

# 개질 수소 정제용 PSA 공정을 위한 CO 흡착제의 성능 평가

박진남<sup>†</sup>

경일대학교 신재생에너지학과

## The Evaluation of CO Adsorbents Used in PSA Process for the Purification of Reformed Hydrogen

JIN-NAM PARK<sup>†</sup>

Department of New & Renewable Energy, Kyungil University,  
50 Gamsil-gil Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 38428, Korea

**Abstract** >> Natural gas reformed hydrogen is used as a fuel of fuel cell vehicle, PSA process is used for the purification of reformed hydrogen. In this study, the performance of CO adsorbent in PSA process was evaluated. Zeolite adsorbents used in the commercial PSA process is used. The physical and chemical properties of adsorbents were characterized using BET apparatus, XRD, and FE-SEM. The breakthrough apparatus modified from GC was used for the CO breakthrough experiment, the quantitative analysis of CO adsorption capacity was performed using CO breakthrough curve. Zeolite 10X and 13X showed superior CO adsorption capacity than activated alumina. The CO adsorption capacity of zeolite 10X is more than twice of zeolite 13X even the BET surface area is low. It seems that the presence of Ca<sup>2+</sup> cation in zeolite 10X is beneficial to the adsorption of CO.

**Key words** : Reformed hydrogen(개질수소), Pressure swing adsorption(압력순환흡착), Carbon monoxide(일산화탄소), Hydrogen purification(수소정제), Zeolite(제올라이트)

### 1. 서 론

신재생에너지에 대한 관심의 증대에 따라 기존의 화석연료를 사용하는 자동차를 대체하기 위해 친환경 수소연료전지 자동차의 상용화가 적극적으로 추진되고 있다. 수소연료전지 자동차의 보급을 위해서는 수소충전 인프라 구축이 필수적이다. 국내의 경우 자동차용 연료로 사용되는 수소의 공급은 초기에는 부생수소를 이용하면 충분하겠지만 장기적으로는 부

생수소로 그 필요량을 감당할 수 없으며, 별도로 수소를 대량 공급할 수 있는 방안이 마련되어야 한다<sup>1)</sup>.

현재 가장 현실적인 대안은 천연가스의 개질을 통한 수소의 생산이며, 그 다음으로는 물의 전기분해를 통한 수소 생산이 있다<sup>2,3)</sup>. 개질에 의한 수소 생산은 화석연료인 천연가스를 원료로 하여 수소를 생산하므로 이산화탄소가 발생하게 되는 단점이 있지만 휘발유를 자동차용 연료로 사용할 경우보다는 이산화탄소 저감 측면에서 유효하다. 물의 전기분해를 이용한 수소 생산은 이산화탄소의 발생이 없지만, 전기의 생산 과정에서 이산화탄소의 발생이 수반되는 약점이 있다. 단기적으로는 천연가스 개질과 물의 전기분

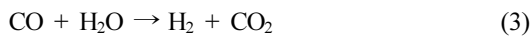
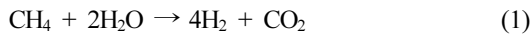
<sup>†</sup> Corresponding author : jnpark@kiu.kr

Received: 2016.10.21 in revised form: 2016.11.10 Accepted: 2016.12.30  
Copyright © 2016 KHNES

해를 이용한 수소생산이 주류가 될 것이며, 장기적으로는 신재생에너지로부터 발전한 전력을 이용한 물의 전기분해를 이용하여 생산한 수소가 완전한 친환경 연료로서 사용되게 될 것이다.

현재 연료전지자동차의 연료전지전극 촉매로는 백금이 사용되고 있으며, 이는 CO에 의해 피독이 되어 성능이 저하된다. ISO TC197 표준에 따르면, 연료전지 자동차용 수소의 순도는 99.99% 이상, CO의 함량은 0.2 ppm 이하를 요구하고 있다<sup>4)</sup>.

수소의 대량생산 관점에서는 천연가스의 개질이 가장 적합하며 기술적으로도 잘 정립이 되어 있다. 천연가스 개질 반응에는 수증기를 이용하는 수증기 개질반응(1)이 대표적이며, 메탄의 불완전 개질반응(2)에 의해 일산화탄소가 생성된다<sup>5)</sup>. 생성된 일산화탄소는 수성가스전환반응(3)을 통해 수소로 전환이 가능하다.



