

나노세공체 흡착제에 의한 천연가스의 흡착 및 저장

정성화[†] · 장종산^{*}

경북대학교 화학과, *한국화학연구원 그린화학촉매연구센터
(2008년 8월 22일 접수)

Adsorption and Storage of Natural Gas by Nanoporous Adsorbents

Sung Hwa Jung[†] and Jong-San Chang^{*}

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Green Chemistry & Catalysis Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 22, 2008)

차세대 청정 연료로 각광받고 있는 천연가스를 자동차 등의 이동원의 동력원으로 사용하기 위해 높은 에너지 밀도로 저장하는 것은 매우 중요하다. 특히 상온 및 과히 높지 않은 압력(35~40 기압)에서 흡착을 이용하여 천연가스를 저장(ANG)하는 것은 압축에 의한 CNG 및 냉각에 의한 LNG에 비해 경제적이고 안전하며 사용이 용이한 특성이 있다. 그러나 상업적으로 통용되기 위해 필요한 저장 용량을 얻을 수 있는 경제적인 흡착제가 현재 알려져 있지 않아 다양한 연구가 계속되고 있다. 최근에 많은 연구가 되고 있는 MOF (metal-organic frameworks)를 포함한 나노 세공체도 하나의 답이 될 수 있다. 본 총설에서는 ANG 밀도를 높이기 위해 필요한 흡착제의 물성과 상업적으로 적용하기 위해 요구되는 흡착제 물성에 대해 요약하였다. 높은 에너지 밀도를 위해서는 넓은 표면적, 큰 미세 세공 부피, 적당한 세공 크기 및 높은 밀도 등이 필요하고 낮은 흡탈착 에너지 및 빠른 흡탈착 속도가 요구된다. 또한 탈착시 상압에서 잔존하는 천연가스의 양이 적어 실제 활용할 수 있는 천연가스의 양(delivery)이 높아야 한다. 현재 매우 활발히 연구되고 있는 나노 세공체를 천연가스 저장물질로 적용하고자 하는 연구도 다양하게 이루어지고 있으며 이러한 물성을 만족하는 나노세공체가 개발되기를 기대한다.

In order to utilize natural gas (NG), one of the clean energy sources in next-generation, as a fuel for vehicles, it is important to store natural gas with high density. To store NG by adsorption (ANG) at room temperature and at relatively low pressure (35~40 atm) is safe and economical compared with compressed NG and liquefied NG. However, so far no adsorbent is reported to have adsorption capacity suitable for commercial applications. Nanoporous materials including metal-organic frameworks can be potential adsorbents for ANG. In this review, physicochemical properties of adsorbents necessary for high adsorption capacity are summarized. Wide surface area, large micropore volume, suitable pore size and high density are necessary for high energy density. Moreover, low adsorption-desorption energy, rapid adsorption-desorption kinetics and high delivery are needed. Recently, various efforts have been reported to utilize nanoporous materials in ANG, and it is expected to develop a nanoporous material suitable for ANG.

Keywords: Natural gas, storage, adsorption

1. 서 론

1980년대 이후 원유 가격의 급등으로 인해 휘발유나 경유에 비해 매우 저렴한 천연가스(Natural gas : NG)를 여러 에너지원으로, 특히 자동차의 동력원으로 활용하고자 하는 관심이 크게 증가되었다[1-3]. 천연가스는 가격이 저렴한 장점 외에 매우 풍부할 뿐만 아니라 탄화수소 중 수소/탄소의 비율이 가장 높아 옥탄가가 매우 높고 연소 시 공기 오염 물질의 발생 정도도 매우 낮아 새로운 에너지원으로 각광받고 있다.

그러나, 천연가스는 상온, 상압에서는 기체로 존재할 뿐만 아니라 에너지 밀도가 0.038 MJ/L로 휘발유의 0.11%에 불과하다. 따라서, 천

연가스의 성공적인 활용을 위해서는 효과적인 저장 기술이 매우 중요하다[3,4]. 천연가스는 비록 수소에 비해 저장하기는 비교적 용이하나 낮은 압력에서 경제적이고 안전하게 저장하는 것은 여전히 매우 중요한 기술의 하나이다. 흡착으로 천연가스가 저장된 상태는 ANG (adsorbed NG)라고 불리며 본 총설에서는 천연가스의 저장 물질로 나노 세공체 및 탄소를 이용한 ANG 기술 개발 현황에 대해 정리하였고 향후 ANG의 상업적 적용을 위해 요구되는 흡착제의 특성에 대해서 요약하였다.

[†] 교신저자 (e-mail: sung@knu.ac.kr)

Table 1. The Reduction of Harmful Tailpipe Emissions when NG is Used for Vehicles (Compared with the Utilization of Gasoline)[3]

- air toxins such as benzene by up to 100%;
- smog-forming volatile organic compounds by 92% or more;
- sulphur dioxide by 83%;
- carbon monoxide by 40%;
- carbon dioxide by 25%;
- nitrogen oxide by 10%;
- particulate matter by well over 90% when compared to diesel.

2. 천연가스의 특징 및 저장 개요

2.1. 천연가스의 특징

천연가스의 가장 큰 특징은 청정성에 있다[3,4]. Table 1에서 보는 바와 같이 휘발유 대비, 천연가스는 연소 시 벤젠, VOC (휘발성 유기화합물) 및 아황산 가스의 배출이 매우 크게 줄어들 수 있다. 천연가스는 최근 메탄하이드레이트(methane hydrate)가 발견 되는 등 매장량이 매우 크며 채굴 가능한 천연가스도 전 세계적으로 매우 많은 양이므로 현재 가장 풍부한 에너지원의 하나라고 볼 수 있다. 또한, 무연 휘발유의 RON (research octane number)이 87인 것에 비해 메탄의 RON이 130일 정도로 천연가스는 우수한 연료로 생각될 수 있다[3,4].

그러나 천연가스의 임계온도(191 K)와 비점(112 K)이 매우 낮아 액화하는데 매우 많은 에너지가 소모된다. 따라서 차량의 연료로 사용하기 위해서는 액화 혹은 고압으로 압축하여 사용할 수 있으나 비경제적이며 사용에 문제가 있어 흡착을 이용하여 비교적 저압에서 천연가스를 저장하여 사용할 필요가 있다[3,4].

2.2. 천연가스의 저장

천연가스를 저장하는 방법으로는 고압으로 압축하거나, 저온에 의해 액화하는 등의 방법이 있다. 고압으로 천연가스를 압축하는 것은 그 자체의 에너지 손실 및 안전의 문제점이 있다. 압축/저장을 위한 설비 혹은 용기에도 원가 상승 요인이 있다. 또한 천연가스의 임계온도(191 K)와 비점(112 K)이 매우 낮아 액화하는데 매우 많은 에너지가 소모된다. 천연가스의 저장 방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다[3,4].

