

## 활성탄에서 Freon-113의 흡착평형

임진규 · 장원철 · 이태진<sup>†</sup> · 심재진\* · 최대기\* · 이윤용\*

영남대학교 화학공학과

\*한국과학기술연구원 CFC 대체기술센터  
(1993년 8월 13일 접수, 1994년 2월 2일 채택)

## Adsorption Equilibria of Freon-113 on Activated Carbons

Jin Gyu Lim, Won Chul Chang, Tae Jin Lee<sup>†</sup>, Jae Jin Shim\*,  
Dae Ki Choi\* and Youn Yong Lee\*

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

\*CFC Alternatives Technology Center, Korea Institute of Science & Technology  
(Received 13 August 1993; accepted 2 February 1994)

### 요 약

두가지 활성탄에 대한 프레온-113(trichlorotrifluoroethane,  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ )의 흡착평형을 용량법으로 473 K의 진공에서 밤새 처리한 후에 298-473 K에서 측정하였다. 흡착제로는 입상 활성탄(Norit B4, 20-40 mesh로 분쇄)과 섬유상 활성탄(KF-1500)을 사용하였다. 흡착온도의 증가에 따라 전체흡착량에 대한 가역흡착분율이 증가하였으며 473 K의 흡착은 전적으로 가역이었다. 모든 등온선들은 I형이었으며 이력현상은 관찰되지 않았다. Clausius-Clapeyron식으로 구해진 흡착열은 표면점유율에 상관없이 거의 일정하였다. 실험측정치를 BET상관식, Langmuir식, Dubinin-Astakhov식으로 해석하였다.

**Abstract**—Adsorption equilibria of Freon-113(trichlorotrifluoroethane,  $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ ) on two activated carbons were measured at 298-473 K by using a static adsorption apparatus. Granular activated carbon(Norit B4, crushed 20-40 mesh) and activated carbon fiber(KF-1500) were used as adsorbents. They were regenerated overnight at 473 K under vacuum condition before experiments. The portion of the reversible to the total uptake increased with temperature and the adsorption at 473 K was found to be completely reversible. All the isotherms obtained in this study were type I. They showed no apparent hysteresis. The heat of adsorption calculated from Clausius-Clapeyron equation remained nearly constant irrespective of the surface coverage. Experimental data were correlated by BET, Langmuir, and Dubinin-Astakhov equations.

### 1. 서 론

Chlorofluorocarbons(CFCs)은 독성이 없고 열역학적인 성질들이 우수하여 세정제, 냉매, 발포제, 분사추진제 등으로 전 산업계에 걸쳐 널리 사용되어 왔다. 그러나, Molina와 Rowland[1]에 의해 CFCs의 방출이

오존층을 파괴한다고 밝혀진 이래 CFCs의 생산과 사용을 규제하기 위한 비엔나조약, 몬트리올 의정서, 런던회의, 코펜하겐회의 등 국제회의들이 잇달아 열려 그 규제내용이나 규제대상이 점차 강화되어 왔다. 우리나라도 1992년에 몬트리올 의정서에 가입하게 됨에 따라 국내산업 전반에 걸쳐서 심대한 영향을 미치게 될

것이다. 이와 같은 상황에서 현실적인 대응법으로 흡착을 이용한 CFCs의 회수법이 주목되고 있다. 그러나 재순환을 위한 흡착공정이나 회수장치가 개발되어 시판되고 있는 등 실제적인 응용에 비하여 흡착제에 대한 CFCs의 흡착에 관한 기본적인 연구는 매우 드물다.

보다 현실적이고 단기적인 해결책인 CFCs 회수장치 개발 연구의 일환[2]으로 이들 CFCs의 흡착평형실험은 반드시 필요하다. 포집된 CFCs의 회수와 흡착제의 재생에는 고온의 수증기 처리가 이용되고 있으므로 온도에 따른 흡착등온선을 구하는 것이 바람직하다. 특히 CFCs의 평형흡착에 대한 연구는 상온 근처에 국한되어 있어 고온에서의 평형흡착등온선이 문헌에 거의 알려져 있지 않다. 또한, 낮은 농도 영역에서의 세밀한 흡착등온선의 실험은 더욱 드물다.

