

## 연소가스로부터 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 PSA 공정의 모사

김유창 · 여영구 · 이화웅\*<sup>†</sup> · 송형근\* · 정연수\* · 나병기\*

한양대학교 화학공학과

\*한국과학기술연구원

(1998년 2월 14일 접수, 1998년 6월 8일 채택)

## Simulation of PSA Process for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas

Yuchang Kim, Yeong-Koo Yeo, Hwaung Lee\*<sup>†</sup>, Hyung Keun Song\*,  
Yonsoo Chung\* and Byung-Ki Na\*

Dept. of Chem. Eng., Hanyang University,

\*Korea Institute of Science and Technology

(Received 14 February 1998; accepted 8 June 1998)

### 요 약

연소가스로부터 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위한 Pressure Swing Adsorption(PSA) 공정의 전산모사를 통해 감압단계, 진공단계, 압력균등화단계 및 세정단계 등이 포함된 여러 공정의 성능을 비교, 분석함으로써 최적의 공정을 찾고자 하였다. 본 연구에서는 PSA 공정의 동특성이 고려되었으며 흡착제로는 활성탄이 이용되었다. 압력균등화단계의 도입은 감압단계에서 손실되는 생성물의 양을 줄이고 탑내에 존재하는 여러 성분들을 재분배하여 회수율과 순도를 증가시켰으며 세정단계의 도입을 통해 진공단계에서 얻어진 고농도의 CO<sub>2</sub>를 환류시킴으로써 순도를 증가시킬 수 있었다. 특히 압력균등화단계와 세정단계를 결합하여 공정을 구성하였을 때 압력균등화단계는 분리능력의 증가와 함께 탑내의 N<sub>2</sub> 농도를 최소화시켜 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 한다는 사실을 확인하였으며 CO<sub>2</sub>의 회수율이 55%일 때 최고 순도는 97%를 얻을 수 있었다.

**Abstract**—The simulation of pressure swing adsorption(PSA) process for recovering highly pure CO<sub>2</sub> from flue gas was performed. Seven different processes including blowdown, pressure equalization, rinse and/or evacuation step were compared to obtain optimal process. In this study, bed dynamics was considered for the better simulation result. Activated carbon was used as an adsorbent. Pressure equalization contributed to increase the recovery and purity by preventing CO<sub>2</sub> loss at blowdown and redistributing the components in the bed. And also, rinse, recycling the product gas recovered at evacuation step, conducted to increase the purity by readsorbing highly concentrated CO<sub>2</sub>. Especially, pressure equalization step combined with rinse step plays a key role in improving the performance of process because of minimizing the concentration of N<sub>2</sub> in bed and increasing pressure difference between the bed pressure and atmospheric pressure. Maximum purity was about 97% and recovery at that point was about 55%.

**Key words:** PSA, Simulation, Flue Gas, CO<sub>2</sub>, Rinse, Pressure Equalization

### 1. 서 론

화력발전소로부터 유출되는 연소가스는 약 15-17%의 CO<sub>2</sub>와 79%의 N<sub>2</sub> 그리고 4-6%의 O<sub>2</sub>로 구성된다. 이 가운데 CO<sub>2</sub>는 지구온난화의 주요 원인으로 지목되고 있으며 이의 회수 및 재사용이 중요한 관심사로 대두되고 있다. 일부 선진국들은 CO<sub>2</sub> 배출량을 일정시점의 배출량을 기준으로 동결시키고자 하는 노력을 진행하고 있으며 이와 관련하여 탄소세의 도입을 주장하고 있다. 이러한 이유에서 가장 큰 CO<sub>2</sub>의 배출원의 하나인 화력발전소 연소가스 중의 CO<sub>2</sub> 회수는

시급히 해결해야 할 중요한 연구과제라 할 수 있다.

일반적으로 혼합기체의 분리를 목적으로 흡수, 막분리 및 흡착공정 등이 연구되고 있다. 특히 흡착원리를 이용한 PSA 공정은 중·소규모 공정을 대상으로 적은 투자비와 에너지 비용[1-3]으로 인해 많은 발전을 거듭해 왔다. 지금까지 PSA 공정은 가스의 건조, 공기의 분리, 수소의 정제 등 약흡착성분의 분리에 주로 응용되어 왔으나[4, 5] 최근에는 메탄, 이산화탄소, 이산화황 등 강흡착성분의 분리를 목적으로 하는 공정개발 연구가 활발히 진행되고 있다[6]. 이 경우 강흡착성분인 생성물의 회수는 탈착단계, 특히 진공단계에서 진행된다. 본 연구의 대상인 연소가스로부터 CO<sub>2</sub>를 회수하는 PSA 공정 역시 강흡착성분을 생성물로 분리하는 공정이므로 탈착단계의 도

<sup>†</sup>E-mail : tomtom@kistmail.kist.re.kr

입이 요구된다.

연소가스로부터 CO<sub>2</sub> 회수를 위한 PSA 공정의 연구는 주로 흡착제 중심의 연구가 이루어져 왔다. Kikinides[7] 등은 흡착제로서 활성탄과 탄소분자체(CMS)에 대하여 하나의 cycle을 정해 놓고 이를 모사하였다. Chue[8] 등은 활성탄과 Zeolite 13X에 대하여 정해진 공정을 대상으로 성능을 비교, 분석하여 Zeolite가 우수함을 제시하였다. 이들 연구에서는 그러나, 조업비용 절감과 성능 향상에 있어 매우 중요한 의미를 지니는, 선택된 흡착제를 중심으로 최적공정을 구성하기 위한 공정들간의 특성연구는 포함되어 있지 않다.

PSA 공정은 기존의 기본 4 단계(가압, 흡착, 감압 및 탈착)와 함께 변형된 여러 단계를 조합하여 이용할 수 있으며 특히 강흡착성분의 회수를 목적으로 진공탈착이 이용된다. 본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 회수에 이용 가능한 각각 다른 단계들로 구성된 7가지 대상공정을 선정하고 모델링 및 모사를 실시하여 각 단계들이 전체 성능에 미치는 영향을 알아보았다. 기존 연구자들은 활성탄이 상대적으로 질소를 많이 흡착하기 때문에 흡착제로서 적합치 않다고 주장하고 있으나 본 연구에서는 흡착제로서 수분의 영향을 적게 받고, 가격이 저렴하며, 실제공정에 적용이 용이한 활성탄을 사용하여 가장 적합한 공정을 찾음으로써 성능의 향상을 도모하고자 하였다.

## 2. 대상공정의 선택

PSA 공정을 구성하기 위하여 첫 번째로 고려되어야 하는 것이 각 순수기체의 등온흡착특성이며 이를 통해 필요한 단계를 선택하여 공정을 구성하게 된다. N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 활성탄에 대한 각 온도에서의 평형흡착등온선을 Fig. 1에 나타내었다[10]. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 질소의 흡착량은 CO<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 적지만 무시할 수 없는 양이며 이는 순도에 많은 영향을 주게 된다. 특히 본 연구의 대상인 연소가스의 경우는 질소가 기체의 대부분을 차지하므로 그 흡착량은 상대적으로 더욱 많아지게 된다. 따라서 활성탄을 흡착제로 사용한 경우에는 흡착시 다량의 질소가 흡착제에 흡착하게 되므로 흡착이 끝난 후 흡착탑에는 많은 양의 질소가 존재하게 된다. 이는 탈착시 CO<sub>2</sub>의 순도를 떨어뜨리는 작용을 하게 되며 이때 고순도의 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위해서 질소의 탈착을 선행시키는 것이 중요한 과제이다. 다시 말해, 공정 구성시 탈착단계 직전의 흡착탑내 CO<sub>2</sub> 농도를

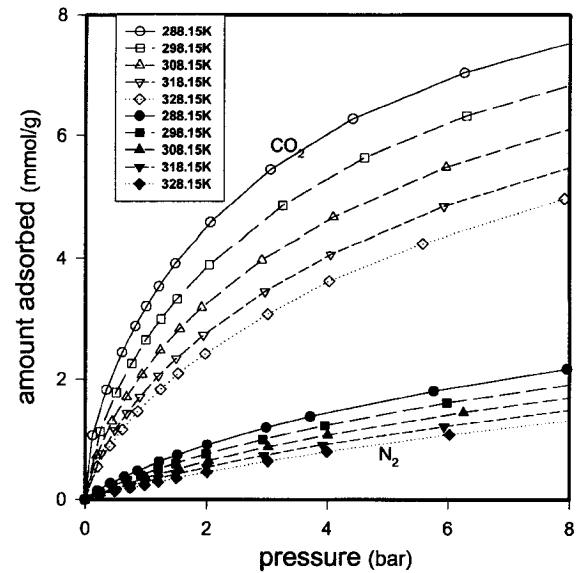


Fig. 1. Equilibrium isotherms of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on activated carbon.

