

## 미세공 조절에 의한 탄소제립물의 분자체 효과

김태환<sup>†</sup> · 이재훈\* · 김권일 · 김종휘 · 성재석

한국에너지기술연구소, \*에너지자원기술개발지원센터  
(1998년 2월 18일 접수, 1998년 8월 2일 채택)

### Effect of Molecular Sieve of Carbon Granules by Controlling Micropores

Tae-Hwan Kim<sup>†</sup>, Jae Hoon Lee\*, Kweon-Ill Kim, Jong Huy Kim, and Jae Suk Sung

Korea Institute of Energy Research, Taejon 305-343, Korea  
\*R & D Management Center for Energy and Resources, Seoul 137-060, Korea  
(Received February 18, 1998; accepted August 2, 1998)

**요약:** 탄소제립물은 야자각 분말을 coal tar 용액과 혼합시켜 성형한 후, 이를 여러 가지 온도에서 탄화시켜 제조하였다. 탄소제립물의 미세공 조절을 위하여 질소분위기에서 벤젠 증착시간을 변화시켰다. 여러가지 시료에 대해서 SEM을 이용하여 얻은 Morphology와 진밀도를 비교하였고 Cahn D-200장치를 이용한 산소 및 질소의 흡착속도를 측정하여 가스의 확산계수, 분리계수 및 흡착평형량을 얻었다. 흡착특성 결과의 분석을 통해 분자체 제조에 적합한 탄화온도와 변형시간은 각각 800 °C와 10분이며, 이때 산소와 질소의 분리계수는 26.4임을 알 수 있었다.

**Abstract:** Carbon granules were prepared by granulating a mixture of coconut shell powder and coal tar solution, and then by carbonizing at different temperatures. To control micropores of the carbonized granules, the deposition time of benzene vapor under nitrogen atmosphere was varied. For each prepared sample, SEM morphology and true density were investigated. The adsorption rates on the granules were measured with respect to oxygen and nitrogen by means of the Cahn D-200 system. Diffusivity, selectivity and amount of equilibrium adsorption for the gases were obtained from the measurement of adsorption rate. Based on the analysis of the adsorption characteristics, the optimum temperature and the deposition time for preparation of the molecular sieve carbon granules were found to be 800 °C and 10 minutes, respectively. At these optimal conditions, the selectivity coefficient, 26.4, of oxygen and nitrogen was obtained.

**Key words:** Carbon Granules, Pore Control, Deposition Time, Adsorption Rate, Diffusivity

### 1. 서론

탄소 분자체는 활성탄의 일종으로 세공경을 일정하게 함으로서 흡착되는 가스분자의 크기에 따라 선택적으로 통과 및 흡착시키는 탄소 흡착제이다. 일정한 세공경 크기에 있어서 중요한 변수는 탄화온도, 시간 및 승온속도와 분위기, 가스종류 및 유량등 다양한 실험조건에 따라 조절할 수 있다. 탄화시료의 기체흡착에 필요한 세공은 macropore, mesopore, 그리고 micropore들로 구성되어 있으며, 기체흡착시 입구역할을 하는 macropore(200 Å 이상)와 기체의 통과 역할을 하는 mesopore(20 Å ~ 200 Å 미만) 그리고 실질적으로 기체의 흡착현상이 일어나는 micropore(20 Å 이하)로 구분되어 진다. Yuki[1]는 pitch 또는 resin과 같은 유기물질을 열처리하여 흡착제의 세공경을 조절하였는데, 이는 단지 물리적으로 세공벽에 침착시키는 것으로서 탄화온도를 조절하여 원하는 세공경을 만드는 것이다. Miura, Hayashi와 Hashimoto[2]는 coal에 coal tar pitch, phenol과 formaldehyde를 혼합시켜 제립시킨후 탄화온도를 조절하여 세공경 변화를 분석하였다.