흡착제로는 활성탄을 많이 사용하지만 제올라이트나 실리카겔을 사용하기도 한다. Kobayashi[3] 등은 제올라이트를 흡착제로 프레온-12의 흡착등온선(0-30°C)을 구했으며, Machin과 Stuckless[4]는 실리카겔을 흡착제로 프레온-11의 흡착등온선(-15-10°C)을 구하였다. 그러나, Kodama[5] 등은 15-30°C에서 프레온-113의 흡착량이 제올라이트나 실리카겔 보다는 활성탄이 크다고 하였다(흡착등온선의 형태가 활성탄은 Langmuir type, 제올라이트는 Rectangular, 실리카겔은 Henry type). 또한 이전의 연구들[6, 7]에서 프레온-12의 흡착의 경우 활성탄이 제올라이트나 실리카겔 보다 우수함이 밝혀졌다.

본 연구에서는 2종류의 활성탄(임상, 섬유상)을 흡착제로 하여 프레온-113의 흡착등온선을 25-200°C의 넓은 범위에서 측정하여 흡착의 기본특성을 검토하고자 하였다. 특히 낮은 농도 범위에서 많은 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

프레온-113( $C_2Cl_3F_3$ )은 일본 Daikin사에서 구입하여 사용하였다. 흡착에 관련되는 프레온-113의 중요한 성질들은 다음과 같다[2, 8, 9]; 분자량 187.39, 비등점(1 atm) 47.57°C, 임계온도 214.1°C, 증기압(25°C) 337.5 Torr, 임계압력 33.7 atm, 증발잠열(비등점) 6.56 kcal/mol, 액체밀도(25°C) 1.564 g/cm<sup>3</sup>, 기체밀도(비등점)  $7.38 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, 분자크기(van der Waals 반경에 의해 계산) 4.90 Å.

흡착제로는 임상 활성탄(Norit B4; BET 표면적 826 m<sup>2</sup>/g)과 섬유상 활성탄(carbon felt, KF-1500; BET 표면적 964 m<sup>2</sup>/g)을 사용하였다[2]. 임상 활성탄은 많은

입자를 20-40 mesh로 분쇄한 시료중의 일부를 취하여, 섬유상 활성탄은 가위로 흡착튜브의 내경(5 mm)보다 작은 크기로 만들어 각각 흡착에 사용하였다.

### 2-2. 실험장치 및 방법

흡착실험은 Micromeritics Accusorb-2100E의 흡착장치로 수행하였다. 장치는 He과 프레온-113 저장조, 압력게이지, 진공밸브와 연결부, 항온조에 위치한 흡착튜브로 구성되어 있다. 모든 연결부와 밸브는 오염의 원인이 되는 그리스를 사용하지 않았으며 진공펌프(mechanical vacuum pump and oil diffusion pump)를 이용하여 진공도는  $10^{-6}$  Torr까지 가능하였다.

실험방법은 다음과 같다. (1) 흡착제 약 0.1 g을 흡착튜브에 넣고, (2) 200°C에서 12시간 이상 시료를 진공으로 배기하고, (3) 임의의 흡착온도에서 He으로 dead volume을 측정하고, (4) 프레온-113의 적당량을 집어 넣어 흡착에 의한 압력 감소를 측정하고, (5) 약 200 Torr의 최종압력에 도달할 때까지 (4)의 조작을 반복한다. 액체인 프레온-113의 증기압으로 실험을 행하는데 응축을 방지하기 위하여 manifold volume의 온도(34°C)는 프레온-113의 저장조의 온도(실온)보다 높게 유지시킨다. 흡착속도가 매우 느리므로 흡착제의 종류 및 흡착온도에 따라 0.5-1시간의 흡착평형 시간을 유지하여 흡착이 거의 평형상태에 도달하도록 하였다. 흡착된 부피의 계산은 이상기체로 간주하여 수행하였다. 흡착량은 흡착제의 단위 무게당 흡착하는 프레온-113의 표준조건(STP)에서의 기체체적(ml/g)으로 표시하였다.

