

바이오가스의 CH₄, CO₂의 분리방법 연구

이택홍[†], 김재영*, 장세훈**, 이효석***, 최익환****

*호서대학교 화학공학과, **조선기기(주), ***(주)테라텍, ****(사)한국에너지진단전문기관협회

A Study for Separation of CH₄ and CO₂ from Biogas

TAECKHONG LEE[†], JAEYOUNG KIM*, SAEHUN CHANG**, HYOSUK LEE***, IKHWAN CHOI****

*Dept. of Chemical Engineering, Hoseo Univ., 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Choongnam, 336-795, Korea

**Chosun Instrument, Inc., 197-46, Guro 3 dong, Guro-gu, Seoul, 152-848, Korea

***Tera Tech Co., Ltd., 529, Yongdu-ri, Gongdo-eup, Anseong-si, Gyeonggi-do, 456-821, Korea

****Korea Association of Specialized Energy Audit Agency 17-1, Juan-dong, Nam-gu, Incheon, 402-205, Korea

ABSTRACT

This paper is studying the selective separation of methane and carbon dioxide which are the main ingredients of biogas. Adsorption performance of molecular sieve 13x for carbon dioxide seems to be reasonable. In this experiments carbon dioxide contains about 3~5 ppm of methane and it is impossible to obtain high purity carbon dioxide. Applying the low temperature technique, it is possible to separate methane and carbon dioxide from bio gas. PRO II simulation shows results a small change of liquefaction temperatures and no difference with the used thermodynamic models. Applying low temperature technique, It is possible to separate carbon dioxide and methane from biogas.

KEY WORDS : Biogas(바이오가스), Adsorption(흡착), Desorption(탈착), Separation(분리), Carbon dioxide(이산화탄소), Methane(메탄)

1. 서 론

런던의정서 및 해양오염방지법 등 국내외 법규 및 협약에 의하여 축산폐기물의 해양투기가 원천적으로 금지될 예정에 있음에 따라 축산 폐기물을 처리하는 방법에 대한 다양한 연구가 진행 중에 있다. 축산 폐기물의 경우 환경적인 측면에서 악취,

오염의 문제점을 안고 있다. 일반적인 처리 방법으로는 현재까지 처리비용이 저렴한 매립, 해양투기가 소각하는 방법에 비해 선호되고 있으나 규제에 따른 새로운 처리 기술이 요구되고 있다. 가축분뇨와 같은 축산 폐기물의 발생량은 2006년 연간 약 6,150 만톤에 이르고 있다¹⁾. 이중 80% 이상이 자원화 되어 재순환되고 있으며, 대부분 퇴비나 사료의 형태로 생산되고 있다. 퇴비나 사료로 생산하는 방법은 에너지와 퇴비의 형태로 전환하는 방법에 비

[†]Corresponding author : taecklee@hoseo.edu

[접수일 : 2010.1.14 수정일 : 2010.2.8 게재확정일 : 2010.2.16]

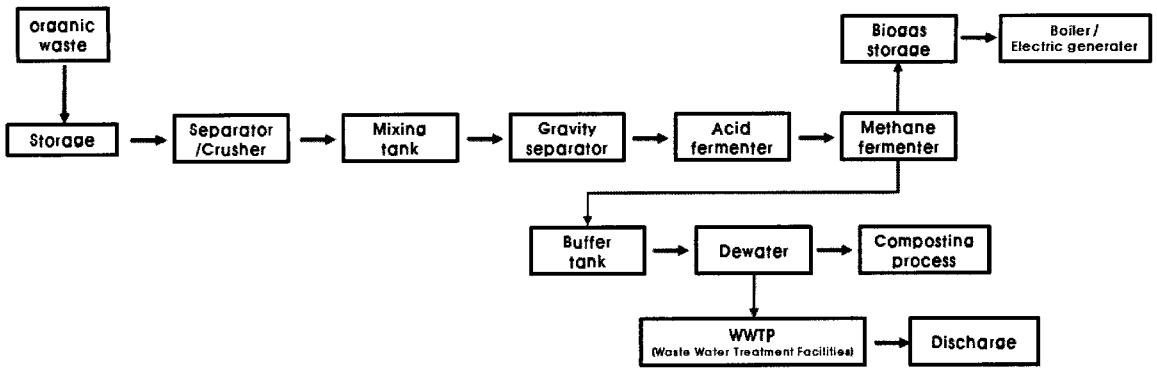


Fig. 1 Flow diagram of anaerobic digestion process.

