

CO₂ 흡착제의 전처리 온도에 따른 흡착능 평가

Adsorption Capacity of CO₂ Adsorbent with the Pretreatment Temperature

임윤희 · 이경미 · 이현석¹⁾ · 조영민*

경희대학교 환경응용과학과, 환경연구센터, ¹⁾경기지방 중소기업청
(2010년 2월 5일 접수, 2010년 5월 31일 수정, 2010년 6월 4일 채택)

Yun Hee Lim, Kyung Mi Lee, Heon Seok Lee¹⁾ and Young Min Jo*
*Department of Applied Environment Science, Center for Environment Studies,
Kyunghee University, Gyeonggido, Korea*

¹⁾*Gyeonggi Regional Office of Small & Medium Business Administration,
Gyeonggido, Korea*

(Received 5 February 2010, revised 31 May 2010, accepted 4 June 2010)

Abstract

This study deals with the effect of pretreatment on the CO₂ adsorption capacity of zeolitic adsorbents including a commercial A-type zeolite and cation exchanged adsorbents. The pre-heating could change the intrinsic properties such as specific surface area and adsorption capacity of the adsorbent. As a result of the experiment, the moisture previously filled inside might affect the potential adsorption capacity of the adsorbent, and could be disappeared throughout the heat treatment. An optimum pretreatment temperature for the test adsorbent was found to be 400°C, at which temperature enabled more than 90% refreshment. Precise examination through the TPD test showed that the TSA (Temperature Swing Adsorption) process would be desirable in dry adsorption of CO₂.

Key words : CO₂ adsorption, Zeolite, Pretreatment temperature, TPD

1. 서 론

지구온난화(Global Warming)와 실내공기질의 주요 요소물질인 이산화탄소는 산업체로부터의 고농도(약 10%) 배출과 다중이용시설의 저농도(약 0.05%) 분위기에서의 궁극적인 처리 및 관리가 필요하다. 특히 현대 도시인들은 하루 일과의 90% 이상을 실내에서 생

활함으로써 실내공기질에 대한 관리기준이 강화되고 있다(Kim, 2009).

이산화탄소의 분리포집 기술로는 막분리법, 흡수법, 흡착법 등이 있으며, 막분리법은 막에 대한 가스의 투과속도 차이를 이용하여 분리하는 것으로 장치는 간단하지만 분리막 장비의 비용으로 인하여 대용량화의 어려움과 배가스의 청정화를 위한 고성능 전처리가 필요하다. 흡수법은 용해도 차를 이용한 것으로 현재 아민 계열의 흡수제를 이용한 흡수법이 가장 많이 이용되고 있으나 재생 시 많은 에너지가 필요하고 기

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)31-201-2485, E-mail : ymjo@khu.ac.kr

기 부식 등의 문제점이 있다(Lee and Jo, 2008; Li *et al.*, 2008; Yong *et al.*, 2002). 반면 에너지 소비가 적고 흡착제의 재사용이 가능한 흡착법은 실내공기에 존재하는 저농도 이산화탄소를 분리 포집하는 가장 유효한 공정이라고 판단되며, 또한 경제성이 우수하고 관리가 편리한 장점을 가지고 있다. 그러나 실내공기질의 특성상 예측하지 못한 다양한 종류의 기체상 물질이 존재할 수 있고, 흡착반응기로 유입될 때 수분을 비롯한 미세 에어로졸이 동시에 혼합되어 있을 수 있으므로 흡착제의 성능과 수명에 직접적인 영향을 준다. 아울러 흡착공정의 장점인 경제성을 극대화하기 위해서는 지속적인 반복 재생이 필요하며, 간단한 공정을 적용하여 재생효과를 높일 필요가 있다(Jo *et al.*, 2008). 흡착은 흡착질과 흡착제 표면과의 상호작용에 의한 것으로 흡착제를 선택할 때 흡착질 분자의 특성과 흡착제의 세공 구조 및 표면적은 밀접한 관계를 가지며, 이는 분리·제거하고자 하는 성분에 대한 선택도에 중요한 역할을 한다. 특히 실내공기와 같은 저농도 흡착질을 포함한 흐름에 대한 흡착공정의 주요 목표는 높은 선택성과 흡착량 그리고 우수한 안정성을 갖는 흡착제를 사용하는데 있다. 대표적인 흡착제로 활성탄, 실리카겔 그리고 제올라이트를 많이 이용하고 있으며, 이 중 제올라이트는 3차원의 세공구조로 인하여 선택적인 분리에 매우 효과적이다(Lee and Jo, 2008). 일반적으로 제올라이트는 A, X, Y-type으로 구분된다. 양이온을 포함한 제올라이트는 다른 양이온으로 교환시켜, 제올라이트의 세공구조, 비표면적 및 산성도 등 여러 가지 인자를 변화시킬 수 있을 뿐 아니라 흡착제로서의 활성과 선택성이 달라질 수 있다(Riley and Seff, 1975).

특히 A형 제올라이트는 우수한 이온교환 능력을 가지고 있기 때문에 기체분자에 대한 선택적 흡착능을 이용하여 물질정제 및 분리에 이용하기도 한다. Na⁺ 이온을 함유한 4A는 세공크기가 3.8 Å 정도로서 3.5 Å의 분자크기를 갖는 이산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있다(Diaz *et al.*, 2008; Yang, 2003). 그러나 4A 형태의 제올라이트는 친수성이 강하여 공기 중에 공존하는 수분을 강하게 흡착함으로써 실질적인 가스 흡착용량을 제한할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 4A형 상용 제올라이트에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 이온교환시켜 제조한 흡착제를 저농도 CO₂ 포집에 적용하기 위하여 수

분 및 불순물을 제거하고자 사전 열처리 온도가 흡착제의 물성변화에 미치는 영향을 조사함으로써 최적의 전처리 조건을 도출하고자 하였다. 아울러 상온·상압에서의 흡착량을 최대화할 수 있는 조건과 세정 온도에 따른 탈착특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 흡착제의 제조 및 열처리

가스상 오염물질 흡착제로 주로 이용되는 상용 제올라이트(4A-APG, UOP Co., USA)를 초기 지지체로 선택하였고, 이를 알칼리 금속과 알칼리 토금속으로 화학개질하였다. 그림 1에 요약한 바와 같이 금속 양이온의 전구수용액(LiCl, CH₃COOK, Mg(CH₃COO)₂, Ca(CH₃COO)₂)을 각각 1 M로 조성하였다. 수용액에 직경 2 mm인 4A 구형을 10:1(wt %) 비율로 첨가한 후 60~70°C에서 24시간 교반하였다. 이때 제올라이트 지지체와 수용액과의 충분한 이온교환을 위하여 2회 반복하였다. 충분히 이온교환된 각각의 흡착제를 증류수로 반복 세척하여 잔류 염화물을 제거한 다음, 진공여과를 통해 흡착제 입자를 분리하였다. 포집된 입자들을 120°C에서 건조시켜 흡착제(K, Li, Mg, Ca-Ze)를 완성하였으며, 상세한 제조공정은 이전 논문에서 기술하였다(Lee and Jo, 2008). 완성된 흡착제 시료는 K-Ze, Li-Ze, Mg-Ze 그리고 Ca-Ze로 표기하였으며, 물리적 특성과 이에 따른 흡착량을 확인하기 위하여 다양한 온도범위(120~800°C)에서 각각 1시간 30분 동안 사전 열처리하였다.

