

ORIGINAL ARTICLE

## 제올라이트: 압력순환형 흡착제로서의 특성과 CO<sub>2</sub> 흡착성능

김문현\* · 조일흠 · 최상옥<sup>1)</sup> · 추수태<sup>1)</sup>

대구대학교 환경공학과, <sup>1)</sup>삼성비피화학(주) 시험연구팀

## Zeolites: Their Features as Pressure Swing Adsorbents and CO<sub>2</sub> Adsorption Capacity

Moon-Hyeon Kim\*, Il-Hum Cho, Sang-Ok Choi<sup>1)</sup>, Soo-Tae Choo<sup>1)</sup>

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

<sup>1)</sup>Experiment & Research Team, Samsung-BP Chemicals Co. Ltd., Ulsan 689-860, Korea

### Abstract

Industrial gas drying, dilute gas mixtures purification, air fractionation, hydrogen production from steam reformers and petroleum refinery off-gases, etc are conducted by using adsorptive separation technology. The pressure swing adsorption (PSA) has certain advantages over the other methods, such as absorption and membrane, that are a low energy requirement and cost-effectiveness. A key component of PSA systems is adsorbents that should be highly selective to a gas being separated from its mixture streams and have isotherms suitable for the operation principle. The six standard types of isotherms have been examined in this review, and among them the best behavior in the adsorption of CO<sub>2</sub> as a function of pressure was proposed in aspects of maximizing a working capacity upon excursion between adsorption and desorption cycles. Zeolites and molecular sieves are historically typical adsorbents for such PSA applications in gas and related industries, and their physicochemical features, e.g., framework, channel structure, pore size, Si-to-Al ratio (SAR), and specific surface area, are strongly associated with the extent of CO<sub>2</sub> adsorption at given conditions and those points have been extensively described with literature data. A great body of data of CO<sub>2</sub> adsorption on the nanoporous zeolitic materials have been collected according to pressure ranges adsorbed, and these isotherms have been discussed to get an insight into a better CO<sub>2</sub> adsorbent for PSA processes.

**Key words** : Adsorbents, Zeolites, Adsorptive CO<sub>2</sub> separation, Pressure swing adsorption, Isotherms

### 1. 서론

다공성 흡착제(adsorbent)들은 기체혼합물들을 구성하고 있는 각 기체성분별로 분별하기 위한 분리(separation)와 기체혼합물들 내에 존재하는 미량의 특정 기체 성분을 원하는 수준까지 낮추기 위한 정제(purification)를 목적으로 하는 기체 분리정제산업 분

야에서 널리 사용되고 있다. 기체혼합물들의 분리·정제를 위해 사용되는 흡착공정들은 기체성분들의 강한 화학흡착(chemisorption)이 아닌 가역성을 갖는 물리흡착(physisorption)이나 매우 약한 화학흡착의 원리를 이용하기 때문에, 흡수공정(absorption)에 비해 에너지효율 측면에서 많은 장점을 가지고 있다(Yang, 2003; D'Alessandro 등, 2010). 즉, CO<sub>2</sub>와 같은 기체

Received 2 January, 2014; Revised 14 April, 2014;

Accepted 17 April, 2014

\*Corresponding author: Moon-Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Phone: +82-53-850-6693  
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

분자들은 흡수공정에서 흡수제(흡수용 액체나 고체) 내부로 침투해 들어가는 반면에 흡착공정에서 해당 기체분자들은 고상 흡착제 표면과의 약한 상호작용으로 흡착되어 있다. 따라서, 이와 같은 열역학적 상태를 유지하고 있는 기체분자들은 흡착평형 압력이나 온도를 변화시킴으로써 상대적으로 낮은 에너지로 탈착(desorption)될 수 있다(Li 등, 2009; Tagliabue 등, 2009).

기체혼합물들 내에 공존하는 여러 기체성분들 중에서 원하지 않는 어떤 기체성분을 흡착·분리(adsorptive separation) 방법으로 제거하고자 할 때, 해당 기체를 흡착할 수 있는 흡착제의 흡착성능(adsorption capacity)과 해당 기체에 대한 선택도(selectivity)는 그 흡착제의 우수성을 결정하는 가장 중요한 인자임에는 틀림이 없다. 이들 흡착성능과 선택도는 우선적으로 흡착제와 피흡착제(adsorbate)가 가지고 있는 물리화학적 특성과 흡착 온도 및 압력에 크게 영향을 받는다(D'Alessandro 등, 2010). 따라서, 흡착제들을 구성하는 물질의 종류, 골격(frame-work), 세공성(porosity), 채널구조(channel structure), 세공크기(pore size), 비표면적(specific surface area) 등등의 물리화학적 요소들 뿐만 아니라, 피흡착제인 기체분자들이 가지고 있는 분자크기, 분극률(polarizability) 등과 같은 물리화학적, 전자적 특성들도 기체혼합물 흡착분리용 흡착제 개발에 있어서 매우 중요하게 고려되어야 할 것이다(Li 등, 2009; D'Alessandro 등, 2010; Kim 등, 2013). 다공성 제올라이트, 활성탄(activated carbon, AC), 알루미늄, 실리카겔 등은 기체 분리·정제 분야에서 전통적으로 널리 사용되어져 온 가장 대표적인 흡착제들이며, 최근에는 탄소분자체(carbon molecular sieve, CMS), 금속-유기 골격체(metal-organic framework, MOF)와 제올라이트 이미다졸 골격체(zeolitic imidazolate framework, ZIF)가 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 등의 새로운 흡착제로서 활발히 연구되고 있다(Yaghi 등, 1995; Tagliabue 등, 2009; Park 등, 2006; Kim 등, 2013).

본 연구는 제올라이트를 포함해 여러 다공성 물질들이 갖는 등온흡착선(isotherm)의 종류와 CO<sub>2</sub> 등의 흡착·분리를 위한 압력순환흡착(pressure swing adsorption, PSA) 공정에 가장 적합한 흡착압력에 따른 거동을 살펴보고, 기체 분리정제산업 등에서 CO<sub>2</sub>

의 흡착·분리 목적으로 널리 사용되고 있는 제올라이트들을 세공크기별로 분류한 후 각 제올라이트의 골격, 채널구조, SAR(Si-to-Al ratio), 비표면적 등의 물리화학적 특성과 CO<sub>2</sub> 흡착제로서의 잠재성을 분석하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 최근의 연구들로부터 다양한 골격과 물성을 갖는 제올라이트들이 CO<sub>2</sub> 흡착성능과 어떤 관계가 있는지를 조사하였으며, 상용 PSA 공정 운전에서 CO<sub>2</sub>의 흡착분리성능을 좌우하는 working capacity가 제올라이트들의 종류와 물성에 따라 어떻게 달라질 수 있는지를 심도 있게 분석하였다.

## 2. 재료 및 실험

상술한 본 연구의 목적을 위하여 CO<sub>2</sub> 등과 같은 기체분자들의 등온흡착선 분류법과 제올라이트들의 골격, 채널구조, 세공크기 등을 구분하는 기준들은 국제적으로 공인된 표준을 따랐으며, 제올라이트들의 또 다른 물리화학적 특성들에 해당하는 SAR과 비표면적 값들의 범위, 여러 종류의 제올라이트들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능 등과 같은 데이터는 문헌에 보고된 여러 연구자들의 결과들을 인용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기체분자의 등온 흡착거동

어떤 특정온도에서 고체에 CO<sub>2</sub> 등과 같은 기체분자들이 흡착되어질 때 이들의 흡착압력에 따른 흡착량의 변화는 등온흡착선으로 나타낼 수 있는데, 이러한 등온흡착선의 형상은 흡착제들의 종류, 흡착되어지는 기체분자들의 종류와 흡착제와 피흡착제간에 작용하는 분자간 상호작용(intermolecular interactions)에 따라 다양할 수 있다. Brumauer 등(1940)은 수많은 등온흡착선들을 크게 5 종류("BDDT" 등온흡착선으로 칭해짐)로 분류하였고, 그 이후 이들에 의해 분류되지 않은 새로운 종류의 등온흡착선이 추가적으로 보고되었다(Gregg와 Sing, 1982). IUPAC(International Union for Pure and Applied Chemistry)은 상기 등온흡착선들을 기초로 하여 6 종류의 표준 등온흡착선을 확정하였고(Sing, 1982; Sing 등, 1985), 이들은 Fig. 1에 주어져 있다.

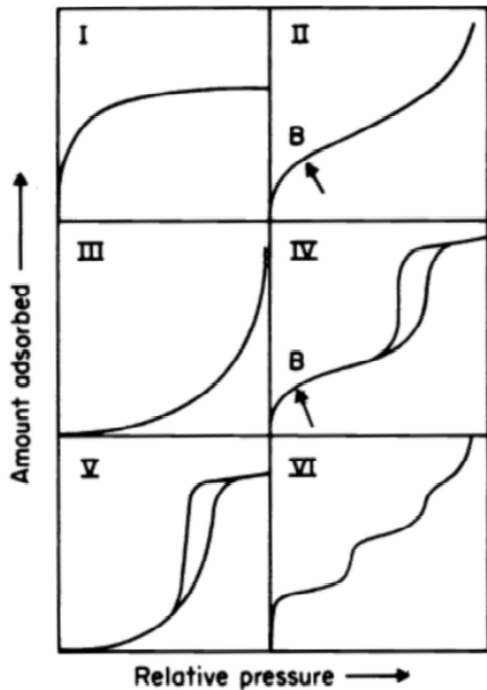


Fig. 1. The IUPAC standard classification for adsorption isotherms(Sing et al., 1985).

Fig. 1의 Type I은 내부표면(internal surface)에 비해 상대적으로 작은 외부표면(external surface)을 갖는 제올라이트, 활성탄 등과 같은 20 Å 이하의 미세공크기(micropore size)로 이루어진 흡착제들에서 관찰되고, 주어진 온도와 압력에서 기체분자들의 흡착량(uptake)은 주로 미세공부피(micropore volume)에 의해 좌우된다(Sing 등, 1985). Type II 등온흡착선은 500 Å를 초과하는 대세공크기(macropore size)를 갖는 흡착제들이나 비다공성물질(non-porous material)들에서 나타난다. Type III의 경우 기체분자들의 흡착 거동에서 흔하게 나타나는 것은 아니나, 비다공성 탄소물질에 수증기의 흡착이 대표적인 예로 알려져 있다. 모세관 응축현상(capillary condensation)에 의한 흡·탈착의 히스테리시스(hysteresis)를 보여주는 Type IV는 중세공크기(mesopore size, 20 ~ 500 Å)를 갖는 흡착제들에서 나타나며, 산업적으로 널리 사용되는 대부분의 흡착제들이 이에 해당한다. Type V 등온흡착선은 Type III와 마찬가지로 흔하게 관찰되는 것은 아

니나 기체분자들과의 상호작용이 약한 다공성물질들에서 나타날 수 있다. 마지막으로, Type VI는 단계적으로 다층흡착(multilayer adsorption)이 일어남을 보여주는 등온흡착선으로, 액체질소 온도에서 graphitized carbon black과 같은 균일한 비다공성 표면에 Ar이나 Kr의 흡착 시에 일어난다. 이상에서 살펴본 바와 같이, 기체분자들의 등온 흡착거동은 흡착제들의 종류, 특히 세공의 존재 여부와 세공의 크기들에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있고, 기체혼합물로부터 특정 기체만을 흡착·분리하고자 할 때 상술한 등온흡착선의 유형을 반드시 고려할 필요성이 있다.

