Clean Technol., Vol. 24, No. 1, March 2018, pp. 41-49

청정환경기술

이산화탄소 압력순환흡착을 위한 칼슘 이온교환 Y 제올라이트의 작업용량과 선택계수 향상

김문현*

대구대학교 공과대학 환경공학과
38453 경북 경산시 진량읍 대구대로 201

(2017년 10월 16일 접수; 2017년 10월 28일 수정본 접수; 2017년 10월 29일 채택)

Enhancement of the Working Capacity and Selectivity Factor of Calcium-Exchanged Y Zeolites for Carbon Dioxide Pressure Swing Adsorption

Moon Hyeon Kim*

Department of Environmental Engineering, Daegu University
201 Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan-si, Gyeongbuk 38453, Republic of Korea

(Received for review October 16, 2017; Revision received October 28, 2017; Accepted October 29, 2017)

요 약

25 ℃에서 CO_2 흡착을 위한 작업용량과 CO_2/CO 선택계수를 현저하게 향상시키기 위하여 서로 다른 전하와 이온반경을 갖는 Na^+, Li^+, Ca^{2+}와 Cu^{2+}로 이온교환된 Y 제올라이트들이 연구되었다. 매우 소량인 0.012% Ca^{2+}로 이온교환된 NaY는 7회의 반복적인 CO_2 흡착/탈착 싸이클 동안에도 완전히 가역적이었으므로 기존에 보고된 것들과는 달리 표면에 카보네이트는 생성되지 않는 것으로 생각된다. 4 bar 이상에서 2.00% CaY, 1.60% CuY와 1.87% LiY 모두 NaY와 매우 유사한 CO_2 흡착성능을 보였다할지라도 그보다 낮은 압력에서는 이들의 흡착능은 감소하였고 그 정도는 금속이온들의 종류에 의존하였다. 0.5 ~ 2.5 bar에서 CO_2 흡착성능은 NaY > 1.60% CuY > 2.00% CaY > 1.87% LiY의 순으로 나타났는데, 이들 모두 동일한 faujasite 골격과 약 2.6의 Si/Al 비율을 가지므로 골격, 골격조성, 유효세공크기와 채널구조에 있어서 차이는 없기 때문에 약한 루이스산의 특성을 갖는 CO_2의 구별되는 흡착거동은 이온교환에 따른 국부염기도와 흡착 포텐셜 에너지의 변화 때문일 것이다. CO_2 흡착과는 다른 경향성이 CO 흡착에서 나타났고 이는 보다 약한 사극자 상호작용 때문이다. 0.012 ~ 5.23% Ca 함량을 갖는 Y 제올라이트에 CO_2와 CO 흡착 시 Ca 함량에 따른 현저한 의존성이 존재하였는데 0.05% 이하에서 CO_2 흡착능은 증가한 반면에 그 이상에서는 감소하였다. 이러한 경향에도 불구하고 Ca 함량의 증가와 함께 작업용량과 CO_2/CO 선택계수는 현저히 증가하였고, 5.23% CaY의 경우 작업용량은 2.37 mmol g^{-1}, 선택계수는 4.37이었는데 본 연구에서 얻어진 작업용량은 문헌에 보고된 벤치마크와 유사한 수준이었다.

주제어 : 이산화탄소 흡착, 칼슘 교환 Y 제올라이트, 작업용량, 선택계수, 국부염기도

Abstract : Y zeolites with different extra-framework cations, such as Na^+, Li^+, Ca^{2+}, and Cu^{2+}, with different charge and ionic radius have been investigated to greatly enhance a working capacity (W) of CO_2 adsorption at 25 ℃ and a CO_2/CO selectivity factor (S). A sample of NaY with a very small amount of 0.012% Ca^{2+} was fully reversible for seven times repeated CO_2 adsorption/desorption cycles, thereby forming no surface carbonates unlikely earlier reports. Although at pressures above 4 bar, 2.00% CaY, 1.60% CuY and 1.87% LiY all showed a CO_2 adsorption very similar to that measured for NaY, they gave a significant decrease in the adsorption at lower pressures, depending on the metal ion. At 0.5 ~ 2.5 bar, the extent of CO_2 adsorption was in the order NaY > 1.60% CuY > 2.00% CaY > 1.87% LiY. All the Na^+-based metals-exchanged zeolites have a FAU (faujasite) framework and a Si/Al value near 2.6; thus, there is no discernible difference in the framework topology, framework chemical compositions, effective aperture size, and channel structure between the zeolite samples. Therefore, the distinctive behavior in the adsorption of CO_2 with a character as a weak Lewis acid is associated with the site basicity of the zeolites, and the interaction potentials of the

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr; Tel: +53-850-6693; Fax: +53-850-6699

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.041 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

cations. Different trend was shown for a CO adsorption due to weaker quadrupole interactions. Adsorption of CO_2 and CO on samples of CaY with 0.012 to 5.23% Ca disclosed a significant dependence on the Ca loading. The CO_2 adsorption increased when the cation exists up to ca. 0.05%, while it decreased at higher Ca amounts. However, values for both W and S could greatly increase as the bare zeolite is enriched by Ca^{2+} ions. The 5.23% CaY had W = 2.37 mmol g^{-1} and S = 4.37, and the former value was comparable to a benchmark reported in the literature.

Keywords : CO_2 adsorption, Calcium-exchanged Y zeolites, High working capacity, Selectivity factor, Local basicity

1. 서 론

CO_2 함유 혼합물로부터 CO_2를 흡착분리할 목적으로 압력순환흡착(pressure swing adsorption, PSA) 기술을 적용할 경우, CO_2를 흡착할 수 있는 흡착성능 및 이에 대한 선택계수(selectivity factor)와 작업용량(working capacity)은 제올라이트 흡착제의 상용성을 결정짓는 가장 중요한 요소이고 이들은 제올라이트의 물리화학적인 특성뿐 아니라 CO_2가 가지고 있는 물리화학적, 전자적 특성에도 영향을 받는다[1]. 따라서, 제올라이트의 종류, 골격(framework), 유효세공크기(effective aperture size), 채널구조, 세공부피 등과 같은 제올라이트 그 자체의 특성과 분자크기, 사극자 모멘트(quardurpole moment, δ), 분극률(polarizability, α) 등과 같은 CO_2와 관련한 특성도 동시에 고려되어야 한다[1,2].

CO_2의 분자크기는 3.30 Å이므로[2], 제올라이트의 유효세공크기가 이보다 크면 세공 내부로 접근하는 데는 문제가 없고, PSA 공정의 흡착-재생(탈착) 동력학을 고려할 때 3차원 채널구조를 갖는 제올라이트들이 보다 효과적이다. CO_2 흡착분리용으로 사용되는 대부분의 제올라이트들은 미세공(< 20 Å) 물질로 분류되고 IUPAC (international union of pure and applied chemistry) 표준분류에 따르면 I형 등온흡착선을 나타내므로 세공부피가 CO_2 흡착능에 큰 영향을 미친다[3]. CO_2는 약한 루이스산(Lewis acid)이므로 제올라이트의 염기도(basicity)가 클수록 CO_2 흡착성능을 향상시킬 수 있다. 제올라이트의 골격을 구성하는 한 원소인 Al의 전하보상 이온(H^+, NH_4^+, Na^+ 등)이 같다면 제올라이트의 Al 함량이 높을수록 골격염기도(framework basicity)는 증가한다[4]. 즉, 다른 물성들이 동일하다면 Si/Al 비율이 낮은 제올라이트들이 높은 CO_2 흡착성능을 나타낸다. CO_2 함유 혼합물들을 흡착분리하기 위한 상용 PSA 공정은 15 ~ 40 ℃의 온도와 10 bar 이하(전형적으로 4 ~ 6 bar, 1 bar = 10^5 Pa)의 압력에서 흡착시키고 1 bar 부근에서 탈착시키는 것이 가장 일반적이다[5,6].

