

산화칼슘을 이용한 합성가스내의 이산화탄소 분리반응 특성

김재권 · 유경선* · 박태진** · 송병호*** · 이재구**** · 김재호**** · 한 춘†

광운대학교 화학공학과, *환경공학과
**한국과학기술연구원 청정기술연구센터
***군산대학교 화학공학과
****한국에너지기술연구원, 가스화활용연구팀
(2002년 3월 15일 접수, 2002년 8월 1일 채택)

Reaction Characteristics of CO₂ Separation from a Syngas Using CaO

Jae Kwon Kim, Kyung Seun Yoo*, Tae Jin Park**, Byung Ho Song***,
Jae Goo Lee****, Jae Ho Kim**** and Choon Han†

Department of Chemical Eng., *Department of Environmental Eng.,
Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

**Clean Technology Research Center, Korea Institute of science and Technology, Seoul 136-791, Korea

***Department of Chemical Eng., Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

****Gas Application Research Team, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received 15 March 2002; accepted 1 August 2002)

요 약

가연성 폐기물 가스화반응으로 생성되는 합성가스내의 이산화탄소를 제거하기 위하여, 열중량 분석기와 고정층 반응기내 산화칼슘을 이용한 이산화탄소의 분리반응 특성을 고찰하였다. 산화칼슘과 이산화탄소의 반응은 생성층 확산율속 영역에서 수축핵 반응모델의 속도식과 잘 일치하였으며 반응차수와 활성화 에너지는 각각 1.95, 104 kJ/mol 이었다. 산화칼슘과 이산화탄소의 반응성은 반응압력이 증가하여도 크게 변화하지 않았으며 이는 산화칼슘의 기공크기가 크고 표면고체확산에 의하여 반응이 진행되기 때문으로 사료된다. 합성가스내의 수소와 일산화탄소의 존재는 700 °C 이상의 고온에서는 산화칼슘의 환원반응과 역수정가스반응에 의하여 이산화탄소 제거반응을 방해하지만 반응온도 600 °C 이하에서는 이산화탄소 제거반응에 영향을 주지 않았다.

Abstract – Reaction characteristics of CO₂ separation have been investigated in a thermogravimetric analyzer and packed bed reactor using CaO for the removal of CO₂ in a syngas produced from the gasification of combustible wastes. Reactions of CaO with CO₂ were fitted well by the rate equation of shrinking core model at the product layer diffusion control regime. Furthermore, the reaction order and the activation energy were found as 1.95 and 104 kJ/mol, respectively. Reaction rates of CaO does not increase with the increase of operating pressures, which might be because CaO has macropores in the particle inside and reaction is carried out by the surface solid diffusion. The presence of H₂ and CO inhibits the CO₂ removal reaction by the water gas shift reaction and reduction of CaO above the temperature of 700 °C. On the other hand, the CO₂ removal reaction was not affected below 600 °C.

Key words: Syngas, Separation, CO₂, CaO, TGA, High Pressure

1. 서 론

산업이 발전함에 따라서 폐기물 발생량도 비례하여 증가하고 있으며 그의 처리에도 많은 관심이 집중되고 있다. 발생폐기물중 폐플라스틱이나 종이, 목재류와 같이 에너지원으로 활용할 수 있는 가연성 폐기물은 그 처리방법의 선정이 환경오염과 경제성에 많은 영향을 미치게 된다.

가연성 폐기물의 소각은 연소속도가 매우 빠르기 때문에 제어가 매우 어려우며 다이옥신류와 같은 매우 유해한 대기오염물질을 발생할 가능성이 높아지게 된다. 다른 처리방법으로 매립을 고려할 수 있으나 이는 매립지반의 약화와 침출수 문제 등을 유발하게 된다. 따라서 보다 효과적인 처리방법의 개발이 요구되고 있으며 최근 가연성 폐기물 가스화 공정을 이용한 합성가스 제조방법이 새로운 대안으로 고려되고 있다[1-6]. 생성된 합성가스를 효과적으로 이용하기 위해서는 미량가스의 정제와 함께 이산화탄소 농도의 효과적인 제어가 동반되어야 한다.

