

수용액에서의 질소산화물 흡수

I. 다공판탑의 흡수효율

이후근 · 정명수 · 전관식 · 박현수

한국에너지연구소

(1985년 12월 21일 접수, 1986년 5월 21일 채택)

NO_x Absorption into Aqueous Solutions

I. Absorption Efficiency of NO_x for a Sieve Tray Column

Hoo Kun Lee, Myeong Soo Cheong, Kwan Sik Chun, and Hyun Soo Park

Korea Advanced Energy Research Institute

(Received 21 December 1985; accepted 21 May 1986)

요 약

다공판탑을 이용하여 물에 의한 질소산화물의 흡수에 관한 연구를 수행하였다. 질소산화물의 농도, 기체의 유량, 다공판의 기공율의 변화에 따른 질소산화물의 흡수효율을 측정·분석하였다. 질소산화물이 물에 흡수되는 과정은 H₂O와의 화학반응을 수반하여 액상에서 HNO₃와 HNO₂를 생성하고 생성된 HNO₂는 HNO₃와 NO로 분해되며 분해된 NO는 단사이의 공간에서 담체로 사용된 공기중 산소와 반응하여 NO₂로 산화되는 과정이 흡수탑의 단내에서 반복된다고 하여 전개한 흡수모델로부터 얻은 이론값과 실험치를 비교한 결과 비교적 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

Abstract—An absorption efficiency of sieve plate column to remove nitrogen oxides with water was studied. The experimental tests were conducted at varying system conditions such as gas concentrations, flowrates as well as sieve porosities. The data collected from experimental measurements were analysed to give an account of nitrogen oxides removal efficiencies.

The absorption process was supposed to accompany chemical reaction of No_x with water to produce HNO₃ and HNO₂ in the liquid phase. The subsequent dissociation of HNO₂ resulting in the formation of HNO₃ and giving off gas product NO, the latter is oxidized in the free board by O₂ of air flow thus completing the process. It is assumed that this process repeats in the course of absorber operation.

The validity of the theoretical model proposed in this study was shown by the good agreement with experimental results.

1. 서 론

질소산화물(NO_x)은 질산제조공장, 비료공장, 섬

유공장등의 산업시설에서 배기가스로 다량 발생되어 주변 환경의 대기오염을 유발할 뿐 아니라, 시설 및 장치등을 부식시키는 요인이 되므로 가능한

한 질소산화물은 제거되어야 한다. 질소산화물의 제거방법으로는 질소산화물을 암모니아와 반응시켜 무해한 N₂와 H₂O로 분해시키는 기체촉매 환원법과 물이나 알칼리 용액으로 질소산화물을 흡수, 제거하는 방법등이 있지만, 이 가운데서 물에 의한 흡수는 배기가스중 질소산화물을 제거할 수 있을 뿐 아니라 부산물로 얻어지는 질산을 회수·재사용할 수 있어 자원의 재활용측면에서도 바람직하다.

질소산화물이 물에 흡수되는 기구중 Chamber와 Sherwood[1]는 흡수속도가 기체속도의 0.8승에 비례하기 때문에 기상의 저항이 흡수속도를 지배한다고 하였고, Wendel과 Pigford[2]는 기체와 액체의 유량을 변화시켜 기액접촉시간의 변화에 따라 반응속도에 미치는 영향을 조사하였지만 접촉시간의 변화에 따른 영향은 없다고 하여 N₂O₄의 가수분해(hydrolysis)가 율속과정(ratecontrolling step)이라고 하였다.

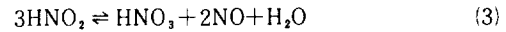
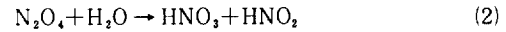
질소산화물의 흡수장치로는 충전탑, 포중탑, 다공판탑등이 있다. 본 연구에서는 비교적 장치가 간결하고 설치비가 저렴하며 흡수효율이 양호한 다공판탑을 이용하여 대기압하에서 질소산화물의 주입농도변화 및 기체와 액체의 유량변화에 따른 질소산화물의 흡수효율을 측정·분석하여 다공판탑을 이용한 질소산화물의 흡수계산모델로부터 얻은 이론치와 비교·검토하였다.