해 환경에 미치는 악영향이 높은 것으로 알려짐에 따라 제 2의 오염원으로 작용하는 부작용을 낳고 있다.

이에 따라 재생에너지에 대한 관심의 급증으로 유기성폐기물을 활용한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 이중 축산폐기물의 바이오가스화 및 유기성 폐수의 미생물 이용 수소제조기술에 대한 연구들이 활발히 진행 중에 있다^{1,2)}.

바이오가스화는 고농도로 농축된 유기성의 축산 폐기물을 활용하여 대체 연료로 활용이 가능한 CH₄가 함유된 합성가스의 형태로 생산하는 기술이다. 일반적인 혐기성 소화를 통하여 CH₄를 생산하며, 총괄 흐름도는 Fig. 1과 같다. 혐기성소화 공정은 크게 전처리 공정, 혐기성 소화공정(2상 발효법은 산발효 공정과 메탄발효 공정으로 분리), 가스포집 및 정제공정, 고형물 자원화공정으로 구분된다. 실제적으로 혐기성 소화공정을 설치하고 가동하는 과정에 있어서 중요한 곳은 혐기성 소화공정이며, 대부분 혐기성 소화공정의 설계 및 구성요소에 따라 종류가 구분된다.

축산폐기물의 종류 및 혐기성 소화기술에 따라 CH₄의 함량이 다르지만, 일반적으로 60~65%의 CH₄와 35~45%의 CO₂를 얻을 수 있는 것으로 알려지고 있다³⁾. 충남 청양의 여양농장과 같은 일반적인 국내 바이오가스 플랜트에서는 CH₄의 발생농도가 45~55% 정도 인 것으로 알려지고 있다.

현재 국내에 가동 중인 바이오가스 생산시설은

주로 전력생산에 주로 이용되고 있다. 이는 사용처 측에서 정부가 지원하는 발전차액지원제도의 수혜를 받기위해서이다. 발전차액지원제도의 지원 금액은 150kW 이상의 경우 72.73원, 150kW 미만의 경우 85.71원을 적용받고 있다⁴⁾. 그러나 운영만 등이 분석한 바이오가스 시설의 경영성과 분석 결과 현재의 발전단가로는 적자운영이 불가피한 것으로 분석된다¹⁾.

본 연구에서는 바이오가스의 전력생산 보다는 바이오가스 중의 CH₄와 CO₂의 선택적 분리 기술에 대한 검토 및 분리된 CH₄와 CO₂를 정제하여 산업용 가스로 활용하는 방안에 대해 기본적인 경제성을 검토하고자 한다.

2. 바이오가스 분리기술의 검토

바이오가스 중 약 45~55%를 차지하고 있는 CO₂는 무색, 무미, 무취의 기체로 일반 대기 중에 0.03% 정도 존재하며 지구 온난화가스 가운데 55%를 차지하고 있다. 이러한 CO₂ 배출량을 감소시키기 위해서 대체에너지 개발 및 발생원에 실제 적용 가능한 흡착, 흡수, 분리 공정 등에 대한 연구들이 진행 중에 있다⁵⁾.

2.1 흡착법 및 흡수법

흡착법은 에너지 소비가 적고 흡착제를 회수하여 다시 사용할 수 있기 때문에 경제적인 CO₂ 분리

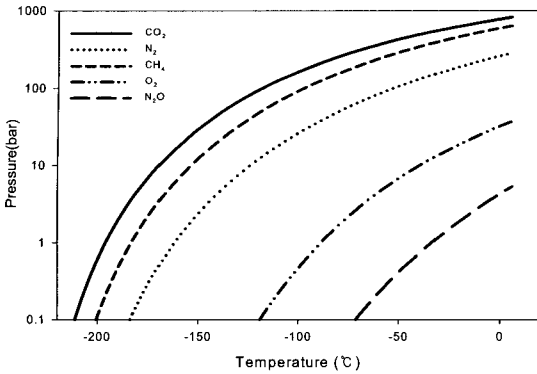


Fig. 2 P-T diagram of variable gases.

