J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 6, December 2009, 663-669

NaX 제올라이트가 담지된 허니컴 흡착제의 제조 및 이의 이산화탄소 흡착특성

유윤종† · 김홍수 · Ranjeet Singh* · Penny Xiao* · Paul A. Webley* · Alan L. Chaffee*

한국에너지기술연구원 반응분리소재연구센터, *모나쉬대학교 화학공정부
(2009년 8월 27일 접수, 2009년 9월 3일 채택)

Preparation of NaX Zeolite Coated Honeycomb Adsorbents and It's Carbon Dioxide Adsorption Characteristics

Yoon-Jong Yoo†, Hong-Soo Kim, Ranjeet Singh*, Penny Xiao*, Paul A. Webley*, and Alan L. Chaffee*

Reaction and Separation Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea
**Department of Chemical Engineering, Monash University, VIC 3800, Australia*
(Received August 27, 2009; accepted September 3, 2009)

지구온난화에 가장 큰 영향을 미치는 이산화탄소를 연소 후 배가스로부터 흡착 분리하기 위한 허니컴 흡착소자의 제조 및 그 특성에 관한 것이다. 고온사용이 가능하도록 세라믹쉬트, 활성탄소 쉬트를 사용하여 허니컴을 제조하였고 그 위에 Na-X 제올라이트를 코팅하였다. 또한 Na-X 제올라이트를 포함시킨 제올라이트 쉬트를 사용하여 허니컴 흡착제를 제조하였다. 이들 세 가지 허니컴 흡착제에 대하여 이산화탄소 흡착량, 표면특성 그리고 16% 이산화탄소 혼합가스를 공급하여 파과특성을 분석하였다. 또한 가열재생에 따른 이산화탄소 농축특성과 가열시 허니컴 흡착제의 온도변화를 분석하여 열스윙 흡착분리공정에서의 우월성을 비교 분석하였다. 이들 허니컴을 사용한 흡착파과실험 결과를 바탕으로 하여 회전식 흡착 농축공정의 적용 가능예를 보여주었다.

The honeycomb adsorbent was prepared for adsorbing and separating carbon dioxide from combustion exhaust gas, which had deep impact on climate change, and the characteristics of the adsorbent were studied. Na-X zeolite was coated on a honeycomb prepared with ceramic sheet or active carbon sheet so that the two honycomb can be used at high temperature. Third honeycomb adsorbent was prepared by using zeolite sheet, which contained zeolite as component. The steady-state adsorption properties and surface morphologies were analyzed and breakthrough characteristics were ananlyzed by providing 16% carbon dioxide mixed gas. By thermal regeneration, carbon dioxide concentration properties were analyzed, and the adsorptive separation process was compared between thermal swing adsorption and pressure swing adsorption after adsorbent temperature change during heating. The breakthrough results of the honeycomb showed possibility of rotary adsorptive concentration process.

***Keywords**: carbon dioxide, Na-X zeolites, honeycomb adsorbent, CO_2 adsorption, ceramic sheet*

1. 서 론

연소 후 대기로 방출되는 배기가스 중의 이산화탄소는 지구 온난화의 주원인으로 잘 알려져 있다. 따라서 최근 연소 후 대기중으로 방출되는 이산화탄소를 회수하여 지중 저장(CCS, carbon dioxide capture and storage)하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 진행되고 있는 이산화탄소 회수방법으로는 흡수법, 흡착법, 막분리법, 심냉법 등이 주를 이루고 있으며, 이러한 방법 중에서도 흡수법 및 흡착법은 대풍량의 연소 배가스를 처리할 수 있는 기술로서 현장적용 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 지금까지 개발된 기술의 이산화탄소 회수를 위한 전력원단위는 1.0 kWh/Nm^3CO_2 정도로서 생산전력의 25% 정도를 이산화탄소 회수에너지로 사용해야 하기 때문에 경제적인 운전이 어려운 상태이다.

따라서 이산화탄소 회수에너지를 줄이기 위한 연구가 다각적으로 진행되고 있는데, 흡착법에서는 PSA, VSA 및 TSA 등 공정연구[1-5]와 함께 이산화탄소 흡착공정에 활용되는 흡착제의 이산화탄소 흡착능 및 선택도를 향상시키기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다. 이러한 연구로서 Zhonglin Zhao 등은 흡착공정에 사용되는 NaX 흡착제의 이산화탄소 흡착능을 향상시키기 위하여 제립할 때 바인더로 사용되는 카오린을 메타카오린으로 변환시키고 이것을 알카리 용액에서 수열처리함으로써 이산화탄소 흡착능이 10% 이상 향상된 흡착제를 얻을 수 있었다고 보고하였다[6]. 또한 Ranjeet Singh[7], Firas N. Ridha[8] 등은 Li, Na, K Chabazite 제올라이트에 대한 이산화탄소 흡착능 및 분리공정에 대한 연구를 진행하여 그 결과를 보고하였다.

그러나 이산화탄소 흡착공정에서 일반적으로 활용되고 있는 펠릿형 흡착제는 반응탑에서 큰 압력손실이 따르기 때문에 에너지 소비를 줄이는 데는 한계가 있다. 따라서 공정상에서 활용되는 흡착제의 흡

† 교신저자 (e-mail: yjyou@kier.re.kr)

착능 및 선택도도 중요하지만 탑내에서의 압력손실, 가스 확산속도, 흡착제의 열전도도 등도 이산화탄소 회수에너지를 줄이기 위한 중요한 연구 분야이다. 본 연구에서는 이러한 필요성에 의하여 압력손실이 적고 이산화탄소 흡착능이 높은 새로운 형태의 흡착제로서 허니컴형 흡착제 및 이를 활용한 회전식 이산화탄소 흡착공정에 대해 고찰하였으며, 본 연구 결과를 바탕으로 이산화탄소의 경제적 회수방법이 될 것으로 판단되는 회전식 이산화탄소 흡착회수 공정의 구성 예를 보여주었다.

