

## 활성탄과 제올라이트 13X에서 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 증기의 흡착 및 확산 특성

정민영 · 서성섭<sup>†</sup>

홍익대학교 화학공학과  
04066 서울특별시 마포구 와우산로 94  
(2019년 2월 19일 접수, 2019년 3월 31일 수정본 접수, 2019년 4월 2일 채택)

## Adsorption and Diffusion Characteristics of Benzene, Toluene, and Xylene Vapors on Activated Carbon and Zeolite 13X

Min-Young Jung and Sung-Sup Suh<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering Hong-Ik University, 94, Wowsan-ro, Mapo-gu, Seoul, 04066, Korea  
(Received 19 February 2019; Received in revised form 31 March 2019; accepted 2 April 2019)

### 요 약

본 연구에서는 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 증기의 기체 흡착평형과 입자내부의 확산 특성을 조사하였다. 압력 범위 0.01~0.07 bar 사이에서 흡착온도를 각각 293.15 K, 303.15 K, 313.15 K로 변화시키면서 정적흡착실험을 수행하였다. 흡착평형은 Langmuir, Freundlich 및 Toth 흡착등온식을 적용하여 해석하였다. 그 결과 표준편차는 Langmuir 식과 Toth 식에서 낮았으며, Freundlich 식에서 표준편차가 가장 컸다. Langmuir 상수를 Arrhenius 식의 형태로 표현하여 구한 흡착에너지는 5.26~31.0 kJ/mol 정도로 물리흡착의 특성을 나타냈다. 흡착제에 따른 흡착질의 최대 흡착량은 활성탄의 경우 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 최대 흡착량이 감소했으며, 제올라이트 13X의 경우 활성탄과는 반대로 최대 흡착량이 자일렌에서 가장 크고 벤젠에서 가장 작게 나타났다. 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 증기의 유효확산계수는 약  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s 정도로 나타났으며, 압력이 증가함에 따라 값이 작아지고 온도가 증가함에 따라 값이 커지는 경향을 보였다. 온도와 압력의 변화에 따른 유효확산계수의 변화는 활성탄보다 제올라이트 13X에서 민감하게 나타났다. 따라서 압력 변동이 급격하게 발생하는 흡착공정에서 제올라이트 13X를 사용할 경우 정밀한 동적거동 예측을 위해서는 확산계수를 압력에 대한 함수로 표현하는 것이 필요하다.

**Abstract** – Adsorption equilibrium and intraparticle diffusion characteristics of benzene, toluene, and xylene vapors on activated carbon and zeolite 13X were investigated. Static adsorption experiments were carried out under the pressure range of 0.01~0.07 bar while changing the adsorption temperature to 293.15 K, 303.15 K, and 313.15 K, respectively. Adsorption equilibrium was analyzed by Langmuir, Freundlich and Toth models. The adsorption energy was 5.26~31.0 kJ/mol representing physical adsorption characteristics. The maximum adsorption capacity on activated carbon was the largest for benzene, and the smallest for xylene. Toluene was in between. In the case of zeolite 13X, the maximum adsorption capacity was the largest for xylene, and the smallest for benzene as opposed to activated carbon. The effective diffusion coefficients of gas adsorbate were measured to be about  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s, and increased with temperature. As the pressure increased, the effective diffusion coefficients were decreased. The dependence of effective diffusion coefficients on temperature and pressure was greater in zeolite 13X particles than in activated carbon. Therefore, it is necessary to express the diffusion coefficients as a function of pressure in order to predict the precise dynamic behavior of the adsorption process using zeolite 13X where the pressure fluctuation occurs abruptly.

Key words: Adsorption, Activated carbon, Zeolite 13X, Diffusion coefficients, BTX

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: suhss@hongik.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

벤젠, 톨루엔 및 자일렌(이하 BTX)은 대표적인 휘발성 유기화합물질(Volatile Organic Compounds, 이하 VOC)로 암 유발이나 호흡기 질환 등 인체에 치명적인 악영향을 미친다. 뿐만 아니라 대기 중에서 질소산화물(NOx)과 함께 광화학산화제를 생성하여 광화학스모그를 유발하는 대기 환경오염의 주요 원인 물질이다. 국내에서는 BTX를 대기환경보전법에 따라 오존 전구물질로 지정하였고, 특히 벤젠은 특정대기유해물질로 지정되어 엄격한 규제를 받고 있다. 화학제품 생산 공정에서 VOC의 대기로의 방출을 억제하거나 생산된 제품에서 잔류하는 VOC가 휘발되어 생겨나는 문제점을 해결하는데 사회적으로 관심이 커지고 있다.

현재까지 상용화되었거나 개발 중인 VOC 처리기술에는 흡착, 흡수, 열소각, 촉매소각, 생물여과 등이 있다. 그중에서 흡착기술은 운전비용이 낮고 공정의 효율이 높은 편이며, VOC를 흡착시켜 제거한 후 탈착시키면서 회수하는 것이 가능하다. 이러한 장점 때문에 환경 및 산업적 측면에서 주목받으며 흡착의 특성 및 활용에 관한 다양한 연구가 진행되고 있다[1-5]. 기존 연구들에서는 일반적으로 정적실험을 통해 구한 흡착용량을 흡착제 성능의 척도나 조업의 시스템 설계에 사용하므로 정적실험에서 얻어진 흡착평형에 관한 정보가 활용된다[6-8]. 그러나 흡착평형에 관한 정보만으로는 흡착현상을 설명하고 동적 흡착공정을 설계하기에 미흡하다. 특히 흡착속도와 확산은 동적흡착과정을 예측하는데 매우 중요하다. 유해물질인 흡착질의 증기를 포함하는 공기가 고체 흡착제 충전탑을 통과하는 경우에는 기체 흡착질 분자의 확산속도가 공정의 조업에서 얻어지는 실제 흡착용량에 영향을 미치므로 이에 관한 연구가 필요하다. Stephan 등[9]은 제올라이트에서 VOC에 대한 과포화실험을 진행하여 흡착질 분자의 압력에 따른 표면확산과 누설확산의 영향을 분석하였다. Suzuki와 Kawazoe[10]는 활성탄에 대한 휘발성 유기화합물의 표면확산계수를 계산하였고, Djeridi와 Ouederni[11]는 유효확산계수를 구하기 위해 구형입자에 대한 확산 모델식을 적용하여 흡착현상을 분석하였다.

본 연구는 대표적인 산업용 흡착제인 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 기체 BTX의 정적흡착 실험을 통해 저압에서 흡착평형과 열역학적 특성과 각 흡착제에 대한 BTX의 확산특성을 조사하는 것이 목적이다. Langmuir, Freundlich 및 Toth 흡착등온식을 통해 얻은 흡착평형에 대한 기초자료와 활성탄과 제올라이트 13X 입자에 대한 BTX 증기의 흡착속도 측정을 통해 BTX의 분자구조와 각 흡착제 기공의 구조적 특성 최대 흡착량에 미치는 영향과 온도 및 압력이 유효확산계수에 미치는 영향을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

유기화합물에 대한 흡착성능이 우수한 활성탄과 제올라이트 중에서 기공 크기가 크고 균일한 제올라이트 13X는 상업적인 공정에서 보편적으로 사용되고 있다. 따라서 activated carbon (Darco Co., 12-20 Mesh)과 zeolite 13X (Aldrich Co., 8-12 Mesh)를 실험에서 사용하였으며 두 흡착제에 대한 물리적 특성을 Table 1에 나타냈다. 정적실험 장치의 모식도를 Fig. 1에 도시하였다.

