

활성탄과 제올라이트 13X 충전탑을 사용한 TSA 공정에서 조업조건이 벤젠의 흡착 및 탈착에 미치는 영향

정민영 · 서성섭[†]

홍익대학교 화학공학과

(2018년 6월 19일 접수, 2018년 7월 7일 심사, 2018년 7월 19일 채택)

Effects of Operating Conditions on Adsorption and Desorption of Benzene in TSA Process Using Activated Carbon and Zeolite 13X

Min-Young Jung and Sung-Sup Suh[†]

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, 94 Wowsan-ro, Mapo-gu, Seoul 04066, Republic of Korea
(Received June 19, 2018; Revised July 7, 2018; Accepted July 19, 2018)

초 록

본 연구는 VOC 제거 기술인 TSA 공정에서 제올라이트 13X와 활성탄이 채워진 두 종류의 탑을 사용하여 원료농도, 질소 유량, 수증기 유량, 탑 온도 등 조업조건에 영향을 분석하였다. 본 연구의 TSA 사이클은 흡착단계, 수증기 탈착단계, 건조 및 냉각단계로 구성되었다. 2% 벤젠 농도에서 제올라이트 13X와 활성탄의 사이클 당 전체 흡착량은 각각 4.44 g과 3.65 g으로 활성탄보다 충전밀도가 큰 제올라이트 13X가 더 많은 양의 벤젠을 흡착할 수 있었다. 수증기 탈착의 결과에서 수증기 유량을 증가시키고 탑의 외부 가열로 온도를 높이면 탈착시간이 짧아지고 배출되는 벤젠의 농도가 높아지는 것으로 나타났다. 2% 벤젠 농도에서 수증기 유량을 75 g/hr로 증가시키면 탈착시간이 1 hr에서 최대 33 min까지 단축되어 상대적으로 건조 및 냉각단계의 시간이 늘어나 수증기 제거와 탑 냉각을 충분히 진행할 수 있었다. 탑 온도를 높이면 탈착량이 증가하나 150 °C 이상에서는 에너지소비는 증가하는 반면 탈착량은 거의 일정했다. 연속 사이클 조업에서 재생단계 완료 시 잔존하게 되는 벤젠의 비율이 늘어나면 흡착제 working capacity 감소의 원인이 될 수 있다. 제올라이트 13X를 이용해 연속 사이클 공정실험을 수행한 결과 탑 내부에 잔존하는 벤젠의 비율이 4번째 사이클 이후 일정한 값으로 유지되었다.

Abstract

The effects of operating conditions such as benzene concentration, nitrogen flow rate, steam flow rate, and bed temperature on TSA process were experimentally investigated as a potential VOC removal technology using two kinds of beds packed with activated carbon and zeolite 13X. The TSA cycle studied was composed of the adsorption step, steam desorption step, and drying and cooling step. At 2% benzene concentration, the total adsorption amounts of zeolite 13X and activated carbon were 4.44 g and 3.65 g, respectively. Since the zeolite 13X has a larger packing density than that of the activated carbon, the larger benzene amount could be adsorbed in a single cycle. Increasing the water vapor flow rate to 75 g/hr at 2% benzene concentration reduced the desorption time from 1 hr to a maximum of 33 min. If the desorption time is shortened, the drying and cooling step period can be relatively increased. Accordingly, the steam removal and bed cooling could be sufficiently performed. The desorption amounts increased with the increase of the bed temperature. However, the energy consumption increased while the desorption amount was almost constant above 150 °C. In the continuous cycle process, when the amount of remained benzene at the completion of the regeneration step increased, it might cause a decrease in the working capacity of the adsorbent. The continuous cycle process experiment for zeolite 13X showed that the amount of remained benzene at the end of regeneration step maintained a constant value after the fourth cycle.

Keywords: TSA, zeolite 13X, activated carbon, benzene, adsorption

1. 서 론

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 일상생활부터 기초 산업시설에까지 다양하게 배출되고 있는 환경오염의 주요 원인 물질이다. 대기환경에 악영향을 줄 뿐만 아니라 암 유발이나 호흡기 질환 등 인체에도 치명적인 악영향을 가져오므로 엄격한 관리

[†] Corresponding Author: Hong-Ik University,
Department of Chemical Engineering, 94 Wowsan-ro, Mapo-gu, Seoul 04066,
Republic of Korea
Tel: +82-2-320-1641 e-mail: suhss@hongik.ac.kr

Table 1. Properties of Adsorbent and Packing Characteristics

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

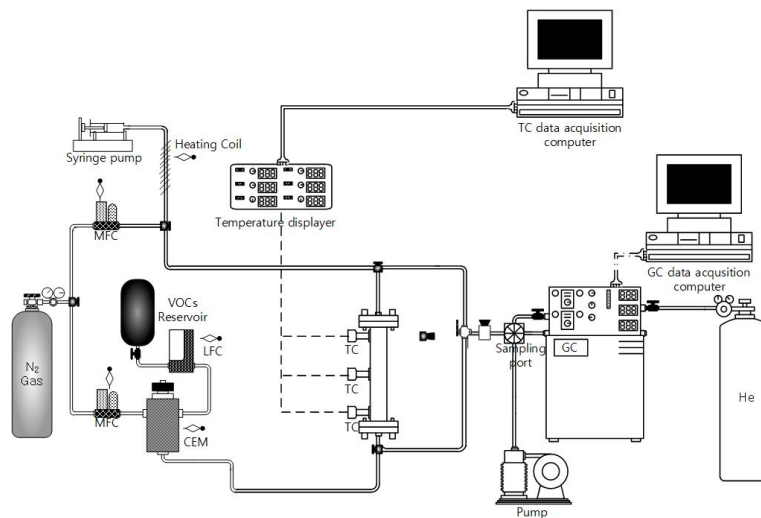


Figure 1. Temperature swing adsorption experimental apparatus.

가 필요한 물질이다. 국내에서는 1991년에 시행된 대기환경보전법에서 VOC가 언급된 이래로 배출 사업장에 대해 배출을 억제 또는 방지하는 시설 설치가 의무화되어 있다. 최근 대기환경에 대한 국제적 관심이 대두되고 있으며 이러한 추세를 따라 VOC의 규제 강도는 점차 강화될 것이라 전망된다[1-3].

VOC 처리기술은 회수 및 재사용과 분해 및 제거 기술로 분류된다. 현재까지 상용화되었거나 개발 중인 기술로는 흡착, 흡수, 열소각, 촉매소각, 생물여과 등이 있다. 흡착기술은 운전비용이 낮고 공정의 효율이 높은 편이며 VOC의 회수가 가능하다는 장점 때문에 주목받는다. 특히 흡착탑 온도의 주기적 변동을 통해 저온에서 흡착을 진행시키고 고온에서 흡착제를 재생시키는 TSA (temperature swing adsorption) 공정은 PSA (pressure swing adsorption) 공정과 달리 액체와 기체 원료 모두에 대해 직접 사용할 수 있으며 강한 흡착성분의 흡착량이 온도에 따라 민감하게 변할 경우 적합하다[4]. 따라서 산업체에서 유기용제로 VOC를 사용한 후 제거 및 회수할 때 보편적으로 TSA를 사용하고 있다.

근래에 진행된 흡착에 관한 선행 연구들을 살펴보면 이론적 모델링에 기초한 과과거동 예측과 흡착 성능을 묘사하기 위한 흡착평형에 관한 연구 등이 있다[5-12]. 그러나 실제 산업에서는 생산성이 중요하므로 흡착과 탈착이 반복되는 연속 사이클 공정으로 조업한다. 언급된 기존 연구 논문들은 매개변수의 영향을 강조하기 위하여 평형분석에 초점을 맞추어 흡착거동을 예측하는데 의의를 두기 때문에 연속공정에서 효율적인 조업의 조건을 판단하기에는 적합하지 않다[13-18].

