

고체입자에 의한 이성분 액체용액의 흡착현상

배 영 일 · 김 기 창
공 업 화 학 과

〈要 旨〉

고체입자에 의한 이성분 액체용액의 등온흡착 평형상태에 대하여 열역학적 해석으로부터 흡착상의 활동도계수와 몰분율과의 관계를 정의 하였다.

문헌에 의한 흡착평형 데이터를 이용하여 본 논문에서 정의된 이론적 관계로부터 계산된 흡착상의 활동도계수는 열역학적으로 건전하였으며, 흡착상의 활동도계수는 bulk상과 같이 Redlich-Kister식으로 표시될 수 있음을 알 수 있었다.

Adsorption from the binary liquid mixtures on solid particles

Pae, Young-il · Kim, Ki-Chang
Dept. of Industrial Chemistry

〈Abstract〉

The relations between the activity coefficient and the mole fraction in the adsorbed phase were obtained from the thermodynamic analysis on the adsorption equilibrium of the liquid mixtures on solids.

Activity coefficients in the adsorbed phase were calculated from the thermodynamic relations obtained in this paper and were thermodynamically consistent.

The activity coefficients in the adsorbed phase were turned out to be well agreeable with Redlich-Kister equations.

I. 서 론

화학공학에서 혼합물의 분리 및 정제를 목적으로 이용되는 분리공정 중에는 증류 추출 흡수 등의 공정이 대부분을 차지하고 있으나, 석유화학 공업의 급진적 발달로 인하여 성능이 우수한 흡착제 및 촉매 등이 개발됨에 따라 흡착공정을 이용하여 혼합물을 분리 또는 정제 하고자 하는 문제가 관심을 끌고 있다.¹⁾

촉매공학의 발달로 촉매의 특성 및 반응기구 등을 해석하기 위하여 기체흡착에 대한 이론적 연구는 많이 진행되어 왔으나²⁾ 액체흡착에 대한 연구결과 보고는 아직 미비한 상태이다.

본 논문에서는 액체혼합물의 흡착현상에 대한 이론적 해석을 하고자 하였다.

초기에 제안된 액체흡착에 대한 등온흡착식은 Freunlich의 식³⁾ 있으나 이론적 해석은 일반적으로 Gibbs의 흡착상 모델⁴⁾에 기초를 두고 있다.

Everett⁵⁾는 Gibbs의 흡착상 모델로부터 흡착상에서의 활동도계수에 대한 이론적 고찰을 하였으나 실제 실험데이터를 적용시키기에는 많은 제약이 있다.

한편 Sircar⁶⁾ 등은 molecular seive을 사용하여 cyclohexane 중의 미량의 수분을 흡착분리 하는 실험을 행하였으며 미량용질의 흡착현상에 대한 이론을 제시한 바 있다. 또한 Sircar, Myers⁷⁾ 등은 흡착상은 ideal하다고 가정하고 cell모델을 적용하여

흡착분자들에 대한 partition function을 정의하고 흡착평형 상태에서의 열학적 변수들에 대한 해석을 하였으며, 그후 이들은 흡착실험 데이터인 surface excess의 온도 의존성에 대한 연구를 하였다.⁸⁾ 이러한 액상흡착현상에 대한 연구들은 흡착상에서의 농도, 활동도 계수 또는 흡착평형상수 선택도 등에 관심을 두고 있다.

본 논문에서는 이상의 연구결과들을 토대로 하여 흡착상은 non-ideal하다고 가정하고, 흡착성분의 분자 크기를 고려 한 경우 흡착평형에 대한 열역학적 해석을 하고자 하였다.

II. 흡착평형에 대한 열역학적 해석

Gibbs의 흡착상 모델에 의한 열역학적 판편식은

$$dG^{\sigma} = -S^{\sigma}dT + \delta dA + \sum \mu_i^{\sigma} dn_i^{\sigma} \quad (1)$$

와 같이 정의되며 뒷식은 등온흡착인 경우 열역학적 관계에 의하여 다음과 같이 변형된다.

$$dG^{\sigma} = \theta dA + \sum \mu_i^{\sigma} dn_i^{\sigma} \quad (2)$$

$$A\theta + \sum n_i^{\sigma} d\mu_i^{\sigma} = 0 \quad (3)$$

본 논문에서는 흡착상은 단분자 흡착층을 형성하며 non-ideal하다고 가정하고 흡착화학성분의 크기가 다른 경우, Gibbs의 흡착상 모델로부터 흡착상에서의 농도, fugacity, 활동계수 등에 대한 이론적 고찰을 하고자 하였다.