### 3.2. 압력순환흡착 기술에 의한 기체의 흡착분리

CO<sub>2</sub>가 공존하는 다성분계 기체혼합물들로부터 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 흡착시켜 분리하는 기술은 원하는 물성을 갖춘 흡착제를 고정층 칼럼에 채우고 해당 기체혼합물들을 통과시키면 흡착제와의 상호작용이 상대적으로 강한 CO<sub>2</sub>는 흡착제 표면에 흡착되어 해당 혼합물들로부터 분리되는 원리를 적용하는 것이다(Yang, 2003; Sircar, 2006). 이때 흡착제의 재사용을 위해 흡착공정 종료 후 적합한 방법으로 흡착된 CO<sub>2</sub>를 탈착시키는 흡착제 재생(regeneration) 공정이 요구되는데, 탈착을 위한 driving force에 따라 PSA, 온도순환흡착(temperature swing adsorption, TSA), 불활성 기체에 의한 purge 등으로 구분될 수 있고, PSA와 TSA 기술이 가장 널리 적용되고 있다(Yang, 2003). PSA 기술의 경우 흡착제에 가해진 기체혼합물의 압력을 감소시키거나 기체혼합물 중 원하는 기체성분으로 분리된 흐름의 일부를 다시 흡착탑에 도입시킴으로써 흡착제를 재생시키는 방법을 적용하는 반면에, TSA에서는 이러한 흡착제 재생 driving force로 기체분자들의 흡착을 낮은 온도에서 수행하고 상대적으로 높은 온도에서 흡착된 기체분자들을 탈착시키는 온도순환방식을 사용한다. 흡착효율, 운영비를 포함한 경제성 등을 고려할 때, 기체혼합물을 구성하고 있는 기체성분들 간의 조성차이가 크지 않거나 CO<sub>2</sub> 대비 흡착정도가 현저한 차이를 보이면 일반적으로 PSA 기술을 적용한다(Yang, 2003; Tagliabue 등, 2009).

기체혼합물들로부터 원하는 특정 성분의 기체를

흡착·분리·재생시키는 PSA 기술은 탈착(재생) 단계에서 적용되는 압력(통상 1 bar 정도의 상압)을 기준으로 이보다 낮은 압력(진공)에서 기체혼합물을 흡착시키는 경우와 탈착압력보다 더 높은 압력에서 흡착시키는 경우로 구분할 수 있는데, 일반적으로 후자를 PSA로 칭하며, 이와 구분하기 위하여 전자를 진공순환흡착(vacuum swing adsorption, VSA)이라고 하고, PSA와 VSA를 조합하여 적용할 경우에는 PVSA (pressure-vacuum swing adsorption)라고 한다(Yang, 2003; Sircar, 2006). 초기 투자비, 운영비, 공정안전의 용이성 등의 측면에서 VSA 기술보다는 PSA 기술이 기체혼합물 분리산업에서 보다 더 널리 사용되고 있는데, 원하는 조성별로 기체혼합물을 흡착·분리시키고자 할 때 흡착 온도와 압력은 PSA 공정효율에 결정적인 영향을 미친다.

기상혼합물로부터 CO<sub>2</sub>의 흡착·분리를 위하여 산업적으로 널리 사용되고 있는 상용 PSA 공정의 대표적인 예들은 Table 1에 주어지고 있다. 대기로부터 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>를 생산하는 대기 fractionation에서 H<sub>2</sub>O와 Ar 외에 대기 내에 존재하는 약 400 ppm의 CO<sub>2</sub>도 제거되어야 하는데, 이때 PSA 공정을 적용한다(Yang, 2003; Sircar, 2006). 의료용으로 90 ~ 93% O<sub>2</sub>를 생산하는 경우에도 전술한 fractionation 후단공정에서 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 혼합물로부터 N<sub>2</sub>를 흡착·분리하는 2차 PSA 공정을 사용한다. 또한 CH<sub>4</sub> 개질기(reformer) 후단에서 CO<sub>2</sub>와 함께 미반응된 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O를 제거함으로써 합성가스인 H<sub>2</sub>와 CO를 얻거나 고순도의 H<sub>2</sub> 또는 CO를 제조하고자 할 때, 매립지로부터 발생하는 매립가스(landfill gas)로부터 불순물을 제거하여 CH<sub>4</sub>를 생산할 때 등에서 대표적으로 PSA 공정을 적용하고 있다(Table 1). 이와 같은 상용 PSA 공정 사례들에서 알 수 있듯이,

해당 공정으로부터 생산 또는 제거하고자 하는 기상 물질의 종류들과 목적에 따라 이에 적합성을 갖춘 흡착제를 선택하는 것은 무엇보다도 가장 중요하고, 이때 원하는 물질을 흡착·분리시키는 방법이나 원하는 물질은 흡착되지 않고 원하지 않는 물질들(불순물)을 흡착시켜 혼합물로부터 분리할 수 있다.

상용 PSA 공정에서 기체혼합물들의 흡착온도는 15 ~ 40°C 범위가 가장 일반적이며, 전형적인 흡착압력은 4 ~ 6 bar이다(Tagliabue 등, 2009; Krishna 등, 2012; Palomino 등, 2012). 기체혼합물들의 흡착·분리 목적으로 PSA 기술을 적용할 경우, 흡착온도는 공정여건에 따라 결정되므로 흡착압력의 변화에 따른 흡착제의 흡착성능이 해당 공정의 성능을 일차적으로 좌우하게 될 것이다. 즉, 기체혼합물들의 흡착분리성능은 위에서 논의되어진 등온흡착선의 유형들에 따라 현저하게 달라질 것이다. 이와 같은 점들을 이해하기 위해서는 4 ~ 6 bar의 압력에서 일정 시간 동안 기체혼합물들의 흡착이 이루어진 후에 흡착제 재생과 피흡착제 탈착을 위하여 상압으로 압력순환이 이루어졌을 때 기체성분의 흡·탈착량 변화를 등온흡착선 유형별로 살펴볼 필요성이 있다.

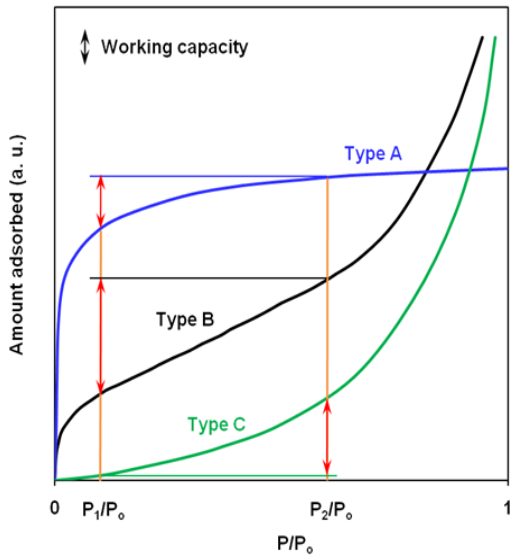
Fig. 2에서는 IUPAC 표준 등온흡착선 6 종류 중에서 Type I, II 및 III를 각각 모사할 수 있는 Type A, B 및 C에서 압력순환 시 흡착량의 변화를 보여주었고 있다. 제한된 압력범위 내에서 상술한 IUPAC 표준 등온흡착선 Type IV는 Type B로, Type V는 Type C로 모사할 수 있고 Type VI는 매우 제한된 사례에서만 관찰되므로, 여기에 주어진 Type A, B 및 C 유형만으로도 PSA 공정에서 흡·탈착성능을 파악할 수 있다. P<sub>2</sub>에서 일정 시간 동안 기체혼합물을 흡착시킨 후 P<sub>1</sub>로 압력순환이 일어날 때 P<sub>2</sub>에서 흡착된 기체들은 P<sub>1</sub>에서

**Table 1.** Representative commercial PSA processes for adsorptive CO<sub>2</sub> removal (Sircar, 2006)

Process	Typical components
Air fractionation	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Ar
Production of 90 - 93% O <sub>2</sub> from air for medical use	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Ar
Production of H <sub>2</sub> , and CO from steam methane reformer off-gas	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O
Production of CH <sub>4</sub> from landfill gas	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , trace CFHCs, H <sub>2</sub> O
Gas drying	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , alcohols

Note. CFHCs: chlorofluorohydrocarbons.

평형이 이루어질 때까지 흡착제로부터 탈착되는데, PSA 공정에서 이러한 탈착량을 working capacity라고 하고(Yang, 2003), 이들은 등온흡착선 유형별로 Fig. 2에 표시되어 있다.



**Fig. 2.** Working capacity of Types A, B and C simulated for the respective standard IUPAC Types I, II and III isotherms. The P and P<sub>0</sub> are the respective equilibrium and saturated equilibrium vapor pressures of adsorbates.

P<sub>2</sub>/P<sub>0</sub>에서의 기체 흡착량에서 P<sub>1</sub>/P<sub>0</sub>에서의 흡착량을 뺀 것이 working capacity에 해당하므로, 등온흡착선의 유형에 따라 이 working capacity는 크게 달라질 수 있다. 상대적으로 working capacity가 작은 Type A를 갖는 흡착제들은 상용공정에서 원하는 수준의 흡착 분리성능에 도달하기 위하여 보다 많은 수의 흡착탑이 요구될 것이다(Yang, 2003; Tagliabue 등, 2009). 반면에, Type B 또는 C의 등온흡착선을 갖는 흡착제들의 경우, Type A에 비해 동일한 흡착압력(P<sub>2</sub>/P<sub>0</sub>)에서의 절대 흡착량은 상대적으로 낮으나, 상용 PSA 공정 운전에서 보다 중요한 working capacity는 더 큰 것을 알 수 있다. 따라서, 상업적으로 널리 적용되고 있는 4 ~ 6 bar의 흡착압력에서 기체 흡착량보다는 PSA 공정 운전조건에서 압력순환 시 working capacity가 큰 등온흡착선 유형을 갖는 흡착제들이 보다 바람직할 것이다.

### 3.3. 압력순환흡착식 CO<sub>2</sub> 흡착분리용 흡착제

CO<sub>2</sub>와 같은 특정 기체 성분을 다성분 기체혼합물로부터 흡착·분리하기 위한 PSA 공정에서 가장 핵심적인 것은 주어진 공정조건에서 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제임에는 틀림이 없다. 이러한 목적의 흡착제들로는 제올라이트, 활성탄 등과 같은 범용 다공성물질들이 흔히 사용되어왔으며, 최근 MOF로 대표되는 금속-유기 골격체들이 새로운 CO<sub>2</sub> 흡착

**Table 2.** Porous solid adsorbents for adsorptive separation of gases

Adsorbent	Category	Nominal pore sizes (Å)
Si- and/or Al-based materials	• Silicas	20 ~ 30
	• Activated aluminas	20 ~ 50
	• Aluminosilicates (zeolites, molecular sieves)	3 ~ 10
	• Silicates <sup>a</sup>	-
	• Phosphates <sup>b</sup>	-
Carbonaceous materials	• Activated carbons (ACs)	3 ~ 100
	• Carbon molecular sieves (CMSs)	3 ~ 5
	• Carbon nanotubes (CNTs)	-
	• Activated carbon fibers (ACFs)	8 ~ 10
Metal-organic framework materials	• Metal-organic frameworks (MOFs)	3 ~ 20
	• Covalent-organic frameworks (COFs)	-
	• Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)	1 ~ 13

Note. "-": no data.

<sup>a</sup> Pure silicates, and titanium silicates, such as TS-1.

<sup>b</sup> Also include cobalt phosphates, etc.

제로 주목받고 있다(Yang, 2003; Sircar, 2006; Li 등, 2009; Wang 등, 2011). Table 2에 주어졌 듯이, 기체혼합물 흡착분리용 다공성 흡착제들은 크게 Si와 Al로 이루어진 물질, 탄소계 물질과 금속-유기 골격체 물질로 구분해 볼 수 있다.

