

## 모세관 응축에 따른 크로마토그래픽 응답곡선의 거동해석

송 동 익

경북대학교 화학공학과  
(1994년 8월 6일 접수, 1994년 11월 16일 채택)

### Analysis of Chromatographic Response Curve Behavior with Capillary Condensation

Dong-Ik Song

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University  
(Received 6 August 1994; accepted 16 November 1994)

#### 요 약

다공성입자로 된 충전층의 입자 내에서 모세관 응축이 일어난 경우에 대한 수식모델을 소개하였다. 탈착시의 실험자료를 이용한 기공크기분포 계산결과로부터 모세관 응축에 관련된 매개변수의 추정방법을 제시하였다. 모세관 응축률에 따른 크로마토그래픽 응답곡선의 거동을 예측하였다. 모세관 응축률이 커질수록 응답이 빨라지며 정규화된 응답곡선의 최대치도 약 30% 범위 내에서 증가하였다. 관련된 매개변수의 민감도를 조사한 결과  $Pe$ 수의 민감도가 가장 큰 것으로 나타났으며 분배계수의 경우에는 그 값이 약 1보다 크면 민감해지는 것으로 밝혀졌다. 기상 확산계수의 민감도는 매우 작았으며 신빙성있는 유효확산계수의 실험적 결정을 위한 최적 실험조건을 살펴보았다.

**Abstract**—A mathematical model has been introduced for the bed packed with porous particles in which capillary condensation has occurred. Estimation methods for the parameters related to capillary condensation were suggested using the results for the computation of the pore size distribution obtained from the experimental data during desorption process. Variations of the chromatographic response curve were predicted with the degree of capillary condensation. As the degree of capillary condensation increases, response becomes faster and the peak value of the normalized response curve increases within about 30%. Sensitivity test revealed that Peclet number is the most sensitive parameter and partition coefficient becomes sensitive when it is approximately greater than 1. Sensitivity of the gas phase effective diffusivity was found to be very small and the optimum experimental condition for the determination of the reliable effective diffusivity was examined.

#### 1. 서 론

크로마토그래픽 펄스기법을 사용하여 다공성 입자로 된 충전탑에서 선형흡착이 일어나는 경우에 흡착평형상수와 유효확산계수, 축방향 분산계수 등의 전달속도계수들을 추정하는 것은 보편화된 한 방법이다[1-5].

그러나 충전탑 내의 다공성 입자충전물이 응축성 증기의 흡착에 의해 기공의 일부가 응축증기로 채워지는 모세관 응축시에 크로마토그래픽 기법을 통한 유효확산계수의 변화에 대한 실험적 및 이론적 접근은 행해진 바가 없다.

모세관 응축에 대한 해석은, 기상 및 점적하는 액상의 두 반응물이 다공성 고체매 입자내부에서 반응하는

점적층 반응기의 성능해석에 중요한 기초자료를 제공할 것으로 본다: 점적층에서의 반응해석시, 반응증기로 둘러싸인 촉매입자의 경우 촉매내부가 응축액체만으로[6-10], 혹은 증기만으로[11,12] 채워졌다고 가정해 반응해석을 시도했다. 그러나 반응해석을 용이하게 하고 촉매주위 환경을 가능한 한 입의 조절할 수 있도록 하기 위해서 한 두 개의 촉매입자만을 사용해 사이클로렉센의 수소화 반응에 대해 연구한 Kim과 Kim[13]의 보고에 의하면, 비록 촉매입자가 응축성 반응물의 포화증기로 둘러싸인 경우일지라도 촉매입자 내부는 반응조건과 그 이력에 따른 모세관 증발과 응축에 의해 증기 혹은 액체만으로 채워지거나 또는 증기와 액체가 공존하게 된다. 입자내부의 기공이 액체로 채워지게 되면 기상확산에 비해 매우 느린 액상 확산으로 인해 겉보기 반응속도가 변하게 되며 이에 대한 반응속도를 계산함으로써 촉매내부에서의 상 전이에 따른 다중의 반응정상상태를 실험적으로 확인한 바 있으며[13-15] 또한 이에 대한 이론적인 해석도 보고되었다[16-19]. 따라서 기체 반응물과 응축성 증기반응물이 다공성 촉매 입자내부에서 반응을 일으킬 때 관찰된 다중 정상상태의 이론적인 규명을 위해서는 모세관 응축률에 따른 유효확산계수를 단순한 추정식이 아닌 실험을 통해 정확히 측정하는 작업이 선행되어야 한다.

본 연구에서는 모세관 응축정도에 따른 다공성 입자 내의 유효확산계수 변화에 대한 실험적 연구의 일환으로서 크로마토그래픽 기법을 택해 한 실험모델에 대한 수식모델을 소개하고 아울러 기공크기분포 계산자료를 이용하여 모델에 등장하는 모세관응축 관련 매개변수들의 추정방법을 소개하고자 한다. 또한 모델의 수치모사적 해석을 통해 모세관 응축률에 따른 응답곡선의 변화를 살펴보고 응답곡선에 민감도가 큰 평형 및 전달속도 관련 매개변수들을 조사하여 매개변수 추정시의 기초자료로 활용하며 아울러 여러 확산저항가운데 가장 중요하리라 예상되는 기상 유효확산계수 추출시의 최적 실험조건을 도출하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 수식모델

본 연구에서 택한 실험모델로는 상온으로 유지된 이 증기공 크기분포를 가지는  $\gamma$ -알루미나 충전층에 사이클로렉산 증기와 수송기체인 질소를 통과시켜 모세관 응축을 유발한 후, 탈착과정을 통해 원하는 모세관응축률이 되도록 한 다음, 충전층 입구에서 추적자인 소량의 수소를 펄스로 주입하여 출구에서의 수소농도를 분석해 크로마토그래픽 응답곡선을 얻는 것이다. 펄스

상태로 주입된 수소는 충전층 내의 이동상에서 입자표면으로 물질이동되며 입자 내 기공에서는 입자중심을 향해 기상확산되거나 기공벽의 사이클로렉산 흡착막에 용해된다. 용해된 수소는 흡착막 두께방향으로 액상확산되며, 반대방향의 확산과 물질이동을 통해 다시 이동상으로 이동된다. 이러한 내부로의 확산과 외부로의 확산을 반복한 끝에 확산저항과 이동상에서의 섞임에 의한 분산효과에 의해 수소펄스는 broad한 피크형태로 충전층을 빠져나간다. 실험모델에 대한 제 현상을 수식화하기 위해 다음의 가정들을 도입하였다:

- (1) 다공성 충전물은 반경  $R_p$ 인 구형입자이다.
- (2) 이 중 기공크기분포를 가지는  $\gamma$ -알루미나에 대해, 보다 해석이 간단한 하나의 유효 확산계수를 가지는 입자내부 확산모델을 적용한다.
- (3) 상온에서  $\gamma$ -알루미나고체에 수소와 질소의 흡착은 무시할 만하다.
- (4) 실린더형이라고 가정한 기공벽에 모세관 증발 후 잔존하는 두께  $\delta$ 인 사이클로렉산 흡착막은 사이클로렉산 액체와 유사하다[20].
- (5) 액상 사이클로렉산 흡착막은 매우 얇아서 Cartesian 좌표계를 적용할 수 있고, 수소의 액상 확산은 흡착막 두께 방향의 일차원 확산이다.
- (6) 수소는 기공내부의 액상 사이클로렉산 흡착막 표면으로의 물질전달저항은 없으며 항상 기-액 계면에서 상평형 상태를 이룬다.
- (7) 충전담은 등온으로 유지되며 압력강하는 무시한다.

