HWAHAK KONGHAK Vol. 32, No. 3, June, 1994, pp. 476-482
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

입상 활성탄에 대한 n-헥산, 메틸에틸케톤 및 톨루엔의 기상 흡착 성질

박준택 · 김종식* · 정경환** · 문 희** · 서 곤**†

한국에너지기술연구소
*계명대학교 화학공학과
**전남대학교 공업화학과
(1994년 1월 20일 접수, 1994년 3월 25일 채택)

Gaseous Adsorption Properties of n-Hexane, Methylethylketone and Toluene on Granular Activated Carbon

Jun Taik Park, Jong Sik Kim*, Kyeong-Hwan Chung, Hee Moon** and Gon Seo**†**

Korea Institute of Energy Research, P.O. Box 5, Taedok Science Town, Taejon 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Taegu 704-702, Korea*
***Department of Chemical Technology, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*
(Received 20 January 1994; accepted 25 March 1994)

요 약

n-헥산, 메틸에틸케톤 및 톨루엔의 활성탄에 대한 흡착을 조사하였다. 40℃에서 중량법으로 측정한 흡착등온선은 Freundlich 흡착등온식으로 잘 나타내어졌다. 흐름흡착장치에서 단일성분 및 2성분 혼합물의 파과곡선을 조사하였으며 단일성분의 흡착등온식을 적용한 이상흡착용액 이론으로 2성분의 혼합물 파과곡선의 실험결과를 잘 모사할 수 있었다.

Abstract—Adsorption of n-hexane, methylethylketone and toluene on a granular activated carbon was studied. At 40℃ adsorption isotherms of each component were measured by a gravimetric apparatus, and they were fitted by Freundlich equation. Adsorption breakthrough curves of individual components and binary mixtures were measured in a flow adsorption apparatus. Binary breakthrough curves could be nicely simulated by an ideal adsorption solution theory based on adsorption isotherms of single-component systems.

1. 서 론

화학, 기계 전자공업의 제조공정에서 추출, 세척, 용해 등 목적으로 다량의 유기용매가 사용된다. 대규모 공장에서는 값이 비싼 용매를 회수하기 위해 활성탄 흡착탑을 이용한 용매 회수장치를 운용해 왔으나, 소규모 공장에서는 사용량이 적어 용매 회수의 경제적 가치가 낮아서 회수장치를 운전하지 않는 경우가 많았다. 최근 환경오염에 대한 관심이 높아지고 작업환경에 대한 법적 규제가 엄격해 지면서 용매회수의 경제적 가치가 상대적으로 높아져서, 소규모 제조공정에서도 용매회수의 필요성이 증대되었다[1-3].

활성탄을 이용하는 용매회수장치는 유기용매가 들어 있는 기체를 활성탄 충진탑을 통과시켜 흡착시킨 후, 이를 적절한 기체로 승온탈착시켜 분리회수한다. 그러나 용매회수 과정에서 흡착이나 탈착과정 모두 단일성분

계가 아니고 복합성분으로 이루어진 다성분계이므로, 흡착과 탈착 상태 예측을 위해서는 다성분 흡착에 대한 검토가 선행되어야 한다. 용매 회수공정을 설계하거나 최적화하기 위해서는, 넓은 범위의 온도, 압력, 조성 조건에서 단일 성분의 흡착 성질 뿐 아니라 다성분계의 고정층에서 흡착 상태를 정량적으로 나타낼 수 있는 이론과 이를 검증할 수 있는 실험결과가 필요하다.