2. 실 험

이산화탄소를 흡착할 수 있는 허니컴 흡착제는 세라믹섬유 또는 활성탄소섬유를 주요성분으로 하는 동일한 종류의 두 장의 쉬트를 사용하여 한쪽은 파도모양이고 한쪽은 평평한 형태로 하여 편파성형체를 만들었고, 이를 원통형으로 말아서 제조하였다. 그 후 이산화탄소 흡착능을 부여하기 위한 방법으로서 용액 속에 담지하여 허니컴 표면에 NaX 제올라이트를 코팅하였다. 또 다른 허니컴 흡착제는 NaX 제올라이트를 코팅하지 않고 세라믹쉬트의 제조 과정에서 슬러리에 NaX 제올라이트 분말을 투입하여 세라믹섬유와 NaX 제올라이트가 주성분인 제올라이트 쉬트를 성형하였고 동일한 방법으로 허니컴흡착제를 만들었다. 이들 세 종류의 허니컴 흡착제에 대한 이산화탄소 흡착량을 분석하였으며, 흡착파과특성 및 재생열원의 전달 특성도 고찰하였다.

2.1. 세라믹쉬트 및 NaX 제올라이트 쉬트의 제조

세라믹쉬트의 주성분인 세라믹섬유는 스피닝공법으로 제조된 벌크형 세라크울(1300C-bulk, KCC)로서 섬유직경은 3 μm 미만이며 길이는 20~50 mm 정도이고 주성분은 Al_2O_3-SiO_2이다. 또한 제올라이트 쉬트 성형시에 세라믹섬유와 함께 첨가한 NaX 제올라이트 분말(UOP)은 입자크기가 2~3 μm이며, ICP 분석결과 Si/Al 비가 1.163이었다. 이 두 종류의 쉬트를 성형하기 위해서 첨가된 무기성분의 비율은 약 85% 이상이며, 그 외 유무기 바인더를 첨가하여 혼합조에서 고속교반 시키므로써 섬유를 강제 분산시켰다. 그 후 응집제 첨가하여 첨가물들을 쉬트성형에 적절한 크기로 응집시켰으며 최종 슬러리 농도는 1% 정도를 유지하였다. 쉬트의 성형은 습식초지방법으로서 슬러리를 쉬트제조장치에 공급하여 자연탈수, 압축탈수 및 건조과정을 통해 두께 0.23 mm인 쉬트를 제조하였다.

2.2. 허니컴 성형 및 NaX 제올라이트의 코팅

허니컴 흡착제 제조 공정을 Figure 1에 보였다. 두께 0.23 mm인 두 장의 쉬트를 사용하여 한 쪽면이 핏치 3.4 mm, 높이 1.8 mm의 파도모양인 편파성형체를 제조하였으며, 이를 원통형으로 감아서 지름 60 mm, 폭 400 mm인 허니컴을 만들었다. 그리고 450 ℃에서 열처리하여 쉬트 제조과정에서 첨가되어 허니컴 내에 포함되어 있는 유기물들을 burn-out시켰다. 그 후 콜로이달 실리카(SOL-30E, 에스켐텍)에 NaX 제올라이트 분말을 20 wt% 첨가하여 분산시킨 후 그 용액에 세라믹섬유 및 활성탄소섬유로 만든 허니컴을 담지 및 건조시켜 허니컴의 표면에 NaX 제올라이트를 고착시켰다. 한편, 제올라이트 쉬트로 만든 허니컴 흡착제는 10% 실리카 졸에 담지한 후 450 ℃에서 열처리하여 세라믹섬유와 제올라이트 분말의 고착강도를 증가시켰다.

2.3. 이산화탄소 흡착평형량의 측정

각각의 샘플들에 대한 이산화탄소 평형흡착량의 측정은 magnetic suspension balance (Rubotherm, MSB-30G500P)를 이용하였다. 측정방법은 약 5 mg 정도의 시료를 반응기 내의 샘플용기에 취한 다음 200 ℃ 진공상태에서 2 h 이상 유지하여 흡착제 내에 포함되어 있는 수분 및 흡착물질을 완전히 탈기시켰다. 그 후 반응기 내의 샘플온도를 흡착온도까지 냉각시켰다. 반응기내부의 온도가 안정된 후 99.99% 이산화탄소를 일정 압력으로 공급하여 무게 변화가 없을 때 평형흡착량(mg/g)을 기록하였다. 그 후 단계적으로 이산화탄소의 분압을 증가시키며 각각의 분압에서의 평형흡착량을 구하였다.