충전담 내의 이동상에 대한 수소의 물질수지와 다공성 고체 내의 정제된 유체에 대한 수소의 물질수지는 각기 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{dc}{dt} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - v \frac{\partial c}{\partial z} - \frac{3}{R_p} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot D_p \frac{\partial c_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (1)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial c_p}{\partial t} = \frac{D_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) - S_r \cdot f_a \cdot D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=\delta} \quad (2)$$

여기서  $S_r$ 는 입자 체적당의 총 표면적, 그리고  $f_a$ 는 총 표면적 가운데 흡착막 표면적의 분율을 각기 나타낸다. 기공벽의 흡착막에 대한 수소의 물질수지는 다음의 1차원 확산식으로 표현된다.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3)$$

초기조건 및 경계조건은 각기 다음과 같다.

$$\begin{aligned} c(z, 0) &= c_p(r, 0) = c_i(x, 0) = 0 \\ c(0, t) &= c_0 \cdot \delta(t) \text{ and } c(\infty, t) = \text{finite} \end{aligned} \quad (4a, b)$$

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \text{ and } D_p \left. \frac{\partial c_p}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_f [c - c_p(R_p, t)]$$

$$\left. \frac{\partial c_p}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \text{ and } c_i(\delta, t) = K \cdot c_p \quad (5a, b)$$

위의 식들을 다음의 무차원 변수변환을 통해 무차원 식으로 바꾸면 아래와 같다:

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad C_p = \frac{c_p}{c_0}, \quad C_i = \frac{c_i}{c_0},$$

$$Z = \frac{z}{L}, \quad R = \frac{r}{R_p}, \quad X = \frac{x}{\delta}, \quad \tau = \frac{t}{\theta} \quad (6)$$

이동상, 입자 내의 정지유체상, 그리고 액상의 흡착막에서의 물질수지식들은 각기 다음의 무차원식으로 변환되며,

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} - 3 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} N_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial R} \bigg|_{R=1} \quad (7)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \frac{N_p}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial C_p}{\partial R} \right) - \varepsilon_f N_l \frac{\partial C_i}{\partial X} \bigg|_{X=1} \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = N_l \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \quad (9)$$

초기 및 경계조건은 각기 다음 식으로 주어진다.

$$C(Z, 0) = C_p(R, 0) = C_i(X, 0) = 0$$

$$C(0, \tau) = \delta(\tau) \text{ and } C(\infty, \tau) = \text{finite} \quad (10a, b)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \text{ and } \left. \frac{\partial C_p}{\partial R} \right|_{R=1} = Bi \cdot [C - C_p(1, \tau)]$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial X} \right|_{X=0} = 0 \text{ and } C_i(1, \tau) = K \cdot C_p \quad (11a, b)$$

여기서

$$Pe = \frac{vL}{D_z}, \quad N_p = \frac{\theta D_p}{R_p^2}, \quad N_l = \frac{\theta D_l}{\delta^2}, \quad Bi = \frac{k_f R_p}{D_p}, \quad \varepsilon_f = \delta S_0 f_0 \quad (12)$$

선형계이므로 Laplace변환을 통해 충전층 출구  $Z=1$ 에서의 Laplace해를 구하면 다음과 같다.

$$\bar{C}(1, s) = \exp \left\{ \frac{Pe}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} \cdot \Phi(s)} \right) \right\} \quad (13)$$

여기서

$$\Phi(s) = s + 3 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} N_p \cdot Bi$$

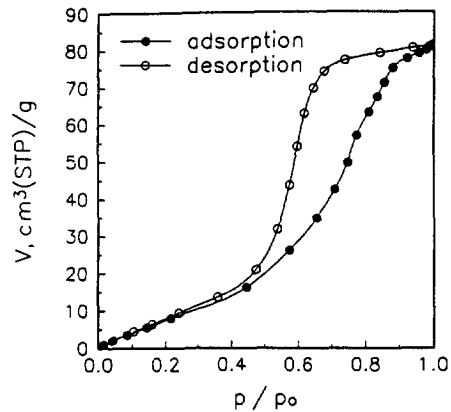


Fig. 1. Adsorption isotherm of cyclohexane vapor at 30.9°C on  $\gamma$ -alumina.

$$\left\{ 1 - \frac{Bi \cdot \sinh \sqrt{\psi}}{\sqrt{\psi} \cdot \cosh \sqrt{\psi} + (Bi - 1) \cdot \sinh \sqrt{\psi}} \right\} \quad (14)$$

$$\psi(s) = \frac{1}{N_p} \left\{ \varepsilon_p \cdot s + \varepsilon_f \cdot K \cdot N_l \frac{\sqrt{s/N_l} \cdot \sinh \sqrt{s/N_l}}{\cosh \sqrt{s/N_l}} \right\} \quad (15)$$

van der Laan정리를 이용하여 무차원 모델식의 응답 곡선에 대한 평균과 분산을 구하면 각기 다음 식으로 주어진다.

$$\mu_1 = 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (\varepsilon_p + \varepsilon_f \cdot K) \quad (16)$$

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} \cdot \mu_1^2 + \frac{2}{3} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \left[ \left( \frac{1}{5} + \frac{1}{Bi} \right) \frac{(\varepsilon_p + \varepsilon_f \cdot K)^2}{N_p} + \frac{\varepsilon_f \cdot K}{N_l} \right] \quad (17)$$

Laplace역변환을 통해  $C(1, \tau)$ 를 구하는 것은 해석적으로 매우 복잡하므로, Dang과 Gibilaro[21]가 제안한 방법을 택해 수치적으로 역변환하여 시간영역에서의 해를 구하였다.

## 2-2. 모세관응축 관련 매개변수

사이클로헥산 증기가 이중기공크기분포를 가지는  $\gamma$ -알루미나에 흡착되는 경우의 한 흡착등온선을 Fig. 1에 나타내었다. 흡착 및 탈착과정에서의 흡착체적의 히스테리시스로부터 모세관 응축이 일어남을 확인할 수 있었다. 탈착과정에 대한 실험자료로부터 모세관 증발시 기공벽에 잔존하는 흡착막에 흡착된 양을 고려한 기공 크기분포 계산법[20]을 이용하여 수식모델에 등장하는 모세관응축 관련 매개변수들을 추정하고자 한다.