또한 Verma와 Walker, JR[3]은 탄소분자체와 활성탄 시료를 선정하여, 이의 열처리와 석탄 가스화를 통하여 미세공 탄소의 분자체 특성을 규명하였으며, Hu와 Vansant[4]는 walnut shell 분말을

KOH와 혼합시켜 만든 시료에 3-methyl-pentane으로 탄소분자체의 제조실험을 추진하였다. 그리고 Kim 등[5]은 탄화시료를 여러 변형제에 침전시켜 세공경 조절에 관한 연구를 추진하였으며, Kawabuchi, Kawano와 Mochida[6]는 기존의 탄소분자체와 활성탄 그리고 활성탄소섬유 등의 시료에 benzene을 이용하여 chemical vapour deposition법으로 메탄과 이산화탄소를 분리하기 위한 연구를 실시하였다. 이와 같이 분자체 특성을 지닌 탄소물질의 제조방법으로는 특정용액에 침전시켜 세공경을 조절하거나, 휘발성 유기 화합물을 시료의 세공면에 침착시키는 방법이 주로 이용되고 있다.

본 연구에서는 야자 분말을 이용하여 탄소분자체를 제조하는데 있어서, 탄화온도와 벤젠 증기를 통하여 세공경의 조절가능성 및 영향을 분석하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1. 탄소분자체를 위한 시료

본 실험에서는 인도네시아의 야자시료를 분쇄하여 100 mesh의 분말을 취한후, 이를 15 wt %의 함량으로 결합제인 coal tar 용액과 혼합시키고 압출성형기를 통하여 직경 2 mm의 cylindrical 형태의 제립물을 만들었으며, 수분 함량을 줄이기 위하여 50~60 °C에서 7시간을 건조시켰다. 실험에 활용된 시료의 종류는 Table 1에 나타내었다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: thkim@kier.re.kr)

Table 1. Experimental Conditions of the Samples

Sample	Max. carb. temperature [°C]	Modification time [min]	Sample condition
CT-1	-	-	initial
CT-2	200	-	carbonized
CT-3	400	-	"
CT-4	600	-	"
CT-5	700	-	"
CT-6	800	-	"
CT-7	900	-	"
CT-8	600	10	modified
CT-9	700	10	"
CT-10	800	5	"
CT-11	800	10	"

Table 2. True Density of the Samples

Sample	Initial weight [g]	Aver. volume [cm <sup>3</sup> ]	True density [g/cm <sup>3</sup> ]
CT-1	3.19	1.83	1.76
CT-3	2.22	1.29	1.72
CT-4	2.88	1.71	1.68
CT-8	2.85	1.55	1.85

## 2.2. 탄화 실험

분말을 제립시 binder로 사용한 coal tar 용액은 제립물에 잔존 시 시료 표면의 세공경을 막을 수 있기 때문에 탄화공정을 통하여 일부를 제거시킬 뿐만 아니라, 식물성인 야자탄 자체의 tar 성분이 없으므로, 탄화시 tar가 제립물의 강도를 유지시키는 역할을 한다. 이때 중요한 변수는 탄화온도이다. 탄화온도가 낮을 때는 분말사이의 binder가 휘발되는 함량이 적으므로 세공 형성에 어려움이 발생할 수 있으며, 또한 탄화온도가 높을 때는 제립물 내부의 휘발물질이 급속히 빠져나오므로 제립물을 손상시킬 수 있기 때문이다.

실험에 사용한 회전탄화로는 내부 관 직경이 374 mm이며, 길이가 1300 mm로서, 각각 시료에 대한 탄화로 내부의 체류시간은 평균 30분 정도이며, 실험에 있어서 승온속도는 평균 55.7 °C/min으로서 이를 실험변수로 고려하지 않았다. 탄화온도를 200 °C에서 900 °C까지 조절하여 탄화실험을 하였으며, 시료의 산화방지를 위하여 분위기 가스로서 질소를 사용하였으며, 유량은 0.15 L/min이다.