실험 장치는 흡착질을 공급한 후 압력을 안정화 시키는 공급용기

Table 1. Properties of adsorbent and packing characteristics

Adsorbent	Activated Carbon (Darco Co.)	Zeolite 13X (Aldrich Co.)
BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	722.5	508.8
Solid density [kg/m <sup>3</sup> ]	2080.6	2410.7
Particle density [kg/m <sup>3</sup> ]	1273.5	1567.1
Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	392.1	630.7
Extra-particle porosity	0.6921	0.4281
Particle porosity	0.3845	0.3340
Total porosity	0.8105	0.6191

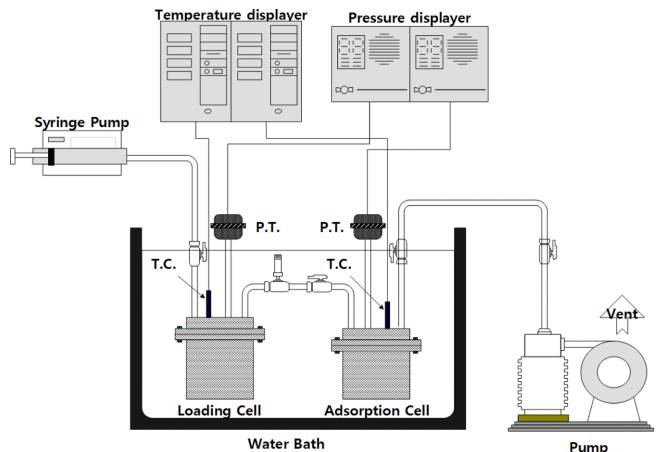


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for static adsorption experiment.

(Loading Cell)와 흡착제가 충전되어 있어 흡착반응이 일어나는 흡착용기(Adsorption cell) 두 부분으로 구성된다. 두 용기는 부피가 각각 575 ml로 고압, 진공 및 고온에 강한 스테인리스 스틸(Stainless Steel, SUS 304)로 제작했으며 장치를 구성하는 모든 배관은 1/4 inch 규격의 스테인리스 스틸로 제작된 관을 사용하였다. 또한 흡착제의 탈착과 용기에 내부의 잔재하는 공기와 불순물을 제거하기 위해 흡착용기와 진공펌프(Precision Scientific Inc., model #150)를 연결하였다. 두 용기 내부의 압력과 온도 측정을 위해 각각 압력변환기(Pressure Transmitter, Data Instruments社, model SA type, 0~200 Psia)와 J-type 열전대(Thermocouple)를 연결하였다. 등온선 데이터를 얻기 위한 정적흡착실험에서 용기 내부의 온도가 일정해야 하므로 항온조(Poly Science, model # 730)를 사용하여 실험온도를 일정하게 유지하며 진행하였다.

### 2-2. 실험방법

정적흡착실험을 진행하기에 앞서 공급용기와 흡착용기를 연결하는 관의 밸브를 연 뒤 흡착용기에 연결된 진공펌프를 가동시켜 두 용기 내부를 진공으로 만들고 동시에 히팅맨틀(Heating mantle)을 이용하여 흡착용기의 온도를 250 °C로 가열하여 12시간 동안 흡착제를 충분히 재생시키는 전처리 과정을 거친다.

전처리가 종료되면 두 용기를 연결하는 관의 밸브를 잠그고 공급용기와 흡착용기를 항온조에 넣고 원하는 실험온도를 설정한 후 두 용기 내부의 온도가 항온조의 물 온도와 같아질 때까지 기다린다. 진공상태인 공급용기와 액체 흡착질이 들어있는 주사기펌프를 연결하는 관의 입구부분은 고무패킹으로 처리한다. 공급용기와 주사기

펌프를 연결하는 관 사이의 밸브가 닫힌 상태에서 주사기 바늘을 고무패킹에 찔러넣고 매회 0.5 ml 액체 흡착질을 관으로 주입한 후 밸브를 연다. 전처리 과정을 거친 용기 내부의 압력은 진공상태이므로 주입된 액체 흡착질은 빠르게 기화되며 공급용기 내부의 압력이 증가한다. 공급용기 내부가 평형상태에 도달해 압력이 안정화될 때까지 기다리고 이때의 두 용기 내부의 시간과 압력 및 온도를 기록한 후 이를 통해 주입된 액체 흡착질의 정확한 물수를 계산한다. 그 후 공급용기와 흡착용기 사이를 연결하는 밸브를 열면 용기 내부의 흡착질 압력 차이에 의해 공급용기에 있던 흡착질 기체 중 일부가 흡착제가 충전되어 있는 흡착용기로 이동한다. 흡착용기에서 흡착제가 기체 흡착질을 흡착함에 따라 용기 내부의 압력은 감소하기 시작하고 흡착제와 흡착질 사이에 평형이 이뤄질 때까지 기다린다. 흡착 평형에 도달하여 용기 내에 압력의 변화가 없으면 두 용기를 연결하는 관의 밸브를 잠그고 두 용기 내부의 시간과 압력 및 온도를 각각 기록한 후 흡착된 흡착질의 정확한 물수를 계산한다. 다시 주사기 펌프를 이용하여 액체상태의 흡착질을 일정량 주입하여 실험을 반복한다. 용기 내부의 압력이 흡착질의 증기압에 도달하면 더 이상 기화되지 않으므로 용기 내부의 압력이 증기압을 넘지 않도록 주의한다.

### 3. 이 론

고정된 온도에서 흡착량은 압력만의 함수로서 표현될 수 있어서 흡착등온식은 일정 온도에서 흡착량과 평형압력과의 관계를 표현한 식이다. 비교적 계산이 간편하고 잘 알려져 있는 Langmuir 흡착등온식은 속도론적 접근방법에 의해 유도된다. Langmuir 흡착등온식은 흡착점에 한 개의 분자만이 수용될 수 있고, 균일한 표면의 모든 점에서 흡착에너지는 일정하며, 인접한 흡착질들 사이에 상호 작용력이 존재하지 않는다는 가정을 바탕으로 한다. 흡착속도와 탈착속도가 동적 평형 상태에 있다고 보면 식 (1)이 유도된다. 흡착질 압력이 0에 가까울 때 흡착량은 압력에 비례하고 Henry 법칙을 만족하며, P가 커짐에 따라 최대 가능한 흡착량에 다가간다. Langmuir 상수 b와 최대 흡착량  $q_{max}$ 는 식 (2)와 (3)과 같이 Arrhenius 식의 형태로 표현가능하며  $\Delta H$ 는 흡착열을 의미한다[12].

$$q = \frac{bq_{max}P}{1+bP} \quad (1)$$

$$b = b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2)$$

$$q_{max} = q_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (3)$$

Langmuir 흡착등온식과 병행하여 잘 알려진 Freundlich 흡착등온식은 식 (4)와 같은 형식이다. Langmuir 흡착식과 달리 흡착제의 불균일한 표면상에서 흡착이 일어남을 가정한다. 흡착질 압력이 0에 다가갈 때, Freundlich 흡착등온식은 Henry법칙을 만족하지 않아 매우 낮은 농도의 기체 흡착질이 미세기공에 흡착하는 경향을 나타내기에는 적절하지 않다. 또한 P가 무한대를 향해 커질 때, 흡착량도 무한히 증가한다는 모순이 나타난다[13].

$$q = kP^n \quad (4)$$

식 (5)에 나타난 Toth 흡착등온식은 흡착질 분압이 저압일 때

Henry법칙을 만족하고 고압에서는 최대 흡착량에 접근한다. 이 모델은 불균일 흡착 시스템을 설명하는데 유용하다[14].

$$q = \frac{mP}{(a+P)^{1/n}} \quad (5)$$

흡착제 입자를 구의 형태로 가정하면 고체 내부로의 확산식은 아래와 같이 표현된다[15].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r}\right) \quad (6)$$

위 식을 시간의 흐름에 따라 흡착제 입자 내부에 흡착질의 양이 증가하는 형태로 표현하면 최종적으로 아래의 식이 얻어진다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad (7)$$

여기서 D는 유효확산계수에 해당하며 a는 고체 입자의 반경을 의미한다. 임의의 시간 t에서 존재하는 흡착질 총량인  $M_t$ 와 시간이 무한히 지난 후 평형상태일 때 흡착질 총량인  $M_\infty$ 의 비인  $M_t/M_\infty$ 를 fractional uptake로 표현한다. 흡착이 진행됨에 따라 변하는 기상 압력을 측정하여 시간에 따른 흡착질 변화량을 계산하면 이를 통해 유효확산계수를 구할 수 있다.

