

## 제올라이트 13X에 의한 배가스 성분의 흡착 특성 및 불순물의 영향

서성섭<sup>†</sup> · 이호진

홍익대학교 화학공학과  
04066 서울특별시 마포구 와우산로 94  
(2016년 6월 7일 접수, 2016년 9월 4일 수정본 접수, 2016년 9월 6일 채택)

### Adsorption Characteristics of Flue Gas Components on Zeolite 13X and Effects of Impurity

Sung-Sup Suh<sup>†</sup> and Ho-Jin Lee

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, 94, Wowsan-ro, Mapo-gu, Seoul, 04066, Korea  
(Received 7 June 2016; Received in revised form 4 September 2016; accepted 6 September 2016)

#### 요 약

산업체에서 많이 사용되는 연소공정은 배가스 성분의 회수나 제거를 필요로 한다. 최근에는 배가스로부터 이산화탄소를 회수하기 위해 제올라이트 13X를 사용하는 MBA(이동상흡착) 공정이 개발되었다. 본 연구에서는 제올라이트 13X에 대한 이산화탄소, 질소, 이산화황 및 수증기의 흡착 실험을 수행하여 흡착평형 및 고체입자 안으로의 흡착속도를 조사하였다. 여러 실험온도에서의 흡착데이터를 Langmuir, Toth, Freundlich 등온흡착식에 적용하여 각 흡착등온식의 파라미터를 구했고, 이론식에 의한 예측값과 실험데이터가 잘 일치함을 확인하였다. 이산화황과 수증기가 불순물로 존재할 경우에 주성분인 이산화탄소의 흡착량을 측정하였다. 이성분 흡착 데이터는 순수 성분에 대해 얻어진 파라미터를 extended Langmuir 등온흡착식에 적용하여 예측한 결과와 잘 일치하였다. 다만, H<sub>2</sub>O 불순물이 대략  $\sim 10^{-5}$  H<sub>2</sub>O mol/g zeolite 13X 이하 존재할 때에는 CO<sub>2</sub> 흡착량이 순수 CO<sub>2</sub>의 흡착보다 오히려 소량 증가하는 현상이 관찰되었다. 실험으로 측정된 흡착속도를 구형 입자 확산모델에 적용하여 이산화탄소, 이산화황, 질소, 수분의 확산계수와 활성화에너지를 구했다. 미량의 불순물이 흡착되어있을 때는 이산화탄소나 이산화황의 확산계수가 줄어들었다. 본 연구에서 얻어진 파라미터 값들은 실제 흡착공정의 설계에 유용할 것이다.

**Abstract** – Most of combustion processes used in industries require recovering or removing flue gas components. Recently a new MBA (moving bed adsorption) process for recovering CO<sub>2</sub> using zeolite 13X was developed. In this study, adsorption experiments for carbon dioxide, nitrogen, sulfur dioxide, and water vapor on zeolite 13X were carried out. Adsorption equilibrium and adsorption rate into solid particle were investigated. Langmuir, Toth, and Freundlich isotherm parameters were calculated from the experiment data at various temperatures. Experimental results were consistent with the theoretically predicted values. Also CO<sub>2</sub> adsorption amount was measured under the conditions with impurities such as SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Binary adsorption data were well fitted to the extended Langmuir isotherm using parameters obtained from pure component experiment. However, H<sub>2</sub>O impurity less than, roughly,  $\sim 10^{-5}$  H<sub>2</sub>O mol/g zeolite 13X enhanced slightly CO<sub>2</sub> adsorption. Spherical particle diffusion model well described experimentally measured adsorption rate. Diffusion coefficients and activation energies of CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O were obtained. Diffusion coefficients of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> decreased with small amount of preadsorbed impurity. Parameter values from this study will be helpful to design of real commercial adsorption process.

Key words: Zeolite 13X, Flue gas, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Impurity, Adsorption, Isotherm, Adsorption rate, Diffusivity

#### 1. 서 론

연소 후 나오는 배가스의 성분은 탄소산화물(CO<sub>x</sub>), 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 황산화물(SO<sub>x</sub>), 휘발성유기화합물(VOCs), 탄화수소(HC)와

수증기(H<sub>2</sub>O) 등을 포함하는데 가장 많은 성분은 흔히 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 SO<sub>2</sub>이다[1-3]. CO<sub>2</sub>는 대표적인 온실가스이고 국제사회에서 배출량 감축 제도의 대상이다. 2015년 12월 프랑스 파리에서 열린 제21차 유엔 기후변화협약 당사국총회(COP21)에서는 2020년 만료 예정인 기존의 교토의정서 체제를 대체하는 새로운 기후체제 출범을 위한 합의문이 도출되었다. 파리 협정 발효에 따라 선진국 뿐만 아니라 개도국까지 포함하여 세계의 모든 국가가 지구의 기후변화 대응에 동참하게 된다. 온실가스를 줄이기 위한 기술로서 ‘에너지 저

<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.

장장치(ESS, energy storage system)와 ‘신형 원자로(advanced nuclear reactors)’에는 막대한 투자가 이루어지면서 기술 개발이 상당한 수준에 이르고 있는 반면 ‘이산화탄소 포집 및 저장기술(CCS, Carbon Capture and Storage)’은 그에 못 미친다고 평가된다[4]. 이산화탄소 포집 기술로는 흡수 또는 흡착기술이 주목받고 있다[5,6].

흡착기술 중에서는 원료 기체를 고압에서 흡착시키고 저압에서 탈착시키는 PSA (Pressure swing adsorption)에 의해 이산화탄소를 회수하는 기술이 관심의 대상이 되어왔다. 연구는 주로 고정층 흡착(Fixed Bed Adsorption)에서 조업 사이클을 개선하고 운전 조건을 최적화하는 방향에 맞추어져 있다[7-12]. 그러나 근래 Kim 등[13]은 제올라이트 13X 흡착제를 사용하는 새로운 형태의 MBA (Moving Bed Adsorption)공정을 개발하여 이산화탄소와 질소로 이루어진 원료기체로부터 이산화탄소를 회수율 82%, 순도 97%까지 농축시키는 것이 가능함을 보여주었다. Son 등[14]의 연구에서는 제올라이트 13X 흡착탑에서 발생하는 열을 제거하여 탈착탑에서 재사용하는 열통합 방식으로 에너지 효율을 높인 결과 MBA의 조업 에너지가 흡수공정의 절반 수준이었다. 이러한 공정을 실제 배가스에 적용하여 운전하기 위해서는 배가스의 주요 성분과 미량 성분들에 대한 흡착 평형, 흡착 속도, 성분들 사이 상호 영향에 대한 연구가 요구된다. 그러나 지금까지 정적흡착장치를 사용하여 제올라이트 13X에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착량을 측정한 연구 대부분은 미량 성분의 영향이 없는 조건에서 순수 성분의 흡착평형만을 구했거나 또는 흡착 속도에 대해 구체적인 조사가 되어있지 않다[15-18].

본 연구에서는 MBA공정 개발에 사용된 제올라이트 13X에 대해 배가스 성분(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)의 흡착 특성 구하는 것을 목적으로 하였다. 연소배가스를 흡착공정으로 처리할 때 H<sub>2</sub>O와 SO<sub>2</sub>가 미량으로 존재할 수 있기 때문에 CO<sub>2</sub> 흡착에 불순물이 미치는 영향에 대한 조사가 필요하다. 정적흡착장치에서 각 성분들에 대한 흡착량을 여러 조건에서 측정하여 Langmuir, Toth, Freundlich 등온흡착식의 파라미터들을 구하였다. 순수성분 흡착실험에서 얻어진 파라미터를 Extended Langmuir 등온흡착식에 적용하여 미량 불순물이 흡착된 환경에서 흡착량 예측이 가능한지 알아보았다. 또한 여러 온도 및 불순물 조건에서 흡착질이 제올라이트 13X에 흡착되는 속도를 측정하고 확산계수를 구하여 흡착탑의 동적 거동 해석과 공정 설계에 활용이 가능하도록 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용한 흡착제 제올라이트 13X (ACROS사, 8-12 Mesh)는 흡착질을 공급하면서 실험을 진행하기 전 523 K에서 진공상태를 유지하면서 15시간 동안 가열하여 충분히 재생한 후 사용하였다. Table 1에 나타난 물리적 특성은 B.E.T. 장치(ASAP 2010, Micromeritics Instrument Co.)와 Pycnometer (Accupyc 2375, Micromeritics Instrument Co.)를 이용해 측정된 결과다. 흡착질인 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O는 99.9% 순도의 가스(서울특수가스 사)와 증류수를 사용했다.

