

활성탄소섬유상에서 CH₄/CO₂ 혼합가스의 흡착 특성

Adsorption Characteristics of CH₄/CO₂ Mixed Gases on Activated Carbon Fibers

문 승 현* · 심 재 운

한국에너지기술연구원 청정에너지연구부
(2004년 7월 8일 접수, 2004년 10월 1일 채택)

Seung Hyun Moon* and Jae Woon Shim

Energy and Environment Research Department, Korea Institute of Energy Research

(Received 8 July 2004, accepted 1 October 2004)

Abstract

An adsorption process to recover the pure CH₄ and CO₂ from its mixture was examined. In this study, activated carbon fibers were used as a selective adsorbent. The activated carbon fibers has 78~94% micropore volume and 10.5~20.3Å narrow pore size, and showed high adsorption rate and the good selectivity for CO₂ under the ambient pressure. The ACF with high surface area showed short mass transfer zone and long breakthrough time and, its adsorption capacity depended on the microporosity. Compared with single component adsorption, the amount adsorbed CO₂ on ACF increased by the roll-up of CH₄ in mixed gases. The adsorption selectivity increased as flow rate and CO₂ concentration of mixed gases increased, showing 5.2 selectivity for 75% CO₂ concentration.

Key words : Pressure swing adsorption, Landfill gas, Carbon dioxide, Methane, Activated carbon fiber

1. 서 론

지구환경보호를 위한 노력의 일환으로 교토의정서에 이산화탄소를 비롯한 6종의 온실가스가 지정되었고, 이에 따라 관련기술의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 지구온난화에 기여하는 정도는 이산화탄소(CO₂)가 55%, 메탄(CH₄)이 15%의 순서로서 현재의 온실가스 저감 기술은 이산화탄소와 메탄을 대상으로 집중 개발되고 있다. 폐기물 매립지 가스(Land

Fill Gas, LFG), 원료 천연가스 및 발효가스 등에는 이산화탄소와 메탄가스가 혼합되어 있으므로 이를 대기 중에 방출할 수 없다. 이러한 혼합가스를 단순 연소시킬 경우에는 연소효율이 감소하고 연소안정성이 저하되는 문제가 있으므로 메탄과 이산화탄소를 분리해야 한다.

메탄과 이산화탄소를 분리, 회수하는 기술로는 흡수법, 증류법 등의 습식법과 막분리법 등의 건식법이 연구되고 있으나, 설비비와 운전비가 많이 소요되고, 제품 순도를 높이는데 한계가 있다는 단점이 있다. 반면, 흡착원리를 이용한 흡착공정은 적은 투자비와 에너지 비용, 적절한 흡착제의 선택에 의해 고순도의

* Corresponding author
Tel : +82-(0)42-860-3221, E-mail : shmoon@kier.re.kr

제품을 얻을 수 있다는 장점이 있다(Ruthven *et al.*, 1994; Yang, 1987).

흡착공정의 흡착제로는 일반적으로 활성탄과 제올라이트 등이 사용되고 있는데, 최근에 대두되고 있는 활성탄소섬유(ACF: Activated Carbon Fibers)는 높은 비표면적과 규칙적으로 발달된 표면의 미세기공으로 인해 기존의 활성탄보다 빠른 흡착속도와 높은 흡착능을 보인다는 점에서 액상 혹은 기상 흡착공정에 새로운 흡착제로서 연구되고 있다(Fung, 1993; Quinn and Macdonald, 1992; Ryu, 1990). 활성탄소섬유의 미세기공은 수 Å ~ 수십 Å에 불과한 slit형태의 기공으로서, 기공의 폭보다 작은 기체분자만 선택적으로 흡착한다는 장점이 있다. 즉, 직선형인 CO₂분자는 통과하고 사면체 구조를 가지는 CH₄분자는 통과하기 어려운 기공을 활용하는 것이다. Mochida *et al.* (1995)은 원료 천연가스로부터 이산화탄소를 분리하기 위하여 상용의 분자체 탄소를 batch type의 반응기에 적용하였고, 이로부터 고순도 CO₂를 선택적으로 분리할 수 있음을 보였다. Burchel *et al.* (1997)은 탄소섬유를 이용하여 이산화탄소와 황화수소의 분리를 수행하였고, Villar-Rodil *et al.* (2002)은 활성탄소섬유를 산소분리에 적용하는 등 많은 연구가 수행되고 있다. 그러나 이들 연구는 단일성분의 가스 각각에 대하여 batch type의 반응기에서 흡착동온선을 구하는데 그치고 있어 실용화를 위해서는 혼합 가스에 대한 연속

흐름 반응기에서의 흡착특성을 파악할 필요가 있다.