1. 흡착상에서의 fugacity

위의 (2)식으로부터 다음과 같은 식이 성립되며

$$\left(\frac{dG^{\sigma}}{dn_i} \right)_{nj \neq i} = \theta \left(\frac{dA}{dn_i} \right)_{nj \neq i} + \mu_i^{\sigma} \quad (4)$$

이때 $\left(\frac{dA}{dn_i} \right)_{nj \neq i}$ 는 partial molar surface area, a_i 라 정의 할 수 있으므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\left(\frac{dG^{\sigma}}{dn_i} \right)_{nj \neq i} = a_i \theta + \mu_i^{\sigma} \quad (5)$$

따라서 흡착상에서 i 성분의 partial molar Gibbs free energy는 다음과 같이 된다.

$$\bar{G}_i^{\sigma} = a_i \theta + \mu_i^{\sigma} \quad (6)$$

한편 흡착상의 i 성분에 대한 표준상태를 i 의 순성분상태 ($x_i \rightarrow 1$)라 가정하면 (6)식으로부터 아래와 같은 관계가 만족되며

$$\bar{G}_i^{\sigma,0} = a_i \theta_i^0 + \mu_i^{\sigma,0} \quad (7)$$

(6), (7)식으로부터 i 성분에 대한 Gibbs free energy의 partial molar change of mixing, $\bar{\Delta G}_i^{\sigma}$ 는

다음과 같이

$$\bar{\Delta G}_i^{\sigma} = a_i(\delta - \delta_i^0) + (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^{\sigma,0}) \quad (8)$$

정의 된다. 한편 흡착상에서 i 성분의 excess Gibbs free energy의 partial molar change of mixing, $(\bar{\Delta G}_i^{\sigma})^E$ 는

$$(\bar{\Delta G}_i^{\sigma})^E = \bar{\Delta G}_i^{\sigma} - (\bar{\Delta G}_i^{\sigma})_{ideal} \quad (9)$$

라 정의 할 수 있으므로, 다음과 같은 열역학적 관계에 의하여

$$(\bar{\Delta G}_i^{\sigma})_{ideal} = RT \ln x_i^{\sigma} \quad (10)$$

$$(\bar{\Delta G}_i^{\sigma})^E = RT \ln \gamma_i^{\sigma} \quad (11)$$

아래와 같은 관계 식을 얻을 수 있다.

$$RT \ln \gamma_i^{\sigma} = a_i(\theta - \theta_i^0) + (\mu_i^{\sigma} - \mu_i^{\sigma,0}) - RT \ln x_i^{\sigma} \quad (12)$$

한편 흡착상에서의 chemical potential은

$$\mu_i^{\sigma} = RT \ln f_i^{\sigma} + \lambda(T) \quad (13)$$

$$\mu_i^{\sigma,0} = RT \ln f_i^{\sigma,0} + \lambda(T) \quad (14)$$

와 같이 정의 될 수 있으므로 (12)식은 다음과 같이

$$f_i^{\sigma} = f_i^{\sigma,0} \exp \left[-\frac{a_i(\delta - \delta_i^0)}{RT} \right] \gamma_i^{\sigma} x_i^{\sigma} \quad (15)$$

변형되며, 이 때 $f_i^{\sigma,0}$ 는 흡착상에서 성분 i 의 표준상태 ($x_i \rightarrow 1$)에서의 fugacity이므로 $f_i^{\sigma,0} = P_i^{\sigma}$ 라 할 수 있다.

따라서 흡착상에서의 i 성분의 fugacity는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i^{\sigma} = P_i^{\sigma} \exp \left[-\frac{a_i(\theta - \theta_i^0)}{RT} \right] \gamma_i^{\sigma} x_i^{\sigma} \quad (16)$$

한편 bulk상에서의 fugacity는 다음과 같이 정의되며,

$$f_i = P_i^{\sigma} \gamma_i x_i \quad (17)$$

흡착평형 상태에서는 다음과 같은 조건을 만족해야

$$f_i^{\sigma} = f_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (18)$$

하므로, (16), (17), (18)식으로부터 흡착상에서의 활동도 계수는 다음과 같은 결과식으로 표현된다.