상술한 CO_2 흡착능에 미치는 제올라이트의 주요 물성들의 영향을 반영하여, 본 연구에서는 세공크기와 Si/Al 비율이 동일한 Y 제올라이트에 서로 다른 전하(charge, q)와 이온반경(ionic radius, r_i)을 갖는 금속이온들을 이온교환시켜 골격 내에서 이의 위치에 따라 달라지는 국부염기도(local basicity)를 제어하고 extra-framework site에 도입된 양이온들에 의한 전기장(electric field, F) 변화를 유발시켜 흡착 포텐셜(adsorption potential, ϕ)의 변화를 유도하였다. 이를 통해 PSA 공정에 있어서 가장 중요한 작업용량과 선택계수를 현저히 증가시킬 수 있는 최적의 양이온과 이의 함량을 결정하였다.

2. 실 험

2.1. 흡착제 제조

본 연구에서는 25 ℃에서 16.5 MΩ cm의 저항도(resistivity)를 갖는 초순수급[7] 물 500 mL에 원하는 양의 $CaCl_2 \cdot xH_2O$ (Aldrich, 99.999%)를 용해한 다음 약 50 g의 NaY (CBV 100, Zeolyst)를 넣어 매우 소량(0.012%)의 Ca^{2+}을 이온교환시킨 후 이를 다른 금속이온들이나 0.012% Ca보다 높은 함량을 갖는 제올라이트들과 구분하기 위하여 "NaY"로 명명하였다. 이의 비표면적(specific surface area, S_{BET}), 세공크기, 세공부피 등은 -196 ℃에서 N_2 수착을 통해 계산되었고 골격조성은 유도결합플라즈마(inductively-coupled plasma, ICP) 기법으로 결정되었다.

서로 다른 q와 r_i의 양이온을 갖는 Y 제올라이트를 제조하기 위하여, 본 연구에서는 0.012% Ca 함량보다 높은 여러 종류의 CaY 및 CuY와 LiY를 제조하였다. 원하는 CaY 흡착제들을 얻기 위하여, 0.01 M $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Aldrich, 99 ~ 103%) 용액 300 mL씩을 세 개의 비이커에 채운 다음 여기에 5 g의 NaY를 각각 넣고 교반하면서 90 ℃에서 각각 10, 30과 60 min 동안 이온교환한 후 여과하고 용액 제조 시에 사용된 3차 증류수와 같은 pH가 될 때까지 충분히 세척하였다[8]. 또 다른 방법으로는 용액 속에 존재하는 Ca^{2+}이 모두 이온교환된다는 가정 하에 원하는 Ca 함량에 적합한 용액을 제조한 후 5 h 동안 이온교환하여 두 종류의 CaY를 제조하였다. 제조된 CaY 제올라이트들은 모두 110 ℃에서 10 h 동안 건조되었고, 500 ℃에서 200 cm^3 min^{-1}의 21% O_2/79% N_2 (Praxair, 99.9999%)로 3 h 동안 소성되었다. 이렇게 얻어진 다섯 종류의 CaY의 Ca 함량을 ICP로 분석한 결과, 각각 0.039, 0.13, 0.48, 2.00과 5.23%였다.

상술한 CaY 제조와 유사한 방법과 건조 및 소성을 거쳐 CuY와 LiY도 제조되었다. 0.01 M $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (Aldrich, ≥ 99.99%) 용액 300 mL에 5 g의 NaY를 넣고 90 ℃에서 10 ~ 60 min 동안 이온교환하여 서로 다른 Cu 함량을 갖는 Y 제올라이트를 제조하였고 이 중에서 본 연구에 사용된 CuY는 1.60% Cu 함량을 가졌다. LiY의 경우, LiCl (Aldrich, ≥ 99.99%)로 1.0 M 용액을 제조한 후 5 g NaY를 넣고 77 ℃에서 5 h 동안 이온교환한 다음 여과하였다[8,9]. 이렇게 제조된 LiY의 Li 함량은 1.87%였다.

2.2. CO_2와 CO의 고압 흡착성능 측정

CO_2와 CO의 고압 흡착성능은 10^{-8} Torr (1 Torr = 133.3 Pa) 이하의 고진공이 가능하고 13.5 bar까지 측정할 수 있도록 제

작된 스텐레스 스틸 고압 흡착장치를 이용하여 측정되었다. 원하는 진공 수준은 Kodivac (Model GHP-340K) 기계식 펌프와 Turbo.Drive (Model TD 20 Classic) 제어기가 부착된 Oerlikon Leybold Vacuum 터보펌프(Model TURBOVAC 151)를 사용하여 달성하였고, 진공도는 Pfeiffer 진공 게이지(Model TPG 261)로 확인하였다. 측정 동안의 압력변화는 Sensys 압력 지시계(Model 1300)와 연결된 측정범위 200 psi (1 psi = 6.896 × 10^3 Pa)인 Honeywell 절대압 초정밀 압력변환기(Model Super TJE, Type AP112)로 측정하였고, manifold의 온도는 Hanyoung-Nux (Model BK-6M)로 모니터링하였다. 상술한 바와 유사한 흡착 시스템은 다른 선행연구에서 상세히 기술되어 있다[10].

약 0.5 g의 흡착제를 1 μm 스텐레스 스틸 필터가 용접된 스텐레스 스틸 흡착셀에 넣고 이를 PID (proportional-integral-derivative) 온도제어기(Misung S&I, Model TC500P)와 연결된 실린더형 전기로 내에서 3 ℃ min^{-1}으로 승온하여 300 ℃에서 10 h 이상 전처리하였다. 이때 기계식 펌프를 동시에 구동하여 10^{-3} Torr의 진공수준을 유지하였다. 이와 같은 전처리 후에 실온으로 냉각하고 터보펌프를 가동하여 고진공도(전형적으로 3.8×10^{-8} Torr)에서 1 h 동안 유지하였다. 흡착셀로부터 전기로를 제거한 다음 펠티어(Peltier) 가열/냉각 열전장치를 장착하여 흡착온도인 25 ℃를 일정하게 유지하였고, 이때 온도의 정밀제어와 모니터링은 각각 흡착셀 내부에 삽입된 K형 열전대와 연결된 PID 온도제어기(Omega, Model CN7500)와 온도 지시계(Omega, Model 410B)로 이루어졌다[6,11,12]. 매회 흡착성능을 측정하기에 앞서, 전처리된 흡착제가 들어 있는 흡착셀의 사공간(dead volume)은 He (Praxair, 99.9999%)를 이용해 결정되었다. 이 He를 포함해, CO_2 (Air Liquide, 99.999%)와 CO (Air Liquide, 99.998%) 모두 moisture trap (Alltech)과 Oxytrap (Alltech)를 통과시킨 후 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaY의 물리화학적 특성

CO_2와 CO의 흡착분리 성능을 연구하기 위하여 사용된 NaY의 비표면적, Si/Al 비율, 세공특성 등에 대한 결과는 Table 1에 주어져 있다. N_2 수착 데이터로부터 결정된 비표면적은 847 m^2 g^{-1}, 세공크기는 7.2 Å이었다. NaY의 총세공부피(total pore volume) 중에서 미세공이 91%를 차지하였고, Si/Al 비율은 2.6이었다. 이 Si/Al 값은 동일한 FAU (faujasite) 구조를 갖는 제올라이트 X, 13X 등의 그것보다는 다소 높지만[12], ZSM-5 등에 비해서는 매우 낮기 때문에 골격염기도가 높아서 보다 우수한 CO_2 흡착성능을 나타낼 것으로 기대된다[4,13,14].

