

금속-유기 골격체를 이용한 CO₂/CH₄ 분리: 플렉서블 효과와 강한 흡착 사이트 비교 연구

정민지·오현철[†]

경남과학기술대학교(GNTECH) 미래융합기술연구소 에너지공학과
(2018년 4월 25일 접수, 2018년 4월 25일 수정, 2018년 4월 29일 채택)

CO₂/CH₄ Separation in Metal-organic Frameworks: Flexibility or Open Metal Sites?

Minji Jung and Hunchul Oh[†]

Department of Energy Engineering, Future Convergence Technology Research Institute, Gyeongnam National University of Science and Technology (GNTECH), Junju 52725, Korea

(Received April 25, 2018, Revised April 25, 2018, Accepted April 29, 2018)

요약: 이산화탄소(CO₂)는 천연 가스, 바이오 가스, 매립 가스의 성분으로 존재할 뿐만 아니라 화석연료의 주요 연소 생성물로써 온실 가스의 주범이다. 특히 내연기관의 연료 고효율을 얻고, 가스 수송시스템의 부식을 방지하며, 기후변화에 선제적으로 대응하기 위해서는 이산화탄소(CO₂)의 저감 또는 제거 기술이 필수적이다. 지난 수십 년간, 멤브레인 기반 기술의 구성 및 설계 단순성에 의하여 관련 연구가 많이 이루어져 왔으며 많은 발전을 이루었다. 최근 들어, 기존 멤브레인 기반 분리뿐만 아니라, 새로운 흡착제 기반 분리 기술 등에 대한 관심도 높아지고 있다. 특히, 최근 각광받고 있는 유기-금속 골격체(Metal Organic Frameworks, MOFs)의 경우, 일반 다공질 흡착제와는 다른 독특한 성질(Flexibility, Gating effect 또는 Open Metal Sites 등)로 인하여, 이를 활용한 다양한 기체 분리 연구가 늘어나고 있는 추세이다. 따라서 본 연구에서는 대표적 플렉서블한 물질인 MIL-53(Al)과 강한 결합에너지 site를 다수 보유한 대표적 MOF 물질인 MOF-74(Ni)를 활용하여 온도 및 압력에 따른 이산화탄소 메탄 분리 성능 비교 분석하였으며, 각 물질의 특성별 압력 및 온도에 따라 변화하는 적정 분리 구간을 제시하였다.

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) exists not only as a component of natural gas, biogas, and landfill gas, but also as a major combustion product of fossil fuels which leads to a major contributor to greenhouse gases. Hence it is essential to reduce or eliminate carbon dioxide (CO₂) in order to obtain high fuel efficiency of internal combustion engine, to prevent corrosion of gas transportation system, and to cope with climate change preemptively. In recent years, there has been a growing interest in not only conventional membrane-based separation but also new adsorbent-based separation technology. Particularly, in the case of metal-organic frameworks (MOFs), it has been received tremendous attentions due to its unique properties (eg : flexibility, gate effect or strong binding site such as open metal sites) which are different from those of typical porous adsorbents. Therefore, in this study, stereotype of two MOFs have been selected as its flexible MOFs (MIL-53) representative and numerous open metal sites MOFs (MOF-74) representative, and compared each other for CO₂/CH₄ separation performance. Furthermore, varying and changeable separation performance conditions depending on the temperature, pressure or samples' unique properties are discussed.

Keywords: Metal-organic Frameworks, gas separation, CO₂/CH₄ separation

1. 서론

이산화탄소(CO₂)는 지구온난화에 가장 큰 기여를 하고 있으며, 매년 연간 300억 톤 이상의 이산화탄소를

배출하고 있다. 또한, 천연 가스, 바이오 가스, 매립 가스의 성분으로 존재할 뿐만 아니라 화석연료의 주요 연소 생성물로써 발생되고 있다[1]. 특히 CO₂와 산성가스는 발열량을 감소시키므로 내연기관의 효율을 저하시키고, 천연가스 수송 시스템의 CO₂ 농도가 2% 이상일

[†]Corresponding author(e-mail: oh@gntech.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6258-0002>)

