

공기분리PSA: 서로 다른 등온 공정에 대한 비교

서성섭[†] · 황유석

홍익대학교 화학공학과
(1997년 11월 17일 접수, 1998년 2월 9일 채택)

Pressure Swing Adsorption for Air Separation : Comparison of Different Isothermal Processes

Sung-Sup Suh[†] and Yoo-Seok Hwang

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hongik University, Seoul, Korea
(Received 17 November 1997; accepted 9 February 1998)

요 약

기본적인 Skarstrom 사이클을 갖는 4 step-2 bed 공정(공정 1), 세정단계와 생성물가압을 동시에 포함하는 5 step-2 bed 공정(공정 2), 생성물가압 단계를 갖는 3 step-3 bed 공정(공정 3) 및 압력균등화 단계를 포함하는 6 step-2 bed 공정(공정 4, 5, 6)에 대하여 산소의 회수율과 생산성이 제품의 순도에 따라 변해 가는 것을 비교하였다. 각 공정에서 조업이 가능한 영역의 조건을 기체속도와 압력 사이의 관계로 조사하였다. 공정 2가 조업이 가능한 범위 안에서 생산성이 가장 좋았으나 낮은 순도의 제품 생산만이 가능하였으며, 높은 순도에서는 공정 3이 대부분 가장 좋았다. 회수율에 있어서는 압력균등화시 유체의 흐름이 제품출구에서 제품출구로 연결되어지는 포함하는 공정 4가 전 조건하의 전 범위에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 다른 압력균등화 단계를 포함하는 공정들(공정 5, 6)보다 산소 PSA에서 가장 유리하였다. 모든 공정에서 압력이 높아질수록 회수율이 증가하다가 압력비가 5이상 되면 오히려 감소하는 것으로 나타나 회수율을 최대로 하는 조업압력이 존재하였다.

Abstract—The 4 step-2 bed process(Process 1) using Skarstrom cycle, 5 step-2 bed process(Process 2) using product-pressurization and purge step, 3 step-3 bed process(Process 3) using product-pressurization, and 6 step-2 bed processes (Processes 4, 5, and 6) using pressure-equalization were compared in terms of recovery and productivity versus oxygen purity. Feasible operation region was studied with relation of feed velocity and pressure. Process 2 yielded the highest productivity in the feasible operation region. However, only low purity product was obtained. For high purity, Process 3 was mostly the best. As for recovery, Process 4 including pressure-equalization step yielded the highest one. For air PSA, flow direction from product-end to product-end during pressure-equalization step was most desirable. For all processes, recovery increased with pressure in the low pressure range and decreased above pressure ratio of five, indicating that the optimum operating pressure existed.

Key words: PSA, Air Separation, Recovery, Pressure-Equalization, Oxygen

1. 서 론

Pressure swing adsorption(PSA)은 적은 비용, 높은 효율과 뛰어난 기체분리 성능을 가진 순환공정으로서 공기의 진조나 분리, 수소정제 그리고 합성가스나 coke oven 기체들로부터 CH_4 , H_2 , CO_2 , CO 각각의 성분에 대한 분리 등 산업적으로 널리 사용되어져 왔다[1]. 이 PSA로 기체혼합물을 분리하는 상업적인 공정 중에서 대표적인 공정 중 하나가 공기를 원료로 사용하여 농축산소를 생산하는 공정이다.

공기분리를 위한 PSA공정은 초기에 있어서는 경제성의 불리함으로 인하여 저온 분리법을 대체하지는 못했으나, 두 가지 중요한 개

발에 의해 획기적인 진기를 맞이하게 된다[2]. 하나가 성능이 뛰어난 흡착제의 개발이고, 그 다음이 효율적인 순환공정의 개발인 것이다. 이로 인하여 PSA에 의해 공기로부터 산소를 분리하는 방법은 적은 규모의 생산에 있어서 저온 분리법과 비교하여 보다 좋은 경제성을 확보하게 되어 널리 사용되고 있을 뿐 아니라, 다른 경우의 기체분리에도 파급적인 효과를 주어 현재에 산업적인 주요한 공정의 하나가 되었다.

PSA는 응용 범위가 넓어지고 있고 사용하고 있는 산업체들도 늘어나고 있으나 아직까지 증류나 추출만큼 기술이 잘 확립되어 있지는 못하다. 이에 따라 계속적인 새로운 흡착제의 개발, 조업조건 개선, 장치의 간소화, 새로운 형태의 조업방법 도입 등 여러 가지 측면에서의 노력이 이루어져 보다 경제성이 개선되고 있으며 새로운

[†]E-mail : suhss@wow.hongik.ac.kr

PSA공정에 대한 특허들이 해마다 전세계적으로 많이 출원되고 있다. 초기에 널리 사용되던 PSA공정은 Skarstrom 등에 의해 개발되어진 4 step-2 bed 공정으로서, 원료가압(feed-pressurization), 흡착(adsorption), 향류감압(countercurrent blowdown), 세정(purge)으로 구성된 사이클이었다. 이후 혼합가스의 분리성능을 향상시키기 위한 노력이 이어져 여러 발전된 공정들이 제안되고 개발되어져 왔다[3, 4].

사이클은 복잡해지지만 높은 효율을 얻기 위해서 다탑(multi-bed) 공정들이 개발되고 있고, 새로운 조업 단계를 사용하는 공정들이 상업적인 목적으로 널리 확대되어지고 있다. 추가되어지는 조업 단계로는 생성물가압(product-pressurization), 병류감압(cocurrent blowdown)과 압력균등화(pressure-equalization) 등이 사용되어진다[5]. 생성물가압단계를 이용하는 공정으로 흡착농도전면의 분산을 감소시킴으로써 강흡착성분 생성물의 회수율을 증가시키는 것이 입증되었으며, 압력균등화 단계를 이용하여 회수율을 증가시키기 위한 공정들이 연구되어졌고, 향류감압단계가 포함되는 사이클들이 강흡착성분의 농도를 증가시키기 위해 도입되었다.

그러나 앞에서 소개한 것을 포함한 지금까지 대부분의 연구는 주로 선택된 하나 혹은 두 개의 공정 중에서 파라미터들의 영향에 따른 분리 효과에 관한 연구를 치중하였기 때문에 정해진 공정에 대한 이해에는 많은 도움을 주었으나, 주어진 상황에서 기체혼합물의 분리에 대한 최적의 공정을 선택하는데 있어서 정확한 지침을 주지는 못하였다. 적절한 공정의 선택에 있어서는 가능한 여러 가지 사이클을 갖는 PSA공정들의 분리성능을 동시에 비교해야 한다. 본 연구에서는 물질전달을 linear driving force(LDF)이론으로 표현한 모델을 근거로 하여 서로 다른 사이클을 갖는 6개의 공정을 전산모사하였다. 비교하기 위해 선택한 6가지 공정은 기본적인 Skarstrom 사이클을 갖는 4 step-2 bed 공정, 생성물가압단계와 세정단계를 동시에 포함하는 5 step-2 bed 공정, 생성물가압단계만을 갖는 3 step-3 bed와 압력균등화 단계를 갖는 3개의 다른 6 step-2 bed 공정이다[6]. 압력균등화 단계를 포함하는 3개의 공정은 압력균등화 단계에서 기체의 흐름방향을 달리함으로써 각각 정의된다.

연구 대상으로 한 공기로부터의 산소농축은 이미 산업체에서 널리 쓰이고 있으며 사용처에 따라서 목적으로 하는 제품의 순도가 다를 수 있다. 순도가 90%이상인 산소를 필요로 하기도 하며 40%이하의 저순도 산소를 필요로 하는 곳도 있다[7]. 공정이 달라지면서도 최적의 상태가 또다시 달라질 수 있고 주어진 공정에 대해서도 제품의 순도가 고순도에서 저순도로 달라짐에 따라서 최적의 조업조건이 달라질 수 있다. 아직까지 대부분의 경우 주어진 장치에서 주어진 사이클로 조업하면서 원하는 목적을 달성하기 위한 조업조건을 찾는 것에 중점이 두어져 왔으나 본 연구의 결과는 목적으로 하는 순도의 제품을 생산하기 위해서 효율적인 PSA공정을 선택하기 위한 기본적인 자료를 제공해 줄 수 있으리라 사료된다. 또한 공정의 변화 및 조업조건 변화가 어떠한 결과로 나타나게 되는지 판단할 수 있는 지침을 제공해 줄 것이다.

