

## 세슘카보네이트에서 이산화탄소의 수착반응

손영식\* · 김성수\*\*,\* · 박상욱\*

\*부산대학교 화학공학과  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30  
\*\*부산가톨릭대학교 환경행정학과  
609-757 부산시 금정구 부곡 3동 9번지  
(2009년 2월 5일 접수, 2009년 3월 20일 채택)

## Sorption Analysis of Carbon Dioxide onto Cesium Carbonate

Young-Sik Son\*, Seong-Soo Kim\*\*,\* and Sang-Wook park\*

\*Division of Chemical Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjun-dong, Gumjung-gu, Busan 609-735, Korea

\*\*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, 9, Bugok 3-dong, Gumjung-gu, Busan 609-757, Korea

(Received 5 February 2009; accepted 20 March 2009)

### 요 약

고정층 반응기에서 cesium carbonate 흡착제를 사용하여 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 질소 및 수분의 혼합기체로부터 CO<sub>2</sub>를 수착하여 CO<sub>2</sub>-cesium carbonate의 반응속도론을 구하기 위하여 CO<sub>2</sub>의 파과곡선을 측정하였다. 비촉매 불균일반응계에서 반응속도론을 해석하기 위하여 CO<sub>2</sub>의 파과곡선을 사용하여 비활성화 모델로부터 반응속도론을 구하고 CO<sub>2</sub>의 파과곡선의 비선형해석으로부터 비활성화 모델에서 수착속도상수와 비활성속도상수를 구하였다.

**Abstract** – Cesium carbonate was used as an adsorbent to capture carbon dioxide from gaseous stream of carbon dioxide, nitrogen, and moisture in a fixed-bed to obtain the breakthrough data of CO<sub>2</sub>. The deactivation model in the non-catalytic heterogeneous reaction systems is used to analyze the sorption kinetics among carbon dioxide, carbonate, and moisture using the experimental breakthrough data. The experimental breakthrough data are fitted very well to the deactivation model than the adsorption isotherm models in the literature.

**Key words:** Carbon Dioxide, Sorption, Breakthrough Curve, Deactivation Model, Cesium Carbonate

### 1. 서 론

화력발전소에서 배기가스의 배출량이 2,000 Nm<sup>3</sup>/h(CO<sub>2</sub>의 농도: 15%)와 같이 대량일 경우 산업적으로 가능한 공정으로서 고체흡착법이 알려져 있다[1]. 고체흡착법은 흡착제가 고체상이기 때문에 기체와 고체간 상분리가 쉽게 일어날 수 있어 조작이 간편하고, 고체와 기체의 반응과 생성된 고체에서 기체를 회수하는 탈착반응온도를 각각 조절함으로써 기체의 분리와 회수가 용이하고, 기체의 탈착반응으로부터 흡착제의 재생이 쉬우며, 액체에 의한 기체 흡수와 같이 추가 공정이 필요하지 않은 점 등의 장점이 있다. 그러나 고체 반응물과 기체와의 화학반응으로부터 생성되는 고체가 반응물과 복잡한 착화합물을 형성하기 때문에 이에 대한 반응메카니즘이 복잡하여 반응메카니즘이 결부된 반응속도론을 구하기가 용이하지 않다.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 같은 탄산염을 CO<sub>2</sub>의 분리 및 회수공정에 사용할 경우 반응생성물인 중탄산염(NaHCO<sub>3</sub> 또는 KHCO<sub>3</sub>)으로의

전환 반응에서 수분이 반응물 역할을 하기 때문에 화력발전소의 배출가스와 같이 수분을 함유한 배기가스를 처리할 경우 수분을 그대로 이용할 수 있는 특징이 있고, 배기가스의 온도가 200 °C 이하이기 때문에 CO<sub>2</sub>의 탈착공정에 필요한 열을 그대로 이용할 수 있어 화력발전소 배기가스에서 CO<sub>2</sub> 처리공정으로 적합하다[2, 3].

온실가스의 처리에 대한 중요성이 국제적으로 대두됨에 따라 CO<sub>2</sub>의 분리 및 회수에 관한 공정기술은 최근에 새로운 분리기술로서 주목을 받기 시작하였으나 탄산염에 의한 고체 흡착법에 대한 기초 또는 응용연구는 아직 초보단계에 있다. Li, Na, K, Rb, Cs[2-10] 등의 알칼리 금속 탄산염을 alumina gel[2], alumina[3], 활성탄[6-8], 실리카/alumina vermiculite[9] 등과 같은 다공질 물질에 지지하여 CO<sub>2</sub>의 흡착 효율이 증가되었다. Park 등은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[11] 또는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[12]와 같은 탄산염을 CO<sub>2</sub>의 고체흡착제로 사용하여 충전층에서 CO<sub>2</sub>의 흡착실험으로부터 측정된 CO<sub>2</sub>의 파과데이터를 사용하여 CO<sub>2</sub>와 수분에 의한 탄산염의 탄화반응속도론을 고찰하였다. 알칼리 금속 탄산염에 의한 CO<sub>2</sub>의 포집에 관한 연구는 대부분 충전층과 열전평으로 수행되었다[13, 14].

화학반응이 수반된 물질전달공정에서 반응속도론에 미치는 확산의

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sskim@cup.ac.kr

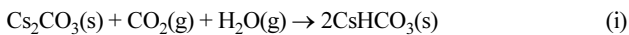
\*이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

영향을 고려하여야 하며[15], 비촉매의 불균일 기체-고체간 반응계에서 세공 내의 확산을 무시한 경우 가장 간단하고 많이 사용되는 모델[16-20]로서 수축핵 모델과 균일 모델이 있으며, 고체 반응물의 반응 활성도를 고려한 비활성 모델[21-24]이 있다.

본 연구에서는 알칼리 금속계 고체흡수제,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 가 충전된 충전층에서  $\text{CO}_2$ 의 흡수실험으로부터 측정한  $\text{CO}_2$ 의 과과데이터를 사용하여 반응/확산 모델(kinetic and diffusional model)과 비활성 모델(deactivation model)로부터  $\text{CO}_2$ 와 수분에 의한 충전물의 탄화반응속도론을 고찰하였다.

