

탄소질 흡착제에 가스 상 분자의 흡착 특성에 대한 이론적 연구

신창호* · 이영택 · 김정열 · 김승준¹

KT&G 중앙연구원

¹한남대학교 화학과

(2005. 7. 25 접수, 2005. 7. 29 승인)

A theoretical study of the adsorption characteristics of gaseous molecules on the carbonaceous adsorbent

Chang-Ho Shin^{*}, Young-Taeg Lee, Chung-Ryul Kim and Seung-Joon Kim¹

KT&G Central Research Institute, Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

¹Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea

(Received July 25, 2005, Accepted July 29, 2005)

요 약 : 본 연구는 흡착제와 기체상 분자의 흡착특성을 연구하기 위하여 탄소질 흡착제의 세공크기 및 흡착 온도와 압력에 따른 기체상 분자들의 흡착용량을 Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) 분자모사 방법으로 예측하였다. 사용된 흡착질에 대한 분자구조 및 분자 분광학적 성질에 대해서는 범밀도함수이론(DFT)을 이용하여 계산하였다. 온도에 따른 흡착효과는 온도가 증가할 수록 흡착량은 감소하는 경향을 보였으며, 흡착질의 크기, 극성, 그리고 흡착질간의 상호작용 등에 따라서도 흡착효과는 일정한 상관관계를 나타내는 것으로 예측되었다. 본 연구에 사용된 모든 경우에 대하여 탄소질 흡착제에 흡착되는 순서는 $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{SH}$ 순으로 예측되었으며, 이러한 이론적 예측은 실험에 의한 관찰 결과와 정성적으로 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Abstract : The adsorption characteristics of gaseous molecules on the carbonaceous adsorbent have been investigated at various temperature and pressure with different pore sizes using Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulation method. The geometrical parameters and spectroscopic properties of adsorbates have been computed using density functional theory (DFT). At higher temperatures is the adsorption amount of adsorbates is decreased due to their vaporization. Considering the pore size effect, the adsorption characteristic depends on the adsorbate size, polarity and interaction between adsorbates, etc. At all cases employed in this study, the adsorption amount of adsorbates on the carbonaceous adsorbent is increased in the order $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{SH}$, and this result is qualitatively in good agreement with the experimental observation.

Key words : molecular simulation, H_2S , NH_3 , CH_3SH , GCMC

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-866-5517 Fax : +82-(0)42-866-5462

E-mail: chshin@ktng.com

1. 서 론

자동차 매연이나 산업현장 등에서 발생하는 휘발성 유기 화합물을 제거하기 위한 연구는 지난 수 십년 동안 많은 연구자들에 의하여 수행되고 있다. 특히 높은 비표면적과 미세공이 발달된 활성탄과 같은 탄소질 흡착제를 활용하여 휘발성 화합물이나 가스 상 분자를 제거하기 위한 연구는 인류가 직면한 공해문제와 환경문제를 해결하는 데 많은 도움이 되고 있으나, 실제 흡착이 일어나는 반응경로와 수많은 유기 휘발성 화합물들과의 흡착특성을 설명하는데 부족한 면이 있다. 이러한 문제점들을 보완하고, 실험결과를 분자수준에서 이해하기 위하여 여러 분자모사(computer molecular simulation) 방법이 이용되고 있다. 일반적으로 흡착특성을 연구하기 위한 이론 방법으로는 Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) 방법이 많이 사용되고 있으며, 보다 정확한 분자구조 및 분광학적 성질에 대해서는 순 이론적(*ab-initio*) 방법 또는 범 밀도 함수 이론(Density Functional Theory, DFT) 등을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

1996년 Muller 등은 300K에서 평면 활성탄에 four square-well site를 가지는 Lennard-Jones sphere의 물 분자를 TPT1 이론을 사용하여 분자모사 하였다.¹ 이 연구에서 물 분자와 물 분자 사이의 수소결합을 기술하였으며, 세공의 크기에 따른 흡착과 흡착이 일어나는 장소에 따른 영향, 밀도에 따른 흡착량 변화를 압력에 따라 측정하였다. 1999년 Nguyen 등은 다양한 세공을 가진 물질의 특징을 연구하기 위해 DFT 방법을 제시하였고, 이 방법은 활성탄에 대한 질소흡착 결과가 매우 신빙성 있음을 보고하였다.² 그 다음 해 Ravikovitch 등은 미세공이 발달된 활성탄의 세공 특징에 대한 이론적인 접근을 N₂, Ar, 및 CO₂로 특정 온도에서 nonlocal density functional theory(NLDFT)와 validated parameters가 포함된 GCMC 방법으로 활성탄의 세공 특징을 연구하였다.³ 한편, McCallum 등은 평면 활성탄에 물 분자가 흡착되는 현상에 대한 실험적인 결과와 분자모사 결과를 비교하였다.⁴ 즉 활성탄에 HPLC grade water를 사용하여 흡착 실험을 하였으며, BET 방법을 사용하여 활성탄의 비표면적을 측정하였다. 질소 흡착은 77K에서 ASAP 2010 비표면적 측정 장치를 사용하여 Norit 활성탄의 세공크기 분포를 결정하였다. 분자모사는 IBM-SP2를 이용하여 저압($p/p_0 \leq 0.02$)과 고압($0 \leq p/p_0 \leq 1.0$) 영역에서의 흡착특성을 연구하였다. 저압에서의 흡착결과는 실제실험과 분자모사의 결과가 매우 비슷하였으며,

고압에서의 분자모사 결과가 실제 흡착보다 6% 정도 적게 나왔다. 그 원인으로 실제 활성탄 표면에는 카르복실기, 하이드록실기, 락톤기 등의 작용기가 붙어 있어서 흡착물질과의 상호작용이 강하게 일어나는 반면, 분자모사에서 사용된 활성탄은 표면에 존재하는 각종 작용기들을 제거하였기 때문에 오차가 발생한 것으로 보고하였다. 이러한 화학적 작용기들은 탄소 표면의 산성도에 큰 영향을 미치고 물 분자가 흡착될 경우에 다른 분자들과 결합을 이루면서 활성화된 부위들을 연결하기 때문에 활성화된 자리의 작용기가 흡착에 크게 영향을 미치는 것으로 판단하였다.