구형입자 확산모델에서 유효확산계수는 압력과 상관없이 일정한 값으로 가정한다. 그러나 실제 확산현상에서 확산계수는 온도와 압력에 따라 값이 변하기 때문에 확산계수를 단순히 상수로 가정하면 정확한 흡착속도를 예측하기 힘들 수 있다.

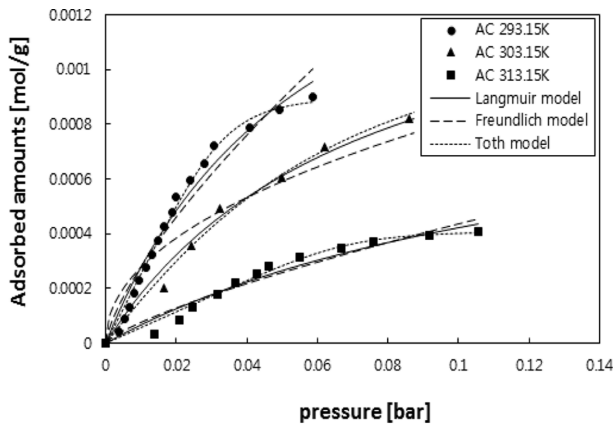
### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. 순수 성분에 대한 흡착평형

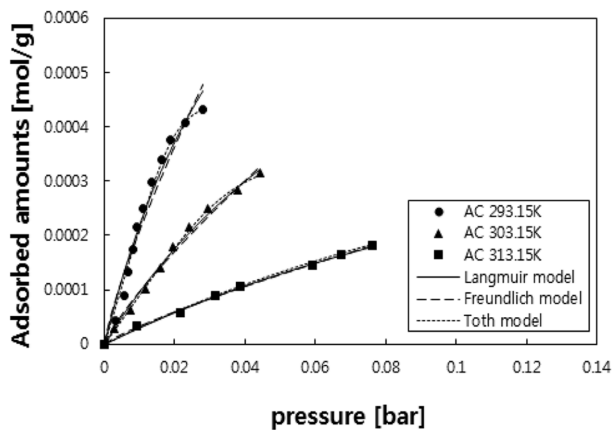
활성탄과 제올라이트 13X에 대한 순수 기체 성분 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 흡착평형 실험결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. BTX의 흡착평형은 비선형성을 가지며 Langmuir, Freundlich 및 Toth 식을 적용하여 분석하였다. Table 2과 Table 3에는 각각 활성탄과 제올라이트 13X에 대해 Langmuir, Freundlich 및 Toth 흡착등온식을 적용하여 계산된 흡착상수를 나타내었다. 각 모델식을 통해 계산된 표준편차는 전반적으로 Freundlich 흡착등온식에서 가장 컸고 Langmuir 흡착등온식과 Toth 흡착등온식에서 표준편차는 그리 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 표준편차가 작아 흡착평형을 잘 예측하면서 변수의 개수는 적어 공정모델링에서 사용하기 편리한 Langmuir 흡착등온식을 적용하는 것이 적절하다.

동일한 온도조건에서 각 흡착질에 대한 최대 흡착량을 비교해보면 전반적으로 활성탄의 단위 질량 당 흡착량이 제올라이트 13X보다 더 높은 경향을 보였다. 흡착제와 흡착질 분자 사이의 친화력은 흡착능력을 결정하는 요인 중 하나로, 대표적인 소수성 흡착제인 활성탄은 친수성 흡착제인 제올라이트 13X에 비해 방향족 화합물에 대한 친화력이 더 높아 이 같은 결과가 나온다. 일반적으로 활성탄에서 BTX 증기에 대한 흡착량은 약  $10^{-3}$  mol/g 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있으며[16], 본 실험의 온도 조건인 293.15, 303.15, 313.15 K에서 최대 흡착량  $q_{max}$ (mol/g)는 약  $0.3 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 으로 이 같은 범위 안에 든다.

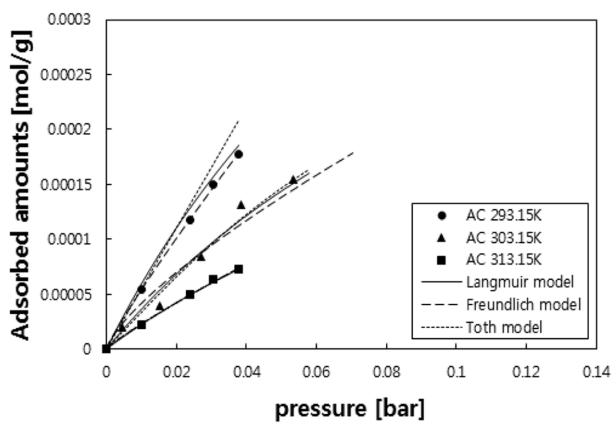
흡착제에 따른 흡착질의 최대 흡착량을 비교해보면 활성탄의 경우



(a)

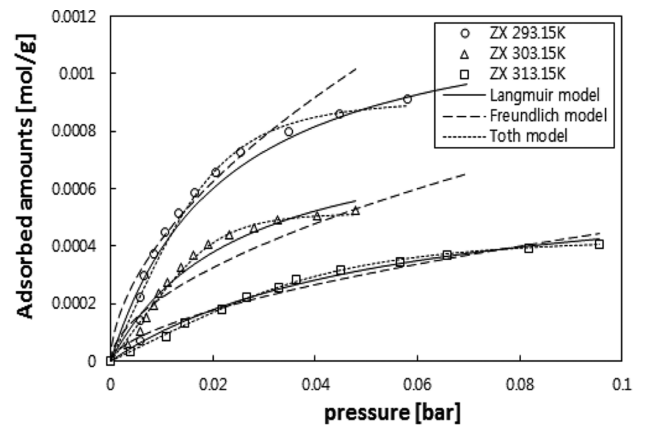


(b)

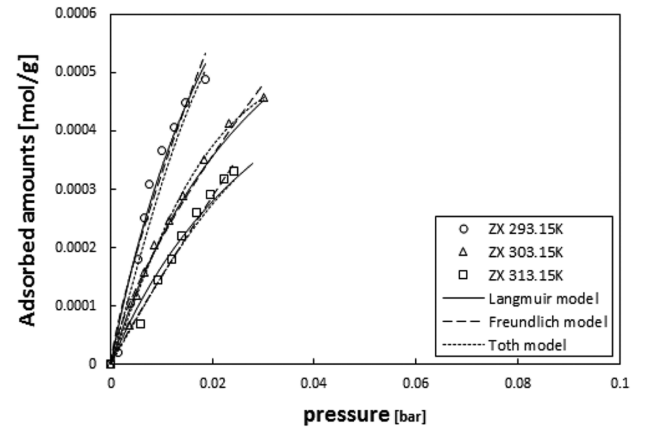


(c)

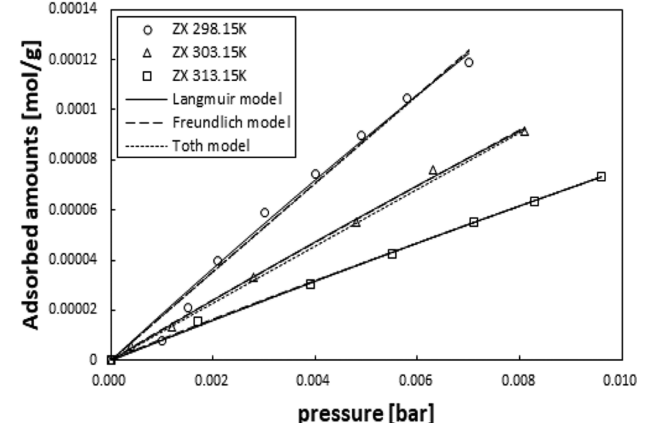
Fig. 2. Equilibrium isotherms for BTX vapors on activated carbon with different temperatures. (a) benzene, (b) toluene, (c) xylene; (●: 298.15 K, ▲: 303.15 K, ■: 313.15 K)