2성분계나 3성분계의 흡착은 성분간의 경쟁과 상호작용을 고려해야 하므로, 단일성분계에 비해 측정이 용이하지 않을 뿐 아니라, 해석도 어렵다. 따라서 단일성분계의 흡착 등온식을 이론적으로 확장하여 다성분계에 적용하는 경우가 많다. 다성분계의 흡착 현상을 나타내는 이론으로는 Polanyi 흡착이론[4, 5], Freundlich-Langmuir형 다성분 등온식[6], 이상흡착용액(ideal adsorption solution : IAS) 이론[7] 등이 있다. 흡착등온선으로도 Langmuir, Freundlich, Sips 등 여러 흡착등온선이 사용된다[8-10]. 흡착이론과 흡착등온선에 따라 적용가능한 흡착계와 계산 용이성이 달라진다. 이상흡착용액 이론은 흡착되는 물질의 성질이 크게 다르지 않은 페놀 유도체의 액상 다성분계 흡착의 모사에 적절하다고 알려져 있다[11].

이 연구는 회수 가치가 있고 많이 사용되는 용매인 n-헥산, 톨루엔, 메틸에틸케톤(MEK)의 활성탄에 대한 흡착 성질을 조사한 것이다. 단일성분의 흡착 성질을 측정하여 이를 이상흡착용액 이론을 이용하여 2성분계로 확장하여 혼합물의 흡착 상태 예측을 시도하였다. 고정층의 흡착파과곡선을 단일성분계와 2성분계에서 측정하여, 단일성분의 흡착 성질로부터 계산된 예측의 타당성을 검토하였다.

2. 이 론

2-1. 확산 방정식

고정층 흡착에서 흡착질 N에 대한 각 성분의 물질수지식은 축방향의 분산을 무시할 수 있다고 가정하면 다음 식과 같이 나타내어진다[12].

$$U\frac{\partial C_i}{\partial z}+\varepsilon_b\frac{\partial C_i}{\partial t}+\rho_b\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t}=0 \qquad (1)$$

C_i는 i성분의 농도, $\bar{Q}_i$는 흡착상에서 평균 흡착량을 나타낸다. 축방향 거리 z와 흡착시간 t는 독립변수이다. U와 ε_b, ρ_b는 각각 흡착질을 포함하는 운반기체의 유량, 충진층의 기공도, 충진밀도를 나타낸다. (1)식의 초기조건과 경계조건은 (2)-(3)식으로 쓸 수 있다.

$$C_i=0 \text{ and } \bar{Q}_i=0 \quad \text{at } t=0,\ 0<z<L \qquad (2)$$

$$C_i=C_{io} \quad \text{at } z=0,\ t>0 \qquad (3)$$

입자내 확산효과가 linear driving force approximation[12, 13]에 의존하는 고상 물질전달계수에 의한 효과라면 수치해석적인 방법에 의해 다성분계의 파과곡선을 예측할 수 있다. 시간에 따른 흡착량은 다음 방정식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial t}=3\frac{k_{fi}}{R\rho_p}(C_i-C_{si})=k_{si}(Q_{si}-\bar{Q}_i) \qquad (4)$$

윗식에서 R은 흡착제의 반지름, ρ_p는 입자밀도, C_{si}와 Q_{si}는 흡착제의 외부표면에서 계면농도와 흡착량을 나타낸다. (4)식에서 k_{fi}와 k_{si}는 계면과 입자내 물질전달계수로 흡착과정에서 물질전달저항을 나타낸다. k_{si}는 표면확산계수 D_{si}로부터 아래 식처럼 나타낼 수 있다[14].

$$k_{si}=15\frac{D_{si}}{R^2} \qquad (5)$$

보정 흡착시간 θ를 $t-\varepsilon_b z/U$로 정의하면 (1)-(4)식을 다음과 같이 무차원화할 수 있다.

$$\frac{\partial Y_i}{\partial S}+\frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial \tau}=0 \qquad (6)$$

$$Y_i=\bar{\psi}_i=0 \quad \text{at } \tau=0,\ 0<S<1 \qquad (7)$$

$$Y_i=1.0 \quad \text{at } S=0,\ \tau\geq 0 \qquad (8)$$

$$\frac{\partial \bar{\psi}_i}{\partial \tau}=\lambda_{fi}(Y_i-Y_{si})=\lambda_{si}(\psi_{si}-\bar{\psi}_i) \qquad (9)$$

