

## 비활성기체층에서의 증발과 확산에 의한 에탄올 탈수

정인식 · 송규민 · 홍원희<sup>†</sup> · 장호남

한국과학기술원 화학공학과  
(1994년 5월 6일 접수, 1994년 7월 12일 채택)

## Ethanol Dehydration by Evaporation and Diffusion in an Inert Gas Layer

In-Sick Chung, Kyu-Min Song, Won-Hi Hong<sup>†</sup> and Ho-Nam Chang

Department of Chemical Engineering, KAIST, Taejeon 305-701  
(Received 6 May 1994; accepted 12 July 1994)

### 요 약

두 개의 동심관의 젖은 벽탑으로 구성된 확산증류장치를 이용하여 공비혼합물의 에탄올 탈수를 수행하였다. 끓는점 이하의 온도에서 증발된 에탄올과 물의 혼합물은 비활성기체로 채워진 공간을 확산하면서 분리가 이루어진다. 증발부와 응축부의 온도차가 커짐에 따라 총 플럭스는 증가하였으나 선택도는 감소하였다. 관간격은 선택도에는 큰 영향이 없지만 총 플럭스의 경우 관간격이 커짐에 따라 감소했다. 비활성기체는 증발된 기체의 확산도에 영향을 미치며 헬륨을 사용할 경우 공기를 사용하는 경우보다 총 플럭스는 컸지만 선택도는 낮았다.

**Abstract**—Ethanol dehydration of azeotropic mixture was performed by using diffusion distillation apparatus consisting of a wetted-wall column with two concentric tubes. Ethanol-water mixtures evaporated below the boiling point was separated during the diffusion through the gap filled with an inert gas. As the temperature difference between evaporation part and condensation part was increased, the total flux increased but the selectivity decreased. The effect of the annular width on the selectivity was not significant but the total flux was decreased with decreases in the annular width. Inert gas has an effect on the diffusivity of evaporated gas components. The total flux in case of helium as inert gas was larger than that in case of air but the selectivity in case of using helium was lower.

### 1. 서 론

일반증류법을 이용하여 액체혼합물을 분리할 경우 일정 순도까지 정제를 하는데는 매우 효과적이지만 공비혼합물일 경우 공비점이상의 순도를 생산하기는 불가능하다. 공비혼합물을 분리하는 기존의 공정으로는 변압증류(two-pressure distillation), 벤젠이나 펜탄같은 휘발성이 비교적 큰 용매를 넣어서 구성성분 중의 하나와 공비혼합물을 만들어 분리하는 공비증류, 에틸렌글리콜 같은 휘발성이 상대적으로 낮은 용매를 넣어

기-액 평형에 영향을 주어 분리하는 추출증류 등이 있다. 이들 공정은 조업조건유지나 첨가된 물질을 다음 단계에서 다시 분리하여야 하므로 추가 에너지가 소요된다.

공비혼합물을 용매나 동반물질의 첨가없이 분리하는 투과증발법[1]과 기체막을 응용하는 확산증류[2-4]는 에너지 절약형의 분리공정으로 많은 주목을 받고 있다. 확산증류란 액체혼합물이 끓는점 이하의 온도에서 증발하여 비활성기체로 이루어진 공간을 확산한 다음 더 낮은 온도로 다시 응축하는 공정이다. 비활성기체는 어떤 특정성분을 더 빠르게 통과하게 하는 선택적인 필

터로서 작용한다. 예로써 에탄올과 물의 혼합물이 증발할 경우 물이 더 빠르게 기체층을 통해 지나가게 된다. 확산증류공정의 장점으로는 장치가 비교적 간단하여 다른 공정과의 연결이 쉽다는 것이다. 또한 상압에서 조업되고 끓는점보다 훨씬 낮은 온도에서도 조업이 가능하므로 열에 민감한 물질을 분리할 수 있다. 확산증류공정의 기본원리를 이용한 공정으로는 동위원소를 분리하는 공정[5, 6]과 태양열을 이용하여 바닷물을 담수화 하는 공정[7], 열변성 물질을 저압에서 분리하는 분자증류[8] 등을 들 수 있다. 또 이와 관계되는 공정으로는 쉽게 응축할 수 있는 증기에 의해 비활성기체를 분리하는 sweep diffusion[9, 10], 비활성기체 존재하의 응축공정[11], 고분자막을 통한 기체의 확산[12, 14] 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 대표적 공비혼합물인 에탄올-물계에 대한 확산증류를 수행함으로써 분리가능성을 보였으며, 계의 온도와 확산거리 그리고 비활성기체의 종류에 따라 분리효과와 물질전달에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

확산증류는 구성성분의 확산도와 상대휘발도의 차이를 이용한 공정이다. 확산증류의 기구는 크게 세 단계로 나타낼 수 있는데 다음과 같다.