2. 전산모사 대상 PSA공정사이클

공기로부터의 산소농축을 위한 공정으로 선택된 6개의 공정이 Fig. 1에 보여진다. Fig. 1에 보여지는 공정 6가지는 네 개의 단계로 이루어지는 기본적인 Skarstrom PSA 사이클과 나머지는 분리성능의 향상을 위하여 고려된 공정들이고 흡착탑 안에는 제올라이트(ZMS)5A가 채워져 있다.

여기서 idling 단계는 연속적인 공정 조업과 생성물의 순도를 고려하여 전체적인 공정에 추가되어진 것이다. 이 단계는 탑의 양끝을 닫아 둔 채로 앞 단계의 탑 상태를 그 단계시간 동안 그대로 유지한

- Process1 (4STEP-2BED)

Bed1	FPZ	AD	CTBD	PG
Bed2	CTBD	PG	FPZ	AD

- Process2 (5STEP-2BED)

Bed1	AD(I)	AD(II)	CTBD	PG	PPZ	(ID)
Bed2	PG	PPZ	(ID)	AD(I)	AD(II)	CTBD

- Process3 (3STEP-3BED)

Bed1	AD	CTBD	PPZ
Bed2	CTBD	PPZ	AD
Bed2	PPZ	AD	CTBD

- Process4 (6STEP-2BED)

Bed1	AD(I)	DPPE(I)	BD	PG	PZPE(I)	FPZ
Bed2	PG	PZPE(I)	FPZ	AD(I)	DPPE(I)	BD

- Process5 (6STEP-2BED)

Bed1	AD(I)	DPPE(II)	BD	PG	PZPE(II)	FPZ
Bed2	PG	PZPE(II)	FPZ	AD(I)	DPPE(II)	BD

- Process6 (6STEP-2BED)

Bed1	AD(I)	DPPE(III)	BD	PG	PZPE(III)	FPZ
Bed2	PG	PZPE(III)	FPZ	AD(I)	DPPE(III)	BD

where
 FPZ=Feed-Pressurization PPZ=Product-Pressurization
 AD=Adsorption CTBD=Countercurrent Blowdown
 PG=Purge DPPE=Depressurization during Pressure-Equalization
 ID=idling PZPE=Pressurization during Pressure-Equalization
 Dimensionless step time=1 for each step

Fig. 1. Six different processes compared for air separation.

채 다음 단계로 넘어간다. 대상공정 중 공정 2에서 원료공기가 들어가는 흡착단계가 두 개로 나누어져 있는데 AD(I)은 고압생성물의 일부가 세정기체로 환류되어지는 단계이며 AD(II)에서는 고압생성물의 일부가 세정이 끝난 낮은 압력의 탑을 가압시키는데 사용된다. 공정 3에서는 연속적인 생산이 이루어지는 공정이 되게 하기 위해서 AD 단계전에 idling단계가 도입되어 있다. 공정 4, 5, 6은 기본적인 사이클은 같으나 압력균등화시 유체의 흐름방향에 따라 나누어진 공정이다. 즉 압력균등화시 기체의 흐름이 공정 4는 제품출구에서 제품출구로, 공정 5는 제품출구에서 원료입구로, 공정 6은 제품출구는 제품출구로, 원료입구는 원료입구로 양방향에서 동시에 연결되는 공정으로 각 공정에서 압력균등화를 위해 흘러가는 기체의 방향은 Fig. 2와 같다.

3. 전산모사 공정모델식

PSA공정을 전산모사하기 위해서는 탑내의 물질수지식과 물질전달모델과 흡착등온식과 같은 여러 가지 식들이 필요하게 된다. 흡착탑 안에서 시간과 위치에 따른 기상과 흡착상의 농도변화가 다음 식

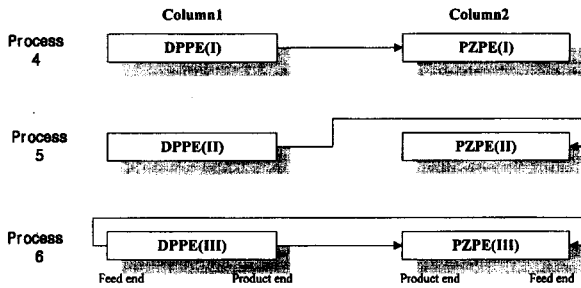


Fig. 2. Gas flow direction during pressure-equalization.

들로 표현된다.

$$\epsilon \frac{\partial C_A}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial(uC_A)}{\partial z} + (1-\epsilon) \frac{\partial n_A}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$\epsilon \frac{\partial C_N}{\partial t} + \epsilon \frac{\partial(uC_N)}{\partial z} + (1-\epsilon) \frac{\partial n_N}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

위 식에서 하첨자 A는 강한 흡착성분인 질소, 하첨자 N은 질소와 산소의 합을 나타낸다. C는 기상의 농도, n은 흡착제 단위 부피당 흡착한 몰수, t는 시간, z는 흡착탑내 위치, ε는 흡착탑내 공극률이며 u는 기체의 탑 내부에서의 속도이다. 위의 물질수지식들을 기체의 전체 압력 p, 질소의 몰분율 y, 흡착제 단위 무게당 흡착하는 기체의 몰수 q로 바꾸면 다음과 같이 고쳐 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial(py)}{\partial t} + \frac{\partial(upy)}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(up)}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T \left(\frac{\partial q_A}{\partial t} + \frac{\partial q_B}{\partial t}\right) = 0 \quad (4)$$

여기서 ρ_p는 고체의 밀도, R_g는 기체상수, T는 온도이다.

A, B 각 성분의 흡착속도가 LDF 식을 따른다면 아래와 같이 표현된다.

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = k_A (q_A^* - q_A) \quad (5)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_B (q_B^* - q_B) \quad (6)$$

흡착등온식이 binary Langmuir isotherm을 따른다면,

$$q_A^* = \frac{K_A py}{1 + b_A py + b_B p(1-y)} \quad (7)$$

$$q_B^* = \frac{K_B p(1-y)}{1 + b_A py + b_B p(1-y)} \quad (8)$$

위 식들은 무차원화시켜 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial(Py)}{\partial \tau} + \frac{\partial(UPy)}{\partial Z} + \frac{\partial Q_A}{\partial \tau} = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + \frac{\partial(UP)}{\partial Z} + \frac{\partial Q_A}{\partial \tau} + \frac{\partial Q_B}{\partial \tau} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial Q_A}{\partial \tau} = \lambda_A (Q_A^* - Q_A) \quad (11)$$

$$\frac{\partial Q_B}{\partial \tau} = \lambda_B (Q_B^* - Q_B) \quad (12)$$

$$Q_A^* = \frac{\phi_A Py}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)} \quad (13)$$

Table 1. Adsorption isotherm coefficients and mass transfer coefficients

Component	Real value		
	$K_i \left(\frac{\text{mol}}{\text{g atm}}\right)$	$b_i(\text{atm}^{-1})$	$k_A(\text{sec}^{-1})$
N ₂	0.380	0.180	1.44
O ₂	0.121	0.0436	3.98
Dimensionless value			
	ϕ_i	ξ_i	λ_i
N ₂	14.87	0.180	86.4
O ₂	4.73	0.0436	238.8

$$Q_B^* = \frac{\phi_B P(1-y)}{1 + \xi_A Py + \xi_B P(1-y)} \quad (14)$$

여기서

$$Z = \frac{z}{L}, \quad U = \frac{ut_0}{L}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}, \quad P = \frac{p}{P_0},$$

$$Q_A = \frac{q_A}{P_0} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T, \quad Q_B = \frac{q_B}{P_0} \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T,$$

$$\lambda_A = k_A t_0, \quad \lambda_B = k_B t_0, \quad \phi_A = K_A \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T,$$

$$\phi_B = K_B \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \rho_p R_g T, \quad \xi_A = P_0 b_A, \quad \xi_B = P_0 b_B \quad (15)$$

이미 발표된 문헌[8]과 연속성을 갖는 연구논문이 되게 하기 위하여 예전과 같은 등온모델을 취하였으며 물성치들도 같은 값들을 사용하였다. 각 성분의 흡착특성 및 물질전달 특성을 나타내는 값들과 무차원값들은 Table 1과 같다. 조업에서 탈착 및 흡착제 재생이 일어나는 저압은 상압으로 고정시켰고 고압인 ph를 조업변수로 간주하였다. 실제 계산에서는 무차원화된 압력들을 사용하였다. 각 변수들을 무차원화하기 위한 기준압력 p₀와 기준시간 t₀는 각각 1 atm과 60 sec로 잡았다.