기술로 평가되고 있다. 특히 활성탄 및 제올라이트는 CO₂의 분리 공정에 가장 많이 적용되는 대표적인 흡착 소재이다. 제올라이트는 결정성 알루미늄 실리케이트로서 단일 크기의 미세공을 가지고 있어 친수성, 극성분자에 대한 우수한 흡착성능을 나타낸다⁶⁾.

활성탄을 활용한 CO₂ 흡착분리의 가능성은 국내에서도 상세한 연구결과를 발표 한 적이 있다⁶⁾. X 형태의 제올라이트가 CO₂를 흡착할 수 있다는 연구는 Calleja 등에 의해 제시된 적이 있으며⁷⁾, Walton 등에 의해 심층적으로 그 메카니즘이 연구되기도 하였다⁸⁾. 대형 보일러에 발생하는 고온 가스를 대상으로 Kubota 등이 보다 실질적인 상용 가능성을 타진한 연구를 발표하기도 하였다⁹⁾.

비교적 효율이 높은 것으로 알려져 있는 CO₂ 흡수기술은 물리·화학적으로 CO₂와 결합력이 있는 흡수제를 이용하며, 흡수·탈거의 반복공정을 통하여 CO₂를 선택적으로 분리하는 기술이다. 연소배기 가스라 같이 CO₂의 농도가 낮은 경우에는 화학흡수법이 적합하며, 물리적 흡수법은 CO₂의 농도가 높은 설비에서 유리한 것으로 보고되고 있다¹⁰⁾.

2.2 저온분리법

화학 공정모사기인 aspen plus(aspen tech)를 시뮬레이션 하여 구한 각종 가스들의 증기압 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

바이오가스의 주요 조성인 CH₄와 CO₂는 Fig. 2와 같이 비점의 차이가 크게 나는 유체로서 액화를 시켜 증류공정을 통해 CH₄와 CO₂의 분리가 가능할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 온도 및 압력의 넓은 범위에 걸친 PVT 거동을 묘사하기 위해 vapor와 liquid에 적용이 가능한 포괄적인 3차 상태방정식(cubic equation of state)을 선정하고, 열량계산을 통해 저온 분리의 가능성을 확인하고자 하였다.

3. 연구방법

3.1 이론적 배경

흡착은 흡착제의 표면과 흡착질이 물리적 또는 화학적인 인력에 의하여 결합하는 현상을 말하는 것으로 혼합된 흡착질로부터 일정 성분을 선택적으로 분리 또는 정제할 때에 이용되는 방법으로 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구분되어 진다. 물리적 흡착은 다중흡착을 이루는 최종 흡착 종결 시간이 지연되며 흡착온도가 낮을수록 흡착량이 증가하는 것으로 보고되고 있다¹¹⁾.

반면, 화학적 흡착은 대부분의 화학반응처럼 활성화를 필요로 하고, 단일흡착만을 발생시키며 물리 흡착과는 달리 온도가 높을수록 활성탄 표면에 침착된 물질과 CO₂간의 충돌분율이 증가하게 된다¹¹⁾.

고정층 흡착층의 파과특성은 동일한 유속일 때 흡착질의 유출점은 원료가스의 농도가 높을수록 빨라지고, 원료가스의 유속이 증가하게 되면 식 (1)과 같이 레이놀즈수가 증가한다. 이로 인해 기체막에서의 물질전달계수가 커지며 흡착가스가 흡착제에 흡착되어 평형에 도달하는 시간을 단축시키므로 흡착가스의 파과점은 흡착가스의 유량이 증가할수록 빨라지게 된다. 여기서 Re 는 레이놀즈 수, ρ 는 가스의 밀도(kg/m³), V 는 가스 유속(m/s), D 는 흡착타워(반응용기) 직경(m), ν 는 동점성계수(cm²/s)이다.