- (1) 끓는점 이하에서 액체혼합물의 증발
- (2) 비활성기체층을 통한 확산
- (3) 증발면보다 낮은 온도에서의 응축

Schlünder 등[2]에 의해 확산증류라 명명된 이유도 이 공정이 확산도와 상대휘발도의 차이에 의해 분리가 이루어지기 때문이다. 공비혼합물은 공비점에서의 상대휘발도가 같기 때문에 증류를 이용한 분리는 불가능하게 된다. 그러나 확산증류에서는 상대휘발도가 같아서 단계(1)에서 같은 조성으로 증발이 되어도, 확산도의 차이가 있는 한 단계(2)에서 분리가 가능한 것이다. Fig. 1은 확산증류공정의 원리를 개략적으로 보여주고 있다. 이 그림에서 왼쪽은 증발부이며, 오른쪽은 응축부이다. 증발부로부터 상대휘발도에 따라 증발된 액체혼합물은 비활성기체로 채워진 공간속에서 확산된다. 이 과정에서 비활성기체에 의한 투과율이 달라짐에 따라 분리된 기체혼합물은 증발부보다 낮은 온도로 유지되는 응축부에서 응축된다. 따라서 에탄올-물계의 경우 상대휘발도가 큰 에탄올이 증발 과정에서는 조성이 높겠지만 확산계수가 큰 물이 확산단계에서는 에탄올보다 빠르게 전달되어 응축부에서는 물성분이 많은 혼합물을 얻을 수 있다.

Fig. 2에서는 기-액평형을 이용하는 일반증류와 확산

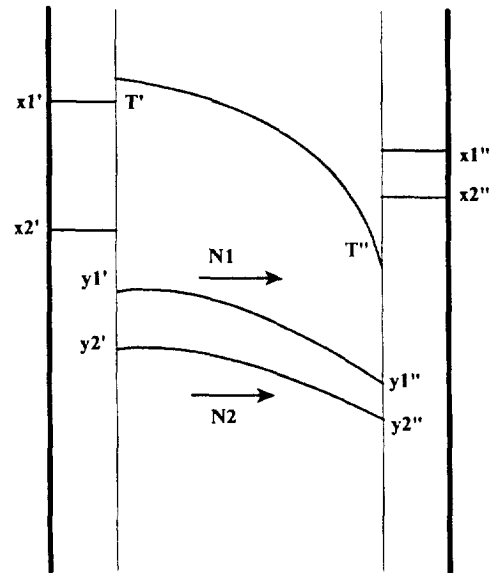


Fig. 1. Principle of diffusion distillation.

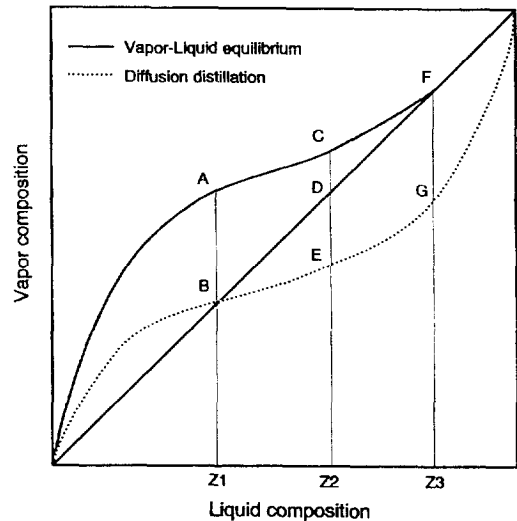


Fig. 2. Comparison of distillation and diffusion distillation.

증류의 세 가지 액체조성으로부터 얻을 수 있는 기체 조성을 비교해 보았다. 여기서 F는 공비점이며 B는 유사공비점(pseudo-azeotropic point)이다. 액체조성이 Z1 일 경우 증류를 통하여 A의 기체조성을 얻을 수 있으나 확산증류에 의해 얻어지는 기체조성은 Z1과 같은 B이므로 분리는 불가능하다. 액체조성이 Z2인 경우는 증류나 확산증류를 통한 분리가 모두 가능하지만 에탄올의 농도가 높아진 상은 다르다. 증류의 경우는 상대휘발도