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Equilibrium isotherms for BTX vapors on zeolite 13X with different temperatures. (a) benzene, (b) toluene, (c) xylene; (○: 298.15 K, △: 303.15 K, □: 313.15 K)

벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 최대 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 각 흡착제의 기공 분포 특성에도 영향을 받는다. 기공크기는 국제 순수 및 응용화학 연맹(IUPAC)의 정의에 따라 기공 크기별로 직경 20 Å 이하의 마이크로(micro)기공, 20~500 Å 사이의 메조(meso)기공, 500 Å 이상의 매크로(macro)기공으로 구분할 수 있다. 제올라이트 13X의 경우 기공 크기가 13 Å로 비교적 균일한 반면 활성탄은 20 Å 이하의 마이크로 기공을 포함하여 메조 기공, 매크로 기공을 모두 가진다. 일반적으로 원활한 흡착을 위한

적절한 기공 크기는 흡착질 분자 직경의 약 1.5배 이상으로 알려져 있다[17]. 톨루엔의 동적 분자크기는 5.75 Å 정도로 알려져 있으며, 이를 기준으로 벤젠의 크기는 톨루엔 보다 작으며, 작용기가 2개인 자일렌의 크기는 보다 크다. 따라서 작용기가 늘어나 흡착질의 동적 분자크기가 커질수록 마이크로 기공에서 흡착될 때 기하학적인 장벽효과(geometric barrier effect)로 인해 흡착능력이 떨어진다. 이러한 현상은 자일렌 이성질체들 사이에서 더 뚜렷이 나타나는데 Wang 등[18]은 방향족 화합물에 대한 흡착평형실험을 수행하여 동적 분자

Table 2. Adsorption isotherm parameters estimated for activated carbon

Langmuir isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$q_{max}$ [mol/g]	$1.92 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10^{-3}$
	$b$ [1/bar]	16.83	13.59	6.944
	stdev [-]	$4.51 \times 10^{-5}$	$3.25 \times 10^{-5}$	$3.02 \times 10^{-5}$
Toluene	$q_{max}$ [mol/g]	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-3}$	$6.83 \times 10^{-4}$
	$b$ [1/bar]	21.32	10.50	4.685
	stdev [-]	$2.61 \times 10^{-5}$	$8.40 \times 10^{-6}$	$3.43 \times 10^{-6}$
Xylene	$q_{max}$ [mol/g]	$7.90 \times 10^{-4}$	$5.56 \times 10^{-4}$	$3.94 \times 10^{-4}$
	$b$ [1/bar]	8.140	7.011	6.096
	stdev [-]	$1.89 \times 10^{-6}$	$7.54 \times 10^{-6}$	$1.12 \times 10^{-6}$
Freundlich isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$k$ [mol/g·bar]	$7.76 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-3}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.386	2.130	1.321
	stdev [-]	$6.42 \times 10^{-5}$	$8.01 \times 10^{-5}$	$3.64 \times 10^{-5}$
Toluene	$k$ [mol/g·bar]	$8.41 \times 10^{-3}$	$4.14 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-3}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.245	1.227	1.209
	stdev [-]	$3.16 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-5}$	$3.08 \times 10^{-6}$
Xylene	$k$ [mol/g·bar]	$3.39 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$	$1.32 \times 10^{-3}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.114	1.342	1.137
	stdev [-]	$1.61 \times 10^{-6}$	$9.80 \times 10^{-6}$	$1.30 \times 10^{-6}$
Toth isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$m$ [mol/g·bar]	$9.01 \times 10^{-4}$	$1.25 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-4}$
	$a$ [1/bar]	$3.46 \times 10^{-7}$	$2.02 \times 10^{-2}$	$4.77 \times 10^{-8}$
	$t$ [exponent]	4.458	1.526	6.369
	stdev [-]	$2.53 \times 10^{-5}$	$2.57 \times 10^{-5}$	$2.12 \times 10^{-5}$
Toluene	$m$ [mol/g·bar]	$4.48 \times 10^{-4}$	$3.51 \times 10^{-4}$	$7.00 \times 10^{-4}$
	$a$ [1/bar]	$1.42 \times 10^{-9}$	$2.79 \times 10^{-6}$	$2.13 \times 10^{-1}$
	$t$ [exponent]	5.260	3.938	1.002
	stdev [-]	$2.32 \times 10^{-5}$	$6.17 \times 10^{-6}$	$3.75 \times 10^{-6}$
Xylene	$m$ [mol/g·bar]	$1.20 \times 10^{-3}$	$3.19 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$
	$a$ [1/bar]	$2.14 \times 10^{-1}$	$1.21 \times 10^{-2}$	$2.60 \times 10^{-3}$
	$t$ [exponent]	1.014	1.8711	2.143
	stdev [-]	$2.31 \times 10^{-6}$	$7.51 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-6}$

크기가 가장 큰 p-xylene의 경우 활성탄에서 자일렌 이성질체 중 가장 낮은 최대 흡착량을 가지고, 동적 분자크기가 가장 작은 o-xylene의 경우 가장 높은 최대 흡착량을 가짐을 보였다.

반면 제올라이트 13X의 경우 활성탄과는 반대로 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 최대 흡착량이 증가하는 경향을 보인다. 위에서 서술했듯이 제올라이트 13X는 13 Å 정도의 균일한 기공크기를 가지며 이는 흡착질 분자 직경의 약 1.5배를 기준으로 BTX 방향족 화합물이 흡착되기에 적절한 기공크기이다. 제올라이트 13X 표면은 극성 특성을 가지기 때문에 비극성 표면을 가지는 활성탄과 달리 단순한 방향족 고리 구조를 가지는 벤젠보다 작용기 개수가 많은 방향족 화합물에 대한 흡착강도가 더 커서 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 최대 흡착량이 증가한 것으로 볼 수 있다[18].

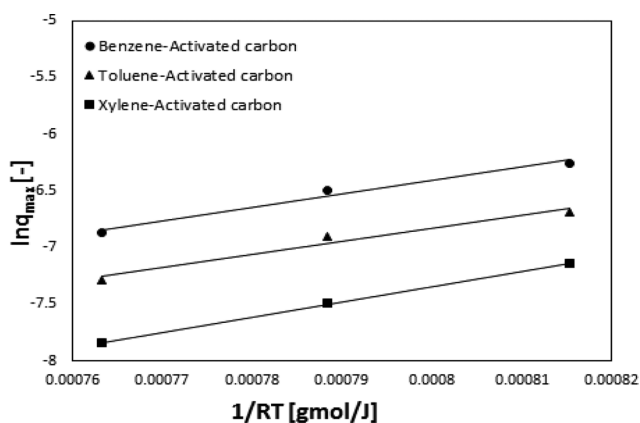
Arrhenius 식을 적용하여 Langmuir 상수의 온도의존성을 나타낸 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈으며 식 (2)와 식 (3)을 통해 구한 흡

착상수들은 Table 4에 나타냈다. 실제 흡착현상에서 흡착제는 불균일 표면을 가지나, Langmuir 등온식에서 흡착제는 모든 점에서 온도와 상관없이 흡착에너지가 일정한 균일한 표면을 가진다고 가정한다. Fig. 4와 Fig. 5에서  $\ln q_{max}$ 와  $\ln b$ 를  $1/RT$ 에 대해 나타낸 그래프를 비교해보면 활성탄과 제올라이트 13X에서 모두 기울기가 일정한 직선의 형태를 가짐을 알 수 있다. 본 실험에서 수행된 압력과 온도범위 내에서 계산된 흡착열은 온도의 영향을 거의 받지 않는 일정한 값을 가지며 Langmuir 등온식을 적용하기에 적합했다.

