

## 흡착공정을 이용한 프레온-12와 공기혼합가스의 분리

### Separation of Freon-12 and Air Mixture by Adsorption Process

강 석 호 · 이 태 진 · 안 희 관<sup>1)</sup> · 김 윤 갑<sup>1)</sup>

영남대학교 화학공학과

<sup>1)</sup>계명전문대학 환경공업과

(원고접수 : 1993. 2. 18)

Suk-Ho Kang, Tae-Jin Lee, Hee-Kwan Ahn<sup>1)</sup> and Yoon-Gab Kim<sup>1)</sup>

Dept. of Chemical Engineering, Yeungnam University

<sup>1)</sup>Dept. of Environmental Industry, Keimyung Junior College

(Received 18 February 1993)

#### Abstract

In order to separate the Freon-12 and air mixture( $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{Air}=0.1/99.9$  vol.%) by pressure swing adsorption(PSA), the breakthrough curve was experimentally observed in a fixed bed adsorption column. A single adsorber was packed with various adsorbents such as, the activated carbon(S-AC, W-AC) and the molecular sieve(MS-5A, MS-13X). The order of appearance of breakthrough curve is  $\text{MS-5A} > \text{MS-13X} > \text{W-AC} > \text{S-AC}$ . The activated carbon was found to be more effective adsorbent for separating Freon-12 from the mixture than the molecular sieve was. From the experimental data obtained by the separation of Freon-12 gas out of the air stream in the steady-state PSA process cycle, whose size is the same one of column used for the breakthrough curve observation, it has been confirmed that Freon-rich gas could be obtained from the purge step of PSA and Freon-free air could be obtained from the adsorption step of PSA cycle.

#### 1. 서 론

염화불화탄소(CFCs)가 대기중으로 방출되면 오존층을 파괴하여 지구환경에 심각한 영향을 미치는 것으로 잘 알려져 있다(Rowland et al., 1974; Kirk-Othmer, 1981). 이러한 염화불화탄소의 환경문제는 최근에 국제적인 문제로 인식되어 각 국가에서 CFCs의 생산 및 사용을 규제하고 있다. 그러나 CFCs의 물리화학적 성질의 장점 때문에 각종 산업에 필수불가한 물질로 사용되고 있으며, 특히 우리나라는 산업화에 따라 CFCs의 사용량이 증가하고 있는 실정이어서 국제적으로 CFCs의 규제로 여러 가지 불이익을 감수해야 할 형편이다.

이와 같은 CFCs는 다른 새로운 물질로 대체되지

않는 한 계속 사용될 것이며 각국간의 이해관계의 해결없이 심각한 환경오염물질로 남게 된다. 그러므로 새로운 대체물질들을 개발되고 있는 동안에 당면한 단기적 해결책으로는 포집회수 등의 효율을 극대화 시키는 합리적인 방법을 고안하여 그 문제를 해결해 나가야 한다고 본다.

염화불화탄소와 같은 유해물질을 제거하는 방법으로는 흡수, 흡착, 응축공정 등이 있으나 그 농도나 유량 등에 의해 제거공정이 달라질 수 있다. 주로 고농도의 경우에는 응축공정을 이용하고 중농도 이하에서는 흡착 및 흡수공정을 이용한다. 염화불화탄소를 사용하는 작업장에서 휘발되어 작업장내의 공기와 혼합회석되는 경우에는 흡착 및 흡수공정이 적절할 것으로 알려져 있다. 이중에서 흡착제가

넓은 내부표면적( $10^2 \sim 10^4 \text{m}^2/\text{g}$ )을 가지고 있으므로 적은 용량으로도 많은 양의 기체를 흡착시킬 수 있으며, 또한 재생이 용이한 잇점 때문에 이를 이용한 분리기술이 많이 연구되어 왔다(강 등, 1988; Yang, 1987).

