

담지된 용질 속에서 용매의 흡착과 확산 —담지된 Oleic Acid속에서 용매의 흡착과 확산—

김부웅 · 구현서*

부산대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

(1992년 12월 23일 접수, 1993년 4월 27일 채택)

Adsorption and Diffusion of Solvents in a Supported Solute —Adsorption and Diffusion of Solvents in a Supported Oleic Acid—

Bu-Ung Kim and Heon-seo Koo*

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University

*Dept. of Industrial Chemistry, Dongmyung Junior College

(Received 23 December 1992; accepted 27 April 1993)

요 약

Oleic acid와 용매 사이의 상호 작용을 흡착과 확산의 관점에서 조사하기 위하여 oleic acid를 실리카 겔에 담지시킨 충전층에서 용매의 펄스-응답을 측정하고 이를 모멘트 이론으로 해석하여 물질전달 파라미터를 계산하였다. 축 방향 분산 계수와 세공 확산 계수의 값에는 큰 변화가 없었으나 5용매에 대한 흡착 평형 상수와 흡착 속도 상수값은 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가하였다. 전보[7]의 결과와 연관시켜 볼 때, 흡착 평형 상수와 흡착 속도 상수값은 초임계 유체 추출용 entrainer의 선택에서 하나의 유력한 수단이 될 수 있음을 알 수 있다.

Abstract—To investigate the interaction between oleic acid and solvents in view of adsorption and diffusion, pulse-responses for a fixed bed of silica gel coated with oleic acid were measured. The moment method was used to determine mass transfer parameters. Values of axial dispersion coefficient and pore diffusion coefficient showed no appreciable change and values of adsorption equilibrium constant and adsorption rate constant for five solvents increased in the order: acetone < toluene < n-octane < ethylacetate < benzene. It was found that in comparison with the previous work[7], values of adsorption equilibrium constant and adsorption rate constant might be a potential means to screen entrainers for supercritical fluid extraction.

1. 서 론

담지된 용질은 용질을 다공성 물질의 표면에 도포시킨 것으로 가스크로마토그래피에서 액상의 고정상 물질을 다공성 물질에 도포시킨 것과 동일하며 용매와 용

질 사이의 상호작용을 연구하는 한 가지 수단이 된다.

용질의 농축을 위하여 신속한 부피 감소가 요구되는 액체 추출이나 공비혼합물의 농축에 활용되는 추출종류 등에서 선택성이 높은 용매를 선택하는 일은 매우 중요하다[1].

일반적으로 용매의 용질에 대한 선택성은 용매의 성질인 극성, 분자 크기, 착화합물 형성에서 전자 수용체로서의 능력 및 용해도 매개변수 등에 영향을 받는다[2].

용매 선택의 간편한 방법으로 가스크로마토그래피 방법이 활용되고 있다. 이 방법은 가스크로마토그래프에서의 분리가 추출 분리와 유사한 점에 착안한 것으로 용매와 용질중에서 하나는 흡착제에 도포되며 용매와 용질의 상호작용은 체류시간으로 평가된다.

Sheets와 Marcello[3]는 몇 가지 공비혼합물의 추출 증류용 용매를 선택하기 위하여 후보 용매를 가스크로마토그래프의 고정상 물질에 도포시키고 이어서 공비혼합물 시료를 펄스로 주입하여 각 성분별에 대한 체류시간을 측정하고 이로부터 분리 인자를 계산하였다. 평형증류에서 얻은 실험결과에 비하여 가스크로마토그래프에 의한 결과가 높은 값으로 나타났지만 가스크로마토그래프법이 추출증류에서 잠재력이 있는 여러 후보 용매를 체질할 수 있는 유력한 하나의 기준이 될 수 있다고 하였다.

Tassios[4]는 위의 방법을 더욱 발전시켜 일반 분석용 가스크로마토그래프도 용매 선정에 활용될 수 있도록 하였다. Benzene-cyclohexane 공비혼합물의 추출 증류에 사용될 용매를 6종류의 후보 용매중에서 선정하는 연구에서 가스크로마토그래프법으로 구한 분리 인자가 상대 휘발도의 증가와 함께 증가함을 보이고 가스크로마토그래프법에 의한 분리 인자가 용매 선택의 기준이 될 수 있다고 하였다.

용매 선정에서 가스크로마토그래프법의 이점은 다음과 같이 요약된다.

(1) 일반 분석용 컬럼도 사용 가능하며 승온시켜 용매를 탈착시키면 재사용이 가능하다.