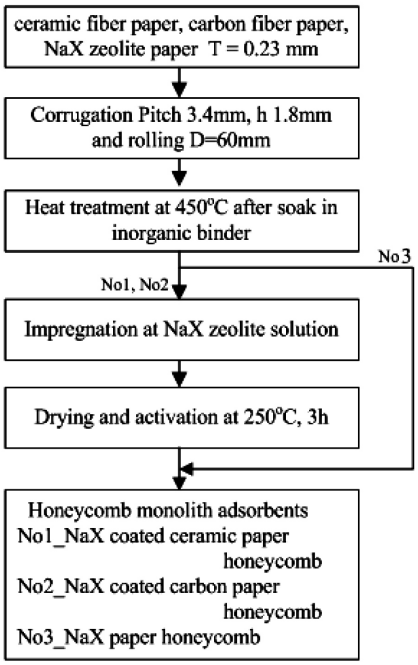

Figure 1. Manufacturing process of 3 types honeycomb adsorbents for carbon dioxide adsorption.

2.4. 허니컴 이산화탄소 흡착제의 파과특성분석

Figure 2는 허니컴 흡착제에 대한 이산화탄소 흡착파과특성을 분석하기 위한 장치의 개략도이다. 반응기의 크기는 내경 60 mm, 높이 400 mm이며 자켓 전기히터를 사용하여 온도를 조절할 수 있도록 하였다. 분석방법은 먼저 각각의 허니컴 흡착제를 원통형의 반응기 내에 꽉 채워 충진시키고 반응기에 수분이 제거된 150 ℃의 가열공기를 공급하면서 2 h 동안 유지하여 허니컴 흡착제를 활성화하였다. 그 후 반응기 내부 온도를 상온으로 유지시키고 질소와 혼합된 16% 이산화탄소를 2 L/min으로 반응기에 공급하면서 반응기 입구 및 출구의 온도, 압력, 이산화탄소 농도를 실시간으로 기록하였다. 농축재생의 분석은 흡착종료 후 반응기 입출구 밸브(AV103, AV105)를 닫아 밀폐된 상태에서 반응기 온도를 150 ℃로 상승시킨 후 질소와 혼합된 16% 이산화탄소를 1 L/min으로 반응기에 공급하면서 반응기 출구에서의 이산화탄소 농축농도를 실시간으로 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

가스흡착제의 특성은 기본적으로 비표면적 및 기공크기, 대상 가스에 대한 평형흡착량 및 흡착속도, 활성화 방법 등에 의해 판단 될 수 있다. 따라서 본 실험에서는 제조된 허니컴 흡착제에 대하여 SEM 표

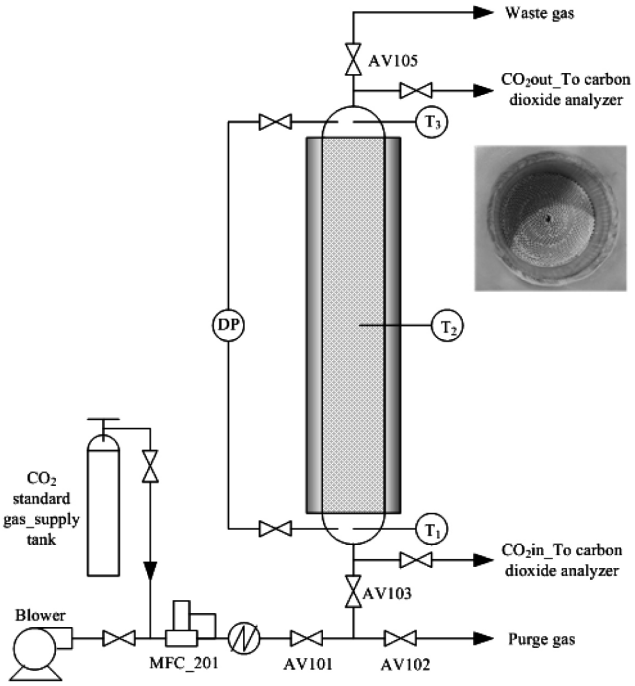

Figure 2. Schematic diagram for breakthrough test of honeycomb adsorbents.

면분석, X-ray 회절분석, Ar가스 흡착에 의한 BET 표면적, 이산화탄소 평형흡착량 및 흡착속도, 흡착파과특성 등을 분석하여 허니컴 이산화탄소 흡착제에 대한 공정 적용가능성 및 더욱 특성이 우수한 흡착제 제조방법에 대해 고찰하였다.

3.1. 허니컴 이산화탄소 흡착제의 표면 및 결정특성

NaX 제올라이트가 담지된 3종류의 허니컴 흡착제의 표면은 모두 동일한 형태를 보였으며 대표적인 표면사진을 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 NaX 제올라이트가 담지 된 허니컴 흡착제 표면은 세라믹섬유가 골격을 형성하고 있고 그 공간에 무기 첨가물과 함께 제올라이트 입자들이 균일하게 분포되어 있다. 이러한 형태로 표면에 분포된 NaX 제올라이트는 실제 공정에서 펠릿형 흡착제에 비하여 흡착가스와의 반응이 효과적으로 일어날 수 있을 것으로 기대된다. 특히 바인더로 사용된 약 20 nm 크기의 실라카 입자들이 세라믹섬유와 제올라이트를 서로 연결시켜 줌으로써 공정가스의 흐름에도 흡착제의 손실이 전혀 일어나지 않도록 만들어졌다. 또한 Figure 4에서 볼 수 있듯이 세 종류의 허니컴 흡착제와 NaX 제올라이트 원료분말의 X-ray 회절패턴은 모두 일치하고 있다. 이러한 결과는 허니컴 흡착제를 만드는 공정상에서 슬러리 제조 및 다른 첨가물들과의 혼합, 쉬트제조, 바인더 함침강화, 고온의 열처리 등 모든 공정을 거치는 과정에서 NaX 제올라이트의 결정 특성이 변화되지 않고 잘 유지되고 있기 때문이다. 따라서 허니컴 흡착제를 제조하기 위한 일련의 공정들은 실제 적용단계에서도 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

