

PSA법을 이용하여 CH₄/CO₂/N₂ 혼합가스 중에서 메탄의 분리조우람, 정구현, 신영환[†], 유희찬[†], 나병기*

충북대학교 화학공학과
361-763 충청북도 청주시 흥덕구 개신동
[†]대우건설 환경연구소
440-800 경기도 수원시 장안구 송죽동 60

(2011년 6월 22일 접수; 2011년 8월 9일 수정본 접수; 2011년 8월 10일 채택)

Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixture by Pressure Swing AdsorptionWoo-Ram Cho, Gu-Hyun Jeong, Young-Hwan Shin[†], Hee-Chan Yoo[†], and Byung-Ki Na*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
52, Naesudong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju Chungbuk 361-763, Korea
[†]Environmental Technology Research Team, DAEWOO E&C
60, Songjuk-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Kyungki 440800, Korea

(Received for review June 22, 2011; Revision received August 9, 2011; Accepted August 10, 2011)

요 약

바이오가스로부터 이산화탄소와 질소를 제거하기 위한 흡착공정은 많이 논의되고 있다. 특히 흡착공정 중에서 압력변동흡착(Pressure swing adsorption)공정은 에너지소모가 적고 가격이 경제적이기 때문에 기체의 분리와 정제를 위한 공정으로 적절하다. 물리적 흡착을 사용하는 PSA 공정은 흡착과 탈착이 가능하다. 각 cycle 단계의 구성은 가압, 주입 및 흡착, 압력 균등화, 감압 및 세정으로 이루어져 있다. 본 실험에서 PSA 공정은 이산화탄소와 질소를 제거하기 위한 흡착제로 zeolite 13X와 carbon molecular sieve (CMS)로 구성되어 있으며, 혼합 가스의 농도는 CH₄/CO₂/N₂ (75:21:4 vol%)의 비율을 갖고 있다. 각각 zeolite 13X와 CMS는 선택적으로 혼합가스로부터 질소와 이산화탄소를 흡착하여 분리하고 제거한다. 또한 CMS의 경우는 빠르게 분산되는 이산화탄소의 처리량이 높다. 상부탱크, 하부탱크, 주입탱크의 가스 조성은 TCD 검출기를 이용하는 gas chromatography (GC)에 의해서 측정되었다.

주제어 : 바이오가스, 압력변동흡착, 메탄, 이산화탄소, 질소

Abstract : A compact adsorption-based process for removal of carbon dioxide and nitrogen from natural gas has been discussed. Among the adsorption-based processes, especially, the pressure swing adsorption (PSA) process has been a suitable unit operation for the purification and separation of gas because of low operation energy and cost. A step cycle is made up of pressurization, feed, equalization, blowdown and rinse. In this work, the PSA process is composed of zeolite 13X and carbon molecular sieve (CMS) for removal of carbon dioxide and nitrogen from mixed gas containing CH₄/CO₂/N₂ (75:21:4 vol%). A CMS selectively removes carbon dioxide and a zeolite 13X separates nitrogen from methane. CMS is investigated experimentally due to the high throughput of the faster diffusing component (CO₂). The gas composition of top, bottom and feed tank was measured with the gas chromatography (GC) using TCD detector, helium as carrier gas and packed column for analysis of methane, carbon dioxide, and nitrogen.

Keywords : Biogas, Pressure swing adsorption, Methane, Carbon dioxide, Nitrogen

1. 서 론

흡착제들의 오염물질 흡착은 기체혼합물로부터 오염물질의 회수와 제거에 적용될 수 있으므로 많은 관심을 받고 있다. 바이오가스에는 메탄이 주성분이고 이산화탄소가 불순물로 존재

하는데, 바이오가스에서 이산화탄소를 분리하여 제거하여 메탄의 순도를 높여주면, 단위 부피당 에너지함량을 높일 수 있다. 또한 바이오 가스에는 수분이 포함되어 있으므로 저장과 수송하는 과정에서 장비의 부식을 일으키며, 에너지함량도 감소하게 된다[1,2].

메탄을 얻는 방법 중에서 혐기성 소화법은 유기성 폐기물을 감량화하고 에너지원으로 유용한 메탄을 회수할 수 있는 생

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

물학적 프로세스이므로 환경적인 측면에서 그 역할은 대단히 중요하며, 여기서 생성된 가스를 바이오가스라 한다. 바이오가스중에 포함된 메탄은 보일러 연료, 내부연소 엔진 또는 가스 터빈을 이용한 발전, 또는 천연가스의 대체에너지원으로 사용될 수 있다[3-5].