2.2.1. 액화(LNG)

천연가스를 비점 이하로 냉각하면 LNG로 변하여 매우 높은 에너지 밀도를 갖는 상태로 유지될 수 있다. LNG는 112 K 및 1 기압에서 23 MJ/L의 에너지 밀도를 가져 천연가스 대비 600배 정도의 에너지 밀도가 되며 이는 휘발유의 72%에 해당한다. 따라서 마일리지(mileage)와 용기 부피 등 실제적으로 휘발유와 큰 차이가 없다. 그러나, 액화에는 천연가스 자체의 에너지의 많은 부분이 손실되고 용기를 저온으로 유지해주어야 할 뿐만 아니라 자연 증발 때문에 주기적으로 배기를 해 줘야 하고 오래 보관하면 압력이 증가하여 위험할 수 있다. 또한 재충전 시에는 숙련자가 필요하고 전반적으로 장비가 고가이다.

2.2.2. 압축(CNG)

천연가스를 압축하면 에너지 밀도가 계속 증가하며 약 3000 psig에서는 천연가스 대비 약 230배의 에너지 밀도를 가지며(8.8 MJ/L) 이는 휘발유 에너지 밀도의 약 26%에 해당한다. 보통의 천연가스

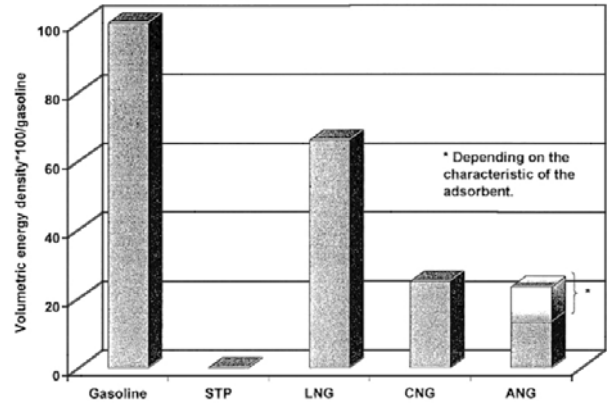


Figure 1. Percentage of volumetric energy density respect to the gasoline for the different ways of storing natural gas[3].

Table 2. Conditions and Properties of the Different ways for Methane Storage[3]

	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Density (g/cm ³)	Relative density
LNG	113	0.1	0.4	600
CNG	298	20	0.15	230
CNG	298	3.5	0.0234	36
ANG	298	3.5	0.13	200
Gas	298	0.1	0.0065	1

가 약 162 psig 이하의 압력을 가지므로 고압으로 압축하는 데에는 큰 비용이 소요된다. 또한 고압으로 압축하는데 사용되는 압축 장비도 한 단계의 압축으로는 CNG에 필요한 압력을 얻을 수 없으며 여러 단계의 압축을 거쳐 필요한 압력을 얻는 특성을 가지고 있으므로 비교적 고가이다(투자비의 50%가 압축 및 계량 장비 임). 그리고 고압 용기의 경우 용기 자체의 두께 등으로 인해 용기 부피와 무게가 증가하는 것도 또 다른 문제이다. 그러나 현재 운행되고 있는 NGV (Natural gas vehicles)는 거의 대부분 CNG를 이용하고 있으며 2005년 현재 약 500만대의 NGV 차량이 전세계적으로 사용되고 있다[5].

2.2.3. ANG

다단계의 압축 대신 1단계의 압축기를 이용하여 도달 할 수 있는 압력에서 흡착을 이용하여 저장된 천연가스를 ANG (Adsorbed natural gas)라고 하며 휘발유의 약 20%의 에너지 밀도(실온 및 35 기압에서 천연가스 대비 180배의 에너지 밀도)를 가질 경우 충분히 사용할 수 있다. ANG의 에너지 밀도의 목표치는 초기에는 150 V/V[6]로 제안되었으나 현재에는 180 V/V 수준이 필요한 것으로 알려져 있다[7,8]. 천연가스의 저장 농도가 150 및 180 V/V일 때 자동차의 mileage가 각각 대략 250 및 300 마일에 해당한다. ANG 기술은 일부 상업화된 경우가 있으나(Michcon이라는 회사는 탄소를 흡착제로 활용하여 작은 승강기 및 용접 장비를 상업화했다고 함 [4]) 현재 기술로는 에너지 밀도가 아직 낮고 흡착제의 가격이 높아 계속 개발할 필요가 있다. 이론적인 계산에 의하면 활성탄을 이용한 ANG의 최대 저장량은 딜리버리(delivery: 흡착 후 사용 시 1 기압에서 100% 탈착되지 않고 약 9~30%의 흡착량은 잔존하므로 [9,10] 탈착되어 실제 사용할 수 있는 천연가스의 양을 delivery라고

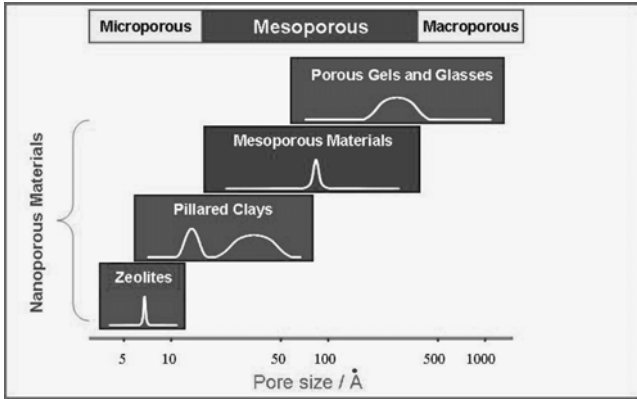


Figure 2. Classification of porous materials and nanoporous materials [11].

하고 실제적으로 가장 중요한 인자임) 기준으로 214 V/V에 이른다 고 한다[3].

2.2.4. Hydrate

최근 동해 등의 여러 지역에서 메탄하이드레이트가 발견되고 있으며 하이드레이트로 메탄을 저장할 가능성은 있으나 이 경우에도 0 °C에서 35~40 기압의 압력이 필요할 뿐만 아니라 메탄하이드레이트는 준안정상态(meta-stable)이므로 보존이 어렵다. 즉, 메탄하이드레이트를 메탄 저장에 활용하기 위해서는 더욱 많은 연구가 필요한 상태이다.

Figure 1에는 여러 상태의 천연가스의 에너지 밀도를 휘발유와 대비하여 비교하였으며 Table 2에 자세한 저장 조건(온도 및 압력) 및 에너지 밀도가 비교되어 있다[3].

2.3. ANG의 장점[3,4]

비록 현재까지 CNG나 LNG와 경쟁 가능한 ANG기술이 개발된 것은 아니나 ANG는 다양한 장점을 가지고 있다. 천연가스를 흡착을 이용하여 저장하는 ANG의 경우 CNG (200~250 기압)에 대비하여 상당히 낮은 압력에서(40~50 기압) 유사한 에너지 밀도를 가질 수 있다. 그러므로 다단계의 압축이 필요 없고 충전소의 투자비 및 운전비가 크게 감소할 수 있다. 압력이 낮으므로 안전에 큰 문제 없이 실린더 형이 아닌 어떠한 용기에라도 충전할 수도 있다. CNG 대비하여 용기의 부피 및 중량이 크게 감소할 수 있으므로 차량의 공간/무게 부담이 줄어들고 같은 부피의 연료 탱크를 사용할 경우 늘어난 에너지 밀도로 인해 자동차의 mileage가 증가될 수 있고 여러 모양의 용기를 사용할 수도 있으므로 차량에 장착하기도 용이하다. LNG에 비해서는 냉각에 의한 에너지 손실이 없고 주기적 배출(venting)과 숙달된 엔지니어가 필요하지 않다.

