

## 아민 함침 성형 제올라이트 흡착제를 이용한 이산화탄소 분리

홍미소 · Sharma Pankaj · 정운호 · 박성열 · 박소진<sup>\*,†</sup> · 백일현<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원  
305-343 대전시 유성구 가정로 152  
\*충남대학교 바이오응용화학부  
305-764 대전시 유성구 대학로 99  
(2011년 9월 17일 접수, 2011년 10월 8일 채택)

## Separation of Carbon Dioxide Using Pelletized Zeolite Adsorbent with Amine Impregnation

Mi So Hong, Sharma Pankaj, Yun Ho Jung, Sung Youl Park, So Jin Park<sup>\*,†</sup> and Il Hyun Baek<sup>†</sup>

Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yeseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of chemical engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 17 September 2011; accepted 8 October 2011)

### 요 약

MEA(monoethanolamine)와 PZ(piperazine)를 함침한 성형 제올라이트 13X 흡착제를 이용하여 연소배가스 중 이산화탄소를 분리하고자 하였다. 이를 위해 MEA, PZ를 각각 30, 50, 70 wt%로 성형 제올라이트에 함침하였다. 함침된 성형 제올라이트 13X 흡착제에 대한 물성 평가를 위해 XRD, FT-IR, BET를 이용하였다. 이산화탄소 분리특성을 조사하기 위하여, 성형 제올라이트, MEA 함침 성형 제올라이트, PZ 함침 성형 제올라이트에 대하여 25, 50, 75 °C에서 흡착능을 조사하였다. 아민 함침 성형 제올라이트 흡착제는 온도가 증가할수록 흡착능은 감소한다. 최종적으로 연소배가스의 배출온도인 50 °C에서 흡착능을 비교할 때, PZ가 함침된 성형 제올라이트는 성형 제올라이트보다 1.8배 그리고 MEA 함침된 성형 제올라이트보다 20배 이상의 이산화탄소 흡착능을 보였다.

**Abstract** – In order to separate of carbon dioxide in the combustion exhaust gas, monoethanolamine (MEA) and piperazine (PZ) impregnated zeolite 13X adsorbents were used. A series of adsorbents were synthesized by impregnating 30, 50 and 70 wt% of MEA and PZ respectively on zeolite 13X pellet. XRD, FT-IR and BET were used to characterize the properties of impregnated pelletized zeolite 13X adsorbents. In order to investigate the separation characteristics of carbon dioxide, zeolite pellet, MEA impregnated zeolite and PZ impregnated zeolite pellet were investigated at 25, 50 and 75 °C. Amine impregnated pelletized zeolite adsorbent has shown that adsorption decreases with increasing temperature. Finally, the carbon dioxide adsorption capacity when emission temperature of the combustion exhaust gas, PZ impregnated zeolite pellet was 1.8 times than zeolite pellet as well as 20 times than MEA impregnated zeolite pellet.

Key words: Zeolite, Carbon Dioxide, Adsorption, Mono Ethanol Amine, Piperazine

### 1. 서 론

이산화탄소는 온실가스의 80% 이상 차지하는 지구 온난화의 주요 원인이며, 산업화 증가와 함께 지속적인 화석연료 사용의 증가로 인해 대기 중의 이산화탄소 농도가 급격히 증가하고 있다[1,2]. 이산화탄소 배출을 줄일 수 있는 방안으로 에너지 절약 기술, 신재생에너지, 비탄소 에너지원이 이용될 수 있다. 그러나 대량 배출되는 이산화탄소를 줄이기 위한 방법 중 하나로 이산화탄소 포집 및 저장 기술(CCS, Carbon Dioxide Capture and Storage)이 대두되고 있다[3].

현재 이산화탄소 포집, 분리하는 기술에는 막분리법, 흡수법, 흡착법이 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그 중 흡착법

은 기체와 고체 표면에서 분자 사이의 친화력에 의해 선택적으로 분리하는 것으로, 조작이 간편하고 유지 보수 및 에너지 요구량이 낮으며, 공정의 특성에 따라 다양한 흡착제를 적용할 수 있는 장점이 있다[4,5]. 흡착제의 종류에 따라 이산화탄소 분리 효율이 크게 좌우되며[6], 사용되는 흡착제로는 활성탄, 알루미늄 산화물, 제올라이트, 탄소 분자체, 중공성 실리카 등이 있다[7]. 그 중 제올라이트는 혼합물을 구성하고 있는 분자들의 크기, 모양 또는 특성에 따라 흡착하기 때문에 분자체라고 불리기도 하며 높은 흡착력을 가지고 있을 뿐만 아니라 선택성이 높아 이산화탄소를 분리하기 위한 용도로 사용되어 왔다[8]. 그러나 제올라이트와 같은 고체 흡착제는 물리적 특성에 의하여 이산화탄소를 분리함으로써 흡수 성능에 한계가 있으므로 이를 극복하기 위하여 흡수능이 높은 아민 기반의 흡수제를 함침하는 연구가 수행되어 왔다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ihbaek@kier.re.kr or sjpark@cnu.ac.kr