2.2 열처리 온도에 따른 물성분석

흡착제의 열적 특성 및 상변화를 관찰하기 위하여 TGA/DSC(Thermal Analyzer, Q5000 IR/Q600)를 사용하여 질소분위기(100 mL/min)에서 승온율 5°C/min으로 800°C까지 상승시키며 온도변화에 따른 중량변화를 관찰하였다. 이때 준비한 흡착제의 시료는 120°C 오븐에서 2시간 이상 충분히 건조시킨 후 테스케이터에 보관하였다. 이온교환된 흡착제에 함유된 양이온의 농도는 ICP(LEEMAN ABS. INC.)를 이용하여 각각의 흡착제 시료를 왕수에서 마이크로파를 가하여 완전히 용해시킨 후 증류수로 희석하여 분석하였다. 합성한 시료의 사전 열처리 온도에 따른 결정구조 변

화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 측정 조건은 30 mA, 40 kV 출력으로 2θ 범위 5~65°, 주사속도 5°/min를 사용한 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction Analyzer, Rigaku Inst., JP/D/M AX-2500H)를 사용하였다. 또한 합성한 시료의 사전 열처리 온도변화에 따른 비표면적(specific surface area)변화는 BET 장치(Quantachrome-MS22)의 액체질소 물리 흡착법을 적용하여 측정하였다.

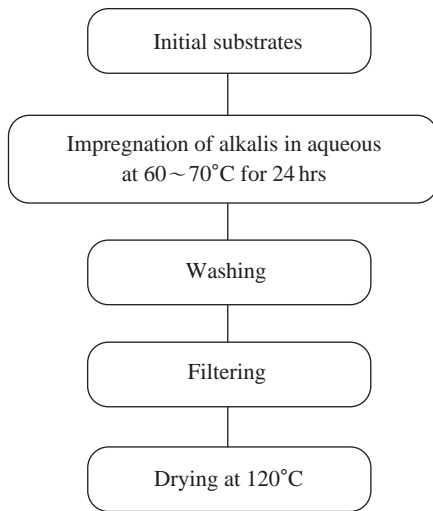


Fig. 1. Preparation process of modified adsorbents.

2.3 이산화탄소 흡/탈착실험

합성한 흡착제 시료의 사전 열처리 온도변화에 따른 이산화탄소 흡착량을 측정하기 위하여 그림 2와 같은 장치를 준비하였다. 고정층 흡착반응기는 SUS 재질로 내경 12.7 mm, 길이 100 mm의 원통형 구조이고, 전기로 자켓 내부에 장착시킴으로써 반응온도를 최대 800°C까지 올릴 수 있게 제작하였다. 흡착반응기로 유입되는 유체흐름은 고순도 질소(99.999%)로 희석하여 가스믹서에서 충분히 혼합시켜 이산화탄소의 농도를 10%로 조절하였다. 흡착층을 통과하는 흐름의 배출부 이산화탄소 농도는 열전도도 검출기(TCD)와 porapak Q 컬럼이 장착된 기체크로마토그래프(YL 6100)를 이용하여 측정하였다. 이때 흡착제 시료를 각각의 사전 열처리 온도에서 1시간 30분 가열한 후 흡착실험을 하였고, 탈착실험은 고순도 질소를 50 cc/min으로 흘려보내면서 반응기 내부에 잔존하는 포화되지 않은 이산화탄소를 제거한 후 7~8°C/min으로 승온하면서 800°C까지 온도를 선형적으로 증가시키며, 2분 간격으로 탈착되는 이산화탄소량을 측정하였다. 표 1에 분석에 사용한 흡착제의 종류와 양, 실험조건을 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구는 산업현장에서 발생하는 배기가스 중의

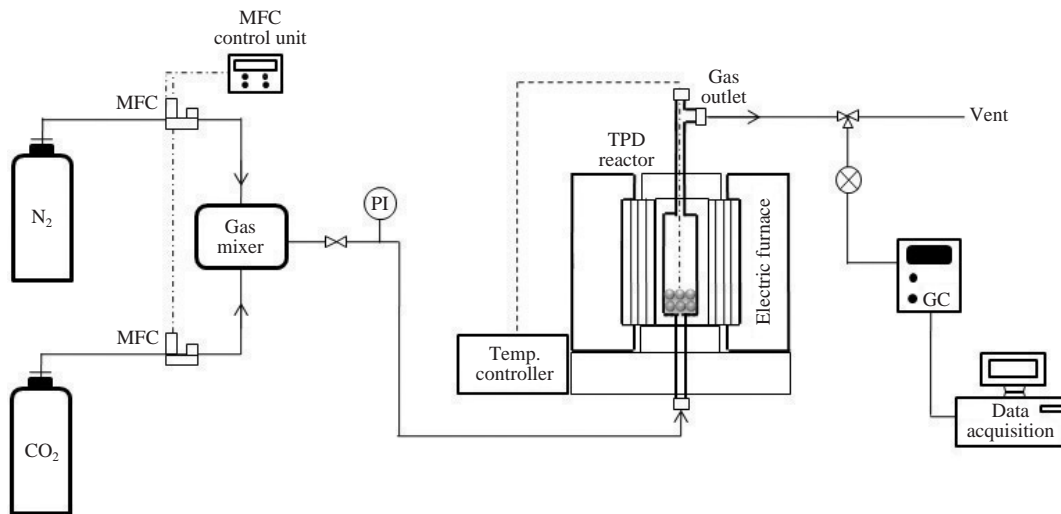


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 1. Operation condition of CO₂ adsorption test.