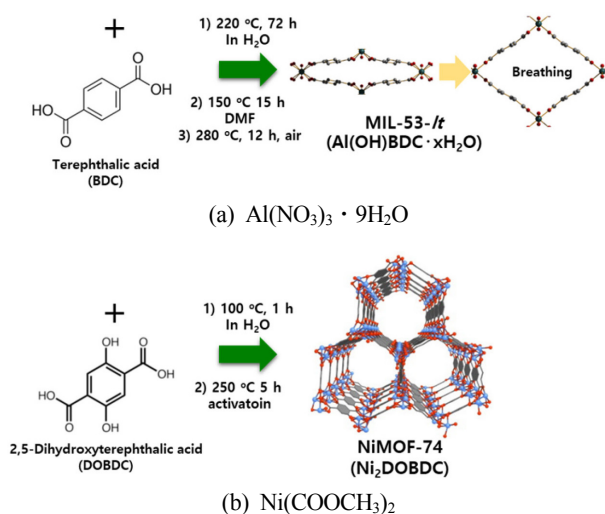


Fig. 1. Structure of (a) MIL-53(Al) and (b) MOF-74(Ni).

경우 내부 부식을 발생시키며, CO₂ 증가는 기후변화에 대한 직접적 영향을 미치므로, 이러한 문제들에 선제적으로 대응하기 위해서는 이산화탄소(CO₂)의 저감 또는 제거 기술이 필수적이다[1-3]. 무엇보다 채굴된 고압 천연가스(CH₄)로부터 이산화탄소(CO₂) 분리/제거 공정(Natural Gas Sweetening 공정)은 질소와 마찬가지로 연료의 발열량에 영향을 미치므로 가스 정제는 산업공정에서 매우 중요한 역할을 하고 있다[3].

지난 수십 년간 천연가스(CH₄)/이산화탄소(CO₂) 분리/제거, 멤브레인 기반 기술의 구성 및 설계 단순성에 의하여 관련 연구가 많이 이루어져 왔으며 많은 발전을 이루었다[3,4]. 최근 들어, 기존 멤브레인 기반 분리 뿐만 아니라, 새로운 흡착제 기반 분리 기술 등에 대한 관심도 높아지고 있다. 특히, 최근 각광받고 있는 유기-금속 골격체(Metal Organic Frameworks, MOFs)의 경우, 일반 다공질 흡착제와는 다른 독특한 성질(Flexibility[5], Gating effect[6] 또는 Open Metal Sites[7] 등)로 인하여, 이를 활용한 다양한 기체 분리 연구가 늘어나고 있는 추세이다.

최근 Kong et. al.[8]는 대표적 플렉서블 물질인 MIL-53(Al)을 이용하여 이산화탄소/메탄 분리를 시도했으며, Alonso et. al.[9]은 결정성 다공성 물질 안에 결합에너지가 높은 open metal sites를 많이 보유하고 있는 MOF-74(Mg)을 이용하여 이산화탄소 분리 연구 이론적으로 실시한 바가 있다. 그러나 이처럼 플렉서블한 물질과 강한 결합에너지를 가지는 active site를 다량

보유한 물질을 활용한 메탄/질소 분리 연구는 현재까지 매우 제한적으로 보고가 이루어져 있으며, 무엇보다 MOFs의 중요한 특성 중 하나인 플렉서블 특성과 강한 결합에너지를 가진 물질의 이산화탄소 분리 성능에 대한 비교 연구결과는 현재까지 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 대표적 플렉서블한 물질인 MIL-53(Al)과 강한 결합에너지 site를 다수 보유한 대표적 MOF 물질인 MOF-74(Ni)를 활용하여 온도 및 압력에 따른 이산화탄소 메탄 분리 성능 비교 연구를 시도하였다.