기존의 이산화탄소 분리정제는 주로 상온, 상압에서 다양한 흡착제를

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chan@daisy.kwangwoon.ac.kr

이용하거나 분리막을 이용하여 수행되었으나[7-10], 폐기물 가스화 공정의 경우 고온, 고압에서 운전되기 때문에 이산화탄소의 분리 역시 고온, 고압에서 수행되어야 보다 경제적으로 유리하게 된다. 고온영역에서 이산화탄소의 분리제연구는 주로 CaO , MgO 등의 탄산염을 형성하기 용이한 금속산화물[11-13]이나 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 금속산화물[14]을 이용한 반응특성연구와 유동층 반응기[15]를 이용한 공정연구가 진행되었다. 그러나 합성가스내의 이산화탄소 정제의 경우 합성가스내의 수소와 일산화탄소 존재로 인하여 환원가스에 의한 산화칼슘의 환원반응 영향이 고려되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 가연성 폐기물 가스화 반응에 의하여 생성되는 합성가스내의 이산화탄소를 정제하기 위한 최적 조건을 도출하기 위하여 고온, 고압조건에서 합성가스내에 포함된 이산화탄소와 산화칼슘의 반응특성에 대하여 고찰하고자 한다. 다공성 산화칼슘과 이산화탄소의 반응속도론을 기존의 기고 반응모델을 이용하여 고찰하고 반응속도상수와 활성화 에너지를 결정하고자 한다. 또한 고정층 반응기를 이용하여 고압조건에서 수소와 일산화탄소의 존재가 산화칼슘의 이산화탄소 저감반응에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

CaO 와 CO_2 와의 반응시 반응속도상수와 활성화 에너지를 구하기 위하여 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA-51, TA Instrument)를 사용하였다. CaO 시료를 일정량 열중량 분석기의 시료장착부에 주입하고 질소가스 분위기에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 850°C 까지 승온시켜 30분간 등온상태를 유지하여 시료에 잔존하는 CaCO_3 를 완전히 CaO 로 전환시킨 후 원하는 등온반응온도에서 이산화탄소를 주입하여 등온반응 실험을 진행하였다.

고온, 고압조건에서의 이산화탄소 반응은 Fig. 1에 도시한 고정층 반응기를 이용하였다. 고정층 반응기는 외경 1/2", 길이 200 mm의 stainless steel 316로 구성하였으며, 반응기의 온도제어는 중앙에 K-type의 thermocouple을 이용하여 흡착제에 고정시켜 흡착제의 온도를 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였다. 반응압력은 후단에 있는 back pressure regulator(Tescom 26-1700)를 이용하여 등압조건을 일정하게 유지할 수 있도록 조절하였다. 실험에 사용된 시료는 시약급 CaO 로서 850°C 에서 소성한 후 사용하였으며 시료의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 반응을 방지하기

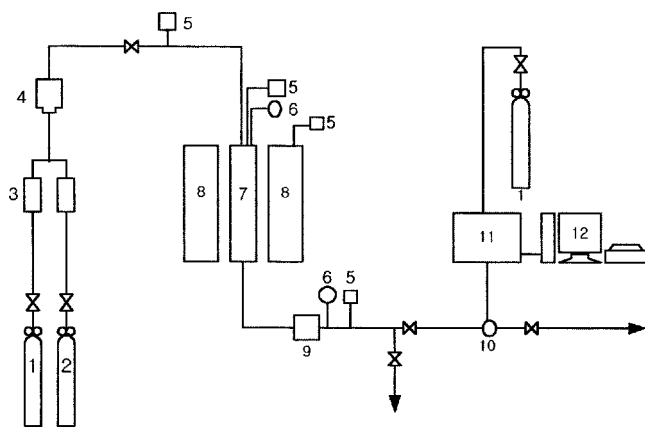


Fig. 1. Experimental apparatus for CO_2 adsorption.

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Ar gas | 7. Tubular reactor |
| 2. CO_2 gas | 8. Furnace |
| 3. Mass flow controller | 9. Back pressure regulator |
| 4. Mixer | 10. 6 port sampling valve |
| 5. Temperature controller | 11. Gas Chromatograph(TCD) |
| 6. Pressure gauge | 12. Computer |

위하여 desiccator 보관하였다[16]. 실험에 공급되는 가스의 유량은 mass flow controller(Bronkhorst)를 이용하여 이산화탄소의 농도가 일정하게 유지 되도록 기체유량을 조절하였으며 배출되는 이산화탄소의 농도는 6 port sampling valve를 이용하여 Gas Chromatography(HP-4890D)에서 측정하였다. Gas Chromatography에는 검출기와 칼럼으로 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 Porapak Q(stainless steel, 1/8", 6ft)를 사용하였다. 반응시료는 X-ray Diffractometer(RINT2000 SERIES)와 BET(NOVA 1000)를 이용하여 시료내의 생성물과 비표면적 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 열중량 분석기를 사용하여 반응온도 750°C 에서, 입도 -0.15 mm 의 CaO 시료량이 초기반응속도에 미치는 영향을 도시한 결과이다. 시료량이 감소할수록 초기 반응속도는 증가하고 일정 시료량 이하에서는 초기반응속도가 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 시료량이 증가할수록 입자사이의 확산저항이 증가하기 때문에 나타나게 된다. 따라서 본 실험에서는 시료의 양을 Fig. 2에서 나타난 결과와 같이 10 mg 이하로 유지하였다.