(2) 신속하다.

(3) 용매의 양이 적다

(4) 증류 온도보다 낮은 온도에서 실험이 가능하다.

최근에 주목을 끌고 있는 새로운 분리 기술인 초임계 유체 추출에서 entrainer는 추출 압력을 낮출 수 있게 할 뿐만 아니라 추출 선택성도 현저히 증가시킬 수 있어서 entrainer의 선택은 초임계 유체 추출에서 매우 중요하다[5].

Entrainer의 선택에서 담지된 용질을 이용한 연구에 Tavana 등[6]의 연구와 김 등[7]의 연구가 있다.

Tavana 등[6]은 2종류의 의약품 원료의 초임계 이산화탄소 추출에 사용할 entrainer를 16종류의 후보 용매중에서 선택하기 위하여 의약품 원료를 다공성 물질에 담지시켜 가스크로마토그래프의 고정상으로 하고 후보 용매를 소량 주입하여 각 용매의 체류시간을 측정하여

친화력이 가장 큰 용매를 선택하고 이들 entrainer의 유용성을 초임계 유체 추출 실험에서 용해도의 증가로서 확인하였다.

최근에 김 등[7]은 대두유를 초임계 이산화탄소로 추출하여 oleic, linoleic 및 linolenic acid를 선택적으로 분리하는 연구에서 entrainer로서 benzene과 ethylacetate는 대두유로부터 oleic acid를 선택적으로 분리시키는 유효한 entrainer임을 밝히고 oleic acid를 가스크로마토그래프의 고정상으로 하는 실험에서 친화력이 다른 용매에 비하여 크게 나타난 결과가 Tavana 등의 연구결과와 잘 일치한다고 보고하였다.

본 연구는 oleic acid의 초임계 이산화탄소 추출에서 entrainer의 효과가 oleic acid와 entrainer 사이의 친화력 크기와 상관 관계가 있다는 김 등[7]의 연구를 기초로 하여 담지된 oleic acid에 대한 용매의 상호 작용을 조사한 것이다. Oleic acid를 실리카 겔에 담지시켜 가스크로마토그래프의 고정상으로 하고 여기에 몇 가지 용매를 펄스로 주입하여 각 용매에 대한 응답곡선을 얻고 이를 모멘트법으로 해석하여 후보 entrainer였던 몇 가지 용매와 oleic acid 사이의 상호 작용을 흡착과 확산의 관점에서 조사하였다.

2. 모멘트 이론

크로마토그래프는 분석 목적으로 주로 이용되나 물리화학적 측정에도 응용된다.

일반적으로 크로마토그래프의 컬럼 안에서는 동적 평형 상태가 이루어지며 세공 안에서 물질 전달에 대한 속도론적 기구의 영향이 반영되어 응답 곡선이 얻어지므로 이 응답 곡선을 해석하여 물질 전달에 관한 정보를 얻을 수 있게 된다.

크로마토그래프법은 정확성, 편리성 및 신속성에 덧붙여 미량의 시료 사용이 가능한 이점이 있다.

다공성 입자로 충전된 크로마토그래프 컬럼에서의 물질 전달에는 축방향 분산, 격막 확산, 입자내 확산 및 흡착이 중요한 인자가 되며 수학적 모형은 다음과 같은 가정을 포함한다.

(1) 선형 흡착 이론이 만족된다.

(2) 이동상은 일차원 분산 플러그 흐름이다.

(3) 공극율과 사이 속도는 일정하다.

(4) 입자 내부에서는 확산이 일어나며 확산 계수는 농도와 압력과는 무관하다.

(5) 입자는 구형이며 일정한 크기를 갖는다.

크로마토그래프 이론에서 가장 빈번히 사용되는 모형에는 격막 저항, 세공 확산 및 흡착을 고려한 이론, 흡착을 제외시키고 격막 저항과 세공 확산만을 고려한

이론 그리고 격막 저항을 무시하고 세공 확산과 흡착만을 고려한 이론의 세 가지가 있다.

기체 이동상과 충전층의 물질전달에서 격막 저항은 무시되는 경우가 많으므로 가스크로마토그래피에서는 세공 확산과 흡착만을 고려한 모형이 적합하게 된다[8-10].

이동상과 고정상에 대한 초기 조건과 경계 조건을 포함하는 물질 수지식의 Laplace 변환을 취하면 해를 구할 수 있으나 그 역변환이 불가능하다.