무차원화된 각 단계의 시간은 1로 하였으며 무차원화된 사이클 시간은 한 사이클을 구성하는 단계의 개수에 각 단계의 시간인 1을 곱해서 얻어진다.

4. 전산모사 공정 비교결과 및 고찰

4-1. 조업의 제약조건

흡착단계에서 얻어지는 생성물로 가압시키는 단계를 포함하는 공정 2와 공정 3은 흡착단계 도중 얻어지는 생성물량이 가압을 시키기 위한 기체량보다 적을 경우는 원천적으로 조업이 불가능하므로 조업이 되는 범위가 상당히 축소되어진다. 생성물가압단계에 필요한 기체량이 부족하여 조업이 불가능해지는 이러한 조건을 살펴보았다.

특정 압력에서 원료기체가 작아질수록 생성물의 양이 줄어들다가 가압에 필요한 양 이하로 줄어들게 되어 조업이 불가능해지는 영역을 압력과 원료기체속도의 함수로 Fig. 3에 나타내었다. 만약에 흡착 등온식이 선형으로 나타나고 물질전달 영향이 없다면 가압에 필요한 기체의 양이 고압과 저압의 비에 따라 증가하게 될 것이다. 한편 고압에서 얻어지는 생성물의 양은 일정한 원료기체선속도에서 압력에 비례하게 된다. 따라서 압력 증가에 따른 가압에 필요한 기체량의 증가가 생성물량의 증가보다 더 많게 된다. 따라서 조업을 가능케 하는 최소 원료기체속도(Umin)가 상대적으로 커지게 된다. 그러

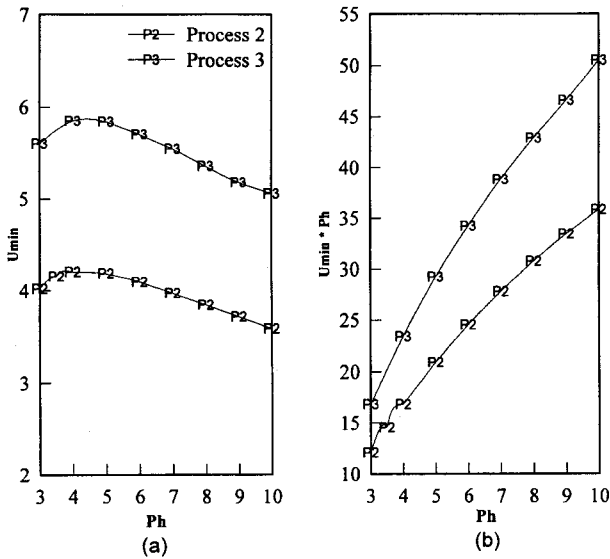


Fig. 3. Infeasible range of operating conditions. (a) Umin vs Ph, (b) Umin*P vs Ph.

나 압력이 충분히 높아지게 되어 저압이 고압에 비해서 무시되어질 정도가 되면, 선형 흡착등온식을 따르는 경우 가압에 필요한 양도 고압에 거의 비례하게 되므로 Umin이 압력에 무관하게 거의 일정한 상태에 도달할 것이다.

그러나 본 연구에서는 Fig.3에서 보여지듯이 낮은 압력에서는 Umin이 압력 증가에 따라 증가하다가 압력이 어느 정도 이상으로 높아지면 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 흡착등온식이 Langmuir isotherm과 같이 비선형인 경우에는 가압에 필요한 기체의 양이 비선형적으로 증가하게 된다. 또한 흡착단계에서 농도경계면이 이동하는 shock wave 속도도 압력이 증가할수록, 즉 농도가 증가할수록 비선형적으로 증가하게 된다. 본 연구에서 보여진 것은 이러한 두 가지 영향이 결합되어 나타난 결과이다. 압력이 낮을 때에는 흡착등온곡선이 선형에 더 가까우므로 선형등온흡착인 경우와 비슷한 경향을 나타내다가 압력이 높아짐에 따라 가압에 필요한 양의 증가 속도가 둔화되어서 조업이 가능한 원료기체속도의 범위가 넓어지게 되었다. 전반적으로 보아서는 압력 변화에 따른 Umin의 변화는 크지 않은 편이다. 그러나 흡착등온곡선의 비선형정도가 커질수록 압력 변화에 따른 Umin의 변화가 더욱 커질 것이다. Fig.3에서 공정 2와 공정 3을 비교하면 세정단계가 포함되는 공정 2의 조업 범위가 더 좁은 것을 알 수 있으며 압력 변화에 따라 Umin이 변하는 경향은 비슷하게 나타났다.

전산모사에서 사용된 원료속도(ufeed)는 고압에 있는 흡착탑 안에서 선속도인 interstitial velocity의 개념이므로 이것을 상압 하의 superficial velocity로 환산한다면 ufeed가 같을 경우라도 압력이 다르면 실제 들어가는 기체량이 달라지게 된다[9]. 그러므로 압력 증가에 따른 Umin의 변화도 달라질 것이다. 실제 흡착탑 안으로 공급되는 기체량은 ufeed에 압력을 곱해준 값으로 표현될 수 있으며, Fig.3에 나타내었듯이 압력 증가에 따라 Umin * Ph가 꾸준히 늘어났다. 즉 압력이 높아질수록, 제품 순도를 고려하지 않는다면, 실제로 처리할 수 있는 원료기체량의 범위가 좁아진다는 것이다.

4.2. 압력에 따른 산소의 순도와 회수율관계

생성물 산소의 순도와 회수율 사이 관계를 나타낸 Fig.4(a)에서부터 (d)까지는 ufeed와 세정류/공급류비(purge-to-feed ratio : pfratio)를 고정시키고 무차원화된 조업압력 Ph(ph/po)를 각각 3, 5, 8, 10으로

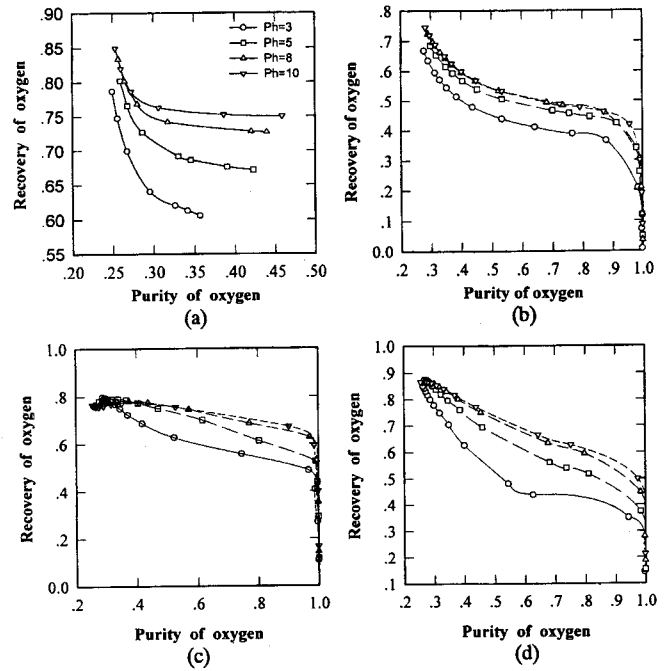


Fig. 4. Purity vs. recovery of oxygen at pfratio=0.0. (a) Process 2, (b) Process 3, (c) Process 4, (d) Process 5.