Table 1. Properties of Zeolite 13X

BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	Solid density [kg/m <sup>3</sup> ]	Particle density [kg/m <sup>3</sup> ]	Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	Extra particle porosity [-]	Total porosity [-]
508.8	2410.7	1567.1	630.7	0.4281	0.6191

### 2-2. 실험방법

두 개의 용기를 사용하는 정적흡착실험장치를 사용하여 실험하였으며 다음과 같은 순서를 따랐다. 제올라이트 13X를 AC (Adsorption cell)에 50 g을 충전하고 재생과정을 거쳐 진공상태로 대기시킨다. 항온조를 통해 계의 온도를 일정하게 유지시키고 LC (Loading cell)에 흡착질을 투입하여 온도가 안정되면 압력과 온도를 측정하고 실제기체상태방정식을 통해 흡착질의 몰수를 알아낸다. 밸브를 통해 일정량의 흡착질을 AC에 투입한 후 흡착에 의해 시간이 경과하면서 압력이 떨어지는 것을 기록한다. 흡착평형에 도달하여 압력이 일정하게 유지되면 기상에 남아있는 몰수를 측정하여 물질수지에 의해 흡착제에 흡착한 양을 계산한다. 다시 일정량의 흡착질을 AC에 투입하면서 실험을 반복한다. H<sub>2</sub>O 흡착질의 경우는 LC에서 가열 맨틀을 통해 전량 기화시키는 방식과 syringe pump로 LC에 정량 투입하는 방식의 비교를 통해 액상으로 남아있는 흡착질이 없음을 확인했다. AC와 LC의 온도 및 압력은 매 마이크로초당 기록을 했다.

## 3. 이 론

### 3-1. 등온흡착평형식

속도론적 접근방법에 의해 유도되는 Langmuir 등온흡착식은 흡착점에 한 개의 분자만이 수용될 수 있고, 모든 점에서 흡착에너지는 일정하며, 인접한 흡착질들 사이에 상호작용력이 존재하지 않는다는 가정을 바탕으로 한다. 균일한 표면에서 흡착속도와 탈착속도가 동적 평형 상태에 있다고 보면 식 (1)이 유도된다. 흡착질 압력 (P)이 0에 가까울 때 흡착량(q)은 P에 비례하여 Henry 법칙을 만족하며, P가 커짐에 따라 최대 가능한 흡착량인 q<sub>s</sub>에 다가간다. Langmuir 상수 b 값이 온도에 따라 변하는 형태는 식 (2)로 표현되며 -ΔH<sub>ad</sub>는 흡착열에 해당한다. 또한 최대 흡착량 q<sub>s</sub>의 온도에 대한 의존성은 식 (3)으로 표현된다고 가정한다.

$$q = \frac{q_s b P}{1 + b P} \tag{1}$$

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad}}{RT}\right) \tag{2}$$

$$q_s = q_{s0} \exp\left(\frac{-E_{A,ad}}{RT}\right) \tag{3}$$

Langmuir 등온흡착식을 다성분의 흡착평형에 확장하여 사용하기 위한 EL (extended Langmuir) 평형식은 흡착질들이 같은 활성점에 경쟁적으로 흡착한다는 가정하에 식 (4)로 유도된다.

$$q_i = \frac{q_{si} b_i P_i}{1 + \sum b_i P_i} \tag{4}$$

여기서 q<sub>si</sub>와 b<sub>i</sub>는 순수 성분의 흡착평형실험에서 얻을 수 있다. 단, 흡착한계량이 다른 성분들이 흡착할 경우 단성분계 Langmuir 식과 EL 식 사이에 열역학적인 일관성이 없기 때문에 어느 정도의 오차는 존재한다. 하지만 실제 흡착분리공정에서 이러한 오차를 고려해야 할 정도로 큰 차이가 나지 않으면 공정설계를 위한 전산모사에 식 (4)를 사용할 수 있다.

Freundlich 등온흡착식은 흡착제의 불균일한 표면에서 흡착열이 불균일한 분포를 이룬다는 가정을 바탕으로 한다. 식 (5)에서 상수 k는 흡착점의 수와 상관되고, n은 흡착제기와 흡착된 분자 사이 반

발력에 관계된다. 흡착질 압력(P)이 0에 다가갈 때는 Henry법칙을 만족하지 않아 낮은 농도의 기체 흡착질이 미세기공에 흡착하는 경향을 나타내기에는 적절하지 않은 편이다. 또한 P가 무한대를 향해 커질 때에는 흡착량도 무한히 증가한다는 모순이 나타난다.

$$q = kP^{1/n} \tag{5}$$

Toth 등온흡착식은 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식의 가정을 조합하여 얻어지고 식 (6)으로 나타낸다. 낮은 압력에서 Henry 법칙을 만족하고 고압에서는 흡착한계량에 접근한다. 단성분계로부터 얻은 상수를 사용해 이성분계의 흡착을 예측하는데 있어서 Langmuir 등온흡착식보다 정확도가 높다.

$$q = \frac{mP}{(b+P)^{1/n}} \tag{6}$$

**3-2. 흡착속도**

입자를 구의 형태로 가정하면 고체 내부로의 확산이 식(7)로 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \tag{7}$$

고체 입자 안에서 흡착량이 증가하는 속도가 식 (7)로 표현된다고 가정하고 식을 풀면 식 (8)이 구해져서 총괄 확산속도를 얻을 수 있다[19]. 식 (8)은 초기에 고체 내부에 흡착질이 없는 조건에서 시간이 흐름에 따라 고체 내부에 흡착질 양이 증가하는 형태를 나타낸다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2 \pi^2 t/a^2) \tag{8}$$

여기서 D는 총괄 확산계수에 해당한다. 반경이 a인 고체 입자 내부에 임의의 시간(t)에 존재하는 흡착질 총량인  $M_t$ 와 시간이 무한히 경과하여 평형에 도달했을 때 흡착질 총량인  $M_\infty$ 의 비를 fractional uptake로 표현한 것이다. 일정한 온도의 실험에서 흡착이 진행됨에 따라 기상 압력이 변하는 것을 측정하고, 기체상태방정식을 사용해 흡착제에 대한 흡착질 변화량을 계산하여 이를 통해 시간에 따른  $M_t/M_\infty$  변화를 알아냈다.

**4. 결과 및 고찰**

**4-1. 순수 성분 흡착**

**4-1-1. 흡착평형**

순수 성분 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, 및 N<sub>2</sub>의 303.15 K에서 제올라이트 13X 흡착제에 대한 흡착등온선을 Fig. 1에 나타냈다. 제올라이트 13X의 kg당 흡착한 몰수인 평형흡착량은 동일한 평형압력 조건에서 N<sub>2</sub>가 가장 적고 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 순으로 많아진다. CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 경우 평형압력이 매우 낮을 때 압력에 따른 평형흡착량의 증가폭이 크다가 평형압력이 높아지면서 평형흡착량의 증가폭이 줄어든다. H<sub>2</sub>O 경우에는 일반적으로 알려진 것처럼[20] 흡착온도에서의 포화 증기압에 다가가면서 흡착제 미세세공에서의 응축이 일어나고, 이로 인해 급격하게 흡착량이 증가했다. 이러한 현상은 Fig. 5에서 자세하게 보여진다.