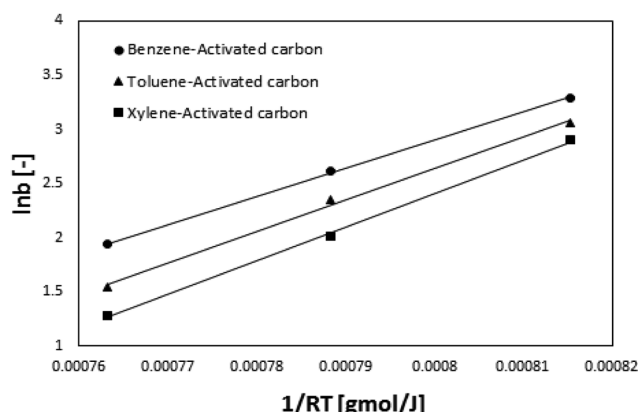
Table 4에 나타낸  $\Delta H$ 는 활성탄과 제올라이트 13X 두 흡착제에서 모두 음의 값을 가지며 이는 BTX에 대한 흡착현상이 발열반응임을 나타낸다. 흡착현상은 흡착에너지에 따라 물리흡착과 화학흡착으로 나눌 수 있는데 일반적으로 낮은 흡착에너지(약 5~40 kJ/mol)는 물리흡착으로, 높은 흡착에너지(약 40~800 kJ/mol)는 화학흡착으로 분류된다[19]. 계산된 흡착열은 활성탄에서 자일렌의 경우 약 31 kJ/mol

**Table 3. Adsorption isotherm parameters estimated for zeolite 13X**

Langmuir isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$q_{\max}$ [mol/g]	$1.25 \times 10^{-3}$	$8.45 \times 10^{-4}$	$3.46 \times 10^{-4}$
	$b$ [1/bar]	45.67	40.84	35.26
	stdev [-]	$7.01 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$	$1.36 \times 10^{-5}$
Toluene	$q_{\max}$ [mol/g]	$1.44 \times 10^{-3}$	$9.78 \times 10^{-4}$	$8.35 \times 10^{-4}$
	$b$ [1/bar]	33.08	28.63	25.15
	stdev [-]	$3.12 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-5}$	$1.18 \times 10^{-5}$
Xylene	$q_{\max}$ [mol/g]	$1.82 \times 10^{-3}$	$1.36 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-3}$
	$b$ [1/bar]	10.30	9.032	6.851
	stdev [-]	$5.40 \times 10^{-6}$	$1.54 \times 10^{-6}$	$9.47 \times 10^{-7}$
Freundlich isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$k$ [mol/g·bar]	$4.95 \times 10^{-3}$	$3.37 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-3}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.796	1.746	1.702
	stdev [-]	$9.49 \times 10^{-5}$	$4.75 \times 10^{-5}$	$2.64 \times 10^{-5}$
Toluene	$k$ [mol/g·bar]	$1.23 \times 10^{-2}$	$6.19 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10^{-2}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.268	1.372	1.073
	stdev [-]	$3.80 \times 10^{-5}$	$1.92 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^{-5}$
Xylene	$k$ [mol/g·bar]	$1.74 \times 10^{-2}$	$9.69 \times 10^{-3}$	$6.08 \times 10^{-3}$
	$n$ [ln(1/bar)]	1.004	1.036	1.051
	stdev [-]	$5.54 \times 10^{-6}$	$1.62 \times 10^{-6}$	$1.06 \times 10^{-7}$
Toth isotherm				
Adsorbate		Temperature [K]		
		293.15	303.15	313.15
Benzene	$m$ [mol/g·bar]	$9.00 \times 10^{-4}$	$5.19 \times 10^{-4}$	$4.30 \times 10^{-4}$
	$a$ [1/bar]	$3.09 \times 10^{-5}$	$4.54 \times 10^{-7}$	$3.39 \times 10^{-4}$
	$t$ [exponent]	2.761	3.814	2.651
	stdev [-]	$5.96 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-5}$	$5.13 \times 10^{-6}$
Toluene	$m$ [mol/g·bar]	$8.06 \times 10^{-4}$	$5.66 \times 10^{-4}$	$5.01 \times 10^{-4}$
	$a$ [1/bar]	$2.04 \times 10^{-4}$	$2.54 \times 10^{-4}$	$3.01 \times 10^{-4}$
	$t$ [exponent]	2.301	2.232	2.364
	stdev [-]	$5.31 \times 10^{-5}$	$8.98 \times 10^{-6}$	$1.50 \times 10^{-6}$
Xylene	$m$ [mol/g·bar]	$4.12 \times 10^{-3}$	$2.93 \times 10^{-3}$	$1.19 \times 10^{-3}$
	$a$ [1/bar]	$1.41 \times 10^{-1}$	$1.66 \times 10^{-1}$	$1.46 \times 10^{-1}$
	$t$ [exponent]	1.342	1.321	1.010
	stdev [-]	$5.99 \times 10^{-6}$	$2.00 \times 10^{-6}$	$1.06 \times 10^{-6}$



(a)



(b)

**Fig. 4. Plot of  $\ln q_{\max}$  versus  $1/RT$  and  $\ln b$  versus  $1/RT$  on activated carbon with different adsorbates. (a) plot of  $\ln q_{\max}$  versus  $1/RT$ , (b) plot of  $\ln b$  versus  $1/RT$ ; (●: benzene, ▲: toluene, ■: xylene)**

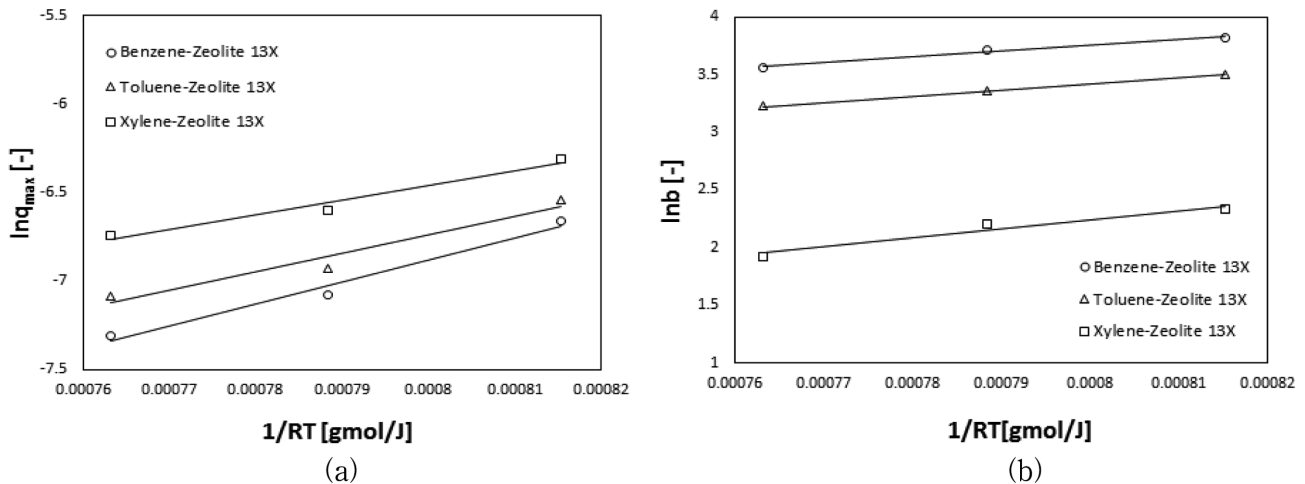


Fig. 5. Plot of  $\ln q_{\max}$  versus  $1/RT$  and  $\ln b$  versus  $1/RT$  on zeolite 13X with different adsorbates. (a) plot of  $\ln q_{\max}$  versus  $1/RT$ , (b) plot of  $\ln b$  versus  $1/RT$ ; (○: benzene, △: toluene, □: xylene)

Table 4. Langmuir isotherm parameters in Arrhenius equation for BTX vapors on activated carbon and zeolite 13X