## 3. 결과 및 검토

프레온-113의 흡착강도를 조사하기 위하여 각 흡착제에 대하여 프레온-113을 흡착시키고 나서 같은 온도에서 진공으로 30분 배기한 후에 재흡착량(2차 또는 3차 흡착량)을 측정하여 프레온-113과 가역흡착 정도를 실험하였다. 가역흡착량은 진공도나 1차 흡착실험의 압력범위에 따라 다르겠지만 측정된 값으로 정성적으로나마 프레온-113과 흡착제간의 결합세기를 추정할 수 있다. 대표적으로 임상 활성탄의 25°C에서의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 1차흡착량에 비하여 2차흡착량은 현저하게 작으며, 2차흡착량과 3차흡착량은 거의 같다. 흡착된 것을 완전히 탈착시키기에는 압력만 낮게 해서 불가능하다는 것을 알 수 있다. 흡착할 때에는 프레온-113과 흡착제간의 결합세기가 강한 site부터 흡착하지만, 탈착시에는 결합세기가 약한 site부터 먼저 탈착하기 때문이라 여겨진다. 2차흡착 이후는 재흡착량이 비슷하므로 흡착과 탈착이 완전히 가역적이라 볼 수

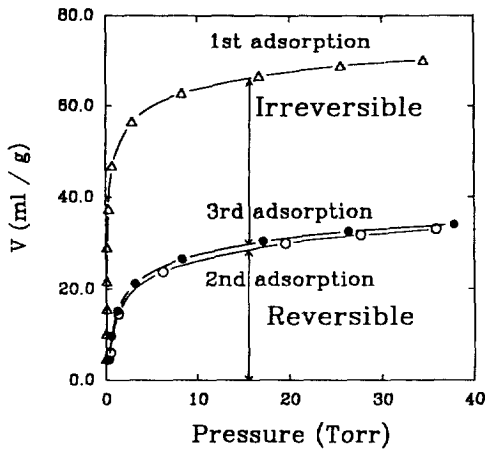


Fig. 1. Total and reversible adsorption for Freon-113 on Norit B4 at 25°C.

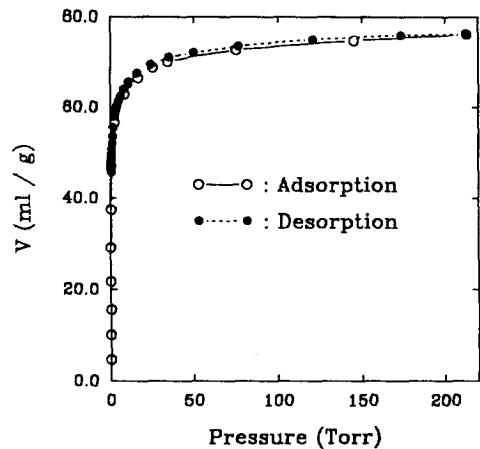


Fig. 2. Equilibrium isotherm of Freon-113 on Norit B4 at 25°C.

Table 1. The proportion of the reversible to total adsorption of Freon-113 at 20 Torr

Adsorbent	Adsorption temp. (°C)	Total $V_t$ (ml/g)	Reversible $V_r$ (ml/g)	Reversible total $V_r/V_t$ (%)
Norit B4	50	58.75	33.75	57.45
	100	41.30	35.99	87.14
	150	24.01	22.61	94.17
	200	12.46	12.50	100
KF-1500	50	92.10	63.04	68.45
	100	63.98	57.68	90.16
	150	32.75	32.44	99.05
	200	14.71	14.71	100

있다.