본 연구에서는 대표적 온실가스인 메탄과 이산화탄소가 혼합된 가스로부터 각각의 가스를 고순도로 회수하는 흡착 공정에 활성탄소섬유를 흡착제로 이용하였으며, 연속흐름형 반응기(Plug Flow Reactor, PFR)에서 이산화탄소와 메탄이 동시에 존재하는 흡착 시스템에 대하여 흡착특성을 조사하였다. 또한, 단일 성분 흡착과의 비교를 통해 운전 조건에 따른 메탄과 이산화탄소의 흡착 능력, 흡착 특성 및 선택도를 조사하고 흡착탑의 재생시 탈착 가스의 순도와 회수율을 높이기 위한 흡착 조건도 도출하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험재료 및 장치

실험에 사용된 흡착제는 일본 Osaka gas 사에서 제조된 pitch계 섬유상 활성탄(Activated Carbon Fibers, ACFs)으로, 비표면적과 기공부피 등이 다른 네 종류의 것(이하 OG-A7, OG-A10, OG-A15, OG-A20)이다. ACF는 제공된 상태 그대로를 110°C의 진공 건조 오븐에서 24시간 건조하여 흡착에 사용하였다. 77 K에서 질소 흡착을 통해 측정된 이물시료에 대한 특성을 표 1에 나타내었다.

고정층 흡착 장치는 그림 1에 나타내었다. 흡착탑은 내경 4cm, 길이 18cm인 유리관을 사용하였으며,

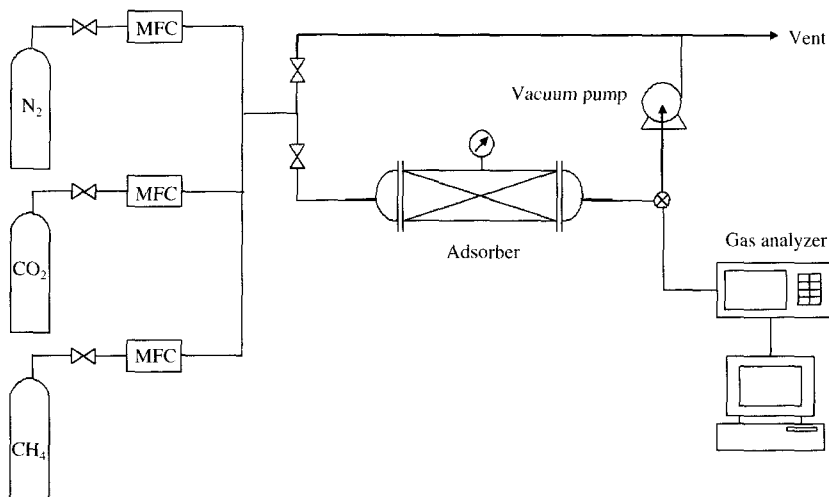


Fig. 1. Schematic diagram of PSA process.

15~20 g의 활성탄소섬유를 충전밀도가 일정하도록 약 10~13.3 cm로 충전하였다. 흡착탑의 입구 및 출구 부분에 다공관을 설치하여 도입 기체가 충분히 분산되도록 하였으며, 흡착탑의 각 지점에서 온도구배를 측정하기 위하여 탑 상단에서부터 2.5 cm 간격으로 5개의 열전대를 설치하였다.

