

Graphite Carbon에 H₂S, NH₃ 및 CH₃SH의 흡착에 대한 분자모사 연구

신창호^{*} · 김종열 · 이영택 · 김정열 · 김승준¹
KT&G 중앙연구원, ¹한남대학교 화학과
(2003년 6월 2일 접수)

The Molecular Simulation Study for the Adsorption of H₂S, NH₃ and CH₃SH on Graphite Carbon

Chang-Ho Shin^{*}, Jong-Yeol Kim, Young-Taeg Lee, Chung-Ryul Kim and Seung-Joon Kim¹
KT&G Central Research Institute
¹Department of Chemistry, Hannam University
(Received June 2, 2003)

ABSTRACT : The adsorption characteristics of H₂S, NH₃ and CH₃SH on the graphite carbon have been investigated using Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) method with universal force field (UFF) and dreiding force field. Most of the activated carbons used in vapor phase adsorption have the micropore of 6 Å to 20 Å and the specific surface area of ca. 1000 m²/g, as the result of N₂ adsorption by BET method. For the more efficient comparison, the activated carbons have been manipulated with different pore sizes. The adsorption characteristics of H₂S, NH₃ and CH₃SH have been considered at various temperatures and pressures. The adsorption amount using Dreiding force field is predicted to be lower than that using UFF. As the temperature is going to high, 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, NH₃ is barely adsorbed and CH₃SH is preferentially adsorbed on the graphite carbon. Our theoretical result is qualitatively good agreement with the experimental observation. However, there are some quantitative discrepancies depending on the functional groups and pore size distribution on the real activated carbons used in experiment.

Key words : H₂S, NH₃, CH₃SH, molecular simulation, UFF, dreiding, graphite carbon.

공해문제를 유발하는 휘발성 유기 화합물을 제거하기 위한 연구는 지난 수 십년 동안 많은 연구자들에 의하여 수행되어 오고있다. Pope 등은 제올라이트의 일종인 ZSM-5에 benzene, toluene,

및 p-xylene 등이 323.16K의 온도에서 흡착될 때의 자유에너지, 엔탈피, 그리고 엔트로피 등의 열역학적 성질을 측정하였다(Pope 등, 1986). 또한 Talu 등은 ZSM-5와 세공의 크기가 비슷한

*연락처 : 305-805 대전광역시 유성구 신성동 302번지, KT&G 중앙연구원

*Corresponding author : KT&G Central Research Institute, 302 Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

silicalite에 대해 저압(0~1.2kPa)과 고압(0~10kPa)의 조건에서 온도 변화에 따른 벤젠의 흡착경향 차이를 실험하였으며, 1994년에는 silicalite에 대한 benzene과 p-xylene의 흡착 실험을 cyclic volumetric 장치로 연구하였다(Talu 등, 1989, 1994). 이러한 분자체들을 이용한 흡착연구는 인류가 직면한 공해문제와 환경문제를 해결하는데 많은 도움이 되어져 왔으나 실제 흡착이 일어나는 반응경로와 유기화합물의 흡착특성을 설명하는데 부족한 면이 있다. 이러한 문제점을 보완하고 실제 실험결과에 대한 이해와 흡착특성을 파악하기 위해 컴퓨터를 이용한 분자모사(computer molecular simulation)가 최근 들어 많이 사용되고 있는데, 컴퓨터를 이용한 분자모사는 컴퓨터의 CPU 시간에 민감하기 때문에 그 동안 정확한 계산에는 한계가 있었으나, 최근 컴퓨터 분야의 획기적인 발전에 따라 분자모사 결과가 실제 실험결과와 많이 근접해지고 있다.