Si와 Al 계열 다공성물질들은 실리카, 알루미늄, 알루미늄실리케이트(aluminosilicate), 실리케이트(silicate), 포스페이트(phosphate) 등이 해당되며(Table 2), 이들은 CO<sub>2</sub> 흡착분리공정 뿐만 아니라 공기정제, 산업용 가스 정제(수분 제거), CH<sub>4</sub> 정제, refinery off-gas로부터 수소 생산 등에서 광범위하게 사용되고 있다(Yang, 2003; Sircar, 2006; Wang 등, 2011). 상기 알루미늄실리케이트의 대표적인 예는 제올라이트들이며(Flanigen 등, 2010), 자연 상태에서 얻을 수 있는 천연 제올라이트들과 상용공정이나 실험실 규모에서 합성되는 합성 제올라이트들로 나누어질 수 있고 전자의 경우 가격 경쟁력 측면에서의 장점으로 인해 PSA 흡착제로 활발히 연구·개발되고 있다(Siriwardane 등, 2003; Dunne, 2010; Kulprathipanja와 James, 2010). Barrer(1948)에 의해 최초의 합성 제올라이트인 mordenite가 보고된 이래 제올라이트 A, X, Y, ZSM-5, SAPO-11, ITQ-29 등등의 수많은 합성 제올라이트들이 개발되었고(Flanigen 등, 2010), IZA(International Zeolite Association)에 의해 제올라이트 골격코드(framework code)를 부여받았다. 이와 같은 합성 제올라이트들의 골격코드별 세공크기, 비표면적, CO<sub>2</sub> 흡착성능 등에 관해서는 아래에서 보다 더 상세히 다루고자 한다.

CO<sub>2</sub> 등의 기체혼합물을 흡착·분리하기 위한 다공성 탄소계 흡착제들은 AC와 탄소분자체(carbon molecular sieves, CMS)가 가장 일반적이며 이들은 기체 분리정제산업에서 널리 사용되고 있다(Juntgen, 1977; Yang, 2003; Dunne, 2010; Kulprathipanja와 James, 2010). AC와 CMS간의 가장 특징적인 차이점은 세공크기분포라고 볼 수 있는데, CMS는 합성조건의 정밀제어를 통해 거의 5 Å 정도의 세공크기를 갖는 매우 좁은 세공분포를 보이지만 AC는 상대적으로 광폭의 세공분포를 나타낸다. 상기 AC와 CMS 외에도, 탄소나노관(carbon nanotubes, CNT)과 활성탄소 섬유(activated carbon fibers, ACF)가 탄소계 흡착제

들에 속한다(Suzuki, 1994; Schimmel, 2003; Yang, 2003; Dunne, 2010; Kulprathipanja와 James, 2010). ACF의 경우 AC나 CMS에 비해 상대적으로 매우 높은 가격으로 인해 기체혼합물 흡착분리용 PSA 공정과 같은 비교적 규모가 큰 분리정제산업에는 사용되지 않고 주로 소규모의 공기정화나 수처리 분야에 제한적으로 이용되고 있다. CNT(single-wall형)는 주로 고온에서 탄화수소류나 CO의 분해를 통해 소규모로 제조되어지는데, 고가이고 대량생산의 한계로 인해 CO<sub>2</sub>를 포함해 여타 기체혼합물 흡착분리용 상용 흡착제로 적용된 바는 없는 것으로 알려져 있다. 따라서, 상술한 AC와 CMS 계열들이 다공성 상용 흡착제의 주를 이룬다고 볼 수 있다.

금속과 금속이 카르복실기(COO)에 의해 연결되어 3차원의 다공성 MOF를 이룬다는 사실이 Yaghi 등(1995)에 의해 보고된 이후로, 공유결합 유기 골격체(covalent organic frameworks, COF)와 ZIF와 같은 다공성물질들이 잇달아 보고되면서 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 분리·정제용 중세공 흡착제로 활발하게 연구되어 오고 있다(Cote 등, 2005; Park 등, 2006; El-Kaderi 등, 2007). Table 2에 주어진 여러 종류들의 흡착제들 중에서 이러한 MOF 및 ZIF 계열의 금속-유기 골격체 다공성물질들의 최근 연구동향들에 대해서는 타 연구 그룹들에 의해 상세히 고찰되었을 뿐만 아니라(Li 등, 2009; D'Alessandro 등, 2010; Phan 등, 2010; Liu 등, 2012), CO<sub>2</sub> 흡착분리용 PSA 흡착제로서의 잠재성과 한계들에 대해서는 선행연구에서 충분히 다루어졌으므로(Kim 등, 2013), 본 연구에서는 제올라이트들을 중심으로 CO<sub>2</sub> 흡착제로서의 가능성과 해결과제들을 중심으로 살펴보고자 한다.

### 3.3.1. 합성 제올라이트계 흡착제들의 개발과 적용

1756년 스웨덴의 광물학자 Cronstedt는 자연계 광물로 존재하던 stilbite를 발견하여 “제올라이트”라는 명칭을 최초로 부여하였고, 그 이후 여러 연구자들에 의해 자연 상태에서 존재하는 천연 제올라이트들의 추가적인 발견, 인공적인 합성, 결정구조 분석, 흡착특성 등이 연구되었다(Flanigen 등, 2010). Fig. 3은 상기 최초의 제올라이트를 포함해 지금까지의 주요 제올라이트 연구·개발과 주요 상업화를 위한 진전들을 연대순으로 보여주고 있다. 자연 상태에 분포하는 천연

제올라이트의 일종인 levynite를 실험실 규모에서 수열합성(hydrothermal synthesis)한 연구가 1862년 de St Claire-Deville에 의해 보고되었는데, 이는 최초의 합성 제올라이트에 해당한다. Chabazite 제올라이트에 유증기들의 흡착 시 특정 분자크기보다 큰 유증기 분자들이 흡착되지 않는 이른바 분자체(molecular sieve) 효과가 최초로 보고되었으나(Weigel과 Steinhoff, 1925), 이러한 용어를 최초로 제올라이트에 적용한 사람은 McBain(1932)이었다. 오늘날 이와 같은 제올라이트들의 분자체 특성은 2종 이상의 기체혼합물들로부터 특정 기체분자를 흡착·분리하는 데 있어서 우선적으로 고려하여야 할 중요한 특성으로 인식되고 있다. 제올라이트 합성에서 결정구조 분석법으로 XRD(X-ray diffraction)가 최초로 적용된 이후(Leonard, 1927), 이를 활용하여 Taylor(1930)와 Pauling(1930)은 단결정 제올라이트를 연구하였고 이러한 결정학적 연구 성과들은 Barrer(1948)에 의해 최초로 보고된 합성 mordenite 출현에 크게 기여하였다.

상술한 바와 같은 연구들을 바탕으로, 1949 ~ 1954년 사이 Union Carbide(현 Dow Chemicals)의 Linde Division에 속한 Milton, Breck 등의 연구자들은 제올라이트 A, X와 Y를 최초로 합성하였고 Union Carbide

에 의해 이 제올라이트들은 상업적으로 생산되었으나(Milton, 1989; Flanigen 등, 2010), 합성 제올라이트 A의 합성법, 특성, 구조 등이 학계에 보고된 것은 이보다 한 해 늦은 1956년이였다(Breck 등, 1956; Reed와 Breck, 1956). Union Carbide는 1959년 상기 제올라이트들을 이용한 분리공정을 최초로 상업화하였으며(Milton, 1989), 이는 제올라이트를 흡착분리용 흡착제로 사용하는 하나의 중대한 시발점이 되었을 뿐만 아니라 이후 유사한 목적을 가지고 수많은 제올라이트들이 합성·개발되는 계기를 제공하였다. 1967 ~ 1969년 사이 Mobil의 제올라이트 합성 연구그룹은 제올라이트 β(Mobil에서 “ZSM”이라는 명칭이 사용되기 전에 시도된 수많은 제올라이트 합성 batch 중의 하나이며, ZSM-5와 같은 명칭이 사용된 이후 이들 ZSM 시리즈들과 구분하기 위해 “Zeolite β”로 일컬어져 옴)와 ZSM-5를 합성하였고(Argauer와 Landolt, 1972; Flanigen 등, 2010), 이 두 제올라이트들은 현재 흡착제 뿐만 아니라 촉매로서도 널리 사용되고 있다. 1980 ~ 2000년대에는 전통적인 의미에서의 Si 및 Al로 이루어진 제올라이트와는 좀 다른 수많은 제올라이트들이 합성되었는데, 대표적으로 Union Carbide의 Wilson 등(1982)과 Lok 등(1984)은 다양한 시리즈

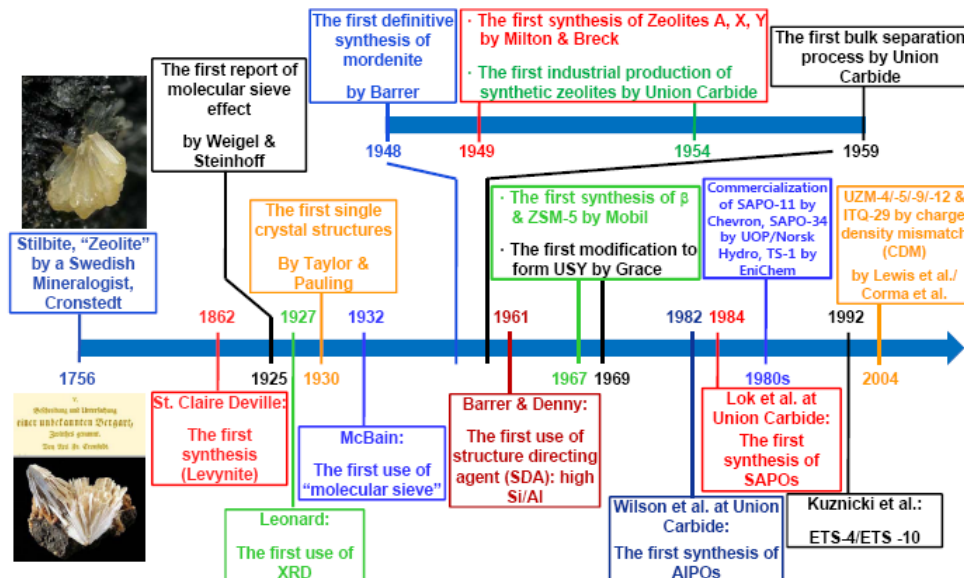


Fig. 3. A brief history of zeolites and their commercial applications.

들의 AIPO(aluminophosphates)와 SAPO(silicoaluminophosphates)을 각각 보고하였다. 또한, 이 시기에 TS-1(Taramasso 등, 1983), ETS 시리즈(Kuznicki, 1989; Kuznicki 등, 1992), MCM 시리즈(Corma 등, 1994) 등과 같은 다양한 metallosilicate 계열의 제올라이트들이 개발되었고, Lewis 그룹과 Corma 그룹에 의해 각각 UZM 시리즈와 ITQ 시리즈 제올라이트들이 보고되었다(Lewis 등, 2004a, 2004b; Corma 등, 2004a, 2004b). 1980 ~ 2000년대에 이러한 종류의 제올라이트들이 상대적으로 보다 더 활발하게 합성된 가장 큰 이유는 석유화학산업에서 화학중간체(chemical intermediates)들의 분리정제 필요성이 커졌기 때문이었다.