Parameter	Application
Test sorbent	4A-Ze & M-Ze (M: K, Li, Mg, Ca)
Adsorbent weight	3 g
Gas concentration	10% CO ₂
Adsorption condition	Room temperature & Atmospheric pressure
Gas flow rate	200 cc/min
Desorption condition	50 cc/min N ₂ (purging gas) Room temp. ~ 800°C (7~8°C/min)

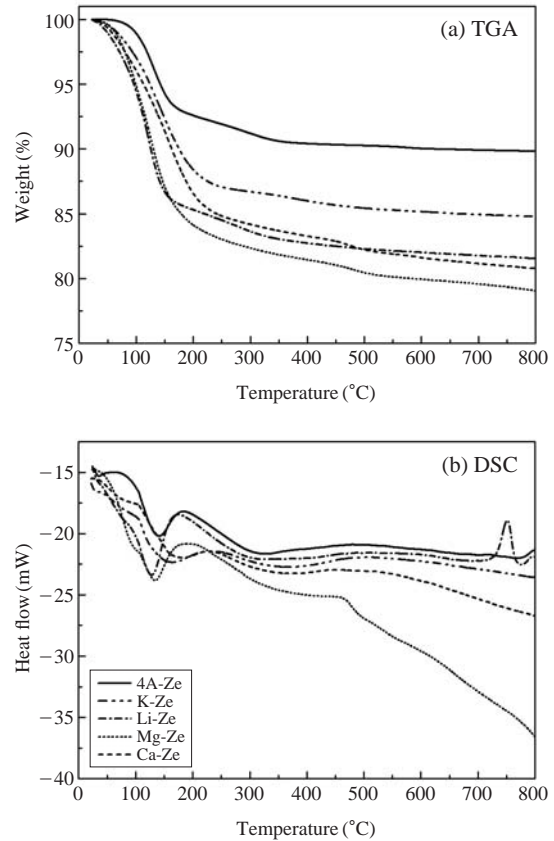
이산화탄소 흡착제로 종종 이용되고 있는 4A형 제올라이트에 알칼리 금속과 알칼리 토금속을 양이온 교환시킨 흡착제의 기초적인 물성을 평가하고, 다양한 온도로 사전 열처리시킨 시료에 이산화탄소 흐름을 가하여 흡·탈착 특성을 관찰하였다.

3.1 건조 열처리 온도에 따른 흡착제의 물성 평가

3.1.1 열적특성

시험용 흡착제의 열특성을 고찰하기 위하여 4A-Ze와 합성한 흡착제의 온도 증가에 따른 무게감량을 분석하여 그림 3(a)에 나타냈다. TGA 분석은 시료 내부에 존재하는 불순물 또는 수분의 함량을 정량적으로 나타내준다. 흡착제 별로 약간의 차이는 있으나 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 250°C까지 온도가 상승함에 따라 급격한 중량감소가 관찰되었으며, 이는 불순물 및 자유수분의 이탈에 의한 것으로 판단된다. 또한 250°C 이후는 중량감소가 완만해지고 있는데, 이는 흡착제에 소량 존재하는 결정수분의 이탈로 판단된다. 각 시료별로 800°C까지의 TGA 분석을 통해 전체적인 무게 감소를 확인한 결과 4A-Ze는 약 10% 정도, K-Ze는 15%, Li-Ze 19%, Mg-Ze 21%, Ca-Ze는 약 19% 정도의 불순물과 여러 형태의 수분을 포함하고 있음을 확인할 수 있었다.

초기 150°C까지 가열로 인하여 대부분의 수분이 증발되는 것으로 사료되며, 고체 흡착제의 일반적인 제조공정으로 미루어 볼 때 흡착제 시료에 함유되어 있는 수분은 대부분 시료 보관 과정에서 침투하는 것으로 판단된다. 그림 3(a)의 TGA 패턴은 중량감소가 클수록 제조 후 수분 부착량이 크다는 것을 의미한다. 상업용 제올라이트 4A-Ze는 약 7%의 수분이 함유되

**Fig. 3. TGA & DSC curves of test adsorbents.**

어 있고, K와 Ca를 함침시킨 시료는 약 8%의 수분을 지니고 있었다. Li와 Mg가 함침된 흡착제는 유사한 보관조건에서 약 13% 정도의 수분이 시료에 스며들어 있는 것으로 추정되었다. 결국 보관 상태와 시료의 특성에 따라 제조 후 2차적인 수분 포함량이 정해질 수 있다. 이러한 수분은 흡착제의 공극을 차단하여 분자의 잠재적 흡착면적을 감소시킬 수 있는 결과를 유발한다. 즉, TGA 결과는 흡착제 시료의 준비과정과 가스 흡착 공정에 적용하기 전까지의 보관 방법을 시사해주는 기초정보라고 할 수 있다.

또한 원시료 지지체인 4A-Ze에 양이온을 교환, 함침시킴으로써 흡착제는 친수성이 오히려 부분적으로 증가되는 것으로 추정되며, 양이온교환 과정에서 첨가될 수 있는 일부 불순물도 예상해 볼 수 있으나 공정의 관리 상태로 미루어 볼 때 심각한 양은 아닐 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 준비한 시료의

무게 감소율이 기존의 4A-Ze에 비하여 상대적으로 크게 나타나고 있는 것으로 미루어 양이온 함침 흡착제의 경우 수분에 노출되지 않도록 사전관리가 철저해야 한다고 판단된다.

800°C까지의 DSC 분석결과를 그림 3(b)에 나타내었다. 5개의 흡착제 모두 250°C 이하의 온도에서 흡열 피크가 관찰되었는데, 이는 자유수분 즉, 흡착수 및 유리 물 분자의 탈수로 부터 기인한 피크로 판단되며, 앞서 설명한 TGA 분석결과에서 보는 바와 같이 급격한 일차 중량감소의 원인이 되는 것으로 판단된다.

또한 400°C 전후에서의 비교적 넓은 흡열피크는 결정수의 이탈에 기인한 것으로서 TGA 분석결과와의 일차 중량감소의 원인으로 판단된다. 이는 다른 연구에서도 언급되고 있는 바와 같이 제올라이트는 수분을 강하게 흡착하고 있기 때문에 400°C 이상의 고온에서 완전한 재생이 가능한 것을 암시한다(Lee *et al.*, 1999; Yang, 1987). 즉, 격자구조 내부에 다양한 화합물 형태의 결정수가 존재하며, 이러한 결정수들은 대부분 400°C를 전후로 탈착되는 것으로 판단된다. 그리고 Li-Ze의 경우 700~750°C 부분에서 다른 흡착제에서 나타나지 않았던 발열피크를 확인할 수 있다. 이는 TGA 분석 곡선상에서 발견하지 못했던 현상임을 고려할 때 흡착제 내부의 골격구조 변화 또는 원자 간의 결합붕괴에 의한 것으로 판단된다(Ryu *et al.*, 1996).

3.1.2 결정구조 분석

4A형 제올라이트와 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 이온교환시킨 M-Ze 흡착제의 XRD 분석결과를 그림 4에 비교하였다. 순수 4A-Ze와 개질한 흡착제 시료는 모두 기본 시작물질인 4A형 제올라이트와 유사한 구조를 지니고 있다. 4A형 제올라이트는 $\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{15} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 의 화학구조로 대부분 구성되어있는 A-type 제올라이트의 대표적인 형태로서 Linde 결정이 많이 존재하는 것을 알 수 있다. Linde type의 4A형은 뿔이 잘린 팔면체 모양의 소달라이트 바구니 혹은 베타케이지가 사각 기둥으로 연결된 것으로서 단위격자마다 양이온(Na^+)과 균형을 이루는 12개의 음전하로 이루어져 있다(Yang, 2003).