Figure 5는 NaX 제올라이트 및 NaX 제올라이트가 담지되어 있는 허니컴 흡착제 대하여 Ar 흡착을 통해서 분석한 기공분포를 비교한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 NaX 제올라이트(●)의 기공크기는 대부분 0.6 nm 미만이며, BET 표면적은 629 m^2/g을 나타내었다. 이와 비교하여 NaX분말 및 세라믹섬유를 혼합하여 제조한 NaX 쉬트로 만든 허니컴(△)의 BET 표면적은 297 m^2/g을 나타내었으며, 주요 기공크기는 0.6 nm로 원료분말의 기공특성을 그대로 유지하고 있음을 볼 수 있다. 또한 원료분말인 NaX 제올라이트의 BET 표면적과 비교하여 추정했을 때 NaX 쉬트로 만든 허니컴에 포함되어 있는 흡착제 양은 약 47 wt% 정도임을 계산할 수 있다. 이러한 결과는 일반적으로 코디어라이트 등 압출 허니컴에 wash coating하는 경우[20]보다 4~5배 정도 높은 결과로서 제올라이트 허니컴을 만드는 우수한 방법임을 보여

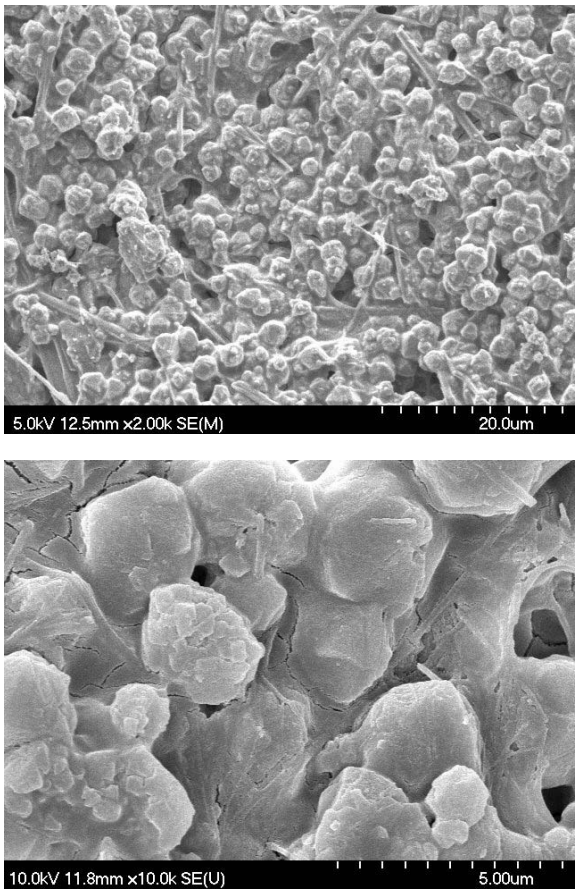

Figure 3. SEM images of NaX zeolite honeycomb adsorbents (×2000, ×10000).

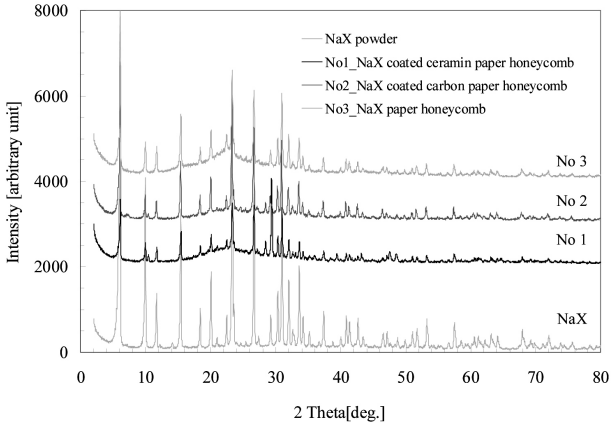

Figure 4. X-ray diffraction patterns of NaX powder and 3 types honeycomb adsorbents.

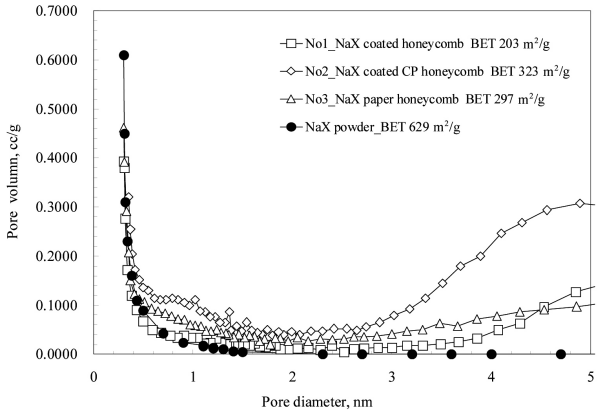

Figure 5. Pore size distribution of NaX and 3 types honeycomb adsorbents.

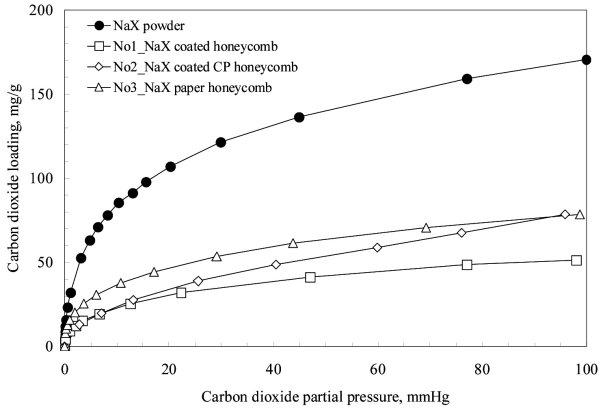

Figure 6. Adsorption isotherms of NaX powder and 3 types honeycomb adsorbents at adsorption temperature 30 ℃.