3. 나노세공체 개요

Figure 2에 세공을 갖는 물질의 개략적인 분류가 정리되어 있다. IUPAC 분류에 따르면 미세 세공체, 메조 세공체 및 거대 세공체의 세공 크기는 각각 2 nm 미만, 2~50 nm 및 50 nm를 초과한 물질을 의미한다[11]. 나노세공체는 나노 미터 크기의 세공을 갖는 물질을 말하며 미세 세공체와 메조 세공체가 포함된다. 대표적인 나노세

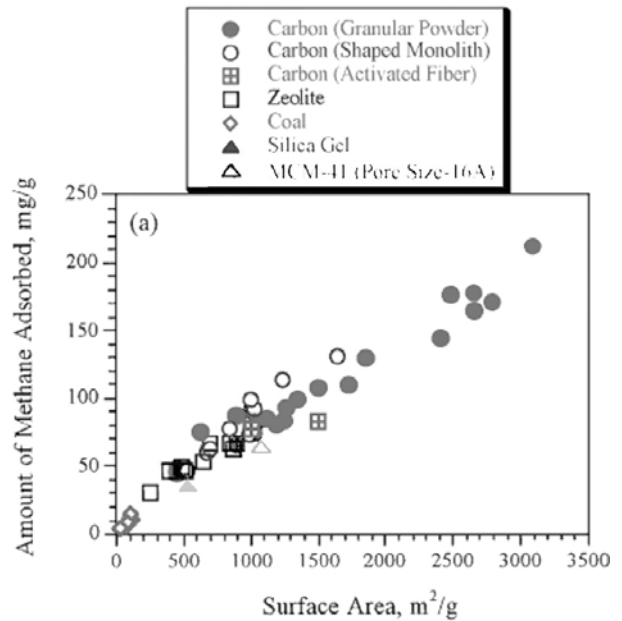


Figure 3. Variation in the experimental gravimetric methane adsorption capacity at 500 psig and 298 K (313 K for activated carbon fiber) with the gravimetric surface area, for a wide variety of microporous adsorbents compiled from the literature[4].

공체로는 제올라이트[12]와 알루미늄오포스페이트 분자체[13] 및 메조 실리카[14] 등이 있다.

이러한 나노세공체는 매우 잘 정의된 크기의 세공은 물론 매우 높은 표면적과 세공 부피를 가진다. 또한 전통적인 나노세공체는 보통 무기물로 이루어지므로 열 및 화학 안정성이 우수하여 많은 용도를 가지고 있다[12-15]. 최근에는 무기물과 유기물로 이루어진 MOF (metal-organic frameworks)라고 하는 나노세공체가 활발히 연구되고 있으며 설계 가능한 구조, 용이한 합성 및 손쉬운 modification으로 인해 다양한 응용 가능성이 기대되고 있다[16-20].

이러한 나노세공체는 촉매, 촉매 담체, 흡착제 및 세제 빌더 등의 전통적인 응용은 물론 최근에는 잘 정의된 세공을 활용한 새로운 응용 분야가 활발히 연구되고 있다[15]. 대표적인 예로는 나노 물질의 전달제[21], microlaser의 guest[22], 멤브레인[23] 등이며 관련 연구들이 계속 진행되고 있다.

제올라이트, 알루미늄오포스페이트 분자체, 메조 세공물질 및 MOF 물질은 매우 넓은 표면적과 세공부피를 가지므로 천연가스 저장 물질로 이용될 가능성이 있으며 다수의 연구가 알려져 있다. 특히 MOF는 비록 열적인 안정성은 높지 않으나 더욱 넓은 표면적과 세공 부피로 인해 천연가스 저장물질로 응용될 가능성이 있고 많은 연구자가 MOF 합성 후 천연가스 저장 능력을 평가하고 있다.

탄소도 큰 표면적과 다양한 세공 크기를 갖는 세공체이나 세공 크기가 일정하거나 정확히 정의되기는 어렵고 보통 넓은 세공 분포를 갖는다. 일반적으로 나노세공체에 탄소를 포함하는 것은 아니지만 본 총설에서는 ANG용으로 가장 많이 연구된 탄소와 향후 ANG용 흡착제로 사용될 수 있는 나노세공체를 같이 다루었으며 특히 나노세공체에 탄소와 나노세공체를 모두 포함하여 설명한다. 세공체로서의 탄소에 관한 내용은 별도의 관련된 참고 문헌을 참조할 수 있을 것이다[24].

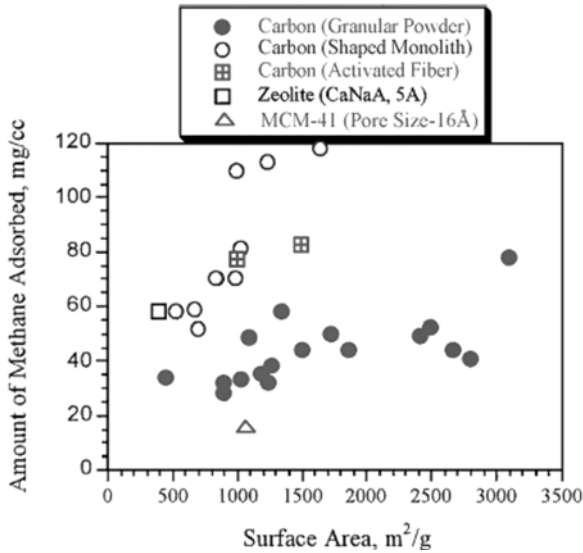


Figure 4. Experimental volumetric methane adsorption capacity of a zeolite, a microporous MCM-41, and several carbons at 500 psig and 298 K, versus gravimetric surface area (compiled from the literature)[4].

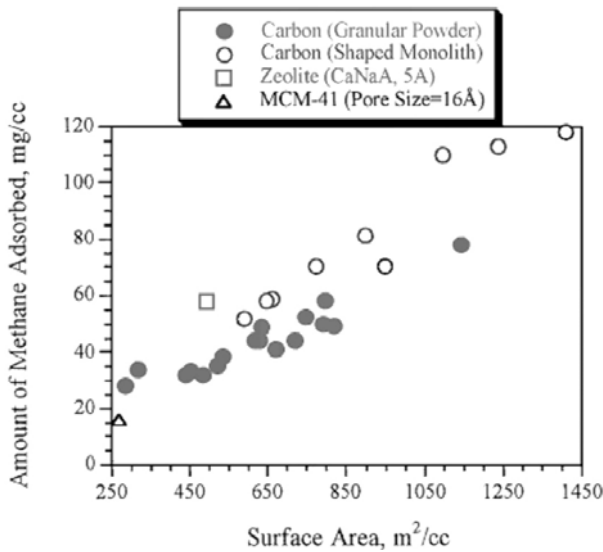


Figure 5. Experimental volumetric methane adsorption capacity of a zeolite, a microporous MCM-41 and several carbons at 500 psig and 298 K, versus volumetric surface area (compiled from the literature)[4].