## 2. 이 론

$\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 와 같은 비다공질 고체 탄산염은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와 동일한 알칼리 금속으로 이루어져 있어 다음과 같이  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여 중탄산염이 생성된다고 가정하였다[2,3].



일반적으로 비촉매 불균일계 고체/기체간 반응의 반응속도론을 해석하기 위하여 확산/반응 모델(kinetic diffusional model)이 널리 사용되고 있으며, 반응물의 반응성저하를 고려할 경우에는 비활성 모델(deactivation model)을 사용한다. 본 연구에서는 확산/반응 모델과 비활성 모델을 사용하여 충전층에서 측정한  $\text{CO}_2$ 의 과과데이터와 비교하여 탄화반응의 반응속도론을 다음과 같이 고찰하였다.

고체와 기체와의 반응이 고체의 미반응핵(unreacted core)과 반응으로 소모된 부분(exhausted outer shell)과의 경계면에서 일어난다고 가정한 수축핵 모델[15]에서는 고체 반응물의 물질수지식을 다음과 같이 나타낸다.

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \frac{\rho_B}{M_B}\right) = 4\pi r_c^2 k_1 C_A \quad (1)$$

여기서  $k_1 = k_s C_w$

기체 경막에서의 물질전달과 입자내의 확산에 대한 저항을 무시할 수 있다고 가정하면 전화율( $x_B$ )은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$x_B = 1 - \left(1 - \frac{C_A k_1 M_B t}{R \rho_B}\right)^3 \quad (2)$$

여기서  $x_B$ 는 다음과 같이 정의한다.

$$x_B = \frac{w_o - w}{w} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3)$$

Evans와 Song[18], Samparh 등[19], 및 Ranade와 Evans[20]는 등온과정의 충전층에서 고체/기체간 불균일 반응계에 대한 물질수지식을 다음과 같이 제시하여 기체의 흐름 시간(stream time)에 대한 충전층 출구에서  $\text{CO}_2$ 의 농도를 구하여 과과곡선을 나타내었다.

$$f_{bed} \frac{\partial C_A}{\partial t} - u \frac{\partial C_A}{\partial z} = r_v \quad (4)$$

여기서  $r_v$ 는 반응기의 단위 부피당 A의 반응속도로서 다음 식과 같이 고체 반응물 B의 반응 전화율로 나타낼 수 있다.

$$r_v = -\frac{dC_B}{dt} = (1 - f_{bed}) C_{Bo} \frac{dx_B}{dt} \quad (5)$$

식 (5)에서  $dx_B/dt$ 는 기체의 본체 농도  $C_A$ 에 노출된 고체 B의 농도 변화속도이다.

식 (4)의  $f_{bed} \partial C_A / \partial t$ 가 다른 항보다 매우 적어 무시하면, 식 (4)와 (5)는 다음과 같이 정리된다.

$$-u \frac{\partial C_A}{\partial z} = (1 - f_{bed}) C_{Bo} \frac{dx_B}{dt} \quad (6)$$

식 (6)에서  $C_A$ 와  $z$ 를 각각  $a = C_A / C_{Ao}$ ,  $x = z / z_L$ 로 무차원화 하면 식 (5)와 (6)은 다음과 같다.

$$-\frac{da}{dx} = p_1 a (1 - p_2 a)^2 \quad (7)$$

여기서,  $p_1 = \frac{3k_1 W_o}{Q_g t R \rho_B}$ ,  $p_2 = \frac{C_{Ao} k_1 M_B t}{R \rho_B}$ ,  $x=0$ ,  $a=1$ 의 초기조건에서 식 (7)의 해는

$$\int_a^1 \frac{da}{p_1 a (1 - p_2 a)^2} = \int_0^1 dx = 1 \quad (8)$$

식 (7)과 (8)에서 반응시간에 대한  $\text{CO}_2$ 의 농도분포를 Simpson 방법과 Runge-Kutta 방법을 조합하여 구한다.

다공질 고체 반응에서 반응 기체의 확산속도가 매우 빠른 균일 모델[16]에서는 고체 내로 전달된 기체와 고체의 반응을 고려한 물질수지식은 다음과 같다.

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 C_A (1 - x_B) \quad (9)$$

등온과정에서 충전층의  $\text{CO}_2$  반응물에 대한 물질수지식 (6)에 식 (9)를 대입하면

$$-\frac{da}{dx} = p_3 a \exp(-p_4 a) \quad (10)$$

여기서,  $p_3 = \frac{W_o k_2}{Q M_B}$ ,  $p_4 = k_2 C_{Ao} t$

식 (10)을 변형하여 적분하면

$$\int_a^1 \frac{da}{p_3 a \exp(-p_4 a)} = 1 \quad (11)$$

식 (10)과 (11)에서 반응시간에 대한  $\text{CO}_2$ 의 농도분포를 Simpson 방법과 Runge-Kutta 방법을 조합하여 구한다.

Yasyerli 등[24]은 기체-고체 무촉매 반응으로 인하여 고체 생성물이 형성될 경우 고체 반응물의 표면에 형성되는 고체 생성물에 의해 확산 저항이 증가하여 반응속도가 감소하는 현상을 고체 반응물의 반응 활성의 저하로 해석한 비활성 모델을 제시하였다. 본 연구에서 취급하는 탄산염 고체와  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 반응하여 중탄산염 고체가 생성되는 기체-고체간 불균일반응에서 반응이 수반된 물질전달 메커니즘을 Yasyerli 등이 제안한 비활성 모델로서 해석하여 다음과 같이  $\text{CO}_2$ 의 과과곡선을 제시하였다.

