# Pressure Swing Adsorption 기반 수소정제용기 3차원 모델링 및 타당성 검증 연구

차요한・최재유・주현철<sup>†</sup>

인하대학교 대학원 기계공학과

## Pressure Swing Adsorption Based Hydrogen Purification Vessel 3D Modeling and Feasibility Study

YOHAN CHA, JAEYOO CHOI, HYUNCHUL JU<sup>†</sup>

Department of Mechanical Engineering, Inha University Graduate School, Inha University, 100 Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon 22212, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author : hcju@inha.ac.kr

Received7 April, 2021Revised10 August, 2021Accepted13 August, 2021

Abstract >> Pressure swing adsorption is a purification process which can get pure hydrogen. The purification process is composed of four process: compression, adsorption, desorption and discharge. In this study the adsorption process was simulated by using the Fluent and validated with experimental results. A gas used in experiment is composed of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO. Adsorption process conducted under 313 kelvin and 3 bar and bituminous-coal-based (BPL) activated carbon was used as the adsorbent. Langmuir model was applied to explain the gas adsorption. And diffusion of all the gases was controlled by micro-pore resistances. The result shows that, the most adsorbed gas was carbon dioxide, followed by methane and carbon monoxide. And carbon monoxide took the least amount of time to reach the maximum adsorption amount. The molar fraction of the off-gas became the same as the molar fraction of the gas supplied from the inlet after adsorption reached the equilibrium.

Key words : Pressure swing adsorption(압력변동흡착, PSA), Multicomponent-gas (다성분 가스), Adsorption(흡착),Purification(정제), Hydrogen(수소)

### 1. 서 론

화석연료를 연소하는 내연기관은 PM, NOX, CO<sub>2</sub> 와 같은 공해물질과 온실가스를 필연적으로 배출하 기 때문에 환경 오염의 주범으로 인식되고 있다<sup>1)</sup>. 이 러한 문제를 개선하고자 종래의 화력발전소 대비 높 은 효율을 갖는 복합화력 발전소, 수소를 이용한 발 전 등이 대안으로 떠오르고 있다<sup>2)</sup>. 기후협약변화에 의해 총량 배출 규제를 지켜야하며, 전 세계에서 이 산화탄소 회수를 위해 흡수공정, 분리막 공정 등이 활발하게 연구되고 있다<sup>3)</sup>. 특히 수소는 변환과정에 서 공해물질을 생성하지 않기 때문에 친환경적이며, 경제적이다.

따라서 수소를 공업적 요구에 맞게 공급, 저장하 는 기술들에 대해 많은 연구가 진행되고 있다<sup>4)</sup>. 유동 진 등은 메탄올 수증기 개질기의 효율을 높이기 위 해 압력 용기의 내부유동 개선에 대한 연구를 실시 하였다<sup>5)</sup>. 이를 통해 압력 용기의 높이가 내부의 유체 거동에 깊게 관련돼 있음을 보였다.

그러나 개질반응을 통해 수소를 생산할 경우, 개 질가스 내 CO<sub>2</sub> 등 다양한 종류의 불순물들이 포함되 어 있기 때문에, 수소정제기술은 반드시 필요한 기술 이다. 여러 수소 정제 기술 중 압력변동흡착(pressure swing adsorption, PSA) 공정은 가장 경제적으로 수 소를 정제할 수 있는 기술로 손꼽힌다. 1950년대 상 용화 이후 확고한 분리공정으로 자리 잡았는데, 이는 설비 비용이 저렴하고, 정제 과정에 에너지 소모가 적은 반면, 고순도(>99.99%)의 수소를 얻을 수 있기 때문이다<sup>6</sup>.

PSA 공정은 압력을 변동하여 공급 가스를 정제한 다. 공급가스가 고압이 되면 흡착제에 불순가스가 물 리적으로 흡착이 되며, 압력을 감소시키면 탈착된다. 이때 흡착제는 Activated carbon, Silicagel, Zeolite 등 이 사용되며, 종류에 따라 흡착가스의 종류와 흡착속 도가 결정된다. Park<sup>7)</sup>은 상업용 PSA 공정에서 사용 되는 각 단의 흡착제의 물리적 화학적 특성을 분석 하고 CO흡착 능력의 차이가 발생하는 원인에 대해 연구하였다. Zeolite 내의 Ca2+ 양이온의 존재가 CO 흡착에 유리함을 보였다.

