

## 금속 유기 골격체를 활용한 사용 가능한(Usable capacity) 이산화탄소 포집 연구

박서하 · 오현철<sup>†</sup> · 장해남<sup>†</sup>

국립 경상과학기술대학교 미래융복합기술연구소 에너지공학과  
(2018년 10월 10일 접수, 2018년 11월 21일 수정, 2018년 11월 23일 채택)

### Usable Capacity for CO<sub>2</sub> capture and storage in MOFs

Seoha Park · Hyunchul Oh<sup>†</sup> · Haenam Jang<sup>†</sup>

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

(Received 10 October 2018, Revised 21 November 2018, Accepted 23 November 2018)

#### 요 약

‘사용 가능한 흡착량(usable capacity)’은 (굴뚝의)배가스로부터 나오는 CO<sub>2</sub>를 포집하기 위해 사용되는 흡착제의 성능 평가에 가장 중요하게 여겨지는 매개 변수 중 하나이다. 특히, PSA(압력차 흡착법) 공정에서 ‘사용 가능한 흡착량’은 고압(약 20 bar) 배가스에 흡착 양과 낮은 퍼지(purge) 압력(약 2 bar) 흡착량 사이의 차이로 계산된다. 최근 PSA 공정에 활용 가능한 흡착제로 비표면적이 매우 높은 금속-유기 골격체(MOF)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서 본 논문에서는 대표적인 두 가지 성질(유연 구조화 MOF (MIL-53) 및 강한 결합 부위를 갖는 MOF (MOF-74))을 포함하고 있는 금속-유기 골격체(MOF)를 활용하여 CO<sub>2</sub> 포집 성능을 평가 하였다. 20 bar 에서의 최대 흡착량은 MOF-74이 MIL-53보다 약 65%이상 높았으나, ‘사용 가능한 흡착량(usable capacity)’을 계산해 보면, MIL-53이 약 50% 이상 높음을 보여주었다.

**주요어** : 금속-유기 골격체, 이산화탄소 포집, 사용 가능한 흡착량

Abstract - Usable capacity is one of the most important parameters for evaluating the performance of an adsorbent for CO<sub>2</sub> capture from flue gas streams. In the pressure swing adsorption (PSA) process, the usable capacity is calculated as the difference between the quantity adsorbed in flue gas at high pressure (ca. 20 bar) and the quantity adsorbed at lower purge pressure (ca. 2 bar). In this paper, two stereo-types of metal-organic framework (MOF) were evaluated as an promising adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: flexible structured MOF (MIL-53) and MOF possessing strong binding sites (MOF-74). The results showed that a total CO<sub>2</sub> capture capacity is strongly related to the specific surface area and heat of adsorption, revealing high uptake in MOF-74. However, the usable capacity was more pronounced in MIL-53 due to a structural transition.

**Key words** : MOFs, MOF-74-Ni, MIL-53, CO<sub>2</sub> capture, usable capacity

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-55-751-3885 E-mail: oh@gntech.ac.kr