Li^+ 로 이온교환된 Li-Ze는 Linde 구조로 Na와 Li가 함께 혼합되어 있으며, Ca^{2+} 로 이온교환된 Ca-Ze는 Na 대신 Ca로 치환된 $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 가 이온교

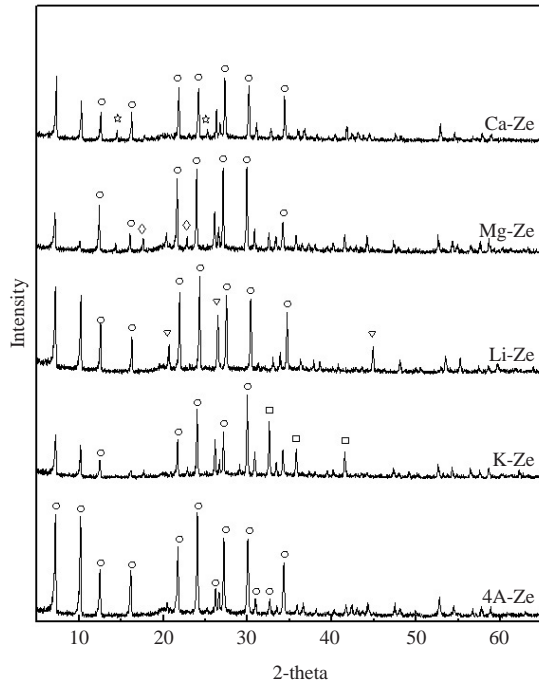


Fig. 4. XRD patterns of test adsorbents (○: Linde, □: $\text{K}_{11.1}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$, ▽: $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1.85}\text{O}_{7.7} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ◇: $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_4$, ☆: $\text{Ca}_6(\text{AlSiO}_4)_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$).

Table 2. Cation composition of test adsorbents. [ppm]

Sample	K	Li	Na	Mg	Ca
4A-Ze	—	—	4560	—	—
K-Ze	9280	—	1590	—	—
Li-Ze	—	3015	1259	—	—
Mg-Ze	—	—	1860	1740	—
Ca-Ze	—	—	812	—	2110

환된 것으로 판단된다. 이는 금속 화합물질의 이온교환량 및 함침량을 알 수 있는 ICP 결과에서도 확인할 수 있었다. 표 2에서 볼 수 있듯이 함침시킨 양이온의 금속성분이 정량적으로 일정한 비율을 차지하고 있었으며, XRD 패턴에서와 같은 복합화합물을 구성하고 있음을 알 수 있었다. 이때 2가 양이온의 경우 1가 양이온의 경우보다 이온교환량이 낮은 것은 제올라이트의 양이온인 1가의 Na^+ 자리에 2가 양이온 1개가 치환되기 때문에 이온교환량이 감소하는 것으로 보인다(Lee and Jo, 2008). 함침되는 양이온의 양

이 궁극적으로 알칼리 흡착점을 구성하여 직접적인 이산화탄소 흡착량을 결정하기 때문에 이러한 양이온의 고온 분포 또한 중요한 관심 대상이 될 수 있다.

그림 5는 흡착제 시료의 사전 열처리 온도에 따른 XRD 분석결과이다. 준비된 시료들은 400°C까지의 열처리에서 화학적 구조가 크게 변화하지 않는 것으로 밝혀졌다. 따라서 각 시료의 TGA 분석결과와 비교해 볼 때 사전 열처리는 수분을 비롯한 기타 불순물들의 증발을 의미한다고 볼 수 있다. 그러므로 준비된 흡착제 구조의 열적 안정성은 적어도 400°C까지는 충분하다고 판단된다.

한편 시료들의 열적 특성을 보다 심층적으로 관찰하기 위하여 400°C 이상의 온도로 가열하여 관찰하였다. 이미 DSC 분석에서 예측할 수 있었던 500°C 가 넘는 고온 분위기에 시료가 놓이게 되면 내부 화학적 구조의 안정성이 하락하며, 부분적인 붕괴 혹은 변화가 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 특히 4A-Ze와 Mg-Ze 시료는 800°C 열처리에 의해 대부분 비정질의 유리화 반응이 진행됨으로써 내부 미세공의 감소현상이 일어났을 것으로 추정된다. 상대적으로 Li-Ze는 화합물의 재결정화 반응이 발생하는 것으로 추정되며, 보다 분명한 성분 피크가 형성되는 것으로 짐작된다. 이는 그림 3(b)의 700~750°C 부근에서 나타나는 발열피크와 같이 700°C로 열처리 한 경우 원자간 골격이 붕괴되었고, 보다 높은 온도인 800°C로 열처리함으로써 새로운 Li-Al-Si 계열 화합물이 신규로 형성되는 것으로 추측된다. 동시에 K-Ze와 Ca-Ze는 흡착제 시료 초기의 화학적 구조와 구성비를 고온에서도 대체로 유지하고 있다. 즉, TGA 분석결과에서 400°C 이상이면 불순물과 자유수분, 그리고 결정수의 이탈로 거의 100% 탈수되어 분자 내 열진동이 가능하며, 더 높은 열을 가하면 고온 충격에 의해 결합이 파괴되므로 결정상이 크게 낮아지거나 소멸되는 것으로 판단된다(Kim and Kim, 1993). 따라서 4A-Ze의 경우 양이온에 따른 구조 변화보다는 이온교환된 양이온의 특성이 흡착에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다(Jeong *et al.*, 2005).

3.1.3 비표면적 분석

무기 흡착제의 열처리에 따른 화학적 특성은 XRD를 통한 화합물 결정구조 변화를 고찰함으로써 비교할 수 있었으며, 흡착능과 가장 밀접한 관계를 갖는

물성인 비표면적은 BET를 이용하여 측정하였다. 표 3은 측정된 비표면적을 각 시료에 대하여 사전 열처리 온도에 따라 요약한 결과이다. 기존 제올라이트 4A에 존재하는 Na⁺이온을 이온반경이 작은 1가 이온(K⁺, Li⁺)으로 교환시켰을 경우 초기의 4A형 제올라이트 원시료보다 표면적이 증가한 반면, 2가 이온(Mg²⁺, Ca²⁺)으로 이온교환시킨 흡착제는 비슷한 표면적을 유지하거나 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 (Si, Al)₄O₄를 기본 단위로 하는 사면체 구조에서 Si⁴⁺에 대한 Al³⁺의 치환 정도에 따라 상응하는 음전하가 파생되며, 특히 4A-Ze의 경우 Na⁺이온이 전하의 결손을 보상함으로써 Na⁺이온보다 이온반경이 큰 물질로 이온교환 될 경우 열린 세공이 차단되기 되기 때문인 것으로 판단된다(Lee and Jo, 2008). 즉, 두 자리를 차지하고 있던 1가인 Na⁺ 자리에 한 개의 2가 이온으로 대체되었기 때문에 전체적인 비표면적이 감소한 것으로 판단된다(Lee and Jo, 2008; Walton *et al.*, 2006).