$$\gamma_i^{\sigma} x_i^{\sigma} = \gamma_i x_i \exp \left[\frac{a_i(\theta - \theta_i^0)}{RT} \right] \quad (19)$$

2. Surface Excess와 흡착상의 활동도 계수와 의 관계

등온 흡착실험에서 실험적으로 측정 될 수 있는 surface excess, n_i^E 는

$$\begin{aligned} n_i^E &= n^{\sigma}(x_i^{\sigma} - x_i) \\ &= n^t(x_i^t - x_i) \end{aligned} \quad (20)$$

와 같이 정의 된다.⁹⁾ 우선 실험적으로 측정되는 n_i^E 을 이용하여 흡착상의 농도 x_i^{σ} 와 활동도 계수 γ_i^{σ} 와의 관계를 얻어 보고자 한다.

이성분계 액체혼합물의 흡착인 경우에는 (3)식은

$$Ad\theta + n_1^{\sigma} d\mu_1^{\sigma} + n_2^{\sigma} d\mu_2^{\sigma} = 0 \quad (21)$$

와 같이 변형되며, 흡착상과 bulk상의 평형상태에서는

$$d\mu_1^{\sigma} = d\mu_1, \quad d\mu_2^{\sigma} = d\mu_2 \quad (22)$$

와 같은 조건이 만족되어야 하며, 또한 bulk상에서는 Gibbs-Duhem식이 만족되어야 한다.

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (23)$$

따라서 위의 관계로부터 다음과 같은 식이 성립한다.

$$Ad\theta = -\frac{n_1^{\sigma}}{x_2} d\mu_1 \quad (24)$$

한편 bulk상의 chemical potential은 다음과 같으므로

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i x_i) \quad (25)$$

위의 (24)식은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{A}{RT} d\theta = -\frac{n_1^{\sigma}}{x_1(1-x_1)\gamma_1} d(\gamma_1 x_1) \quad (26)$$

한편 화학성분 i 의 monolayer capacity, m_i 를

$$m_i = \frac{A}{a_i}$$

라 가정하면 위의 (26)식으로부터 다음과 같은 결과 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{a_1(\theta - \theta_1^0)}{RT} = -\frac{1}{m_1} \int_{x_1=1}^{x_1} \frac{n_1^{\sigma}}{x_1(1-x_1)\gamma_1} d(\gamma_1 x_1) \quad (27)$$

$$\frac{a_2(\theta - \theta_2^0)}{RT} = -\frac{1}{m_2} \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{n_1^{\sigma}}{x_1(1-x_1)\gamma_1} d(\gamma_1 x_1) \quad (28)$$

따라서 (19)식과 (27), (28)식의 관계로부터 이성분액체 흡착평형상태에서 흡착상의 물분율과 활동도 계수와의 관계를 정의할 수 있다.

한편 흡착상에의 물분율 x_i^{σ} 와 n_i^{σ} 의 관계는 다음과 같이 생각할 수 있다. B. E. T. 이론¹⁾에 의하면 흡착상에서 흡착이 진행되는 과정에 부피변화를 무시하면 흡착상의 몰수 n^{σ} 는 다음과 같이

$$\frac{1}{n^{\sigma}} = \sum \frac{x_i^{\sigma}}{m_i} \quad (29)$$

정의 되므로 (20), (29)식에서 n^{σ} 을 소거하면 이성분계 흡착상에서의 물분율은 다음과 같이 된다.

$$x_1^{\sigma} = \frac{m_1(m_2 x_1 + n_1^{\sigma})}{m_1 m_2 + n_1^{\sigma}(m_1 - m_2)} \quad (30)$$

이상의 결과를 종합하면, 우선 x_1 에 따른 n_1^{σ} 의 등은 흡착평형 데이터로부터 (27), (28)식에서

$a_i(\theta - \theta_i^0)/RT$ 값, (30)식에 의하여 흡착상의 물분율 x_i^{σ} 을 얻을 수 있고 이로부터 (19)식에 의하여 x_i^{σ} 에 따른 γ_i^{σ} 을 얻을 수가 있다.