탄산염이  $\text{CO}_2$ 와 반응하여 생성된 중탄산염이 기체인  $\text{CO}_2$ 가 반응물로 접근하는데 확산 저항을 증가시켜 탄산염과  $\text{CO}_2$ 의 반응속도가 감소한다고 가정하면 반응이 진행됨에 따라 탄산염 고체의 기공 구조, 활성표면적, 활성도에 큰 변화를 초래한다. 이와 같은 모든 변화는 고체 반응물의 활성도를 감소시킨다. 비활성 모델에서는

탄산염과 CO<sub>2</sub>의 반응으로 인하여 탄산염에 의한 CO<sub>2</sub> 포집(capture) 속도 감소에 영향을 미치는 이들 인자들을 활성화자로 연관시키고, 입자와 입자사이의 전달 효과를 무시하고 충전탑의 축방향 분산(axial dispersion)과 물질전달저항을 무시할 경우 등온과정과 준 정상상태에서 충전탑의 CO<sub>2</sub> 반응물에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$-Q \frac{dC_A}{dw} - k_o C_A \alpha = 0 \quad (12)$$

여기서  $k_o = k C_{w_o}$ 이다.

고체 반응물의 활성화도( $\alpha$ )의 속도를 다음과 같이 나타낸다.

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_d}{C_{A_o}} C_{A_o}^n \alpha^m \quad (13)$$

식 (13)에서 고체 반응물의 활성화도( $\alpha$ )의 속도가 A의 농도에 무관하고( $n=0$ ), 활성화도에 1차( $m=1$ )이면, 식 (13)의 적분은 다음과 같다.

$$\alpha = \exp(-k_d t) \quad (14)$$

식 (14)의  $\alpha$ 를 (12)에 대입하면,

$$a = \exp\left[-\frac{k_o w}{Q} \exp(-k_d t)\right] \quad (15)$$

한편, 식 (13)에서 고체 반응물의 활성화도의 속도가 A의 농도에 1차( $n=1$ ), 활성화도( $\alpha$ )에 1차( $m=1$ )이면,

$$a = \exp\left\{\frac{\left(1 - \exp\left[-\frac{k_o w}{Q} [1 - \exp(-k_d t)]\right]\right)}{1 - \exp(-k_d t)} \exp(-k_d t)\right\} \quad (16)$$

### 3. 실험

#### 3-1. 실험장치

Fig. 1의 내경 2 cm, 높이 30 cm의 파이프스로 제작한 충전층 반응기[12]에서 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> 및 수분(moist)의 존재 하에 CO<sub>2</sub>의 흡수실험을 행하였다. 반응기는 온도 조절기가 부착된 길이, 30 cm, 내경, 2 cm의 관형로(tubular furnace) 내에 설치하였으며, 충전층의 길이는 1.5~2.5 cm, 반응 온도는 50~80 °C이고, 반응기 외벽에 부착

한 열선(heating coil)과 반응기 내의 고체 반응물의 중간 부분에 각각 설치한 열전도대를 사용하여 반응온도를 조절하였으며, 반응기 내의 온도분포는 측정하지 않았다.

사용된 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 기체의 유량은 질량조절기(mass flow controller)를 사용하여 조절하였으며, CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 혼합 기체의 유량 범위는 6~30 cm<sup>3</sup>/min(25 °C에서 측정)이며, CO<sub>2</sub>의 농도는 2~12%로 변화시켰다. 물은 유속, 0.6~6 cm<sup>3</sup>/h 범위에서 미세주사기(micro syringe)를 사용하여 반응기로 주입하였다. 반응기 출구에서 나오는 기체(N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)의 유량은 비누막 유량계를 사용하여 측정하고, 농도는 기체크로마토그래프법(gas chromatography: GC)을 사용하여 측정하고 6-way valve를 사용하여 온라인으로 조작하였다. 유량조절기와 반응기, 미세주사기와 반응기 그리고 반응기와 GC 사이의 연결관에 가열테이프를 부착하여 기화된 수분의 응축을 방지하였다. 본 실험에 사용한 GC는 일본 Shimadzu 회사제품(GC 8A)이며 검출기(detector)는 열전도도(thermal conductivity) 검출기이며, 컬럼(column)은 직경 1/8 inch, 길이 10 ft의 Haysep D를 사용하고, 분석조건은 주입온도, 160 °C, 검출기 온도, 190 °C, He 기체의 유량은 25.7 cm<sup>3</sup>/min이었다. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 혼합기체에 대한 GC peak로부터 체류시간은 각각 0.867, 1.283, 2.037분이었다. 본 연구에서 사용한 충전 층은 박 등[12]이 사용한 것과 동일하다.

#### 3-2. 실험방법

일정량의 탄산염을 반응기내에 투입하고 고체 반응물의 위와 아래부분을 유리 섬유로서 지지한 후 반응기의 온도를 일정온도로 조절한다. 우회흐름(bypass flow)에서 일정유량과 농도로 조절된 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 혼합 기체와 물을 반응기로 주입한다. 흐름시간(stream time)이 경과함에 따라 반응기 출구에서 기체 농도와 유량을 측정하여 CO<sub>2</sub>의 파과곡선 실험값을 구하는데 사용한다. 매 실험조건마다 3회 반복하여 실험하였으며, 각 모델에서 구한 반응속도상수 값은 반복실험으로 얻어진 값을 평균하였다.

#### 3-3. 재료

CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 가스는 순도 99.9% 이상(하나가스)의 가스를 사용하였다. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Junsei Chem. Co., Ltd.)는 시약급이며, 입자의 크기( $d_p$ )는 체 분석법(sieve analysis), 밀도( $\rho_B$ )는 ethanol 액체로 구성된 비중병, 고정층에서 입자간 기공률( $f_{bed}$ )은 매스 실린더(mass cylinder)를 사용하여 측정하였으며,  $d_p=218.36 \mu\text{m}$ ,  $\rho_B=1,773 \text{ kg/m}^3$ ,  $f_{bed}=0.79$ 이었다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4-1. CO<sub>2</sub>의 파과자료에 의한 모델의 비교

CO<sub>2</sub>의 탄화반응을 수반한 물질전달 메카니즘의 해석에 적합한 모델을 선정하기 위하여 다음과 같은 대표적인 실험조건에서 CO<sub>2</sub>의 파과데이터를 측정하였다. 흡수온도, 60 °C, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량, 1.5 g, N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체의 유량은 각각 86.57 cm<sup>3</sup>/min, 물의 유량은 2.98 cm<sup>3</sup>/h, CO<sub>2</sub>의 농도는 1.46%로 조절하였다. 반응시간에 따라 충전층 출구에서 유출되는 CO<sub>2</sub>의 농도를 측정하여 CO<sub>2</sub>의 파과자료를 구하였으며, 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 흡착시간이 증가함에 따라 충전층 출구에서 유출되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 증가하였다. 이로부터 흡착시간이 경과함에 따라 CO<sub>2</sub>의 흡착량이 감소함을 알 수 있다.

