

## 플렉서블한 금속-유기 골격체(MOFs)를 활용한 메탄/질소 분리

정민지 · 박재우 · 오현철<sup>†</sup>  
국립경남과학기술대학교 에너지공학과

### CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Separation on Flexible Metal-Organic Frameworks(MOFs)

Minji Jung, Jawoo Park and Hyunchul Oh<sup>†</sup>

Department of Energy Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology,  
Jinju 52725, Republic of Korea

(Received August 4, 2018 : Revised August 20, 2018 : Accepted August 20, 2018)

**Abstract** Nitrogen is a serious contaminant in natural gas because it decreases the energy density. The natural gas specification in South Korea requires a N<sub>2</sub> content of less than 1 mol%. Thus, cost-effective N<sub>2</sub> removal technology from natural gas is necessary, but until now the only option has been energy-intensive processes, e.g., cryogenic distillation. Using porous materials for the removal process would be beneficial for an efficient separation of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> mixtures, but this still remains one of the challenges in modern separation technology due to the very similar size of the components. Among various porous materials, metal-organic frameworks (MOFs) present a promising candidate for the potential CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation material due to their unique structural flexibility. A MIL-53(Al), the most well-known flexible metal-organic framework, creates dynamic changes with closed pore (cp) transitions to open pores (ops), also called the ‘breathing’ phenomenon. We demonstrate the separation performance of CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> mixtures of MIL-53(Al) and its derivative MIL-53-NH<sub>2</sub>. The CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of MIL-53-NH<sub>2</sub> is higher than pristine MIL-53(Al), suggesting a stronger CH<sub>4</sub> interaction with NH<sub>2</sub>.

**Key words** MIL-53(Al), MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al), CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, separation.

## 1. 서 론

현재 천연가스는 비활성 기체를 포함한 여러가지 불순물의 함량 및 성분에 따라 그 순도가 달라진다.<sup>1)</sup> 자연 상태에서 채굴되는 천연가스는 주성분인 메탄 뿐만 아니라 질소, 황 등의 다양한 불순물을 포함하고 있다. 이러한 천연가스를 사용하기 위해서는 불순물을 제거하여 메탄의 순도를 높이는 전처리 공정이 필수이다. 미국의 경우 천연가스 수송에 사용되는 파이프 라인은 천연가스 내에 질소가 4 mol% 이하로 존재하여야 이용할 수 있다.<sup>2)</sup> 그러므로 천연가스로부터 고순도 메탄을 생산해 내는 메탄/질소 분리 기술이 필수적이지만 기체의 크기 차이가 메탄(0.38 nm), 질소(0.364 nm)로 미세하여 분리가 매우 어려운 혼합 기체 중 하나이다.<sup>3)</sup>

메탄과 질소는 대표적으로 극저온 증류법(cryogenic distillation), pressure swing adsorption(PSA)법 그리고 막분리(membrane)법의 전통적인 방법을 이용하여 분리할 수 있다.<sup>4)</sup> 극저온 증류 공정의 기본 원리는 냉각 액화시킨 천연가스를 증류탑을 이용하여 끓는점의 차이에 의해 순수한 성분을 얻는 것이다. 이 기술은 메탄/질소 분리 기술 중에서 메탄 회수율이 가장 높지만 공정 과정이 복잡하며 초기 자본 비용이 많이 드는 단점을 갖고 있다. 극저온 증류법에 비해 비교적 비용이 낮은 장점을 가진 막분리법은 분리막을 이용하여 기체를 선택적으로 투과시키는 원리로 메탄과 질소를 비교적 효과적으로 분리할 수 있다. 그러나 막분리법을 상용화하기 위해 해결해야 할 과제는 기체 분리 작동 환경(고온 및 고압)에 대한 낮은 내구성이다. 메탄/질소 분리에 효과적

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : oh@gntech.ac.kr (H. Oh, GNTECH)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