III. 이론식의 검토 및 고찰

앞절에서 정의된 흡착평형에 대한 열역학적 판례를 검토하기 위하여 silica-gel에 대한 benzene-cyclohexane(0°C, 30°C, 60°C)계의 등은 흡착데이터 및 activated Carbon에 대한 benzene-n-heptane(30°C)계의 등은 흡착 데이터를 Table 1의 내용과 같이 문헌에 의하여 얻었다. 또한 흡착상의 물분율 및 활동도 계수를 계산 하는데 필요한 bulk상의 활동도계수 및 흡착성분의 monolayer capacity, m_i 는 다음과 같이 얻었다.

bulk상의 활동도 계수는 Wilson 식을 이용하여

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_{j=1}^n x_j \lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_{j=1}^n \frac{x_j \lambda_{ji}}{\sum_{i=1}^n x_j \lambda_{ij}}$$

$$\lambda_{ij} = \left(\frac{V_j^L}{V_i^L} \right) \exp \left(-\frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \right)$$

얻었으며, 이 때 두 성분간의 분자간 인력파라미터, $(g_{ij} - g_{ii})$ 값은 Table 1과 같다. 한편 흡착성분의 monolayer capacity, m_i 는 순성분증기의 등은 흡착실험 데이터를 B. E. T. 등은 흡착식에 적용, 평형 압 $P \rightarrow 0$ 에서의 등은 흡착선의 기울기로부터 얻는 것이 실험적으로 결정하는 방법이나 본 논문에서는 문헌치¹⁰⁾을 이용하여 $\frac{m_2}{m_1} \cong \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\frac{2}{3}}$ 의 관계로부터 추산하였다. 그 추산 값은 Table 1과 같다.

1. 흡착상에서 활동도 계수의 계산

우선 (27), (28)식의 관계식에서 bulk상의 농도에 따른 $a_i(\theta - \theta_i^0)/RT$ 값을 계산하였다. 수치적분을 위하여 $(n_1^{\sigma}/x_1(1-x_1)\gamma_1)$ 와 $(\gamma_1 x_1)$ 의 관계를

$$\frac{n_1^{\sigma}}{x_1(1-x_1)\gamma_1} = \sum_{i=1}^6 \alpha_i' (\gamma_1 x_1)^{i-1}$$

와 같이 표현 할 수 있었으며, 계산된 $(a_i(\theta - \theta_i^0)/RT)$ 값은

$$\frac{a_i(\theta - \theta_i^0)}{RT} = \sum_{i=1}^5 \alpha_i x_1^{i-1} \quad (31)$$

위와 같은 관계식으로 표시할 수 있었다.

한편 (30)식에 의하여 흡착평형상태에서 흡착상의 농도 x_1^{σ} 을 계산하였고(Fig. 1), (31)식의 결과물 (19)식에 적용하여 흡착상에서 농도에 따른 활동도

Table 1. Adsorption isotherm and physical Properties.

Binary liquid System	Adsorbent	Adsorption Temp.	Surface area of Adsorbent	Monolayer Capacity (m mole/g)	Wilson parameter of Binary Liquid System ⁽¹⁾	Data Source of Adsorption isotherm
Benzene(1)–cyclohexane(2)	Silica Gel(mesh size 12–42)	0°C	350(m ² /g)	$m_1=1.74$ $m_2=1.52$	$g_{12}-g_{11}=187.23$ (cal/g mole)	(8)
Benzene(1)–cyclohexane(2)	Silica Gel(mesh size 12–42)	30°C	350(m ² /g)	$m_1=1.70$ $m_2=1.49$		
Benzene(1)–cyclohexane(2)	Silica Gel(mesh size 12–42)	60°C	350(m ² /g)	$m_1=1.66$ $m_2=1.46$		
Benzene(1)–n-Heptane(2)	Activated Carbon	30°C	740(m ² /g)	$m_1=3.69$ $m_2=2.64$	$g_{12}-g_{11}=131.47$ (cal/g mole) $g_{21}-g_{22}=1297.90$ (cal/g mole)	(7)

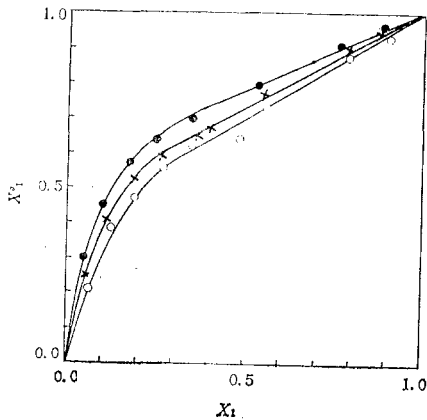


Fig. 1-A Relationships between mole fractions of the adsorbed phase and mole fractions of the bulk phase in the Benzene-Cyclohexane system;
○ : 60°C, × : 30°C, ● : 0°C