열중량 분석기 사용 시 반응온도 750°C 에서 가스유량이 CaO 시료와 이산화탄소의 초기반응속도에 미치는 영향을 Fig. 3에 도시하였다. 가스유량 100 ml/min까지 가스유량이 증가할수록 이산화탄소와 CaO 의 초기반응속도는 증가하였고 100 ml/min 이상의 유량에서는 일정한 초기반응속도를 유지하였다. 가스유량 증가에 따른 반응속도의 증가는 기체 경막 확산저항이 감소하기 때문에 나타나며 기체경막 확산저항이 입자 내의 기공확산저항보다 감소하게 되면 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 일정한 반응속도를 유지하게 된다[17].

Fig. 4는 기체유량 100 ml/min, 반응온도 750°C 에서 이산화탄소의 농도가 초기반응속도에 미치는 영향을 도시한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 이산화탄소의 농도가 증가할수록 초기반응속도는 선형적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이산화탄소와 산화칼슘간의 반응차수를 구하기 위하여 초기반응속도와 이산화탄소의 농도를 로그-로그 플롯(log-log plot)하여 기울기를 구한 결과 이산화탄소에 대하여 2차 반응임을 확인하였다.

산화칼슘 입자와 이산화탄소의 반응특성을 고찰하기 위하여 실험결과를 균일반응모델과 수축핵 모델[18]에 적용하였다. 균일반응모델은 반응식 (1)로 정의되며 입자내의 기공확산 저항이 매우 작거나 반응속도가 확산속도 보다 매우 느린 경우에 적용 가능하다. 수축핵 모델의 경우는 확산속도보다 반응속도가 매우 빠른 경우에 적용가능하며 반응식

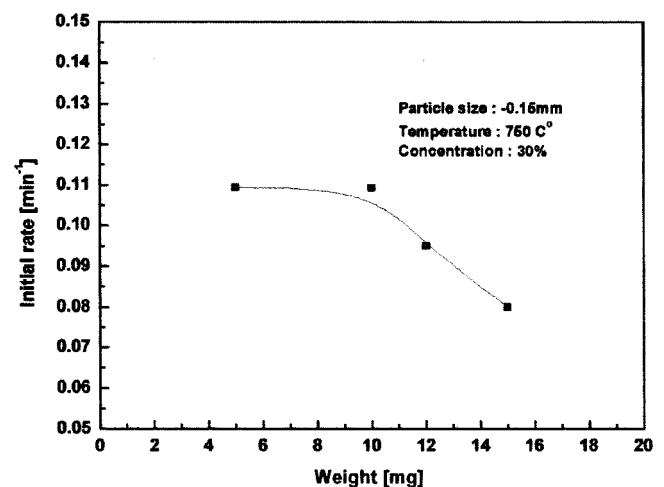


Fig. 2. Effects of CaO load on the initial reaction rate of CaO adsorbent.

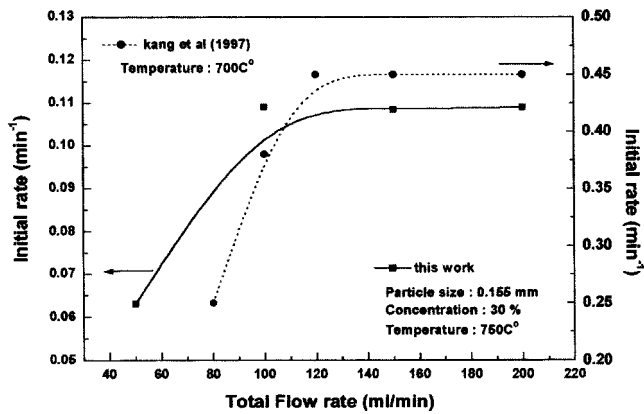


Fig. 3. Effects of gas flow rates on the initial reaction rate of CaO adsorbent.