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

인 또다른 방식은 pressure swing adsorption(PSA)으로 다공성 흡착체에 선택적 기체 흡착을 통해 혼합 기체를 분리하는 공정이다. 다양한 다공성 흡착제 중에서, 최근 MOFs를 이용한 메탄/질소 분리 연구가 증가하고 있다. 특히, 다양한 MOFs물질 중 플렉서블한 MOFs를 활용한 기체 분리 연구에 관심이 집중되고 있으나, 아직 많은 연구가 진행되지 않은 상황이다. 최근 prashant mishra et. al.<sup>6)</sup>는 대표적 플렉서블 물질인 MIL-53(Al)을 이용하여 메탄/질소 분리를 시도 했으며, 선택도는 350K 15bar 에서 약 2의 값으로 보고하였다. 이처럼 플렉서블한 물질을 활용한 메탄/질소 분리 연구는 현재까지 매우 제한적으로 논문 보고가 이루어져 있으므로, 다양한 플렉서블 MOFs에 대한 실험값이 추가된다면, 스마트한 플렉서블 물질 디자인에 많은 도움이 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 대표적 플렉서블한 MIL-53(Al)과 MIL-53의 유기 linker에 NH<sub>2</sub>를 추가되어 반응 기체 결합 에너지를 높인 MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al) 물질을 활용하여 메탄/질소 분리 연구를 시도하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 금속 유기 골격체(MOFs):

#### MIL-53(Al), MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al) 합성

MIL-53의 합성은 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(1.3 g)와 H<sub>2</sub>BDC(0.288 g), 5 mL H<sub>2</sub>O를 sonication에 30분 정도 놓아 섞은 후 autoclave에 넣어, Box furnace에서 분당 5 °C씩 220 °C 까지 승온 한 다음 220 °C에서 약 72 시간 반응을 진행 시켰다. 그 후 centrifugation으로 수득 한 후 DI water로 2회, N,N-Dimethyl formamide(DMF)로 1회 washing 작업을 진행하였다. 색이 하얀 페이스트가 얻어지면 DMF 25 ml를 autoclave에 넣어 분당 5 °C씩 150 °C까지 승온 후 150 °C에서 약 15시간 동안 H<sub>2</sub>BDC를 충분히 제거 하였다. 이 과정을 통해 하얀색 색을 띠는 파우더 형태의 MIL-53을 얻게 되었다.

MIL-53-NH<sub>2</sub>의 합성은 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.5 g)와 H<sub>2</sub>BDC-NH<sub>2</sub>(0.38 g), 5 mL H<sub>2</sub>O를 autoclave에 넣어, Box furnace에서 분당 5 °C씩 150 °C까지 승온 한 다음 그 온도에서 약 5시간 반응을 진행시킨다. 색이 노란 페이스트가 얻어지면 DMF 25 ml를 autoclave에 넣어 분당 5 °C씩 150 °C까지 승온 후 150 °C에서 약 15시간 동안 H<sub>2</sub>BDC를 충분히 제거하였다. 추가 DMF 제거를 위해서 150 °C 12시간 동안 box furnace에 놓아 MIL-53-NH<sub>2</sub>를 얻게 되었다.

### 2.2 특성 분석

#### 2.2.1 X-ray diffraction pattern(XRD)

MIL-53(Al)과 MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)의 결정 구조를 분석하

기 위해 X-선 회절분석기를 이용하였다. XRD 분석은 Cu Kα 선을 이용하여 2 deg/min의 주사 속도로 5~50° 범위에서 실시하였다.

#### 2.2.2 비표면적 분석(BET)

MIL-53과 MIL-53-NH<sub>2</sub>의 비표면적을 얻기 위해서 Quantachrome사의 Autosorp-1 MP-iQ 장비를 사용하여 77K(-196 °C) 질소 isotherm을 측정 하였으며, 얻어진 값은 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 법을 활용하여 비표면적을 계산하였다. Isotherm을 측정하기 전 각 샘플은 130 °C에서 12시간 동안 활성화(activation)를 진행하였다. 또한 두 플렉서블한 물질의 50 °C, 60 °C에서의 메탄 및 질소의 isotherm 측정도 동일 장비로 진행하였다.