VOC 제거에 많이 사용되는 TSA 연속공정은 탈착 시 고온의 공기나 스팀을 이용하며, 스팀의 경우 건조 공정이 추가되어 많은 에너지가 소모되므로 이러한 단점을 최소화하기 위해 연구가 필요하다. 이에 관한 선행연구로서 Adam과 Abhoyjit[19]은 TSA 공정과 발전소의 열통합이 흡착제와 공정설계의 경제적 측면에 미치는 영향을 분석하여 공정 최적화를 수행했다. Ko 등[20]은 흡착과 탈착이 여러 사이클 반복되는 TSA 공정에서 활성탄의 흡착능력과 퍼지가스의 온도가 에너지 소비 속도에 미치는 영향에 관한 실험을 진행하였으며 Jocelyn 등[4]은 TSA 공정의 사이클 당 소비되는 에너지와 벤젠의 탈착에 소모된 에너지의 비를 열효율로 정의해 탑 온도가 열효율에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 Lee 등[21]은 활성탄과 제올라이트를 이용한 TSA 공정에서 흡착물의 극성과 무극성을 포함한 조업조건이 증기재생에 미치는 영향에 관한 실험을 진행하였다.

본 연구는 TSA 공정에 대해 다양한 조업조건이 공정 결과에 미치는 영향에 관한 실험을 통해 조업 조건과 공정 사이클 시간을 조절하여 공정성능을 개선하는데 초점을 두고 있다. 이를 위해 대표적인 상업용 흡착제인 활성탄과 제올라이트 13X에 대하여 흡착(adsorption) 단계와 재생(regeneration) 단계로 구성된 TSA 실험을 진행하였다. 흡착단계에서는 상온에서 벤젠을 흡착하고 이어지는 재생단계는 다시 수증기 탈착(steam desorption) 단계와 건조 및 냉각(cooling and drying) 단계로 구성된다. 수증기 탈착단계에서는 고온의 수증기와 탑 외부 가열을 이용하여 흡착제를 충분히 탈착시켰다. 탈착 후 건조 및 냉각 단계에서는 탑 내부의 수증기를 제거하고 다음 흡착 단계를 위해

Table 2. Experimental Conditions for Fixed-bed Temperature Swing Adsorption

Exp. No.	Adsorbent	Benzene Concentration (%)	Nitrogen Flow Rate (L/min)	Steam Flow Rate (g/hr)	Bed Temperature (°C)
ZX1-1-0	Zeolite 13X	1	0.3	0	200
ZX1-1-1	Zeolite 13X	1	0.3	25	200
ZX1-1-2	Zeolite 13X	1	0.3	50	200
ZX1-1-3	Zeolite 13X	1	0.3	75	200
ZX2-1-0	Zeolite 13X	1.5	0.3	0	200
ZX2-1-1	Zeolite 13X	1.5	0.3	25	200
ZX2-1-2	Zeolite 13X	1.5	0.3	50	200
ZX2-1-3	Zeolite 13X	1.5	0.3	75	200
ZX3-1-0	Zeolite 13X	2	0.3	0	200
ZX3-1-1	Zeolite 13X	2	0.3	25	200
ZX3-1-2	Zeolite 13X	2	0.3	50	200
ZX3-1-3	Zeolite 13X	2	0.3	75	200
ZXT1-1	Zeolite 13X	1	0.3	50	100
ZXT1-2	Zeolite 13X	1	0.3	50	150
ZXT1-3	Zeolite 13X	1	0.3	50	200
AC1-1-2	Activated Carbon	1	0.3	50	200
AC2-1-2	Activated Carbon	1.5	0.3	50	200
AC3-0-2	Activated Carbon	2	0.1	50	200
AC3-1-1	Activated Carbon	2	0.3	25	200
AC3-1-2	Activated Carbon	2	0.3	50	200
AC3-1-3	Activated Carbon	2	0.3	75	200
AC3-2-2	Activated Carbon	2	0.5	50	200

상온까지 탑을 냉각시킨다. 조업 조건으로는 흡착제의 종류, 벤젠 원료 농도, 질소 유량, 수증기 유량, 탑 온도 등을 설정하여 조업결과에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 방법

일반적으로 VOC 제거에는 유기화합물 흡착능력이 우수한 활성탄과 기공 크기가 크고 균일한 제올라이트 13X가 상업적인 공정에서 보편적으로 사용되고 있다. 따라서 실험에서 사용할 흡착제로 activated carbon (ACROS사, 12-20 Mesh)과 zeolite 13X (ACROS사, 8-12 Mesh)를 채택하였으며 두 흡착제에 대한 물리적 특성을 Table 1에 나타냈다. 실험에서 수행된 TSA 공정의 모식도를 Figure 1에 도시하였으며 실험 조업조건들은 Table 2에 나타냈다.

본 실험을 진행하기에 앞서 길이 10 cm, 내경 2.1 cm인 흡착탑 내부로 질소 기체를 0.3 L/min의 유량으로 흘려주면서 전열선을 이용해 250 °C로 가열하여 12 h 동안 흡착제를 충분히 재생시켰다. 벤젠은 정유공장이나 유기용제를 사용하는 공장에서 고농도로 배출되며 벤젠 농도 10,000-20,000 ppm에 단기간 노출되면 사망에 이를 수 있다 [22]. 이러한 요건을 고려하여 흡착실험에서 벤젠 원료 농도를 각각 1, 1.5, 2%로 지정하여 흡착을 진행했다. 파과 곡선을 얻기 위해 LFC (liquid flow controller, L1FAC-11-O, Bronkhost Co.)를 통해 일정 유량으로 흐르는 액체 상태의 벤젠을 CEM (controlled evaporator mixer, W-102-120-K, Bronkhost Co.)을 사용하여 기화시킨 후, MFC (mass

flow controller, F-201C-FA-22-A, Bronkhost Co.)를 통하여 일정 유량으로 유지되는 질소와 혼합하여 흡착제가 채워진 고정층 흡착탑으로 공급했다. 일정한 유속의 벤젠과 질소 혼합 기체를 주입하면서 GC (gas chromatography, DS6200, Donam Instrument)를 이용하여 탑 출구에서 기상의 벤젠 농도를 3 min 간격으로 측정하고 데이터 수집 시스템으로 보내 시간에 따라 변하는 벤젠 농도곡선을 얻었다. 흡착은 파과가 일어난 뒤 출구에서 배출되는 벤젠농도가 흡착 시 유입되는 원료기체의 농도에 도달하여 탑 내부의 흡착제가 포화된 것이 확인되면 실험을 종료했다.

수증기 탈착실험에서는 흡착단계의 원료가스 흐름과 역방향으로 고온의 수증기를 흡착탑 안으로 주입하면서 흡착제를 탈착시켰다. 탈착단계에서 소비되는 수증기는 탈착된 유기 화합물 1 kg당 수증기 3-5 kg을 소비하는 것으로 본다[23]. 따라서 흡착단계의 흡착량을 고려하여 수증기 유량은 50 g/hr를 기본으로 설정하였다. 수증기는 정밀한 주사기 펌프(syringe pump, SP-8800, AMP all)를 이용하여 일정 양의 증류수를 200 °C로 가열된 관으로 통과시키면서 발생시켰다. 이후 수증기를 질소와 혼합하여 탑으로 공급했다. 동시에 탑의 상부와 중부, 하부에는 J-type 열전대를 연결하여 흡착탑 내부의 온도를 측정하며, 탑 내부에서 외부로의 열손실을 막기 위해 탑에 전열선을 감아 200 °C로 가열했다. 건조 및 냉각단계에서는 탑의 가열과 수증기 공급을 중단하고 상온의 질소기체만 공급했다.

연속 사이클 실험은 흡착단계(adsorption), 수증기 탈착단계(steam desorption), 건조 및 냉각단계(cooling and drying)를 한 사이클로 하여 진행했다.