4. 나노세공체를 이용한 천연가스 저장

나노세공체를 이용한 수소의 저장에서 주요한 변수로는 표면적, 세공부피, 세공크기 및 정전기장 등을 들 수 있다[25]. ANG에서도 유사하게 이러한 변수가 중요하며 ANG에서 이러한 변수들의 영향을 분석하였으며 다음과 같이 정리할 수 있다.

4.1. 표면적 및 세공부피의 영향

나노세공체의 가장 큰 특성은 넓은 표면적과 큰 세공부피이며 이러한 특징으로 인해 수소 혹은 천연가스의 흡착 및 저장 물질로

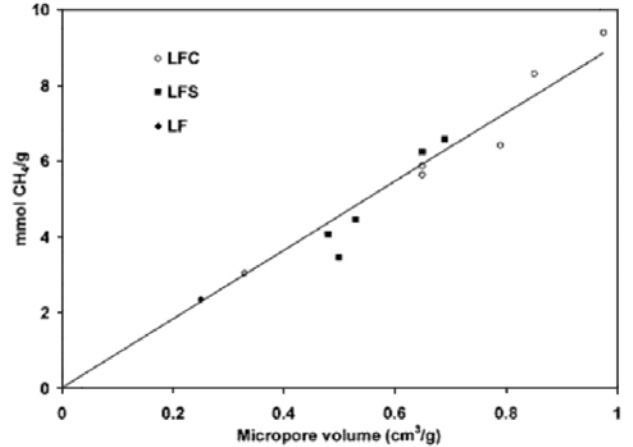


Figure 6. Gravimetric methane storage capacity versus the total micropore volume for the LFC (laboratory fiber-CO₂ activated) and LFS (laboratory fiber-steam activated) activated carbon fibers series[3].

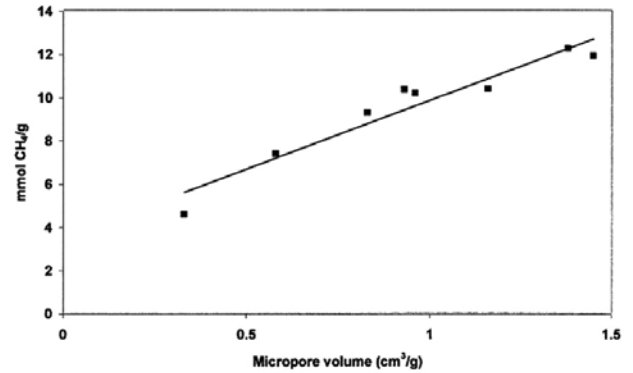


Figure 7. Relationship of the methane adsorption capacity at 4 MPa versus the micropore volume for the PACs (powdered activated carbons) samples[3].

써 사용될 수 있다. Figure 3에 나타난 바와 같이 탄소, 제올라이트, 실리카 및 메조 실리카 등의 물질의 종류와 성상에 무관하게 흡착된 메탄의 증량은 흡착물질의 표면적에 비례하는 관계를 보인다[4]. 한편 흡착제 부피당 흡착되는 메탄의 증량은 흡착제의 증량당의 표면적에 거의 의존하지 않으나(Figure 4) 흡착제의 부피 당의 표면적에 크게 의존한다(Figure 5). 이러한 특성은 흡착 물질의 비중이 큰 차이를 보이기 때문이다[4]. ANG를 차량에 적용하기 위해서는 부피 당 높은 천연가스 저장 밀도를 보여야 하며 흡착제 자신의 밀도도 높아야 함을 알 수 있다.

흡착제의 표면적 외에 세공 부피도 ANG에는 매우 중요하다[4,9,26]. Figures 6, 7에서 보는 바와 같이 active carbon fiber (ACF, Figure 6) 및 powdered active carbon (PAC, Figure 7) 모두 미세 세공 부피와 메탄 흡착량은 선형적인 의존성을 보인다. 또한 PAC, ACF 등 탄소의 성상에 무관하게 메탄의 흡착량은 미세 세공 부피에 선형적으로 의존함을 알 수 있었다(Figure 8)[4]. ACF 및 PAC 등의 탄소에서 성상에 무관하게 미세 세공 부피가 클수록 메탄 흡착 용량과 흡착 후 사용할 수 있는 메탄 용량(delivery)은 증가하였다(Figures 9, 10)[9].

결국, 메탄 흡착에는 미세 세공 부피가 매우 중요하므로 여러 탄

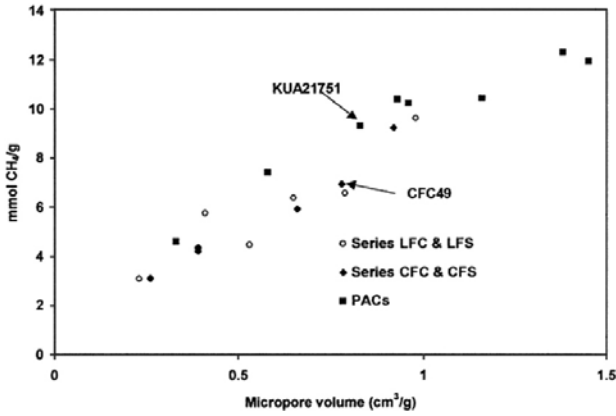


Figure 8. Gravimetric methane adsorption capacity corresponding to both ACFs (activated carbon fibers) and PACs (powdered activated carbons) versus the micropore volume[3].

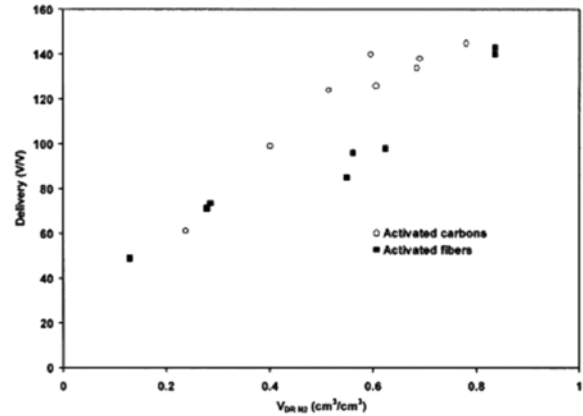


Figure 10. Relationship between the methane delivery (V/V) and the micropore volume on a volumetric basis[9].

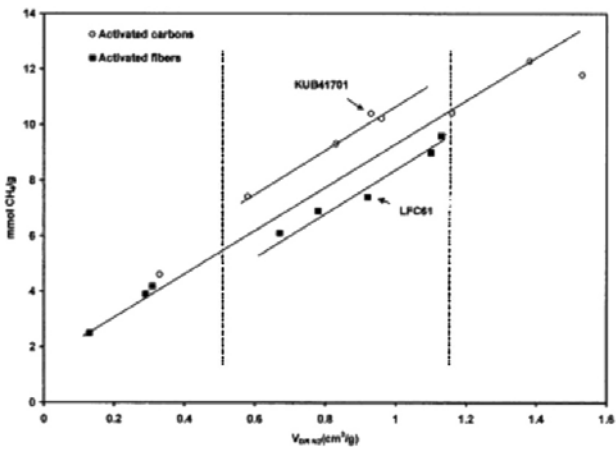


Figure 9. Amount of methane adsorbed at 4 MPa versus the micropore volume[9].