$$Re = \rho \frac{VD}{\mu} = \frac{VD}{\nu} \quad (1)$$

고정층 반응기를 이용한 실험결과로 얻어진 파과곡선 으로부터 단위 흡착제당 흡착질의 흡착량은 파과곡선과 $C/C_0 = 1$ 인 곡선 사이의 면적으로부터 얻을 수 있다. 여기서 F 는 용질의 공급속도 ($F = U_0 \cdot C_0 \cdot A$) (g/s), U_0 는 공급가스의 유속(cm/s), C_0 는 공급가스의 농도(mg/m³), A 는 층의 단면적(cm²), ρ 는 흡착 층의 밀도(g/cm³), L 은 흡착컬럼의 길이(cm), t^* 는 초기농도를 그대로 배출 시킬 때까지의 시간이다.

흡착제의 포화용량 W_{sat} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

흡착제의 포화용량

$$= \frac{\text{평형에 도달했을 때 단의 면적당 흡착된 용질의 질량}}{\text{흡착층 단위 면적당 흡착제의 질량}}$$

따라서 W_{sat} 는 식 (2)로 나타낼 수 있다¹²⁾.

$$W_{sat} = \frac{U_0 C_0 t^*}{L \rho} \quad (2)$$

반면, 임의의 농도 즉 분기점에서의 흡착제의 용량을 구하는 식은 시간 t 를 고려해야 한다. 즉, 임의의 농도가 도달하는 시간 t_b 를 넣어주되, 파과곡선의 시간 t_b 와 임의의 농도 분기점이 만나서 생기는 사다리꼴의 부분의 면적을 구해서 시간 t_b 에서 빼주어야 한다.

따라서 분기점에서의 흡착제의 용량 W_b 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

분기점에서 흡착제의 용량

$$= \frac{\text{임의의 농도에 도달했을 때 단의 면적당 흡착된 용질의 질량}}{\text{흡착층 단위 면적당 흡착제의 질량}}$$

따라서 W_b 는 식 (3)으로 나타낼 수 있다¹²⁾.

$$W_b = \frac{U_0 C_0 t_b}{L \rho} \quad (3)$$

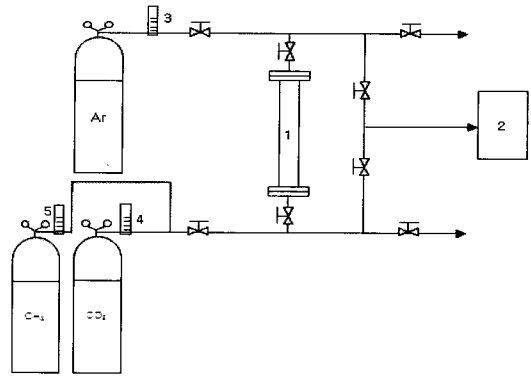


Fig. 3 Schematic diagram of experiment setup.
1. Column 2. Micro G.C (VARIAN) 3,4,5 Flow Meter

3.2 실험장치

실험장치는 Fig. 3과 같이 구성하였다. G.C(gas chromatography)의 carrier 가스 및 purge 가스로 Ar을 사용하였다.

흡착컬럼과 배관의 재질은 stainless steel로 구성하였으며, 컬럼의 길이는 460mm, 컬럼의 내경은 70.92mm 이다. 컬럼의 기밀을 위해 상부, 하부는 플렌지 타입으로 제작하여 사용하였다. 흡착 컬럼 안의 흡착제는 제올라이트 x의 형태인 Molecular Sieve 13x(ZEO-CHEM)는 1.35kg을 충전하여 사용하였다.

3.3 실험방법

본 연구에서는 CH₄와 CO₂의 선택분리에 관한 연구를 하기 위해 앞서 CO₂의 흡착 특성을 파악하기 위하여 선행실험을 실행 하였다.

CO₂의 흡착 특성 실험 후 CH₄와 CO₂를 5:5의 비율로 혼합하여 흡·탈착 실험을 실행하였다.

