

## 제올라이트 3A, 4A, 5A, 13X 펠렛의 탈착 압력에 따른 이산화탄소 흡·탈착 파괴특성

심중보, 노영경<sup>†</sup>, 박영철<sup>‡</sup>, 김현욱<sup>‡</sup>, 류호정<sup>‡</sup>, 조철희\*, 문중호<sup>‡\*</sup>

충남대학교 에너지과학기술 대학원·에너지과학기술학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220  
<sup>†</sup>연세대학교 화공생명공학과  
120-749 서울특별시 서대문구 연세로 50  
<sup>‡</sup>한국에너지기술연구원  
305-343 대전광역시 유성구 가정로 152

(2014년 3월 4일 접수; 2014년 3월 15일 수정본 접수; 2014년 3월 21일 채택)

## Effect of Desorption Pressure on Adsorption and Desorption Breakthrough Behaviors of Carbon Dioxide with Zeolite 3A, 4A, 5A, and 13X Pellets

Jungbo Sim, Young-Kyoung Noh<sup>†</sup>, Young Cheol Park<sup>‡</sup>, Hyunuk Kim<sup>‡</sup>  
Ho-Jung Ryu<sup>‡</sup>, Churl-Hee Cho\*, and Jong-Ho Moon<sup>‡\*</sup>

Graduate School of Energy Science and Technology·The Department of Energy Science and Technology  
220 Gung-dong, yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
<sup>†</sup>Graduate School of Chemical & Biomolecular Engineering, Yonsei University  
50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749 Korea  
<sup>‡</sup>Korea Institute of Energy Research  
152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received for review March 4, 2014; Revision received March 15, 2014; Accepted March 21, 2014)

### 요 약

본 연구에서는 고정탑 반응기(높이 30 cm, 내경 1 cm)에 서로 다른 4종류의 제올라이트(zeolite) 시료를 충전하여, 탈착압력이 CO<sub>2</sub> 흡착과파 및 탈착과파 거동에 미치는 영향을 연구하였다. 흡착제로는 상용물질인 제올라이트 3A, 4A, 5A, 13X 펠렛(pellet)을 사용하였다. 연속조작(cyclic operation)실험은 흡착-탈착 순으로 5회 반복하여 실험하였으며, 흡착 및 탈착 시간은 각각 80분이었다. 탈착압력이 연속조작거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해 탈착 압력(혹은 재생 압력)을 진공(0 bar)에서 3 bar까지 변경하며 실험을 진행하였다. 흡착압력(3 bar), 온도(293 K), 농도(CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 10 : 90 vol%)와 유량(400 ccm) 조건은 고정하였다. 파과시간(breakthrough time), 포화시간(saturation time), 재생시간(regeneration time), 흡착량 그리고 탑 내 온도변화 등을 측정하였다. 상기 변수 실험을 통하여 연소 후 CO<sub>2</sub> 포집에 적합한 흡착제 및 운전조건을 찾고자 하였다.

**주제어** : 이산화탄소, 제올라이트, 고정반응기, 파과, 흡착, 탈착

**Abstract** : The effect of desorption pressure on CO<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> breakthrough behaviors for 4 different adsorbents was studied at a fixed bed. Zeolite 3A, 4A, 5A, and 13X pellets were used as adsorbents. Cyclic operations were executed with varying desorption pressure from vacuum (0 bar) to 3 bar while other conditions such as adsorption step pressure (3 bar), temperature (293 K), composition (CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 10 : 90 vol%) and flow rate (400 ccm) were fixed at constant values. Each adsorption and desorption step was set as 80 min, which totaled up to 160 min per a cycle. 5 cycles with adsorption and desorption steps were run overall. After the experiment, breakthrough time, saturation time, and adsorption amount were measured and compared in order to find an optimum adsorbent and a proper operating condition for a post combustion CO<sub>2</sub> capture process.

**Keywords** : Carbon dioxide, Zeolite, Fixed bed, Breakthrough, Adsorption, Desorption

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chcho@cnu.ac.kr, moon\_jongho@kier.re.kr  
doi: 10.7464/ksct.2014.20.2.179  
pISSN 1598-9721 eISSN 2288-0690  
http://cleantech.or.kr/ct/

### 1. 서 론

화석연료의 과다한 사용으로 인한 대기 중 온실가스의 증가는 지구 온난화 현상 및 그에 따른 기상이변을 일으키는 등

그 피해가 날로 심각해지고 있다. 따라서 전 세계적으로 기술적, 사회·경제적 측면에서 온실가스의 배출량 감소를 위한 방안이 검토되고 있다. 온실 가스는 크게 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub> 등으로 구분 지을 수 있다. 특히 CO<sub>2</sub>의 경우 지구 온난화지수는 매우 낮지만, 전체 온실가스 배출량의 80% 이상을 차지하고 있기 때문에, CO<sub>2</sub>를 배출량을 저감하는 것은 매우 중요하다[1,2].

혼합가스에서 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하는 기술로는 액상흡수법, 진식흡수법, 막분리법, 냉각법, 그리고 흡착법(adsorption) 등이 있다. 특히 흡착법은 연소배가스(CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 등) 중에서 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 흡착하는 흡착제(제올라이트, 활성탄, 금속유기 골격체(Metal-organic frameworks, MOF) 등)를 사용하여 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하는 방법이다. 연소 배가스 중에서 CO<sub>2</sub>는 강 흡착질이고, N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>는 약 흡착질이다. 이에 약 흡착질인 N<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>는 대기 중으로 배출시키고, 강 흡착질인 CO<sub>2</sub>는 압력강하, 진공, 혹은 열 공급 등의 방법으로 탈착시켜 고 순도로 포집한다.

흡착법은 크게 세 가지 방법으로 나눌 수 있다. 첫 번째 방법은 압력순환식 흡착법(pressure swing adsorption, PSA)으로, 흡착제가 충전된 흡착탑(adsorption bed)에서 흡착 및 탈착 압력 차이를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 분리시키는 방법이다. 두 번째 방법은 진공순환식 흡착법(vacuum swing adsorption, VSA)으로, CO<sub>2</sub> 탈착 시 흡착탑을 진공상태로 만들어 흡착제 내에서 CO<sub>2</sub>를 제거하는 방법이다. 세 번째 방법으로는 온도순환식 흡착법(thermal swing adsorption, TSA)을 수 있으며, 이는 탈착 시 흡착탑을 고온으로 가열하여 CO<sub>2</sub>의 탈착을 용이하게 하는 방법이다.

현재까지 전 세계 여러 그룹에서 연소 후 배가스로부터 고 순도의 CO<sub>2</sub>를 분리, 회수하기 위한 흡착공정 연구를 진행하여 왔다. Merel et al.[3]은 제올라이트 13X와 5A를 이용하여 CO<sub>2</sub>를 흡착하는 TSA 실험을 하였으며, Mason et al.[4]은 MOF-74 및 MOF-177 등을 이용한 TSA공정을 연구하였다. Daeho Ko et al.[5]은 제올라이트 13X를 가지고 PSA 혼합가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리하는 공정모사 및 최적화 연구를 진행하였다. Siriwardane et al.[6]은 제올라이트 4A, 5A, 13X 등을 이용하여 CO<sub>2</sub> 흡착성능을 평가하는 PSA, TSA 실험을 하였다. Xiao et al.[7]은 제올라이트 13X를 가지고 연소배가스를 분리하는 VSA 실험을 하였다.

이외의 대표적인 기체분리용 흡착분리공정으로는 공기분리(O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar) 및 천연가스, 바이오가스, 매립지가스 분리(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) 등이 있다. Lee et al.[8]은 공기분리용 PSA와 VSA의 성능을 비교하였고, Bai et al.[9] 등은 고정탑 반응기를 사용하여 aminated carbon molecular sieves로 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 혼합가스를 분리하였으며, 특히 아민(amine)기가 CO<sub>2</sub> 분리에 미치는 영향을 연구하였다.