4A-Ze의 경우 상대적으로 안정된 세라믹상 구조로 구성되어 있기 때문에 열처리에 따른 비표면적 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나 앞에서의 XRD 분석결과에서 이미 보았듯이 700°C 이상의 고온 열처리는 상당한 양의 Si-Al 화합물을 부분적으로 용융시키며, 비정질의 유리상 물질로 변화되면서 미세공을 지워버리는 효과를 유도한다. 따라서 700°C로 열처리 하게 되면 비표면적은 27.87 m²/g로 감소하고, 800°C에서는 1.40 m²/g까지 급격히 축소되는 것으로 나타났다. 이러한 비표면적 감소는 물리적 흡착 위주로 가스성분을 포집하는 4A-Ze와 같은 흡착제는 흡착능의 저하를 유발할 것으로 추정된다.

양이온이 교환된 시료에서도 400°C까지의 열처리는 비표면적 증가효과를 유발하였지만 그 이상의 온도에서는 4A-Ze와 유사한 변화경향을 보여주었다. 즉, 일반적인 건조 온도인 120°C에서의 열처리는 Li-Ze(약 50% 증가)를 제외하고는 비표면적의 증가가 크지 않지만, 200°C부터 표면적은 Mg-Ze는 약 400%, Ca-Ze는 약 600% 가량 증가하였고, 다시 400°C로 열처리하였을 경우 비표면적은 최고의 값을 보인 후 감소하기 시작하였다. 200°C까지는 흡착제 제조시 첨가되었던 유기물의 일부와 잔존 수분 등의 이탈이 표면적 증가의 결과를 유도하였을 것으로 판단되며, 이후 400°C까지의 열처리 과정을 거치면서 세라믹 구조

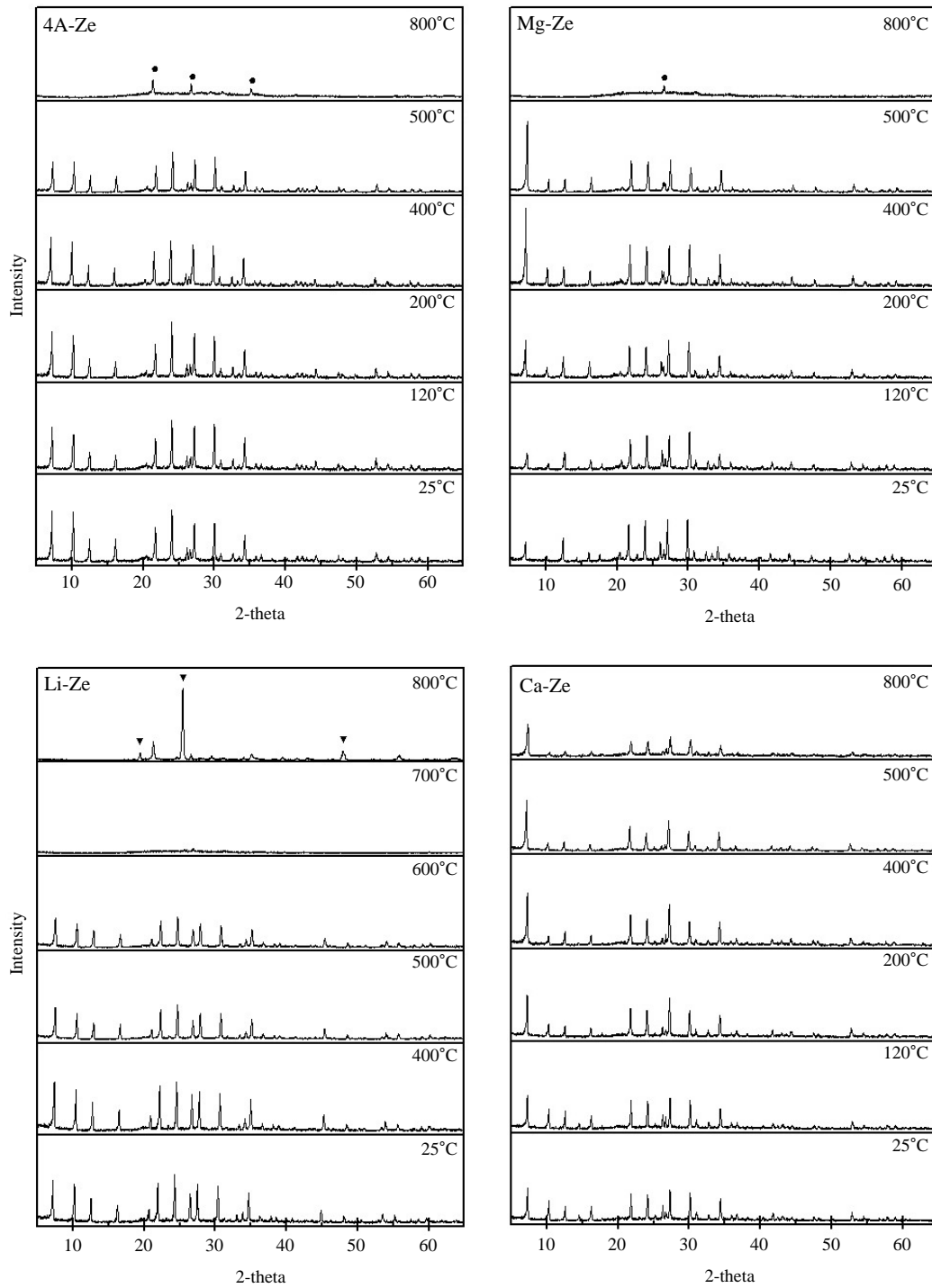


Fig. 5. XRD patterns of natural and synthetic zeolites with different heating temperature (●: Quartz; SiO₂, ▼: Lithium Aluminum Silicate; Li₂Al₂Si₁₀).

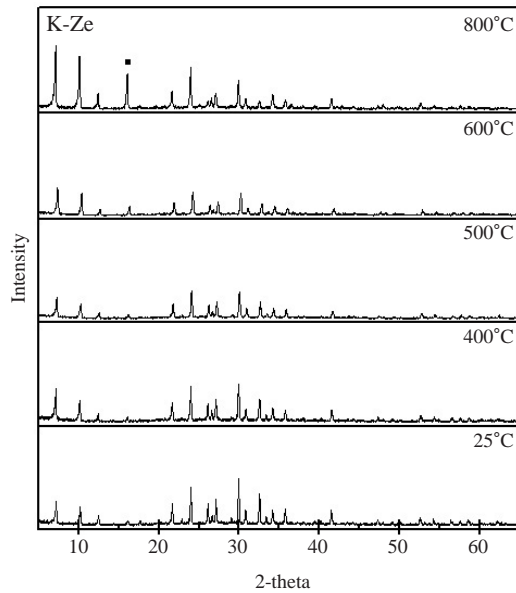


Fig. 5. Continued.

Table 3. BET surface areas at dry heating conditions.

