

# Molecular simulation tools to determine the optimal pore size of activated carbon for PAHs adsorption

## Simulaciones moleculares para la optimización del tamaño de poro de carbones activados en adsorción de HAPs

M. V. Navarro\*, J. M. López, T. García, R. Murillo

*Instituto de Carboquímica, CSIC, Miguel Luesma Castán 4, 50018 Zaragoza, España*

*\*Corresponding author e-mail: navarro@icb.csic.es*

### Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons are persistent pollutants with a great carcinogenic capacity. They are generated in combustion and pyrolysis processes of organic materials and their control in hot gases is very important. Previous experimental studies have shown that their adsorption in hydrophobous materials as activated carbons has demonstrated to be a valuable control technology, due to the non-polar character of these molecules. In this study, molecular simulation tools have been utilized to further study the adsorption of these polycyclic aromatic hydrocarbons in activated carbons. Phenanthrene and carbon slit pores of different sizes have been chosen as models of adsorbate molecule and activated carbon. In the conditions of release of these emissions at 150 °C and partial pressure around 2 Pa, the results have indicated that a pore size of 17 Å would maximize the pollutants retention.

### Resumen

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son contaminantes persistentes con alta capacidad cancerígena. Se generan en procesos de combustión y pirólisis de materiales orgánicos por lo que controlar su emisión en gases calientes es de gran importancia. Estudios experimentales previos han demostrado que, debido a su carácter no polar, su adsorción en materiales hidrófobos como carbones activados es una tecnología de control prometedora. En este estudio se utilizan herramientas de simulación molecular para profundizar en el estudio de la adsorción de hidrocarburos aromáticos policíclicos en carbones activados. Se han elegido como modelos la molécula de fenantreno y el poro de carbono de rendija de distintos tamaños. En las condiciones de emisión de estos compuestos a 150 °C y una presión parcial próxima a 2 Pa, los resultados indican que un tamaño de poro de 17 Å maximizaría la retención de estos contaminantes.

### 1. Introducción

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son un grupo de moléculas orgánicas compuestas por múltiples anillos aromáticos formando diversas estructuras. Son sustancias persistentes y de difícil degradación en el medio ambiente, que pueden provocar cáncer, alteraciones fetales, etc <sup>[1]</sup> por lo que el estudio de su generación, proliferación y control es especialmente importante <sup>[2]</sup>. Se generan como productos secundarios durante procesos de combustión y pirólisis de materiales orgánicos

como madera, carbón, aceite o gasolina. Se pueden distinguir fuentes naturales de HAPs, como erupciones volcánicas y fuegos, y antropogénicas, incluyendo fuentes estacionarias o móviles. Según las características de cada fuente de emisión, la distribución de los distintos HAPs entre fases gas/partícula será distinta así como las tecnologías de control que se vayan a aplicar. Dat y Chang <sup>[3]</sup> han publicado recientemente una revisión de las características de las emisiones de HAPs a la atmósfera que dependen del material procesado, el tipo de reactor y de las condiciones de reacción. Así mismo describen distintas tecnologías de control y su eficiencia, tales como inyección de carbón activado, filtros de carbón activado, filtros catalíticos, filtro de bolsa, desulfuración seca y húmeda, precipitación electrostática, o reducción selectiva catalítica. Se puede concluir que si bien el control de las emisiones de los HAPs más pesados puede alcanzar altas eficiencias mediante el uso de tecnologías de control de materia particulada, estas tecnologías no permiten una alta eficiencia en el control de las emisiones de los HAPs más ligeros, ya que están presentes principalmente en la fase gaseosa. Dat y Chang <sup>[3]</sup> concluyen que es necesaria una combinación de distintas tecnologías para la eliminación efectiva de los HAPs con distinto número de anillos aromáticos, donde se hace de gran necesidad el desarrollo de tecnologías que permitan el control de los HAPs más ligeros, que son principalmente emitidos en fase gas.