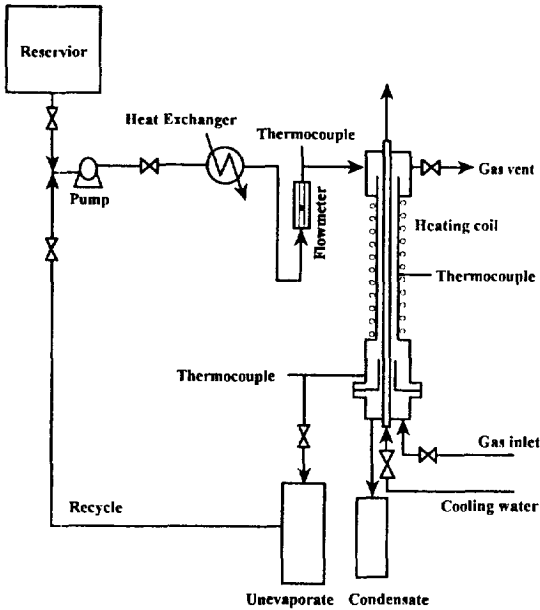


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

가 높은 에탄올이 기상에서 농축되어(C) 얻어지는 반면 확산증류의 경우는 확산도가 큰 물이 제거되어(E) 액상에서 에탄올의 농축이 일어난다. Z3의 조성에서는 공비점이므로 증류에 의한 분리는 불가능하겠지만 확산증류를 통한 분리는 가능하다. 이 때 제거된 물의 조성은 G로 FG의 크기 만큼 증발되지 않은 액상의 에탄올이 농축되었음을 의미한다. 점B와 F는 확산증류 및 증류가 공통적으로 갖는 분리한계이다. 따라서 Z1보다 낮은 조성의 에탄올을 농축시킬 경우 Z2(Z1 < Z2 < Z3)까지는 증류를 거치고 확산증류의 탈수공정을 통하여 고농도의 에탄올을 얻을 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험재료 및 장치

실험에 사용된 에탄올은 Merck사의 제품으로 순도 99.8% 이상이며, 물은 2차 증류수였다. 비활성기체로는 질소 성분과 산소 성분이 각각 79%와 21%로 혼합된 공기와, 순도 99.99%의 헬륨을 사용하였다. 실험장치는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 두 개의 동심관으로 구성된 젖은 벽탑(wetted-wall column) 형태를 취하고 있다. 공급액이 증발되는 부분의 전장길이는 150 cm이고, 증발액이 확산되는 거리는 3.65, 5.35, 6.95 mm였다. 이 때 확산거리는 외경이 서로 다른 내부관을 바꾸어 설치함으로써 조절하였다.

Table 1. Experimental conditions

Feed flow rate(ml/min)	72
Pressure(atm)	1
Evaporation side temperature(°C)	30, 40, 50, 60, 67
Annular width(mm)	3.65, 5.35, 6.95
Cooling water temperature(°C)	15
Inert gas flow rate at 25°C (ml/min)	4.58

#### 3-2. 실험방법 및 분석

공급액의 유속은 약 70 ml/min이며 장치의 위쪽 부분으로 도입되어 외부관의 내부벽을 타고 흘러내리며 상대휘발도에 따라 증발을 한다. 외부관의 내부벽 상단에는 웨어(weir)를 두어 강하막(falling film)이 고르게 형성되도록 하였다. 증발잠열에 의해 온도가 내려가는 것을 방지하기 위해 외부관의 외부면에는 열선을 감아 열을 공급하였다. 공급되는 열량은 확산증류탑의 상단부, 중간부 그리고 하단부에서 측정된 온도를 비교하여 조절하였다. 내부벽에서 증발된 증기는 동심관 사이에 채워져 있는 비활성기체층에서 선택적으로 확산한다. 비활성기체는 확산증류장치의 하단부에서 도입되며, 비활성기체 유속은 대류에 의한 선택도의 저하가 일어나지 않도록 정제된 상태와 유사하도록 조절하였다. 냉각수의 온도는 약 15°C였으며 내부관을 통해 흐르며 냉각수의 역할은 증발과 확산과정을 거쳐 내부관의 외부벽에 도달된 성분을 응축시킨다. 확산증류장치의 하단부에서는 증발되지 않고 탈수된 성분과 증발되어 응축된 성분이 나누어져 각기 다른 출구를 통하여 나온다. 이밖에 여러 조업조건은 Table 1에서 볼 수 있으며 증발부분과 응축부분의 조성은 강하막출구에서 채취된 시료의 GC분석으로 알아내었다.