일반적으로 천연가스 개질반응기 이후의 CO 농도는 10 % 이상이며, 이후에 수성가스 전환반응(3)을 통해 CO를 수소로 전환시키면 수 % 수준으로 낮아진다. 이후에 수분을 제거하고, 정제를 위해 PSA (Pressure-Swing Adsorption) 공정으로 공급되는 개질 수소의 조성은 보통 H<sub>2</sub> 75%, CO<sub>2</sub> 20%, CO 1~2%, CH<sub>4</sub> 2%, H<sub>2</sub>O 1% 정도이다<sup>6,7)</sup>. ISO TC197에서 요구하는 규격의 수소를 대량 생산하기 위해서는 PSA 공정의 적용이 필수적이다<sup>8,9)</sup>.

개질수소 정제용 PSA 공정은 2단 또는 3단으로 흡착제를 적층하여 사용되며, 보통 bottom-up 방식의 유로를 사용한다. 3단의 경우 하단은 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 흡착하고, 중단은 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>를 흡착하며, 상단은 CO

를 흡착하여 제거한다. 하나의 흡착탑을 사용하면 수소의 생산이 불연속적이지만, 여러 개의 흡착탑을 연동하여 가동하면, 연속적인 수소의 생산이 가능하게 된다. PSA 공정에서 흡착제의 재생을 위해 일부의 수소 손실이 생기는 것은 불가피하며, 재생 과정에서 발생한 더러운 수소는 보통 가열을 위한 연료로 사용되게 된다.

상업용 PSA 공정의 경우 상단에 사용되는 흡착제의 부피가 중단과 하단의 흡착제를 합한 부피보다 크다. 또한 연료용 수소에서 요구되는 CO의 함량 규제가 강화될수록 CO 제거를 위한 흡착제를 더 많이 사용하여야 하므로, 콤팩트한 PSA 공정의 개발을 위해서는 CO 흡착능력이 우수한 흡착제 개발이 매우 중요한 요소이다.

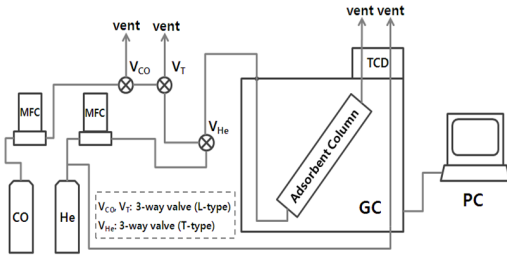
본 연구에서는 개질수소 정제를 위한 상업용 PSA 공정에서 사용되는 각 단의 흡착제의 물리적 화학적 특성을 분석하고, CO 파과 곡선의 측정을 통해 각 흡착제의 CO흡착 능력을 정량적으로 평가하고자 한다. 최종적으로는 CO 흡착능력의 차이가 발생하는 원인에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험 장치

일산화탄소의 흡탈착 성능을 평가하기 위한 장치는 Fig. 1에 보이듯이 GC (Younglin Instrument, ACME 6100)를 개조하여 사용하였다<sup>10)</sup>. GC의 칼럼 대신에 흡착탑을 모사하여 흡착제를 채운 흡착칼럼을 장착하여 CO의 흡착 및 탈착성능을 평가하였다.

CO의 흡탈착 성능 평가를 위해 CO (99.997%)와 He (99.999%) 기체를 사용하였으며, 기체 유량은 MFC (Brooks Instrument, 5850E)를 사용하여 조절하였다. MFC를 통과한 기체는 직접 흡착칼럼으로 연결되며, 흡착칼럼을 통과한 기체의 조성은 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 이용하여 분석하였다. 기체



**Fig. 1** Schematic of CO adsorption-desorption experimental setup

의 흐름 조절을 위해 3개의 3-way 밸브가 사용되었는데, 흡착칼럼 직전의 3-way 밸브는 내부의 유로가 T자로 형성되어 있는 것을 사용하여 He과 CO를 단독 또는 혼합하여 흘릴 수 있게 하였다.

흡착칼럼으로는 외경 5/8 인치, 내경 1/2 인치인 stainless steel 316 튜브를 사용하였으며, 흡착칼럼의 길이는 22 cm로 하였다. 또한 충전된 흡착제 입자를 고정하기 위하여 채워진 흡착제의 상하부를 stainless steel 316 재질의 200 mesh 망을 등글게 잘라서 막아 고정하였다.