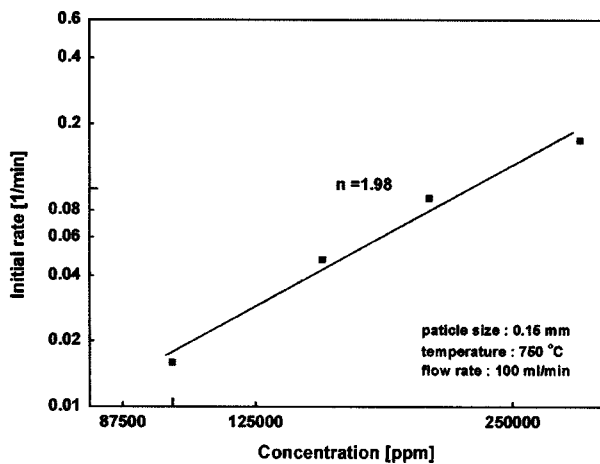


Fig. 4. Effects of CO₂ concentrations on the initial reaction rate of CaO adsorbent.

(2)의 생성층 확산율속인 단계와 반응식 (3)의 화학반응 율속인 단계로 구분되어진다.

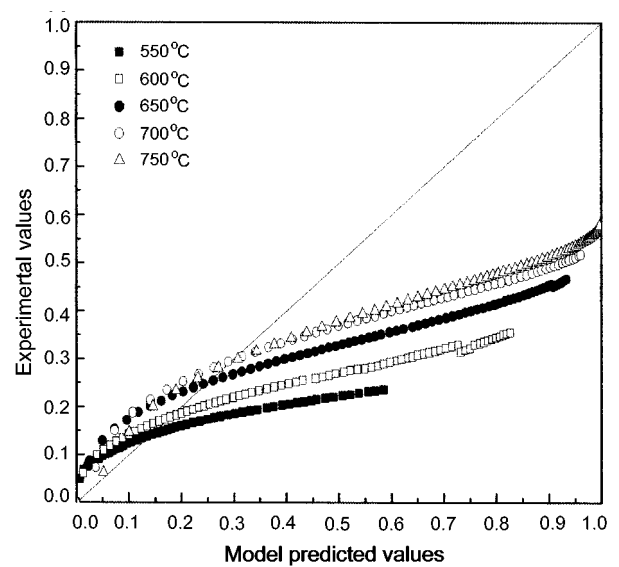
$$\frac{dX_B}{dt} = k_R C_A^2 (1 - X_B) \quad (1)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - 3(1 - X_B^{2/3}) + 2(1 - X_B) \quad (2)$$

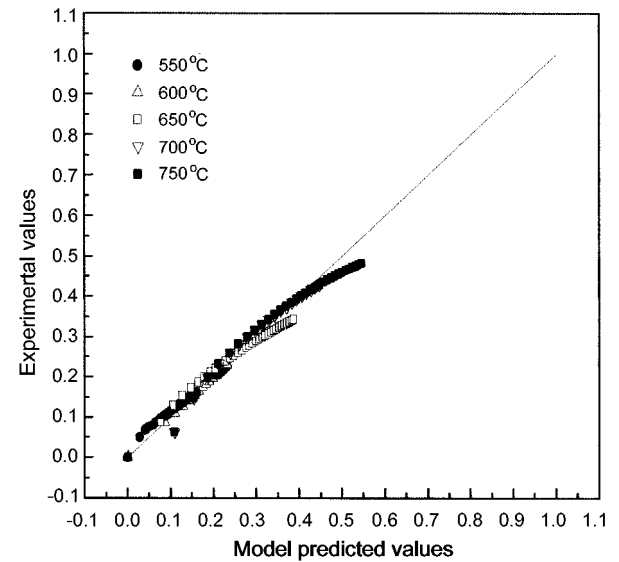
$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (3)$$

각각의 모델 예측치와 실험결과를 비교하여 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5(A)에서 볼 수 있는 바와 같이 균일반응모델 예측치의 경우 실험결과와 큰 차이를 보이고 있으며 이는 균일반응모델의 가정에서 언급한 기공내의 이산화탄소 농도가 일정하게 유지되지 않음을 의미하는 것으로 사료된다. 반면에 Fig. 5(B)에 도시한 수축핵 반응모델의 생성층 확산율속 반응식 (2)를 적용한 결과는 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 이산화탄소와 산화칼슘의 반응에 의하여 생성된 CaCO₃에 의한 확산저항의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 생성층 확산율속의 반응식 (2)를 이용한 경우에도 반응온도가 증가하면 반응후반부로 갈수록 모델 예측치와 실험결과와의 차이가 증가하고 있다. 이는 Bhatia et Perlmutter[19]에 의하여 보고된 바와 같이 산화칼슘의 Tamman온도 이상에서는 산화칼슘의 이동도 증가에 표면 고체 확산이 나타나기 때문으로 사료된다.