### 4. 결과 및 고찰

에탄올의 조성을 변화시키면서 증발부분의 온도와 관간격 그리고 비활성기체의 변화에 따른 확산증류의 플럭스와 선택도 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

플럭스는 응축물의 양으로부터 구했는데 이 때 사용한 물질전달 면적(A)은 로그 평균한 직경( $d_{LM}$ )을 가지고 구했다.

$$A = \pi d_{LM} L \tag{1}$$

$$d_{LM} = \frac{d_o - d_i}{\ln\left(\frac{d_o}{d_i}\right)} \tag{2}$$

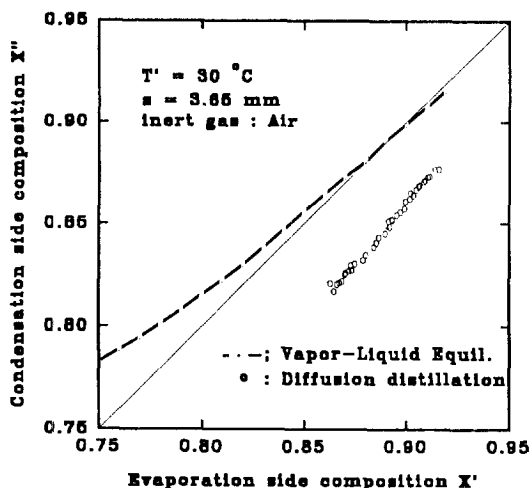


Fig. 4. Separation effect of binary ethanol-water mixture by diffusion distillation near azeotropic point.

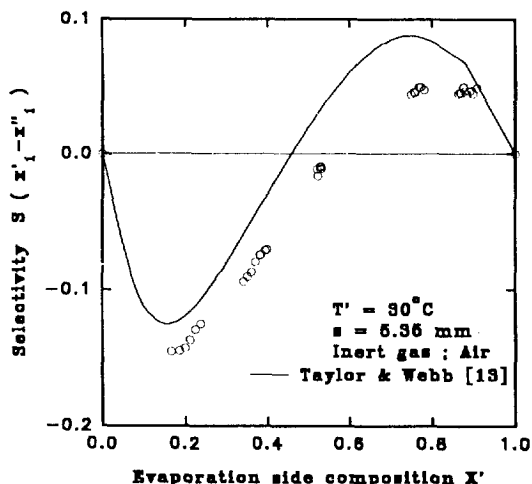


Fig. 6. Measured and calculated selectivity versus ethanol mole fraction at azeotropic point.

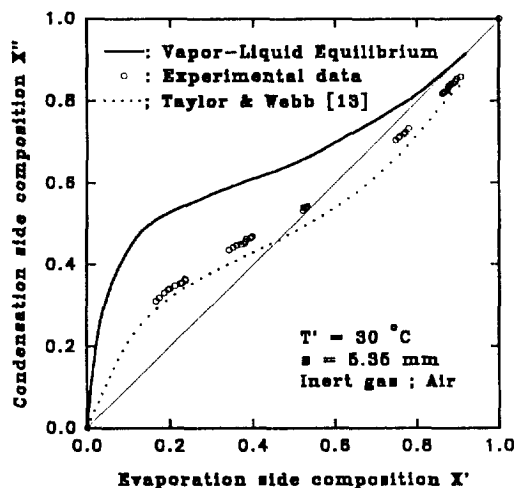


Fig. 5. Separation effect by diffusion distillation.

또 증발부와 응축부 사이의 조성의 차가 클수록 분리 효과는 커지게 되므로 선택도(S)는 다음과 같이 정의했다[2].

$$S = x_1' - x_1'' \quad (3)$$

#### 4-1. 조성의 효과

일반증류에서는 공비점 이상으로의 분리가 불가능한 공비혼합물이 확산증류를 통하여 가능하다는 증거는 Fig. 4에서 쉽게 볼 수 있으며 에탄올-물의 공비점 근처에서 일반증류와 확산증류의 분리효과를 비교할 수

있다. 혼합물이 끓는점에서 증발될 때( $T' = T_b$ ) 분리효과는 기-액평형에 의해서만 지배되며 기체성분과 액체성분의 조성이 같은 공비점(에탄올-물분율 0.89)은 일반증류로는 극복할 수 없는 분리의 한계를 나타내지만 만약 증발된 기체혼합물이 선택성이 있는 매체 내를 확산하면 혼합물의 분리효과는 기-액평형 뿐만 아니라 비활성기체 내에서 각 성분의 확산도에도 의존하게 된다.