2. 이 론

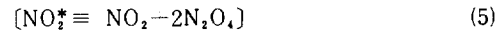
질소산화물은 NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅등으로 존재하면서 상온에서는 NO₂와 N₂O₄가 함께 평형상태로 유지되고 있다[3, 4, 5]. 질소산화물이 물에 흡수되는 현상을 알기 위해서는 먼저 질소산화물중 N₂O₃과 N₂O₄가 흡수반응을 지배하는 것으로 나타나 있으나 질소산화물의 농도가 1,000ppm 이하이고 NO의 농도가 NO₂농도에 비하여 높을 경우 질소산화물의 흡수에 N₂O₃의 흡수를 고려하여야 한다[6, 7]. 그러나 본 실험에서는 질소산화물의 주입농도를 5,000-200,000 ppm으로 하여 질소산화물의 농도를 높게 하였고 보유탱크에서 NO를 NO₂로 산화하여 NO와 NO₂의 농도비를 매우 낮게 하여 흡수실험을 수행하였기 때문에 N₂O₃에 의한 흡수

반응은 무시하였다.

물에 의한 질소산화물의 흡수반응기구에는 여러 연구자들에 의해서 여러가지 기구들이 제시되었으나, 아직까지 명확히 규명되어 있지 않는 상태이지만 흡수반응기구중에서 N₂O₄의 평형이동속도와 기상에서 확산저항과 N₂O₄가 물에 가수분해되는 기구가 주 지배기구로 알려져 왔다[1, 2, 8, 9]. 지금까지 알려진 물에 의한 질소산화물의 흡수반응중 대표적인 흡수반응식을 열거하면 다음과 같다[10, 11, 12].



위 기구에 따라 흡수반응이 일어나는 과정을 Fig. 1에 도시하였다. 기상에서 NO₂와 N₂O₄는 상온에서 micro-second 이내에 평형에 도달하므로[4, 5] 기상 평형상태하에서 존재하는 NO₂농도와 N₂O₄농도의 2배의 합을 Chemical NO₂(NO₂^{*})라 정의하고 다음과 같이 표시할 수 있다[13, 14].



기상에서 평형상태로 존재하는 NO₂와 N₂O₄중에서 물에 용해되는 주 흡수종은 N₂O₄이고 식(2)와 같이 N₂O₄가 물에 흡수되는 반응은 빠른 의사 1차반응(fast pseudo 1st order reaction)이다[1, 12, 15]. N₂O₄가 가수분해되어 생성된 HNO₂는 식(3)의 평형관계식과 같이 분해되어 HNO₃와 NO를 생성하고[16], 생성된 NO는 기상으로 확산되어 O₂와 반응하여 NO₂로 산화된다. 이때 NO의 산화 반응은 3차 기상반응이고 50℃ 이하에서 역반응은 일어나지 않는다[17]. 기상에서 평형상태로 존재하는 NO₂

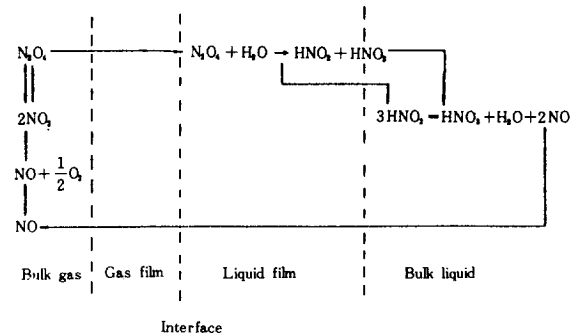


Fig. 1. Model for describing mass-transfer and chemical reaction phenomena.

