

유연한 구조체를 가지는 제올라이트에서 메탄과 이산화탄소의 흡착 특성

서양곤*

경상대학교 화학공학과/그린에너지융합연구소
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2024년 7월 2일 투고; 2024년 7월 31일 수정본 접수; 2024년 8월 1일 채택)

Adsorption Characteristics of Methane and Carbon Dioxide in Zeolite with Flexible Framework

Yang Gon Seo*

Department of Chemical Engineering/RIGET, Gyeongsang National University
501 Jinju-daero, Jinju-si, Gyeongnam 52828, Korea

(Received for review July 2, 2024; Revision received July 31, 2024; Accepted August 1, 2024)

요 약

제올라이트는 기체 혼합물로부터 흡착을 기반으로 하는 이산화탄소 분리에 흡착제로써 사용할 수 있는 미세기공 재료 중 하나이다. 본 연구에서는 LTA-4A, FAU-13X 그리고 FAU-NaY에 대해 273, 298 그리고 323 K에서 30 bar까지 몬테 카를로 방법을 이용하여 메탄과 이산화탄소의 순수한 기체의 흡착 등온선과 혼합물의 선택도를 계산하였다. 또한 제올라이트에서 메탄과 이산화탄소의 분리에 구조체의 유연성에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서 사용한 제올라이트에는 메탄보다 이산화탄소가 유리하게 흡착하였다. FAU-13X가 가장 높은 흡착 능력을 나타내었다. 그러나 메탄에 대한 이산화탄소의 선택도는 LTA-4A가 보다 높았다. 견고한 구조체가 유연한 구조체 보다 흡착능력이 높았다. 구조체 유연성의 영향은 FAU 제올라이트는 적었으나 선택도에 대한 영향은 큰 것으로 나타났다.

주제어 : 제올라이트, 유연 구조체, 메탄, 이산화탄소, 흡착

Abstract : Carbon dioxide is an undesired component of biogas and landfill gas. As a result, it needs to be removed from these mixtures in order to increase their heating value and reduce corrosion during treatment. Zeolites are a class of microporous materials that can be used as adsorbents for the separation of carbon dioxide from gas mixtures. In this work, the pure gas adsorption isotherms of methane and carbon dioxide and the selectivity of their mixture onto LTA-4A, FAU-13X and FAU-NaY adsorbents at temperatures of 273, 298 and 323 K and pressures up to 30 bars were calculated by the Monte Carlo method. Also, the influence of a flexible framework in a set of zeolites on the separation of methane and carbon dioxide was studied. Carbon dioxide adsorption onto the zeolites used in this work was more favorable than methane adsorption. The FAU-13X adsorbent had the highest adsorption capacity among the studied adsorbents. However, the selectivity of carbon dioxide over methane for LTA-4A was the highest. The adsorption capacities of a rigid framework were higher than those of a flexible framework. The influence of the framework flexibility in FAU on adsorption capacity was small. In contrast, its influence on selectivity seemed to be much larger.

Keywords : Zeolite, Flexible framework, Methane, Carbon dioxide, Adsorption

1. 서 론

메탄과 이산화탄소는 지구온난화에 대한 공헌도가 높은 주요 온실가스(greenhouse gas)이며, 특히 메탄은 이산화탄소보다 지구온난화 잠재력(global warming potential)이 21배 높은 가스로 알려져 있다. 대기로 방출되는 메탄의 주요 근원은 천

연가스, 매립가스, 바이오가스, 폐수처리장 등이다. 폐기물 매립지에 매립된 폐기물 중 유기물질이 혐기성 분해과정에 의해 분해되어 발생하는 가스인 매립가스(landfill gas)는 일반적으로 50 ~ 55% 메탄과 45 ~ 55% 이산화탄소로 구성되어 있다. 한편 농업, 산업, 유기폐기물 등을 원료로 하여 혐기성 분해에 의해 생성된 가스인 바이오가스(biogas)는 55 ~ 75% 메탄과

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ygseo@gnu.ac.kr, Tel: +82-55-772-1785, Fax: +82-55-772-1789
https://doi.org/10.7464/ksct.2024.30.3.248 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

20 ~ 40% 이산화탄소로 구성되어 있다[1-3]. 그러므로 환경적 및 경제적 이유로 매립가스, 바이오가스 등은 매립지 또는 소화조로부터 포집하여 전기를 생산하는데 활용한다. 이때 이산화탄소는 산성가스이기 때문에 수분의 존재하에 파이프와 저장 장치의 부식 원인이 되며, 불연소 물질이기 때문에 메탄으로부터 열량을 빼앗는 불순물로 작용한다. 따라서 메탄으로부터 이산화탄소를 분리·제거하여 메탄의 함량이 98% 이상을 유지하여야만 매립가스와 바이오가스를 고품위 가스(high BTU)로의 활용이 가능하다. 매립가스와 바이오가스에는 메탄과 이산화탄소 이외에 미량원소로서 수분, 황화수소, 암모니아 그리고 실록산(siloxane)이 존재한다. 특히 천연가스 표준(natural gas standard)을 만족하고 장치의 부식 문제들을 해결하기 위해서는 미량의 원소까지 제거가 필요할 수 있다[1,4].

매립가스와 바이오가스로부터 이산화탄소를 분리·제거하는 upgrading은 아민(amine)을 이용한 흡수, 심냉증류(cryogenic distillation), 막분리(membrane), 흡착(adsorption) 등의 방법이 사용될 수 있다. 아민흡수법은 가스 혼합물로부터 이산화탄소를 분리하는데 보편적으로 사용된 기술이지만, 높은 아민의 손실, 아민 회수를 위한 높은 에너지 손실, 심각한 장치 부식 등의 단점을 가지고 있다[5,6]. 한편 메탄(끓는 점: $-161.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)과 이산화탄소(끓는 점: $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)의 휘발도 차이에 의한 심냉증류는 압축과 증류에 따른 운전비가 높은 공정이다[7]. 막분리법은 메탄은 막을 통과하지 않고, 이산화탄소를 통과시키는 방법을 활용하는데 원료 바이오가스로부터 수분, 질소 등과 같은 불순물을 제거하여야 한다. 분리막법은 화학제품 또는 용제를 요구하지 않고, 큰 효율 손실 없이 대형화(scale-up)할 수 있다는 장점이 있다. 분리막으로 polyimide와 polysulfone 등이 활용될 수 있지만, 여러 가지 요소와 메카니즘이 막분리 공정의 성능과 효율을 좌우하며 분리막의 이산화탄소에 대한 투과도 및 선택도 등의 해결해야 하는 문제가 있다[8,9]. 따라서 흡착제로서 제올라이트를 이용한 흡착공정이 경제적 및 환경적 관점에서 이산화탄소 분리공정으로써 최근 관심을 받고 있다. 특히 1950년대 제올라이트의 상업적인 생산에 큰 발전을 이룬 이후 흡착공정이 이산화탄소 분리공정에 널리 활용되고 있다[2,10-17].

매립가스, 바이오가스 등으로부터 이산화탄소 분리용 흡착제로 사용할 수 있는 물질은 매우 다양하며, 이들 중 가장 효율적인 흡착제의 발견은 많은 실험적 또는 이론적 연구자들의 관심의 대상이 되어왔다. 제올라이트는 높은 흡착 능력과 쉬운 재생으로 인해 이산화탄소 포집을 위한 적합한 흡착제 중 하나이다[18-20]. 일정한 크기의 미세기공과 규칙적인 배열을 가진 제올라이트는 이러한 구조적인 특성을 이용하여 세제, 양이온 교환제, 건조제, 흡착·분리제, 촉매 등으로 다양하게 활용되고 있다. 이산화탄소 흡착제로 사용이 가능한 제올라이트는 수백 종류가 존재하기 때문에 실험적으로 이들 모두를 시험하기는 매우 어려운 실정이다. 따라서 하나의 대안으로 분자모사

(molecular simulation)에 근거한 이산화탄소의 흡착량 계산은 이산화탄소 포집에 얼마나 좋은 흡착제인지에 대한 중요한 정보를 제공해 줄 수 있다.

