

최적의 프로필렌/프로판 흡착 분리 성능을 가지는 흡착제의 개발 전략들

김태훈 · 이승준 · 김서율 · 김아름 · 배운상[†]

연세대학교 화공생명공학과
03722 서울시 서대문구 연세로 50
(2019년 2월 28일 접수, 2019년 4월 5일 수정본 접수, 2019년 4월 9일 채택)

Design Strategies for Adsorbents with Optimal Propylene/propane Adsorptive Separation Performances

Tea-Hoon Kim, Seung-Joon Lee, Seo-Yul Kim, Ah-Reum Kim and Youn-Sang Bae[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea
(Received 28 February 2019; Received in revised form 5 April 2019; accepted 9 April 2019)

요 약

산업적으로 중요한 가치를 지니는 폴리프로필렌 합성의 원료인 프로필렌을 고순도로 얻기 위해서는 효율적인 프로필렌/프로판 분리 기술이 필요하다. 기존 증류 공정은 프로필렌과 프로판의 유사한 물리화학적 성질로 인해 매우 높은 에너지가 소모되기 때문에, 흡착 분리가 큰 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 분자 모사를 활용하여 기공의 형태가 다른 두 종류의 유무기복합다공체(Metal-Organic Frameworks)의 빈금속배위자리(open metal sites) 흡착 강도를 임의로 조절하며 프로필렌/프로판 흡착 분리 성능의 변화를 조사하였다. 흡착 분리 성능은 작업 용량, 선택도, Adsorption Figure of Merit (AFM) 등으로 평가하였고, 이를 통해 흡착제가 최적의 프로필렌/프로판 분리 성능을 가지기 위해 필요한 흡착 사이트의 밀도 및 강도 그리고 온도 조건 등을 제시하였다.

Abstract – An efficient propylene/propane separation technology is needed to obtain high-purity propylene, which is a raw material for polypropylene synthesis. Since conventional cryogenic distillation is an energy-intensive process due to the similar physicochemical properties of propylene and propane, adsorptive separation has gained considerable interest. In this study, we have computationally investigated the changes in adsorption separation performances by arbitrarily controlling the adsorption strength of open metal sites in two different types of metal-organic frameworks (MOFs). Through the evaluation of adsorptive separation performances in terms of working capacity, selectivity, and Adsorption Figure of Merit (AFM), we have suggested proper density and strength of adsorption sites as well as appropriate temperature condition to obtain optimal propylene/propane adsorptive separation performances.

Key words: Olefin/paraffin separation, Propylene/propane separation, Grand canonical Monte Carlo (GCMC), Metal-organic framework (MOF), Adsorption

1. 서 론

산업적으로 중요한 가치를 지니는 폴리프로필렌 합성의 원료인 프로필렌을 고순도로 얻기 위해 프로필렌/프로판 혼합물부터 분리하는 공정은 석유화학산업에서 매우 중요한 기술 중 하나이다. 프로필렌 분자는 프로판 분자에 비해 두 개의 수소 원자를 덜 가지고 있다는 것 외에 거의 구조적 차이가 없기 때문에, 두 분자는 끓는점을

비슷한 대부분의 물리화학적 성질들이 유사하다. 현재 프로필렌/프로판 분리에 사용되고 있는 극저온 증류 공정은 매우 높은 에너지 비용이 소비된다[1,2]. 따라서, 증류 공정을 대체할 수 있는 에너지 절약적인 분리 기술에 대한 요구가 날로 높아지고 있다.

여러 기술 중 흡착은 에너지 절약적 분리 기술로서 오래 전부터 프로필렌/프로판 분리 공정에의 적용 가능성이 연구되어 왔다. 그러나 현재까지 프로필렌/프로판 분리에 효율적인 흡착제가 개발되지 못해서 흡착 기술은 상용화에 이르지 못하고 있다. 활성탄, 제올라이트 등의 상용 흡착제들은 선택도와 흡착량 등에 있어서 한계가 뚜렷하기에 새로운 고효율 흡착제의 개발이 절실히 요구된다[2,3].

새로운 유형의 다공성 소재인 유무기복합다공체(Metal-Organic Frameworks)는 높은 비표면적 및 기공 구조 설계 용이성 등을 기반

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mowbae@yonsei.ac.kr

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 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.

으로 올레핀/파라핀 분리에 유망한 흡착제로서 기대를 받고 있다 [4,5]. 특히 일부 유무기복합다공체의 경우 올레핀 분자의 pi 전자와 정전기적인 인력을 형성할 수 있는 빈금속배위자리(Open metal site)를 가지고 있어 올레핀의 선택적 흡착이 가능하며[6], 실제로 HKUST-1, M-MOF-74 (M = Co, Ni, Mg), MIL-100(Fe) 등 빈금속 배위자리를 함유하는 유무기복합다공체들이 프로필렌/프로판 선택성을 보이는 것이 실험적으로 밝혀졌다[7-9]. 하지만 현재까지는 높은 프로필렌 선택도 및 높은 프로필렌 작업용량(working capacity) 등 실제 압력순환흡착(Pressure Swing Adsorption, PSA) 공정에 적용하기 위한 흡착제의 여러 기준들을 동시에 만족시키는 유무기복합다공체는 개발되지 못했다.

한편 소재개발론적 관점에서 유무기복합다공체가 가지는 가장 큰 강점 중 하나는 결정구조분석을 통해 원자 단위까지 기공 구조의 특징이 가능하다는 점이다. 유무기복합다공체의 구조 정보를 이용하여 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 분자 모사나 양자역학적인 계산 등을 통해 다양한 분자에 대한 소재의 흡착 거동을 예측하고 실험적인 소재 개발을 위한 통찰을 주는 것이 가능하다. 최근 빈금속배위자리와 흡착질 사이의 인력을 분자 모사 내에서 임의로 조절하며 최대의 수소 및 메탄 작업용량을 얻기 위한 조건을 찾아내기 위한 연구가 보고된 바 있다[10,11]. 하지만, 이러한 연구들은 기체 저장용 흡착제에 국한되어있으며, 기체 분리용 흡착에 대해서는 아직 보고된 바가 없다.