증가시킬 때의 영향을 보여주고 있다.

Fig.4(a)에서는 공정 2에 대하여 pfratio를 0으로 고정시킨 가운데 회수율의 경향을 나타낸 것인데 Ph가 3에서 5로 증가할 때 회수율이 가장 많이 증가하였으며 5에서 8, 8에서 10으로 증가함에 따라 회수율의 증가하는 폭이 줄어드는 추세를 보인다. 공정 3의 회수율과 순도의 관계를 Fig.4(b)에서 살펴보면 공정 2와 마찬가지로 Ph가 3에서 5로 될 때 회수율이 가장 많이 증가하였고 그 이후에는 증가율이 크게 둔화되었다. 공정 4와 공정 6에 대해서는 Fig.4의 (c), (d)에 나타나 있는데 마찬가지로 경향을 띤다. 따라서 압력 증가에 따른 성능개선에 한계가 있다는 것을 알 수 있으며 경제성을 고려해 볼 때 최적의 조업압력이 Ph가 5근처에서 존재할 것으로 추정된다.

4.3. 산소의 순도와 회수율에 대한 비교

제품으로 얻고자 하는 산소의 순도는 농축산소를 사용하는 목적에 따라 미리 정해지게 된다. 고순도로 농축된 산소를 필요로 하는 곳이 있는 반면 공기보다 약간 농축된 정도의 저순도 산소로 충분한 곳도 있다. 저순도의 산소를 필요로 하는 곳에서 고순도의 산소를 구입하거나 장치를 이용해서 직접 만든 후에 일반 공기와 섞어서 저순도로 낮추어서 쓸 수도 있다. 그러나 열역학적인 개념으로 보더라도 이것은 비효율적인 방법이다[10]. 원하는 순도로 생산해서 사용하는 것이 가장 경제적이라 할 수 있다.

조업조건이 달라짐에 따라 회수율과 순도의 변화추이가 공정에 따라서 다르게 나타난다[11]. 따라서 본 연구에서는 압력균등화 단계를 포함하는 3개의 공정을 비롯하여 전체 6개의 공정을 대상으로 Ph를 3, 5, 8, 10으로 하고 각각에 대하여 pfratio는 0.0, 0.1, 0.2, 0.3으로 변화시키며 분리성능을 조사하였다. 이러한 압력 범위는 흡착에 의한 공기분리에서 실제로 흔히 사용되는 범위이다.

Fig.5(a)는 Ph=3, pfratio=0인 조건에서 얻어진 결과이다. 공정 3은 세정단계가 포함되지 않으므로 pfratio=0이며 나머지 공정은 세정단계가 있지만 pfratio가 0이므로 세정단계에서 고압생성물을 세정목적으로 환류시키지는 않는 상태이다. 원료기체 속도를 줄일수록 흡

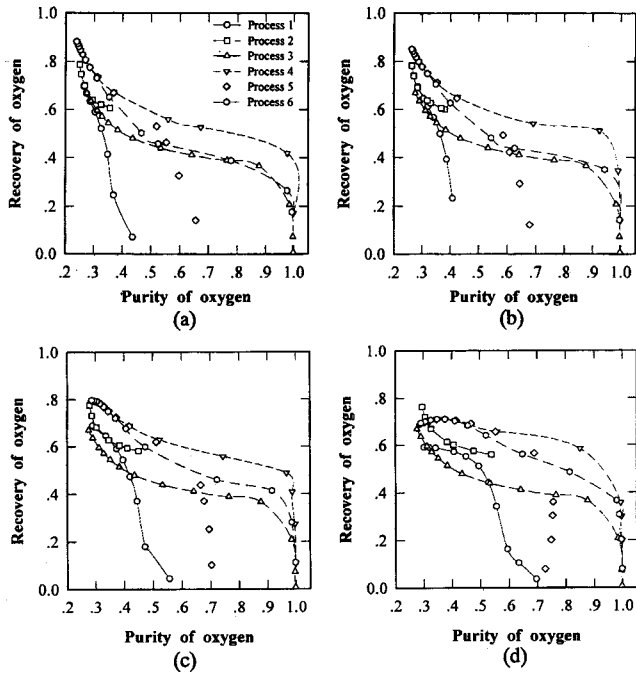


Fig. 5. Purity vs. recovery of oxygen at Ph=3.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

착단계에서 질소의 흡착경계면의 진행이 더욱 늦게 진행되므로 산소와 함께 섞여서 탑 밖으로 빠져 나오는 질소의 양이 줄어들게 되어 제품의 순도가 높아진다. 그림에서 산소의 순도가 높아지는 방향이 원료기체 속도가 작아지는 방향이며 순도가 작아지는 쪽이 원료기체의 속도가 증가하는 방향이다. 산소의 순도가 높아질수록 회수율은 떨어지는 것이 보여진다. 한편, 원료기체 속도가 감소하면서 산소의 순도가 증가하고 회수율은 떨어지다가 궁극적으로는 회수율이 0이 되는 지점이 나타난다.

공정 1에서는 가압이 원료공기에 의해서 이루어지기 때문에 가압 단계에서 이미 흡착탑 안으로 공기가 깊숙이 침투해 들어오게 된다. 따라서 그 다음에 이어지는 흡착단계에서 질소의 흡착경계면이 탑 출구로 빠져 나오기 직전까지 추가로 이동할 수 있는 거리가 짧아진다. 그러므로 같은 순도를 얻기 위해서는 고압생성물로 가압하는 경우보다 원료기체 속도를 더 작게 해야 한다. 원료기체 속도가 줄어들다가 0이 되는 순간에는 더 이상 제품이 얻어지지 않게 되어 회수율도 0으로 나타내게 되며 이때 얻어지는 순도가 공정 1에서 얻을 수 있는 최대 한계순도라 할 수 있다. 이 한계순도는 0.5근처로 상당히 작게 나타나고 있다.

공정 3과 4에서는 고압생성물의 일부가 가압에 사용되므로 원료기체 속도가 감소하다가 어느 정도에 도달하면 생성물의 전량이 가압에 사용되어야 하는 순간이 온다. 즉 제품으로 나오는 생성물이 없어지므로 회수율이 0이 된다. Fig. 5(a)에서 보면, 산소의 순도가 0.9 이하에서는 원료기체 속도를 줄여 감에 따라 회수율을 완만히 떨어뜨리면서 산소의 순도를 증가시킬 수 있음을 볼 수 있다. 그러나 고순도로 접근함에 따라 회수율이 급격히 저하됨을 알 수 있다. 고순도의 산소를 생산하려면 흡착단계의 끝에서 출구에 도달한 질소의 농도가 지극히 적어야 한다. 그러나 물질전달 영향에 의해서 과과곡선의 끝 부분에 농도의 분산이 있게 되므로 미량의 농도 부분이 빠져 나오지 않게 하려면 원료공급을 상당히 조금만 해야 한다. 낮은 압력의 탑을 가압시키기 위해 순환되어야 하는 생성물의 양은 변하지 않는 상태에서 공급되는 원료의 양만 줄어들므로 흡착단계의 생

성물이 줄어들게 되어 전체적인 회수율이 떨어지게 되는 것이다. 한편, 공정 3은 가압을 거의 순수한 산소로 하여서 흡착탑 안이 깨끗한 상태에서 흡착단계가 시작되게 할 수 있으므로 공정 1에 비해서 상당히 고순도의 산소의 생산이 가능함을 볼 수 있다.