Estudios previos muestran que la adsorción sobre carbones activados es una tecnología prometedora para el tratamiento en caliente de HAPs en la fase gaseosa <sup>[2]</sup>. La adsorción de estas moléculas planas no polares en materiales hidrófobos se ha considerado de forma general un proceso físico reversible a bajas concentraciones, siendo las propiedades texturales (tamaño de poro y distribución de tamaño de poro) de los adsorbentes los parámetros más influyentes en el proceso, mientras que la química superficial de los sólidos tiene un papel menos relevante <sup>[2]</sup>. La adsorción y difusión de HAPs en sólidos porosos se ha estudiado mediante el ajuste de datos experimentales con modelos cinéticos, de equilibrio y termodinámicos <sup>[2, 4, 5]</sup>. Sin embargo, son más escasos los trabajos dedicados al estudio de la adsorción de HAPs en sólidos porosos aplicando herramientas de simulación molecular <sup>[6]</sup>. La simulación molecular es una herramienta que a partir de la descripción de los componentes del sistema, la descripción del proceso y de la aplicación puede proporcionar información sobre la caracterización de sólidos, la influencia de

distintas condiciones de proceso y la optimización de propiedades de los sólidos para su aplicación en procesos concretos. En este sentido, cabe destacar los resultados obtenidos para el modelado del proceso de adsorción de moléculas similares a los HAPs, tales como el benceno, xileno, en zeolitas y negro de carbón [7]. Si bien no existen trabajos donde se modele el proceso de adsorción de HAPs, sí que conviene mencionar que en este campo existen una serie de resultados previos de gran utilidad. Por un lado, se han realizado descripciones de carbones activados con distinta complejidad [8] y, por otro lado, se han estudiado propiedades en equilibrio líquido-vapor para HAPs [9,10,11]. En estos estudios se han desarrollado campos de fuerzas describiendo las moléculas y calculando los valores de los distintos parámetros que permiten reproducir el comportamiento de estos compuestos [10]. En base a estos estudios previos, la novedad de este trabajo radica en la aplicación de herramientas de simulación molecular para estudiar la adsorción de HAPs en carbones activados. Los resultados obtenidos se utilizarán en la optimización del tamaño de poro más adecuado para la adsorción de fenantreno en las condiciones de temperatura y concentración en las que se encuentra presentes en los gases de salida de chimenea de procesos de generación de energía.

## 2. Simulaciones moleculares

Para la simulación molecular se ha utilizado un algoritmo de Montecarlo con colectivo Grand Canonical que genera configuraciones mediante movimientos, adsorciones o desorciones de moléculas. Se han representado los poros de carbono de una forma simplificada como poros con una estructura geométrica en forma de rendija compuestos en ambos lados por tres láminas de grafeno. El tamaño de poro o anchura del poro se ha definido como la distancia entre las superficies de los átomos de carbono que forman las láminas de grafeno interiores de las paredes. Si bien el análisis y la predicción de la capacidad de adsorción en carbones activados específicos, necesitaría el uso de modelos más detallados, este modelo de poro de rendija simplificado sí sirve para realizar un estimación de la relación entre tamaño de poro y densidad de adsorbato [12]. Estos átomos de carbono

interactúan con las moléculas de adsorbato mediante el potencial de Steele 10-4-3 [13], siguiendo las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot [14].

Para la descripción de las moléculas complejas de HAPs, se ha tomado como modelo el fenantreno y sus interacciones se describen mediante un campo de fuerzas compuesto por una serie de funciones y parámetros que definen la energía potencial y fuerzas del sistema de átomos o moléculas. La energía total de la molécula se describe por los tres términos de elongación o longitud de enlace, ángulo o amplitud del ángulo entre enlaces y torsión o ángulo diedro entre 4 átomos o centros de la molécula. Para la simulación de moléculas complejas existen campos de fuerzas de átomo-átomo [11] que describen cada uno de los átomos, pero también se han desarrollado campos de fuerzas agrupando átomos para simplificar la descripción de las moléculas como el de átomos unidos [10] que coloca el centro del grupo de átomos sobre el átomo principal o el de átomos unidos anisótropos (AUA) [9,15] que establece un nuevo centro para el grupo independiente de los centros de los átomos que lo conforman. En este trabajo se ha utilizado el campo de fuerzas de Átomos Unidos Anisótropos. Este modelo describe la molécula de fenantreno sin polarización, con enlaces rígidos, geometría plana, ciclos bencénicos con geometría hexagonal y dos centros distintos relacionados con los carbonos unidos a hidrógeno (ACH) y los unidos únicamente a C (AC). Este modelo supone interacciones según el potencial de Lennard-Jones con una distancia  $\delta$  entre el centro de carbono y la posición del centro del grupo. Este campo de fuerzas se desarrolló utilizando las propiedades de referencia: presión de saturación, entalpía de vaporización y densidad de líquido que son relevantes en el proceso de adsorción en poros. La Tabla 1 recoge los valores de los parámetros de los potenciales utilizados, donde  $\sigma$  y  $\epsilon$  son el diámetro y la profundidad del pozo de potencial para los centros,  $B$  es la distancia entre dos centros en la molécula asociados a la longitud de enlaces,  $\Delta$  es la distancia intermolecular entre las láminas de grafeno y  $\rho_c$  es la densidad del sólido.