기존 유무기복합다공체를 이용하여 프로필렌 분리 성능을 향상시키는 방법으로 기공 내부에 프로필렌 선택적인 강한 흡착 사이트를 형성하는 전략들이 사용되었다. 그러나 흡착 사이트 강도의 과도한 증가는 PSA 공정상 프로필렌 탈착에 어려움을 야기할 수 있으며 작업용량의 저하 또한 불러일으킬 수 있다. PSA 공정에서 탈착은 설정 조건에 따라 환류시 유량을 변화시키는 영향을 주며 생산물의 순도에 큰 영향을 미친다[12]. 따라서, 본 연구에서는 GCMC 분자 모사를 기반으로 흡착식 프로필렌/프로판 분리 공정에서 최대의 프로필렌 선택성 및 최대의 프로필렌 작업용량을 보이기 위한 유무기복합다공체의 기공 특성 및 기공 내 흡착 사이트의 강도에 대해 예측하고자 하였다. 이를 위해 기공 내 빈금속배위자리를 가지지만 기공 구조 및 빈금속배위자리 밀도가 다른 두가지 종류의 유무기복합다공체를 선정하였다. Co-MOF-74는 11 Å의 육각 채널형 기공 구조를 가지고 있으며, 육각형의 꼭지점 위치 부분마다 빈금속배위자리가 위치해서 유무기복합 다공체들 중 최대의 빈금속배위자리 밀도를 가진다. HKUST-1은 10-11 Å의 Cage 형 기공 구조를 가지고 있으며, Co-MOF-74에 비해서는 상대적으로 낮은 빈금속배위자리 밀도를 가진다. 두 가지 MOF를 backbone으로 사용하여 빈금속배위자리와 guest 분자들 사이의 인력을 임의로 조절하면서 세가지 다른 온도들에서 프로필렌 및 프로판 분자들의 흡착 거동에 대한 분자 모사를 진행하였다. 프로필렌/프로판 분리 성능을 평가하기 위한 지표로 프로필렌/프로판 선택도와 프로필렌 작업용량을 우선적으로 고려하였고, 최종적으로는 PSA 공정 적용을 위한 흡착제 개발에 널리 사용되고 있는 Adsorption Figure of Merit (AFM) 지표를 고려하였다[13].

2. 연구 방법

2-1. 유무기복합다공체(Metal-Organic Frameworks)의 구조 정보

본 연구의 분자 모사에 사용된 Co-MOF-74와 HKUST-1의 cif 구

Table 1. Surface area, pore volume and crystal density of Co-MOF-74 and HKUST-1 [10]

	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Crystal density (g/cm ³)
Co-MOF-74	1,324	0.49	1.18
HKUST-1	1,937	0.74	0.88

조 파일들은 The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)로부터 제공받았다. 이 두 유무기복합다공체의 구조적 특성들, 즉 비표면적, 기공크기 및 골격 밀도는 Table 1에 비교하여 나타내었다[10].

2-2. GCMC 분자 모사

본 연구에서는 유무기복합다공체 내 프로판 및 프로필렌의 동시 흡착 거동과 이에 따른 프로필렌/프로판 분리 성능을 확인하기 위하여 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 분자 모사를 사용하였다. 모든 GCMC 분자 모사는 RASPA 패키지를 사용하여 수행되었다 [14]. 흡착제와 흡착질(프로판, 프로필렌) 사이의 상호작용 에너지를 계산하기 위해 Coulomb 및 Lennard-Jones (LJ) 포텐셜(식 (1))이 사용되었다. 다른 원자들 사이의 LJ 매개 변수들을 계산하기 위해 Lorentz-Berthelot 혼합 규칙(식 (2), (3))이 사용되었고, Coulomb 상호작용을 계산하기 위하여 Ewald summation 기술이 사용되었다.

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3)$$

여기서, i 와 j는 상호작용하는 원자들을 말하며, r_{ij} , ϵ_{ij} , 그리고 σ_{ij} 은 원자-원자 사이의 거리, LJ 포텐셜의 최저 에너지 그리고 포텐셜이 0이 되는 거리를 말한다. q_i 와 q_j 는 상호 작용하는 원자의 부분전하이고, ϵ_0 는 유전 상수이다. 유무기복합다공체 원자들의 LJ 포텐셜 값은 DREIDING force field로부터 가져왔다[15]. 프로판과 프로필렌은 TraPPE force field와 Dubbeldam force field를 사용하여[16,17] 세계의 상호작용 자리를 갖는 분자들로 모델링 하였다. 12.8 Å의 LJ cutoff가 사용되었다. 본 연구에서는 두 가지 유무기복합다공체의 빈금속배위자리와 게스트 분자 사이의 LJ epsilon (ϵ_{ij}) 값을 기본 값으로부터 2, 4, 6, 8, 10 배를 곱하여 순차적으로 증가시켰다. 두 가지 종류의 유무기복합체에 대하여 이러한 6가지의 경우들에 있어 298 K, 323 K, 348 K의 온도 및 5 bar까지의 압력 범위에서 프로판과 프로필렌의 흡착 등온선을 예측하였다.

2-3. 작업용량(Working capacity), 흡착 선택도 및 Adsorption Figure of Merit (AFM)

작업용량(ΔN , working capacity) 및 흡착 선택도(S, selectivity)는 기체분리용 흡착제의 성능을 평가하는 데 매우 중요한 지표들이다. 작업용량은 흡착압력에서의 흡착량에서 탈착압력에서의 흡착량을 빼준 값으로 정의된다: $\Delta N = N_{ads} - N_{des}$. 탈착압력 설정에 따라 작업용량에 차이가 생기며, 이 수치는 기체분리 공정 시 생산물의 순도에 큰 영향을 미친다[12]. 본 연구에서는 HKUST-1과 Co-MOF-74에 대해 흡착압력은 5 bar로 고정하고 3가지의 탈착압력(0.3 bar, 0.5 bar, 1 bar)에 대한 작업용량을 계산하여 보았으며(Table 2), 0.5 bar와 1 bar의 탈착압력의 경우 너무 작은 작업용량을 가짐을 확

Table 2. Working capacities and selectivities of pristine Co-MOF-74 and HKUST-1 materials at three different temperatures

	Working capacity (5 bar – 0.3 bar, mmol/g)			Working capacity (5 bar – 0.5 bar, mmol/g)		
	298 K	323 K	358 K	298 K	323 K	358 K
Co-MOF-74	0.80	1.74	2.75	0.48	1.20	1.94
HKUST-1	1.56	3.20	5.42	1.06	2.02	3.75
	Working capacity (5 bar – 1 bar, mmol/g)			Selectivity (5 bar)		
	298 K	323 K	358 K	298 K	323 K	358 K
Co-MOF-74	0.25	0.79	1.23	6.1	4.2	3.0
HKUST-1	0.65	1.04	1.89	2.3	1.9	1.8

인하여 흡착강도 조절 연구를 위해 가장 큰 작업용량을 보여주는 0.3 bar를 탈착압력으로 선택하였다.

또한, 프로필렌/프로판 흡착 선택도는 아래 수식에 의해 계산하였다:

$$S = (x_{C_3H_6}/x_{C_3H_8})(y_{C_3H_8}/y_{C_3H_6}) \quad (4)$$

여기서, x 와 y 는 흡착 및 벌크 상 각각의 프로판과 프로필렌의 몰분율을 말한다.