## 2.3. 변형 실험

탄소 제립물의 표면 세공경을 조절하기 위하여 휘발성 유기물질인 벤젠을 사용하였으며, 600 °C 이상에서 0.15 L/min의 유량으로 벤젠 증기를 질소와 같이 탄화로에 흘려 보냈다. 이때 벤젠은 고온에서 제립물의 세공벽면에 침착되어 세공경을 수축하는 역할을 한다[6]. 일부는 세공벽에 많은 양이 침착되어 미세공을 막는 경우도 발생할 수 있으므로, 질소 및 벤젠 혼합물의 유량조절에 유의하여야 한다.

## 2.4. 분자체 성능 분석실험

### 2.4.1. 진밀도 측정

탄화 분말을 cylinder형태로 제립한 후, 분말이 집착 물질과의 결합상태를 알아보기 위하여 Pycnometer-1330을 이용하여 진밀도

를 측정하였다. 측정시 사용한 가스는 헬륨으로서 각 시료당 10번의 측정치를 평균한 값을 Table 2에 수록하였다.

### 2.4.2. 산소/질소 흡착량 측정

탄화시료의 분자체 특성을 분석하기 위하여, Cahn-D 200 장치를 사용하여 중량법으로 측정하였으며, 측정 온도는 20 °C, 압력 300 torr에서 산소와 질소 가스를 주입시킨 후 시간에 따른 시료의 가스 흡착량에 의한 무게의 변화를 Kim 등[5]의 방법으로 흡착량을 환산하여 계산하였다.

또한 실험에 사용한 산소분자와 질소분자의 kinetic diameter는 산소분자의 크기가 3.46 Å이며, 질소분자의 크기는 3.64 Å이므로, 크기가 작은 산소분자의 기체확산속도가 질소분자에 비하여 훨씬 빠름을 나타내었다. 실질적으로 질소 pressure swing adsorption (PSA) 공정에서 운전되는 흡착 및 탈착시 운전시간은 거의 1~2 분내에 해당되므로, 이 흡착시간안에서 산소와 질소의 흡착곡선의 기울기가 중요한 변수이다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1. 탄화시료의 SEM 분석

제립시킨 탄화시료의 야자분말간 결합상태를 분석하기 위하여 Philips 회사의 XL-30 model인 주사전자현미경(SEM)으로 CT-1과 CT-4, 그리고 CT-8과 CT-10 시료를 각각 1000배씩 확대 촬영하고 Figure 1에 나타내었다.

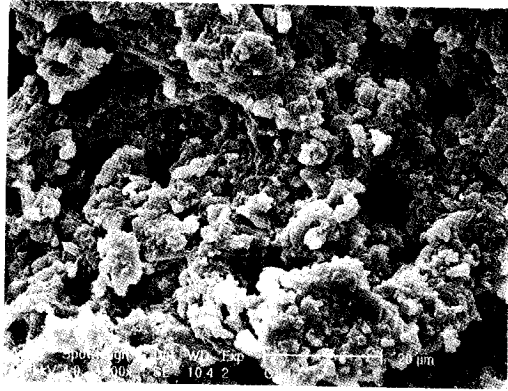
CT-1 시료는 야자분말과 결합제인 coal tar 용액이 골고루 혼합되어 있음을 알 수 있었다. CT-4 시료는 600 °C에서 열처리를 시켰기 때문에 결합제인 coal tar 용액이 응고된 현상을 볼 수 있으며, 휘발성 물질이 시료 내부에서 빠져나감에 따라 야자분말이 약간 거칠은 면을 나타낸 것으로 추측된다. 또한 벤젠 증기로 600 °C에서 변형시킨 CT-8 시료의 표면을 촬영한 것으로서, 분말 입자가 한결 매끄러움을 알 수 있다. 이는 고온에서의 탄소원자가 분말입자에 침착된 것으로 사료된다. CT-10은 벤젠증기로 800 °C에서 5분간 변형시킨 시료로서 CT-8과의 차이점을 육안으로 발견하기는 어렵다.

