

다공질 매체를 이용한 기체분리에 관한 연구

양승만·김화용*

한국과학기술대학 화학공학과
*한국과학기술원 화학공정연구실
(1988년 9월 8일 접수, 1989년 1월 16일 채택)

A Study on Gas Separation via a Porous Medium

Seung-Man Yang and Hwayong Kim*

Department of Chemical Engineering, KIT, Daejeon 302-338, Korea

*Chemical Process Laboratory, KAIST, Seoul 136-791, Korea

(Received 8 September 1988; accepted 16 January 1989)

요 약

본 연구는 막을 이용한 기체분리 현상을 기공전달 현상으로 묘사하여 물질전달 계수와 기공의 크기, 막의 투과상수 등 막의 물리적 특성과의 관계를 규명하고 이로부터 기체혼합물의 분리상수를 결정하였다. 기공 전달 기구로서 Knudsen 확산, 정상확산(ordinary molecular diffusion), 압력차에 의한 점성모세관 흐름(viscous capillary flow) 등을 고려하였으며 이를 이론적으로 해석하여 최대분리상수(separation factor)를 갖는 전달 매개변수를 예측하였다.

Abstract—An expression of gas transport through a porous medium is presented in the presence of gradients in composition, and pressure. Equations are given for the descriptions of purely diffusional mechanisms, and of combined diffusional and viscous capillary flows. The separation effect via a porous membrane is considered as a function of various physical parameters (e.g., effective pore radius, permeability and pressure gradients).

1. 서 론

정밀화학의 실용화관점에서 기존 화학공정기술의 당면문제는 종래의 분리공정이 과다한 에너지를 소모하거나 장치의 대규모로 인한 운영비가 높음에 있다. 미국, 일본, 독일을 비롯한 선진국에서는 기존 공정의 대체를 위한 소규모의 에너지 절약형 분리기술의 개발을 위하여 많은 노력을 기울여 왔으며 이중 괄목할 만한 것으로는 막(membrane)의 선택투과성을 이용한 분리기술이다. 막분리(membrane separation) 기술은 기존의 증류, 증발(evaporation), 추출 등의 공정이 수반하

는 상변화(phase change)로 인한 에너지 과다소모나 추출용매의 사용이 필요치 않는 장점이 있으며, 특히 고온처리가 불가능한 생물화학공정에서 요구하는 분리와 농축 등에 응용할 수 있다.

막을 이용한 혼합물의 분리는 오래전부터 소규모로 응용되어 왔으나 투과속도가 낮아 대단위 공정으로서의 발전가능성이 없었다. 최근에 미국의 Sourirajan[1]이 비대칭성 셀룰로오스 아세테이트(asymmetric cellulose acetate)막을 개발하여 실용화 가능성이 커짐에 따라 막의 소재 및 제법 등에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 역삼투막을 이용한 해수의 담수화, 수소

및 산소를 선택적으로 분리하는 기체분리기술, 유전공학이나 정밀 반도체 산업에 응용되는 ultrafiltration, 증류를 대체하는 막분리기술 등의 개발이 앞으로 그 응용성이 크게 기대되는 분야들이다. 특히 주목할 만한 것으로는 Monsanto사에서 개발한 Prism Separator로서 열교환기 형태의 module에 polysulfon과 silicon rubber 복합체인 중공사막을 이용하여 각종 화학공정에서 부생하는 수소가스나 원유의 2차 채광에 쓰이는 탄산가스를 회수하는데 실용화 되고 있다[2, 3]. 이밖에 셀룰로오스 아세테이트막을 이용한 천연가스로부터 헬륨가스의 회수, silicone rubber 막을 이용한 공기로부터 탄산가스회수, 에틸셀룰로오스, silicone rubber와 같은 산소부화막, 금속 또는 무기재료막을 이용한 동위원소 분리기술 등의 연구가 활발히 진행중이다. 그러나, 막을 이용한 기체분리 현상에 관한 연구는 기공이 없는 고분자막(nonporous polymer membrane)을 주요대상으로 하고 있으며, 다공질막을 통한 기체분리 연구 노력은 미흡한 실정이다.