### 3.3.2. 합성 제올라이트들의 물성과 CO<sub>2</sub> 흡착제로서의 정합성

제올라이트의 출현 이후 1970년대까지 개발된 합성 제올라이트 A, X, Y, ZSM-5 등은 지금도 기체혼합물 흡착분리용 흡착제들로 널리 사용되고 있으나 (Yang, 2003; Kulprathipanja와 James, 2010), 1980년대 이후 주로 합성된 포스페이트계 제올라이트들(AIPO, SAPO)과 metallosilicate계 제올라이트(TS-1, ZSM 시리즈의 일부, VPI 시리즈 등)들 중에서 ETS-10를 제외하고는 이들이 흡착제로 상용화된 사례를 찾아보기 어렵다. 이러한 사실은 1980년대 이후 개발되고 있는 수많은 제올라이트들은 CO<sub>2</sub> 등의 흡착분리용 흡착제로서 한계를 가지고 있음을 시사하고, 이러한 이유 때문에 상기 A, X, Y 등과 같은 재래형 제올라이트들의 비중은 여전히 중요한 위치를 차지하고 있다. 아래에서는 상기 주요 제올라이트들을 포함하여 최근에 주목받고 있는 몇몇 제올라이트들(SSZ-13, Rho 등)의 골격과 주요 물성들(채널구조, 세공크기, 비표면적 등)과 CO<sub>2</sub> 흡착분리용 PSA 흡착제로서의 가능성을 고찰해 보고자 한다.

다공성 알루미늄, 실리카겔, 활성탄, 탄소계 분자체 등과 더불어 제올라이트들은 기체혼합물을 흡착·분리하기 위한 상용 PSA 흡착제로 가장 널리 사용되고 있는데, 제올라이트들이 가지고 있는 골격, 채널구조, 세공 크기와 분포, 세공별 부피, SAR, 비표면적 등의 물리화학적 특성들은 흡착·분리하고자 하는 기체혼

합물들의 조성별 흡착성능, 조성별 선택도 등에 영향을 미치므로 이러한 물성인자들을 고려하여 CO<sub>2</sub>의 흡착능과 선택도를 최적화할 수 있는 흡착제를 선정하는 것이 PSA 흡착공정 설계에 있어서 가장 핵심이 된다. 따라서, 본 연구에서는 제올라이트들의 세공크기별 분류에 있어서 일반적으로 적용되는 소세공(small pore), 중세공(medium pore) 및 대세공(large pore) 제올라이트로 구분하여(Flanigen 등, 2010), 이들의 주요 물리화학적 특성들을 비교분석하였다.

Table 3는 소세공으로 이루어진 주요 제올라이트들의 골격, 채널구조, 세공크기, SAR 및 비표면적을 적시하고 있다. 소세공 제올라이트들의 골격형태, 채널구조, SAR 및 비표면적의 차이들을 고려하지 않을 경우 이들의 세공크기는 3.6 ~ 5.7 Å 인 것으로 나타났다. 여기서, 염두에 두어야 할 점은 제올라이트 골격 내부에 있는 세공들의 기하학적 형상들은 다양할 수 있는데, 세공의 어느 한 방향의 크기가 세공으로 접근하는 기체분자들의 동역학적 직경(kinetic diameter)보다 크면 세공 내부로 들어가는 데는 문제되지 않으므로 다공성물질들의 세공직경(pore diameter)들 중에서 가장 큰 값을 기준으로 세공크기를 결정한다는 사실이다. CO<sub>2</sub>의 흡착분리용 흡착제로서 제올라이트들이 갖추어야 할 가장 우선적인 물성은 세공크기이다. 왜냐하면, 제올라이트 채널 내부에서 CO<sub>2</sub>의 흡착기작이 구현되기 위해서는 이의 분자크기(3.3 Å)보다는 해당 제올라이트의 세공크기가 더 커야 하기 때문이다. Table 3에 주어진 소세공 제올라이트들 모두 이러한 요건은 충족시키고 있음을 알 수 있다.

두 번째로 중요한 점은 CO<sub>2</sub>가 약한 산성(acidity)을 가지므로 이의 효과적인 흡착을 위해서는 약한 또는 강하지 않은 정도의 염기성(basicity)을 갖는 제올라이트들이 유리하다는 것이다. 제올라이트 골격에 위치하고 있는 Al의 전하보상(charge compensation)을 위한 금속 이온의 종류가 동일하다면 제올라이트의 Al 함량이 높을수록 제올라이트의 골격 염기성/framework basicity)도 증가하므로(Barthomeuf, 2003), 여타의 다른 물리화학적 성질들이 같다면 SAR이 낮은 제올라이트들이 CO<sub>2</sub> 흡착제로 더 바람직할 것으로 예상된다. 이러한 관점에서 보면, 0.12 ~ 0.21의 SAR 범위를 보이는 SAPO 계열(SAPO-34,



**Table 3.** Physicochemical properties of small pore (8-membered ring) zeolite adsorbents

Zeolite	Framework type <sup>a</sup>	Channel dimension	Pore size <sup>b</sup> (Å)	SAR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ref.
SAPO-56	AFX	3	3.4 × 3.6	0.21	443	Wilson et al., 1999
SSZ-16	AFX	3	3.4 × 3.6	6.1	652	Lee et al., 2003
Rho	RHO	3	3.6 × 3.6	3.8 ~ 4.5	856	Robson et al., 1973; Chatelain et al., 1995; Palomino et al., 2012; IZA, 2013
SSZ-13	CHA	3	3.8 × 3.8	5.1	695 ~ 860	Zones, 1985
SAPO-34	CHA	3	3.8 × 3.8	0.12 ~ 0.21	307 ~ 631	Lok et al., 1984; Inui and Kang, 1997; Mertens and Stromaier, 2004
UTM-1	MTF	1	3.8 ± 0.2	64	-	Plevert et al., 1999; Yamamoto et al., 2002
MCM-35	MTF	1	3.6 × 3.9	29	232	Barrett et al., 1999; IZA, 2013
UZM-9	LTA	3	4.1 × 4.1	2.71 ~ 5.1	620 ~ 640	Park et al., 2008; Kim et al., 2009
UZM-5	UFI	2	3.6 × 4.4	6.9	506	Blackwell et al., 2003
Sigma-1	DDR	2	3.6 × 4.4	16	359	Stewart et al., 1988
SAPO-35	LEV	2	3.6 × 4.8	0.19	567	Prakash et al., 1998
Levynite	LEV	2	3.6 × 4.8	7.9	612	Han et al., 2005
UZM-12	ERI	3	3.6 × 5.1	5.5 ~ 6.5	450 ~ 675	Miller et al., 2007; Lee et al., 2010

Note. "-": no data; SAR: Si-to-Al ratio; S<sub>BET</sub>: specific surface area using the BET technique.

<sup>a</sup> IZA (International Zeolite Association) code.

<sup>b</sup> For the largest channel if one more channels are present.

SAPO-35, SAPO-56)의 제올라이트들이 유망할 수 있다(Table 3). 다만, 이들 SAPO계 제올라이트들의 경우 제한된 Al 함량으로 인해 염기성 향상을 위한 알카리 금속 이온교환과 같은 방법을 염두에 둔다면 최선의 선택은 아닐 것으로 생각된다.

제올라이트계 CO<sub>2</sub> 흡착제의 잠재성 평가에 있어서 세 번째로 고려해야 할 사항은 해당 제올라이트들의 채널구조인데, PSA 공정에서 CO<sub>2</sub>의 흡·탈착 동력학의 중요성을 생각할 때 1·2차원보다는 3차원의 채널 구조로 이루어진 제올라이트들이 더 효과적이다. 따라서, Table 3에 주어진 여러 미세공 제올라이트들 중에서도 SSZ-16, Rho, SSZ-13, UZM-9, UZM-12와 같은 제올라이트들이 PSA용 CO<sub>2</sub> 흡착제로 더 유망할 것으로 예상되고, 특히 SAR이 낮은 Rho와 UZM-9를 우선적으로 고려해 볼 필요성이 있다.

넷째, 최적의 PSA용 CO<sub>2</sub> 흡착제 선정과정에서 고려될 수 있는 제올라이트들의 물성은 이들이 갖는 비표면적이 될 수 있다. 흡착제로 사용하고자 하는 제올

라이트의 비표면적이 클수록 특정 기체성분이 흡착될 수 있는 면적(흡착점)이 크다는 의미이므로 더 높은 흡착성능을 기대할 수 있을 것이다. 상술한 세 가지 기준들도 함께 고려할 경우, 856 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 Rho(Palomino 등, 2012)가 가장 높은 잠재성을 갖는 CO<sub>2</sub> 흡착제용 제올라이트로 보여진다. 다만, 여기서 한 가지 염두에 두어야 할 점은 위에서 언급되었듯이 미세공구조(20 Å 이하)로 이루어진 제올라이트들은 IUPAC Type I 등온흡착선(Fig. 2에서는 Type A)을 나타내며 이러한 경우 표면적보다는 세공부피가 흡착성능에 더 큰 영향을 미친다는 사실이다(Sing 등, 1985).

중세공으로 이루어진 주요 제올라이트들의 골격, 채널구조, 세공크기, SAR 및 비표면적은 Table 4에 주어져 있고, PSA용 CO<sub>2</sub> 흡착제로서 미세공 제올라이트들의 가능성을 평가할 때 적용한 가이드라인들에 따라 중세공 제올라이트들을 분석하였다. 해당 제올라이트들의 세공크기는 중세공이므로 CO<sub>2</sub>와 같은 기

**Table 4.** Physicochemical properties of medium pore (10-membered ring) zeolite adsorbents

Zeolite	Framework type <sup>a</sup>	Channel dimension	Pore size <sup>b</sup> (Å)	SAR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ref.
TNU-10	STI	2	4.7 × 5.0	7.1	-	Lee et al., 2011
MCM-22	MWW	2	4.0 × 5.5 <sup>c</sup>	15 ~ 17	462	Hong, 2008; Portilla et al., 2011
Ferrierite	FER	2	4.3 × 5.5	6.1 ~ 10.1	287 ~ 367	Kim et al., 1996; Rachwalik et al., 2005
ZSM-5	MFI	3	5.3 × 5.6	10 ~ 27	333 ~ 398	Lee et al., 2000; Hong, 2008; Portilla et al., 2011
TNU-9	TUN	3	5.2 × 6.0	14 ~ 21	362 ~ 545	Hong, 2008; Lee et al., 2011; Portilla et al., 2011
ZSM-57	MFS	2	5.1 × 5.8	24 ~ 24.5	343	Lee et al., 2000; Schlenker et al., 1990

Note. "-": no data; SAR: Si-to-Al ratio; S<sub>BET</sub>: specific surface area using the BET technique.

<sup>a</sup> IZA (International Zeolite Association) code.

<sup>b</sup> For the largest channel if one more channels are present.

<sup>c</sup> The MCM-22 has large supercages (7.1 × 7.1 Å), but gas molecules can be accessible to these cages only through the indicated window.

체분자의 흡착에는 문제가 없으며, 소세공 제올라이트들에 비해 큰 SAR을 갖지만 그 중에서도 상대적으로 낮은 SAR를 갖는 ferrierite나 TNU-10이 우선적으로 고려될 수 있을 것이다. 이들의 단점은 2차원의 채널로 되어 있다는 것인데, 이런 측면을 반영하면 SAR이 낮은 3차원 채널구조를 갖는 ZSM-5를 선택하는 것도 가능할 것으로 여겨진다. 중세공 제올라이트들이 갖는 비표면적과 상술한 내용에 기초할 때, 이 제올라이트 그룹에서 ferrierite와 ZSM-5가 유력한 대안이 될 것으로 생각된다. 다만, 이들 중에서도 더 높은 골격 염기성을 기대하기 위하여 가능한 한 낮은 SAR을

갖는 것이 유리할 것이다.