2.2 CH₄ 및 CO₂ 흡착 실험

흡착질로 사용된 CH₄ 및 CO₂ 가스는 순도 99.99%로서, 질소를 balance로 하고 반응기(흡착탑)에 유입되기 전에 혼합되어 원하는 농도로 조절되었다. 유량은 MFC를 통하여 조절되었고, 흡착 실험은 상온, 1 기압 하에서 0.6~0.9 l/min의 유속으로 수행되었다. 입구 및 출구에서의 기체 농도는 CH₄/CO₂ 가스분석기(Siemens Co. Ltd., ULTRAMAT6, Karlsruhe)로 연속 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ACF의 기공구조 특성

질소 흡착을 통하여 측정된 활성탄소섬유의 구조적 특성을 표 1에 요약하였다. 활성탄소섬유의 미세공 부피 및 평균 기공 크기와 같은 미세공의 특성 값들은 Dubinin-Radushkevich 식과 t-method(Gregg and Sing, 1982)를 질소 흡착 결과에 적용하여 구하였다. 활성탄소섬유의 전체 기공 부피에서 micropore가 차지하는 기공 부피는 78~94%로 매우 작은 기공들이 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있으며, 4종류의 활성탄소섬유 중 비표면적은 OG-A20이 가장 컸음에도 micropore가 차지하는 비율은 가장 작은 것으로 나타났다. 이는 활성탄섬유를 제조하는 과정에서의 활성화 조건이 다르기 때문이라 생각된다. Ryu(1990)와 Ehrburger *et al.* (1990)에 의하면 활성화 온도를 높이거나 시간을 증가시켜 Burn-off(%)

를 증가시키면 비표면적과 총 세공 부피는 증가하며, 일부 미세공들이 합쳐져서 다소 큰 미세공들이 생성된다고 하였다. 이산화탄소와 메탄의 kinetic diameter가 각각 3.3 Å, 3.8 Å이고 끓는 점이 -78.5°C, -161.5°C인 점으로 미루어 볼 때 본 연구에서 사용한 4종류의 ACF는 흡착하고자 하는 기체의 3~6배에 해당하는 크기의 기공을 보유하여 micropore filling condensation이 일어날 수 있는 조건에 부합한 것으로 판명되었다.

3.2 ACF의 종류에 따른 CH₄/CO₂ 흡착 특성

그림 2는 제공된 그대로의 4종류의 활성탄소섬유를 이용하여 단일성분일 때의 CH₄ 및 CO₂ 그리고, 혼합된 상태의 50% CH₄/CO₂를 흡착시킨 결과로서 실온, 1 atm 하에서 수행되었다. 활성탄과 마찬가지로 활성탄소섬유도 활성온도, 활성가스, 원료물질에 따라 다양한 세공구조와 비표면적을 갖게 되므로(Ryu, 1990), 메탄과 이산화탄소의 흡착에 대한 흡착제의 구조적 성질이 미치는 영향을 보고자한 것이다. 표 1의 결과를 보면 OG-A7에서 OG-A20로 갈수록 비표면적과 평균세공크기가 증가하고 있다는 것을 알 수 있는데, 그림 2(a)의 CO₂에 대한 흡착결과도 ACF의 비표면적이 클수록 파과시간이 길어지고 파과곡선의 기울기가 급격해져 흡착대가 짧아짐을 보여주고 있다. 그림 2(b)의 CH₄에 대한 흡착결과도 ACF의 비표면적이 클수록 파과시간이 길어지고 기울기가 급격해져 CO₂의 결과와 동일한 경향을 나타내었다. 그러나, 같은 종류의 ACF에 대해 CH₄의 파과시간은 CO₂의 경우와 비교해 빨리 나타나고 있음을 알 수 있는데, OG-A20의 경우 파과시간이 CO₂와 CH₄에 대해 각각 2분, 1분으로 Mochida *et al.* (1995)의 결과와 마찬가지로 CH₄의 흡착량이 CO₂의 50% 정도인 것으로 나타났다. 따라서, 두 가스가 혼합되었을 때의 흡착량은 CO₂가 2배 이상일 것으로 예측된다. 그런데 이산화탄소의 경우, 비표면적이 상대적으로 작은 OG-A7, OG-A10에서 파과곡선의 늘어짐 현상과 포화흡착(유입 농도의 95% 되는 점)에서의 단위 흡착제에 대한 흡착량이 각각 42, 40 cc/g으로 OG-A15와 OG-A20의 39, 37 cc/g 보다 상대적으로 약간 높았다. 메탄의 경우도 비슷한 경향을 보였는데 이러한 결과는 각 ACF의 micropore 부피비의 경향을 따른다고 할 수 있다. 즉, 비표면적이 작

Table 1. Properties of pitch-based ACFs.