와 N_2O_4 의 평형상수는 다음식으로 표시된다.

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} \quad (6)$$

또한, K_p 값은 온도의 함수로서 다음 식으로 나타낼 수 있다[5].

$$K_p = 1.46 \times 10^9 \exp\left[-\frac{6866}{T}\right] \quad (7)$$

평형상태로 존재하는 NO_2 와 N_2O_4 의 분압은 해리도와 NO_2^* 분압의 관계식으로 표시하면 다음과 같다.

$$P_{NO_2} = \alpha P_{NO_2}^* \quad (8)$$

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{2} P_{NO_2}^* \quad (9)$$

식(8)과 (9)를 식(6)에 대입하여 정리하면, α 는 다음 식으로 표시된다.

$$\alpha = \frac{-K_p + K_p \sqrt{1+8P_{NO_2}^*/K_p}}{4P_{NO_2}^*} \quad (10)$$

위 관계식으로부터 평형상태로 존재하는 NO_2 와 N_2O_4 의 분압을 계산할 수 있다.

2 - 1. N_2O_4 의 흡수반응

질소산화물중에서 N_2O_4 의 용해도가 NO_2 에 비하여 대단히 크고, 기체흡수에 Penetration 이론이 적용되고, 기액접촉면에서 분압은 Henry 법칙이 적용되고, bulk liquid에서 N_2O_4 의 농도는 무시되고 물질전달의 저항이 액막에서 존재한다고 가정하면 물에 의한 질소산화물의 흡수속도는 다음 식으로 표시할 수 있다[1, 5, 18, 19].

$$\bar{R}_{NO_2}^* = 2 \left(\frac{\sqrt{DK_2}}{H} \right)_{N_2O_4} P_{N_2O_4} \quad (11)$$

$\left(\frac{\sqrt{DK_2}}{H} \right)_{N_2O_4}$ 의 값은 Hoftyzer와 Kwanten[5]이 흡수용액의 산도가 증가함에 따라서 $\left(\frac{\sqrt{DK_2}}{H} \right)_{N_2O_4}$ 가 감소하는 것을 고려하여 실험적으로 유도한 다음 식으로부터 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{\sqrt{DK_2}}{H} \right)_{N_2O_4} = 10^{(-0.5198 - \frac{745.31}{T})} \cdot \exp(-0.0375 C_{HNO_2}) \quad (12)$$

N_2O_4 의 가수분해는 기액접촉면에서 일어나므로 N_2O_4 의 흡수속도는 기액접촉면적에 비례한다. 다공판탑의 포말(froth)에서 N_2O_4 의 흡수반응이 다

음과 같은 가정하에서 일어난다고 하면

- ① 다공판탑의 포말은 잘 혼합되며
- ② 탑내의 기체는 이상기체이며 역혼합은 없고
- ③ 등온과정이다.

정상상태에서 포말의 단위부피당 NO_2^* 의 흡수에 따른 물질수지식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$P_{NO_2^*, in} = P_{NO_2^*, out} + \frac{\bar{R}_{NO_2}^* a RT V_{froth}}{G} \quad (13)$$

기액접촉면적은 다음과 같이 Kochetov[20]가 제의한 실험식으로부터 구할수 있다.

$$a = 390 VG^{0.4} \quad (14)$$

$P_{NO_2^*, out}$ 은 NO_2^* 의 전환율을 사용하여 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$P_{NO_2^*, out} = P_{NO_2^*, in} (1-X) \quad (15)$$

식(15)를 식(13)에 대입하고 정리하면 X는 다음과 같이 얻어진다.

$$X = \frac{\bar{R}_{NO_2}^* a RT V_{froth}}{G \cdot P_{NO_2^*, in}} \quad (16)$$

2 - 2. HNO_2 분해

N_2O_4 의 가수분해로 생성된 HNO_2 는 다음과 같은 가정하에서 식(3)과 같이 분해된다고 하자

- ① 포말은 잘 혼합되며
- ② 기체는 이상기체이며
- ③ 액체의 유량변화는 거의 없고 질산농도는 일정하다.