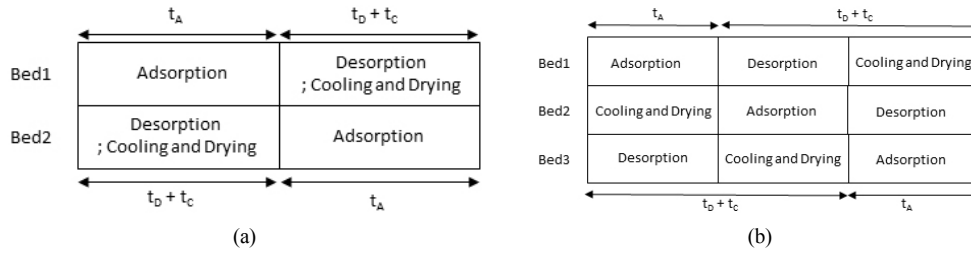


Figure 2. The operating time of each step in the continuous cycle process. (a) two-bed system; $t_A = t_D + t_C$, (b) three-bed system; $t_A < t_D + t_C$.

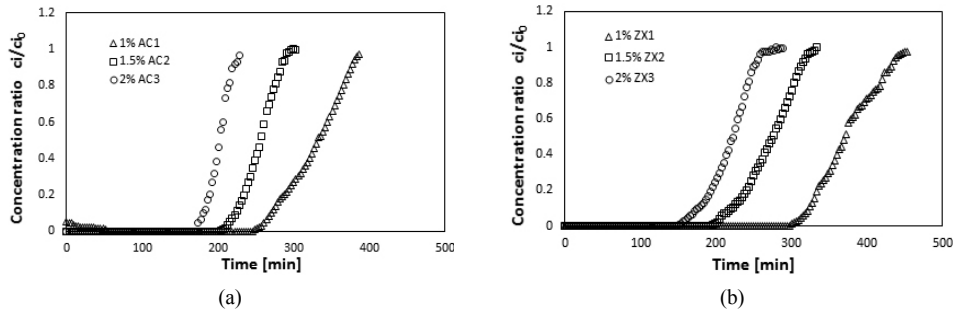


Figure 3. Breakthrough curves for different concentrations in activated carbon and zeolite 13X. (a) activated carbon, (b) zeolite 13X. nitrogen flow rate; 0.3 L/min, benzene concentrations; (○): 2%, (□): 1.5%, (△): 1%.

2.2. 연속 사이클 공정에서 각 단계의 조업시간

연속 사이클 공정에서 조업 시간은 공정 전체의 효율과 연관되는 중요한 변수이다. 실제 두 개의 탑을 이용할 경우 흡착단계와 재생단계의 시간이 동일해야 사이클이 맞물려 연속적으로 조업할 수 있다. 재생단계는 고온의 수증기 탈착단계와 건조 및 냉각단계를 포함하기 때문에 각 단계의 조업 시간은 $t_A = t_D + t_C$ 와 같이 표현할 수 있다. t_A 는 흡착시간, t_D 는 수증기 탈착시간 그리고 t_C 는 건조 및 냉각시간을 나타낸다.

Figure 2(a)는 두 개의 탑으로 이루어진 공정 시스템을 나타내며 흡착단계와 재생단계 시간이 동일하므로 한쪽 탑에서 흡착이 진행되는 동안 다른 쪽에서 재생이 진행되면서 공정이 연속적으로 이루어진다. Figure 2(b)는 세 개의 탑으로 이루어진 공정 시스템을 나타내고 조업 시간 사이 관계가 $t_A < t_D + t_C$ 를 만족하며 연속공정이 이루어진다. 본 실험에서는 한 개의 탑을 사용하였으나 실제 산업체에서 사용되는 두 개의 탑에 대한 공정을 모사하기 위해 $t_A = t_D + t_C$ 를 만족하는 조업시간을 설정하였다. 흡착단계는 벤젠 원료농도 2%에 대해 얻은 과과시간을 바탕으로 120 min 동안 진행하여 과과가 일어나기 전에 종료하고, 수증기 탈착단계와 건조 및 냉각단계를 각 60 min으로 설정하여 두 개의 탑으로 조업되는 상용화 공정에서 요구되는 조건인 $t_A = t_D + t_C$ 관계를 만족하였다.

3. 결과 및 고찰

주요 조업조건으로 흡착제의 종류, 벤젠 원료농도, 질소유량, 수증기 유량, 탑 온도를 채택하여 공정에 미치는 영향을 관찰하였다.

흡착량과 탈착량은 각각 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 계산했다. $N_{i,ad}$ 와 $N_{i,de}$ 는 각각 벤젠의 흡착량과 탈착량을 의미하며 C_i 와 C_{i0} 는 탑 출구에서 배출되는 벤젠 농도와 탑 입구에서 들어가는 벤젠의 원료농도를 의미한다. t_s 는 과과시간을 나타내고 F 는 탑 입구로 들어가는

벤젠의 질량유량이다.

$$N_{i,ad} = FC_{i0} \left[t_s - \int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_{i0}} dt \right] \quad (1)$$

$$N_{i,de} = FC_{i0} \left[\int_0^{t_s} \frac{C_i}{C_{i0}} dt \right] \quad (2)$$

과과시간(breakthrough time)은 탑 출구에서 측정된 벤젠농도가 탑에 유입되는 벤젠농도의 10%가 되는 시점을 기준으로 측정하였다.

수증기 탈착단계 초기에는 탑 출구에서 배출되는 기체의 벤젠 농도가 흡착단계에서 입구로 들어가는 원료의 벤젠농도보다 높은 농도로 배출된다. 탈착이 진행됨에 따라 탑 내부에 잔존하는 벤젠은 줄어들며 탈착되는 벤젠의 양 역시 점차 줄어든다. 배출되는 벤젠의 농도가 최대로 나타나는 지점의 농도비를 최대 농도비(maximum enrichment)로 정의했다. 탈착시간(desorption time)은 수증기 탈착단계에서 탑 출구에서 측정된 벤젠농도와 초기 벤젠농도의 비(C/C_{i0})가 0.25로 떨어지는 시점으로 간주했다[24]. 탈착률(desorption ratio)은 식 (2)에서 계산된 탈착량에서 식 (1)로 계산한 흡착량을 나눈 값이다. 잔존 벤젠 비율(remained benzene ratio)은 탈착이 종료된 후에도 탑 내부에 남아 있는 벤젠의 양을 흡착량으로 나눈 값이다.

3.1. 벤젠 원료농도와 흡착제가 흡착거동에 미치는 영향

탑에 공급되는 벤젠 원료농도가 흡착거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 활성탄과 제올라이트 13X에 대해 각각 2, 1.5, 1% 농도에서 흡착실험을 진행하였다. Figure 3에 각 흡착제에 대한 벤젠의 과과곡선을 도시하였다. 원료농도가 증가할수록 과과시간이 짧아짐을 알 수 있다. 공급되는 원료 농도에 따른 이 같은 과과시간의 변화는 이론적으로 예측이 가능하다. Langmuir 등온식과 같이 흡착량과 흡착질

Table 3. Experimental Results for Fixed-bed Adsorption

Adsorbent	Benzene Concentration	Breakthrough Time (min)	Adsorbed Amounts (g _{Benzene})	Adsorbed Amounts (g _{Benzene} /g _{Adsorbent})
Activated Carbon	2%	180	3.65	0.290
	1.5%	225	3.40	0.270
	1%	270	2.99	0.237
Zeolite 13X	2%	175	4.44	0.224
	1.5%	220	4.28	0.216
	1%	323	3.60	0.182

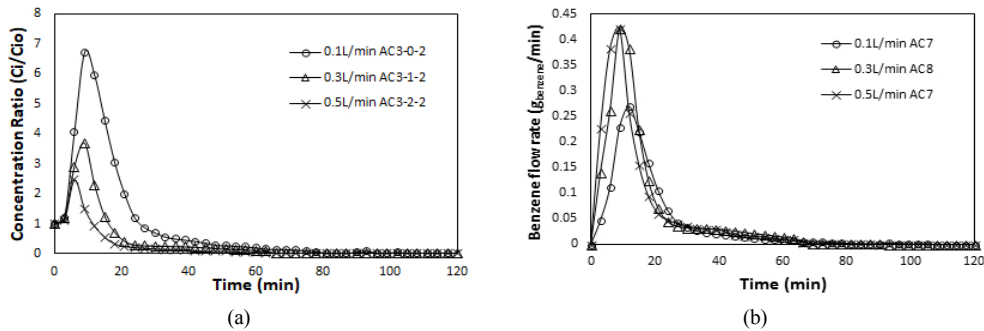


Figure 4. Desorption curves for different nitrogen flow rates in activated carbon. (a) desorption curves, (b) benzene flow rate in outlet of bed. benzene concentration; 2%, steam flow rate; 50 g/hr, nitrogen flow rates; (○: 0.1 L/min, △: 0.3 L/min, ×: 0.5 L/min).