무차원 변수는 다음과 같이 정의된다.

$$Y_i=C_i/C_o \qquad (10)$$

$$\bar{\psi}_i=Q_i/Q_o \qquad (11)$$

$$S=z/L \qquad (12)$$

$$\tau=UC_o\theta/L\rho_pQ_o \qquad (13)$$

$$\lambda_{fi}=3L\rho_pk_{fi}/R\rho_pU \qquad (14)$$

$$\lambda_{si}=L\rho_pk_{si}Q_o/UC_o \qquad (15)$$

여기서 L은 충진층의 길이이고, C_o와 Q_o는 기준농도(1 mol/m^3, 1 mol/kg)이다.

2-2. 다성분의 흡착평형

고정층의 파과곡선을 모사하기 위해서는 앞에 제시한 물질수지식에 흡착평형식을 관련지어 계산하여야 한다.

(4)식에서 C_{si}와 Q_{si}는 다성분계 흡착평형식과 관련지어 계산된다[12, 13]. n-헥산, MEK, 톨루엔 등의 단일성분의 기상 흡착평형을 적절한 흡착등온식으로 나타내고, 단일성분의 흡착평형계수로부터 다성분의 흡착평형을 예측할 수 있는 IAS 이론을 적용하면 고정층에서 다성분계의 파과곡선을 모사할 수 있다. 단일성분의 Freundlich 흡착등온식을 적용하면 IAS 이론은 (16)-(20)식으로 전개되어진다[11, 15].

$$C_i = C_i^o(\pi)Z_i \tag{16}$$

$$Q_T = [\Sigma(Z_i/Q_i)]^{-1} \tag{17}$$

$$Z_i = Q_i/Q_T \tag{18}$$

$$\Sigma Z_i = 1.0 \tag{19}$$

$$\pi_1 = \pi_2 = \cdots \pi_N = \pi \tag{20}$$

$C^o_i(\pi)$와 Q^o_i는 흡착된 혼합물에 대한 spreading pressure π를 갖는 i성분의 농도와 흡착량을 나타낸다. Z_i는 흡착상에서 i성분의 몰분율을 나타내며, Q_T는 전체 흡착량을 나타낸다. 무차원식인 (6)-(9)식은 Moon 등[13, 15]이 제시한 수치해 방법으로 계산되므로, 계면농도는 (9)식에 (16)-(20)식을 관련지어 계산할 수 있다.

3. 실험재료 및 방법

3-1. 재료

활성탄은 Norit 회사 제품을 사용하였다. 충진 상태와 유사하도록 입자를 파쇄하지 않고 사용하였다. 제조회사에서 제공한 겉보기 밀도는 720 kg/m³, 진 밀도는 2150 kg/m³, BET 비표면적은 1150 m²/g, 세공용적 분율은 0.40이었다. 활성탄의 충진 밀도는 510 kg/m³이다.

흡착질로는 톨루엔(Merck, GR, 99.8%), n-헥산(Merck, GR, 97%), 메틸에틸케톤(Showa-Ether, 1급, 99.5%)을 정제없이 사용하였다.

3-2. 단일성분계 흡착량 측정 및 확산 성질 조사

흡착량은 Fig. 1에 보인 석영 스프링 저울로 측정하였다. 활성탄을 0.1 g 정도 석영 바구니에 넣어 저울에 설치한 후 300℃에서 6시간 회전펌프와 기름확산펌프가 설치된 진공장치로 10^{-5} torr에서 배기시켰다. 배기시간은 2시간, 3시간, 6시간으로 바꾸어가며 조사하였다. 재현성을 검토하여 배기시간을 6시간으로 결정하였다. 배기 후 순환항온조(Haake FK2)를 이용하여 시료 부분을 원하는 온도로 조절하였다. 흡착 물질을 증발시켜, 저울에 공급하여 흡착시켰다. 흡착에 따른 활성탄의 질량 변화는 석영 스프링의 위치 측정용 변위계로 조사하였다. 디지탈 계기로 평형 상태의 질량을 직접 읽었으며, 동시에 기록계로 질량 변화를 연속적으로 기록하였다. 압력은 수은 압력계로 보정된 압력 환산기(Omega transducer 931 series)로 측정하였다.