2. 실험방법

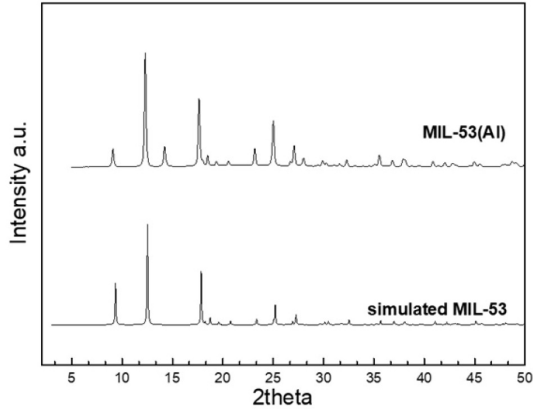
2.1. 금속-유기 골격체: MIL-53(Al), MOF-74(Ni)

MIL-53(Al) 기준에 알려진 물질 중에서 Breathing 효과가 가장 잘 나타나는 물질은 MIL-53 물질이다(Fig. 1(a)). Breathing 효과는 초기 합성 시에는 물질이 압축되어 있다가, 기체가 물질의 기공 안으로 들어가면 격자상수(Lattice parameter) 등이 확장하여(volume change) 구조가 변화하게 되는 현상이다. 합성은 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.3 g), H₂BDC (0.288 g)과 5 mL H₂O를 autoclave에 넣고 Box furnace에서 220°C, 72 h 동안 진행하였으며, H₂BDC 제거를 위해 얻어진 white product를 DMF 25 mL에 넣고 150°C, 15 h 동안 끓이고, DMF 제거를 위해 White powder를 280°C, 12 h 동안 box furnace에 놓고 activation하였다.

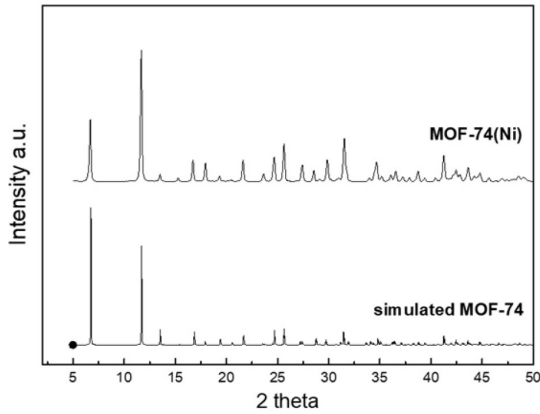
MOF-74(Ni) 기준에 알려진 다공성 물질 중에서 Binding strength가 가장 높은(open metal site) 물질 중 하나는 MOF-74(Ni)이다(Fig. 1(b)). 합성은 H₄dobdc (0.404 g) 수용액과 Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O (1.00 g)를 상온에서 마그네틱 바를 이용하여 섞은 다음 얻어지는 Yellow powder를 centrifugation하고 wash함으로써 약 0.5 g의 샘플을 얻었다.

2.2. 특성 분석: X-ray diffraction pattern (XRD), 비표면적(BET), 이상흡착용액이론(IAST)

MIL-53(Al)과 MOF-74(Ni)의 결정 구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석기를 이용하였다. XRD 분석은 CuK α 선을 이용하여 2 deg./min의 주사 속도로 5~90° 범위에서 실시하였다. MIL-53과 MOF-74의 비 표면적은 상업용 장비(Quantachrome Autosorp-1 MP)를 이용하여 측정하였으며 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법에 의해 얻어졌다. 고압 기체 흡착량은 상업용 장비인



(a)



(b)

Fig. 2. XRD patterns of (a) MIL-53(Al), (b) MOF-74(Ni).

PCTPro E&E (Setaram)를 활용하여 측정하였다. 이산화탄소/메탄의 혼합 기체 선택도는 PCTPro 장비로부터 얻어지는 등온선 값을 기본으로 이상흡착용액이론(Ideal Adsorption Solution Theory, IAST) 활용하여 계산되었다. 선택도 계산을 위해서 각 등온선의 fitting은 Dual-site Langmuir-Freundlich model을 사용하였다. 메탄 질소 혼합 기체의 선택도는 식 (1)과 같이 구할 수 있다.

$$\text{Selectivity} = \frac{(x_{\text{CH}_4}/y_{\text{CH}_4})}{(x_{\text{N}_2}/y_{\text{N}_2})} = \frac{P_2^0}{P_1^0} \quad (1)$$

x_i : 흡착상 물분율

y_i : 기상 물분율

P_{0i} : 단일 성분 기체의 평형 압력

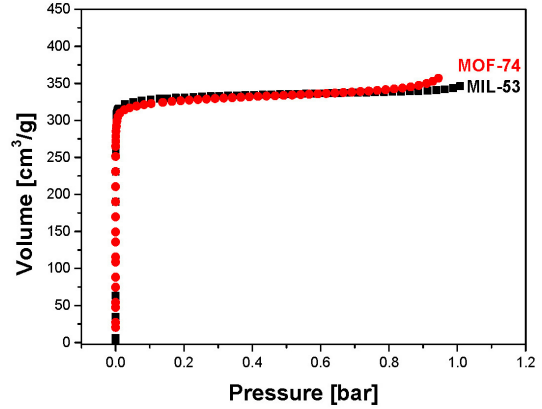


Fig. 3. N₂ adsorption isotherms of MIL-53 and MOF-74 at 77 K.