같은 실험을 다른 흡착온도들에서 행하여 가역흡착 분율을 비교함으로써 어떠한 온도에서 완전재생이 가능한지를 조사하였다. 대표적으로 몇 개의 흡착온도에서 흡착평형압력이 20 Torr일 때 전체흡착량과 가역흡착량의 비교를 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 보면 흡착온도가 높을수록 결합세기가 약화되므로 가역분율이 많아진다. 섬유상 활성탄이 입상 활성탄 보다 전체 흡착량도 많지만 가역분율도 크다. 175°C 이상의 흡착 온도에서 1차흡착과 2차흡착이 완전히 일치하였다. 이는 Kodama[5] 등의 200°C에서 144 ml/min의 질소흐름하에서 2000초 정도면 완전히 탈착한다는 연구결과와 잘 부합된다.

입상 활성탄을 25°C에서 임의의 평형압력까지 흡착 실험을 행한 후에 바로 탈착실험을 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 흡착등온선이 포화가 되는 영역(평형압이

비교적 높은 영역)에서는 탈착곡선이 흡착곡선과 거의 일치하면서 진행되었다. 그러나, 흡착량이 급격히 변하는 영역(평형압이 아주 낮은 영역)에서는 탈착평형압력과 다음의 탈착평형압력의 차이가 아주 작아서 따로 extra volume을 사용하여도 흡착실험에서 보다 훨씬 더 많은 시간이 소요되므로 완전한 탈착실험은 행하지 못하였다. 압력이 낮은 영역에서 탈착이 힘든 것이 화학 흡착에 의한 것이라고는 볼 수 없다. 이는 단지 흡착 초기에 결합세기가 강한 site부터 먼저 흡착이 진행된다는 것을 의미하며, 이러한 site에 흡착된 것은 단순히 압력을 낮추어서는 탈착하기 힘들다는 것을 시사한다. 이러한 탈착실험의 결과는 위의 재흡착실험에서 진공으로 배기하여도 비가역흡착이 남아있다는 실험결과와 잘 일치한다. Machin과 Stuckless[4]는 프레온-11이 실리카겔에서 이력현상(hysteresis)을 보인다고 하였지만, 본 실험에서는 탈착시 분명한 이력현상을 관찰할 수 없었다. Tomizawa[10] 등은 프레온-12, 프레온-114 및 HCFC-22가 활성탄에서 이력현상을 나타내지 않음을, Kuo와 Hines[11]는 1,1,1-trichloroethane과 tetrachloroethylene이 실리카겔에서 이력현상이 관찰되지 않음을 보고하였다.

다양한 온도에서 입상 활성탄의 흡착등온선들을 Fig. 3에 나타내었다. 프레온-113의 흡착등온선은 Brunauer [12]의 분류에 따른 I형이고, 흡착량은 흡착압력이 증가할수록 또 흡착온도가 감소할수록 증가하는 일반적인 흡착특성을 따를 수 있다. Clausius-Clapeyron식 [13]으로 흡착열(isosteric heat of adsorption)을 구하기 위하여 Fig. 3으로부터 일정한 흡착량에 해당하는 평형압과 1/T의 관계를 반 대수 그래프로 나타내면 Fig.

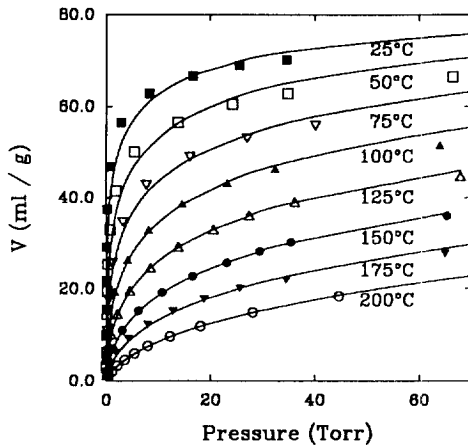


Fig. 3. Equilibrium isotherms of Freon-113 on Norit B4 at various temperatures.