모멘트법은 Laplace 변환으로 구한 해를 모멘트의 정의식과 연관시킨 결과이나 매우 번잡한 수학적 처리 과정을 통하여 이루어진다.

세공 확산과 흡착만을 고려한 경우에 대한 모멘트식은 다음과 같다[11-14].

$$\frac{\mu_2}{(L/U)} = 1 + \phi(K+1) \quad (1)$$

$$\frac{\mu_2}{(L/U)} = 2[1 + \phi(K+1)]^2 \cdot D_i / (\epsilon_p \cdot U^2) + \frac{2}{15} \phi \cdot \epsilon_p \cdot (K+1)^2 \left[\frac{R^2}{De} \right] + 2\phi \cdot K \cdot K_r \left[\frac{1}{k_a} \right] \quad (2)$$

$$K = (\rho_p / \epsilon_p) \cdot K_r \quad (3)$$

$$\phi = (1 - \epsilon_p) \cdot \epsilon_p / \epsilon_b \quad (4)$$

μ_1 과 μ_2 는 다음과 같이 정의된다.

$$\mu_1 = \frac{\int_0^\infty t \cdot C_L(t) dt}{\int_0^\infty C_L(t) dt} \quad (5)$$

$$\mu_2 = \frac{\int_0^\infty (t - \mu_1)^2 \cdot C_L(t) dt}{\int_0^\infty C_L(t) dt} \quad (6)$$

μ_1 과 μ_2 는 응답곡선으로부터 계산된다. 즉, 적분기의 data slice mode를 이용하여 응답곡선을 일정한 간격으로 세로 축으로 분할한 각 요소에 대한 면적과 체류 시간을 얻고 이를 도식 적분 방법으로 처리하여 구한다.

모멘트법에서는 수학적 모델 식에 대한 해석적 해가 불필요하며 수치해의 복잡성도 피할 수 있을 뿐만 아니라 정상 분포에 가까운 응답 곡선이 얻어지지만 하면 물질 전달 정보를 쉽게 추출해낼 수 있는 이점이 있어서 충전층의 물질 전달 파라미터를 구하는 유력한 방법으로 활용되고 있다.

3. 실험

Table 1. Physical properties of Davisil silica gel

Average pore size(Å)	150
Pore volume(cm ³ /g)	1.15
Surface area(m ² /g)	300
Particle porosity	0.72
Particle density(g/cm ³)	0.75

Table 2. Characteristics of packed bed

Column length(cm)	22
Column inside dia.(mm)	4.6
Bed porosity*	0.38

*measured by mercury penetrometer No. 5-7174(American Instrument Co.)

Table 3. Operating condition of gas chromatograph

Column temp.(°C)	80
Carrier gas	N ₂
Interstitial velocity(cm/sec)	3.95-7.04
Detector temp.(°C)	150

용매로 사용된 benzene, ethylacetate, n-octane, toluene 및 acetone은 순도 99% 이상의 특급 시약만을 사용하였으며, 지지체로 사용된 물질은 Aldrich사의 Davisil 실리카 겔을 사용하였다. Davisil 실리카 겔의 주요 물성은 Table 1과 같다. 용질로 사용된 oleic acid는 비중 0.9, 산가 188-203 그리고 요오드가 85-95인 Shinyo chemicals사의 제품을 사용하였다.

가스크로마토그래프의 고정상은 Davisil 실리카 겔에 oleic acid를 도포하여 조제하였다. Davisil 실리카 겔의 무게 40%에 해당하는 oleic acid를 정확히 칭량하고 여기에 적당량의 chloroform을 가하여 녹인 다음 Davisil 실리카 겔과 혼합하고 김 등[7]의 연구에서와 같은 방법으로 chloroform을 제거하였다.

통상의 방법대로 컬럼을 진공 펌프로 흡인하면서 진동기를 사용하여 진동을 가하면서 고정상을 충전하였다. 컬럼은 스테인레스 강 튜빙으로 만들었으며 컬럼의 바로 선단에 시료가 주입되도록 하였다. 충전층의 특성은 Table 2와 같다.

가스크로마토그래프의 조작 조건은 여러 가지 용매에 대한 크로마토그램이 비교적 정상 분포 곡선에 가깝게 얻어지는 Table 3과 같은 조건으로 하였다.

실험에서 특별히 유의한 점은 다음과 같다.

(1) 가능한 한 펄스량은 적게 하고 주입 시간은 짧게 하였다.