제올라이트는 주로 실리콘과 알루미늄 원자가 산소 원자의 정사면체 배위구조를 이루며 견고한(rigid) 3차원 구조를 지닌 결정질(crystalline) 규산알루미늄염(alumino-silicate) 물질군이다. 제올라이트 합성시 구조가 에너지 최소화를 기반으로 생성되면, 이를 통해 구조체(framework) 구조가 다양한 밀도에 걸쳐 유연성(flexibility)을 가지게 된다. 이러한 유연성은 구조체의 기계적 특성을 포함하여 고유의 특성을 제어하는데 있어 결정적인 역할을 한다. 손님(guest) 분자의 흡착에서 선택성, 상전이에 대한 정밀한 제어, 그리고 다른 자극(stimuli)을 이용한 흡착 특성과 같은 일부 독특한 특성은 유연한 구조체에서 나타날 수 있다. 그러나 이러한 특성들은 구조적으로 유사한 견고한 구조체에서는 나타나지 않는 경우가 있다[21-23]. 결정성 구조체의 유연성은 구조의 불규칙과 결함과 관련이 있다. 불규칙과 결함은 견고한 계를 포함하여 거의 모든 형태의 구조체 물질에서 발견될 수 있으며, 자유도의 증가가 부여된 유연한 구조체에서 더 두드러질 수 있다. 제올라이트에서 T-O-T (T: tetrahedral atom, O: oxygen atom)의 연결각은 유연하고 이상적인 각도인 144° 로부터 역학적 특성에 영향을 줄 수 있는 유연한 창을 구성하는 각도까지 벗어날 수 있다. 그러나 T-O 결함은 일반적으로 강하기 때문에 다른 금속-리간드(metal-legand) 결합을 가지고 있는 금속유기골격체(metal-organic framework, MOF)에 비해 상대적으로 견고한 구조체로 인식된다[22]. 본 연구에서는 LTA (Linde Type A) 형과 FAU (Faujasite) 형태의 견고한 구조와 이로부터 에너지 최소화하는 알고리즘에 근거한 모사 담금질(simulated annealing) 방법[24]을 이용하여 제올라이트의 유연한 구조를 예측하였다. 이들 견고한 구조와 유연한 구조에 대해 메탄과 이산화탄소의 흡착능력을 몬테카를로 방법(Monte Carlo method)을 활용하여 계산하였으며, 메탄과 이산화탄소 이성분계 혼합물에 대해서는 선택도를 계산하였다.

2. 제올라이트 구조체의 유연성

2.1 결정성 제올라이트 구조체

제올라이트의 기본 구조 단위(primary structural unit)는 SiO_4 와 AlO_4 의 실리콘과 알루미늄의 사면체(tetrahedron)이다. 실리콘과 알루미늄 원자들은 다면체의 꼭지점에 위치하고 공유되는 산소에 의하여 결합된다. 이때 단위들은 정사면체, 육각형 프리즘, 팔면체 등과 같은 이차의 다면체 구조로 조립된다. 최종적으로 제올라이트 구조는 규칙적인 삼차원 결정 구조체로 이차 단위(secondary unit)의 조립으로 구성된다. 사면체는 다양한 방법으로 배열이 가능하기 때문에 세계적으로 천연광물이나 실험실에 합성된 제올라이트는 약 200종에 이른다. 알루

미늄 원자는 4개의 산소와 결합함에 따라 음전하를 갖게 되고, 전체 이온의 균형을 맞추기 위해 기본 골격 외에 양이온을 함유하고 있어야 한다. 이 양이온으로는 대표적으로 나트륨, 칼륨, 칼슘 등이 포함된다[25].

제올라이트는 실리콘, 알루미늄과 산소가 sodalite cage 구조의 단위로 구성되고, cage 4개가 원형으로 연결되면 4-ring 구조로 이루어진 Linde Type A (LTA) 구조가 형성되며 6개가 연결되면 6-ring 구조로 이루어진 Faujasite (FAU) 구조의 X 또는 Y 타입의 제올라이트가 된다[26]. LTA 구조 제올라이트는 Si/Al 몰비가 1.0이며 금속 양이온이 나트륨인 경우 LTA-4A로 불리며 세공의 크기가 4 Å 정도이다. FAU 구조 제올라이트는 Si/Al 몰비가 1 ~ 5 범위를 가지며, Si/Al 비가 1.5보다 작은 경우 X형이 되고 Si/Al 몰비가 1.5보다 큰 경우 Y형 된다. FAU 구조는 세공의 크기가 8 Å 정도이다. 본 연구에서는 작은 기공을 가지는 LTA-4A와 큰 기공을 가지면서 알루미늄의 비율이 다른 FAU-13X 그리고 FAU-NaY의 3가지 형태의 제올라이트에 대해 이산화탄소와 메탄에 대한 평형 흡착능력과 이들 혼합물에 대한 선택도를 전산모사를 통해 계산하였다. 메탄과 이산화탄소의 혼합물은 매립가스의 조성과 유사한 메탄이 50 mol%인 경우와 바이오가스의 조성과 유사한 메탄 70 mol%의 혼합물을 대상으로 선택도를 계산하여 각각 비교하였다. Table 1에 본 연구에서 사용된 제올라이트에 대한 중요한 특성을 나타내었다.

견고한 구조의 LTA-4A, FAU13X와 FAU-NaY에 대한 각 원자들의 위치는 러시아 아카데미과학원의 실험 광물학 연구소의 데이터베이스[27]로부터 추출하였고, 이 위치를 기반으로 에너지 최소화하는 알고리즘에 근거한 모사 담금질 방법[24]의 알고리즘을 적용하여 유연한 구조의 제올라이트를 추정하였다. 일반적으로 제올라이트 구조체의 위상 기하학(topology)과 수치는 잘 알려져 있지만, 사면체들 사이의 실리콘과 알루미늄 원자의 규칙성과 위치는 정확하게 알려져 있지 않다. 알루미늄 원자의 위치에 대해서는 하나의 산소 원자에 연결된 이웃한 T site에는 동시에 두 알루미늄 원자가 차지할 수 없다는 Loewenstein 법칙[28]이 적용된다. 본 연구에서는 초기 모든 T site에 실리콘을 배치하고, Loewenstein 법칙을 따르면서 해당하는 개수만큼의 알루미늄을 무작위(random)로 분포시켰다. LTA의 경우 Si/Al 몰비가 1.0이므로 실리콘과 알루미늄 원자가 T site에 각각 교대로 배치된다. 한편 손님 원자에

해당하는 나트륨 원자는 알루미늄 원자의 수와 같고 β -cage와 sodalite cage 사이의 창문(window)을 구성하는 산소에 이웃하여 위치하는 것으로 알려져있다[29]. 또한 교환되는 양이온의 종류에 따라 제올라이트 구조 내의 기공의 크기가 달라진다.

2.2 제올라이트의 결합 및 비결합 에너지

최근 제올라이트에 관한 이론적인 연구 중에서 제올라이트 구조체의 동역학(dynamics)[30], 몬테카를로 분자모사에 의한 이산화탄소 등의 흡착[19], 메탄의 분자동역학(molecular dynamics)[29] 등의 분자모사 방법이 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 제올라이트 구조체의 유연성을 계산하기 위해 Nicholas et al.[30]이 제안한 힘의 장(force field)에 따른 에너지 계산식을 이용하여 몬테카를로 방법을 적용하였다.