포화증기압에 대한 흡착증기의 분압으로 정의된 상대압력이  $p/p_0$ 로 주어진 경우에 Kelvin반경  $r_K$ 는 다음의 Kelvin식에 의해 계산된다.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{r_K RT} \quad (18)$$

여기서  $V_m$ 는 흡착증기의 액상 몰체적, 그리고  $\gamma$ 는 표면장력을 나타낸다. Kelvin반경 보다 작은 반경을 가지는 기공은 모세관 응축에 의해 기공이 응축액체로 완전히 채워져 있고 기공의 반경이  $r_K$ 보다 큰 기공은 core부분의 모세관 증발에 의해 기공벽에 잔존하는 흡착막의 두께가  $\delta$ 인 속이 빈 실린더 형태로 된다. 상대압력  $p/p_0$ 에서의 기공벽 흡착막 두께  $\delta$ 는 사이클로헥산 증기의 경우 다음의 Halsey 식[22]을 사용하여 추정할 수 있으며

$$\delta = 5.1 \left\{ \frac{5}{\ln(p_0/p)} \right\}^{1/3} [\text{\AA}] \quad (19)$$

따라서 상대압력  $p/p_0$ 에 해당하는 실제 기공반경  $r_p$ 는  $r_p = r_K + \delta$ 로 나타낼 수 있다.

$i$ 번째 탈착단계에서 상대압력이  $p_1/p_0$ 에서  $p_2/p_0$ 로 감소될 때 Kelvin식에 의해 계산된 Kelvin반경 또한  $r_{K1}$ 에서  $r_{K2}$ 로 작아지게 되며, 이 때 흡착막 두께  $\delta$  또한 실제 기공반경이  $r_p \geq r_{K1} + \delta_1$ 인 모든 기공에서 흡착막 두께가  $\delta_1$ 에서  $\delta_2$ 로 감소한다. 따라서  $i$ 번째 상대압력 감소에 따른 기공벽의 흡착막에서 탈착된 양  $\Delta V_{fi}$ 는 STP조건에서의 증기체적으로 환산하면 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta V_{fi} = \frac{\rho_L}{\rho_V} \Delta \delta_i \cdot S_{p,i-1} \quad (20)$$

여기서  $S_{p,i-1}$ 는  $j$ 번째(단,  $j < i$ ) 탈착단계에서의 실제 기공체적변화  $\Delta V_{pi}$ 에 해당하는 기공벽 면적증가분  $\Delta S_{pi}$ 의  $j=1$ 부터  $(i-1)$ 번째 단계까지의 누적치를 나타낸다. 따라서  $i=1$ 인 첫번째 탈착단계의 경우에는 앞서의 탈착단계가 없으므로  $\Delta S_{p,0}$ 를 구할 수 없는 것으로 되나 실제로는 상대압력이 0.95 이상이면 0이라 둘 수 있다. 이는 이러한 상대압력 범위의 경우 기공은 거대기공에 해당하게 되어 그 표면적이 미시기공의 그것에 비해 상대적으로 매우 작기 때문이다[20].

$i$ 번째 탈착단계에서의 탈착량  $\Delta V_i$ 에서 기공벽의 흡착막에서 탈착된 양  $\Delta V_{fi}$ 를 빼면 그 나머지는 완전히 채워진 기공에서 모세관 증발에 의해 탈착된 양  $\Delta V_{Ki}$ 와 같다. 즉,

$$\Delta V_{Ki} = \Delta V_i - \Delta V_{fi} \quad (21)$$

모세관 증발이 일어나면 완전히 채워진 기공은 흡착막 두께  $\delta_2$ 와 Kelvin반경  $r_{K2}$ 로 주어지는 속이 빈 실린더 형태의 기공으로 된다. 따라서 실제 기공체적 증분  $\Delta V_{pi}$ 는 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta V_{pi} = \Delta V_{Ki} \left( \frac{\bar{r}_{p,i}}{\bar{r}_{K,i}} \right)^2 \quad (22)$$

다음의 관계로부터

$$\frac{dV_{p,i}}{dS_{p,i}} \approx \frac{\Delta V_{p,i}}{\Delta S_{p,i}} = \frac{\bar{r}_{p,i}}{2} \quad (23)$$

실제 기공체적증분  $\Delta V_{p,i}$ 에 해당하는 실제 기공벽 면적증분  $\Delta S_{p,i}$ 는 액상체적으로 환산할 경우

$$\Delta S_{p,i} = 2 \frac{\rho_V}{\rho_L} \frac{\Delta V_{p,i}}{\bar{r}_{p,i}} \quad (24)$$

로 주어진다. 이 증분치를 가산해 새로운 누적치  $S_{p,i}$ 를 계산한다. 즉,

$$S_{p,i} = S_{p,i-1} + \Delta S_{p,i} \quad (25)$$

이를  $(i+1)$ 번째 탈착단계, 즉 상대압력이  $p_2/p_0$ 에서 보다 낮은 상대압력  $p_3/p_0$ 로 된 경우의  $\Delta V_{fi+1}$  계산시 사용하며 위에서 언급한 과정을 반복하면 Table 1에 나타낸 것과 같은 결과를 얻을 수 있다. 이 Table로부터 계산한 기공크기분포를 Fig. 2에, 그리고 상대압력에 대한 증기 흡착량과 흡착막 면적의 누적치를 Fig. 3에 나타내었다.

수식모델에 등장하는 매개변수가운데 입자 단위체적당의 표면적  $S_p$ 는 입자의 겉보기 밀도  $\rho_p$ 와 흡착제 단위 질량당의 총 표면적을 이용하여 구할 수 있다. 즉

$$S_v = \rho_p \cdot S_{p,tot} \quad (26)$$

일반적으로 기공벽 면적증가분의 총 누적치  $S_{p,tot}$ 은 BET 법을 써서 구한 표면적과 일치하지 않으며, 여기서는 매개변수 계산상의 일관성 유지를 위해 BET면적을 채택하지 않고 Table 1의 결과를 이용하였다.