Adsorption Figure of Merit (AFM)은 작업용량과 선택도를 모두 고려한 흡착제의 성능을 평가 지표이며, 그 정의는 다음과 같다 [13]:

$$AFM = \Delta N \times \frac{S_{ads}^2}{S_{des}} \quad (5)$$

여기서, S_{ads} 과 S_{des} 은 각각 흡착 압력(5 bar)에서의 선택도와 탈착 압력(0.3 bar)에서의 선택도를 말한다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 force field와 설정들을 검증하기 위하여 298 K에서 Co-MOF-74의 프로판과 프로필렌의 흡착등온선을 실험 데이터와 비교하였다(Fig. 1). 그림에서 볼 수 있듯이, 모사와 실험의 흡착 등온선들이 서로 잘 일치함을 보여주었으며, 미세한 오차는 Co-MOF-74에서의 불완전한 용매 제거 또는 내부 defect의 영향일 가능성이 있다[9]. GCMC 분자 모사 결과, 세가지 온도(298 K, 323 K, 348 K) 및 5 bar 이하의 압력에서 Co-MOF-74 및 HKUST-1 모두 프로필렌의 흡착량이 프로판의 흡착량 보다 높게 나타났다(Fig. 2). 이러한 결과는 기존 빈금속배위자리를 가지는 유기기복합다공체들에 대해 보고된 실험적인 결과들과 일치하는 것이며, 두 구조 모두 빈금속배위자리-프로필렌 인력이 빈금속배위자리-프로판 인력보다 크기 때문이다. 또한, Co-MOF-74 및 HKUST-1 모두 프로필렌과 프로판 각각에 대해 일반적인 물리 흡착의 경우와 같이 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 경향성을 나타냈다.

Co-MOF-74와 HKUST-1의 프로필렌 및 프로판 흡착량을 서로 비교해보았을 때, 모든 경우에 있어서 Co-MOF-74가 HKUST-1에 비해 상대적으로 높은 흡착량을 보였다. 이는 특히 저압 영역(~0.3 bar)에서 두드러져 Co-MOF-74가 HKUST-1 보다 저압에서 더 가파르게 흡착량이 증가하는 형태의 흡착등온선을 보였다. 이것은 두 유기기복합 다공체들이 비슷한 기공 크기를 가지지만 Co-MOF-74가 상대적으로 높은 빈금속배위자리 밀도를 가지기 때문으로 해석할 수 있다.

Co-MOF-74는 HKUST-1에 비해 모든 온도에서 높은 프로필렌 및

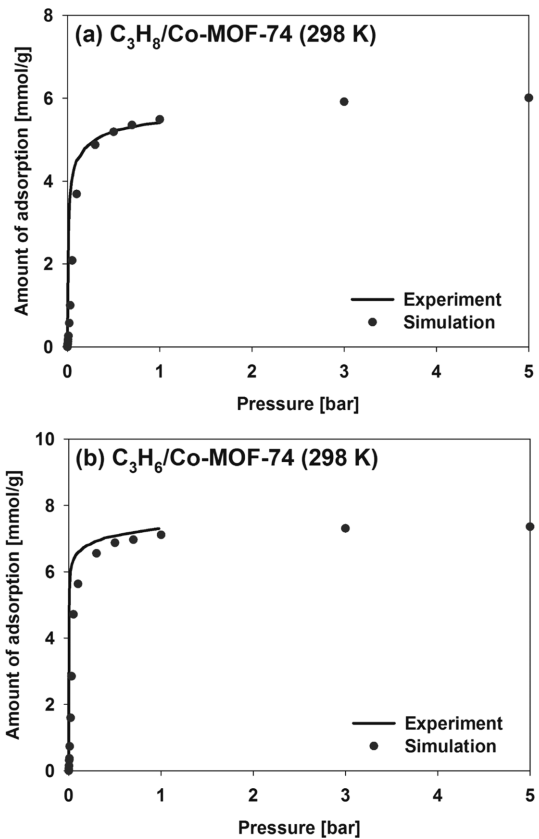


Fig. 1. Experimental and simulated (a) C₃H₈ and (b) C₃H₆ adsorption isotherms in Co-MOF-74 at 298 K.

프로판 흡착량을 보일 뿐 아니라 5 bar에서의 더 높은 프로필렌/프로판 선택도를 보였다. 예를 들면, 298 K에서 프로필렌/프로판 혼합물에 대한 분자 모사 결과, Co-MOF-74 (6.1)는 HKUST-1 (2.3)에 비해 훨씬 높은 프로필렌/프로판 선택도를 가졌다(Table 2). 반면 HKUST-1은 Co-MOF-74에 비해 모든 온도에서 높은 프로필렌 작업용량(5~0.3 bar)을 보였다. 예를 들면, 298 K에서 프로필렌/프로판 혼합물에 대한 분자 모사 결과, HKUST-1 (1.56 mmol/g)은 Co-MOF-74 (0.80 mmol/g)에 비해 상대적으로 높은 작업용량을 보였다. 이는 HKUST-1이 Co-MOF-74에 비해 상대적으로 낮은 0.3 bar에서의 프로필렌 흡착량을 보이기 때문이다. 또한, 두 유기기복합다공체 모두 온도가 상승함에 따라 선택도가 감소하고 작업용량이 상승하는 경향을 보였다.

유기기복합다공체의 빈금속배위자리 세기 변화에 따른 흡착 거동을 조사하기 위해 Co-MOF-74의 Co 금속 원자와 guest 분자 사이, 그리고 HKUST-1의 Cu 금속 원자와 guest 분자 사이의 Lennard-