(2) 펄스량이 일정하게 주입되어 재현성있는 응답 곡선이 얻어지도록 하였다.

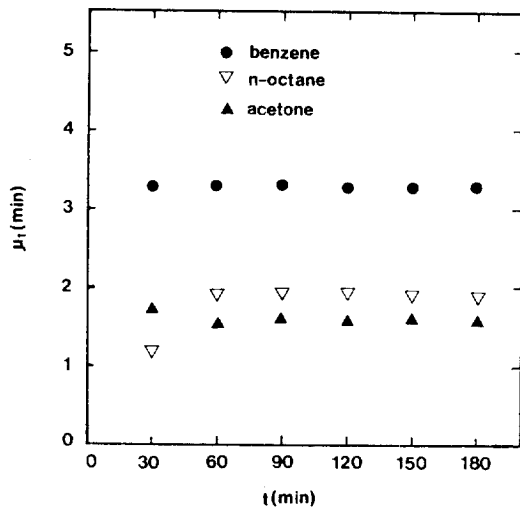


Fig. 1. Stabilization of column.

(3) 컬럼의 길이는 가능한 한 짧게 하고 내경이 큰 것을 사용하였다.

(4) 불감 부피가 최소가 되도록 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 예비 실험

컬럼의 안정화에 소요되는 시간을 알아보기 위하여 운반체의 유량을 30 cm³/min로 한 상태에서 시료 주입구의 온도, 컬럼 오븐 온도 및 검출기의 온도를 일정하게 유지한 다음, 30분 간격으로 용매에 대한 크로마토그램을 얻고 이로부터 1차 모멘트의 시간에 대한 변화를 조사한 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1을 보면 1차 모멘트의 값은 benzene에 대하여는 30분 이후부터 일정하나 acetone과 n-octane의 것은 90분 이후에 일정한 값을 갖는다. 따라서 이후의 실험에서 크로마토그램은 최소한 컬럼을 120분 이상 안정화시킨 후에 얻었다.

선형 흡착을 기본 가정으로 하는 모멘트 이론에서 1차 모멘트는 유속만의 함수가 된다. 선형 흡착의 타당성을 조사하기 위하여 시료의 주입량 변화에 따른 1차 모멘트와 2차 모멘트의 변화를 조사하였다.

Fig. 2와 3은 benzene의 주입량을 1 μl, 2 μl 및 3 μl로 변화시킨 경우의 1차 모멘트와 2차 모멘트 값의 변화를 나타낸 것으로 1차 모멘트와 2차 모멘트는 모두 농도의 함수가 아니며 유속의 함수임을 보여준다. 따라서 이 결과는 선형 흡착 이론이 만족됨을 보여준다. 이후의 실험에서 시료의 주입량은 1 μl로 하였다.

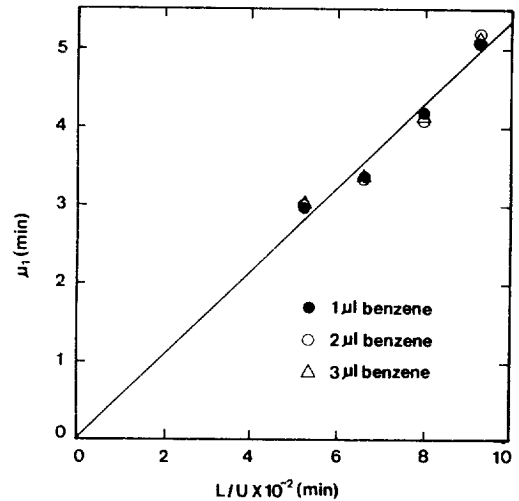


Fig. 2. Effect of injection quantity on first absolute moment.

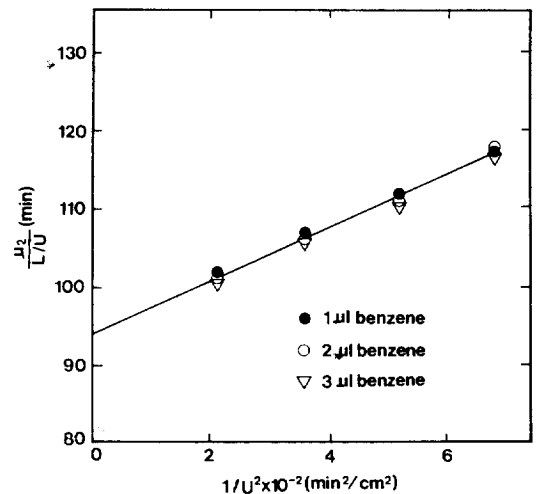


Fig. 3. Effect of injection quantity on second central moment.