주요 대세공 제올라이트들의 물성들은 Table 5에 수록되어 있다. 여기서 1차원의 채널구조로 이루어진 ZSM-12와 mordenite는 배제시키고 나머지 제올라이트들의 주요 물성을 비교분석해 보는 것이 보다 합리적이다. 제올라이트 X, Y 및 13X의 골격구조는 모두 faujasite로 동일하고 이들의 세공크기도 7.4 Å으로 동일하다(IZA, 2013). 또한, 이들의 SAR도 1.25 ~ 2.9 범위에 있으므로 그렇게 큰 차이를 갖는 것은 아니며 이들이 갖는 비표면적도 서로 비교할 만한 범위로 볼 수 있을 것이다(Diaz 등, 2008; Thomas 등,

**Table 5.** Physicochemical properties of large pore (12-membered ring) zeolite adsorbents

Zeolite	Framework type <sup>a</sup>	Channel dimension	Pore size <sup>b</sup> (Å)	SAR	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Ref.
ZSM-12	MTW	1	5.6 × 6.0	31 ~ 500	167 ~ 345	Wei and Smirniotis, 2006; Chokkalingam et al., 2013
Mordenite	MOR	1	6.5 × 7.0	4 ~ 12	160 ~ 458	IZA, 2013; Muller et al., 2000; Pamba, 2000
Zeolite X	FAU	3	7.4 × 7.4	1.63 ~ 1.94	387 ~ 516	Diaz et al., 2008; IZA, 2013
Zeolite Y	FAU	3	7.4 × 7.4	1.51 ~ 2.90	398 ~ 511	Petrovic and Navrotsky, 1997; Thomas et al., 2011; IZA, 2013
Zeolite 13X	FAU	3	7.4 × 7.4	1.25	402 ~ 688	Petrovic and Navrotsky, 1997; Ahn and Lee, 2004; Densakulprasert et al., 2005; IZA, 2013

Note. SAR: Si-to-Al ratio; S<sub>BET</sub>: specific surface area using the BET technique.

<sup>a</sup> IZA (International Zeolite Association) code.

<sup>b</sup> For the largest channel if one more channels are present.

2011; Ahn과 Lee, 2004). 따라서, 이들 중에서 어느 제올라이트를 최선의 CO<sub>2</sub> 흡착제로 볼 것인가의 문제는 해당 제올라이트들의 합성 용이성, 상대적인 가격 경쟁력과 흡착제 수급성, 흡착제로서의 수명, 재생성, PSA 공정을 설계하는 연구자의 경험 등등을 기준으로 결정할 수 있을 것이다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 소·중·대세공 제올라이트들의 주요 물리화학적 특성인 골격, 채널구조, 세공크기, SAR 및 비표면적과 예상되는 CO<sub>2</sub> 흡착성능간의 관계에 기초하여 PSA용 CO<sub>2</sub> 흡착제로서 가장 유망할 것으로 생각되는 4 종류의 제올라이트 골격(RHO, FER, MFI, FAU)를 제안할 수 있고 이들의 골격은 Fig. 4에서 보여주고 있다(IZA, 2013). 위에서 분석된 바와 같이, FER를 제외한 세 제올라이트들 모두 3차원의 채널구조를 이루며(Tables 3 ~ 5), 세공크기가 가장 작은 RHO(3.6 Å)에서부터 가장 큰 FAU(7.4 Å) 모두 CO<sub>2</sub>의 동력학적 확산(kinetic diffusion)에는 문제가 없다. 2차원의 채널구조를 갖는 FER의 경우, PSA 공정 운전 시 흡착제 재생을 위하여 감압하였을 때 상대적으로 CO<sub>2</sub>의 탈착속도가 느릴 것으로 예상된다(Rachwalik 등, 2005). 결론적으로, 상기 4 가지 골격들 중에서 가능한 한 SAR이 낮은 제올라이트들이

저압조건에서 보다 더 우수한 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 나타낼 것으로 생각된다.

### 3.3.3. 제올라이트계 흡착제들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능

전술한 바와 같이, 다양한 골격을 갖는 제올라이트들의 대부분은 20 Å 이하의 세공크기로 이루어진 미세공물질들로 CO<sub>2</sub> 등을 함유하는 다성분계 기체혼합물들의 흡착분리용 흡착제로 산업공정에서 널리 사용되고 있으며, CO<sub>2</sub> 흡착성능의 향상 뿐만 아니라 맞춤형 흡착분리용 소재개발을 위한 연구들이 활발히 수행되고 있다. 지금까지의 연구·보고된 관련 결과들을 종합할 때, 제올라이트들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능은 제올라이트들의 종류, 제올라이트들의 SAR(Palomino 등, 2010; Pawlesa 등, 2007), 흡착온도, 흡착압력 등에 따라 영향을 받을 것이다. 본 연구에서는 20 ~ 40°C의 흡착온도에서 제올라이트 종류별, 흡착압력별 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 비교분석하였다.

Fig. 5에서는 1.5 bar 이하의 CO<sub>2</sub> 흡착압력에서 제올라이트 종류별(X, Y, 13X, SSZ-13, β, A, ferrierite, ZSM-5, SAPO-34, silicalite) CO<sub>2</sub> 흡착성능을 보여주고 있다. 상기의 제올라이트들 중에서 Na-ferrierite의 경우(Zukal 등, 2010), 흡착온도가 가장 낮음에도 불구하고 1 bar의 흡착압력에서 약 2 mmol CO<sub>2</sub>/g의 비교적 낮은 흡착성능을 나타내고 있다. NaY, 13X, H-SSZ-13, Na-ZSM-5 및 SAPO-34의 흡착온도는 25(또는 24)°C이므로 흡착온도 차이에 따른 영향을 배제할 수 있으므로 이들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 비교해봄으로써 골격에 따른 영향을 파악할 수 있을 것이다. Fig. 5에서 서로 비교 가능한 흡착압력(약 0.7 bar 부근)을 기준으로 보면, NaY(SAR = 2.35)에서 가장 높은 CO<sub>2</sub> 흡착량(4.84 mmol/g)을 얻을 수 있는 반면에, SAPO-34(S<sub>BET</sub> = 440 m<sup>2</sup>/g)는 1.70 mmol/g의 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 나타냈다(Li 등, 2004; Walton 등, 2006). 앞에서 서술한 바와 같이, NaY의 비표면적은 398 ~ 511 m<sup>2</sup>/g로(Petrovic와 Navrotsky, 1997; Thomas 등, 2011; IZA, 2013), SAPO-34와 큰 차이가 없기 때문에 CO<sub>2</sub> 흡착성능의 차이는 비표면적에 의한 것으로 보기는 어려울 것으로 보여진다. SAPO-34의 SAR은 0.12 ~ 0.21로 알려져 있는데(Lok 등, 1984; Inui와 Kang, 1997; Mertens와 Stromaier, 2004), 이는 상기 NaY에 비해 훨씬 낮지만 골격 내에 존재하는 절대적

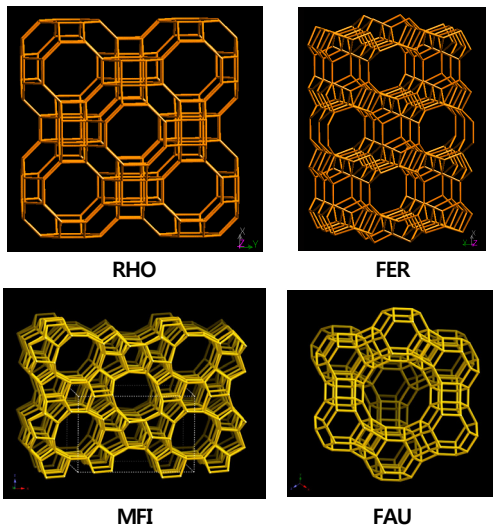
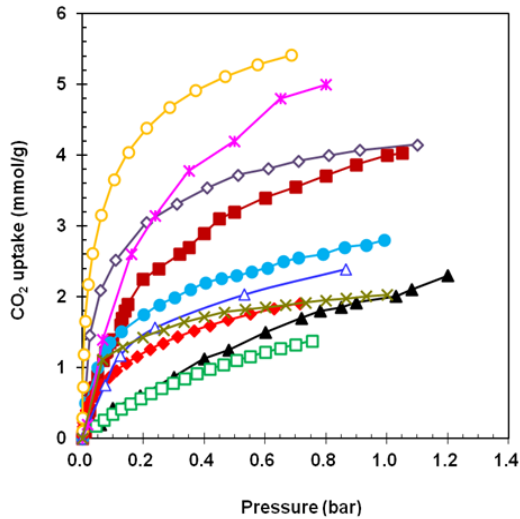


Fig. 4. Framework of the respective RHO, FER, MFI and FAU zeolites viewed along [001], [011], [010] and [111] (IZA, 2013).

인 Al 함량은 NaY가 훨씬 더 크기 때문에 상대적인 골격 염기성도 NaY가 더 커서 보다 높은 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 나타내는 것으로 생각된다.

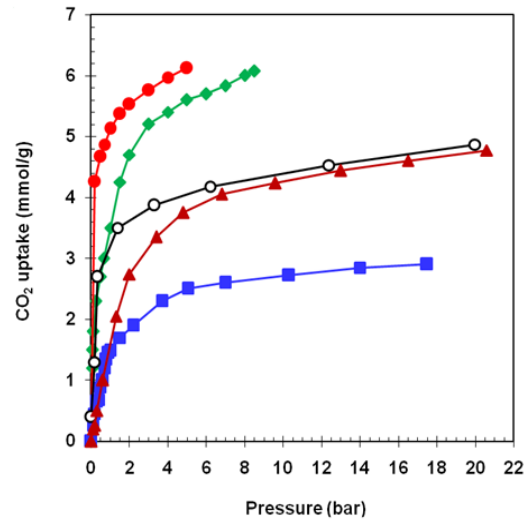


**Fig. 5.** A CO<sub>2</sub> adsorption capacity of zeolites at low pressures less than 1.5 bar and chosen temperatures: (○) NaX, 31°C (Dunne et al., 1996b); (\*) NaY, 25°C (Walton et al., 2006); (◇) zeolite 13X, 25°C (McEwen et al., 2013); (■) H-SSZ-13, 25°C (Hudson et al., 2012); (●) Naβ, 30°C (Xu et al., 2008); (△) NaA, 30°C (Li et al., 2013); (×) Na-ferrierite, 20°C (Zukal et al., 2010); (◆) Na-ZSM-5, 24°C (Dunne et al., 1996b); (▲) SAPO-34, 24°C (Li et al., 2004); (□) silicalite, 31°C (Dunne et al., 1996a).

거의 동일한 흡착온도(30 또는 31°C)에서 측정된 NaX, Naβ, NaA 및 silicalite의 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 비교해 보면, NaX는 약 0.7 bar에서 5.42 mmol/g의 CO<sub>2</sub> 흡착량을 보여주었는데(Dunne 등, 1996b), 이와 같은 CO<sub>2</sub> 흡착성능은 상술한 타 제올라이트들의 흡착온도보다 더 높은 데도 불구하고 Fig. 5에 주어진 제올라이트들 중에서 가장 높다. 동일한 압력에서 Naβ와 NaA는 2.2 ~ 2.45 mmol/g의 CO<sub>2</sub> 흡착량을 나타냈으나(Xu 등, 2008; Li 등, 2013), silicalite의 CO<sub>2</sub> 흡착성능은 가장 낮은 1.33 mmol/g이었다(Dunne 등, 1996a). 상기 4 종류의 제올라이트들이 서로 다른 세공크기를 가지고는 있으나 CO<sub>2</sub>를 포함하는 기체혼합물 중에서

CO<sub>2</sub>의 흡착량을 측정된 데이터가 아닌 순수 CO<sub>2</sub>만으로 측정된 CO<sub>2</sub> 흡착량이므로 분자체 효과는 배제할 수 있을 것이다. NaX, Naβ와 NaA의 SAR은 각각 1.23, 12.5와 1.0으로 보고되었다(Dunne 등, 1996b; Xu 등, 2008; Li 등, 2013). Naβ와 NaA의 비표면적은 각각 473와 570 m<sup>2</sup>/g(Xu 등, 2008; Li 등, 2013)였고, NaX의 비표면적은 402 ~ 688 m<sup>2</sup>/g 범위이다(Table 5). NaX에서 가장 높은 CO<sub>2</sub> 흡착량이 관찰되는 주된 이유는 낮은 SAR로 인해 상대적으로 더 큰 전기장 구배와 이온-사극자 상호작용 때문으로 생각되고(Dunne 등, 1996b; Li 등, 2013), NaA의 SAR이 NaX와 비슷한 수준임에도 불구하고 Naβ와 유사한 CO<sub>2</sub> 흡착량을 나타내는 이유는 상대적으로 작은 세공부피를 갖기 때문일 것으로 보여진다.