## 2.2 실험 방법

CO 흡착의 파과 곡선을 얻기 위한 흡착기체로는 5% CO / 95% He 기체를 사용하였으며, 전체 유량(공간시간)은 50(0.193), 75(0.129), 100 (0.097), 150(0.064), 200(0.048) SCCM (min)을 사용하였다. CO 탈착의 파과 곡선을 얻기 위해서는 100% He를 기체를 사용하였으며, 유량(공간시간)은 47.5(0.203), 71.3(0.135), 95.0(0.102), 142.5(0.068), 190.0(0.051) SCCM(min)을 사용하였다. CO 흡착과 탈착 시 온도는 30°C, 압력은 상압이었다.

실험을 통해 얻어진 시간에 따른 CO농도 변화를 측정된 파과 곡선 데이터는 Excel 프로그램을 이용하여 적분 등의 계산을 수행하였으며, 이를 통해 CO 흡착 능력을 정량적으로 해석할 수 있었다.

## 2.3 흡착제 분석

실험에 사용한 흡착제는 상용 PSA 공정에 사용되는 것으로, 모두 구형이고 직경은 1~2 mm이다. 흡착탑에는 흡착제가 3단으로 충전되며, 각 단에 충전된 흡착제의 BET 표면적과 기공 구조는 BET 장치(Quantachrome Instruments, Autosorb-iQ)를 이용하여 측정하였다. 각 흡착제의 결정 구조는 XRD (Rigaku, Miniflex 600)를 이용하여 분석하였으며, 물리적인 형상과 화학적 조성은 HR FE-SEM (JEOL, JSM-7401F)과 이에 장착된 EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 흡착제 물성 분석

상용 PSA 공정은 개질된 수소가 흡착탑 하부로 유입되고 상부로 정제된 수소가 유출되며, 흡착제는 2단 또는 3단으로 구성된다.

상단(TOP), 중단(MID), 하단(BTM)의 3단으로 적층된 각각의 흡착제에 대하여 BET 흡착장치 및 SEM-EDS로 분석한 물리적 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

BET 표면적과 EDS 분석 결과로 볼 때, BTM은 알루미늄 계열로 판단되며, Si와 Al이 주성분인 것으로 보아 MID와 TOP은 제올라이트 계열로 판단된다. TOP과 MID의 Si/Al ratio가 1.35, 1.45로 1~ 1.5

**Table 1** Physical and chemical properties of adsorbents

Adsorbent	BET S. A. (m <sup>2</sup> /g)	Pore vol. (cc/g)	Si/Al (atomic ratio)	Cation (atomic ratio)
TOP	680	0.38	1.35	Ca/Al = 1
MID	788	0.40	1.45	Na/Al = 1
BTM	307	0.42	Al only	none

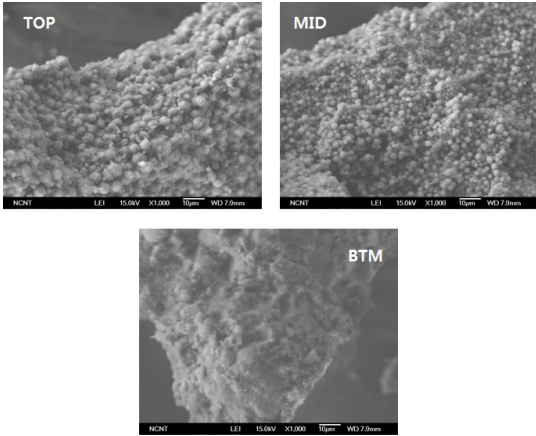


Fig. 2 FE-SEM images of adsorbents (x1,000)

의 값을 가지는 것으로 보아 두 가지 모두 제올라이트 X 계열로 판단되며, Ca 양이온을 가지는 TOP은 제올라이트 10X, Na 양이온을 가지는 MID는 제올라이트 13X로 판단된다<sup>11)</sup>.

TOP, MID, BTM은 모두 1~2 mm 직경의 구형 입자이며, Fig. 2는 TOP, MID, BTM 입자의 깨진 면에 대한 FE-SEM 사진을 보여 주고 있다. 이를 보면 TOP과 MID의 경우에는 구형 일차 입자의 존재를 명확히 확인할 수 있으며, 일차 입자의 직경은 TOP은 5 µm 이하, MID는 3 µm 이하이었다. BTM은 일차 입자가 관찰되지 않았으며, 이로부터 비정질 구조를 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 3은 TOP, MID, BTM에 대한 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. TOP과 MID는 제올라이트 X의 특징적인 결정 피크를 보여주고 있다<sup>12)</sup>. BTM은 활성 알루미나의 결정 피크를 보여주고 있으나, 피크의 높이가 낮고, 폭이 넓은 것으로부터 결정성이 낮음을 알 수 있다.