ACF	Item surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	Micropore volume (cc/g)	Pore diameter (Å)
OG-A7	690	0.35	0.33	10.5
OG-A10	1210	0.5	0.44	16.4
OG-A15	1462	0.7	0.59	19.4
OG-A20	1914	1.06	0.83	20.3

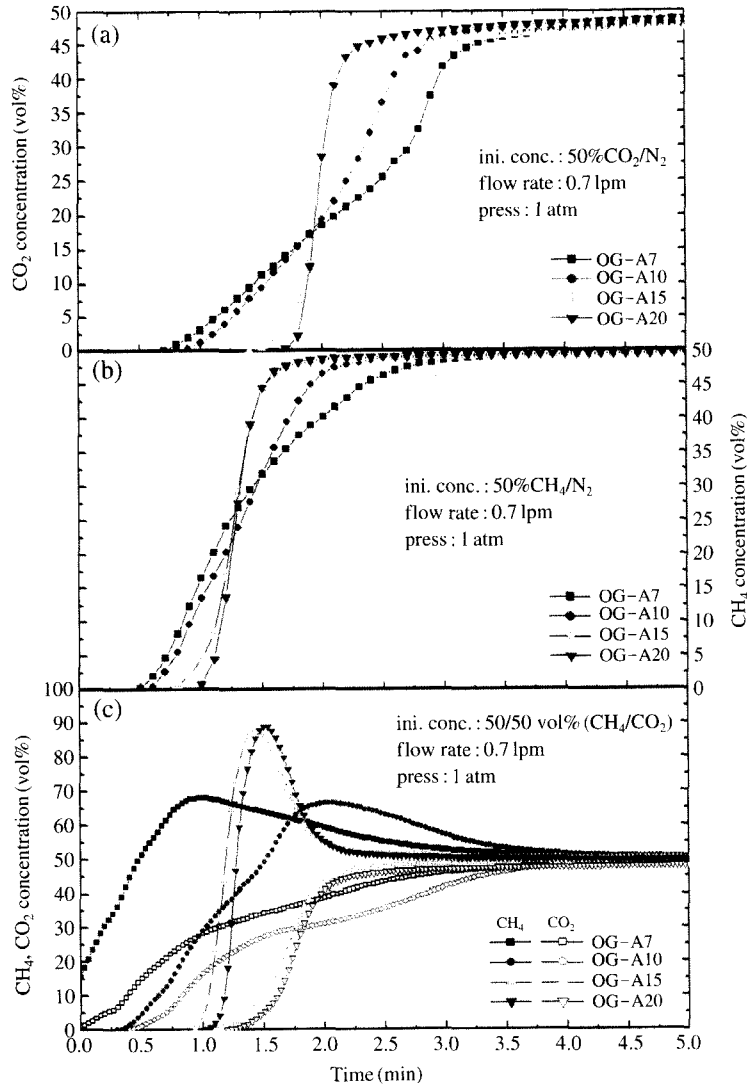


Fig. 2. Breakthrough curves of various as-received ACFs, (a) CO₂, (b) CH₄, (c) mixed gases.

은 활성탄소섬유에 존재하는 micropore의 비율이 비표면적이 큰 활성탄소섬유보다 크기 때문으로 생각된다. 다른 연구 결과(Alcaniz-Monge *et al.*, 1997)에서처럼 활성탄소섬유에는 77K에서의 질소 흡착으로는 측정될 수 없는 매우 작은 기공(0.7nm 이하의 기공크기)이 존재하고 이들 supermicropore에 이산화탄소가 흡착될 수 있다면, 본 실험에서의 이산화탄소 흡착량은 microporosity가 높은 흡착제 일수록 높을

것으로 판단된다. 또한, 그림 2의 흡착시 파과곡선의 늘어짐 현상은 이들 supermicropore에서 나타나는 느린 확산속도로 인한 흡착질의 확산저항이 존재한다는 것을 보여주는 것이라 사료된다.