분자모사에서 사용되는 활성탄 모델은 일련의 이론적인 연구를 통하여 잘 정립되어져 왔는데, 이러한 이론적 모델 가운데 하나인 응집체 모델(Aggregate Model)은 분자체 탄소의 실험에 의하여 얻은 흡착열과 흡착평형관계에 관한 흡착속도 및 분자동력학을 통해 얻은 데이터를 비교하여 얻어진 것으로 메탄의 흡착데이터와 실험결과가 유사함을 보고하였다.⁵ 그 외에도 GCMC 등의 분자모사를 통하여 탄소질 흡착제에 N₂, Ar 등의 흡착질 분자로 흡착등온선을 예측하여 세공분포를 계산한 후 실험 결과와 비교하는 연구들도 다양하게 수행되고 있다.^{6,12} 그 외에 A. Montoya 등¹³은 DFT 방법을 이용하여 탄소질 흡착제 표면에 CO₂를 흡착시킨 후에 일어나는 가능한 흡착 메커니즘을 제시하였고, G. H. Lushington 등¹⁴은 순 이론적 계산 방법 중에서 약한 결합에도 정성적으로 신뢰 가능한 에너지 값을 예측할 수 있는 Second-order Moller Plesset perturbation theory (MP2) 방법과 6-31+G(d) basis set을 이용하여 Pregraphitic adsorbent에 N₂의 물리적 흡착에너지와 흡착시의 결합 길이 및 세기 등을 계산하여 보고하였다. 또한 C. Bertoncini 등¹⁵은 다공성 탄소와 비 다공성 탄소에 페놀의 흡착 특성을 GCMC 분자모사로 예측하여 실험값과 비교하였으며, J.F. Espinal 등¹⁶은 탄소질 흡착제와 수소의 반응으로 생성되는 메탄과 에탄의 반응 메커니즘을 6-31G(d)와 6-31G(d,p) basis set 에서 B3LYP 방법으로 계산하여 보고하였다.

본 연구에서는 기존의 많은 이론적인 연구에서 사용되고 있는 graphite carbon model을 흡착제 모델로 사용하였고, 흡착질인 암모니아, 황화수소 및 메틸알칼탄의 분자구조 및 분자 분광학적 성질을 범 밀도 함수 이론(DFT)을 이용하여 계산하였으며, Grand Canonical Monte Carlo Simulation으로 흡착제의 세공크기, 흡착온도 및 압력에 따른 흡착질들의 흡착용량을 예측하여 실험 결과와 비교하였다. 이러한 흡착제와 흡착질들의 물리화

학적 특성 및 이들 간에 발생하는 흡착특성을 예측함으로써 물리, 화학적 흡착 메커니즘을 분자수준에서 이해하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 흡착제와 흡착질 모델

2.1.1. 흡착제

활성탄은 다양한 세공을 가진 물질로 대부분이 미세공($<20\text{\AA}$)을 가지고 있으며 대표적인 비극성 흡착제이다. 분자모사에 사용된 활성탄은 1개의 cell로 이루어진 격자로서 Triclinic 타입의 P_1 symmetry을 가지고 있으며, cell 안에는 1452개의 탄소가 들어 있다. 세공의 크기가 8\AA 인 경우 $a=20, b=c=30, \alpha=\beta=\gamma=90$, 20\AA 인 경우는 $a=b=c=30, \alpha=\beta=\gamma=90$ 인 격자 구조를 가지고 있다. 활성탄의 격자구조는 분자모사를 하기 위해 단순화한 것으로 실제 활성탄의 표면과는 차이가 있고, 대부분이 slit 형태의 미세공을 갖는 구조라는 가정 하에 8\AA 과 20\AA 의 구조를 갖는 두 종류의 활성탄을 모델로 선정하였다. graphite carbon 구조는 격자 주변에 흡착되는 물질들의 상호작용을 제거하기 위해 구성하였다. 최종적으로 구성된 graphite carbon의 구조와 특성을 아래 Fig. 1에 도시하였다.

2.1.2. 흡착질의 분자구조 및 물성

분자모사에서 사용한 흡착질로는 산성, 중성 및 염기성을 갖는 H_2S , CH_3SH 와 NH_3 를 이용하였는데, 이 유기물질들에 대한 일반적인 화학적 구조를 Fig. 2에 나

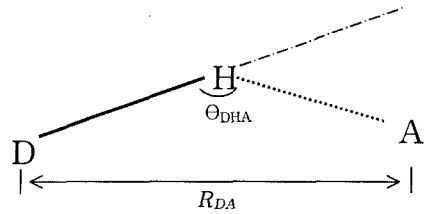


Fig. 2. The parameters of hydrogen bonding potential.

타내었다. 분자구조와 분광학적 성질에 대한 계산은 HF 가설만을 적용한 Self-Consistent-Field(SCF) 방법과 electron correlation effect를 고려한 범 밀도 함수 이론(Density functional theory, DFT)을 사용하였다. 범 밀도 함수 이론을 이용한 계산은 순 이론적(ab initio) 계산 결과와 비슷한 수준의 정확도를 제공하면서도 계산 비용이 훨씬 적게 드는 장점을 가진다. 이 때문에 비교적 큰 분자들의 계산에서 가장 널리 사용되는 방법 가운데 하나이다. 그러나 DFT 계산은 몇 가지 제한점을 가지는데 그 중에서 가장 문제가 되는 부분 중 하나는 dispersion 인력을 묘사하는데 있어 그 정확도가 떨어진다는 점이다. 결국 실험과 비교하여 분자의 결합 에너지를 크게 기술하며, 약하게 결합된 분자의 결합 길이를 짧게 기술한다는 것이다. 이런 한계를 극복하기 위하여 교환-상관 에너지를 계산할 때 밀도의 국소 값 뿐 아니라, 그것의 미분값도 반영하는 근사를 생각하게 되었는데, 이를 generalized gradient approximation(GGA) 라고 부른다.¹⁷ 최근에는 많은 연구자들이 DFT functional을 개선하는 노력을 하고 있으며, 일부 연구자들은 DFT계산으

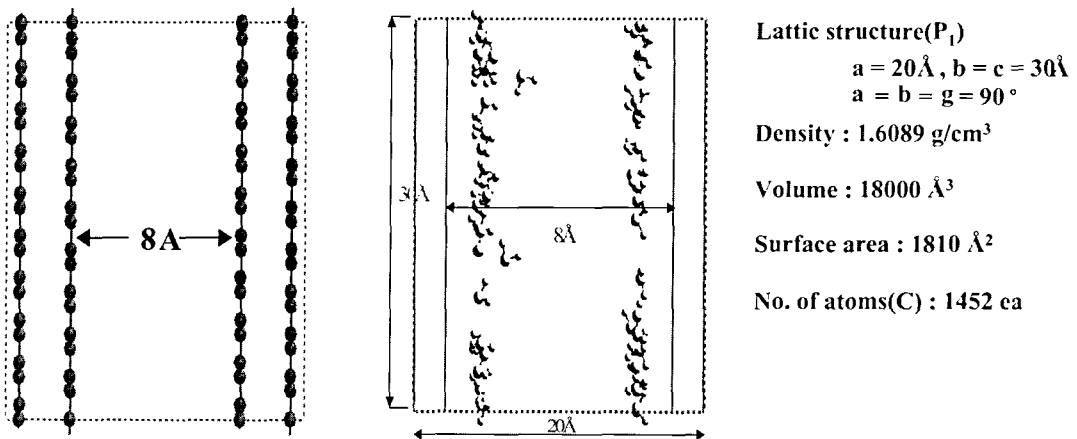


Fig. 1. Optimized structures and physical properties of graphite carbon.