Table 1. Framework and chemical composition of NaY[a] and its textural properties

Framework type	Si/Al[b]	S_{BET} (m^2 g^{-1})	Aperture size (Å)	Pore volume (cm^3 g^{-1})	
				V_m	V_t
FAU[c]	2.6	847	7.2	0.31	0.34

Note. S_{BET}: specific surface area; V_m: micropore volume; V_t: total pore volume; FAU: faujasite

[a]With a very small amount of Ca^{2+} ions (ca. 0.012%)
[b]By an ICP (inductively-coupled plasma) measurement
[c]IZA (international zeolite association) code

3.2. NaY의 CO_2 흡착성능과 재생성

Y 제올라이트와 같은 골격조성으로 이루어진 제올라이트에 흡착된 CO_2는 압력순환에 의한 재생 싸이클에서 완전히 탈착되지 않는 것으로 알려져 있으므로[15], 본 연구에서는 NaY의 CO_2 흡착성능 및 재생성을 살펴보았다. Figure 1에서는 그 결과를 보여주고 있는데, 25 ℃에서의 CO_2 등온흡착선으로부터 알 수 있듯이 1 bar 이하에서는 평형압력의 증가와 함께 급격히 증가하는 경향을 나타내지만 이보다 높은 압력에서는 빠르게 포화 흡착량에 도달한다. 이와 같은 흡착량 변화는 제올라이트계 흡착제에서 나타나는 전형적인 현상과 잘 일치한다[12,13]. 산업적으로 널리 적용되는 흡착 싸이클 압력인 6 bar와 탈착 싸이클 최저압인 1 bar에서의 CO_2 흡착량은 각각 약 6.7과 5.7 mmol g^{-1}로 나타났다(1^{st} adsorption).

CO_2 흡착의 비가역성 여부를 확인하기 위하여, 탈착시킨 다음 재흡착시키는 과정을 7회까지 반복한 결과들도 Figure 1에서 볼 수 있는데 7회까지 모두 완전히 가역적인 CO_2 흡착-탈착 현상을 보여주었다(2^{nd} ~ 7^{th} adsorption). 이러한 결과는 문헌에 보고된 사실들과는 상충되는데, 이의 원인은 주로 측정 방법에 있는 것으로 생각되고 미량의 비가역적 흡착을 보고한 연구들[15]은 대부분 IR 측정에서 확인되었으므로 그 정도는 매우 낮은 수준일 것으로 판단된다. 최근의 한 bench-scale 연구[16]에 의하면, 30 ℃에서 5회의 반복적인 CO_2 흡착-탈착 시험에서 NaY (Si/Al = 2.8) 제올라이트는 완전한 가역성을 보여주었으며 본 연구결과는 이와 잘 일치한다.

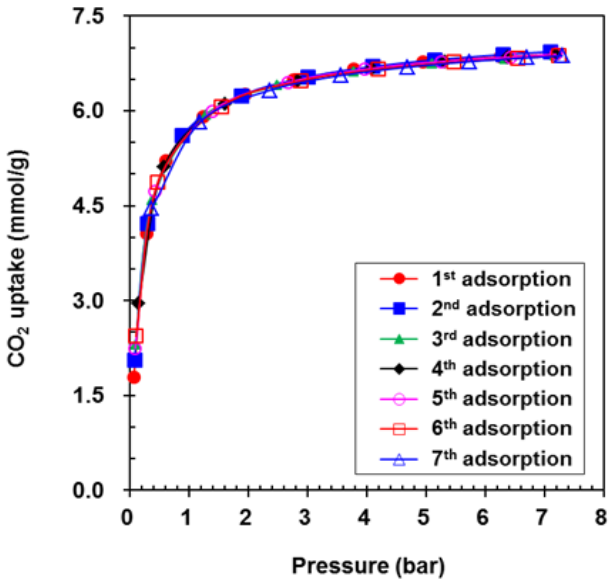

Figure 1. Repeated adsorptions of CO_2 at 25 ℃ on NaY and its regenerability.

3.3. CO_2와 CO의 흡착에 미치는 양이온 종류의 영향

25 ℃에서 Y 제올라이트에 고압영역(약 7.5 bar)까지 CO_2를 흡착시킬 때 금속이온의 종류에 따른 영향을 살펴보기 위하여 2.00% CaY, 1.87% LiY와 1.60% CuY의 CO_2 흡착능을 기준 흡착제인 NaY와 비교하였다. Figure 2에서 보여주듯이, 거의 대부분 Na^+를 함유한 Y 제올라이트(NaY)의 CO_2 흡착능에 비해 1.60 ~ 2.00%의 타 양이온이 존재할 때 영향을 받는 영역은 주로 0.17 ~ 4 bar였다. 즉, 금속이온의 종류에 관계없이 해당 영역에서 CO_2 흡착량은 감소하였고 그 감소수준은 금속이온의 종류에 따라 달라졌다. 특히 0.5 ~ 2.5 bar에서 CO_2 흡착능은 다음과 같은 순서를 따른다: NaY > CuY > CaY > LiY. 여기서 주목할 점은 LiY의 경우 다른 양이온들보다 높은 전하밀도에도 불구하고 가장 낮은 흡착량을 보인다는 사실이다. 육배위(6-coordination) 기준으로 유효이온반경(effective ionic radius)은 Na^+ (1.02) ≈ Ca^{2+} (1.00) > Li^+ (0.76) > Cu^{2+} (0.73 Å)이고 결정이온반경(crystal ionic radius)은 Na^+ (1.16) ≈ Ca^{2+} (1.14) > Li^+ (0.90) > Cu^{2+} (0.87 Å)인데[17], 산화수 2를 갖는 양이온들은 가교형으로 교환되지만 Na와 Li는 그러한 형태가 아니므로 이들에 대해서는 결정이온반경을 사용하는 것이 더 바람직하므로 이를 적용할 경우 Na^+ (1.16) > Ca^{2+} (1.00) > Li^+ (0.90) > Cu^{2+} (0.73 Å)이다. 어떠한 경우에도 r_i의 순서는 변하지 않음을 알 수 있고, Na^+이 산화수 2인 Ca^{2+}와 같은 이온으로 교환되면 오히려 유효세공크기는 증가한다[13]. 따라서, r_i 차이에 따른 분자체 효과(molecular sieve effect)로 야기된 CO_2 흡착량 차이는 아닌 것으로 생각된다.