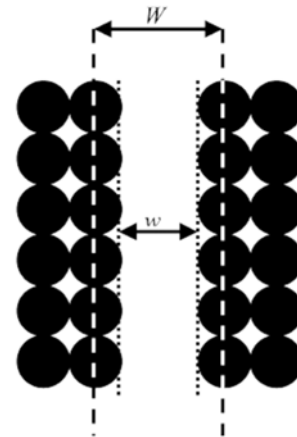


Figure 11. Schematic definition of the pore size (W), which is the physical interlayer spacing measured between the centers of C atoms of a slit-shaped pore, and the inner, effective, pore width (w), which is the actual available space of a slit-shaped pore[7].

소를 메탄 흡착제로 사용하기 위해서는 원료 및 활성화 방법 등에 무관하게 미세 세공 부피가 클 필요가 있다[3,4]. PAC의 경우 미세 세공부피가 1.5 cc/g까지 확장 가능하므로 12 mmol/g (267 cc-STP/g) 정도의 메탄 저장량을 얻을 수 있을 것이다[3]. 그러나 성형을 위해 바인더가 필요하며 바인더로 인해 저장량은 감소된다.

4.2. 세공 크기의 영향

수소의 흡착과 저장[25]과 마찬가지로 천연가스의 흡착과 저장에서도 흡착제의 MSPD (micropore size distribution)이 매우 중요하다. Figure 11에는 세공체의 세공 크기의 개념도를 보여 주고 있으며[7] W (물리적 세공 너비)와 w (도달 가능한 내부 유효 너비)가 ANG에 미치는 영향에 대한 다양한 연구가 수행되었다. 주로 계산으로 최적의 세공 크기가 다양하게 얻어졌으나 일치된 결과를 보이지는 않는다. 계산에 의해 $W = 1.12 \sim 1.14$ nm, $w = W - 2r_c = 1.14 \sim 2 \times 0.17 = 0.8$ nm의 세공 크기가 필요하다고 보고된 바가 있다 [27-29]. 예를 들자면, Figure 12에서 보는 바와 같이 Chen 등은 약 3.4 MPa의 압력에서는 $W = 1.12$ nm일 때 최대의 흡착 용량을 가지며 이는 두 층의 메탄이 흡착되기 때문이라고 하였다[29]. 또

한, 천연가스의 원활한 충전 및 방전을 위해서는 $W = 2.5$ nm, $w = 1.5$ nm 정도의 세공 크기가 필요하다고 하였다. 그러나 세공 크기가 3~4 nm 정도이면 천연가스와 흡착제의 표면과의 상호작용이 미약하여 기상의 천연가스와 매우 유사하게 된다고 하였다. 한편 Lozano-Castelló 등은 메탄 분자 크기의 2배에 해당하는 대략 0.8 nm의 미세 세공이 천연가스의 이동성을 최대화하기 위해 필요하다고 하였다[9]. Cracknell 등은 메탄 직경 4개 정도의 미세 세공이 필요하다고 계산으로 제안하였다[30].

Menon과 Komarneni의 총설에 의하면 최대의 흡착을 위해서는 세공 크기가 2개의 메탄 분자 크기에 해당하는 크기여야 하고 (0.76 nm) 빠른 흡탈착을 위해서는 3개의 메탄 크기를(1.14 nm) 가져야 한다고도 하였다[4]. Small angle neutron scattering에 의한 연구에 따르면 세공 크기가 감소하면 흡착된 메탄의 비중이 증가함을(흡착량 증가에 따라) 알 수도 있었다[31]. 그러나 아주 작은 MSPD를 갖는 탄소의 경우에는 delivery/capacity의 비가 매우 낮아 (잔존하는 천연가스의 양이 큼) 너무 작은 세공은 좋지 못함을 알 수 있었다[9]. 또한 화학적으로 활성화된 활성탄이 유사한 미세 세공 부피를 갖는 물리적으로 활성화된 활성탄소 섬유(physically ac-

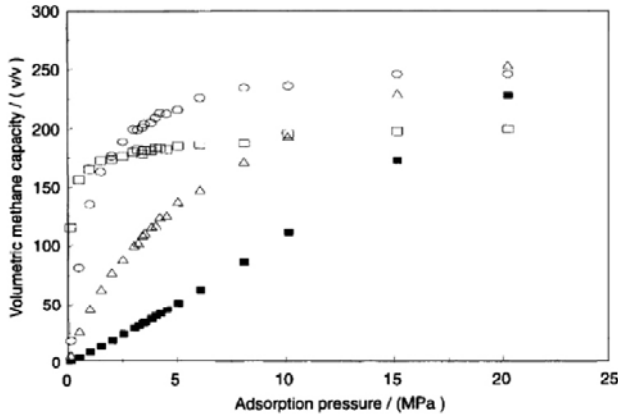


Figure 12. Volumetric methane capacities at 298 K for void-free microporous carbons with different pore widths: number of carbon layers, $n = 2$, interlayer spacing, $A = 0.3354$ nm and carbon atom density, $A_c = 38.18$ nm⁻². Pore width, $H = 0.74$ nm (rectangles), $H = 1.12$ nm (circles), $H = 2.65$ nm (triangles) and compressed methane gas (solid rectangles)[29].

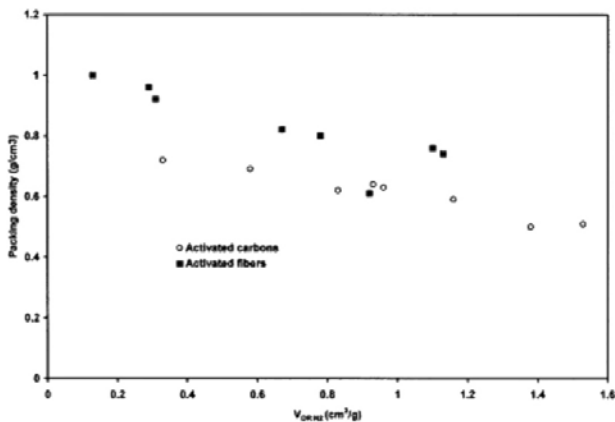


Figure 13. Packing density versus the micropore volume for carbons[9].

tivated carbon fiber)에 비해 높은 흡착량을 보였는데(Figure 9) 이는 좁은 미세 세공크기 분포(narrow micropore size distribution) 때문이라고 하였다[9]. 미세 세공 부피를 증가하기 위해 물리적 활성화 공정을 고온 혹은 장시간으로 유지하면 미세 세공이 넓어지고 따라서 메탄 흡착에는 불리해진다. 반면에 화학적 처리를 할 경우(예로 KOH 등) 물리적 처리에 비해 미세 세공 부피의 증가를 얻을 수 있었고 메탄 흡착에도 유리하였다[9].

Sun 등도 세공 크기가 0.8~1.5 nm일 때 저장량도 높고 흡탈착 속도도 높아 0.8 nm로 일부 알려진 최적의 세공 크기는 너무 작으며 특히 0.7 nm 이하의 세공은 delivery를 크게 감소하므로 배제하여야 한다고 하였다[10]. 어떠한 경우에도 메조 세공이나 거대 세공의 기여는 최소화해야 함을 알 수 있었다[4,9]. 즉, ANG용 흡착제는 미세 세공을 가져야 하는 것은 명확하나 바람직한 저장 및 방출을 위해 필요한 최적의 세공 크기는 연구자마다 다른 결과를 보인다는 것을 알 수 있고 향후 더 연구가 필요해 보인다.

