

<포항공과대학 환경과학대학 하계 연수 프로그램 결과 보고서>

제올라이트의 이산화탄소 흡착

중앙대학교 자연과학대학
화학과 김예린

I. Introduction

제올라이트는 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자 네 개와 정사면체 형태로 배워한 기본 단위로 이루어진다. 중심 원자가 산소 원자 네 개와 배워한 단위를 TO_4 라고 부른다. TO_4 단위는 서로 산소 원자를 공유하면서 결합한다. 모서리를 공유하면서 결합하는 방법이 매우 많아서 다양한 구조가 가능하다. TO_4 단위가 모여 다양한 2차 결합구조(secondary building unit: SBU)를 만든다. 제올라이트는 한 종류 또는 여러 종류의 SBU가 3차원적 규칙성을 유지하면서 결합하여 만든 결정성 물질이다. 여러 조각의 S4R과 S6R SBU가 서로 결합하여 소달라이트 공(sodalite cage)을 만든다. 속이 비어있는 구조라는 뜻에서 공이라고 부른다. 제올라이트 A, X, Y는 소달라이트 공이 각각 다른 방법으로 결합하여 이루어진 제올라이트이다. 소달라이트 공이 결합하면서 공 사이에 조그만 공간이 생성된다. 제올라이트 내에 생성된 공간을 세공(pore)이라고 부른다. 일정한 모양의 SBU 단위가 규칙적으로 배열되다 보니 제올라이트는 크기와 모양이 일정한 세공을 가진다. 세공 입구보다 작은 분자는 세공 내로 들어가 흡착할 수 있고 반응할 수도 있어 흡착제나 촉매로 사용한다.

제올라이트의 골격중심 원자가 실리콘과 알루미늄으로 이루어져 있어 골격의 전하 차이에 기인한 양이온 교환 성질이 나타난다. 제올라이트의 실리콘 원자는 네 개의 산소 원자와 결합하고 있다. -2가인 산소 원자를 다른 TO_4 단위와 공유하고 있어 산소 원자의 실제 전하는 -1가이다. 산소 원자의 -4 음전하는 실리콘 원자의 +4 양전하와 중화된다. 그러나 알루미늄 원자의 양전하는 +3이어서, 알루미늄 원자가 중심인 TO_4 단위에서는 양전하가 부족하다. 따라서 TO_4 단위가 중성이 되기 위해서는 양이온이 따로 있어야 한다. 제올라이트에는 전기적 중성을 유지하기 위해 양전하를 띠는 알칼리나 알칼리토 금속 이온이 들어 있다. 제올라이트의 양이온은 주변 환경에 따라 다른 양이온으로 바꿀 수 있다. 이러한 현상을 양이온 교환이라고 부른다.

제올라이트를 높은 온도에서 배기하여 세공 내 물질을 제거하면 다른 물질이 흡착할 수 있는 공간이 나타난다. 세공에 해당하는 빈 부분이 전체 부피의 거의 40%를 차지한다. 이처럼 제올라이트에는 세공이 많아 비어 있는 공간이 매우 많다. 제올라이트의 겉표면적은 매우 작지만, 세공 벽 표면적의 합인 세공 내 표면적은 매우 넓어서 흡착 용량이 매우 크다.

최근, 대기 중의 온실효과를 유발하는 온실가스 농도 증가에 따른 지구온난화 문제가 대두되고 있으며, 대표적인 온실가스인 이산화탄소에 대한 관심도 점차 높아지고 있는 추세이다. 특히, 탄소세 및 배출권 거래제가 각 국가와 기업들의 경제상황과 연관되면서 이산화탄소를 효과적으로 저감 및 분리하는 기술의 중요성이 점차 증가 되고 있다. 기존에 알려진 이산화탄소 회수 방법은 아민을 이용한 습식 흡수법이 있으나, 이 방법은 재생비용이 비싸고, 2차 오염의 위험이 있으며, 주변 기기를 부식하는 단점이 있기 때문에 이를 대체하는 기술로 고체를 이용한 건식 흡착법이 제안 되었다. 현재 다양한 DDR, LTA, FAU, CHA, RHO 구조를 갖는 제올라이트에 대한 이산화탄소의 흡착 및 분리능능이 연구되고 있으나, 여전히 이산화탄소의 흡착량 및 선택도 등에서 한계를 보이고 있는 것이 사실이다. 따라서 이를 극복할 수 있는 새로운 제올라이트를 합성하는 연구를 진행하려고 한다.