온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 제올라이트 13X에서 순수한 흡착질의 흡착등온선을 성분별로 Fig. 2에서 Fig. 5까지 나타내

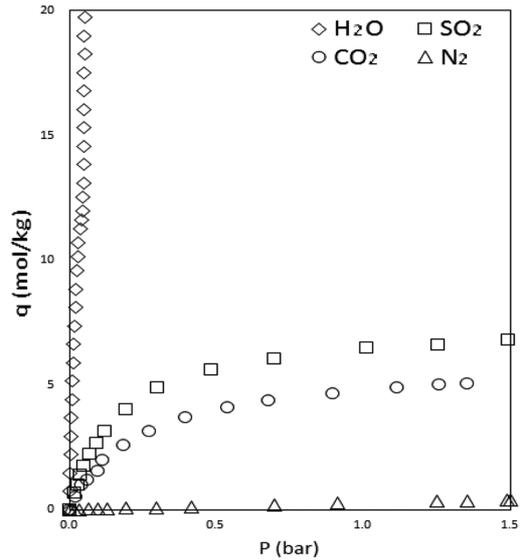


Fig. 1. Comparison of H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 303.15 K.

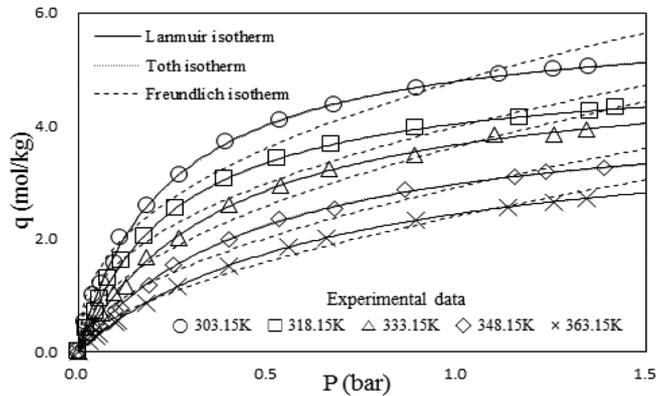


Fig. 2. Pure CO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

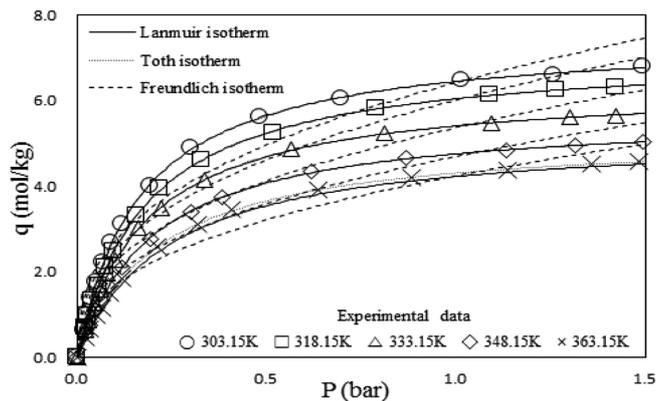


Fig. 3. Pure SO<sub>2</sub> adsorption isotherms.

었다. 모든 흡착질이 온도 증가에 따라 평형흡착량이 감소하는 형태를 볼 수 있다. 각 온도에서 각 흡착질의 실험 데이터를 Langmuir, Freundlich, 및 Toth 흡착등온선에 맞추어 파라미터 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 경우 Langmuir, Toth 흡착등온선과 실험데이터가 잘 일치하지만 Freundlich 흡착등온선으로 예측한 결과에서는 오차가 상대적으로 더 크다. 특히 저온의 낮은 압

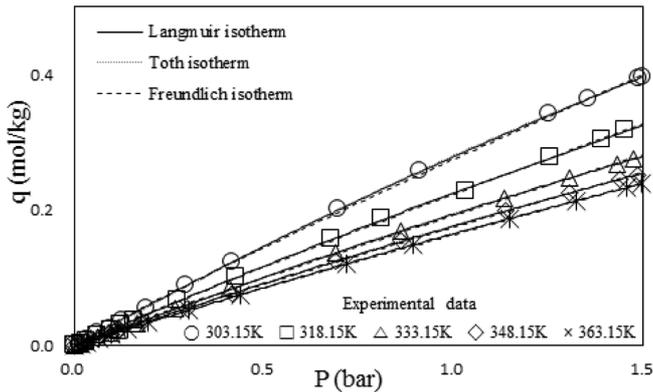


Fig. 4. Pure N<sub>2</sub> adsorption isotherms.

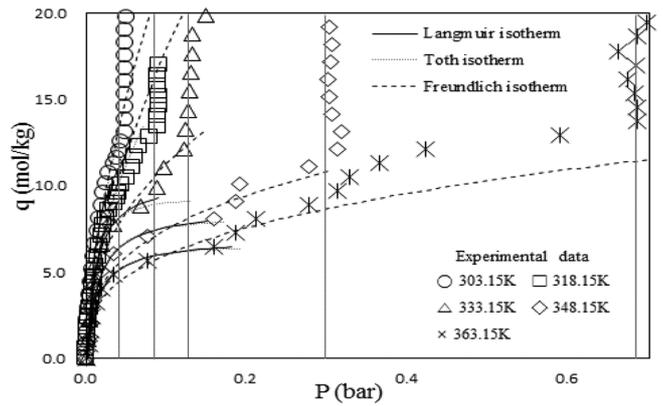


Fig. 5. Pure H<sub>2</sub>O adsorption isotherms.

력 범위에서 압력에 따라 흡착량이 빠르게 증가할 때 Freundlich 흡착등온선에 의한 예측치의 오차가 더욱 커지는 경향을 보인다. Langmuir 흡착등온식과 Toth 흡착등온선에 의한 예측치는 서로간의 차이가 무시될 수 있을 정도로 일치하였다. 따라서 흡착공정 설계에 Toth 식을 사용하지 않고 좀더 간단한 형태의 Langmuir 식을 사용해도 충분할 것이다. N<sub>2</sub>는 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>에 비해 흡착량이 훨씬 적으면서 흡착등온선이 선형에 가깝기 때문에 Langmuir, Toth, Freundlich 식의 파라미터를 적용한 이론식의 흡착등온선과 실험데이터가 모두 잘 일치했다. Fig. 5에 나타낸 H<sub>2</sub>O 경우에도 낮은 평형압력에서는 Langmuir 식과 Toth 식에 의한 예측치가 실험데이터와 잘 일치하고 Freundlich 식에 의한 예측치는 오차가 크다. 하지만 넓은 압력 범위에 대해 하나의 등온흡착식을 적용하면 압력이 높아짐에 따라 작은 세공에서부터 응축이 시작되어 Langmuir 식 및 Toth 식에 의한 예측치와 실험데이터 사이 오차가 커지면서 전체적으로는 Freundlich 식이 실험데이터에 더 잘 맞게 된다. 따라서 흡착공정을 설계할 때

원료 기체가 흡착탑을 통과하면서 기체에 포함된 수증기 분압이 어떤 범위에서 변하는지에 따라 적절한 등온흡착식을 다르게 선택할 수 있다. 배가스가 연소로에서 배출되는 순간에 H<sub>2</sub>O의 분압이 높아도 이산화탄소 분리를 위해 흡착탑으로 보낼 때 전처리 탑을 통과시키면서 수분을 미리 제거해준다면 흡착탑 운전에서는 H<sub>2</sub>O의 분압이 충분히 낮아진다. 이러한 조업을 하는 흡착공정 설계에서는 높은 압력 범위에서의 H<sub>2</sub>O 흡착까지 포함할 필요성이 적지만 높은 압력까지 포함한 넓은 범위의 H<sub>2</sub>O 흡착이 진행될 데이터가 요구될 경우에는 Freundlich 식에 의해 모사하는 것이 적절할 것이다.

