigm," *Chem. Eng. Sci.*, **66**(19), 4426-4458(2011).
- Lim, Y.-I., "ESCAPE 12 (12th European Symposium on Computer-Aided Process Engineering)," *KOSEN conference report*, CR02-36(2002).
- Perkins, J., "Education in Process Systems Engineering: Past, Present and Future," *Comput. Chem. Eng.*, **26**(2), 283-293(2002).
- Stephanopoulos, G. and Reklaitis, G. V., "Process Systems Engineering: From Solvay to Modern Bio- and Nanotechnology: A History of Development, Successes and Prospects for the Future," *Chem. Eng. Sci.*, **66**(19), 4272-4306(2011).
- Chen, J. H., Linstead, E., Swamidass, S. J., Wang, D. and Baldi, P., "ChemDB Update—full-text Search and Virtual Chemical Space," *Bioinformatics*, **23**(17), 2348-2351(2007).
- NIST, "NIST Chemistry WebBook," <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- ChERIC, "KDB (Korea thermodynamical properties data bank)," <http://www.cheric.org/>.
- Gani, R., Hytoft, G., Jakssland, C. and Jensen, A. K., "An Integrated Computer Aided System for Integrated Design of Chemical Processes," *Comput. Chem. Eng.*, **21**(10), 1135-1146(1997).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY(2007).
- ANSYS, "ANSYS Fluent User's Guide," ANSYS, Inc., Canonsburg, Pennsylvania, USA(2012).
- Gidaspow, D., *Multiphase flow and fluidization: Continuum and*

- kinetic theory description*, 1st ed., Academic Press(1994).
29. Gidaspow, D., Jung, J. and Singh, R. K., "Hydrodynamics of Fluidization Using Kinetic Theory: An Emerging Paradigm: 2002 Flour-Daniel Lecture;" *Powder Technol.*, **148**(2-3), 123-141(2004).
 30. Nguyen, T. D. B., Seo, M. W., Lim, Y.-I., Song, B.-H. and Kim, S.-D., "CFD Simulation with Experiments in a Dual Circulating Fluidized Bed Gasifier;" *Comput. Chem. Eng.*, **36**, 48-56(2012).
 31. Geng, Y. and Che, D., "An Extended DEM-CFD Model for Char Combustion in a Bubbling Fluidized Bed Combustor of Inert Sand;" *Chem. Eng. Sci.*, **66**(2), 207-219(2011).
 32. Bertrand, F., Leclaire, L. A. and Levecque, G., "DEM-based Models for the Mixing of Granular Materials;" *Chem. Eng. Sci.*, **60**(8-9), 2517-2531(2005).
 33. Andrews, M. J. and O'Rourke, P. J., "The Multiphase Particle-in-cell (MP-PIC) Method for Dense Particulate Flows;" *Int. J. Multiphase Flow*, **22**(2), 379-402(1996).
 34. Snider, D. M., Clark, S. M. and O'Rourke, P. J., "Eulerian-Lagrangian Method for Three-dimensional Thermal Reacting Flow with Application to Coal Gasifiers;" *Chem. Eng. Sci.*, **66**(6), 1285-1295(2011).
 35. Chen, S. and Doolen, G. D., "Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows;" *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **30**(1), 329-364(1998).
 36. Begum, R. and Basit, M. A., "Lattice Boltzmann Method and Its Applications to Fluid Flow Problems;" *Eur. J. Sci. Res.*, **22**(2), 216-231(2008).
 37. Nourgaliev, R. R., Dinh, T. N., Theofanous, T. G. and Joseph, D., "The Lattice Boltzmann Equation Method: Theoretical Interpretation, Numerics and Implications;" *Int. J. Multiphase Flow*, **29**(1), 117-169(2003).
 38. Verma, N., Salem, K. and Mewes, D., "Simulation of Micro- and Macro-transport in a Packed Bed of Porous Adsorbents by Lattice Boltzmann Methods;" *Chem. Eng. Sci.*, **62**(14), 3685-3698(2007).
 39. Aidun, C. K. and Clausen, J. R., "Lattice-Boltzmann Method for Complex Flows;" *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **42**(1), 439-472(2010).
 40. Succi, S., Filippova, O., Smith, G. and Kaxiras, E., "Applying the Lattice Boltzmann Equation to Multiscale Fluid Problems;" *Comput. Sci. Eng.*, **3**(6), 26-37(2001).
 41. Ungerer, P., Nieto-Draghi, C., Rousseau, B., Ahunbay, G. and Lachet, V., "Molecular Simulation of the Thermophysical Properties of Fluids: From Understanding Toward Quantitative Predictions;" *J. Mol. Liq.*, **134**(1-3), 71-89(2007).
 42. Arya, G., Chang, H. C. and Maginn, E. J., "A Critical Comparison of Equilibrium, Non-equilibrium and Boundary-driven Molecular Dynamics Techniques for Studying Transport in Microporous Materials;" *J. Chem. Phys.*, **115**(17), 8112-8124(2001).
 43. Sun, H., "COMPASS: An Ab Initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds;" *J. Phys. Chem. B*, **102**(38), 7338-7364(1998).
 44. Lim, Y.-I., Bhatia, S. K., Nguyen, T. X. and Nicholson, D., "Prediction of Carbon Dioxide Permeability in Carbon Slit Pores;" *J. Membr. Sci.*, **355**(1-2), 186-199(2010).