국외에서는 Xu 등[9]은 MCM-41 실리카에 polyethyleneimine (PEI)을 함침시켜 “molecular basket”라는 흡착제를 제조하고, 이산화탄소 흡착량을 측정해 본 결과 75 °C에서 2.6 mmol/g를 얻었다. 또한 Chatti 등[10]은 제올라이트 13X에 monoethanolamine(MEA)을 함침한 후 이산화탄소 흡착능을 측정한 제올라이트 13X와 제올라이트 13X/MEA가 각각 37 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent, 49 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent 이라는 값을 얻었다. Diogo 등[11]은 활성탄과 제올라이트 13X에 monoethanolamine(MEA), triethanolamine(TEA)를 함침한 후 온도와 압력에 따라 이산화탄소 흡착능을 조사하였다. 그 중 제올라이트 13X에 MEA 50%를 함침한 후 이산화탄소 흡착량을 측정한 결과 온도가 증가할수록 흡착량은 감소하고, 압력이 높을수록 흡착량이 증가하는 것을 확인하였다. 국내에서는 박예원 등[12]이 MEA가 함침된 메조포러스 흡착제를 이용하여 이산화탄소 흡착연구를 하였으며, MEA를 함침한 MCM-41 흡착제는 40 °C에서 57.1 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent의 흡착능을 보였다.


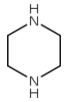
아민 함침 흡착제 연구는 주로 분말 형태를 사용하여 이산화탄소 흡착능에 대한 연구가 수행되어 왔다. 실제 공정에서는 성형화된 흡착제를 이용하고 있으나 이에 대한 연구는 미미한 수준이다. 또한 이산화탄소를 분리하기 위하여 사용되어 온 아민 흡수제에 있어서 Piperazine(PZ)류는 고리형 아민 구조 물질로서 이산화탄소와의 반응속도가 MEA 보다 10배나 빠르기 때문에 3급 아민의 흡수 속도를 향상시키기 위해 혼합제로 사용되어 왔다. 따라서 본 연구에서는 성형 흡착제 제올라이트를 이용하여 MEA와 PZ 함침된 제올라이트 13X 성형 흡착제를 제조하고 이에 대한 특성 분석 및 이산화탄소 흡착능을 파악하고자 하였다. MEA, PZ 함침 농도는 30, 50, 70 wt%로 함침한 후 XRD, FT-IR, BET를 사용하여 특성을 분석하였다. 열중량분석기를 이용하여 MEA와 PZ 함침된 성형 제올라이트 13X 흡착제에 대한 이산화탄소 흡착능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

흡착제로 사용된 물질은 제올라이트 13X(Sigma-Aldrich CO., Cylindrical pellet)이며, 성형 제올라이트 13X의 함침에는 Monoethanolamine (Samchun pure chemical CO., 99.0%), Piperazine(Samchun pure chemical CO., 99.0%)를 사용하였다. 함침시 methyl alcohol(Samchun pure chemical CO., 99.5%)과 Distilled Water를 용매로 사용하였다. MEA와 PZ 물질의 구조 및 특성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of MEA and PZ

	Monoethanolamine (MEA)	Piperazine (PZ)
Molecule structure		
Molecular formula	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>
Molar mass	61.08 gmol <sup>-1</sup>	86.14 gmol <sup>-1</sup>
Boiling point	176 °C	145-146 °C
Melting point	—	108-112 °C
Polar surface area	46.25 Å <sup>2</sup>	24.06 Å <sup>2</sup>
Density	0.974 g/cm <sup>3</sup>	0.874 g/cm <sup>3</sup>
Enthalpy of vaporization	47.428 kJ/mol	38.624 kJ/mol

### 2-2. 제올라이트 13X 펠렛에 MEA, PZ 함침

성형 제올라이트에 아민을 함침하기 위하여 아민 수용액을 제조하였으며, 아민 수용액과 성형 제올라이트를 rotary evaporator에 넣은 후 아민을 성형 제올라이트에 함침하였다. 함침 후 25 °C에서 4시간 자연 건조 후 진공오븐에서 MEA로 함침된 성형 제올라이트 13X는 70 °C에서, PZ로 함침된 성형 제올라이트 13X는 100 °C에서 24시간 동안 강제 건조하였다. 이때의 함침량은 다음과 같은 식 (1)에 의해 계산되었다[12]. M<sub>1</sub>은 MEA, PZ를 의미하며 M<sub>2</sub>는 성형 제올라이트 13X를 나타낸다.

$$\text{함침량}(\%) = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times 100 \quad (1)$$

### 2-3. 특성분석 방법

성형 제올라이트 13X와 MEA, PZ 함침된 성형 제올라이트 13X 흡착제의 물리적, 화학적 특징을 파악하고자 하였다. 흡착제인 성형 제올라이트 13X의 화학구조를 알아보기 위해 XRD(x-ray diffractometer, rigaku Co., M/N: D/MAX 2500H)를 이용하여 측정하였다. FT-IR (fourier transform infrared spectroscopy, Thermo electron Co., M/N: NICOLET 6700)을 이용하여 MEA, PZ 함침한 성형 제올라이트 13X의 특성을 500~4,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다. 또한 Surface area analyzer(Micromeritics Co., M/N: Tristar™ II 3020 V1.03)를 사용하여 시료에 대해 비표면적 및 기공분포곡선을 측정하였다. 불순물을 제거하기 위해 150 °C, 2시간 전처리를 하였으며, 전처리 후 질소를 이용하여 흡탈착 특성을 분석하였다. 분석 후 시료의 비표면적을 계산하기 위해 BET(brunauer-emmett-teller)[13]을 사용하였고, 기공분포 곡선은 BJH(barret, joyner and halenda)[13]을 이용하였다.