PSA(Pressure Swing Adsorption)공정은 Skarstrom이 개발한 흡착과 탈착의 두단계 공정으로부터 발전되어 최근에는 가스의 정제나 제품의 회수 측면을 고려하여 주로 네단계 공정(Kapoor, et al., 1989; Farooq, et al., 1990) 혹은 다섯단계 공정(Yang, et al., 1985; Doong, et al., 1986)으로 수행하고 있다. PSA사이클은 승압, 흡착, 감압 및 퍼지의 조합으로 이루어지며, 압력차, 가스농도, 흐름의 방향, 흡착시간설정, 흡착탑의 수, 장치구성 등이 매우 다양하다(川井 利長, 1986). PSA기술에 있어서 미국, 일본 등 선진국에서는 경험도 축적되어 있고 모사기법도 개선되어 가스분리산업에 실제 사용하고 있다. 그러나 환경관련산업에서의 응용은 LFG(landfill gas)나 슬러지의 혐기성소화시의 발생 가스로부터  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 분리 등에 국한하여 사용되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 작업장내의 염화불화탄소 화합물이 공기와 혼합되어 환기장치로 배출되기 전에 염화불화탄소를 흡착제거하는 기술을 개발하기 위하여 연속흐름 흡착탑에서 흡착특성을 연구하였다. 제올라이트계와 활성탄계 흡착제에 대하여 염화불화탄소의 한종류인 프레온-12와 공기와의 혼합물로부터 흡착과과실험 및 PSA실험적 연구를 행하였다. 이로부터 흡착공정을 이용하여 염화불화탄소를 분리하는 기술의 기초자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

염화불화탄소는 분자구성에 따라 몇가지로 분류될 수 있는데 그 중 환경에 영향을 미치는  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (Freon-12)를 흡착질로 선정하였다. 흡착질인 프레온-12는 공기와의 혼합가스로 한국표준연구소에 의뢰하여 공급되었다. 원료 혼합가스의 조성 분석치는  $\text{CF}_2\text{Cl}_2/\text{air}$ 가 부피비로 0.1/99.9이었다. 이는  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ 의 TLV(Threshold Limit Value)가 1000ppm이므로 이에 준하였다. 실험에 사용된 흡착제는 활성탄계 두종류(Wako사 제품: W-AC, Sigma사 제품: S-AC), 제올라이트계의 두종류(Linde사 제품: MS-13X, Davison사 제품: MS-5A)를 사용하였다. 표 1에 흡착제의 물성을 나타내었다.

Table 1. Physical properties of adsorbents used.

	Molecular sieve-5A (MS-5A)	Molecular sieve-13X (MS-13X)	Activated carbon (W-AC)	Activated carbon (S-AC)
surface area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	380	505	748	1010
solid density [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2.28	1.46	1.42	1.08
bulk density [ $\text{g}/\text{m}^3$ ]	-	0.67	0.59	0.28
pore volume [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0.5	-	0.8-0.9	0.9
pore diameter [ $\text{\AA}$ ]	4.4	10	-	17
supplier	Davison	Linde	Wako	Sigma

### 2.2 흡착과과실험 및 PSA실험

흡착과과실험 및 PSA실험의 장치도를 그림 1에 나타내었다. 흡착탑은 외경이 1/4" 강관을 이용하였고 각 흡착제는 7-14mesh로 분쇄하여 2g씩을 충전하였다. 본 실험에서 흡착제의 shape factor는 고려하지 않았으며 흡착제를 2g정도의 적은 양으로 충전한 이유는 프레온-12의 원료농도가 미량이므로 흡착제량을 많이 하면 과과곡선의 완결 시간이 오래 걸리기 때문이다. 흡착제의 유출손실을 방지하기 위하여 흡착탑의 상하부에 유리섬유를 충전하였고 흡착탑 외벽에는 가열띠를 감아서 흡착제를 재생하거나 흡착온도를 조절하였다. 흡착탑의 온도감지와 온도조절을 위하여 CA형 열전대를 설치하였다. 압력

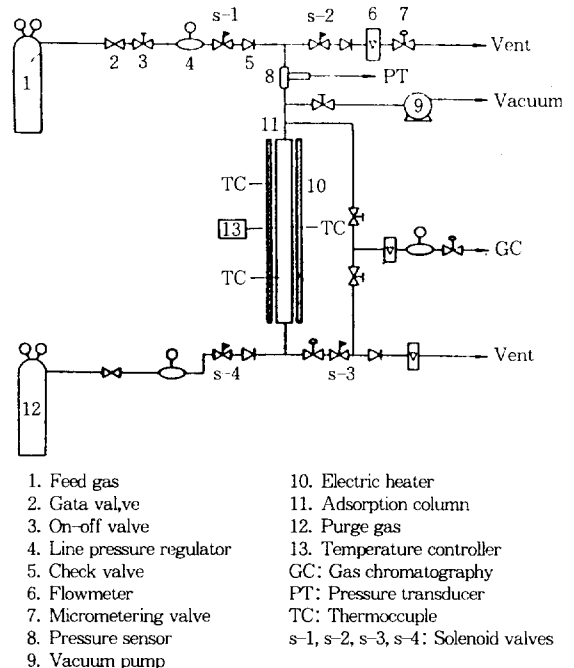


Fig. 1. Schematic diagram of PSA apparatus for Freon-12 separation.