3. 결과 및 고찰

3.1. Textual properties

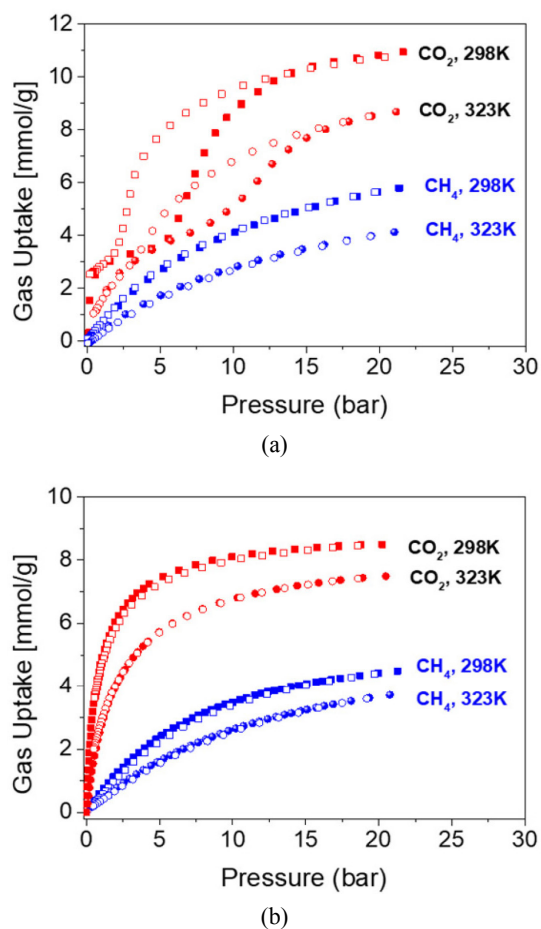
Fig. 2은 MIL-53(Al)과 MOF-74(Ni)의 XRD 패턴을 보여주고 있다. MIL-53과 MOF-74의 XRD 측정값은 이론 값과 거의 일치하고 있음을 보여주고 있으며, 피크의 샤프한 모양 및 강한 회절 강도 역시 합성이 성공적으로 이루어졌음을 보여주고 있다. MIL-53과 MOF-74의 비 표면적은 질소 흡착 등온선(77 K)을 이용하여 구하였다(Fig. 3(a) and (b)). 측정된 비 표면적은 MIL-53의 경우 1016 m²/g, MOF-74는 1,258 m²/g으로 두 샘플의 비표면적은 거의 유사함을 알 수 있었다. 특히 극저온 1 bar에서의 질소 흡착량이 거의 동일하다는 점은 상온 흡착 양과 분리 성능의 차이가 온전히 구조의 가변성 또는 흡착 강도에 따른다는 것을 의미한다. Crystallographic 구조로부터 얻은 기공 크기는 MIL-53은 약 0.7 nm(closed)~1.4 nm(open), MOF-74는 약 1.2 nm이었다.

3.2. 흡착 등온선(Adsorption Isotherm)

Fig. 4(a) 및 4(b)는 298, 323 K에서의 MIL-53(Al)과 MOF-74(Ni)의 이산화탄소와 메탄의 흡/탈착 등온선을 보여주고 있다. 모든 물질 및 온도에서 기체의 흡착량은 온도가 올라갈수록 떨어지는 일반적인 현상을 보이고 있다. 각 물질의 기체별 최대 흡착량은 (Table 1)에서 보여주고 있다. 흥미로운 점은 비표면적이 MIL-53이 MOF-74보다 약 200 m²/g 작음에도 실제 기체(CO₂와 CH₄)의 흡착량은 더 높게 나타났다. 이는 CO₂와 CH₄

Table 1. CO₂ and CH₄ Uptake on MIL-53 and MOF-74 at 298 K and 323 K

	Temperature	CO ₂ (mmol/g)	CH ₄ (mmol/g)
MIL-53	298 K	11.0	5.8
	323 K	8.7	4.1
MOF-74	298 K	8.5	4.5
	323 K	7.5	3.7

**Fig. 4.** Single component CO₂ and CH₄ adsorption isotherms for (a) MIL-53 and (b) MOF-74 at 298 K and 323 K (closed symbol is adsorption, open symbol is desorption).