이상의 분석을 통해 TOP은 제올라이트 10X, MID는 제올라이트 13X, BTM은 활성 알루미나임을 알 수 있었다.

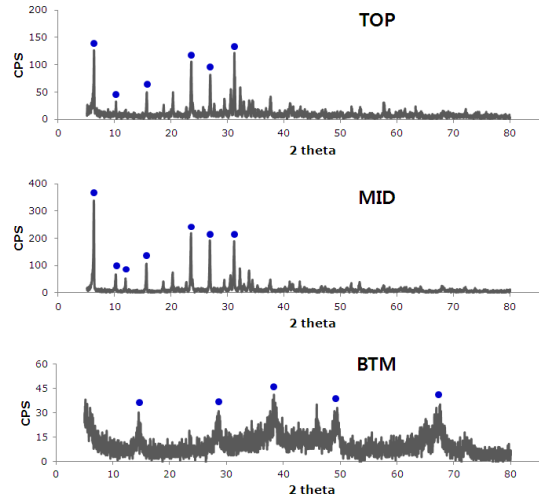


Fig. 3 XRD spectra of adsorbents

### 3.2 CO 흡착 특성 분석

순수한 He을 흘리다가 일정 농도의 CO를 포함한 He을 흘리면, 흡착제 성능이 유지되는 동안은 CO가 누출되지 않다가 흡착제의 흡착능력이 포화됨에 따라 CO가 유출되기 시작하며, 흡착제가 완전히 포화되면 유입된 CO가 그대로 유출되게 된다. CO를 포함한 기체를 흘리면서 흡착칼럼으로부터 유출되는 CO의 농도를 측정하면 CO 흡착의 파과 곡선 (Breakthrough Curve)을 얻을 수 있으며, Fig. 4에 일반적인 CO 흡착 파과 곡선의 형태를 나타내었다.  $C_0$ 는 유입 기체에서의 CO의 농도이며,  $C$ 는 유출기체에서의 CO의 농도,  $t_b$ 는 CO의 유출이 시작되는 시간,  $t_E$ 는 CO의 흡착제가 완전히 포화되는 시간이다. 동일한



Fig. 4 Typical breakthrough curve of adsorbent

특성의 흡착점을 가지는 흡착제의 경우에 평균 머무름 시간  $\mu$ 는  $t_B$ 와  $t_E$ 의 중간 시간이 된다.

이 파과 곡선에서 CO 흡착이 유지되는 평균 머무름 시간( $\mu$ )과 이의 분산값( $\sigma^2$ )을 아래의 식 (4)와 (5)로부터 구할 수 있다<sup>13)</sup>. 평균 머무름 시간이 길수록 우수한 흡착용량을 가지는 흡착제이며, 분산값이 작을수록  $t_B$ 와 평균 머무름 시간의 간격이 작아 흡착제를 효율적으로 사용할 수 있게 된다,

$$\mu = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \tag{4}$$

$$\sigma^2 = 2 \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) t dt - \mu^2 \tag{5}$$

C : adsorption column inlet CO concentration

C<sub>0</sub> : adsorption column outlet 유입 CO 농도

t : elapsed time after CO adsorption

Fig. 5는 TOP의 기체 유량의 변화에 따른 CO 흡착의 파과 곡선의 변화를 보여 준다. 유량이 증가 할수록 평균 머무름 시간이 짧아지는 것을 알 수 있으며, 또한 평균 머무름 시간 전후로 거의 대칭되는 흡착 거동을 보여줌을 알 수 있다. 이는 MID와 BTM의 경우에도 동일한 경향을 보였다.