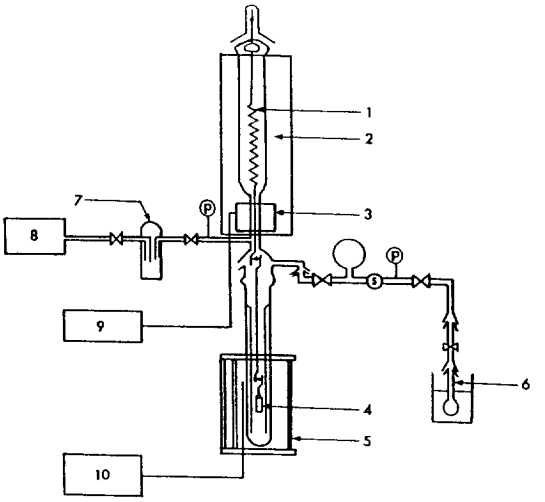

Fig. 1. Schematic diagram of adsorption measurement apparatus.

1. Quartz spring
2. Constant temperature chamber
3. Displacement meter
4. Sample
5. Heater or Liq. N_2 dewar
6. Solvent
7. Liq. N_2 trap
8. Vacuum system
9. Recorder
10. Temperature control unit

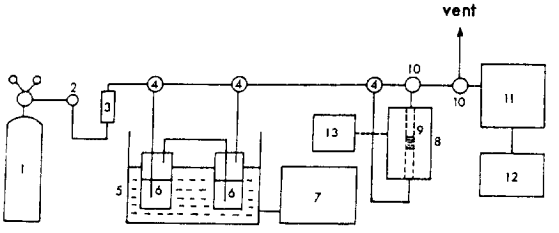

Fig. 2. Schematic diagram of flow adsorption system.

1. Carrier gas
2. Flow controller
3. Flow meter
4. 3-Way valve
5. Constant temperature bath
6. Evaporator
7. Circulator
8. Heater
9. Adsorber
10. 6-Port sampler
11. Gas chromatograph
12. Data processor
13. Temperature controller

3-3. 충진층에서 파과곡선 측정

Table 1. Estimated v_m and b of Langmuir isotherm for the adsorption of solvents on activated carbon at 40°C

Adsorbate	v_m	b	Error(%)
n-Hexane	0.294	0.67	0.68
MEK	0.383	1.02	0.98
Toluene	0.562	1.07	1.17

Table 2. Estimated A and N of Freundlich isotherm for the adsorption of solvents on activated carbon at 40°C

Adsorbate	A	N	Error(%)
n-Hexane	3.17	27.8	0.16
MEK	4.86	12.2	0.82
Toluene	5.81	11.4	0.98

충진층에서 단일성분과 2성분 혼합물의 파과곡선은 Fig. 2에 보인 흡착장치로 측정하였다. 활성탄 0.4, 0.7, 1.0 g을 외경이 1/2"(내경은 10.6 mm)인 스테인레스강 반응기에 충진하고 알곤 기류중에서 300℃로 6시간 활성화시켰다. 증발기에 넣은 일정 조성의 유기용매 혼합물에 알곤을 15 ml/min로 통과시켜, 용매를 증발시켜 알곤 기류에 혼합시켰다. 용매 혼합기체는 6-port 시료채취기로 Betone-34 분리 컬럼이 설치된 가스크로마토그래프에 보내어 조성을 확인하였다. 40℃로 유지시킨 흡착관에 일정 조성의 용매가 혼합된 알곤 기류를 보내어 흡착시켰다. 충진층을 통과한 기체시료를 일정 시간마다 6-port 시료채취기로 가스크로마토그래프에 보내어 분석하였다. 혼합기체에서 용매의 조성은 증발기내 용액 조성, 증발기 온도, 알곤 유량으로 조정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 단일성분의 흡착등온선