이산화탄소가 물과 함께 존재하는 상황에서 이산화탄소만을 흡착하기 위해 물에 대한 선택성이 있는 제올라이트를 합성해야한다. 따라서 여러 종류의 hydrophobic metal들을 제

올라이트에 이온 교환하여 이산화탄소의 흡착량을 측정하고 비교하여 이산화탄소 흡착에 가장 알맞은 metal을 찾아보았다.

II. Methods

A. X-선 회절 분석(X-ray diffraction: XRD)

제올라이트는 결정성 물질이기 때문에 X-선 회절 패턴에서 구조를 유추할 수 있고, 회절 피크의 세기로부터 함량을 계산할 수 있다. 제올라이트의 세공에 들어 있는 물질의 위치와 이들과 골격의 상호작용도 정량적으로 파악할 수 있는 유용한 방법이다. IZA에서는 제올라이트의 종류별 X-선 회절 패턴을 책으로 만들어 배포하고 있다. 회절 패턴은 결정 구조에 따라 결정되기 때문에 회절 패턴으로부터 제올라이트의 종류를 확인할 수 있다. 시료의 회절 패턴과 표준 제올라이트의 회절 패턴을 비교하여 제올라이트 종류를 판정한다.



그림 1. XRD

B. TG/DTA(thermogravimetry/differential thermal analysis)

온도를 서서히 높이면서 온도변화에 대한 물질의 상태변화는 각각의 물질에 따라 다르기 때문에 이 과정에서의 상태변화를 조사함으로써 시료에 어떤 물질이 어느 정도 함유되어있는지 알 수 있다. 제올라이트는 일반적인 상황에서는 세공 내에 물이 들어 있으므로 물의 양을 측정할 수 있다.



그림 2. TG/DTA

C. PCT(pressure concentration temperature)

제올라이트의 고압에서의 기체 흡착능력을 분석하는데 필수적으로 사용되는 장비이다. 일정한 온도에서 이산화탄소의 압력을 변화시켜주면서 제올라이트가 얼마나 많은 이산화탄소를 흡착하는지 측정한다.(isotherms) 이산화탄소를 가해주고 이산화탄소를 흡착한 제올라이트가 평형상태에 이를 때까지 기다렸다가 다시 이산화탄소를 가해주고 다시 평형상태를 측정하는 것을 반복하면서 시간에 따라 제올라이트가 이산화탄소를 얼마나 빠르게 흡착하는지 측정해준다.(kinetics)