분리하고자 하는 가스의 종류, 흡착제의 종류, 설 비의 개수 등 다양한 조건들을 모두 실험해 볼 수 없 기 때문에, 공정 최적화를 위한 모델의 개발은 필수 적이다. 공정을 정확히 모사하기 위해서는 질량 보 존, 에너지 보존, 모멘텀 보존, 흡착 평형이 만족되어 야 한다. 또한 추가적인 실험값들을 반영하면 더욱 신뢰 가능한 모델을 개발할 수 있다. Kang 등<sup>8)</sup>은 H<sub>2</sub>/Ar 혼합기체의 PSA 공정 실험과 모사에 대한 연 구를 진행하였다. 수소의 순도가 공급가스의 유량에 큰 영향을 받음을 보였다. Choi 등<sup>9</sup>은 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 혼합 기체의 PSA 공정실험과 모사에 대한 연구를 진행하 였다. 2성분 기체가 최적의 흡수가 되는 공정 조건을 보였다. Seo 등<sup>10)</sup>은 PSA 공정에 압력 균등화 과정을 포함시켜 산소를 얻는 공정을 최적화하고, adsorption step에 대한 영향성을 연구하였다. Sun 등<sup>11)</sup>은 diffusion-limited PSA process에 대한 numerical model 을 finite difference method를 통해 도입하였다. Kim 등<sup>12)</sup>은 CH4/CO2로 구성된 biogas를 PSA를 통해 분 리하는 실험과 numerical model을 비교하였으며, numerical model로 사용된 linear driving force (LDF) 모델이 타당함을 보였다. Delgado 등<sup>13)</sup>은 three-bed 로 구성된 PSA 공정을 통해 methane와 nitrogen을 분리하는 공정에 대한 numerical simulation을 적용 하였다. 이를 통해 adsorbent productivity를 획기적으 로 향상시킬 수 있음을 보였다.

본 연구에서는 실재 adsorption bed 형상에 적용할 수 있는 3차원 PSA 모델을 개발하여 문헌에서 보고 된 가스 성분별 흡장 특성치를 반영하였다. 또한 흡 착용기 내 adsorbent의 micropore 영향성을 정확히 예측하기 위해 multi-scale 모델링 기법도 적용되었 다. 그리고 이런 시뮬레이션을 통해 얻은 결과물을 실험 데이터와 비교분석 하였다.

### 2. 3차원 압력변동흡착(PSA) 모델

### 2.1 모델 가정

모델에 적용된 가정은 다음과 같다.

 공정이 진행되는 동안 기체는 이상기체법칙을 따른다.

2) Adsorbent의 온도와 기체는 열적 평형 상태이다.

Adsorption bed에서 유체와 흡착제 간의 마찰에
 의한 압력 강하는 없다.

#### 2.2 지배방정식

본 연구에서는 PSA 흡착과정을 모사하기 위해 질

량(mass), 모멘텀(momentum), 열 에너지(thermal energy) 보존을 고려하였고, 각 기체의 흡착을 해석하 기 위해 extended langmuir model을 도입하였다<sup>14,15)</sup>. 공정이 진행되는 동안 질량 보존에 대해 micropore 와 macropore에 대해 각각 식 (1), (2)가 적용되었으 며, total mass 보존에 대해 식 (3)이 적용되었다.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = 15\left(\frac{D_c}{r_c^2}\right)_i (n_i \cdot - n_i) \tag{1}$$

$$\epsilon \frac{\partial c_{macro,i}}{\partial t} = \frac{3}{R_p} k_{macro,i} \left( C y_i - c_{macro,i} \right) - \rho_p 15 \left( \frac{D_c}{r_c^2} \right)_i \left( n_i^{\, \cdot} - n_i \right)$$

(2)