높여줄수록 고순도의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다는 의미로 이것은 감압단계의 구성조건에 따라 공정의 성능이 크게 영향을 받는다는 것을 의미한다. 이러한 영향을 살펴보기 위해 감압되는 방향 및 감압단계를 변형한 여러 단계의 조합에 따라 공정들을 구성하였다. 또한 순도의 향상을 위해 탑내의 질소를 CO<sub>2</sub>로 치환시키기 위한 방법으로서 세정단계를 도입하여 공정을 구성하여 CO<sub>2</sub> 회수시의 세정의 영향을 함께 고찰하였다.

본 연구에서는 Fig. 2에 보인 7가지 공정을 대상으로 전산모사를 실시하여 각 단계별 특성을 비교하였다.

기본적으로 강흡착질인 CO<sub>2</sub>의 회수를 위해서는 가압단계와 흡착단계를 거쳐 공급물이 유입되고 감압단계를 거쳐 진공단계에서 CO<sub>2</sub>가 회수되도록 공정이 구성되므로 먼저 기존의 VSA(Vacuum Swing Adsorption) 공정을 대상으로 공정을 구성하였다. 이를 기본으로 구성된 공정이 Fig. 2의 공정 1, 2, 3이며 이들은 감압단계의 방향에 따라 분류된다. 공정 1은 N<sub>2</sub>가 다량 존재하는 탑 상부 방향으로 감압

Process 1	Pressurization	Adsorption	Cocurrent Blowdown	Evacuation			
Process 2	Pressurization	Adsorption	Countercurrent Blowdown	Evacuation			
Process 3	Pressurization	Adsorption	Cocurrent Blowdown	Countercurrent Blowdown	Evacuation		
Process 4	Pressurization	Adsorption	Depressurized Equalization	Evacuation	Pressurized Equalization		
Process 5	Pressurization	Adsorption	Cocurrent Blowdown	Depressurized Equalization	Evacuation	Pressurized Equalization	
Process 6	Pressurization	Adsorption	Cocurrent Blowdown	Rinse	Evacuation		
Process 7	Pressurization	Adsorption	Cocurrent Blowdown	Depressurized Equalization	Rinse	Evacuation	Pressurized Equalization

Fig. 2. Schedule of various processes.

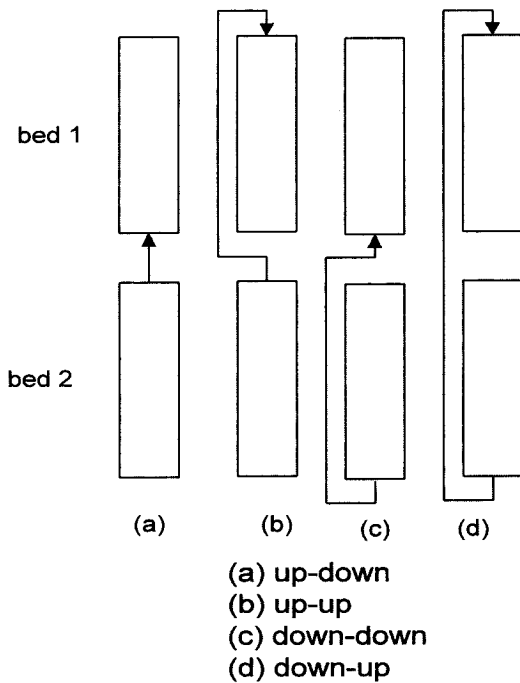


Fig. 3. Pressure equalization methods.

한 경우이고, 공정 2는 CO<sub>2</sub>가 다량 존재하는 탑 하부 방향으로 감압한 경우이며 공정 3은 이들의 조합으로 탑 상부로 먼저 감압을 실시하고 이후 탑 하부 방향을 감압을 실시하는 경우이다. 특히 공정 3은 회수하고자 하는 성분이 2성분 이상일 때 탈착속도의 차이를 이용해 회수하는 공정에 도입되었는데[3] 본 연구에서는 감압단계의 방향이 공정성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 도입하였으며 탈착속도가 빠른 질소를 양방향으로 배출하여 탑내의 농도를 재분배하려는 의도에서 고려하였다.

공정 4, 5는 감압단계에서 손실되는 CO<sub>2</sub>의 양을 줄이고자 압력균등화단계[1, 9]를 도입한 공정이다. 공정 4는 감압단계를 거치지 않고 흡착단계 후 바로 압력균등화단계를 도입한 경우인 반면에 공정 5는 흡착단계와 감압단계를 거친 후 상압의 탑과 진공의 탑을 연결시켜 압력균등화를 진행한 경우이다. 여기서 압력균등화단계는 탑간의 연결방법에 따라 다시 4가지 경우로 나눌 수 있는데 Fig. 3에 나타난 바와 같다.

공정 6, 7은 순도를 높이기 위해 진공단계에서 회수된 고순도의 생성물을 이용하는 세정단계(rinse step)를 도입한 경우이다[7]. 감압단계의 진행 후에 곧바로 세정단계를 도입하는 경우가 공정 6에 해당하고 압력균등화단계를 거친 후 세정단계를 도입하는 경우가 공정 7에 해당한다.

본 연구에서는 이상의 7가지 공정을 대상으로 하여 모사를 실시하여 각 단계가 공정 전체의 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

### 3. 수학적 모델

연소가스는 주성분인 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub> 이외에도 미량의 SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등이 존재한다. 하지만 미량으로 존재하는 성분들은 그 양이 1% 미만 이어서 본 연구에서는 공급물의 조성에 포함시키지 않았다. 또한 흡착제로 사용된 활성탄을 이용하여 필요한 흡착실험과 과과실험을 수행한 결과[10] O<sub>2</sub>의 흡착특성은 N<sub>2</sub>와 거의 일치했고 조성이 질소에 비해 매우 작아 모델의 공급물 성분은 이성분계라고 가정하였다[8]. 따라서 본 연구에서는 연소가스를 17% CO<sub>2</sub>와 83% N<sub>2</sub>로 구성

된 이성분계라고 가정하고 모사를 실시하였다.

모든 기체는 이상기체 상태방정식을 따른다고 가정하였으며, 확산 속도에 비해 선속도의 영향이 매우 크므로 축방향의 분산영향은 무시하였고, 탑의 길이에 비해 반경이 작아서 반경방향으로의 분산영향 역시 무시하였다. 본 연구에 적용된 흡착탑의 크기는 내경이 4.12 cm, 높이가 90 cm 였다. 실험결과 탑내의 압력강하는 무시할 수 있었고[10], 온도에 따른 변수들 특히 열용량, 밀도 등은 조업범위내에서의 변화가 전체 특성에 큰 영향을 주지 않아 일정하다고 간주하였다. 또한 탑내의 흡착저동을 모사하는데 있어서 탑내를 단일상태[11, 12]라 가정하였고, 기상과 흡착상 사이의 물질전달은 LDF(Linear Driving Force) 모델을 따르며 혼합기체의 흡착평형 모델은 단순확장모델(Extended Langmuir Isotherm Model)을 따른다고 가정하였다.