전조성구간에서 에탄올-물의 기-액평형과 확산증류결과 및 계산결과를 Fig. 5에서 비교할 수 있다. 점선은 Maxwell-Stefan식의 완전해[13]를 이용하여 확산증류공정을 모사한 결과인데 실험데이터와는 약간의 편차를 보이고 있다. 이러한 편차는 가정에 기인한 것으로 강하막내의 물질전달저항의 무시와 관길이에 따른 조성의 구배를 고려하지 않았기 때문으로 판단된다. 그러나 값에 있어서는 차이가 있지만 확산증류의 경향을 이론적으로 뒷받침하고 있다. 또한 그림에서 기-액평형에서의 공비점(에탄올조성 0.89)과 같은 분리의 한계가 확산증류에서는 0.55 근처에서 나타나고 있음을 알 수 있다. 이 점은 실제로 공비점이라고 할 수는 없지만 공비점과 마찬가지로 분리가 불가능하므로 유사공비점이라고 할 수 있다. 유사공비점이 나타나는 이유는 기-액평형에서의 공비점보다 낮은 조성에서 증발된 기체혼합물은 에탄올이 많이 함유된 상태이나 확산단계에서 물이 더 빠른 속도로 확산되기 때문에 응축부에서 얻어지는 응축물의 조성은 이미 그 만큼 보상된 상태가 되기 때문이다. 따라서 평형값은 아니지만 액체혼합물의 조성과

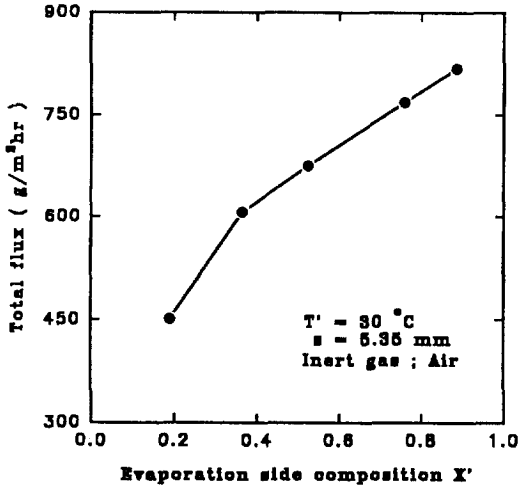


Fig. 7. Measured total flux versus ethanol mole fraction at azeotropic point.

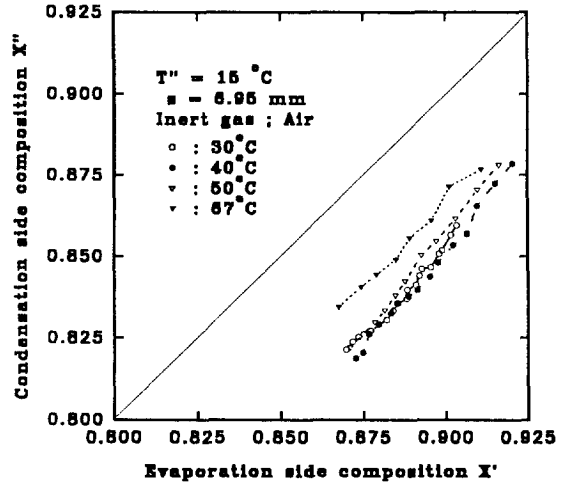


Fig. 8. Evaporation side temperature effect near azeotropic point.

같아지는 유사공비점이 존재하게 된다.

선택도는 Fig. 5에서 증발부와 응축부의 농도가 같은 대각선으로부터 실험값까지의 상대적 수직거리로 계산할 수 있다. 여기서 구한 선택도를 Fig. 6에서 조성에 따라 나타내었다. 확산종류를 통하여 얻은 유사공비점은 0.55 근처였으며 이 값을 전후로 선택도는 부호가 바뀌고 있다. 즉 유사공비점 이하의 조성에서는 에탄올이 주로 확산종류되어 증발부의 물 조성이 증가하나, 유사공비점 이상에서는 반대로 물이 확산종류되어 증발부에서 에탄올의 농축이 일어난다. 유사공비점은 온도나 압력이 주어지면 평형값에 의해 결정되는 공비점과는 달리 조업조건에 따라 변할 수 있다. 즉 증발부 및 응축부의 온도 이외에 공급액의 유속이나 확산거리 그리고 비활성기체의 종류 등에 따라 유사공비점은 달라지며 확산종류의 선택도를 좌우하는 확산도가 이들 변수의 함수이다.