그림 2(c)의 혼합가스에 대한 흡착결과도 단일 성분으로 흡착되었을 때와 유사하게 ACF의 비표면적이 클수록 파과시간이 길어지고 기울기가 급격해지는 것으로 나타났다. 그러나, 단일 성분 흡착 경향과

달리 CH₄의 파과곡선은 흡착이 진행되면서 일정시간이 지나면 유출 농도가 유입농도보다 급격히 증가하는 농도초과(roll-up) 현상(Yang, 1987)을 보였다. 이는 상대적 흡착 친화도 차이로 인한 CH₄와 CO₂의 ACF 표면의 흡착점에 대한 경쟁흡착의 결과로, 약흡착질로 채워진 기공에 강흡착질이 흡착되면서 약흡착질이 탈착되어 유출 농도가 증가한 것으로 생각된다. 따라서, roll-up 현상을 보인 CH₄에 비해 CO₂가 ACF에 좀 더 강하게 흡착되어 있을 것으로 판단된다. Roll-up 현상은 기공의 크기가 클수록 더욱 크게 나타나는데 앞에서 언급한 바와 같이 A7과 A10에 존재하는 supermicropore에 흡착된 CH₄는 흡착과 마찬가지로 탈착도 어려우므로 추가로 흡착되는 CO₂에 의하여 쉽게 탈착하지 않기 때문인 것으로 판단된다.

그림 3은 단일 성분 흡착과 혼합가스 흡착과의 흡착량 비교를 위해 그림 2의 흡착 결과를 근거로 유출 농도가 유입 농도의 5%와 95% 되는 점에서의 흡

착량을 각각 계산한 결과를 나타낸 것이다. 그림 3(a)의 농도 5% 즉, 파과점에서 계산된 흡착량은 약흡착질 성분의 roll-up 현상을 고려한 것이 아니므로 혼합 가스 흡착시 각각의 가스에 대한 ACF의 흡착능을 나타낸 것이라 할 수 있는데, 비표면적이 커질수록 단위 흡착제에 대한 흡착량이 증가하였으며, CH₄보다 CO₂의 흡착량이 상대적으로 높다는 것을 확인하였다. 이러한 경향은 그림 3(b)의 결과에서 보듯이 흡착이 더욱 진행될수록 이미 흡착된 CH₄가 CO₂로 대체되면서 흡착탑이 CO₂로 포화되어 탑내의 CO₂의 순도를 높이는 결과를 가져오게 된다. 특히, 파과점에서 혼합가스의 총 흡착량이 단일성분에 대한 흡착량 보다 크게 나타나 혼합시의 흡착효율이 더 높은 것으로 보이는데, 이는 단일성분 흡착시 농도를 조절하기 위해 사용된 질소의 흡착량이 상당히 크다는 것을 반증한 결과라 생각된다. 즉, 활성탄에 대한 압력에 따른 연소가스의 흡착등은 결과(Kim *et al.*, 1998)를 보면, 질소의 흡착량이 고압보다는 상대적으로 낮은 압력에서 많기 때문이다. 또한, 그림 3의 결과를 근거로 한 흡착량 대비 CH₄에 대한 CO₂의 선택도는 유출 농도 5%, 95%에서 4종류의 활성탄소섬유에 대해 각각 57%, 70~78%로 파과점에서 보다 포화흡착시 높은 것으로 나타났으므로, 흡착된 CO₂의 회수율과 순도를 높이기 위해서는 포화흡착 시점에서 탈착을 수행하는 것이 유리하리라 생각된다.

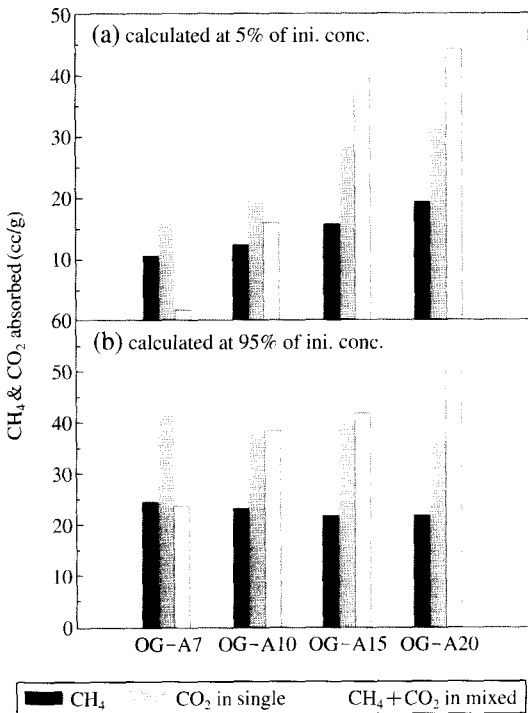


Fig. 3. Adsorbed volume of CH₄ and CO₂ with various as-received ACFs for single and mixed gases.