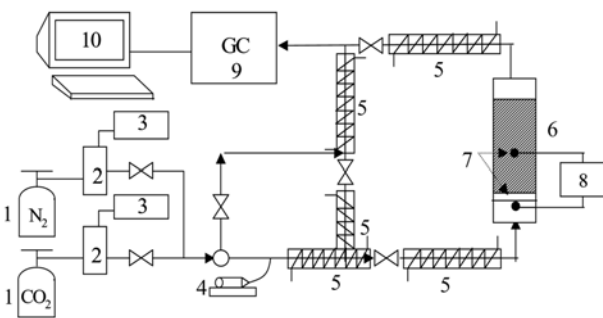


Fig. 1. Schematic flow diagram of a fixed bed apparatus.

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Gas bomb             | 6. Packed column          |
| 2. Mass flow controller | 7. Temperature probe      |
| 3. Flow indicator       | 8. Temperature controller |
| 4. Micro syringe        | 9. GC(gas chromatography) |
| 5. Heating lines        | 10. Personal computer     |

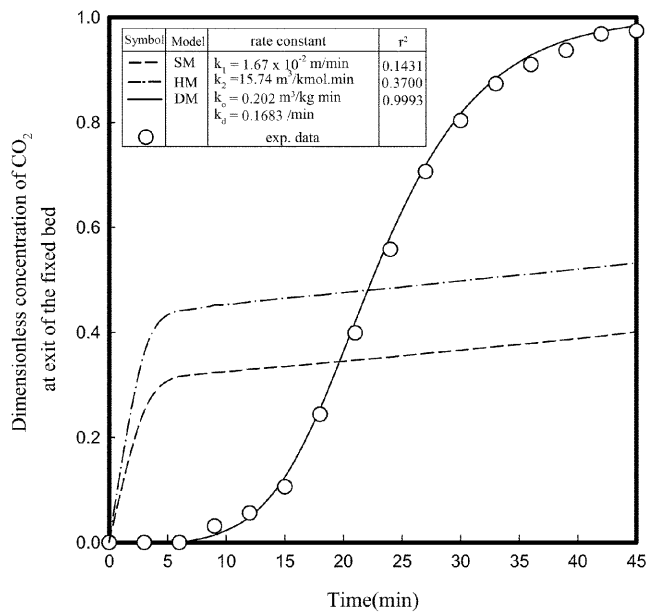


Fig. 2. Breakthrough curves of  $\text{CO}_2$  in the fixed bed ( $Q_g=10 \text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $Q_w=2.98 \text{ cm}^3/\text{h}$ ,  $y_A^*=0.1135$ ,  $W_o=1.5 \text{ g}$  and  $60^\circ\text{C}$ ; SM=Shrinking-core model, HM=Homogeneous model, DM=Deactivation model).

수축핵 모델에서  $\text{CO}_2$ 의 파과자료를 산출하기 위하여 주어진 반응시간에서 4th order Runge-Kutta 방법을 사용하여 식 (7)의 수치 해로부터 충전층 각 위치에서  $\text{CO}_2$ 의 농도를 구하고, 이들 농도분포를 사용하여 식 (8)의 좌변을 Simpson 방법으로 적분하여 적분값이 1을 만족하는  $k_1$ 을 구하였다. 이로부터  $\text{CO}_2$ 의 파과데이터를 산출하였다. 균일 모델에서는 수축핵 모델에서 행한 동일한 과정으로서 Simpson 방법과 Runge-Kutta 방법을 조합하여 구한 식 (10)의 수치 해로부터  $k_2$ 와  $\text{CO}_2$ 의 파과자료를 산출하였다.

비활성 모델에서  $\text{CO}_2$ 의 파과데이터는 식 (16)에서 산출하여 비선형최소자승법을 이용하여 측정값에 가장 접근할 수 있는  $k_o$ 와  $k_d$ 를 구하였다. 이상과 같은 방법을 사용하여  $k_1=1.67 \times 10^{-2} \text{ m/min}$ ,  $k_2=15.74 \text{ m}^3/\text{kmol} \cdot \text{min}$ ,  $k_o=0.202 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot \text{min}$ ,  $k_d=0.1683 \text{ min}^{-1}$ 이었다. 이들  $\text{CO}_2$ 의 파과데이터를 Fig. 2에 나타내었다. 비활성모델에서 구한  $\text{CO}_2$ 의 파과데이터는 상관관계계수 0.9993으로서 측정값에 잘 접근한 반면, 수축핵 모델과 균일 모델에서 파과데이터는 상관관계계수가 각각 0.1431과 0.3700으로서 측정값과 큰 차이를 나타내었으며 흡착시간이 경과함에 따라 농도 변화가 큰 차이가 없었다.

이상과 같이  $\text{CO}_2$ 와 수분에 의해 반응한  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 의 탄화반응으로부터 얻어진  $\text{CO}_2$ 의 파과데이터가 비활성 모델에 적합한 것은 비활성 모델에서는 반응물의 입자표면에  $\text{CsHCO}_3$ 가 생성되어 반응물의 입자구조와 동공(pore)의 형상이 달라짐으로써 반응물의 반응성이 감소하는 현상을 고려한 반면, 수축핵 모델과 균일 모델에서는 반응물의 반응성이 일정하게 유지한 결과로 해석된다.