Adsorbent	Adsorbate	$q_0$ [mol/g]	$b_0$ [1/bar]	$-\Delta H$ [J/mol]	$-\Delta E$ [J/mol]
Activated Carbon	Benzene	$1.319 \times 10^{-7}$	$1.891 \times 10^{-8}$	$1.690 \times 10^4$	$1.179 \times 10^4$
	Toluene	$1.062 \times 10^{-7}$	$1.113 \times 10^{-9}$	$2.907 \times 10^4$	$1.153 \times 10^4$
	Xylene	$1.477 \times 10^{-8}$	$2.179 \times 10^{-10}$	$3.096 \times 10^4$	$1.334 \times 10^4$
Zeolite 13X	Benzene	$4.815 \times 10^{-8}$	$8.092 \times 10^{-1}$	$4.955 \times 10^3$	$1.246 \times 10^4$
	Toluene	$2.588 \times 10^{-7}$	$4.535 \times 10^{-1}$	$5.260 \times 10^3$	$1.054 \times 10^4$
	Xylene	$2.105 \times 10^{-6}$	$1.832 \times 10^{-2}$	$8.264 \times 10^3$	$7.797 \times 10^3$

로 가장 높았고, 제올라이트 13X에서 벤젠의 경우 약 5 kJ/mol로 가장 낮았다. 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 BTX 흡착은 물리흡착의 특성을 갖기 때문에 모든 실험에서 흡착열이 40 kJ/mol을 넘지 않는 것으로 나타났다.

#### 4.2. 단일 성분에 대한 흡착실험에서 확산속도

실험에서 임의의 시간  $t$ 에 존재하는 흡착질 총량  $M_t$ 와 시간이 무한히 지나 평형에 도달한 흡착질 총량  $M_\infty$ 의 비  $M_t/M_\infty$ 를 통해 fractional uptake를 구했다. Fig. 6과 Fig. 7에는 각각 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 BTX의 fractional uptake를 온도 293.15, 303.15, 313.15 K에서 나타냈다. 두 흡착제 모두 벤젠, 톨루엔, 자일렌 순서로 갈수록 fractional uptake 증가 속도가 느려졌다. 분자확산(molecular diffusion)의 경우 분자량이 증가함에 따라 흡착질 분자가 이동하는 속도가 느려지기 때문이다. 또한 마이크로 기공에서 확산이 일어날 때 흡착질 분자의 크기가 커짐에 따라 기공 크기가 충분히 크지 않아 기하학적 장벽 효과가 작용하여 확산속도가 감소했기 때문이라 판단된다.

구형입자 확산모델 식 (7)을 실험에서 얻어진 fractional uptake에 적용하여 유효확산계수를 구했다. 온도와 압력에 따른 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 BTX 증기의 유효확산계수는 Table 5에 나타났다. 일반적으로 문헌에서 등장하는 활성탄에서 톨루엔 기체의 확산계수는  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  정도이며[20], 본 실험에서 구해진 확산계수도 이 같은 범위 안에 든다.

Fig. 8에는 활성탄과 제올라이트 13X에 대해 각 흡착질의 유효확산계수와 온도 사이 관계를 그림으로 나타냈다. 온도가 낮을 때, 즉

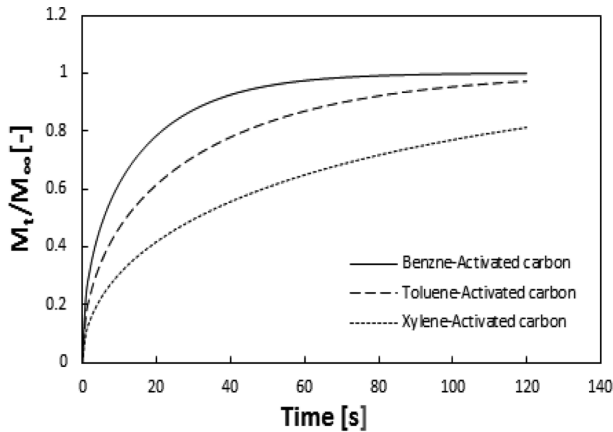
293.15 K에서 두 흡착제에 대한 유효확산계수가 별 차이 없었으나 온도가 높아짐에 따라 활성탄보다 제올라이트 13X에서 유효확산계수가 뚜렷이 증가하여 전반적으로 활성탄의 유효확산계수가 더 작게 나타났다. 일반적으로 다공성 고체 흡착제에서 기공체적, 기공크기 분포 및 표면적과 같은 물리적 특성뿐만 아니라 흡착제와 흡착질 사이의 친화성과 같은 화학적 특성 역시 흡착속도에 영향을 미치는 요소이다. 흡착제와 흡착질 분자 사이의 친화도가 크면 겉보기 확산계수(apparent diffusion coefficients)는 작다고 알려져 있는데[21], 활성탄이 제올라이트 13X보다 BTX에 대한 친화도가 더 크기 때문에 확산속도에 미치는 영향도 커서 이 같은 결과가 나왔을 것이다.

Fig. 9에는 흡착질 압력에 따른 확산속도의 영향을 알아보기 위하여 벤젠 증기에 대한 유효확산계수와 흡착질 압력의 관계를 그림으로 나타냈다. 확산에는 크게 분자확산(molecular diffusion)과 누센확산(Knudsen diffusion), 표면확산(surface diffusion)이 존재한다. 흡착현상이 일어날 때 마이크로 기공과 메조 기공에서는 분자확산과 누센확산이 지배적이며, 분자확산계수  $D_m$ 과 누센확산계수  $D_k$ 는 일반적으로 아래와 같은 관계식을 갖는 것으로 알려져 있다[13].

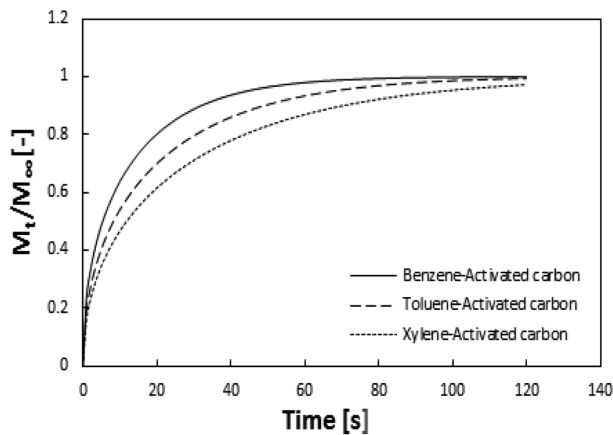
$$D_m \propto \frac{T^{1.7}}{P\sqrt{M}} \quad (8)$$

$$D_k \propto r_p \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (9)$$

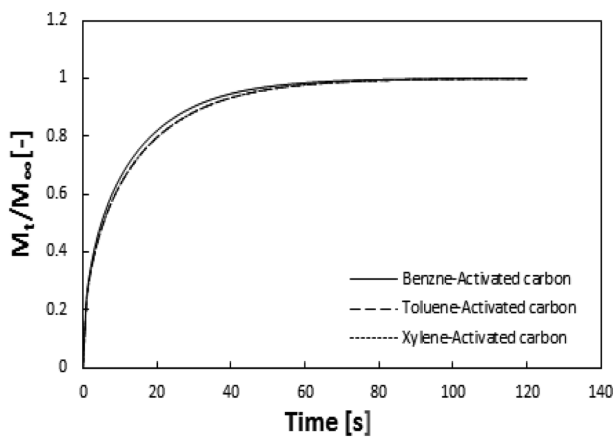
마이크로 기공에서 확산은 기공 크기가 매우 작아 흡착질 분자가 기공 벽에 붙어 표면을 따라 확산해 들어가기 때문에 표면확산과 유사한 확산 메커니즘을 가진다고 알려져 있다. 따라서 마이크로 기공



(a)