(1) T-O의 결합 신축성(bond stretch)은 T-O의 거리에 기반한 단순한 조화 포텐셜(harmonic potential)

$$U_{\text{bond}} = (k_r/2)(r - r_{\text{eq}})^2 \quad (1)$$

여기서 $k_r = 3.00588 \times 10^5 \text{ K } \text{\AA}^{-2}$ 이고, $r_{\text{eq}} = 1.61 \text{ \AA}$ 이다.

(2) O-T-O 결합각 굽힘(bond angle bend) 역시 조화 포텐셜

$$U_{\text{bend O-T-O}} = (k_{\theta}/2)(\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (2)$$

여기서 $k_{\theta} = 6.9505 \times 10^4 \text{ K rad}^{-2}$ 이고, $\theta_{\text{eq}} = 109.5^\circ$ 이다.

또한 T-O-T 결합각 굽힘은 매우 부조화(anharmonic) 함수이므로 T-O-T 포텐셜은 매우 중요하며 3차와 4차 항을 추가한 포텐셜

$$U_{\text{bend T-O-T}} = (k_{\theta 1}/2)(\theta - \theta_{\text{eq}})^2 - (k_{\theta 2}/2)(\theta - \theta_{\text{eq}})^3 + (k_{\theta 3}/2)(\theta - \theta_{\text{eq}})^4 \quad (3)$$

여기서 $k_{\theta 1} = 5.46 \times 10^3 \text{ K rad}^{-2}$, $k_{\theta 2} = 1.01433 \times 10^4 \text{ K rad}^{-3}$, $k_{\theta 3} = 6.672 \times 10^3 \text{ K rad}^{-4}$ 그리고 $\theta_{\text{eq}} = 149.5^\circ$ 이다.

(3) T-O-T 각도에 따라 T-O 결합의 적절한 변화를 유도하기 위해 T-T의 비결합 거리에 기반한 결합각 커플링(bond angle coupling) 포텐셜

$$U_{\text{T-T}} = \frac{k_r}{2}(r_{\text{T-T}} - r_{\text{eq}})^2 \quad (4)$$

여기서 $k_r = 2.7488 \times 10^4 \text{ K } \text{\AA}^{-2}$ 이고, $r_{\text{eq}} = 3.126 \text{ \AA}$ 이다.

(4) T-O-T-O 이면각(dihedral angle)에 대해 비틀림(torsional)

Table 1. Some important properties of zeolite used in this work

Framework designation	Unit cell formula	Unit cell size (Å)			Si/Al ratio
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Sodalite (SOD)	(SiO ₂) ₉₆	17.66	17.66	17.66	∞
LTA-4A	Na ₉₆ [(AlO ₂) ₉₆ (SiO ₂) ₉₆]	24.61	24.61	24.61	1.00
FAU-13X	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆]	24.74	24.74	24.74	1.23
FAU-NaY	Na ₃₈ [(AlO ₂) ₃₈ (SiO ₂) ₁₃₄]	24.74	24.74	24.74	2.31

포텐셜

$$U_{\text{tors}} = S(\theta) \left[\frac{k_{\Phi}}{2} (1 + \cos(3\Phi)) \right] S(\theta') \quad (5)$$

여기서 $S(\theta)$ 는 불연속성을 피하기 위한 스위치 함수(smoothing function)로서

$$S(\theta) = \begin{cases} 1 & \theta < \theta_{\text{on}} \\ (\theta_{\text{off}} - \theta)^2 \frac{\theta_{\text{off}} + 2\theta - 3\theta_{\text{on}}}{(\theta_{\text{off}} - \theta_{\text{on}})^3} & \theta \geq \theta_{\text{on}} \end{cases}$$

로 정의되며 θ_{on} 는 170° 이고 θ_{off} 는 180° 이다.

(5) 비결합 에너지(nonbonded potential) :

원자 중심 간의 거리가 r 떨어져 있는 원자 i 와 원자 j 사이의 포텐셜 에너지는 제올라이트 구조체에서 결합되지 않은(nonbonded) 두 원자 사이의 상호작용과 구조체를 구성하는 원자와 양이온 또는 흡착질과 같은 손님 원소들의 상호작용, 그리고 흡착질과 흡착질의 상호작용을 나타내는 12-6 Lennard-Jones (LJ 12-6) 식과 정전기(electrostatic) 인력에 의한 상호작용을 나타내는 Coulomb 식을 포함하는 Equation (6)에 따라 계산하였다.

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

여기서 ϵ_{ij} 와 σ_{ij} 는 LJ 12-6식의 매개변수, q_i 와 q_j 는 i 와 j 원자 또는 그룹의 전하, 그리고 ϵ_0 는 진공유전율(vacuum permittivity)을 각각 나타낸다.

2.3 계산 방법

유연한 제올라이트 구조체의 결합 에너지는 바로 이웃하여 결합에 참여하는 T-T, T-O, O-O의 원자로서 Equation (1) ~ (5)에 따라 계산되었고, 이 식들에 사용된 상수들에는 LJ 12-6 포텐셜의 영향이 함께 고려되어 있기 때문에 Equation (6)에 의한 포텐셜은 고려할 필요가 없다[30]. 따라서 비결합 에너지를 나타내는 Equation (6)은 제올라이트 구조체에서 결합하지 않

은 실리콘, 알루미늄 그리고 산소의 상호작용과 나트륨 및 흡착질의 상호작용 계산에 적용하였다. 비결합 에너지 계산에 사용되는 매개변수는 여러 문헌에서 다양한 값으로 제시되었다. 특히 나트륨 원자의 경우 비결합에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 간주하여 LJ 12-6 매개변수는 고려하지 않고 전하의 값만을 제시하고, 이에 대한 영향은 제올라이트 구조체를 구성하는 산소 원자에 포함하여 변수의 값을 제시한 경우[29]와 나트륨의 매개변수를 별도로 고려하여 변수의 값을 제시한 경우 [17]가 있다. 본 연구에서는 나트륨 원자의 효과를 고려하기 위해 나트륨 원자의 LJ 12-6 매개변수를 포함하였고, 이에 대한 값들은 Table 2에 나타내었다. 한편 흡착질인 메탄은 구형 분자인 LJ 1 site 모델[31]을 적용하였고, 이산화탄소는 이를 구성하고 있는 탄소와 산소의 원자들이 일직선을 이루는 LJ 3 site 모델[32]을 적용하였다. 이산화탄소는 일반적으로 신축과 굽힘 운동을 하는 분자로 알려져 있다[33]. 본 연구에서 신축과 굽힘운동을 고려한 유연한 모델의 흡착량과 견고한 직선 모델의 흡착량이 유의미한 차이를 나타내지 않았으므로 견고한 직선 모델을 적용하였다.