메탄을 배출하는 곳 중에서 쓰레기 매립지 가스는 주로 메탄과 이산화탄소로 구성되어 있고 물분율은 메탄이 45~65%이고 그 이외에는 이산화탄소가 주를 이루며 이 둘을 제외한 다른 미량의 물질들은 1% 이하로 포함되어있다. 높은 메탄 함유량 때문에 쓰레기 매립지 가스는 천연 가스의 자원이 될 수 있다. 또한 온실 가스인 메탄 배출을 감소시키는 것이 바람직하고 대기 중으로 배출시키기보다는 메탄가스를 에너지 생산에 이용하는 것이 지구온난화 문제를 약화시킬 수 있다. 또한 에너지로 사용하기 전에 이산화탄소의 양을 감소시켜야 열에너지를 상승시킬 수 있기 때문에 이산화탄소의 제거가 필요하다.

이산화탄소를 분리하는 상업적인 기술은 아민을 이용한 흡수법이 많이 사용되고 있다. 아민 흡수법은 이산화탄소 분리에는 효과적이지만 에너지 소모가 많고 장비의 부식이 발생하며, 산소로 인한 용매의 열화와 같은 문제가 있다. 한편, 흡착법은 낮은 유지비, 쉬운 운전, 적은 에너지 요구량 때문에 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하기 위한 유망한 기술로 고려되고 있다[6,7].

PSA (Pressure Swing Adsorption)법은 흡착제에서 기체의 흡착량 차이를 이용하여 분리하는 공정이며, 에너지의 소모가 작고 운전이 간편한 이점이 있기 때문에 가스 분리공정에서 많이 응용되고 있는 공정이다. PSA는 온도와 압력조건이 비교적 넓은 범위에 걸쳐 적용이 가능하기 때문에 혼합기체로부터 메탄과 이산화탄소를 분리하기에 적합하다. 이산화탄소를 분리하기 위한 중요한 요소는 적합한 흡착제를 선택하는 것이다. 여러 흡착제가 이산화탄소의 흡착에 적용될 수 있지만, 효과적인 공정을 위한 중요한 요인은 이산화탄소에 대한 높은 흡착용량과 용이한 탈착조건이다. 흡착량이 높더라도 탈착이 어려우면 공정을 구성하기 어려워진다. PSA에 의한 혼합기체의 분리는 일반적으로 선택적인 흡착과 각각의 분자들의 흡착량의 차이에 의해 운전되지만, 일부의 흡착제에서는 확산속도의 차이에 의해서 운전되는 것도 있다[7-10].

흡착량이 강해서 탈착이 어려운 흡착제를 사용하는 PSA 공정은 일반적으로 진공을 사용하기도 한다. 수소나 공기를 분리하는 PSA 공정은 탈착이 용이하므로 고압과 상압 사이에서 운전된다. 이산화탄소를 분리하는 공정중에는 이산화탄소의 흡착력이 강하므로 진공조건에서 탈착을 하기도 한다. 그 결과 진공을 유지하기 위한 동력비가 많이 소요되므로 경제성이 낮아진다. 적절한 흡착제를 선정하면 상압에서 탈착시키는 PSA공정에 의해서 메탄과 이산화탄소를 분리할 수 있다. 활성탄이나 CMS (Carbon Molecular Sieve)와 같은 흡착제는 물리적인 흡착을 하므로 가스들의 정제와 분리를 위해 보편적으로 사용되고 있다[11-14]. 또한 zeolite 13X도 흡착제로 널리 사용되고 있다. Hassan et al.[9]은 CMS를 사용한 PSA공정으로 메탄과 이산화탄소 혼합물의 분리를 수행하였다.

본 실험에서는 PSA공정을 통하여 혐기성 소화조에서 발생되는 혼합가스 중에서 이산화탄소와 질소를 메탄으로부터 분리하고 제거하여 메탄의 순도를 높이고자 하였다. 메탄과 이산화탄소 이외의 불순물을 질소라고 가정하고, 3성분의 기체를 분리하기 위하여 흡착제로 zeolite 13X와 CMS를 사용하였고, 온도는 상온에서 실험하였다. 메탄의 순도와 회수율을 증가시키기 위하여 여러 변수를 사용하여 실험하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 zeolite 13X의 벌크 밀도는 641 g/l이고, 입자의 크기는 2 mm였으며, CMS의 경우에는 벌크 밀도는 630 g/l이고, 입자의 크기는 1.7~2.0 mm인 것이 사용되었다. 각각 zeolite 13X와 CMS는 컬럼에 71 cm³, CMS는 380 cm³만큼 채웠다.