이와 같은 결과를 검증하기 위하여 SEM 분석을 통해 입자의 성상변화와 반응진행에 따른 생성물의 존재유무를 알아보았다.  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 의 탄화반응으로 생성된  $\text{CsHCO}_3$  시약은 구할 수가 없어 탄산염과 생성물만을 Fig. 3의 (a)와 (b)에 나타내었다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 (a)에서는 균일한 동공 구조를 나타낸 반면, (b)에서는 (a)에서의 형상과 다르게 나타난 것으로 보

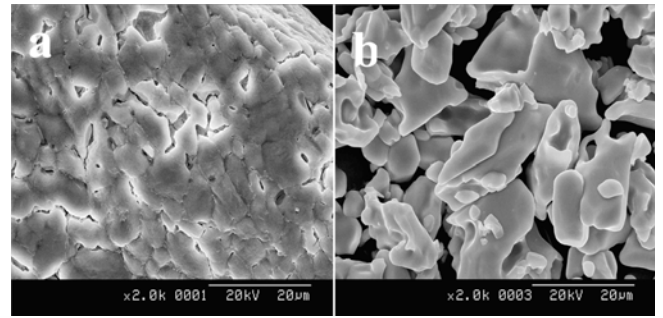


Fig. 3. SEM image patterns of the surface of the solid (a:  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , b: product of  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  carbonation).

아  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{CsHCO}_3$ 가 섞여 있는 것으로 사료된다.

#### 4-2. $\text{CO}_2$ 와 $\text{N}_2$ 의 혼합기체의 유량 변화

$\text{CO}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 혼합기체(이하 혼합기체라 칭함)의 유량 변화가  $\text{CO}_2$ 의 파과곡선에 미치는 영향을 고찰하였다.

혼합기체에서  $\text{CO}_2$ 의 농도가 일정할 경우 혼합기체의 유량을 변화시키면 충전층 입구에서 수분의 농도도 동시에 변하기 때문에 충전층 입구에서 수분의 농도를 일정하게 유지할 필요가 있다.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  및 수분의 물질수지식을 사용하여 주어진 혼합기체의 유량에서 물의 유량을 산출하여 충전층에 주입하였다.

혼합기체에서  $\text{CO}_2$ 의 농도, 12%,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 의 주입량, 1.5 g, 반응온도,  $60^\circ\text{C}$ 의 실험조건을 대표적으로 하여 혼합기체의 유량을  $6\sim 20 \text{ cm}^3/\text{min}$  범위에서  $\text{CO}_2$ 의 수축반응을 행하여 작성한  $\text{CO}_2$ 의 파과곡선을 반응시간 변화에 대해 Fig. 4에 도시하였다. 아울러 충전층에 주입하는 물의 유량도 제시하였다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 기체의 유량이 증가함에 따라  $\text{CO}_2$ 의 파과곡선을 보다 짧은 시간 쪽으로 이전시켰다. 이는 유량이 증가함에 따라 충전층 내에서  $\text{CO}_2$ 의 체류시간이 감소하여 반응 전

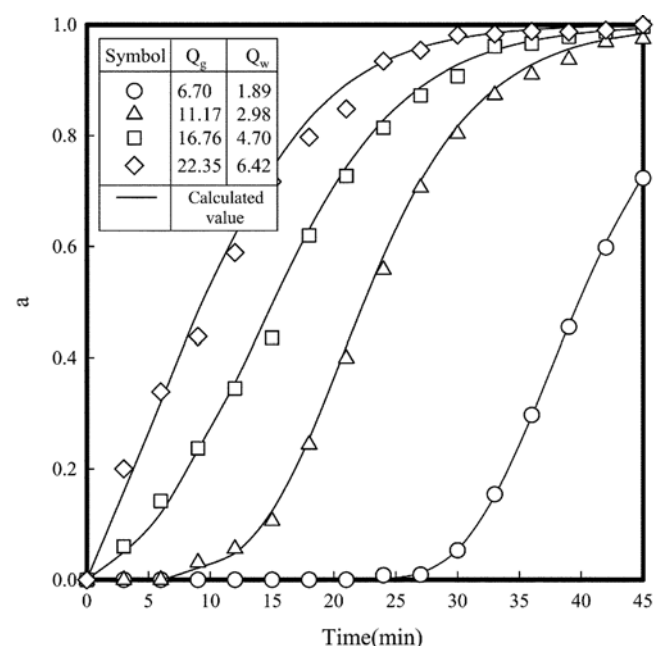


Fig. 4. Effect of the flow rate of mixture of  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  on the breakthrough curves of  $\text{CO}_2$  at  $W_o=1.5 \text{ g}$  and  $60^\circ\text{C}$ .

Table 1. Rate parameters for various experimental conditions at 60 °C

$Q_g$ (cm <sup>3</sup> /min)	$Q_w$ (cm <sup>3</sup> /h)	$w_o$ (g)	$y_A$ (-)	$k_o \times 10^2$ (m <sup>3</sup> /kg·min)	$k_d$ (1/min)	$r^2$
6.70	1.89	1.5	0.1186	1.322	0.1507	0.9999
11.17	2.98	1.5	0.1135	1.303	0.1683	0.9993
16.76	4.70	1.5	0.1185	1.320	0.1576	0.9983
22.45	6.42	1.5	0.1204	1.311	0.1703	0.9964
33.64	0.6	1.5	0.0212	1.315	0.1509	0.9928
23.58	1.0	1.5	0.0303	1.308	0.1576	0.9976
5.81	1.7	1.5	0.1217	1.313	0.1534	0.9996
11.17	2.98	0.5	0.1163	1.303	0.1653	0.9972
11.17	2.98	0.8	0.1135	1.314	0.1716	0.9982
11.17	2.98	1.1	0.1141	1.307	0.1605	0.9986
11.17	2.98	2.0	0.1141	1.312	0.1576	0.9995

화율이 감소한 결과이다. CO<sub>2</sub>의 파과곡선 계산값이 측정값에 가장 접근할 수 있는 매개변수를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 이들 매개변수는 상관관계 계수가 0.996 이상이었으며,  $k_o$ 와  $k_d$ 가 큰 차이 없이 대등하였다.