비교되는 공정들 중에서 전체적으로 회수율이 높은 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4, 5, 6은 순도 0.31정도까지는 다른 3개의 공정보다 더 높은 회수율을 가지며 각각의 공정들 사이에 회수율이 거의 비슷하게 일치한다. 이와 같이 낮은 순도 범위에서 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4, 5, 6의 회수율이 거의 일치하면서 다른 3개 공정들보다 회수율이 높은 관계를 순도 대 회수율 관계 1로 정의하기로 한다. 한편 순도가 높아짐에 따라 회수율의 차이 정도가 더욱 뚜렷히 나타나게 된다. 순도 0.31에서 0.55사이에서는 압력균등화 단계가 있는 공정들이 없는 공정들보다 큰 회수율을 가지면서 공정 6, 5, 4 순으로 회수율이 증가하는 관계를 보여준다. 이와 같이 중간순도 범위에서 공정 6, 5, 4 순으로 회수율이 증가하는 관계를 순도대 회수율 관계 2로 정의하기로 한다. 그러나 순도가 그 이상의 고순도로 되어감에 따라서 공정 5가 가장 낮은 회수율로 떨어지며 공정 6, 3, 4 순으로 회수율이 증가해지다가 순도가 더욱 고순도에 근접해서는 공정 3, 4, 6의 회수율이 점점 일치하게 되는 경향이 나타나는데, 이러한 관계를 순도 대 회수율 관계 3으로 정의하기로 한다. 이러한 이유는 3개공정이 기본적인 공정사이클은 동일하나 압력균등화 단계에서의 유체의 흐름방향이 다르므로 생기는 결과이다. 공정 4는 제품출구쪽의 강흡착성분인 질소를 덜 함유한 기체를 압력균등화시 가압기체로 사용하며 이 기체가 가압받는 탑의 제품출구쪽으로 흐름으로서 흡착탑내의 기상에서의 강흡착질이 분산되지 않는다. 공정 6은 양방향 즉 제품출구쪽은 제품출구로, 원료입구쪽은 원료입구로 기체의 흐름이 이어지므로 강흡착질을 분산시키지는 않으나 흡착탑내의 강흡착질의 농도 구배가 공정 4보다는 길게 늘어지므로 좋은 순도를 나타내지는 못한다. 공정 5는 제품출구쪽의 기체가 원료입구쪽으로 흐름으로서 강흡착질이 분산되는 효과가 나타나 좋은 순도를 나타내기 위해서는 원료기체의 유속이 더 줄어들어야 한다. 이러한 현상은 원료기체의 속도가 낮아서 강흡착질이 제품출구쪽으로 많이 이동하지 않았을 때 파과점보다 훨씬 전에 멈추어야 일어나며 원료기체의 속도가 커서 가압시키는 탑쪽이 강흡착질인 질소로 오염되어 있을 때는 이러한 효과가 나타나지 않아 그림에서 볼 수 있듯이 원료기체의 속도가 큰 경우인 순도가 0.4정도까지는 순도 대 회수율이 정확히 일치한다.

한편 Ph=3, pfratio=0.1일 때의 관계를 나타낸 Fig. 5(b)를 보면 전체적인 경향은 Fig. 5(a)와 마찬가지로 공정 4, 5, 6이 가장 높은 회수율을 나타낸다. 순도 대 회수율 관계 1이 나타나는 지점이 순도가 0.32정도까지이고 0.32-0.61사이에서는 순도 대 회수율 관계 2가 보여지며 그 이후는 순도 대 회수율 관계 3이 나타나게 된다. 이후의 조건에서도 전형적으로 순도 대 회수율 관계가 위에서 정의한 3가지 형태로 계속해서 나타나게 된다. Fig. 5(c)에서 Ph=3이고 pfratio=0.2일 때 순도가 0.37정도까지는 순도 대 회수율 관계 1이 나타나고 0.37-0.62범위에서는 순도 대 회수율 관계 2가 나타나며 그 이상의 순도에서는 순도 대 회수율 관계 3이 나타난다.

Fig. 5(d)에서의 조건인 Ph=3, pfratio=0.3에서는 0.41정도까지 순도 대 회수율 관계 1이 나타나 예외적인 현상이 나타난다. 그것은 공정 2에서 순도가 0.3정도까지는 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4, 5, 6보다 더 높은 회수율을 나타낸다는 것이다. 순도가 0.41-0.71범위에서는 순도 대 회수율 관계 2가 나타나며 그 이후는 순도 대 회수율 관계 3이 나타난다. 이후의 다른 조업조건에서도 순도 대 회수율과의 관계에 있어서는 주된 경향으로 순도 대 회수율 관계 1, 2, 3으로 나타나며 pfratio의 값이 증가함에 따라서 그 경향이 나타나는

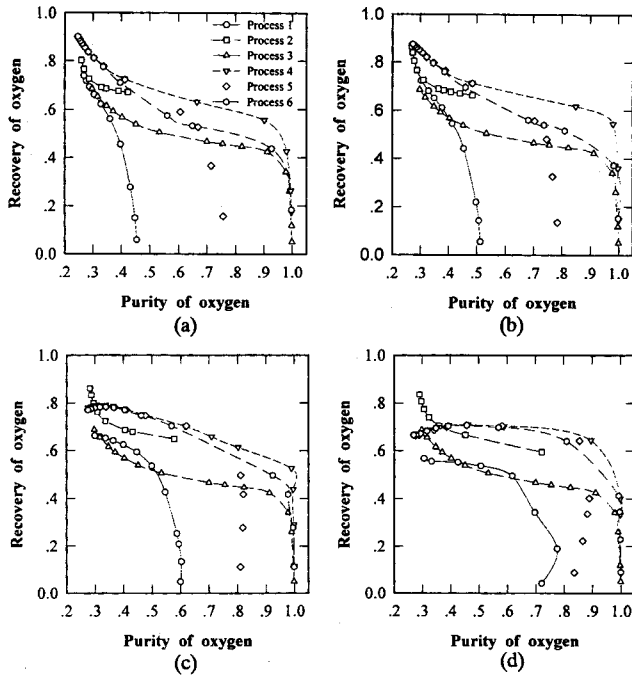


Fig. 6. Purity vs. recovery of oxygen at Ph=5.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

순도가 증가하게 된다.

압력이 높아지면서 Fig. 6-8에서도 각 공정들에 대한 상대적인 비교가 Fig. 5에서와 마찬가지로 나타났으며, 단지 순도 대 회수율 관계가 변해지는 정확한 지점이 달라지게 된다. Fig. 5-8에서 회수율이 감소하면서 순도도 함께 감소하는 경우들이 보이기도 한다. 그 이유는 세정단계에서 고압 제품의 일부를 재순환시키는 세정기체의 양이 증가함에 따라서 회수율이 줄어드는데, 너무 많은 세정기체를 고압 흡착단계의 탑으로부터 뽑아 낼 경우에 산소의 순도가 낮은 기체

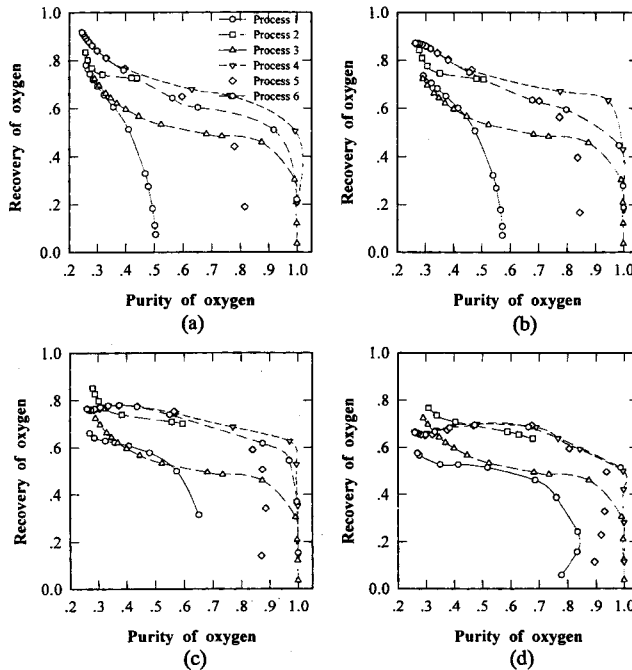


Fig. 7. Purity vs. recovery of oxygen at Ph=8.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