제올라이트 내의 양이온의 r_i는 그것이 위치한 site 주변의 국부염기도에 영향을 미치는데, r_i가 큰 금속이 교환될수록 증가한다[19]. 따라서, 국부염기도는 r_i 순서와 같은 NaY > CaY > LiY > CuY일 것이다. 이 또한 CO_2 흡착능 순서와 일치하지 않는다. 그런데 제올라이트 Y와 같은 FAU 구조를 갖는 제올라이트 X에 Na, K과 Li를 이온교환한 경우 CO_2 흡착열은 LiX > NaX의 순이었고[19], chabazite 구조의 제올라이트임에도 CO_2 흡착열과 헨리상수(Henry constant)에 대해 동일한 결과를 보여주었다[20]. 반면에 50 ℃에서 제올라이트 Y에 CO_2를 흡착하였을 때, 4 ~ 12 bar의 고압영역에서는 NaY > KY > LiY > CsY의 순으로 CO_2 흡착성능을 보여주었지만, 헨리상수는 CsY > KY > NaY > LiY로 나타났고 헨리법칙(Henry's law)이 적용되는 영역에서 unit cell 당 흡착된 CO_2 분자수로 평가된 흡착능도 같은 순서를 따랐다[21]. 이와 같은 기존결과들은 NaY보다 LiY가 더 낮은 CO_2 흡착량을 나타낸 본 연구결과와 잘 일치한다. Na^+와 Li^+는 같은 전하를 갖지만 r_i는 Li^+가 더 작으므로 전기장구배(electric field gradient, ξ)와 δ 간의 상호작용 포텐셜(interaction potential, $\phi_{\xi\text{-}\delta}$)은 LiY에서 더 큼에도 CO_2 흡착량이 더 작은 이유는 CO_2의 접근이 어려운 site I′에 Li^+이 지배적으로 교환되기 때문일 것이다[13,22].

NaY에 비해 CaY와 CuY의 CO_2 흡착량이 낮은 이유는 r_i, q, α, 양이온의 위치에 따른 접근성 등이 관계된 훨씬 더 복합적이다. F와 유도 쌍극자(induced dipole, ε)에 의한 유도 포텐셜(induced potential, $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$)은 $q^2\alpha r^{-4}$에 비례하고 여기서 r은 양이온의 r_i와 피흡착제 반경(r_g)의 합이다. 이때 4 종류의 흡착제에서 피흡착제인 CO_2의 r_g는 모두 동일하므로 r은 실질적으로 양이온들 간의 r_i의 차이만큼 반영될 것이다. 본 연구에서 사용된 양이온들의 α는 Ca^{2+} (3.16) > Cu^{2+} (2.11) > Na^+ (1.80) > Li^+ (1.20 $Å^3$)이므로[23] Ca^{2+}와 Na^+의 r의 차이(Δ = 0.16 Å)에 의한 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$의 감소효과보다는 α의 차이(Δ = 1.36 $Å^3$)에 의한 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$의 증가효과가 더 클 뿐만 아니라, Ca^{2+}-Y에서 나타나는 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$의 증가효과는 4배이기 때문에 Na^+에 비해 Ca^{2+}의 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$가 훨씬 크다[13,19]. 또한 $\phi_{\xi\text{-}\delta}$는 $q\delta r^{-3}$에 비례하므로 Ca^{2+}의 $\phi_{\xi\text{-}\delta}$는 Na^+보다 2배 더 크다[13,19]. 참고로, CO_2는 비극성 분자이므로 F와 영구 쌍극자 모멘트(permanent dipole moment) 간의 상호작용에 의한 전기장-쌍극자 포텐셜은 없다. 이상에서 논의된 바와 같이, Ca^{2+}의 흡착포텐셜($\phi_{F\text{-}\varepsilon}$, $\phi_{\xi\text{-}\delta}$ 등의 합)이 더 큼에도 불구하고[24], CaY의 CO_2 흡착량이 더 낮은 주된 이유는 국부염기도의 감소 때문이고 이와 더불어 이용 가능한 site의 감소 때문이다. CO_2는 6-membered O ring (sodalite cage, site II) 및 hexagonal prism (site III)에 존재하는 Na^+에 흡착될 수 있지만 site III에 존재하는 Ca^{2+}에는 흡착할 수 없다[13]. CuY의 CO_2 흡착량이 NaY보다 낮은 것도 동일한 이유로 설명될 수 있으며, 같은 q를 갖는 Ca^{2+}와 Cu^{2+}에서 CuY가 보다 높은 CO_2 흡착성능을 나타내는 이유는 Cu^{2+}의 r이 더 작기 때문에 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$ 및 $\phi_{\xi\text{-}\delta}$의 기여도가 더 크기 때문이다.

Figure 3에서는 NaY, 2.00% CaY, 1.87% LiY와 1.60% CuY의 CO 흡착등온선을 보여주고 있다. 1 bar보다 높은 압력에서 NaY > LiY ≈ CuY > CaY의 순으로 CO 흡착능을 나타낸다. PSA 탈착 싸이클 압력보다 높은 영역에서 LiY, CuY와 CaY 모두 NaY에 비해 낮은 CO 흡착량을 주었고, 이는 CO_2/CO 선

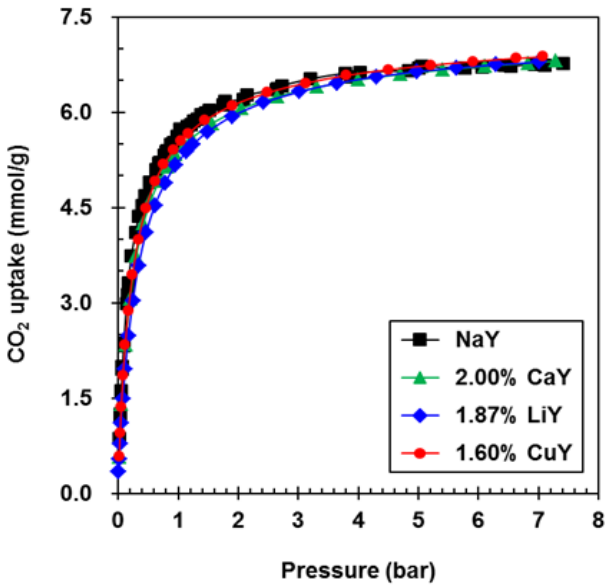

Figure 2. Adsorption of CO_2 at 25 ℃ on Na-based Y zeolite with different cations.

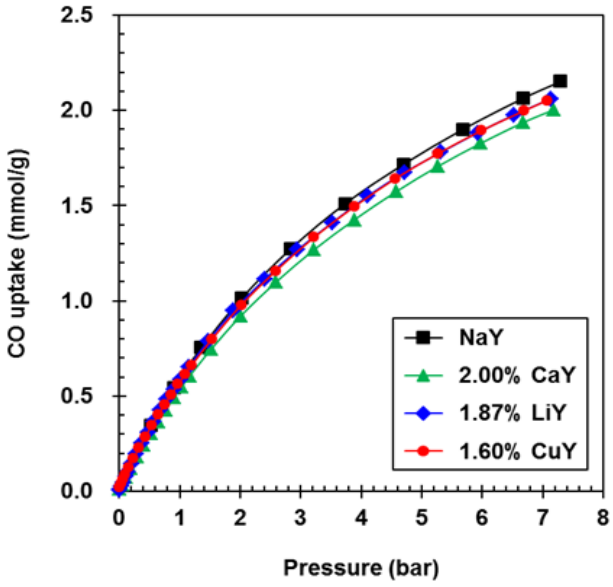

Figure 3. Adsorption of CO at 25 ℃ on Na-based Y zeolite with different cations.