G.C(gas chromatography)의 Carrier Gas로 Ar을 사용하였기 때문에 원료 가스로 Ar Balance에 CO₂ 100ppm이 혼합된 가스와 Ar Balance에 CH₄ 100ppm이 혼합된 가스를 사용하였다. 사용한 G.C(gas chromatography)에서 Ar은 검출이 되지 않고, 원료가스의 농도가 낮아도 검출이 가능하기 때문에 정량적인 5:5의 혼합비율로 낮은 농도의 원료

Table 1 Operation conditions of experimental runs

Step	Gas	Flow rate (ℓ/min)	Superficial velocity (cm/min)	Pressure (kgf/cm ²)
1	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	3	76	3
2	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	3	76	4
3	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	3	76	5
4	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	2	51	4
5	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	4	101	4
6	CO ₂ /Ar (CO ₂ 100 ppm)	6	151	4
7	CO ₂ /Ar + CH ₄ /Ar (CO ₂ , CH ₄ 100 ppm)	6	151	4
8	Ar	2	51	3

가스를 사용하여도 검출이 가능하다. 컬럼의 출구 쪽 농도 변화를 측정하기 위하여, VARIAN 사의 Micro-G.C(gas chromatography PPQ column, TCD)를 연결하였다.

각 이성분계 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 흡착압력에 따른 CO₂ 흡착률 비교

흡착압력에 따른 Molecular Sieve 13x의 흡착량을 확인하기 위해 흡착량을 구하는 식으로 흡착량을 계산한 값을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 볼수 있듯이 압력이 증가 할수록 흡착제 1g 당 CO₂에 대해서 흡착하는 양은 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 압력이 증가할수록 가스의 확산속도와 충돌속도가 비례하여 증가하기 때문에 CO₂의 흡착량이 증가하는 것으로 판단된다.

4.2 가스유량에 따른 CO₂ 흡착률 비교

흡착가스의 유량의 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여, CO₂의 유량을 2000, 4000, 6000ml/min 으로

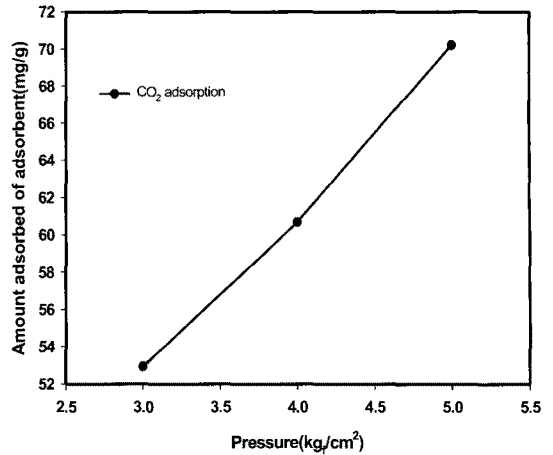


Fig. 4 CO₂ adsorption for different adsorption pressures.

변화시키면서 실험을 실시한 결과 유입되는 CO₂의 유량이 증가할수록 파과시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 가스의 유량이 증가하면 증가할수록 흡착컬럼 안의 레이놀즈수의 값이 증가하기 때문에 기체막에서의 물질전달계수가 커진다. 이로 인해 흡착컬럼 에서의 물질전달이 난류를 형성하게 되어 흡착가스가 흡착제에 흡착되어 평형에 도달하는 시간을 단축시킨다. 따라서 흡착가스의 파과점은 흡착가스의 유량이 증가 할수록 파과시간은 짧아지는 것으로 판단된다.

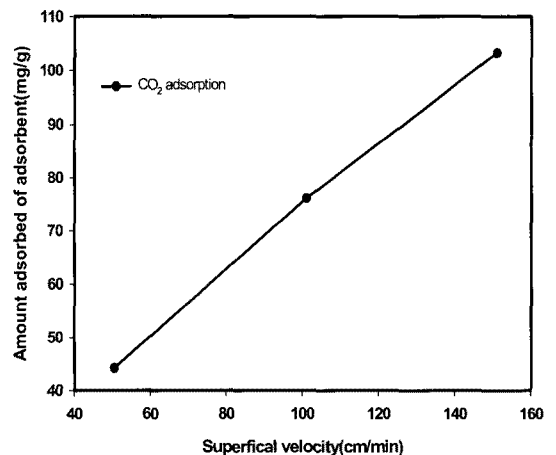


Fig. 5 CO₂ adsorption for different gas superficial velocities.