HNO_2 의 분해반응은 비교적 빠르고 평형상수는 다음 식으로 표현된다[16].

$$K_3 = \frac{[C_{H^+}][C_{NO_2^-}] P_{NO}^2}{[C_{HNO_2}]^3} \quad (17)$$

Abel과 Schmid[16]에 의해 측정된 K_3 값은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$K_3 = 13.3 \exp\left[5393.3 \left(\frac{1}{285.5} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (18)$$

HNO_2 의 분해로 인한 잔유 HNO_2 와 생성 NO 의 mole수는 HNO_2 의 전환율을 사용하여 표시하면 다음과 같다.

$$\text{유출 } HNO_2 = L \cdot C_{HNO_2, in}^* (1 - X_{HNO_2}) \quad (19)$$

$$\text{유출 } NO = \frac{G \cdot [P_{NO, in} + \Delta P_{NO}]}{RT} \quad (20)$$

식(19)와 (20)을 식(17)에 대입하고 정리하면 다음과 같

이 표현될 수 있다.

$$K_3 [C_{\text{HNO}_2, \text{in}}^* (1 - X_{\text{HNO}_2})]^3 - [C_{\text{H}^+}] [C_{\text{NO}_3^-}] \cdot [P_{\text{NO}, \text{in}} + \frac{2}{3} \frac{L}{G} RT C_{\text{HNO}_2, \text{in}}^* \cdot X_{\text{HNO}_2}]^2 = 0 \quad (21)$$

식(21)로부터 X_{HNO_2} 를 구하여 단의 포말을 떠나는 액상의 농도와 NO의 분압을 구할 수 있다.

2 - 4. NO의 산화반응

HNO_2 의 분해반응에 의해서 생성된 NO는 기상에서 NO_2 로 산화되는데 다음과 같은 가정하에서 진행된다고 하자.

- ① 탑공간에서 기체는 잘 혼합되고
- ② 이상기체이다.

NO가 식(4)와 같이 산화되는 반응속도식은 다음과 같이 표현된다[17, 21, 22].

$$- \gamma_{\text{NO}} = K_4 P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2} \quad (22)$$

반응속도상수 K_4 는 여러 연구자들[17, 21, 22]의 실험결과에서 다음과 같이 온도의 함수인 실험식으로 표시할 수 있다.

$$\log K_4 = \frac{645}{T} - 0.75 \quad (23)$$

NO의 산화에 따라 유출되는 NO와 O_2 의 분압은 NO의 전환율을 사용하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\text{유출 NO의 분압} = P_{\text{NO}, \text{in}} (1 - X_{\text{NO}}) \quad (24)$$

$$\text{유출 } \text{O}_2 \text{의 분압} = P_{\text{O}_2, \text{in}} (1 - \frac{P_{\text{NO}, \text{in}}}{2P_{\text{O}_2, \text{in}}} \cdot X_{\text{NO}}) \quad (25)$$

식(24)와 (25)를 식(22)에 대입하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$- \gamma_{\text{NO}} = K_4 [P_{\text{NO}, \text{in}} (1 - X_{\text{NO}})]^2 \cdot [P_{\text{NO}, \text{in}} (1 - \frac{P_{\text{NO}, \text{in}}}{2P_{\text{O}_2, \text{in}}} \cdot X_{\text{NO}})] \quad (26)$$

NO의 산화에 따른 물질수지식은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$P_{\text{NO}, \text{in}} dX_{\text{NO}} = - \frac{\gamma_{\text{NO}} dV_s}{G} \quad (27)$$

식(26)을 (27)에 대입하여 적분하면 다음과 같이 된다.