Fig. 6은 TOP, MID, BTM의 100 SCCM 유량에서

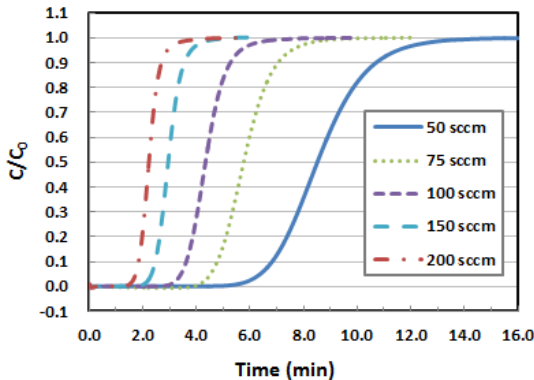


Fig. 5 Breakthrough curves of TOP adsorbent on CO adsorption depending on flow rate (5% CO/He)

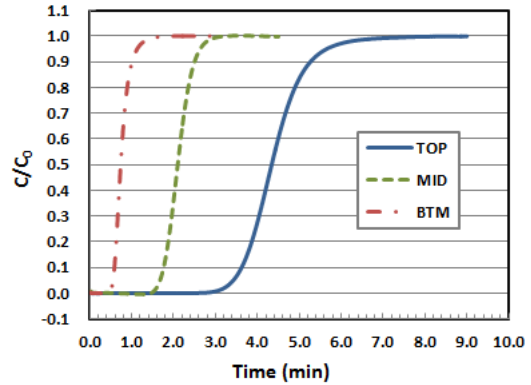


Fig. 6 Breakthrough curve of TOP, MID, and BTM adsorbent on CO adsorption with 100 SCCM 5% CO/He

의 CO 흡착 파과 곡선을 보여 준다. BTM의 경우는 거의 CO 흡착 능력이 없으며, MID와 TOP은 BTM과 차별되는 수준의 CO 흡착 능력을 보이고 있다. 특히 TOP은 MID에 비해 두 배 이상의 흡착 능력을 가지고 있다. 앞의 BET 표면적 분석에서 TOP과 MID의 BET 표면적이 각각 680, 788 m<sup>2</sup>/g으로 차이가 낮음에도 불구하고 TOP의 CO 흡착 능력이 훨씬 크다. 이로부터 TOP인 제올라이트 10X의 표면에 CO 흡착에 특화된 흡착점이 있음을 알 수 있다.

여러 가지 유량에서의 TOP, MID, BTM의 평균 머무름 시간과 분산값을 계산하였으며, 이를 Table 2

Table 2 Mean adsorption time and variance of adsorbents on CO adsorption with various flow rate

Adsorbent	Flow rate (SCCM)	$\mu$ (sec)	$\sigma^2$ (sec <sup>2</sup> )	$\sigma/\mu$
TOP	50	443.5	9325	0.22
	75	298.7	2908	0.18
	100	222.5	1914	0.20
	150	149.1	813	0.19
	200	112.7	601	0.22
MID	50	154.9	559	0.15
	75	102.8	670	0.25
	100	84.6	322	0.21
	150	60.0	172	0.22
	200	48.0	125	0.23
BTM	50	8.1	698	3.26
	75	4.8	237	3.21
	100	3.9	134	2.97
	150	2.4	52	3.00
	200	1.9	26	2.68

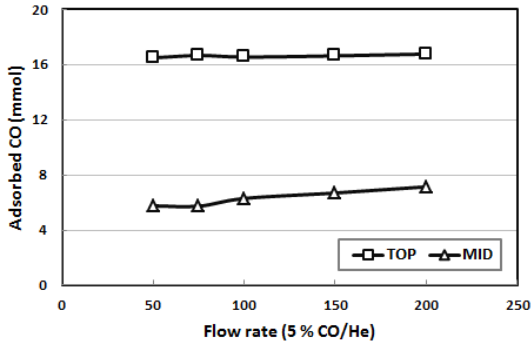


Fig. 7 Adsorbed CO amount on TOP and MID depending on flow rate(5% CO/He)

에 정리하였다. 모든 유량에서 TOP이 가장 우수한 CO 흡착능력을 보였으며, 평균 머무름 시간에서 벗어나는 정도인 분산 값을 표준화한  $\sigma/\mu$ 값은 TOP과 MID가 0.2 전후로 비슷한 수준의 값을 보였다.

Fig. 7은 흡착제에 흡착된 CO의 양을 유량에 따라 표시한 것이다. TOP은 모든 유량 범위에서 안정적으로 16.5 mmol 전후의 CO가 흡착칼럼에 흡착됨을 알 수 있으며, MID는 유량이 빠를수록 흡착되는 CO의 양이 다소 증가하였으나, 그 범위가 5.7~7.1 mmol 수준이었다. 이로부터 제올라이트 10X의 흡착점은 매우 안정적인 흡착성능을 발휘하는 반면에 제올라이트 10X의 흡착점은 조건에 따라 흡착 성능이 유동적으로 변화함을 알 수 있다.