농도의 관계가 비선형인 경우 shock wave가 형성되어 농도 증가에 따라 solute wave 이동속도가 빨라지기 때문이다.

Table 3에는 흡착탑 내부의 흡착제가 벤젠으로 포화되었을 때 전체 흡착량(g_{Benzene})과 전체 흡착량을 충전된 흡착제의 질량으로 나눈 흡착제 단위 질량당 흡착량(g_{Benzene}/g_{Adsorbent})을 나타냈다. Devasish 등[25]이 수행한 활성탄, 제올라이트, 실리카겔에 대한 VOC 흡착실험에서 흡착제 질량을 포함한 동일한 실험조건에서 활성탄이 제올라이트보다 더 우수한 흡착량을 보였으며 본 실험에서도 흡착제 단위 질량 당 흡착량은 제올라이트 13X보다 활성탄이 더 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 그러나 전체 흡착량은 제올라이트 13X가 더 크게 측정되었는데 이는 제올라이트 13X의 충전밀도가 활성탄보다 더 크기 때문에 동일한 크기의 탑에 제올라이트 13X가 더 많이 충전되었기 때문이다. 대부분의 흡착제 개발은 흡착등온선을 통해 계산한 흡착제 단위 질량 당 흡착량을 흡착제 성능의 척도로 삼기 때문에 이러한 결과는 향후 흡착제 개발의 방향 설정에 도움이 될 것이다.

3.2. 고온의 수증기 탈착이 탈착거동에 미치는 영향

사이클 공정에서 흡착단계의 조업시간은 Figure 3에서 벤젠 원료농도를 2%로 고정하여 얻은 과과시간을 바탕으로 2 h으로 설정하였다. 12 h 동안 고온에서 흡착제를 재생시킨 후 흡착을 진행하고 종료되면 고온의 수증기 탈착단계로 넘어가서 수증기 탈착을 1 h 동안 진행했다. 이어지는 건조 및 냉각단계에서는 흡착제에 남아있는 수증기를 제거하고 온도를 상온까지 낮추며 1 h 동안 진행했다.

3.2.1. 수증기 탈착단계에서 질소 유량이 탈착거동에 미치는 영향

수증기 탈착단계에서 질소 유량이 미치는 영향을 알기 위하여 활성탄에 대해 벤젠 농도 2%, 수증기 유량 50 g/hr의 조업조건에서 질소 유량을 0.1, 0.3, 0.5 L/min로 변화시키면서 실험을 진행하였다. Figure 4

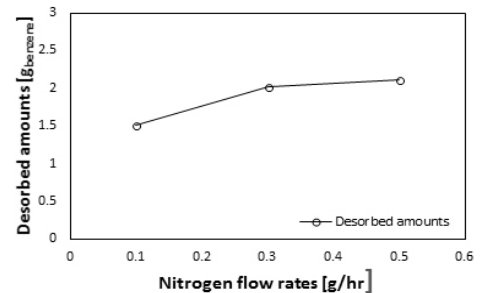


Figure 5. Desorbed amounts of benzene for different nitrogen flow rates in activated carbon. benzene concentration; 2%, steam flow rate; 50 g/hr, nitrogen flow rates; (○: 0.1 L/min, △: 0.3 L/min, ×: 0.5 L/min).

에는 질소유량에 따른 탈착곡선과 탑 출구에서 빠져나오는 시간당 벤젠의 질량유속을 도시하였다.

Figure 4(a)의 탈착곡선을 비교해보면 질소유량이 작을수록 탑 입구의 벤젠의 농도 대비 출구의 농도비가 전체적으로 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 질소유량이 커지면 수증기 탈착단계 동안 출구에서 배출되는 벤젠이 희석되어 질소 속 벤젠의 농도는 떨어진다. 수증기 탈착단계 동안 탑 출구에서 회수되는 벤젠의 양을 정확히 파악할 필요가 있으므로 Figure 4(b)에는 시간에 따라 탑 출구에서 단위 시간당 배출되는 벤젠의 질량유속을 나타내었다. 질소유량이 0.3 L/min과 0.5 L/min일 때 최대 농도비는 낮았으나 탈착되어 출구로 빠져나오는 벤젠의 양은 많았다. 수증기 탈착단계에서 제거되는 벤젠량이 많을수록 회수되는 벤젠의 양도 많아지고 탑 내부에 잔존하는 벤젠의 양은 줄어들어 다음 흡착단계에 유리하다. 그러나 질소유량이 높으면 벤젠이 희석되어 탑 출구에서 배출되는 벤젠의 농도가 낮아지기 때문에 회수

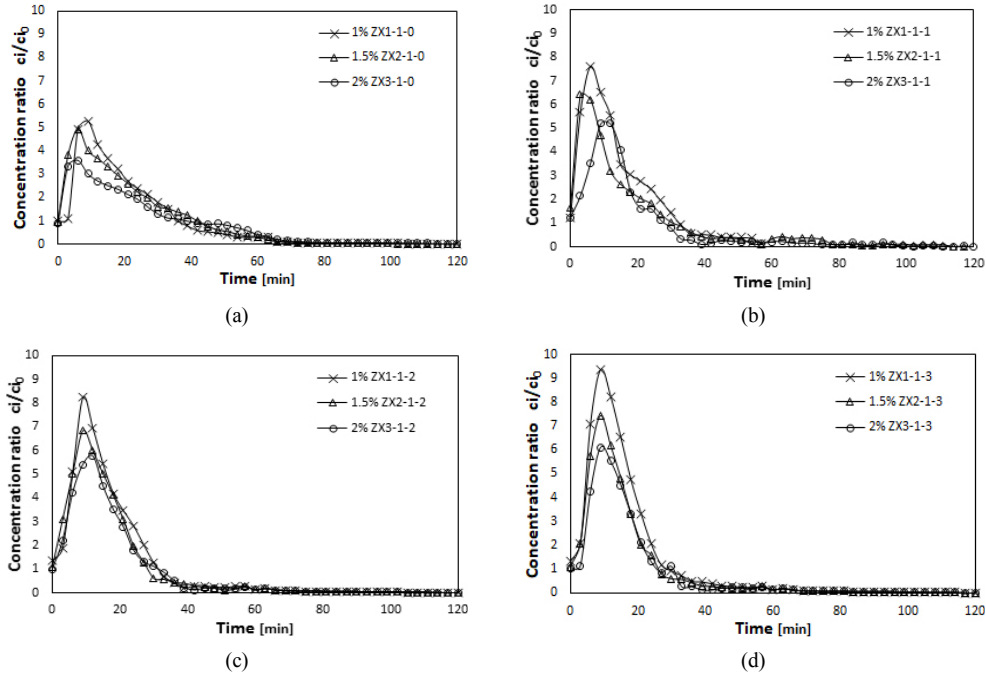


Figure 6. Comparison of desorption curves for different concentrations and steam flow rate in zeolite 13X. nitrogen flow rate; 0.3 L/min, steam flow rates; (a) 0 g/hr, (b) 25 g/hr, (c) 50 g/hr, (d) 75 g/hr.