$$- X_{\text{NO}} + K_4 P_{\text{NO}, \text{in}} P_{\text{O}_2, \text{in}} (1 - (\frac{P_{\text{NO}, \text{in}}}{P_{\text{O}_2, \text{in}}} + 2) \cdot X_{\text{NO}} + (\frac{P_{\text{NO}, \text{in}}}{P_{\text{O}_2, \text{in}}} + 1) \cdot X_{\text{NO}}^2 - \frac{P_{\text{NO}, \text{in}}}{2P_{\text{O}_2, \text{in}}} \cdot X_{\text{NO}}^3) \cdot \frac{V_s}{G} = 0 \quad (28)$$

따라서 위 식으로부터 X_{NO} 를 구하여 단 공간에서

NO, NO_2 , O_2 등의 분압을 계산할 수 있다.

3. 실험장치 및 방법

질소산화물을 물에 흡수시키는 실험장치의 공정도는 Fig. 2에 도시되어 있다. 이 그림에서 보는 바와 같이 실험장치는 다공판탑, NO_x Analyzer, gas sampler, NO gas cylinder 등으로 구성되어 있다. 다공판은 직경이 7 cm 이고 1 mm 두께의 스텐레스강판으로 되어 있고, 이 스텐레스강판에 1 mm 직경의 구멍 330 개 또는 1.2 mm 직경의 구멍 33개를 뚫어 다공판의 기공율을 각각 6 %와 1 %로 하였다. 또한 액체의 비말동반을 방지하고 기상에서 기체가 충분히 혼합될 수 있도록 하고 NO가 NO_2 로 충분히 산화될 수 있도록 하기 위하여 공간체류시간을 고려하여 단의 높이를 0.254 m로 하였다. 공급되는 NOX 기체는 Union Carbide사 제품의 NO를 보유탱크에서 공기와 잘 혼합시켜 공급되도록 하였으며 NOX 농도범위는 5,000 - 200,000 ppm까지로 하였다. 다공판탑을 지나는 액체와 기체의 유량범위는 Weeping, dumping, flooding이 존재하지 않는 범위를 실험으로서 결정하여 액체유량을 0.5 l/min, 기체유량을 7 - 14 l/min에서 흡수실험을 수행하였다. 사용된 흡수용액의 온도는 약 $15 \pm 3^\circ\text{C}$ 이었으며, 공급기체의 온도는 25°C 정도였으며, 공급기체의 전압은 1.05 - 1.1 atm 이었다. 기체중의 NOX 농도는 NOX Analyzer (DY-206)와 Beckman NO/NOX Analyzer로 분석하였고 흡수탑 입구, 출구에서 일정량의 기체를 채취하여 농도를 측정하여 변

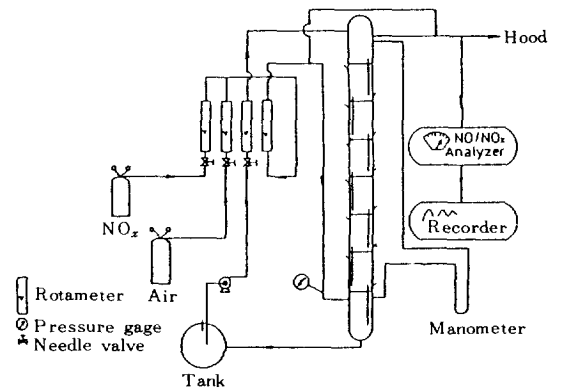


Fig. 2. Flowsheet of NO_x absorption experiment.

화량이 없을 때를 정상상태에 도달하였다고 가정하여 흡수탑 입구, 출구에서의 NOx 농도를 정하였다.