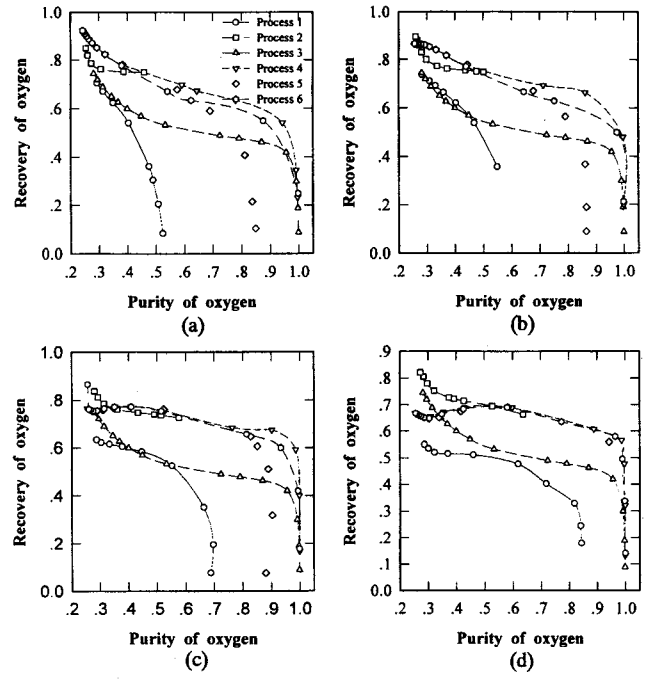


Fig. 8. Purity vs. recovery of oxygen at Ph=10.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

까지 빠져나오기 때문이다. 본 연구에서는 산소로부터 아르곤의 별도 분리를 고려하지 않았기 때문에, 아르곤의 제거를 별도로 행하지 않는다면 원료공기속에서 산소에 대해 아르곤이 차지하는 상대적인 비율만큼을 최종제품인 산소의 순도에서 빼 주어야 할 것이다.

4.4. 산소의 순도와 생산성에 대한 비교

기체의 흡착분리공정에 있어서 생산성(productivity)이란 상업화하는데 매우 중요한 요소이다[12]. 공기라는 원료는 원료 자체로는 비용이 전혀 안 드는 무궁무진한 자원이다. 이 원료를 가지고 단위 시간당 단위 흡착제 무게당 생산해 낼 수 있는 생성물의 양이 크다는 것은 공정만 개선된다면 사용되는 흡착제의 양을 줄이게 되고 이는 결국 흡착제의 소형화를 가져올 수 있고 이로 인한 장치비용의 절감으로 경제성이 유리해질 수 있는 것이다.

본 연구에서 사용한 변수인 ufeed값은 흡착탑 내부를 통과하는 기체의 선속도이므로 기체의 몰수에 비례하는 값으로 환산해 주기 위해서는 압력을 곱해 주면 된다. 따라서 생산성의 계산은 흡착탑 출구에서 나오는 U값에 (1-y)와 Ph를 곱해 주어서 단계의 경과시간 동안 적분해 주었다. 생산성에 대한 각 공정의 비교는 Fig. 9-12에 보여지고 있다. 회수율에 대한 비교와 마찬가지로 Ph가 3, 5, 8, 10일 때 pfratio가 0, 0.1, 0.2, 0.3으로 변할 때에 대해 비교하였다.

Ph=3이고 pfratio=0.0일 때의 관계를 나타낸 Fig. 9(a)를 보면 공정 1과 공정 2는 조업조건으로서 얻어질 수 있는 최대순도가 저농도로 한정되어진다. 순도가 0.3까지는 공정 1과 공정 2가 비슷한 생산성을 가지며 최고를 나타내지만 공정 1은 순도가 0.3에서 최대순도인 0.5까지 생산성이 급격하게 떨어지고 공정 2도 0.3에서 그것의 최대순도인 0.36까지 생산성이 급격히 떨어져 비교공정들 중 최저값을 나타낸다. 순도가 0.3 이후의 범위에서는 공정 3이 가장 높은 생산성을 나타내며 공정 4, 5, 6은 순도가 0.31정도까지는 동일한 생산성을 기록한다. 이와 같이 낮은 순도 범위에서 공정 4, 5, 6의 생산성이 거의 일치하는 것을 순도와 생산성 관계 1로 정의하기로 한다. 순도가 0.31과 0.51사이의 범위에서는 공정 6, 5, 4 순으로 생산성이 증가한

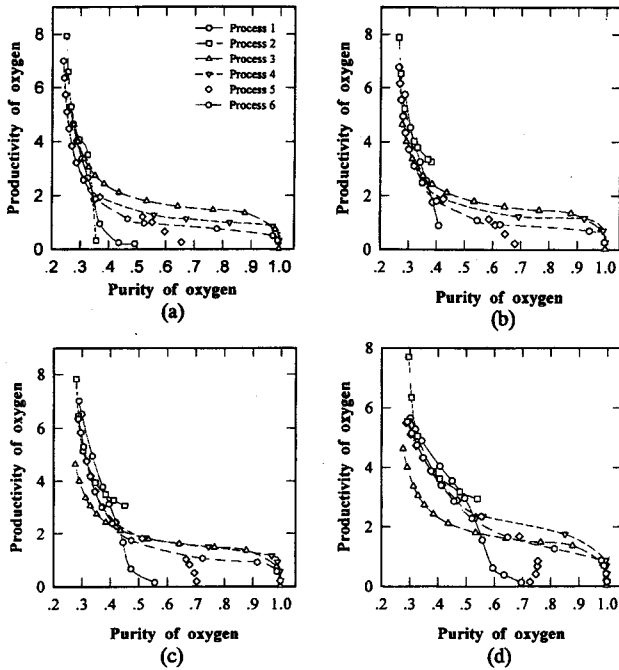


Fig. 9. Purity vs. productivity of oxygen at Ph=3.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

다. 중간 순도 범위에서 공정 6, 5, 4 순으로 생산성이 증가하는 관계를 순도 대 생산성 관계 2로 정의한다. 그 이후 순도가 0.51을 넘게 되면 공정 5가 가장 낮은 생산성을 나타내며 공정 6, 4 순으로 생산성이 높아지다가 순도가 고순도로 됨에 따라 공정 3, 4, 6들의 생산성이 거의 일치하게 된다. 고순도로 접근하면서 나타나는 이러한 형태의 관계를 순도 대 생산성 관계 3으로 정의하기로 한다. 이후의 다른 조건들에서도 이와 같은 경향이 일관성있게 나타난다.

Fig. 9(b)에서는 Ph=3에 pfratio=0.1일 때의 관계를 나타내었다. 순도가 0.33까지는 공정 1, 2가 거의 비슷한 최고의 생산성을 가지며 이후 공정 1의 생산성은 최대순도에 이르기까지 급격히 떨어지며 공정 2는 pfratio가 0.0일 때와는 달리 최대순도 0.39정도까지 가장 높은 생산성을 나타낸다. 공정 2는 앞선 경우와 같이 공정 2의 최대순도인 0.39이후부터 최대의 생산성을 나타내며 순도와 생산성 관계 1은 순도 0.35까지, 순도와 생산성 관계 2는 순도 0.35-0.61, 순도와 생산성 관계 3은 순도가 0.61이상에서 나타난다. Fig. 9(c)는 Ph=3과 pfratio=0.2일 때의 관계를 나타낸 것이다. 이 조건에서 저순도범위 즉 순도가 0.41까지는 이전 관계와는 다른 양상을 나타내는데 그것은 공정 3이 이 저순도 범위에서 가장 낮은 생산성으로 떨어진다는 것이다. 이밖의 관계는 동일하며 순도와 생산성 관계 1이 순도가 0.37 이하에서 적용되며, 순도와 생산성 관계 2는 순도 0.37-0.63범위에서, 순도와 생산성 관계 3은 순도가 0.63이상에서 나타나 있다.