	ACH	AC	Carbono	Carbono-AC	Carbono-ACH
$\sigma$ (Å)	3.246	3.246	3.4	3.323	3.323
$\epsilon/k_B$ (K)	89.42	37.72	28	50.04	32.50
$\delta$ (Å)	0.407	0			
$B$ (Å)	1.8071	1.8071			
$\Delta$ (Å)			3.35		
$\rho_c$ (Å <sup>-3</sup> )			0.114		

**Tabla 1.** Localización de los centros del campo de fuerzas y parámetros del potencial intermolecular del modelo de molécula de fenantreno.

**Table 1.** Localization of force sites and parameters of the intermolecular potential of the phenanthrene molecule.

### 3. Resultados y discusión

El objetivo de este estudio es la retención de HAPs producidos durante procesos de generación de energía. Se quiere llevar a cabo esta retención antes de la chimenea, momento del proceso en el que se puede considerar que la corriente tiene una temperatura de 150 °C y los HAPs se encuentran

con una presión parcial total de 2 Pa <sup>[4]</sup>. Por lo tanto, después de optimizar distintos parámetros de la simulación como cut-off, número de pasos de equilibrio y tamaño de celda de simulación, se calcularon isotermas de adsorción a esta temperatura en poros de carbono de distinto tamaño y a presiones relativas de fenantreno entre 0 y 100 Pa.

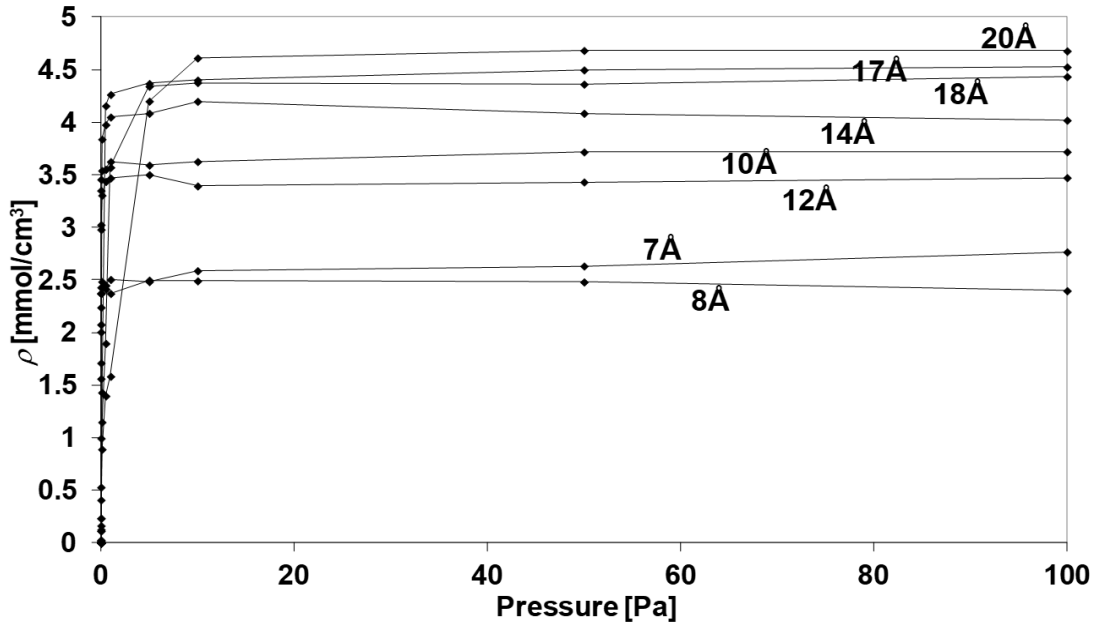


Figura 1. Isotermas de adsorción calculadas a 150 °C para poros de rendija de carbono de tamaño entre 7 y 20 Å.