다공질막을 통한 기체분리 현상을 지배하는 주요 전달 기구는 Knudsen 확산으로 알려져 있으며 투과 선택성(selectivity)은 기체의 분자량과 밀접한 관계가 있다. 반면에 비다공질막을 통한 기체분리 현상은 막의 표면에서 기체분자의 흡착(또는 용해), 막을 통한 확산, 막의 이면에서 기체분자의 탈착 등 복잡한 전달기구로 해석되며 투과 선택성은 분리막과 기체분자의 물리화학적 특성에 의해 결정된다[4, 5]. 특히 비다공질막의 경우에는 투과속도가 낮으므로 높은 압력차를 작용해야 하며 고분자 물질의 낮은 열안정성때문에 고온에서의 조업이 어려운 단점이 있어 무기재료로 된 다공질 분리막의 활용성이 높을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 다공질막을 이용한 기체분리 현상을 기공전달 현상으로 모사하여 물질전달계수와 막의 기공크기, 투과상수 등의 관계를 규명하였으며 이로부터 기체혼합물의 분리상수(separation factor)를 결정하였다.

2. 확산 모델

다공질 매체의 기공크기가 분자의 평균자유 경로(mean free path), λ , 와 비슷하고 온도와 압력이 균일한 계에서는 정상확산(ordinary molecular diffusion) 및 Knudsen 확산(molecular streaming)이 동시에 일어나며 이를 입자의 행열(dust gas) 모델 또는 원통형 모세관(cylindrical capillary) 모델을 설정하

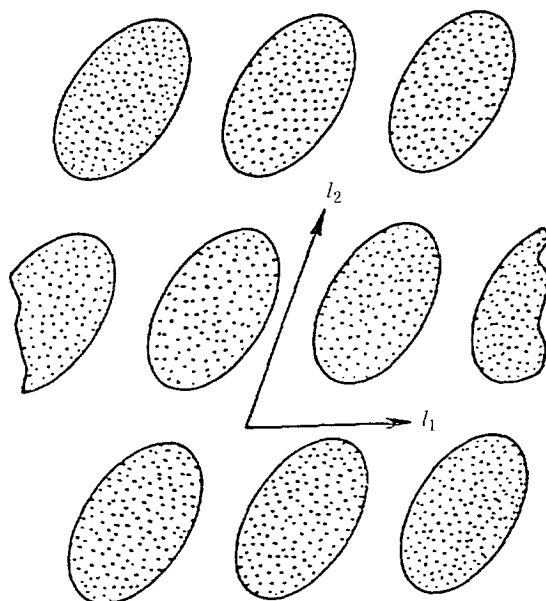


Fig. 1. Model of spatially periodic porous medium.

여 복합함으로써 전체 확산 투과속도를 계산할 수 있다 [6-11]. 다공질 매체의 확산현상 연구에 널리 쓰이고 있는 입자의 행열 모델에서는 Fig. 1과 같이 다공질 매체를 기체분자가 확산하는 공간에 정지된 상태로 존재하는 거대분자(즉 dust gas)로 가정하였으며, 기체분자의 투과에 미치는 저항력이 기체분자와 dust gas의 충돌로부터 발생한다고 간주하였다[6, 7]. 따라서 2성분계의 기체혼합물의 경우에는 dust gas를 포함하여 3성분계의 전달현상으로 해석하며 이때 다공질 매체가 균일하면 dust gas의 투과속도와 농도구배가 다음과 같다.

$$\mathbf{J}_{DC} = 0, \nabla C_{DC} = 0 \quad (1)$$

이상의 입자의 행열 모델을 써서 다공질 매체의 공극율(ϵ)이 크고 기체혼합물의 농도가 매우 낮을 경우(rarefied gas)에 Maxwell-Boltzmann식을 이용하여 기체혼합물의 확산속도를 계산할 수 있다. 즉, 압력 및 온도가 균일한 이성분계 기체혼합물의 투과속도식은 입자의 행열 모델을 활용하여 아래식 (2)와 같이 유도된다.

$$j_b^A = -D_{eff}^A \frac{\nabla P_A}{RT} \quad (2)$$

여기서 유효 확산계수는

$$D_{eff}^A = \frac{D_{KA} D_{AB}}{D_{AB} + D_{KA} (1 - \nu_{AB} X_A)}, \nu_{AB} = 1 - \frac{D_{KB}}{D_{KA}} \quad (3)$$

과 같이 정의된다.