기체 포집/저장 능력은 비표면적 넓이 또는 기공 안에 다수의 강한 binding energy를 가진 물질보다는 구조가 플렉서블하여 흡착된 기체를 내부에 trapping 할 수 있는 물질이 상온 20 bar 영역에서는 유리할 수 있기 때문에 유추될 수 있다. 또한 CO₂와 CH₄ 등온선에서 이력(hysteresis) 현상은 오직 MIL-53에서의 CO₂ 흡착에서만 보였으며, 그외는 모두 가역적인 흡착/탈착 현

상을 보였다. 이는 MIL-53에서의 CO₂의 기체 확산이 CH₄보다 느리다는 것을 잘 보여주고 있으며(Kinetic 효과), 이를 잘 활용하면 저압에서의 CO₂/CH₄ 분리에 활용될 수 있음을 나타내고 있다.

3.3. 온도/압력에 따른 이산화탄소 선택도(CO₂ Selectivity)

CO₂/CH₄ 혼합 기체 평형 데이터는 흡착 기반 기체 분리 공정의 설계에 매우 중요한 요소이다. 이를 위해 단일 성분 흡착 등은 데이터를 활용하면 혼합 기체 흡착 평형 데이터를 추측할 수 있다. 따라서 흡착 상을 기상과 평형에 있는 용액으로 간주한 이상 흡착용액 이론(ideal adsorption solution theory, IAST)을 활용하면 이산화탄소 분리 성능을 예측할 수 있다. IAST를 통해 분리 계수를 예측하려면, 단일 성분 등은 흡착의 Fitting 값이 필수적이다. 본 연구에서는 MIL-53과 같은 플렉서블 물질의 가변성(closed pore에서 open pore), MOF-74와 같은 다수의 강한 binding sites (OMS)와 그의 흡착 sites의 존재 등에 의해 Dual-Site Langmuir-Freundlich Model (DSLFF)을 두 샘플 모두에 적용하였다. 식 (2)는 DSLFF모델 식을 보여주고 있으며, 두 개의 확연히 차이 나는 흡착사이트를 가지고 있음을 나타내고 있다. Fig. 5의 경우, DSLF 모델을 적용하여 fitting된 결과값을 그래프로 보여주고 있다(참고로 log scale로 replotting 시 극저압에서 dual site가 보이기 시작함).

$$q = q_1 + q_2 = \frac{q_{m1}b_1p^{\frac{1}{n_1}}}{1 + b_1p^{\frac{1}{n_1}}} + \frac{q_{m2}b_2p^{\frac{1}{n_2}}}{1 + b_2p^{\frac{1}{n_2}}} \quad (2)$$

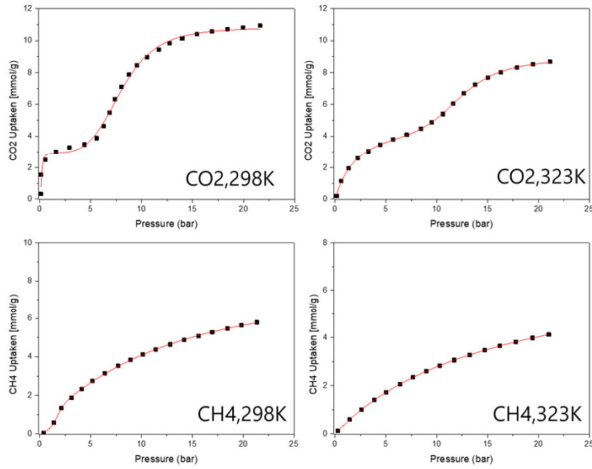
q : 흡착제 질량당 흡착량(mol/kg)