Figure 1. Adsorption isotherms at 15 °C for carbon slit pores with size between 7 and 20 Å.

En la figura 1, donde se recogen las isotermas calculadas a 150 °C, se observa la variación de la densidad de adsorbato dependiendo de la presión para poros de distinto tamaño entre 7 y 20 Å. Esta propiedad representa la variación de la capacidad de adsorción teórica de estos poros. La apertura de poro de 7 Å es la menor que permite observar adsorción de fenantreno, mientras que la de 20 Å es la que marca el máximo del rango de microporos. Estas isotermas son de tipo I según la clasificación de la IUPAC <sup>[16]</sup> ya que estamos observando el llenado de un solo microporo. La capacidad de adsorción máxima está determinada por el volumen de poro accesible a las moléculas de adsorbato <sup>[16]</sup>. En todos los casos se observa que la presión relativa de fenantreno necesaria para llenar los poros depende de su tamaño y está en todos los casos por debajo de 10 Pa. En algunas isotermas se observan fluctuaciones de la densidad de adsorbato con la presión parcial de fenantreno. Este efecto en los cálculos es debido al reducido número de moléculas

en el depósito de adsorbato y se podría reducir aumentando el tamaño de la celda de simulación para mejorar los valores estadísticos. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumentaría exponencialmente. Cuando se observan aumentos significativos en la densidad de moléculas con la presión, esto se debe a las fuertes interacciones adsorbato-adsorbato que existen entre las moléculas y que favorecen la adsorción una vez se han completado las láminas paralelas a las paredes de los poros <sup>[17]</sup>. Se puede observar un aumento general en la densidad de fenantreno con el tamaño de poro aunque no es lineal. Por ejemplo, la densidad de fenantreno en el interior del poro de 10 Å es mayor que la del poro de 12 Å. Esto se debe a que, como las moléculas se disponen fundamentalmente en capas paralelas a las paredes, se producen diferencias significativas en la densidad de las moléculas empaquetadas cuando existe la posibilidad de introducir una capa más de adsorbato.

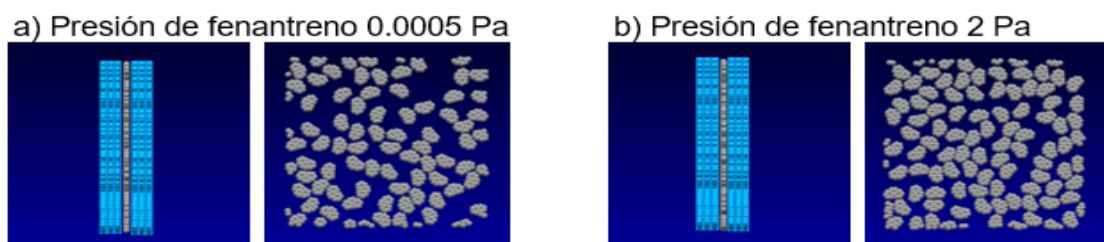
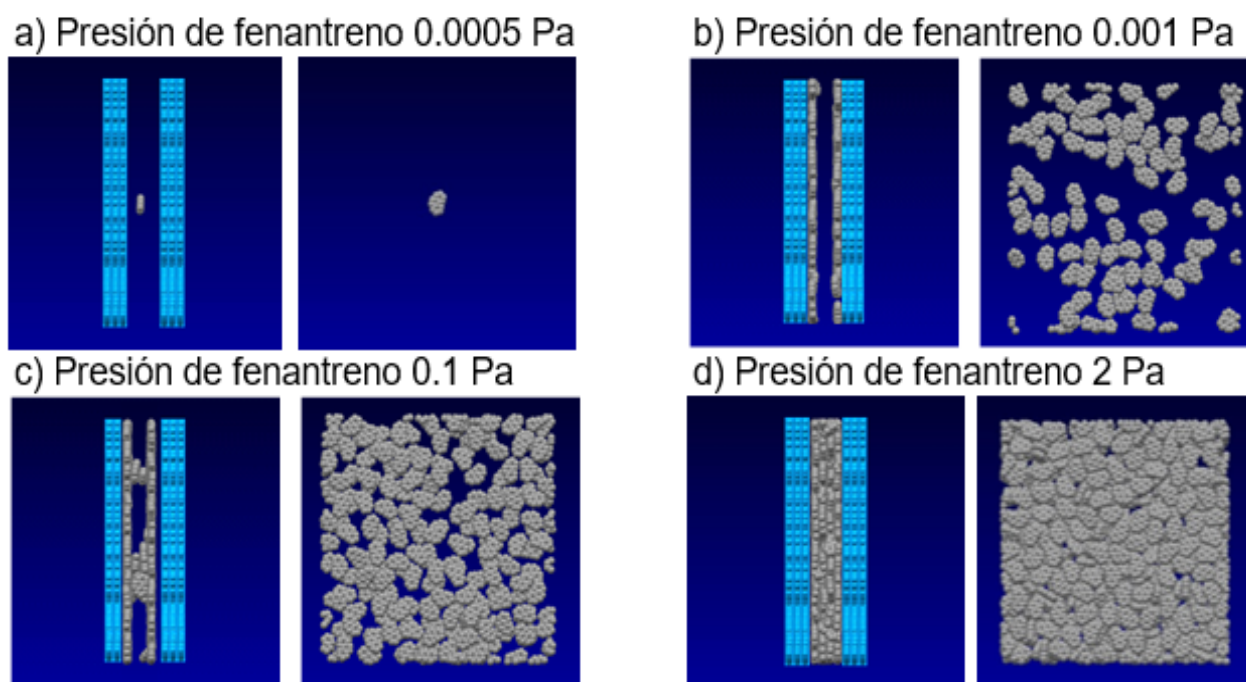