PSA장치에 사용하는 컬럼의 특성은 높이가 70 cm, 반경은 1.43 cm 그리고 총 부피는 451 cm³이며, 재질은 스테인레스 스틸로 되어있다. 이탑 PSA장치의 전반적인 그림은 Figure 1에 나타내었다. PSA장치를 운전할 때 온도를 상승시키거나 하지 않고 상온에서 실시하였다. PSA장치의 운전은 연결된 컴퓨터에서 컨트롤이 가능하고 상부탱크, 하부탱크, 주입유량 또한 mass flow meters (MFM)를 사용하여 컴퓨터에서 측정이 가능하고 각각의 탱크와 컬럼에 걸리는 압력은 PSA장치와 컴퓨터를 이용하여 볼 수 있다.

본 실험에 사용된 이탑 PSA 공정의 개략적인 사이클 단계를 Figure 2에 나타내었다. 컬럼내에 가압 압력을 맞춰주기 위해서 상부탱크에서 얻어진 생성물은 일정기압이 넘어야만 배출될 수 있도록 back pressure regulator가 상부탱크에서 배출되는 부분에 설치되어 있다. 가스의 분석을 위해 GC로 보내지는 밸브와 생성물에서 린스를 하기 위해서 사용되는 밸브는 유량 조절이 가능한 미터링밸브로 만들어 졌다.

공급 가스, 상부탱크 가스, 하부탱크 가스는 모두 GC로 보내어 질 수 있도록 밸브가 설치되어 있다. PSA 장치의 각 밸브는 자동으로 공기압에 의해서 열리고 닫힌다.

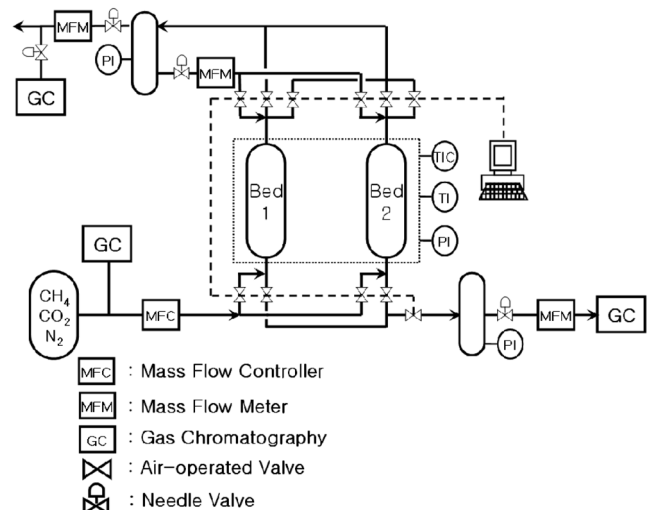


Figure 1. Diagram of PSA process.

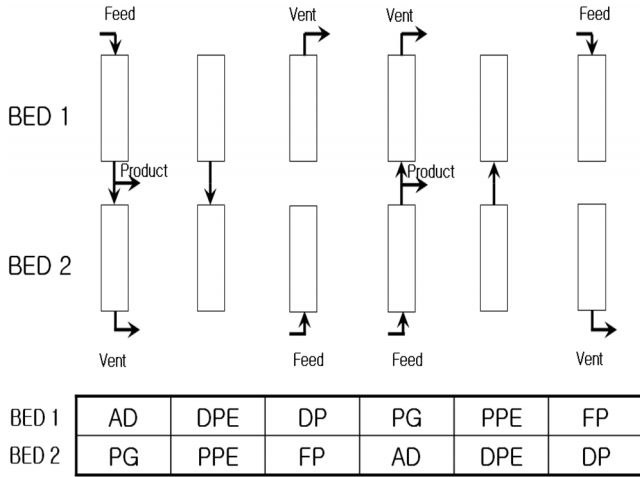


Figure 2. Cyclic sequences and flow diagram of PSA process: (AD)Adsorption; (DPE)Depressurizing pressure equalization; (DP)Depressurization; (PG)Purge; (PPE)Pressurizing pressure equalization; (FP)Feed pressurization[8].