### 2-4. 이산화탄소 흡착실험

30, 50, 70 wt%로 함침된 MEA와 PZ 성형 제올라이트의 이산화탄소 흡착특성을 TGA(thermal gravimetric analysis, TA Instrument Co., SDT Q600)를 사용하여 측정하였다. 질소가스 조건에서 10 °C/min의 가열속도로 상온에서 설정온도까지 가열하였다. 설정온도(25, 50, 75 °C)에 도달하면 이산화탄소 흡착량 측정을 위하여 15% 이산화탄소(N<sub>2</sub> balance) 가스로 교체한 후 20 ml/min으로 4시간 동안 유지한 후 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. XRD 분석 결과

성형 제올라이트 및 MEA, PZ 함침된 성형 제올라이트의 특성을 파악하기 위해 XRD를 사용하였으며, 분석결과는 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 성형 제올라이트 13X와 MEA 함침 농도를 30, 50, 70 wt%로 하여 성형 제올라이트 13X에 함침한 XRD 결과이다. Fig. 1에서 점으로 표시된 두 피크를 보면 MEA 함침 농도가 높아질수록 XRD 피크의 감도는 낮아진다. 이는 MEA 함침량이 증가할수록 성형 제올라이트의 피크를 상쇄시켜 감소되었다고 판단되며 이는 박예원 등[13]의 실험결과와 비슷하다. (b)는 성형 제올라이트 13X와 PZ 농도를 달리하여 30, 50, 70 wt% PZ로 함침된 성형 제올라이트 13X의 XRD 결과이며, 점으로 표시된 두 피크를 보면 PZ도 MEA와 마찬가지로 함침 농도가 높아질수록 XRD 피크 감도는 낮아지며, 그 이유는 MEA와 같은 현상이라고 판단된다.

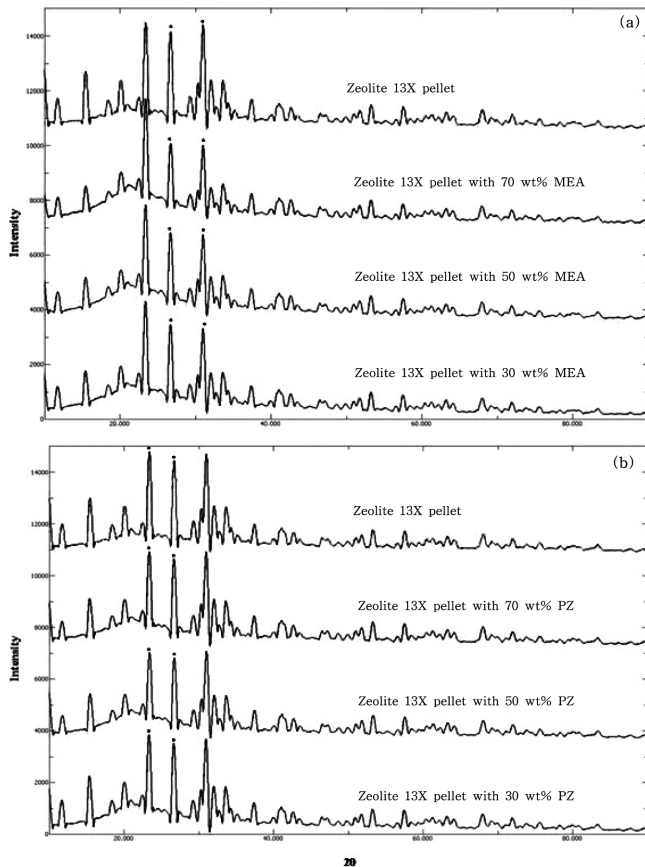


Fig. 1. XRD patterns of MEA, PZ impregnated zeolite 13X pellet; (a) MEA impregnation (b) PZ impregnation.

### 3-2. FT-IR 분석 결과

성형 제올라이트 13X에 MEA, PZ 함침 전후의 특성을 파악하기 위해 FT-IR을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 MEA 함침 농도를 30, 50, 70 wt%로 하여 성형 제올라이트 13X에 함침한 후 FT-IR을 측정한 결과이다. 그 중 피크의 세기가 강한 70 wt% MEA를 함침한 성형 제올라이트 13X의 피크를 보면  $3,278\text{ cm}^{-1}$ 에서 넓은 세기의 흡수 영역 O-H alcohol의 피크가 관찰되었다.  $2,934\text{--}2,874\text{ cm}^{-1}$  사이의 중간 세기 흡수 영역에서 C-H stretch 피크가 관찰되었으며,  $1,648\text{--}1,581\text{ cm}^{-1}$  사이의 중간 세기의 흡수 영역에서 primary amine N-H 피크가 관찰되었다. MEA 함침 농도에 따라 FT-IR의 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. MEA 함침 전에는 O-H 피크나 N-H 피크를 찾아 볼 수 없었지만 MEA 함침 후에는 O-H 피크와 N-H 피크를 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 제올라이트 13X 펠렛에 MEA가 함침 되었음을 확인하였다. (b)는 PZ의 함침농도를 30, 50, 70 wt%로 하여 성형 제올라이트 13X