4. 결과 및 토의

다공판탑을 이용한 질소산화물의 흡수효율은 탑의 입구 및 출구에서의 질소산화물의 농도 비로서 다음과 같은 식으로 정의된다[23].

$$X_{NOx} = \frac{1 - P_{NOx, out}/P_{NOx, in}}{1 + \epsilon P_{NOx, out}/P_{NOx, in}} \quad (29)$$

기체유량이 7 l/min이고 액체유량이 0.5 l/min 일 때 5단 다공판탑에서 다공판의 기공율과 질소산화물의 공급농도에 따른 흡수효율과 다단흡수탑 계산 모델을 사용한 질소산화물의 전환율을 계산한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 실험치와 이론치는 비교적 잘 일치하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 3에서 보인 바와 같이 질소산화물의 주입농도가 높을수록 흡수효율이 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 식(11)에서 보는 바와 같이 질소산화물의 분압이 높아지면 흡수의 주성분인 N₂O₄의 기력(driving force)이 커져서 $\bar{R}_{NO_2}^*$ 가 증가하기 때문인 것으로 생각되며, 기공율이 낮은 1%에서 6% 기공율보다 흡수효율이 높게 나타나는 것은 포말을 지나는 기체의 유속이 빨라짐으로서 생성되는 기포(bubble)의 크기가 작아져서 기액접촉면적이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

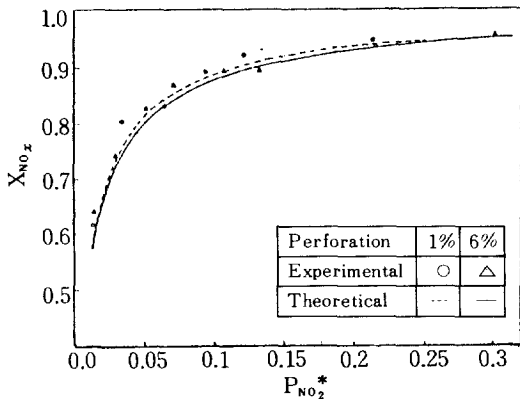


Fig. 3. NO_x absorption efficiency for the partial pressure of NO_x entering the column of 7 l/min gas flow rate & 0.5 l/min liq. flow rate.

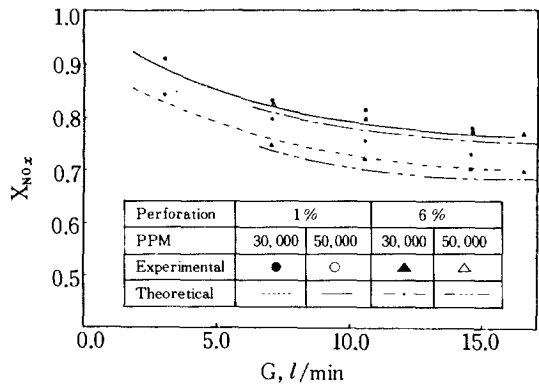


Fig. 4. NO_x absorption efficiency for various gas flow rates at 0.5 l/min liq. flow rate.

5단 다공판탑에서 기체의 유량과 흡수액의 유량 변화에 따른 질소산화물의 흡수효율에 관한 실험치와 이론치의 비교를 Fig. 4와 5에 각각 도시하였다. 이들 그림에서 보는 바와 같이 실험치가 이론치에 비하여 약간 높은 경향을 나타내고 있다. Fig. 4에서는 기체유량 증가와 기공율 변화에 따른 흡수효율을 도시하였는데 6% 기공율보다는 1% 기공율에서 흡수효율이 높게 나타났고 기체유량 증가에 따라 흡수효율은 감소하였다. 이와 같이 흡수효율이 감소되는 요인은 질소산화물이 물에 흡수되기