이전 연구에서 제올라이트 구조체의 유연성에는 분자와 분자 간의 힘 계산으로부터 일정한 시간 간격으로 속도를 계산하여 분자 움직임을 모사하는 분자 동역학이 적용되었고, 흡착량 계산에는 몬테카를로 방법이 적용되었다. 이 경우 두 가지의 알고리즘을 이용하게 되는 불편함이 있고, 제올라이트 합성은 동역학보다는 에너지적으로 안정된 구조를 가지기 때문에 몬테카를로 알고리즘도 타당성을 가진다. 따라서 본 연구에서는 제올라이트 구조체의 유연성과 메탄과 이산화탄소의 흡착량 계산에 몬테카를로 방법을 적용하였다. cut-off 반경은 9 Å 또는 격자 길이의 반 중에서 작은 크기로 결정하였다. 제올라이트 구조체의 유연성 계산에는 직접 결합에 참여하여 Equation (1)에서 Equation (5)에 따라 계산 에너지가 계산된 원자를 제외하고 cut-off 반경 내에 존재하는 원자에 대해 비결합 에너지를 계산하였다. 몬테카를로 시도(trial) 중 움직임(move)을 이용하여 최대한 안정적인 에너지를 가지는 구조를 구현하였다. 이 방법에 의해 계산된 유연 구조는 흡착과

Table 2. Nonbonded potential parameters for Lennard-Jones potential

Molecular type	LJ site	σ (Å)	ϵ/κ_B (K)	q_i (e)	Bond length (Å)	Ref.
Zeolite	Si	2.970	31.98	+1.4130		[19]
	Al	3.140	24.00	+1.0720		[19]
	O _{Si} ^(a)	3.011	52.00	-0.7065		[19]
	O _{Al} ^(b)	3.011	55.04	-0.8713		[19]
	Na ⁺	3.230	234.13	+1.0000		[19]
Methane	CH ₄	3.730	148.00	0.0000		[31]
Carbon dioxide	C	2.757	28.129	0.6512	$l_{C-O} = 1.149$	[32]
	O	3.033	80.507	-0.3256		

The oxygen atom has two types: (a) O_{Si} connected to two silicon atoms, and (b) O_{Al} connected to an aluminum.

정에서 나트륨 이온을 포함하여 제올라이트의 구조체를 구성하는 원자들은 고정된 위치를 점하는 것으로 생각하였다. 흡착량 계산은 단일성분의 경우 생성(creation), 제거(delete), 움직임 그리고 이산화탄소의 경우는 회전(rotation)을 각각 동일한 비율로 계산하였으며, 이성분계일 경우 분자 성분의 교환(exchange)을 추가하였다. 이 경우 비결합 에너지는 cut-off 반경 이내에 존재하는 모든 원자에 대해 계산하였다. 모든 과정은 이전 연구에서 개발된 FORTRAN 프로그램을 활용하여 초기 시도 5×10^6 회를 실시하여 평형에 도달하게 한 후, 이후 시도 5×10^6 회 동안 흡착량을 계산하였다. 다른 계산에 관한 자세한 내용은 이전 연구[34,35]에 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제올라이트 구조체의 유연성

원자와 원자의 상호작용 계산에 T-O-T-O의 이면각 포텐셜의 포함은 기본적으로 격자의 구조적 행동 즉 산소 원자의 위치를 보다 정확하게 유지하기 위해 필요하다. 이는 격자 내에서 산소와 흡착되는 이온 또는 분자의 상호작용이 지배적이기 때문에 정확한 산소의 위치는 매우 중요하기 때문이다. 많은 다른 연구에서도 이들 중요성이 비틀림(torsional) 포텐셜을 사용으로 해결하였다. 덜 대칭형의 제올라이트에서는 모든 Si와 O가 같은 전하를 가지지 않을 수 있다. 이런 전하의 비대칭은 제올라이트에서 Si를 Al로 대체하면 격자는 순전하가 남고 훨씬 더 큰 비대칭이 발생한다[36]. 주위 산소 원자 또는 알루미늄의 존재에 따라 모든 원자에 대해 다른 매개변수 값을 적용한다면 계산 과정이 매우 복잡하기 때문에 흡착과 확산 분야의 연구에는 효율적이지 못하다. 한편 실리콘과 알루미늄의 LJ 매개변수 값을 동일하게 사용하여 구한 경우[29,30]는 실리콘을 알루미늄으로 대체한 제올라이트의 경우 흡착연구에서 어느 정도 오차가 있을 수 있다. 특히 이산화탄소와 같이 사중극자 모멘트(quadrupole moment)를 가지는 분자의 경우 다소의 오차가 수반될 수 있다. 따라서 비교적 영향이 적은 매개변수들은 공통적인 값을 사용함으로써 효율적인 계산이 가능하다. 본 연구에서는 Table 2에 나타난 바와 같이 실리콘과 알루미늄의 경우 다른 LJ 매개변수 값을 사용하였고, 하나 이상의 알루미늄과 결합되어 있는 산소(O_{Al})의 경우 주위에 실리콘만으로 결합된 산소(O_{Si})와는 다른 매개변수를 사용하였다.

일반적으로 나트륨, 실리콘 그리고 알루미늄의 전하(charge)는 선택하고, 산소의 전하는 계산에 의해 부과한다. 실리콘과 알루미늄의 전하 차이는 통상의 $q_{Si} - q_{Al} = 1.0$ 이나 구조 또는 흡착의 연구에서는 약 0.3의 차이를 나타낸다[37]. 이는 정전기 인력에 의한 상호작용을 계산할 때 전하의 영향이 과도하게 공헌한다는 것을 의미한다. 이들 다른 전하는 두 실리콘 원자를 연결하는 산소와 하나의 실리콘과 하나의 알루미늄을 연결하는 산소에 사용된다. 알루미늄이 존재하지 않는 제올라이트

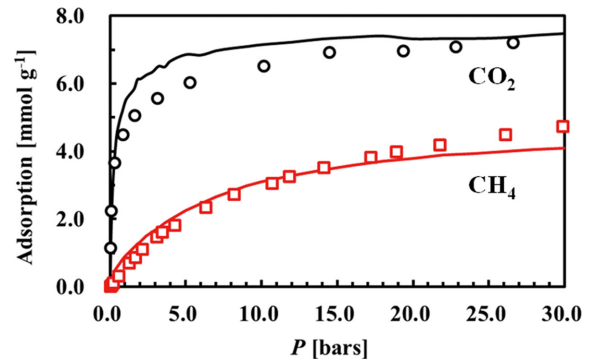


Figure 1. Experimental (open symbols) and simulated (lines) adsorption isotherms of carbon dioxide (black) and methane (red) at 298 K in FAU-13X. The results obtained in this work are compared with experimental data taken from Ref. [37].

트를 중성으로 만들기 위해 $q_{Si} + 2 \cdot q_{OSi} = 0$ 의 관계를 이용하여 두 실리콘과 결합된 산소의 전하(q_{OSi})를 결정한다. 한편 하나의 실리콘과 하나의 알루미늄과 결합한 산소의 전하(q_{OAl})는 전체 시스템을 중성으로 만들기 위해 선택된다. 즉 하나의 실리콘이 하나의 알루미늄으로 대체되면 이에 따라 나트륨이 추가되고 알루미늄 주위에 4개의 산소가 존재하기 때문에 $(q_{Al} - q_{Si}) + q_{Na} + 4(q_{OAl} - q_{OSi}) = 0$ 의 관계가 성립되어 q_{OAl} 의 전하가 결정된다. 본 연구에서 사용한 매개변수에 대한 유용성을 확인하기 위해서 298 K에서 FAU-13X에 대한 이산화탄소와 메탄의 흡착량 실험 결과[38]와 계산 결과를 비교하여 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 결과와 본 연구에서의 계산 결과가 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