#### 2.2.3 이상흡착용액이론(IAST)

메탄/질소의 분리 성능을 측정하기 위해서 이상 흡착 용액 이론(ideal adsorbed solution theory, IAST)을 이용하여 선택도를 구하였다. 등온선은 메탄의 경우 dual-site langmuir-freundlich model, 질소의 경우 single-site langmuir-freundlich model을 이용하였다. 메탄/질소 혼합 기체의 선택도는 식(1)과 같이 구할 수 있다.

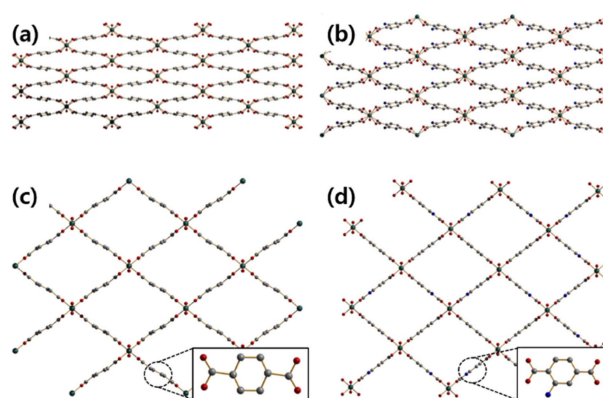
$$\text{Selectivity} = \frac{(x_{\text{CH}_4}/y_{\text{CH}_4})}{(x_{\text{N}_2}/y_{\text{N}_2})} = \frac{P_0^{\text{CH}_4}}{P_1^{\text{N}_2}} \quad (1)$$

[xi: 흡착상 물분율 yi: 기상 물분율 P<sub>0</sub>: 단일 성분 기체의 평형 압력]

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Textual properties

Fig. 2는 MIL-53(Al)과 MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al)의 시뮬레이션



**Fig. 1.** Crystal structure of (a) closed -pore(cp) and (b) open pore(op) of MIL-53(Al) and (c) closed -pore and (d) open pore of MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al). Note that hydrogen atoms are omitted for clarify.

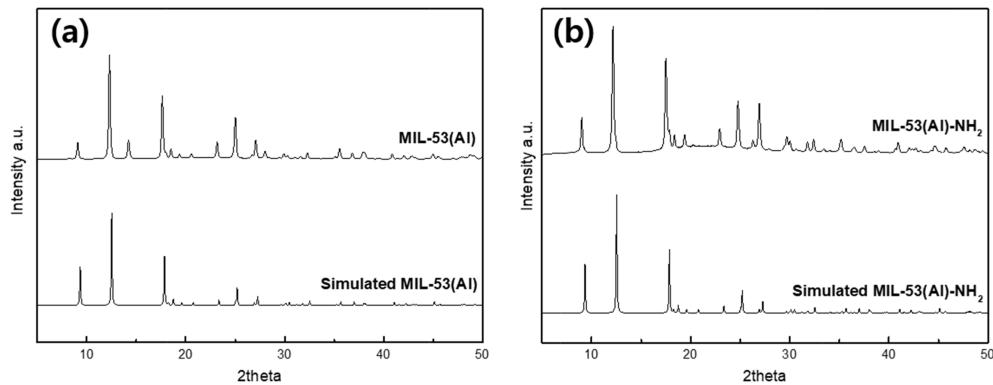


Fig. 2. XRD patterns of (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub>.