Tel : +82-55-751-3886 E-mail: jhn@gntech.ac.kr

## 1. 서론

온실가스로 인한 지구온난화로 기후변화 현상이 세계 곳곳에서 나타나고 있다. 온난화로 인한 대표적인 문제점은 해수면 상승과 이상기후, 그리고 사막화로 나타난다.[1] 온실가스의 최대 배출량은 이산화탄소이며, 산업화 이후 이산화탄소가 지속적으로 증가하고 있다. 따라서 온실가스의 주범인 이산화탄소를 처리하는 것은 기후변화 대응에 가장 중요한 기술로 검토되고 있다. 이산화탄소 처리기술에는 포집, 저장 및 고정화/재활용 기술로 분류할 수 있다.[2] 그 중 연소 후 포집기술은 화력발전소와 같은 대량 배출원에서 발생하는 연소 Flue gas로부터 이산화탄소를 선택적으로 회수하는 기술이다.[3] 이 기술은 아민계 흡수제나 암모니아 수(water)를 이용한 습식 흡수법, 탄산칼륨 등을 이용한 건식 흡수법, 다공성 물질을 이용한 건식 흡착법 및 분리막이 연구되고 있다. 최근에는 다공성 물질을 흡착제로 활용한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.[4] 다공성 물질은 zeolite, gas hydrate, porous carbon, metal-organic frameworks(MOFs) 등의 종류가 있다. 특히 MOF는  $6000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [5] 이상의 높은 비표면적과 결정성 및 후처리 기능화의 용이성 등 뛰어난 물리화학적 특성을 가진다. 또한 수소, 메탄, 이산화탄소 흡착 및 저장 매체로 MOF의 활용가능성에 대해 많은 연구가 이미 진행되고 있다.[6] 따라서 본 연구에서는 강한 흡착 사이트를 다수 보유한 MOF-74와 기공구조가 플렉서블한 MIL-53의 이산화탄소 흡착 성능을 비교하고, 사용가능한 흡착량을 계산하여 Pressure Swing Adsorption(PSA) 공정에 적합한 MOF 구조(성질)를 제안하려 한다. 일반적인 이산화탄소 분리 공정으로는 PSA 방법이 많이 사용되며, 경제적 분리 공정 중 하나인 PSA방식은 평균 2~20 bar 사이에서 압력변화를 주어 분리한다. 이때, 다공성물질의 최대 흡착량만을 고려하여 흡착성능을 평가하기 보다는 2~20 bar 사이에서 흡착할 수 있는 Usable capacity의 정확한 측정이 매우 중요하므로, 본 논문에서는 MOF-74-Ni 와 MIL-53의 사용 가능한 (Usable capacity) 이산화탄소 포집 성능을 비교 논의 할 예정이다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 금속-유기 골격체 합성 : MOF-74-Ni, MIL-53

MOF-74-Ni은  $\text{Ni}^{2+}$  강한 흡착 사이트(open metal site, OMS)를 다수 보유한 MOF 물질 중 한 종류이다. 결정 구조는 2,5- dioxidoterephthalate (DOT) 유기링커와 metal cluster( $\text{Ni}^{2+}$ )가 육각형 모양을 이루

고 있는 형태이다.(Fig. 1a) 합성 방법은 가열된 Oil bath 속의 플라스크 내에서  $\text{H}_4\text{dobdc}$  (0.405 g)와 D.I. water (15ml)를 넣고 reflux 시킨다. 20 ml vial 에  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1 g)과 D.I. water (5 ml) 를 넣고  $80^\circ\text{C}$ 의 water bath 에서 녹인다. 완성된 두 용액을 섞고 centrifugation과 wash과정을 반복한 뒤 하룻밤 동안 건조하였다. MIL-53은 1,4-benzenedicarboxylic acid(BDC) 유기링커가 metal cluster 'M-OH-M (M=Al, Cr, Fe, Ga, In)' 형태로 상호연결 되어있는 구조이다.[7] 이 물질은 진공상태에서 유기링커 부분이 서로 가깝게 붙어 있어 닫혀있는 구조를 취하다가 기체주입으로 인해 흡착이 일어나면 기공 크기와 모양이 크게 변화되는 플렉서블한 구조를 가진 MOF 물질이다.(Fig. 1b) 합성방법은  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (493.6 mg),  $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$  (375.6 mg) 와 5 ml의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 오토클레이브 (autoclave)에 넣고  $150^\circ\text{C}$ , 5 시간 동안 전기로에서 합성하여 얻었다. DMF 제거를 위해 완성된 시료를 전기로에  $150^\circ\text{C}$ , 12 시간 동안 유지시켰다. Fig. 1은 MOF-74-Ni와 MIL-53의 결정 구조를 보여주고 있다.