제올라이트의 유연한 구조는 견고한 결정구조에서 출발하여 에너지 최소화 방법을 적용하여 예측한다. 만일 에너지 최소화 방법의 적용하여 동력학(molecular dynamics)의 궤도로부터 얻어진 형상(configuration)이나 원자의 무작위 위치 변화(Monte Carlo method)로부터 얻어진 형상은 최종적으로 매우 유사한 구조를 가질 것이다[30]. 본 연구에서 silica sodalite (SOD), LTA-4A 그리고 FAU-13X에 대해 유연한 구조체를 구현하였으며, 구조체를 구성하고 있는 어떤 원자를 중심으로 거리의 함수로서 다른 원자의 밀도의 변화를 나타내는 radial distribution function (RDF)을 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 제올라이트 구조의 결정성은 구조의 뼈대를 구성하고 있는 실리콘과 알루미늄(T 원자) 간의 거리로 판단할 수 있다[30]. T-T 원자간 거리에 대한 RDF의 첫 피크는 3.2 Å 부근에서 나타났으며, 피크의 범위가 증가하고 있다. SOD의 경우 RDF의 피크는 모두 결정 구조에 의해 예측되는 원자간 거리의 ± 0.2 Å 이내에 존재하였다. 이 결과는 SOD의 유연성 연구에서 다른 LJ 매개변수를 이용한 Nicholas et al.[30]의 결과와 잘 일치하고 있다. SOD는 알루미늄 원자가 없고 모두 실리콘 원자로 제올라이트 T 원자를 구성하고 있다. 따라서 SOD는 제올라이트에서 비결합 상호작용에서 민감하지 않지만, LTA

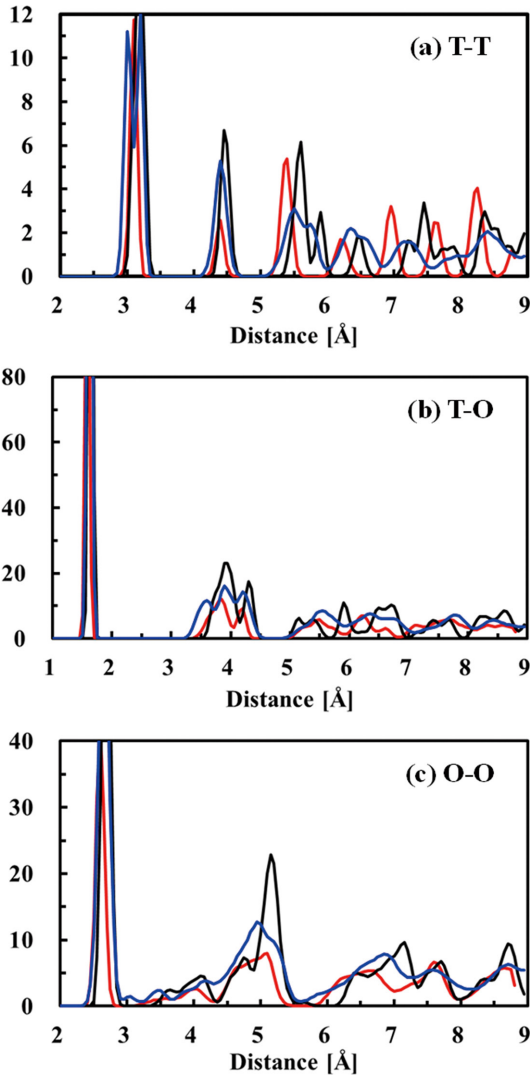


Figure 2. Radial distribution function of interatomic distances in SOD (red lines), LAT-4A (black lines), and FAU-13X (blue lines): (a) Tetrahedral atom - Tetrahedral atom, (b) Tetrahedral atom - Oxygen atom, and (c) Oxygen atom - Oxygen atom.

와 FAU는 일부 실리콘 원자가 알루미늄으로 대체되면서 비결합 상태의 T-T 피크가 넓어짐으로 이는 비대칭성이 증가함을 나타낸다. T-O에 대한 RDF는 산소원자가 상대적으로 T 원자에 비해 크고 이방성 운동(anisotropic motion)이 더 크기 때문에 다른 특징을 나타낸다. T-O의 첫 피크는 T-O의 평균 거리인 1.6 Å에서 분명하고 잘 정의되어 나타났다. O-O의 RDF는 오직 첫 번째 이웃한 거리에서 날카로운 피크를 나타내었고, 다른 피크는 상대적으로 넓은 분포를 나타내었다.

3.2 메탄과 이산화탄소의 단일성분 흡착

일반적으로 매립가스로부터 바이오 메탄을 생산할 수 있는 기회는 우리 주변에 많이 있고, 이는 실행 가능한 재생 연료를 제공할 뿐만 아니라 대기로 방출될 온실가스를 유용한 에너지 원으로 전환시킬 수도 있다. 주어진 분리를 위하여 적절한 흡

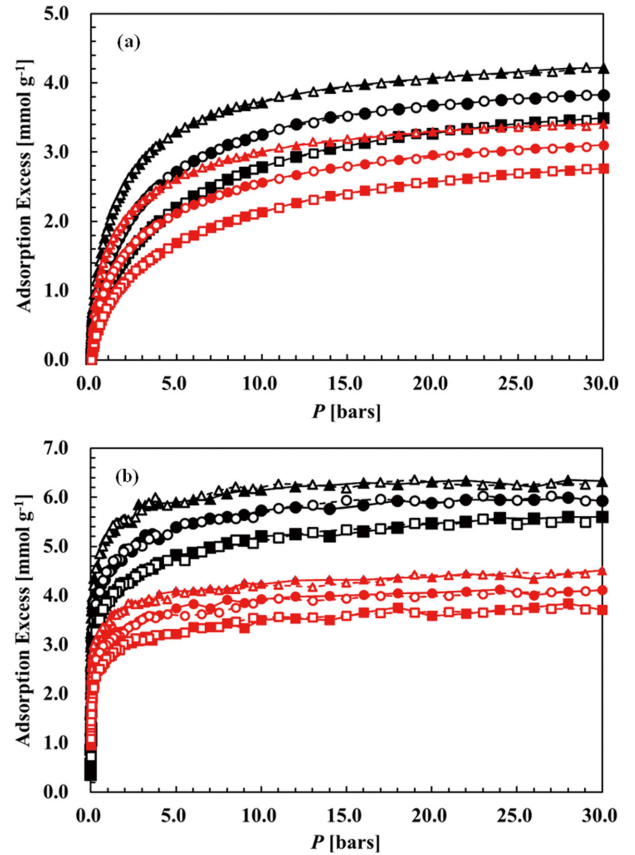


Figure 3. Excess adsorption isotherms of (a) methane and (b) carbon dioxide at 273 K (triangle symbols), 298 K (circle symbols), and 323 K (square symbols) on rigid (black) and flexible (red) LAT-4A. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process.

착제의 선정은 복잡한 요인들이 많이 있으나, 이를 위해 유용한 기초자료 중 하나가 평형흡착 등온선이다. 따라서 조작하고자 하는 압력과 온도 범위에서 목적 성분에 대한 평형흡착 등온선이 검토되어야 한다. 만일 가스들이 이상적으로 행동한다면 이들 단일성분의 흡착량을 더함으로써 혼합가스에서의 흡착량도 계산할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 견고한 구조와 유연한 구조의 LAT-4A, FAU-13X 그리고 FAU-NaY에서 273 K, 298 K 그리고 323 K의 세가지 온도에 대해 메탄과 이산화탄소의 단일성분의 흡착량을 계산하였고, Figure 3에서 Figure 5까지 각각 나타내었다. 모든 제올라이트 흡착체에 메탄과 이산화탄소 등온선은 모두 IUPAC 분류에 따라 제한 없는 단층-다중층 흡착을 나타내는 유형 II의 등온선에 해당하였다. 그러나 이산화탄소의 경우 10 bar에서 거의 포화 상태에 도달하였고, 10 bar 보다 높은 압력에서는 흡착량의 증가는 압력의 영향에 적었다. 흡착과 탈착 과정에서 hysteresis가 관찰되지 않았다. 일반적으로 hysteresis는 미세기공(micropore)과 해당 흡착질의 모세관 응축이 일어나는 온도에서 자주 관찰되는 현상이다. 본 연구에서는 상온 주위의 273 K에서 323 K 범위