#### 4.3. 물의 유량 변화

물의 유량이 CO<sub>2</sub>의 파과곡선에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량, 1.5 g, 반응온도, 60 °C의 실험조건을 대표적으로 하여 혼합 기체의 주어진 유량에서 물의 주입 유량을 0.6~3 cm<sup>3</sup>/h 범위에서 변화시켜 충전층 출구에서 유출되는 CO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였으며, 이로부터 구한 파과곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

4.2절에서와 같이 물의 유량 변화에 대해 충전층 입구에서 CO<sub>2</sub>의 농도를 일정하게 유지하기 위하여 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 수증기의 물질수지식을 사용하여 혼합기체의 유량과 CO<sub>2</sub>의 농도를 조절하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 물의 유량이 증가함에 따라 유출되는 CO<sub>2</sub>의 농도는 감소하여 파과곡선은 오른쪽 방향으로 이동하였다. 이러한 현상은 반응 (i)에서 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

에 의한 CO<sub>2</sub>의 수착반응을 나타낸 바와 같이 수분의 증가에 대하여 반응 전화를 증가의 일반적 경향의 결과로 판단되며, Hirano 등 [5]의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 기체-고체 불균일계에서 수분의 실험 결과와 같은 경향이였다. 식 (16)으로부터 산출한 CO<sub>2</sub>의 파과곡선이 상관관계 계수 0.993 이상으로 측정값에 잘 접근하는 반응상수 매개변수를 얻을 수 있었으며, 그 값들을 Table 1에 나타내었다. 수분의 첨가량이 증가함에 따라  $k_o$ 는 증가한 반면,  $k_d$ 는 큰 차이 없이 대등하였다.

#### 4.4. Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 첨가량 변화

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량의 변화가 CO<sub>2</sub>의 파과곡선에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 흡수온도, 60 °C, 혼합기체의 유량, 10 cm<sup>3</sup>/min, CO<sub>2</sub>의 농도, 12%, 물의 유량 2.98 cm<sup>3</sup>/h의 실험조건을 대표적으로 하여 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량을 0.5~2.0 g 범위에서 변화시켜 충전층의 출구에서 CO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였다. 이로부터 CO<sub>2</sub>의 파과곡선을 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량이 증가함에

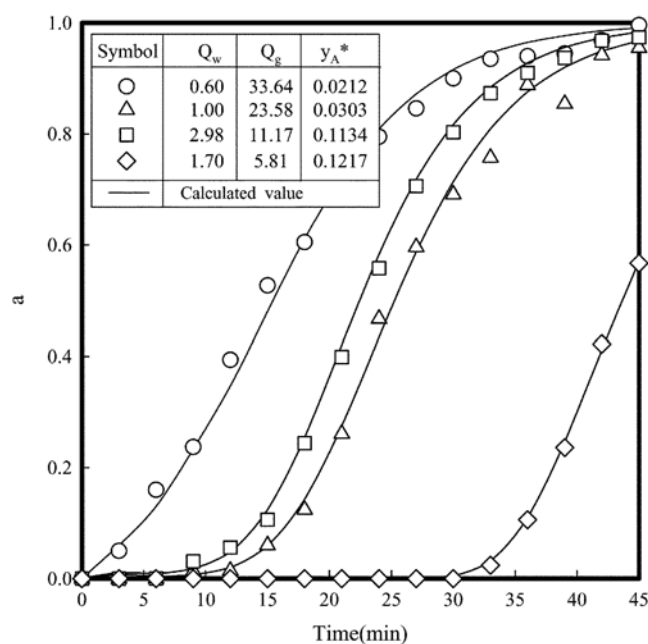


Fig. 5. Effect of the flow rate of water on the breakthrough curves of CO<sub>2</sub> at  $w_o=1.5$  g and 60 °C.

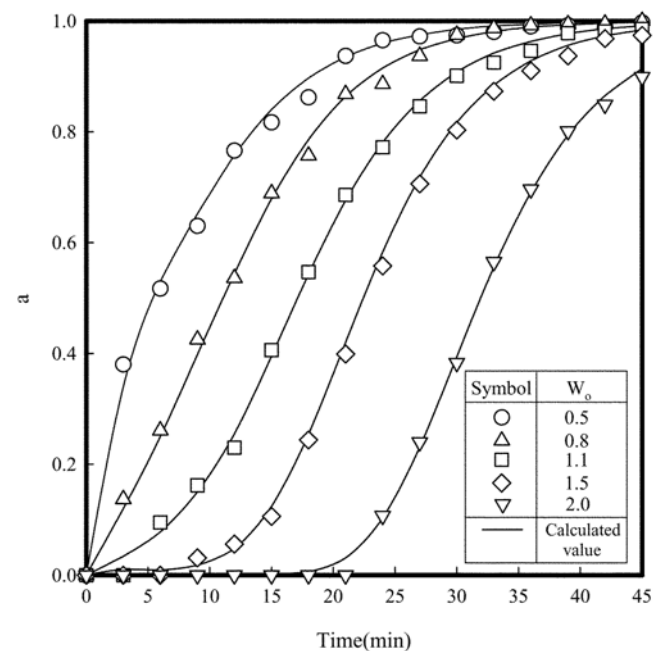


Fig. 6. Effect of the amount of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the breakthrough curves of CO<sub>2</sub> at  $Q_g=10$  cm<sup>3</sup>/min,  $Q_w=2.98$  cm<sup>3</sup>/h, and 60 °C.

따라 CO<sub>2</sub>의 파과곡선은 오른쪽으로 이동하였다. 이 결과는 4-3절에서 설명한 것과 같이 흡수제가 반응물이기 때문이다. 식 (16)으로부터 산출한 CO<sub>2</sub>의 파과곡선이 상관관계 계수 0.997 이상으로 측정값에 잘 접근하는 반응상수 매개변수를 얻을 수 있었으며, 그 값들을 Table 1에 나타내었다.  $k_o$ 와  $k_d$ 는 큰 차이 없이 대등하였다.