수축핵모델을 이용하여 생성층 확산저항이 율속인 단계에서 0.15 mm



(A)



(B)

Fig. 5. Comparison of experimental values with model predicted values. (A: Uniform reaction model, B: Shrinking Core model)

산화칼슘과 이산화탄소의 겉보기반응속도상수와 활성화 에너지를 구하여 Fig. 6에 도시하였다. 생성층 확산이 율속인 단계에서의 활성화 에너지는 104 kJ/mol이었으며 Dedman과 Owen[13]의 활성화 에너지 74 kJ/mol 보다는 높고 Bhatia와 Perlmutter[19]에 의하여 활성화 에너지 176 kJ/mol 보다는 낮은 값을 갖고 있다. Dedman과 Owen[13]의 경우는 활성화 에너지를 구한 온도영역이 200-600 °C 사이로 전체적인 반응의 율속이 화학반응 율속인 범위에서 수행되었으며 본 실험의 경우 반응온도 범위 550 °C-750°C에서 수행되어 보다 확산율속인 단계로 이전되었기 때문으로 사료된다. 일반적인 기고반응의 경우 저온영역에서는 화학반응 율속이 지배적이고 고온영역에서는 확산율속이 지배적이 되며 활성화 에너지가 감소하는 경향을 갖게 된다. 그러나 산화칼슘과 이산화탄소의 반응에서는 확산율속단계의 활성화 에너지가 보다 증가하게 되는 결과를 보이고 있는데 이는 Bhatia와 Perlmutter[19]에 의하여 제시된 바와 같이 확산율속의 반응 메커니즘이 고체표면확산에 의하여 지배되기 때문이다.

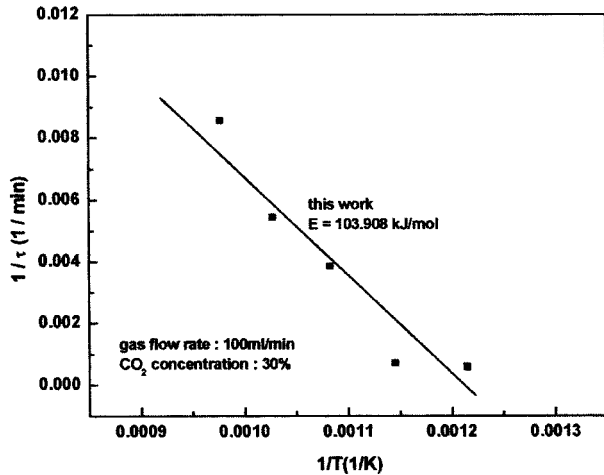


Fig. 6. Arrhenius plots of product layer diffusivity for the reaction of CaO adsorbent.

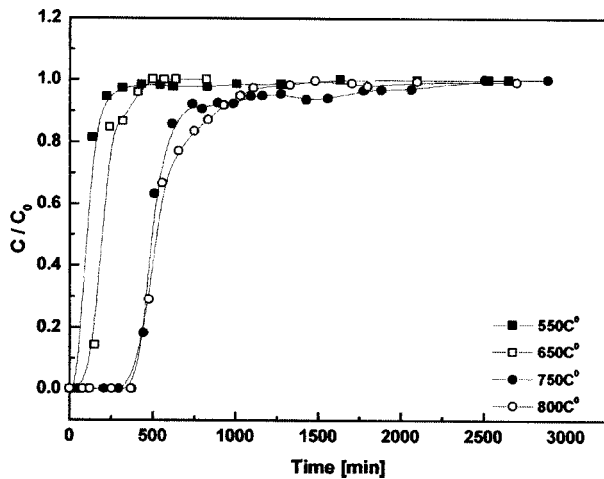


Fig. 7. Variations of outlet CO₂ concentrations as a function of time with reaction temperature.