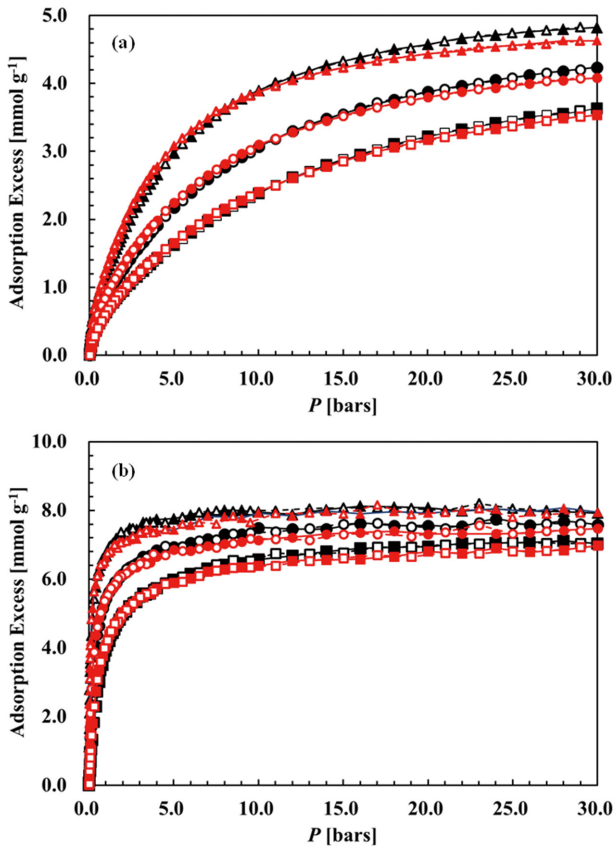


Figure 4. Excess adsorption isotherms of (a) methane and (b) carbon dioxide at 273 K (triangle symbols), 298 K (circle symbols), and 323 K (square symbols) on rigid (black) and flexible (red) FAU-13X. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process.

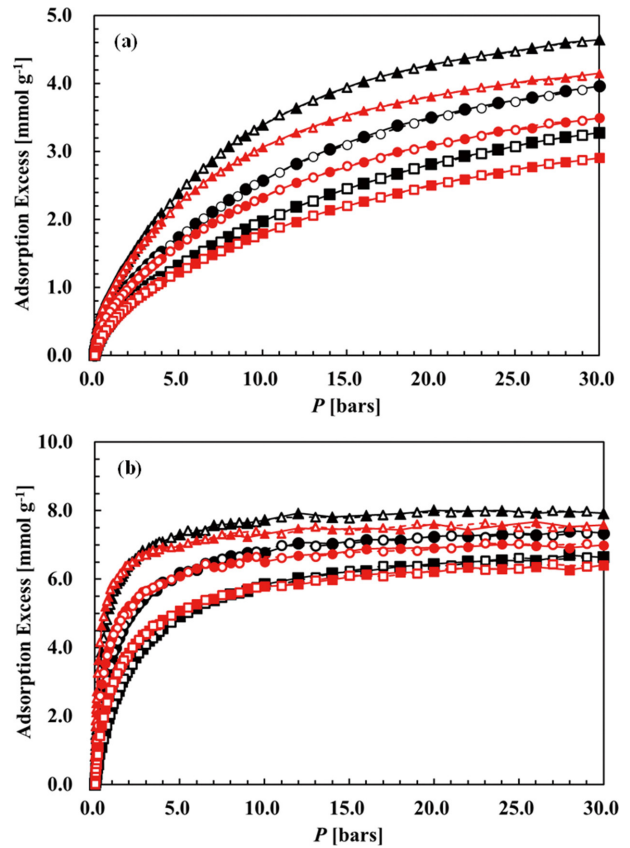


Figure 5. Excess adsorption isotherms of (a) methane and (b) carbon dioxide at 273 K (triangle symbols), 298 K (circle symbols), and 323 K (square symbols) on rigid (black) and flexible (red) FAU-NaY. Filled symbols and solid lines represent adsorption process. Open symbols and dashed lines represent desorption process.

의 흡착을 연구하였으므로 hysteresis 현상을 관찰하지 못하였다. 동일한 온도와 압력에서는 이산화탄소가 메탄보다 제올라이트의 종류에 관계없이 훨씬 높은 흡착능력을 보였다. 두 가스에 대한 흡착제의 친화성은 임계 직경이 제올라이트의 공동(cavity)으로 자유롭게 들어갈 수 있을 만큼 작기 때문에 전기적 특성과 관련이 있다. Table 3에 이산화탄소와 메탄의 사중극자 모멘트와 분극도(polarizability)를 나타내었고[39], 이들은 LJ 매개변수에 고려되었다. 따라서 극성을 가지는 제올라이트에서는 사중극자 모멘트가 크고 분극도가 높은 이산화탄소의 흡착량이 메탄의 흡착량보다 높게 나타났다.

단일성분의 이산화탄소의 최대 흡착량은 FAU-13X가 가장 높았으나, FAU-NaY와는 10% 정도의 차이를 나타내었다. 그리고 압력이 10 bar 이상에서는 압력의 증가에 따른 흡착량 증

가율이 감소하였다. LTA-4A가 가장 낮은 흡착능력을 보였는데 FAU-13X의 75% 정도를 나타내었다. 메탄의 경우 세 제올라이트 모두 큰 차이를 나타내지 않았다. 본 연구에서 사용한 제올라이트 구조에서 흡착량에 대한 나트륨 양의 영향은 일정한 경향을 나타내지 않았다. 특히 낮은 압력에서는 상대적으로 LTA-4A가 높은 흡착량을 나타내기도 하였다. 제올라이트에서 흡착에 대한 연구 중 가장 많은 논의는 산소와 나트륨의 위치 그리고 이들의 매개변수이다. 따라서 실험 결과와 계산 결과를 적합하게 매칭하기 위해 나트륨에 대한 많은 변수들이 제시되어 있다. 이는 본 연구에서 나트륨의 에너지 LJ 매개변수를 234 K를 채택하였으므로 나트륨의 영향이 많이 반영되어 있다. 나트륨의 에너지 매개변수를 고려하지 않은 연구[29], 8 K로 선정한 연구[40] 등 다양한 연구가 있으므로 이에 대한 자

Table 3. Quadrupole moment and polarizability of the adsorbate gas

Gas	Quadrupole moment ($\times 10^{40} \text{ cm}^2$)	Polarizability ($\times 10^{25} \text{ cm}^3$)
CO ₂	-13.71	29.1
CH ₄	0.0	25.9

세한 검증과 연구가 필요해 보인다.

한편 LTA-4A의 경우는 견고한 구조의 흡착량이 유연한 구조에 비해 압력에 관계없이 메탄은 1.2배 높았고, 이산화탄소는 1.4배 높았다. 제올라이트가 유연한 구조를 가질 경우 비대칭성이 증가하여 상대적으로 기공 내부 공간의 일부에 흡착질 분자가 침투할 수 없는 공간이 존재하기 때문에 견고한 구조에 비해 재진입 기공부피(reentrant pore volume)의 크기가 작을 것으로 예상된다. LTA-4A의 경우 견고한 구조가 유연한 구조에 비해 재진입 기공부피가 1.4배로 이산화탄소의 흡착량 증가 비율과 유사하였다. 그러나 메탄의 경우는 이 비율보다 약간 낮은 값을 나타내었는데 이는 메탄 분자는 구형의 모델이고 이산화탄소는 일직선 모델이므로 상대적으로 구형의 메탄이 기공 일부 공간을 침투하지 못한 것으로 생각된다. FAU 제올라이트 구조는 견고한 구조와 유연한 구조 간의 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 나타났고, 재진입 기공부피 역시 두 구조 사이에 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 FAU 타입의 경우는 LTA 타입에 비해 알루미늄의 양이 적으므로 상대적으로 비대칭성이 적고 또한 기공의 공간 역시 크므로 비대칭의 영향이 적은 것으로 생각된다.