Table 2. Adsorption of CO_2 and CO at 25 ℃ and 6 bar on Na-based Y zeolites with different cations, and selectivity and working capacity for CO_2 adsorption

Adsorbent	Gas adsorption (mmol g^{-1})[a]		W (mmol g^{-1})[b]	S[c]
	CO_2	CO		
NaY	6.70 (5.60)	1.95	1.10	3.44
2.00% CaY	6.72 (5.38)	1.83	1.34	3.67
1.87% LiY	6.73 (5.22)	1.89	1.51	3.56
1.60% CuY	6.81 (5.50)	1.90	1.31	3.58

Note. W: working capacity; S: selectivity factor

[a]The values in parenthesis were CO_2 uptake at 1 bar

[b]Difference in CO_2 adsorption between 1 and 6 bar

[c]Defined as a ratio of the CO_2 adsorption to the CO one at 6 bar

택계수 향상 측면에서 NaY보다는 유리하다는 것을 시사한다. 이와 관련한 상세한 고찰은 아래에서 논의되어질 것이다.

CO_2와 CO 흡착량 데이터를 이용하여 서로 다른 양이온들로 교환된 Y 제올라이트의 작업용량과 선택계수를 결정하였다. 본 연구에서 CO_2 흡착-재생을 위한 작업용량은 PSA 공정에서 산업적으로 널리 적용되고 있는 압력범위인 6 bar에서의 CO_2 흡착량에서 1 bar에서의 CO_2 흡착량을 뺀 값으로 정의되었고, CO_2/CO 선택계수는 6 bar에서 흡착된 CO_2 흡착량을 CO의 그것으로 나눈 값으로 나타냈다[6,11,25]. 이렇게 계산된 결과들은 Table 2에 수록되어 있다.

앞서 언급되었듯이 PSA 공정에서 탈착 싸이클 압력에 해당하는 1 bar에서 CO_2 흡착량은 NaY (5.60) > CuY (5.50) > CaY (5.38) > LiY (5.22 mmol g^{-1})의 순으로 나타났지만 (Figure 2, Table 2), 흡착 싸이클의 전형적인 압력인 6 bar에서 CO_2 흡착량은 약 6.76 ± 0.05 mmol g^{-1}로 큰 차이는 없었다 (Figure 2, Table 2). 6 bar에서의 CO_2/CO 선택계수는 3.55 ± 0.12 mmol g^{-1}, 작업용량은 1.31 ± 0.21 mmol g^{-1}였다(Table 2). NaY에 비해 Cu, Ca와 Li으로 이온교환된 Y 제올라이트들의 CO_2/CO 선택계수뿐 아니라 작업용량도 증가하였으므로 이와 같은 금속이온들을 최적함량으로 교환하는 것은 선택계수와 작업용량을 향상시킬 수 있는 하나의 방안이 될 수 있음을 알 수 있다. CO_2/CO 선택계수의 증가 정도는 2.00% CaY에서 가장 높고, 작업용량은 1.87% LiY에서 가장 높게 나타났다. 가스 흡착 및 분리 산업에서 최적의 흡착제를 선정할 때 선택계수와 작업용량 모두 중요한 인자이기는 하나 Li과 같은 금속은 상대적으로 고가이므로 본 연구에서는 CaY에 주안점을 두었다.

3.4. CO_2와 CO의 흡착에 미치는 Ca 함량의 영향

지금까지 논의된 바에 따르면, 제올라이트 세공 내 금속이온의 종류는 표면에너지 및 CO_2 분자와의 상호작용 특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. NaY에 Ca^{2+}를 교환하면 국부염기도는 약해지지만[4,14], CO_2 흡착에서 있어서 선택계수와 작업용량은 증가하였다. 따라서, 본 연구에서는 NaY 내에 이온교환되는 Ca^{2+}의 함량에 따른 CO_2와 CO의 등온흡착 거동을 조사하였다. Figure 4에서는 서로 다른 Ca 함량을 갖는 CaY 제올라이트의 CO_2 흡착거동을 보여주고 있다.

25 ℃에서 0.012% Ca^{2+}로 교환된 NaY 제올라이트의 CO_2 흡착량에 비해(Figure 1), Ca^{2+}을 0.039 ~ 0.48%까지 이온교환하였을 때 CO_2 흡착량은 더 높게 나타났는데(Ca^{2+} 함량에 따른 CO_2 흡착량 변화는 CO의 그것과 함께 아래에서 보다 상세히 다루기로 하고) Figure 4에서는 0.13% CaY과 0.48% CaY의 결과를 보여주고 있다. 0.48% 이하의 Ca 함량에서 NaY보다 높은 CO_2 흡착성능을 보이는 것은 이처럼 낮은 Ca^{2+} 함

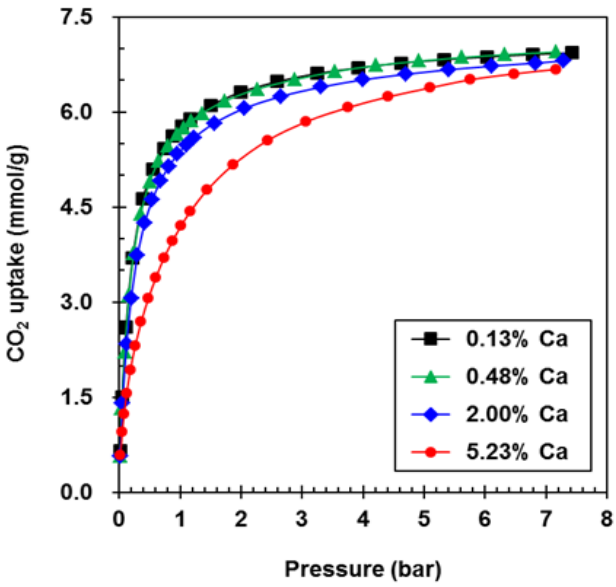

Figure 4. Adsorption of CO_2 at 25 ℃ on CaY with different Ca amounts.

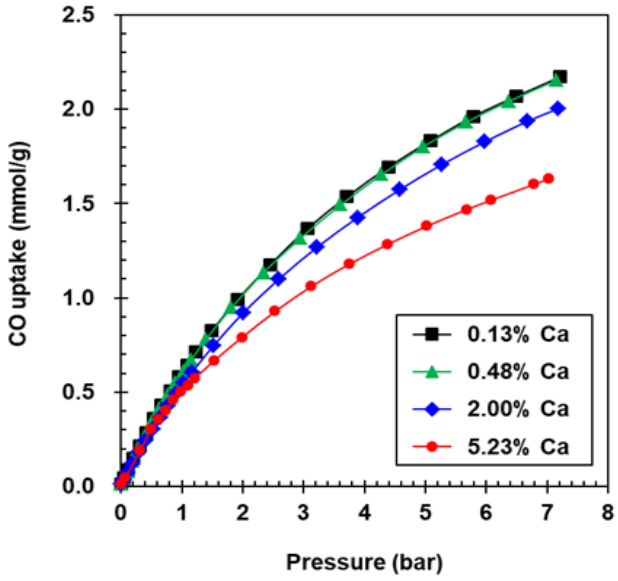

Figure 5. Adsorption of CO at 25 ℃ on CaY with different Ca amounts.