n-헥산, 톨루엔, 메틸에틸케톤의 흡착 실험은 상온에서 석영스프링 저울을 이용하여 측정하였으므로, 측정 가능한 압력 범위는 이들 용매의 상온에서 증기압보다 작다. 흡착실험결과를 함수화하기 위하여 적정한 흡착등온선을 선정하였다. 흡착실험결과를 Langmuir 흡착등온선으로 해석하여 얻어진 단분자층 흡착량 v_m과 흡착평형상수 b를 Table 1에 정리하였다. 계산된 흡착등온선과 측정 결과간 오차가 가장 적어지도록 선정된 파라미터들이다. 그러나 Langmuir 흡착등온선은 압력이 높아질수록 작긴 하지만 흡착량이 점차 증가되는 점을 반영하지 못하고 측정된 실험결과와 일치 정도가 좋지 않아서, 이 실험조건에서 이 용매들의 흡착량 모사에는 적절하지 않다고 판단되었다.

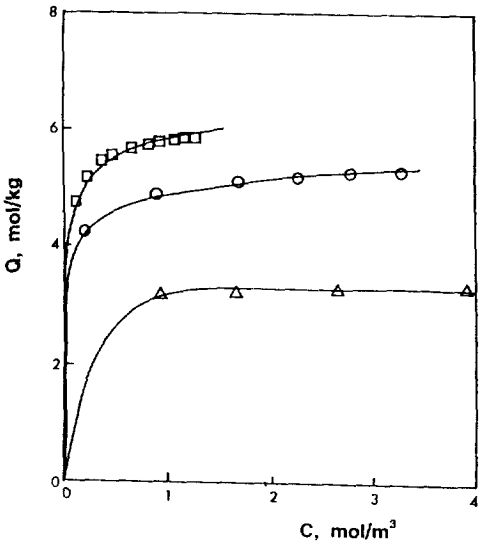

Fig. 3. Adsorption isotherm of n-hexane(△), MEK(○), and toluene(□) on activated carbon at 40°C.
line: calculated Freundlich isotherm, point: experimental value.

Table 3. Estimated mass transfer coefficients for solvents within activated carbon at 40°C

Adsorbate	k_s, s^{-1}	k_f, m/s
n-Hexane	5.9×10^{-3}	6.7×10^{-4}
MEK	2.1×10^{-1}	6.5×10^{-4}
Toluene	2.4×10^{-2}	9.7×10^{-4}

흡착실험결과를 Freundlich 흡착등온선에 적용시켜 오차가 최소가 되는 A와 N을 구하여 Table 2에 정리하였다. 오차는 Langmuir 흡착등온선에 비해 작았다. 각 용매의 흡착량 모사 적정성을 고려하여 Freundlich 흡착등온선이 이들 용매의 흡착량 모사에 더 적절하다고 판단되었다. 이들 용매의 흡착실험결과와 Table 2의 파라미터를 대입하여 계산한 Freundlich 흡착등온선을 Fig. 3에 보였다. 모사된 흡착등온선은 전반적으로 실험결과와 잘 일치되었다.