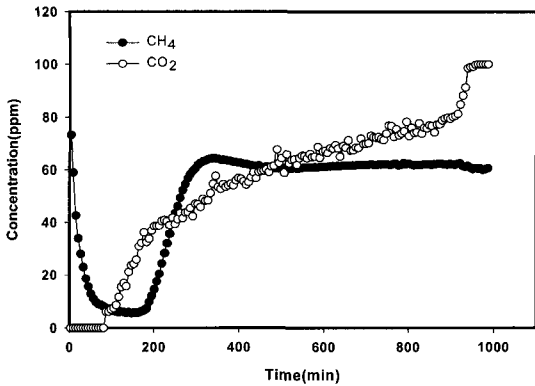


Fig. 6 Adsorption curve of CH₄+CO₂ (5:5).

반면, 흡착제 단위 g 당 CO₂ 가스에 대해서 흡착하는 양은 Fig. 5에서 보는바와 같이 유량이 증가할수록 흡착제 단위 g 당 CO₂ 가스의 흡착되는 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은, 식 (3)에서 볼 수 있듯이 공급가스의 유량이 증가하게 되면, 공급유속 또한 증가하기 때문에 단위 g 당 CO₂ 가스의 흡착량은 증가하는 것이며, 물질전달 영역이 확대되어 흡착량이 증가되는 것으로 판단된다.

4.3 CH₄+CO₂ 흡·탈착 실험

CH₄와 CO₂를 5:5의 비율로 혼합하고 흡착타워를 통과 시키며 시간의 변화에 따른 농도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 CH₄ 보다

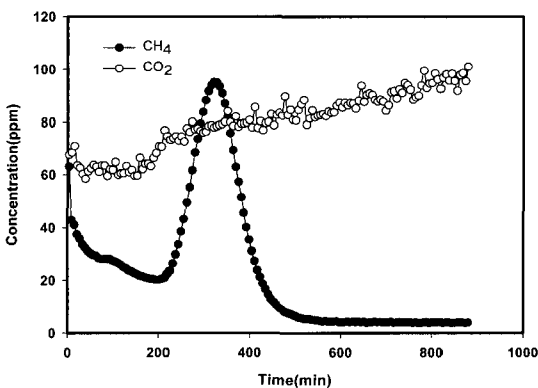


Fig. 7 Desorption curve of CH₄+CO₂ (5:5).

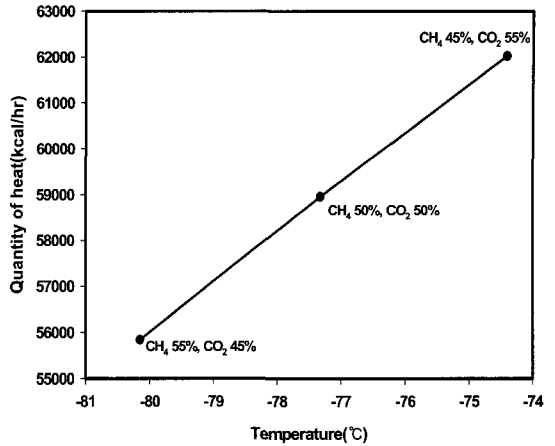


Fig. 8 Liquefaction temperature and a necessary quantity of heat at 500 Nm³/hr biogas.

는 CO₂의 흡착이 더 잘되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Molecular Sieve 13x가 CH₄ 보다 CO₂에 대한 흡착성능이 좋다는 것을 의미하는 결과이다.