측정에는 압력감지기와 연결된 압력변환기를 사용하였다. PSA실험의 각 단계를 전환시킬 때, 밸브의 개폐조작이 매우 복잡하기 때문에 솔레노이드 밸브(s-1~s-4)를 사용하여 원하는 시간에 자동으로 개폐되도록 하였다. 가스의 유량은 미세조절밸브로 제어하였고 흡착탑의 출구측에서 로타미터와 습식가스미터를 사용하여 동시에 측정하였다. 재생단계에서 사용되는 공기는 MS-5A 트랩을 통과시킴으로써 미량성분인 수분이 제거된 후 흡착탑으로 유입되도록 하였다.

2.3 배출가스의 농도분석

실험장치로부터 배출되는 가스의 농도분석은 가스크로마토그래피(GC-9A, Shimadzu)의 TCD를 사용하였고 분석칼럼은 60-80mesh의 Porapak Q를 충전한 내경 1/8"의 강관(3m)을 사용하였다. TCD를 사용하여 프레온을 분석할 경우, 검출감도가 ECD에 비교하면 좋지는 않으나 검출되는 프레온농도를 실험조건에 따라서 비교할 수 있을 정도는 되었다. 본 실험에 사용한 가스크로마토그래피의 분석조건을 표 2에 나타내었다.

Table 2. Conditions of gas chromatography.

Injector temperature	140°C
Detector temperature	160°C
Column oven temperature	160°C
Filament current	70mA
Carrier gas	He, 50ml/min

3. 결과 및 고찰

3.1 파과곡선으로 부터 흡착성능 비교

PSA방법으로 프레온-12와 공기의 혼합가스로부터 프레온-12를 포집제거하기 위해서 먼저 고정층 흡착탑에서 혼합가스의 파과곡선을 조사할 필요가 있다. 이러한 파과곡선으로부터 PSA공정의 흡착단계에서 분리에 적당한 흡착시간이나 흡착압력을 예측할수 있다.

흡착탑 내부에 분포하는 흡착질의 농도는 층내의 농도전두의 이동이 일어나는 시간의 함수로 표시될 수가 있다. 흡착파과실험을 통하여 얻어지는 파과곡선의 이론적 해석은 흡착탑내의 거동으로부터 물질수지 및 열수지식의 해석이 뒤따라야 하지만 본 연구의 경우에는 이론적 해석보다는 분리를 위한 흡착질의 거동을 실험적으로 파악하는데 비중을 두었다.

흡착제 S-AC에서 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air 혼합가스를 1ℓ/min (25°C, 1atm 이하 동일함)으로 유입하였을 경우, 흡

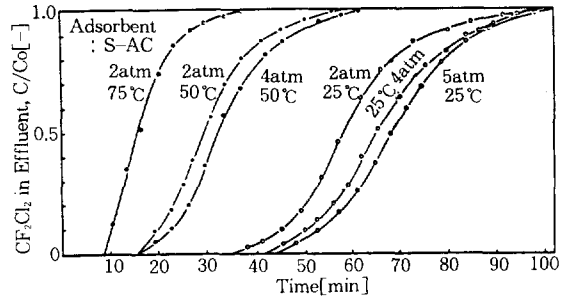


Fig. 2. Breakthrough curves for CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air in a fixed bed charged with S-AC(feed: 1ℓ/min CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air).

착온도, 흡착압력(이하 게이지압)의 변화에 따른 흡착파과실험 결과를 그림 2에 나타내었다. CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air 혼합가스를 고정층 흡착탑을 통과 시키면, 프레온-12만 선택적으로 흡착되었고 공기는 흡착되지 않고 그대로 유출되었다. 흡착온도 25°C, 흡착압력 5atm의 경우에는 프레온-12의 초기유출이 44분 이후에서 나타났다. 즉, 44분 이전에는 프레온-12의 선택적 흡착에 의해 순수한 공기만 유출되었다. 그러나 흡착압력이 감소할수록, 또 흡착온도가 증가할수록 파과는 일찍 일어났는데 이는 일반적인 흡착 특성에 잘 따른다는 것을 알 수 있다. 파과시간에 영향을 주는 인자는 온도와 압력인데, 흡착압력보다 흡착온도의 변화에 더 민감한 경향을 나타내었다. 이 현상은 프레온-12가 휘발성이 강한 물리적 성질을 가지고 있기 때문이라고 판단된다.