4-2. 파과곡선 측정과 모사

충진층에서 유기용매 단일성분의 파과곡선의 측정은 흡착제 충진량을 0.4, 0.7, 1.0 g으로 달리하여 충진층의 높이를 $0.90\text{-}2.26\times10^{-2}$ m로 변화시키며 측정하였다. 실험결과와 IAS 이론으로 모사한 결과를 Fig. 4-6에 보였

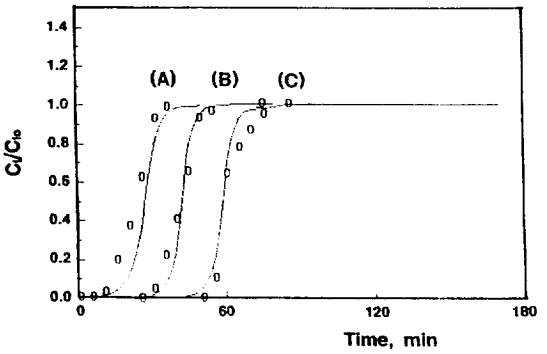

Fig. 4. Breakthrough curve of n-hexane at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value.
(A) $L=0.90\times10^{-2}$ m, $C_o=3.29$ mol/m^3.
(B) $L=1.58\times10^{-2}$ m, $C_o=3.62$ mol/m^3.
(C) $L=2.26\times10^{-2}$ m, $C_o=3.76$ mol/m^3.

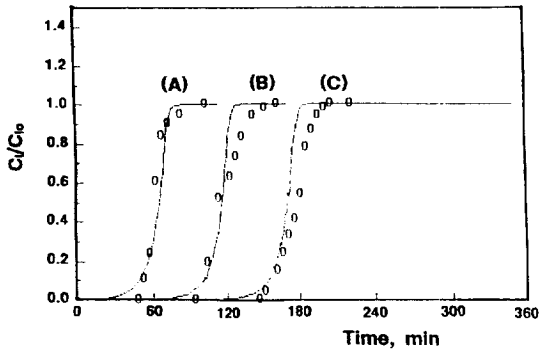

Fig. 5. Breakthrough curve of MEK at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value.
(A) $L=0.90\times10^{-2}$ m, $C_o=2.17$ mol/m^3.
(B) $L=1.58\times10^{-2}$ m, $C_o=2.21$ mol/m^3.
(C) $L=2.26\times10^{-2}$ m, $C_o=2.01$ mol/m^3.

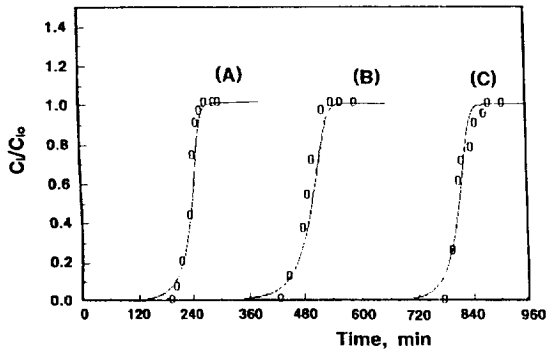

Fig. 6. Breakthrough curve of toluene at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value.
(A) $L=0.90\times10^{-2}$ m, $C_o=0.61$ mol/m^3.
(B) $L=1.58\times10^{-2}$ m, $C_o=0.50$ mol/m^3.
(C) $L=2.26\times10^{-2}$ m, $C_o=0.37$ mol/m^3.

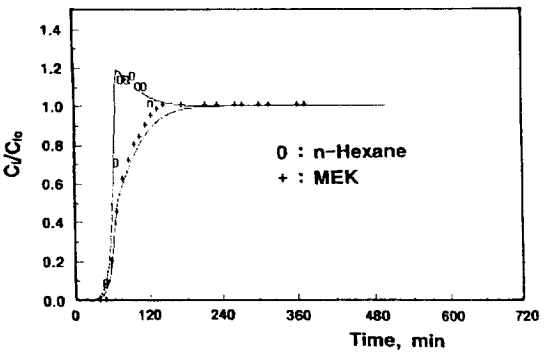

Fig. 7. Binary breakthrough curves of n-hexane/MEK system at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value ($C_{o,HEX}=1.86$ mol/m^3, $C_{o,MEK}=1.27$ mol/m^3, $L=1.58\times10^{-2}$ m).