로도 성공적으로 dispersion 인력을 묘사할 수 있다는 결과를 발표한 바 있다.

본 연구에서 사용될 기본적인 basis set은 6-31G**와 6-311G**이다. 6-31G**는 수소(H)에 대하여 (4s/2s), 산소(O)와 탄소(C)에 대해서는 (10s4p/3s2p)의 contracted gaussian function을 사용하고, 수소(H)에 대하여 p 오비탈이 추가되며, 산소(O)와 탄소(C)에 대해서는 d 오비탈이 추가된다. 6-311G**는 수소(H)에 대하여 (5s/3s), 산소(O)와 탄소(C)에 대해서는 (11s5p/4s3p)의 contracted gaussian function을 사용하고, 수소(H)에 대하여 p 오비탈이 추가되며, 산소(O)와 탄소(C)에 대하여 d 오비탈이 추가된다. 이상에서 기술된 이론적 방법들을 사용하여 먼저 대상 시스템의 분자구조를 확인해야 한다. 가장 안정한 상태에서의 분자구조를 구하기 위해서는 각 분자의 internal(혹은 cartesian) coordinate에 대한 에너지 1차 미분이 필요하며, local minimum인지 transition state 인지를 확인하기 위해서는 2차 미분을 사용한 vibrational frequency를 구해야 한다. 지금까지 SCF(HF) 및 DFT 방법에 대해서 analytic first derivative program이 개발되어 있으며, 조화진동 주파수는 SCF 및 DFT 방법에 대해서 analytic second energy derivative 프로그램을 이용하여 계산하였다.

2.2. 분자모사 방법(Molecular Simulation Method)

흡착특성을 연구하기 위하여 통계 열역학적 방법인 Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) 방법을 이용하여 흡착제인 황철탄에 흡착 물질로서 암모니아(NH_3), 황화수소(H_2S) 그리고 메틸머캅탄(CH_3SH)의 흡착특성을 연구하였다. GCMC 방법은 분자들이 운동하는 동안에 화학퍼텐셜(μ), 온도(T), 그리고 부피(V)를 고정시킴으로써 흡착연구에 용이한 이점이 있다. 또한 주어진 열역학적 평형 하에서 bulk 상태의 화학퍼텐셜(μ)과 온도는 흡착된 상에서의 값과 동일하기 때문에 분자모사를 통하여 bulk 상태의 열역학적 특성을 연구할 수 있다. 계산에 필요한 퍼텐셜 에너지 함수로는 universal force field(UFF)¹⁸와 Dreiding force field¹⁹를 사용하였다. 일반적으로 힘장(force field)은 최적화된 분자 구조를 통하여 퍼텐셜 에너지 함수를 예측할 수 있고, 이를 이용하여 평형 상태에서 전체 앙상블의 가장 안정한 에너지 상태를 가정하여 흡착량을 계산할 수 있다.

본 분자모사에서 사용되어진 UFF는 주기율표에 있는 대부분의 원소들을 잘 설명하지만 원자에 대해 전하를 고정시키지 않았으므로 주어진 환경에 따라 원자의 점 전하를 계산하기 위해 charge equilibration method를 사

용하였다. 이 방법은 분자의 기하학적 구조와 전기음성도를 이용하여 전하를 계산해 내는 방법으로 양자역학 방법에 비해서 정확도는 낮지만 bulk 시스템의 다 전자계에 대해서 적용이 가능하다. UFF의 기본 이론은 다음과 같다. 분자의 전체 에너지는 운동에너지(kinetic energy)와 위치에너지(potential energy)의 합으로 표시할 수 있으며, 운동에너지는 온도에 의존하고, 위치에너지는 분자내의 원자가 결합(valence bond)과 넓은 범위의 비 결합성 상호작용(non-bonded interaction)으로 표시되는 에너지의 합으로 표현할 수 있다.

$$U_{total} = U_{valence} + U_{non-bond} \quad (1)$$

원자가 결합 에너지에 사용된 매개변수는 결합길이(bond length, R), 결합각(bond angle, θ), dihedral angle torsion (ϕ) 및 inversion(w)으로 구성되어 있고,

$$U_{valence} = U_R + U_\theta + U_\phi + U_w \quad (2)$$

비결합성 상호작용은 반데르 발스(vdW) 힘과 정전기적 상호작용(electrostatic interaction, el)으로 구성되어 있다.

$$U_{non-bond} = U_{vdw} + U_{el} \quad (3)$$

UFF는 주기율표에 있는 모든 원소들에 대하여 적용할 수 있으며 보다 폭 넓은 범위에 적용될 수 있는 장점이 있는 반면, 분자 간 결합이 중요하게 작용되는 시스템에서는 정확도가 떨어진다는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 분자간의 비결합성 상호작용이 보다 더 잘 기술되어질 수 있는 Dreiding force field도 사용하여 그 결과를 비교하여 보았다. Dreiding force field는 혼성을 바탕으로 한 결합, 각도, 반전, 비틀림의 영향을 반영한 것으로 유기물질, 생체분자, 그리고 주 그룹으로서 무기분자 등에 잘 적용될 수 있다. Dreiding에서는 수소결합을 형성할 수 있는 음전하 원소인 질소(N), 산소(O), 불소(F)와 수소원자의 상호작용이 있는 특별한 수소결합 항을 사용한다. 또한 전자 주체인 수소가 받게인 질소, 산소, 불소에 근접할 때 수소를 포함한 모든 원자들의 전하에 대응되는 반데르 발스와 정전기적 상호작용을 포함하게 된다.

$$U_{hb} = D_{hb} [5(R_{hb}/R_{DA})^{1/2} - 6(R_{hb}/R_{DA})^{10}] \cos^4(\theta_{DHA}) \quad (4)$$