(symbols represent experimental data and curves were calculated from D-A equation)

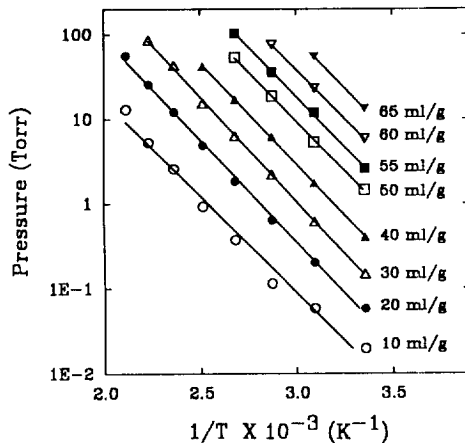


Fig. 4. Application of Clausius-Clapeyron equation at various amounts adsorbed on Norit B4.

4와 같다. 섬유상 활성탄에 대해서도 같은 조작을 반복하여 구해지는 흡착열을 Table 2에 함께 나타내었다. 구해지는 흡착열은 프레온-113의 응축열(5-7 kcal/mol : 온도의 증가에 따라 감소)에 비하여 다소 큰 값을 가지므로 흡착이 전적으로 응축현상이라고 볼 수 없다. 이러한 결과는 앞에서의 재흡착실험이나 탈착실험의 결과와 잘 일치한다. 통상적으로 흡착열은 표면피복율에 따라 감소하는 것이 보통이지만, 본 연구의 결과에서는 피복율에 따라 흡착열이 1 kcal/mol 정도의 차이밖에 나지 않아서 거의 일정하다고 볼 수 있다. 또한, 입상 활성탄과 섬유상 활성탄에서의 흡착열은 거의 유사하

Table 2. Isothermic heats of adsorption with the amounts adsorbed

Amount adsorbed (ml/g)	Norit B4 Q(kcal/mol)	KF-1500 Q(kcal/mol)
10	10.40	10.55
20	11.05	10.95
30	11.30	10.68
40	10.97	10.14
50	10.69	10.02
60	10.55	9.47
	avg. 10.83	10.30

였다. 표면이 균일하지 못한 흡착제에서 흡착열이 피복율에 무관하게 나타난 결과는 특이하지만 이전의 동일한 실험[2]에서도 유사한 결과밖에 도출할 수 없었다. 흡착열이 표면피복율에 따라 감소하는 것이 당연하지만 Kobayashi 등[3]은 제올라이트에 프레온-12의 흡착에서 흡착열이 표면피복율에 따라 오히려 증가함을 보고하였다.

본 연구의 실험영역이 매우 낮은 압력에서 수행되었고, 대부분의 흡착은 낮은 표면점유율에서 Henry's law를 만족하므로 다음과 같이 Henry's law constants를 구할 수 있다[14].

$$K_{hB} = V_m C / P_s \quad (1)$$

$$K_{hL} = V_{mL} K / S \quad (2)$$

(1)식은 BET 상관식에서 Henry's law가 만족된다고 가정한 것이며, (2)식은 Langmuir 등온식을 적용하여 구해진 것이다. (2)식에서 S는 흡착제의 표면적을 나타낸다. 구해지는 Henry's law constants  $K_{hB}$ ,  $K_{hL}$ 의 온도의존성을 Arrhenius plot하면 흡착열이 구해진다.  $K_{hB}$ 로부터 구해지는 흡착열은 입상 활성탄에서는 8.41 kcal/mol, 섬유상 활성탄에서는 8.50 kcal/mol로,  $K_{hL}$ 로부터 구해지는 흡착열은 입상 활성탄에서 8.42 kcal/mol, 섬유상 활성탄에서 9.15 kcal/mol로 각각 계산되었다. 두 가지 경우에서 구해진 흡착열이 거의 같은 값을 알 수 있다.

Clausius-Clapeyron식으로 구해진 흡착열 보다는 BET 상관식이나 Langmuir 등온식에서 Henry's law가 만족된다고 가정했을 때의 흡착열이 다소 작다. 그러나, 전반적으로 같은 order of magnitude를 보이므로 프레온-113의 흡착은 주로 물리적인 힘(van der Waals force)에 의해서 흡착된다고 여겨진다.