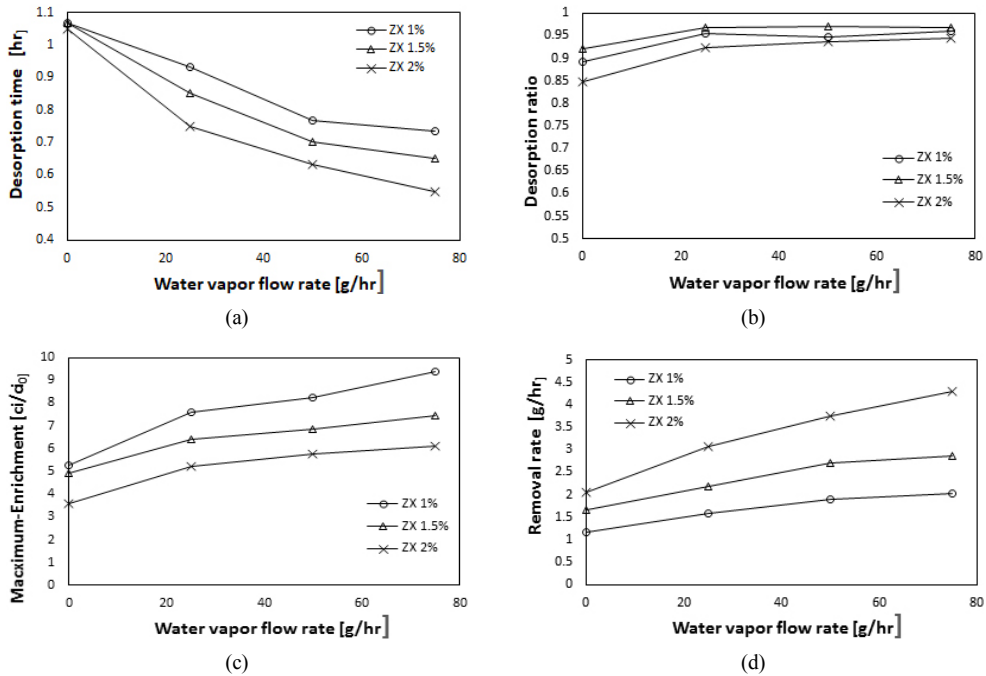


Figure 7. Effect of steam flow rate on steam desorption results. (a) desorption time, (b) desorption ratio, (c) maximum-enrichment, (d) removal rate.

의 관점에서 벤젠의 회수비용이 증가해 재사용 가치가 떨어진다.

Figure 5에는 수증기 탈착단계에서 배출되는 벤젠의 총 양을 나타냈다. 질소 유량이 증가할수록 탈착량이 증가하나 증가하는 정도는 점점 둔화된다. 질소 유량 조절을 통해 외부 유속을 증가시켜도 탈착량에 미치는 영향력이 작음을 알 수 있다. Stephan 등[26]은 제올라이트의 VOC 흡착실험을 수행하여 내부 물질전달 계수보다 외부 물질

전달 계수가 전체 물질전달에 미치는 영향이 더 큰 것을 보였다. 흡착 현상에서 물질전달은 외부물질전달보다 내부물질전달에 더 민감하기 때문이며 이러한 경향성은 활성탄에서도 나타났다. 탈착 시 전체 탈착량이나 탈착 시간을 조절하기 위한 주요 조업조건으로는 질소퍼지의 유량보다는 벤젠의 원료농도나 수증기 유량을 선택하는 것이 더 효과적이다. 따라서 이와 같은 결과를 바탕으로 다른 모든 수증기탈

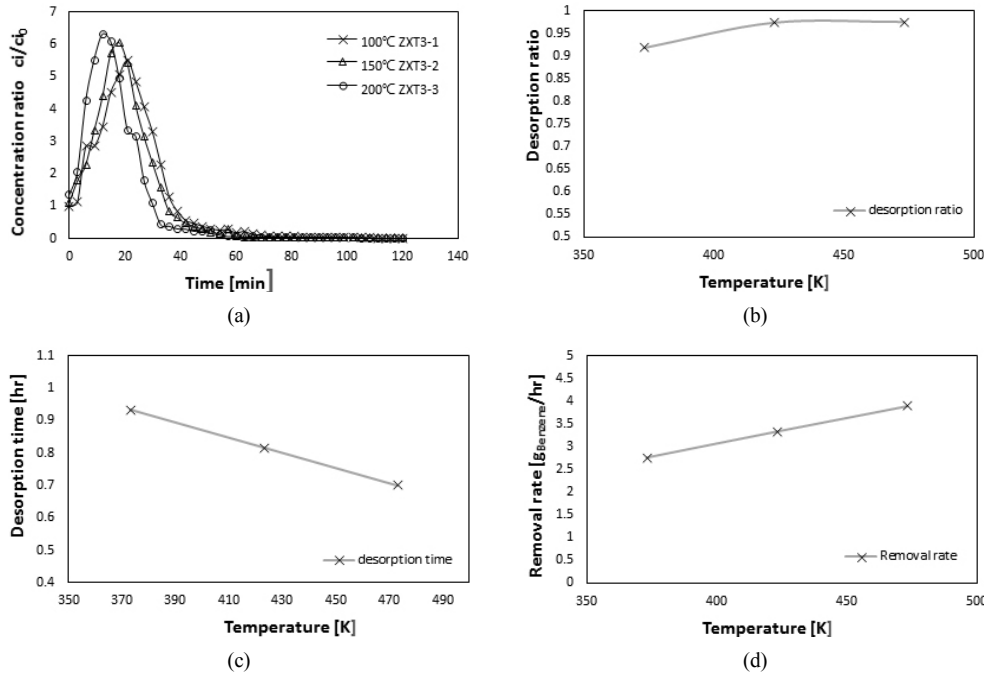


Figure 8. Desorption curves and steam desorption results for different bed temperatures in zeolite 13X. (a) desorption curves, (b) desorption ratio, (c) desorption time, (d) removal rate. benzene concentration; 2%, nitrogen flow rate; 0.3L/min, steam flow rate; 50 g/hr, bed temperatures; (×: 100 °C, Δ: 150 °C, ○: 200 °C).

착단계는 질소 유량을 0.3 L/min로 고정하고 원료 농도와 수증기 유량을 주요변수로 하여 실험을 진행하였다.

3.2.2. 수증기 탈착단계에서 수증기 유량이 탈착거동에 미치는 영향
 제올라이트 13X에 대해 벤젠 농도 1, 1.5, 2%에서 흡착단계를 진행한 뒤 각 벤젠농도에서 수증기의 공급유량을 0, 25, 50, 75 g/hr로 변화시키면서 수증기 탈착실험을 진행하였다. Figure 6에는 벤젠 농도와 수증기 유량에 따른 탈착곡선을 도시하였다. 수증기 유량이 증가함에 따라 최대 농도비가 증가하고 수증기 유량이 감소하면 탈착곡선이 전체적으로 높아지는 것을 알 수 있다. Figure 6에 나타난 수증기 유량이 탈착에 미치는 영향에 대해 평가할 수 있는 지표를 Figure 7에 나타냈다.