Langmuir 파라미터 q<sub>s</sub> 값은 흡착제에 흡착하는 흡착질의 한계흡착량으로서 동일한 온도에서 SO<sub>2</sub>의 q<sub>s</sub>가 CO<sub>2</sub> 보다 1.2배 가량 더 크게 나타났다. H<sub>2</sub>O의 q<sub>s</sub>가 가장 큰 값을 가지며 실험 온도 중 가장 낮은 온도인 30 °C에서 SO<sub>2</sub>의 2.0배, CO<sub>2</sub>의 2.5배, N<sub>2</sub>의 5.6배에 달했다. 온도가 올라가면 H<sub>2</sub>O의 q<sub>s</sub>가 다른 흡착질의 q<sub>s</sub>에 비해 큰 정도가 줄어들었다. Table 2의 온도에 따른 q<sub>s</sub>와 b 값을 식 (2)와 식(3)에

Table 2. Isotherm parameters

Component	Temp. [K]	Langmuir		Freundlich			Toth	
		q <sub>s</sub> [mol/kg]	b [1/bar]	k [mol/kg·bar]	n [ln (1/bar)]	m [mol/g·bar]	b [1/bar]	t [exponent]
CO <sub>2</sub>	303.15	5.92	4.2296	4.79	2.4557	6.06	0.2501	0.9442
	318.15	5.07	3.8808	3.98	2.4006	5.11	0.2624	0.9811
	333.15	5.09	2.5554	3.63	2.0334	5.06	0.3877	1.0119
	348.15	4.40	2.0700	2.91	1.9032	4.13	0.4458	1.1201
	363.15	4.05	1.5120	2.40	1.7006	4.05	0.6614	1.0001
SO <sub>2</sub>	303.15	7.50	6.1532	6.43	2.7034	7.51	0.1634	0.9958
	318.15	7.13	5.5983	6.02	2.6318	7.15	0.1806	0.9907
	333.15	6.39	5.5467	5.38	2.6445	6.35	0.1769	1.0161
	348.15	5.70	5.0463	4.70	2.5902	5.73	0.2012	0.9863
	363.15	5.24	4.2051	4.25	2.5204	5.21	0.2115	1.0161
N <sub>2</sub>	303.15	2.64	0.1179	0.28	1.0845	0.99	8.24760	1.7617
	318.15	2.83	0.0867	0.22	1.0637	3.34	11.5976	0.9402
	333.15	2.36	0.0898	0.19	1.0647	1.03	10.8569	1.4873
	348.15	2.24	0.0858	0.18	1.0630	0.87	11.3835	1.5866
	363.15	2.26	0.0791	0.16	1.0584	1.11	12.4424	1.3645
H <sub>2</sub> O	303.15	14.7	73.1839	91.2	1.6809	930	0.6319	0.1741
	318.15	12.9	62.0605	68.6	1.7185	338	0.5414	0.2043
	333.15	10.5	88.2324	28.3	2.5075	9.40	0.0253	1.3696
	348.15	8.70	69.5649	16.2	2.9990	8.34	0.0776	1.1686
	363.15	6.90	69.5650	13.0	2.8891	6.67	0.0746	1.1643

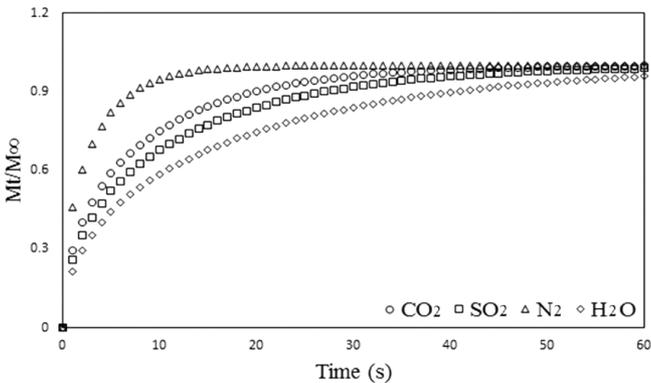
**Table 3. Adsorption heat and activation energy of Langmuir isotherm parameters in Zeolite 13X**

	$b_0$ [1/bar]	$-\Delta H_{ad}$ [J/gmol]	$q_{s0}$ [gmol/g]	$-E_{A,ad}$ [J/gmol]
CO <sub>2</sub>	0.0072	16291	$6.67 \times 10^{-4}$	5489.9
SO <sub>2</sub>	0.0805	10872	$8.01 \times 10^{-4}$	5705.4
N <sub>2</sub>	0.0146	5034	$7.27 \times 10^{-4}$	3355.2
H <sub>2</sub> O	0.1071	16747	$1.66 \times 10^{-4}$	11418

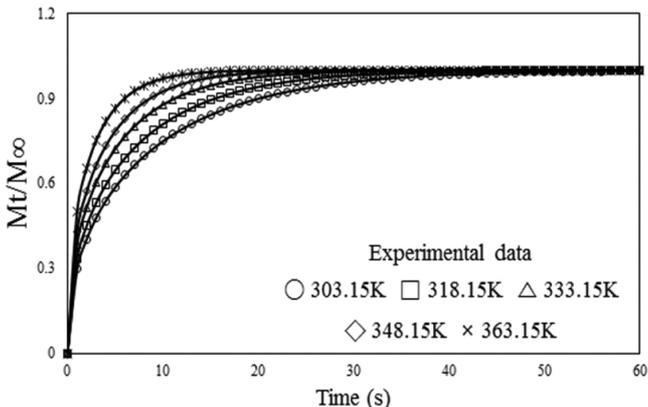
적용하여 도식 해석하면  $b_0$ ,  $q_{s0}$  및  $-\Delta H_{ad}$ 와  $-E_{A,ad}$  값이 구해진다. 그 결과를 Table 3에서 보면 제올라이트 13X에 대한 흡착열이 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 다른 성분에 비해 크게 나타났다. 농도가 높고 흡착열이 클수록 공정에서 온도를 상승시키는 주요한 원인이 된다.

4-1-2. 흡착속도

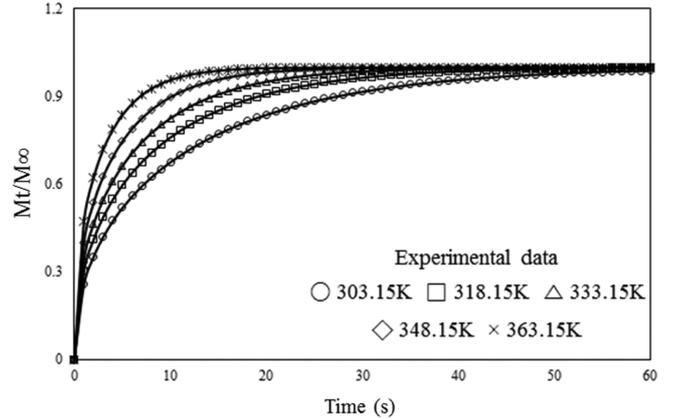
시간에 따른 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, 및 H<sub>2</sub>O 각 순수 성분의 흡착량 증가 속도를 303.15 K에서 측정하여 Fig. 6에 fractional uptake ( $M_t/M_\infty$ )로 나타냈다. CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>의 경우 흡착이 40s~50s 이내 거의 완료되었고 N<sub>2</sub>는 이보다 훨씬 빠르게 10s 만에 평형에 가까워졌다. H<sub>2</sub>O의 경우는 평형에 이르기까지 최소 60s 이상의 시간이 필요했다. 대체로 모든 흡착질들이 제올라이트 13X 안에서 50s 내에 평형의 90~99%에 이르렀다. Fig. 7~Fig. 10에서는 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 각각의 온도에 따른 fractional uptake를 볼 수 있다. 실험에서 얻은 데이터를 식 (8)에 맞춘 결과 정밀하게 일치하였다. 식 (8)은 식 (7)에서 얻어진 것이므로 흡착공정설계에서 흡착제 내부로 흡착질의 흡착속도를