주고 있다.

한편, 세라믹섬유로 쉬트를 제조하여 이를 허니컴으로 성형한 후 NaX 제올라이트를 코팅한 경우(□)에는 BET 표면적이 203 m^2/g으로서 허니컴 흡착제 내에 약 32 wt% NaX 제올라이트가 코팅되었다. 이 경우에는 Figure 1에서 설명했듯이 세라믹쉬트 내에 포함되어 있는 유기물질을 태워 없애기 위해 첨가시킨 무기바인더가 세라믹 쉬트 내 섬유들 사이에 형성되어 있는 공극들을 일부 막았기 때문으로 판단된다. 그렇지만 이 경우에도 압출허니컴을 이용하여 표면코팅하는 방법에 비해 많은 양의 제올라이트가 코팅되었으며, 사용된 바인더의 영향없이 NaX 제올라이트의 기공특성을 잘 유지하였다. 또한 카본화이버 쉬트를 사용하여 만든 허니컴에 NaX 제올라이트를 담지한 경우(◇)에는 BET 표면적이 323 m^2/g으로 높게 나타났다. 이것은 그림에서 볼 수 있듯이 활성탄소섬유 자체에 3 nm 이상 크기의 메조기공들이 많이 형성되어 있으며, 또한 섬유 자체의 비중도 세라믹 섬유에 비하여 작기 때문에 나타난 결과로 판단되며 실제적으로 동일한 크기의 허니컴(지름 60 mm, 길이 400 mm) 내에 코팅된 NaX 제올라이트 량은 105 g으로 세라믹쉬트 허니컴과 거의 동일하였다.

3.2. 이산화탄소 흡착특성

Figure 6은 흡착제 원료분말인 NaX 제올라이트 및 본 실험을 위해 제조된 세 종류의 허니컴 흡착제에 대한 이산화탄소 평형흡착량을 측정한 결과이다. 그림에 나타나듯이 흡착온도 30 ℃, 이산화탄소 분압 100 mmHg에서 NaX 제올라이트(●)의 평형흡착량은 170 mg/g을 보였다. 이와 비교하여 동일한 조건에서 측정된 NaX paper 허니컴(△)은 78.7 mg/g의 이산화탄소를 흡착하였다. 이러한 평형흡착량 측정결과는 원료분말의 46.3%에 해당하는 값으로서 Ar을 사용하여 측정한 허니컴과 원료분말의 BET 표면적 측정결과의 비율과 거의 동일한 수준임을 알 수 있다. 또한 세라믹 허니컴에 NaX를 코팅한 경우(□)에도 동일한 경향을 보여주고 있다. 다만 활성탄소섬유 쉬트를 사용하여 만든 허니컴에 NaX 제올라이트를 담지한 경우(◇)에는 이산화탄소 분압 100 mmHg에서의 평형흡착량이 NaX 원료분말에 비하여 약 48%를 나타내어 BET 표면적 측정결과와 약 3%의 차이를 보여주고 있다. 이러한 결과는 앞에서도 설명했듯이 활성탄소섬유 내에 형성되어 있는 메조기공들이 실질적으로 이산화탄소의 흡착에 기여하지 못하기 때문일 수 있으며, 또 한 가지 특징으로서 탄소소재의 흡착제는 제올라이트 흡착제와 달리 흡착압력의 증가에 따른 흡착량의 증가가 비례적인 특성을 보이기 때문인 것으로 판단된다.

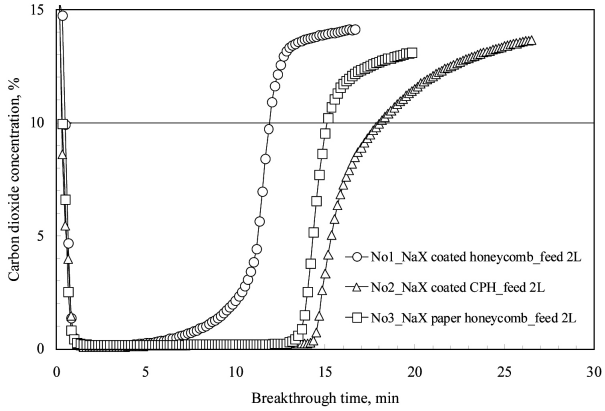

Figure 7. Carbon dioxide adsorption breakthrough curves of 3 types honeycomb adsorbents.

이상의 결과를 통해서 여러 단계의 공정을 거쳐서 제조된 허니컴 이산화탄소 흡착제는 흡착소재로서의 특성을 잘 유지하고 있으며, 생산공정의 적용에도 큰 무리가 없을 것으로 판단된다. 또한 상기한 결과들로부터 허니컴 형태의 새로운 흡착소재를 제조하는 일련의 공정들이 다른 가스 흡착소재의 개발 분야에도 응용될 수 있을 것이다.