Figure 7(a)에서는 수증기 유량의 증가에 따라 탈착시간이 감소함을 알 수 있다. 특히 수증기 유량이 0 g/hr인 순수 질소 기체를 이용하여 퍼지 할 경우 탈착 곡선이 매우 높아져 탈착시간이 1 h을 초과한다. 즉, 수증기를 도입하지 않는 순수 질소 기체 탈착 1 h으로는 배출되는 벤젠 농도가 25% 이하로 떨어지지 않음을 의미한다. 탈착 후 탑 내부에 벤젠이 일부 잔존해있어도 다음 사이클 흡착단계에서 고농도의 벤젠이 유입되면 탑 입구에서부터 남아있던 저농도의 벤젠을 흡수해 지나가므로 100% 탈착을 할 필요는 없다. 그러나 사이클이 반복될수록 탑 내부에 잔존해있는 벤젠의 양이 늘어나면 이어지는 흡착단계에서 처리할 수 있는 벤젠의 양이 줄어들 수 있다. 따라서 탈착단계에서 벤젠 농도가 충분히 떨어지지 않으면 수증기 탈착단계 시간을 늘려야 하므로 두 개의 탑을 이용하는 흡착 공정에서 요구되는 $t_A = t_D + t_C$ 조건을 만족하지 못하고 $t_A < t_D + t_C$ 가 되어 흡착단계와 재생단계 시간이 맞물리지 않는다. 이 경우 연속 공정으로 조업하려면 Figure 2에 보인 것처럼 세 개 이상의 탑으로 구성된 시스템을 사용해야만 한다. 따라서 추가 건조 공정이 들어가더라도 질소 퍼지와 고온의 수증

기를 이용하여 탈착했을 때 두 개의 탑에 의한 벤젠의 연속적인 처리가 가능하고 공정의 효율적 측면에서 더 유리하다.

일반적으로 수증기 탈착단계에서 수증기의 소비는 탈착된 유기 화합물 1 kg당 수증기 3-5 kg 수준으로 본다[23]. 본 연구의 수증기 탈착 단계에서 계산된 탈착량은 3 g을 넘지 않으며 실험의 기본 조건으로 설정한 수증기 유량은 15 g 이상으로 탈착하기에 충분한 수준이다. Figure 7(b)를 확인하면 순수 질소 기체만 사용했을 때보다 수증기를 사용했을 때 탈착률이 더 높으나 수증기가 증가함에 따라 탈착률에 미치는 영향은 줄어든다. 그러나 Figure 7(c)에서는 수증기 유량 증가가 탈착률에 영향을 미치지 않는 구간에서도 최대 농도비는 꾸준히 증가했다. 벤젠은 응축에 의해 스틱과 쉽게 분리되고 수증기 탈착단계에서 탑 출구 농도가 높은 구간의 벤젠만 따로 회수해 재사용할 수 있다. 회수의 관점에서 배출되는 벤젠 농도가 높을수록 벤젠의 회수가 더 효율적으로 이루어지므로 회수 및 처리 비용에서 경제적인 효과를 기대할 수 있다.

또한 전체적인 탈착량은 그대로지만 수증기 유량이 증가할수록 농도비가 높아지므로 탈착시간이 단축된다. Figure 7(d)에서 확인되듯이 이러한 결과는 탈착량을 탈착시간으로 나눈 값인 제거속도의 증가로 나타난다. 즉, 수증기 탈착단계에서 수증기 유량을 늘려 수증기 탈착 시간을 단축시킬 수 있다. 따라서 두 개의 탑으로 이루어진 연속공정에서 재생시간을 흡착시간과 동일하게 유지하면서 수증기 탈착단계의 시간을 줄이면 상대적으로 건조 및 냉각단계의 시간을 늘릴 수 있다. 그렇게 하여 수증기 제거와 탑의 냉각을 더욱 충분히 진행하면 탑 안에 남아있는 벤젠이 더욱 줄어들고 흡착에 유리하게끔 탑 안의 온도가 낮아져 다음 사이클의 흡착단계에서 유리해진다.

3.2.3. 탑 온도가 탈착과 열효율에 미치는 영향

탑 온도가 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 제올라이트 13X

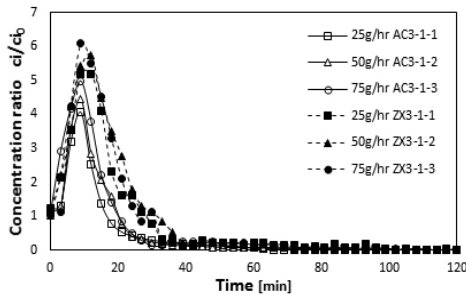


Figure 9. Desorption curves for different steam flow rates in zeolite 13X and activated carbon. The open symbols mean activated carbon and the close symbols mean zeolite 13X. benzene concentration; 2%, nitrogen flow rate; 0.3 L/min, steam flow rates; (×): 25 g/hr, (△): 50 g/hr, (○): 75 g/hr).

에 대해 벤젠 농도 2%, 수증기 유량 50 g/hr 그리고 질소 유량 0.3 L/min의 조업조건에서 탑 온도만 100, 150, 200 °C로 변화시키면서 실험을 진행하였다. Figure 8에는 탈착곡선과 함께 탑 온도에 따른 실험 결과들을 그래프로 나타냈다.

Figure 8(a)에는 탑 온도에 따른 탈착곡선을 도시하였다. 앞서 언급된 Jocelyn 등[4]의 연구에 따르면 탑 온도를 높일 경우 에너지 소비량의 증가에 비해 탈착되는 흡착질의 증가량은 다소 낮아 오히려 열효율은 감소함을 기술하였으며 본 실험 결과 동일한 경향성이 나타났다. 탑 온도 100 °C에서는 최대 농도비가 비교적 낮은 편이나 150 °C와 200 °C에서는 거의 동일하다. 이를 통해 탈착률을 계산하면 Figure 8(b)에서와 같이 탑 온도가 100 °C에서 150 °C로 높아질 때 탈착률이 다소 증가하나 그 이상에서는 온도 상승에 비해 탈착률의 증가가 미미함을 알 수 있다.

Figure 8(c)에 나타난 탈착시간은 탑 온도 증가에 따라 꾸준히 감소한다. 이는 누선 확산(Knudsen diffusion)의 경우 확산도가 온도의 의존성을 가져 온도가 증가함에 따라 확산속도가 빨라지기 때문이다[27]. 탑 온도 증가에 따라 탈착시간은 계속해서 감소하기 때문에 Figure 8(d)과 같이 탈착량을 탈착시간으로 나뉜 벤젠의 제거속도는 증가한다. 따라서 탑 온도가 높아지면서 탈착시간 감소에 미치는 영향과 탑 온도가 낮아지면서 열효율이 높아지는 영향을 동시에 고려하여 최적의 온도구간을 설정할 필요성이 있다.

3.2.4. 활성탄과 제올라이트 13X에서 탈착특성 비교

흡착탑에 12 h의 재생단계를 거친 활성탄과 제올라이트 13X를 각각 채운 후 벤젠농도 2%, 질소유량 0.3 L/min 그리고 탑 온도 200 °C의 조업조건에서 수증기 유량만 25, 50, 75 g/hr로 변화시키며 실험을 진행하였다. Figure 9에는 활성탄과 제올라이트 13X의 수증기 유량에 따른 탈착곡선을 도시하였다. 전체적으로 활성탄이 제올라이트 13X보다 탈착곡선의 면적이 더 작은 것을 알 수 있다.

Figure 10에는 Figure 9의 그래프를 통해 계산된 활성탄과 제올라이트 13X의 탈착률을 각각 도시하였다. 두 흡착제 모두 탈착률이 100% 미만으로 흡착된 벤젠을 전부 제거하지 못했으며 활성탄의 경우 탈착률이 제올라이트 13X보다 낮았다. 대부분의 흡착질은 증기 또는 고온의 가스를 통해 충분히 높은 온도로 가열하거나 압력을 충분히 낮춰 흡착제에서 제거될 수 있다. 그러나 화학 흡착된 물질이나 크기가 매우 작은 기공 안에 물리적으로 강하게 흡착된 물질은 탈착할 때 확산되어 빠져 나오기 힘들기 때문에 고온을 필요로 하며, 재생 중에 탈착

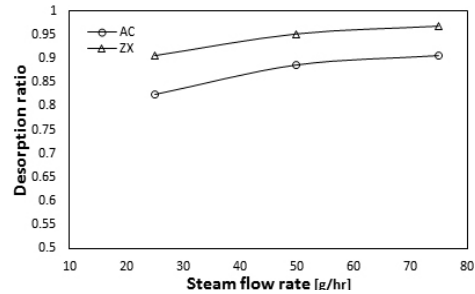


Figure 10. Comparison of desorption ratio for different steam flow rate in zeolite 13X and activated carbon.