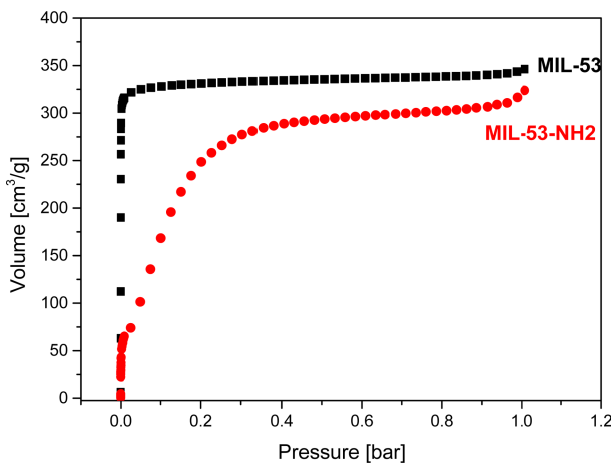


Fig. 3. N<sub>2</sub> adsorption isotherms of MIL-53 and MIL-53-NH<sub>2</sub> at 77K.

및 실험 XRD 패턴을 보여주고 있다.

MIL-53과 MIL-53-NH<sub>2</sub>의 XRD 실험값과 시뮬레이션 값을 각각 비교하였을 때 피크 위치와 상대적인 회절 강도가 일치하여 성공적인 합성이 이루어진 것을 알 수 있다. MIL-53과 MIL-53-NH<sub>2</sub>의 비표면적 특성을 분석하기 위해 질소 흡착 등온선(77K)을 이용하였다(Fig. 3). 측정된 비표면적은 MIL-53은 1016 m<sup>2</sup>/g, MIL-53-NH<sub>2</sub>은 528 m<sup>2</sup>/g의 값을 얻었다. 참고로, Fig. 1로부터 얻어지는 crystallographic 기공의 크기는 각각(0.85 × 0.85 nm, open pore), (0.26 × 1.36 nm, closed pore) 였다.

### 3.2 흡착 등온선(Adsorption Isotherm)

Fig. 4는 MIL-53과 MIL-53-NH<sub>2</sub>의 50 °C와 60 °C에서 메탄 및 질소 흡착량을 보여주고 있다. 참고할 점은 기체의 물리적 흡착량이 얻어진 비표면적과는 비례하지 않는다는 점이며, 이는 물리적 흡착량이 비표면적보다 흡착제와의 상호작용에 더 큰 영향을 받는다는 점을 의미한다. 이러한 상호작용은 물론 온도와의 밀접하게 연관

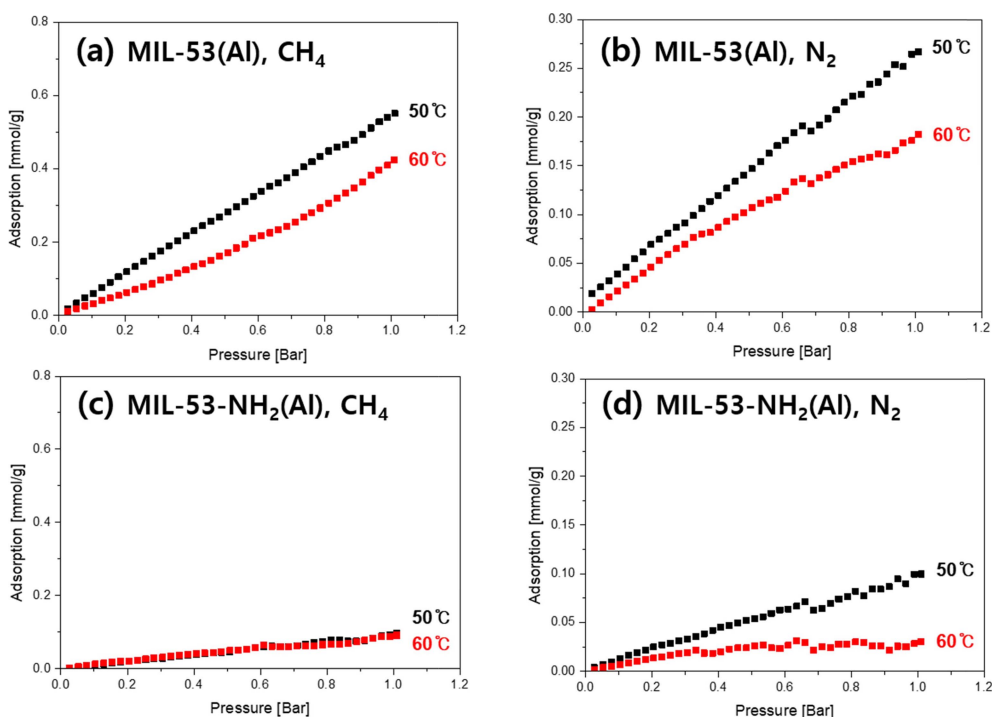
Table 1. CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> adsorption on MIL-53(Al) and MIL-53-NH<sub>2</sub>(Al) at 50 °C and 60 °C.