모세관 응축정도에 따라 변하게 되는 입자의 기공률,  $\epsilon_p$ 를 구하기 위해 미시기공 체적에 기준한 모세관 응축율,  $q$ 를 다음과 같이 정의하였다.

$$q = \frac{p/p_0 \text{에서의 액상흡착 체적}}{\text{흡착제 단위질량당의 총 미시기공 체적}} \quad (27)$$

Fig. 2에 나타낸 기공크기분포에서 보는 바와 같이 일반적으로 질소를 이용한 저온흡착이나 사이클로헥산을 포함한 기타 증기의 흡착실험을 통해서 얻은 거대기공의 체적을 확인하기가 어려워 거대기공에 대한 체적이나

Table 1. Results for the pore size distribution.

i	$\frac{p}{p_0}$	V cm <sup>3</sup> /g	$r_p$ Å	$\bar{r}_p$ Å	$\Delta V_p$ cm <sup>3</sup> /g	$\Delta S_p$ m <sup>2</sup> /g	$S_p$ m <sup>2</sup> /g
	0.996	81.24	4815				0
1	0.939	80.47	353.9	2585	0.802	0.0303	0.030
2	0.843	79.13	137.4	245.6	1.57	0.624	0.65
3	0.740	77.27	82.2	109.8	2.44	2.176	2.8
4	0.679	74.25	65.8	74.0	4.34	5.73	8.6
5	0.644	69.81	59.0	62.4	6.69	10.47	19.0
6	0.618	63.03	54.5	56.8	10.5	18.12	37.2
7	0.598	54.20	51.5	53.0	14.0	25.79	62.9
8	0.574	43.79	48.3	49.9	16.6	32.53	95.5
9	0.538	31.89	44.0	46.2	18.9	40.06	135.5
10	0.475	21.00	37.8	40.9	16.3	38.89	174.4
11	0.359	13.61	29.2	33.5	7.42	21.65	196.1
12	0.241	9.36	22.6	25.9	1.09	4.12	200.2
13	0.159	6.40	18.6	20.6	0.708	3.36	203.6

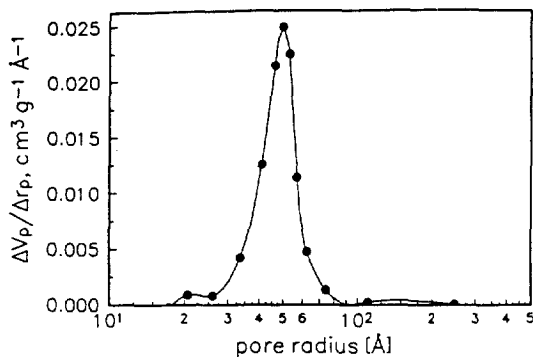


Fig. 2. Pore size distribution for the adsorption isotherm of cyclohexane.

체적분포를 구하기 위해서는 수은 포로시미터를 이용한다. 따라서 흡착실험을 통해 구한 총 증기흡착량의

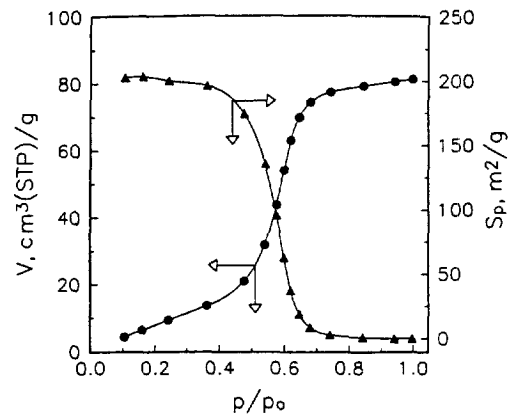


Fig. 3. Variations of adsorbed volume during desorption and cumulative area of the adsorbed layer with relative pressure.

**Table 2. Relative pressure and fractional area of the adsorbed film with the degree of condensation.**

q	$\frac{p}{p_0}$	$f_a$
0	0	1.0
0.1	0.21	0.992
0.2	0.417	0.939
0.25	0.471	0.870
0.3	0.501	0.807
0.4	0.541	0.671
0.5	0.567	0.543
0.6	0.583	0.436
0.7	0.604	0.308
0.75	0.615	0.253
0.8	0.622	0.197
0.9	0.666	0.097
1.0	1.0	0.0

대부분이 미시기공 체적에 해당한다고 간주해, 흡착제 단위질량당의 총 미시기공 체적은 총 증기흡착량을 액상 사이클로헥산 체적으로 환산해 계산하였으며 마찬가지로 방법으로 상대압력  $p/p_0$ 에서의 액상흡착 체적을 계산하였다. 따라서 모세관 응축률이  $q$ 인 경우의 미시기공률  $\varepsilon_i(q)$ 는 다음의 관계를 만족한다.

$$\varepsilon_i(q) = (1-q) \cdot \varepsilon_{i0} \quad (28)$$

여기서  $\varepsilon_{i0}$ 는 모세관응축 부재시의 미시기공률을 나타낸다. 또한 대부분의 응축이 미시기공에서 일어난다고 보면 거대기공벽면 흡착층에 의한 거대기공의 기공률 변화는 무시할 만하므로 모세관 응축률  $q$ 에 대한 거대기공률  $\varepsilon_a(q)$ 는 거의 일정하다고 가정할 수 있다.

$$\varepsilon_a(q) \approx \varepsilon_{a0} = \rho_p V_a \quad (29)$$

여기서  $\varepsilon_{a0}$ 는 모세관응축 부재시의 거대기공률을, 그리고  $V_a$ 는 흡착제 단위질량당의 총 거대기공 체적을 각기 나타낸다. 따라서 모세관 응축정도에 따라 변하게 되는 입자기공률은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_p(q) = \varepsilon_{a0} + \varepsilon_i(q) \quad (30)$$

총 표면적 가운데 흡착막으로 둘러싸인 표면적의 비율을 나타내는  $f_a$ 는 다음 식을 이용하여 추정하였다.

$$f_a(q) = \frac{S_p(q)}{S_{p,tot}} \quad (31)$$

여기서  $S_p(q)$ 는 모세관 응축률  $q$ 에 해당하는 상대압력에서의 기공벽 면적 누적치를 나타내며 Fig. 3을 이용

하여 구할 수 있다. 이러한 방법으로 추정한 모세관 응축률에 따른 상대압력과  $f_a$ 의 관계를 Table 2에 나타내었다. 입자의 기공크기분포와 총 표면적이 입자의 고유한 물성이어서 계산시 사용된 흡착등온선의 흡착 온도와는 무관하듯이, 모세관 응축률에 해당하는 상대압력과 흡착막의 면적분율  $f_a$  또한 흡착등온선의 흡착 온도에서 크게 벗어나지 않는 온도범위 내에서 온도와 무관하다고 간주할 수 있다. 이는 대부분의 경우에 흡착제와 흡착질이 동일하면 흡착온도에 따른 흡착증기량은 변하지만 흡착등온선의 모양은 크게 다르지 않다는 점과 모세관 응축률의 정의로부터, 정규화된 흡착등온선을 생각하면 쉽게 이해될 수 있다. 따라서 Table 2의 결과는 상온의 온도범위 내에서 온도에 무관하게 적용된다.

### 2-3. 분배계수 및 전달속도계수

상평형 상태에서 기상수소농도에 대한 액상 사이클로헥산에 용해된 수소농도와의 비로 정의된 분배계수는 이상 용해도개념[23]을 이용하여 다음 식으로 추정하였다.

$$K = \frac{5.772 \times 10^2 T}{10^{6.206 - 68.0/T}} \quad (32)$$

여기서  $T$ 는 절대온도  $^{\circ}\text{K}$ 를 나타낸다.