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (uC) = -S_m \tag{3}$$

식 (1)에서  $n_i$ 는 gas의 i번째 구성성분,  $r_c$ 는 half diffusion length in micropore,  $D_c$  micropore diffusivity를 의미한다. 식 (2)에서  $\epsilon$ 는 흡착 배드의 기 공률의 의미하며 c는 농도,  $R_p$ 는 adsorbent radius,  $k_{macro}$ 는 combined mass transfer coefficient,  $\rho_p$ 는 particle density를 의미한다. 식 (2)는 micropore에 영 향을 받기 때문에 식 (1)에 대한 식으로 표현되며, 식 (1)은 간단한 미분방정식으로 해를 구할 수 있다. 전 체 질량보존 식 (3)에서 우변에 해당하는 생성 항은 다음과 같이 나타낸다.

$$S_m = (1-\epsilon) \sum_{i=1}^n \frac{3}{R_p} k_{macro,i} (Cy_i - c_{macro,i})$$
(4)

흡착과정이기 때문에 식 (3)에서 생성 항은 0보다 작아야 한다. 또한 식 (4)의 c<sub>macro</sub>는 식 (2)에서 미분 방정식을 사용하여 구할 수 있다.

모멘텀 보존에 대해서는 Ergun 식을 적용하였는 데, The Darcy equation보다 더 realistic result를 산출 하기 때문이다<sup>16)</sup>. 속도와 압력간의 관계는 다음 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{150\mu(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3 4R_p^2} u + \frac{1.75(1-\epsilon)\rho_g}{\epsilon^3 2R_p} u^2 \tag{5}$$

에너지 보존식 중 voids에 대해서는 식 (6)이 적용 되었고, adsorbent와 column에 대해서는 각각 식 (7), (8)이 적용되었다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_{\lambda} c_{vg} C T_g) = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{\partial}{\partial Z} (u C c_{pg} T_g) + (1 - \epsilon_{\lambda}) \frac{3}{R_p} h_{sg} (T_s - T_g) - \frac{2}{R_w h_w} (T_g - T_w)$$
(6)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_p c_{ps} T_s + \epsilon_p c_{vg} T_s \sum_{i=1}^n c_{macro,i}) = \rho_p \sum_{i=1}^n (Q_{st,i} \frac{\partial n_i}{\partial t}) - \frac{3}{R_p} h_{sg} (T_s - T_g)$$
(7)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_w c_w T_w) = \frac{2\pi R_w}{S_w} h_w (T_g - T_w) - \frac{2\pi (R_w + e_w)}{S_w} U(T_w - T_{ext})$$
(8)

식 (6)에서  $\epsilon_{\lambda}$ 는 bed voidage fraction between particles, 식 (7) 에서  $\epsilon_{p}$ 는 particle porosity를 각각 의미 한다. 각 물질의 평형 흡착량은 다음과 같은 extended langmuir model 식 (9)와 Table 1에 표기된 langmuir isotherm value를 토대로 계산하였다.

Extended langmuir model:

$$q_i = \frac{q_{\max} b_i p_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j p_j}$$
(9)

Table 1. Langmuir isotherm parameter<sup>14)</sup>

Lanmuir parameters	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH4	СО
qmax,i (mol kg <sup>-1</sup> )	1.79	1.818	2.731	1.818
bo,i (Pa <sup>-1</sup> )	1.33 ×10 <sup>-8</sup>	3.93 ×10 <sup>-10</sup>	1.61 ×10 <sup>-9</sup>	1.59 ×10 <sup>-9</sup>
$\Delta \operatorname{H}_{\mathrm{ads}}$ (J mol <sup>-1</sup> )	5,926	25,036	20,266	18,694