3.3 유입유속과 농도의 영향

일반적으로 흡착되는 분자가 대기공에서 미세기공으로 이어지는 2원적(bidispersion) 흡착경로를 갖는 활성탄과 같은 흡착제의 경우에는 경막에 의한 확산 저항에 의해 탑내의 유속이 낮아질수록 흡착탑을 포화시키기 어렵기 때문에 파과곡선의 늘어짐 현상이 발생하여 흡착탑의 효율을 저하시키는 원인이 된다(Yang, 1987). 따라서, 적절한 유속의 선택은 실제 흡착탑의 흡착 효율을 증가시키게 되므로 매우 중요하다고 할 수 있다. 실험에 사용된 ACF 중 가장 파과시간이 길고 흡착대가 짧았던 OG-A20을 이용하여 혼합시의 유속에 따른 영향을 조사하고자 같은 농도로 혼합된 50% CO₂/CH₄를 유속을 달리하여 흡착시킨 결과를 그림 4(a)에 보였다. 유속이 달라져도 CH₄에 의한 roll-up과 파과곡선의 형태는 거의 동일하였으며, 유량이 증가할수록 파과시간은 짧아지지만

유입농도의 5%에서 구한 파과시간은 0.9, 0.8, 0.7, 0.6 l/min의 유속에 대해 각각 98, 108, 120, 132초로 증가하였다. 이는 흡착질의 유입 유량이 높아지면서 흡착탑의 단위 시간당 처리량이 증가하기 때문이다. 그런데, 각 유속에 대한 흡착량을 비교 계산한 그림 4(b)의 결과를 보면, 파과곡선을 정형농도분포를 가정하여 상대농도비가 유입농도의 95%가 되는 점에서의 시간을 취하여 계산된 흡착량은 CO₂의 경우 최소 37 cc/g에서 최대 43 cc/g으로, CH₄의 경우 최소 20 cc/g에서 25 cc/g로 유속이 증가할수록 약간 증가하였다. 또한, 흡착량으로부터 계산된 CH₄에 대한 CO₂의 선택도가 거의 일정한 것으로 보아 유속 증가에 따른 흡착량 증가는 어느 한 기체의 영향에 의한 것이 아님을 알 수 있다. 따라서, 매우 낮은 유속

에서는 흡착제 표면의 경막에 의한 확산저항이 약간 존재하는 것으로 생각되므로, 본 실험 조건에서 흡착탑의 효율을 극대화시키기 위해서는 처리 유량을 0.8 l/min 이상으로 하는 것이 적절하다고 판단된다.

실제 흡착공정상에서 흡착탑에 유입되는 가스의 농도는 일정하게 유지되기 어려우므로, 흡착질의 농도에 의한 확산을 메카니즘으로 하는 흡착과정은 흡착질의 농도에 따라서 흡착 효율이 결정된다고 할 수 있다. 또한, 혼합가스의 흡착이 단일성분의 흡착과 달리 서로간의 경쟁흡착으로 인해 흡착제의 선택도나 흡착탑의 흡착 효율을 결정한다는 점에서 흡착시 유입 농도의 결정은 매우 중요한 요인이라 할 수 있다. 그림 5(a)는 혼합 가스의 농도에 따른 흡착 효과를 조사하고자 일정한 유속에서 CH₄/CO₂의 농도를 달