일반적으로 주기적 흡착공정, 특히 압력순환 흡착공정에서는 흡착 및 탈착 압력이 가장 중요한 운전변수라 할 수 있다. 최근 He et al.[10] 등은 제올라이트 13X를 이용한 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리 연구를 통해 흡착 및 탈착 압력이 파과에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 Mofarahil and Shokroo[11] 등은 제올라이트 5A와 13X를 사용하여 PSA공정을 통해 O<sub>2</sub>를 분리하는 실험을 하여

공급유량, 흡착단계의 압력, 재생시간 등의 영향을 살펴보았다.

본 연구에서는 고정탑 반응기(높이 30 cm, 내경 1 cm)에 제올라이트 3A, 4A, 5A, 13X 펠렛을 충전하여, 탈착압력이 CO<sub>2</sub> 흡착파과 및 탈착파과 거동에 미치는 영향을 살펴보았다. 연속조작(cyclic operation)실험은 흡착-탈착 순으로 5회 반복하여 실험하였으며, 각각의 사이클에서 파과시간, 포화시간, 재생시간, 흡착량 그리고 탑 내 온도변화 등을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시료 및 특성

Table 1에는 실험에 사용된 시료인 제올라이트 3A, 4A, 5A, 13X 펠렛의 물성을 나타내었다. 시료들은 상용흡착제를 사용하였으며, 시그마알드리치(Sigma-Aldrich Co.), OCI (Oriental Chemical Industries, Korea) 등에서 구입하였다.

문헌[12-14]을 통해 확인한 상기 제올라이트들의 평형 흡착량을 아래 Table 2에 제시하였다. 제올라이트 13X의 CO<sub>2</sub> 흡착량이 가장 컸으며, 3A의 경우 기공크기(약 3 Å)가 CO<sub>2</sub>의 분자크기(kinetic diameter, 4.00 Å)보다 작아 흡착량이 가장 작음을 확인할 수 있다.

### 2.2. 실험 장치

Figure 1은 파과실험에 사용된 공정의 장치도이다. 흡착탑의 직경 1 cm, 높이 30 cm인 스테인리스 재질의 고정층 반응기이며, 모든 배관 역시 1/4 인치 스테인리스 재질로 구성하였다. 기체 주입 부(gas feeding part)에는 4대의 MFC (mass flow controller, E5850, Brooks instruments, USA)를 설치하여 주입기체(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)의 농도와 반응기의 유입유량을 조절하였다. 또한 기체의 흐름은 솔레노이드 밸브를 이용하여 제어하였다. 고정층 반응기 내의 압력은 BPR (back pressure regulator,

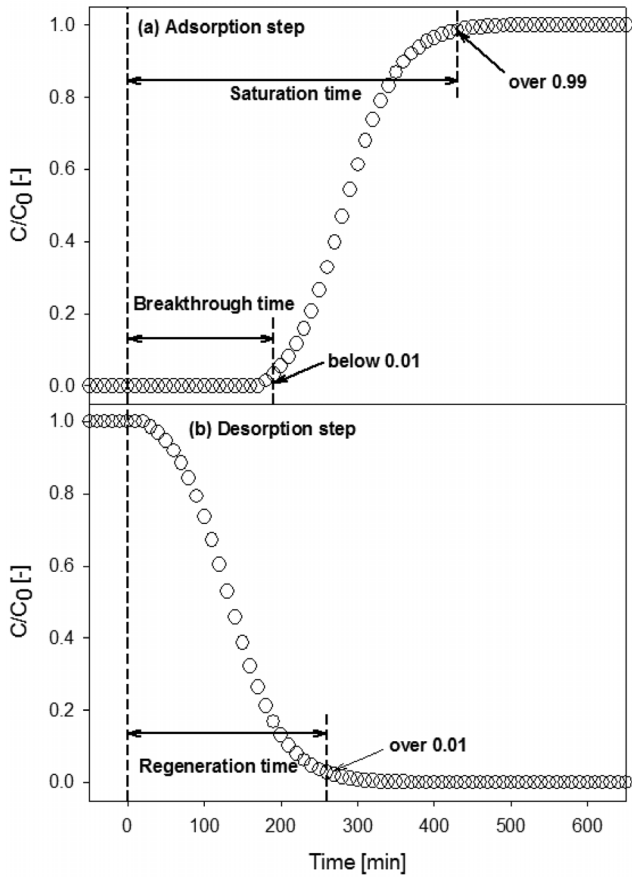
Table 1. Properties of samples

Adsorbent	Manufacturer	Shape	Diameter [mm]	Pore diameter [Å]	Bulk density [g/mL]
Zeolite 3A	OCI	Sphere	1.5~1.7	3	≥0.68
Zeolite 4A	OCI	Pellet	1.5~1.7	4	≥0.68
Zeolite 5A	Sigma Aldrich	Pellet	1.5~1.7	5	≥0.68
Zeolite 13X	Sigma Aldrich	Pellet	1.5~1.7	10	≥0.61

Table 2. CO<sub>2</sub> equilibrium adsorption amounts of zeolites

Adsorbent	Amount of adsorption [mmol/g]	Temperature [K]	Pressure [bar]	Reference
Zeolite 3A	0.17	298	1.00	[12]
Zeolite 4A	2.50	298	1.00	[13]
Zeolite 5A	3.07	303	1.20	[14]
Zeolite 13X	6.52	298	1.06	[15]





**Figure 2.** Measurements of (a) breakthrough time and saturation time at adsorption step and (b) regeneration time at desorption step.

흡착 포화시간은 CO<sub>2</sub> 농도가 주입농도의 99% 이상(C/C<sub>0</sub> > 99%)이 되는 시간으로 정의하였다. 재생시간은 CO<sub>2</sub>로 포화된 고정층 반응기로 N<sub>2</sub>를 주입하여 CO<sub>2</sub> 농도가 1% 이하로 낮아질 때의 시간으로 정의하였다. Figure 2는 흡착단계에서의 파과시간 및 포화시간을 나타내고 있으며, 탈착단계에서의 재생시간을 나타내고 있다.

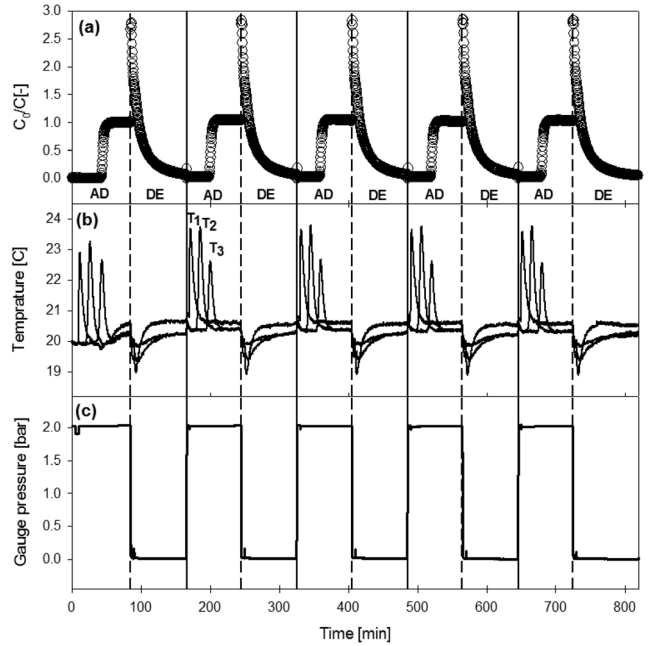
파과를 통한 CO<sub>2</sub> 흡착량은 아래의 식으로 계산하였다.