#### 2.3 모델 경계 조건 및 시뮬레이션

본 연구에서 흡착공정이 진행되는 동안 내부 압력 은 3 bar로 일정하게 유지된다. 또한 입구 유속과 각 구성물질의 부피 비는 일정하게 공급되었으며 자세 한 수치는 Table 2에 나타내었다. 공정초기 adsorption bed에는 흡착된 구성성분이 없기 때문에 adsorption bed 내부의 gas 몰 수는 0으로 설정되었다. 온도 는 초기 313.15 K으로 설정하였으며, 외부와의 열전 달 조건은 단열 조건으로 가정하였다. Adsorption bed 의 형상이 유동이 일어나는 축을 기준으로 대칭이기 때문에 수치해석에 사용되는 시간적인 효율을 높이 기 위해 symmetric 조건을 적용하였다. 시뮬레이션 에서 사용된 PSA adsorption bed의 형상은 Fig. 1과 같으며, 내부에는 Fig. 1에 묘사된 것처럼 Activated carbon이 조밀하게 채워져 있다. PSA 흡착 공정에 대한 3D 시뮬레이션을 수행하기 위해 본 연구에서는

Table 2.	Volume	traction	of inle	t aas

Gas	%Volume
$H_2$	75.89
CO <sub>2</sub>	17.07
СО	3.03
CH <sub>4</sub>	4.01



Fig. 1. Configuration of PSA bed



Fig. 2. Mesh of PSA bed

ANSYS-FLUENT 19.1 (Canonsburg, PA, USA) 전산 유체(computational fluid dynamics) 패키지를 사용하 였다. 본 모델의 정확도 및 신뢰도를 향상시키기 위 해 수렴 조건은 residual이 10<sup>-9</sup> 이하가 되도록 반복 계산을 하였다. 또한 열 유동의 특성에 대한 본격적 인 시뮬레이션을 수행하기 전 격자 의존성 확인을 위해 육면체(hexahedral) 형상의 격자를 사용하였으 며, 격자수는 약 3만 개, 5만 개, 7만 개에 대한 해석 을 하였으며 수소 흡착에 관한 데이터는 유의미한 차이가 없었으므로 약 3만 개 수준의 해석을 기준으 로 연구를 진행하였다. 본 연구에 사용된 mesh 형상 은 Fig. 2에 나타내었다.

#### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 형상의 흡착 adsorption

#### Table 3. Mass transfer coefficient

Descriptions	Value
$N_2$	0.56
СО	0.64
CH <sub>4</sub>	0.15
$CO_2$	0.06

#### Table 4. Properties of adsorption bed

Descriptions	Value	
PSA bed height	0.13 m	
Column inner radius	0.005 m	
Bed porosity	0.5	
Particle porosity	0.312	
Particle density	932.7 kg m <sup>-3</sup>	
Particle radius	$4.5 \times 10^{-4} \text{ m}$	
Molecular diffusivity	$2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
Adsorption pressure	2.935×10 <sup>-5</sup> Pa	
Wall-to-gas heat transfer coefficient	$575 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	
Wall-to-surrounding heat transfer coefficient	$512 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	
Adsorption pressure	2.935×10 <sup>5</sup> Pa	

bed를 구성하였으며, Fig. 2와 같은 mesh를 형성하였 따. adsorption bed의 설계치와 adsorbent의 물성치는 Tables 1-4에서 확인할 수 있다. 또한 모델의 신뢰성 을 확인하기 위해 adsorbent, inlet gas, temperature 등 물리적 조건이 동일한 실험과 validation을 진행하였 으며, Fig. 3을 통해 확인할 수 있듯이 높은 정확성 을 갖춤을 확인하였다. 흡착 공정에 사용된 inlet gas 는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>로 구성되며, volumetric ration 는 Table 3에 표기된 것과 같다. 내부 흡착제로 사용 된 activation carbon은 사용된 가스마다 다른 친화력 을 가지기 때문에 흡착되는 양은 각 가스마다 다르 다. Fig. 3으로부터 알 수 있듯이, 초기 CO2는 빠른 속도로 흡장된다. 약 400초 부근에서 출구에서의 CO2의 농도가 증가하는데 이는 CO2의 흡장이 400초 에서 끝났음을 의미한다. 그리고 H2의 농도가 눈에 띄게 줄어드는 것을 확인할 수 있는데, 출구로 빠져

나오는 CO<sub>2</sub>의 영향으로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 3(c), (d)에서 알 수 있듯이, CO와 CH<sub>4</sub>의 경우 비교 적 빠른 시간에 흡착이 완료되어 출구로 빠져나오는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 activation carbon과 의 친화력이 CO와 CH<sub>4</sub>의 경우 CO<sub>2</sub>보다 낮음을 알 수 있다.