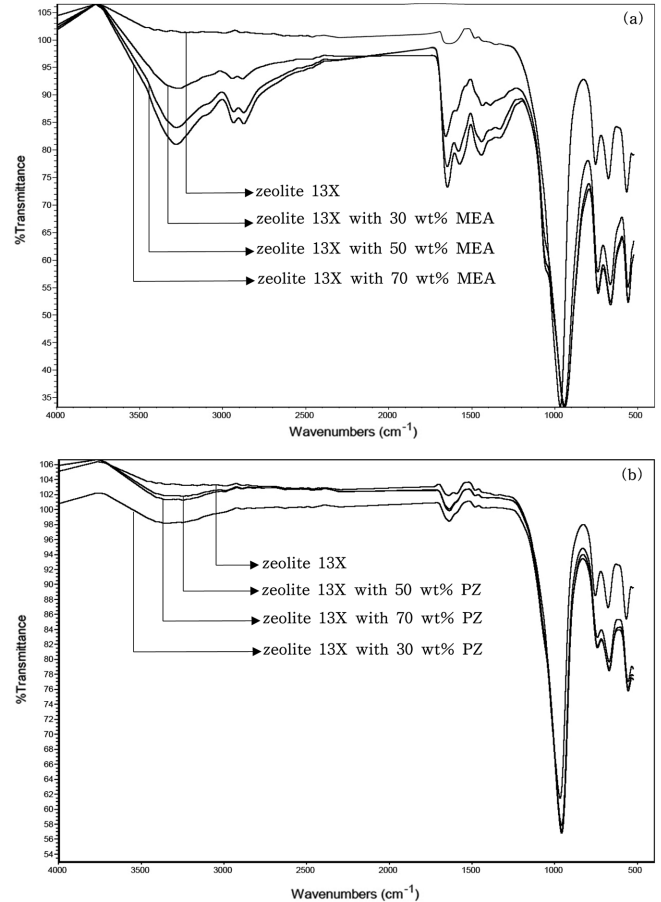


Fig. 2. FT-IR spectra of MEA, PZ impregnated zeolite 13X pellet; (a) MEA impregnation (b) PZ impregnation.

에 함침한 후 FT-IR을 측정한 결과이다. 피크의 세기가 강한 30 wt% PZ 함침한 성형 제올라이트 13X의  $1,637\text{ cm}^{-1}$ 에서 약산 세기의 흡수 영역인 N-H 피크가 관찰되었다. 이는 50 wt%와 70 wt%로 PZ 함침한 성형 제올라이트 13X의 피크와 비교할 때 큰 차이를 발견할 수 없다. 다만 PZ의 양이 피크에 영향을 주는 것이라고 판단된다. PZ 함침 전 N-H 피크를 확인할 수 없었지만 PZ 함침 후에는 N-H 피크를 확인할 수 있었으며, 이는 PZ가 성형 제올라이트 13X에 함침되었음을 확인하는 결과이다.

### 3-3. 비표면적 및 기공분포 곡선 결과

비표면적, 기공부피 그리고 기공 크기를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 성형 제올라이트 13X의 표면적은  $613.5\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피는  $29.4 \times 10^{-2}\text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 측정되었으며, 문헌치와 일치하는 값을 나타내었다[10]. MEA 함침된 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기

Table 2. Surface area, pore volume and pore size of zeolite 13X pellet with MEA and PZ impregnation amount

Material	Impregnation amount (wt%)	Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore size (nm)
Zeolite 13X	—	613.5	$29.35 \times 10^{-2}$	1.9
MEA impregnated Zeolite 13X	30	0.4	$3.19 \times 10^{-4}$	3.5
	50	0.3	$1.97 \times 10^{-4}$	2.6
	70	0.3	$1.92 \times 10^{-4}$	2.2
PZ impregnated Zeolite 13X	30	569.4	$29.38 \times 10^{-2}$	2.1
	50	566.9	$29.42 \times 10^{-2}$	2.1
	70	564.2	$29.82 \times 10^{-2}$	2.1

공 부피는 함침량이 증가할수록 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 결과는 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기공부피를 비교해 볼 때, MEA pore size가 성형 제올라이트 13X보다 크므로 함침 시 기공을 막기 때문이라고 판단되며[8,14], MEA로 함침된 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기공부피가 감소되는 것을 볼 수 있다. PZ의 경우, PZ로 함침된 성형 제올라이트 13X의 함침량이 증가할수록 비표면적은 감소하는 반면 기공 부피는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 비표면적이 감소하는 것은 MEA가 함침 되었을 때와 같은 이유라고 판단된다. 그러나 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기공의 부피를 비교해 본 결과, PZ가 함침된 성형 제올라이트 13X의 비표면적은 감소되었으나 기공의 부피는 큰 차이가 없다. MEA로 함침

된 성형 제올라이트 13X와 PZ가 함침된 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기공 부피를 비교하면 PZ 함침된 성형 제올라이트 13X의 비표면적과 기공 부피가 더 높게 측정되었다. Fig. 3은  $N_2$  등온 흡탈착 곡선을 나타낸다. 그림 (a)는 성형 제올라이트 13X의 흡탈착 곡선으로  $P/P_0=0.1$ ,  $P/P_0=0.8\sim1.0$  영역에서 기울기 변화를 보이고 있는데, 이는 성형 제올라이트 13X 기공의 모세관 응축(capillary filling)에 의한 것이다. 그림 (b)는 50 wt% MEA 함침된 성형 제올라이트 13X의 흡탈착 곡선으로  $P/P_0=0.1$  영역에서와  $P/P_0=0.8$  영역에서 기울기 변화를 확인할 수 있다. 그림 (c)는 50 wt%로 PZ 함침된 성형 제올라이트 13X의 흡탈착 곡선으로  $P/P_0=0.1$ ,  $P/P_0=0.8\sim1.0$  영역에서 기울기의 변화를 확인할 수 있으며 성형 제올라이트 13X와 같은 모세관 응축을 보이고 있다.