	Temperature (°C)	CH <sub>4</sub> (mmol/g)	N <sub>2</sub> (mmol/g)
MIL-53(Al)	50	0.6	0.3
	60	0.4	0.2
MIL-53-NH <sub>2</sub> (Al)	50	0.1	0.1
	60	0.1	0.03

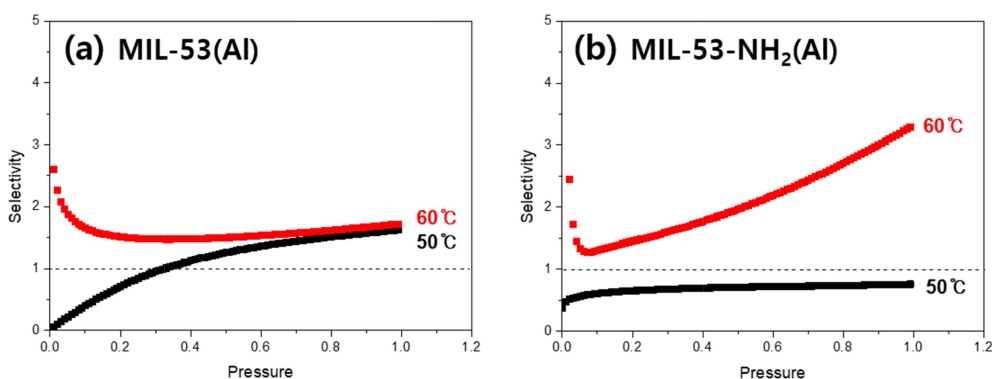
되어 있다. MIL-53의 경우 메탄 및 질소 모두 온도가 낮을수록 흡착량이 증가하는 일반적인 경향을 잘 따르고 있음을 알 수 있다. 유사하게, MIL-53-NH<sub>2</sub>의 질소 흡착량 역시 MIL-53과 마찬가지로 온도가 낮을수록 증가하였다. 반면, MIL-53-NH<sub>2</sub>의 메탄 흡착의 경우(Fig. 4c) 온도(50 °C와 60 °C)와 무관하게 서로 유사한 흡착량을 보여주고 있다. 이는 MIL-53에 붙어 있는 NH<sub>2</sub>와 메탄의 상호 반응이 상대적으로 높아 50~60 °C 온도대에서는 서로 유사한 흡착량을 보이는 것으로 유추할 수 있다. 두 물질의 메탄 및 질소 최대 흡착량은 Table 1에 나타내었다.