량에서는 앞서 논의된 흡착 에너지 포텐셜의 증가가 국부염기도의 감소효과를 상쇄할 수 있기 때문이다[26]. 여기서 염두에 두어야 할 것은 CaY보다 NaY는 더 많은 흡착점과 더 높은 국부염기도를 갖는다는 사실이다. 0.13 ~ 5.23% CaY의 CO_2 흡착능은 거의 모든 압력범위에서 Ca 함량 증가와 함께 감소하는 경향성을 나타냈다(Figure 4). 이에 대한 원인은 다양한 요소들이 복합적으로 관계되었기 때문인데, 제올라이트 내에 이온교환된 Ca^{2+}의 증가와 함께 국부염기도 및 절대적인 흡착점의 감소가 주된 원인으로 작용하였을 것으로 생각된다[4,14,26-28].

Figure 5에서 보듯이, 제올라이트 Y에 이온교환된 Ca^{2+}의 함량에 따른 CO의 흡착거동은 앞서 관찰된 CO_2 흡착량 변화와 유사한 경향성을 나타냈다. 즉, 0.5 bar 이상에서 Ca^{2+} 함량이 증가할수록 CO 흡착량은 감소하는 현상을 보였다. 물론 그 감소 정도는 Ca^{2+} 함량뿐 아니라 같은 함량이라면 흡착압력에도 영향을 받았다. 상대적으로 낮은 함량에 해당하는 0.13과 0.48% CaY에서는 전 압력범위에서 거의 같은 수준의 CO 흡착거동을 보인 반면에, 높은 함량(2.00와 5.23% Ca)에서는 Ca^{2+} 교환량 증가와 함께 CO 흡착성능은 확연히 감소함을 알 수 있다. 고압에서 이와 같은 CO 흡착성능의 현저한 감소는 CO_2/CO 선택계수의 증가를 가져오므로 실 공정 측면에서 유리하다.

CO_2의 흡착능에 비해, 상대적으로 낮은 CO 흡착성능을 보인 이유는 몇 가지를 들 수 있다. 가장 큰 이유는 CO와 CO_2의 δ와 α의 차이 때문이다. CO의 α (19.5×10^{-25} cm^3)는 CO_2 (29.11×10^{-25} cm^3)에 비해 상대적으로 낮을 뿐만 아니라 CO의 δ는 2.50×10^{-26} esu cm^2 (esu: electrostatic unit, 1 esu = 3.336×10^{-10} C)로 CO_2의 그것(4.30×10^{-26} esu cm^2)보다 낮기 때문에[2,29], 낮은 분극특성 및 정전기적 상호작용(electrostatic interaction)을 준다. 또 다른 원인으로는 Ca^{2+} 이온이 제올라이트 Y의 supercage에 면한 site II 및 III에 위치할 수 있는데[18], 낮은 Ca^{2+} 함량에서는 site II를 지배적으로 차지하므로 supercage 입구크기의 축소효과(앞서 언급된 유효세공크기의 감소)가 발생하고 이로 인해 CO_2보다 분자크기가 큰 CO (3.69 Å)가 supercage 내부로 접근하기 어렵기 때문일 것이다.

Figure 6에서는 선택된 흡착압력(탈착 단계에 해당하는 압력인 1 bar와 흡착 싸이클의 압력에 해당하는 4와 6 bar)에서 Y 제올라이트 내에 이온교환되는 Ca^{2+} 함량의 함수로서 CO_2와 CO의 흡착성능 변화를 보여주고 있다. Figure 6(a)에서 알 수 있듯이, CO_2 흡착량은 특정한 Ca 함량까지는 증가하다가 그 이상에서는 감소하는 현상을 나타냈다. 순수 NaY의 CO_2와 CO 흡착성능에 비해, 0.012 ~ 0.039% Ca 함량에서 더 높은 CO_2 흡착성능을 보여주었지만(Figure 6(a), inset) CO 흡착

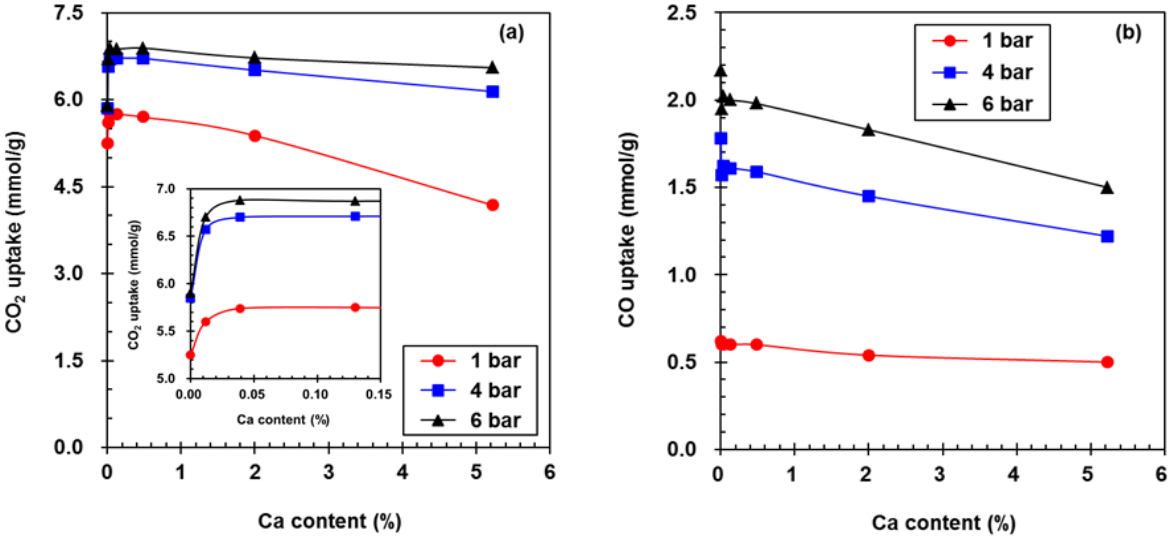

Figure 6. Adsorption of (a) CO_2 and (b) CO at 25 ℃ on CaY as a function of Ca loading at chosen equilibrated pressures.

능은 이 범위에서라 할지라도 감소하는 경향성을 나타냈다(Figure 6(b)). 0.5% Ca 이상에서 CO_2 흡착성능의 변화는 흡착압력에 따라 의존적인데, 6 bar와 같은 고압에서 흡착능의 커다란 변화는 나타나지 않지만 1 bar와 같은 저압에서는 Ca 함량 증가와 함께 흡착능은 현저하게 감소하였다(Figure 6(a)). CO_2의 흡착량만을 기준으로 보면 0.039 ~ 0.48% Ca 함량이 최적인 것처럼 보이나, 뒤에서 논의될 작업용량 측면에서 보면 흡착 싸이클 압력에 해당하는 6 bar와 같은 고압에서 Ca 함량 증가에 따른 CO_2 흡착능 변화는 미미한 반면에 탈착 싸이클 압력인 1 bar에서는 Ca 함량 증가와 함께 흡착능은 계속 감소하므로 5.23% CaY와 같이 높은 Ca 함량을 갖는 제올라이트가 보다 더 바람직하다[13,29,30].