Figura 2. Posibles configuraciones de las moléculas de fenantreno en un poro de 7 Å calculadas para 0.0005 Pa y 2 pa.

Figure 2. Possible configurations of phenanthrene molecules in a pore size of 7 Å at 0.0005 Pa and 2 Pa.

El potencial uso de estas simulaciones moleculares no es solo predecir las isotermas de adsorción sino también calcular posibles configuraciones de las moléculas adsorbidas. En la figura 2 se observa la representación de posibles configuraciones de moléculas de adsorbato en los poros en dos vistas, lateral y frontal, a dos presiones relativas diferentes, 0.0005 Pa y 2 Pa. Respecto al poro de 7 Å de separación entre paredes de carbono, a la menor presión representada, se observa el llenado parcial del espacio, en la vista frontal, mediante una monocapa de moléculas. A la mayor presión parcial de fenantreno estudiada de 2 Pa, el llenado del espacio es muy alto, muy similar al máximo alcanzado en el intervalo de presiones estudiadas. La densidad de moléculas calculada para este poro a presiones de 0.0005, 2 y 100 Pa es 1.85, 2.50 y 2.77 mmol/m<sup>3</sup> respectivamente. Las moléculas se observan planas, como se han descrito en el modelo de simulación de las moléculas de adsorbato. También se observan moléculas incompletas debido a que la simulación se realiza en una celda finita que se repite en las tres dimensiones del espacio con condiciones de frontera periódicas.

En la figura 3.a se recoge una configuración representativa del llenado del poro de 17 Å de tamaño, a la presión de 0.0005 Pa observándose una sola molécula en el interior del poro. Esto es debido a que el solapamiento de la energía potencial de las paredes es muy bajo, menor que en el caso del poro de 7 Å. Cuando aumenta la presión de adsorbato, las moléculas en el interior del poro tienden a adherirse a la parte interior de la pared de carbono del poro. Este hecho se debe al efecto de pared que supone la pared como el área con mayor fuerza de atracción para las moléculas de adsorbato. De esta forma se forma una monocapa sobre la superficie que se puede observar en la Figura 3.b. La formación de las siguientes capas de fenantreno está dirigida fundamentalmente por fuerzas de Van der Waals. Suit et al. [6] observaron en sus simulaciones de adsorción de HAPs en sílices teniendo en cuenta cargas electrostáticas que las fuerzas electrostáticas eran despreciables para las moléculas de fenantreno, especialmente para poros menores de 20 Å.