$$C_{CO_2} = C_{CO_2, feed} \cdot \int (x_{feed} - x) dt \quad (1)$$

$$x_{feed} = 1.0 \quad (x = \text{normalized concentration}) \quad (2)$$

이때, 파과 된 CO<sub>2</sub>의 농도를 x라 하였다. Figure 2에서 볼 수 있듯이, CO<sub>2</sub>농도를 0 (C<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0)에서 1 (C<sub>CO<sub>2</sub></sub> = C<sub>CO<sub>2</sub>, feed</sub>)까지 정규화(normalization)하였다. 이때 추정된 흡착량은 아래와 같이 정량화하여 표시할 수 있다.

$$A_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{m_{Ad}} [mmol/g] \quad (3)$$



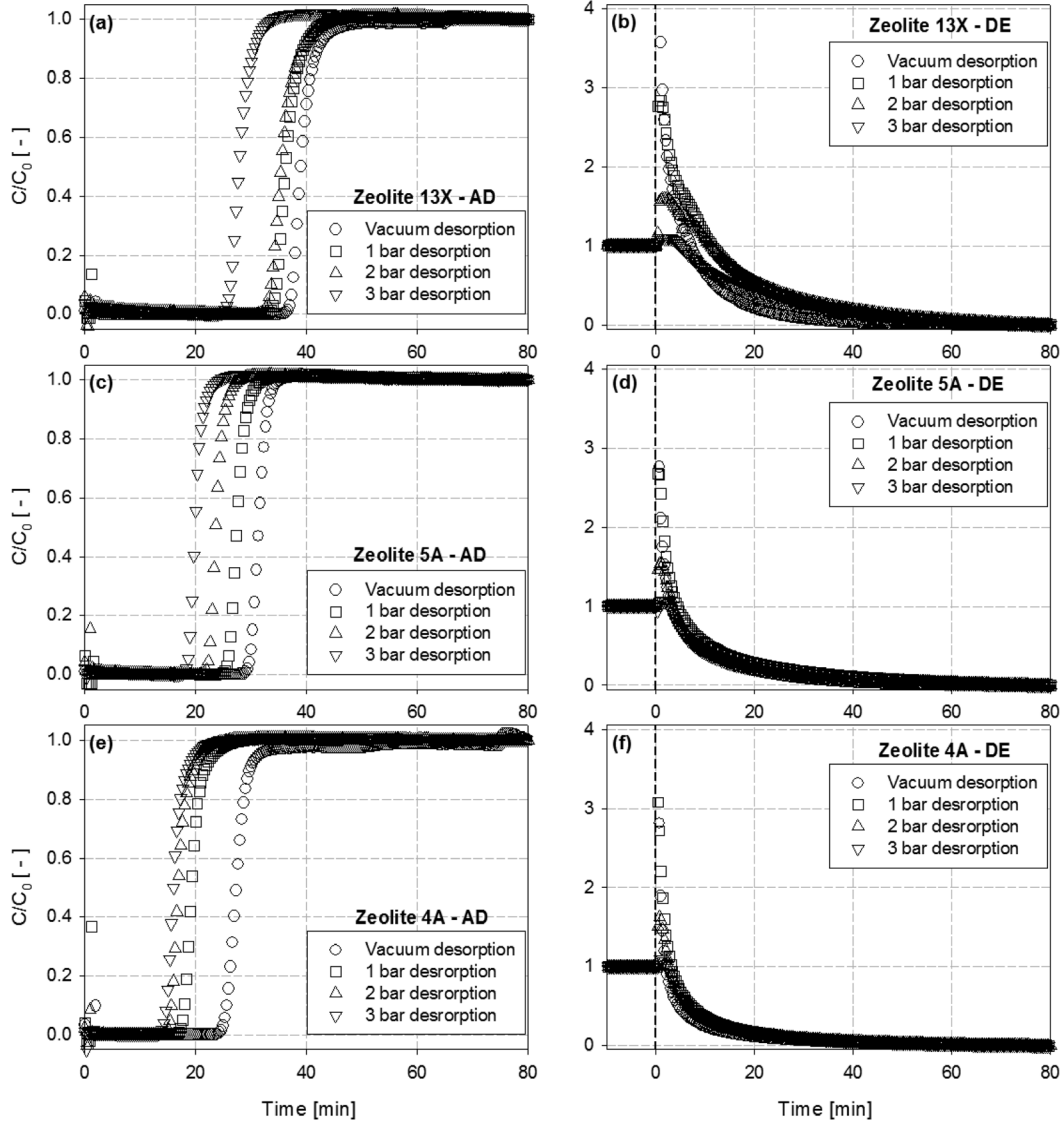
**Figure 3.** Cyclic operation (adsorption step and desorption step) in a fixed bed (adsorbent : zeolite 13X pellet, temperature : 20 °C, adsorption pressure : 3 bar, desorption pressure : 1 bar, flow rate : 400 ccm, concentration : CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 10/90 vol%) (a) concentration, (b) temperature, (c) gauge pressure. (AD : adsorption step, DE : desorption step).

파과곡선을 통해 추산한 흡착량을 충전된 흡착제의 무게로 나누어 흡착량을 추정할 수 있다. 이때 흡착제의 질량은 흡착탑에 충전시키기 전, 340 °C로 진공 재생하여 무게를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 3은 제올라이트 13X를 충전한 흡착탑에서 온도 20 °C, 흡착압력 3 bar, 탈착압력 1 bar, 유량 400 ccm, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 농도 10/90 vol% 조건으로 흡착-탈착 파과 실험을 5회 연속 수행한 결과를 나타낸 그림이다. Figure 3(a)는 시간경과에 따른 CO<sub>2</sub>농도 변화를 나타낸 것으로, 흡착 및 탈착 단계의 전형적인 파과 곡선 개형을 보여주고 있다. 흡착단계 시 약 40분 정도 경과했을 때 파과되기 시작하였으며, 이 후 약 50분 정도에서 흡착탑 전체가 CO<sub>2</sub>로 포화되었다. Figure 3(b)는 시간에 따른 탑 내 온도변화를 나타낸 것이다. 농도파전면(concentration wave fronts, Figure 3(a))이 진행함에 따라 T<sub>1</sub>(입구로부터 5 cm), T<sub>2</sub>(15 cm), T<sub>3</sub>(25 cm)순으로 온도가 상승하기 시작하였다. Figure 3(c)는 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로, 3 bar에서 흡착 1 bar에서 탈착하는 거동을 보여준다. 본 연구에서는 각 흡착제에 대해서 탈착압력을 3 bar, 2 bar, 1 bar, 그리고 진공조건(0 bar)으로 변경해가며 연속실험을 수행하였다.

Figure 4는 각 시료(제올라이트 4A, 5A, 13X)의 두 번째 사이클에서의 흡·탈착 거동을 비교한 그림이다. 여기서 두 번



**Figure 4.** Adsorption and desorption breakthrough curves at second cycle : (a) AD of zeolite 13X, (b) DE of zeolite 13X, (c) AD of zeolite 5A, (d) DE of zeolite 5A, (e) AD of zeolite 4A, (f) DE of zeolite 4A. (AD : adsorption step, DE : desorption step).