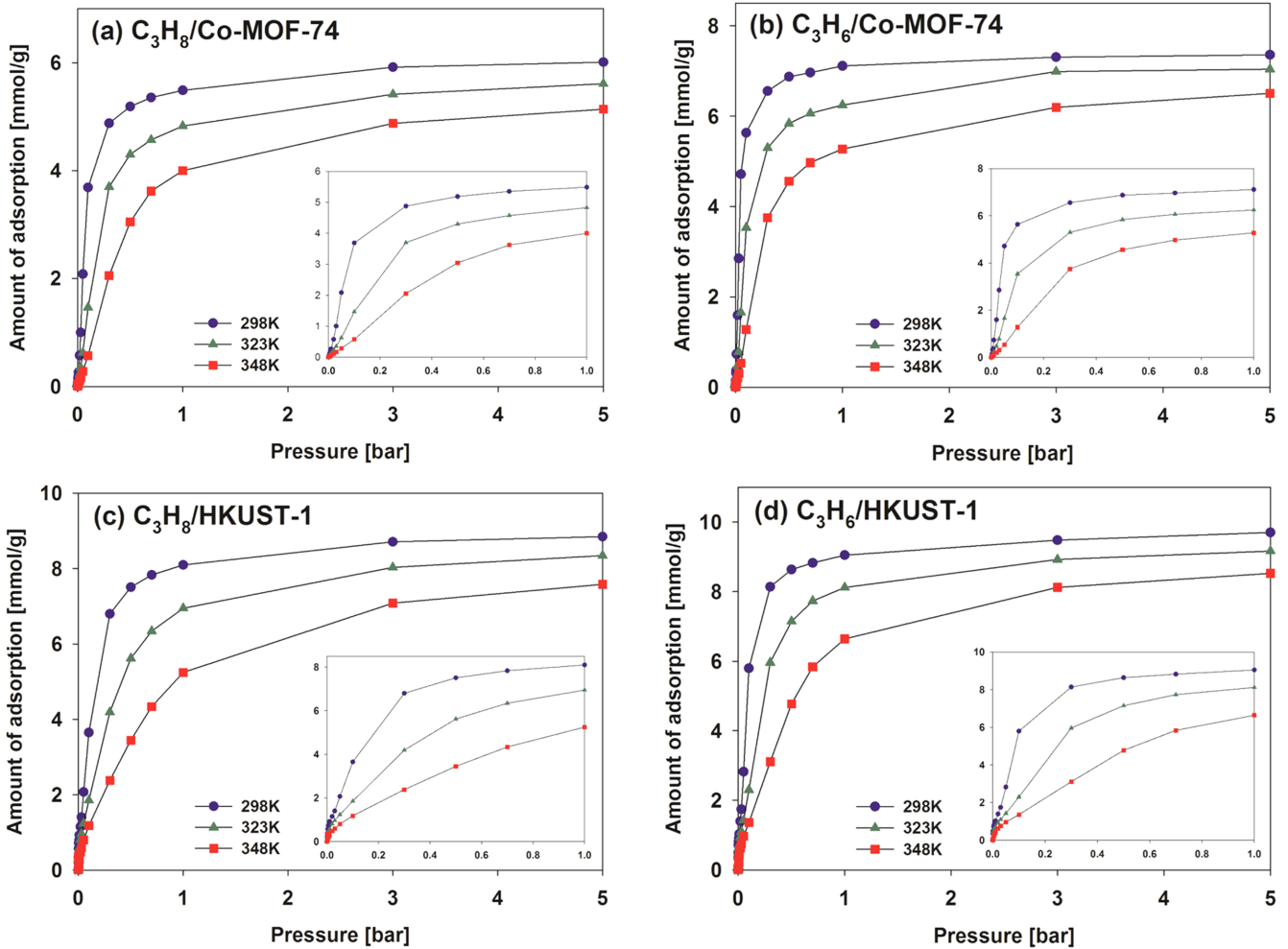


Fig. 2. Simulated single component C_3H_8 and C_3H_6 adsorption isotherms at three different temperatures: (a) C_3H_8 in Co-MOF-74; (b) C_3H_6 in Co-MOF-74; (c) C_3H_8 in HKUST-1; (d) C_3H_6 in HKUST-1.

Jones 파라미터 중 epsilon (ϵ)의 수치를 2, 4, 6, 8, 10 배 증가시키며 분자 모사를 통해 흡착등온선들을 계산하였다(Fig. 3-4). 전반적인 프로필렌 및 프로판의 흡착량은 빈금속배위자리의 ϵ 값이 증가할수록 증가하는 모습을 보였다. 하지만 Co-MOF-74의 경우 298 K에서 ϵ 값이 증가할수록 고압 영역에서 프로판의 흡착량은 크게 증가하지만 프로필렌의 흡착량은 거의 증가하지 않는 모습을 보인다(Fig. 3(a) 및 3(b)). 이는 Co-MOF-74이 상대적으로 작은 기공 부피를 가지기 때문에 빈금속배위자리의 ϵ 값을 증가시키지 전에 이미 5 bar에서 프로필렌 흡착량이 포화 흡착량에 가깝기 때문으로 설명할 수 있다. 즉, 기공이 프로필렌 분자들로 가득 채워져 있어서 빈금속배위자리와 프로필렌의 인력이 더 강해져도 더 많은 프로필렌 분자들이 흡착될 수 없는 것이다. 반면, 프로판의 경우는 프로필렌에 비해 훨씬 약한 흡착 강도를 보이기 때문에, 298 K, 5 bar에서 Co-MOF-74의 기공 내부를 모두 채우지 못한다. 따라서, 빈금속배위자리의 ϵ 값을 증가시키기에 따라 고압 영역에서 프로판의 흡착량은 크게 증가하는 것이다.

프로필렌과 프로판 모두에 대해 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하는 전형적인 물리흡착의 거동을 보인다. 이로 인해, 빈금속배위자리의 ϵ 값을 증가시키지 않은 경우, 323 K와 348 K에서는 298 K에서 보다 프로필렌과 프로판 흡착 모두에 있어서 고압영역까지

Co-MOF-74의 기공이 비교적 덜 포화되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서, 323 K와 348 K의 경우에는 ϵ 값이 증가함에 따라 프로필렌의 흡착량이 확연히 증가하는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3(c)-3(f)).

HKUST-1의 경우에도 ϵ 값이 증가함에 따른 프로필렌 및 프로판 흡착등온선의 변화 거동이 Co-MOF-74와 크게 다르지 않았다. 즉, 전반적인 프로필렌 및 프로판의 흡착량은 빈금속배위자리의 ϵ 값이 증가할수록 증가하는 모습을 보였다(Fig. 4). 그러나, HKUST-1의 경우 298 K에서 ϵ 값이 증가할수록 고압 영역에서 프로필렌의 흡착량도 프로판 흡착량과 거의 유사한 수준으로 증가하는 모습을 보인다(Fig. 4(a), 4(b)). 이는 HKUST-1이 Co-MOF-74에 비해 상대적으로 큰 기공 부피를 가지기 때문으로 해석할 수 있다.