원통형 모세관 모델[11, 12]에서는 불규칙한 다공질 매체의 기공을 곧은 원통관으로 보아 기공을 투과하는 기체혼합물의 운동량 보존법칙으로부터 유효확산속도를 계산한다. 기체분자의 투과에 의한 기공벽에서의 운동량 전달속도는

$$\tau_w = \frac{M_A \bar{\nu}_A j_D^A}{4} \left[\gamma_{AB} \frac{j_D^B}{j_D^A} + 1 \right] \quad (4)$$

로 주어지며 여기서 γ_{AB} 는 기체분자의 운동속도비이며 다음과 같이 분자량의 비로 표현할 수 있다.

$$\gamma_{AB} = \frac{\bar{\nu}_A}{\bar{\nu}_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (5)$$

분자운동론의 관점에서 보면 기공의 크기가 작을수록 기공벽에 작용하는 전단응력(shear stress)은 급격히 감소하므로 다공질 기체분리막의 경우 기공벽에서의 운동량 전달량은 무시될 수 있다[13]. 즉, 기공의 크기가 매우 작은 다공질 매체를 투과하는 기체분자 A, B의 투과속도비는

$$\frac{j_D^B}{j_D^A} = -\sqrt{\frac{M_A}{M_B}} = \nu_{AB} - 1 \quad (6)$$

으로 됨을 알 수 있다.

이성분계 기체혼합물(A, B)의 경우 Knudsen 확산과 정상확산에 의한 기체분자의 운동량 손실은 기체분자의 분압강하와 같으므로,

$$-\nabla P_A = j_D^A \frac{RT}{D_{KA}} + j_D^B \frac{RT}{D_{AB}} (1 - \nu_{AB} X_A) \quad (7)$$

로부터 기체분자 A의 투과속도를 구하면 입자의 행렬 모델에서 예측된 식 (2), (3)과 같은 결과임을 알 수 있으며, 확산에 대한 저항력을 각각의 확산기구에 의한 저항력의 합의 형태로 표현할 수도 있다.

$$\frac{1}{D_{eff}} = \left[\frac{1 - \nu_{AB} X_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right] \quad (8)$$

다공질 매체를 투과하는 기체분자가 기공의 고체상 표면에 흡착됨에 따라 계면에 형성된 흡착막(adsorption layer)을 따라 표면확산이 일어난다. 선형등온흡착이론을 적용하면 표면확산은 정상확산과 같은 전달기구로 묶을 수 있으므로 본 연구에서는 표면 확산효과를 별도로 고려하지 않았다.

식 (2)와 (3)으로부터 확산에 의한 투과속도를 다공질 매체 양단의 경계조건(즉, 다공질막 양편의 기체 조성 X_A^i, X_A^o)을 써서 표현하면 다음과 같다.

$$j_D^A = \frac{PD_{AB}}{RTl\nu_{AB}} \ln \left[\frac{\nu_{AB} X_A^o - 1 - D_{AB}/D_{KA}}{\nu_{AB} X_A^i - 1 - D_{AB}/D_{KA}} \right] \quad (9a)$$

$$j_D^B = -\frac{PD_{AB}(1 - \nu_{AB})}{RTl\nu_{AB}} \ln \left[\frac{\nu_{AB} X_A^o - 1 - D_{AB}/D_{KA}}{\nu_{AB} X_A^i - 1 - D_{AB}/D_{KA}} \right] \quad (9b)$$