### 3.2. 탄화시료의 진밀도 측정

야자 제립물을 탄화시키기 전단계의 상태에서 진밀도를 측정하는 것은 얼마만큼 야자분말이 coal tar와 결합되어 있는지, 그리고 시료의 탄화 후 상태를 알아보기 위함이다. 최초시료 CT-1의 평균 진밀도는 1.757 g/cm<sup>3</sup>을 나타내었으며, 400 °C에서 탄화시킨 시료 CT-3는 평균 진밀도가 1.718 g/cm<sup>3</sup>이다. 이의 두 개 값을 비교할 때, 탄화온도의 상승으로 인해 시료의 밀도가 감소되는 현상은 당연히 시료 내부의 휘발성분이 빠져나오므로 내부 표면적이 증가함을 예측할 수 있다. 또한 600 °C에서 질소분위기에서 탄화시킨 시료 CT-4와 질소 및 벤젠 혼합물로 변형시킨 시료 CT-8의 평균 진밀도는 각각 1.679 g/cm<sup>3</sup>과 1.847 g/cm<sup>3</sup>을 나타냈은 앞서 언급한 벤젠이 CT-4 시료내부에 훨씬더 많이 침착되는 현상을 증명할 수 있다.

### 3.3. 산소 및 질소의 흡착속도 비교

Figure 2에서 최초 시료인 CT-1의 산소 및 질소가스에 대한 시간에 따른 흡착량의 변화를 알 수 있다. 그림에서 나타낸 각각의 시간에 따른 흡착곡선의 기울기를 연결한 것이 흡착속도이다. 산소의 흡착량이 낮은 야자분말의 제립시 혼합시킨 coal tar에 의하여 시료의 내부 표면적이 거의 막혀 있으므로, 기존의 야자탄이 가지는 내부 표면적에 비하여 현저히 떨어짐을 볼 수 있다. 질소 흡



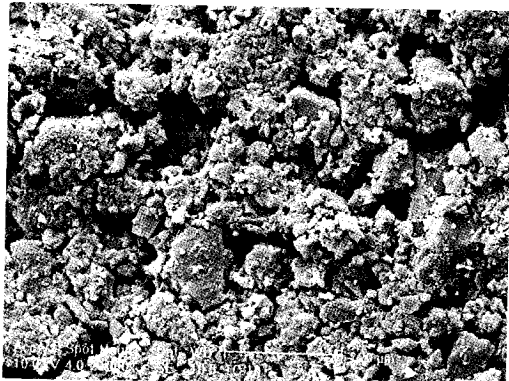
(a) initial sample CT-1



(b) carbonized sample CT-4,



(c) modified sample CT-8



(d) modified sample CT-10

Figure 1. SEM photographs of various carbon granules (a) initial sample CT-1, (b) carbonized sample CT-4, (c) modified sample CT-8, (d) modified sample CT-10).

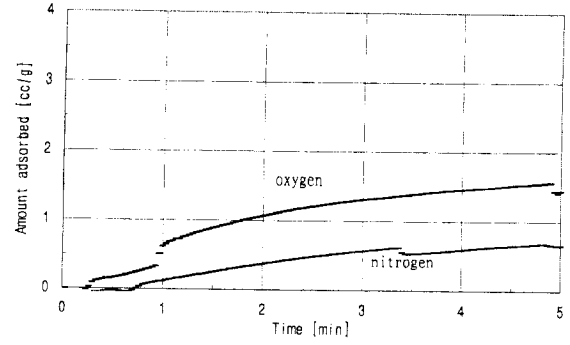


Figure 2. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on initial sample(CT-1).

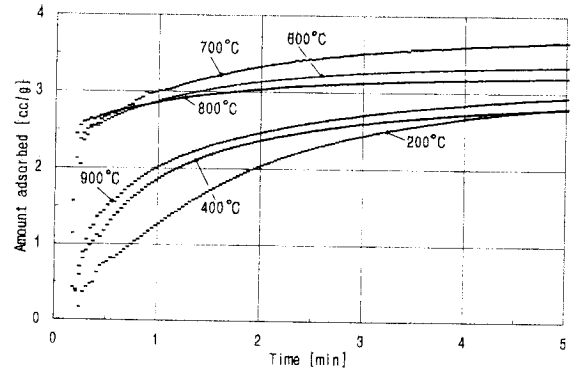


Figure 3. Effect of carbonization temperature on the adsorption rate of oxygen on samples(T = 20 °C, P = 300 torr).