3.3 메탄과 이산화탄소의 혼합물에서 선택도

바이오가스 스트림의 메탄 함량은 50% 이상이므로 바이오가스에 포함된 바이오 메탄의 적절한 수집 및 활용은 메탄이 대기로 배출되는 것을 방지하고 이 스트림을 귀중한 재생 에너지원으로 변환할 수 있다. 바이오가스의 나머지 성분은 주로 이산화탄소이고 소량의 황화수소, 수분 및 실록산을 함유할 수 있다. 1 kg의 메탄의 저위발열량은 50.5 MJ이고 이는 15.4 kWh에 해당하는 전력량이다[41]. 일반적으로 연소 기관은 작동상의 제약으로 에너지 전환율이 35% 정도로 낮은 경우가 있고, 반면 산업용 가스 터빈은 전환율이 65%에 이른다. 폐열 등을 활용할 경우 60%의 전환율을 나타낸다. 또한 폐열을 난방과 같은 다른 목적으로 사용 또는 열전 발전기를 구동하면 연소 접근 방식의 전반적인 경제성과 유용성을 높일 수 있다[42]. 따라서 바이오가스를 직접 연료로 사용하는 경우 30 ~ 50% 존재하는 이산화탄소가 열을 빼앗기 때문에 이를 방지하기 위해서는 반드시 바이오가스로부터 이산화탄소를 제거하여야 한다.

본 연구에서는 메탄과 이산화탄소의 몰비가 50:50인 혼합물에 대해 온도와 압력에 따른 선택도를 계산하여 Figure 6에 나타내었다. LTA-4A의 경우는 온도와 관계없이 유사한 선택도를 나타내었다. 선택도는 압력이 증가함에 따라 낮은 압력에서는 지속적으로 감소하였고, 압력이 10 bar 이상에서는 조금 감소하였다. FAU 제올라이트 경우는 LTA와 반대로 낮은 압력에서는 급격히 증가하였고, 높은 압력에서는 조금 증가하는 경향을 보였다. 특히 273 K에서는 상대적으로 높은 선택도를 나타내었고, 증가율도 높았는데, 이는 낮은 온도에서 상대적으로 흡

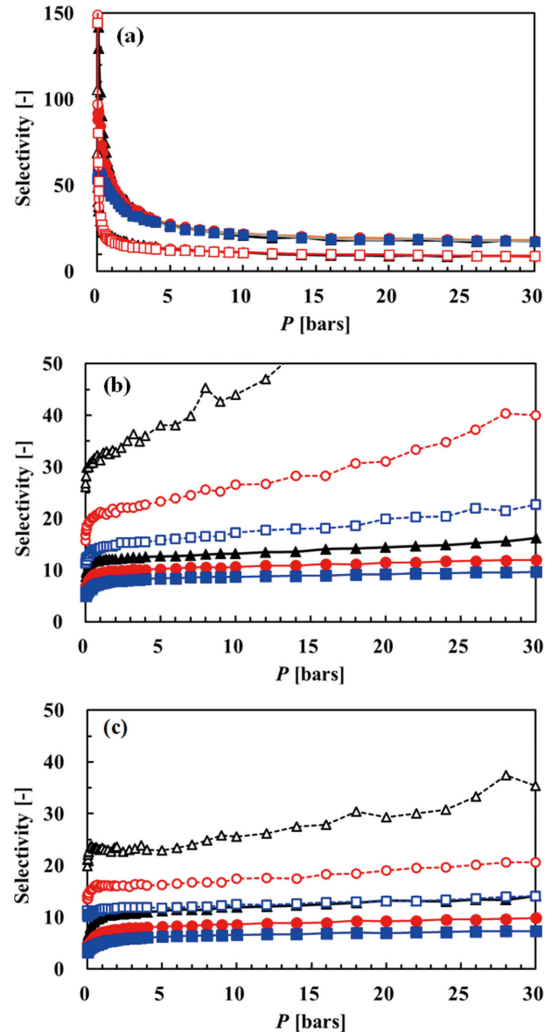


Figure 6. Selectivity of CO₂/CH₄ on (a) LTA-4A, (b) FAU-13X, and (c) FAU-NaY plotted against the total pressure for hypothetical composition biogas (50:50) at 273 K (black), 298 K (red), and 323 K (blue). Open symbols represent rigid framework and fill symbols represent flexible framework, respectively.

착된 메탄의 분자 수가 적기 때문에 높은 선택도를 나타내었다. 또한 단일성분 흡착과는 반대로 유연한 구조가 견고한 구조보다 높은 선택도를 나타내었다. 이는 이산화탄소와 메탄의 경쟁적인 흡착에서 유연한 구조에서 비대칭성이 증가하여 전기적인 영향이 보다 크지므로 이산화탄소에 대한 선택성이 높아지는 것으로 생각된다. 10 bar 이상의 압력에서는 선택도가 압력에 대한 영향이 적으므로 냉각과 압축에 따른 비용을 감안하면 얻어지는 원료의 온도와 압력에서 이산화탄소의 선택적 분리공정을 운전하는 것이 경제적일 것이라 판단된다.

4. 결 론

LTA-4A, FAU-13X 그리고 FAU-NaY 3종류의 제올라이트에 대한 메탄과 이산화탄소의 흡착 그리고 혼합물에서 선택도

를 몬테카를로 방법을 이용하여 계산하였다. 주어진 온도 압력에서 이산화탄소의 평형흡착량이 메탄의 흡착량 보다 높았고, 흡착량과 선택도는 제올라이트 구조체의 유연성에 영향을 받았다. FAU-13X가 가장 높은 흡착 능력을 나타내었고, 메탄에 대한 이산화탄소의 선택도는 LTA-4A가 가장 높았다. 10 bar 이상의 압력에서는 상대적으로 이산화탄소의 흡착량과 선택도가 압력에 따라 영향이 크지 않았다. 제올라이트에서 흡착은 구조체를 구성하는 산소와 구조체를 구성하지 않는 나트륨의 위치 그리고 이들의 매개변수에 영향을 받으므로 보다 자세한 연구를 통해 이들 영향을 규명할 필요가 있다.