Temp. (°C)	Sample				
	Surface area (m ² /g)				
	4A-Ze	K-Ze	Li-Ze	Mg-Ze	Ca-Ze
25	35.4	46.7	45.6	25.2	38.1
120	33.6	54.5	66.5	28.5	43.0
200	36.1	62.9	79.6	132.4	277.1
300	38.4	69.2	83.1	340.8	404.6
400	40.2	71.5	83.8	382.8	436.2
500	41.9	68.2	78.9	361.6	416.2
600	40.4	—	63.1	—	—
700	27.9	—	6.5	—	—
800	1.4	3.9	0.9	1.8	250.9

격자에 결합되어 있는 결정수분이 분해되어 증발함으로써 새로운 미세 세공을 형성한 것으로 추정된다. 그러나 K-Ze, Li-Ze, Mg-Ze는 고온에서 급격한 내부 구조 변화를 겪게 되고, 비표면적은 매우 낮은 값으로 축소된다. 다만 Ca-Ze는 열적 안정성이 상대적으로 높기 때문에 상당한 넓이를 여전히 유지하는 것으로 나타났다.

3.2 건조 열처리 온도에 따른 흡착 특성

각 흡착제의 흡착량은 파과곡선을 이용하여 아래의

식에 의해 계산하였다(Lee and Jo, 2008).

$$q = \frac{Q \times C_i}{W} \left[\int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_0}{C_i} \right) dt \right] \quad (1)$$

이때 q는 물 흡착량(mmol/g), Q는 반응기로 유입되는 가스유량(cc/min), W는 흡착제 질량(g), C_i와 C₀는 흡착층 전·후의 이산화탄소 농도(%), 그리고 t_s는 포화 흡착되기까지의 시간(min)을 나타낸다.

그림 6은 사전 열처리 온도에 따른 각 흡착제 시료의 비표면적과 상온에서 시험한 CO₂ 흡착량을 요약해 놓은 결과이다. 전체적으로 120°C로 열처리 한 경우 흡착량이 약간 증가한 것을 볼 수 있으나 그 양은 극히 적으며, 더 높은 온도로 가열하게 되면 불순물 및 자유수분의 이탈로 인해 앞에서 예상한 바와 같이 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 물리적 흡착의 주요인자인 비표면적의 증가가 흡착량 증가에 직접적으로 기여하는 것으로 판단된다. 4A-Ze의 경우 열처리 온도에 따른 비표면적 변화는 적으나 상대적으로 높은 온도에서 열처리할 경우 흡착량이 증가하는 결과가 눈에 띄며, Li-Ze 또한 비표면적에 대한 일관성 있는 상관관계 없이 흡착량이 정해지고 있음을 알 수 있다. K, Mg, Ca-Ze의 경우 가장 큰 비표면적을 나타내고 있는 400°C로 열처리 한 경우 가장 높은 흡착량을 나타내었고, 초기 지지체인 4A-Ze는 500°C, Li-Ze는 600°C에서 가장 높은 흡착량을 보여 주었다. 특히 Ca-Ze의 경우 사전 열처리 온도에 따라 비표면적이 크게 차이가 났으며, 가장 큰 요인은 흡착제 제조 과정에서 첨가될 수 있는 불순물과 자유수분 및 결정수분의 이탈로 판단되었다. 이는 이온교환된 2가 양이온 중 Ca²⁺가 수분과의 친화력이 상대적으로 높기 때문인 것으로 사료된다. 또한 동일한 건조 열처리 온도에서의 흡착량을 비교한 결과 Ca²⁺로 이온교환된 흡착제가 가장 높은 흡착량을 보인 것으로 금속용액 중 Ca²⁺ 이온이 이산화탄소 분자와의 상호작용이 가장 활발한 것으로 판단된다(Lee and Jo, 2008). 그림 7은 400°C의 사전 열처리 온도를 거친 후 흡착제 시료별 흡착파과곡선을 나타낸 것으로 K-Ze의 경우 10분 안에 포화되는 것을 확인할 수 있었으며, 앞의 비표면적 결과와 동일하게 Ca-Ze의 경우 파과시간이 가장 길게 나타났다. 이는 Ca-Ze의 높은 비표면적과 CO₂ 사이의 정전기적 인력작용에 의한 물리흡착뿐 아니라 흡착제 표면에서의 화학흡

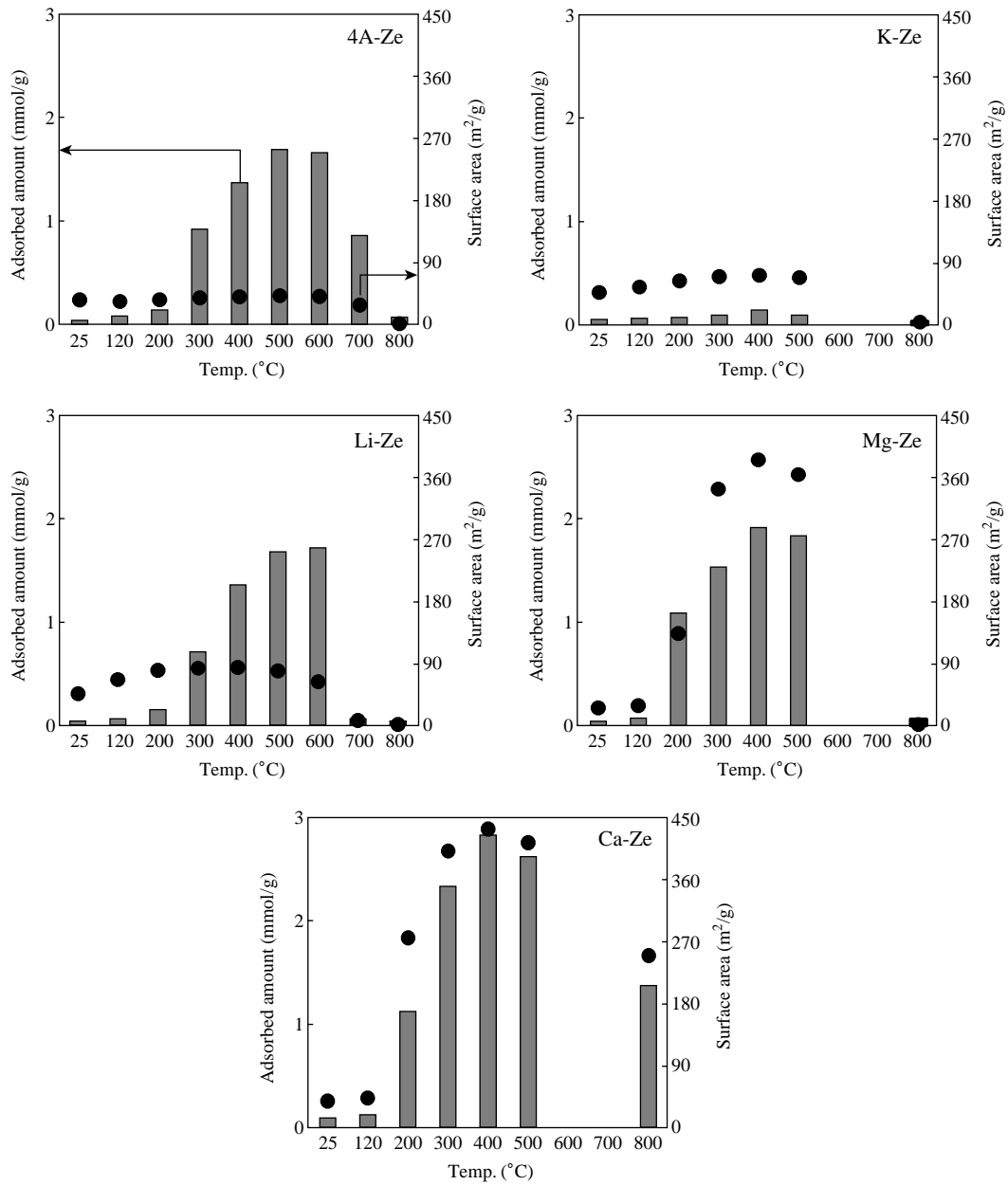


Fig. 6. Specific surface area and adsorbed amount with pre-heating temperature.