θ_{DHA} 는 수소 주계(D), 수소(H), 수소 받게(A) 사이의 결합 각도이고, R_{DA} 는 수소 주계와 받게 원자 사이의 거리(\AA)를 의미하며 이를 Fig. 2에 도시하였다. D_{hb} 와 R_{hb} 는 할당된 전하에 의존한다.²⁰

본 연구에 사용된 프로그램은 Gaussian98과 Cerius2-4.0 Sorption module이며 분자구조 계산은 linux 환경의 계산용 PC를 이용하였으며, 흡착계산은 Silicon Graphics O2 workstation으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DFT를 이용한 흡착질 분자의 구조 및 물리, 화학적 특성

Table 1과 Fig. 3에는 6-31G**와 6-311G**의 basis set에서 B3LYP 방법으로 계산한 흡착질 분자들의 분자구조를 나타내었다. 결합길리와 결합각에서 basis set에 의한 영향은 크게 나타나지 않았으며, 그 결과 황화수소의 황과 수소 분자 사이의 결합길리는 1.348Å이고, 메틸머캅탄 분자에서 황과 수소의 결합길리는 1.349Å로 유사하게 계산되었으며, 이는 실험치인 1.328과 1.329Å보다 0.02Å 정도 길게 예측되었다.²¹ 메틸머캅탄에서 탄소와 황 사이의 결합길리는 1.836Å으로 예측되었으며, 이는 실험치인 1.818Å 보다 0.018Å 정도 길게 예측되

었다. 이 정도의 오차는 2% 이내의 오차로서 결합길리에 대한 본 계산 결과와 실험치는 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있겠다. 또한 황화수소의 결합각은 92.5°, 메틸머캅탄 분자 중 C-S-H의 결합각은 97.0°로 나타났다. 이러한 차이는 메틸그룹의 반발력이 크기 때문으로 해석되며, 황화수소와 메틸머캅탄의 실험치인 92.2°와 100.3°로 비교적 잘 일치하는 것으로 계산되었다. 이들 흡착질의 물리, 화학적 성질에 대해서는 Table 2에 정리하여 놓았다. 암모니아와 메틸머캅탄의 쌍극자 모멘트는 매우 유사한 것으로 계산되었으며, 황화수소는 상대적으로 극성이 약한 것으로 예측되었다.

Table 2. Physicochemical properties of the gaseous molecules

	M.W	b.p	m.p	Dipole moment
H ₂ S	34.08	-60.4	-85.5	1.3324 ^a
NH ₃	17.03	-33.4	-77.7	1.7161 ^a
CH ₃ SH	48.1	5.95	-123	1.7129 ^a

^aCalculated dipole moment at the B3LYP/6-311G** level of theory

Table 1. Geometrical parameters of gaseous molecules calculated at the B3LYP/6-311G** level of theory (Bond Lengths in Å, Angles in deg)

		6-31G**	6-311G**			6-31G**	6-311G**
H ₂ S	r(S-H)	1.348	1.348	∠ H-S-H		92.603	92.502
NH ₃	r(N-H)	1.018	1.016	∠ H2-N1-H3		105.769	106.457
				∠ H2-N1-H4		105.707	106.458
				∠ H3-N1-H4		105.785	106.431
CH ₃ SH	r(C1-S2)	1.836	1.836	∠ S2-C1-H3		111.399	111.316
	r(C1-H3)	1.091	1.089	∠ S2-C1-H4		106.159	106.075
	r(C1-H4)	1.091	1.090	∠ S2-C1-H5		111.399	111.316
	r(C1-H5)	1.091	1.089	∠ H3-C1-H4		108.726	108.774
	r(S2-H6)	1.349	1.349	∠ H3-C1-H5		110.281	110.431
				∠ H4-C1-H5		108.726	108.774
			∠ C1-S2-H6		97.024	96.975	

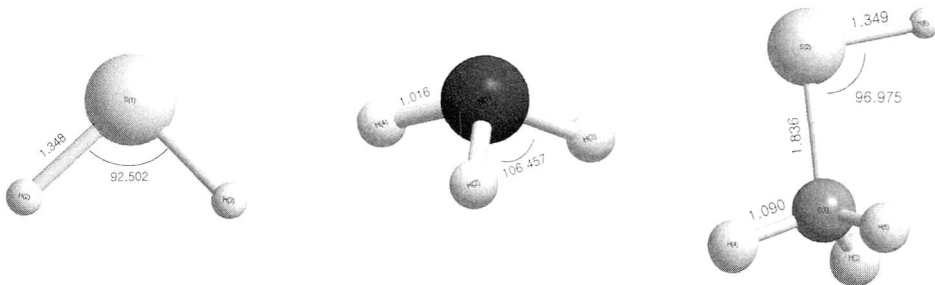


Fig. 3. The optimized structure of adsorbates calculated in the 6-311G** basis set.

3.2. 힘장(Force Field)의 영향

Graphite carbon의 경우 탄소로만 이루어진 평면 구조이므로 전 영역에서 가장 보편적인 힘장인 UFF를 적용하였고, 황화수소, 암모니아, 메틸머캅탄의 경우 UFF와 Dreiding을 사용하여 298K의 온도와 8Å의 세공크기에서 예측한 흡착량 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 Dreiding을 사용했을 경우보다 UFF를 사용했을 때 흡착량이 더 크게 나타났다. 이는 Dreiding 힘장에서 고려하는 수소결합성의 영향과 원자간 결합 및 비 결합성 상호작용을 계산하는 인자들의 차이에 의한 것으로 판단된다. Graphite carbon에 대한 암모니아, 황화수소 및 메틸머캅탄의 breakthrough curve 실험결과는 메틸머캅탄과 황화수소, 암모니아의 경우 각각 165 mg/g, 39.9 mg/g, 1.6 mg/g이고,^{22,23} 본 연구에서 예측한 값은 298K와 50kPa의 압력에서 UFF의 경우 512.1 mg/g, 140.9 mg/g, 14.5 mg/g 이었으며, Dreiding force field는 425.1 mg/g,

28.3 mg/g, 2.03 mg/g으로 Dreiding을 적용하여 예측한 값이 더 근접하게 나타났다. 그러나 graphite carbon에 대한 유기분자들의 흡착은 두 힘장 모두 $CH_3SH > H_2S > NH_3$ 의 순서로 같은 경향을 나타내었다. 실제 분자모사의 결과가 실험 값과 정량적으로 차이가 나는 원인은 활성탄의 세공 표면에는 각종 작용기가 결합되어 있고, 다양한 크기 및 형태의 세공이 분포되어 있으며, 표면의 산도 및 극성도 등을 고려하지 않았기 때문으로 판단된다.