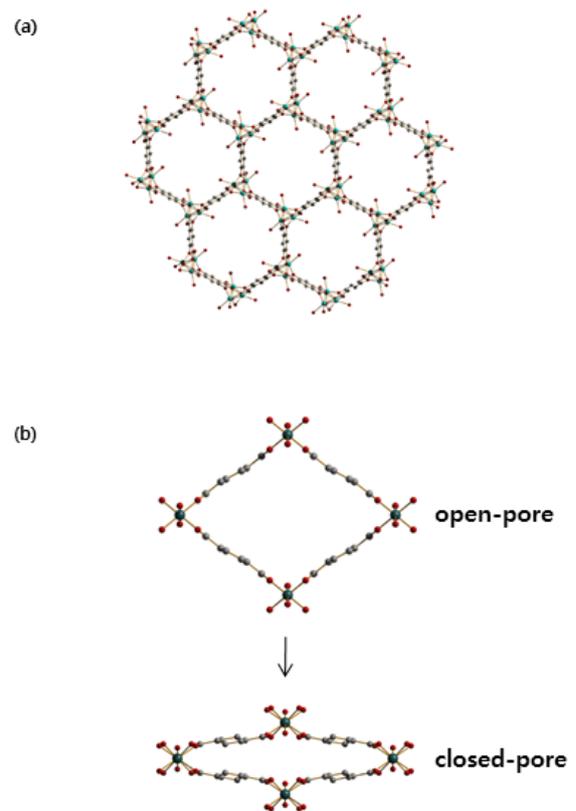


Fig. 1. The structure of (a)MOF-74-Ni and (b)closed-pore and open pore of MIL-53

## 2-2. 물질 특성 분석

X-ray diffraction pattern(XRD): X선의 회절현상을 활용하여 MOF-74-Ni와 MIL-53의 결정구조를 분석하였다. XRD 분석은 Cu K $\alpha$ 선을 이용하여 2 $\theta$  min<sup>-1</sup>의 주사속도로 5~50° 범위에서 실시하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET): 두 물질의 비표면적 측정을 위해 BET를 이용하여 계산하였다. 상업용 장비(Quantachrome Autosorp iQ MP)를 이용하여 각 물질의 N<sub>2</sub> 흡착등온선을 77 K 1 bar에서 측정하였다. 각 물질은 흡착등온선 측정 전에 진공상태 약 390 K에서 12h 동안 activation을 실시하였다. High Pressure sorption Isotherm: 상업용 장비(Setaram, PCTpro E&E)를 이용하여 각 물질의 이산화탄소 최대 흡착량을 상온(298K)에서 20 bar까지 측정하였다. BET 측정과 동일하게 activation을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Textural properties

Fig. 2는 MOF-74-Ni와 MIL-53 각 시료의 XRD 결정 구조 패턴을 보여주고 있으며, 두 시료의 측정값이 이론값의 피크 위치와 동일하므로, 물질 합성이 성공적으로 이루어 졌음을 알 수 있다. 또한, 피크의 모양이 이론값과 유사하게 매우 샤프하게 나왔으므로, 이는 결정크기가 충분히 크다는 (결정성장이 잘 되었다는) 것을 의미한다.

Fig. 3은 77K에서 MOF-74-Ni와 MIL-53의 N<sub>2</sub> 흡착등온선을 1 bar 까지 측정하여 보여주고 있다. 질소의 흡착량은 MOF-74가 약간 더 많으며, 흡착 시작도 10<sup>-5</sup> torr부터 시작되는 등 MIL-53보다 빠르게 흡착되는 것을 보여주고 있다. 이는 호스트(host) 물질과 질소의 상호 반응이 MIL-53보다 더 강하다는