즉, 균일한 압력과 온도를 갖는 다공질 매체를 투과하는 기체혼합물의 확산투과속도는 서로 역방향(즉, isobaric counter-diffusion)이며 두 기체 A, B의 투과속도비는 정상확산인 경우에는 -1인 반면 기공의 크기가 매우 작은 다공질 매체의 경우 Knudsen 확산효과로 인하여 식 (6)에서와 같이 기체분자의 분자량비의 함수이다. Fig. 2에는 기체혼합물 H_2-N_2 의 투과속도를 전체확산속도(total diffusion flux)의 함수로 도시하였으며, Knudsen 확산으로 인하여 두 직선이 평행하지 않음을 보여준다. 앞에서 언급한 바와 같이 압력이 균일한 계에서는, 다공질 매체를 통한 확산투과속도는 서로 역방향이므로 기체혼합물의 분리효과를 거둘 수 없다. 일반적으로 분리효과를 나타내는 매개변수로 분리상수 α_{AB} 를 주로 쓰며 다음과 같이 정의된다[5].

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A^o / (1 - X_A^o)}{X_A^i / (1 - X_A^i)} \quad (10)$$

여기서, 다공질막을 투과한 기체혼합물의 조성 X_A^o 는 기체혼합물의 투과속도비로 표현되므로

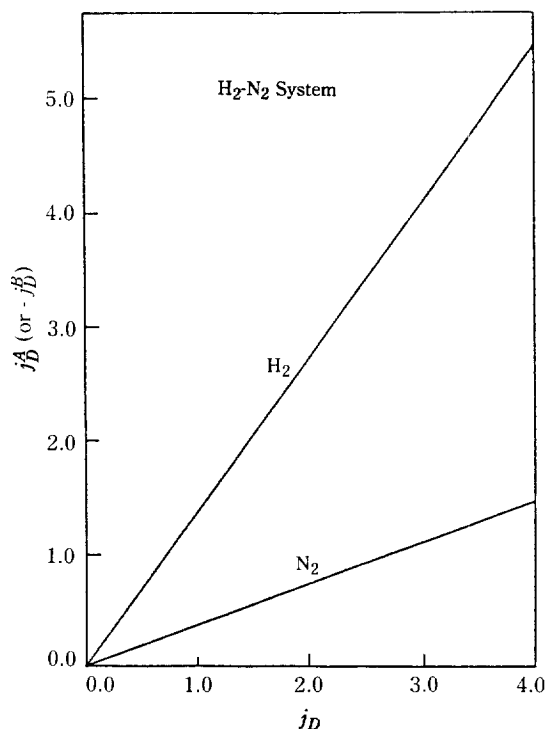


Fig. 2. Diffusion flux of hydrogen and nitrogen system.

$$\frac{X_A^o}{1-X_A^o} = -\frac{j_A^o}{j_B^o} \quad (11)$$

균일한 압력분포를 갖는 계에서는 분리상수 α_{AB} 가 1이 되어 분리효과가 없게 된다[식 (9a, b) 참조]. 따라서, 다공질막을 이용하여 기체혼합물을 분리하기 위하여는 농축된 기체분자가 정상확산에 의하여 역으로 투과되는 것을 방지하기 위한 압력차를 다공질막 양단에 두어야 한다.

3. 압력강하에 의한 기체분리

다공질막을 이용한 기체혼합물의 분리를 위하여는 다공질막 양단에 압력차를 두어 기체혼합물이 역으로 확산되는 것을 억제하여야 한다. 다공질막을 통한 기체혼합물의 투과속도는 정상확산, Knudsen 확산 및 압력차에 의한 기체혼합물의 흐름[14-16]을 고려하여 구해 보면

$$j^A = -D_{eff}^A \frac{P}{RT} \nabla X_A - \frac{X_A}{RT} \left(D_{BP}^A + \frac{r_p^2 P}{8\eta} \right) \nabla P \quad (12)$$

여기서

$$D_{BP}^A = \frac{D_{KA} (D_{KB} + D_{AB})}{D_{AB} + (1 - \nu_{AB} X_A) D_{KA}} \quad (13)$$