두가지 종류의 유기기복합 다공체의 빈금속배위자리 세기를 증가시킬 때의 프로필렌/프로판 분리 성능을 조사하기 위해서, 본 연구에서는 ϵ 값의 증가에 따른 프로필렌 작업용량 및 프로필렌/프로판 선택도의 변화를 조사하였다. 프로필렌 작업용량은 위에서 계산한 단일성분 프로필렌 흡착등온선들을 기반으로 5 bar에서의 흡착량과 0.3 bar에서 흡착량의 차이로 계산되었다. 프로필렌 선택도는 5 bar에서 프로필렌/프로판 등물혼합물 조건에서의 GCMC 분자 모사로부터 계산되었다. 계산 결과, 모든 온도의 경우에 있어서 빈금속배위자리 세기의 증가는 두 유기기복합다공체 모두에서 프로필렌 작업

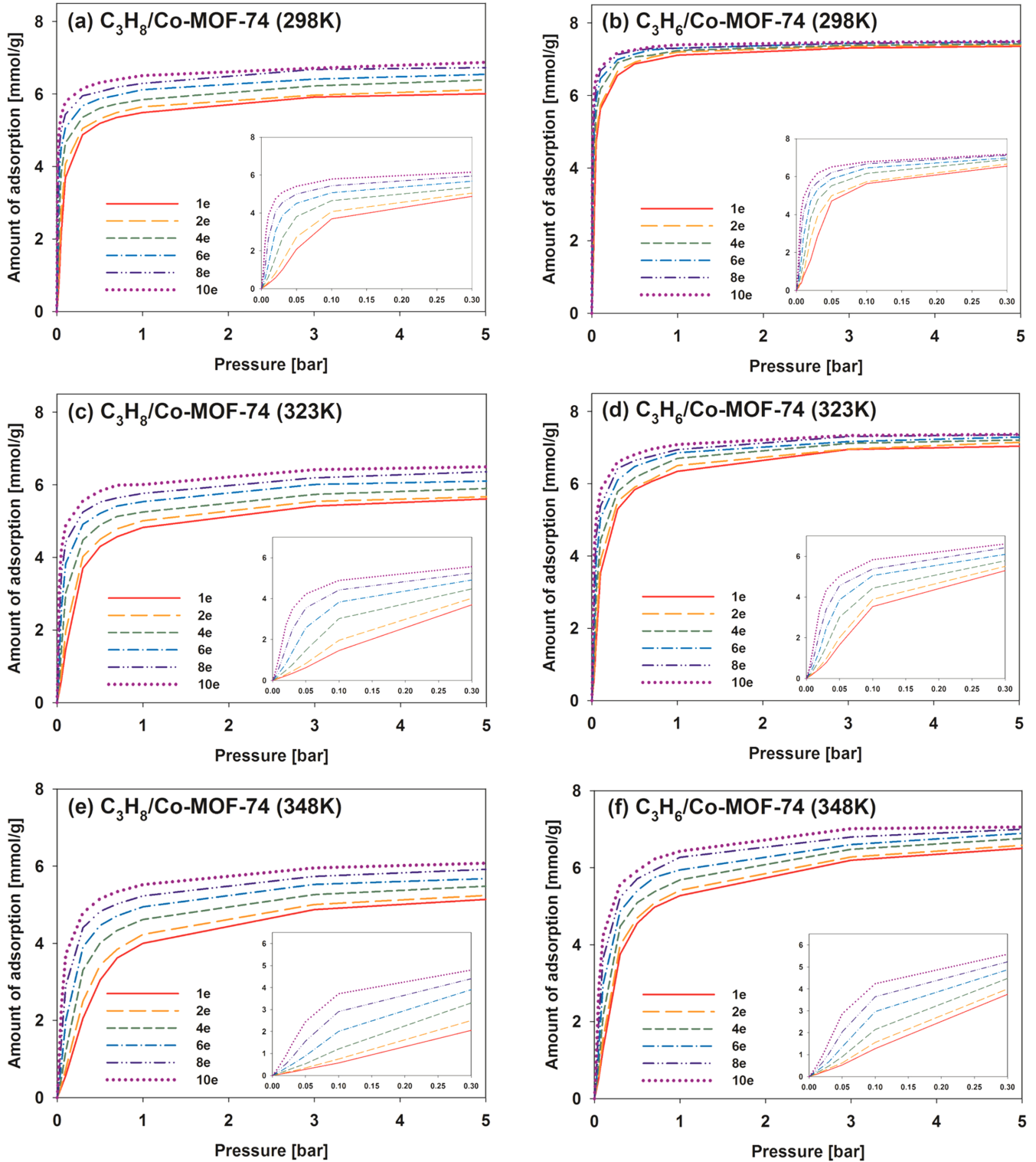


Fig. 3. Simulated single component C_3H_8 and C_3H_6 adsorption isotherms for Co-MOF-74 with varied L-J ϵ parameters: (a) C_3H_8 at 298 K; (b) C_3H_6 at 298 K; (c) C_3H_8 at 323 K; (d) C_3H_6 at 323 K; (e) C_3H_8 at 348 K; (f) C_3H_6 at 348 K.

용량의 감소를 가져오는 반면 프로필렌/프로판 선택도의 증가를 가져오는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, ϵ 값이 증가함에 따라 온도가 증가하면 프로필렌 선택도가 감소하고 프로필렌 작업용량은 증가하는 경향성은 그대로 유지되었다(Fig. 5).

Co-MOF-74의 경우, 저온인 298 K에서 빈금속배위자리의 ϵ 값이 10 배가 될 때 최대의 프로필렌/프로판 선택도(20.1)를 보였다. 하지

만 이때의 프로필렌 작업용량은 0.31 mmol/g으로 매우 낮아 이러한 흡착제를 개발한다 해도 실제 공정에는 적합하지 않다. 따라서 상온 프로필렌/프로판 분리 공정에서는 흡착제 기공 내 흡착 사이트의 흡착 강도를 증가시키는 전략은 효과적이지 않을 가능성이 크다. 한편, 고온인 348 K에서는 ϵ 값이 10 배가 될 때 상대적으로 낮은 선택도(13.7)를 보이지만 꽤 높은 프로필렌 작업용량(1.48 mmol/g)을 보인다