Fig. 7은 산화칼슘을 장착한 고정층 반응기에서 시간에 따른 이산화탄소의 파과곡선을 반응온도에 따라서 도시한 결과이다. 반응온도 550 °C의 경우 낮은 반응성으로 인하여 반응초기에 출구에서의 이산화탄소 농도가 급격히 증가하며 반응이 종결되고 있음을 보여주고 있다. 반응온도 800 °C에서는 반응초기 산화칼슘과 이산화탄소의 완전한 반응으로 출구의 이산화탄소 농도가 검출되지 않다가 반응시간 7분경에 파과가 시작되어 급격한 농도증가를 보이는 전형적인 파과곡선의 형태를 보여주고 있다. 시간에 따른 파과곡선을 적분하여 산화칼슘 단위질량당 이산화탄소 제거량을 열중량 분석기의 결과와 비교하면 Table 1에 보인 것과 같이 열중량 분석기에서의 제거량이 높은 결과를 보여주고 있다. 이러한 차이는 열중량 분석기의 경우 입자층내에서 일정한 가스농도가 유지되지만 고정층 반응기의 경우 이산화탄소의 농도는 반경방향 분포를 갖게 되고 층내에서의 확산속도가 열중량 분석기보다 낮아지게 되어 나타나는 것으로 사료된다.

반응압력의 영향을 고찰하기 위하여 반응압력이 산화칼슘의 이산화탄소 제거량에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 활성탄을 이용하여 저온에서 흡착실험을 수행한 결과 반응압력이 증가할수록 흡착제의 흡착량이 증가하게 된다. 그러나 산화칼슘을 이용하여 이산화탄소 제거실험을 수행한 경우 반응온도 550 °C와 750 °C 모두 반응압력 증가에 따라서 제거량의 증가가 크게 나타나지

Table 1. CO₂ removal capacities of CaO measured in different reactor systems

	Temperature(°C)	Amount adsorbed(g/g)
TGA	550	0.18
	650	0.41
	750	0.45
	800	0*
Packed bed reactor	550	0.08
	650	0.14
	750	0.31
	800	0.32
	850	0.32

*: Non-adsorption

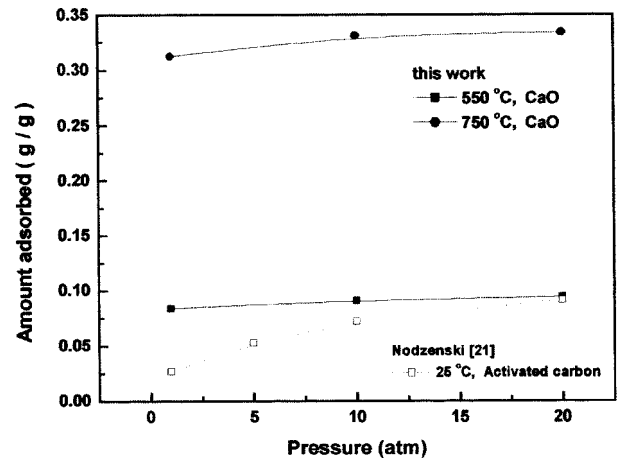


Fig. 8. Variations of outlet CO₂ concentrations as a function of time with reaction pressure.

않음을 확인할 수 있었다. 이러한 차이는 활성탄의 경우 입자내의 기공 크기가 매우 작아 가압조건인 경우 이산화탄소의 기공확산속도가 크게 증가하지만 산화칼슘의 경우 기공크기가 비교적 크기 때문에 탄산칼슘이 생성되었음에도 불구하고 반응성에는 크게 영향을 주지 않는 것으로 사료된다.

고정층 반응기에서 합성가스내에 포함된 일산화탄소 및 수소의 영향을 평가하기 위하여 CO₂/CO/H₂ 혼합가스를 이용하여 산화칼슘의 이산화탄소 정제능을 평가하였다. 이산화탄소의 농도는 30%로 일정하게 유지하고 CO의 농도와 H₂의 농도를 각각 15%로 유지하여 CaO의 이산화탄소 저감실험을 수행한 결과를 Fig. 9(A)와 (B)에 도시하였다. Fig. 9(A)에서 볼 수 있는 바와 같이 CO를 포함하고 있는 합성가스의 경우 반응온도 700 °C까지 CO₂ 저감능력이 큰 차이를 보이지 않고 있으나 반응온도 800 °C에서는 이산화탄소 저감율이 급격하게 감소하고 있음을 볼 수 있다. 특히 초기의 이산화탄소 농도가 급격하게 상승하고 있는 것은 CaO-CO₂의 반응과 함께 CaO-CO 반응에 의한 환원반응이 진행되어 CO₂가 발생되는 것으로 사료된다. H₂가 포함된 합성가스의 경우는 반응온도 600 °C까지는 큰 차이를 보이지 않으나 반응온도 700 °C 이상에서는 CO와 같은 환원능을 갖는 것으로 나타나고 있다. 특히 반응온도 800 °C에서는 수소에 의한 환원반응이 지배적으로 일어나고 있음을 보여주고 있다.