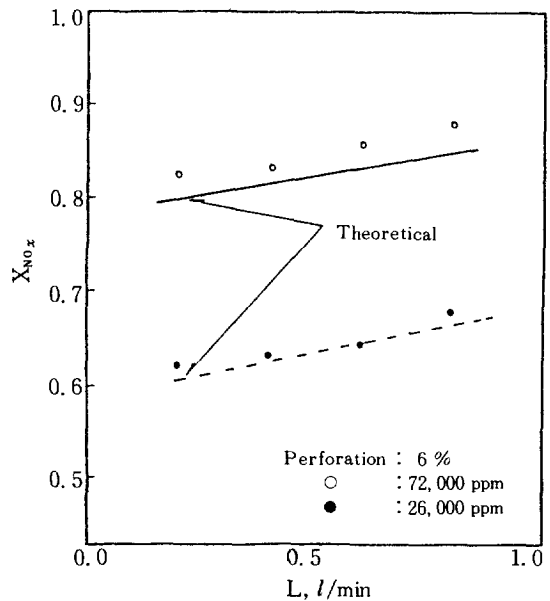


Fig. 5. NO_x absorption efficiency for various liq. flow rates at 10.5 l/min gas flow rate.

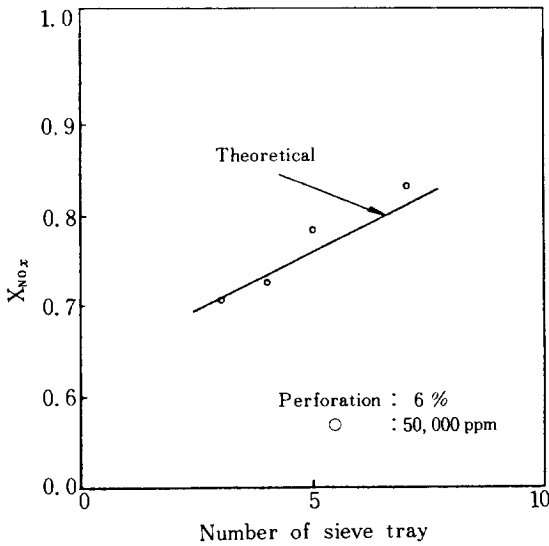


Fig. 6. NO_x absorption efficiency for number of sieve tray at 14l/min gas flow rate & 0.5l/min liq. flow rate.

위한 기액접촉 시간이 낮아지고, 단과 단사이의 공간에서 기체의 체류시간이 감소함으로써 HNO₂의 분해도 생성된 NO의 산화율이 낮아 흡수탑내의 NO₂* 분압이 감소하는데 기인하는 것으로 생각된다. 한편, Fig. 5에서는 액체의 유량이 증가함에 따른 N-NOX 흡수효율변화를 도시하였는데 액체유량이 증가하면서 흡수효율이 증가하는 것은 식 (12)에서 보는 바와 같이 질소산화물이 흡수되어 생성되는 흡수액의 산도가 낮아져서 $(\frac{\sqrt{DK_2}}{H})_{N_2O_4}$ 값이 증가하여 흡수속도가 증가하고, 탑내의 온도가 낮아져서 식 (1)의 평형에서 흡수의 주성분인 N₂O₄가 더 많이 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 기체유량 14 l/min, 액체유량 0.5l/min에서 질소산화물의 주입농도를 50,000 ppm으로 하였을 경우 흡수탑내의 다공판의 단수변화에 따른 실측치와 이론치를 비교 도시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 이론치와 실험치가 비교적 잘 일치하는 경향을 나타내고 있으며 단수가 증가함에 따라서 흡수효율도 증가하는 경향을 보여주고 있다.

5. 결 론

1. 질소산화물의 흡수효율은 N₂O₄의 분압이 높

을수록 지수함수적으로 증가하였다.

2. 다공판탐을 지나는 기체유량이 적거나, 다공판의 기공율이 낮으면 질소산화물의 흡수효율은 증가하였다.

3. 화학반응을 수반하는 NO₂ - N₂O₄ - NO - H₂O 계를 바탕으로 전개한 본 흡수모델로 부터 얻은 이론치는 실험치와 비교적 잘 일치함을 나타내었다.