3.3. 이산화탄소 흡착파과 특성

허니컴 흡착소자에 대한 이산화탄소 흡착파과 특성 분석은 실질적인 흡착분리 공정의 적용을 위한 중요한 부분이다. Figure 7은 본 실험에 의해 제조된 세 종류의 허니컴 흡착소재에 이산화탄소 농도 16.0 vol% (이산화탄소 분압 122 mmHg)인 질소혼합가스를 2 L/min로 각각 공급하여 얻어진 파과곡선을 나타낸 것이다. 이 실험에 사용된 반응기의 크기는 내경 60 mm이므로 흡착질 유속은 공탑속도 1.18 cm/s이며, 반응기 내 허니컴 공극율을 0.7로 계산하면 약 1.69 cm/sec 정도로 계산된다. 또한 충진된 샘플 1, 2, 3의 허니컴 이산화탄소 흡착제의 무게는 각각 226.82 g, 142.25 g, 169.61 g이므로 충진 밀도는 0.20 g/cm^3, 0.13 g/cm^3, 0.15 g/cm^3이다.

그림에서 알 수 있듯이 세 종류의 허니컴 이산화탄소 흡착소재에 상기한 조건으로 이산화탄소를 공급했을 때 파과시간은 각각 약 6 min (○, No1_NaX coated honeycomb), 13.5 min (□, No2_NaX

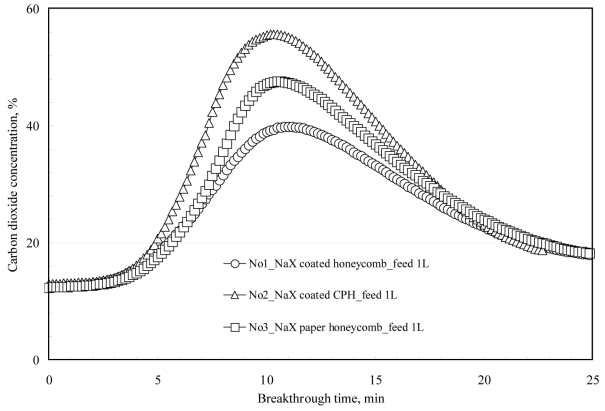

Figure 8. Carbon dioxide concentration breakthrough curves of 3 types honeycomb adsorbents.

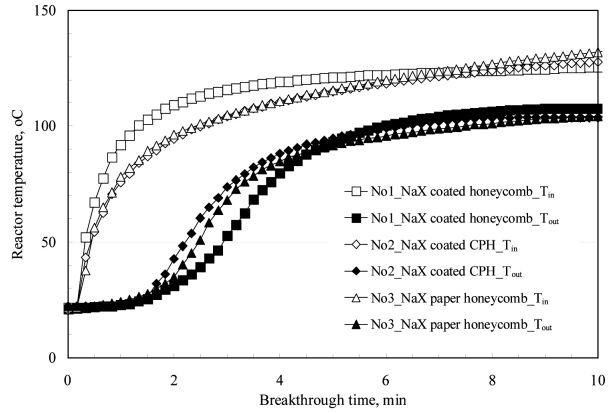

Figure 9. Desorption temperature curves of 3 types honeycomb adsorbents in reactor.

coated carbon paper honeycomb), 14 min (△, NaX paper honeycomb)으로 나타났다. 그렇지만 파과곡선에 나타난 흡착탑 내에서의 흡착분리효율은 활성탄소섬유 쉬트로 만든 허니컴에 NaX제올라이트를 코팅한 경우가 가장 우수한 특성을 보여주고 있다. 이것은 허니컴 흡착제에 포함되어 있는 활성탄소 섬유의 메조포어 속으로 이산화탄소가 일차적으로 흡착된 후 NaX 제올라이트에 흡착 분리되는 특성을 보이기 때문으로 판단된다. 특히 앞서 언급한 BET 측정결과 및 평형흡착량 측정 결과와도 모두 일치된 경향을 보여주고 있다.

한편, 이들 흡착파과곡선을 사용하여 각각의 허니컴 이산화탄소 흡착소재에 흡착된 이산화탄소의 량(q)을 다음 식 (1)에 의하여 구할 수 있다.

$$q = M_w \int_{t_0}^{t_\infty} (C_1 Q_1 - C_2 Q_2) dt \tag{1}$$

여기서 q = 흡착량(g), t = 흡착시간(s), M_w = 흡착질 분자량(g/mol), C_1, C_2 = 흡착입구 및 출구농도(mol/L), Q_1 =입구조건(P_1, T_1)에서의 유량(L/s), Q_2 = 출구조건(P_2, T_2)에서의 유량(L/s)이다. 또한 흡착탑 입구 및 출구의 압력과 온도변화는 거의 없기 때문에 무시하였다.

위 식 (1)에 의한 파과시간 동안 허니컴 흡착제에 흡착된 이산화탄소 흡착량은 각각 8.17 g, 11.31 g, 11.94 g이며 따라서 충진된 허니컴의 무게를 감안한 단위 무게당 이산화탄소 흡착량은 각각 36.02 mg/g, 79.51 mg/g, 70.04 mg/g을 나타내었다. 따라서 앞 절에서 보였던 각 흡착소재의 이산화탄소 평형흡착량과 비교하면 거의 동일한 수준을 보이고 있으며 특히 활성탄소섬유를 사용하여 만든 허니컴 소재는 공정흡착에서도 약 97% 정도의 흡착효율을 보여 주고 있다. 이러한 결과는 구형이나 실린더형 흡착제의 이용효율에 비하여 매우 높은 수치이며, 실제 공정상에서도 허니컴 흡착소재의 적용이 매우 유리할 수 있음을 나타낸 결과라고 할 수 있다.