4-2. 흡착 평형 상수

식 (1)에서 1차 모멘트는 입자의 크기와는 무관하다. 따라서 입자 크기별로 1차 모멘트를 (L/U)에 대하여 점철하면 원점을 통과하며 기울기가 1+Φ(K+1)인 직선이 얻어진다.

Fig. 4, 5 및 6은 유속의 변화에 따른 1차 모멘트의 변화를 입자 크기별로 나타낸 것으로 원점을 지나는 직선이 얻어지는 것으로 보아 실험결과는 이론식으로 잘 설명된다. 직선의 기울기로부터 구한 흡착 평형 상

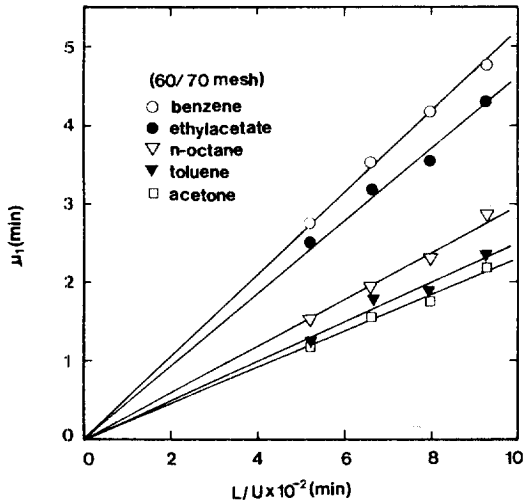


Fig. 4. First absolute moment plots.

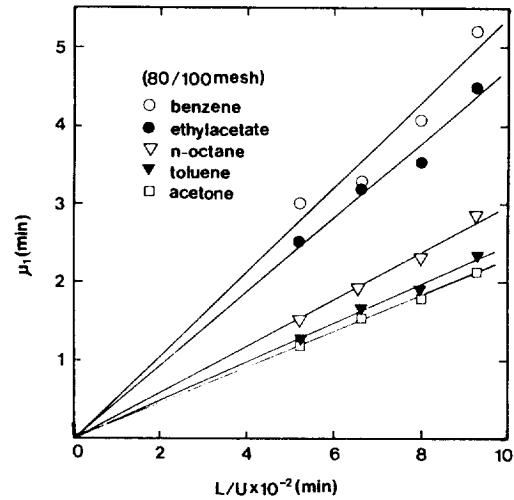


Fig. 6. First absolute moment plots.

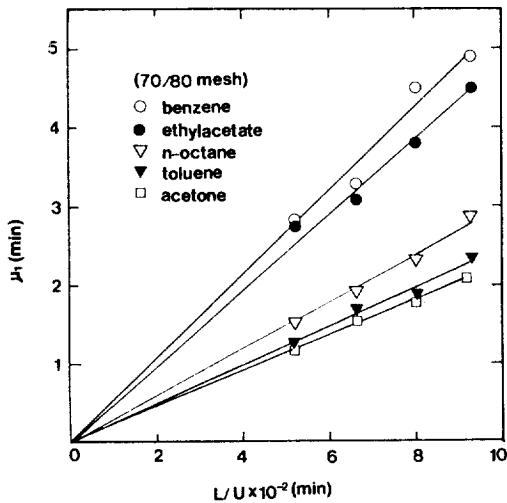


Fig. 5. First absolute moment plots.

수를 Table 4에 나타내었다.

흡착 평형 상수는 입자 크기와는 거의 무관한 일정한 값이었으며 Table 4에서 흡착 평형 상수값은 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가함을 보여준다. 흡착 평형 상수가 입자 크기에 거의 무관한 결과는 다른 연구자들의 결과와도 잘 일치한다 [15, 16].