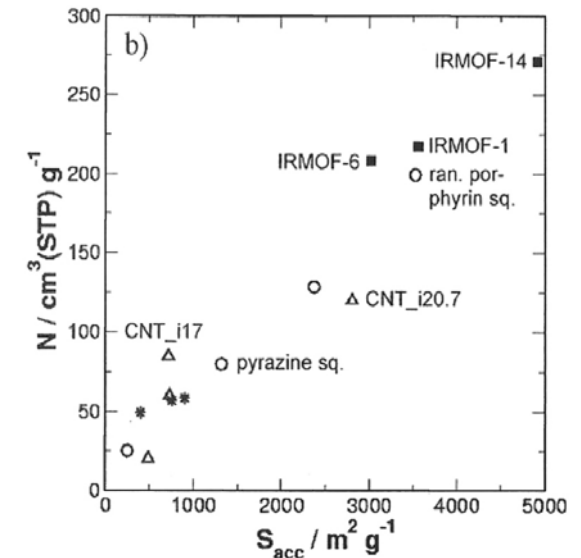
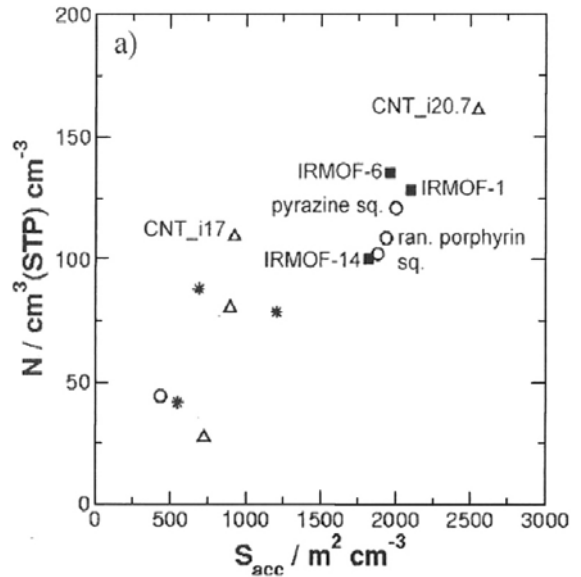


Figure 14. Amount adsorbed at 35 bar as a function of the accessible surface area (a) per volume and (b) per mass (■, IRMOFs; ○, molecular squares; △, CNTs; *, zeolites and MCM-41)[8].

4.3. 기타 효과

자동차에 천연가스를 사용하기 위해서는 흡착제의 부피가 작아야 하므로 저장물질의 밀도가 높아야 한다. Figure 13에서 보듯이 적층밀도(packing density)는 미세 세공 부피가 감소할수록 증가하며 활성탄보다는 activated carbon fiber의 packing density가 높았다[9]. 전반적으로 물리적 활성화에 의해서는 packing density가 크게 변하나 화학적 활성화에서는 크게 변하지 않았다. 상업적으로 통용되는 활성탄 Maxsorb-A에서는 중량당 흡착량은 매우 높으나 부피당의 흡착량은 낮았으며 packing density의 중요성을 알 수 있었다[9]. 알갱이(Granule)이나 펠렛(pellet)을 무작위로 쌓으면 30~40%의 입자 내 공극 부피(intraparticle void volume)가 생기며 모노리스(monolith)로 제조할 경우 밀도가 가장 높아질 수 있다[10].

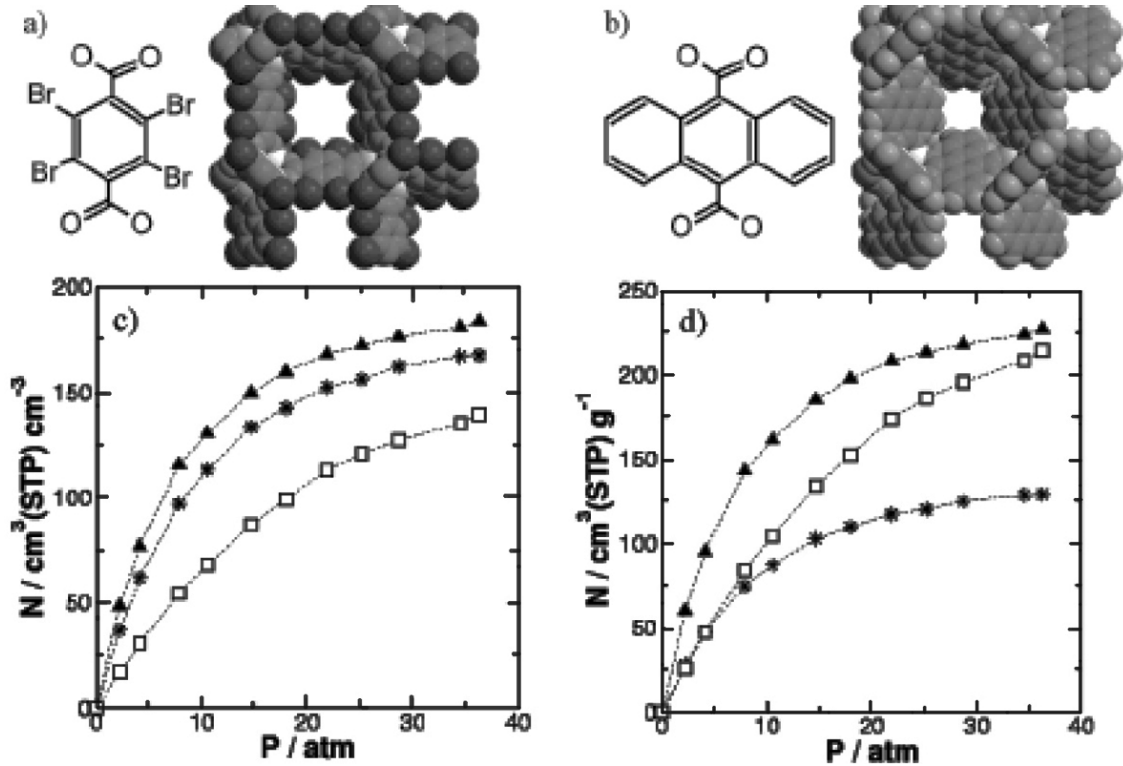


Figure 15. Molecularly designed IRMOF materials and the predicted adsorption isotherms: (a) IRMOF-992, which uses 1,4-tetrabromobenzenedicarboxylate as the linker molecule; (b) IRMOF-993, which uses 9,10-anthracenedicarboxylate; (c) adsorption isotherms as amount adsorbed per volume; (d) adsorption isotherms as amount adsorbed per mass adsorbent (*: IRMOF-992, ▲: IRMOF-993, □: IRMOF-6)[8].