Fig. 9(d)에서는 Ph=3과 pfratio=0.3일 때의 관계가 보여지고 있다. 이 조건에서는 공정 3이 순도가 0.5까지 최저생산성을 나타낸다. 순도와 생산성 관계 1이 순도가 0.44까지, 순도와 생산성 관계 2는 순도 0.44에서 0.71까지, 순도와 생산성 관계 3은 순도 0.71이상에서 나타난다. Fig. 10-12까지는 Ph가 5, 8, 10일 때 각각의 조건에 대한 그림인데 이 압력범위에서 가장 큰 특징은 공정 2가 조압가능한 전 범위에서 가장 높은 생산성을 나타내며 pfratio가 증가할수록 공정 2가 다른 공정들과 생산성이 최고의 생산성을 나타내게 된다. 또한 순도와 생산성 관계 1, 2, 3의 경향이 순도와 회수율 관계에서와 마찬가지로 pfratio값이 커지면서 그 경향이 나타나는 순도가 증가할

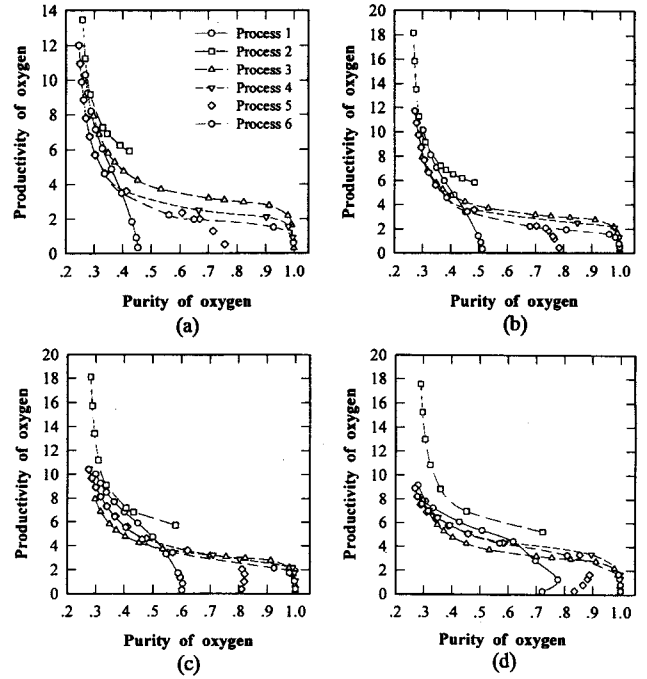


Fig. 10. Purity vs. productivity of oxygen at Ph=5.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

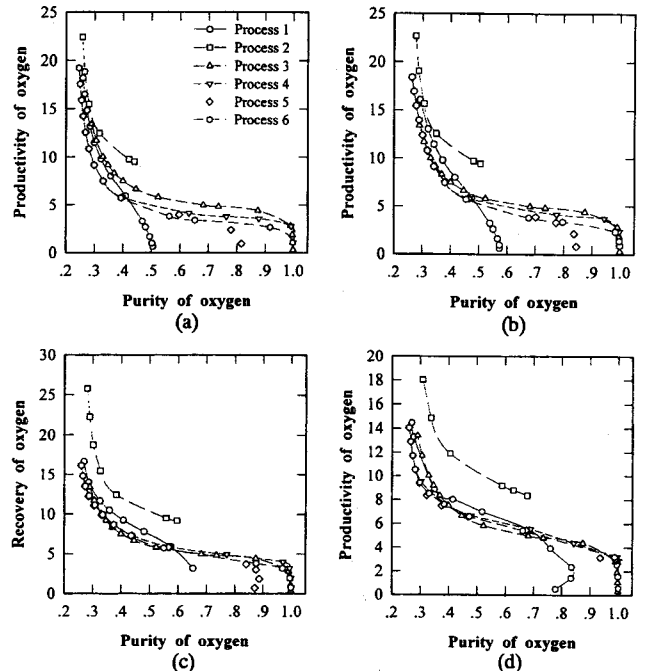


Fig. 11. Purity vs. productivity of oxygen at Ph=8.
(a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

뿐 똑같이 나타났다.

4-5. 압력균등화 단계에서 유체의 흐름방향이 분리성능에 끼치는 영향

본 연구에서 비교되었던 6가지 공정 중에서 공정 4, 5, 6은 기본적인 구성사이클은 동일하나 압력균등화 단계시 감압되는 탭에서 가압되는 탭으로 흘러들어가는 유체의 흐름방향이 다른 공정들이다.

순도에 따른 회수율과 생산성 관계 그림에서 알 수 있듯이 저순도

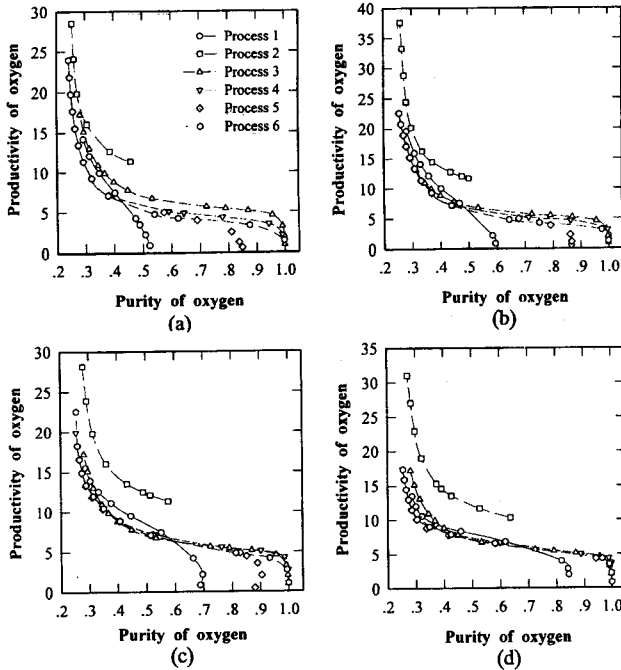


Fig. 12. Purity vs. productivity of oxygen at Ph=10. (a) pfratio=0.0, (b) pfratio=0.1, (c) pfratio=0.2, (d) pfratio=0.3.

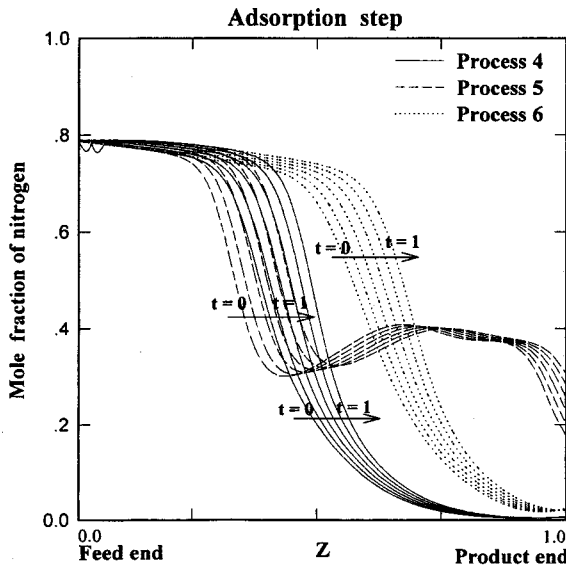


Fig. 13. Bed concentration profiles of N₂ in the gas phase during adsorption step at cyclic steady state for Processes 4, 5, and 6 (Ph=3, pfratio=0.3, ufeed=1).

범위에서는 이 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4, 5, 6이 순도에 따라서 거의 일치하는 회수율과 생산성을 가지다가, 중간순도와 고순도로 감에 따라서 이 회수율과 생산성의 값에서 차이가 나게 된다.