주입된 수소는 CaO의 환원반응에 소모되어 수분으로 전환되며 지속적으로 이산화탄소의 소모가 발생한다는 것은 결과적으로 이산화탄소와 수소의 기상반응이 진행되고 있음을 암시하는 결과로 해석된다. Fig. 10에 H₂와 CO의 농도변화를 도시하였다. 일산화탄소의 경우는 반응시간이 지남에 따라서 배출농도가 감소하며 일산화탄소에 의한 환원반응

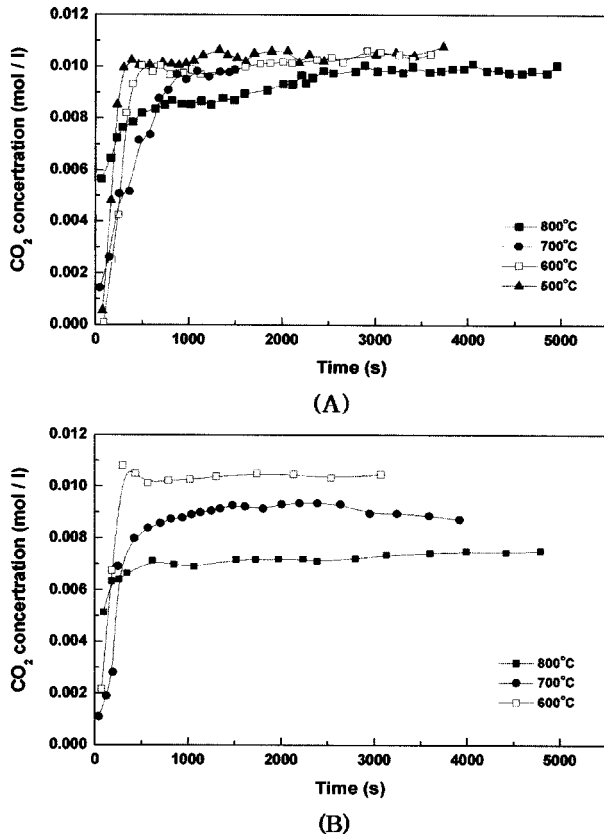


Fig. 9. Variations of outlet CO_2 concentrations with reaction temperature.
(A: $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ mixture, B: $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ mixture)

의 진행을 보여주고 있다. 수소의 경우 낮은 반응온도에서는 초기의 급격한 농도감소가 나타난 후 서서히 농도가 상승하며 환원반응의 종결을 보여주고 있다. 그러나 반응온도 800°C 에서는 상당시간이 경과하여도 수소의 초기농도 0.006 mol/l 수준을 회복하지 못하고 있으며 동시에 Fig. 9(B)에서 보인바와 같이 이산화탄소의 농도 역시 주입농도의 30% 정도가 지속적으로 반응에 참여하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 주입된 수소와 이산화탄소의 반응으로 물과 일산화탄소가 생성되는 역수성가스 반응에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 반응 초기에는 CaO 의 환원반응이 진행되며 수소가 소비되지만 반응후반에는 역수성 반응에 의하여 수소와 이산화탄소가 소비되며 물과 일산화탄소를 생성하는 것으로 사료된다. 역수성 반응은 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{Ar}$ 혼합가스에서도 적게나마 파악되며 환원반응에 의하여 생성된 물이 역수성 반응에 참여하며 수소를 발생시키고 있다.

4. 결 론

가연성 폐기물 가스화로부터 발생하는 합성가스내의 이산화탄소를 효과적으로 제어하기 위하여 열중량 분석기와 고정층 반응기를 이용하여 고온, 고압조건에서 산화칼슘과 이산화탄소의 반응실험을 수행하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) CaO 와 CO_2 의 반응은 생성층 확산속인 수축핵 반응모델로 해석되었으며 이산화탄소의 반응차수와 활성화 에너지는 각각 1.95, 104 kJ/mol 이었다.