Fig. 7은 조성에 따른 플럭스의 변화를 보여주는데 에탄올 조성이 증가할수록 플럭스도 증가하는 경향을 보인다. 이것은 에탄올의 조성이 증가함에 따라 혼합물의 휘발도가 커지고 이로 인한 증발속도가 커져 플럭스가 증가한 것이다.

4-2. 증발부 온도효과

Fig. 8은 공비점 근처에서 증발부 온도에 따른 확산종류의 분리효과를 나타낸 것이다. 이 때 응축부 온도는 15°C로 일정했다. 일반적으로 온도가 낮아질수록 에탄올의 분리가 높아지고 있음을 보여주고 있다. 그러나 일정온도에 도달하면서 그 폭이 완만해지고 차이가 없

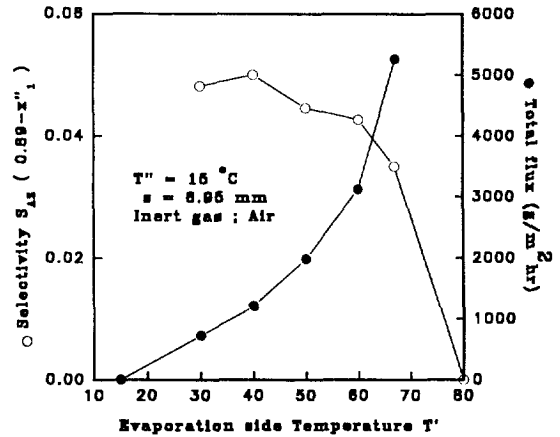


Fig. 9. Evaporation side temperature effect on selectivity and total flux at azeotropic point.

어지거나 반대로 되는 경향을 보이고 있다. 공비점에서의 선택도와 플럭스를 온도에 따라 나타낸 것이 Fig. 9이다. 이 그림에서 온도와 선택도간의 이미 언급한 경향을 확인할 수 있다. 끓는점에서의 선택도는 공비점이므로 0이 되며 온도가 감소함에 따라 상대휘발도에 의한 분리보다 확산에 의한 분리가 조금씩 지배적이 되어 선택도는 증가하게 된다. 플럭스는 선택도와 반대의 경향을 보여주고 있다. 온도가 증가할수록 증발속도가 증가하게 되어 플럭스도 증가하게 된다. 또한 증발부와 응축부간의 온도차가 클 경우 비활성 기체로 채워진 환형공간에서는 확산경로를 따라 온도가 매우 급격하게 변화한다. 물질전달은 강하막계면에서 전단용

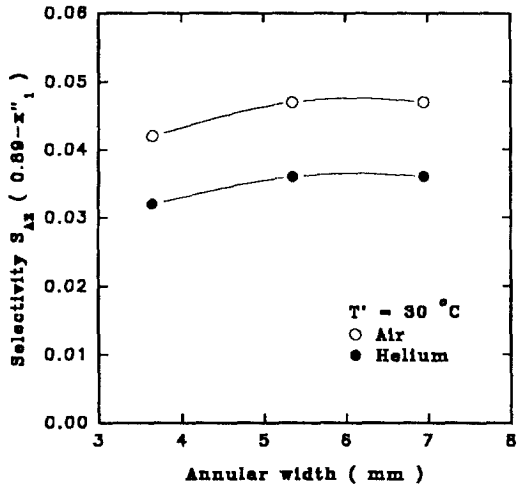


Fig. 10. Diffusion distance effect on selectivity at azeotropic point.

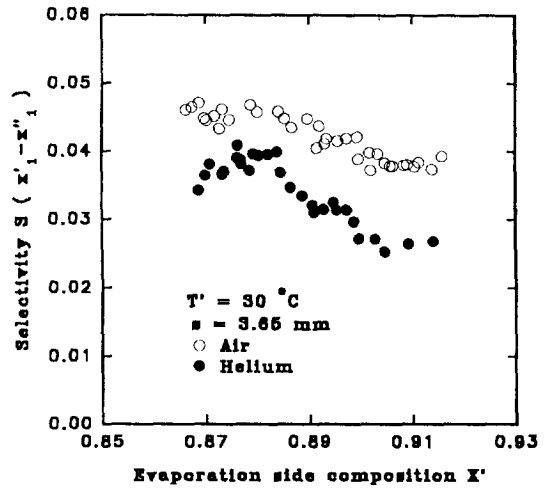


Fig. 12. Inert gas effect on selectivity at azeotropic point.