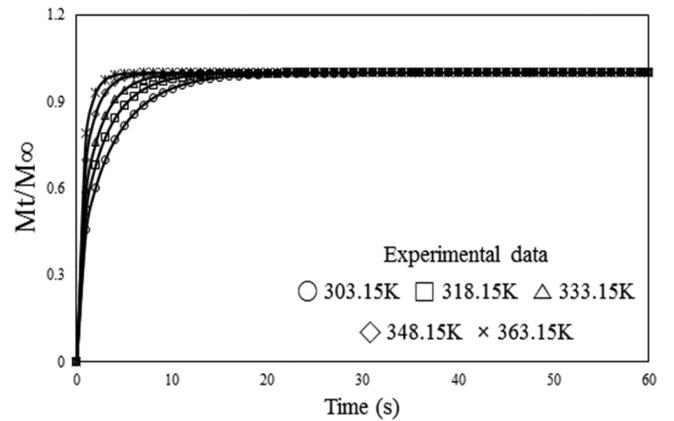
**Fig. 6. Fractional uptake curves of pure components in Zeolite 13X at 303.15 K.**



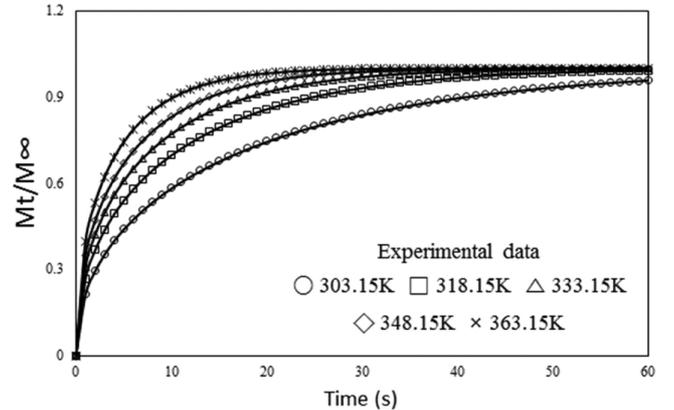
**Fig. 7. Fractional uptake curves of pure CO<sub>2</sub> adsorption.**



**Fig. 8. Fractional uptake curves of pure SO<sub>2</sub> adsorption.**



**Fig. 9. Fractional uptake curves of pure N<sub>2</sub> adsorption.**



**Fig. 10. Fractional uptake curves of pure H<sub>2</sub>O adsorption.**

묘사할 때 구형 입자에 대한 확산모델식을 사용할 수 있음을 알 수 있다. 각 흡착질 별 온도에 따른 fractional uptake 증가 속도를 살펴 보면 온도가 높을수록 1에 가까워지는 시간이 단축되었다. 실험 데이터를 모델식에 맞추어 얻은 제올라이트 13X 입자 내부로의 총괄 확산계수를 Table 4에 나타냈다. CO<sub>2</sub>는 온도가 30 °C에서 90 °C까지 높아짐에 따라 확산계수가  $2.044 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s에서  $6.843 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s 까지 3배 이상으로 커졌다. 다른 흡착질들도 같은 온도 증가에서 확산계수가 3~4배 수준으로 커졌다.

확산계수의 온도에 대한 영향은 Arrhenius 식으로 표현할 수 있

**Table 4. Diffusivities of pure components adsorption ( $\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )**

Temp. (K)	303.15	318.15	333.15	348.15	363.15
CO <sub>2</sub>	2.044	2.643	3.643	4.743	6.843
SO <sub>2</sub>	1.504	2.143	2.843	4.043	5.974
N <sub>2</sub>	5.501	7.643	10.64	16.45	24.45
H <sub>2</sub> O	1.004	1.643	2.243	2.904	3.974

**Table 5. Activation energy of diffusivity**

	$D_0 [\times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}]$	$-E_{A,diffusivity} [\text{J/gmol}]$
CO <sub>2</sub>	7.9041	18226
SO <sub>2</sub>	8.5602	20619
N <sub>2</sub>	10.677	22760
H <sub>2</sub> O	8.1273	20333

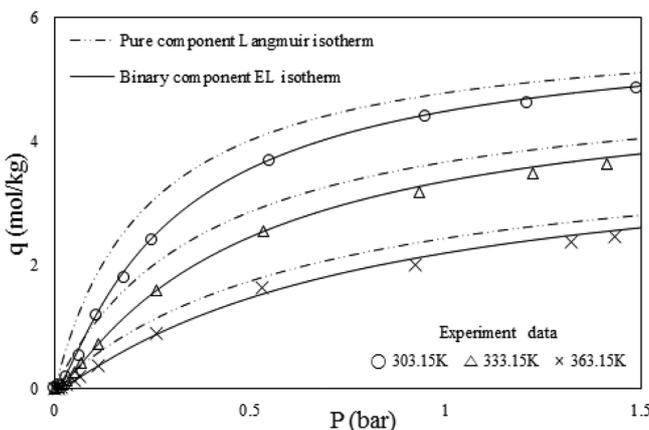
다[21]. 실험에서 측정된 확산계수의 온도에 따른 변화를 식 (9)에 적용하면 도식 해석을 통해  $D_0$ 와  $-E_{A,diffusivity}$ 를 얻을 수 있다. 여기서 얻어진 활성화에너지를 Table 5에 나타냈다. 이산화탄소가 큰 조성으로 들어있는 벌크 기체는 흡착열이 많이 발생하므로 흡착공정을 비등온공정으로 묘사하여 설계할 때 확산계수도 활성화에너지가 들어가는 온도의 함수로 사용하는 것이 바람직하다.

$$D = D_0 e^{-E_A/RT} \quad (9)$$

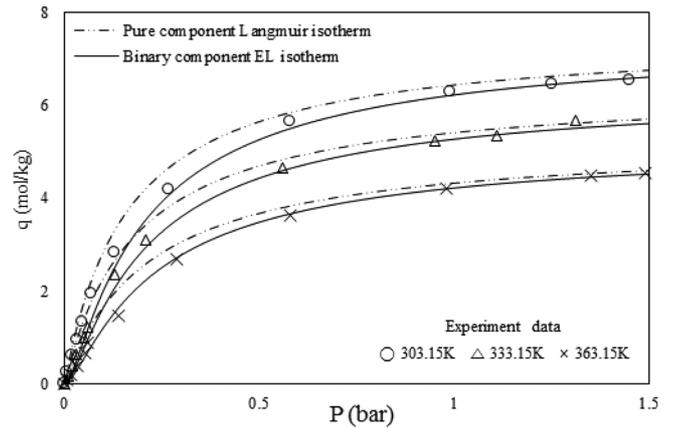
**4-2. 이성분 흡착**

**4-2-1. CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 이성분 흡착평형**

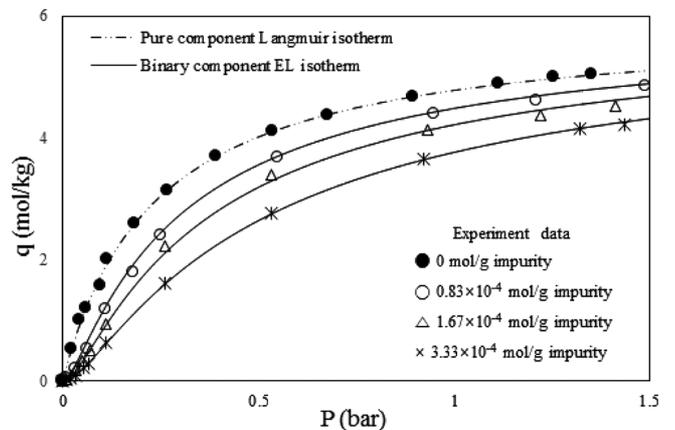
황이 포함된 화석연료를 사용하는 연소공정의 배가스에는 SO<sub>2</sub>가 포함된다. 따라서 배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위한 흡착공정을 설계하고 운전할 때 SO<sub>2</sub>가 미량의 불순물로 작용하는 영향을 파악할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 SO<sub>2</sub>가 미량 흡착해 있는 제올라이트 13X에 주성분 CO<sub>2</sub>가 흡착하는 경우의 흡착량을 조사하였다. Fig. 11에는 SO<sub>2</sub>가 미리 흡착해 있는 제올라이트 13X에 대한 CO<sub>2</sub>의 흡착량 변화를 여러 온도에서 나타냈다. SO<sub>2</sub> 존재 하 CO<sub>2</sub> 흡착이 줄어드는 모습은 각 온도에서 비슷하게 나타났으며 온도가 낮을수록 뚜렷했다. 주성분인 CO<sub>2</sub> 압력이 충분히 높아지면 불순물이 미량 있어도 주성분의 한계흡착량 값에 수렴한다. 식 (1)에서 구한 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub> 순수 단일성분 흡착질의 등온흡착식 파라미