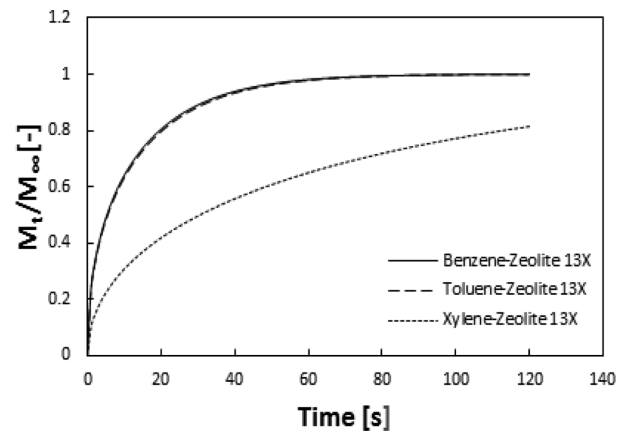


(b)

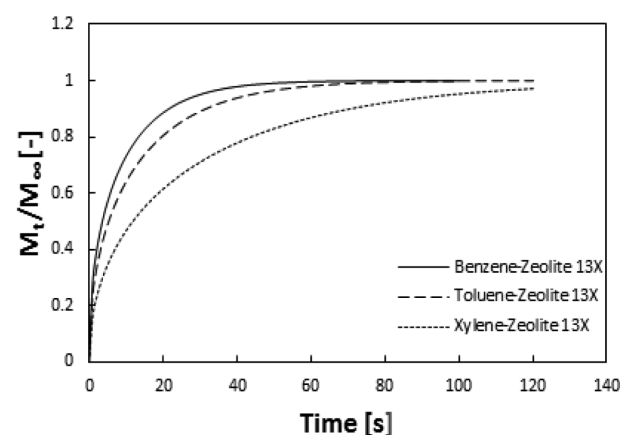


(c)

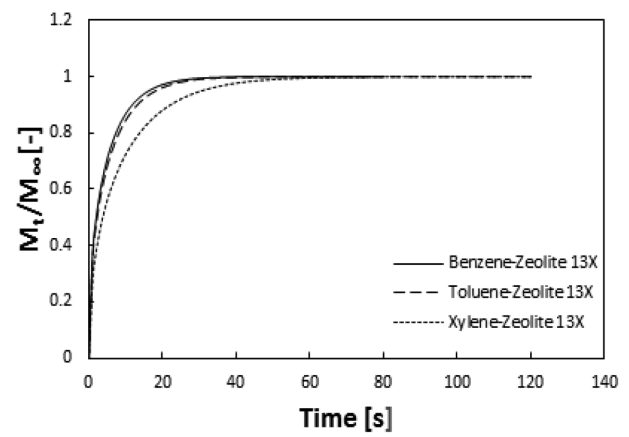
Fig. 6. Comparison of fractional uptake for BTX vapors in activated carbon with different adsorbates. (a) 293.15 K, (b) 303.15 K, (c) 313.15 K.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Comparison of fractional uptake for BTX vapors in zeolite 13X with different adsorbates. (a) 293.15 K, (b) 303.15 K, (c) 313.15 K.

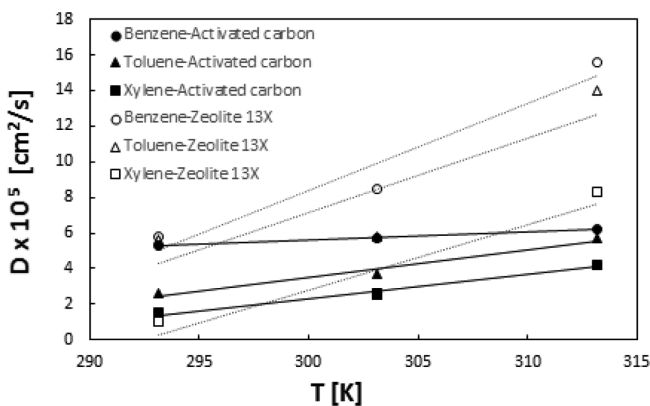
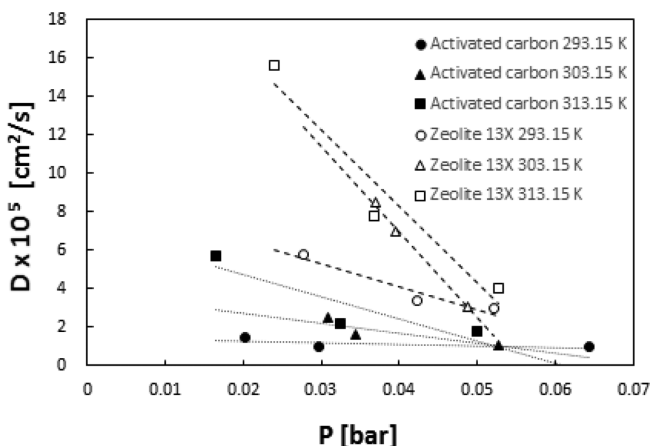
에서 표면 확산계수는 농도에 대한 의존성이 크며 압력에 따라 증가한다. 다공성 흡착제 내에서는 표면확산을 비롯해 분자 확산, 누설 확산이 모두 작용하며, 0.01~0.07 bar 사이의 압력 범위에서 벤젠에 대한 유효확산계수는 Fig. 9에서 두 흡착제 모두 압력이 증가함에 따라 감소했으며 활성탄보다 제올라이트 13X에서 이러한 경향이 뚜렷했다. 이를 통해 두 흡착제 모두 총괄확산속도가 표면확산보다 분자확산의 지배를 받는 것으로 판단된다. 또한 기공 크기가 균일한

제올라이트 13X의 경우 불균일한 마이크로 기공이 많이 분포된 활성탄보다 표면확산의 영향을 더 적게 받아 압력 증가에 따라 유효확산계수가 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타난 것으로 판단된다. 제올라이트 13X에서 VOC에 대한 물질전달을 연구한 Stephan 등[9]과 활성탄에서 벤젠에 대한 흡착을 다룬 Chou 등[22]의 연구결과에서도 유효확산계수가 압력에 영향을 받으며 흡착질 압력이 증가함에 따라 전반적으로 유효확산계수가 감소하는 것을 볼 수 있다.



**Table 5. Effective diffusion coefficients of BTX vapors in activated carbon and zeolite 13X particles with different temperatures**

Activated Carbon					
293.15 K		303.15 K		313.15 K	
P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Benzene					
0.0343	$5.3 \times 10^{-5}$	0.0197	$5.7 \times 10^{-5}$	0.0518	$6.2 \times 10^{-5}$
0.0533	$2.2 \times 10^{-5}$	0.0296	$4.0 \times 10^{-5}$	0.0616	$5.7 \times 10^{-5}$
0.0684	$1.5 \times 10^{-5}$	0.0445	$2.4 \times 10^{-5}$	0.0688	$2.6 \times 10^{-5}$
Toluene					
0.0491	$2.6 \times 10^{-5}$	0.0635	$3.7 \times 10^{-5}$	0.0627	$4.2 \times 10^{-5}$
Xylene					
0.0297	$1.0 \times 10^{-5}$	0.0345	$1.6 \times 10^{-5}$	0.0324	$2.2 \times 10^{-5}$
Zeolite 13X					
293.15 K		303.15 K		313.15 K	
P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	P [bar]	D [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]
Benzene					
0.0278	$5.8 \times 10^{-5}$	0.0369	$8.5 \times 10^{-5}$	0.0239	$1.56 \times 10^{-4}$
0.0422	$3.4 \times 10^{-5}$	0.0396	$7.0 \times 10^{-5}$	0.0368	$7.8 \times 10^{-5}$
0.0521	$3.0 \times 10^{-5}$	0.0487	$3.1 \times 10^{-5}$	0.0528	$4.0 \times 10^{-5}$
Toluene					
0.0428	$3.8 \times 10^{-5}$	0.0204	$5.8 \times 10^{-5}$	0.0193	$1.4 \times 10^{-4}$
Xylene					
0.014	$1.0 \times 10^{-5}$	0.0212	$2.6 \times 10^{-5}$	0.0254	$8.3 \times 10^{-5}$

**Fig. 8. Plot of diffusivities of BTX vapors versus temperatures on activated carbon and zeolite 13X.****Fig. 9. Plot of diffusivities of benzene vapors versus pressures on activated carbon and zeolite 13X.**