### 3.3 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 선택도

메탄/질소 분리 성능을 평가하기 위해 단일 성분 기체(메탄 및 질소)로부터 IAST를 이용하여 선택도를 구하였다(Fig. 5). IAST 계산에 사용된 혼합 비율은 메탄과 질소를 5:5로 진행하였다. 두 물질 모두 온도가 증가함에 따라 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히, 50 °C에서 두 물질의 평균 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 1.1 이하로, 분리 성능이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 하지만, 온도가 올라감에 따라 메탄의 흡착량 감소보다 질소의 흡착량 감소가 더 많아, 전체적인 평균 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 선택도는 증가 됨을 알 수 있었다. 평균 선택도란 0~1bar 사이에서 얻어진 선택도의 평균값을 의미하



**Fig. 4.** Single component (a) CH<sub>4</sub> and (b) N<sub>2</sub> adsorption isotherms for MIL-53 and (c) CH<sub>4</sub> and (d) N<sub>2</sub> adsorption isotherms MIL-53-NH<sub>2</sub> at 50 °C and 60 °C.



**Fig. 5.** Variation of selectivity with pressure on (a) MIL-53 and (b) MIL-53-NH<sub>2</sub> at 50 °C and 60 °C.

**Table 2.** CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> average selectivity with pressure on MIL-53 and MIL-53-NH<sub>2</sub> at 50 °C and 60 °C.

	Temperature (°C)	CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub> Selectivity
MIL-53(Al)	50	1.1
	60	1.6
MIL-53-NH <sub>2</sub> (Al)	50	0.7
	60	2.1

며, MIL-53은 1.6, MIL-53-NH<sub>2</sub> 경우는 2.1로 나타났다. 특히, 압력을 증가시켜 최대 1bar까지 올렸을 경우 MIL-53-NH<sub>2</sub>은 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 최대 3.3 까지 증가하는 것

을 알 수 있었다. 두 샘플의 메탄/질소 선택도 평균 값은 Table 2에 나타내었다.

#### 4. 결 론

MIL-53과 MIL-53-NH<sub>2</sub>을 이용하여 플렉서블한 물질이 유사 크기 기체 분리에 미치는 영향을 연구하였다. 77K에서 질소 흡착을 이용하여 각 물질의 비표면적을 측정하였으며, 두 물질의 비 표면적은 각각 1016 m<sup>2</sup>/g(MIL-53), 528 m<sup>2</sup>/g(MIL-53-NH<sub>2</sub>)이었다. 하지만 총 질소 흡착량은 모두 약 300~350 cc/g으로 유사했다. 두 물질의 메

탄 및 질소 흡착량은 온도가 올라갈수록 감소하였으며, 감소폭은 메탄보다 질소가 더 많이 감소하였다. 그 결과 CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>에 대한 선택도는 60 °C에서 평균 2.1의 값을 나타내고 있으며 압력이 증가할수록 선택도가 증가하는 경향을 알 수 있다. 최대 선택도는 MIL-53-NH<sub>2</sub> 물질 60 °C 1bar에서 약 3.3을 나타냈다. 이러한 결과는 동일한 구조에서 amino(NH<sub>2</sub>)가 메탄과 상대적으로 반응을 강하게 해, 메탄과 질소를 분리하는데 보다 효율적임을 보여주었다.

### Acknowledgements

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2018.

### References

1. T. H. Kim, J. C. Jeong, J. M. Park and C. H. Woo, *Membr. J.*, **20**, 267 (2010).
2. Z. Zong, S. K. Elsaidi, P. K. Thallapally and M. A. Carreon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 4113 (2017).
3. D. H. Hong and M. P. Suh, *Chem. Commun.*, **48**, 9168 (2012).
4. G. B. Zhang, S. S. Fan, X. M. Lang and Y. H. Wang, *Adv. Mater. Res.*, **403-408**, 585 (2012).
5. X. Ren, T. Sun, J. Hu and S. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, **186**, 137 (2014).
6. P. Mishra, H. P. Uppara, B. Mandal and S. Gumma, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 19747 (2014).
7. J. Hu, T. Sun, X. Liu, Y. Guo and S. Wang, *RSC Adv.*, **6**, 64039 (2016).