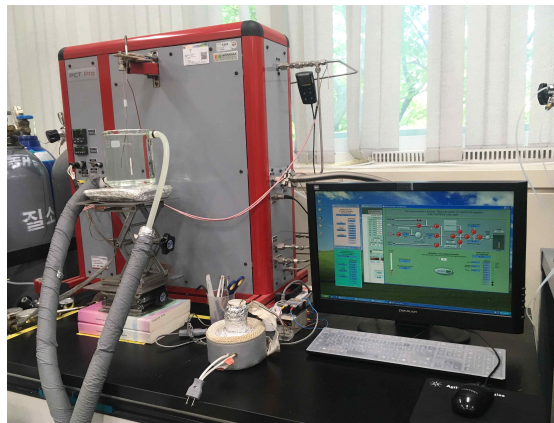


그림 3. PCT

III. Results & Discussion

A. XRD

그림 4. metal A, B, C의 XRD

그림 5. metal D, E, F의 XRD

B. PCT

1. isotherms

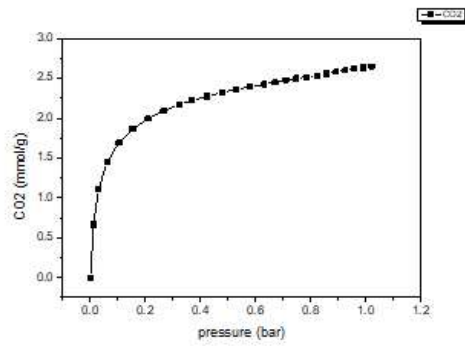


그림 6. metal A

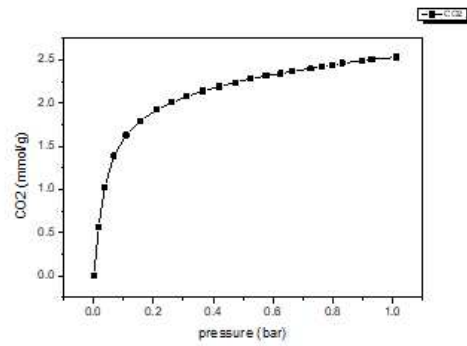


그림 7. metal B

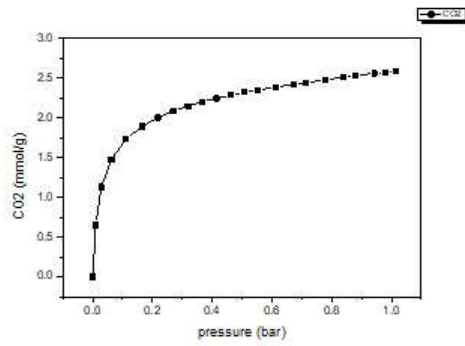


그림 8. metal C

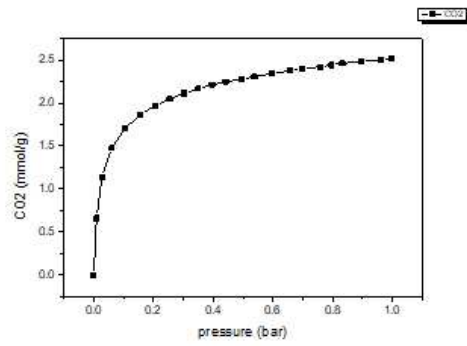


그림 9. metal D

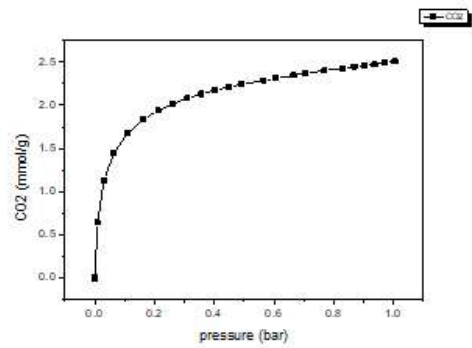


그림 11. metal F

그림 10. metal E

그림 12. PCT

온도를 일정하게 유지하면서 압력을 0bar에서 상압 부근까지 변화시켜주며 이산화탄소 흡착량을 측정하였다. metal A, B, C, D, E, F로 이온 교환한 제올라이트 모두 상압에서 비슷한 이산화탄소 흡착량을 나타낸다.