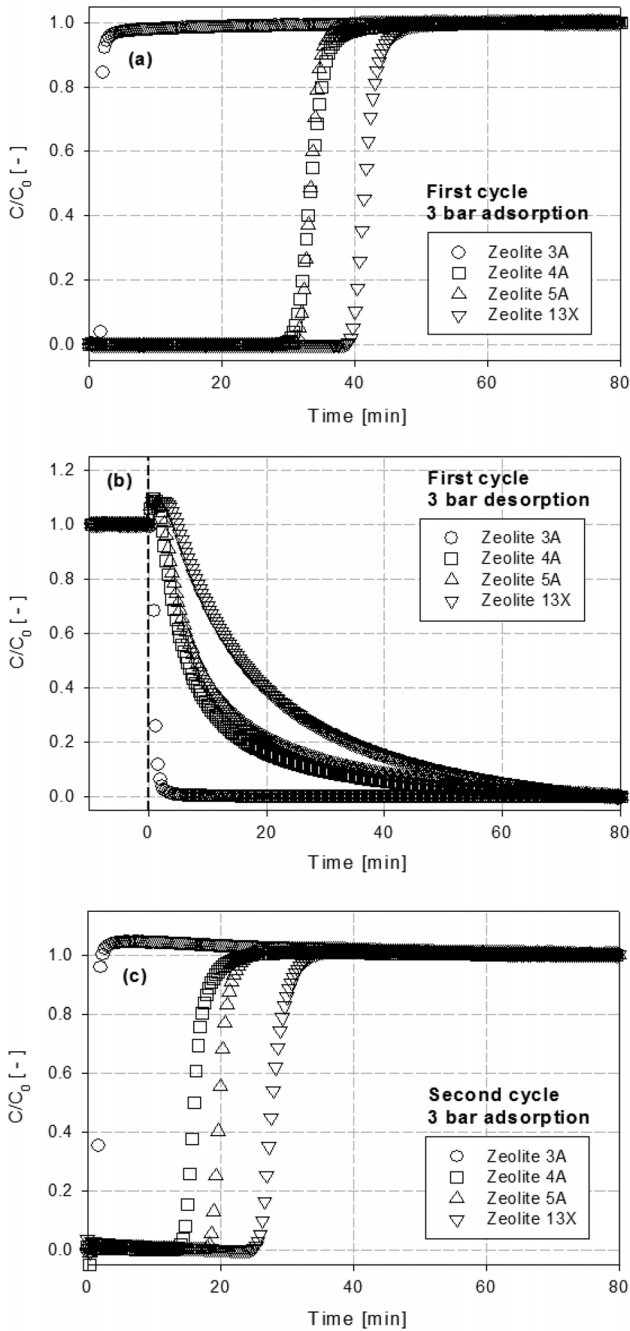
째 사이클을 비교한 이유는, 일단 첫 번째 사이클 실험이 진행되어야지만, 탈착 압력의 영향을 확인할 수 있기 때문이다. Figure 4(a), (c), (e)에서 볼 수 있듯이, 탈착 압력이 낮을수록 흡착 파과시간은 길어지고, 탈착 파과시간은 짧아짐을 확인하였다. 이는 탈착 압력이 낮을수록 많은 양의 CO<sub>2</sub>가 빠르게 탈착했다는 의미이다. 특히 진공 재생 시 CO<sub>2</sub> 탈착이 빠르고, 많이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

제올라이트 13X의 경우(Figure 4(a)), 진공탈착 후 파과시간(흡착)과 1 bar, 2 bar 탈착 후 흡착 파과시간이 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 다른 흡착제에 비해 진공의 효과가 크지 않음을 의미한다. 반면 제올라이트 4A의 경우(Figure 4(e)), 진공탈착 후 흡착 파과시간이 현저하게 늘어나는 경향을 보였다. 이는 기공의 크기가 비교적 큰 13X (10 Å)는 탈착압력을 조금만 낮추어도 쉽게 CO<sub>2</sub>가 기공으로부터 빠져나올 수 있었으나, 기공의 크기가 비교적 작은 4A(4 Å)는 진공까지

탈착압력을 낮추어야만 기공으로부터 쉽게 빠져나올 수 있기 때문에 사료된다. 이러한 현상은 Figure 4(b)와 (f)의 CO<sub>2</sub> 탈착거동 비교를 통해서도 확인할 수 있다. 13X의 경우 탈착 압력을 흡착압력과 동일하게 한 상태에서 CO<sub>2</sub>의 분압만 낮추어도 C/C<sub>0</sub>가 1보다 커지면서 급격히 탈착하는 반면, 4A의 경우 진공까지 낮추어야만 급격히 탈착하는 것을 탈착 거동을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 제올라이트 3A, 4A, 5A, 및 13X 흡착 및 탈착 파과거동을 비교한 그림이다. Figure 5(a)는 첫 번째 사이클의 흡착 거동, Figure 5(b)는 첫 번째 사이클의 탈착 거동, 그리고 Figure 5(c)는 두 번째 사이클의 흡착 거동을 비교한 그림이다. 이때 흡착 및 탈착압력은 모두 3 bar로 동일하게 설정하였다. 즉 흡착 및 탈착 단계 시 시스템 전체 압력은 동일하나, 탈착 단계의 CO<sub>2</sub> 분압을 0으로 낮추었음을 의미한다.

첫 번째 사이클의 경우, 실험 전 오븐에서 340 °C의 온도조건

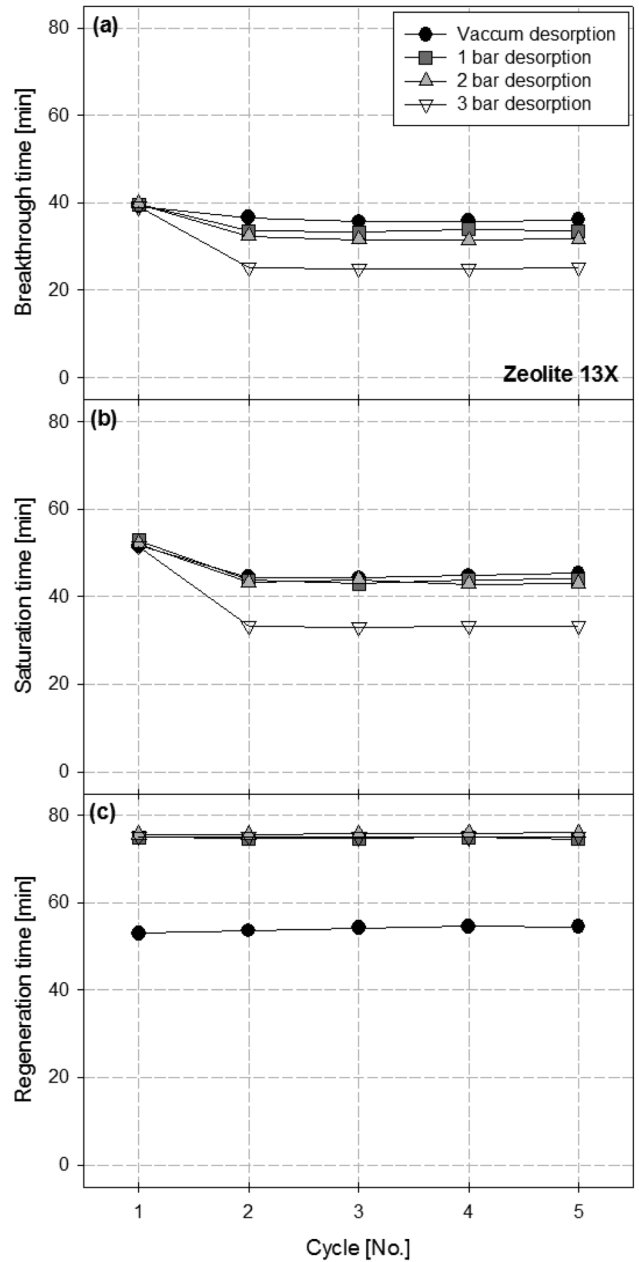


**Figure 5.** Adsorption and desorption under 3 bar, breakthrough curves at first and second cycles for zeolite 13X, 5A, 4A, and 3A : (a) AD at first cycle (b) DE at first cycle (c) AD at second cycle.