PSA의 작동은 메탄 75%, 이산화탄소 21%, 질소 4%로 이루어진 혼합가스를 사용하였으며, 나오는 혼합가스는 mass flow controller (MFC)를 통하여 일정한 유량으로 1번 컬럼의 하부로 주입된다. 주입된 가스 때문에 압력은 서서히 오르게 되고 기체는 흡착제에 흡착된다. 1번 컬럼에 주입되는 순간 2번 컬럼에서는 컬럼 하부에 밸브가 열리고 압력이 낮아지면 강흡착질이 탈착되어 제거된다. 이 후에 2번 컬럼 내부를 상부탱크의 고압의 퍼지가스가 2번 컬럼을 세정시킨다. 이 이후부터는 위의 사이클을 순차적으로 각각의 컬럼을 계속적으로 반복하며 흡착, 탈착을 하여서 메탄의 순도를 높인다.

메탄의 순도를 계산하기 위하여 GC (Younglin Instrument Co., LTD)를 사용하였고, GC 컬럼으로는 CarboxenTM 1,000 (45/65, 60/80메쉬, 0.5 g/ft packing density, SUPELCO)을 사용하였다.

3. 실험결과

CMS는 이산화탄소를 흡착하는 양이 매우 크다. 이산화탄소, 메탄, 질소로 이루어진 혼합가스에서 CMS의 흡착량은 참고자료를 사용하여 조사하였다. 흡착량은 이산화탄소가 매우 많았고 메탄과 질소가 순서대로 흡착량이 많았다. 압력에 따라 1기압 정도에서 흡착량이 급격하게 상승하지 않고 낮았다가 서서히 상승하므로 본 실험의 조건인 고압에서 흡착, 상압에서 탈착에 적합하였다. 1기압 이하에서 흡착량이 급격하게 높아지는 흡착제는 탈착할 때 상압까지 떨어뜨려도 강하게 흡착되어있던 물질이 남아있으므로 흡착제 용량이 감소한다고 볼 수 있다. 그래서 탈착이 상압에서 이루어지는 PSA 장치는 이산화탄소와 메탄을 분리하기 위해 이산화탄소를 흡착시키는 흡착제로 적당한 것으로 보인다. Delgado et al.[7]에 의하면, 흡착량 뿐만 아니라 이산화탄소가 메탄보다 분산속도가 빠르기 때문에 흡착이 먼저 이루어져서 이산화탄소의 농도를 줄일 수 있다.

zeolite 13X 역시 이산화탄소에 대한 흡착량이 크다. 이산화탄소, 메탄, 질소 순으로 흡착량이 높았고 CMS와 다르게 1기압 전에서부터 이산화탄소의 흡착량이 급격히 상승한다. 1기압 전부터 흡착량이 매우 크기 때문에 상압으로 탈착을 하여도 흡착된 이산화탄소가 탈착되지 않아서 흡착제의 재생에 효율이 떨어진다. 그렇기 때문에 본 실험의 PSA공정에는 진공펌프가 부착되어있지 않기 때문에 적합하다고 볼 수 없다. 그러나 CMS와 비교하여 이산화탄소 흡착량에서 볼 때 약 4-5기압 사이에서 zeolite 13X가 약 2배 가량의 흡착량을 보여준다[15].

이산화탄소가 몇 초 후에 흡착이 포화되는지 알기 위해서 파과시간을 측정하였다. 파과시간의 측정은 컬럼내에 수분이나 다른 불순물이 흡착되는 것을 막기 위해서 아르곤으로 컬럼을 4기압으로 채워 놓았다. 그 후에 혼합가스를 흘려주면서 상부탱크에서 생성물이 나오기 시작하는 순간을 0초로 설정 후 실험하였고 그 결과는 Figure 3에 나타내었다. 약 150초 후부터 피크가 급격히 적어지므로 약 150초부터 열전도도가 변하였다고 생각할 수 있다. 즉 전에는 메탄만 나오다가 약 150초 후부터 메탄과 이산화탄소가 섞인 혼합가스가 나왔다고 추측할 수 있었다. 그렇기 때문에 약 150초를 이산화탄소의 파과시간으로 볼 수 있다.

가압시간이 농도와 회수율에 어떠한 영향을 끼치는지 확인하기 위하여 가압시간을 270초에서 600초까지 변화시키면서 상부 탱크의 농도와 회수율을 측정할 결과를 각각 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. Cavenati et al.[2]에 의하면 흡착시간이 진행됨에 따라서 이산화탄소는 처음에는 발생하지 않다가 파과점을 지나면서 발생하는 반면에 질소의 경우에는 매우 소량이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이와 마찬가지로 본 실험에서도 질소의 농도는 처음과 끝에서 매우 적은 차이를 보이므로, 질소에 대한 흡착은 매우 미비한 수준이었다. 그렇기 때문에 메탄과 이산화탄소만을 살펴보면 가압시간이 길어짐에 따라서 파과가 일어나는 이산화탄소의 농도는 올라가게 되고 점차 메탄의 농도는 떨어지게 된다. 회수율은 이와 반대로 가