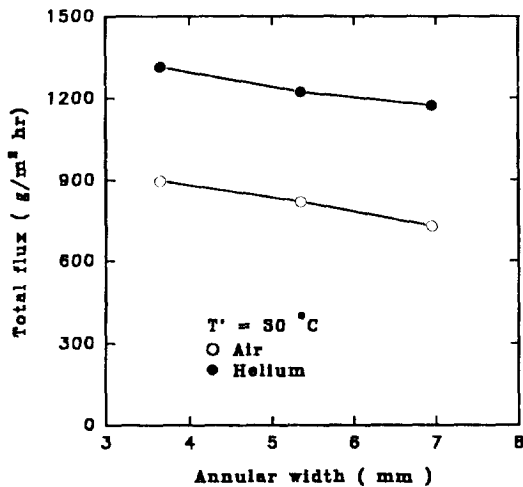


Fig. 11. Diffusion distance effect on total flux at azeotropic point.

력에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라 환형공간 내의 현저한 온도차에 의해 일어나는 자연대류에 의해서도 영향을 받을 것이다. 대류전달현상은 일반적으로 플렉스를 증가시키지만 선택도는 감소시키게 된다. 즉 낮은 온도에서는 선택도가 좋은 반면 플렉스가 떨어지고, 높은 온도에서는 플렉스는 좋지만 선택도가 나빠지게 된다. 따라서 확산증류의 효과를 최대로 하기 위한 최적 조업 온도가 존재하게 된다.

4-3. 관간격 효과

Table 2. Diffusion coefficients at 0°C

	$D_{13}(\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_{23}(\text{cm}^2/\text{sec})$	$D_{23}/D_{13}$
Air	0.10585	0.21577	2.03845
Helium	0.36558	0.71916	1.96715

Fig. 10에서 관간격과 선택도의 관계를 볼 수 있다. 관간격이 증가함에 따라 선택도는 약간 증가하는 경향이 나타났으나 정도가 미약하다. 이것은 관간격이 증가하면 확산거리가 길어져 선택도가 증가할 수도 있지만 대류에 의한 선택도의 저하도 무시할 수 없기 때문이다. 관사이 간격이 좁으면 좁을수록 실험값이 Maxwell-Stefan식에 의해 잘 표현되는데 이것은 관사이의 간격이 감소함에 따라 대류의 영향이 줄어들기 때문이다[2]. Fig. 11에서 나타난 관간격에 따른 플럭스의 관계에서 보면 플럭스는 관간격이 증가함에 따라 확산경로가 길어지기 때문에 비교적 많이 감소하고 있음을 볼 수 있다. 확산증류의 관간격에 의한 분리효과를 고려하면 관간격을 가능한 작게 하는 것이 좋다. 그러나 관간격이 매우 좁은 2 mm이하인 경우에는 증발부의 강하막과 응축부의 강하막이 서로 만나게 되어[3] 조업이 불가능하게 된다. 강하막은 유량이 많이 증가하거나 증발부에서 너무 많은 양이 증발되면 같은 현상을 보이므로 적절한 조업조건을 찾아야 한다. 자연대류의 영향은 관간격이 6.5 mm 정도 이상에서 나타난다고 알려져 있다[2].

4-4. 비활성기체 효과

기체혼합물의 확산도가 서로 다른 비활성기체도 선택도와 플렉스에 영향을 준다. 비활성기체 내에서 에

탄올과 물의 확산도  $D_{13}$ ,  $D_{23}$ 의 값으로 확산증류의 플럭스를 알 수 있으며, 확산계수비인  $D_{23}/D_{13}$ 으로 선택도의 정도를 알 수 있다. Fig. 12는 비활성기체로서 공기를 사용하는 경우가 헬륨을 사용하는 경우보다 선택도에 있어서 우수함을 보여준다.