Ca 함량에 따른 CO_2 흡착능의 변화는 0.05% Ca 이하와 그 이상의 두 영역으로 구분하여 살펴볼 필요성이 있다. 0.05% 이하에서 Ca 함량 증가에 따라 CO_2 흡착능이 증가한 것은 유효 흡착점 감소에 의한 영향보다는 포텐셜 에너지의 증가 효과가 더 커서 CO_2 흡착에 유리한 환경이 조성되었기 때문으로 생각된다[13,26]. 흡착압력에 의존적이기는 하나, 0.05% Ca 이상에서 Ca 함량이 증가할수록 CO_2 흡착량이 감소하는 것은 많은 양의 Ca^{2+}로 교환됨으로써 제올라이트의 국부염기도와 F이 감소하였을 뿐만 아니라 supercage에 면한 site II와 III의 점유로 세공공간이 감소하여 CO_2-CO_2 상호작용이 증가하였기 때문일 것이다[13,27,31].

3.5. CaY의 선택계수 및 CO_2 재흡착을 위한 작업용량

위에서 논의된 서로 다른 Ca 함량을 갖는 Y 제올라이트들 중에서, 0.13 ~ 5.23%의 Ca 함량을 갖는 Y 제올라이트의 CO_2와 CO 흡착량 데이터를 이용하여 1과 6 bar에서의 흡착량으로부터 작업용량과 CO_2/CO 선택계수를 계산하였고 그 결과들은 Table 3에 주어져 있다. 앞서 살펴보았듯이 0.13 ~ 5.23% CaY는 1 및 6 bar에서 CO_2와 CO 흡착량 모두 Ca 함량 증가와 함께 감소하였지만, 작업용량과 CO_2/CO 선택계수는 모두 증가하는 것으로 나타났다(Table 3). Ca 함량이 가장 높은 5.23% CaY의 경우, 작업용량은 2.37 mmol g^{-1}이고 CO_2/CO 선택계수는 4.37였다(Table 3). NaY의 선택계수와 작업용량과 비교하면(Table 2), 5.23% CaY의 그것들은 각각 127과 215% 정도 증가하였다. 5.23% CaY의 작업용량은 지금까지 여러 제올라이트들 중에서 매우 높은 작업용량을 갖는 것으로 보고된 제올라이트 Rho (2.2), Si-CHA (2.6)와 Na-4A (2.3 mmol CO_2 g^{-1})와 유사한 수준이다[12,25,32,33]. 본 연구에서 수행된 5.23% CaY에서 흡착온도는 25 ℃이고 Rho와 Si-CHA에서 흡착온도는 더 높지만(각각 30과 40 ℃), 이 정도의 흡착온도 차이는 작업용량에 커다란 영향을 미치지 않는다.

Table 3. Adsorption of CO_2 and CO at 25 ℃ and 6 bar on CaY zeolites with different Ca loadings, and selectivity and working capacity for CO_2 adsorption

Adsorbent	Gas adsorption (mmol g^{-1})[a]		W (mmol g^{-1})[b]	S[c]
	CO_2	CO		
0.13% CaY	6.87 (5.75)	2.00	1.12	3.44
0.48% CaY	6.89 (5.70)	1.98	1.19	3.48
2.00% CaY	6.72 (5.38)	1.83	1.34	3.67
5.23% CaY	6.55 (4.18)	1.50	2.37	4.37

Note. W: working capacity; S: selectivity factor

[a]The values in parenthesis were CO_2 uptake at 1 bar

[b]Difference in CO_2 adsorption between 1 and 6 bar

[c]Defined as a ratio of the CO_2 adsorption to the CO one at 6 bar

제올라이트 Y에 이온교환되는 Ca^{2+}의 함량이 0.13 ~ 5.23% 범위일 때 Ca^{2+}의 함량 증가에 따라 1 bar와 같은 저압에서 CO_2 흡착량은 현저히 감소하지만 6 bar와 같은 고압에서는 그 감소 정도가 낮기 때문에(Figure 6(a)) 이러한 흡착거동은 결국 5.23% CaY처럼 높은 Ca 함량에서 2배가 넘는 작업용량 향상을 가져온다. 실제 산업현장의 PSA 공정에 있어서 작업용량은 가장 중요한 인자들 중에 하나인데, 작업용량이 크다는 것은 흡착-탈착 공정 싸이클 당 처리량이 많다는 것을 의미하므로 이는 충진되는 흡착제량의 감소, 단위 흡착탑의 숫자 감소 등이 가능해 운전비용 절감으로 이어진다[34]. 만약, 흡착성능은 우수하지만 작업용량이 작을 경우 유효흡착량은 작기 때문에 산업적으로는 효율적인 흡착제라고 보기 어렵다.

4. 결 론

NaY 제올라이트에서 CO_2 흡착은 완전히 가역적으로 일어나며, Na^+를 1.5 ~ 2% 함량을 갖는 Li^+, Ca^{2+}와 Cu^{2+}로 이온교환하면 CO_2 탈착 싸이클의 압력에 해당하는 1 bar 부근에서의 CO_2 흡착능을 감소시킬 수 있는 반면에 흡착 싸이클 압력 영역(예를 들면, 6 bar)에서의 CO_2 흡착량은 거의 변화되지 않았다. 이러한 사실은 적합한 양이온을 최적의 함량으로 교환하여 작업용량을 현저히 향상시킬 수 있음을 잘 보여준다. 이를 바탕으로 Ca^{2+} 함량을 달리한 여러 종류의 CaY 제올라이트의 CO_2 흡착성능, 작업용량 및 CO_2/CO 선택계수를 평가한 결과, 5.23% CaY에서 높은 작업용량과 선택계수를 얻을 수 있었고 작업용량은 지금까지 보고된 몇몇 제올라이트들에 대한 값들과 유사하다. 0.05% Ca 이하의 CaY 제올라이트들에서 흡착압력에 관계없이 CO_2 흡착량은 증가하였으나 CO 흡착량은 감소하였다. 낮은 Ca 함량에서 CO_2 흡착능 증가의 주된 원인은 $\phi_{F\text{-}\varepsilon}$, $\phi_{\xi\text{-}\delta}$와 같은 포텐셜 에너지의 향상효과가 국부염기도와 흡착점 감소효과를 능가하기 때문이며, 높은 Ca 함량에서는 후자의 효과가 지배적이다. CO 흡착량의 감소는 상대적으로 낮은 δ로 인해 F 변화 효과가 낮게 나타난 것과 분자크기가 더 큰 CO가 supercage 내부로 접근하기 어려운 물리적 측면이 원인일 수 있다.

감 사

본 연구의 일부는 대구대학교 연구년지원프로그램의 재원(Grant # 20150032)으로 이루어졌다.