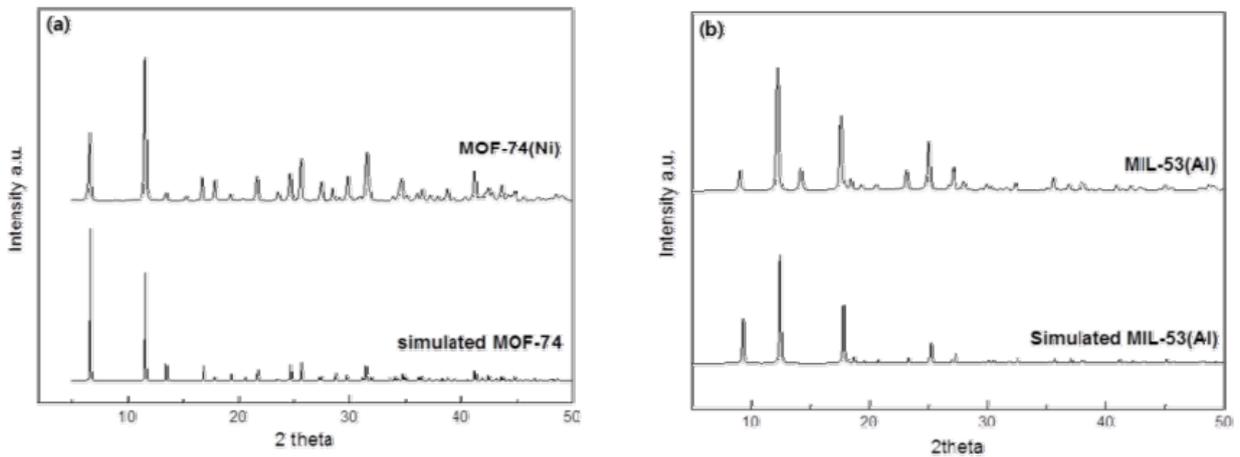


Fig. 2. XRD patterns of (a) MOF-74-Ni and (b) MIL-53

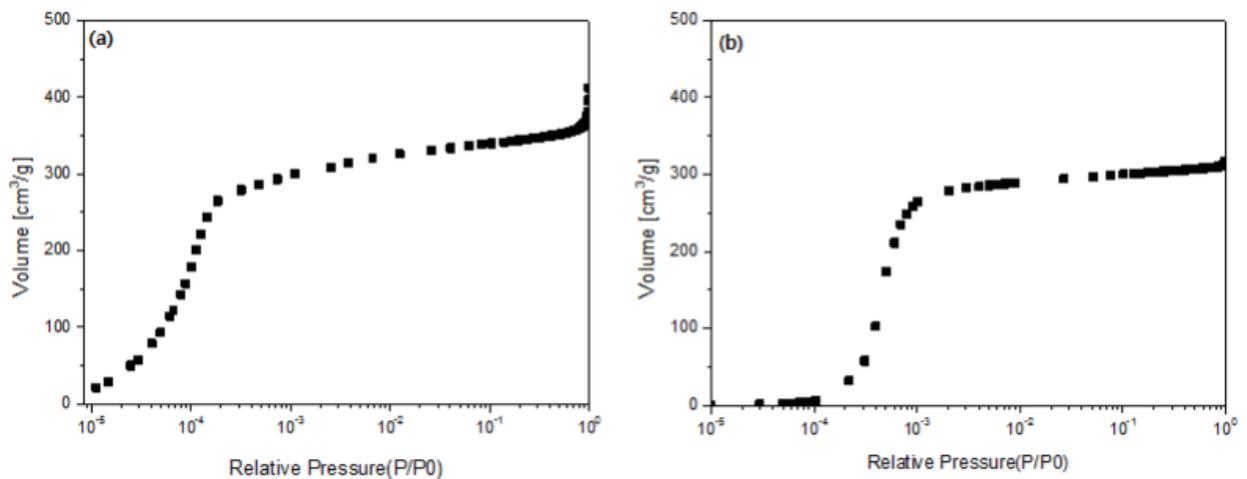


Fig. 3. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of (a) MOF-74-Ni and (b) MIL-53