로 주어진다. 혼합기체의 분리효율을 높이기 위하여는 정상확산에 비하여 Knudsen 확산효과가 커야 하므로 조압평균압력 \bar{P} 를 작게 하여 기체의 평균자유경로가 기공의 크기보다 매우 크도록 해야 한다. 계의 압력이 매우 낮을 때에는 식 (12)는 다음과 같이 되며

$$j^A = -D_{KA} \frac{P}{RT} \nabla X_A - \frac{X_A}{RT} \left(D_{KA} + \frac{r_p^2 P}{8\eta} \right) \nabla P \quad (14)$$

기체분자 B의 투과속도 식도 같은 방법으로 구하면

$$j^B = -D_{KB} \frac{P}{RT} \nabla X_B - \frac{X_B}{RT} \left(D_{KB} + \frac{r_p^2 P}{8\eta} \right) \nabla P \quad (15)$$

로 주어진다. 식 (14)와 (15)의 첫번째 항은 농도 구배에 의한 확산효과를 나타내는 것으로 분리효율면에서 볼 때 분리상수를 감소하는 방향(즉, $\alpha_{AB} \rightarrow 1$)으로 작용하므로 압력을 낮추어 확산효과 영향을 최소화해야 한다. 각 식의 두번째 항은 압력구배에 의한 투과속도를 나타내는 항으로 분리효율을 높이는 방향으로 작용하며 마지막 항은 압력강하로 인한 대류 투과속도이며 분리효율을 낮추는 방향으로 작용한다. 이중 압력차에 의한 대류 흐름은 계의 압력을 낮추어주고 기공의 크기가 작을수록 급격히 감소한다. 정상상태(steady state)에서 압력이 매우 낮고 기공이 작은 경우(즉 $\frac{\lambda}{D_p} \gg$

1) 식 (14)와 (15)를 적분하여 각각의 혼합물의 투과속도를 구하면

$$j^A = \frac{D_{KA} (X_A^i P_{in} - X_A^o P_{out})}{RTl} \quad (16a)$$

$$j^B = \frac{D_{KB} [(1 - X_A^i) P_{in} - (1 - X_A^o) P_{out}]}{RTl} \quad (16b)$$

과 같다. 이로부터 분리상수 α_{AB} 는 다공질 기체분리막의 양단에 작용하는 압력의 비 $P_R (= P_{out}/P_{in})$ 이 작을수록 증가함을 알 수 있다. 즉 최대 분리상수 α_{AB}^{max} 는 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha_{AB}^{max} = \lim_{P_R \rightarrow 0} \alpha_{AB} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \text{as } \bar{P} \rightarrow 0 \quad (17)$$

Fig. 3, 4 및 5에는 압력비 P_R 의 값에 따른 분리상수의 변화를 평균압력, 온도 및 기공의 크기를 매개변수로 하여 도시하였으며 기공과 평균압력이 작고 온도가 높을수록 분리상수가 증가하는 경향을 보여준다.

분리효율을 극대화할 수 있는 조압압력의 상한선은 기공의 구조와 혼합기체의 물리화학적 특성으로부터 산출할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 분리효율의 극대화를 위하여는 투과속도를 지배하는 전달기구(transport mechanism)가 Knudsen 확산이어야 하므로 확산의 저항력비교에서 다음의 관계식을 만족하여야 한다.

$$\frac{D_{KA}}{D_{AB}} \ll 0(1) \quad (18)$$

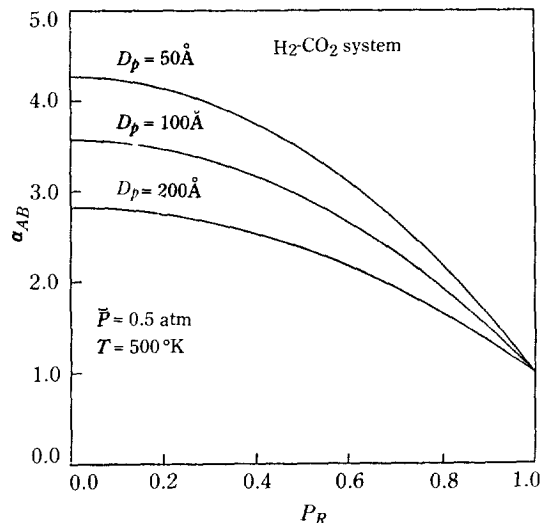


Fig. 3. Separation factor as a function of the pressure ratio for $D_p = 50, 100$ and 200 \AA .