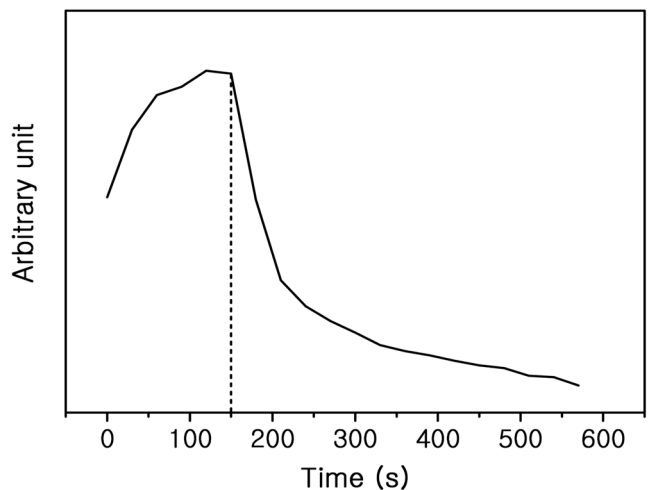


Figure 3. Breakthrough curve of CO₂ (4 atm, room temp, feed flow = 1 liter/min, rinse = 50 ml/min).

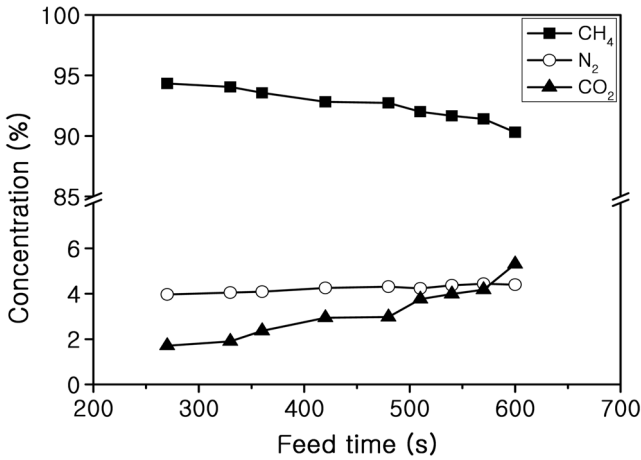


Figure 4. Plot of product concentration as a function of feed time (4 atm, room temp, feed flow = 1 liter/min, rinse = 50 ml/min).

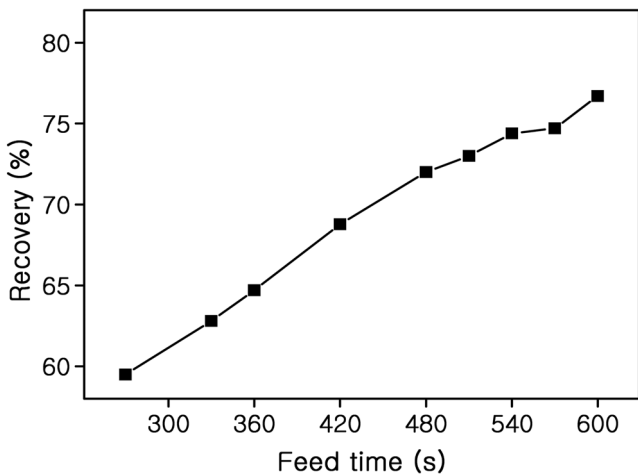


Figure 5. Plot of product recovery as a function of feed time (4 atm, room temp, feed flow = 1 liter/min, rinse = 50 ml/min).

압시간이 길어지게 되면 꾸준히 상승하게 된다. 가압시간은 메탄의 농도에 반비례하고 회수율과 비례하기 때문에 얻으려는 물질의 중요한 요인이 회수율이면 가압시간을 길어야 하고 메탄의 순도면 가압시간이 되도록 짧아야 한다. 가압시간이 작을 때는 회수율은 작게 증가하고 농도도 작게 감소하다가 가압시간이 약 500초 이후에는 이산화탄소의 농도가 크게 변하게 되서 메탄의 농도와 회수율도 처음 변화량과 달리 약간 큰 폭으로 변하게 된다. 이산화탄소가 흡착제에 포화되긴 했지만 흡착제에 이산화탄소가 완전 포화된 것은 아니고 덜 포화된 곳도 있기 때문에 조금씩 나오다가 가압시간이 약 500초정도에서 거의 완전 포화되어 가압시간을 증가시켜 실험을 했다면 급격히 이산화탄소의 농도가 증가했을 것으로 예상된다. 그렇기 때문에 480초가 다른 변수들을 고정시켜 놓았을 때 최적의 가압시간으로 보인다.