으로 24시간 동안 진공 재생하였다. 따라서 이때의 흡착 파과 거동은 탑 내 시료가 완전히 재생된 상태를 의미한다. Figure 5(a)에서 볼 수 있듯이, 제올라이트 13X의 파과시간은 39.2분으로 가장 길었다. 제올라이트 4A와 5A의 경우 파과시간이 각각 31.2분, 29.9분으로 서로 비슷하였다. 다만 제올라이트 3A의 경우 흡착파과시간이 1.7분이었으며, 이는 Table 2에 나타내었듯이 제올라이트 3A의 흡착량은 1 bar 기준 0.17 mmol/g으로 CO<sub>2</sub>가 거의 흡착하지 않기 때문이다. 제올라이트 4A와

5A는 비슷한 파과시간을 보이지만, 5A의 기울기가 4A보다 가파르다는 것을 확인할 수 있다. 이는 5A의 흡착속도(입자 내 CO<sub>2</sub> 확산속도)가 4A에 비해 빠르다는 것을 의미한다. 탈착거동의 경우, Figure 5(b)에서 볼 수 있듯이 CO<sub>2</sub>를 거의 흡착하지 않은 3A가 가장 빠른 탈착시간을 보였으며 4A, 5A, 13X의 순으로 탈착이 이루어 졌다.

Figure 5(c)는 두 번째 사이클의 흡착 파과 거동을 비교한 그림이다. 흡착파과시간은 제올라이트 13X, 5A, 4A, 3A의 순으로 각각 25.3분, 18.2분, 13.8분, 1.6분이었다. 두 번째 사이클의 파과시간의 경우, 흡착량이 현저히 작은 제올라이트 3A



**Figure 6.** Effects of the cycle number on (a) adsorption breakthrough time, (b) saturation time, and (c) regeneration time for zeolite 13X pellet with varying desorption pressure from vacuum to 3 bar.

를 제외하면, 첫 번째 사이클과 비교하여 35~54%까지 줄어드는 것을 확인하였다. 특히 제올라이트 4A와 제올라이트 5A의 경우, 첫 번째 사이클에서는 거의 비슷한 파과시간을 보이지만, 사이클이 증가할수록 제올라이트 4A의 파과시간이 급격하게 줄어들어 제올라이트 5A와의 격차가 커졌다.

Figure 6은 제올라이트 13X 펠렛의 사이클 횟수에 따른 파과 시간, 포화 시간 그리고 재생 시간을 나타낸 그래프이다. Figure 6(a)에서 첫 번째 사이클의 흡착파과시간은 동일하게 약 39.2분을 나타내었다. 각각의 탈착 압력에 대해서 사이클이 증가할수록 흡착파과시간은 첫 번째 사이클에 비하여 감

소하였으나, 2~5사이클은 비교적 유사한 파과시간을 나타내었다. 포화시간은 첫 번째 사이클에서 53분을 나타내었고 사이클 횟수가 증가할수록 포화시간이 짧아졌다. 탈착 파과시간은 사이클의 증가에 따라 큰 변화는 없었으나, 탈착 압력의 감소에 따라 탈착 파과시간이 길어지다가, 진공 탈착 시 가장 짧은 탈착파과시간을 나타내는 것을 확인하였다.

Figure 7은 제올라이트 5A 펠렛의 사이클 횟수에 따른 파과, 포화 그리고 재생 시간 그래프이다. 흡착 파과그래프에서 첫 번째 사이클은 동일하게 약 31.2분을 나타내었다. 사이클이 진행될수록 흡착파과시간은 첫 번째 사이클에 비하여

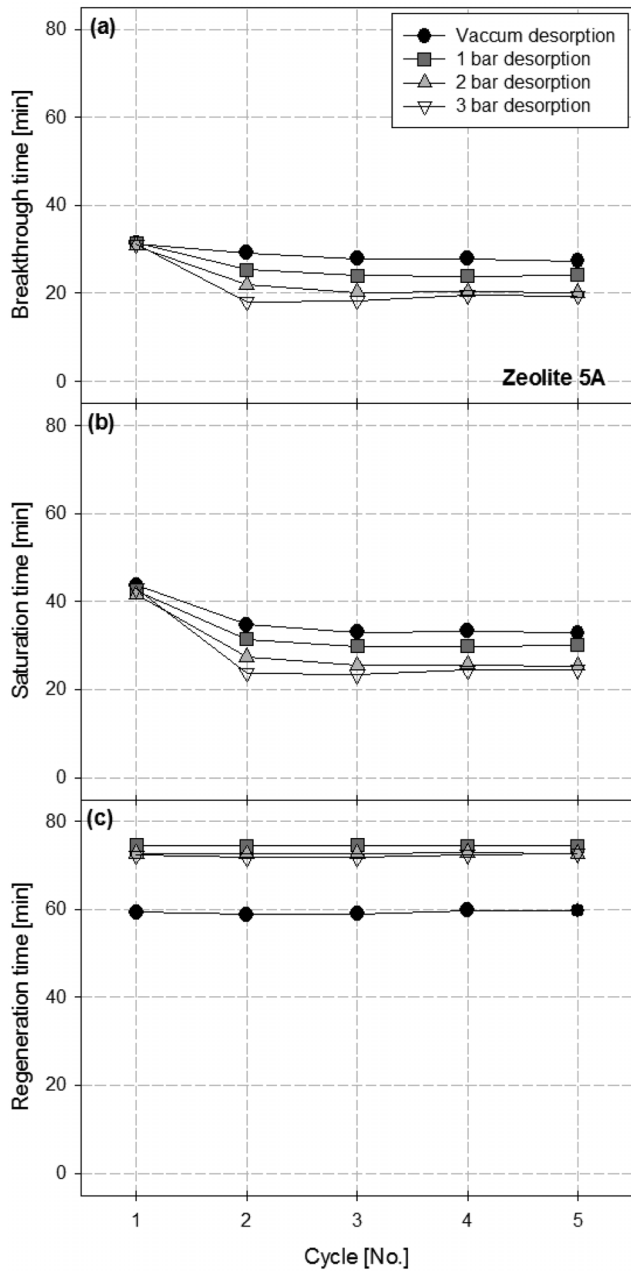


Figure 7. Effects of the cycle number on (a) adsorption breakthrough time, (b) saturation time, and (c) regeneration time for zeolite 5A pellet with varying desorption pressure from vacuum to 3 bar.