### 3-4. 아민 함침 제올라이트 흡착제의 이산화탄소 흡착성능

#### 3-4-1. MEA가 함침된 성형 제올라이트 흡착제의 이산화탄소 흡착성능

성형 제올라이트의 이산화탄소 분리능을 향상시키기 위하여 1급 아민인 MEA를 성형 제올라이트에 함침한 후 이산화탄소 흡착 특성을 실험하였다. Fig. 4는 성형 제올라이트에 MEA를 30, 50, 70 wt%로 함침한 후에 온도에 따른 이산화탄소의 흡착능을 나타낸다. 또한 이에 대한 자세한 결과를 Table 3에 나타내었다. 성형 제올라이트는 흡착온도가 증가할수록 흡착능은 감소하며, 25 °C에서 83.0 mg- $CO_2$ /gr-adsorbent로 높은 흡착능을 나타낸다. 그러나 75 °C로 흡착온도가 증가함에 따라 28.4 mg- $CO_2$ /gr-adsorbent로 급격히 흡착능이 저하되었다. 일반적인 화력발전소에 따른 연소배가스의 배출온도는 약 50 °C이며, 같은 온도조건에서 제올라이트의 이산화탄소 흡착량은 43.8 mg- $CO_2$ /gr-adsorbent이었다. 이는 25 °C의 값과 비교할 때 1/2 정도의 흡착능 저하를 보였다. 온도에 따른 흡착능의 급속한 저하는 제올라이트 흡착제가 물리적 성능에 의하여 이산화탄소를 분리하기 때문에 온도에 따라 흡착능이 좌우됨을 알 수 있다. 따라서 이를 극복할 수 있는 고성능의 흡착제 개발이 중요하다. 본 연구에서 흡착제의 물리적 흡착성능에 화학적 흡착성능을 부가시키고자 1급 아민인 MEA를 제올라이트에 함침하였다. 그러나 그림과 같이 MEA가 함침된 성형 제올라이트는 이산화탄소 흡착능이 매우 낮다. 즉, 성형 제올라이트와 비교하여 아주 낮은 흡착능을 나타내고 있으며 이와 같은 결과는 성형 제올라이트에 MEA를 함침하는 경우, 그 활용가

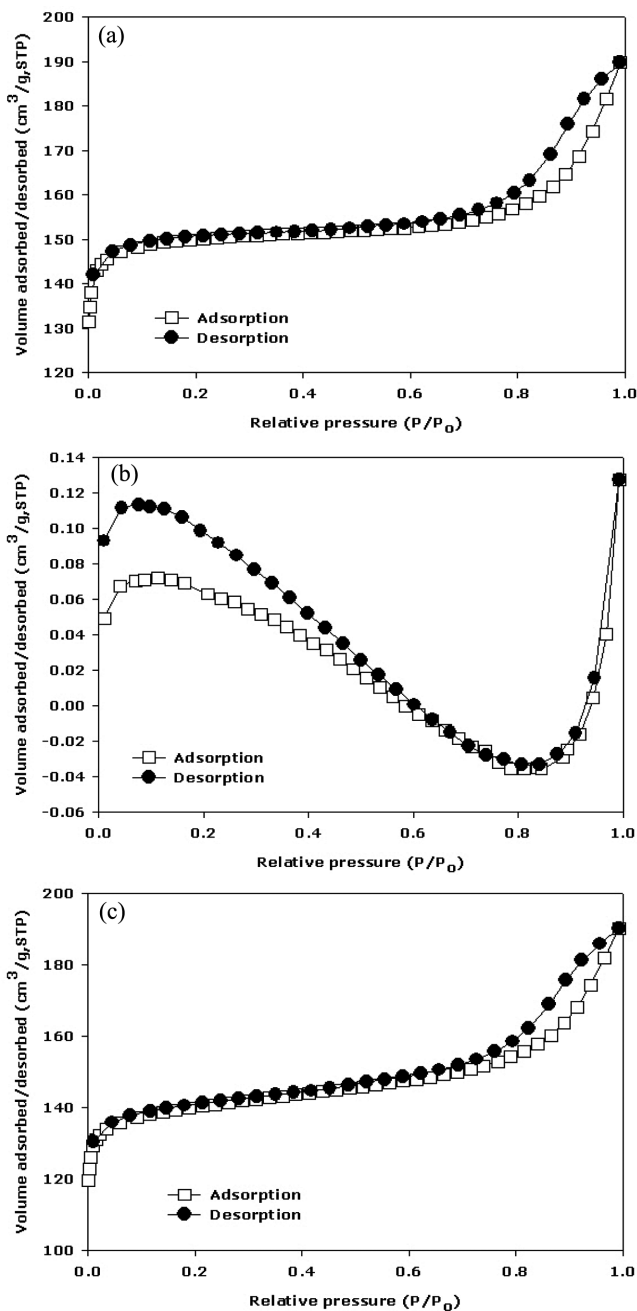


Fig. 3.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms curves of adsorbent; (a) zeolite 13X pellet (b) 50 wt% MEA impregnated zeolite pellet (c) 50 wt% PZ impregnated zeolite pellet.