작량이 산소에 비하여 상대적으로 떨어짐은 kinetic diameter의 크기에 의한 흡착속도의 차이 때문이다.

Figure 3에서는 탄화온도의 변화에 따른 산소의 흡착곡선을 나타내었다. 여기에서는 온도를 200 °C(CT-2), 400 °C(CT-3), 600 °C(CT-4), 700 °C(CT-5), 800 °C(CT-6), 그리고 900 °C(CT-7)에서 탄화시킨 각 시료에 대해 시간에 따른 산소의 흡착량 변화를 측정하였다. 탄화온도가 200 °C일때 산소의 흡착곡선은 완만한 기울기를 나타내고 있으며, 이에 반하여 400 °C에서는 흡착시간이 1분정도까지의 산소 흡착량은 급속히 증가하나, 그후에는 완만한 흡착곡선의 기울기를 보이고 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 시료 내부의 휘발성 물질이 더 많이 방출하여 이로인해 더 많은 세공이 형성됨을 뜻하는 것이다.

이 현상은 600 °C에서 800 °C까지 탄화시킨 시료에서도 최후시료인 CT-1의 흡착곡선과 비교해 볼 때 훨씬 더 산소흡착량이 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 이들 온도에서 탄화시킨 시료의 흡착곡선은 거의 비슷한 형태를 나타내었다. 이는 일정한 범위의 고온에서 탄화시킨 시료들은 흡착할 수 있는 세공의 부피가 거의 비슷한 상태로 존재함을 예측할 수 있다.

그러나 900 °C 온도에서 탄화시킨 시료의 흡착곡선은 앞서 언급한 온도에 비하여 급격히 떨어지며, 거의 400 °C에서 탄화시킨 시료의 흡착곡선과 비슷한 수준을 나타내었다. 이는 900 °C이상에서는 시료의 탄소평면에 잔존하고있는 여러 가지 작용기들이 떨어져 휘발하면 탄소육각 평면이 적층되어 층간거리가 좁아지면서 세공의 수축현상이 야기되며, 이로 인해 시료의 산소 흡착능 또한 떨어진다.

Figure 4에서는 Figure 3과 같은 온도에서 탄화시킨 시료의 질

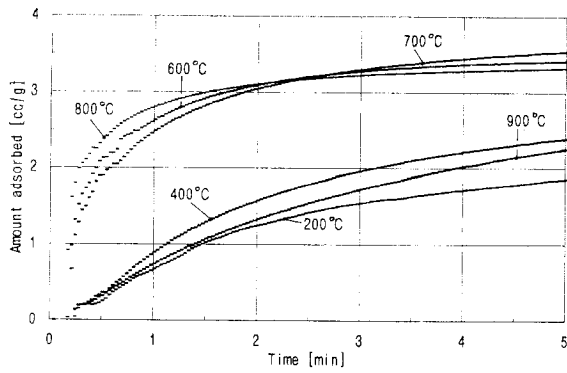


Figure 4. Effect of carbonization temperature on the adsorption rate of nitrogen on samples(T = 20 °C, P = 300 torr).

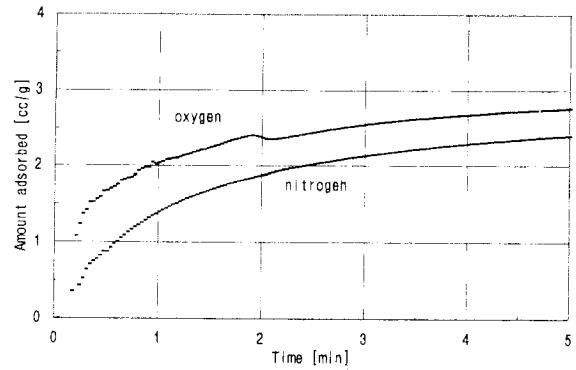


Figure 6. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on CT-8 sample (CT-8 : 10 min. modified with benzene at 600 °C).