Fig. 6은 약 20 bar 미만의 흡착압력에서 측정된 여러 제올라이트들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 보여주고 있는데, 순수 silica 구조로 이루어진 ITQ-29와 제올라이트 Rho의 CO<sub>2</sub> 흡착량(5 bar에서 각각 6.12와 5.6 mmol/g)이 상대적으로 높게 나타났다(Palomino 등, 2010, 2012).



**Fig. 6.** Adsorption of CO<sub>2</sub> on ITQ-29 (●, Palomino et al., 2010), zeolite Rho (◆, Palomino et al., 2012), molecular sieve 4A (○, Siriwardane et al., 2001), Na-4A (▲, Akten et al., 2003) and silicalite (■, Goj et al., 2002) at medium pressures up to ca. 20 bar. The CO<sub>2</sub> was adsorbed at 25°C, except for the ITQ-29 and zeolite Rho at 30°C.

ITQ-29는 LTA 골격으로 이루어져 있고 세공크기는 4.0 Å인 반면에(Corma 등, 2004a), 제올라이트 Rho는 RHO 골격을 가지며 이의 세공크기는 3.6 Å이다(Robson 등, 1973; Chatelain 등, 1995; IZA, 2013). 순수 silica 구조로 이루어진 ITQ-29는 순수 silica로 이루어진 반면에, 제올라이트 Rho는 Si와 Al(SAR = 4.5)로 구성되어 있다(Palomino 등, 2012). 따라서, 이 두 제올라이트들의 물성 측면을 종합적으로 살펴보면 유사한 세공크기를 가지며 채널구조도 3차원으로 같지만, 골격 내에 존재하는 Al 유무에서 차이가 있다. 앞에서 서술되었듯이, 제올라이트의 SAR이 낮을수록 이의 염기성은 증가하기 때문에 약산성을 띠는 CO<sub>2</sub>의 흡착에는 유리하게 작용함에도 불구하고(Pawlesa 등, 2007), 여기에서는 이러한 인자로는 설명되지 않는 제올라이트 종류 그 자체에 의한 영향이 존재하는 것으로 생각된다.

상기와 같은 추론을 간접적으로 증명해 줄 수 있는 결과는 25°C의 흡착온도에서 얻어진 silicalite의 CO<sub>2</sub> 흡착성능에서 찾아볼 수 있을 것이다(Fig. 6). ITQ-29와 같이 순수 Si만으로 이루어진 silicalite의 CO<sub>2</sub> 흡착량은 약 5 bar에서 2.5 mmol/g이었고, 이보다 더 높은 17.5 bar에서도 2.9 mmol/g 정도에 지나지 않았다. 해당 silicalite의 골격은 MFI이고, 세공크기는 5.6 Å이었다(Goj 등, 2002; IZA, 2013). 따라서, 순수 Si만으로 이루어진 이들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능의 차이점을 설명해 줄 수 있는 것은 제올라이트의 종류, 즉 골격일 것으로 생각된다.

Fig. 6에서는 Siriwardane 등(2001)과 Akten 등(2003)에 보고된 molecular sieve 4A와 Na-4A 제올라이트계 흡착제들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능도 보여주고 있다. 전자의 경우 기체 흡착·분리 산업계에서 통상적으로 일컬어져오는 명칭이지만, 기본적으로 LTA 골격계 제올라이트 그룹에 속하고 양이온은 Na로 이루어져 있고 세공크기는 약 4.0 Å이기 때문에, 후자의 Na-4A(또는 “NaA”)와 매우 유사하다고 볼 수 있다. 따라서, 이 두 제올라이트계 흡착제들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능은 기본적으로 유사하게 나타날 것으로 생각되고, 이런 추론적 관점은 7~20 bar의 압력범위에서 측정된 CO<sub>2</sub> 흡착량이 서로 거의 비슷하게 나타난 것과 잘 일치한다. 상기 두 흡착제들이 같은 골격, 세공크기 및

양이온을 가짐에도 불구하고, 7 bar 미만에서 이들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능은 뚜렷한 차이를 보여주고 있는데, 이들 연구에서 사용된 흡착제들은 모두 같은 회사의 상용제품이었고, 측정방법 등이 거의 동일하게 이루어졌으므로 저압에서의 이러한 차이는 사용된 흡착제들의 입자크기에서 기인한 것으로 유추된다.

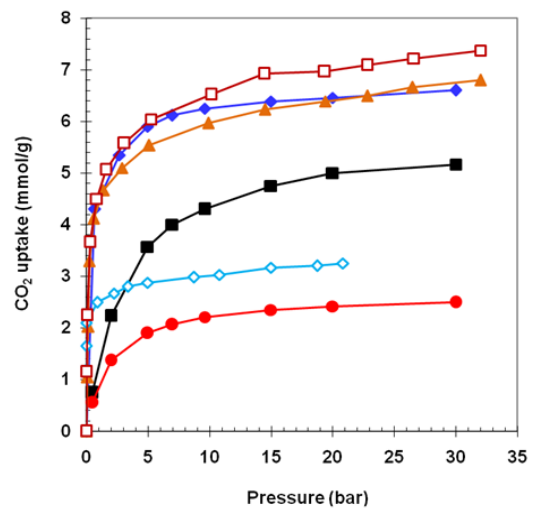


Fig. 7. Isotherms for CO<sub>2</sub> adsorption at: 25°C on zeolite 13X (□, Cavenati et al., 2004); 40°C on zeolite 13X (◆, Miyamoto et al., 2012); 25°C on zeolite 13X (▲, Millward and Yaghi, 2005); 40°C on Si-CHA (■, Miyamoto et al., 2012); 20°C on Na-mordenite (◇, Delgado et al., 2006); 40°C on Si-DDR (●, Miyamoto et al., 2012) at high pressures up to 32 bar.

Fig. 7에서는 상대적으로 고압(20 bar 이상까지)의 흡착조건에서 얻어진 제올라이트 13X, Si-CHA, Na-mordenite 및 Si-DDR의 CO<sub>2</sub> 등온흡착선을 보여주고 있다. 다른 제올라이트들에 비해 Si-DDR(Miyamoto 등, 2012)과 Na-mordenite(Delgado 등, 2006)에서 낮은 CO<sub>2</sub> 흡착량이 관찰되었다. 제올라이트 13X들은 가장 높은 흡착성능을 보여주었고, Si-CHA는 중간 정도의 CO<sub>2</sub> 흡착량을 나타냈다. DDR 골격과 2차원 채널구조를 갖는 Si-DDR의 세공크기와 표면적은 각각 4.4 Å와 321 m<sup>2</sup>/g로, MOR 골격으로 이루어진 Na-mordenite(1차원 채널구조)의 표면적은 350 m<sup>2</sup>/g로 보고되었다(Delgado 등, 2006; Miyamoto

등, 2012). 반면에, 상대적으로 높은 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 나타내는 제올라이트 13X들(FAU 골격과 3차원 채널 구조)의 세공크기와 표면적은 7.4 Å과 402 ~ 688 m<sup>2</sup>/g인 것으로 알려져 있으며(Petrovic와 Navrotsky, 1997; Ahn과 Lee, 2004; Densakulprasert 등, 2005; IZA, 2013), Si-CHA는 CHA 골격으로 되어 있고 이의 세공크기와 표면적은 각각 3.8 Å과 620 m<sup>2</sup>/g이다(Miyamoto 등, 2012). 이러한 결과들을 종합하여 살펴볼 때, CHA와 DDR은 silicalite인 반면에, 13X와 Na-mordenite는 Si 및 Al로 이루어진 제올라이트들이고 전자의 SAR이 상대적으로 낮기 때문에 이의 골격 염기성이 상대적으로 커서 13X 제올라이트에서 보다 높은 CO<sub>2</sub> 흡착량을 나타내는 것으로 생각된다(Miyamoto 등, 2012). 세공크기는 모두 CO<sub>2</sub>의 분자 크기보다 크므로 분자체 효과에 의한 제한은 거의 없을 것으로 생각되지만, 상술한 흡착제들의 표면적 차이는 흡착성능에 어느 정도 영향을 미친 것으로 생각된다. 또한, 서로 다른 세공크기와 채널구조로부터 야기되는 채널내부에서의 전기장 차이가 CO<sub>2</sub> 흡착성능에 영향을 미친 것으로 보여진다(Goj 등, 2002).

### 3.4. CO<sub>2</sub> 흡착분리용 압력순환흡착 공정에서 제올라이트계 흡착제의 working capacity

상용 PSA 공정에서 CO<sub>2</sub> 등의 높은 흡착분리효율

을 달성하기 위하여, 흡착제들에 요구되는 중요한 특성 중에 하나는 흡착단계에서 가해지는 고압(일반적으로 4 ~ 6 bar)에서 탈착을 위해 저압(보통 1 bar 부근)으로 순간적인 압력순환이 일어날 때 해당 고압과 저압 사이에서의 흡착량 변화를 나타내는 working capacity가 커야 한다는 점이다. 지금까지 살펴본 여러 제올라이트들의 이러한 특성을 알아보기 위하여, 상용 PSA 공정에서 전형적으로 사용하는 흡착압력인 6 bar와 탈착단계의 압력에 해당하는 1 bar에서의 CO<sub>2</sub> 흡착성능과 그 차이로부터 제올라이트들의 working capacity를 산정하였는데, 그 결과들은 Table 6에 적시되어 있다.

Rho, Na-4A, 13X, NaX 등과 같은 제올라이트들의 working capacity를 살펴보면, 대략 0.4에서 2.6 mmol CO<sub>2</sub>/g까지 그 폭이 비교적 넓은 것을 알 수 있다. Rho, Na-4A와 Si-CHA 제올라이트들은 2 mmol/g를 초과하는 가장 높은 working capacity를 보여주었고, 기체 혼합물 분리·정제 산업현장에서 널리 사용되고 있는 molecular sieve 4A와 NaX의 working capacity는 각각 1.0과 1.8 mmol/g로 차이를 보이는데 대상으로 하는 기체혼합물 내에 공존하는 다 기체들의 분자크기를 고려하여 그 적합성을 판단할 필요가 있을 것이다. 제올라이트 13X도 기체 분리정제산업에서 널리 적용되고 있는데, 연구된 그룹에 관계없이 이들의

**Table 6.** CO<sub>2</sub> uptakes at 1 and 6 bar on zeolites and their working capacity for PSA

Adsorbent	Temp. (°C)	CO <sub>2</sub> uptake (mmol/g) at:		Working capacity (mmol/g)	Ref.
		Pressure (bar)			
		1	6		
Si-CHA	40	1.2	3.8	2.6	Miyamoto et al., 2012
Na-4A	25	1.6	3.9	2.3	Akten et al., 2003
Zeolite Rho	30	3.5	5.7	2.2	Palomino et al., 2012
NaX	27	2.2	4.0	1.8	Krishna and van Baten, 2012
Zeolite 13X	25	4.6	6.1	1.5	Cavenati et al., 2004
Zeolite 13X	40	4.5	6.0	1.5	Miyamoto et al., 2012
Zeolite 13X	25	4.4	5.6	1.2	Millward and Yaghi, 2005
Si-DDR	40	0.8	2.0	1.2	Miyamoto et al., 2012
Silicalite	25	1.5	2.6	1.1	Goj et al., 2002
Molecular sieve 4A	25	3.2	4.2	1.0	Siriwardane et al., 2001
Na-mordenite	20	2.5	2.9	0.4	Delgado et al., 2006

Note. See the isotherms in Figs. 6 and 7. Some of the uptake values were obtained by linearly interpolating at pressures nearest to 1 or 6 bar.

working capacity는 대략 1.2 ~ 1.5 mmol CO<sub>2</sub>/g인 것으로 나타났다. Al이 없는 순수 Si만으로 이루어진 제올라이트들 중에 하나로서 그동안 많은 연구들이 수행된 silicalite의 경우 1.1 mmol CO<sub>2</sub>/g의 working capacity를 갖는데(Goj 등, 2002), 이는 최근에 보고된 순수 Si 제올라이트 계열에 속하는 Si-CHA에 비해 현저히 낮은 수준이다.