수소의 액상 확산계수는 수소와 수송기체인 질소의 액상 사이클로헥산에 대한 용해도가 매우 작으므로, 수소-사이클로헥산 이성분계라 간주하여 Wilke-Chang식을 이용하여 추정하였다. Wilke-Chang식의 액상 사이클로헥산 점도,  $\eta_{CH}$ 는 실험자료[24]를 다음 식을 사용하여 절대온도  $T(^{\circ}\text{K})$ 의 함수로 나타내었으며

$$\log \eta_{CH} [cP] = 5.802 + \frac{5331}{T - 1212} \quad (33)$$

액체 수소의 몰당체적  $V_{H_2}$ 으로는  $14.3(\text{cm}^3/\text{g 물})$ 을 택해 [25] 대입한 결과 다음 식으로 주어졌다.

$$D_l = \frac{2.17 \times 10^{-13} T}{10^{\frac{5331}{T - 1212}}} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (34)$$

기상 유효확산계수는 응답곡선의 거동해석을 위한 중요한 변수로서, 그 특성상 지금까지 만족할 만한 추정식은 보고된 바 없으며 단지 in situ 실험을 통한 측정만이 현재로서는 정확한 값을 추정할 수 있는 유일한 방법이다. 여기서는 실험에 앞서 개략적인 추정치를 얻기 위해 이중기공분포를 가지는 입자에 대해 제안된 random pore model[26]을 사용하였다.

$$D_p = \epsilon_a^2 D_a + \frac{\epsilon_i^2 (1 + 3\epsilon_a)}{1 - \epsilon_a} D_i \quad (35)$$

거대기공 및 미시기공에서의 복합확산계수를 나타내는  $D_a$ 와  $D_i$ 는 다음의 분자확산계수  $D_m$ 과 Knudsen확산계수  $D_K$ 를 이용하여 추산하였다. 즉, 다성분 기체혼합물에서 희박성분인 수소의 분자확산계수는 다음의 Blanc법칙 [27]을 이용하여 추정하였으며

$$\frac{1}{D_m} = \frac{y_{N_2}}{D_{H_2-N_2}} + \frac{y_{CH}}{D_{H_2-CH}} \quad (36)$$

여기서 추적자로 사용된 수소의 물분율이 매우 작으므로  $y_{N_2} + y_{CH} \approx 1$ 로 가정할 수 있다.

이성분 분자확산계수인  $D_{H_2-N_2}$ 와  $D_{H_2-CH}$ 는 압력이 1 기압이라 가정하고 각 온도에 따른 실험자료[27]를 절대온도  $T(^{\circ}K)$ 의 함수로 curve fitting하여 사용하였다.

$$\begin{aligned} D_{H_2-N_2} &= 4.17 \times 10^{-5} T^{1.73} [\text{cm}^2/\text{s}] \\ D_{H_2-CH} &= 2.09 \times 10^{-5} T^{1.7} [\text{cm}^2/\text{s}] \end{aligned} \quad (37a, b)$$

Knudsen확산계수는 다음 식으로 주어지며

$$D_K = 9700 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_{H_2}}} [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (38)$$

여기서  $\bar{r}$ 는 cm단위로 나타낸 기공의 평균반경을 나타낸다.  $\gamma$ -알루미나의 경우 이중기공크기분포를 가지므로 거대기공과 미시기공의 평균반경을 각기  $\bar{r}_a$ 와  $\bar{r}_i$ 로 두면 거대기공과 미시기공에서의 Knudsen확산계수,  $D_{Ka}$ 와  $D_{Ki}$ 를 추정할 수 있다. 미시기공의 경우, 모세관응축이 진행됨에 따라 다음의 선형관계로 변화한다고 가정하였다.

$$\bar{r}_i(q) = \begin{cases} 40 + 80 \cdot q [\text{\AA}] & \text{when } 0 \leq q < 1 \\ 0 [\text{\AA}] & \text{when } q = 1 \end{cases} \quad (39)$$

따라서 희박성분인 수소의 거대기공에서의 복합확산계수  $D_a$ 는 개략적으로 다음으로 둘 수 있으며

$$D_a \approx \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{Ka}} \right)^{-1} \quad (40)$$

미시기공에서의 복합확산계수  $D_i$ 는  $D_i \approx D_{Ki}$ 로 간주하였다.

축방향 분산계수 및 외부경막 물질전달계수를 추정하기 위해 Wakao와 Funazkri[28]에 의해 제안된 다음의 상관식을 이용하였다.

$$\frac{\epsilon D_t}{D_m} = 20 + 0.5 \text{ Sc} \cdot \text{Re} \quad (41)$$

Table 3. Details of column and adsorbent

Column temperature=30°C
Column length=15 cm
Interstitial velocity=2 cm/s
Bed void fraction=0.538
Pellet radius=0.159 cm
Macropore volume=0.156 cm <sup>3</sup> /g
Micropore volume=0.391 cm <sup>3</sup> /g
Apparent density=1.19 cm <sup>3</sup> /g
True density=3.39 cm <sup>3</sup> /g
Initial micropore porosity=0.464
Macropore porosity=0.186
Average macropore radius=1500Å

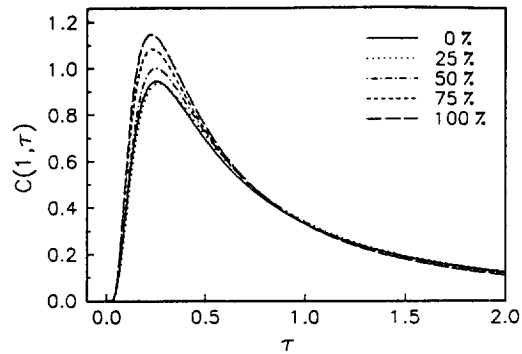


Fig. 4. Variations of response curve with degree of condensation.

$$\text{Sh} = 2.0 + 1.1 \text{ Sc}^{1/3} \cdot \text{Re}^{0.6}, \quad 3 < \text{Re} < 10^4 \quad (42)$$

### 3. 모사결과 및 고찰

#### 3-1. 모세관 응축률에 따른 응답곡선 변화

Table 2와 3에 나타낸 자료를 이용하여 모세관 응축률에 따른 응답곡선의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 25%와 같은 낮은 응축률의 경우에는  $q=0$ 인 응축이 없는 경우 즉 사이클로헥산 증기가 없이 질소와 수소만의 이성분 확산시의 거동과 유사하였다. 사이클로헥산 흡착막에 대한 수소의 용해도가 매우 작은 경우에는 모세관 응축률이 커짐에 따라 결국 기공물이 작아지는 효과와 같게 되므로 응답이 빨라지며 정규화된 응답곡선의 최대치도 약 30% 범위 내에서 증가한다. 응축률에 관계없이 축방향 분산에 의해 tailing은 극심한 양상을 보이고 있다.