성분 *i*의 물질전달식과 전체 수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\rho_{bulk}}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0, \quad i = 1 \cdots n \quad (1)$$

$$C_{total} \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial C_{total}}{\partial t} + \frac{\rho_{bulk}}{\varepsilon} \sum_{i=1}^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0, \quad C_{total} = \sum_{i=1}^n C_i \quad (2)$$

여기서 *C<sub>i</sub>*와  $\bar{q}_i$ 는 각각 기상에서와 흡착상에서의 농도이며 *u*는 선속도,  $\rho_{bulk}$ 는 벌크 밀도,  $\varepsilon$ 은 다공도이다.

흡착상과 기상 사이의 물질전달식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3)$$

*k<sub>i</sub>*는 물질전달계수이며 *q<sub>i</sub><sup>\*</sup>*는 흡착제 표면에 흡착된 평형흡착량을 의미하고 아래의 식과 같다.

$$q_i^* = \frac{q_{mi} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \quad (4)$$

여기서 *q<sub>m</sub>*과 *b*는 Langmuir 변수로서 다음과 같이 온도의 함수이다.

$$q_m = t_1 + t_2 T \quad (5)$$

$$b = t_3 \exp(t_4/T) \quad (6)$$

그리고 에너지 수지식은 다음과 같다.

$$(\varepsilon \rho_g C_{pg} + \rho_{bulk} C_s) \frac{\partial T}{\partial t} + (\varepsilon \rho_g C_{pg}) u \frac{\partial T}{\partial z} + \rho_{bulk} \sum_{j=1}^n \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \Delta H_j = 0 \quad (7)$$

여기서 *C<sub>pg</sub>*와 *C<sub>s</sub>*는 각각 기체와 흡착제의 열용량,  $\rho_g$ 는 기체혼합물의 밀도,  $\Delta H_j$ 는 각 성분의 흡착열이다. 흡착열은 isosteric 흡착열을 의미하며 온도에 따른 등온흡착특성으로부터 다음의 Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 계산하였다.

$$\left[ \frac{d \ln P}{d(1/T)} \right] = - \frac{\Delta H}{R} \quad (8)$$

위의 편미분방정식을 풀기 위해서는 적절한 초기조건과 경계조건이 주어져야 한다. 각 단계에 대한 초기조건은 전 단계의 결과값과 일치하고 각 경계조건은 각 단계에 따라 Table 1에 나타내었다. Table 1의 '방향'은 기체가 흐르는 방향을 나타낸 것으로 (+)는 유입되는 feed와 같은 방향을, (-)는 반대방향을 의미한다.

압력균등화단계는 두 개의 흡착탑이 연결된 상태이므로 서로 연결되는 탑간의 경계조건이 일치해야 한다. 즉 감압균등화단계의 경계조건은 가압균등화단계의 경계조건으로 사용되게 된다. 세정단계의 경우, 진공단계에서 얻어진 product가 탱크에 저장된 후 그중 일

Table 1. Boundary conditions of each step

Step	Direction	Concentration	Temperature	Pressure	Velocity
Pressurization	(+)	$y_i(t, 0)=y_{fi}$	$T(t, 0)=T_0$	$P=P(t)$	$u(t, L)=0$
Adsorption	(+)	$y_i(t, 0)=y_{fi}$	$T(t, 0)=T_0$	$P=P_H$	$u(t, 0)=u_{feed}$
Blowdown	(+)			$P=P(t)$	$u(t, 0)=0$
	(-)			$P=P(t)$	$u(t, L)=0$
Evacuation	(+)			$P=P(t)$	$u(t, L)=0$
Pressure depressurized	(+)			$P=P(t)$	$u(t, L)=0$
equalization	(-)			$P=P(t)$	$u(t, 0)=0$
	(+)	$y_i(t, 0)=y_{Eq}$	$T(t, 0)=T_{Eq}$	$P=P(t)$	$u(t, L)=0$
	(-)	$y_i(t, L)=y_{Eq}$	$T(t, L)=T_{Eq}$	$P=P(t)$	$u(t, 0)=0$
Rinse	(+)	$y_i(t, 0)=y_{product}$	$T(t, 0)=T_{Ev}$	$P=P(t)$	$u(t, 0)=u_{OR}$
				$P=P_L$	

부를 사용하게 되므로 경계조건은 product의 평균값을 사용하였다.

여기서  $P(t)$ 는 흡착탑내의 압력분포를 의미하는데 모사에 필수적인 조건이므로 물리적인 현상과 일치하도록 근사시키는 것이 중요하다. 일반적으로 지수함수로 근사시킬 수 있으며[8] 다음과 같이 시간의 함수로 표현된다.

$$P(t)=C_0+C_1 \cdot e^{-C_2 t} \quad (9)$$

여기서  $C_0=aP_0$ ,

$$C_1=P_0(1-a),$$

$$C_2=-\ln \left[ \frac{(1-a)}{(\gamma-a)} \right] / t_s$$

$P_0$ 와  $P_s$ 는 각각 초기압력과 최종압력을,  $\gamma$ 는  $P_0$ 와  $P_s$ 의 비를 의미한다. 계수  $a$ 는 기울기를 의미하며 각 단계마다 달라지는데, 일반적으로 가압단계는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해 일정량이 조절되어 유입되기 때문에 그 기울기가 완만한데 비해 감압단계는 상당히 비선형적이므로 가압단계시 1.1, 감압단계시 0.99를 사용하였고, 특히 진공단계는 진공펌프의 용량과 관계되므로 0.8을 사용하였다.

본 연구에서 사용된 공정 가운데 공정 7을 대상으로 하여 시간에 따른 압력의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 사용된 조업압력은 흡착압력이 1.5 atm, 탈착압력이 0.05 atm, 감압압력은 1.0 atm, 압력 균등화압력은 탈착압력과 감압압력의 중간압력, 그리고 세정단계는 압력균등화압력에서 상압까지 일정시간 가압되고 이후 등압 상태로

유지된다.

이상에서 정의된 모델식들은 PSA 공정을 모사하기 위해 동시에 풀어야 하지만 본 연구에서는 물리적인 현상을 고려하여 다음과 같은 순서로 순차적으로 풀이하였다. 먼저 식 (9)의 압력분포와 식 (3)의 흡착속도식을 계산한 후 그 결과값을 이용하여 식 (2)의 틸드속도를 계산한다. 이렇게 계산된 결과값들을 이용하여 식 (1)의 성분수지식과 식 (7)의 에너지수지식을 계산하였다.

모사에 사용된 전산기법은 PSA 공정과 같이 여러 단계가 결합되어 운전되는 공정의 모사에 효율적인 FDM(Finite Difference Method)을 이용하였고 특히 대류의 영향이 큰 경우 자주 발생하는 해의 요동을 극복하기 위해 물리적인 현상을 고려하여 차분하는 upwind method를 적절히 이용하여 모사하였다[13, 14]. 정상상태에 이르는 데 필요한 반복횟수는 10회 정도였다.

#### 4. PSA 공정의 성능평가

정상상태에서 PSA 공정의 성능비교는 회수율, 순도, 생산성 등 3가지를 기준으로 하였다. 회수율은 생성물 흐름 중 포함된 목적성분의 양을 공급 혼합물 중의 동일성분의 양으로 나눈 값으로 정의된다. 단, 세정단계가 도입되는 공정의 경우에는 환류되는 목적성분의 양을 제외하고 계산된다.

순도는 회수된 흐름 중에 존재하는 공급물 성분의 평균농도로 정의되며 생산성은 단위 흡착제, 단위시간당 처리된 공급 혼합물 또는 생성물의 양으로 정의된다. 본 연구에서는 생산성을 회수된 생성물의 양을 기준으로 정의하였다. 여기서도 회수율과 마찬가지로 세정단계가 포함되는 경우에는 환류되는 양이 제외되어 계산된다.