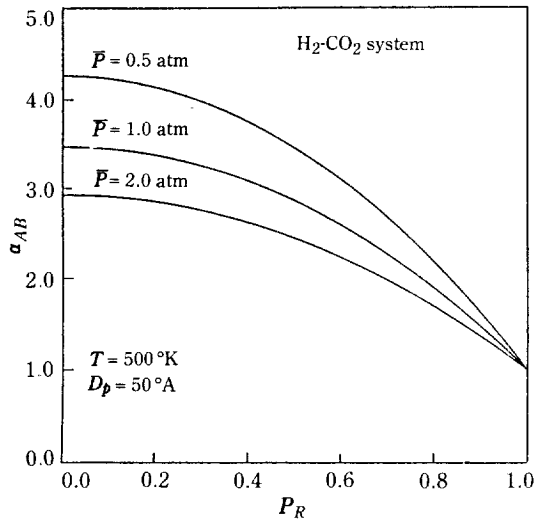


Fig. 4. Separation factor as a function of the pressure ratio for $\bar{P} = 0.5, 1$ and 2 atm.

여기서, D_{KA} 와 D_{AB} 는 분자운동론으로

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{v}_{AB} \lambda_{AB} \quad (19a)$$

$$D_{KA} = \frac{D_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (19b)$$

과 같이 주어진다[17, 18]. 따라서 기공의 크기가 r_p 인 다공질 매체에서 분리효율을 극대화하기 위한 조업평균 압력은 다음 조건을 만족해야 한다.

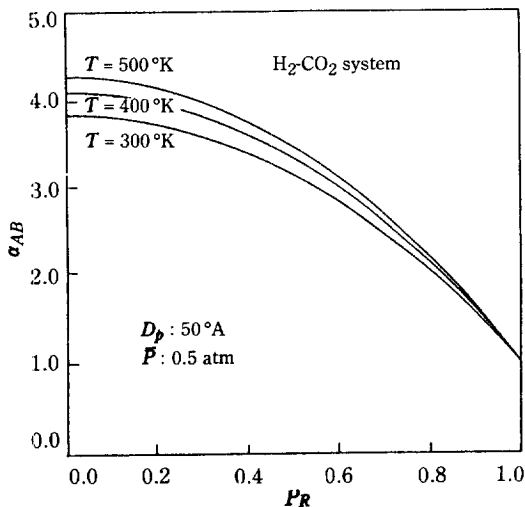


Fig. 5. Separation factor as a function of the pressure ratio for $T = 300, 400$ and 500 °K.

$$\bar{P} \ll \frac{k_B T \sqrt{M_A + M_B}}{4 \pi r_p d_{AB}^2 \sqrt{M_B}} \quad (20)$$

또는

$$\bar{P} \ll 0 \left(\frac{T}{r_p d_{AB}^2} \right) \quad (21)$$

로 쓸 수 있으며, 여기서

$$T: ^\circ\text{K}, \bar{P}: \text{atm}, \bar{d}_{AB}: \text{\AA} \quad (22)$$

로 각각 표현된다. 따라서 기공의 크기가 작고 조업온도가 높을수록 허용가능한 조업압력이 증가하게 된다. 이성분계 혼합물의 충돌유효직경 \bar{d}_{AB} 은 Lennard-Jones 매개변수 ϵ_A, ϵ_B 와 σ_A, σ_B 로부터 계산될 수 있다[18]. 이로부터 수소와 질소, 수소와 암모니아 및 수소와 탄산가스 혼합물계에서 온도가 300 °K이고 기공의 평균반경이 50 Å인 다공질 매체를 사용하는 경우 허용가능한 조업평균압력은 각각

$$P_{\max}(\text{H}_2\text{-N}_2): 0.655 \text{ 기압}$$

$$P_{\max}(\text{H}_2\text{-NH}_3): 0.670 \text{ 기압}$$

$$P_{\max}(\text{H}_2\text{-CO}_2): 0.595 \text{ 기압}$$

로 주어진다.