상술한 제올라이트들의 working capacity에 대한 결과들을 종합적으로 고찰하여 보면, 지금까지 전통적으로 CO<sub>2</sub> 등의 분리정제산업에서 널리 사용되어져 오고 있는 Na-4A의 working capacity는 비교적 큰 편에 속하는 것으로 나타났지만, 이와 매우 유사한 제올라이트로 분류되는 molecular sieve 4A의 working capacity는 이보다 훨씬 낮은 1.0 mmol CO<sub>2</sub>/g (Siriwardane 등, 2001)에 지나지 않는 등 연구 그룹간에 차이가 있다. Miyamoto 등(2012)에 의해 보고된 제올라이트 Rho의 working capacity는 Si-CHA와 Na-4A와 유사한 수준인데, Rho와 Na-4A는 Al과 Si로 이루어진 제올라이트들이고 Si-CHA는 Si만으로 이루어진 제올라이트임도 서로 유사한 working capacity를 보인다는 사실은 앞서 언급한 SAR이 working capacity에는 영향을 미치지 못하고 있음을 시사하는 결과로 해석된다. Rho, Na-4A 및 Si-CHA의 세공크기는 각각 3.6, 4와 3.8 Å으로 매우 비슷하므로 세공크기에 따른 영향 또한 배제될 수 있으므로 이들의 높은 working capacity는 제올라이트 골격, 채널구조 등으로부터 기인하는 미시적 전기장 효과로 생각된다. 그러나, 어떠한 제올라이트들이 이러한 미시적 전기장 효과를 나타낼 수 있는가하는 문제는 사전에 예측하기 매우 어렵기 때문에 실험으로부터 얻어진 여러 제올라이트들의 등온흡착선과 working capacity를 설명해 주는 하나의 이론적 체계일 뿐이다. 따라서, 가능한 한 높은 working capacity를 갖는 제올라이트들을 찾고자 할 때, 미세공 채움(micropore filling) 현상으로 인해 발생하는 Type A 형태의 흡착 거동을 보이는 제올라이트들보다는 Type C의 등온흡착선을 나타낼 수 있는 제올라이트들을 최우선적인 대상으로 고려하는 것이 가장 바람직할 것이다.

#### 4. 결론

제올라이트들은 기본적으로 미세공으로 이루어진 다공성물질이므로, 이들의 종류에 관계없이 기체분자들의 흡착등온선은 Type I를 나타냈다. 이러한 사실은 CO<sub>2</sub> 흡착분리용 PSA 흡착제로서 제올라이트들이 가지고 있는 가장 큰 취약성으로 작용하는데, PSA 상용공정 측면에서 볼 경우 Type C와 같은 등온흡착선이 보다 바람직하다는 사실과 배치되기 때문이다. 이와 같은 제올라이트들의 근본적인 약점을 극복할 수 있는 하나의 대안은 상용 PSA 공정에서 흡착제가 충전되는 흡착탑의 숫자를 증가시켜 원하는 흡착성능을 달성하는 방법이 가능할 수 있다. 제올라이트들의 골격, 채널구조, 세공크기, SAR, 비표면적 등과 같은 물리화학적 특성들은 CO<sub>2</sub> 등과 같은 기체분자들의 흡착성능을 좌우할 수 매우 유효한 지표로서의 기능을 가지고 있으나, 그러한 특성들이 실제 흡착 메커니즘에서 흡착제인 제올라이트와 피흡착제인 CO<sub>2</sub>간에 일어나는 물리적, 전자적 상호작용들을 모두 반영할 수는 없으므로 CO<sub>2</sub> 흡착제 적합성 분석을 위한 하나의 가이드라인으로 사용하는 것이 바람직하다. 상용 PSA 공정에서 널리 적용되는 흡착온도 범위에서 서로 다른 흡착압력(1.5 bar 이하, 1 ~ 20 bar, 1 ~ 32 bar)을 기준으로 골격, 채널구조, 세공크기, SAR, 비표면적 등의 서로 다른 특성을 갖는 여러 제올라이트들의 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 살펴본 바에 의하면, 제올라이트들이 가지고 있는 물리화학적 특성들(세공크기, SAR, 비표면적 등) 뿐만 아니라 골격의 종류, 채널구조 등도 CO<sub>2</sub>의 흡착성능과 working capacity에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구의 일부는 2012년 지식경제부 기술혁신사업(에너지기술개발사업)의 재원(Grant #: 20123010100010)으로 수행되었다.

## 참 고 문 헌

- Ahn, H. W., Lee, C. H., 2004, Effects of capillary condensation on adsorption and thermal desorption dynamics of water in zeolite 13X and layered beds, *Chem. Eng. Sci.*, 59, 2727-2743.
- Akten, E. D., Siriwardane, R. V., Sholl, D. S., 2003, Monte carlo simulation of single- and binary-component adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> in zeolite Na-4A, *Energy Fuels*, 17, 977-983.
- Argauer, R. J., Landolt, G. R., 1972, Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same, U.S. Patent 3,702,886A.
- Barrer, R. M., 1948, Synthesis and reactions of mordenite, *J. Chem. Soc.*, 2158-2163.
- Barthomeuf, D., 2003, Framework induced basicity in zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 66, 1-14.
- Barrett, P. A., Diaz-Cabanas, M. J., Cambor, M. A., 1999, Crystal structure of zeolite MCM-35 (MTF), *Chem. Mater.*, 11, 2919-2927.
- Blackwell, C. S., Broach, R. W., Gatter, M. G., Holmgren, J. S., Jan, D. Y., Lewis, G. J., Mezza, B. J., Messa, T. M., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Patton, R. L., Rohde, L. M., Schoonover, M. W., Sinkler, W., Wilson, B. A., Wilson, S. T., 2003, Open-framework materials synthesized in the TMA<sup>+</sup>/TEA<sup>+</sup> mixed-template system: The new low Si/Al ratio zeolites UZM-4 and UZM-5, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 1737-1740.
- Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B., Thomas, T. L., 1956, Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, Type A, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5963-5971.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E., 1940, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.
- Cavenati, S., Grande, C. A., Rodrigues, A. E., 2004, Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1095-1101.
- Chatelain, T., Patarin, J., Fousson, E., Soulard, M., Guth, J. L., Schulz, P., 1995, Synthesis and characterization of high-silica zeolite RHO prepared in the presence of 18-crown-6 ether as organic template, *Micropor. Mater.*, 4, 231-238.
- Chokkalingam, A., Kawagoe, H., Watanabe, S., Moriyama, Y., Komura, K., Kubota, Y., Kim, J. H., Seo, G., Vinu, A., Sugi, Y., 2013, Isopropylation of biphenyl over ZSM-12 zeolites, *J. Mol. Catal. A*, 367, 23-30.
- Corma, A., Navarro, M. T., Perez-Parlento, J., 1994, Synthesis of an ultralarge pore titanium silicalite isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 147-148.
- Corma, A., Rey, F., Rius, J., Sabater, M. J., Valencia, S., 2004a, Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites, *Nature*, 431, 287-290.
- Corma, A., Diaz-Cabanas, M. J., Rey, F., Nicolopoulos, S., Boulahya, K., 2004b, ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications, *Chem. Commun.*, 1356-1357.
- Cote, A. P., Benin, A. I., Ockwig, N. W., O'Keeffe, M., Matzger, A. J., Yaghi, O. M., 2005, Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, 310, 1166-1170.
- Cronstedt, A. F., 1756, Ron och beskriing om en obekant barg ant, som kallas zeolites, *Kongl Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*, 17, 120-130 (in Swedish).
- D'Alessandro, D. M., Smit, B., Long, J. R., 2010, Carbon dioxide capture: Prospects for new materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 6058-6082.
- de St Claire-Deville, H., 1862, Reproduction de la levynne, *Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des sciences*, 54, 324-327 (in French).
- Delgado, J. A., Uguina, M. A., Gomez, J. M., Ortega, L., 2006, Adsorption equilibrium of carbon dioxide, methane and nitrogen onto Na- and H-mordenite at high pressures, *Sep. Purif. Technol.*, 48, 223-228.
- Densakulprasert, N., Wannatong, L., Chotpattananont, D., Hiamtup, P., Sirivat, A., Schwank, J., 2005, Electrical conductivity of polyaniline/zeolite composites and synergetic interaction with CO, *Mater. Sci. Eng. B*, 117, 276-282.
- Diaz, E., Munoz, E., Vega, A., Ordonez, S., 2008, Enhancement of the CO<sub>2</sub> retention capacity of X zeolites by Na- and Cs-treatments, *Chemosphere*,



- 70, 1375-1382.
- Dunne, S. R., 2010, Industrial gas phase adsorptive separations, in: Kulprathipanja, S. (ed.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 273-305.
- Dunne, J. A., Mariwala, R., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R. J., Myers, A. L., 1996a, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite, *Langmuir*, 12, 5888-5895.
- Dunne, J. A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R. J., Myers, A. L., 1996b, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 zeolites, *Langmuir*, 12, 5896-5904.
- El-Kaderi, H. M., Hunt, J. R., Mendoza-Cortes, J. L., Cote, A. P., Taylor, R. E., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2007, Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks, *Science*, 316, 268-272.
- Flanigen, E. M., Broach, R. W., Wilson, S. T., 2010, Introduction, in: Kulprathipanja, S. (ed.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1-26 and therein references.
- Goj, A., Sholl, D. S., Akten, E. D., Kohen, D., 2002, Atomistic simulations of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in silica zeolites: The impact of pore size and shape, *J. Phys. Chem. B*, 106, 8367-8375.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., 1982, *Adsorption, surface area and porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, 1-303.
- Han, B., Lee, S. H., Shin, C. H., Cox, P. A., Hong, S. B., 2005, Zeolite synthesis using flexible diquatary alkylammonium ions (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N<sup>+</sup>H(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub> with n=1-5 as structure-directing agents, *Chem. Mater.*, 17, 477-486.
- Hong, S. B., 2008, Use of flexible diquatary structure-directing agents in zeolite synthesis: Discovery of zeolites TNU-9 and TNU-10 and their catalytic properties, *Catal. Surv. Asia*, 12, 131-144.
- Hudson, M. R., Queen, W. L., Mason, J. A., Fickel, D. W., Lobo, R. F., Brown, C. M., 2012, Unconventional, highly selective CO<sub>2</sub> adsorption in zeolite SSZ-13, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 1970-1973.
- Inui, T., Kang, M., 1997, Reliable procedure for the synthesis of Ni-SAPO-34 as a highly selective catalyst for methanol to ethylene conversion, *Appl. Catal. A*, 164, 211-223.
- IZA, 2013, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- Juntgen, H., 1977, New applications for carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 15, 273-283.
- Kim, T. J., Ahn, W. S., Hong, S. B., 1996, Synthesis of zeolite ferrierite in the absence of inorganic cations, *Micropor. Mater.*, 7, 35-40.
- Kim, M. H., Choi, S. O., Choo, S. T., 2013, Capability of CO<sub>2</sub> on metal-organic frameworks-based porous adsorbents and their challenges to pressure swing adsorption applications, *Clean Technol.*, 19, in press.
- Kim, S. H., Park, M. B., Min, H. K., Hong, S. B., 2009, Zeolite synthesis in the tetraethylammonium-tetramethylammonium mixed-organic additive system, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 123, 160-168.
- Krishna, R., van Baten, J. M., 2012, A comparison of the CO<sub>2</sub> capture characteristics of zeolites and metal-organic frameworks, *Sep. Purif. Technol.*, 87, 120-126.
- Kulprathipanja, S., James, R. B., 2010, Overview in zeolites adsorptive separation, in: Kulprathipanja, S. (ed.), *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 173-202.
- Kuznicki, S. M., 1989, Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites, U.S. Patent 4,853,202.
- Kuznicki, S. M., Trush, K. A., Allen, F. M., Levine, S. M., Hamil, M. M., Hayhurst, D. T., Mansom, M., 1992, Synthesis and adsorptive properties of titanium silicate molecular sieves, in: Ocelli, M. L. and Robson, H. E. (eds.), *Synthesis of Microporous Materials, Molecular Sieves*, Vol. 1, Van Nostrand Reinhold, New York, 427-453.
- Lee, S. H., Lee, D. K., Shin, C. H., Paik, W. C., Lee, W. M., Hong, S. B., 2000, Synthesis of zeolite ZSM-57 and its catalytic evaluation for the 1-butene skeletal isomerization and n-octane cracking, *J. Catal.*, 196, 158-166.
- Lee, J. K., Kim, Y. J., Lee, H. J., Kim, S. H., Cho, S. J., Nam, I. S., Hong, S. B., 2011, Iron-substituted TNU-9, TNU-10, and IM-5 zeolites and their steam-activated analogs as catalysts for direct N<sub>2</sub>O