NOMENCLATURE

- a : Interfacial area per unit volume of froth [m²/m³]
- C_{HNO₂}* : Quantity of HNO₃ in the incoming liquid stream plus that produced by absorption of N₂O₄ [kg mole/m³]
- C_{HNO₂, in} + 1/2[G.P._{NO₂}* X / (RTL)]
- C_i : Liquia-phase concentration of component i [kg mole/m³]
- D : Diffusivity [m²/sec]
- G : Gas flow rate [m³/sec]
- H : Henry's Law constant [m³.atm/kg mole]
- K_i : Reaction rate constant for reaction i
- K_p : Pressure equilibrium constant [atm]
- L : Liquid flow rate [m³/sec]
- NO₂* : Sum of the NO₂ concentration plus twice the concentration of N₂O₄
- NOX : Mixture of nitrogen oxides consisting of NO₂+2N₂O₄+NO
- P_i : Partial pressure of gas component i [atm]
- γ_{NO} : Reaction rate for NO [atm/sec]
- R : Gas Constant [m³.atm/kg mole k]
- $\bar{R}_{NO_2}^*$: Local absorption rate per unit area for NO₂ [kg mole/m².sec]
- T : Absolute temperature [k]
- VG : Superficial gas flow rate [m/sec]
- V_{froth} : Volume of froth [m³]
- V_S : Volume of gas space [m³]
- X : Conversion or removal efficiency of NO₂*
- X_i : Conversiton or removal efficiency of component i
- α : degree of dissociation

ϵ : fractional change in volume of the gas due to absorption

REFERENCES

1. Chambers, F.S. and Sherwood, J.K. : *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 579 (1937).
2. Wendel, M.M. and Pigford, R.L. : *AIChE, J.*, **4**, 249 (1958).
3. Sherwood, T.K., et al. : "Mass Transfer McGraw-Hill, NY. (1975).
4. Verhoek, F.H. and Daniels, F.J., : *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1250 (1931).
5. Hoftyzer, P.J. and Kwanten, F.J.G. "Process for Air Pollution Control" Chemical Rubber Co., Cleveland (1972).
6. Andrew, S.P.S. and Hanson, D. : *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 105 (1961).
7. 化学工学会編, "プロセス設計シリーズ 4-反応・吸収を中心とする設計" p.201 (1974)
8. Dekker, W.A., et al. : *Chem. Eng. sci.*, **11**, 61 (1959).
9. Denbigh, K.G. and Price, A.J. : *J. Chem. Soc.*, **53**, 790 (1947).
10. Chamber, F.S. and Sherwood, T.K. : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 316 (1937).
11. Carberry, J.J. : *Chem. Eng. Sci.*, **9**, 189 (1959).
12. Counce, R.M. and Perona, J.J. : *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **18**, 400 (1979).
13. Caudle, P.G. and Denbigh, K.G. : *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 39 (1953).
14. Ashmore, P.G. and Tyler, B.J. : *J. Chem. Soc.*, 1017 (1961).
15. Kramers, H., et al. : *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 115 (1961).
16. Abel, E. and Schmid, H. : *Z. Physik. Chem.*, **132**, 56 (1928); **134**, 279 (1928), 136, 135, 419 (1928).
17. Morrison, M.I., et al. : *IEC Fund.*, **51**, 175 (1966).
18. Danckwerts, P.V. : "Gas-liquid Reactions", McGraw-Hill, NY, (1970).
19. Komiyama, H. and Inoue, H. : *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 154 (1980).
20. Kochetov, N.M., et al. : *J. of Appl. Chem. of the USSR*, **50**, 2496 (1976).
21. Treacy, J.C. and Daniels, F.J. : *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2033 (1955).
22. Grieg, J.P. and Hall, P.G. : *Trans Faraday Soc.*, **63**, 655 (1967).
23. Levenspiel, O. : "Chemical Reaction Engineering", John Wiley, NY. (1972).