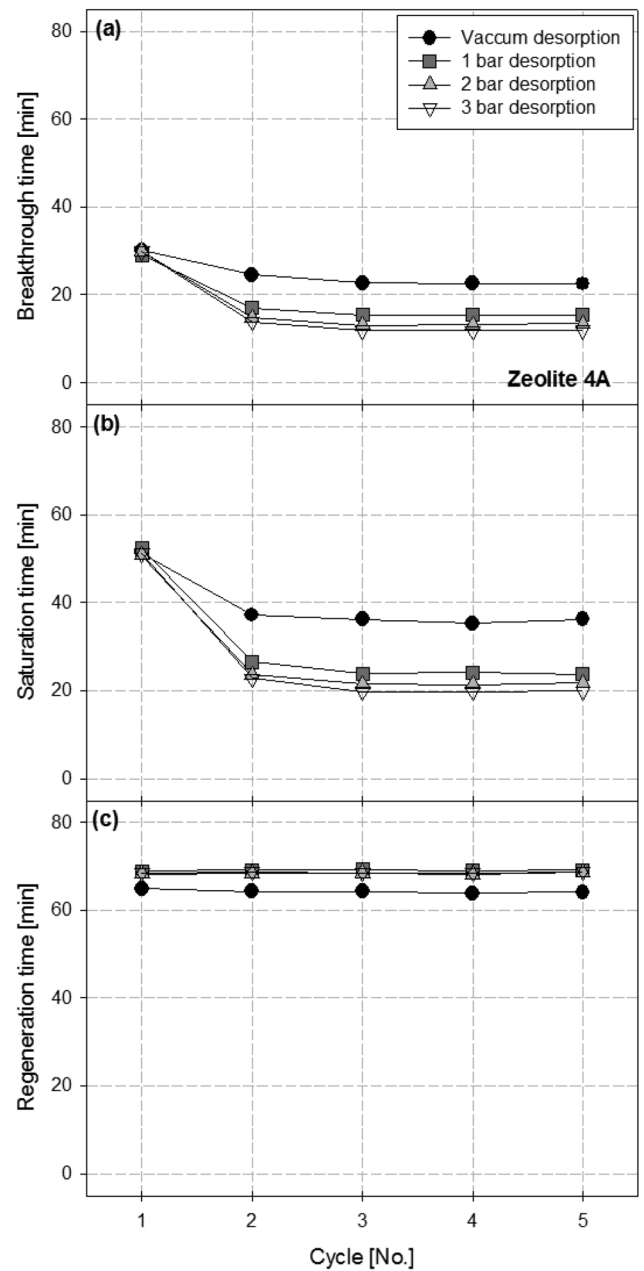


Figure 8. Effects of the cycle number on (a) adsorption breakthrough time, (b) saturation time, and (c) regeneration time for zeolite 4A pellets with varying desorption pressure from vacuum to 3 bar.

감소하였고, 3~5사이클은 비슷한 파과시간을 나타내었다. 포화시간은 흡착 파과시간과 비슷하게 첫 번째 사이클이 가장 길었고, 2~5 사이클에서는 짧아지는 것을 확인하였다. 탈착 파과시간은 사이클의 증가에 따라 큰 변화는 없었으나, 탈착 압력의 감소에 따라 탈착 파과시간이 길어지다가, 진공 탈착 시 가장 짧은 탈착파과시간을 나타내는 것을 확인하였다.

Figure 8은 제올라이트 4A 펠렛의 사이클 횟수에 따른 파과, 포화 그리고 재생 시간 그래프 이다. 흡착 파과의 경우 첫 번째 사이클은 완전 재생이 이루어졌으므로 비슷한 파과 시간인 약 29.9분을 나타낸다. 사이클이 증가할수록 파과시간은 짧아졌으며 3~5사이클에서 주기적 정상상태(cyclic steady state)에 도달함을 확인할 수 있었다. Figure 8(c)의 재생시간의 경우의 경우, 진공 탈착 조건에서 에서 가장 짧은 재생 시간을 보였으며, 나머지 압력에서는 72~75분으로 비슷한 값을 보였다.

Figure 9는 탈착압력 3 bar에서 각 시료의 사이클 횟수에 따른 파과, 포화 그리고 재생 시간을 비교한 그래프이다. Figure 9(a)를 보면, 첫 번째 사이클에서 제올라이트 13X의 포화시간이 40분으로 가장 길었고, 제올라이트 5A는 31분, 제올라이트 4A는 30분 순이었다. 특히 제올라이트 3A는 2분 이내로 가장 짧은 파과시간을 보였다. 사이클 횟수가 증가할수록 각 시료의 파과시간은 짧아졌으며 2~5 사이클의 파과시간은 비슷하였다. Figure 9(b)는 사이클 횟수가 포화시간에 미치는 영향을 나타낸 그림으로, 파과시간이 긴 제올라이트 13X가 포화시간도 가장 길었으며, 이후 5A, 4A, 3A순이었다. 다만, 첫 번째 사이클의 경우 제올라이트 4A의 경우 파과시간이 제올라이트 13X와 제올라이트 5A보다 짧았으나, 포화시간은 제올라이트 13X와 유사한 51분을 나타내었다. 이는 위에서도 언급한 바와 같이, 제올라이트 4A에서 CO<sub>2</sub>의 내부확산 속도가 5A보다 느리기 때문으로 사료된다. 즉, 탑 내 CO<sub>2</sub>가 흡착제 전체에 확산, 흡착되는데 더 많은 시간이 필요하기 때문이다. Figure 9(c)는 사이클 횟수가 재생시간에 미치는 영향을 나타내는 그래프이다. 사이클 횟수가 재생시간에 미치는 영향은 크지 않았다. 다만 평형 흡착량이 가장 큰 제올라이트 13X의 재생시간 역시 가장 길었으며, 이후 제올라이트 5A, 4A, 3A순이었다.

Figure 10은 첫 번째 및 두 번째 사이클에서의 흡착 및 탈착 단계에서의 온도 변화 그래프로, 흡착탑 상단에 설치한 열전대(T<sub>3</sub>)에서 측정된 결과이다. 일반적으로 제올라이트에 대한 CO<sub>2</sub> 흡착은 발열 반응이므로 흡착 중에는 온도가 상승하고 탈착 중에는 온도가 하락하게 된다. Figure 10(a)에서 볼 수 있듯이, 첫 번째 사이클의 흡착 단계에서는 제올라이트 13X의 온도변화가 약 3.8 °C로 가장 크게 나타났으며, 제올라이트 3A는 CO<sub>2</sub>를 거의 흡착하지 않았기 때문에 온도 변화가 나타나지 않았다. Figure 10(b)와 비교했을 때, 첫 번째 사이클이 두 번째 사이클에 비해 CO<sub>2</sub>를 많이 흡착했으므로 온도변화가 더 크게 나타났다.

한편 열전대가 흡착탑의 상단에 설치되어 있기 때문에, 각 흡착제의 온도 변화 극대점(peak)의 위치는 앞에서 언급한 파

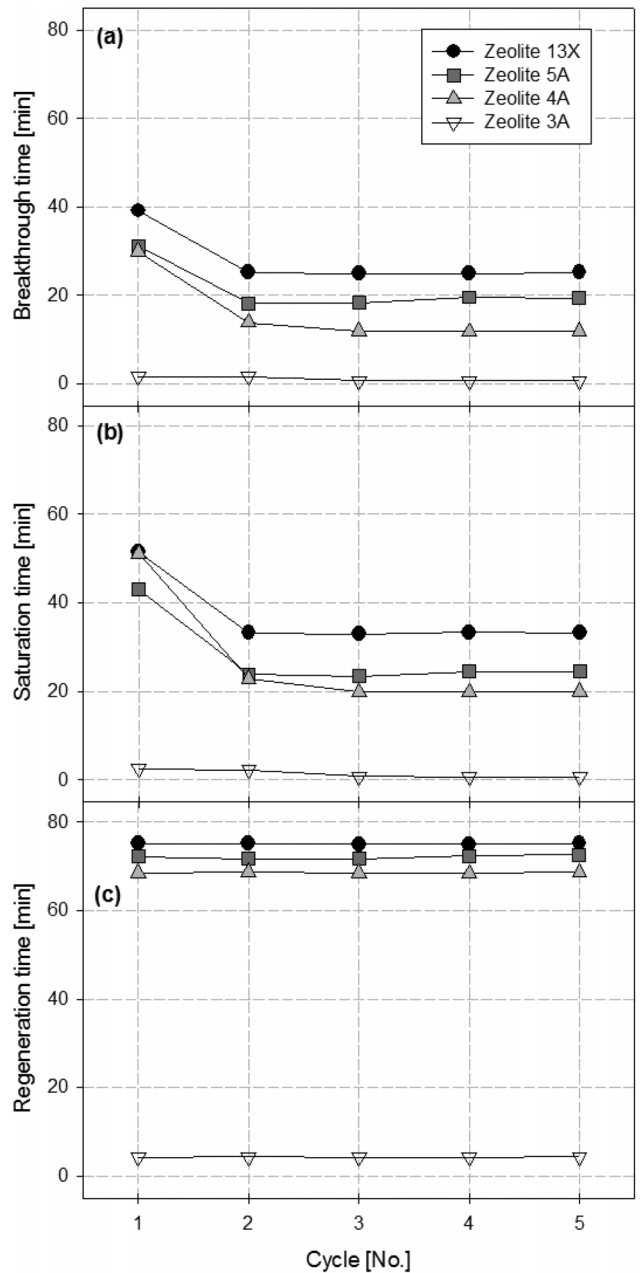


Figure 9. Effects of the cycle number on (a) adsorption breakthrough time, (b) saturation time, and (c) regeneration time for zeolite 13X, 5A, 4A and 3A pellets at the desorption pressure of 3 bar.