그리고 환류비는 세정단계에서 사용되는 목적성분의 양을 회수된 목적성분의 양으로 나눈 값으로 정의된다.

#### 5. 결과 및 토의

##### 5-1. 조업변수의 연구

PSA 공정을 모사하는데 필요한 자료들은 기본적으로 흡착평형과 파곡곡선 실험을 통해 얻어지는데 흡착평형실험을 통해서 등온흡착 자료와 흡착열 등을 구할 수 있고 파곡곡선을 통해 흡착시간과 물질 전달계수 등을 구할 수가 있다. 본 연구에서 장[10]이 실시한 실험결과를 이용하였다. 본 연구에 사용된 흡착탑 및 흡착제의 특성과 조업조건을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2의 흡착등온선에서 각각의 성분을 Langmuir 식으로 근사시켜 Langmuir 매개변수의 값들을 얻었는데 결과는 Table 3에 나타내었으며 식 (8)을 이용하여 계산한 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 흡착열은 Fig. 5에 나타

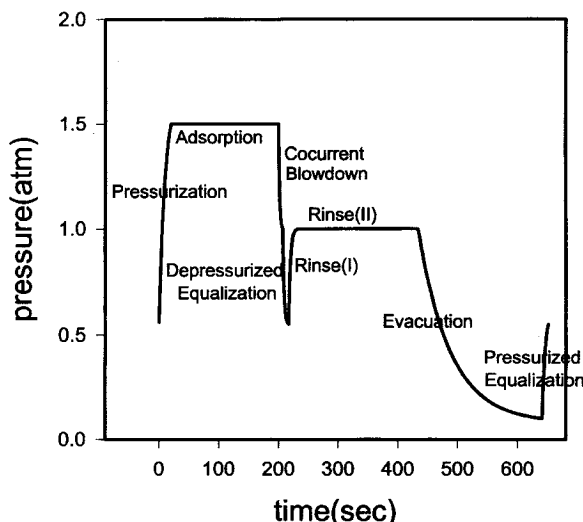


Fig. 4. Pressure history of process 7 ( $P_H : P_L : P_{Eq}=1.5 : 0.1 : 0.55$ ).

Table 2. Properties of adsorption bed and operating condition

Adsorbent amount[g]	563.93
Bulk density, $\rho_b$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.47
Bed porosity, $\epsilon$	0.4
Heat capacity of adsorbent, $C_{ps}$ [J/g/K]	1.05
Heat capacity of gas, $C_{pg}$ [J/g/K]	0.9942
Pressure, $P_{EV}/P_I/P_H$ [atm]	0.1/1.0/1.5
Particle size[mesh]	8-12

Table 3. Langmuir parameters and heat of adsorption on activated carbon

Parameter	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
$t_1$ (mmol/g)	23.944	7.052
$t_2$ (mmol/g)	-0.0517	-0.0106
$t_3$ (atm <sup>-1</sup> )	$2.1265 \times 10^{-3}$	$4.2169 \times 10^{-4}$
$t_4$ (K)	1588.315	1680.038
$\Delta H$ (kJ/mol)	24.103	16.928

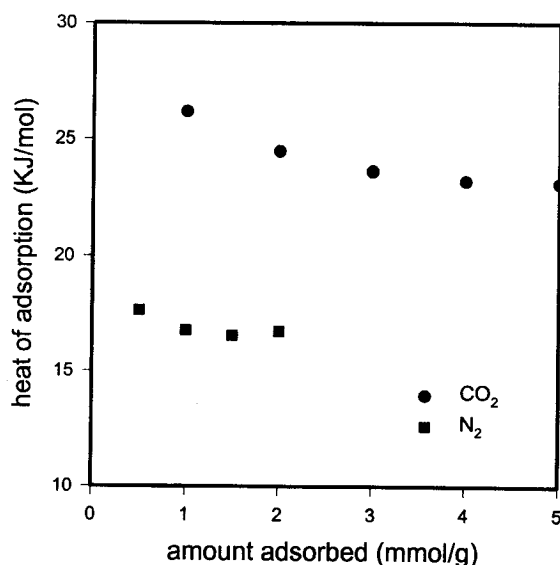


Fig. 5. Isosteric heat of adsorption.

내었다.

물질전달계수  $k$ 는 파과실험의 결과를 이용하여 근사시켰다.  $k$ 는 흡착속도를 의미하므로 성분간의 비를 적절히 조절해야 한다. 특히 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>는 활성탄에 모두 흡착되기 때문에 상대적인  $k$ 값은 매우 중요한 의미를 가진다. 파과실험의 결과와 근사된  $k$ 값을 이용하여 모사된 결과를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과로부터 얻은 물질전달계수  $k$ 는 CO<sub>2</sub>의 경우  $k_{CO_2}=0.2s^{-1}$ 이고 N<sub>2</sub>의 경우  $k_{N_2}=0.015s^{-1}$ 였다. 그림에서 볼 수 있듯이 조성은 두 결과가 거의 일치하게 근사되었지만 온도는 다소 많은 오차가 존재하는데 이는 Langmuir 매개변수들의 온도존속을 수식화하는 과정에서 열용량과 밀도 등 온도의 함수를 상수로 취급하였고, 흡착탑을 단열로 가정하여 계산하는 과정에서 생기는 오차로 보여진다. 그러나 흡착시 흡착열로 인한 온도상승은 거의 정확하게 예측할 수 있었으며 이에 따른 흡착량의 차이를 보정하는데는 문제가 없었다.

앞에서 언급한 바와 같이 많은 양의 N<sub>2</sub>가 흡착단계에서 흡착하게 되는데 이는 파과곡선의 온도분포인 Fig. 6(b)에 잘 나타나고 있다. 탑 전구간에 걸쳐 흡착에 의한 온도 상승이 일어나고 있는데 온도의

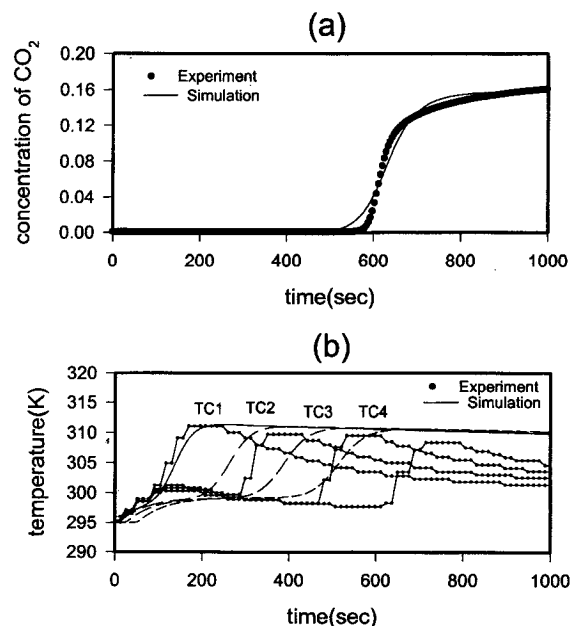


Fig. 6. Breakthrough curves and temperature profiles.  
(adsorption pressure : 1.5 atm ; flowrate : 4.7 L/min)

상승 형태가 이중으로 형성됨을 볼 수 있다. 초기에 상승하는 낮은 부분이 질소의 흡착에 의한 것이며 다음으로 급하게 상승하는 부분이 CO<sub>2</sub>의 흡착에 따른 온도 상승이다. 즉, 탑 전구간에 걸쳐 질소의 흡착속도가 빠르기 때문에 우선적으로 흡착하게 되고 이에 따른 소폭의 온도 상승이 나타나게 된다. CO<sub>2</sub>의 흡착이 바로 이어서 관찰되는데 상대적으로 탑 입구쪽(TC1)에서 CO<sub>2</sub>의 흡착량이 많음을 알 수 있다. 이는 먼저 흡착되고 지나간 N<sub>2</sub>의 흡착량만큼 흡착제의 흡착점이 감소되어 나타나는 현상이며 이는 탑 출구쪽(TC4)으로 갈수록 기울기가 완만해지는 현상으로 나타나게 된다.