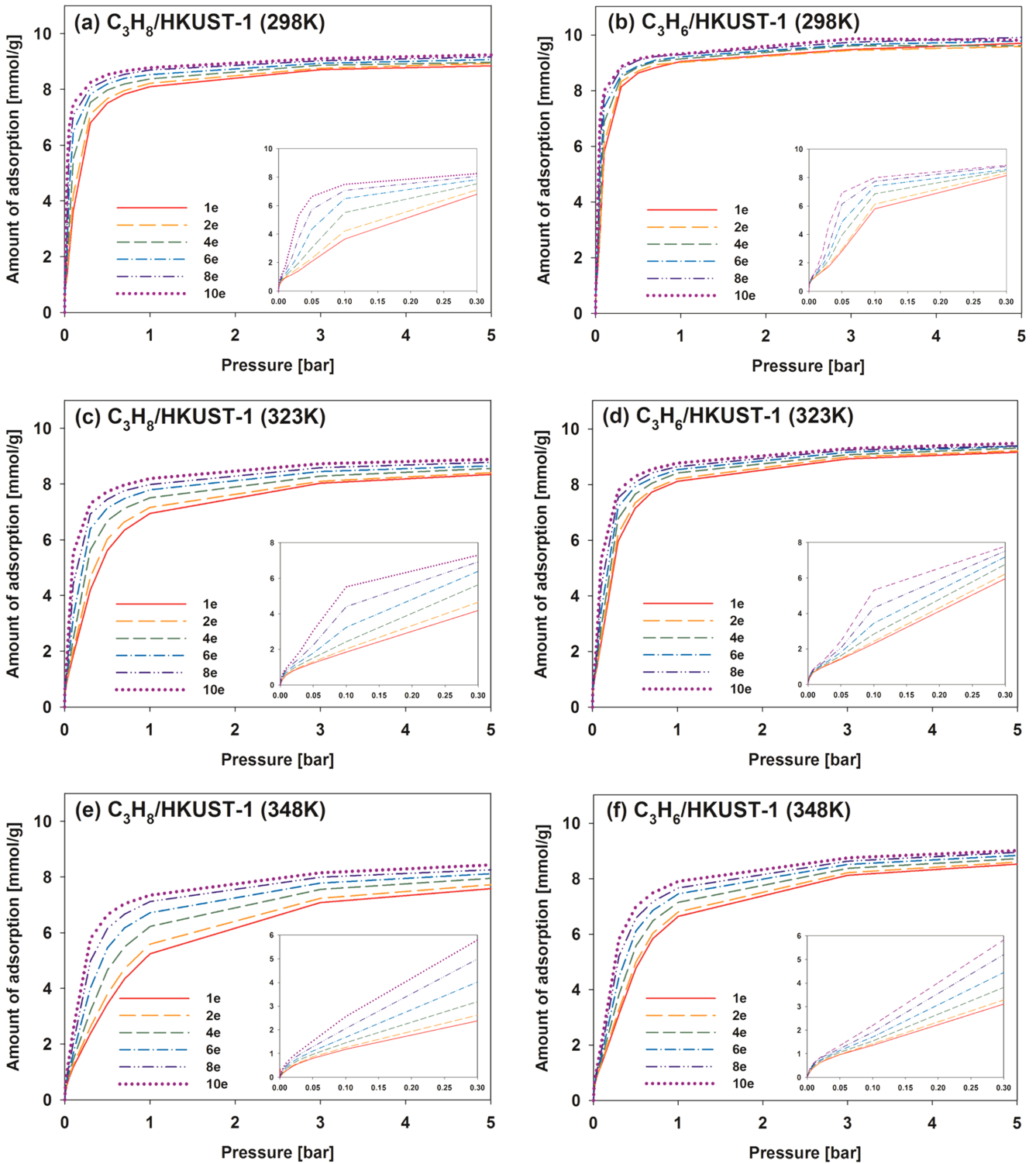


Fig. 4. Simulated single component C_3H_8 and C_3H_6 adsorption isotherms for HKUST-1 with varied L-J ϵ parameters: (a) C_3H_8 at 298 K; (b) C_3H_6 at 298 K; (c) C_3H_8 at 323 K; (d) C_3H_6 at 323 K; (e) C_3H_8 at 348 K; (f) C_3H_6 at 348 K.

다(Fig. 5(a)). 이러한 경향성은 HKUST-1에서도 유사하게 나타났다. HKUST-1의 경우에도 저온인 298 K에서 빈금속배위자리의 ϵ 값이 10 배가 될 때 최대의 프로필렌/프로판 선택도(5.5)를 보였지만, 이때의 프로필렌 작업용량은 0.94 mmol/g으로 그리 크지 않았다. 반면, 고온인 348 K에서는 ϵ 값이 10 배가 될 때 낮은 선택도(3.8)를 보이지만 매우 높은 프로필렌 작업용량(3.39 mmol/g)을 보였다. 이는 흡착제 기공 내 흡착 사이트의 흡착 강도를 증가시키는 전략을 적용

할 때에는 원하는 프로필렌 선택도와 프로필렌 작업용량을 얻을 수 있는 온도에서 흡착 공정을 설계하는 것이 필요하다는 것을 보여주는 의미있는 결과라 할 수 있다. 일반적으로 흡착 공정의 상용화를 위해서는 프로필렌/프로판 선택도 10 이상, 프로필렌 작업용량 1 mmol/g 이상 정도의 흡착 성능이 요구되기 때문에[18], Co-MOF-74와 같이 빈금속배위자리(혹은 흡착 사이트)의 밀도가 높은 소재에 대해 빈금속배위자리(혹은 흡착 사이트)의 흡착 강도를 높여준 뒤에

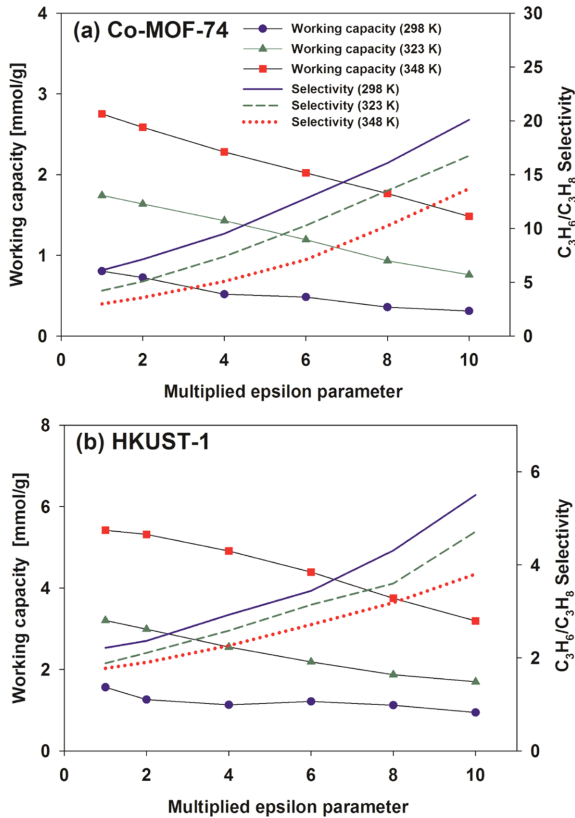


Fig. 5. Relationships between multiplied ϵ parameters and C_3H_6 working capacity (5 bar-0.3 bar) or C_3H_6/C_3H_8 selectivity (5 bar) for (a) Co-MOF-74 and (b) HKUST-1 at three different temperatures.