#### 3-2. 매개변수에 대한 민감도

매개변수변화에 따른 응답곡선의 민감도를 살펴보기

**Table 4. Mean and various contributions to variance, computed using the standard values given in the text**

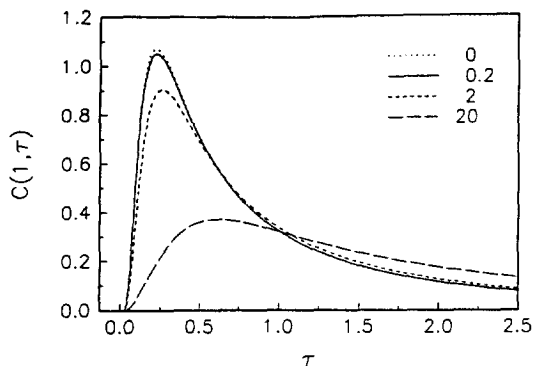
mean = 1.383

variance =  $V_{Dz} + V_{Dp} + V_{kf} + V_{DI} = 3.827$ where  $V_{Dz} = \frac{2}{Pe} \mu_f^2 = 3.824$ 

$$V_{Dp} = \frac{2}{15} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{(\varepsilon_p + \varepsilon_f K)^2}{N_p} = 0.00284$$

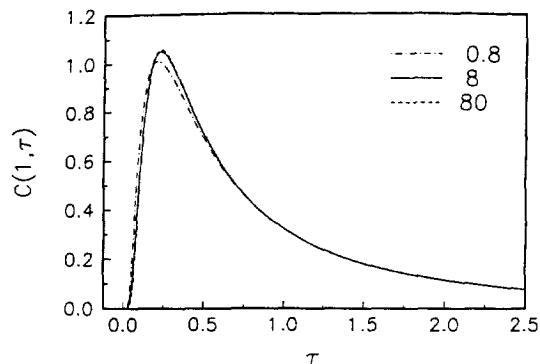
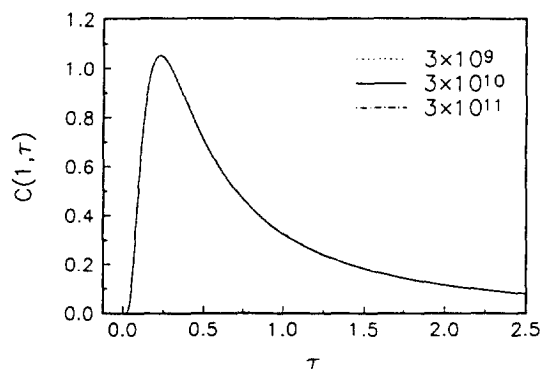
$$V_{kf} = \frac{2}{3} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{(\varepsilon_p + \varepsilon_f K)^2}{Bi \cdot N_p} = 0.00036$$

$$V_{DI} = \frac{2}{3} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\varepsilon_f K}{N_I} = 5.3 \times 10^{-14}$$

**Fig. 5. Variations of response curve with partition coefficient.**

위해 모세관 응축률이 50%인 경우를 택해 다음의 매개변수 기준치,  $K=0.2$ ,  $Pe=1$ ,  $N_p=8$ ,  $N_I=3 \times 10^{10}$ ,  $Bi=40$ 으로부터 0.1-10배만큼의 변화에 대한 응답곡선의 변화를 살펴 보았다. Table 4에는 기준 매개변수치를 사용한 경우에 응답곡선의 평균과, 측방향 분산, 입자 내 확산, 외부경막 물질전달 그리고 액상확산에 따른 각 전달저항의 총 전달저항에 해당하는 분산에의 기여도를 나타내었다. 대부분의 분산은 측방향 분산에 의한 것임을 알 수 있으며 외부경막 물질전달과 액상확산에 의한 분산은 매우 적었다. 입자 내의 기상확산에 의한 분산은 유효확산계수 추정시의 오차를 감안하더라도 수소의 기상확산계수가 비교적 크기 때문에 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

분배계수  $K$ 가 0, 0.2, 2 그리고 20인 경우에 대한 응답곡선의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 분배계수가 클수록 응축된 흡착막에 용해된 소량의 수소가 흡착막 두께방향으로 액상확산을 하게 되므로 응답은 보다 느

**Fig. 6. Variations of response curve with  $N_p$ .****Fig. 7. Variations of response curve with  $N_I$ .**

리게 되며, 아울러 최대치는 작아지고 응답곡선은 더욱 broad해 진다. 분배계수가 0이거나(즉, 완전히 불용이거나) 기준치보다 적은 경우에는 작은 액상 확산계수로 인해 기준치에 해당하는 응답곡선과 비교해서 그다지 큰 변화가 없으며 이로부터 분배계수의 민감도는 기준치처럼 작은 경우에는 민감하지 않으나, 분배계수가 약 1보다 크면 민감해 짐을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 기상 유효확산계수에 해당하는 무차원 수  $N_p$ 가 0.8, 8 그리고 80인 경우에 대한 응답곡선을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 비교적 큰 수소의 기상 확산계수로 인해 응답곡선은 기상확산계수에 민감하지 않으므로 시간영역에서 실험응답곡선과 모델응답곡선을 비교하므로써 기상확산계수를 추정하는 최적화문제의 경우에는 국부 최소치로 인해 많은 어려움이 예상된다. 따라서 비록 비대칭인 응답곡선과 심한 tailing으로 인해 모멘트계산시 오차가 발생하며 또한 실험횟수가 다소 많아지는 단점이 있지만 일차적으로 모멘트법을 사용하여 기상확산계수를 추정한 후 이를 초기치로 해서 시간영역에서의 curve fitting을



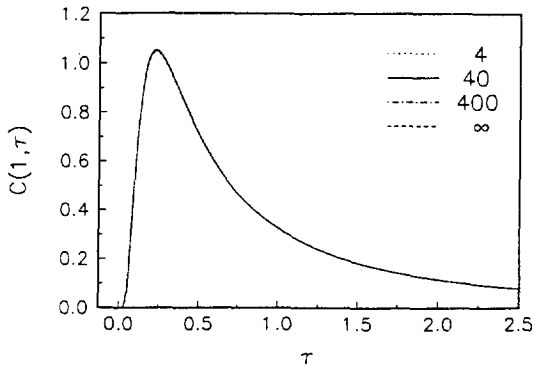


Fig. 8. Variations of response curve with Biot number.

시도하는 것이 바람직해 보인다[29].

액상 확산계수의 민감도를 살펴보기 위해 무차원 수  $N_b$ 이 0.1배 그리고 10배로 변화한 경우의 응답곡선을 Fig. 7에 나타내었다. 이러한 변화범위 내에서는 응답곡선의 변화는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 액상 확산계수의 민감도는 매우 작은 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 외부경막 물질전달계수에 해당하는 Bi수 변화에 따른 응답곡선의 변화를 나타내었다. 일반적으로 기상 물질전달의 경우 외부경막을 통한 물질전달저항이 입자내부의 확산저항에 비해 무시할 만하다는 보고와 같이, Bi수가 4, 40, 400 그리고  $\infty$ 로 변한 경우 응답곡선의 변화는 거의 없었으며 이러한 점으로 미루어 외부경막 물질전달계수의 민감도는 매우 작은 것으로 나타났다.