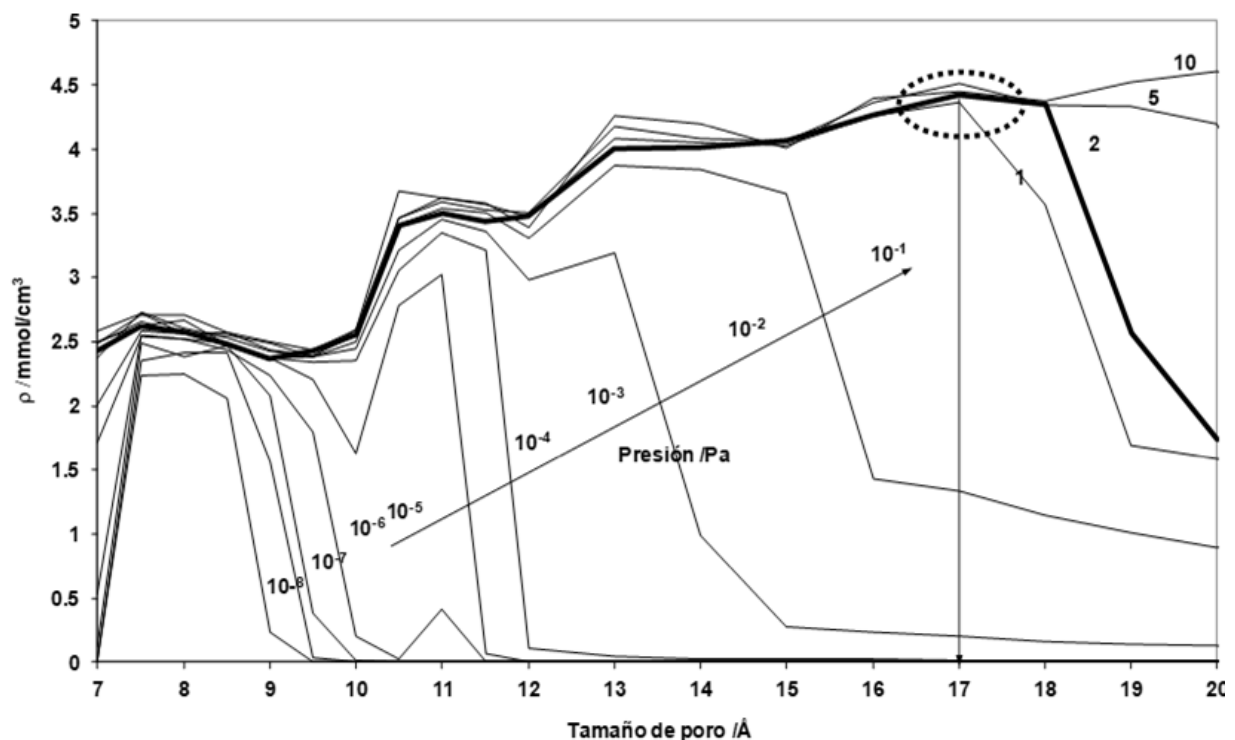


**Figura 3.** Posibles configuraciones de las moléculas de fenantreno en un poro de 17 Å calculadas para 0.0005 Pa, 0.001 Pa, 0.1 Pa y 2 Pa.

**Figure 3.** Possible configurations of phenanthrene molecules in a pore size of 17 Å at 0.0005 Pa, 0.001 Pa, 0.1 Pa and 2 Pa.

Es interesante observar en la figura 3 la orientación de las moléculas en el interior del poro. En todas las configuraciones presentadas la mayoría de las moléculas se disponen paralelas a las paredes del poro debido a que, a bajas cargas de adsorbato, ésta es la posición energéticamente más favorable [18]. Este comportamiento difiere del de los líquidos cuyas moléculas no presentarían una orientación preferencial [18]. Conforme aumenta la presión en el depósito de adsorbato hasta 2 Pa, los criterios de equilibrio permiten el llenado del poro prácticamente

completo, con una densidad de fenantreno alta debida a un empaquetamiento de moléculas formando aproximadamente 4 capas. La densidad de moléculas calculada para este poro a presiones de 0.0005, 0.001, 0.1, 2 y 100 Pa es 0.01, 0.02, 1.43, 4.43 y 4.46 mmol/m<sup>3</sup> respectivamente, por lo tanto, la densidad de fenantreno de este poro es baja inicialmente y aumenta con la presión relativa para alcanzar un máximo alrededor de 2 Pa.



**Figura 4.** Densidad de fenantreno en el interior del poro dependiendo de su tamaño y de la presión parcial de fenantreno. La temperatura de adsorción son 150 °C.

**Figure 4.** Phenanthrene density in pores depending on the size and phenanthrene partial pressure. Adsorption temperature 150 °C.