흡착이 완료된 후 탈착실험을 실행하였다. 탈착 실험에서는 흡착실험 시 공급했던 원료가스의 반대 방향으로 Ar으로 탈착을 진행하였다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 CH₄의 농도가 400분을 기점으로 하여 3~5ppm 정도의 분포를 보이는것을 볼 수 있다. 400분을 기점으로 하여 CO₂와 CH₄는 분리는 잘 되지만 고순도의 CO₂를 얻기에는 미량의 CH₄ 불순물이 포함되어 있는것을 확인 할 수 있다. 따라서 저온분리법을 적용하여 CH₄와 CO₂를 액화시켜서 분리해 내는 방법을 적용하면 고순도의 CO₂를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

4.4 저온분리에 대한 이론적 연구

고압에서 기액 시스템의 상거동을 예측하는데 Peng-Robinson 상태방정식은 여러 상황에 적합하고, 적은 실험 데이터로 비교적 정확한 결과를 추산할 수 있는 장점을 지니고 있다.

Peng-Robinson 상태방정식은 식 (4)와 같이 표현할 수 있다¹³⁾.

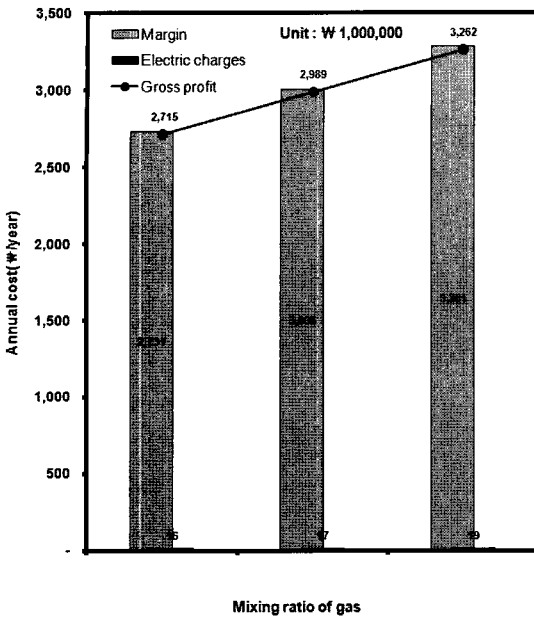


Fig. 9 Cost-profit analysis.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4)$$

여기서 $a = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, w)$

$$b = 0.07780 RT_c / P_c$$

T_c 는 임계온도, P_c 는 임계압력 이며,

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}, m = 0.37464 \text{ 이다.}$$

이 식을 적용하여 CH_4 와 CO_2 를 액화시킬 경우 CH_4 와 CO_2 의 혼합비율에 따른 기체를 액화시키기 위한 온도와 액화 시 필요한 열량을 화학공정용 시뮬레이터인 PROII(simulation science) 시뮬레이션을 통한 데이터를 정리하여 Fig. 8에 그래프로 나타내었다.

혼합가스의 조성에 따라 기체를 액체로 액화시키는데 필요한 액화온도는 CH_4 의 함량이 많을수록 더 낮아지고 액화 시 필요한 열량 또한 낮아지는 것을 확인 할 수 있다.

생산조건 $500Nm^3/hr$, $20kgf/cm^2$, $25^\circ C$ 에서 공장을 한달동안 쉬지 않고 가동할 경우를 생각 하였을 때 CH_4 와 CO_2 의 혼합 비율이 55:45, 50:50 및 45:55 경우 혼합가스를 액화시켰을 때 발생하는 가스의 양과 이를 판매하였을 경우의 월 수익, 액화를 시키기 위하여 사용되는 전기사용 요금 등을 고려하여 경제성을 분석한 그래프를 Fig. 9에 나타내었다.

현재 우리나라에서 판매되고 있는 산업용 고순도 CO_2 의 가격은 8000원/kg 정도 이며, 도시가스의 주성분인 CH_4 의 가격은 700원/ Nm^3 정도 이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 CO_2 의 비율이 55%인 경우가 45%인 경우 보다 전기사용료는 많이 든다. 그렇지만 총 생산수익에 있어서는 CO_2 의 비율이 55%인 경우가 45%인 경우보다 약 1.2 배 정도 더 많은 것을 확인할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 제올라이트 X형태의 흡착제를 이용한 CO_2 의 흡착특성을 알아보기 위하여 흡착가스의 공급 압력, 흡착시 공급가스의 유량의 변화를 주며 CO_2 의 흡착특성에 관한 선형 실험 결과를 비교하였다.