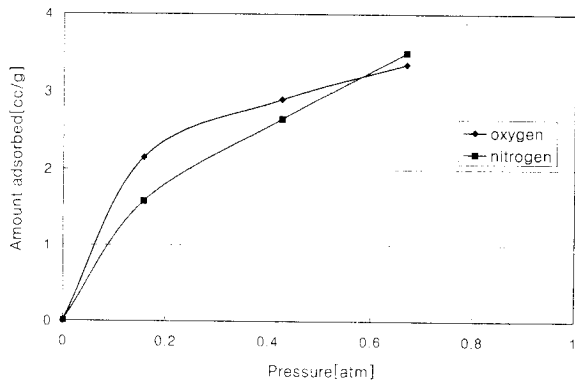


Figure 5. Equilibrium data of oxygen and nitrogen on CT-3 sample at 20 °C.

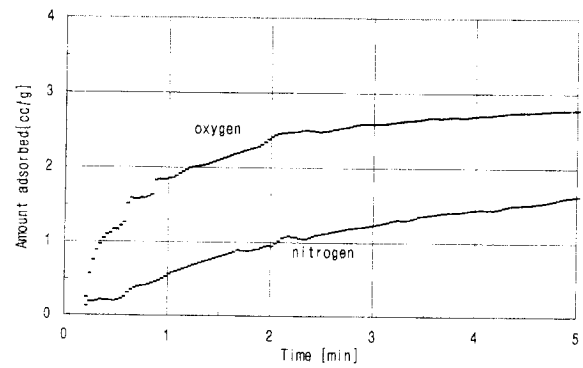


Figure 7. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on CT-9 sample (CT-9 : 10 min. modified with benzene at 700 °C).

소 흡착량에 대한 변화를 나타내었다. 탄화온도가 200 °C와 400 °C에서의 시료는 산소에 비하여 낮은 질소 흡착량을 보이고 있으며, 이는 앞서 언급한 것같이 분자체 탄소의 특성과 연계하여 확산속도가 빠른 산소에 비하여 질소가 느리기 때문이다. 그러나 탄화온도가 증가함에 따라 질소 흡착량 또한 증가함을 나타내고 있으며, 온도가 800 °C일때의 흡착곡선에서 잘 이해할 수 있다.

탄화온도가 900 °C일 때 시료(CT-7)의 질소 흡착곡선은 산소일때와 같이 급격한 변화를 나타내고 있다. 이와 같은 현상 역시 열분해 탄소에 의해 시료의 세공구조가 급격히 수축하였기 때문으로 생각된다.

Figure 5에서는 지금까지 묘사한 산소와 질소의 흡착속도와는 달리 400 °C에서 탄화시킨 CT-3 시료에 대한 평형 흡착량의 변화를 나타내었다. 4시간 동안 흡착시킨후 평형상태에 도달했을 때 압력변화에 따른 산소와 질소의 흡착량을 측정하였다. 대략 0.6 atm 이하에서의 산소 흡착량은 질소에 비하여 약간 증가한 추세를 유지하다가 그후에는 질소의 흡착량이 산소에 비하여 많아짐을 알 수 있다.

이와 같은 현상을 볼때, 탄소시료는 산소와 질소를 분리하는데 있어서 두 기체의 흡착속도 차이로 분리하는 흡착제임을 증명할 수 있다.