것을 의미한다. 77 K 포화증기압( $P/P_0 \sim 1$ )에서 질소 흡착등온선을 측정하게 되면 BET 계산법으로 비표면적을 계산할 수 있다. 비표면적은 아래 식(1),(2)를 통해 나타낼 수 있으며, 식 (1)을 통해 단분자층 용량을 얻게 되면, 식(2)를 활용하여 비표면적 계산이 가능해진다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \quad \text{식(1)}$$

[ $P_0$ : 포화증기압력,  $V_m$ : 단분자층용량, C: 매개변수]

$$S_t = V_m A_m / M_v \quad \text{식(2)}$$

[ $S_t$ : 총 표면적,  $A_m$ : cross sectional area of  $N_2$ ,  $M_v$ : molar volume]

계산된 각 물질의 비표면적은 각각  $1406 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MOF-74-Ni),  $1016 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MIL-53)으로, Fig. 3의 질

소 흡착등온선의 최대 흡착량과 유사한 결과를 보여주었다.

### 3-2. Heat of adsorption and usable capacity

Fig. 4는 Clausius-Clapeyron 방정식을 사용하여 계산된 이산화탄소의 흡착열(heat of adsorption)을 보여주고 있다. (식(3))

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{식(3)}$$

R은 기체상수, p는 평형기체압력,  $\Delta H$  흡착엔탈피가 된다. 전체 구간( $\theta$ (coverage)~최대 1.0)에서의 각 물질의 평균 흡착열은 각각  $40.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MOF-74-Ni),  $19.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (MIL-53)으로 MOF-74-Ni이 더 높게 나왔다. 이산화탄소의 흡착열이 더 높게 나왔다는 점은 MOF-74-Ni 물질이 MIL-53에 비해 이