주입되는 혼합가스의 유량을 MFC로 800, 1000, 1200 ml/min으로 변화시키면서 농도와 회수율에 미치는 결과를 Figure 6에 나타내었다. Gomes and Yee[1]는 주입되는 유량을 증가시

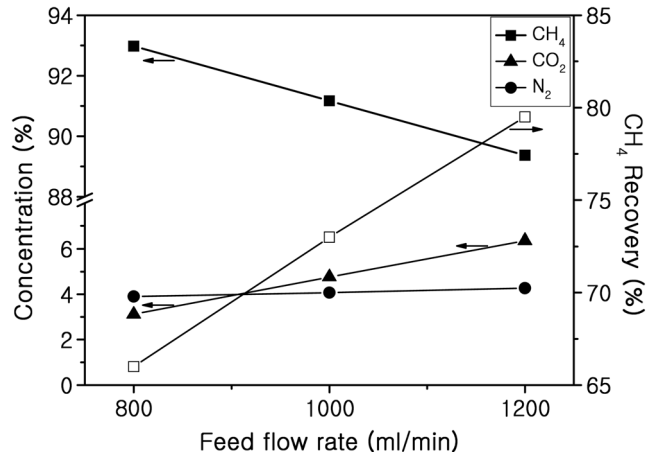


Figure 6. Plot of recovery and CH₄ concentration as a function of feed flow rate (4 atm, room temp, feed time = 480 s, rinse = 50 ml/min).

킬수록 회수율은 크게 상승하고, 순도는 적은 양이 감소된다는 것을 보았다. 본 실험에서도 공급유량을 바꾸게 되면 단위 시간당 들어가는 혼합가스의 양이 늘어나게 되므로 그에 따라 회수율이 늘어나게 되지만 그와 반비례하여 메탄의 순도는 감소하게 되었다. 또한 순도에 비해 회수율의 증가하는 폭이 크지만, 순도의 감소가 무시할 정도는 아니었다. 순도가 감소하는 이유는 유량이 많아지게 되면 혼합가스의 유속도 당연히 빨라지게 되기 때문에 혼합가스가 탑에 머무는 시간이 유속이 느릴 때보다 짧아지기 때문에 흡착이 많이 이루어지지 않기 때문이라고 생각된다. 피드 유량이 작아지면서 제거해야 하는 이산화탄소와 질소의 농도는 작아지지만 이산화탄소의 농도가 감소하는 것에 비해서 질소의 농도 감소는 적었다. 질소는 4.3%에서 3.9%까지 감소한 것을 볼 수 있다.

가압을 3, 4, 5기압으로 변화시키면서 그에 따른 농도와 회수율에 미치는 결과를 Figure 7에 나타내었다. 가압을 3, 4, 5기압으로 바꾸면 압력이 높아질 때마다 PSA장치를 가동시키고 처음부터 압력이 올라갈수록 상한 압력까지 끌어 올리는

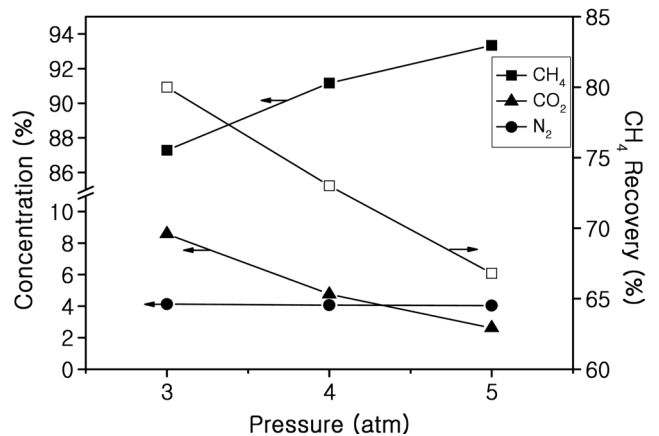


Figure 7. Plot of recovery and CH₄ concentration as a function of pressure (feed time = 480 s, room temp, feed flow = 1 liter/min, rinse = 50 ml/min).