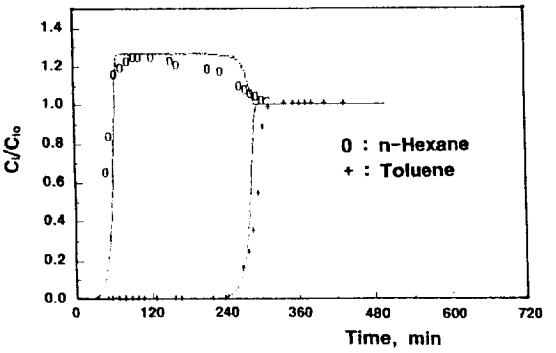

Fig. 8. Binary breakthrough curves of n-hexane/toluene system at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value ($C_{o,HEX}=2.06$ mol/m^3, $C_{o,TOL}=0.98$ mol/m^3, $L=1.58\times10^{-2}$ m).

다. 톨루엔은 증발량이 적어 입구 농도가 다른 용매에 비해 낮기 때문에, 흡착이 완료되는 시간이 늦어졌다. 입자내 물질전달계수 k_s와 격막 물질전달계수 k_f는 단일성분 파과곡선이 잘 모사되는 값으로 결정하였다(Table 3).

입자내 물질전달계수는 10^{-1}-10^{-3} s^{-1}의 범위에 있었으며, 분자크기가 작은 MEK의 입자내 물질전달계수가 약간 크게 얻어졌다. 격막 물질전달계수는 -10^{-4} m/s 범위로 모두 비슷하였다.

Fig. 7-9에는 고정층에서 2성분 혼합물의 파과곡선 실험결과를 모사 결과와 비교하여 나타내었다. Fig. 7에서는 n-헥산의 입구 농도가 커서 초기에 많이 흡착되나, 흡착 친화도가 큰 MEK에 의해 일부 탈착되는 모양을 보여주며, 계산 결과와 실험값이 잘 일치되었다. n-헥산

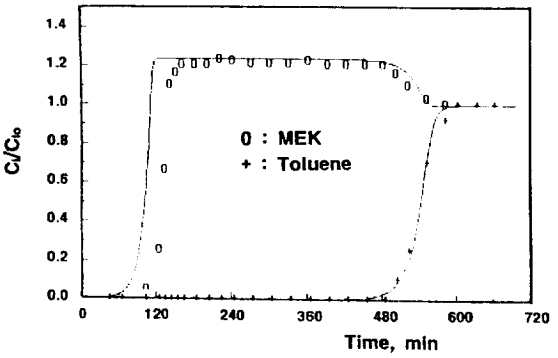

Fig. 9. Binary breakthrough curves of MEK/toluene system at 40°C.
line: predicted curve, point: experimental value ($C_{0,MEK}$=1.65 mol/m^3, $C_{0,TOL}$=0.48 mol/m^3, L=1.85 $\times 10^{-2}$ m).

과 톨루엔 혼합물의 파과곡선에서는(Fig. 8) 입구 농도가 높은 n-헥산이 먼저 흡착된 후 톨루엔에 의해 탈착되는 과정을 보여준다. Fig. 9의 MEK와 톨루엔 혼합물에서도 같은 경향을 보여주며, 초기 영역을 제외하고는 모사 결과와 실험값이 잘 일치되었다.

2성분계의 파과곡선은 입구 농도가 높거나 유효 표면확산계수가 커서 초기 흡착경쟁력이 강한 물질이 먼저 흡착되나, 다른 물질의 흡착이 진행됨에 따라 일부 탈착되어 평형에 이르는 과정을 보여주었다. n-헥산과 톨루엔, MEK와 톨루엔의 2성분계 파과곡선에서는 톨루엔의 증기압이 낮아 입구 농도가 n-헥산이나 MEK에 비해 낮기 때문에, 톨루엔의 파과곡선이 뒤에 나타난다.