축방향 분산계수의 영향을 살펴보기 위해 Pe수 변화에 따른 응답곡선의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Pe수가 반으로 줄어들면(즉, 축방향분산계수가 2배로 커지면) 응답곡선은 극심한 비대칭으로 되며, Pe가 10배로 커지면(즉, 축방향분산계수가 1/10로 줄어들면) 응답곡선은 점차 대칭에 가까워지며 응답곡선의 분산은 주로 확산을 포함한 물질전달저항에 기인하게 된다. Pe수가  $\infty$ 인 경우(즉, 완전한 플러그흐름의 경우)에는 응답곡선이 거의 대칭으로 되며 이 때 분산은 확산을 포함한 물질전달저항만으로 구성되므로 매우 작게 된다. 이러한 축방향 분산과 응답곡선 분산과의 관계는 Table 4에서와 같이 모델식에서 구한 분산에 대한 각 전달저항의 기여도를 계산하면 정량적으로도 확인할 수 있다. 여러 매개변수에 대한 민감도를 종합해 볼 때 축방향 분산계수의 민감도가 가장 큰 것으로 나타났다.

### 3-3. 기상 유효확산계수 추출시의 최적 조건

모세관 응축이 일어난 경우에 그 응축물에 따른 입자

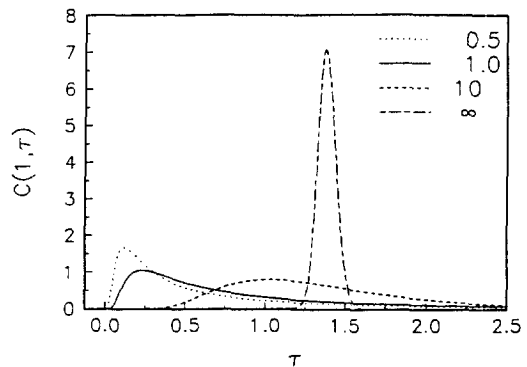


Fig. 9. Variations of response curve with Peclet number.

내 기상 유효확산계수를 신빙성있게 추출하기 위해서는 그 확산저항의 총괄 전달저항에 대한 기여도가 가장 크게 되는 실험조건을 선택하여야 한다[3]. 분배계수는 평형상수이므로 전달저항과는 무관하며 Table 4에서 보는 바와 같이 외부경막 물질전달저항과 액상 확산저항의 기여도는 무시할 만하므로 가능한 한 축방향 분산에 의한 기여도를 줄이면서 동시에 기상 확산저항을 증대시키는 조건이 바람직하다.

식 (41)에 의하면

$$D_z = \frac{20}{\epsilon} D_m + vR_p \quad (43)$$

이므로 입자반경을 크게 하면 Pe수는 다소 감소하지만 수소의 경우 비교적 큰 분자확산계수로 인해 Pe수가 감소하는 정도는 매우 작으며 따라서 축방향 분산에 의한 총괄 저항에의 기여도는 조금 증대된다. 이에 반해 기상확산계수에 해당하는 무차원 수  $N_b$ 은 입자반경의 제곱에 반비례하므로 입자반경이 커지면 매우 작게 되고 따라서 총괄 저항에의 기여도를 크게 높일 수 있다[식 (17) 참조].

공극속도를 크게 하면 식 (43)에 의해 축방향 분산계수는 조금 커지나 Pe수의 정의로부터 Pe수는 거의 공극속도에 비례하게 되므로 총괄 저항에 미치는 분산 효과의 기여도를 줄일 수 있다. 그러나 공극속도가 커지게 되면 충전층에서의 압력강하가 커지게 되어 압력강하를 무시한 수식 모델의 가정(7)을 만족하기 어렵게 되므로 공극속도의 상한이 있게 된다.

충전층의 길이를 길게 하면 Pe수가 커지며 따라서 축방향 분산에 의한 기여도는 감소하게 되어 기상 확산저항의 총괄 저항에의 기여율을 높이므로 바람직하다고 할 수 있으나 길이증대에 따른 충전층의 압력강하 증대로 말미암아 길이의 상한치가 존재하게 된다.

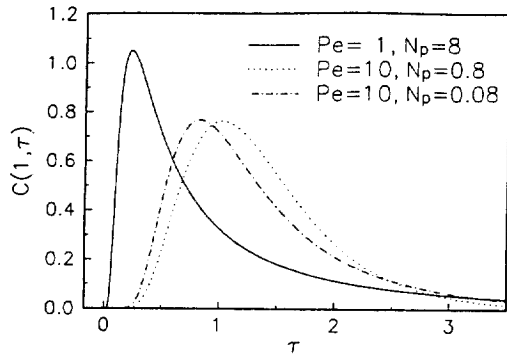


Fig. 10. Variations of response curve with Peclet number and  $N_p$ .

위에서 고려한 바와 같이 축방향 분산에 의한 기여도를 낮추고 동시에 기상 확산의 기여도를 높이기 위해  $Pe$ 를 1에서 10으로, 그리고  $N_p$ 를 8에서 0.8 혹은 0.08로 변화시킨 경우의 응답곡선의 변화를 Fig. 10에 나타내었다.  $Pe$ 수와  $N_p$ 값이 커질수록 응답곡선의 분산은 작아지며 보다 대칭에 가까워지고 tailing도 줄어들므로 실험응답곡선으로부터 평균과 분산을 보다 정확히 구할 수 있게 되지만, 이 경우 다른 전달저항에 비해 분산에의 기여도가 작아지므로 다소간 비대칭으로 되며 tailing이 존재하더라도 분산에의 기여도를 크게 하기 위해  $N_p$ 값을 낮추는 방향으로 최적조건이 설정되어야 한다.

#### 4. 결 론

모세관 응축에 대한 수식모델을 제안하였으며 아울러 기공크기분포 계산시의 자료를 이용한 모세관응축 관련 매개변수들의 추정방법을 소개하였다.

모세관 응축률에 따른 응답곡선의 변화를 예측하였으며, 수소의 비교적 낮은 용해도로 인해 모세관 응축률이 크면 클수록 입자의 기공률이 작아지게 되어 응답이 빨라지며 정규화된 응답곡선의 최대치도 약 30% 범위 내에서 증가하는 것으로 나타났다.

매개변수들의 민감도를 조사한 결과  $Pe$ 수, 즉 축방향 분산계수의 민감도가 가장 큰 것으로 나타났으며 분배계수의 경우에는 그 값이 대략 1보다 큰 경우에 한해 민감도가 큰 것으로 밝혀졌다. 기타의 매개변수의 민감도는 매우 작은 것으로 나타났으며 특히 실험을 통해 결정되어야 할 중요한 매개변수의 하나인 수소의 기상 유효확산계수는 수치모사에 사용된 추정치의 신뢰도를 감안하더라도 수소의 비교적 큰 확산계수로 인해 민감도는 매우 작아서 실험과 모델 응답곡선과의 시간 영역에서의 curve fitting에 의한 추출이 어려움이 예

상되므로 모멘트법과 시간영역에서의 curve fitting을 병행하는 것이 바람직하다.