References

1. D'Alessandro, D. M., Smit, B., and Long, J. R., "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," *Angew. Chem. Int. Ed*., **49**, 6058-6082 (2010).
2. Li, J. R., Kuppler, R. J., and Zhou, H. C., "Selective Gas Adsorption and Separation in Metal-Organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev*., **38**, 1477-1504 (2009).
3. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem*., **57**, 603-619 (1985).
4. Barthomeuf, D., "Framework Induced Basicity in Zeolites," *Microporous Mesoporous Mater*., **66**, 1-14 (2003).
5. Krishna, R., and van Baten, J. M., "A Comparison of the CO_2 Capture Characteristics of Zeolites and Metal-Organic Frameworks," *Sep. Purif. Technol*., **87**, 120-126 (2012).
6. Kim, M. H., Cho, I. H., Park, J. H., Choi, S. O., and Lee, I. S., "Adsorption of CO_2 and CO on H-zeolites with Different Framework Topologies and Chemical Compositions and a Correlation to Probing Protonic Sites Using NH_3 Adsorption," *J. Porous Mater*., **23**, 291-299 (2016).
7. Bennett, A., "Water Processes and Production: High and Ultra-High Purity Water," *Filtr. Sep.*, **46**, 24-27 (2009).
8. Zhang, J., Singh, R., and Webley, P. A., "Alkali and Alkaline-Earth Cation Exchanged Chabazite Zeolites for Adsorption Based CO_2 Capture," *Microporous Mesoporous Mater*., **111**, 478-487 (2008).
9. Maurin, G., Belmabkhout, Y., Pirngruber, G., Gaberova, L., and Llewellyn, P., "CO_2 Adsorption in LiY and NaY at High Temperature: Molecular Simulations Compared to Experiments," *Adsorption*, **13**, 453-460 (2007).
10. Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., and Vannice, M. A., "Determination of Metal Dispersion and Surface Composition in Supported Cu-Pt Catalysts," *J. Catal*., **208**, 381-392 (2002).
11. Kim, M. H., Cho, I. H., Choi, S. O., and Lee, I. S., "Surface Energetic Heterogeneity of Nanoporous Solids for CO_2 and CO Adsorption: The Key to an Adsorption Capacity and Selectivity at Low Pressures," *J. Nanosci. Nanotechnol*., **16**, 4474-4479 (2016).
12. Kim, M. H., Cho, I. H., Choi, S. O., and Choo, S. T., "Zeolites: Their Features as Pressure Swing Adsorbents and CO_2 Adsorption Capacity," *J. Environ. Sci. Int*., **23**, 943-962 (2014).
13. Yang, R. T., Adsorbents: Fundamental and Applications, John Wiley & Sons, Hoboken, 1-410 (2003).
14. Schoonheydt, R. A., Geerlings, P., Pidko, E. A., and van Santen, R. A., "The Framework Basicity of Zeolites," *J. Mater. Chem*., **22**, 18705-18717 (2012).
15. Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R., and Liu, J., "Progress in Adsorption-Based CO_2 Capture by Metal-Organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev*., **41**, 2308-2322 (2012).
16. Tagliabue, M., Rizzo, C., Onorati, N. B., Gambarotta, E. F., Carati, A., and Bazzano, F., "Regenerability of Zeolites as Adsorbents for Natural Gas Sweetening: A Case-Study," *Fuel*, **93**, 238-244 (2012).
17. Shannon, R. D., "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751-767 (1976).
18. Maurin, G., Llewellyn, P., Poyet, T., and Kuchta, B., "Influence of Extra-Framework Cations on the Adsorption Properties of X-Faujasite Systems: Microcalorimetry and Molecular Simulations," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 125-129 (2005).
19. Barrer, R. M., and Gibbons, R. M., "Zeolitic Carbon Dioxide: Energetics and Equilibria in Relation to Exchangeable Cations in Faujasite," *Trans. Faraday Soc*., **61**, 948-961 (1965).
20. Ridha, F. N., Yang, Y. X., and Webley, P. A., "Adsorption Characteristics of a Fully Exchanged Potassium Chabazite Zeolite Prepared from Decomposition of Zeolite Y," *Microporous Mesoporous Mater*., **117**, 497-507 (2009).
21. Pirngruber, G. D., Raybaud, P., Belmabkhout, Y., Cejka, J., and Zukal, A., "The Role of the Extra-Framework Cations in the Adsorption of CO_2 on Faujasite Y," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13534-13546 (2010).
22. Forano, C., Slade, R. C. T., Andersen, E. K., Andersen, I. G. K., and Prince, E. "Neutron Diffraction Determination of Full Structures of Anhydrous Li-X and Li-Y Zeolites," *J. Solid State Chem*., **82**, 95-102 (1989).
23. Grimes, N. W., and Grimes, R. W., "Dielectric Polarizability of Ions and the Corresponding Effective Number of Electrons," *J. Phys. Condens. Matter*, **10**, 3029-3034 (1998).
24. Masuda, T., Tsutsumi, K., and Takahashi, H., "Infrared and Calorimetric Studies of Adsorbed Carbon Dioxide on NaA and CaNaA Zeolites," *J. Colloid Interface Sci*., **77**, 232-237 (1980).
25. Palomino, M., Corma, A., Jorda, J. L., Rey, F., and Valencia, S., "Zeolite Rho: a Highly Selective Adsorbent for CO_2/CH_4 Separation Induced by a Structural Phase Modification," *Chem. Commun*., **48**, 215-217 (2012).
26. Michelena, J. A., Vansant, E. F., and de Bievre, P., "Interaction Energy Calculations in Zeolites. Part II. The Interaction Energy of Ar, CO and CO_2 Molecules Adsorbed in the Zeolites NaY and CaY," *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **97**, 170-174 (1978).
27. Katoh, M., Yoshikawa, T., Katayama, K., and Tomida T., "Adsorption Characteristics of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites for CO_2/N_2 Mixtures," *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 145-150 (2000).
28. Aguilar-Armenta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A., and Rodriguez-Castellon, E., "Adsorption

Kinetics of CO_2, O_2, N_2, and CH_4 in Cation-Exchanged Clinoptilolite," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1313-1319 (2001).
29. Kim, M. H., Choi, S. O., and Choo, S. T., "Capability of CO_2 on Metal-Organic Frameworks-Based Porous Adsorbents and Their Challenges to Pressure Swing Adsorption Applications," *Clean Technol*., **19**, 370-378 (2013).
30. Tagliabue, M., Farrusseng, D., Valencia, S., Aguado, S., Ravon, U., Rizzo, C., Corma, A., and Mirodatos, C., "Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay," *Chem. Eng. J*., **155**, 553-566 (2009).
31. Khvoshchev, S. S., and Zverev, A. V., "Calorimetric Study of NH_3 and CO_2 Adsorption on Synthetic Faujasites with Ca^{2+}, Mg^{2+}, and La^{3+} Cations," *J. Colloid Interface Sci*., **144**, 571-578 (1991).
32. Akten, E. D., Siriwardane, R. V., and Sholl, D. S., "Monte Carlo Simulation of Single- and Binary Component Adsorption of CO_2, N_2, and H_2 in Zeolite Na-4A," *Energy Fuel*, **17**, 977-983 (2003).
33. Miyamoto, M., Fujioka, Y., and Yogo, K., "Pure Silica CHA Type Zeolite for CO_2 Separation using Pressure Swing Adsorption at High Pressure," *J. Mater. Chem*., **22**, 20186-20189 (2012).
34. Sircar, S., "Basic Research Needs for Design of Adsorptive Gas Separation Processes," *Ind. Eng. Chem. Res*., **45**, 5435-5448 (2006).