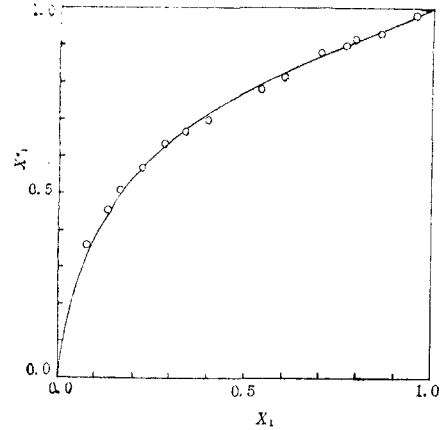


Fig. 1-B Relationships between mole fractions of the adsorbed phase and mole fractions of the bulk phase in the Benzene–n-Heptane system at 30°C

계수를 계산하였다. 계산 결과는 Fig. 2~5와 같다.

계산된 흡착상의 활동도 계수가 열역학적으로 건전성을 나타내는 가를 검토하기 위하여 다음의 관계를 고찰하였다. 즉 등온흡착 평형상태에서는 흡착상에서도 Gibbs-Duhem 관계를 만족해야 하므로 다음과 같은 관계가 bulk상에서와 마찬가지로 성립되어야 한다.

$$\int_{x_1^\sigma=0}^{x_1^\sigma=1} \ln\left(\frac{\gamma_1^\sigma}{\gamma_2^\sigma}\right) dx_1^\sigma = 0$$

따라서 $\ln\left(\frac{\gamma_1^\sigma}{\gamma_2^\sigma}\right)$ 와 x_1^σ 의 관계를 Fig. 6와 같이 표시하여 보았으며 그림에서 볼 수 있듯이 앞절의 열역학적 관계에 의하여 계산된 흡착상의 활동도 계수 값은 열역학적으로 건전함을 알 수 있었다.

한편 bulk상에서 활동도 계수를 농도의 함수로 표현할 때는 일반적으로 Redlich-Kister식, Wilson식, NRTL식 등이 사용되고 있으므로, 흡착상에서의 활동도 계수와 농도와의 관계를 다음과 같은

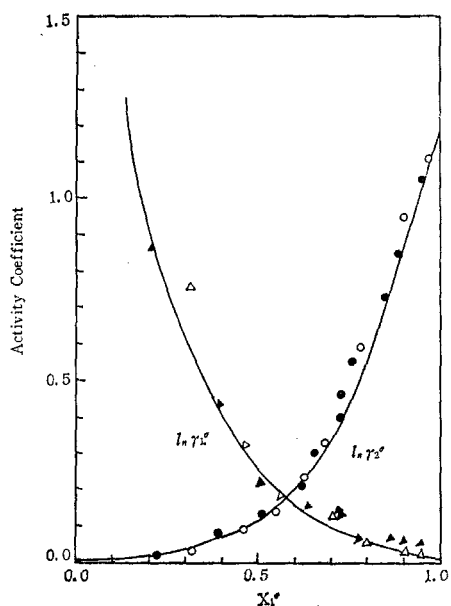


Fig. 2. Activity coefficients in the adsorbed phase for the Benzene -Cyclohexane system at 0°C; open: calculated, closed: Redlich-Kister equation using constants in the table 2

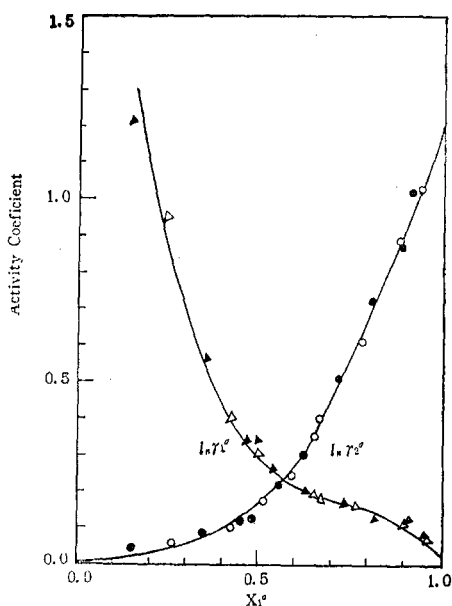


Fig. 3. Activity coefficients in the adsorbed phase for the Benzene -Cyclohexane system at 30°C; open: calculated, closed: Redlich-Kister equation using constants in table 2