흡착 평형 상수는 세공 안에서의 흡착질의 농도와 벌크상에서의 농도의 비이므로 이들 평형 상수값은 흡착질과 oleic acid가 도포된 고정상 사이의 친화력을 나타내는 하나의 척도라고 볼 수 있다. 따라서 흡착 평형

Table 4. Values of adsorption equilibrium constants(K_e), axial dispersion coefficients(D_1), adsorption rate constants(K_a), pore diffusion coefficients(D_p), molecular diffusivities(D_{AB}), external tortuosity factors(q_{ext}) and internal tortuosity factors(q_{int})

	Benzene	Ethylacetate	n-Octane	Toluene	Acetone
K_e	46.06	40.16	24.23	20.68	16.24
$D_1 \times 10^2$	2.50	2.63	2.75	2.53	2.49
$K_a \times 10^{-3}$	2.05	1.58	0.97	0.70	0.55
$D_p \times 10^3$	2.99	3.00	2.76	2.79	3.00
$D_{AB} \times 10$	1.20	1.16	0.79	0.81	1.42
q_{ext}	1.10	1.67	1.23	1.84	2.16
q_{int}	3.66	3.44	3.28	3.62	3.98

상수의 크기는 이들 물질의 oleic acid에 대한 친화력의 크기 순서가 된다.

4-3. 축방향 분산 계수

식 (2)에 의하면, 2차 모멘트와 $(1/U^2)$ 을 점철하여 직선이 얻어지면 그 직선의 기울기로부터 축분산 계수 D_1 을 계산할 수 있게 된다.

Fig. 7, 8 및 9는 $(1/U^2)$ 과 2차 모멘트를 점철한 실험결과로서 모두 직선이다. 직선의 기울기로부터 계산한 축분산 계수값은 Table 4와 같다. 축분산 계수값은 2.49×10^{-2} - 2.75×10^{-2} cm²/sec범위로서 입자의 크기와는 거의 무관하였으며 n-octane과 ethylacetate가 조금 크고 toluene, benzene 및 acetone은 거의 같은 값이나 큰 변화는 없다. 축분산 계수값이 입자의 크기와 무관한 결과는 타연구자의 결과[17, 18]와도 잘 일치한다.

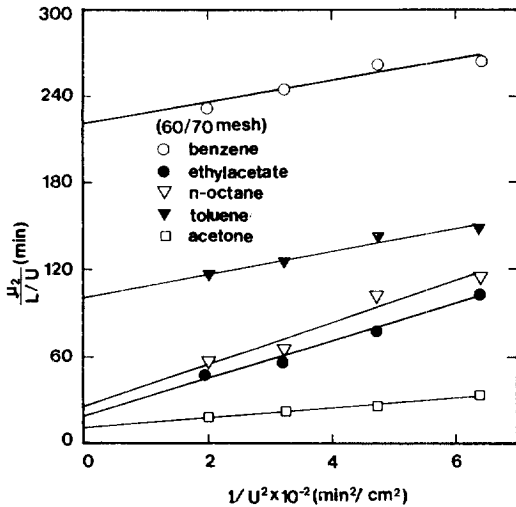


Fig. 7. Second central moment plots.

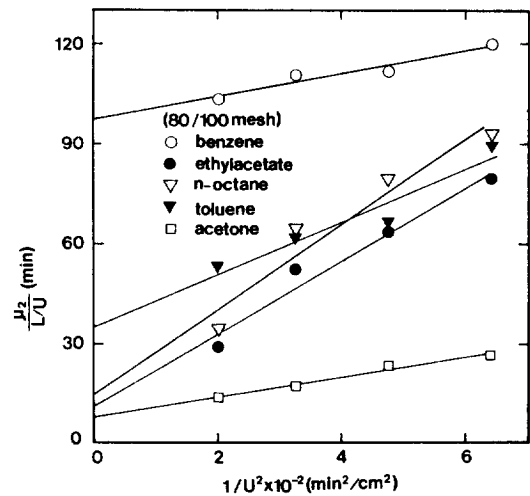


Fig. 9. Second central moment plots.

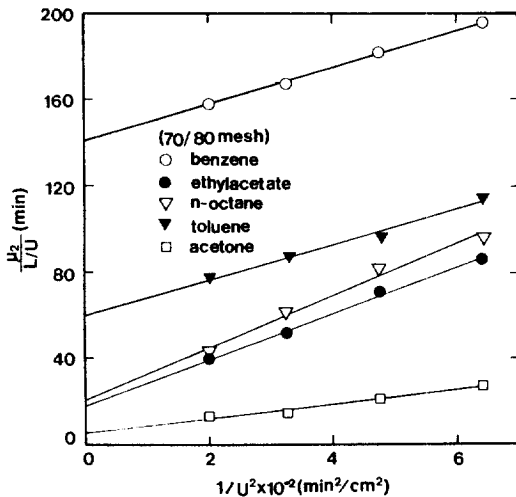


Fig. 8. Second central moment plots.