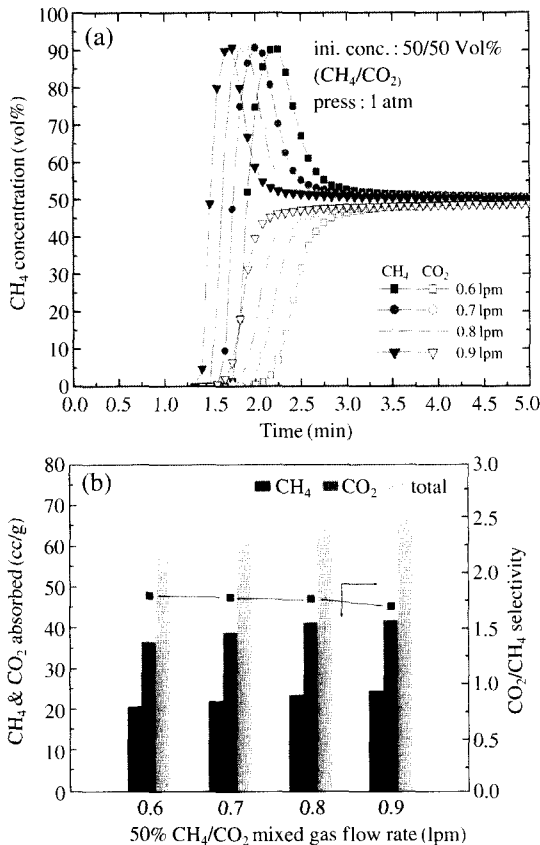


Fig. 4. Breakthrough curves (a) and amount of adsorption (b) of OG-A20 ACFs as a function of flow rate of mixed gases.

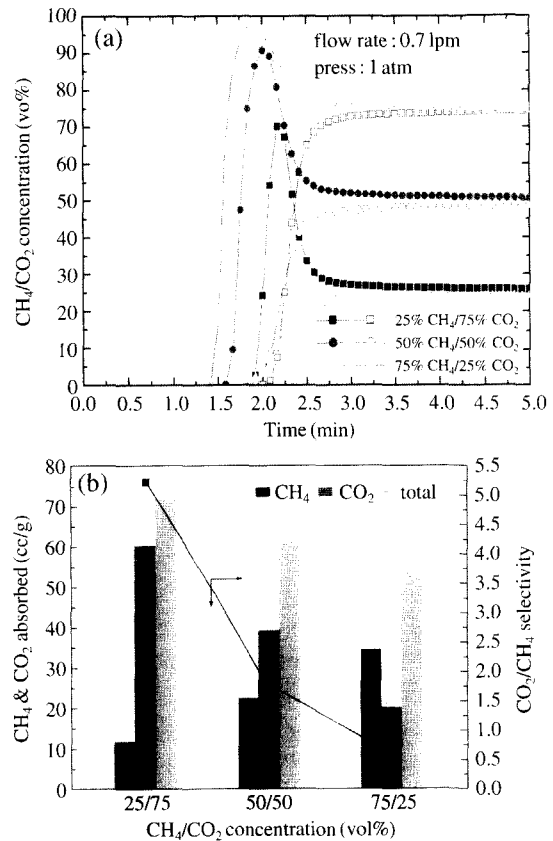


Fig. 5. Breakthrough curves (a) and amount of adsorption (b) of OG-A20 ACFs as a function of inlet concentration of mixed gases.

리하여 OG-A20에 흡착시킨 결과로 상압에서 CH₄/CO₂의 유입농도비를 25/75, 50/50, 75/25로 달리 하였을 때로 CO₂의 농도를 높게 하면 상대적으로 CH₄의 농도는 낮게 구성된다. 혼합기체의 상대 농도를 변화시킨 결과, 유입농도 중 CH₄가 증가하면 CH₄의 파과점이 빨리 나타나면서 roll-up이 감소하였으나, 상대적으로 유입농도가 감소하는 CO₂의 파과곡선은 CH₄ 농도가 증가할수록 높아지고 파과시간이 빨리 나타났다. 흡착공정은 흡착질의 농도를 추진력으로 하는 확산현상이기 때문에, 흡착질의 농도가 높을수록 흡착에 유리하게 된다. 즉, 일정한 온도에서 기체의 농도는 압력과 물분율에 의해 결정되는데, 본 실험에서는 압력이 일정하므로 흡착탑의 파과시간은 CH₄와 CO₂의 물분율에 의존하게 되므로, 기체의 농도가 높을수록 파과시간이 빨리 나타나는 것으로 생각된다. 그러나, 그림 5(b)를 보면 CO₂에 비해 약흡착질인 CH₄는 농도의 증가율에 비해 흡착량의 증가비가 낮은 것으로 보인다. 즉, CH₄의 유입농도가 25, 50, 75%일 때의 흡착량 대비 CH₄에 대한 CO₂의 흡착선택도는 각각 5.2, 1.8, 0.6으로 CO₂의 영향이 더 큰 것으로 나타났다. 따라서, 탈착시 얻어지는 생산물의 순도를 높이기 위해서는 혼합 기체 중 CO₂의 농도를 상대적으로 높게 유지하는 것이 유리함을 알 수 있다.