흡착실험의 비교를 위하여 여러 흡착제에 대하여 흡착압력 5atm, 유입유량 1ℓ/min, 흡착온도 25°C에서의 CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air의 흡착파과 실험을 행하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 파과가 나타나는 순서는 MS-5A > MS-13X > W-AC > S-AC였다. W-AC가 S-AC보다 파과가 일찍 일어났는데, 이는 W-AC가 S-AC보다 표면적(surface area)이 적을 뿐 아니라 S-AC는 시약급이고 W-AC는 공업용이므로

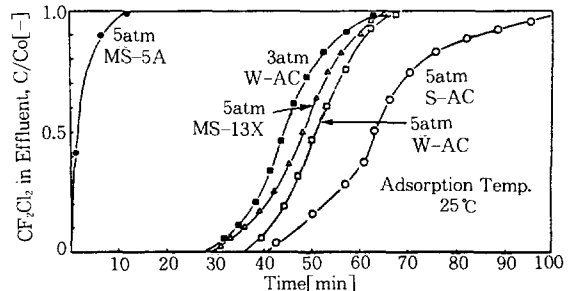


Fig. 3. Comparison of breakthrough curves for various adsorbents(feed: 1ℓ/min CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air).

ash성분도 많고 큰 기공이 존재하여 흡착작용이 없는 기공의 비율이 높기 때문이라 생각된다. MS-5A의 경우는 유입 후 즉시 초기유출이 일어났다. 이는 프레온-12가 흡착탑내에서 이동하는 동안 MS-5A에 전혀 흡착하지 않았다는 결과이며 저압흡착 실험결과(강 등, 1989)와 잘 일치한다. 즉, 프레온-12의 분자크기는 약 4.4Å으로 MS-5A의 세공크기(5Å)와 비슷하여 기공속으로 진입이 어렵기 때문이라 생각되며, MS-13X의 경우는 세공크기가 10Å 정도로 프레온-12가 쉽게 기공내로 진입하여 흡착되기 때문이다. 흡착제 세공의 기하학적 형상에 의한 선택적인 흡착분리의 메카니즘은 연구자에 따라 달리 주장하고 있다. 즉, Yang(1987), Kapoor와 Yang(1989) 및 Matz와 Knaebel(1987)은 평형분리, 입체분리 및 속도분리 중 어느 하나에 의해 분리가 이루어진다고 보고하였고, 川井 利長(1986)은 평형분리나 속도분리에 의해 이루어진다고 주장하였다. 그러나 흡착현상은 흡착질과 흡착제 사이에서 매우 복잡하게 진행되기 때문에 이들 메카니즘의 어느 하나로 규정하는데는 문제가 있다.

이상과 같은 흡착과파실험으로부터 프레온-12와 공기의 혼합가스에서 프레온-12의 선택적 흡착분리는 활성탄계 흡착제가 유리함을 알 수 있었다.

### 3.2 PSA공정에 의한 분리실험

보통 PSA공정에서는 다섯단계 즉 승압, 흡착, 병류감압, 향류감압, 퍼지단계로 나누어 연속적으로 실행하지만 본 실험에서는 세번째 단계인 병류감압 단계를 생략하였다. 병류감압단계는 흡착후 원료유입방향으로 감압에 의하여 흡착제 공극에 남아있는 비흡착가스를 빼내어 고순도의 비흡착가스 수율을 높이기 위한 단계이다. 본 연구의 경우는 비흡착가스인 공기의 수율보다는 흡착가스인 프레온-12의 포집제거에 역점을 두었기 때문에 병류감압단계를 생략하여 승압, 흡착, 향류감압, 퍼지단계 순으로 PSA공정을 1사이클로 구성하여 연속적으로 공정을 반복하였다. 먼저, 실험하고자하는 흡착압력과 동일한 압력을 순수한 공기로 원료가스의 유입반대방향으로 승압시킨후 연속적으로 원료가스인  $CF_2Cl_2/air$ 를 유입시켜 흡착시킨다. 이 때 승압은 수초내에 이루어졌으며 흡착시간은 10분간 행하였다. 연속적으로 1ℓ/min의 공기로 퍼지(purge)시킨다. 향류감압은 수초내에 일어나므로 재생공정(향류감압단계 + 퍼지단계)의 운전시간을 흡착공정(승압단계 + 흡착단계) 시간과 동일하게 하였다. 이는 2개의 흡착탑으로 흡착과 재생의 주기를 반복하는 연속작업을 고려하였기 때문이다. 본 실험에서는 흡착과 재생공