Fig. 4는 100초에서 각 adsorption bed에 존재하는 구성 물질들의 몰 비를 나타내고 있다. 유동은 y축 으로 흐르며 단면은 symmetric이 적용된 단면이다. Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 흡착공정 초기(100초) 에는 99.99%로 높은 순도의 H<sub>2</sub>가 얻어짐을 확인할 수 있다.

이는 H<sub>2</sub>는 activated carbon과의 친화력이 낮은 반 면 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO 가스는 activated carbon과 친화력 이 높아 공급 유량 대부분이 흡착되기 때문이다. 그 결과 출구에서는 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO가 매우 미량으로 존



Fig. 3. Comparison of mole fractions from experimental data<sup>14)</sup> and CFD simulation at the exit of PSA bed. (a) H<sub>2</sub>, (b) CO<sub>2</sub>, (c) CH<sub>4</sub>, (d) CO.

#### 재함을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 500초에서 gas들의 몰비를 나타내고 있 다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이, 흡착이 진행되면서 adsorption bed 출구에서 H<sub>2</sub>의 순도가 감소하며, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO가 출구에 도달하는 양이 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 5(c), (d)에서 bed 중단부에 비해 출구 의 몰분율이 더 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이는 adsorption bed 후단부에서 CO의 흡착이 아직 진행 중임을 알 수 있다. 최종적으로 PSA bed의 흡착은 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 모든 가스들이 평형 흡 착에 도달하였음을 보여준다. 따라서 off-gas의 몰 분 율은 Table 3에 주어진 feed gas의 몰 분율과 동일해 짐을 확인할 수 있다.

## 4. 결 론

이변 연구에서 activated carbon을 흡착제로 사용 하여 multicomponent gas의 흡착공정의 모사에 대한



Fig. 4. Molar fraction inside PSA bed after 100 s. (a)  $H_2$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $CH_4$ , (d) CO.



Fig. 5. Molar fraction inside PSA bed after 500 s. (a)  $H_2$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $CH_4$ , (d) CO.



Fig. 6. Molar fraction inside PSA bed after 1,000 s. (a)  $H_2$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $CH_4$ , (d) CO.

연구가 진행되었다.

질량 보존, 모멘텀 보존, 에너지 보존, langmuir adsorption 방정식을 기반으로 시간에 따른 impurity 의 흡착량과 수소의 순도를 예측할 수 있는 모델을 제작하였다. 가스의 break off time, 각 가스의 시간 별 물분율 등의 결괏값이 동일 조건에서 진행된 실 험 결괏값과 비교하여 높은 정밀도를 갖춤을 확인하 였다.

다성분 가스의 흡착양상은 가스 공급 시기이후 다 르게 나타났다. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO gas의 경우 흡착 초기 에는 흡착반응이 원활히 일어나서 99.99%의 높은 순 도의 H<sub>2</sub> 가스를 얻을 수 있었지만, 점차 흡착이 진행 됨에 따라 impurity gas들의 평형 흡착에 도달하였고, 점차 수소의 순도가 떨어짐을 확인하였다.

각 impurity gas가 흡착 평형에 도달하는 순서는 CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>였으며, 이는 adsorbent로 사용된 activated carbon과의 affinity 정도에 따라 달라짐을 확인 할 수 있다.

## 후 기

본 연구 내용은 산업통상자원부 에너지기술개발 사업 "지능형 통합에너지플랫폼 기반 복합에너지 허 브 시범구축 및 기술실증(과제번호 20193510100010)" 의 지원으로 진행되었다.