Hirschfelder식으로부터 계산한 분자 확산 계수를 Table 4에 실었다. 일반적으로 축방향 분산 계수는 분자 확산 계수와 유체의 흐름에 의한 분산의 합이다[19]. 여기서 축방향 분산 계수가 분자 확산 계수보다 작은 것은 분산이 다공성 지지체인 실리카 겔 입자 사이에서 일어나기 때문이다. 축분산 계수와 분자 확산 계수는 다음과 같은 관계에 있다.

$$D_1 = (\epsilon_b/q_{ext})D_{AB} \quad (7)$$

위 식으로부터 구한 외부 굴곡 인자 q_{ext} 를 Table 4에 실었다. 외부 굴곡 인자의 평균값은 1.59이며 최대 편차는 30%이다. 외부 굴곡 인자가 큰 편차를 보이는 것은

아마도 충전층의 충전 상태가 균일치 않은 때문으로 생각된다.

4-4. 흡착 속도 상수와 세공 확산 계수

식 (2)에서 축분산 계수가 입자 크기와 무관한 경우에 2차 모멘트를 ($1/U^2$)에 대하여 점칠할 때 구해지는 직선의 절편을 R^2 에 대하여 다시 점칠하면 직선이 된다.

축분산 계수값이 입자의 크기와는 무관하므로 Fig. 7-9의 직선의 절편값을 (R^2)에 대하여 점칠한 결과는 Fig. 10과 같이 직선이다. 이 직선의 절편으로부터 흡착 속도 상수가 계산된다. 흡착 속도 상수는 Table 4와 같다.

5종류의 흡착질에 대한 흡착 속도 상수값은 benzene이 가장 크며 다음은 ethylacetate, n-octane, toluene, acetone의 순서이다. 이 순서는 흡착 평형 상수의 크기 순서와도 일치한다. 이 결과는 실리카 겔에 대한 ethane, propane 및 n-butane의 흡착 평형 상수와 흡착 평형 속도 상수를 모멘트법으로 계산하여 비교한 Schneider[20]의 연구 결과와도 일치한다. 또한 이 결과는 oleic acid의 초임계 이산화탄소 추출에서 이들 물질의 entrainer로서의 효과를 비교한 김 등[7]의 연구 결과와 잘 일치한다.

4-5. 확산 계수

Fig. 10의 직선의 기울기로부터 세공 확산 계수를 구할 수 있다. 세공 확산 계수를 Table 4에 실었다.

세공 확산 계수는 2.76×10^{-3} ~ 3.00×10^{-3} cm²/sec범위의 값으로 변화가 적으며 거대 세공 흡착제에 대한 10^{-2} ~ 10^{-1} cm²/sec에 비하여 적은 값이다. 그러나 이들 값은 본 실험에 지지체로 사용된 실리카 겔의 평균 세공

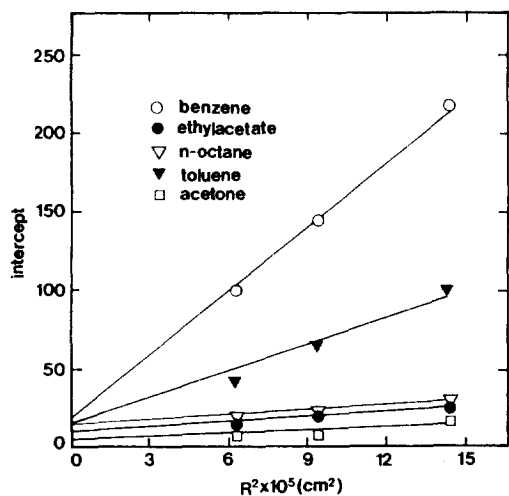


Fig. 10. Dependence of intercept from second central moment plots on R^2 .

크기가 150 Å인 점을 감안하면 미세 세공에 의한 영향으로 판단된다.

세공 확산 계수와 내부 굴곡 인자는 다음 식으로 표시된다.

$$D_e = (\varepsilon_p/q_{int}) \cdot D_K \quad (8)$$

Knudsen 확산 계수 D_K 는 세공경, 분자량 및 온도가 주어지면 계산된다. 위 식으로부터 계산된 내부 굴곡 인자 q_{int} 를 Table 4에 함께 실었다. 내부 굴곡 인자의 평균값은 3.60이며 편차는 10% 이내이다. 이 값은 굴곡 인자의 범위 [21]인 2-6안에 들어간다.