#### 4.4. 반응온도의 변화

반응온도가  $k$ 와  $k_d$ 에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 주입량, 1.5 g, N<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체의 유량, 10 cm<sup>3</sup>/min,과 CO<sub>2</sub>의 농도 12%, 물의 유량, 2.98 cm<sup>3</sup>/h의 대표적인 실험조건에서 반응온도를 50~80 °C로 변화시켜 CO<sub>2</sub>의 흡수실험을 행하여  $k_o$ 와  $k_d$ 를 구하였다.  $k$ 는 식 (12)에서 정의한  $k_o=kC_{w0}$ 로부터 구하였다. 반응온도 변화에 대한  $k$ 와  $k_d$ 의 Arrhenius 플롯을 Fig. 7과 8에 각각 나타내었다.

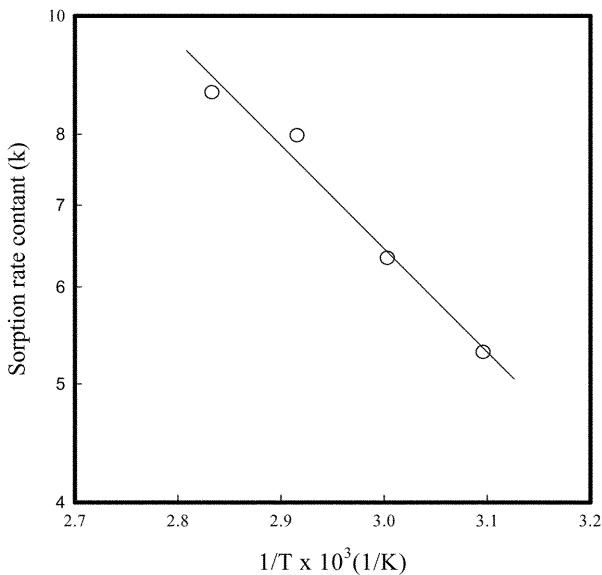


Fig. 7. Arrhenius plots of  $k$  at  $Q_g=10$  cm<sup>3</sup>/min,  $Q_w=2.98$  cm<sup>3</sup>/h,  $W_o=1.5$  g, and  $y_A=0.12$ .

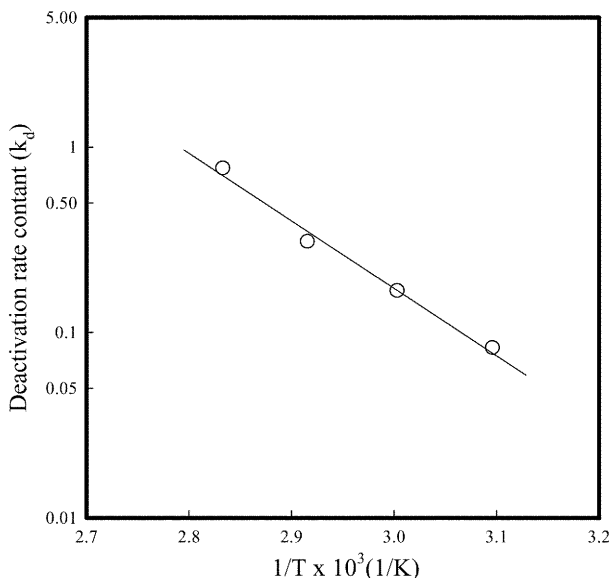


Fig. 8. Arrhenius plots of  $k_d$  at  $Q_g=10$  cm<sup>3</sup>/min,  $Q_w=2.98$  cm<sup>3</sup>/h,  $W_o=1.5$  g, and  $y_A=0.12$ .

플롯은 직선을 잘 만족하였으며, 직선의 기울기와 절편으로부터 반응속도 매개변수의 빈도수와 활성화 에너지를 구하여 다음과 같은 실험식을 구하였다.

$$k = 2.184 \times 10^5 \exp(-0.159/RT) \quad (17)$$

$$k_d = 1.189 \times 10^{10} \exp(-0.682/RT) \quad (18)$$

## 5. 결 론

내경 2 cm, 높이 30 cm의 파이렉스 관형반응기에 설치한 충전층을 사용하여 실험조건(흡착온도; 50~80 °C, CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합기체의 유량; 6~30 cm<sup>3</sup>/min, 물의 유량; 0.6~6 cm<sup>3</sup>/h, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 주입량; 0.5~2.0 g)에서 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>에 의한 CO<sub>2</sub>의 수착반응실험을 행하여 CO<sub>2</sub>의 파과곡선을 측정하였다. CO<sub>2</sub>의 파과데이터를 수축핵 모델, 균일 모델 및 비활성 모델에 적용하여 탄산염에 의한 CO<sub>2</sub>의 수착반응이 수반된 고체-기체간 불균일 반응을 각각 해석하였으며, 이들 모델의 비교로부터 탄산염에 의한 CO<sub>2</sub>의 수착반응해석에 적합한 모델은 비활성 모델로 나타났다. 비활성 모델의 흡착반응속도상수와 비활성속도상수의 온도의존성을 고찰하였다.

## 사용기호

- $C_i$  : concentration of species  $i$  in the gas phase [kmol/m<sup>3</sup>]
- $f_{bed}$  : bed voidage
- $k$  : initial second-order sorption rate constant in deactivation model [m<sup>6</sup>/kmol·kg·min]
- $k_d$  : deactivation rate constant [1/min]
- $k_o$  : initial sorption rate constant in deactivation model [m<sup>3</sup>/kg·min]
- $k_1$  : first-order reaction rate constant in shrinking-core model [m<sup>4</sup>/kmol·min]
- $k_2$  : second-order reaction rate constant in homogeneous model [m<sup>3</sup>/kmol·min]
- $k_s$  : surface reaction rate constant [m/min]
- $M_B$  : molecular weight of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [kg/kmol]
- $r_c$  : radius of shrinking unreacted core [m]
- $r_v$  : reaction rate of CO<sub>2</sub> per unit volume of the fixed bed [kmol/m<sup>3</sup>·min]
- $R$  : radius of solid B [m]
- $Q_g$  : volumetric flow rate of gaseous mixture [cm<sup>3</sup>/min]
- $t$  : adsorption time [min]
- $T$  : adsorption temperature [K]
- $u$  : superficial velocity of gaseous mixtures [m/min]
- $x_B$  : reaction conversion of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- $W$  : weight of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [kg]
- $z$  : axial coordinate in fixed bed [m]