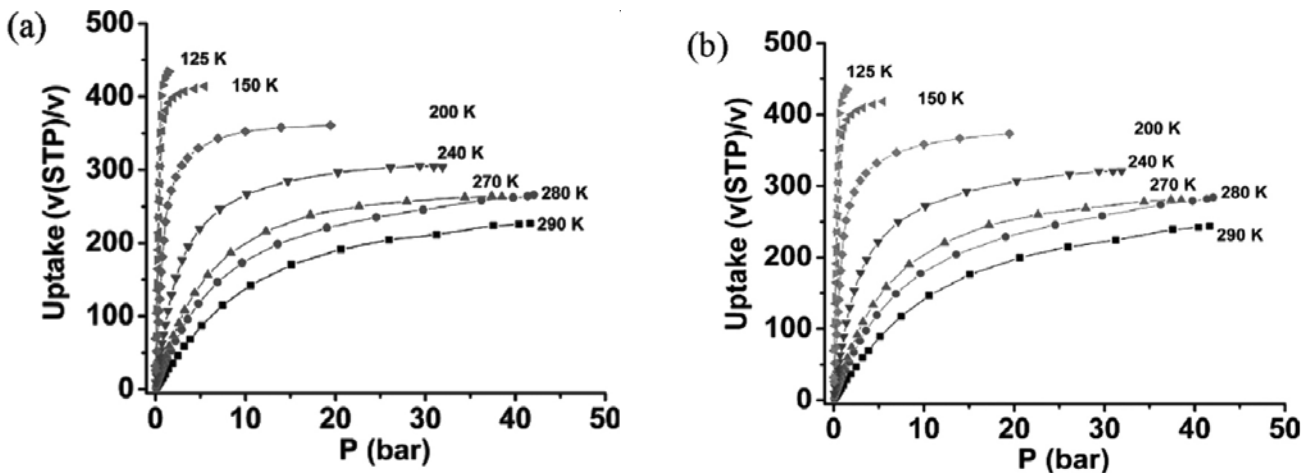


Figure 16. High-pressure methane sorption isotherms at various temperatures. (a) excess adsorption, (b) absolute adsorption[8].

4.4. MOF를 이용한 천연가스 저장

최근에는 탄소, 제올라이트 및 메조 세공체 등의 나노세공체 외에 유기물과 무기물을 모두 포함한 MOF가 매우 활발히 연구되고 있으며[16-20] 이들의 큰 표면적과 세공 부피를 ANG에 활용하고자 한 시도도 다수 있었다.

Seki는 Cu를 함유한 MOF를 이용하여 225 V/V의 저장용량을 달성할 수 있었다[32]. 이 물질은 표면적도 3100~3300 m²/g으로 비교적 높을 뿐만 아니라 비중도 높아 부피당 에너지 밀도가 충분히 높

은 결과를 보였다. IRMOF-6이라는 Zn와 1,2-dihydrocylobutanebenzene-3,6-dicarboxylic acid로 이루어진 MOF에서 240 cm³/g의 높은 에너지 밀도를 가지나(벤젠 고리에 붙은 에틸기의 소수성 때문에) 비중이 낮아 부피 기준으로는 150 V/V 정도의 저장용량을 얻을 수 있었다[33].

Düren 등은[8] 카본나노튜브(CNT), MCM-41 등의 표면적, 자유 부피(free volume), 에너지적 상호작용(energetic interaction) 및 세공 크기 분포 등이 천연가스 저장량에 미치는 영향에 대해 계산적으

로 연구하였다. Figure 14에서 보듯이 저장되는 천연가스의 양은 MOF 등의 표면적에 비례함을 알 수 있었다[8]. 비록 중량당의 저장량은 꽤 높으나 MOF의 낮은 비중으로 인해 부피 당의 저장량은 비교적 낮다(<150 V/V). 그들은 IRMOF-6에서의 유독 높은 저장량은 dihydrocyclobutane기에 의한 메탄의 추가적인 상호작용 자리(interaction sites)가 발생하기 때문인 것으로 해석하였다. 또한 그들은 메탄과 더욱 강한 상호작용을 할 수 있는 가상적인 MOF류를 제안했으며 Figure 15의 IRMOF-992와 IRMOF-993은 IRMOF-6에 비해 매우 높은 천연가스 저장량을 가질 것으로 예측했다. 이들은 흡착열도 각각 14.47 및 15.48 kJ/mol로 예측되었는데 이는 IRMOF-6의 12.1 kJ/mol에 비해 꽤 높은 것이며 linker물질의 여러 작용기에 의한 천연가스와의 강한 상호 작용 때문이라고 하였다. 마지막으로 그들은 ANG의 저장 용량을 높이기 위해서는 높은 표면적, 높은 자유 부피, 낮은 골격 밀도, 천연가스와 골격간의 강한 energetic interaction 등이 필요하다고 하였다[8].

Noro 등은 Cu, Si와 4,4'-bipyridine 등으로 구성된 MOF를 제조하였고 제올라이트 A와 비교하여 76% 이상 향상된 저장 용량(무게당)을 가짐을 알 수 있었다[34]. Ma 등은[35] 최근에 구리, 5,5'-(9,10-anthracenediyl)di-isophthalate 및 dimethylformide로 이루어진 PCN-14라고 하는 MOF에서 230 V/V의 메탄 저장량을 보고 하였다(Figure 16). 또한 흡착열도 30 kJ/mol로 매우 높았다. 이들은 PCN-14의 방향족 고리가 높은 저장량 및 높은 흡착열의 하나의 원인이 되리라고 생각하였다. Cr-terephthalate (MIL-101) 및 Cr-benzenetricarboxylate (MIL-100) 등의 거대 세공과 매우 큰 표면적의 MOF도 메탄 저장을 위해 흡착량이 평가되었는데 6 MPa에서 흡착량이 각각 135 및 150 V/V 정도로 높지 않았으며 이는 두 MOF의 낮은 밀도 때문으로 생각되었다[36]. 한편 메탄의 흡착에 화학적 상호작용의 중요성을 조사하기 위해 다양한 중심금속과 표면적 혹은 세공부피를 갖는 MOF를 이용하여 흡착실험이 수행되었으며 표면적 혹은 세공부피와는 흡착량은 좋은 선형 관계를 보이거나 중심 금속은 영향이 거의 없었다[37]. 즉, 천연 가스 저장을 위해서는 화학적 흡착 자리를 만드는 것보다는 다공성을 높이는 것이 중요함을 다시 한번 알 수 있었다.

4.5. 천연가스 저장에 필요한 흡착제 물성

ANG의 상업적 적용을 위해서는 높은 저장 용량 외에 다양한 물성이 요구된다. 저장 용량을 포함하여 필요한 중요한 물성은 아래와 같이 정리될 수 있다[3,4].

- 높은 저장 용량 : 가장 중요하게 요구되는 조건이며 현재 180 V/V 이상의 저장 용량이 요구된다.
- 높은 흡탈착 속도 : 빠른 흡탈착 속도가 요구되며 낮은 흡착열을 갖는 물리흡착이 필요하다.
- 적당한 크기의 미세 세공(~0.8 nm) (>2CH₄ 두께) : 여러 연구자들이 주장하는 최적의 세공 크기는 다양하나 적어도 메조 세공과 거대 세공보다는 미세 세공이 필요하다.
- 높은 deliverability : 고압(~35 기압)에서의 저장 후 1 기압까지 방출 시 그 차이가 커야 하며 1 기압에서 잔존하는 천연가스가 높아서는 곤란하다. 보통 1 기압에서 탈착되지 않고 존재하는 천연가스는 총저장량의 최대 30% 정도까지 될 수 있으며 많은 자료에서는 저장량만 보고하고 잔존하는 양을 보고 하지 않아 진정한 deliverability를 알 수 없는 경우가 많다.
- 높은 적층 밀도 : 부피당 높은 저장량이 중요하므로 흡착제의 적

층 밀도가 높아야 한다.