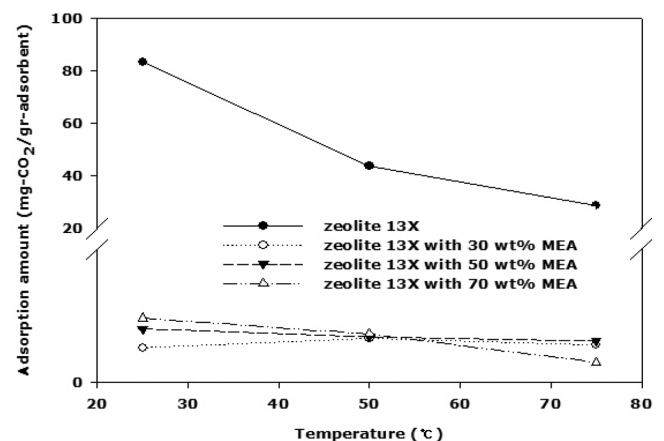


Fig. 4. Adsorption amount of MEA impregnated zeolite 13X pellet according to temperature.

**Table 3. CO<sub>2</sub> adsorption amount of MEA impregnated zeolite 13X pellet according to temperature**

T(°C)	zeolite 13X (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X MEA 30 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X MEA 50 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X MEA 70 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)
25 °C	83.3	2.6	4	4.8
50 °C	43.8	3.3	3.4	3.6
75 °C	28.4	2.8	3.1	1.5

**Table 4. CO<sub>2</sub> adsorption amount of PZ impregnated zeolite 13X pellet according to temperature**

T(°C)	zeolite 13X (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X PZ 30 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X PZ 50 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)	zeolite 13X PZ 70 wt% (mg-CO <sub>2</sub> /gr-adsorbent)
25 °C	83.3	88.1	85.3	88.9
50 °C	43.8	78.7	77.9	86.7
75 °C	28.4	43.2	45.4	44.5

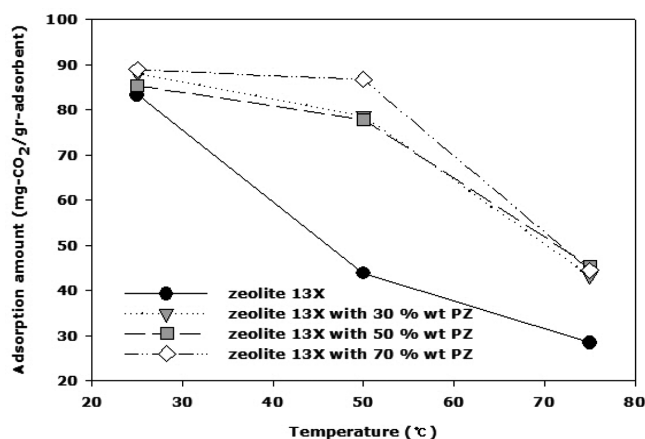
치는 매우 낮은 것으로 보여진다. MEA 함침 성형 제올라이트는 Table 2에서 보는 바와 같이 성형 제올라이트와 비교하여 비표면적이 거의 없음을 보여주고 있다. 일반적으로 흡착제를 이용하여 이산화탄소를 분리 시 이산화탄소가 흡착제에 접촉할 수 있는 비표면적은 매우 중요하다. 그러나 성형 제올라이트를 MEA에 함침 시에는, 비표면적이 매우 작으므로 이산화탄소가 흡착제 표면에 접촉할 수 있는 site가 없기 때문에 흡착능이 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

3-4-2. PZ 함침된 성형 제올라이트 흡착제의 이산화탄소 흡착 성능  
성형 제올라이트에 방향족 아민인 PZ를 함침한 후 이산화탄소 흡착능을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서는 30, 50, 70 wt%의 PZ를 함침한 후 온도(25, 50, 75 °C)에 따른 이산화탄소 흡착능을 나타내었다. 또한 이에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이, PZ를 함침한 성형 제올라이트의 이산화탄소 흡착능은 PZ 함침량의 증가에 따라서 동반하여 증가하였다. 25 °C에서 PZ 함침 제올라이트는 성형 제올라이트와 유사한 이산화탄소 흡착능을 보이고 있으나, 50 °C와 75 °C에서는 성형 제올라이트보다 높은 흡착능을 보이고 있다. 특히 연소배가스의 배출온도인 50 °C에서 성형 제올라이트의 이산화탄소 흡수능은 43.8 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent를 나타내고 있으나, PZ 함침 성형 제올라이트는 78.7 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent로 PZ 함침 성형 제올라이트가 성형 제올라이트보다 1.8배 높은 이산화탄소 흡수능을 나타내었다. 이와 같은 실험결과로 미루어 PZ 함침 성형 제올라이트는 연소배가스 중 이산화탄소를

분리할 수 있는 성능이 우수한 흡착제로 활용될 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 방향족 아민인 PZ를 성형 제올라이트에 함침한 경우, 이산화탄소 흡착능이 크게 증가하는 원인을 예측하여 보면 다음과 같다. 첫째로 PZ는 1급 아민인 MEA보다 흡수 속도가 10배 이상 빠르기 때문에 PZ를 함침한 성형 제올라이트에 이산화탄소가 빠른 속도로 결합할 수 있고, 결과적으로 함침 성형 제올라이트의 이산화탄소 흡수능을 증가시킬 수 있다. 둘째로 Table 1에서 보는 바와 같이 PZ의 Melting point는 108~112 °C로써 상온에서 고체로 존재함으로 PZ를 물에 녹인 후 성형 제올라이트에 함침한다. 따라서 PZ를 성형 제올라이트에 함침 시 쉽게 고체상으로 전환됨으로 성형 제올라이트의 기공을 막지 않고 함침할 수 있다. 이와 같은 현상은 Table 2의 PZ 함침 후의 비표면적을 측정한 결과로 알 수 있다. PZ를 함침한 제올라이트는 비표면적이 564~569 m<sup>2</sup>/g으로 성형 제올라이트의 비표면적 613 m<sup>2</sup>/g에 비교하여 PZ 함침 후에도 비표면적의 저하가 없음을 보이고 있다. 이와 같은 결과로 미루어 상온에서 고상의 흡수제를 고체 흡착제에 함침 시 비표면적이 낮아짐을 방지할 수 있음을 알 수 있다. 셋째로 PZ와 같이 기공을 막지 않고 제올라이트에 함침된 흡착제는 제올라이트와 같은 기공이 작은 분리소체에 의하여 이산화탄소의 물리적 흡착능이 증가하는 동시에 PZ와 같이 화학 흡수제가 함침되어 이산화탄소의 화학적 흡수능을 증가시킬 수 있다. 이와 같이 향상된 이산화탄소 분리능으로 인해 성형 제올라이트보다 PZ가 함침된 제올라이트가 높은 이산화탄소 흡수능을 가질 수 있다.