측정 데이터의 정리에는 활성탄 흡착제에 대해서 자주 이용되는 Dubinin-Astakhov식(이하 D-A식)[15]을 적용하였다. D-A식은 (3), (4)식으로 표현되며 (5)식

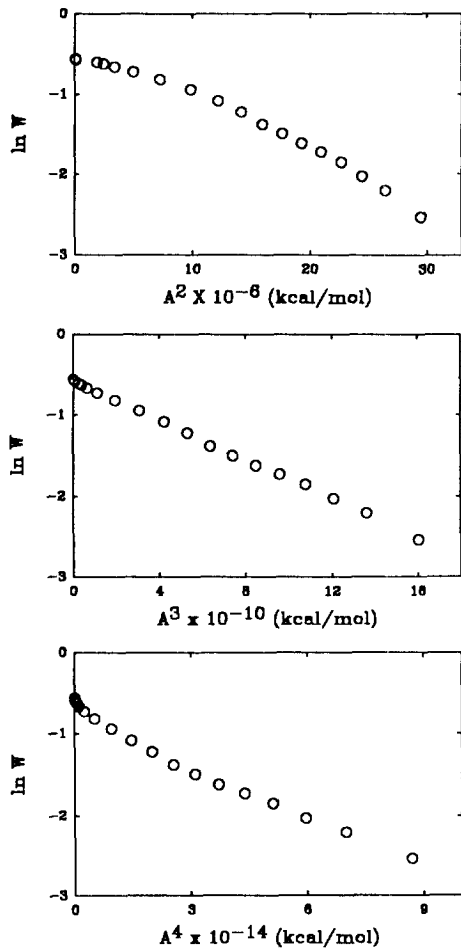


Fig. 5. Plot of  $\ln W$  versus  $A^2$ ,  $A^3$  and  $A^4$  for the (Freon-113)-(KF-1500) system.

으로도 변형된다.

$$W = W_0 \exp\{-(A/E)^n\} \quad (3)$$

$$A = RT \ln (P_s/P_q) \quad (4)$$

$$\ln \{\ln (W_0/W)\} = n(\ln A - \ln E) \quad (5)$$

여기서  $W$ 는 흡착질용적,  $W_0$ 는 미세세공용적(micropore volume),  $A$ 는 흡착 포텐셜에너지,  $E$ 는 흡착특성에너지,  $n$ 은 6 이하의 양의 정수이다.

먼저  $W_0$ 를 구하기 위하여 (3)식을 변형하여  $\ln W$  vs.  $A^n$ 의 그림을 그린다. 일례로 25°C에서 섬유상 활성탄에 프레온-113의 흡착에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.  $A^2$  및  $A^4$ 은 굴곡을 나타내는데 반하여  $A^3$ 은 거의 직선으로 표현된다. 그림의 외삽으로  $W_0 = 0.588$  ml/g를 구하였다(입상 활성탄에 대해서는 25°C에서  $W_0 = 0.427$

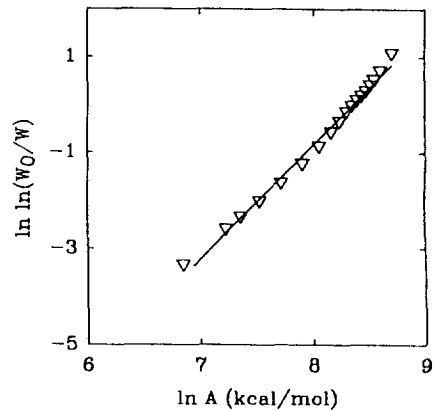


Fig. 6. Fit of the Dubinin-Astakhov equation[Eq. (5)] to experimental isotherm on KF-1500 at 25°C.