3.3. 세공크기의 영향

활성탄은 다양한 세공분포와 표면 관능기를 가지고 있지만, 본 분자모사에서는 미세공 영역에 포함된 크기인 8Å과 20Å의 세공을 갖는 graphite carbon 구조를 선택하여 예측하였다. Fig. 5에는 세공 크기별 graphite carbon 구조에 온도 및 압력에 따라 황화수소를 흡착시

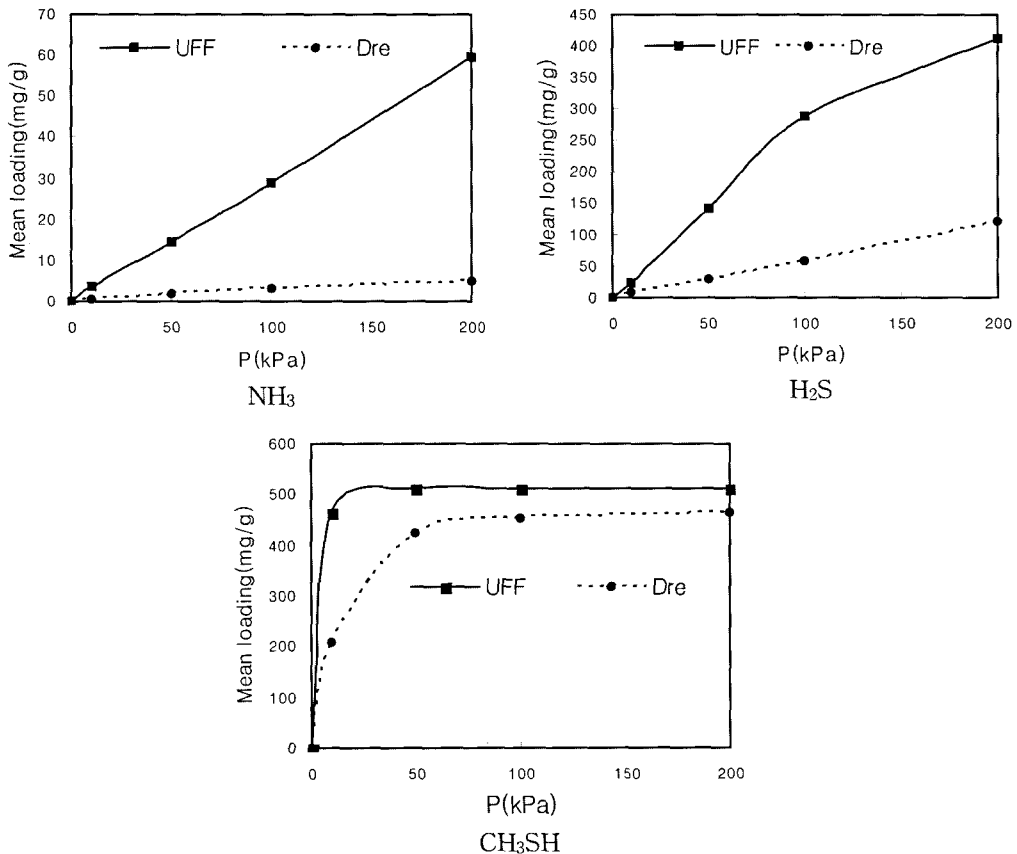


Fig. 4. Adsorption isotherms for organic compounds on graphite carbon at 298K. (Using UFF and Dreiding force fields)

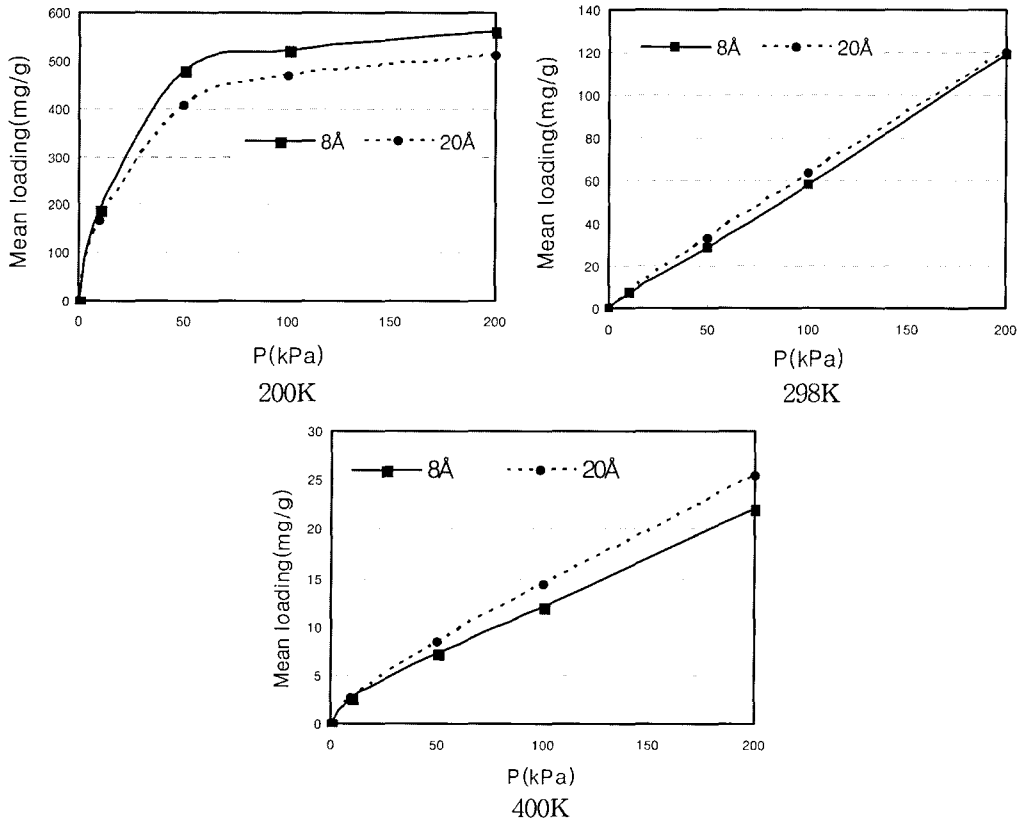


Fig. 5. Adsorption isotherms for H₂S on graphite carbon at different pore sizes.