(2) CaO 와 CO_2 의 반응에 있어서 반응압력은 산화칼슘의 이산화탄소 제거능에 큰 영향을 주지 못하였으며 이는 산화칼슘 입자의 평균기공

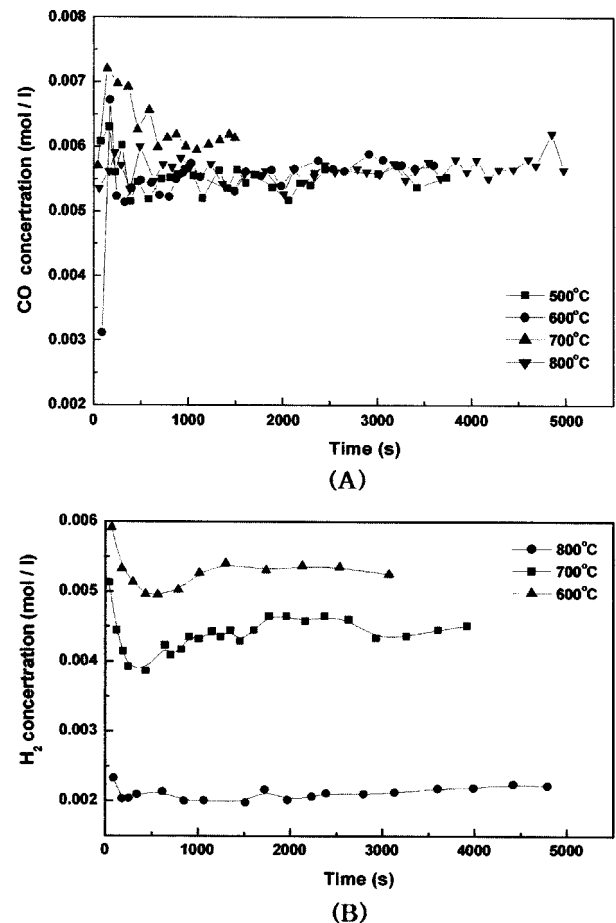


Fig. 10. Variations of outlet CO and H_2 concentrations with different feed compositions.
(A: $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ mixture, B: $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ mixture)

크기가 크고 후반의 느린 반응영역이 고체 확산에 의하여 진행되기 때문으로 사료된다.

(3) 합성가스내에 포함된 일산화탄소의 경우 산화칼슘의 환원반응이 800°C 이상에서 진행되었으며 그 이하의 온도에서는 이산화탄소 제거 반응에 큰 영향을 주지 못하였다. 그러나 수소의 경우 700°C 영역에서 산화칼슘의 환원반응과 역수성 반응에 의한 수소의 소모가 진행되므로 산화칼슘을 이용한 합성가스내의 이산화탄소 제거반응은 600°C 영역에서 진행되어야 한다.

참고문헌

- Ohshim, J., Kwangdoeg, J. and Sunghwang, H.: *Appl. Catal. A.*, **135**, 273(1996).
- Kellner, C. S.: *J. Catal.*, **71**, 296(1981).
- Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B. and Kobylinski: *J. Catal.*, **65**, 407(1979).
- Xu, B. Q. and Sachtler, M. H.: *J. Catal.*, **180**, 194(1998).
- William, S. E., Gar, B. H. and David, M. M.: *J. Catal.*, **175**, 175(1998).
- Nancy, B., John, G. and Ekerdt: *J. Catal.*, **101**, 90(1986).
- Haefner, D. L. and Thodos, G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 498(1986).
- Aloke, K. G., Amar, N. S. and Binoy, R. M.: *J. Catal. Chem. Eng.*, 997(1999).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process," Butterworth

- Publishers, Boston, U.S.A(1987).
10. Otowa, T., Yamada, M., Tanibata, R., Kawangami, M., Vansant, E. F. and Dewolfs, R.: Elsevier, 263, New York(1990).
11. Veley: *J. Chem. Soc.*, **63**, 821(1893).
12. Proks and Siske: *Chem. Zvesti*, **12**, 275(1958).
13. Owen, A. J. and Dedman A. J.: *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2027(1961).
14. Tatsuro, H., Hiroaki, H., Takehisa, F., Yukio, K. and Toshiaki, M.: *Appl. Cata. A.*, **167**, 195(1998).
15. Shimizu, T., Hiramata, T., Hosoda, H., Kitano, K., Inagaki, M. and Tejima, K.: *Chem, Eng, Res & Des*, **77**, 62(1999).
16. Dario, B. and Luigi, B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 8(1980).
17. Octace Levenspiel: "Chemical Reaction Engineering-Third Edition," (2001).
18. Yagi, S. and Kunii, D.: "Fifth International Symposium on Combustion Reinhold," New York(1955).
19. Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D.: *AIChE J.*, **29**, 79(1983).
20. Kang, S. H., Lee, Y. W., Kang, Y., Han, K. H., Lee, C. K. and Jim, G. T.: *Korean J. Chem, Eng.*, **35**, 642(1997).
21. Nodzen'ski, A.: *Fuel*, **77**, 1243(1998).