**Fig. 11. CO<sub>2</sub> EL isotherms with different temperature at SO<sub>2</sub> impurity  $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ .**



**Fig. 12. SO<sub>2</sub> Isotherms with different temperature at CO<sub>2</sub> impurity  $0.83 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ .**



**Fig. 13. CO<sub>2</sub> EL isotherms with different quantity of SO<sub>2</sub> impurity at 303.15 K.**

터를 다성분 흡착식인 식 (4)의 EL 평형식에 적용시켜 흡착량을 예측한 결과 예측값이 실험에서 구한 값과 잘 일치했다. 따라서 EL 평형식에 도입된 가정이 성립하여 SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 두 성분은 제올라이트 13X에서 같은 활성점에 경쟁적으로 흡착한다고 볼 수 있다. EL 평형식의 일반적인 적용 가능성을 확인하기 위하여 CO<sub>2</sub>를 미리 흡착시킨 후 SO<sub>2</sub>의 흡착 실험을 진행했다. 이 경우에도 역시 Fig. 12에 보이는 것처럼, 미량의 CO<sub>2</sub> 존재 하 SO<sub>2</sub>의 흡착량이 EL 평형식에 의해 예측되었다.

불순물의 양이 달라짐에 따라 주성분의 흡착량이 변하는 것에 대해서도 조사하였다. 불순물 SO<sub>2</sub>의 흡착량이 많을수록 CO<sub>2</sub> 흡착량이 줄어드는 것은 Fig. 13에서 확인되고, CO<sub>2</sub>가 미량 수준에서 많아질 때 SO<sub>2</sub> 흡착량이 줄어드는 것은 Fig. 14에서 확인된다. 이러한 여러 농도에서의 실험 결과도 이론적인 EL 평형식에 잘 맞았다.

**4-2-2. SO<sub>2</sub> 존재 하에서 CO<sub>2</sub> 흡착속도**

SO<sub>2</sub> 불순물이 선흡착된 제올라이트 13X에 대한 CO<sub>2</sub>의 흡착실험에서 구한 확산계수(D) 값을 Table 6과 Fig. 15에 나타냈다. 불순물로 존재하는 SO<sub>2</sub> 양이 많아짐에 따라 CO<sub>2</sub>의 확산계수가 감소하는 경향을 보였다. 따라서 기공 안에 흡착한 SO<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>의 확산을 방해한다고 파악되었다. 온도가 높을수록 불순물 양 증가에 따라 D 값이 크게 감소하였다. CO<sub>2</sub> 불순물이 미리 흡착된 제올라이트 13X에

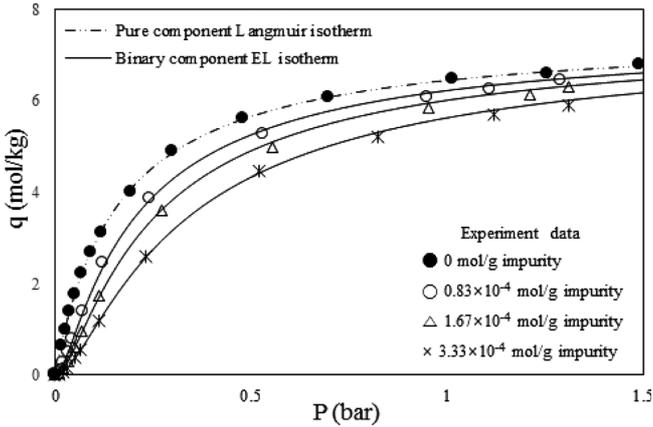


Fig. 14. SO<sub>2</sub> EL isotherms with different quantity of CO<sub>2</sub> impurity at 303.15 K.

Table 6. Diffusivity of CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> impurity ( $\times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s)

Temp. (K)	SO <sub>2</sub> impurity quantity ( $\times 10^{-4}$ mol/g)			
	0	0.83	1.67	3.33
303.15	2.044	2.110	2.300	1.760
333.15	3.643	3.413	2.811	2.699
363.15	6.840	6.981	4.981	4.417

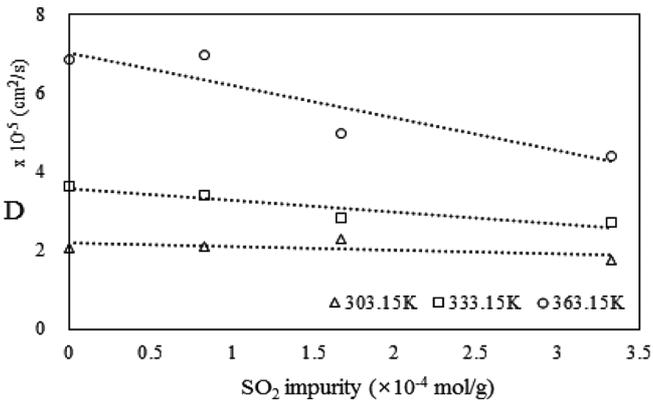


Fig. 15. Diffusivity of CO<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> impurity.

Table 7. Diffusivity of SO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> impurity ( $\times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s)

Temp. (K)	CO <sub>2</sub> impurity quantity ( $\times 10^{-4}$ mol/g)			
	0	0.83	1.67	3.33
303.15	1.504	1.540	1.322	1.152
333.15	2.843	2.745	2.441	2.163
363.15	5.974	5.832	5.148	4.411

대한 SO<sub>2</sub>의 흡착실험에서 측정된 확산계수(D)는 Table 7와 Fig. 16에서 볼 수 있다. SO<sub>2</sub>의 확산계수 역시 CO<sub>2</sub> 불순물의 양이 많을수록 감소하여 방해작용이 비슷하게 나타났다.

4-2-3. H<sub>2</sub>O 존재 하에서 CO<sub>2</sub> 흡착평형

탄화수소가 연소되어 나오는 배가스에는 수분이 다량으로 포함된다. 수분은 제올라이트 계통의 흡착제에 강하게 흡착하여 다른 성분들에 대한 흡착용량을 떨어뜨리므로 배가스의 PSA나 TSA 조업에 앞서서 흔히 전처리 탑을 통과시켜 제거한다. 이때 H<sub>2</sub>O 제거가

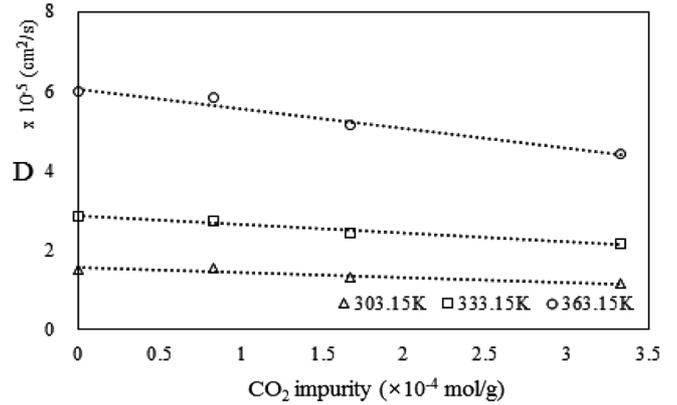


Fig. 16. Diffusivity of SO<sub>2</sub> with CO<sub>2</sub> impurity.