q_m : 사이트의 포화 용량

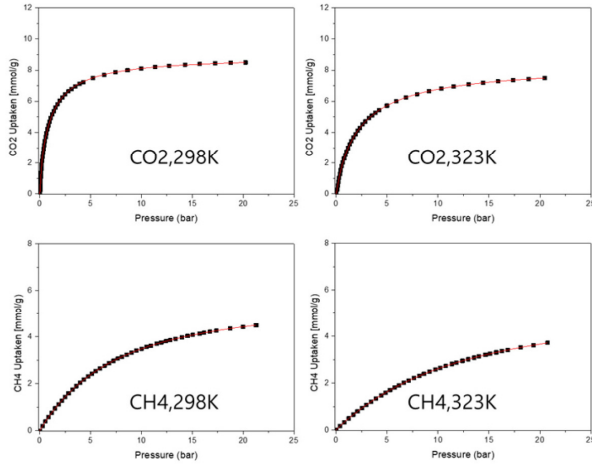
b : 흡착 계수

p : 흡착상과 평형을 이루는 벌크 기체의 압력

n : 이상적인 균일한 표면과의 편차



(a) MIL-53(Al)



(b) MOF-74(Ni)

Fig. 5. CO₂, CH₄ adsorption isotherms for (a) MIL-53 and (b) MOF-74. Curves are fits to the Dual-site Langmuir-Freundlich model for IAST calculation.

Fig. 6(a) 및 6(b)는 IAST를 이용하여 계산한 선택도의 결과값이며, 메탄과 질소의 혼합 비율은 5 : 5로 진행되었다. 온도가 증가됨에 따라 전체적인 이산화탄소 선택도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 298 K에서 MIL-53의 선택도(S)는 1bar, S~12, 20 bar, S~5.4로 감소하였으나, MOF-74의 선택도(S)는 1 bar, S~16, 20 bar, S~34로 증가하였다. 유사하게 323 K에서도 MIL-53의 선택도(S)는 1 bar, S~5.2, 20 bar, S~3.7로 감소하였으나, MOF-74의 선택도(S)는 1 bar, S~9.0, 20 bar, S~13.4로 증가하였다. 따라서 플렉서블한 물질의 경우 저압영역에서 이산화탄소 분리를 시도하고, 강한 흡착 사이트를 다수 함유한 다공성 물질의 경우 고압영역에

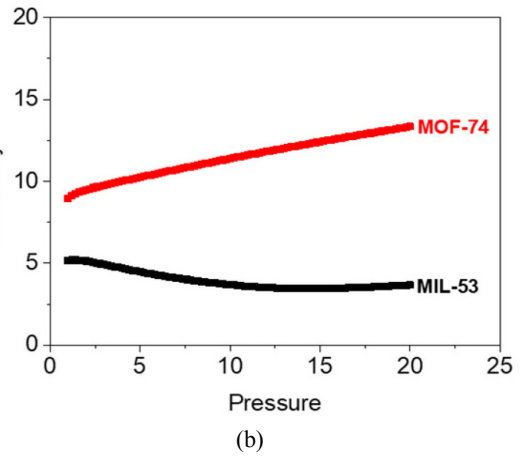
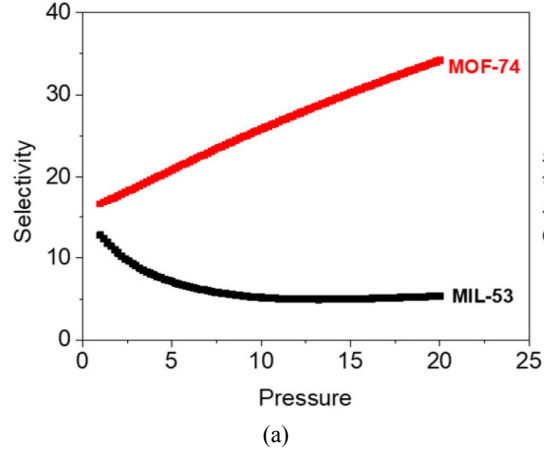


Fig. 6. Variation of CO₂/CH₄ selectivity with pressure on (a) 298 K and (b) 323 K.