4. 결 론

대표적 온실가스인 CH₄ 및 CO₂가 혼합된 상태에서 CO₂를 선택적으로 분리, 회수하기 위하여 섬유상 활성탄을 이용한 흡착 공정을 비교, 분석하였다. 활성탄소섬유는 평균 10.5~20.3 Å 범위의 매우 작은 기공들이 고르게 분포되어 있어 상압 하에서도 메탄과 이산화탄소에 대해 빠른 흡착속도와 높은 흡착량을 보여주었으며, 상대적으로 비표면적이 큰 ACF 일수록 긴 파과시간을 나타내었다. 활성탄소섬유의 이산화탄소에 선택도는 단일성분 흡착시 보다 혼합 상태에서 높았는데, 이는 기흡착된 메탄이 탈착되면서 이산화탄소가 흡착되었기 때문으로 메탄이 이산화탄소에 비해 약흡착질임을 알 수 있었다. 또한, 흡착량 대비 CH₄에 대한 CO₂의 선택도는 유출 농도 5%, 95%에서 4종류의 활성탄소섬유에 대해 각각 57%, 70~

78%로 파과점에서 보다 포화흡착시 높은 것으로 나타나 파과점에서 보다는 완전 포화되었을 때 흡착탑을 재생하는 것이 분리도를 높이는데 유리할 것으로 생각된다. 혼합 가스의 유속이 달라져도 CH₄에 의한 roll-up과 파과곡선의 형태는 거의 동일하였으나, 공급 가스의 유속이 빠를수록 흡착량은 증가하였다. 따라서, 매우 낮은 유속에서는 흡착제 표면의 경막에 의한 확산저항이 약간 존재하는 것으로 생각되므로, 처리 유량을 크게 하는 것이 흡착탑의 효율을 극대화시킬 것으로 판단된다. 유입농도 중 CH₄의 비가 증가하면 CH₄의 파과점이 빨리 나타나면서 roll-up이 감소하였으나 상대적으로 유입농도가 감소하는 CO₂의 파과곡선은 높아지고 파과시간이 빨리 나타났다. 그러나, CH₄는 농도의 증가율에 비해 흡착량의 증가비가 낮았고 CO₂의 농도가 높을수록 ACF의 CO₂/CH₄ 선택도가 증가하여 분리에 유리하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소저감 및 처리기술개발사업단의 연구비지원(M102KP010001-02K1601-03110)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- Alcaniz-Monge, J., M.A. Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano (1997) Methane storage in activated carbon fibres, *Carbon*, 35, 291-297.
- Burchell, T.D., R.R. Judkins, M.R. Rogers, and A.M. Williams (1997) A novel process and material for the separation of carbon dioxide and hydrogen sulfide gas mixtures, *Carbon*, 35, 1279-1294.
- Ehrburger, P., S.K. Ryu, B.S. Rhee, J.K. Lee, D.W. Lee, and N. Puset (1990) Proceeding of International Carbon Conference, Paris, 96.
- Fung, A.W.P. (1993) Raman scattering and electrical conductivity in highly disordered activated carbon fibres by air oxidation, *J. Mat. Res.*, 31, 489-500.
- Gregg, S.J. and K.S.W. Sing (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, New York.

- 195pp.
- Kim, Y.C., Y.K. Yeo, H.U. Lee, and H.K. Song (1998) Simulation of PSA process for CO₂ recovery from flue gas, *화학공학회지*, 36, 562-570.
- Mochida, I., S. Yatsunami, Y. Kawabuchi, and Y. Nakayama (1995) Influence of heat-treatment on the selective adsorption of CO₂ in a model natural gas over molecular sieve carbons, *Carbon*, 33, 1611-1619.
- Quinn, D.F. and J.A. Macdonald (1992) Natural gas storage, *Carbon*, 30, 1097-1103.
- Ryu, S.K. (1990) Porosity of activated carbon fibers, *High Temperature -High Pressure*, 22, 345-354.
- Ruthven, D.M., S. Farooq, and K.S. Knaebel (1994) *Pressure Swing Adsorption*, VCH, New York.
- Villar-Rodil, S., A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon (2002) "Carbon molecular sieves for air separation from nomex aramid fibers", *J. Colloid. Interface Sci.*, 254, 414-416.
- Yang, R.T. (1987) *Gas Separation by Adsorption Process*, Butterworths, Boston.