이론식으로 계산된 파과곡선이 실험결과와 약간 차이가 있는 부분이 있다. 그러나 대부분의 시간대에서 전반적으로 잘 일치된다. n-헥산은 지방족 탄화수소이고, MEK는 카르보닐기가 있는 물질이며, 톨루엔은 벤젠고리가 있는 방향족 탄화수소로 물질의 성격이나 성질에 차이가 있음에도 불구하고 이상흡착용액 이론으로 잘 모사될 수 있었다. 따라서 활성탄을 사용하는 유기용매 회수장치의 흡착과 탈착 상태 예측에 Freundlich 흡착등온선을 사용하는 이상흡착용액 이론의 적용 가능성이 높다고 판단되었다.

5. 결 론

n-헥산, 메틸에틸케톤, 톨루엔의 활성탄에 대한 흡착은 Freundlich 흡착등온선으로 잘 나타내어진다. 2성분계 파과곡선의 형태는 입구 농도와 흡착 경쟁력에 의해 결정되어 지며, 이상흡착용액 이론을 적용하여 단일성분의 흡착 성질로부터 잘 모사할 수 있었다. 입구 농도가 높은 물질이 먼저 흡착되지만, 흡착 친화력이 강한 물질에 의해 치환되는 과정도 잘 모사되었다.

감 사

석영스프링 저울 조립에 도움을 준 일본 Tottori대학 김종호 박사와 흡착등온선 측정을 도와준 장덕례양에게 감사드립니다.

사용기호

A : surface area of sorbent particles [m^2]
A_i : Freundlich isotherm constant
b : Langmuir isotherm constant
C : concentration in the fluid phase [mol/m^3]
D_s : effective surface diffusion coefficient [m^2/s]
k_f : film mass transfer coefficient [m/s]
k_s : solid-phase mass transfer coefficient [1/s]
L : bed height [m]
N : Freundlich isotherm constant
Q : amount adsorbed [mol/kg]
R : radius of particle [m]
R_g : gas constant
S : dimensionless bed height(=z/L)
T : temperature [K]
t : time [min]
U : superficial flow rate [m/s]
v_m : Langmuir isotherm constant
Y : dimensionless concentration($=C_i/C_o$)
Z : mole fraction in the adsorbed phase
z : axial distance [m]

그리이스 문자

ε_b : bed porosity
ε_p : particle porosity
λ_f : dimensionless group defined in Eq. (14)
λ_s : dimensionless group defined in Eq. (15)
ρ_b : packing density [kg/m^3]
ρ_p : apparent paticle density [kg/m^3]
π : spreading pressure
τ : dimensionless time defined in Eq. (13)
θ : corrected time
ψ_i : dimensionless amount adsorbed(Q_i/Q_o)

상, 하첨자

O : initial value
i, j : species

o : single-species state
s : interface
T : total
- : average

참고문헌

1. 한국과학기술원 연구보고서, "중소기업 공장 배기로부터 용제회수 장치 개발에 관한 연구", 과학기술처(1983).
2. 小田中 壽雄 : 分離技術, **19**, 143(1989).
3. 原 行明 : 環境技術, **19**, 630(1990).
4. Polanyi, M.: *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 316(1932).
5. Polanyi, M.: *Z. Elektrochem.*, **35**, 431(1929).
6. Fritz, W. and Schlunder, E. U.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 1279(1974).
7. Radke, C. J. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **18**, 761(1972).
8. Langmuir, I.: *J. Chem. Soc.*, **40**, 1361(1918).
9. Sheindorf, C., Rebhun, M. and Sheintuch, M.: *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 136(1981).
10. Sips, R.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 490(1948).
11. Kim, H. J., Moon, H. and Park, H. C.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **2**, 181(1985).
12. Moon, H. and Lee, W. K.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1995(1986).
13. Moon, H. and Tien, C.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1269(1988).
14. Huang, T. and Cho, L.: *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 498(1988).
15. Moon, H., Park, H. C. and Lee, W. K.: *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 250(1990).