분자체 탄소를 제조하기 위하여, 600 °C에서 탄화시킨 시료를 10분간 벤젠 증기로 변형시킨 후 산소와 질소에 관한 흡착속도를 측정하고 Figure 6에 나타내었다. 산소의 흡착량이 변형전 시료에 비하여 훨씬 감소함을 알 수 있다. 이는 질소 분위기에서 벤젠 증기를 통과시킴에 따라 시료의 세공 내부에 벤젠이 많이 흡착되었기

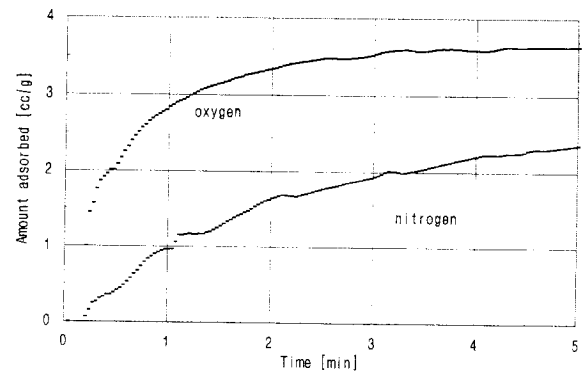


Figure 8. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on CT-10 sample (CT-10 : 5 min. modified with benzene at 800 °C).

때문으로 추측할 수 있다. 질소의 흡착량 또한 산소의 흡착량과 같은 추세로 감소함은 시료 내부의 세공이 벤젠에 의해 막힘으로 일어나는 현상이다.

Figure 7에서는 700 °C에서 10분간 benzene을 통과시킨 탄화시료의 산소 및 질소 흡착속도 변화를 나타내었다. 산소의 흡착곡선은 양호하나, 상대적으로 질소의 흡착곡선이 낮은 추세를 나타낸 것은 시료의 세공면에 benzene 분자가 침착되어 세공이 수축되어 있는 것으로 추정할 수 있으며, 이를 통해 질소의 확산속도에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Figure 8에서는 800 °C에서 5분간 benzene을 통과시켜 만든 탄

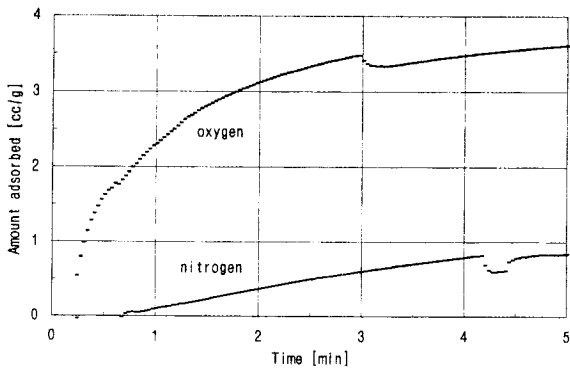


Figure 9. Adsorption rate of oxygen and nitrogen on CT-11 sample (CT-11 : 10 min. modified with benzene at 800 °C).

Table 3. Diffusivity, Selectivity and Adsorption Capacity of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in Samples

Sample ID	Diffusivity D[10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]		Selectivity (D <sub>O<sub>2</sub>}/D<sub>N<sub>2</sub>})</sub></sub>	Ads. capacity[cc/g]	
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>		O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
CT-1	45.4	42.5	1.06	1.68	0.75
CT-8	61.4	45.7	1.34	2.83	2.57
CT-9	69.7	10	6.97	2.82	2.65
CT-10	101.8	13.8	7.37	3.65	3.45
CT-11	87.6	3.32	26.4	3.57	2.03

화시료 CT-10의 산소 및 질소 흡착속도를 비교하였다. 그림에서 산소의 흡착량이 Figure 7에 비하여 약간 더 증가추세를 보이는 것은 탄화온도의 증가로 시료 내부의 휘발성 물질이 더 많이 방출되었기 때문이며, 질소의 흡착곡선 또한 같은 이유로 증가 현상을 보인 것으로 생각할 수 있다. 여기에서 산소와 질소가 거의 동일한 변화를 보인 것을 볼 때 탄화온도의 안정된 범위를 유추할 수 있다.

Figure 9에서는 800 °C에서 10분간 benzene을 통과시킨 탄화시료의 산소 및 질소 흡착속도의 변화를 나타내었다. Figure 8과 비교할 때 산소와 질소의 흡착량이 상대적으로 감소현상을 나타냈음 앞서 언급한 것과 같이 benzene이 열분해를 통하여 시료의 세공을 막음으로서 일어나는 현상이지만, 이를 통해 세공경이 축소됨에 따라 산소에 비하여 분자경이 큰 질소의 통과를 억제함으로써 분자체의 효과를 기대할 수 있다.