과시간과 밀접한 관계를 갖는다. 첫 번째 사이클에서 제올라이트 13X의 온도변화 극대점은 약 42분 정도에서 나오고, 두 번째 사이클에서는 약 27분 정도에서 나타난다. 제올라이트 5A와 4A의 경우, 첫 번째 사이클에서는 약 33분에서 동시에 온도변화 극대점이 나타났으나, 두 번째 사이클에서는 제올라이트 5A에서 20분, 제올라이트 4A는 17분 정도에서 극대점이 나타났다. 이는 Figure 5(a)와 (c)에서 이미 보여주었듯이, 첫 번째 사이클에서는 제올라이트 4A와 5A의 흡착과파 거동이 거의 유사하나, 두 번째 사이클부터는 차이를 보이는 것과 일치한다.



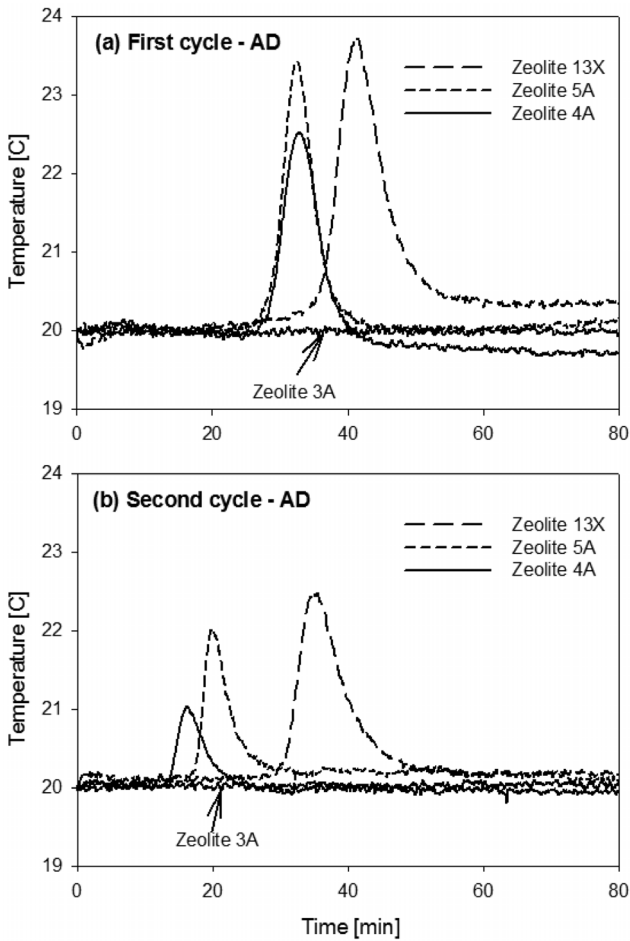


Figure 10. Temperature profiles of the fixed bed at (a) AD step of first cycle, (b) AD step of second cycle (AD step : 3 bar, DE step : 2 bar).

Figure 11은 사이클 횟수에 대한 흡착량 변화를 나타낸 그래프로, 식 (1)~(3)으로부터 계산한 결과이다. 한편 파과결과를 통해 얻은 흡착량의 경우, Table 2에 수록한 문헌 값과는 약간의 차이를 보이고 있다. 이는, 문헌 값[12-15]의 경우 순수 CO<sub>2</sub>를 이용하여 중량법(gravimetric method) 및 부피법(volumetric method)으로 측정된 평형 결과이며, 본 연구에서 측정된 흡착량은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합가스의 파과농도 변화를 통해 얻은 결과이기 때문이다. 다만 사이클 횟수에 대한 흡착량 변화의 개형은 서로 일치한다.

Figure 11(a)는 사이클 횟수에 따른 제올라이트 13X의 흡착량 변화를 나타낸 것으로, 첫 번째 사이클에서는 약 4.2 mmol/g으로 재생 압력의 변화에 따라 흡착량의 차이가 없지만, 사이클 횟수가 증가할수록 흡착량이 서서히 감소하였다. 첫 번째 사이클 이후, 두 번째 사이클부터는 재생 압력 조건에 따른 흡착량의 변화가 적었다. 첫 번째 사이클 이후, 진공재생을 했을 경우 흡착량이 가장 많았으며, 당연히 3 bar 재생의 경우 흡착량이 가장 적었다. 그러나 그림에서도 볼 수 있듯이, 진공 탈착하는 경우와 상압에서 탈착하는 경우의 흡착량의 차이가 크지 않았다. 따라서 제올라이트 13X를 PSA공정에 적

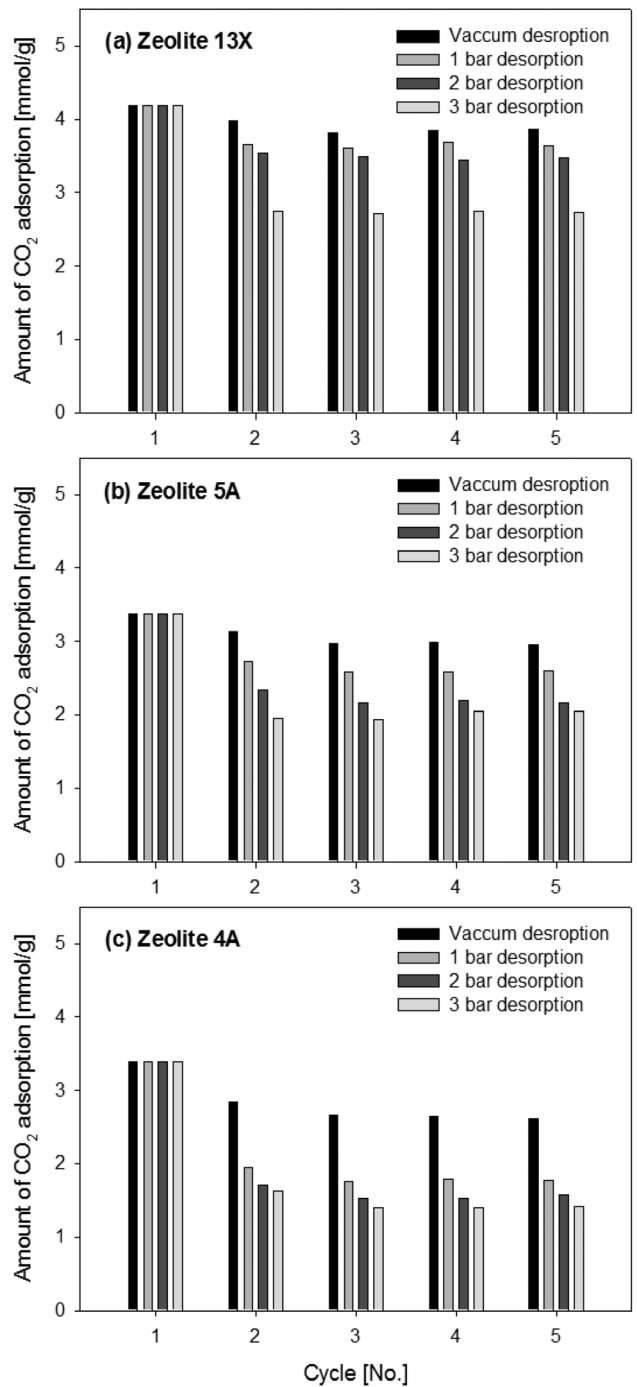


Figure 11. Effects of the cycle number on amount of CO<sub>2</sub> adsorption at different pressure range from vacuum to 3 bar : (a) zeolite 13X, (b) zeolite 5A, and (c) zeolite 4A.