한편, 흡착실험을 통해서 허니컴 흡착제에 이산화탄소가 흡착포화상태(이산화탄소 분압 122 mmHg, CO_2 16 vol%)에 다다른 후 반응기 외부에서 열을 가하여 허니컴 흡착제의 온도를 150 ℃로 유지시킨 후 다시 공정가스를 보냈을 때 농축 이산화탄소의 파과 특성을 Figure 8에 보였다. 그림에서 알 수 있듯이 샘플 2의(△) 농축된 이산화탄소의 농도는 최고 56%에 이르고 있으며, 3배 농축농도인 45% 이상에서도 약 10 min간 유지됨을 알 수 있다. 특히 이 샘플의 경우 활성탄소 섬유를 사용하여 쉬트를 제조하고 허니컴을 만들었기 때문에 열전달이

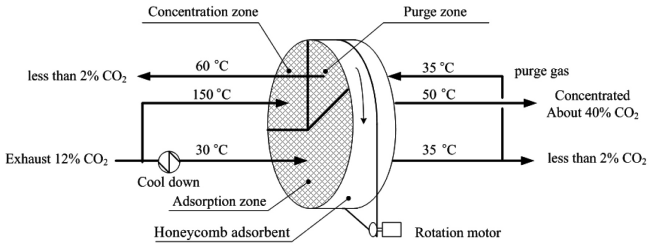

Figure 10. Example of rotary type carbon dioxide adsorption process by honeycomb adsorbent.

세라믹섬유로 만든 허니컴의 경우보다 빠르게 이루어져 실제 공정에서도 유리할 것으로 판단되었다.

이러한 허니컴 재생온도의 상승은 에너지 소비와 밀접한 관계에 있기 때문에 실질적으로 열용량이 작고 열전달 속도가 빠른 허니컴의 경우에는 공정이용효율을 더욱 높일 수 있다. Figure 9는 이러한 재생온도의 변화를 고찰하기 위하여 재생 농축실험시에 기록한 허니컴 내부의 온도변화를 추적한 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 입구 가열공기의 온도증가에 따른 허니컴의 재생온도 변화는 활성탄소섬유 허니컴을 사용한 경우가 가장 빠르게 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 따라서 흡착파과특성 및 재생특성을 고려했을 때 활성탄소 섬유를 사용하여 쉬트를 제조하고 이를 허니컴으로 성형한 후 NaX 제올라이트를 함침하는 방법이 가장 효과적인 이산화탄소 흡착제 제조방법이라고 판단된다.

3.4. 이산화탄소 흡착 농축공정

허니컴 이산화탄소 흡착소재를 사용하여 배출 이산화탄소를 흡착 및 농축하기 위한 회전식 흡착공정 예를 Figure 10에 보였다. 그림에 나타나듯이 허니컴 흡착제는 회전축을 중심으로 하여 흡착, 가열탈착, 냉각 구역을 독립적으로 유지하여 시계 방향으로 3~5 rph의 속도로 회전시킨다. 이러한 회전속도 및 각 영역의 분할비는 허니컴 흡착소재의 이산화탄소 흡착 특성 및 가열 재생 특성에 맞게 구성할 수 있다. 회전식 흡착장치의 운전은 굴뚝에서 발생되는 약 150 ℃의 이산화탄소 배출공기를 프리필터 및 냉각기를 거쳐서 약 30 ℃의 온도로 흡착영역으로 공급하면 흡착영역에서는 이산화탄소가 흡착 제거된 후 반대편으로 배출된다. 그리고 흡착제거된 공기의 일부분을 냉각영역으로 보내어 가열 재생영역에서 회전된 고온의 허니컴 흡착제를 냉각

Table 1. Characteristics of 3 Types Honeycomb Monolith Adsorbents

Sample name	Size of adsorbents	CO_2 loading (mg/g) at CO_2 100 mmHg	BET surface area (m^2/g), Ar adsorption	Packing density (g/cm^3)
Na-X zeolite powder	2~3 μm	170.0	629	−
No1_NaX coated ceramic fiber honeycomb	D 60 mm, L 400 mm	52.8	203	0.20
No2_NaX coated carbon fiber paper honeycomb	D 60 mm, L 400 mm	82.1	323	0.130
No3_NaX paper honeycomb	D 60 mm, L 400 mm	78.7	297	0.150

시킨다. 또한 연소배가스의 일부분을 가열 재생영역으로 보내어 흡착영역에서 흡착된 이산화탄소를 가열에 의해 탈기 농축시키게 된다.