3.4. 분자체 탄소시료의 diffusivity 계산

앞서 나타낸 산소와 질소의 흡착량 실험치를 통하여, diffusivity와 selectivity를 Ruthven[7]에 의한 흡착속도식에 의거 수치적으로 계산하였다. 여기에서 시료의 반지름은 1 mm로 정하였으며, 압력 300 torr와 실험온도 20 °C일때의 평형흡착량 m<sub>∞</sub>와 diffusivity D 그리고 selectivity(S = D<sub>O<sub>2</sub>}/D<sub>N<sub>2</sub>})의 결과를 Table 3에 수록하였다.</sub></sub>

최초시료는 산소와 질소에 대한 selectivity 값이 1.06인데 반하

여, benzene으로 변형시킨 CT-11 시료의 selectivity 값은 26.4를 나타내었다. 이는 Figure 2와 Figure 9의 산소 및 질소에 대한 흡착곡선을 비교해볼 때 충분히 이해할 수 있다.

4. 결 론

100 mesh로 분쇄시킨 야자분말을 coal tar와 혼합시켜 extruder를 통해 직경 2 mm의 실린더형으로 만든 시료를 질소 분위기에서 서로다른 온도로 탄화시켰으며, 재차 benzene 증기로 탄화시료의 세공에 침착시킨 후 산소와 질소의 흡착속도를 측정하였으며, 이는 분자체 제조법 중에서 CVD법으로 제조실험을 한 결과의 일부이다.

Figure 3에서와 같이 변형전 최초시료보다 서로 다른 온도에서 탄화시킨 시료의 산소 및 질소 흡착곡선이 상대적으로 높은 값을 나타냈음은 탄화온도가 증가함에 따라 시료 내부의 휘발성 물질이 더 많이 방출되어 세공형성이 증대됨을 알 수 있다. 이는 Table 2에서 나타낸 탄화시료의 밀도 값이 1.76 g/cm<sup>3</sup>에서 1.68 g/cm<sup>3</sup>로 감소하는 것과 흡착시간에 따른 산소 및 질소의 흡착량이 증가하는 것으로도 예측할 수 있다. 또한 시료의 적합한 탄화온도는 600 °C에서 800 °C 정도로 확인할 수 있으며, 900 °C이상에서는 세공의 수축현상이 야기되어 시료의 산소 및 질소 흡착량은 떨어진다.

탄화온도가 600 °C이상에서 benzene 증기를 시료의 세공벽에 침착시킨 후, 산소와 질소의 흡착속도 실험결과를 통하여 분자체 탄소의 특성을 확인할 수 있었다. 또한 흡착속도식을 통하여 산소와 질소의 diffusivity D 및 selectivity S, 그리고 평형흡착량 m<sub>∞</sub>을 계산하였으며, 특히 800 °C에서 탄화시킨 시료를 10분간 benzene 증기로 변형시킨후의 산소 및 질소 흡착곡선을 통한 분리계수는 26.4를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 통상산업부 에너지자원기술지원센터(RaCER)의 특정 기술개발사업에 의하여 수행된 연구결과와 일부이며, 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. N. Yuki, US Patent No. 4,4046,709(1977).
2. K. Miura, J. Hayashi and K. Hashimoto, *Carbon*, **29**, 653 (1991).
3. S. K. Verma and P. L. Walker, JR, *Carbon*, **28**, 175(1990).
4. Z. Hu and E. F. Vansant, *Carbon*, **33**, 561(1995).
5. K. I. Kim, T. H. Kim, J. G. Kim, S. C. Cho and M. J. Jin, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 334(1996).
6. Y. Kawabuchi, S. Kawano and I. Mochida, *Carbon*, **34**, 711 (1996).
7. D. M. Ruthven, "Principles of adsorption and adsorption processes", John Wiley & Sons Inc., New York, 168(1984).