 45. Lim, Y.-I. and Bhatia, S. K., "Simulation of Methane Permeability in Carbon Slit Pores;" *J. Membr. Sci.*, **369**(1-2), 319-328(2011).
 46. Bezzo, F., Macchietto, S. and Pantelides, C. C., "A General Framework for the Integration of Computational Fluid Dynamics and Process Simulation;" *Comput. Chem. Eng.*, **24**(2-7), 653-658(2000).
 47. Bezzo, F., Macchietto, S. and Pantelides, C. C., "A General Methodology for Hybrid Multizonal/CFD Models: Part I. Theoretical Framework;" *Comput. Chem. Eng.*, **28**(4), 501-511(2004).
 48. Balaji, S., Du, J., White, C. M. and Ydstie, B. E., "Multi-scale Modeling and Control of Fluidized Beds for the Production of Solar Grade Silicon;" *Powder Technol.*, **199**(1), 23-31(2010).
 49. Mota, J. P. B., Esteves, I. A. A. C. and Rostam-Abadi, M., "Dynamic Modelling of an Adsorption Storage Tank Using a Hybrid Approach Combining Computational Fluid Dynamics and Process Simulation;" *Comput. Chem. Eng.*, **28**(11), 2421-2431(2004).
 50. O'Connell, S. T. and Thompson, P. A., "Molecular Dynamics-continuum Hybrid Computations: A Tool for Studying Complex Fluid Flows;" *Phys. Rev. E*, **52**(6), R5792-R5795(1995).
 51. Yasuda, S. and Yamamoto, R., "A Model for Hybrid Simulations of Molecular Dynamics and CFD;" *Phys. Fluids*, **20**, 113101(2008).
 52. Son, H. J., "Adsorption Isotherms and Diffusivity Predictions on Adsorbent Using Molecular Simulation;" MS thesis, Hankyong National University, Anseong, Korea(2009).
 53. Son, H. J. and Lim, Y. I., "Multiscale Simulation Starting at the Molecular Level for Adsorption Process Development;" *Chinese J. Chem. Eng.*, **16**(1), 108-111(2008).
 54. Wang, F. Y., Zhu, Z. H., Massarotto, P. and Rudolph, V., "Kinetic Mobility and Connectivity in Nanopore Networks;" *AIChE J.*, **58**(2), 364-376(2012).
 55. Raynal, L. and Royon-Lebeaud, A., "A Multi-scale Approach for CFD Calculations of Gas-liquid Flow Within Large Size Column Equipped with Structured Packing;" *Chem. Eng. Sci.*, **62**(24), 7196-7204(2007).
 56. Guiochon, G., "Preparative Liquid Chromatography;" *J. Chromatogr. A*, **965**(1-2), 129-161(2002).
 57. Rajendran, A., Paredes, G. and Mazzotti, M., "Simulated Moving Bed Chromatography for the Separation of Enantiomers;" *J. Chromatogr. A*, **1216**(4), 709-738(2009).
 58. Lim, Y.-I., Lee, J., Bhatia, S. K., Lim, Y.-S. and Han, C., "Improvement of Para-xylene SMB Process Performance on An Industrial Scale;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(7), 3316-3327(2010).
 59. UOP, "Parex: Aromatics;" <http://www.uop.com>.
 60. Pais, L. S., Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., "Modeling Strategies for Enantiomers Separation by SMB Chromatography;" *AIChE J.*, **44**(3), 561-569(1998).
 61. Lim, Y. I. and Jorgensen, S. B., "Optimization of a Six-zone Simulated-moving-bed Chromatographic Process;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(11), 3684-3697(2007).
 62. Sutanto, P. S., Lim, Y.-I. and Lee, J., "Bed-line Flushing and Optimization in Simulated Moving-bed Recovery of Para-xylene;" *Sep. Purif. Technol.*, **96**, 168-181(2012).
 63. Bentley, J. and Kawajiri, Y., "Prediction-correction Method for Optimization of Simulated Moving Bed Chromatography;" *AIChE J.*, DOI: 10.1002/aic.13856(2012).
 64. Coasne, B. and Fourkas, J. T., "Structure and Dynamics of Benzene Confined in Silica Nanopores;" *J. Phys. Chem. C*, **115**(31), 15471-15479(2011).
 65. Lim, Y.-I. and Lee, A., "Simulation of a Six-zone Simulated Moving Bed Chromatographic Process for NPK Fertilizer Production;" *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **45**(1), 1-11(2007).
 66. Lim, Y.-I., "A Nonequilibrium Adsorption Model Satisfying

- Electro-neutrality Condition for Ion-exchange Chromatography’
Chem. Eng. Commun., **195**(8), 1011-1042(2008).
67. Ernest, M. V., Whitley, R. D., Ma, Z. and Wang, N. H. L., “Effects of Mass Action Equilibria on Fixed-bed Multicomponent Ion-exchange Dynamics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(1), 212-226(1997).
68. Verma, N. and Mewes, D., “Lattice Boltzmann Methods for Simulation of Micro and Macrotransport in a Packed Bed of Porous Adsorbents Under Non-isothermal Condition,” *Comput. Math. Appl.*, **58**(5), 1003-1014(2009).
69. Li, J., “Real Time Simulation of Chemical Processes: Dream or reality,” ECCE (European conference on chemical engineering), September 25-29, Berlin, Germany(2011).