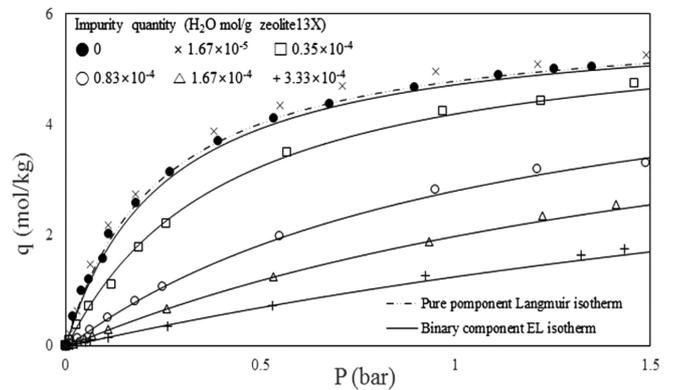


Fig. 17. CO<sub>2</sub> EL isotherm with different quantity of H<sub>2</sub>O impurity at 303.15 K.

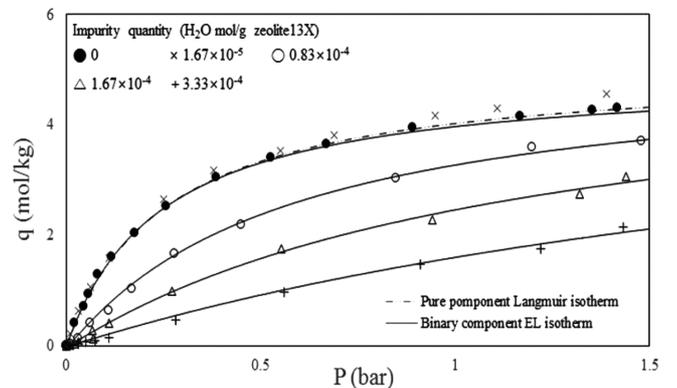


Fig. 18. CO<sub>2</sub> EL isotherm with different quantity of H<sub>2</sub>O impurity at 318.15 K.

얼마나 완벽해야하는가에 대한 기준 설정을 위해서는 H<sub>2</sub>O가 미량으로 존재하는 경우에 대한 조사가 필요하다. H<sub>2</sub>O가 미량의 불순물로 작용하는 경우에 실험적으로 얻은 CO<sub>2</sub> 흡착량을 Fig. 17~ Fig. 19에 나타냈다. H<sub>2</sub>O 불순물이 ~10<sup>-4</sup> mol/g 범위에서 흡착되어 있는 경우에는 H<sub>2</sub>O 흡착량이 늘어날수록 CO<sub>2</sub> 흡착량이 뚜렷하게 줄어 들었다. 또한 실험적으로 측정된 CO<sub>2</sub> 흡착량은 EL식으로 예측한 값과 일치하였다.

그러나 불순물 H<sub>2</sub>O가 이보다 더욱 미량으로 존재할 때는 실험에서 측정된 CO<sub>2</sub> 흡착량이 EL평형식으로 예측한 값에서 벗어나는 경향을 보였다. 수분의 흡착량이 ~10<sup>-5</sup> [H<sub>2</sub>O mol/Zeolite 13X g]인 경우에

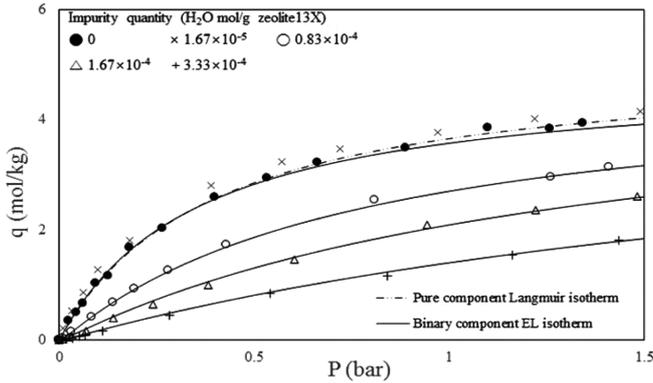
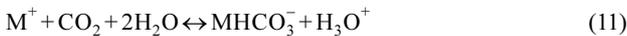


Fig. 19. CO<sub>2</sub> EL isotherm with different quantity of H<sub>2</sub>O impurity at 333.15 K.

CO<sub>2</sub> 흡착량은 수분이 없을 경우에 비해 오히려 증가하였다. 극미량의 수분 존재로 CO<sub>2</sub> 흡착이 촉진되는 경향은 303.15 K~333.15 K에서 진행된 3번의 반복 실험에서 공통적으로 나타났다. 이러한 미세한 흡착성능 향상에 대하여 Amine Functionalized Cellulose의 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 다성분 흡착에서 유사한 현상이 보고된 사례가 있고[22], Zeolite HY에서도 유사한 현상이 보고되었다[23]. 이에 따라 본 실험에서 관찰된 흡착성능 향상의 원인에 대해서는 제올라이트 표면의 양이온과 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>가 식 (10), (11)의 반응을 통해 제올라이트 13X 안에서 CO<sub>2</sub>보다 높은 흡착력을 가지는 이온화된 분자를 형성하여 CO<sub>2</sub>의 흡착을 조금 더 향상시키는 것으로 추정할 수 있다. 이 경우는 H<sub>2</sub>O의 흡착점 점유에 따른 CO<sub>2</sub> 흡착 감소 효과보다 CO<sub>2</sub>의 이온화에 따른 흡착력 강화 효과가 지배하는 것으로 보인다.



### 4-3. Isostatic heat of adsorption

흡착제와 흡착질 분자 사이 상호작용의 isosteric heat (-ΔH<sub>s</sub>)는 Clausius-Clapeyron 식 (12)로부터 구할 수 있다. 흡착 반응이 일어나는 동안 흡착제 전체에서 열용량의 변화량이 크지 않다면 -ΔH<sub>s</sub>는 온도에 독립변수이며 식 (13)으로 표현할 수 있다[24]. 이 같은 가정에서는 lnP와 1/RT의 관계가 -ΔH<sub>s</sub>를 기울기로 가지는 선형관계가 된다. 실험에 사용한 흡착질들에 대해 isosteric heat 구한 결과가 Fig. 20에 보여진다. 흡착량에 따른 isosteric heat 변화가 관찰되었

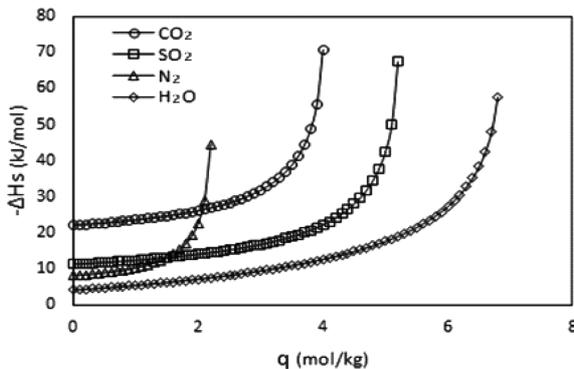


Fig. 20. Isostatic heat of adsorption for various adsorbates on Zeolite 13X.

는데 이는 흡착질에 대한 흡착제 표면의 에너지가 불균일하다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 여러 흡착시스템에서 흔히 관찰된다[25-27].

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_q = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad (12)$$

$$\ln P = \left(\ln P_0 - \frac{\Delta H_s}{RT_0}\right) + \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (13)$$

## 5. 결 론

배가스 성분인 CO<sub>2</sub>와 SO<sub>2</sub>의 제올라이트 13X에 대한 흡착량이 Langmuir 등온흡착식과 Toth 등온흡착식에 의해 잘 예측되었고 흡착상수 값들이 구해졌다. N<sub>2</sub>의 경우는 Langmuir, Freundlich, 및 Toth 등온흡착식 모두가 거의 일치하였다. H<sub>2</sub>O 경우에는 평형압력이 실험 온도에서의 포화증기압에 가까워지면서 미세세공에서의 응축으로 인해 급격하게 흡착량이 증가하였다. 이로 인해 0~1.5 bar의 넓은 범위에서는 Langmuir, Toth 등온흡착식에 의한 예측이 부적절하고 Freundlich 등온흡착식만 사용가능했다. 반면에 0~0.18 bar의 낮은 압력범위에서는 Langmuir, Toth 등온흡착식이 실험결과와 잘 일치하였다. 이에 따라 공정설계에서 사용하는 H<sub>2</sub>O 등온흡착식을 조업조건에 맞추어 선택하는 것이 필요할 것이다.