2. kinetics

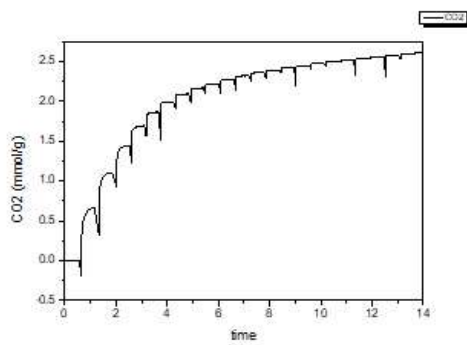


그림 13. metal A

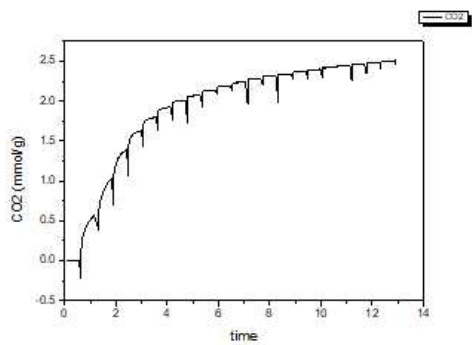


그림 14. metal B

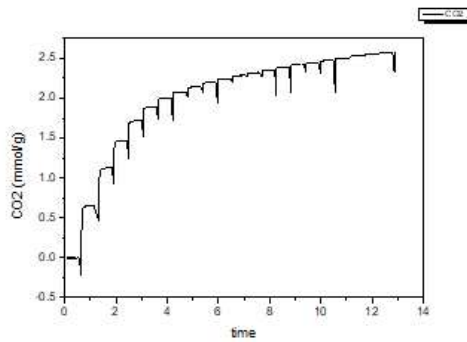


그림 15. metal C

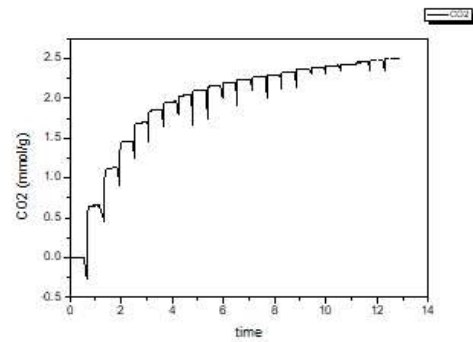


그림 16. metal D

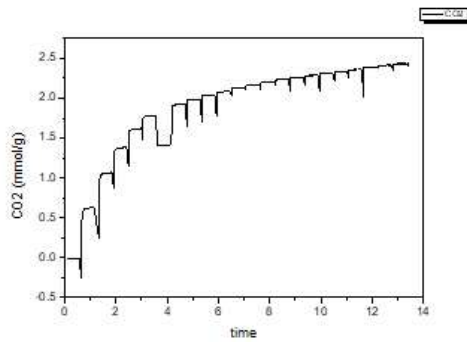


그림 17. metal E

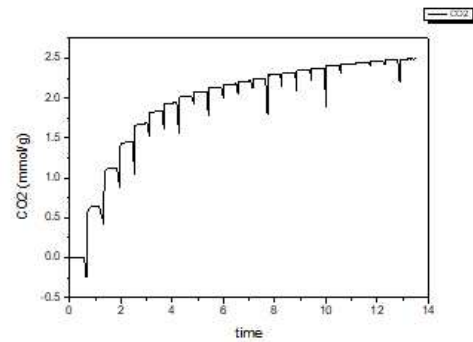


그림 18. metal F

그림 19. PCT

그림 20. PCT

PCT kinetics는 제올라이트가 이산화탄소를 얼마나 빨리 흡착시키는가를 보기위한 실험이다. metal C, D, E, F는 비슷한 모양의 그래프를 그린다. 앞 부분의 그래프를 보게 되면 metal A와 B는 다른 metal들에 비해 좀 더 느리게 평형에 도달하는 그래프를 나타낸다. 그래프를 보면 여러 metal들 중 metal C, D가 가장 빠르게 평형에 도달하고 이산화탄소 흡착 속도가 가장 빠르다.

IV. Conclusion

여러 metal들을 제올라이트에 이온 교환시켜 이산화탄소의 흡착량을 측정하였다. 이산화

탄소의 흡착량은 모든 metal들에서 비슷하게 나왔다. 여러 metal 중 metal C, D가 이산화탄소 흡착 속도가 가장 빠르게 측정되었다. 따라서 이산화탄소 흡착에 metal C, D가 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다. metal C와 D를 포함한 제올라이트를 이용하여 다른 물질에 대해 선택성을 가지는가에 대한 실험을 진행한다. 일반적인 상황에서 존재하는 질소와 메테인등이 함께 있을 때의 이산화탄소 흡착량을 측정해본다. 또한 물이 존재하는 상황에서 물에 대해 선택적으로 이산화탄소를 흡착할 수 있는가에 대한 실험도 진행해 본다.

V. Reference

1. 서곤, “제올라이트 첫걸음”, 전남대학교출판부, 2005
2. G. T. KOKOTAILO, and C. A. FYFE, “zeolite structure analysis with powder x-ray diffraction and solid-state NMR techniques”, the rigaku journal, 1995
3. Kenji Sumida, David L. Rogow, and Jarad A. Mason, “Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks”, ACS Publications, 2011
4. Byoung Moo Min, “Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion”, Korea Institute of Energy Research, 2009
5. Sang Eun Jee, and David S. Sholl, “Carbon Dioxide and Methane Transport in DDR Zeolite: Insights from Molecular Simulations into Carbon Dioxide Separations in Small Pore Zeolites”, Journal of the American Chemical Society, 2009