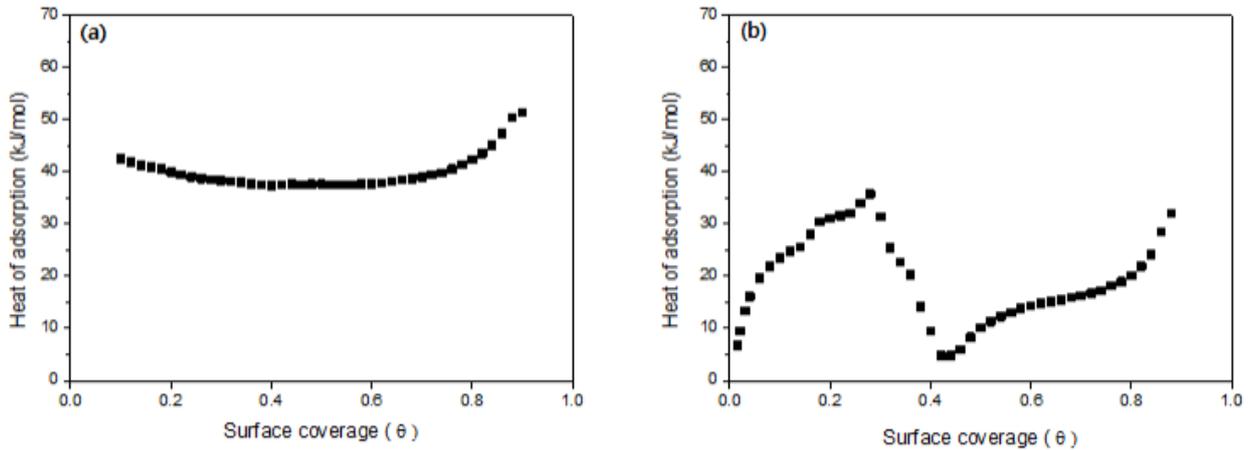


Fig. 4. CO<sub>2</sub> heat of adsorption for (a) MOF-74-Ni and (b) MIL-53

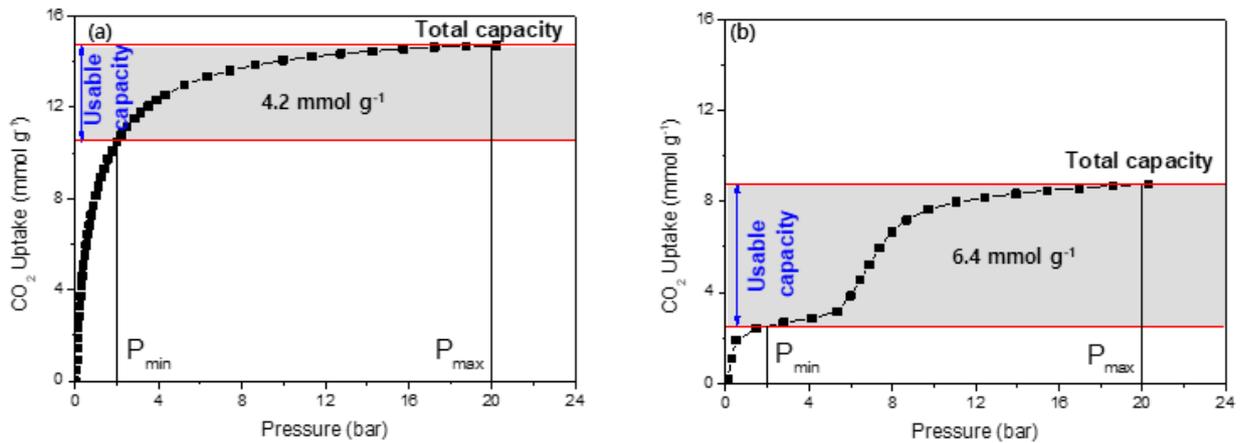


Fig. 5. CO<sub>2</sub> usable capacity of (a) MOF-74-Ni and (b) MIL-53.

**Table 1.** Total CO<sub>2</sub> uptake and Usable capacity quantity on MOF-74-Ni and MIL-53 at 298K, 20bar

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pressure (bar)	CO <sub>2</sub> uptake (mmol/g)	Usable Capacity (mmol/g)
MOF-74-Ni	1406	20	14.7	4.2
		2	10.5	
MIL-53(Al)	1016	20	8.8	6.4
		2	2.4	

산화탄소와의 반응성이 더 좋다는 의미이며, 따라서 더 높은 온도 또는 압력에서도 다공성 물질 안에 저장되어 있을 수 있다는 의미이다. 또한, MOF-74-Ni의 경우, coverage가 1에 가까워지더라도 흡착열이 전 구간 유사하게 유지하고 있는 반면, MIL-53의 경우 흡착열이 큰 폭으로 변화 하였다. 이는 물질의 구조적 변형(닫힌 구조에서 열린 구조)에 따른 과도적인 현상에 의한 것으로 유추되고 있다.

Fig. 5는 상온(298K)에서 MOF-74-Ni와 MIL-53의 이산화탄소 흡착량을 보여주고 있다. 이산화탄소 최대 흡착량을 측정하기 위해 상온 20 bar까지 압력을 높였으며, 두 시료의 이산화탄소 최대 흡착량은 각각 14.7 mmol g<sup>-1</sup> (MOF-74-Ni), 8.8 mmol g<sup>-1</sup> (MIL-53)으로 MOF-74-Ni이 MIL-53 보다 약 65 % 더 높은 흡착량을 보였다. 또한 흡착열 값에서 보듯이, MOF-74-Ni의 더 강한 흡착반응으로 인해, 저압에서 이미 이산화탄소가 대거 흡착되는 것을 볼 수 있었다. 반면 MIL-53의 경우 구조의 닫힌 구조에서 열린 구조로 변화되는 과정에서 이산화탄소가 일부분만 흡착되고, 추후 완전 열린 구조에서 흡착량이 최대로 증가하는 등의 계단(step)모양의 흡착 거동을 보였다.