착까지도 관여한 결과로 판단된다(Lee and Jo, 2008).

3.3 흡착제의 탈착 및 재생특성

그림 8은 흡착제의 탈착특성을 알아보기 위하여 질 소분위기에서 7~8°C/min으로 승온하면서 800°C까지

온도를 선형적으로 증가시키면서 CO₂와 흡착제의 흡착력 등을 비교, 평가하였다. 그 결과 흡착제 별로 CO₂ 탈착형태에 있어서 약간의 차이가 관찰되었다. 모든 시료에서 탈착온도 범위가 2가지로 구분되며, 400°C 이하의 주 탈착과 600°C부터의 부 탈착경향이

나타났다. 저온부에서의 탈착은 물리적인 인력(Van der Waals)에 의한 것이 지배적임을 알 수 있다(Lee and Jo, 2009; Wirawan and Creaser, 2006; Yang, 2003). 반면 이온교환시킨 흡착제들의 탈착 변화곡선에서는 고온에서도 일정한 양의 탈착이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 흡착제에 존재하는 양이온이 강한 염기점으로 작용하여 약산성을 띠는 CO₂와 강하게 흡착되어 더 높은 온도인 600~800°C 범위에서 탈착된 것으로 판단된다(Lee and Jo, 2009). 특히, 2가 양이온으로 이온교환시킨 흡착제인 Mg-Ze와 Ca-Ze의 경우 MgO와 CaO와 같이 화학적인 작용으로 인하여 탈착에 더 많은 에너지가 요구되는 것으로 판단된다.

그림 8의 CO₂ 탈착 경향을 통하여 흡착된 CO₂는 대부분 400°C에서 물리적으로 흡착된 부분이 탈착됨을 확인할 수 있었고, 이를 바탕으로 합성한 흡착제의 열재생 효과를 관찰하여 표 4와 그림 9에 정리하였다. 우선 탈착재생 온도를 찾기 위하여 사용한 흡착

제 가운데 흡착량이 가장 높은 Ca-Ze를 대상으로 400°C에서 사전 열처리 한 후 10%의 가스흐름에 노출시켜 포화 흡착한 두 가지 흡착제를 120, 400, 800°C의 온도로 1시간 30분 동안 가열, 재생하였다. 각 재생온도에 따른 재생효율을 아래의 식(2)에 의해 계산하였다.

$$\eta = \frac{q_2}{q_1} \times 100 \quad (2)$$

이때 η 는 재생효율(%), q_1 과 q_2 는 몰 흡착량(mmol/g)으로 q_1 은 400°C로 건조 열처리한 초기 흡착량을 의미하고, q_2 는 각각의 재생온도(120, 400, 800°C)에서 1시간 30분 동안 열처리한 후 재 흡착된 흡착량을 나타낸다.

재생온도가 120°C인 경우 약하게 결합된 일부 CO₂만 탈착되었기 때문에 흡착량은 물론 잔존하는 CO₂에 의해 비표면적도 일부 감소한 것으로 판단된다.

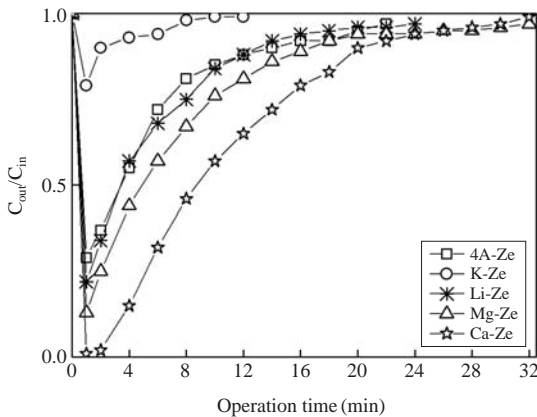


Fig. 7. Breakthrough curves of CO₂ adsorption with adsorbent type (Heat treatment temp. 400°C).

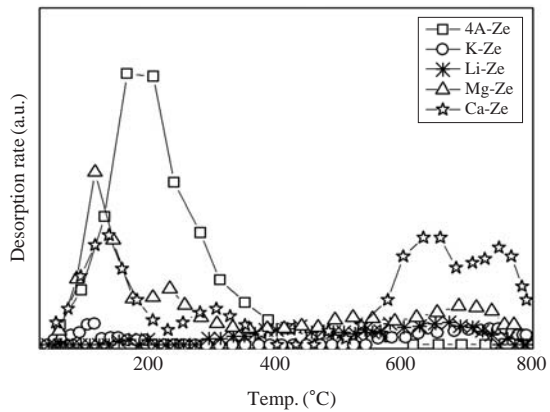


Fig. 8. CO₂-TPD profiles of the adsorbents after adsorption.

Table 4. BET surface areas and adsorbed amount at different regeneration temperature.

Sample		Condition			
		Pre-heating temp. (°C)	Regeneration temp. (°C)		
		400	120	400	800
4A-Ze	Adsorbed amount (mmol/g)	1.37	0.07	1.30	0.03
	BET (m ² /g)	40.2	34.4	40.1	4.3
	Regeneration efficiency (%)	-	5	95	2
Ca-Ze	Adsorbed amount (mmol/g)	2.85	0.73	2.83	1.45
	BET (m ² /g)	436.2	56.7	428.9	313.8
	Regeneration efficiency (%)	-	26	99	51

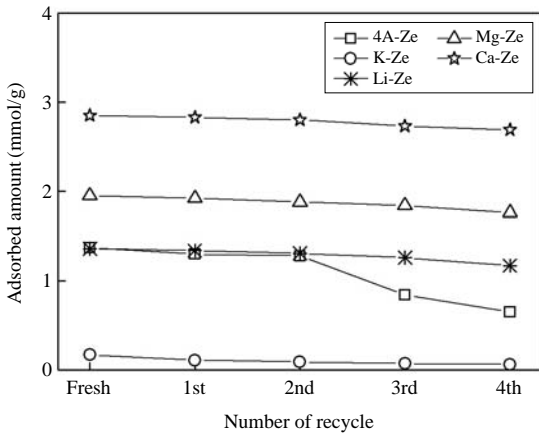


Fig. 9. Adsorbed amount with repeated thermal regeneration (Heat treatment temp. 400°C).