### References

- J. Park, Y. Huh, and S. Kang, "A study on site to build hydrogen multi energy filling station in domestic LPG station", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 28, No. 6, 2017, pp. 642-648, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.6.642.
- S. Lee, N. Dat, G. Lee, M. Jung, R. Jeon, and M. Oh, "Performance analysis of polygeneration process", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 28, No. 4, 2017, pp. 352-360, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.4.352.
- D. M. Ruthven, S. Farooq, and K. S. Knaebel, "Pressure swing adsorption", VCH Publishers, USA, 1993, pp. 235. Retrieved from http://sutlib2.sut.ac.th/sut\_contents/H120065.pdf.
- S. Seok, K. Shin, S. Kweon, S. Ur, Y. Lee, and T. Hong, "Evaluations of microstructure and hydrogenation properties

on Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 238-243. Retrieved from https://www. koreascience.or.kr/article/JAKO200521036737849.page.

- D. Yu, H. Ji, and S. Yu, "Computational analysis for improving internal flow of high pressure methanol steam reformer pressure vessel", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 31, No. 5, 2020, pp. 411-418, doi: https://doi.org/10.7316/ KHNES.2020.31.5.411.
- D. Kunii and J. M. Smith, "Heat transfer characteristics of porous rocks", AICHE J, Vol. 6, No. 1, 1960, pp. 71-78. doi: https://doi.org/10.1002/aic.690060115.
- J. Park, "The evaluation of CO adsorbents used in psa process for the purification of reformed hydrogen", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 628-635, doi: https://doi.org/10.7316/KHNES.2016.27.6.628.
- S. Kang, B. Jeong, H. Choi, S. Kim, B. Lee, and D. Choi, "Experiment and simulation of PSA process for H<sub>2</sub>/Ar mixtures gas", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 180-190. Retrieved from https://www. koreascience.or.kr/article/JAKO200521036738051.page.
- B. U. Choi, S. C. Hong, D. K. Choi, B. G. Lee, and Y. S. Baek, "Experimental and theoretical study of H<sub>2</sub> separation using PSA process", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 14, No. 1, 2003, pp. 81-95. Retrieved from https://www. koreascience.or.kr/article/JAKO200330360539756.page.
- S. J. Seo, G. Y. Kim, and S. S. Suh, "Evaluation of PSA process including pressure equalization", Applied Chemistry, Vol. 10, No. 2, 2006, pp. 637-640. Retrieved from https://www.cheric.org/PDF/AC/AC10/AC10-2-0637.pdf.
- L. M. Sun, P. Le Queré, and M. D. Levan, "Numerical simulation of diffusion-limited psa process models by finite difference methods", Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 24, 1996, pp. 5341-5571, doi: https://doi.org/10.1016/S0009-2509 (96)00362-4.
- Y. J. Kim, Y. S. Nam, and Y. T. Kang, "Study on a numerical model and PSA(pressure swing adsorption) process experiment for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation from biogas", Energy, Vol. 91, 2015, pp. 732-741, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.086.
- J. A. Delgado, M. A. Uguina, J. L. Sotelo, V. I. Águeda, and P. Gómez, "Numerical simulation of a three-bed PSA cycle for the methane/nitrogen separation with silicalite", Separation and Purification Technology, Vol. 77, No. 1, 2011, pp. 7-17, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.004.
- 14. P. Brea, J. A. Delgado, V. I. Águeda, and M. A. Uguina, "Modeling of breakthrough curves of N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and a SMR type off-gas mixture on a fixed bed of BPL activated carbon", Separation and Purification Technology, Vol. 179, 2017, pp. 61-71, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.054.
- 15. C. A. Grande, F. V. S. Lopes, A. M. Ribeiro, J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues, "Adsorption of off-gases from steam

methane reforming (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and N<sub>2</sub>) on activated carbon", Separation Science and Technology, Vol. 43, No. 6, 2008, pp. 1338-1364, doi: https://doi.org/10.1080/0149639 0801940952.

16. Z. P. Lu, J. M. Loureiro, and A. E. Rodrigues, "Pressurization

and blowdown of adsorption beds—II. Effect of the momentum and equilibrium relations on isothermal operation", Chemical Engineering Science, Vol. 48, No. 9, 1993, pp. 1699-1707, doi: https://doi.org/10.1016/0009-2509(93)80129-E.