이러한 결과는 흡착평형실험에서 나타난 결과와 같이 활성탄에 대한 N<sub>2</sub>의 흡착영향이 파과실험에서도 마찬가지로 나타나고 있음을 보이는 것이다. 따라서 CO<sub>2</sub>를 회수하는 진공단계의 조업에 앞서 감압 단계를 통해서 N<sub>2</sub>의 탈착을 우선적으로 진행시키는 것이 성능향상을 위해 필수적이다. 따라서 감압단계의 조합은 CO<sub>2</sub> PSA 공정에 있어서 무엇보다 중요함을 알 수 있으며 본 연구에서는 감압, 압력균등화 및 세정 등의 단계를 이용하여 공정의 성능을 향상시키고자 하였다.

## 5.2. 감압 방향의 영향

감압의 방법이 공정 성능에 영향을 주게 된다는 사실로부터 감압만으로 성능의 향상을 얻을 수 있는지 확인하기 위하여 먼저 감압단계에서 감압 방향에 따른 영향을 살펴보았다. 이를 위해 공정 1, 2, 3을 대상으로 공정의 성능을 비교, 분석하였다. 그 결과, 탑 상부/방향으로 감압하여 N<sub>2</sub>의 탈착을 선행시킨 공정 1이 성능 면에 있어 가장 좋은 결과를 보였다. 이를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 각 점은 각각 다른 유량에서 계산된 결과이며 유량의 증가에 따라 전체적인 성능 또한 증가함을 알 수 있다. 이러한 유량의 영향은 향후 모든 모사결과에서 공통적으로 나타나고 있으며 이는 뒤에(5-6절) 다시 언급하기로 한다. 공정 2의 경우 공정 1에 비해 회수율에서 약 4%, 순도에서 약 2%의 차이를 보였는데 이는 N<sub>2</sub>의 탈착속도가 우세하지만 탑 하부에 다량 존재하는 CO<sub>2</sub>가 급격한 압력강하로 인해 탈착이 진행되면서 탑 외부로 유출되기 때문이다. 이에 반해 공정 3은 공정 1, 2의 평균값 정도의 성능을 보였다. 이 역시 탑 하부로 감압되는 과정에서 공정 2보다는 적지만 CO<sub>2</sub>의 유출이 있음을 의미한다. 따

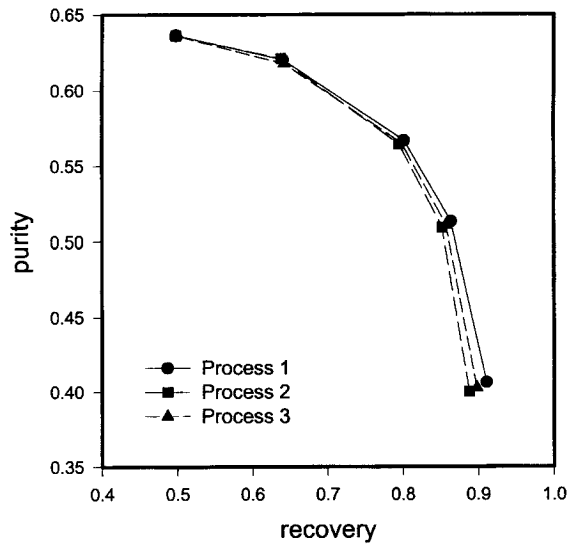


Fig. 7. The effect of direction on blowdown step.

라서 감압단계가 포함되어 공정이 구성될 때는 탑 상부 방향으로 진행되는 것이 최적의 방향임을 알 수 있었다.

### 5-3. 압력균등화 단계의 영향

감압의 효과를 얻을 수 있는 또 다른 방법은 압력균등화이다. 먼저 압력균등화 단계만의 영향을 살펴보기 위해 공정 1의 감압단계를 변형하여 압력균등화 단계를 도입한 공정 4를 구성하였다. 이는 흡착이 끝난 직후 흡착압력에 있는 탑과 탈착이 끝난 진공상태의 탑을 서로 연결하는 경우로서 매우 작은 차이이지만 공정 1에 비해 성능이 향상되었음을 확인하였는데 그 결과는 Fig. 8에 나타낸 바와 같다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 연결 방법에 따라 동일 조건에서의 값이 우측 상부의 대각선 방향으로 이동하고 있는데 이것은 압력균등화 단계가 회수율뿐만이 아니라 탑내에 존재하는 성분들을 재분배하여 동특성을 변화시키므로 순도에도 영향을 미치고 있음을 뜻한다. 즉 압력균등화 단계에서는 감압단계에서 유출되던 CO<sub>2</sub>의 배출을 방지하는 효과로 인한 회수율의 상승효과와 더불어 진공의 탑과 연결함으로써 감압의 압력차가 커지게 되어 얻게 되는 탈착량의

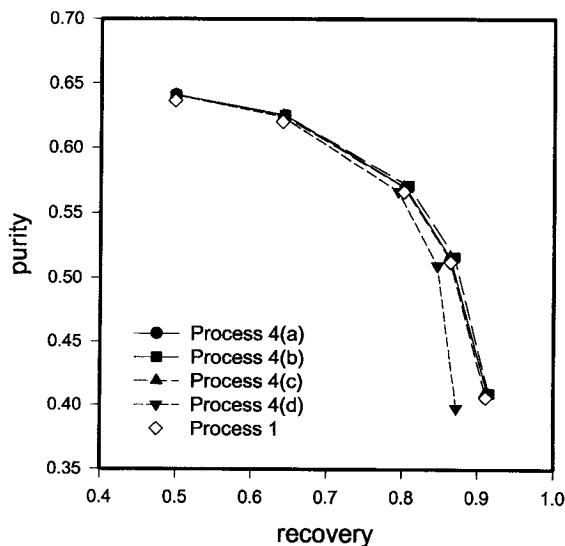


Fig. 8. The effect of pressure equalization.

증가가 복합적으로 작용하여 약간의 성능향상을 가져온 것으로 볼 수 있다. 연결 방법 중에서는 원료기체의 흐름방향인 탑 상부로 감압균등화 과정과 가압균등화 과정이 이루어지는 공정 4(b)의 경우가 네 가지 경우 중 가장 우수한 성능을 보였다. 이는 N<sub>2</sub>가 다량 존재하는 탑 상부 방향으로 감압균등화 과정이 이루어질 경우 우수한 성능을 보이고 있다는 것을 의미하며 가압균등화 방향 역시 탑 상부 방향에서 다량의 N<sub>2</sub>로 가압함으로써 탑 상부의 N<sub>2</sub> 농도를 높여주는 것이 성능향상에 도움을 준다는 것을 알 수 있다.

반면에 원료기체의 흐름 방향과 반대 방향인 탑 하부 방향으로 감압이 이루어질 경우 가압의 방향에 따라 크게 영향을 받게 되는데 탑 하부 방향으로 가압한 경우가 탑 상부 방향으로 가압한 경우에 비해 성능이 우수함을 알 수 있다. 이는 탑 하부 방향으로 가압할 경우 탑 하부에 CO<sub>2</sub>가 다량 존재하게 되어 공급물의 유입시 CO<sub>2</sub> 흡착을 도와주는데 반해 탑 상부 방향으로의 가압은 공급물 유입시 탑 상부에 존재하는 다량의 CO<sub>2</sub>가 압력차이로 인해 탑 외부로 유출되어 성능저하의 원인이 된다. 결과적으로 압력균등화 단계의 도입이 항상 회수율이나 순도를 증가시키는 것은 아님을 확인하였다. 따라서 압력균등화 단계를 도입할 경우 탑내의 특성을 고려하여 조업이 이루어져야 할 것이다.