되기 어렵다. 사용된 적 없는 깨끗한 활성탄에서 흡착된 유기물의 약 3-5%는 화학흡착 되거나 강하게 물리적으로 흡착되어 재생 중에 탈착하기 힘들다[28]. 활성탄은 일부 흡착질이 비가역적 흡착으로 인해 흡착제 내부에 축적되어 흡착제의 흡착능력과 수명이 감소할수록 흡착제 교체 주기가 빨라진다. 일반적으로 활성탄은 제올라이트 13X보다 가격이 저렴하기 때문에 산업체에서 널리 사용되어왔다. 공정의 경제성에 있어서 흡착제 자체의 비용도 중요하지만 흡착제 교체 주기에 따른 추가비용도 고려해야 할 필요가 있다.

3.3. 연속 사이클 공정에서 흡착용량 변화

실제 산업체에서 사용되는 연속공정은 흡착, 탈착, 냉각 단계를 주기적으로 반복하는 사이클 공정으로 조업한다. 앞서 수행한 실험에서 수증기 탈착단계의 조업결과를 살펴보면 탈착률은 모두 100% 수준에 도달하지 못했다. 이는 탑 내부에 흡착된 벤젠의 일부가 잔존해있음을 의미한다. 사이클이 반복되면서 정상상태에 도달하여 조업이 이루어질 때 흡착단계가 완료된 시점에서 흡착제는 원료가스의 농도와 온도에 해당하는 평형 흡착량에 도달한다. 이후 흡착제는 수증기 탈착단계와 건조 및 냉각단계를 거치면서 탈착되는데 재생단계가 종료된 후에도 일부 벤젠은 잔존하게 된다. 흡착단계 완료 시점에서의 평형 흡착량과 재생단계 종료 후에도 잔존하는 벤젠량의 차이는 흡착과 탈착을 반복하는 사이클 조업에서 흡착제가 처리할 수 있는 벤젠의 흡착용량이며 이를 working capacity라 한다. 이와 같이 잔존 벤젠량이 증가하면 이어지는 흡착단계에서 흡착용량 감소의 원인이 되므로 탑 설계에 있어 중요한 고려사항이다. 따라서 탑이 정상상태에서 일정한 양의 흡착 및 탈착을 유지하기 위해 필요한 사이클 수를 파악하기 위한 실험을 진행하였다.

연속 사이클 공정의 조업조건은 다음과 같다. 제올라이트 13X로 충전된 흡착탑에 원료 농도 2%의 벤젠을 2 h 동안 공급하여 흡착하고 수증기 탈착단계에서 질소유량은 0.3 L/min, 수증기 유량은 50 g/hr로 탑은 200 °C로 가열된다. Table 3에 나타냈듯이 2% 벤젠 원료농도에서 제올라이트 13X의 과파시간은 175 min이다. 따라서 흡착단계는 벤젠이 과파되기 전에 종료되어 수증기 탈착단계로 넘어가며 흡착단계 동안 탑 출구에서 벤젠은 배출되지 않고 수증기 탈착단계 동안 배출되는 벤젠의 농도를 측정했다. 5사이클 동안 진행된 탈착곡선을 Figure 11에 도시하였다. 각 사이클에서 최대 농도비는 비교적 일정하게 유지되나 탈착곡선의 면적은 첫 번째 사이클에서 가장 작아서 전체 사이클 중 총 탈착량이 가장 적었다.

Figure 12에 나타난 각 사이클의 탈착률을 비교하면 4번째 사이클에서 탈착률은 100% 수준에 도달했다. 따라서 본 연구에서 설정한 조건에서 수행된 정상상태 조업은 4번째 사이클부터 가능하다고 판단된다.

Table 4. Experimental Results of Continuous Process with 5 Cycle in Zeolite 13X

Cycle	Desorption ratio	Remained benzene ratio
1 cycle	0.861	0.139
2 cycle	0.888	0.212
3 cycle	0.990	0.223
4 cycle	1.03	0.197
5 cycle	1.04	0.156

*Benzene concentration; 2%, Nitrogen flow rate; 0.3 L/min, Steam flow rate; 25 g/hr.

다. Table 4에 나타낸 탑 내부에 남아있는 벤젠량을 흡착량으로 나누어 계산한 잔존 벤젠 비율이 4번째 사이클부터 20%대를 유지하며 정상상태에 들어갔다. 일반적인 산업체나 기술연구소 등의 문헌에서도 이러한 정상상태에 도달하는데 필요한 사이클 수는 통상 5사이클 정도이며 제올라이트의 경우 정상상태에서 나타나는 흡착량은 사용되지 않은 깨끗한 흡착제의 흡착량의 약 90% 수준이라고 나타냈다[29]. 사이클을 반복하면서 수증기 탈착단계가 종료된 후 탑 내부에 잔존하는 벤젠의 양이 늘어나면 working capacity가 감소하여 흡착등온선을 이용해 예측하는 것보다 실제로 더 많은 흡착제가 필요하다. 잔존 벤젠량을 줄이면 working capacity가 증가해 흡착단계에서 더 많은 벤젠을 처리할 수 있거나 똑같은 양의 벤젠을 처리하기 위한 흡착제의 충전량을 줄일 수 있다. 한편 잔존 벤젠량을 줄이기 위해 재생단계의 조업시간을 늘리거나 수증기 유량을 증가시킨다면 재생비용이 늘어난다.

4. 결 론

활성탄과 제올라이트 13X에 대한 TSA 실험을 수행하여 원료농도, 질소 유량, 수증기 유량, 탑 온도 등 조업조건의 영향을 분석하였다. 흡착단계에서 원료기체의 벤젠농도가 증가하면 탑 내부 벤젠의 shock wave 이동속도가 빨라져 통과시간이 줄어들었으며 전체 벤젠의 흡착량은 증가했다. 고농도에서는 통과시간이 짧아져 흡착단계 시간이 줄어들고 두 개의 탑을 이용하는 경우 재생시간도 동일하게 줄어든다. 농도에 따라 통과시간이 달라지므로 유입되는 원료가스의 농도에 따라 사이클을 구성하는 각 단계의 시간을 정해야 한다.

수증기 탈착단계에서 수증기 유량이 증가함에 따라 탈착시간은 감소했고 최대 농도비는 증가했다. 재생시간을 흡착시간과 동일하게 유지하면서 수증기 탈착단계의 시간을 줄이면 상대적으로 건조 및 냉각 단계의 시간을 늘릴 수 있어 수증기의 제거와 탑의 냉각을 충분히 진행하여 다음 흡착단계에서 흡착효율을 높일 수 있다. 고온의 수증기 공급과 함께 탑의 외부를 가열하면 탈착시간을 감소시키고 탈착률을 높일 수 있었으나 가열을 위해 추가로 가하는 에너지 대비 실제 탈착으로 소모된 에너지의 비율은 150 ℃를 넘으면 낮아지는 것으로 판단된다. 탑 온도를 과도하게 올리면 열효율이 낮아지고 흡착제의 물리적 구조가 손상될 우려가 있으므로 적절한 탑 온도를 설정할 필요가 있다.