킨 결과를 그림으로 나타내었다. 200K와 50 kPa의 압력에서 예측한 경우 끓는점이 -66.3°C 이고 극성도가 가장 낮아 탄소와의 친화도가 높은 황화수소가 세공 내로 급격히 응축하여 대부분의 세공 표면이 흡착질로 채워지므로 높은 흡착량을 나타내었으며, 50 kPa 이상 200 kPa의 압력 범위에서는 압력 증가에 따른 흡착량의 변화가 적은 것으로 나타났다. 이는 흡착등온선의 여러 가지 형태 중 미세공을 가지고 있는 제올라이트나 활성탄에 질소를 흡착시킬 경우 나타나는 전형적인 Type I의 형태를 띠고 있다.²⁴ 또한 20Å 크기의 세공에서는 8Å보다 황화수소의 흡착량이 적게 나타났으나, 298 K와 400 K의 높은 온도에서는 20Å 크기의 세공에 흡착하는 황화수소의 양이 다소 많은 것으로 예측되었다.

Fig. 6에는 흡착제의 세공크기에 따른 암모니아의 흡착량을 예측하여 도시하였다. 세 가지의 유기분자 중에 극성도를 나타내는 dipole moment 값이 1.7161D인 암모니아는 8Å의 세공크기 보다 20Å에서 압력이 높아질

에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 예측되었다. 이는 탄소로 구성된 graphite carbon의 경우 비극성 물질의 흡착이 유리하기 때문에 끓는점이 낮아 분자간 친화성이 낮고, 극성도가 큰 암모니아는 낮은 온도에서도 세공내의 응축이 발생하지 않는 것으로 생각되며 압력이 증가함에 따라 응축되는 양은 세공부피가 적은 8Å보다 큰 20Å에서 많아지는 것으로 판단된다.

Fig. 7에는 메틸머캅탄의 흡착량을 흡착제의 세공크기 별로 예측하여 나타내었고, 메틸머캅탄의 경우 200K에서 8Å의 경우에는 낮은 압력 하에서 흡착이 일어난 후 흡착량이 증가하지 않았지만, 20Å인 경우에는 낮은 압력에서 일차 흡착이 발생한 후 100 kPa의 압력부터 다시 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 8Å의 경우 모든 세공이 흡착질에 의해 채워지므로 더 이상의 흡착이 발생하지 않았지만, 20Å의 경우 세공이 8Å에 비해 크므로 단분자층 흡착이 발생한 후 압력이 증가하면서 흡착질 들의 응축에 의한 세공 채움(Pore filling)

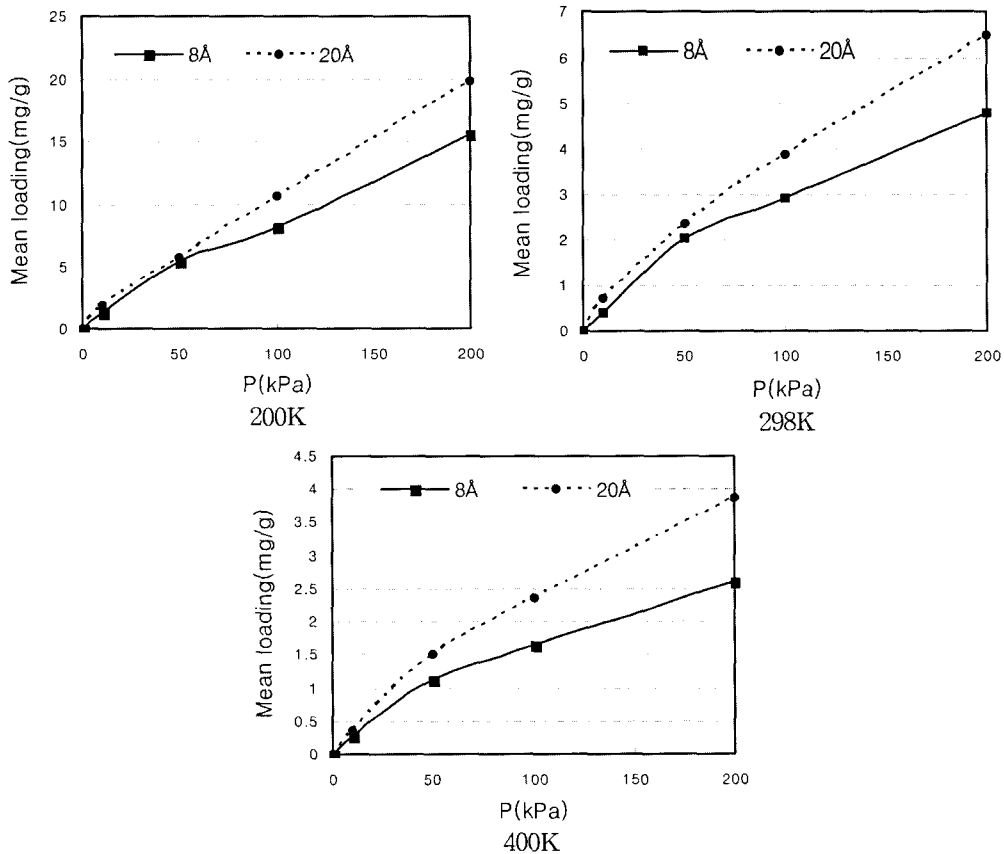


Fig. 6. Adsorption isotherms for NH₃ on activated carbon at different pore sizes.

현상이 발생하여 흡착량이 증가하는 Type II 형태의 흡착등온선을 나타내고 있다. 그러나 메틸머캅탄의 끓는점인 5.95°C 보다 높은 298 K와 400 K에서는 8Å과 20Å의 세공크기 간에는 큰 차이가 발생하지 않았다. 특히 298 K, 20Å 세공크기의 경우 200 K, 100 kPa 이상에서 나타난 세공 채움 현상은 발생하지 않았으나, 낮은 압력에서도 메틸머캅탄 입자들이 세공 표면에 응축하는 Type I의 흡착형태를 나타내고 있다.

세공의 크기에 따른 흡착량 변화는 높은 압력에서 세공의 크기가 증가할 수록 흡착되는 흡착질들의 양은 증가하였고, 암모니아를 제외한 황화수소와 메틸머캅탄의 경우 낮은 온도와 압력에서 대부분의 흡착이 이루어지는 것을 알 수 있다.

3.4. 온도별 흡착질들의 흡착패턴 비교

Table 3은 세공크기 8Å의 graphite carbon에 온도별로

흡착질들을 흡착시킨 결과를 도시하였다. 황화수소의 경우 끓는점이 -66.3°C로 매우 낮으므로 분자간의 친화력이 가장 낮으나, 세 가지 흡착질 중 가장 비극성적인 특성이 있으므로 graphite carbon과의 친화도가 강하여 끓는점 보다 약간 낮은 200 K의 낮은 압력 하에서도 대부분의 흡착이 발생하는 경향이였다. 그러나 온도가 298 K와 400 K로 증가함에 따라 분자간의 친화도가 약해지고 분자의 운동에너지가 증가하므로 흡착량이 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다.