### 3.3 CO 탈착 특성 분석

CO의 흡착 파과 곡선을 얻은 후, 이에 순수한 He을 흘리면 흡착되었던 CO가 탈착하며, 이로부터 CO 탈착에 대한 파과 곡선을 얻을 수 있다.

Fig. 8은 유량에 따른 TOP의 CO 탈착에 대한 파과 곡선을 보여준다. CO 흡착에 대한 파과 곡선과 거의 대칭적인 거동을 보여주며, 30 °C에서의 CO 탈착 시에도 tailing이 발생하지 않는 것으로부터, 흡착제의 재생이 용이하여 상용 흡착제로 사용하기에 적합함을 알 수 있다. MID와 BTM의 경우에도 CO 탈

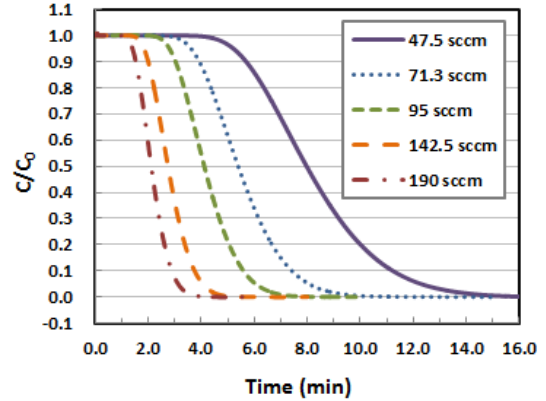


Fig. 8 Breakthrough curve of TOP adsorbent on CO desorption after 5% CO/He adsorption depending on flow rate (100% He)

착의 파과 곡선이 거의 동일한 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

### 3.4 CO 흡착 메커니즘

동일한 X 계열의 제올라이트지만, TOP인 제올라이트 10X는  $Ca^{2+}$ 를 양이온으로 가지고, MID인 제올라이트 13X는  $Na^{+}$ 를 양이온으로 가진다. 제올라이트 10X의 경우에 표면적은 제올라이트 13X보다 다소간 작지만, Si/Al ratio가 1.35로 1.45인 제올라이트 13X에 비해 더 많은 Al을 가지고 있다. 또한 제올라이트 10X의 Ca/Al ratio가 1이고, 제올라이트 13X의 Na/Al ratio가 1인 것으로부터 계산해 보면 동일한 무게의 흡착제의 경우, 제올라이트 10X에 있는  $Ca^{2+}$ 의 양이 제올라이트 13X에 있는  $Na^{+}$ 보다 10 % 정도 적음을 알 수 있다. 하지만  $Na^{+}$ 는 1가이고,  $Ca^{2+}$ 는 2가이어서 CO를 더욱 강하게 흡착할 수 있을 것으로 추정된다.

Fig. 9는 제올라이트 X 구조에서의 양이온이 존재하는 위치를 나타내고 있다. 이들 위치 중에서 I, I', II' 위치는 노출되지 않아 보통은 기체의 흡착에 사용할 수 없지만,  $H_2O$ 는 6-oxygen ring으로 구성된 2.8 Å의 입구로 들어갈 수 있어 이들 위치에도 흡착

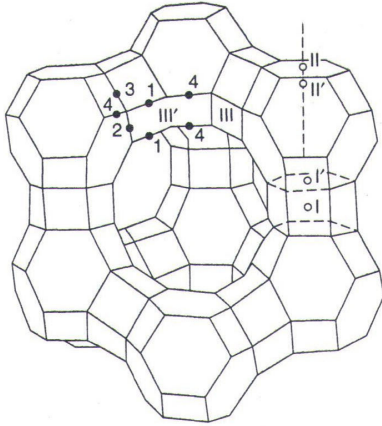


Fig. 9 Cation sites in zeolite X<sup>13)</sup>

이 가능하다. II와 III 위치는 공동에 노출되어 있으며 대부분의 기체의 흡착에 사용이 가능하다. 알칼리 금속은 II와 III 위치 모두에 존재할 수 있으며, 알칼리 토금속은 II 위치에만 존재한다<sup>14)</sup>.