서의 이산화탄소 분리를 시도하는 것이 바람직해 보임을 알 수 있었다. 무엇보다, 1 bar 이하의 압력 영역에서의 이산화탄소 분리 성능을 예측해 보면, MIL-53과 MOF-74의 분리 성능이 crossover될 수 있으므로 flue gas의 배출 가스 압력 영역대(1 bar 이하)의 경우 MIL-53과 같은 플렉서블한 물질이 더 효과적일 수 있음을 보여주는 좋은 예라 할 수 있다.

4. 결론

금속-유기 골격체의 대표적 특징이라 할 수 있는 구조의 ‘가변성’과 ‘기능화’를 가진 Stereotype 물질을 이용하여 이산화탄소와 메탄의 분리 연구를 비교분석하였다. MOF의 대표적 플렉서블한 구조로는 MIL-53(Al)을 ‘강한 흡착사이트를 기공 내부에 다량 보유할 수 있

는 대표적 구조로는 MOF-74(Ni)을 사용하였다. 두 물질의 기공 크기와 비표면적, 기공 내부 부피 등은 서로 거의 유사하게 측정되었으므로, 물질의 흡착 특성(분리 성능) 차이는 주로 구조의 가변성 또는 흡착 강도에 따른 다는 것으로 예측할 수 있었다. 단일 성분 이산화탄소 및 메탄의 흡착량은 플렉서블한 MIL-53에서 더 높은 흡착량을 나타냈으나, IAST을 기반한 이산화탄소의 분리 성능은 MOF-74가 대부분의 압력대(1~20 bar)에서 높게 나타났다. 측정된 최대 선택도는 MOF-74를 이용했을 시, 20 bar, 298 K에서 34로 확인할 수 있었다. 한 가지 참고할만한 점은, 1 bar 이하의 압력 영역대에서는 MIL-53와 MOF-74의 분리 성능이 crossover될 수 있으므로 flue gas의 배출 가스 압력 영역대(1 bar 이하)의 경우 MIL-53과 같은 플렉서블한 물질이 더 효과적일 수 있음을 의미한다.

감 사

이 논문은 2016년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 국책연구사업임(NRF-2016M1A7A1A02005285).

Reference

1. Y. Zhang, J. Sunarso, S. Liu, and R. Wang, "Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review", *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **12**, 84 (2013).
2. C. Song, Y. Sun, Z. Fan, Q. Liu, N. Ji, and Y. Kitamura, "Parametric study of a novel cryogenic-membrane hybrid system for efficient CO₂ separation", *Int. J. Greenh. Gas Cont.*, **72**, 74 (2018).
3. J. K. Adewole, A. L. Ahmad, S. Ismail, and C. P. Leo, "Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review", *Int. J. Greenh. Gas Cont.*, **17**, 46 (2013).
4. X. He, C. Fu, and M.-B. Hägg, "Membrane system design and process feasibility analysis for CO₂ capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane", *Chem. Eng. J.*, **268**, 1 (2015).
5. A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossou, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volklinger, G. Férey, F.-X. Coudert, and A. H. Fuchs, "Breathing transitions in MIL-53(Al) metal-organic framework upon xenon adsorption", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 8314 (2009).
6. D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, and D. Volkmer, "Elucidating gating effects for hydrogen sorption in MFU-4-type triazolate-based metal-organic frameworks featuring different pore sizes", *Chem-Eur J.*, **17**, 1837 (2011).
7. P. D. C. Dietzel, R. E. Johnsen, R. Blom, and H. Fjellvåg, "Structural changes and coordinatively unsaturated metal atoms on dehydration of honeycomb analogous microporous metal-organic frameworks", *Chem. Eur. J.*, **14**, 2389 (2008).
8. L. Kong, R. Zou, W. Bi, R. Zhong, W. Mu, J. Liu, R. P. S. Han, and R. Zou, "Selective adsorption of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ within a charged metal-organic framework", *J. Mater. Chem.*, **2**, 17771 (2014).
9. G. Alonso, D. Bahamon, F. Keshavarz, X. Giménez, P. Gamallo, and R. Sayós, "Density functional theory-based adsorption isotherms for pure and flue gas mixtures on Mg-MOF-74. application in CO₂ capture swing adsorption processes", *J. Phys. Chem.*, **122**, 3945 (2018).