각 시료를 PSA 공정에 효과적인 흡착제로 적용하기 위해 사용되는 최소 압력은 2 bar이다. (그 이하로 사용 압력을 낮추기 위해서는 진공펌프 등의 추가 장비가 필요하다.) 따라서 최대 흡착량과 최소 사용가능 압력인 약 2 bar 사이의 이산화탄소의 총 흡착량을 분석하는 것이 효율적인 PSA 운전에 중요하다. Table 1 에서는 두 시료의 최대(20 bar)/최소(2 bar) 압력에서의 흡착량을 나타내고 있으며, 그 흡착량 차이를 usable capacity로 나타내었다(table 1 and Fig. 5). 흥미롭게도, 최대 흡착량의 경우 MOF-74-Ni이 MIL-53보다 약 1.7 배 높았으나 usable capacity를 고려하였을 경우에는 MIL-53이 약 1.5배 더 높았다. 따라서 PSA 공정에서 효과적인 흡착제를 선택할 때 최대 흡착량만을 고려하여 흡착제를 선택해서는 안 되며, 이러한 usable capacity를 필수

적으로 고려해야 함을 보여주고 있다. 또한, 흡착제의 성질은 강한 흡착 사이트를 가진 MOF-74 물질보다 기공의 가변성을 보유한 MIL-53이 보다 효과적인 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

MOF의 두 가지 대표적인 물질(강한 흡착사이트 보유, 플렉시블 구조)인 MOF-74-Ni와 MIL-53의 이산화탄소 흡착 성능을 비교하였다. BET 측정으로 얻은 비표면적은 각각 1,406m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(MOF-74-Ni)와 1,016 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>(MIL-53)이며, 평균 흡착열은 MOF-74-Ni이 MIL-53보다 두 배 높았다. 이러한 비표면적과 흡착열의 상대적 우수함에 의해 MOF-74-Ni의 이산화탄소 최대 흡착량은 약 14.7 mmol g<sup>-1</sup>로 MIL-53의 8.8 mmol g<sup>-1</sup>보다 높았다. 하지만 PSA 공정에 적용하기 위한 usable capacity를 고려하게 되면 최대 흡착량이 더 낮은 MIL-53의 usable capacity가 MOF-74-Ni 보다 약 1.5배 효과적인 것을 알 수 있었다. 따라서 PSA 공정에서 효과적인 흡착제를 선택할 때 최대 흡착량만을 고려하여 흡착제를 선택해서는 안 되며, usable capacity를 필수적으로 고려해야 함을 보여주었다.

#### Acknowledgement

이 논문은 2018년도 경남과학기술대학교 대학회계 연구비 지원에 의하여 연구되었음

#### References

1. Jason Heinrich, 2002, Legal Implications of CO<sub>2</sub> Ocean Storage, Working paper in Laboratory for energy and the environment, MIT, July
2. Sangdo Park, 2003, Carbon dioxide reduction and processing technology (in Korean), News & Infor-

- mation for Chemical Engineers, Vol. 21, pp. 739-745
3. Kitae Park, 2012, New scientist column: low energy carbon capture technology development (in Korean), News & Information for Chemical Engineers Vol. 30, pp. 332-338
  4. Jihyeon Lee, et al., 2012, Performance and economic evaluation for installing CO<sub>2</sub> capture process after burning to a domestic supercritical coal-fired thermal power plant (in Korean), Korean Chemical Engineering Research Vol. 50, pp. 365-370
  5. Jacob Goldsmith, et al., 2013, Theoretical limits of hydrogen storage in metal - organic frameworks: Opportunities and trade-offs", Chemistry of Materials Vol. 25, pp. 3373-3382
  6. Jun Kim, et al., 2013, "CO<sub>2</sub> Adsorption in Metal-organic Frameworks (in Korean)", Korean Chemical Engineering Research, Vol. 51, pp. 171-180
  7. Wei Li, et al., 2014, Research Update: "Mechanical properties of metal-organic frameworks - Influence of structure and chemical bonding, APL Materials, Vol. 2, pp. 123902