Mortier에 따르면, Na-X 제올라이트는 한 개의 단위 셀마다 II 위치에 30.8개, III 위치에 7.9개의 양이온 자리를 가지며 Na/Al ratio는 약 0.92이다<sup>15)</sup>. 한편 Mortier 등에 따르면 Ca-X 제올라이트는 II 위치에 17.3개, II' 위치에 9.0개의 양이온을 가지며 Ca/Al ratio는 약 0.59이다<sup>16)</sup>. 본 실험에 사용된 제올라이트 10X는 Ca/Al ratio가 1로서 훨씬 많은 Ca<sup>2+</sup> 양이온을 포함하고 있음을 알 수 있으며, 이것이 제올라이트 13X보다 더욱 큰 CO 흡착 능력을 가지는 요인으로 판단된다.

향후에 보다 정확한 분석을 통해, 제올라이트 내부에 존재하는 양이온의 양, 위치, 원자가를 파악한다면 이와 CO 흡착량과의 상관관계를 보다 명확히 확인할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

천연가스 개질수소를 대량 생산하기 위해서 수소 정제용 PSA 공정이 주로 사용되며, 본 연구에서는 PSA 흡착탑에서 가장 중요한 CO 흡착제의 성능을

평가하였다. 흡착제는 PSA 공정에서 사용되는 상용 흡착제를 대상으로 하였다.

GC를 개조한 CO 파과 실험 장치를 이용하여 흡착제의 CO 흡착 성능을 비교하여, 제올라이트 X 계열이 우수한 CO 흡착 성능을 가짐을 확인하였다. 특히 BET 표면적이 더 작은 제올라이트 10X가 제올라이트 13X에 비해 2배 이상의 CO 흡착능력을 가짐을 확인하였는데, 이는 제올라이트 10X에 존재하는 Ca<sup>2+</sup> 양이온의 존재 및 이의 제올라이트 내의 위치가 CO 흡착에 유리하게 작용하기 때문으로 생각된다.

#### References

1. J. -N. Park, "Utilization of Byproduct Hydrogen", Seminar on the Development of Hydrogen Industry Using Byproduct Hydrogen, Ulsan, 2016, pp. 11-19.
2. 21C Frontier Hydrogen Energy Research Center, "Hydrogen Energy", A-Jin Publishing Co., Uiwang, 2005, pp. 15-106.
3. Korea Energy Agency, "New & Renewable Energy RD&D Strategy 2030 Series: Hydrogen-Fuel Cell I", BooksHill, Seoul, 2008, pp. 3-5.
4. ISO TS 14687-2, ISO Technical Committee 197, 2007.
5. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells: Vol. 3 Fuel Cell Technology and Applications: Part 1", John Wiley & Sons Inc., Chichester, 2003, pp. 160-166.
6. Y. -C. Park, K. -J. Cho, "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 344-351.
7. H. -J. Ryu, "Process Design and Selection of Operating Conditions for SMART System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 1-11.
8. J. Stöcker, M. Whysall, and G. Q. Miller, "30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification", UOP LLC., Des Plaines, 1998, pp. 4-5.

9. K. Liu, C. Song, and V. Subramani, "Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies", John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2009, pp. 1-13.
10. S. B. Kovacevic, "Screening Adsorbents for a Layered Adsorbent Bed for Hydrogen Separation Using Breakthrough Experiments", M. Sc. Thesis, The University of British Columbia, 2000, pp. 40-41.
11. R. Szostack, "Molecular Sieves", 2nd ed., Blackie Academic & Professional, New York, 1998, pp. 29-58.
12. C. S. Yim, G. Yim, "Characteristics and Applications Technology of Zeolites", Naeha Corp., Seoul, 2006, p. 36.
13. J. Kärger, D. M. Ruthven, and D. N. Theodorou, "Diffusion in Nanoporous Materials", Wiley-VCH, Weinheim, 2012, pp. 460-467.
14. R. T. Yang, "Adsorbents: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2003, pp. 175-187.
15. W. J. Mortier, "Recent Results in Structural Studies of Zeolites and Zeolite-like Materials", Proceedings 6th International Zeolite conference, Butterworth, Surrey, 1982, pp. 734-746.
16. W. J. Mortier, H. J. Bosmann, and J. B. Uytterhoeven, "Location of univalent cations in synthetic zeolites of the Y and X type with varying silicon to aluminum ratio. II. Dehydrated potassium exchanged forms", J. Phys. Chem., Vol. 76, 1972, pp. 650-656.