비록 압력균등화 단계의 도입으로 약간의 성능향상이 있었지만 감압단계 대신에 단지 압력균등화 단계만 이용하는 것은 성능 향상에 큰 도움이 되지는 않는다. 그러나 압력균등화 단계가 조업 동력비의 절감을 목적으로 도입된 것임을 고려할 때 [1] 조업비용의 절감에 따른 부수적인 경제적 이득을 감안하면 압력균등화 단계의 도입은 매우 바람직하다고 볼 수 있다.

### 5-4. 압력균등화 단계에서 최종압력의 영향

위에서 압력균등화의 효과를 알아보았는데 압력균등화만으로는 급격한 성능 향상을 얻을 수 없었다. 따라서 이번에는 감압과 압력균등화를 병행했을 때의 효과를 알아보았다. 여기서 고려한 공정은 앞에서 대상으로 한 공정 4처럼 감압단계를 압력균등화 단계로 대체하여 구성된 공정과 공정 5처럼 감압단계를 거친 후 압력균등화 단계를 도입하는 공정이다.

공정 4의 경우 0.8 atm에서, 공정 5의 경우 상압까지 감압단계를 거친 후 진행되므로 0.55 atm에서 최종압력이 형성되며 결과는 Fig. 9에 보인 바와 같다. 공정 5가 공정 4에 비해 좋은 결과를 보이는데

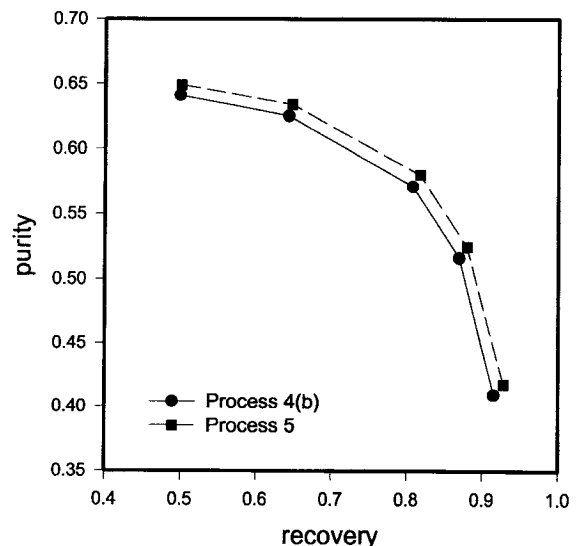


Fig. 9. The effect of blowdown on pressure equalization.

이것은 CO<sub>2</sub>에 비해 N<sub>2</sub>의 탈착이 우세하여 감압단계를 거친 후 압력 균등화 단계가 진행되더라도 감압단계에서의 CO<sub>2</sub>의 손실은 거의 없다는 것을 의미한다. 즉, 감압단계에서는 거의 대부분 N<sub>2</sub>만 탈착되며 상압에서 균등화 압력까지 감압되는 과정에서 CO<sub>2</sub>의 손실을 줄여줌으로써 순도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

이러한 결과를 바탕으로 압력균등화 단계에서 최종압력의 변화에 따른 성능을 비교하여 압력균등화 단계의 조업조건을 파악하고자 하였다. 일반적으로 압력균등화 단계는 두 탑간의 압력이 같아지는 점에서 최종압력이 형성된다. 그러나 최종압력을 다르게 조절하였을 때의 효과를 보기 위해서 공정 5를 대상으로 다음과 같이 조업조건을 변화시켜가며 압력균등화 단계의 최종압력이 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.

비교대상으로써 위의 경우처럼 압력균등화 단계가 진행될 때 연결되는 탑간의 압력이 같아질 때까지 진행시킨 경우와 평형상태에 이르기 전 짧은 시간동안 진행시켜 최종압력을 달리했을 때의 영향을 살펴보았으며 이를 위한 조업조건으로서 (a) 0.55-0.55 atm (b) 0.6-0.5 atm (c) 0.7-0.4 atm (d) 0.9-0.2 atm와 같이 4가지 경우를 비교하였다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 (a)의 경우가 가장 좋은 결과를 보이며 (b), (c), (d)의 순으로 성능이 감소하고 있는데 이는 감압균등화 단계에서 압력을 충분히 빼주어도 손실되는 CO<sub>2</sub>의 양은 상당히 적으며 감압을 통하여 최대한 많은 양의 N<sub>2</sub>를 제거하는 것이 성능향상에 도움이 된다는 것을 의미한다. 따라서 탑간 압력이 같아질 때까지 충분히 압력균등화 과정을 진행하는 것이 최적의 압력균등화 조건임을 알 수 있었다.

### 5-5. 세정단계의 영향

이상에서 감압의 방법에 따른 성능의 변화를 고찰하였는데 압력 균등화의 도입으로 성능의 향상은 있었으나 그 효과가 크지 않아 감압 방법의 변화만으로는 순도를 큰 폭으로 증가시킬 수 없었다. 따라서 순도 향상을 위한 또 다른 방법으로 세정단계를 도입하여 공정 6과 공정 7을 구성하였다.

압력균등화 단계를 거친 후 세정단계가 도입되는 공정 7이 감압단계를 거친 후 바로 세정단계가 도입되는 공정 6에 비해 성능이 우수함을 알 수 있는데 이 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

먼저 세정단계를 도입함으로써 순도가 크게 향상됨을 볼 수 있는데 이는 세정의 효과를 보여주는 결과로서 세정단계에서는 감압 및

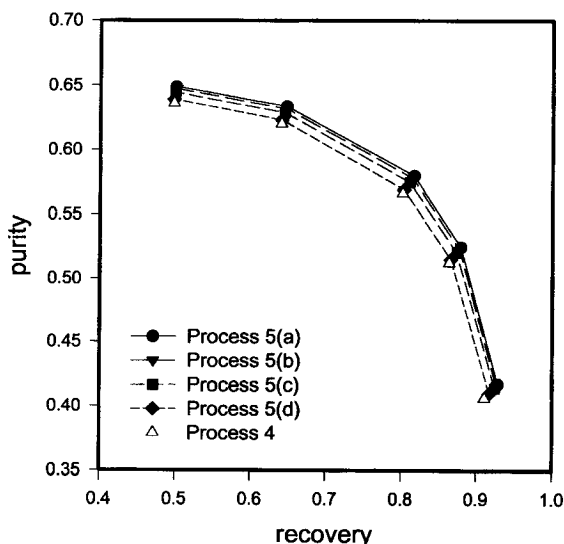


Fig. 10. The effect of final pressure on pressure equalization step.

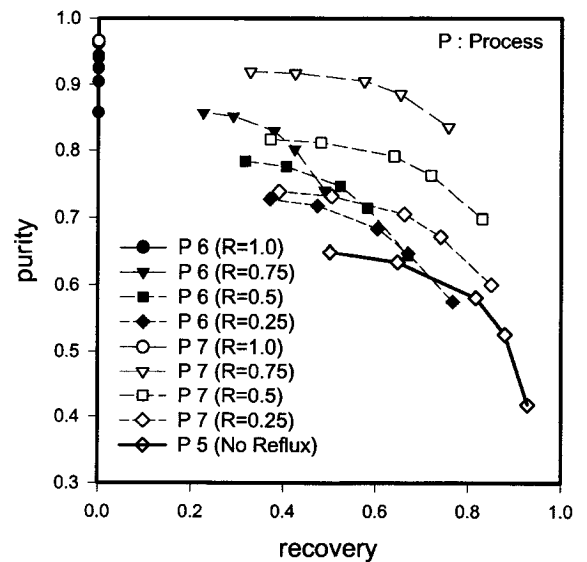


Fig. 11. The effect of rinse step.