348 K 정도의 고온 조건에서 흡착 공정을 운영하는 것이 프로필렌/프로판 흡착분리 공정 개발에 있어서 좋은 전략이 될 수 있을 것으로 보인다.

HKUST-1의 경우 Co-MOF-74와 유사한 경향성을 보이기는 하지만, ϵ 값의 증가에 따른 선택도 증가와 작업용량 감소의 비율이 Co-MOF-74보다 상대적으로 적은 것으로 나타났다(Fig. 5(b)). 예를 들어, 298 K에서 ϵ 값을 10배 증가시켰을 때, Co-MOF-74와 HKUST-1의 선택도의 증가폭은 각각 228.9%와 148.4%이었다. 반면, 동일한 조건에서 Co-MOF-74와 HKUST-1의 프로필렌 작업용량 감소폭은 각각 61.3%와 39.6%이었다. 이는 HKUST-1이 Co-MOF-74에 비해 빈금속배위자리의 밀도가 낮기 때문에 ϵ 값 변화의 영향이 상대적으로 적었기 때문으로 설명이 가능하다. HKUST-1의 비표면적당 빈금속 배위자리 밀도와 체적당 빈금속배위자리 밀도는 각각 1.40 nm^{-2} 와 3.73 nm^{-3} 인 반면, Co-MOF-74의 경우는 이 값들이 각각 2.56 nm^{-2} 와 7.11 nm^{-3} 으로 보고되었다[19].

Adsorption Figure of Merit (AFM)은 흡착제의 두 가지 중요한 지표인 선택도와 작업용량을 모두 포함하는 지표이기 때문에, 개발된 흡착 소재의 PSA 공정 적용 가능성을 검토하는데 유용하게 사용되어 왔다[13]. 따라서, 본 연구에서도 흡착제의 흡착 사이트 강도 조절에 따른 프로필렌/프로판 분리 성능을 조사하기 위해 이러한 AFM 지표를 도입하여 계산을 수행하였다. 계산 결과, 두 유기기복합다공체 모두에 대해 모든 ϵ 값의 영역에서 온도가 증가할수록 AFM 지표가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6). 이는 프로필렌/프로판 흡착 분리 공정은 상온 보다는 348 K 정도의 고온에서 운영되는 것

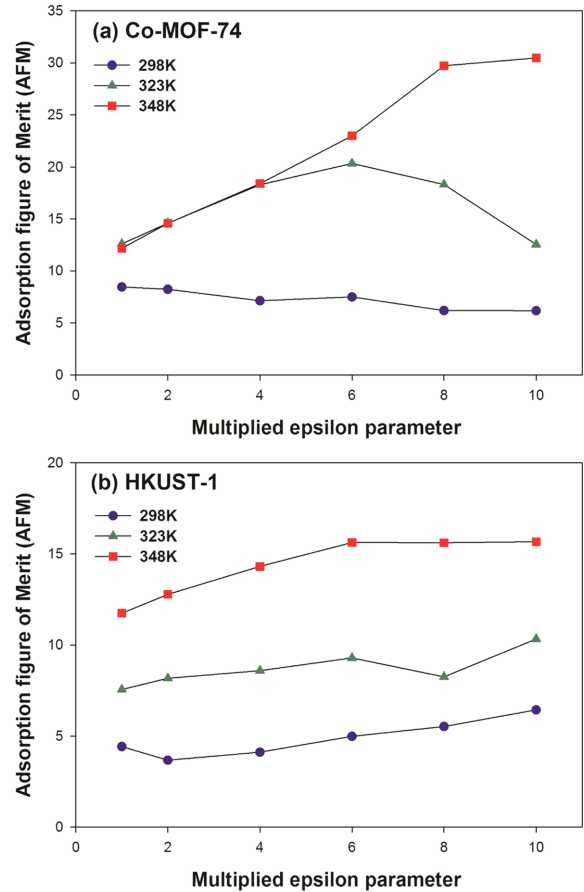


Fig. 6. Relationships between multiplied ϵ parameters and adsorption figure of merit (AFM) for (a) Co-MOF-74 and (b) HKUST-1 at three different temperatures.

이 더 유리하다는 것을 보여준다.

Co-MOF-74의 경우, 빈금속배위자리의 세기 증가에 따른 AFM 지표의 변화 경향이 온도에 따라 다르게 나타났다(Fig. 6(a)). 298 K에서는 빈금속배위자리의 세기가 증가할수록 AFM 이 감소하는 경향성을 보였지만, 323 K에서는 빈금속배위자리의 ϵ 값이 6 배가 될 때까지는 AFM 지표가 증가하다가 ϵ 값이 더 크게 증가할 때에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 348 K에서는 빈금속배위자리의 세기가 증가할수록 AFM 지표가 증가하였다. 이러한 AFM 지표의 경향성은 온도에 따라 달라지는 Co-MOF-74의 프로필렌 작업용량 감소량 차이에서 주로 기인한 것으로 보인다. 앞서 설명한 것과 같이, 298 K에서는 Co-MOF-74의 기공이 5 bar에서 프로필렌으로 거의 포화되기 때문에, ϵ 값이 증가할수록 5 bar에서 프로필렌 흡착량은 거의 증가하지 않는 반면 0.3 bar에서의 프로필렌 흡착량은 계속 증가함으로 인해 결과적으로 프로필렌의 작업용량(5-0.3 bar)이 크게 감소하게 된다. 따라서, 298 K에서는 빈금속배위자리의 세기가 증가할수록 AFM 이 감소하는 경향성을 보이는 것이다. 반면, 고온으로 갈수록 기공 포화에 의한 효과가 적어지기 때문에 ϵ 값 증가에 따른 선택도 증가의 효과가 더 지배적으로 반영되고, 이로 인해서 ϵ 값이 증가할수록 AFM 지표가 증가하는 경향성을 보이는 것이다.

HKUST-1의 경우는 Co-MOF-74와 달리 모든 온도에서 빈금속배위자리의 ϵ 값이 증가함에 따라 AFM 지표가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 6(b)). 이는 HKUST-1의 경우 모든 온도에서 기공 포화의 영

량이 적음으로 인해, ϵ 값 증가에 따른 작업용량의 감소가 훨씬 적은 반면 선택도는 꾸준히 증가하기 때문으로 해석할 수 있다.

두가지 유무기복합 다공체들의 빈금속배위자리의 세기를 증가시키는 경우들을 서로 비교할 때, 전반적으로 Co-MOF-74의 빈금속배위자리의 세기를 증가시킬 경우에 더 큰 AFM 지표들이 얻어짐을 확인할 수 있다. 또한, 348 K에서 Co-MOF-74의 빈금속배위자리의 세기를 증가시킬 경우에 최대의 AFM 지표(~ 30)를 얻을 수 있음을 확인하였다. 이는 앞에서 프로필렌 선택도와 작업용량을 가지고 도출해낸 결론과 일치하는 결과이며, Co-MOF-74와 같이 기공 내 흡착 사이트의 밀도가 높은 소재에 대해 흡착 사이트의 흡착 강도를 높여준 뒤에 348 K 정도의 고온 조건에서 흡착 공정을 운영하는 것이 프로필렌/프로판 흡착분리 공정 개발에 있어서 효과적인 전략이 될 수 있음을 다시 한번 보여주는 결과이다.