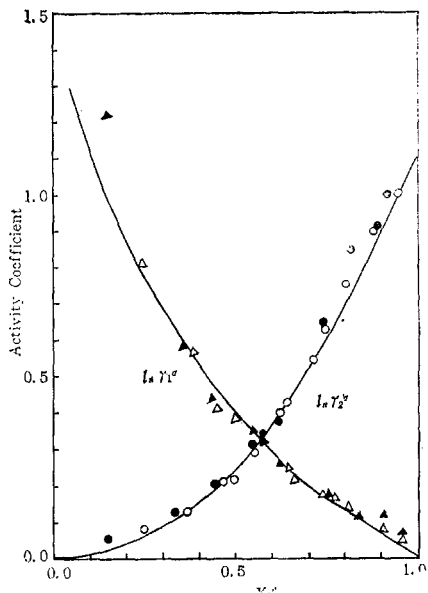


Fig. 4. Activity coefficients in the adsorbed phase for the Benzene-Cyclohexane system at 60°C; open: calculated, closed: Redlich-Kister equation using constants in table 2

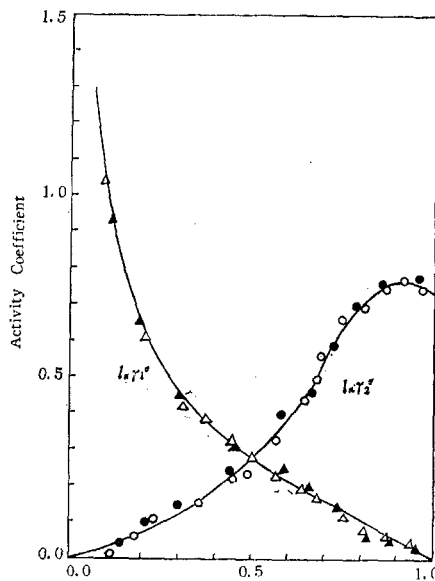


Fig. 5. Activity coefficients in the adsorbed phase for the Benzene-n-Heptane system at 30°C; open: calculated, closed: Redlich-Kister equation using constants in table 2

Table 2. Constants of Redlich-Kister Equation on the Adsorbed Phase

	A	B	C	D
Benzene-cyclohexane(0°C)	-0.3624	0.2674	-0.0325	0.0072
Benzene-cyclohexane(30°C)	-0.4256	0.2756	-0.0372	0.0106
Benzene-cyclohexane(60°C)	-0.4625	0.3026	-0.0471	0.0656
Benzene-n-Heptane(30°C)	-0.4026	0.3326	-0.0672	0.0085

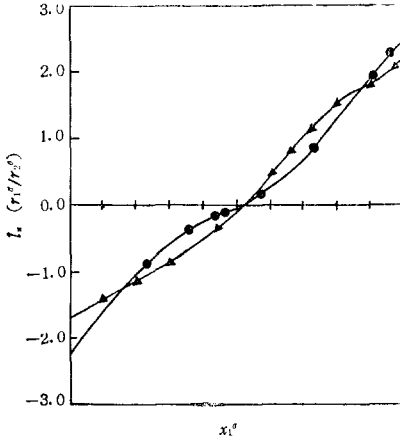


Fig. 6. Plot of $\ln(\gamma_1^\sigma/\gamma_2^\sigma)$ vs. x_1^σ : \blacktriangle ; Benzene/Cyclohexane (30°C), \bullet ; Benzene-n-Heptane (30°C)

Redlich-Kister식 형태로 가정하고 데이터 fitting의 정확성을 검토하였다.

$$\ln \gamma_1^\sigma = (x_2^\sigma)^2 [A - B(4x_2^\sigma - 3) + C(2x_2^\sigma - 1)(6x_2^\sigma - 5) + D(2x_2^\sigma - 1)(8x_2^\sigma - 7)] \quad (32)$$

위와 같이 가정된 흡착상에서의 Redlich-Kister식 상수 A, B, C, D 의 계산된 값은 Table 2와 같으며, 뒷식에서 얻어진 값과 앞에서 계산된 활동도 계수 값과의 비교는 Fig. 2, 3, 4, 5와 같다. 그림에서 보던 두 값이 비교적 일치하고 있는 것으로 보아, 흡착상에서도 bulk 상에서와 마찬가지로 활동도 계수와 분분율과의 관계를 Redlich-Kister식으로 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