이러한 이유는 압력균등화시의 탑의 연결방향에서 기인하는 것이다. 공정 4에서는 탑의 제품출구에서 제품출구로 연결되면서 감압되는 탑의 오염이 덜된, 즉 강흡착성분을 덜 포함하는 기체가 가압되는 다른 탑의 제품출구의 오염이 덜된 부분으로 들어가게 되므로 강흡착성분을 탑의 원료입구로 치우치게 하는 기상에서의 농도 구배를 형성시켜준다. 결국 고순도의 생산물이 가능해지며 분리성능도 향상되는 것이다. 반면 공정 5에서는 감압되는 탑의 제품출구 부분과

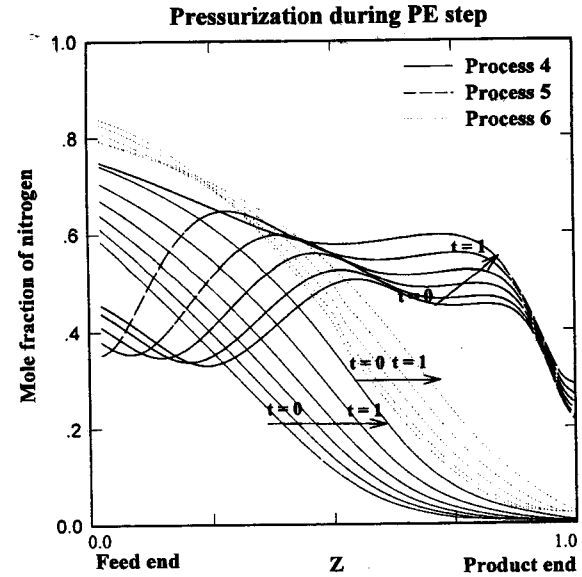


Fig. 14. Bed concentration profiles of N₂ in the gas phase during PE step at cyclic steady state for Processes 4, 5, and 6(Ph=3, pfratio=0.3, ufeed=1).

연결되는 탑의 원료 입구 부분이 강흡착성분을 많이 포함하는 상태로 오염되어 있으므로, 탑에서의 강흡착성분의 농도 구배를 탑전체로 분산시키는 역할을 하게 되어 순도와 분리성능면에서 떨어지게 된다. 공정 6은 탑의 양쪽방향에서 동시에 기체가 흘러 들어가 오염이 덜된 부분은 오염이 덜된 쪽으로, 오염된 부분은 오염된 쪽으로 기체의 흐름이 연결된다. 그러나 효과면에서는 공정 4에 못미쳐 분리성능면에서 공정 4보다 약간 떨어지게 된다. 이러한 현상에 기인하여 탑안에서의 기상에서의 강흡착성분의 농도 구배가 Fig.13과 14에서와 같이 나타나게 된다.

저순도범위에서는 이들 세 가지 공정 사이에 있어서 분리성능면에서 차이가 별로 나지 않는 이유는 강흡착성분이 파과점까지 진행된 상태이므로 방향에 의한 분리성능의 차이가 생기지 않게 되는 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 산소분리PSA공정에서 조업방법과 조업조건이 달라짐에 따라 분리성능이 어떻게 달라지는지를 서로 다른 6가지 공정 사이클에 대해서 연구하였다. 기본적인 Skarstrom 사이클을 갖는 4 step-2 bed 공정, 생성물가압과 세정단계를 동시에 포함하는 5 step-2 bed 공정, 생성물가압 단계를 갖는 3 step-3 bed 공정 및 압력균등화 단계를 포함하는 6 step-2 bed 공정 세 가지에 대하여 산소의 회수율과 생산성이 제품의 순도에 따라 달라지는 것을 비교하였다. 본 연구 결과는 등온 조건에서 얻어진 것이므로 더욱 세밀한 결과는 에너지 수치를 고려한 비등온모델에서 얻어질 수 있을 것이다.

공정 2와 공정 3은 생성물 가압단계가 도입됨으로써 흡착단계에서 얻어지는 생성물의 양이 연결된 탑의 가압에 필요한 양보다 적을 경우 원천적으로 조업이 불가능한 조건이 존재하였고, 생성물에 의한 세정단계까지 포함하는 공정 2는 그 조업범위가 더욱 축소되었다.

순도와 회수율과의 관계에 있어서 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4가 거의 모든 범위에서 걸쳐 다른 공정보다 같은 순도의 산소생산에 있어서 높게 나타났다. 공정 4, 5, 6을 비교해 보면 회수율이 저순도에서는 거의 일치하며, 중간 순도범위에서는 공정 6, 5, 4, 고

순도 범위에서는 공정 5, 6, 4의 순서로 회수율이 증가하다가 순수한 순도에 접근함에 따라 공정 4와 공정 6이 거의 일치해갔다.

순도에 따른 생산성에 있어서는 공정 2가 조업가능한 전 범위에 대부분 가장 높은 생산성을 나타내었고 그 외의 순도범위에서는 공정 3이 대부분 가장 높은 생산성을 나타내었다. 압력균등화 단계를 포함하는 공정 4, 5, 6의 생산성에 대한 비교는 회수율에서와 같은 경향으로 나타났다. 흡착단계와 탈착단계의 조업비가 5까지는 압력 증가에 따른 회수율의 증가율도 현저히 증가하나 그 이상의 압력에서는 회수율의 증가가 거의 나타나지 않는다. 그러므로 낮은 압력을 상압으로 고정시켰을 때 최대 회수율을 나타내는 압력이 5기압 근처에서 존재하는 것으로 추정된다. 그러나 실제 공정의 조업에서 정확한 최적의 조건은 동력비용을 포함한 여러 가지 인자를 고려한 경제성을 계산하여서 얻어야 할 것이다.

압력균등화를 포함하는 세 가지 공정에서 압력균등화 단계시 각 탑에 있어서 기체의 흐름이 제품출구에서 제품출구로 흐르는 것이 모든 조건에서 최고의 분리성능결과를 가져왔다. 이와 같이 압력균등화 단계 수행시 기체의 흐름방향은 그 공정의 분리성능에 많은 영향을 끼치며 이 단계에서 기체 흐름방향에 대한 최적의 조작은 순도를 높이는 데 중요한 요소가 된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(941-0100-001-2)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

사용기호

b : constant in Langmuir equation [atm^{-1}]
 C : gas phase concentration [moles/cm^3]
 k : mass transfer coefficient of component [sec^{-1}]
 K : constant in Langmuir equation [mol/g atm]
 n : adsorbate concentration in solid phase [mol/cm^3]
 p : pressure in the column [atm]
 p_0 : reference pressure [atm]
 p_h : high pressure in the column [atm]
 p_l : low pressure in the column [atm]
 P : dimensionless pressure [-]
 Ph : p_h/p_0 [-]
 q : adsorbate concentration in solid phase [mol/g]
 Q : dimensionless adsorbate concentration in solid phase [-]

R_g : gas constant [$82.06 \text{ cm}^3 \text{ atm/g-mole} \cdot \text{K}$]
 t : time [sec]
 t_0 : reference time [sec]
 u : interstitial gas velocity [cm/sec]
 U : dimensionless interstitial gas velocity [-]
 y : mole fraction of heavy component in gas phase [-]
 y_f : y in feed gas [-]
 z : distance in axial direction [cm]
 Z : dimensionless distance in axial direction [-]

그리스 문자

ϵ : column void fraction [-]
 λ : defined by Eq. (15) [-]
 ξ : defined by Eq. (15) [-]
 ρ_p : partial density of adsorbent [g/cm^3]
 τ : dimensionless time [-]

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterwoths Pub.(1987).
2. Chihara, K. and Suzuki M.: *J. of Chem. Eng. Japan*, **16**, 293 (1983).
3. Hassan, M. M., Raghavan, N. S. and Ruthven, D. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2037(1987).
4. Lu, Z. P., LeVan, M. D. and Rodrigues, A. E.: *AIChE J.*, **38**, 857 (1986).
5. Smith, O. J. and Westerberg, A. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2833 (1990).
6. Ivo, R. and Pavel, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 723(1993).
7. Crittenden, B. D., Guan, J. and Thomas, W. J.: *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 2657(1994).
8. Suh, S.-S. and Shin, C. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **32**, 414(1994).
9. Hassan, M. M., Ruthven, D. M. and Raghavan, N. S.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1037(1986).
10. Chou, C. T. and Chen, L. H.: *J. of the Chinese Institute of Chem. Eng.*, **25**, 361(1994).
11. Kumar, R.: *I&EC Research*, **33**, 1600(1994).
12. Kim, K. I., Kim, J. N., Cho, S. C. and Cho, S. H.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 653(1996).