비교적 기상확산이 빠른 속도로 진행되는 경우에는 최적의 실험조건을 찾기가 어렵지만 가능한 한 입자의 반경을 크게 하고 빠른 공극속도와 긴 충전층을 사용하면 기상확산에 의한 기여도를 높일 수 있으며 따라서 보다 신뢰성있는 유효확산계수를 추출할 수 있다.

#### 사용기호

- Bi : Biot number defined in eq. (12)
- c : concentration in the mobile fluid of the bed
- C : dimensionless concentration defined in eq. (6),  $C_i, C_p$
- $\bar{C}$  : Laplace transform of the concentration C
- $C_i$  : concentration in the adsorbed layer
- $C_w$  : concentration at the bed inlet
- $C_p$  : concentration in the stationary fluid of the pellet
- $D_a$  : macropore effective diffusivity
- $D_i$  : micropore effective diffusivity
- $D_K$  : Knudsen diffusivity
- $D_l$  : liquid phase diffusivity
- $D_m$  : molecular diffusivity of hydrogen in the gas mixture
- $D_p$  : effective diffusivity in the pellet
- $D_z$  : axial dispersion coefficient
- $f_a$  : fraction of the surface area covered with the adsorbed layer
- $k_f$  : external film mass transfer coefficient
- K : partition coefficient
- L : bed length
- $N_l$  : dimensionless group defined in eq. (12)
- $N_p$  : dimensionless group defined in eq. (12)
- p : partial pressure of the adsorbate vapor,  $p_1, p_2, p_3$
- Pe : Peclet number defined in eq. (12)
- $p_0$  : saturation vapor pressure of the adsorbate
- q : degree of condensation based upon micropore volume of the pellet
- r : radial coordinate in the pellet
- $r_K$  : Kelvin radius(i.e. radius computed by the Kelvin equation),  $r_{K1}, r_{K2}$
- $\bar{r}_K$  : average Kelvin radius
- $r_p$  : pore radius
- $\bar{r}_p$  : average pore radius
- $\bar{r}$  : mean pore radius
- R : dimensionless radial coordinate, or universal gas constant

Re : Reynolds number  
 $R_p$  : radius of the spherical pellet  
 $s$  : Laplace domain variable  
 Sc : Schmidt number  
 Sh : Sherwood number  
 $S_p$  : cumulative surface area of the pore walls covered with the adsorbed film  
 $S_v$  : total surface area of the pellet per pellet volume  
 $t$  : time  
 $T$  : absolute temperature in  $^{\circ}\text{K}$   
 $v$  : interstitial velocity  
 $V$  : adsorbed vapor volume(STP) per gram adsorbent  
 $V_m$  : liquid molar volume of the adsorbate  
 $V_f$  : vapor volume(STP) of the adsorbed film per gram adsorbent  
 $V_K$  : adsorbed volume(STP) of inner cylinder of radius  $r_K$  per gram adsorbent  
 $V_p$  : actual pore volume(STP) per gram adsorbent  
 $x$  : depth coordinate in the adsorbed film  
 $y$  : mole fraction  
 $z$  : coordinate of the bed in the axial direction

#### 그리스 문자

$\delta$  : adsorbed film thickness,  $\delta_1, \delta_2$   
 $\Delta$  : difference at a desorption step  
 $\delta(t)$  : Dirac delta function,  $\delta(\tau)$   
 $\epsilon$  : bed porosity  
 $\epsilon_w$  : macropore porosity  
 $\epsilon_f$  : volume fraction of the adsorbed film, defined in eq. (12)  
 $\epsilon_i$  : micropore porosity  
 $\epsilon_p$  : pellet porosity  
 $\gamma$  : surface tension between adsorbate and adsorbent  
 $\Phi$  : variable defined in eq. (14)  
 $\psi$  : variable defined in eq. (15)  
 $\rho$  : density  
 $\rho_p$  : apparent particle density  
 $\rho_t$  : true particle density  
 $\mu_1$  : mean or first absolute moment  
 $\sigma^2$  : variance or second central moment  
 $\theta$  : space time defined as  $L/v$

#### 하첨자

$a$  : macropore  
 CH : cyclohexane  
 $i$  : micropore, or  $i$ -th desorption step  
 $o$  : initial value

$L$  : liquid  
 $V$  : vapor  
 tot : total

#### 참고문헌

1. Schneider, P. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 762 (1968).
2. Hashimoto, N. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 115(1974).
3. Sarma, P. N. and Haynes, H. W.: *Adv. Chem.*, **133**, 205(1974).
4. Shah, D. B. and Ruthven, D. M.: *AIChE J.*, **23**, 804 (1977).
5. Chiang, A. S., Dixon, A. G. and Ma, Y. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 1461(1984).
6. Satterfield, C. N. and Ozel, F.: *AIChE J.*, **19**, 1259 (1973).
7. Morita, S. and Smith, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **17**, 113(1978).
8. Hu, R. and Ho, T. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1239 (1987).
9. Yentekakis, J. V. and Vayenas, C. G.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1323(1987).
10. Tan, C. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1281(1988).
11. Sedricks, W. and Kenny, C. N.: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 559(1973).
12. Hanika, J., Sporka, K., Ruzicka, V. and Hrstka, J.: *Chem. Eng. J.*, **12**, 193(1976).
13. Kim, D. H. and Kim, Y. G.: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 311(1981).
14. Watson, P. C. and Harold, M. P.: *AIChE J.*, **39**, 989 (1993).
15. Watson, P. C. and Harold, M. P.: *AIChE J.*, **40**, 97 (1994).
16. Kim, D. H. and Kim, Y. G.: *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 318(1981).
17. Bhatia, S. K.: *AIChE J.*, **35**, 1337(1989).
18. Jaguste, H. L. and Bhatia, S. K.: *AIChE J.*, **37**, 650 (1991).
19. Harold, M. P. and Watson, P. C.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 981(1993).
20. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York, NY, Chapter 3(1967).
21. Dang, N. D. P. and Gibilaro, L. G.: *Chem. Eng. J.*, **8**, 157(1974).
22. Halsey, G. D.: *J. Chem. Phys.*, **16**, 931(1948).
23. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.:

- "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY, p. 359(1977).
24. *ibid.*, p. 450.
25. *ibid.*, p. 58.
26. Wakao, N. and Smith, J. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825(1962).
27. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K.: "The Properties of Gases and Liquids", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY, Chapter 11(1977).
28. Wakao, N. and Funazkri, T.: *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375(1978).
29. Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", New York, NY, Chapter 8 (1984).