SO<sub>2</sub>가 미량으로 존재할 때 줄어드는 CO<sub>2</sub>의 흡착량과 CO<sub>2</sub>가 미량으로 존재할 때 줄어드는 SO<sub>2</sub>의 흡착량은 이성분계에 대한 EL 등온흡착식에 의해 잘 예측되었다. H<sub>2</sub>O가 제올라이트 g당 ~10<sup>-4</sup>mol 수준의 불순물로 존재할 경우에는 H<sub>2</sub>O 양 증가에 따라 CO<sub>2</sub> 흡착량 감소가 뚜렷하였다. 그러나 H<sub>2</sub>O가 제올라이트 g당 10<sup>-5</sup>mol 수준의 극미량에서는 오히려 CO<sub>2</sub> 흡착 성능이 향상되는 것이 관찰되었다. 이는 보다 높은 흡착력을 가지는 이온화된 분자를 형성하기 때문으로 추정된다. 이를 토대로 CO<sub>2</sub>의 흡착분리 이전에 배가스를 전처리하면서 H<sub>2</sub>O를 제거해주는 적정 수준을 결정할 수 있다.

제올라이트 13X 입자에 대한 CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 흡착속도는 구형확산모델에 의해 잘 예측되었으며 이로부터 온도에 따른 각 성분의 확산계수가 구해졌다. 불순물이 존재할 때는 흡착속도가 줄어드는 모습이 조사되었다. 본 연구에서 구한 단일 성분의 경우와 불순물이 존재하는 경우의 등온흡착식과 확산계수 자료는 불순물을 포함하는 원료를 사용하는 실제 공정의 설계에 도움이 될 것이다.

## 감 사

이 논문은 2014학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었음.

## References

- Xu, X., Song, C., Wincek, R., Andresen, J. M., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., "Separation of CO<sub>2</sub> from Power Plant Flue Gas Using a Novel CO<sub>2</sub> "Molecular Basket" Adsorbent," *Fuel Chemistry Division Preprints*, **48**(1), 162-163(2003).
- Testo, Inc., "Flue Gas Analysis in Industry: Practical guide for Emission and Process Measurements," Sparta, New Jersey(2004).
- Beychok, M., "Fossil Fuel Combustion Flue Gases," <http://www.eoearth.org/view/article/171355>(2012).

4. Martin, R., "Paris Climate Agreement Rests on Shaky Technological Foundations," MIT Technology Review, <https://www.technologyreview.com/s/544551/paris-climate-agreement-rests-on-shaky-technological-foundations/>(2015).
5. Yu, C.-H., Huang, C. H. and Tan, C.-S., "A Review of CO<sub>2</sub> Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol and Air Quality Research*, **12**, 745-769(2012).
6. Wang, J., Huang, L., Yang, R., Zhang, Z., Wu, J., Gao, Y. and Wang, Q., O'Hareb, D. and Zhong, Z., "Recent Advances in Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture and New Development Trends," *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3478-3518(2014).
7. Kikkinides, E. S., Yang, R. T. and Cho, S. H., "Concentration and Recovery of Carbon Dioxide From Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(11), 2714-2720(1993).
8. Liu, Z., Grande, C. A., Li, P., Yu, J. and Alirio E. Rodrigues, "Multi-bed Vacuum Pressure Swing Adsorption for carbon dioxide capture from flue gas," *Separation and Purification Technology*, **81**, 307-317(2011).
9. Dantas, T. L. P., Lunab, F. M. T., Silva Jr., I. J., Torresb, A. E. B., Azevedob, D. C. S., Rodrigues, A. E. and Moreira, R. F. P. M., "Carbon Dioxide-nitrogen Separation Through Pressure Swing Adsorption," *Chemical Engineering Journal*, **172**, 698-704(2011).
10. Schell, J., Casas, Nathalie, D. and Mazzotti, M., "Precombustion CO<sub>2</sub> Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 8311-8322(2013).
11. Ling, J., Ntiamoah, A., Xiao, P., Xu, D., Webley, P. A. and Zhai, Y., "Overview of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas Streams by Vacuum Pressure Swing Adsorption Technology," *Austin Chem. Eng.*, **1**(2), 1009-1015(2014).
12. Kim, H., Lee, J., Lee, S., Han, J. and Lee, I.-B., "Operating Optimization and Economic Evaluation of Multicomponent Gas Separation Process using Pressure Swing Adsorption and Membrane Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 31-38(2015).
13. Kim, K., Son, Y., Lee, W. B. and Lee, K. S., "Moving Bed Adsorption Process with Internal Heat Integration for Carbon Dioxide Capture," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **17**, 13-24(2013).
14. Son, Y., Kim, K. and Lee, K. S., "Feasibility Study of a Moving-Bed Adsorption Process with Heat Integration for CO<sub>2</sub> Capture through Energy Evaluation and Optimization," *Energy Fuels*, **28**, 7599-7608(2014).
15. Hauchhum, L. and Mahanta, P., "Carbon Dioxide Adsorption on Zeolites and Activated Carbon by Pressure Swing Adsorption in a Fixed Bed," *International J. Energy Environ. Eng.*, **5**(4), 349-356(2014).
16. Bezerra, D. P., Oliveira, R. S., Vieira, R. S., Cavalcante Jr. C. L. and Azevedo, D. C. S., "Adsorption of CO<sub>2</sub> on Nitrogen-enriched Activated Carbon and Zeolite 13X," *Adsorption*, **17**(1), 235-246(2011).
17. Cavenati, S., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E., "Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **49**(4), 1095-1101(2004).
18. Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J., Cho, S. H. and Yang, R. T., "Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(2), 591-598(1995).
19. Crank, J., "The Mathematics of Diffusion," Oxford University Press, London, 89-103(1975).
20. Ryu, Y. K., Lee, S. J., Kim, J. W. and Lee, C.-H., "Adsorption Equilibrium and Kinetics of H<sub>2</sub>O on Zeolite 13X," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 525-530(2001).
21. Arrhenius, S. A., "Über die Dissociationswärme und den Einfluß der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," *Z. Physik. Chem.*, **4**, 96-116(1889).
22. Gebald, C., Wurzbacher, J. A., Borgschulte, A., Zimmermann, T. and Steinfeld, A., "Single-Component and Binary CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption of Amine-Functionalized Cellulose," *Environ. Sci. Technol.*, **48**(4), 2497-2504(2014).
23. Li, G., Singh, R. Xiao, P. and Webley, P., "Binary Adsorption Equilibrium of Carbon Dioxide and Water Vapor on Zeolite HY," 10th International Conference on Fundamentals of Adsorption, May, Awaji, Hyogo, Japan(2010).
24. Ahn, N. G., Kang, S. W., Min, B.-H. and Suh, S.-S., "Adsorption Isotherms of Tetrafluoromethane and Hexafluoroethane on Various Adsorbents," *J. Chem. Eng. Data*, **51**(2), 451-456(2006).
25. Builes, S., Sandler, S. I. and Xiong, R., "Isosteric Heats of Gas and Liquid Adsorption," *Langmuir*, **29**, 10416-10422(2013).
26. Sircar, S., Mohr, R., Ristic, C. and Rao, M. B., "Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment," *J. Phys. Chem. B* **103**, 6539-6546(1999).
27. Chakraborty, A., Saha, B. B., Koyama, S. and K. C. Ng, "On the Thermodynamic Modeling of the Isosteric Heat of Adsorption and Comparison with Experiments," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 171901-171903(2006).