반면에 재생온도를 800°C로 상승시키면 4A-Ze는 공극 내부에서 물리적으로 비교적 약하게 결합된 CO₂의 탈착과 함께 XRD 분석에서 확인할 수 있었던 결정구조가 열에 의해 일부 파괴되었기 때문에 흡착제로서의 기능을 손실하여 비표면적과 흡착량이 급격히 감소한 것으로 판단된다. 120°C에서 재생시킨 Ca-Ze의 경우 600~800°C 부분에서 화학 흡착된 CO₂가 일부 잔존하기 때문에 비표면적은 물론 흡착량까지 감소한 것으로 판단된다. 반면 400°C로 재생한 경우 4A-Ze는 95%, Ca-Ze는 99%의 재생효율을 나타내었다. 따라서 최적의 사전 열처리 온도조건과 동일한 400°C를 본 연구의 재생조건으로 선택하였다.

그림 9에서 보는 바와 같이 합성한 흡착제인 M-Ze의 경우 1차에서 4차까지의 재생처리에 의해 흡착량이 서서히 감소하지만, 4A-Ze의 경우 세 번째 재생부터는 감소폭이 크게 증가하는 것을 관찰하였다. 이는 합성한 흡착제는 흡착능이 상대적으로 일정하게 유지되는 반면, 4A-Ze는 반복적인 열처리에 의해 흡착제로서의 주요 구조가 손실되고 있기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용 4A형 제올라이트와 이를 알칼리 금속과 알칼리 토금속으로 이온교환시킨 흡착제의 기초적인 물성을 평가하고, 다양한 사전 열처리 온도

에 따른 흡착량과 포화된 각 흡착제의 탈착특성을 관찰하였다.

시험한 흡착제 모두 사전 열처리 과정을 거치지 않았을 경우 비표면적은 물론 흡착량도 매우 낮게 측정되었으나, 열처리 온도가 증가할수록 비표면적이 증가하여, 특히 400°C가 되면 가장 높은 비표면적과 더불어 최대 CO₂ 흡착량을 나타내었다. 이는 열처리 온도에 의해 불순물 및 자유수분, 그리고 결정수분이 특정 온도범위에서 제거됨으로써 비표면적이 증가하였고, 이에 따라 흡착량도 증가한 것으로 판단된다. 또한 CO₂ 분자로 포화된 흡착제의 온도조건에 따른 탈착특성을 파악하기 위하여 온도를 선형적으로 증가시키면서 탈착실험을 한 결과, 400°C 이하의 온도범위에서 약하게 결합한 물리적 흡착과 600~800°C의 고온에서 강하게 흡착된 화학적 흡착이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Ca²⁺와 Mg²⁺로 이온교환시킨 흡착제의 경우 물리적 흡착과 동시에 화학적 흡착도 상당부분 차지함으로써 CO₂와의 친화력 증가로 4A-Ze보다 높은 흡착량을 보인 것으로 판단된다. 이를 바탕으로 재생온도에 따른 실험결과, 최적의 사전 열처리 온도인 400°C와 동일한 조건에서 재생한 경우 90% 이상의 높은 재생효율을 보여주었다. 그러나 400°C보다 낮은 120°C로 재생시킨 경우는 흡착제 표면에 약하게 결합되어있는 CO₂의 일부만이 탈착됨으로써 재생효과가 낮으며, 800°C로 재생한 경우는 높은 열에 의해 결정구조가 파괴됨으로써 흡착점이 감소하여 오히려 재생효율이 감소하는 것으로 판단된다.

따라서 흡착 전 400°C의 사전 열처리는 상온·상압조건에서 흡착량을 최대화시켜주며 더불어 포화된 흡착제의 재 사용시 동일한 온도로 재생할 경우 높은 효율로 흡착량을 증가시켜 줄 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-313-D00546).

참 고 문 헌

Diaz, R., E. Munoz, A. Vega, and S. Ordonez (2008) Enhance-

- ment of the CO₂ retention capacity of Y zeolites by Na and Cs treatments: effect of adsorption temperature and water treatment, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2), 412-418.
- Jeong, H.D., D.S. Kim, and K.I. Kim (2005) A study on the adsorption characteristics of nitrogen and oxygen on ion exchanged zeolite adsorbents, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 16(1), 123-130. (in Korean with English abstract)
- Jo, Y.M., H.K. Kim, and Y.K. Park (2008) Preparation of composite adsorbent for low level CO₂, *Journal of The Korean Oil Chemists Society*, 25(2), 257-264. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.M. (2009) Status and prospect of carbon dioxide storage technologies, *KIC News*, 12(2), 31-41.
- Kim, M.C. and J.T. Kim (1993) Differential thermal analysis and quantum chemical consideration for catalytic stability of ion exchanged faujasite type zeolite 1. Ni²⁺-Faujasite type, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 4(1), 75-81. (in Korean with English abstract)
- Lee, H.J., H.K. Lee, G.I. Park, S.G. R, H.S. Choi, and Y.T. Lee (1999) Adsorption property of water vapor on the modified natural zeolite, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 21(4), 643-651. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.M and Y.M. Jo (2008) Adsorption characteristics of chemically modified sorbents carbon dioxide, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 533-538. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.M. and Y.M. Jo (2009) Ambient adsorption of low-level carbon dioxide by metal treated activated carbon, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 25(4), 316-324. (in Korean with English abstract)
- Li, P., S. Zhang, S. Chen, Q. Zhang, J. Pan, and B. Ge (2008) Preparation and adsorption properties of polyethyleneimine containing fibrous adsorbent for carbon dioxide capture, *Journal of Applied Polymer Science*, 108(6), 3851-3858.
- Riley, P.E. and K. Seff (1975) Crystallographic evidence for hydrolysis in zeolites. Structure of hydrated partially cobalt (II)-exchanged zeolite A, *Journal of Physical Chemistry*, 79(15), 1594-1601.
- Ryu, J.C., H.S. Yang, Y.H. Kim, K.W. Sung, and Y.I. Kim (1996) Co²⁺ Adsorption characteristics of Al₂O₃-TiO₂ composite oxide prepared by hydrolysis of metal alkoxide, *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 7(6), 1192-1203. (in Korean with English abstract)
- Walton, K.S., M.B. Abney, and M.D. Levan (2006) CO₂ adsorption in Y and X zeolite modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1-3), 78-84.
- Wirawan, S.K. and D. Creaser (2006) CO₂ adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1-3), 196-205.
- Yang, R.T (1987) *Gas Separation by Adsorption Process*, Butterworths.
- Yang, R.T (2003) *Adsorbents Fundamentals and Application*, Wiley-Interscience.
- Yong, Z., V. Mata, and A. E. Rodrigues (2002) Adsorption of carbon dioxide at high temperature-a review, *Separation and Purification Technology*, 26(2), 195-205.