본 실험의 압력 범위에서 활성탄은 제올라이트 13X에 비해 온도 및 압력에 대한 의존성이 작았다. 활성탄의 경우 유효확산계수의 변동이 그리 크지 않으므로 확산계수를 상수로 가정해도 오차가 크지 않으나, PSA(Pressure Swing Adsorption) 공정과 같이 짧은 공정시간 동안 압력 변동이 급격하게 발생하는 흡착 공정에서 제올라이트 13X를 사용할 경우 흡착거동을 정밀하게 예측하기 위해서는 확산계수를 압력에 대한 함수로 표현하는 것이 필요할 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 활성탄과 제올라이트 13X에 대해 압력조건 0.01~0.07 bar와 온도조건 293.15, 303.15, 313.15 K에서 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 증기의 정적흡착실험을 수행하여 Langmuir, Freundlich 및 Toth 흡착등온식을 적용한 흡착평형에 대한 기초자료와 흡착제 고체입자에 대한 확산 특성에 대하여 분석하였다. 실험값과 이론값을 비교한 결과, Freundlich 흡착등온식에서 표준편차가 가장 컸고 Langmuir 흡착등온식과 Toth 흡착등온식에서는 표준편차는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 Langmuir 흡착등온식이 표준편차가 작고 변수의 개수가 적어서 흡착공정모델링에 적용하기 편리하다. Langmuir 상수를 Arrhenius 식의 형태로 변형하여 구한 흡착에너지는 5.26~31.0 kJ/mol 정도로 활성탄과 제올라이트 13X에 대한 BTX 흡착은 물리흡착의 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 활성탄의 경우 기공 크기가 불균일하고 일부 기공에서는 기공 크기가 흡착질 분자 직경의 1.5배 이하이기 때문에 흡착질의 동적 분자크기가 커질수록 기하학적 장벽효과가 두드러져 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 최대 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 활성탄 표면은 비극성 특성을 가져 제올라이트 13X보다 방향족 화합물에 대한 친화력이 더 강하며, 이러한 특성 때문에 활성탄에 대한 최대 흡착량은 단순한 방향족 고리 구조를 가지는 벤젠이 측면에 작용기를 가지는 다른 방향족 화합

물보다 더 크다. 그러나 제올라이트 13X의 경우 흡착질 분자 직경의 1.5배 이상인 균일한 기공 크기를 가지기 때문에 활성탄과는 반대로 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 갈수록 흡착질 분자량이 증가함에 따라 최대 흡착량도 증가하는 경향을 보였다.

구형입자 확산모델을 적용하여 구한 BTX 증기의 유효확산계수는 본 실험조건에서 온도가 높아짐에 따라 증가했고, 활성탄보다 BTX에 대한 친화도가 비교적 작은 제올라이트 13X에서 더욱 뚜렷하게 증가했다. 반면에 압력이 증가함에 따라 두 흡착제 모두에 대해 유효확산계수가 감소했으며, 활성탄에 비해 제올라이트 13X에서 압력에 대한 의존성이 컸다. 유효확산계수의 변동이 그리 크지 않은 활성탄을 사용하는 흡착시스템의 경우에는 흡착공정 설계 시 확산계수를 상수로 가정해도 오차가 크지 않을 것이다. 다만 압력이 빠르게 큰 쪽으로 변해가는 기체분리 PSA공정에서 제올라이트 13X와 같이 유효확산계수의 압력 의존성이 큰 흡착제를 사용할 경우에는 공정의 모델링에 확산계수를 압력에 대한 함수로 표현하면 보다 정밀한 흡착거동 예측이 가능할 것이다.

## 감 사

이 논문은 2017학년도 홍익대학교 학술연구진흥후비에 의하여 지원되었음.

## References

- Jodehl, S., Ahmad, R., Suleiman, M., Radi, S., Khadija, M. E., Salghi, R., Warad, I. and Hadda, T. B., "Kinetics, Thermodynamics and Adsorption of BTX Removal from Aqueous Solution via Date-Palm Pits Carbonization using SPME/GC-MS;" *J. Mater. Environ. Sci.*, **6**(10), 2853-2870(2015).
- Mehdi, J., Seyed, J. S., Javad, A., Alimrad, R., Hossein, K., Abbas, R. F., Mohammad, R. G. and Amir, G., "The Adsorption of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX) on the Carbon Nanostructures: The Study of Different Parameters;" *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(4), 1036-1045(2011).
- Lee, J. J., "Study on Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic Parameters for Adsorption of Brilliant Green by Zeolite;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 112-118(2018).
- Lee, C. H., Kam, S. K. and Lee, M. G., "Adsorption Characteristics of Dimetridazole Antibiotics on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste Citrus Peel;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(6), 798-806(2017).
- Brihi, T. E., Jaubert, J. N., Barth, D. and Perrin, L., "VOCs Isotherms on Day Zeolite by Static and Dynamic Methods: Experiments and Modeling;" *Environ. Technol.*, **24**(10), 1201-1210(2003).
- He, J., Hong, S., Zhang, L., Gan, F. and Ho, Y. S., "Equilibrium and Thermodynamic Parameters of Adsorption of Methylene Blue onto Rectorite;" *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(4), 1036-1045(2011).
- Zabielska, K., Alekxandrak, T. and Gabrus, E., "Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide on Zeolite 13X at High Pressure;" *Chemical and Process Engineering*, **39**(3), 309-321(2018).
- Park, H. N., Choi, H. A. and Won, S. W., "Adsorption Characteristics of Coconut Shell-based Granular Activated Carbon on a Basic Dye Basic Blue 3;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(1), 96-102(2018).
- Stephan, B., Manero, M. H. and Floussard, J. N., "Mass Transfer in VOC Adsorption on Zeolite: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves;" *Environ. Sci. Technol.*, **35**(17), 3571-3575(2001).
- Suzuki, M. and Kawazoe, K., "Effective Surface Diffusion Coefficients of Volatile Organics on Activated Carbon during Adsorption from Aqueous Solution;" *J. Chem. Eng. Japan*, **8**(5), 379-382(1975).
- Djeridi, W. and Ouederni, A., "Estimate of Effective Diffusivity Starting from the Phenol Adsorption Profiles on an Activated Carbon in Discontinuous Suspension;" *J. Chem. Eng. Process Technol.*, **5**(1), 1-5(2013).
- Douglas, M. R., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, United States (1984).
- Douglas, M. R., Shamsuzzaman, F. and Kent, S. K., *Pressure Swing Adsorption*, John Wiley & Sons, United States (1993).
- Toth, J., *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, CRC Press, New York (2002).
- Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed, Clarendon Press, United States (1975).
- Alan, L. M. and Diego, P. V., *Adsorption Equilibrium Data Handbook*, Prentice Hall, New Jersey (1989).
- Im, J. S., Park, S. J., Kim, T. J., Kim, Y. H. and Lee, Y. S., "The Study of Controlling Pore Size on Electrospun carbon Nanofibers for Hydrogen Adsorption;" *J. Colloid Interface Sci.*, **318**(1), 42-49(2008).
- Wang, C. M., Chang, K. S. and Chung, T. W., "Adsorption Equilibria of Aromatic Compounds on Activated Carbon, Silica Gel, and 13X Zeolite;" *J. Chem. Eng. Data*, **49**(3), 527-531(2004).
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P. V., Meeren, P. and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash;" *Chemosphere*, **53**(6), 655-655(2003).
- Pei, J. and Zhang, J. S., "Modeling of Sorbent-Based Filters: Development, Verification and Experimental Validation;" *Building Simulation*, **3**(1), 75-86(2010).
- Steele, W. A., Zgrablich, G. and Rudzinski, W., *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces*, Elsevier Science, Amsterdam (1997).
- Chou, S. H., Wong, D. S. H. and Tan, C. S., "Adsorption and Diffusion of Benzene in Activated Carbon at High Pressure;" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(12), 5501-5506(1997).