암모니아는 분자크기도 작고, 끓는점이 -33.4°C이며, 분자간의 친화도도 황화수소 보다 크지만, 200 K의 낮은 온도에서도 흡착량이 적은 것은 분자의 극성도가 크므로 비극성 탄소로 구성된 graphite carbon과의 친화도가 약하기 때문으로 판단된다. 그 외 298 K와 400 K에서의 흡착형태와 흡착량은 온도가 증가할 수록 감소하는 경향이였고, 단지 세공크기와 압력이 증가함에 따라

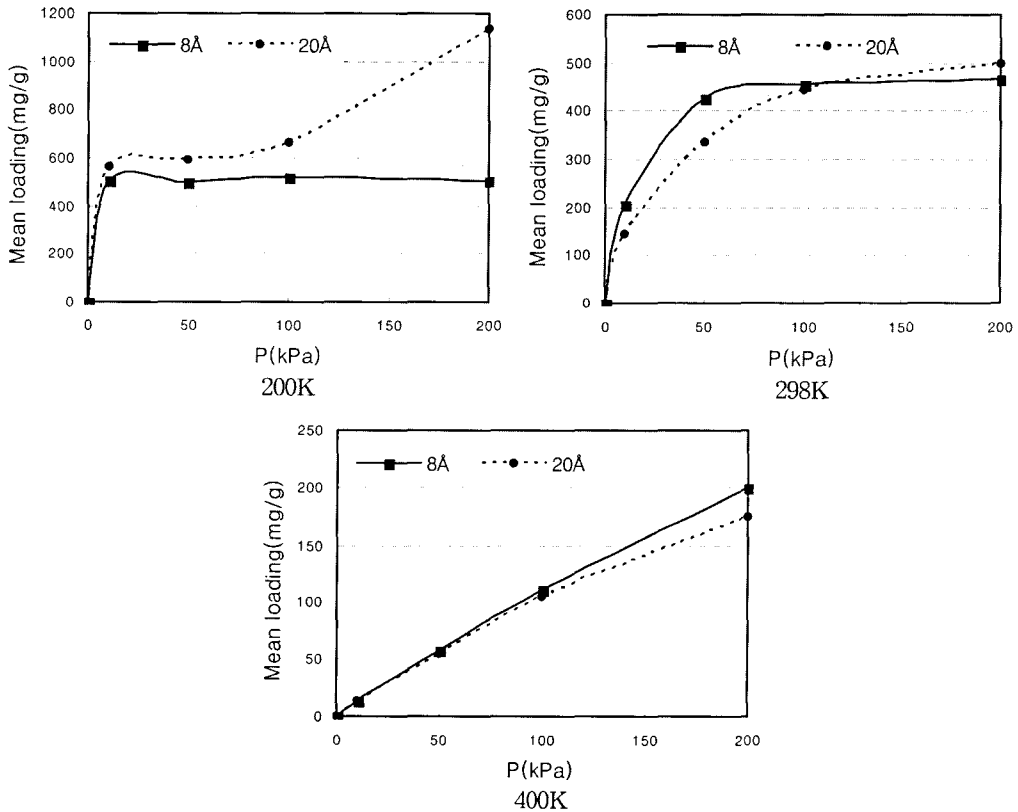


Fig. 7. Adsorption isotherms for CH₃SH on graphite carbon at different pore sizes.

Table 3. Adsorption amounts for organic compounds on graphite carbon at three different temperature

	H ₂ S			NH ₃			CH ₃ SH		
	200K	298K	400K	200K	298K	400K	200K	298K	400K
10 KPa	189.6	7.5	2.7	1.30	0.40	0.28	506	207.8	14.0
50 KPa	479.9	28.3	7.3	5.42	2.03	1.13	497.7	425.1	58.2
100 KPa	523.3	58.0	12.1	8.13	2.94	1.64	519.2	453.7	111.6
200 KPa	561.2	119.3	22.2	15.64	4.80	2.60	503.0	465.9	199.6

증가하는 경향이였다.

메틸머캅탄의 온도 별 흡착경향을 살펴보면 끓는점이 5.95°C로 세 종류의 흡착질 중에 가장 높아 분자간 친화력이 높고, 분자 크기가 가장 크므로 낮은 온도인 200 K 뿐만 아니라, 끓는점 보다 19°C 높은 298 K의 온도에서도 낮은 압력에서 대부분의 흡착이 발생하는 Type I 형태의 흡착등온선을 나타내고 있다. 그러나 400 K에서는 온도가 높으므로 다른 두 흡착질과 같이 분자간의

친화도가 낮아지고, 운동에너지가 높아지므로 압력에 따라서는 흡착량이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 결과적으로 전체적인 흡착량을 비교하여 볼 때 메틸머캅탄이 다른 분자들에 비해 흡착능이 큰 것은 세 가지 흡착질 중 끓는점이 가장 높아 분자간의 친화력이 강하며, 메틸그룹이 전자주개 역할을 하여 황화수소에 있는 황보다 메틸머캅탄에 있는 황이 전자가 풍부해 짐으로 graphite carbon을 구성하는 탄소와의 정전기적 상호작용

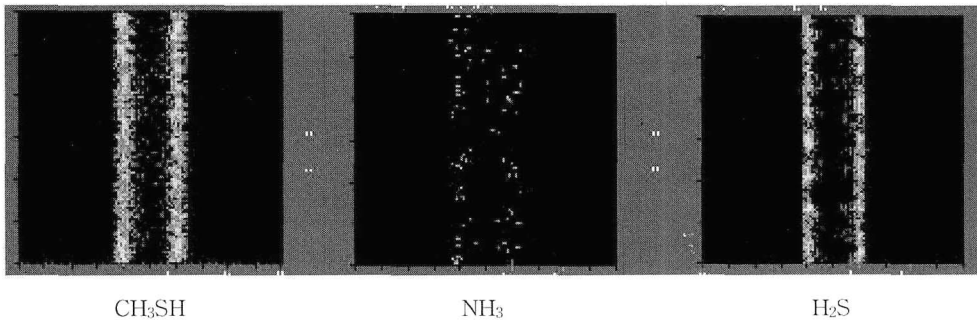


Fig. 8. Mass distributions of adsorbates on graphite carbon.