3-4-3. MEA와 PZ가 함침된 성형 제올라이트 흡착제의 이산화탄소 흡착능 비교

온도에 따른 MEA와 PZ 함침 제올라이트의 이산화탄소 흡착능을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 (a)는 25 °C에서의 흡착능을 나타내고 있다. Fig. 6의 결과에서 확인할 수 있듯이 MEA와 PZ의 함침량이 증가하여도 이산화탄소 흡착능의 변화가 없음을 보이고 있다. PZ는 MEA보다 높은 이산화탄소 흡착능을 보이고 있으며 이와 같은 결과로 미루어 상온에서 고체상인 방향족 아민 물질이 상온에서 액상인 지방족 아민보다 높은 흡수능을 보이고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 MEA가 제올라이트에 함침 시 기공을 막아 비표면적이 낮으나, PZ는 상온에서 고체상으로 존재하기 때문에 함침 후 비표면적이 저하되지 않기 때문으로 판단된다. 또 다른 현상으로는 성형 제올라이트에 아민 함침 후 용매를 제거하기 위하여 가열과정을 거치게 되는데 이와 같은 과정에서 MEA중 일부는 열화 현상으로 기공을 막게되고, 그로 인하여 이산화탄소를 분리할 수 있는 기능이 저하된다. 그러나 PZ는 가열과정 중 쉽게 열화가 되지 않아 함침 후 이

**Fig. 5. Adsorption amount of PZ impregnated zeolite 13X pellet according to temperature.**

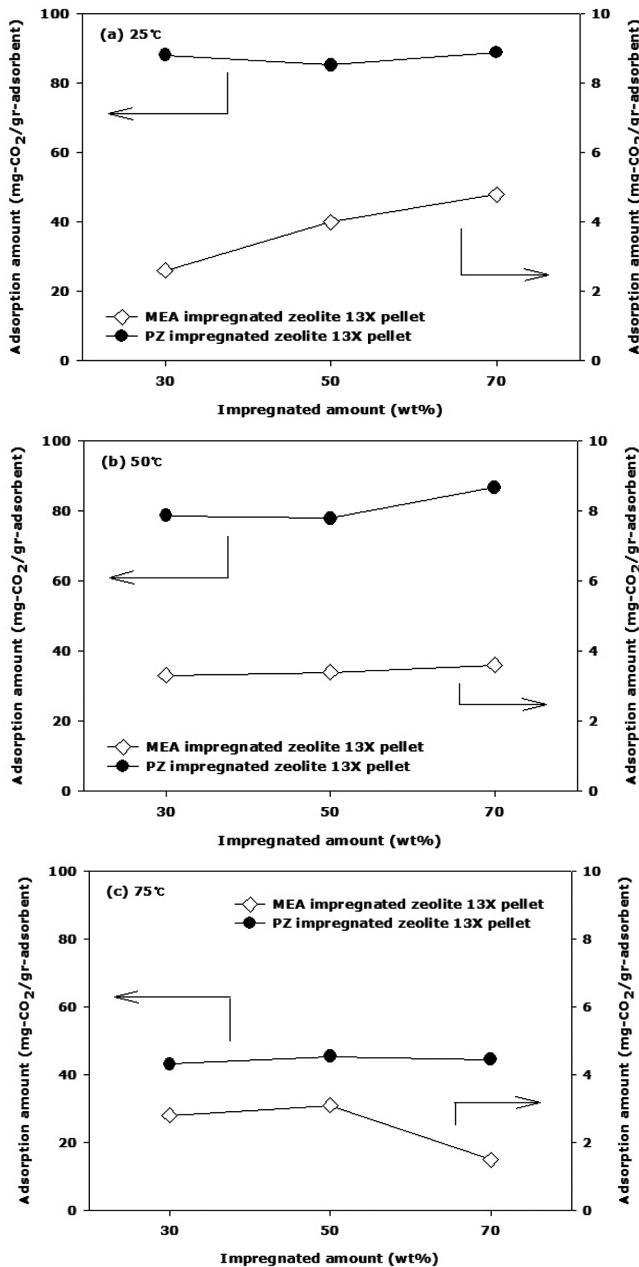


Fig. 6. Comparison of adsorption amount between MEA and PZ impregnated zeolite 13X pellet.