4. 결 론

본 연구에서는 GCMC 분자 모사 기법을 이용하여 흡착식 프로필렌/프로판 분리 성능을 극대화하기 위한 흡착제의 기공 특성 및 기공 내 흡착 사이트의 밀도 및 강도 등에 대해 조사해보았다. 기공 내에 빈금속배위자리라는 흡착 사이트를 가지는 두가지 종류의 유무기복합다공체를 선정하여 빈금속배위자리와 프로필렌 및 프로판 분자들 사이의 인력을 임의로 조절하면서 세가지 다른 온도들에서 프로필렌 및 프로판 분자들의 흡착 거동을 분자 모사를 통해 계산해주었다.

프로필렌/프로판 분리 성능을 평가하기 위해서는 프로필렌/프로판 선택도, 프로필렌 작업용량, 그리고 Adsorption Figure of Merit (AFM) 지표 세 가지를 고려하였다. 빈금속배위자리의 흡착강도가 증가함에 따라, 프로필렌 작업용량은 감소하며 프로필렌/프로판 선택도는 증가하는 경향을 확인하였다. 또한, 온도가 증가함에 따라, 프로필렌 선택도는 감소하고 작업용량은 증가하며 AFM 지표는 증가하는 경향을 확인하였다. 최종적으로, AFM 지표와 흡착 공정의 상용화 지표를 비교하여 기공 내 흡착 사이트의 밀도와 강도가 높은 흡착제를 개발한 뒤에 348 K 정도의 고온에서 흡착 공정을 설계하여 운영하는 것이 프로필렌/프로판 흡착분리에 가장 효율적인 전략임을 제시하였다.

Acknowledgement

This work was supported by "Next Generation Carbon Upcycling Project" (Project No. 2017M1A2A2043449) through the National Research Foundation (NRF) funded by the Ministry of Science and ICT, Republic of Korea.

References

1. Yang, R. T., *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons(2003).
2. Jarvelin, H. and Fair, J. R., "Adsorptive Separation of Propylene Propane Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(10), 2201-2207(1993).
3. Grande, C.A., Gascon, J., Kapteijn, F. and Rodrigues, A. E., "Propane/propylene Separation with Li-exchanged Zeolite 13X," *Chem. Eng. J.*, **160**(1), 207-214(2010).
4. Ferey, G., "Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future," *Chem.*

- Soc. Rev.*, **37**(1), 191-214(2008).
5. Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M., "The Chemistry and Applications of Metal-organic Frameworks," *Science*, **341**(6149), 1230444(2013).
6. Khan, N. A. and Jung, S. H., "Adsorptive Removal and Separation of Chemicals with Metal-organic Frameworks: Contribution of π -complexation," *J. Hazard. Mater.*, **325**, 198-213(2017).
7. Lamia, N., Jorge, M., Granato, M. A., Paz, F. A. A., Chevreau, H. and Rodrigues, A. E., "Adsorption of Propane, Propylene and Isobutane on a Metal-organic Framework: Molecular Simulation and Experiment," *Chem. Eng. Sci.*, **64**(14), 3246-3259(2009).
8. Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Serre, C., Seo, Y. K., Hwang, Y. K., Chang, J. S., Ferey, G. and Daturi, M., "Discovering the Active Sites for C3 Separation in MIL-100(Fe) by Using Operando IR Spectroscopy," *Chem.-Eur. J.*, **18**(38), 11959-11967(2012).
9. Bae, Y. S., Lee, C. Y., Kim, K. C., Farha, O. K., Nickias, P., Hupp, J. T., Nguyen, S. T. and Snurr, R. Q., "High Propene/propane Selectivity in Isostructural Metal-organic Frameworks with High Densities of Open Metal Sites," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **51**(8), 1857-1860(2012).
10. Lee, S. J. and Bae, Y. S., "Can Metal-Organic Frameworks Attain New DOE Targets for On-Board Methane Storage by Increasing Methane Heat of Adsorption?," *J. Phys. Chem. C*, **118**(34), 19833-19841(2014).
11. Bae, Y. S. and Snurr, R. Q., "Optimal Isosteric Heat of Adsorption for Hydrogen Storage and Delivery Using Metal-organic Frameworks," *Microporous Mesoporous Mat.*, **132**(1-2), 300-303(2010).
12. Lee, H., Choi, J. H., Yeo, Y. K., Song, H. K. and Na, B. K., "Effect of Evacuation and Rinse Conditions on Performance in PSA Process for CO₂ Recovery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(6), 809-816(2000).
13. Sumer, Z. and Keskin, S., "Ranking of MOF Adsorbents for CO₂ Separations: A Molecular Simulation Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**(39), 10404-10419(2016).
14. Dubbeldam, D., Calero, S., Ellis, D. E. and Snurr, R. Q., "RASPA: Molecular Simulation Software for Adsorption and Diffusion in Flexible Nanoporous Materials," *Mol. Simul.*, **42**(2), 81-101(2016).
15. Mayo, S. L., Olafson, B. D. and Goddard, W. A., "Dreiding - A Generic Force-field for Molecular Simulations," *J. Phys. Chem.*, **94**(26), 8897-8909(1990).
16. Dubbeldam, D., Calero, S., Vlugt, T. J. H., Krishna, R., Maesen, T. L. M. and Smit, B., "United Atom Force Field for Alkanes in Nanoporous Materials," *J. Phys. Chem. B*, **108**(33), 12301-12313(2004).
17. Martin, M. G. and Siepmann, J. I., "Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-atom Description of n-alkanes," *J. Phys. Chem. B*, **102**(14), 2569-2577(1998).
18. Da Silva, F. A. and Rodrigues, A. E., "Propylene/propane Separation by Vacuum Swing Adsorption Using 13X Zeolite," *AIChE J.*, **47**(2), 341-357(2001).
19. Yazaydin, A. O., Snurr, R. Q., Park, T. H., Koh, K., Liu, J., LeVan, M. D., Benin, A. I., Jakubczak, P., Lanuza, M., Galloway, D.B., Low, J. J. and Willis, R. R., "Screening of Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Flue Gas Using a Combined Experimental and Modeling Approach," *J. Am. Chem. Soc.*, **131**(51), 18198-18199(2009).