시간이 증가한다. 그리고 압력을 높여주려면 주입하는 혼합 가스의 압력을 알맞게 높여줘야 한다. Kim et al.[8]에 의하면 압력이 증가할수록 이산화탄소의 파과곡선의 변화로 인하여 메탄의 발생되는 부피는 감소한다. 본 실험에서는, 3기압에서 메탄의 순도는 87.3%에서 5기압일 때 93.3%까지 상승하였고 그에 반해 회수율은 3기압에서 80%에서 5기압일 때 66.8%로 13.2%가 하락하였다. 3기압에서 5기압으로 바뀌면서 순도가 상승한 것에 비해 회수율이 큰 폭으로 하락하였다. 압력에 대해서 순도와 회수율은 거의 직선적으로 변화하였고 압력이 높아지면 많은 양의 이산화탄소가 흡착을 더 빨리 한다는 것을 알 수 있었다. 질소의 농도는 압력이 증가함에 따라서 4.1%에서 4.0%까지 감소는 하였지만 많은 폭으로 감소하지 않는 것을 보아 zeolite 13X에서 질소의 흡착이 거의 이루어지지 않았다고 볼 수 있다. 또한 Xu et al.[6]에서처럼 zeolite에서 질소와 메탄의 흡착 선택도는 높지 않았다.

린스유량을 10 ml/min에서 70 ml/min까지 20 ml/min의 간격을 주어 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. 린스는 컬럼을 씻어내는 가스로 압력을 상압으로 낮추었는데도 아직 덜 탈착된 이산화탄소나 질소를 높은 기압의 상부탱크의 가스로 씻어주는 것이다. 그래서 린스유량을 작게 하면 그 만큼 상부탱크에서 컬럼을 퍼지하기 위해서 빠져나가는 린스의 양이 적어지므로 회수율은 많아지고 린스유량을 높이면 상부탱크에 있던 양을 많이 쓰게 되므로 회수율은 적어지게 된다. 그러나 린스의 양이 많아지게 되면 컬럼에서 아직 덜 탈착되어진 이산화탄소나 질소를 많이 탈착시키기 때문에 흡착제의 재생에서 더 좋은 효과를 보이게 된다. 그래서 흡착제가 흡착시간에 흡착할 수 있는 용량이 더 커지게 된다[16-18].

린스유량도 압력이나 공급유량과 마찬가지로 거의 순도의 증가나 회수율의 감소가 거의 직선적인 모습을 보여준다. 린스유량이 10 ml/min에서 70 ml/min으로 변할 때 메탄 농도의 변화는 87.7%에서 93.3%까지 증가하게 되고 그에 반해서 회수율의 변화는 79.0%에서 71.1%까지 감소하게 된다.

농도는 5.6% 증가하였고 회수율은 7.9%감소하였다. 압력을

변화시킬 때는 회수율에서 더 큰 변화를 보였는데 린스유량을 변화시킬 때는 회수율이 그렇게 많이 감소하지 않았다. 농도는 비슷하게 증가한 것을 볼 때 린스유량은 적은 양 보다는 최소 탑을 한번은 씻을 정도의 양은 흘려줘야 하고 적은 양보다는 많은 양이 효율적이라고 보인다.

4. 결론

본 실험의 목적은 메탄가스의 고질화를 위해서 가스의 정제 또는 분리에 적합한 PSA 공정을 사용하여 메탄의 순도를 높이고 회수율을 높이는 것이다. 메탄의 순도는 GC를 이용하여 측정하였고 회수율은 단위시간당 생성된 가스의 유량을 측정하여 계산하였다.

압력, 흡착시간, 린스유량, 공급유량을 변수로 바꿔가며 실험을 진행하였고, 각각의 변수에 따라서 농도와 회수율은 증가하거나 감소하였다. 압력을 높이면 순도는 증가하지만 회수율은 감소하였고, 흡착시간을 높이면 순도는 감소하지만 회수율은 증가하였다. 린스유량을 높이면 순도는 증가하지만 회수율은 감소하였으며, 공급유량을 높이면 순도는 감소하지만 회수율은 증가하였다. 질소는 흡착이 이루어지긴 하였지만, 극히 미미한 양이었다.

흡착제로 사용한 CMS와 zeolite 13X에서 이산화탄소의 흡착은 효과적이었지만, 질소의 대한 흡착은 거의 이루어지지 않았다. 이번 실험에서 사용한 PSA장치는 탈착을 상압까지 하였는데, zeolite 13X에서 질소에 대한 흡착은 상압 아래에서 이루어지기 때문에 질소가 효과적으로 흡착, 탈착을 하지 못한 것으로 보인다. 따라서 탈착을 상압까지 하는 PSA장치에서는 이번 실험에서 사용한 흡착제보다는 다른 흡착제를 사용해야 많은 양의 질소를 제거할 수 있을 것이다.