산화탄소 분리성능을 유지할 수 있기 때문에 높은 흡수능을 나타낸다. (b)와 (c)는 50, 75 °C에서 함침 후 이산화탄소 흡수능을 비교한 결과로서 (a)와 유사한 결과를 보이고 있다. 특히 화석연료를 사용발전 시 연소배가스의 대기 중 배출온도인 50 °C에서 성능을 비교하면 PZ 함침 시 MEA보다 20배 이상 높은 이산화탄소 흡수능을 나타내고 있으며, 성형 제올라이트와 비교할 때도 높은 흡착능을 보이고 있어 연소 후 이산화탄소 포집용 흡착제로서 활용성이 높음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연소배가스 중 이산화탄소를 분리하기 위하여, 지방족 아민인 MEA와 방향족 아민인 PZ를 함침한 성형 흡착제 제올

라이트 13X를 제조하였다. MEA와 PZ 함침 농도를 30~70 wt%로 하고 이산화탄소 분리 온도를 25~75 °C로 한 후 이산화탄소 흡수능을 조사하였다. 성형 흡착제는 흡착 온도가 증가할수록 이산화탄소 흡수능은 크게 저하되었다. MEA 함침 성형 흡착제는 이산화탄소 흡착능이 1~5 mg-CO<sub>2</sub>/gr-adsorbent로 매우 낮으며, 이는 MEA 함침에 따른 흡착제의 비표면적이 매우 낮기 때문이라 판단된다. PZ 함침 성형 제올라이트는 PZ 함침에 따른 이산화탄소 흡수능이 증가하며, 연소 배가스 배출 온도인 50 °C에서 성형 제올라이트보다 1.8배, MEA 함침 제올라이트 보다 20배 이상의 이산화탄소 흡착능을 나타낸다. 이와 같은 현상은 PZ가 MEA에 비하여 상온에서 고체상으로 존재함에 따라 함침시 용매 제거 과정에서 열화 방지에 따른 비표면적이 저하되지 않기 때문이다. 따라서 PZ가 함침된 성형 제올라이트는 연소배가스 중 이산화탄소 분리용으로 유용하게 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

#### 참고문헌

- Kim, J.-H., Lee, J.-H., Jang, K.-R. and Shim, J.-G., "Degradation Characteristics of Carbon Dioxide Absorbents with Different Chemical Structures," *Journal of KSEE*, **31**(10), 883-892(2009).
- Kim, Y. H., Yi, K. B., Park, S. Y., Ko, C. H., Park, J.-H., Beum, H. T., Han, M. and Kim, J.-N., "Characteristics of Aqueous Ammonia-CO<sub>2</sub> Reaction at Regeneration Condition of High Temperature and Pressure," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(2), 253-258(2010).
- Min, B. M., "Status of CO<sub>2</sub> Capturing Technologies in Post Combustion," *KIC News*, **12**(1), (2009).
- Hutson, N. D., "Structural Effects on the High Temperature Adsorption of CO<sub>2</sub> on a Synthetic Hydrotalcite," *Chem. Mater.*, **16**, 4135-4143(2004).
- Xu, X. L., Zhao, X. X., Sun, L. B. and Liu, X. Q., "Adsorption Separation of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen on Monoethanol Amine Modified  $\beta$ -Zeolite," *J. Natural. Gas. Chem.*, **18**(2), 167-172(2009).
- Drage, T. C., Smith, K. M., Arenillas, A. and Sanpe, C. E., "Development of Strategies for the Regeneration of Polyethyleneimine Based CO<sub>2</sub> Adsorption," *Energy Procedia* **1**, 875-880(2009).
- Cho, Y. M., Lee, J. Y., Kwon, S. B., Park, D. S., Choi, J. S. and Lee, J.-Y., "Adsorption and Desorption Characteristics of Carbon Dioxide at Low Concentration on Zeolite 5A and 13X," *J. KOSAE*, **27**(2), 191-200(2011).
- <http://dspace.inha.ac.kr/pdfupload/7792.pdf>.
- Xu, X., Song, C. and Andresen, J. M., "Preparation and Characterization of Novel CO<sub>2</sub> Molecular Basket Adsorbents Based on Polymer-modified Mesoporous Molecular Sieve MCM-41," *Microporous Mesoporous Mater.*, **62**, 29-45(2003).
- Chatti, R., Bansiwale, A. K., Thote, J. A., Kumar, V., Jadhav, P., Lokhande, S. K., Biniwale, R. B., Labhsetwar, N. K. and Rayalu, S. S., "Amine Loaded Zeolites for Carbon Dioxide Capture: Amine Loading and Adsorption Studies," *Microporous Mesoporous Mater.*, **121**, 84-89(2009).
- Bezerra, D. P., Oliveira, R. S., Vieira, R. S., Cavalcante Jr, C. L. and Azevedo, D. C. S., "Adsorption of CO<sub>2</sub> on Nitrogen-enriched Activated Carbon and Zeolite 13X," *Adsorption*, **17**, 235-246(2011).

12. Park, Y. W., Beak, I. H., Park, S. D., Lee, J. W. and Park, S. J., "CO<sub>2</sub> Removal Using MEA (monoethanolamine) Impregnated Mesoporous Materials," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 573-581(2007).
13. Siminiceanu, I., Lazau, I., Ecsedi, Z., Lupa, L. and Burciag, C., "Textural Characterization of a New Iron-Based Ammonia Synthesis Catalyst," *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ.*, **53**(67), 1-2(2008).
14. Xu, X., Song, C., Miller, B. G. and Scaroni, A. W., "Adsorption Separation of Carbon Dioxide from Flue Gas of Natural Gas-fired Boiler by a Novel Nanoporous 'molecular basket' Adsorbent," *Fuel Process. Technol.*, **86**, 1457-1472(2005).