5. 결 론

Oleic acid를 실리카 겔에 담지시킨 충전층에서 5가지 용매의 펄스-응답을 측정하였다. 이 결과를 모멘트 이론으로 해석하여 흡착 평형 상수, 흡착 속도 상수, 축방향 분산 계수 및 확산 계수를 계산하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 축방향 분산 계수와 세공 확산 계수값에는 큰 변화가 없다.

(2) 흡착 평형 상수값과 흡착 속도 상수값은 acetone, toluene, n-octane, ethylacetate, benzene의 순서로 증가한다.

(3) 흡착 평형 상수와 흡착 속도 상수값은 초임계 유체 추출에서 entrainer를 선택할 때 하나의 기준이 될 수 있다.

감 사

이 논문은 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비 및 부산대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

사용기호

- C_L : adsorbate concentration in mobile phase at column outlet [mol/cm³]
- D_{AB} : molecular diffusion coefficient of A in dilute solution of solute B [cm²/sec]
- D_e : pore diffusion coefficient [cm²/sec]
- D_K : Knudsen diffusivity [cm²/sec]
- D_1 : axial dispersion coefficient [cm²/sec]
- K : $(\rho_p/\varepsilon_p) \cdot K_e$, Eq. (3)
- K_a : adsorption rate constant [cm³(g·sec)]
- K_e : adsorption equilibrium constant [cm³/g]
- L : length of packing in column [cm]
- q_{ext} : tortuosity factor for axial dispersion
- q_{int} : tortuosity factor for intraparticle gas diffusion
- R : radius of spherical particle [cm]
- t : time [sec]
- U : interstitial flow velocity [cm/min]

그리스 문자

- ε_b : interparticle void fraction in bed
- ε_p : intraparticle void fraction
- μ_1 : 1st absolute moment at column outlet
- μ_2 : 2nd central moment at column outlet
- ρ_p : density of particle [g/cm³]
- Φ : $(1 - \varepsilon_b)\varepsilon_p/\varepsilon_b$, Eq. (4)

참고문헌

1. Lightfoot, E. N. and Cockrem, M. C. M. : *Sep. Sci. & Technol.*, **22**(2&3), 165(1987).
2. Prausnitz, J. M. and Anderson, R. : *AIChE J.*, **7**(1), 96(1961).
3. Sheets, M. R. and Marchello, J. M. : *Hydrocarbon Processing & Petroleum Refinery*, **42**(12), 99(1963).
4. Tassio, D. : *Hydrocarbon Processing*, **49**(7), 114(1970).
5. Joshi, D. K. and Prausnitz, J. M. : *AIChE J.*, **30**(6), 552(1984).
6. Tavana, A., Chang, J., Randorff, A. D. and Rodriguez, N. : *AIChE J.*, **35**(4), 645(1989).

7. 김부웅, 강원석 : 화학공학, **30**(6), 635(1992).
8. Weber, T. and Chakravorti, R. : *AIChE J.*, **20**, 228 (1974).
9. Huang, J. C., Rothstein, D., Wu, B. G. and Madey, R. : *Sep. Sci. & Technol.*, **17**, 1417(1983).
10. Forsythe, R., Madey, R., Photinos, P. J. and Rothstein, D. : *Sep. Sci. Technol.*, **23**(14 & 15), 2319 (1988).
11. Schneider, P. and Smith, J. M. : *AIChE J.*, **14**, 762 (1968).
12. Hashimoto, N. and Smith, J. M. : *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **13**, 115(1974).
13. Carleton, F. B., Kershenbaum, L. B. and Wakeham, W. A. : *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1239(1978).
14. Lin, Y. : Ph. D. Dissertation, Worcester Polytechnic Institute, U. S. A.(1988).
15. 김부웅, 김인실 : 연구보고(부산대학교), **23**, 369 (1982).
16. Park, I. S. : Ph. D. Dissertation, Pusan National University, Pusan, Korea(1985).
17. Kaguei, S., Lee, D. I. and Wakao, N. : *Kagaku Kagaku*, **6**, 397(1980).
18. 이동일 : 화학공학, **19**(2), 1(1981).
19. Suzuki, M. : "Adsorption Engineering", Kodansha, Tokyo, Japan(1990).
20. Schneider, P. : *AIChE J.*, **14**, 768(1968).
21. Cussler, E. L. : "Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems", Cambridge University Press, U. S. A. (1984).