기체 분자 운동론에 의하면 확산은 분자전달이므로 분자들의 크기와 충돌빈도에 따라 플럭스가 변화하게 된다. 즉 헬륨같은 기체를 비활성기체로 사용할 경우 헬륨분자는 크기가 작고 가변기 때문에 충돌빈도가 작을 수밖에 없으므로 플럭스는 큰 값을 갖게 되지만, 공기와 같이 상대적으로 무겁고 큰 기체는 플럭스를 감소시킨다. 이미 Fig. 11에서 보았듯이 비활성기체로 공기보다 헬륨을 사용하는 경우가 훨씬 좋은 플럭스를 얻게 된다. 이것은 Table 2에서 보듯이 공기에 대한  $D_{13}$ 값과  $D_{23}$ 값은 헬륨에 대한  $D_{13}$ 값과  $D_{23}$ 값보다 작아 그만큼 확산속도가 작기 때문이다. 그러나 선택도는 반대의 경향을 보여 헬륨이 비활성기체로 사용되었을 때보다 공기가 사용되었을 때의 선택도가 높다. 선택도에 관계가 있는 확산계수비를 보면 헬륨에 대한  $D_{23}/D_{13}$ 는 공기에 대한  $D_{23}/D_{13}$ 보다 작음을 알 수 있으며 공기를 사용하였을 때의 선택도가 좋음을 예측할 수 있다. 분자량이 더 큰 아르곤이나  $SF_6$ 같은 비활성기체를 사용하는 경우 공기나 헬륨보다 플럭스는 감소하겠지만 선택도는 상당히 증가할 것으로 추측된다.

## 5. 결 론

확산증류공정을 통한 에탄올-물계의 분리연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 확산증류는 증발과 확산기구를 통하여 에탄올-물의 혼합물을 분리할 수 있다. 또한 이 공정은 기-액 평형에서의 공비점을 물이 더 많이 함유된 유사공비점으로 이동시킴으로서 공비점에서의 분리도 가능하게 한다.

(2) 관간격과 비활성기체가 동일할 경우 증발부와 응축부의 온도차가 커짐에 따라 플럭스는 증가하게 되고 선택도는 반대로 감소하는 경향을 보인다.

(3) 관간격은 선택도에는 큰 영향이 없지만 플럭스의 경우 관간격이 커짐에 따라 감소했다. 따라서 실제공정에 적용할 경우 관간격은 증발부와 응축부가 만나지 않는 범위 내에서 되도록 작게 하는 것이 좋다.

(4) 비활성기체로서 헬륨을 사용할 경우 공기를 사용하는 경우보다 플럭스는 컸지만 선택도는 낮았다. 이때 플럭스가 확산계수의 영향을 받는 반면 선택도는 확산계수비의 영향을 받음을 알 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 상공자원부에서 시행한 에너지 절약형 분리기술포발 사업과 한국과학기술원 기본연구비 지원에 의해 일부 수행된 결과이며, 이에 감사를 드립니다.

## 사용기호

A	: interfacial area [mm <sup>2</sup> ]
d	: tube diameter [mm]
$D_{ij}$	: diffusivities in the binary pair i-j [cm <sup>2</sup> /sec]
L	: length of tube [mm]
N	: molar flux [mol/m <sup>2</sup> hr]
S	: selectivity [-]
s	: annulus width [mm]
T	: temperature [K]
x	: mole fraction in liquid phase [-]
y	: mole fraction in vapor phase [-]
Z	: mole fraction in feed [-]

## 상첨자

'	: evaporation side
"	: condensation side

## 하첨자

1	: ethanol
2	: water
3	: air or helium
AZ	: at azeotropic point
b	: boiling point
i	: inner
LM	: logarithmic mean
o	: outer

## 참고문헌

1. Fleming, H. L.: *Chem. Eng. Prog.*, July, 46(1992).
2. Fullarton, D. and Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Fund.*, 2, 53(1983).
3. Fullarton, D. and Schlünder, E. U.: *Chem. Eng. Proc.*, 20, 255(1986).
4. McDowell, J. K. and Davis, J. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2139(1988).
5. Harteck, P.: "Summary Report on Research on Isotope Separation by a Distillation-Diffusion Process", Rep. SO-3262 USAEC, (1953).
6. Williamson, L. W.: "The Separation of Isotopes by

- Diffusion-Distillation", Topical Rep., SO-3253 US-AEC, (1953).
7. Fernandez, J. L. and Chargoy, N.: *Solar Energy*, **44**, 215(1990).
  8. Park, D. M., Song, K. M., Hong, W. H., Yang, S.-M. and Yamada, I.: *Hwahak Konghak*, **31**, 204(1993).
  9. Cichelli, M. T. and Weatherford, W. D. JR.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 63(1951).
  10. Cichelli, M. T. and Weatherford, W. D. JR.: *Chem. Eng. Prog.*, **47**, 123(1951).
  11. Krishna, R. and Panchal, C. B.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 741(1977).
  12. Jansen, A. E., Versteeg, W. F. and van Engelenburg, E.: *J. Memb. Sci.*, **68**, 229(1992).
  13. Taylor, R. and Webb, D. R.: *Comp. & Chem. Eng.*, **5**, 61(1981).
  14. Tanihara, N. and Nakamura, A.: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 388(1992).