용이 강하기 때문으로 판단된다. Fig. 8은 분자모사를 하여 얻어진 질량분포도이며, graphite carbon의 세공에 흡착되어 있는 흡착질들의 흡착형태를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 암모니아의 경우 분자크기는 메틸머캅탄 보다 작지만 비극성인 graphite carbon과의 친화도가 낮아 흡착량이 적은 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 GCMC 분자모사 방법으로 UFF와 Dreiding 힘장을 이용하여 200 K, 298 K, 400 K의 온도와 0~200 kPa의 압력범위에서 탄소계 흡착제인 graphite carbon에 대해 유기 증기상 물질인 암모니아, 황화수소 및 메틸머캅탄 분자의 흡착량 변화를 예측하였다. 먼저 Dreiding과 UFF 힘장을 사용하여 분자모사를 수행한 결과 Dreiding 보다는 UFF 힘장을 사용한 경우 더 많은 흡착이 발생하였고, 그 원인은 힘장들을 구성하는 각 항에 사용한 이론과 수소결합 항 등에 의한 차이 때문으로 판단된다.

Graphite carbon의 세공 크기와 흡착조건인 온도와 압력 별로 흡착량을 예측한 결과는 대부분의 조건에서 메틸머캅탄 > 황화수소 > 암모니아의 순서로 흡착량이 감소하는 것으로 예측되었다. 이중에 극성도가 메틸머캅탄 보다 낮은 황화수소의 흡착량이 메틸머캅탄 보다 적은 것은 황화수소의 분자간 반발력이 메틸머캅탄 보다 크고 graphite carbon을 구성하는 탄소와의 정전기적 상호작용이 약하기 때문으로 생각된다. 또한 암모니아의 경우는 큰 극성도를 갖는 작은 쌍극자 형태의 분자이므로 비극성 흡착제인 활성탄이나 graphite carbon에 대한 흡착능이 낮은 것으로 판단할 수 있다.

Dreiding 힘장을 사용하여 298 K의 온도에서 예측한 메틸머캅탄과 황화수소 및 암모니아의 흡착량은 각각

425.1 mg/g, 28.3 mg/g, 2.03 mg/g으로 예측되었다. 이는 실제 활성탄 흡착실험 결과인 165.0 mg/g, 39.9 mg/g, 1.6 mg/g과 정성적으로 비교할 때, 유사한 결과로 판단할 수 있다. 추후, 활성탄과 유사한 세공분포 및 표면 특성을 graphite carbon 구조에 부여하고, 다양한 힘장을 적용하여 예측할 경우 정량적인 값에 근접한 결론을 얻을 수 있을 것이며, 유기 증기상 물질이나 다성분계 등의 흡착 특성 예측에 *ab-initio*, DFT 및 분자모사 방법을 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega and K. E. Gubbins, "Adsorption of water on activated carbons, A molecular simulation study", *J. Phys. Chem.*, **100**, 1189-1196(1996).
2. C. Nguyen and D. D. Do, "A new method for the characterization of porous materials", *Langmuir*, **15**(10), 3608-3615(1999).
3. P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo and A. V. Neimark, "Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms", *Langmuir*, **16**(5), 2311-2320(2000).
4. C. L. McCallum, T. J. Bandosz, S. C. McGrother, E. A. Muller and K. E. Gubbins, "A molecular model for adsorption of water on activated carbon, Comparison of simulation and Experiment", *Langmuir*, **15**, 533-544(1999).
5. A. N. Sakoda, Oka and M. Suzuki, "Adsorption of methane onto activated carbon by a graphite crystal aggregate model", *Fundamentals of Adsorption*, 781-

- 788(1996).
6. F. Stoeckli, A. Guillot, A. M. Slassi and D. Hugi-Cleary, "The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons", *Carbon*, **40**, 383-388(2002).
 7. T. Suzuki, R. Kobori and K. Kaneko, "Grand canonical Monte Carlo simulation-assisted pore-width determination of molecular sieve carbons by use of ambient temperature N₂ adsorption", *Carbon*, **38**, 623-641(2000).
 8. M. J. Sanchez-Montero, C. Herdes, F. Salvador and L. F. Vega, "New insights into absorption isotherm interpretation by a coupled molecular simulation-experimental procedure", *Applied Surface Science*, in press (2005).
 9. D. D. Do and H. D. Do, "GCMC-surface area of carbonaceous materials with N₂ and Ar adsorption as an alternative to the classical BET method", *Carbon*, **43**, 2112-2121(2005).
 10. Tomonori Ohba, Takaomi Suzuki and Katsumi Kaneko, "Relationship between DR-plot and micropore width distribution from GCMC simulation", *Carbon*, **38**, 1879-1902(2000).
 11. James P. Olivier, "Improving the models used for calculating the size distribution of micropore volume of activated carbon from adsorption data", *Carbon*, **36**, 1469-1472(1998).
 12. Norihiko Setoyama, Takaomi Suzuki and Katsumi Kaneko, "Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon", *Carbon*, **36**, 1459-1467(1998).
 13. Alejandro Montoya, Fanor Mondragon, Thanh N. Truong, "CO₂ adsorption on carbonaceous surfaces: a combined experimental and theoretical study", *Carbon*, **41**, 29-39(2003).
 14. Gerald H. Lushington, Cary F. Chabalowski, "Ab initio simulation of physisorption: N₂ on pregraphitic clusters", *Journal of Molecular Structure (Themchem)*, **554**, 221-235(2001).
 15. C. Bertoncini, J. Raffaelli, L. Fassino, H. S. Odetti and E. J. Bottani, "Phenol adsorption on porous and non-porous carbon", *Carbon*, **41**, 1101-1111(2003).
 16. J. F. Espinal, F. Mondragon and T. N. Truong, "Mechanisms for methane and ethane formation in the reaction of hydrogen with carbonaceous materials", *Carbon*, **43**, 1820-1827(2005).
 17. R. O. Jones and O. Gunnarson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689(1989).
 18. A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, "UFF, A full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024-10035(1992).
 19. S. L. Mayo, B. O. Olafson and W. A. Goddard III, "Dreiding, A generic force field for molecular simulations", *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897-8909(1990).
 20. B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan and M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, **4**, 187-217(1983).
 21. G. Herzberg, "Electronic spectra of polyatomic molecules", Van Nostrand Reinhold Company (1966).
 22. C. R. Kim, C. H. Shin, M. W. Seo, J. Y. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee, "Adsorption characteristics of ammonia, hydrogen sulfide and methylmercaptan on activated carbons with different pH", *Journal of the Korea Society of Tobacco Science*, **19**(1), 46-50(1997).
 23. Svetlana Bashkova, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz, "Catalytic properties of activated carbon surface in the process of adsorption/oxidation of methyl mercaptan", *Catalysis Today*, **99**, 323-328 (2005).
 24. W. Adamson, John Wiley & Sons, *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th edition (1982).