공급가스의 압력이 높으면 높아질수록 파과곡선의 파과점은 천천히 나타났으며, 흡착량을 계산하였을 때 압력이 높을수록 증가하는 것을 확인하였다. 공급가스의 유량이 많으면 많을수록 파과곡선의 파과점은 빨라지지만 흡착량을 계산하였을 때 유량이 많을수록 흡착량은 증가하는 것을 확인하였다.

바이오 가스 중의 주성분인 CH_4 와 CO_2 를 분리 하여서 산업용 가스로의 활용방안을 검토하기 위하여 흡착 및 탈착실험을 실행한 결과 CH_4 와 CO_2 의 분리는 가능하지만 분리된 CO_2 에 3~5ppm 정도의 적은 양의 CH_4 가 혼합되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 고순도의 CO_2 를 생산하기 위해서는 저온분리법을 적용하여 혼합가스를 액화시켜 분리하는 것이 더 효과적임을 알 수 있다. 또한 현재 바이오가스에서 발생하는 CH_4 를 이용하여 열병합 발전을 통한 전력공급 및 냉·난방시설 가동 뿐이 아닌 산업용 가스로 활용 할 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

후 기

본 연구는 호서대학교 교내연구로 지원하는 과제
 로 수행되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

- 1) Y. M. Yoon, C. H. Kim, Y. J. Kim, H. T. Park : "The Economical Evaluation of Biogas Production Facility of Pig Waste", Korea journal of Agricultural Management and Policy, Vol. 36, No. 1, 2009, pp. 137-157.
- 2) Y. K. OH, M. S. Kim : "Optimization of Hydrogen Production Using the Mixed Microflora Isolated From Sewage Sludge", Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 41-48.
- 3) M. H. Gerard : "The Microbiology of Anaerobic Digesters", Wiley Interscience 2003.
- 4) Ministry of Knowledge and Economy Notification Number 2009-207 : "Instruction for Standard Price of Generated Power by New and Renewable Energy Sources".
- 5) R. Siriwardance, M. Shen, E. Fisher, J. Poston and A. Shamsi : "Adsorption and Desorption of CO₂ on Solid Sorbents", US Department of Energy 2001.
- 6) J. T. Kim, J. s. Lee, J. S. Hong, J. K. Suh, C. H. Lee, and J. M. Lee : "Adsorption Characteristics of CO₂ on Zeolite X/activated Carbon Composite", J. of Kor. Ind & Eng. Chem, Vol. 13, No. 4, 2002, pp. 345-350.
- 7) G. Calleja, A. Jimenes, J. Pau, L. Dominguez, and P. Perez, : "Multicomponent adsorption equilibrium of ethylene, propane, propylene and CO₂ on 13X zeolite", Gas Separation & Purification, Vol. 8, No. 4, 1994, pp. 247-256.
- 8) K. S. Walton, M. B. Abeny, and M. Douglas LeVan : "CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange Microporous and Mesoporous Materials", Vol. 91, 2006, pp. 78-84.
- 9) M. Kubota, H. Yoshida, C. Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, and A. Saji : "Kinetics of CO₂ Adsorption on Zeolite 13X at High Temperature and Pressure", Society of Chemical Engineers, Japan, Vol. 31, No. 3, 2005, pp. 204-210
- 10) K. Cheu, J. Nam, Y. Yun, and C. Soon : "Fundamentals of adsorption", Proc. Int. Conf., D. LeVan (ed.), Kluwer Academic Pub., Boston, Massachusetts, 1996, pp. 203-210.
- 11) Yang. R. T : "Gas separation by adsorption processes", Butterworth Publishers, Boston, 1984.
- 12) McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harritt, P. "Unit operations of chemical engineering. fifth ed", McGraw Hill. Inc., NY, 1993.
- 13) M. A. McHugh, V. J. Krukoni : "Supercritical fluid extraction", Butterworths Heinemann, Boston, 1986.