압력차에 의한 다공질 매체속의 기체 투과속도를 예측하는데 쓰이는 중요한 매개변수인 몰 투과상수 (molar permeability, K_A)는 일반적으로 다음과 같이 정의된다.

$$K_A = \frac{j^* l}{\Delta P} \quad (23)$$

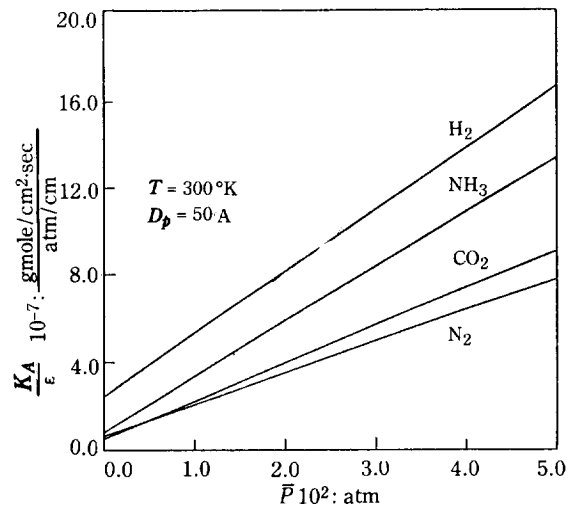


Fig. 6. Molar permeability as a function of the average pressure ($T = 300$ °K; $D_p = 50$ Å).

따라서, 기공을 통한 전달기구를 Knudsen 확산과 Poiseuille 흐름으로 해석하면 물 투과상수 K_A 는

$$K_A = \frac{\epsilon}{RT} \left[D_{KA} + \frac{r_p^2}{8\eta} \bar{P} \right] \quad (24)$$

로 주어지며, 이로부터 기공의 크기, 공극율 및 평균압력이 클수록 투과속도는 증가함을 알 수 있다. Fig. 6에는 기공의 직경이 50 Å인 다공질 매체를 통하는 수소, 질소, 암모니아 및 탄산가스의 물 투과상수를 압력의 함수로 표시하였다. 여기서 주의하여야 할 사실은 물 투과상수는 K_A 는 기체의 투과속도와 관계되며 분리효율을 크게 하기 위하여는 두 혼합기체의 물 투과상수의 비가 크도록 하여야 하므로 계의 평균압력이 매우 낮아야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

다공질막을 통한 물질전달현상을 정상의 분자확산, Knudsen 확산, 압력차에 의한 점성 모세관 흐름(viscous capillary flow) 등을 고려하여 해석하였다.

기공의 크기가 분자의 평균 자유 경로와 같은 크기(order)를 갖는 경우에는 Knudsen 확산과 정상 분자확산이 동시에 일어나며 유효확산계수는 확산에 대한 저항력이 각각의 확산 기구에 의한 저항력의 합이 된다는 사실로부터 계산된다. 온도와 압력이 균일한 계에서는 확산이 전달현상을 지배하며 투과속도의 방향은 농도구배의 역방향이다. 따라서 이 경우에는 농축된 기체 성분이 역투과를 하므로 분리효과를 거둘 수 없게 된다. 분리효과를 얻기 위하여는 다공질막 양단에 압력차를 두어 역투과를 방지하여야 한다.

압력과 농도의 구배가 존재하는 경우, 몰조성비(mole fraction)의 구배에 의한 확산현상과, 압력구배에 의한 점성 모세관 흐름(viscous capillary flow)은 분리효율을 저하시키는 방향으로 작용하며 이들에 의한 투과속도는 압력에 비례하므로, 계의 압력이 낮을수록 분리효율이 증가한다. 또한 압력이 낮을수록 기체의 평균 자유 경로가 커지고, Knudsen 확산이 전달현상을 지배하게 되어 분리효율이 상승한다. Knudsen 현상이 전달현상을 지배하는 압력의 상한선은 식 (21)로 주어진다. 그러나 압력구배에 의한 Knudsen 확산효과를 크게 하기 위하여는 압력비를 최소화 해야 한다.