- decomposition, *J. Catal.*, 284, 23-33.
- Lee, J. H., Park, M. B., Lee, J. K., Min, H. K., Song, M. K., Hong, S. B., 2010, Synthesis and characterization of ERI-type UZM-12 zeolites and their methanol-to-olefin performance, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 12971-12982.
- Lee, S. H., Shin, C. H., Choi, G. J., Park, T. J., Nam, I. S., Han, B., Hong, S. B., 2003, Zeolite synthesis in the presence of flexible diquatery ammonium ions  $(C_2H_5)_3N^+(CH_2)_n(C_2H_5)_3$  with  $n=3-10$  as structure-directing agents, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60, 237-249.
- Leonard, R. J., 1927, The hydrothermal alteration of certain silicate minerals, *Econ. Geol.*, 22, 18-43.
- Lewis, G. J., Miller, M. A., Moscoso, J. G., Wilson, B. A., Knight, L. M., Wilson, S. T., 2004a, Experimental charge density matching approach to zeolite synthesis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154A, 364-372.
- Lewis, G. J., Jan, D. Y., Mezza, B. J., Moscoso, J. G., Miller, M. A., Wilson, B. A., Wilson, S. T., 2004b, UZM-4: A stable Si-rich form of the BPH framework type, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154A, 118-125.
- Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D., 2004, SAPO-34 membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *J. Membr. Sci.*, 241, 121-135.
- Li, J. R., Kuppler, R. J., Zhou, H. C., 2009, Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1477-1504.
- Li, Y., Yi, H., Tang, X., Li, F., Yuan, Q., 2013, Adsorption separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture on the commercial zeolites at atmosphere pressure, *Chem. Eng. J.*, 229, 50-56.
- Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R., Liu, J., 2012, Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2308-2322.
- Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., 1984, Silicoaluminophosphate molecular sieves: Another new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6092-6093.
- McBain, J. W., 1932, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, G. Routledge & Sons, London, 167-176.
- McEwen, J., Hayman, J. D., Yazaydin, A. O., 2013, A comparative study of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> adsorption in ZIF-8, zeolite-13X and BPL activated carbon, *Chem. Phys.*, 412, 72-76.
- Mertens, M., Stromaier, K. G., 2004, Process for manufacture of molecular sieves, U.S. Patent 6,773,688.
- Miller, M. A., Lewis, G. J., Moscoso, J. G., Koster, S., Modica, F., Gatter, M. G., Nemeth, L. T., 2007, Synthesis and catalytic activity of UZM-12, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 170, 487-492.
- Millward, A. R., Yaghi, O. M., 2005, Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 17998-17999.
- Milton, R. M., 1989, Molecular sieve science and technology: a historical perspective, in: Ocelli, M. L., Robson, H. E. (eds.), *Zeolite Synthesis*, ACS Symposium Series 398, American Chemical Society, Washington D.C., 1-10.
- Miyamoto, M., Fujioka, Y., Yogo, K., 2012, Pure silica CHA type zeolite for CO<sub>2</sub> separation using pressure swing adsorption at high pressure, *J. Mater. Chem.*, 22, 20186-20189.
- Muller, M., Harvey, G., Prins, R., 2000, Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 34, 135-147.
- Palomino, M., Corma, A., Jorda, J. L., Rey, F., Valencia, S., 2012, Zeolite rho: A highly selective adsorbent for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation induced by a structural phase modification, *Chem. Commun.*, 48, 215-217.
- Park, J. W., Lee, J. Y., Kim, K. S., Hong, S. B., Seo, G., 2008, Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions, *Appl. Catal. A*, 339, 36-44.
- Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2006, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *PNAS*, 103, 10186-10191.
- Pauling, L., 1930, The structure of some sodium and calcium aluminosilicates, *PNAS*, 16, 453-459.
- Pawlesa, J., Zukal, A., Cejka, J., 2007, Synthesis and

- adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations, *Adsorption*, 13, 257-265.
- Petrovic, I., Navrotsky, A., 1997, Thermochemistry of Na-faujasites with varying Si/Al ratios, *Micropor. Mater.*, 9, 1-12.
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M., 2010, Synthesis, structure and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Acc. Chem. Res.*, 43, 58-67.
- Palomino, M., Corma, A., Jorda, J. L., Rey, F., Valencia, S., 2012, Zeolite Rho: A highly selective adsorbent for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation induced by a structural phase modification, *Chem. Commun.*, 48, 215-217.
- Palomino, M., Corma, A., Rey, F., Valencia, S., 2010, New insights on CO<sub>2</sub>-methane separation using LTA zeolites with different Si/Al ratios and a first comparison with MOFs, *Langmuir*, 26, 1910-1917.
- Pamba, M., Maurin, G., Devautour, S., Vanderschueren, J., Giuntini, J. C., Renzo, F. D., Hamidi, F., 2000, Influence of framework Si/Al ratio on the Na<sup>+</sup>/mordenite interaction energy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2027-2031
- Plevert, J., Yamamoto, K., Chiari, G., Tatsumi, T., 1999, UTM-1: An eight-membered ring zeolite with the basic building chains of the MFI topology, *J. Phys. Chem. B*, 8647-8649.
- Portilla, M. T., Llopis, F. J., Martinez, C., Valencia, S., Corma, A., 2011, Structure-reactivity relationship for aromatics transalkylation and isomerization process with TNU-9, MCM-22 and ZSM-5 zeolites, and their industrial implications, *Appl. Catal. A*, 393, 257-268.
- Prakash, A. M., Hartmann, M. H., Kevan, L., 1998, SAPO-35 molecular sieve: Synthesis, characterization and adsorbate interactions of Cu(II) in CuH-SAPO-35, *Chem. Mater.*, 10, 932-941.
- Rachwalik, R., Olejniczak, Z., Sulikowski, B., 2005, Dealumination of ferrierite type zeolite: Physicochemical and catalytic properties, *Catal. Today*, 101, 147-154.
- Reed, T. B., Breck, D. W., 1956, Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, Type A, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5972-5977.
- Robson, H. E., Shoemaker, D. P., Ogilvie, R. A., Manor, P. C., 1973, Synthesis and crystal structure of zeolite Rho - A new zeolite related to Linde Type A, *Adv. Chem.*, 121, 106-115.
- Schimmel, H. G., Kearley, G. J., Nijkamp, M. G., Visserl, C. T., de Jong, K. P., Mulder, F. M., 2003, Hydrogen adsorption in carbon nanostructures: comparison of nanotubes, fibers, and coals, *Chem. Eur. J.*, 9, 4764-4770.
- Schlenker, J. L., Higgins, J. B., Valyocsik, E. W., 1990, The framework topology of ZSM-57: A new synthetic zeolite, *Zeolites*, 10, 293-296.
- Sing, K. S. W., 1982, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, 54, 2201-2218.
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T., 1985, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603-619.
- Sircar, S., 2006, Basic research needs for design of adsorptive gas separation processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5435-5448.
- Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., 2003, Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on natural zeolites, *Energy Fuels*, 17, 571-576.
- Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P., Poston, J. A., 2001, Adsorption of CO<sub>2</sub> on molecular sieves and activated carbon, *Energy Fuels*, 15, 279-284.
- Stewart, A., Johnson, D. W., Shannon, M. D., 1988, Synthesis and characterisation of crystalline aluminosilicate sigma-1, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 37, 57-64.
- Suzuki, M., 1994, Activated carbon fiber: Fundamentals and applications, *Carbon*, 32, 577-586.
- Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., Mirodatos, C., 2009, Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay, *Chem. Eng. J.*, 155, 553-566.
- Taramasso, M., Perego, G., Notari, B., 1983, Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides, U.S. Patent 4,410,501A.

- Taylor, W. H., 1930, The crystal structure of analcite ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), *Z. Kristallogr.*, 74, 1-19 (in German).
- Thomas, B., Ramu, V. G., Gopinath, S., George, J., Kurian, M., Laurent, G., Drisko, G. L., Sugunan, S., 2011, Catalytic acetalization of carbonyl compounds over cation ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ ) exchanged montmorillonites and  $\text{Ce}^{3+}$ -exchanged Y zeolites, *Appl. Clay Sci.*, 53, 227-235.
- UNEP (the United Nations Environment Programme), 2013, The emissions gap report 2013: A UNEP synthesis report, Nairobi, Kenya.
- Walton, K. S., Abney, M. B., LeVan, M. D., 2006,  $\text{CO}_2$  Adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 91, 78-84.
- Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z., Borgna, A., 2011,  $\text{CO}_2$  capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends, *Energy Environ. Sci.*, 4, 42-55.
- Wei, X., Smirniotis, P. G., 2006, Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 97, 97-106.
- Weigel, O., Steinhoff, E., 1925, Adsorption of organic liquid vapors by chabazite, *Z. Kristallogr.*, 61, 125-154 (in German).
- Wilson, S. T., Broach, R. W., Blackwell, C. S., Bateman, C. A., McGuire, N. K., Kirchner, R. M., 1999, Synthesis, characterization and structure of SAPO-56, a member of the ABC double-six-ring family of materials with stacking sequence AABBCB, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28, 125-197.
- Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., Flanigen, E. M., 1982, Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1146-1147.
- Xu, X., Zhao, X., Sun, L., Liu, X., 2008, Adsorption separation of carbon dioxide, methane, and nitrogen on H $\beta$  and Na-exchanged  $\beta$ -zeolite, *J. Natural Gas Chem.*, 17, 391-396.
- Yaghi, O. M., Li, G., Li, H., 1995, Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, *Nature*, 378, 703-706.
- Yamamoto, K., Plevert, J., Uneme, M., Tatsumi, T., 2002, Synthesis, characterization and catalysis of UTM-1: An MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55, 81-91.
- Yang, R. T., 2003, *Adsorbents: Fundamental and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 1-410.
- Zones, S. I., 1985, Zeolite SSZ-13 and its method of preparation, U.S. Patent 4,544,538.
- Zukal, A., Mayerova, J., Kubu, 2010, Adsorption of carbon dioxide on high-silica zeolites with different framework topology, *Top. Catal.*, 53, 136-1366.