2. 흡착평형상수

Everett⁵⁾는 이성분계의 등온흡착에서 다음과 같은 흡착평형상태를 가정하고



흡착평형상수를 아래와 같이 정의하였다.

$$K_{12} = \frac{\Gamma_1^\sigma \Gamma_2}{\Gamma_1 \Gamma_2^\sigma}$$

앞의 (19)식을 위의 관계에 대입하여 정리하면

$$K_{12} = \text{Exp} \left[\frac{a_1(\Sigma - \sigma_1^0) - a_2(\Sigma - \Sigma_2^0)}{RT} \right] \quad (33)$$

와 같이 된다. 뒷 식에서 보던 K_{12} 는 흡착평형 분분율에 함수가 됨을 알 수 있다. 한편 흡착성분의 크기가 같은 경우이면 ($a_1 = a_2 = a$) 뒷 식은 다음과 같이 되며,

$$K_{12} = \text{Exp} \left[\frac{a(\Sigma_1^0 - \Sigma_2^0)}{RT} \right]$$

일정한 온도에서는 농도에 무관함을 알 수 있다. 이것은 Everett⁵⁾, Sircar⁶⁾ 등의 결과와 일치한다.

물분율변화 및 온도변화에 따른 K_{12} 값의 영향에 대하여는 본 논문에서 택한 흡착등온선 데이터가 부족하여 이론적 고찰이 어려웠다.

흡착평형상수에 대한 이론적 고찰, 액상흡착에서 판심을 깔고 있는 선택도에 대한 고찰 등에 대하여는 다음 기회로 머무기로 한다.

IV. 결 론

(1) 등온 흡착 평형상태에 대한 열역학적 해석으로부터 흡착상에서 농도와 활동도 계수와의 관계식을 정의 할 수 있었다.

(2) 흡착상에서의 농도와 활동도 계수와 관계는 bulk상에서와 같이 Redlich-Kister식의 관계로 표시할 수 있었으며, 본 논문에서 정의된 이론적 관계로부터 계산된 흡착상의 활동도 계수는 열역학적으로 건전함을 알 수 있었다.

(3) 본 논문의 등온 흡착평형에 대한 열역학적 해석은 3성분 용액계의 흡착현상에도 적용 가능하리라 기대된다.

Nomenclature

G : Gibbs free energy

A : Specific surface area of solid (m^2/g)

n : Number of moles

μ : Chemical potential
 σ : Surface tension
 a_i : Partial molar surface area of component i
 R : Gas constant
 T : Temperature
 γ : Activity coefficient
 x : Mole fraction
 f : Fugacity
 P_i^s : Saturated vapor pressure of pure component i
 n_i^s : Surface excess of pure component i (m mole/g)
 m_1 : Monolayer capacity of component i (m mole/g)
 ρ : Molar density
 K : Equilibrium constant of adsorption
 Γ : Activity
 Subscripts
 i : Component i
 1, 2: Component 1, 2 respectively
 Superscripts
 σ : Adsorbed phase
 o : Standard state (pure component state)
 E : Excess property
 t : Initial state

Cited Literature

1. Vladmír Ponec, Zlatko Knor, and Slavoj Černý "Adsorption on solids", Butterworths, London (1974)
2. J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysis", Academic press, New York (1967)
3. H. Freundlich, "Colloid and capillary chemistry", Methuen, London (1926)
4. A.W. Adamsorn, "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley & Sons, New York (1976)
5. D.H. Everett, Trans. Faraday Soc., **61**, 2478(1965)
6. S. Sircar, A.L. Myers, and M. C. Molstad, Trans. Faraday Soc., **65**, 2354(1969)
7. S. Sircar and A. L. Myers, J. of Phys. Chem., **74**(14), 2828(1970)
8. S. Sircar, J. Novosad, and A.L. Myers, I. E.C. Fundam., **11**(2), 249(1972)
9. J. J. Kipling, "Adsorption from solutions of Non-electrolytes", Academic press, New York (1965)
10. Tsutomu Kagiya, Yuzo Sumida and Toshihiro Tachi, Bulletin of the Chem. Soc. of Japan, **44**, 1219(1971)
11. Michael J. Holmes and Matthew Van Winkle, I.E.C., **62**(1), 23(1970)