En la figura 1 se observa que los poros de 17, 18 y 20 Å, aunque presentan una densidad de fenantreno mayor que los poros de menor tamaño, ésta se alcanza a presiones mayores. Por otro lado, se observa que el poro de 7 Å ha alcanzado una densidad próxima a la máxima para 2 Pa, mientras que en el caso del poro de 20 Å se necesita una presión relativa de fenantreno próxima a 10 Pa. Por lo que, para estudiar el tamaño de poro óptimo para una aplicación con una presión parcial concreta, se van a reorganizar los datos disponibles en una gráfica de la densidad de adsorbato dependiendo del tamaño de poro y su presión parcial. En la figura 4 se recoge la nueva disposición de los resultados. Se observa que cuando la presión de adsorbato es baja, sólo se equilibran moléculas en el interior de los poros estrechos, ya que se produce un mayor solapamiento de los potenciales de energía de las paredes. Para concentraciones menores de  $10^{-8}$  Pa de Fenantreno, solo habrá adsorción en poros entre 7 y 8 Å. Cuando se aumenta la presión relativa del adsorbato hasta 0.1 Pa, el intervalo de tamaño de poros aptos para su aplicación aumenta, siendo máxima la densidad de fenantreno en el interior de poros de 13 Å de tamaño. Además, el incremento en la densidad de moléculas dentro de los poros no es constante con el incremento del tamaño debido a las diferencias significativas que aparecen en la densidad de las moléculas empaquetadas cuando existe la posibilidad de introducir una capa más de adsorbato, como se explicó previamente.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede estudiar el tamaño de poro que maximiza la densidad de adsorbato en su interior en condiciones específicas. Concretamente, en la figura 4 se

puede observar que para nuestra aplicación a una temperatura de 150 °C y una presión parcial de 2 Pa, hay un máximo de densidad de fenantreno para el poro de 17 Å. Por lo tanto, un carbón activado óptimo para la retención de HAPs en gases de chimenea debería tener un tamaño principal de poro de 17 Å, aproximadamente. Este resultado está en línea con trabajos experimentales previos que señalan que los carbones con mejor comportamiento para la reducción de emisiones de HAPs, de una corriente de salida de un reactor de combustión de carbón de lecho fluidizado, son aquellos que presentan un gran desarrollo de la microporosidad. Los carbones activados estudiados con microporosidad estrecha y un diámetro principal de poro próximo al tamaño de la molécula de fenantreno (diámetro cinético 7 Å) presentaron baja capacidad de adsorción [4, 19], mientras que los que mostraron mayor capacidad de adsorción tenían un tamaño principal de poro de aproximadamente 14 Å, que es aproximadamente 2 veces el diámetro cinético molecular [20].

Este es un estudio inicial que permite entender mejor los procesos de adsorción de HAPs en poros de carbones activados más allá de la resolución de los instrumentos analíticos y realizar cálculos aproximados de tamaño de poro óptimo en distintas condiciones de presión y temperatura. No obstante, este estudio se podría completar en trabajos futuros teniendo en cuenta descripciones más detalladas del sólido carbonoso con distribución de tamaños de poro o introduciendo imperfecciones en la estructura. Además, las moléculas de adsorbato se podrían describir con cierta flexibilidad y carga electrostática o realizar cálculos para evaluar de forma detallada la capacidad de adsorción de los poros.

También por otra parte, teniendo en cuenta la aplicación del proceso de adsorción, se podría completar el estudio teniendo en cuenta mezclas de distintos HAPs, así como la presencia de otras moléculas producto de la combustión como vapor de agua o CO<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la adsorción de fenantreno en carbones activos como tecnología de control de HAPs producidos en procesos de combustión para generación de energía. Para ello se han realizado cálculos de simulación molecular de fenantreno como molécula modelo de HAPs en poros modelo de carbono en estructura de rendija. Los resultados de simulación molecular han permitido estudiar la adsorción de fenantreno formando una monocapa inicial y sucesivas capas paralelas hacia el centro del poro. También han permitido establecer los tamaños de poro favorables para la adsorción de fenantreno para una temperatura determinada y dependiendo de la presión de adsorbato. Todos los resultados obtenidos han permitido establecer un tamaño principal de poro de 17 Å como el óptimo para maximizar el rendimiento del carbón activado en las condiciones del proceso de adsorción de una corriente a 150 °C y con una concentración total de HAPs próxima a 2 Pa.