정을 연속적으로 4-5회 반복하면 정상상태에 도달하였다.

본 실험에서 흡착제의 재생은 향류감압단계에서 감압에 의한 흡착질의 탈착과 퍼지단계에서 공기의 퍼지에 의해 이루어졌다. 일반적인 연속PSA공정에서는 흡착단계에서 생산되는 비흡착가스를 다른 흡착탑의 재생단계의 퍼지공정에 일부를 공급한다. 이전의 연구결과(Doong et al., 1986)에 의하면 높은 purge/feed비는 수율면에서 바람직하지 못하다고 알려져 있으나 본 실험의 경우는 비흡착가스인 공기의 수율보다는 순도에 역점을 두었기 때문에 유입유량과 같은 양으로 퍼지를 행하였다.

흡착과파실험으로부터 흡착성능이 우수한 활성탄계 흡착제를 PSA실험에 적용하였다. 그림 4에 활성탄계 흡착제를 사용하여 흡착온도 25°C, 흡착공정시간 10분,  $CF_2Cl_2/air$  유입유량을 1ℓ/min으로 PSA실험을 행하였을 때 유출된 프레온-12의 농도를 나타내었다. 프레온-12의 유출농도는 유입농도에 대한 비로 나타내었고 공기의 농도치는 2성분계이므로 프레온-12농도를 뺀 나머지 값으로 계산된다. 흡착단계에서는 프레온-12의 유출을 전혀 감지할 수 없었고 순수공기(100%)를 얻을 수 있었다.

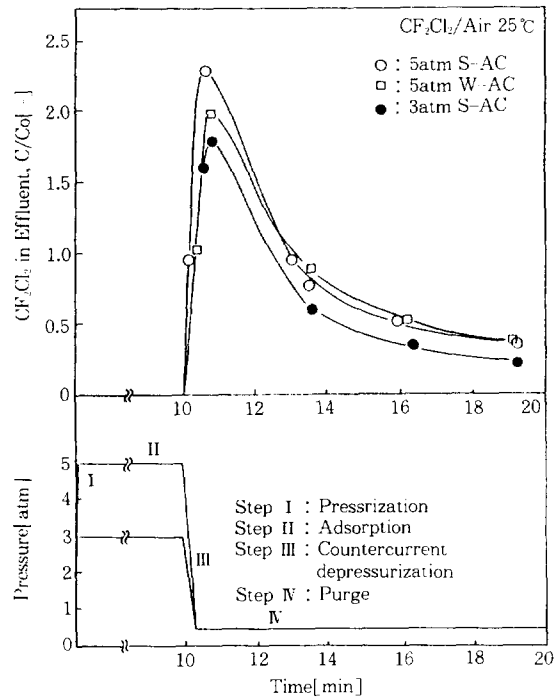


Fig. 4. Effluent concentrations profiles in steady-state PSA (feed: 1ℓ/min  $CF_2Cl_2/air$ , purge: 1ℓ/min Air).

항류감압단계에서 프레온-12의 농도가 증가하여 퍼지단계의 전반부에 농축된 프레온-12의 최대치가 나타났다. S-AC에서 흡착압력이 증가할수록 프레온-12의 농축농도치가 증가하였다. 같은 흡착압력에서 S-AC와 W-AC를 비교하면 퍼지단계 전반부에서 S-AC가 W-AC보다 프레온-12의 농축농도가 더 크며 후반부에서는 S-AC가 W-AC보다 농도가 작게 나타났다. 강 등(1989)의 연구결과에 의하면 각 흡착제에 대한 프레온-12의 가역흡착분율(2차 흡착량과 1차 흡착량의 비)이 S-AC에 비해 W-AC가 가역흡착분율이 크다고 보고하였다. 이 연구결과와 연관시켜 보면 프레온-12가 W-AC에 흡착할 때, 결합세기가 약하기 때문에 탈착이 용이해지고 S-AC보다 재생이 잘 이루어진다고 판단된다.