참고문헌

- Gomes, V. G., and Kevin, W. K., "Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration from Exhaust Gases," *Sep. Purif. Technol.*, **28**, 161-171 (2002).
- Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E., "Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas," *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 3893-3906 (2006).
- Gim, B. J., "Economic Scheduling of Multiple Feedstock Biogas Production Systems on Two Identical Digesters," *J. Korean OR/MS Society*, **15**, 37-46 (1990).
- Bum, B. S., Bae, J. H., and Cho, K. M., "Effect of Anaerobic Digester Sludge and Leachate Recycle on Methane Production from Solid Wastes in Lysimeters," *J. KSEE*, **24**, 1365-1377 (2002).
- Goo, I. N., and Eom, T. K., "Influence of Nitrate on Anaerobic Digestion," *J. KSEE*, **24**, 613-621 (2002).
- Xu, X., Zhao, X., Sun, L., and Liu, X., "Adsorption Separation of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen on Monoethanol

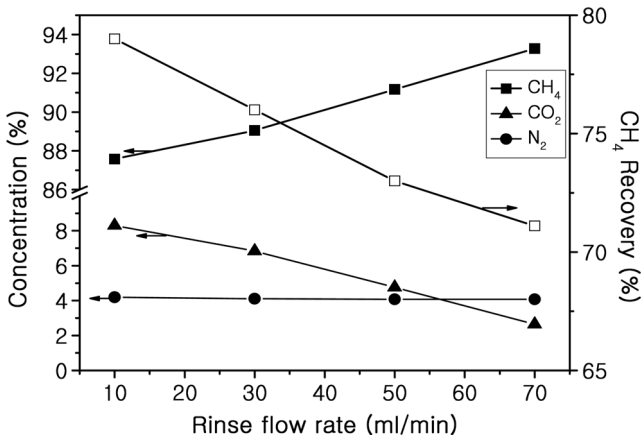


Figure 8. Plot of recovery and CH₄ concentration as a function of rinse flow rate (feed time = 480 s, room temp, feed flow = 1 liter/min, 4 atm).

- Amine Modified β -zeolite,” *J. Natural Gas Chemistry*, **18**, 167-172 (2009).
7. Delgado, J. A., Uguina, M. A., Sotelo, J. L., Marcio, B. R., and Rosario, M. “Carbon Dioxide/Methane Separation by Adsorption on Sepiolite,” *J. Natural Gas Chemistry*, **16**, 235-243 (2007).
 8. Kim, M. B., Bae, Y. S., Choi, D. K., and Lee, C. H., “Kinetic Separation of Landfill Gas by a Two-bed Pressure Swing Adsorption Process Packed with Carbon Molecular Sieve: Nonisothermal Operation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5050-5058 (2006).
 9. Boer, J. H. D., *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 1956.
 10. Yang, R. T., *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth Publishers, Stoneham, 1986.
 11. Chang, D. J., Min, J. H., Moon, K. H., Park, Y. K., Jeon, J. K., and Ihm, S. K., “Robust Numerical Simulation of Pressure Swing Adsorption Process with Strong Adsorbate CO₂,” *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2715-2725 (2004).
 12. Anson, A., Lin, C. C. H., Kuznicki, S. M., and Sawada, J. A., “Adsorption of Carbon Dioxide, Ethane, and Methane on Titanosilicate Type Molecular sieve,” *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 3683-3687 (2009).
 13. Himeno, S., Komatsu, T., and Fujita, S., “High-pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons,” *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 369-376 (2005).
 14. Xu, X., Zhao, X., Sun, L., and Liu, X., “Adsorption Separation of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen on H β and Na-exchanged β zeolite,” *J. Natural Gas Chemistry*, **17**, 391-396 (2008).
 15. Bea, Y. S., “Study on the Sorption Equilibrium and Kinetics of Seven Pure Gases on CMS,” M.S. Dissertation, Yonsei University, Seoul, 2001.
 16. Lee, H., Choi, J. W., Song, H. K., and Na, B. K., “CO₂ PSA Process Using Double-layered Adsorption Column,” *Clean Technol.*, **7**(1), 51-63 (2001).
 17. Choi, J. W., Lee, H., Song, H. K., Suh, S. S. and Na, B. K., “Separation of Oxygen from Air Using Rapid Pressure Swing Adsorption (RPSA) Process,” *Clean Technol.*, **14**(1), 7-13 (2008).
 18. Choi, J. W. and Na, B. K., “Development of PSA Process for Medical Oxygen Generator,” *Clean Technol.*, **15**(2), 75-80 (2009).