References

1. Abatzoglou, N. and Boivin, S., "A Review of Biogas Purification Processes," *Biofuels Bioprod. Bioref.*, **3**, 42-71 (2008).
2. Mao, C., Feng, Y., Wang, X., and Ren, G., "Review on Research Achievements of Biogas from Anaerobic Digestion," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **45**, 540-555 (2015).
3. Ardolino, F., Cardamone, G. F., Parrillo, F., and Arena, U., "Biogas-to-Biomethane Upgrading: A Comparative Review and Assessment in a Life Cycle Perspective," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **139**, 110588 (2021).
4. Mofarahi, M., Khojasteh, Y., Khaledi, H., and Farahnak, A., "Design of CO₂ Absorption Plant for Recovery of CO₂ from Flue Gases of Gas Turbine," *Energy*, **33**, 1311-1319 (2008).
5. Lee H. Y., Seok, C. H., You, J. K., and Hong Y. K., "Absorption Characteristics of Carbon Dioxide by Water-lean Diethylenetriamine Absorbents Mixed with Physical Solvents," *Clean Technol.*, **24**, 50-54 (2018).
6. Moon, C. H., Jung, T., Cho, C. S., Kim, J. N., and Rhee, Y. W., "Effect of Alkanolamine on CO₂ Absorption Rate and Salt Formation of K₂CO₃ Aqueous Solution," *Clean Technol.*, **20**, 146-153 (2014).
7. Yousef, A. M., El-Maghlany, W. M., Eldrainy, Y. A., and Attia, A., "Upgrading Biogas to Biomethane and Liquid CO₂: A Novel Cryogenic Process," *Fuel*, **251**, 611-628 (2019).
8. Jeon, Y. W. and Lee, D. H., "Gas Membrane for CO₂/CH₄ (Biogas) Separation: A Review," *Environ. Eng. Sci.*, **32**, 71-85 (2015).
9. Park, Y. G. and Yang, Y., "Resourcing of Methane in the Biogas Using Membrane Process," *Clean Technol.*, **20**, 406-414 (2014).
10. Oddy, S., Poupore, J., and Tezel, F. H., "Separation of CO₂ and CH₄ on CaX Zeolite for Use in Landfill Gas Separation," *Can. J. Chem. Eng.*, **91**, 1031-1039 (2013).
11. Sim, J., Noh, Y. K., Park, Y. C., Kim, H., Ryu, H. J., Cho, C. H., and Moon, J. H., "Effect of Desorption Pressure on Adsorption and Desorption Breakthrough Behaviors of Carbon Dioxide with Zeolite 3A, 4A, 5A, and 13X Pellets," *Clean Technol.*, **20**, 179-188 (2014).
12. Mofarahi, M. and Gholipour, F., "Gas Adsorption Separation of CO₂/CH₄ System Using Zeolite 5A," *Microp. Mesop. Mater.*, **200**, 1-10 (2014).
13. Aldrich, J. H., Rousselto, S. M., Yang, M. L., Araiza, S. M., and Tian, F., "Adsorptive Separation of Methane from Carbon Dioxide by Zeolite@ZIF Composite," *Energy Fuels*, **33**, 348-355 (2019).
14. Golipour, H., Mokhtarani, B., Mafi, M., Khadivi, M., and Godini, H. R., "Systematic Measurements of CH₄ and CO₂ Adsorption Isotherms on Cation-Exchanged Zeolite 13X," *J. Chem. Eng. Data*, **64**, 4412-4423 (2019).
15. Zhou, K., Chaemchuen, S., and Verpoort, F., "Alternative Materials in Technologies for Biogas Upgrading via CO₂ Capture," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **79**, 1414-1441 (2017).
16. Gholipour, F. and Mofarahi, M., "Adsorption Equilibrium of Methane and Carbon Dioxide on Zeolite 13X: Experimental and Thermodynamic Modeling," *J. Supercrit. Fluids*, **111**, 47-54 (2016).
17. Vujic, B. and Lyubartsev, A. P., "Transferable Force-Field for Modelling of CO₂, N₂, O₂ and Ar in All Silica and Na⁺ exchanged Zeolites," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **24**, 045002 (2016).
18. Kareem, F. A. A., Shariff, A. M., Ullah, S., Mellon, N., and Keong, L. K., "Adsorption of Pure and Predicted Binary (CO₂/CH₄) Mixtures on 13X-Zeolite: Equilibrium and Kinetic Properties at Offshore Conditions," *Microp. Mesop. Mater.*, **267**, 221-234 (2018).
19. Choi, H. J., Min, J. G., Ahn, S. H., Shin, J., Hong, S. B., Radhakrishnan, S., Chandran, V., Bell, R. G., Brenaert, E., and Kirschjock, C. E. A., "Framework Flexibility-driven CO₂ Adsorption on a Zeolite," *Mater. Horiz.*, **7**, 1528-1532 (2020).
20. Seth, S. and Jhulki, S., "Porous Flexible Frameworks: Origin of Flexibility and Applications," *Mater. Horiz.*, **8**, 700-727 (2021).
21. Ghojavand, S., Dib, E., and Mintova, S., "Flexibility in Zeolites: Origin, Limits, and Evaluation," *Chem. Sci.*, **14**, 12430-12446 (2023).
22. Kirkpatrick, S., Gelatt, Jr., C. D., and Vecchi, M. P., "Optimization by Simulated Annealing," *Science*, **20**, 671-680 (1983).
23. Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (2003).
24. Depla, A., Verheyen, E., Veyfeyken, A., Gobechiya, E., Hartmann, T., Schaefer, R., Martens, J. A., and Kirschhock, C. E. A., "Zeolite X and A Crystallization Compared by Simultaneous UV/VIS-Raman and X-ray Diffraction," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13730-13737 (2011).
25. <https://database.iem.ac.ru/mimicryst> (accessed September 2023).
26. Loewenstein, W., "The Distribution of Aluminum in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates," *Am. Miner.*, **39**, 92-96 (1954).
27. Garcia-Sanchez, A., Dubbledam, D., and Calero, S., "Modeling

- Adsorption and Self Diffusion of Methane in LTA Zeolites: The Influence of Framework Flexibility,” *J. Phys. Chem. C*, **114**, 15068-15074 (2010).
30. Nicholas, J. B., Hopfinger, A. J., Trouw, F. R., and Iton, L. E., “Molecular Modeling of Zeolite Structure. 2. Structure and Dynamics of Silica Sodalite Force Field,” *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4792-4800 (1991).
 31. Martin, M. G. and Siepmann, J. I., “Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes,” *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2569-2577 (1998).
 32. Makrodimitris, K., Papadopoulos, G. K., and Theodorou, D. N., “Prediction of Permeation Properties of CO₂ and N₂ through Silicalite via Molecular Simulations,” *J. Phys. Chem. B*, **105**, 777-788 (2001).
 33. Harris, J. G. and Yung, K. H., “Carbon Dioxide’s Liquid-Liquid Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model,” *J. Phys. Chem.*, **99**, 12021-12-24 (1995).
 34. Seo, Y. G., “Adsorption Characteristics of Nitrogen in Carbonaceous Structures with Local Molecular Orientation,” *Clean Technol.*, **28**, 249-257 (2022).
 35. Seo, Y. G., “Adsorption Characteristics of Hydrogen in Regular Sing-Walled Carbon Nanotube Arrays at Low Temperature,” *Clean Technol.*, **29**, 217-226 (2023).
 36. Hill, S., R. and Sauer, J., “Molecular Mechanics Potential for Silica and Zeolite Catalysts Based on ab Initio Calculation. 2. Aluminosilicates,” *J. Phys. Chem.*, **99**, 9536-9550 (1995).
 37. Jaramillo, E. and Auerbach, S. M., “New Force Field for Na Cations Faujasite-Type Zeolites,” *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9589-9594 (1999).
 38. Cavenati, S., Grande, C. A., and Rodrigues, A. E., “Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures,” *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 1095-1101 (2004).
 39. Heymans, N., Alban, B., Moreau, S., and De Weireld, G., “Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Pure Molecules and Binary Systems Containing Methane, Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Nitrogen. Application to the Syngas Generation,” *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 3850-3858 (2011).
 40. Akten, E. D., Siriwardane, R., and Sholl, D. S., “Monte Carlo Simulation of Single- and Binary-Component Adsorption of CO₂, N₂, and H₂ in Zeolite Na-4A,” *Energy Fuels*, **17**, 977-983 (2003).
 41. <https://www.epa.gov/cmop/update-coal-mine-methane-units-convert> (accessed June 2024).
 42. Wood, T. K., Gurgan, I., Howley, E. T., and Riedel-Kruse, I. H., “Converting Methane into Electricity and Higher-Value Chemicals at Scale via Anaerobic Microbial Fuel Cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **188**, 113749 (2023).