계의 온도가 상승함에 따른 정상분자 확산계수의 증가속도가 Knudsen 확산속도의 것보다 빠르므로, 온도가 높을수록 Knudsen 확산속도가 물질전달속도를 지

배하여, 분리상수가 증가한다. 단일기공모델에서 최대 분리상수는 식 (17)로 주어지며, 높은 분리상수를 얻기 위하여는

- 1) $\frac{\lambda}{D_p} \gg 0$ (1)
- 2) 높은 온도
- 3) $P_R \ll 0$ (1)의 조건을 갖추어야 한다.

NOMENCLATURE

C_{DG}	: molar concentration of dust gas
\bar{d}_{AB}	: mean collision diameter
D_{AB}	: molecular diffusion coefficient
D_{eff}	: effective diffusion coefficient (Knudsen & molecular diffusion effect)
D_{KA}, D_{KB}	: Knudsen diffusion coefficients
D_p	: mean pore diameter ($= 2r_p$)
j	: total flux
J_D	: total diffusive flux
J_{DG}	: flux of dust gas
k_B	: Boltzmann constant
K_A	: molar permeability
l	: pore length
M_A, M_B	: Molecular weight
P	: total pressure
P_A	: partial pressure of A
P_{in}	: inside pressure
P_{out}	: outside pressure
∇P	: pressure gradient
P_{max}	: maximum allowable pressure
P_R	: pressure ratio (P_{out}/P_{in})
\bar{P}	: mean pressure
R	: gas constant
r_p	: mean pore radius
T	: temperature
$\bar{v}_A, \bar{v}_{AB}, \bar{v}_i$: average molecule velocities
X_A, X_B	: mole fractions
X_A^i, X_B^i	: mole fraction inside of porous media
X_A^o, X_B^o	: mole fraction outside of porous media

Greek Letters

α_{AB}	: separation factor
α_{AB}^{max}	: maximum separation factor
γ_{AB}	: ratio of molecule velocities
ϵ	: void fraction
$\epsilon_A, \epsilon_B, \sigma_A, \sigma_B$: Lennard-Jones parameters
η	: viscosity
λ	: mean free path

REFERENCES

1. Sourirajan, S.: "Reverse Osmosis", Academic Press, New York (1970).
2. Idol, W.K. and Anderson, J.L.: *J. Membrane Sci.*, **28**, 269 (1986).
3. Boucif, N., Sengupta, A., and Sirkar, K.K.: *I & EC Fundam.*, **25**, 217 (1986).
4. Meares, P.: "Membrane Separation Processes", Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1976).
5. Hwang, S.T. and Kammermeyer, K.: "Membranes in Separations", John Wiley & Sons Inc., New York (1975).
6. Evans, R.B. III, Watson, G.M., and Mason, E.A.: *J. Chem. Phys.*, **35**, 2076 (1961).
7. Mason, E.A., Malinauskas, A.P., and Evans, R.B. III: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3199 (1967).
8. Spiegler, K.S.: *I & EC Fundam.*, **5**, 529 (1966).
9. Satterfield, C.N. and Cadle, P.J.: *I & EC Fundam.*, **7**, 202 (1968).
10. Wakao, N., Otani, S., and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **11**, 435 (1965).
11. Hoogschagen, J.: *J. Chem. Phys.*, **21**, 2096 (1953).
12. Hoogschagen, J.: *I & EC Fundam.*, **47**, 96 (1955).
13. Dullien, F.A.L. and Scott, D.S.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 771 (1962).
14. Alzaydi, A.A., Moore, C.A., and Rai, I.S.: *AIChE J.*, **24**, 35 (1978).
15. Yang, S.-M.: KIT Research Report, 16-26 (1987).
16. Otani, S., Wakao, N., and Smith, J.M.: *AIChE J.*, **11**, 444 (1965).
17. Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., and Bird, R.B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons Inc., New York (1954).
18. Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N.: "Transport Phenomena", Wiley, New York (1960).