Table 3. Parameters for fitting Dubinin-Astakhov equation

Temperature (°C)	Norit B4		KF-1500	
	$n$	$E(\text{kcal/mol})$	$n$	$E(\text{kcal/mol})$
25	1.92	4.36	2.77	4.30
40	—	—	2.66	4.59
50	2.05	4.40	2.61	4.70
60	—	—	2.75	4.92
75	2.01	4.58	2.67	5.06
100	2.04	4.68	2.42	4.89
125	1.97	4.73	2.24	4.93
150	1.95	4.72	2.12	4.69
175	1.90	4.74	2.03	4.60
200	1.94	4.75	2.03	4.63

ml/g). 다음에 정확한  $n$  및  $E$ 를 구하기 위하여 위와 같은 조작에 의해 얻어진  $W_0$ 를 이용하여 (5)식에 따라  $\ln (W_0/W)$  vs.  $\ln A$  그림을 그린다. 일례로 25°C에서 섬유상 활성탄에 프레온-113의 흡착에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 최소자승법에 의하여  $n = 2.77$ ,  $E = 4.30$  kcal/mol를 구하였다. 세공용적  $W_0$ 는 온도에 영향을 받지 않는다고 가정하고 각 흡착제에 대한 다양한 온도에서의 결과를 Table 3에 나타내었다.

$n$ 값은 입상 활성탄에서는 약 2, 섬유상 활성탄에서는 약 3의 값을 갖는다. 그러나, 125°C 이상에서는 두 가지 활성탄 모두에서 약 2의 값을 갖는다. Kawai[16]는  $n$ 값이 흡착제의 세공경과 흡착질의 분자경과의 비와 상관관이 있음을 밝혔다. 예를들어, 카본블랙과 같은 비다공질재료 또는 실리카겔과 같이 거대세공(macropore)이 발달한 재료에 흡착할 때는  $n = 1$ , 통상의 기체흡착용 활성탄에의 흡착에는  $n = 2$ , 미세세공(micropore)이 발

달한 제올라이트 또는 분자체 활성탄(molecular-sieve carbon)에의 흡착에는  $n=3$ 이 되며,  $n$ 값은 흡착분자의 흡착에 의해 잃어버리는 자유도의 수라고 하였다. 흡착제에 대한  $n$ 값은 보고된 많은 결과들[10, 16-18]과 일치한다.  $n$ 값이 소숫점으로 나타나는 이유로 세공경 분포에 따라 다양한  $n$ 값의 공존을 고려한 D-A식의 일반화에 의해 설명하고 있다[16].

특성에너지  $E$ 값은 흡착질 분자경과 증발잠열에 상관이 있다고 보고되어 있다[18]. 구해진  $E$ 값은 활성탄의 종류나 흡착온도에 상관 없이 4.3-5.0 kcal/mol로 나타났다. 증발잠열은 온도의 증가에 따라 감소하는데 반하여  $E$ 값은 오히려 약간의 증가를 보이므로 증발잠열만으로는 상관관계를 맺을 수 없었다. Tomizawa 등[10]은 두 가지 입상 활성탄에서 CFC-12( $d=4.25\text{\AA}$ ,  $E=3.9$  kcal/mol), HCFC-22( $d=3.94\text{\AA}$ ,  $E=3.1$  kcal/mol), CFC-114( $d=4.73\text{\AA}$ ,  $E=5.1$  kcal/mol), halon-1301( $d=4.13\text{\AA}$ ,  $E=3.5$  kcal/mol)의 4종류의 실험에서  $E$ 값이 분자경  $d$ 에 비례함을 보였는데, 본 연구의 프레온-113은 분자경  $d=4.90\text{\AA}$ 으로  $E$ 와  $d$ 의 상관관계를 근사적으로 만족시킴을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

두 종류의 활성탄에 대해서 프레온-113의 흡착평형을 측정하여 흡착의 기본특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 흡착등온선들은 I형이었으며 탈착시에 이력현상이 관찰되지 않았다. 섬유상 활성탄이 입상 활성탄 보다 흡착량이 많았다.