활성탄의 흡착단계에서 흡착제 단위 질량 당 흡착량($g_{Benzene}/g_{Adsorbent}$)은 활성탄이 제올라이트 13X보다 더 크게 나타났으나 사이클 당 전체 흡착량($g_{Benzene}$)은 충전밀도가 큰 제올라이트 13X가 더 많았으며 탈착률도 더 높았다. 일반적으로 활성탄은 가격이 저렴하여 교체할 때 들어가는 비용의 부담이 적으나 흡착과 탈착을 반복하는 사이클 조업을 통해 흡착질을 회수하는 경우에는 본 실험의 제올라이트 13X와 같이 충전밀도가 커서 한 사이클에 많은 양을 흡착하고 탈착률

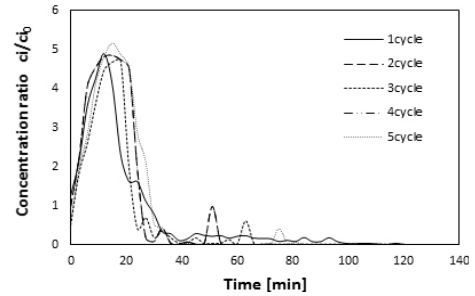


Figure 11. Desorption curves for continuous process with 5 cycle in zeolite 13X. benzene concentration; 2%, nitrogen flow rate; 0.3 L/min, steam flow rate; 25 g/hr.

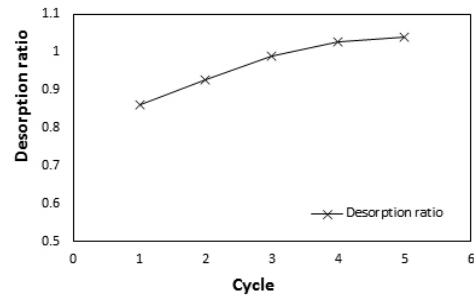


Figure 12. Desorption ratio for continuous process with 5 cycle in zeolite 13X.

도 높아 다음 흡착단계 초기의 잔존 벤젠량에 미치는 영향이 작은 흡착제가 적합함을 알 수 있다.

정상상태의 연속 사이클 공정에서 사이클이 반복됨에 따라 재생단계 원료 후 탑 내부에 잔존 벤젠량이 늘어날 경우 흡착제의 working capacity가 감소한다. 매 사이클 당 평균적인 흡착량과 탈착량이 거의 동일하게 유지되어야 정상상태의 연속 사이클 공정이 가능하며 연속 사이클 실험 결과 4번째 사이클 이후 정상상태에 도달했다. 잔존 벤젠량을 감소시키면 working capacity를 향상시킬 수 있으나, 이를 위해 재생단계의 조업을 늘리거나 수증기 유량을 증가시켜야하므로 재생비용이 상승한다.

감 사

이 논문은 2015학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었음.

References

1. J. H. Park, S. Y. Kang, I. H. Song, D. W. Lee, and S. Y. Cho, Characteristics of long-term behavior of VOC species in Korea-PAMS data analysis, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **34**(1), 56-75 (2018).
2. H. J. Ju, J. G. Lee, T. J. Kim, and G. H. Kwon, Priority ranking analysis of air quality policies in Seoul city, *J. Gov. Stud.*, **18**(3), 359-385 (2012).
3. M. B. Park, T. J. Lee, E. S. Lee, and D. S. Kim, A comparative study on the ambient air quality standard strength among Korea, the U.S.A. and the EU, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **32**(6),

- 559-574 (2016).
4. B. Jocelyn, J. B. Chalfen, and M. Francis, Temperature swing adsorption process with indirect cooling and heating, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5802-5811 (2002).
 5. A. Yadav, Influence of parameters on adsorption of aromatic compounds from N-paraffins using commercial adsorbents, *Int. J. Eng. Technol. Sci. Res.*, **4**(5), 2398-404 (2017).
 6. W. Zeng and H. Bai, Adsorption/desorption behaviors of acetone over micro-/mesoporous SBA-16 silicas prepared from rice husk agricultural waste, *Aerosol Air Qual. Res.*, **16**, 2267-2277 (2016).
 7. K. Leila, H. Mohammad, and F. Esmail, Adsorption of benzene and toluene from waste gas using activated carbon activated by ZnCl₂, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **8**(6), 835-844 (2014).
 8. J. G. Akpa and C. G. Nmegbu, Adsorption of benzene on activated carbon from agricultural waste materials, *Res. J. Chem. Sci.*, **4**(9), 34-40 (2014).
 9. A. Veksha, M. A. Uddin, E. Sasaoka, and Y. Kato, Benzene adsorption from dry and humid air on activated carbons from Japanese cypress wood prepared by CO₂ and K₂CO₃ activation, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **3**(1), 1-5 (2012).
 10. J. Nastaj and B. Ambroz'ek, Modeling of drying of gaseous mixtures in TSA system with fixed bed of solid desiccants, *Drying Technol.*, **30**, 1062-1071 (2012).
 11. J. Mehdi, J. S. Seyed, A. Javad, R. Alimrad, K. Hossein, R. F. Abbas, R. G. Mohammad, and G. Amir, The adsorption of benzene, toluene and xylenes (BTX) on the carbon nanostructures: The study of different parameters, *Fresenius Environ. Bull.*, **20**(4), 1036-1045 (2011).
 12. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methylmercaptan by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 663-669 (2017).
 13. D. W. Cho, W. S. Kim, H. S. Chang, T. S. Jung, J. K. Park, and J. H. Park, Adsorption and desorption dynamics of CF₄ on activated carbon beds: Validity of the linear driving force approximation for pressure-changing steps, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(11), 2922-2932 (2017).
 14. S. Ali and N. Ali, An Experimental and statistical model of a cyclic pressure swing adsorption column for hydrogen purification, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(3), 822-828 (2017).
 15. H. Danial and S. Akbar, Reliable estimation of adsorption isotherm parameters using adequate pore size distribution, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(5), 925-933 (2015).
 16. K. J. Oh, D. W. Park, S. S. Kim, and S. W. Park, Breakthrough data analysis of adsorption of volatile organic compounds on granular activated carbon, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 632-638 (2010).
 17. X. Lin, Q. Huang, G. Qi, S. Shi, L. Xiong, C. Huang, X. Chen, H. Li, and X. Chen, Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin, *Sep. Purif. Technol.*, **174**, 222-231 (2017).
 18. K. G. Jun, B. S. Ahn, and K. S. Yoo, Development of selective adsorption process with various pore size A-type zeolite on removal of acetylenes for isoprene purification, *Appl. Chem. Eng.*, **21**(5), 548-552 (2010).
 19. H. B. Adam and S. B. Abhoyjit, Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption, *Energy Procedia*, **4**, 562-567 (2011).
 20. D. H. Ko, M. Y. Kim, I. Moon, and D. K. Choi, Analysis of purge gas temperature in cyclic TSA process, *Chem. Eng. Sci.*, **57**(1), 179-195 (2002).
 21. D. G. Lee, Y. J. Han, and C. H. Lee, Steam regeneration of acetone and toluene in activated carbon and dealuminated Y-zeolite beds, *Korean J. Chem. Eng.*, **29**(9), 1246-1252 (2012).
 22. K. T. Sloane and C. F. Rebecca, *Systems Biology in Toxicology and Environmental Health*, 117-169, Academic Press, MA, USA (2015).
 23. D. R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practices*, Weinheim: Wiley Verlag Publications, Germany, 118-119 (2007).
 24. K. S. Irfan, P. Pascaline, and J. A. Babu, Steam regeneration of adsorptions: An experimental and technical review, *Chem. Sci. Trans.*, **2**(4), 1078-1088 (2013).
 25. D. Debasish, G. Vivekanand, and V. Nishith, Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber, *Carbon*, **42**, 2949-2962 (2004).
 26. B. Stephan, M. H. Manero, and J. N. Floussard, Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3571 (2001).
 27. M. R. Douglas, F. Shamsuzzaman, and S. K. Kent, *Pressure Swing Adsorption*, 34-41, VCH Publishers, Germany (1994).
 28. Environmental Protection Agency, *EPA Air Pollution Control Cost Manual*, Office of Air Quality Planning and Standards, North Carolina, USA (2002).
 29. Environmental Protection Agency, *Choosing an Adsorption System for VOC: Carbon, Zeolite, or Polymers*, Office of Air Quality Planning and Standards, 7-8, North Carolina, USA (2001).