## 그리스 문자

- $\alpha$  : activity of solid sorbent
- $\rho_B$  : density of Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [kg/m<sup>3</sup>]

## 아래첨자

- A : CO<sub>2</sub>

B :  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$   
 o : initial value  
 w : moisture

## 감 사

본 연구는 부산가톨릭대학교 연구비에 의해 수행되었으며, 손영식의 장학금을 주신 부산대학교 Brain Korea 21 사업단에 감사드립니다. 영예로운 정년을 맞이하시는 박상옥선생님의 정년퇴임을 축하드리며 내내 건강하시길 기원합니다.

## 참고문헌

1. Aresta, M., *Carbon Dioxide Recovery and Utilization*, Kluwer Academic Pub., Boston(2003).
2. Fuchs, W. and Syosett, N. T., "Method of Removing Carbon Dioxide and Water from Air," *U. S. Patent*, 3,511,595(1970).
3. Gidaspow, D. and Onischak, M., "Process for Regenerative Sorption of  $\text{CO}_2$ ," *U. S. Patent*, 3,865,924(1975).
4. Hirano, S., Shigomoto, N., Yamada, S. and Hayashi, H., "Cyclic Fixed-bed Operations over  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -on-carbon for the Recovery of Carbon Dioxide Under moist Conditions," *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **68**, 1030-1035(1995).
5. Hayashi, H., Taniuchi, H. J., Furuyashiki, N., Sugiyama, S., Hirano, S., Shigemoto, N. and Nonaka, T., "Efficient Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gases of Coal-fired Power Plants by Cyclic Fixed-bed Operations over  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -on-carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 185-194(1998).
6. Shigemoto, T., Sugiyama, S. and Hayashi, H., "Bench-scale  $\text{CO}_2$  Recovery from Moist Flue Gases by Various Alkali Carbonates Supported on Activated Carbon," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38**, 711-717 (2005).
7. Okunev, A. G., Sharnov, V. E., Aristov, Y. I. and Parmon, V. N., "Sorption of Carbon Dioxide from Wet Gases by  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -in-Porous Matrix: Influence of the Matrix Nature," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **71**, 355-362(2004).
8. Ball, M. C., Strachan, A. N. and Strachan, R. M., "Thermal Decomposition of Solid Wegschiderite,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{NaHCO}_3$ ," *J. Chem. Faraday Trans.*, **87**, 1911-1914(1991).
9. Ball, M. C., Clarke, R. A. and Strachan, A. N., "Investigation of the Formation of Wegschiderite,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{NaHCO}_3$ ," *J. Chem. Faraday Trans.*, **87**, 3683-3686(1991).
10. Ball, M. C., Snelling, C. M., Strachan, A. N. and Strachan, R. M., "Thermal Decomposition of Solid Sodium Sesquicarbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ," *J. Chem. Faraday Trans.*, **88**, 631-636 (1992).
11. Park, S. W., Sung, D. H., Choi, B. S., Lee, J. W. and Kumazawa, H., "Carbonation Kinetics of Potassium Carbonate by Carbon Dioxide," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 522-530(2006).
12. Park, S. W., Choi, B. S. and Lee, J. W., "Breakthrough Data Analysis of Adsorption of Toluene Vapor in a Fixed-bed of Granular Activated Carbon," *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 2221-2233(2007).
13. Hoffman, J. S. and Pennline, H. W., "Study of Regenerable Sorbents for  $\text{CO}_2$  Capture," *J. Energy & Environ. Res.*, **1**, 90-100 (2001).
14. Green, D. A., Turk, B. S., Gupta, R. P., McMichael, W. J., Harrison, D. P. and Liang, Y., "Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using Dry Regenerable Sorbents," *Quarterly Technical Progress Report*, Louisiana State University(2003).
15. Doraiswamy, L. K. and Sharma, M. M., *Heterogeneous Reactions*, vol.1, John Wiley & Sons, Inc., New York(1984).
16. Ishida, M. and Wen, C. Y., "Comparison of Kinetics and Diffusional Models for Solid-gas Reactions," *AIChE J.*, **14**, 311-317 (1968).
17. Ramachandran, P. A. and Kulkarni, B. D., "Approximate Analytical Solution to Gas-solid Noncatalytic Reaction Problem," *Ind. Eng. Chem. Res. Process Design Develop.*, **19**, 717-719(1980).
18. Evans, J. W. and Song, S., "Application of a Porous Pellet Model to Fixed, moving, and Fluidized Bed Gas-solid Reactors," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**, 146-152(1974).
19. Sampath, B. S., Ramachandran, P. A. and Hughes, R., "Modeling of Non-catalytic gas-solid Reactors-II. Transient Simulation of a Packed Bed Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 135-143(1975).
20. Ranade, M. G. and Evans, J. W., "The Reaction Between a Gas and a Solid in a non Isothermal Packed Bed: Simulation and Experiments," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **19**, 118-123(1980).
21. Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John & Wiley, NewYork(1984).
22. Suzuki, M., *Adsorption Engineering*, Kodansha Ltd., Tokyo(1990).
23. Orbey, N., Dogu, G. and Dogu, T., "Breakthrough Analysis of Non-catalytic solid-gas Reaction: Reaction of  $\text{SO}_2$  with Calcine Dimestone," *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 314-318(1982).
24. Yasyerli, S., Dogu, T., Dogu, G. and Ar, I., "Deactivation Model for Textural Effects on Kinetics of Gas-solid Non-catalytic Reactions; Char Gasification with  $\text{CO}_2$ ," *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2523-2528(1996).