압력균등화 단계 이후 탑내에 남아있는 질소를 CO<sub>2</sub>로 치환해 줌으로써 탑내의 CO<sub>2</sub>의 농도를 높여주는 역할을 하기 때문이다. 따라서 세정단계는 CO<sub>2</sub> PSA 공정의 순도향상에 가장 중요한 역할을 한다고 할 수 있다. 다만, 세정 직전에 압력균등화단계가 포함된 공정의 성능이 그렇지 않은 것보다 우수한 것은 CO<sub>2</sub> 세정이전에 최대한으로 탑내의 질소를 제거한 경우가 되므로 앞에서 언급한 압력균등화의 영향이라고 할 수 있다. 이와 함께 압력균등화는 생물물 저장 탱크와 탑간의 압력차를 증가시키게 되고 이는 저압에서 N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 상대적인 흡착량 차이가 크다는 이유에서 CO<sub>2</sub>의 재흡착을 촉진시키게 된다. 즉 최적의 성능을 얻기 위해서는 세정과 함께 압력균등화 단계의 도입이 필수적이다.

결과적으로 압력균등화 단계의 도입은 감압시 CO<sub>2</sub>가 손실되는 양을 줄이고 조업비용을 줄일 수 있다는 장점이외에도 공정의 동특성을 변화시켜 세정단계의 효과를 증가시킴으로써 성능향상에 매우 큰 도움을 준다는 사실을 확인할 수 있었다. 이러한 이유에서 압력 균등화 단계가 도입되지 않은 공정(공정 6)에 비해 회수율은 5-20%, 순도는 5-10%까지 향상되었다.

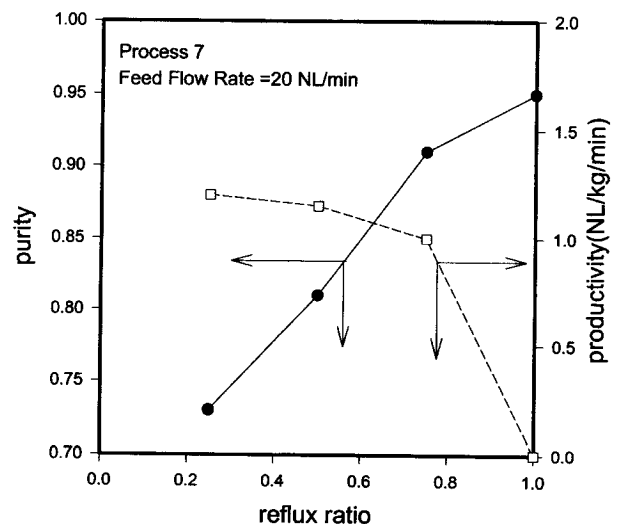


Fig. 12. The effect of reflux ratio.

이와 더불어 환류비도 공정의 성능에 많은 영향을 미치게 되는데 세정단계에서의 환류비의 증가에 따라 회수율은 감소하지만 순도에 비해 감소 폭이 작아 세정단계의 도입은 전체적으로 성능을 향상시킬 수 있었다. 공정 7을 대상으로 공급물 유량이 20SLPM일 때 환류비에 따른 영향을 Fig. 12에 나타내었다. 환류비가 증가함에 따라 순도는 증가한 반면 생산성은 감소하는 현상을 보였으며 환류비 0.75에서 CO<sub>2</sub> 회수율이 33%일 때 순도 92%의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었다. 따라서 일정한 조업조건에서 원하는 성능을 얻기 위해서는 조업 변수로서 환류비를 적절히 조절하는 것이 중요하다.

#### 5-6. 공급물 유량의 영향

이상의 모든 결과에서 유량의 증가에 따라 성능이 향상되는 현상을 볼 수 있었다. 그렇다면 무조건 유량을 증가시키면 좋은지를 알아보기 위하여 일정한 환류비를 기준으로 유량의 변화에 따른 성능을 비교하여 영향을 살펴보았다. 일반적으로 유량이 증가함에 따라 흡착제에 대한 CO<sub>2</sub>의 흡착 정도가 증가하여 순도와 생산성은 증가하게 된다. 일반적으로 약흡착성분의 분리를 목적으로 할 경우에는 유량 및 조업시간을 줄임으로서 순도를 높일 수 있으며 반대로, 강흡착성분의 분리가 목적인 경우에는 흡착탑을 충분히 포화시킬수록 높은 순도를 얻을 수 있다[1]. 본 연구의 결과에서도 유량의 증가는 공급하는 전체 CO<sub>2</sub>의 양을 증가시키게 되어 순도를 향상시키는 경향을 볼 수 있었다. 그러나, 흡착탑의 크기에 따라 전체 흡착량이 정해지기 때문에 무한정 유량을 늘릴 수는 없으며 조업시간 동안 흡착탑이 포화되는 유량 이상이 되면 유량증가에 따른 성능향상은 더 이상 기대할 수 없게 된다. 유량이 20SLPM인 경우 파과곡선에 의하면 파과시간이 300초 정도이나 본 연구에서는 순환조업을 고려하여 흡착시간을 180초로 계산하였다. 공정 7을 대상으로 환류비가 0.75일 때의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 유량증가에 따라 순도와 생산성이 증가하는 경향을 보이다가 유량이 15SLPM 이상이 되면 거의 변화가 없었다. 이는 흡착탑이 포화되는 시점으로 보이며 이를 확인하기 위하여 서로 다른 유량에서의 흡착시간에 따른 공정의 성능 변화를 알아보았다. 이때의 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 유량이 20SLPM인 경우는 흡착시간이 120초 정도일 때 최대의 성능을 보이다가 점차 감소하는 경향을 볼 수 있으며 유량이 10SLPM인 경우는 약 두 배 정도의 시간이 필요함을 알 수 있다. 따라서, 전체 CO<sub>2</sub>의 흡착량으로 계산하면 약 7-8l

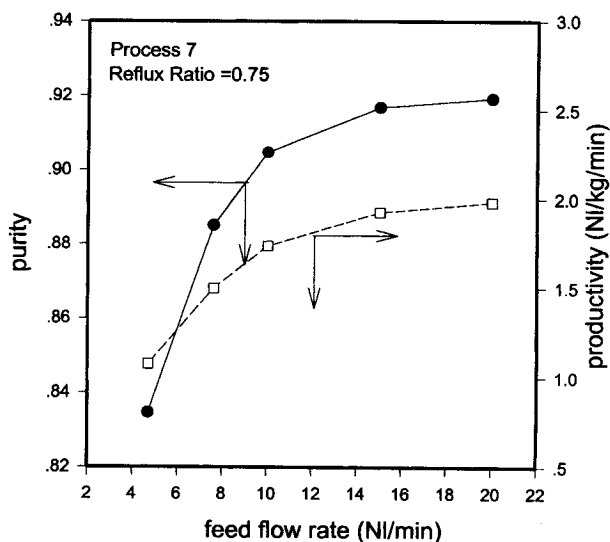


Fig. 13. The effect of feed flow rate at constant reflux ratio.

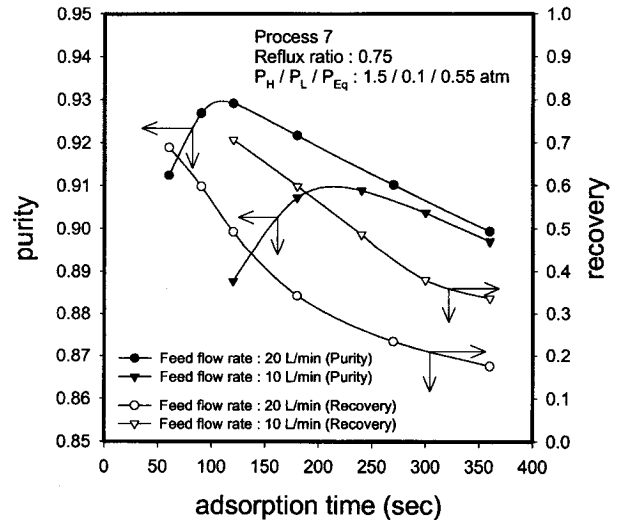


Fig. 14. The effect of adsorption step time.