- 낮은 흡착열 : 용이한 탈착 및 흡착시의 온도 상승을 최소화 하기 위해 흡착열이 낮아야 하며 보통 흡착제는 약 3~4 kcal/mol의 흡착열을 갖는다(제올라이트 X, Y, L, M: 2.89~4.61 kcal/mol; 제올라이트 NaY: 4.04~4.3 kcal/mol; 제올라이트 HM kcal/mol: 6.1; 제올라이트 KL: 4.4 kcal/mol; 탄소: 4.0 kcal/mol; silica gel: 3.2~3.85 kcal/mol의 흡착열을 가진다)[4].
- 높은 열용량 : 흡탈착시 흡탈착열이 수반되어 흡착제의 온도 변화가 가능하므로 가능한 열용량이 커 온도 변화가 작아야 한다.
- 좋은 열 전도도 : 흡착제에 발생하는 열을 다른 곳으로 쉽게 방출/전달하기 위해 높은 열전도도가 필요하다.
- 매우 높은 소수성 : 수분의 흡착 및 방해를 방지하기 위해 흡착제는 매우 소수성이 강해야 하고 -OH 기를 -OR 기로 변경하는 등의 방법이 있을 수 있다.
- 적당한 입자크기 : 다양한 크기의 흡착제 입자를 이용하여 packing을 하는 것이 흡착 bed의 부피를 줄일 수 있다.
- 기타 저렴해야 하고 물질전달도 우수해야 한다.

4.6. 최대 저장량

이론적인 계산에 의하면 탄소를 흡착제로 사용할 때 최대의 예상 저장량은 compacted disk form에서는 220 V/V, pelletized carbon의 경우에는 150 V/V에 이를 것이라고 하였다[4]. 그러나 Ma 등에 의하면 Cu 함유한 MOF에서는 230 V/V가 얻어졌으며[35] 최근 개발되고 있는 MOF류들에서는 더욱 높은 천연가스 저장 밀도도 얻을 수 있으리라 기대된다.

5. 요약 및 결론

본 총설에서는 21세기 청정 연료인 천연가스의 저장에 대해 살펴 보았다. 흡착을 이용하여 천연가스를 저장하면 상온의 과히 높지 않은 압력에서(35~40 기압) CNG와 비슷한 에너지 밀도를 갖는 상태를 얻을 수 있을 것으로 생각되었으며 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는 흡착제의 성질이 가장 중요하다.

요구되는 흡착제의 물성으로는 높은 표면적, 넓은 미세 세공 부피, 적당한 세공 크기, 높은 밀도, 낮은 흡착열 및 빠른 흡탈착 등이며 이러한 물성을 만족하는 흡착제의 개발이 기대된다. 특히 최근에 많은 연구가 되고 있는 MOF를 포함한 나노 세공물질은 큰 표면적과 넓은 미세 세공 부피를 가지므로 향후 ANG의 중요한 흡착 물질로써 사용될 가능성이 있다.

사 사

본 연구는 한국과학재단에 의해 지원되었으며 이에 감사 드립니다. 한국화학연구원 그린화학촉매센터의 연구원 여러분의 도움과 조언에도 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. '천연가스 저장'이라는 용어는 여러 저장 방법을 이용한 천연가스라는 물질을 저장한다는 개념이 강하며 흡착은 흡착제 표면에 흡착되는 현상을 강조한 용어이며 본 총설에서는 두 용어가 일부 혼용되었으나 저장은 이용 측면에서 주로 사용하였고 흡

- 작은 물리적 현상을 설명하거나 물리량을 설명하는데 주로 사용되었음.
2. 본 총설에서는 천연가스(NG)와 메탄을 일부 혼용하였는데 천연가스는 주로 상업적으로 저장할 대상물질로 볼 수 있고 메탄은 천연가스 대신에 주로 연구의 편의를 위해 사용함. 메탄이 흡착/저장 될 수 있는 경우에 에탄 등의 천연가스의 다른 성분의 흡착/저장은 매우 용이하기에 연구는 보통 메탄으로 수행함.
 3. D. Lozano-Castelló, J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Fuel*, **81**, 1777 (2002).
 4. V. C. Menon and S. Komarneni, *J. Porous Mater.*, **5**, 43 (1998).
 5. http://www.eere.energy.gov/afdc/afv/gas_vehicles.html.
 6. V/V: 흡착제 부피당 흡착된 천연가스의 부피(STP 조건)의 비율.
 7. A. Celzard and V. Fierro, *Energy Fuel*, **19**, 573 (2005).
 8. T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, and R. Q. Snurr, *Langmuir*, **20**, 2683 (2004).
 9. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Energy Fuel*, **16**, 1321 (2002).
 10. J. Sun, T. D. Jarvi, L. F. Conopask, S. Satyapal, M. J. Rood, and M. Rostam-Abadi, *Energy Fuel*, **15**, 1241 (2001).
 11. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
 12. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974).
 13. S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 229 (2001).
 14. A. Stein, *Adv. Mater.*, **15**, 763 (2003).
 15. M. E. Davis, *Nature*, **417**, 813 (2002).
 16. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
 17. (a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, and F. Millange, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 217 (2005). (b) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 191 (2008).
 18. C. N. R. Rao, S. Natarajan, and R. Vaidyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1466 (2004).
 19. (a) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004). S. Kitagawa, and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 109 (2005).
 20. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 276 (2003).
 21. N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, and J. S. Chen, *Nature*, **408**, 50 (2000).
 22. U. Vietze, O. Krauß, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, and M. Abraham, *Phys. Rev. Letter*, **81**, 4628 (1998).
 23. Z. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
 24. (a) H. Marsh and F. R. Reinoso, Activated carbon, *Elsevier* (2005). (b) T. D. Burchell (Ed.) Carbon Materials for Advanced Technologies, *Pergamon* (1999). (c) P. A. Thrower and L. R. Radovic, Chemistry and Physics of Carbon, *CRC Press* (1999)
 25. S. H. Jhung and J.-S. Chang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 99 (2007).
 26. A. Muto, T. Bhaskar, S. Tsuneishi, Y. Sakada, and H. Ogasa, *Energy Fuel*, **19**, 251 (2005).
 27. Z. Tan and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6061 (1990).
 28. K. R. Matranga, A. L. Myers, and E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).
 29. X. S. Chen, B. McEnaney, T. J. Mays, J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Carbon*, **35**, 1251 (1997).
 30. R. F. Cracknell, P. Gordon, and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **97**, 494 (1993).
 31. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, P. J. Hall, D. Gascón, and C. Galán, *Carbon*, **39**, 1343 (2001).
 32. K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
 33. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **295**, 469 (2002).
 34. S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2082 (2000).
 35. S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1012 (2008).
 36. P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. D. Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jhung, and G. Férey, *Langmuir*, **24**, 7245 (2008).
 37. J. S. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, S. H. Jhung, and J.-S. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, accepted (2008).