다음으로 흡착공정시간을 10분, 흡착압력을 3atm으로 하고 퍼지가스의 압력을 변화시켰을 때의 영향을 그림 5에 나타내었다. 그림 5에 표시한 A는 퍼지시 압력을 1atm, B는 0.5atm으로 하였을 경우를 나타내었다. 퍼지압력이 증가하면 농축 프레온-12의 농도가 감소하였고 재생효율도 좋지 않았다. 그림 6에는 흡착공정의 시간을 20분으로 고정하고 재생공정시간을 20분으로 하였을 경우의 실험결과를 나타내었다. 흡착공정의 시간이 10분인 경우보다 퍼지단계 전반부의 농축 프레온-12는 증가하였지만 재생은 용이하지 못하였다.

3.3 흡착장치에 대한 검토

PSA실험에서 흡착제 S-AC, 흡착압력 5atm, 흡착 온도 25℃로 흡착조작을 행한 후 퍼지단계에서는 공기에 의한 퍼지를 하지 않고 100℃ (10℃/min)

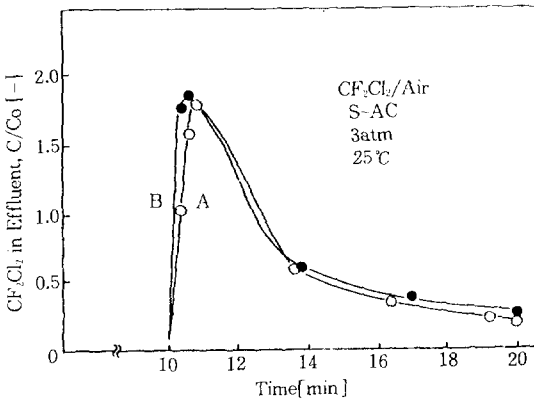


Fig. 5. Effluent concentrations for purge pressure variations(A: 1atm, B: 0.5atm) in steady-state PSA (feed: 1ℓ/min CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air, purge: 1ℓ/min Air).

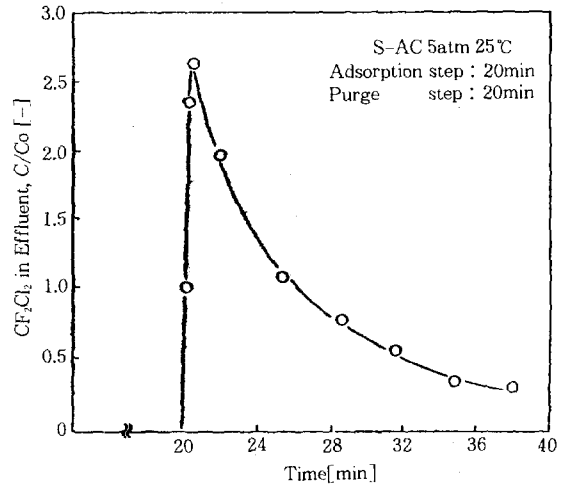


Fig. 6. Effect of adsorption time in steady-state PSA on the separation (feed: 1ℓ/min CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/air, purge: 1ℓ/min Air).

까지 온도를 올리면서 열재생 실험을 수행하였다. 이 결과 흡착공정시간을 10분으로 한 경우, 퍼지단계의 전반부에서 프레온-12의 C/Co 최대치가 약 10정도였으며 흡착공정시간이 20분일 경우에는 C/Co가 약 16정도로 나타났다. 이는 흡착과과실험에서 압력변화보다 온도변화에 더 민감한 결과를 확인한 사실과 잘 일치한다. 이런 실험결과를 프레온-12의 경우 단순한 공기퍼지보다는 열에 의해 탈착이 아주 잘 이루어짐을 알 수 있다.