(2) Clausius-Clapeyron식으로 구한 흡착열이나, BET 상관식과 Langmuir식을 Henry's law로 가정하여 구한 흡착열들 모두 프레온-113의 증발잠열과 같은 order of magnitude를 가지므로 주로 물리적인 힘에 의한 흡착이라고 여겨진다.

(3) 흡착등온선을 Dubinin-Astakhov식에 의해 정리할 때 얻어진 변수들로 실험결과를 잘 설명할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 상공자원부의 공업기반기술 연구비에 의하여 이루어 졌다. 연구를 지원해 주신 상공자원부 및 한국과학기술연구원에 감사를 드린다.

#### 사용기호

- A : decrease of free energy of adsorbed phase based on liquid phase [kcal/mol]
- C : ratio of adsorption constant of monolayer to that of multilayer in BET equation
- d : molecular diameter [ $\text{\AA}$ ]
- E : characteristic energy of adsorption [kcal/mol]
- K : Langmuir constant in Langmuir equation [ $\text{Torr}^{-1}$ ]
- $K_{hb}$  : Henry's constant defined by Eq. (1)
- $K_{hl}$  : Henry's constant defined by Eq. (2)
- n : exponent in Eq. (3)
- $P_{eq}$  : equilibrium pressure [Torr]
- $P_s$  : saturated vapor pressure [Torr]
- Q : heat of adsorption [kcal/mol]
- S : surface area of adsorbent [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
- V : amount adsorbed per unit mass of adsorbent [ml/g]
- $V_r$  : amount of reversible adsorption [ml/g]
- $V_m$  : monolayer volume of a saturated adsorbate for BET equation [ml/g]
- $V_{mL}$  : monolayer volume of a saturated adsorbate for Langmuir equation [ml/g]
- W : filled volume of micropore adsorption space [ml/g]
- $W_o$  : limiting volume of micropore adsorption space [ml/g]

#### 참고문헌

1. Molina, M. J. and Rowland, F. S.: *Nature*, **249**, 811 (1974).
2. 이윤용, 최대기: "CFC 회수장치 개발에 관한 연구", 상공자원부(1991, 1992).
3. Kobayashi, S., Mizuno, K., Kushiya, S., Aizawa, R., Koinuma, Y. and Ohuchi, H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2340(1991).
4. Machin, W. D. and Stuckless, J. T.: *J. Colloid Interface Sci.*, **108**, 46(1985).
5. Kodama, K., Kaguei, S. and Wakao, N.: *Can. J. Chem. Eng.*, **70**, 244(1992).
6. 강석호, 이태진, 배광수, 안희관, 김윤갑: *화학공학*, **27**, 404(1989).
7. 강석호, 이태진, 안희관, 김윤갑: *한국대기보전학회지*, **9**, 101(1993).
8. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E.: "The Properties of Gases & Liquids", McGraw-Hill, New York, 1987.
9. David, R. L.: "CRC Handbook of Chemistry and

- Physics", CRC Press INC., U.S.A, 1991.
10. Tomizawa, T., Nagakawa, Y. and Arita, K.: 화학공학논문집(Japan), **18**, 31(1992).
  11. Kuo, S. L. and Hines, A. L.: *J. Chem. Eng. Data*, **37**, 1(1992).
  12. Brunauer, S.: "The Adsorption of Gases and Vapors", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton, 1945.
  13. Young, D. M and Crowell, A. D.: "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, Washington, 1962.
  14. Anderson, R. B.: "Experimental Methods in Catalytic Research", Vol. 1, Academic Press, New York, 1968.
  15. Dubinin, M. M. and Astakhov, V. A.: "Molecular Sieve Zeolites II", Academic Press, New York, 1971.
  16. Kawai, T.: *Kagaku Kogaku*, **40**, 393(1976).
  17. Kawazoe, K., Astakhov, V. A., Kawai, T. and Eguchi, Y.: *Kagaku Kogaku*, **35**, 1006(1971).
  18. Kawazoe, K., Kawai, T., Eguchi, Y. and Itoga, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 158(1974).