#### 5. Agradecimientos

Agradecimientos a la Universidad de Edimburgo por facilitar el acceso a sus instalaciones de computación y al Prof. Nigel Seaton que me dio la oportunidad de introducirme en el mundo de la simulación molecular.

#### 6. Bibliografía

[1] <http://www.prtr-es.es/Hidrocarburos-Aromaticos-Policiclicos-HAP,15659,11,2007.html>

[2] Li Z, Liu Y, Yang X, Xing Y, Tsai C-J, Meng M, Yang RT, Performance of mesoporous silicas and carbon in adsorptive removal of phenanthrene as a typical gaseous polycyclic aromatic hydrocarbon. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017; 239: 9-18.

[3] Dat N-D, Chang MB, Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies, *Sci. Total Environ.* 2017; 609: 682-693.

[4] Murillo R, García T, Aylón E, Callén MS, Navarro MV, López JM, Mastral AM. Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling, *Carbon* 2004; 42: 2009-2017.

[5] Li Z, Liu Y, Yang X, Xing Y, Yang Q, Yang RT, Adsorption thermodynamics and desorption properties of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons on mesoporous adsorbents. *Adsorption* 2017; 23:361-371.

[6] Sui H, Li L, Zhu X, Chen D, Wu G. Modeling the adsorption of PAH mixture in silica nanopores by molecular dynamic simulation combined with machine learning. *Chemosphere* 2016; 144: 1950-1959.

[7] Takashi A, Yang RT, New Adsorbents for Purification: Selective Removal of Aromatics, *AIChE J* 2002; 48(7): 1457-1468.

[8] Bahamon D, Vega LF, Pharmaceutical Removal from Water Effluents by Adsorption on Activated Carbons: A Monte Carlo Simulation Study, *Langmuir* 2017; 33: 11146-11155.

[9] Ahunday MG, Perez-Pellitero J, Contreras-Camacho RO, Teuler JM, Ungerer P, Mackie AD, Lachet V. Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. III. Polyaromatic and Naphthoenaromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem. B* 2005; 109: 2970-2976.

[10] Wick CD, Martin MG, Siepmann JI, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B* 2000; 104: 8008-8016.

[11] Rai N, Siepmann JI, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 10. Explicit-Hydrogen Description of Substituted Benzenes and Polycyclic Aromatic Compounds *J. Phys. Chem. B* 2013; 117: 273-288.

[12] Zhou H, Xie J, Liu B, Ban S, Molecular simulation of methane adsorption in activated carbon: the impact of pore structure and surface chemistry, *Molecular Simulation*, 2016; 42(9): 776-782.

[13] W.A. Steele. The interaction of gases with solid surfaces. Oxford: Pergamon Press; 1974.

[14] Navarro MV, Seaton NA, Mastral AM, Murillo R, Analysis of the evolution of the pore size distribution and the pore network connectivity of a porous carbon during activation, *Carbon* 2006; 44: 2281-2288.

[15] Contreras-Camacho RO, Ungerer P, boutin A, Mackie AD, Optimized Intermolecular Potential for Aromatic Hydrocarbons Based on Anisotropic United Atoms. 1. Benzene, *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 14109-14114.

[16] Aing KSW, Reporting physisorption data for gas/solid systems, *Pure Appl. Chem* 1982; 34(11): 2201-2218.

[17] Wongkoblap A, Junpirom S, Do DD, Adsorption of Lennard-Jones fluids in carbon slit pores of finite length. A computer simulation study. *Adsorption Science & Technol.* 2005; 23: 1-18.

[18] Klomkliang N, Do DD, Nicholson D, Tangsathikulchai C, Wongkoblap A, Multilayer adsorption of benzene on graphitised thermal carbon black—The importance of quadrupole and explicit hydrogen in the potential model, *Chem. Eng. Sci.* 2012; 69: 472-482.

[19] Mastral AM, García T, Callén MS, Navarro MV, Galban J, Assesment of Phenanthrene Removal from Hot Gas by Porous Carbons, *Energy Fuels* 2001; 15(1): 1-7.

[20] Mastral AM, García T, Murillo R, Callén MS, López JM, Navarro MV, Development of Efficient Adsorbent Materials for PAH Cleaning from AFBC Hot Gas, *Energy & Fuels* 2004; 18: 202-208.