프레온-12의 제거뿐만 아니라 회수를 고려한다면 단지 PSA방법에 의해 제거하는 것보다는 두개의 흡착탑을 이용하여 고압의 흡착과 열에 의해 탈착시키는 것이 훨씬 유리하다고 판단된다. 이러한 방법중에 하나로 PTSA(Pressure Thermal Swing Adsorption)가 몇몇 연구자에 의해 연구되었지만 거의 실용화 되지 못하였다. 본 실험의 결과를 고려할 경우 프레온-12의 분리 및 회수를 위한 방법으로는 흡착질을 고압으로 흡착시키고(흡착단계), 먼저 압력을 낮추어 일부를 탈착시킨 뒤(항류감압단계) 나머지의 흡착질을 열에 의해 탈착시키는 방식을 검토할 수 있다. 이러한 방법을 채용한다면, 프레온-12를 대기방출을 완전히 억제할 뿐 아니라 작업장 내에 존재하는 프레온-12를 효과적으로 회수할 수 있을 것이다.

4. 결 론

이상과 같은 프레온-12와 공기의 혼합가스의 흡

착파과 및 PSA실험으로 부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 흡착압력 5atm, 흡착온도 25℃ 에서  $CF_2Cl_2$ /air 혼합가스의 파과곡선이 나타나는 순서는 MS-5A > MS-13X > W-AC > S-AC이었다. 이로부터 활성탄계의 흡착제가 흡착능력이 우수함을 알 수 있었다.

2) 활성탄계 흡착제를 사용한 PSA공정에서 조작 조건을 흡착온도 25℃, 흡착압력 3-5atm, 유입유량을 1ℓ/min으로 하여 승압→흡착→항류감압→퍼지단계 순으로 연속 반복시켰을 때, 흡착단계에서 프레온-12가 검출되지 않을 정도로 정제된 공기를 얻을 수 있었으며, 퍼지단계에서 농축된 프레온-12농도를 얻을 수 있었다. 특히 퍼지단계의 전반부에서 그 농축농도는 최대치를 나타내었다.

3) PSA공정에서 흡착압력이 3atm 보다 5atm에서 농축 프레온-12의 농도가 퍼지단계의 전반부에서 증가하였다. 재생공정에서는 W-AC 흡착제의 재생효율이 S-AC의 효율보다 높았다. 또한 퍼지압력이 감소할수록 재생효율이 증대되었다. 흡착공정 시간이 10분인 경우보다 20분인 경우에 농축된 프레온-12의 농도는 증가하지만 재생은 용이하지 못하였다.

4) PSA공정에서 퍼지단계를 100℃ 정도의 열로 흡착제를 재생하였을 경우, 공기에 의한 퍼지의 경우보다도 농축 프레온-12가 상당히 증가하였다. 이런 실험결과로 부터 프레온-12의 분리와 회수측면을 고려한다면 고압의 흡착과 열에 의한 재생방식을 혼용한 흡착장치가 더 효과적인 공정이 될 것으로 판단된다.

### 〈감 사〉

본 연구는 한국학술진흥재단 연구비 지원(1987년 ~1990년)에 의해서 이루어진 것입니다. 연구를 지원하여 주신 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 강석호 등 (1988) Molecular Sieve-5A를 충전한 Pressure Swing Adsorption공정에서  $H_2$ -CO 혼합물의 분리, 화학공학, 26(4), 345.
- 강석호 등 (1989) 몇 가지 흡착제에 대한 프레온-12와 염화메틸렌의 흡착, 화학공학, 27(4), 404.
- Doong, S. J. and Yang, R. T.(1986) Bulk Separation of Multicomponent Gas Mixtures by Pressure Swing Adsorption; Pore/Surface Diffusion and Equilibrium models, AIChE J., 32(3), 397.
- Farooq, S. and Ruthven, D. M.(1990) A Comparison of Linear Driving Force and Pore Diffusion Models for a PSA Bulk Separation Process, Chem. Eng. Sci., 45(1), 107.
- Kapoor, A. and Yang, R. T.(1989) Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon, Chem. Eng. Sci., 44(8), 1723.
- Kirk-Othmer(1981) Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.1, Vol.5, Vol.16, Vol.20, Vol.24, John Wiley & Sons, New York.
- Matz, M. J. and Knaebel, K. S.(1987) Temperature Front Sensing for Feed Step Control in Pressure Swing Adsorption, Ind. Eng. Chem. Res., 26(8), 1638.
- Rowland, F.S.and Molina, M.J.(1974), Nature(London), 249,810.
- Yang, R. T.(1987) Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths.
- Yang, R. T. and Doong, S. J.(1985) Gas Separation by Pressure Swing Adsorption; A Pore-Diffusion Model for Bulk Separation, AIChE J., 31(11), 1829.
- 川井 利長 編(1986) 壓力スイング吸着技術集成, 工業技術會, 日本.