정도의 양이 되며 이 양이 흡착탑내에 흡착할 수 있는 최대의 CO<sub>2</sub> 흡착량이 된다. 이때의 최대 순도는 유량 20SLPM에서 흡착시간이 120초일 때 93%였으며 이때의 회수율은 49%를 보였다. 이와 같은 결과로부터 PSA 공정에 있어서 흡착시간내에 흡착탑이 포화되지 않는 범위내에서 공급물의 유량이 클수록 CO<sub>2</sub>의 회수공정의 성능향상에 유리함을 알 수 있었다.

#### 5-7. 탈착압력의 영향

마지막으로 PSA 공정 조업에 있어서 중요한 조업변수인 조업압력의 영향을 살펴보았다. Fig. 15에 보인 바와 같이 공정 7에 대해서 환류비가 0.75, 흡착시간 180초일 때 일정한 흡착압력  $P_H=1.5$  atm에 대해 탈착압력  $P_{EV}=0.3, 0.1, 0.05$  atm을 비교하였는데 탈착압력의 변화에 성능이 크게 의존함을 알 수 있다. 이것은 흡착압력과 탈착압력에서 발생하는 흡착량의 차이를 이용해서 원하는 성분을 회수하는 PSA 공정의 기본원리로 설명이 가능하다. 또한 흡착등온선에서 알 수 있듯이 고압보다는 저압에서 상대적인 흡착량의 차이가 크므로 흡착압력을 높이는 것보다 탈착을 가능한 진공에 가깝게 조업하는 것이 유리하다. 공정 7에 있어서 흡착시간 120초, 환류비 0.75일

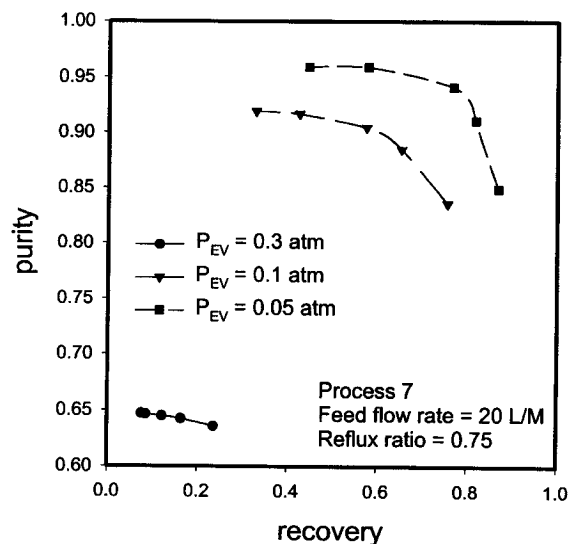


Fig. 15. The effect of evacuation pressure.



때 탈착 압력을 0.05 atm으로 하면 순도 97%의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었으며 이때의 회수율은 55%였다.

## 6. 결 론

연소가스에서 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하기 위하여 활성탄을 이용한 여러 가지 PSA 공정을 구성하고 모사를 통해 각 공정을 비교, 분석하였다. 대상공정으로 삼은 공정들의 모사를 통해 향류감압, 압력균등화단계와 세정단계를 결합하여 공정을 구성하였을 때 가장 우수한 결과를 얻었다.

우선 공정의 성능 향상을 위하여 조업압력에서 상압까지 감압단계를 거치는 것이 유리함을 알 수 있었고 이때 방향은 공급물의 흐름과 같은 방향에서 가장 좋은 결과를 보였다. 손실되는 CO<sub>2</sub>를 줄이기 위해 도입된 압력균등화단계는 회수율뿐만이 아니라 탭내에 존재하는 성분들의 재분배 효과로 인해 순도 역시 증가시켜 성능향상에 중요한 역할을 함을 확인하였다. 특히 압력균등화단계는 최종압력에 따라 성능의 차이를 보이는데 연결되는 탭간의 압력이 같아질 때 가장 좋은 결과를 보였다. 순도를 증가시킬 목적으로 도입된 세정단계를 통해 약 30%이상 증가효과를 얻을 수 있었다. 세정단계에서는 환류비가 순도 향상에 많은 영향을 미침을 알 수 있었는데 세정단계에 도입되는 환류비의 증가에 따라 순도는 증가하지만 회수율은 감소하였다. 또한 CO<sub>2</sub>가 회수되는 진공단계의 탈착압력에 따라 성능이 크게 좌우됨을 알 수 있었는데 압력비가 커질수록 성능이 우수함을 확인하였다. 그리고 공정의 조업에 있어서 공급물의 유량은 흡착탑이 포화되지 않는 범위에서 가능한 클수록 유리함을 알 수 있었다. 이상의 조업조건으로부터 순도 97%의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었는데 이때의 회수율은 55%였다.

## 감 사

본 연구과제는 한국 전력연구원의 지원아래 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

$b_i$	: Langmuir parameter [atm <sup>-1</sup> ]
$C_i$	: gas concentration of component i [mol/cm <sup>3</sup> ]
$C_{total}$	: total gas phase concentration [mol/cm <sup>3</sup> ]
$C_{ps}$	: heat capacity of adsorbent [J/g/K]
$C_{pg}$	: specific heat of gas mixture [J/g/K]
$\Delta H_i$	: heat of adsorption of component i [kJ/mol]
$k_i$	: overall mass transfer(LDF) rate coefficient of component i [s <sup>-1</sup> ]
$L$	: bed height [cm]
$q_i$	: amount adsorbed of component i on the solid phase [mol/g]
$q_i^*$	: amount adsorbed of component i in the equilibrium with gas phase [mol/g]
$q_m$	: Langmuir parameter [mol/g]

$R$	: gas constant [cm <sup>3</sup> atm/gmol/K]
$t$	: time [s]
$t_1$	: Langmuir parameter [mol/g]
$t_2$	: Langmuir parameter [mol/g]
$t_3$	: Langmuir parameter [atm <sup>-1</sup> ]
$t_4$	: Langmuir parameter [K]
$T$	: temperature [K]
$T_0$	: feed temperature [K]
$u$	: interstitial gas velocity [cm/s]
$u_{OH}$	: interstitial velocity of feed gas [cm/s]
$u_{OR}$	: interstitial velocity of rinse gas [cm/s]
$y_{EQ,i}$	: mole fraction of component i fed in pressurized equalization step
$y_{feed,i}$	: mole fraction of component i fed in gas mixture
$y_{product,i}$	: mole fraction of component i fed in rinse step
$z$	: position in the bed [cm]
$\rho_g$	: density of gas mixture [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	: density of adsorbent [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_{bulk}$	: bulk density [g/cm <sup>3</sup> ]
$\epsilon$	: bed porosity [-]

## 참고문헌

1. Ruthven, D. M., Farooq, S. and Knaebel, K. S.: "Pressure Swing Adsorption", VCH, New York(1994).
2. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process", Butterworths, Boston(1987).
3. Doong, S.-J. and Yang, R. T.: *AIChE J.*, **32**, 397(1986).
4. Kim, W. G., Yang, J., Han, S., Cho, C., Lee, C.-H. and Lee, H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 503(1995).
5. Yang, J., Cho, C., Back, K. H. and Lee, C.-H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 545(1997).
6. Suh, S. S. and Shin, C. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 414(1994).
7. Kikinides, E. S., Yang, R. T. and Cho, S. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2714(1993).
8. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., Cho, S. H. and Yang, R. T.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591(1995).
9. Hassan, M. M., Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2037(1987).
10. Jhang, Y.: M. S. Dissertation, Sogang Univ., Seoul, Korea(1997).
11. Karanth, N. G. and Hughes, R.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 197(1974).
12. Farooq, S., Hassan, M. M. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1017(1988).
13. Press, W. H. and Fannery, B. P.: "Numerical Resioes in C", Cambridge University Press, London(1990).
14. Sun, L. M. and Meunier, F.: *AIChE J.*, **37**, 244(1991).