용할 경우, 운전비용이 많이 드는 진공 재생보다는 상압에서 재생하는 것도 가능할 것으로 사료된다. Figure 11(b), (c)의 경우 (a)와 유사하게 첫 번째 사이클 이후 CO<sub>2</sub> 흡착량이 감소하였고 2-5 사이클에서는 각 재생 압력 조건별로 유사한 흡착량을 보였다. 첫 번째 사이클에서 제올라이트 4A와 제올라이트 5A는 비슷한 흡착량을 나타내었으나 두 번째 사이클 이후부터는 5A가 4A보다 흡착량이 많은 것을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 제올라이트 3A, 4A, 5A, 13X 펠렛을 충전한 고정층 반응기를 이용하여 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 파과실험을 수행하였다. 탈착압력에 따른 흡·탈착 파과특성을 살펴보기 위하여 탈착 압력을 3, 2, 1(상압), 0 bar(진공)상태로 변화를 주어 실험하였다. 이때 흡착 압력은 3 bar, 온도 조건은 20 °C, 유량은 400 ccm, 이산화탄소 농도는 10%로 고정하였다.

1) 탈착 압력이 3, 2, 1, 0 bar로 낮아짐에 따라 각 시료의 흡착파과시간이 길어졌다. 두 번째 사이클 기준, 제올라이트 13X는 25, 31, 33, 36분, 제올라이트 5A는 18, 20, 24, 27분, 제올라이트 4A는 11, 13, 15, 21분으로 압력이 낮아질수록 흡착파과 시간이 길어짐을 확인하였다. 특히 진공 탈착 시 흡착 파과시간이 길었으며, 탈착압력이 낮아질수록 CO<sub>2</sub>의 탈착이용이함을 확인하였다.

2) 흡착파과시간과 비교하여, 탈착파과시간은 흡착제간의 차이가 크지 않음을 확인하였다.

3) 흡착 파과 시 흡착열에 의한 온도변화는 제올라이트 13X가 가장 컸고, 제올라이트 5A, 제올라이트 4A 순이었다. 사이클 횟수가 증가함에 따라, 흡착열에 의한 온도변화가 줄어들었다.

4) 흡착파과곡선을 이용하여 추정된 CO<sub>2</sub> 흡착량의 경우, 첫 번째 사이클에서는 제올라이트 13X이 가장 컸으며, 제올라이트 5A와 제올라이트 4A는 비슷한 흡착량을 보였다. 그러나 사이클 횟수가 증가함에 따라, 제올라이트 5A의 흡착량이 제올라이트 4A보다 커짐을 확인하였다.

5) 미세기공을 가지고 있는 제올라이트에서는 기공 크기가 클수록 CO<sub>2</sub> 흡착량이 커짐을 확인하였다. CO<sub>2</sub> 흡착량은 제올라이트 13X(약 10 Å)가 가장 컸으며, 제올라이트 5A(약 5 Å), 제올라이트 4A(약 4 Å) 순이었다. 특히, 제올라이트 3A의 경우 기공크기(약 3 Å)가 CO<sub>2</sub> (4.0 Å)의 kinetic diameter 보다 작아 흡착이 거의 이루어지지 않았다.

흡착량, 파과시간, 재생 등의 관점에서 보았을 때, 본 연구에 사용한 상용 흡착제 중 PSA공정에 적용하기에는 제올라이트 13X가 가장 적합하였다. 진공 탈착을 할 경우 가장 좋은 파과 거동을 보였으나, 운전 비용을 고려하였을 때 상압 조건에서 CO<sub>2</sub>를 탈착시키는 운전도 가능할 것으로 사료된다.

#### 감사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업으로 수행한 결과입니다(B4-2433).

#### References

1. IEA, "CO<sub>2</sub> Emissions from Fuel Combustion, Highlights," IEA Statistics (2012 Edition), October, 2012.
2. Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., and Johnson, C. A.,

"Climate Change 2001 : The Scientific Basis," UK : Cambridge University Press, Cambridge (2001).

3. Merel, J., Clause, M., and Meunier, F., "Experimental Investigation on CO<sub>2</sub> Post-combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 209-215 (2008).
4. Mason, J. A., Sumida, K., Herm, Z. R., Krishna, R., and Long, J. R., "Evaluating Metal-organic Frameworks for Post-combustion Carbon Dioxide Capture via Temperature Swing Adsorption," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3030-3040 (2011).
5. Ko, D., Siriwardane, R. V., and Biegler, L. T., "Optimization of a Pressure-swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Sequestration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 339-348 (2003).
6. Siriwardane, R. V., Shen, M., and Fisher, E. P., "Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolites at Moderate Temperatures," *Energy Fuels*, **19**, 1153-1159 (2005).
7. Xiao, P., Zhang, J., Webley, P., Li, G., Singh, R., and Todd, R., "Capture of CO<sub>2</sub> from Flue Gas Streams with Zeolite 13X by Vacuum-pressure Swing Adsorption," *Adsorption*, **14**, 575-582 (2008).
8. Lee, S. J., Ahn, H., Jee, J. G., Kim, M. B., Moon, J. H., Bea, Y. S., and Lee, C. H., "Comparison of PSA and VSA Processes for Air Separation," *Clean Technol.*, **6**(2), 101-109 (2004).
9. Bai, B. C., Cho, S., Yu, H. R., Yi, K. B., Kim, K. D., and Lee, Y. S., "Effects of Aminated Carbon Molecular Sieves on Breakthrough Curve Behavior in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation," *J. Indu. Eng. Chem.*, **19**, 776-783 (2013).
10. He, T., Li, Q., and Ju, Y., "Adsorption and Desorption Experimental Study of Carbon Dioxide/methane Mixture Gas on 13X-type Molecular Sieves," *J. Chem. Eng. Jap.*, **46**(12), 811-820 (2013).
11. Mofarahi, M., and Shokroo, E. J., "Comparison of Two Pressure Swing Adsorption Processes for air Separation Using Zeolite 5A and Zeolite 13X," *Petroleum Coal*, **55**(3), 216-225 (2013).
12. Walton, K. S., and LeVan, M. D., "A Novel Adsorption Cycle for CO<sub>2</sub> Recovery: Experimental and Theoretical Investigations of a Temperature Swing Compression Process," *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 485-500 (2006).
13. Xu, X., Song, C., Andresen, J. M., Miller, B. G., and Scaroni, A. W., "Novel Polyethylenimine-modified Mesoporous Molecular Sieve of MCM-41 Type as High-capacity Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture," *Energy Fuels*, **16**, 1463-1469 (2012).
14. Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M., and Hausler, R., "Advances in Principal Factors Influencing Carbon Dioxide Adsorption on Zeolites," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 1-7 (2008).
15. Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E., "Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures," *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1095-1101 (2004).