이러한 공정을 이용할 때 앞 절에서 나타낸 샘플 2(No2_NaX coated CPH)와 동일한 흡착특성을 갖는 지름 50 cm, 폭 40 cm인 허니컴 흡착소재를 적용한 예로서 다음과 같이 설명할 수 있다. 허니컴 로타의 흡착 : 재생 : 냉각 영역을 5 : 2 : 1로 구성한다면 흡착영역의 단면적은 파과실험에 사용된 흡착소자의 약 44배에 해당한다. 따라서 이산화탄소 농도 16 vol%인 배기가스를 88 L/min로 공급한다면 14 min 정도에 이산화탄소가 파과되기 시작할 것이다. 만약 공정변수로서 허니컴 흡착로타의 회전속도를 3 rph로 유지한다면 흡착시간은 12.5 min에 해당되므로 배기가스의 공급유량을 98 L/min로 증가시킬 수 있을 것이다. 따라서 허니컴 흡착로타의 이산화탄소 흡착 후 재생이 완전히 이루어진다고 가정했을 때, 이산화탄소 농도 16 vol%인 배기가스를 처리효율 98% 이상으로 약 5.9 Nm^3/h 처리할 수 있는 공정구성이 될 수 있으며 약 50%농도의 농축 이산화탄소를 1.4 Nm^3/h로 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 이렇게 농축된 이산화탄소는 다시 2단의 흡착분리공정에 의해서 99% 이상의 고순도 이산화탄소로 만들 수 있다. 또한 허니컴 성형시 구멍(셀)의 크기를 작게 하여 충진 밀도를 두 배 이상 증가시키고 이산화탄소 배출농도를 12 vol%로 계산하면 상기한 크기의 허니컴을 사용하여 약 16 Nm^3/h 이상의 이산화탄소 배출가스를 처리할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 세라믹섬유, 활성탄소섬유 및 NaX 제올라이트를 각각 주 원료로 하는 두께 0.2 mm 정도의 쉬트를 제조하였으며, 이들 쉬트는 모두 허니컴 성형을 위한 충분한 특성을 유지하였다. 특히 NaX 제올라이트를 주 원료로 하여 만든 쉬트는 흡착제 담지량이 약 50 wt% 정도로 매우 높고 표면에 분포된 제올라이트와 세라믹섬유의 조합이 균일하게 잘 이루어졌으며, 고착강도 또한 공정에 사용하기 충분한 특성을 보여 주었다. 따라서 제올라이트를 쉬트 형태로 성형하는 새로운 공정을 확립할 수 있었다. 특히 이들 세 가지 쉬트를 사용하여 만든 허니컴 이산화탄소 흡착소재는 공정상에서 압력손실이 없고 약 95% 이상의 매우 높은 공정반응특성을 보여주었다. 그렇지만 반응탑 내에 허니컴 흡착소재의 충진밀도가 구형이나 실린더형 흡착제의 약 25% 수준이어서 단위부피당 흡착용량의 한계를 보였다. 따라서 셀 크기의 감소 및 흡착제 담지량의 증가 등을 통해서 흡착제의 충진밀도를 높이는 것이 필요한 것으로 나타났다. 또한 본 연구를 통해서 기존의 압출방법이 아닌 세라믹섬유와 활성탄소섬유로 이루어진 쉬트를 이용하여 허니컴을 성형하는 새로운 형태의 흡착제 제조기술을 제공하였다고 판단된다.

이와 함께 활성탄소 섬유 쉬트로 만든 허니컴에 NaX 제올라이트를 담지시킨 흡착로타를 사용하는 회전식 이산화탄소 흡착공정의 적용예를 통해서 흡착소재와 회전식 흡착공정의 성능을 예측할 수 있었다. 이러한 결과들은 연소배가스 중의 이산화탄소를 흡착분리하는 경제적이고 효율적인 새로운 방법을 제공할 수 있을 것으로 판단한다. 향후 허니컴 이산화탄소 흡착소재에 대한 흡착량 향상, 충진밀도 증가, 열전달 효율개선 등 추가적인 세부 연구를 통해서 획기적인 이산화탄소 회수공정의 개발이 완성될 수 있기를 기대한다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-611-D00014).

참 고 문 헌

1. N. Tlili, G. Grevillot, and C. Vallieres, *International J. of Greenhouse Gas Control*, **3**, 519 (2009).
2. K. T. Chue, J. N. Kim, Y. J. Yoo, S. H. Cho, and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 591 (1995).
3. V. G. Gomes and W. K. Yee, *Sep. Purif. Technol.*, **28**, 161 (2002).
4. J. H. Park, H. T. Beom, J. N. Kim, and S. H. Cho, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4122 (2002).
5. M. Ishibashi, H. Ota, N. Akutsu, and S. Umeda, *Energy Conv. Manag.*, **37**, 929 (1996).
6. Z. Zhao, X. Cui, J. Ma, and R. Li, *International J. of Greenhouse Gas Control*, **1**, 355 (2007).
7. J. Zhang, R. Singh, and P. A. Webley, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **111**, 478 (2008).
8. F. N. Ridha and P. A. Aebley, *Sep. Purif. Technol.*, **67**, 336 (2009).
9. P. J. Harlick and F. H. Tezel, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **76**, 71 (2004).
10. K. S. Walton, M. B. Abney, and M. D. LeVant, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **91**, 78 (2006).
11. S. K. Wirawan and D. Creaser, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **91**, 196 (2006).
12. G. P. Knowles, J. V. Graham, S. W. Delaney, and A. L. Chaffee, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1435 (2005).
13. A. L. Chaffee, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1473 (2005).
14. X. Xu, C. Song, J. M. Andresen, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **62**, 29 (2003).
15. X. Xu, C. Song, B. G. Miller, and A. W. Scaroni, *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1457 (2005).
16. T. C. Drage, A. Arenillas, K. M. Smith, C. Pevida, and S. Piippo, C. E. Snape, *Fuel*, **86**, 22 (2007).

17. D. Coutinho and K. J. Balkus, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **52**, 79 (2002).
18. Y. J. Yoo, H. S. Kim, M. H. Han, and G. I. Jang, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**, 1035 (2002).
19. Y. J. Yoo, H. S. Kim, and M. H. Han, *Sep. Sci. Technol.*, **40**, 1635 (2005).
20. J. M. Zamaro, M. A. Ulla, and E. E. Miro, *Chem. Eng. J.*, **106** 25 (2005).