Snurr 등은 분자모사를 통한 흡착특성을 파악하였다(Snurr 등, 1993). 이들은 lattice 구조를 가진 silicalite에 벤젠-제올라이트, 벤젠-벤젠 사이의 상호작용을 열역학적인 측면에서 기술하였다. 또한 이 물질들에 대한 흡착현상을 Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) 방법으로 예측하였고, 그 결과 silicalite는 ortho와 para 사이에 상전이 가능성이 높고, ortho 보다 para 제올라이트에 대한 벤젠 흡착이 열역학적으로 더 안정하다는 것을 확인하였다(Snurr 등, 1994). 이들의 분자모사 결과는 1986년 Pope 등에 의한 실험적인 결과와 유사함을 알 수 있다. 한편 Lopez등은 Heulandite (HEU) 제올라이트에 대한 휘발성 유기화합물의 선택적인 흡착 특성을 연구하였다. 이들은 실험과 분자모사를 병행하였는데 실험에서는 MFI type의 silicalite와 ZSM-5를 가지고 실험을 하였고, 분자모사에서는 dealuminated HEU를 가지고 미시적인 관점에서 흡착등온선을 얻었다(Lopez 등, 1999). 또한 HEU 제올라이트의 수분함유량(0~4.12%)에 따른 흡착특성과 온도변화(200K, 298K, 400K)에 따른 흡착특성을 연구한 결과 수분이 없는 제올라이트에 질소(N₂)를 흡착시킬 때 micropores 영역에서의 흡착등온선이

Type I 을 따르고 있다고 보고하였다. 제올라이트에 흡착된 화합물의 양은 벤젠, 톨루엔, 그리고 p-xylene 순서로 흡착이 일어났으며, 이 들은 제올라이트가 대기 중에 존재하는 휘발성 유기화합물을 제거하는데 탁월한 성능이 있음을 보고하였다.

Muller 등은 300K에서 평면 활성탄에 four square-well site를 가지는 Lennard-Jones sphere의 물분자를 TPT1 이론을 사용하여 분자모사 하였다. 이 연구에서 물분자와 물분자 사이의 수소결합을 기술하였으며, 세공의 크기에 따른 흡착과 흡착이 일어나는 장소에 따른 영향, 밀도에 따른 흡착량 변화를 압력에 따라 측정하였다(Muller 등, 1996). Nguyen 등은 다양한 세공을 가진 물질의 특징을 연구하기 위해 DFT 방법을 제시하였고, 이 방법은 활성탄에 대한 질소흡착 결과가 매우 신빙성 있음을 보고하였다(Nguyen 등 1999). Ravikovitch 등은 micropores을 가진 활성탄의 세공 특징에 대한 이론적인 접근을 N₂, Ar, 및 CO₂로 특정 온도에서 nonlocal density functional theory (NLDFE)와 validated parameters가 포함된 GCMC 방법으로 활성탄의 세공 특징을 연구하였다(Ravikovitch 등, 2000). 또한 McCallum 등은 평면 활성탄에 물분자 흡착을 실험적인 결과와 분자모사 결과를 보고하였다. 활성탄에 HPLC grade water를 사용하여 BET 방법으로 활성탄의 비표면적을 측정하였다. 질소 흡착은 77K에서 ASAP 2010 비표면적 측정장치를 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 결과 실제 흡착보다 6% 작게 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 물분자가 흡착될

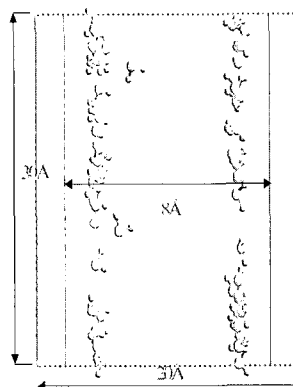
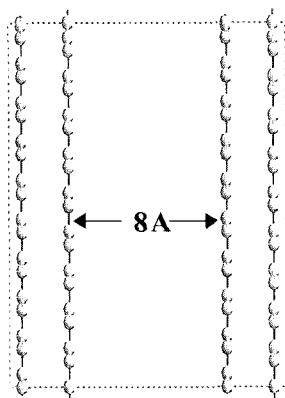
경우에 다른 분자들과 결합을 이루면서 활성화된 부위들을 연결하기 때문에 활성화된 자리의 작용기가 흡착에 크게 영향을 미치는 것으로 판단하였다(McCallum 등, 1999).

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(Sakoda 등, 1996).

본 연구에서는 일반 흑연 평면을 이용한 것으로 기존의 많은 연구에서 사용되고 있는 graphite carbon model의 흡착제를 사용하여 암모니아(NH₃), 황화수소(H₂S) 및 메틸메르캅탄(CH₃SH) 분자의 흡착특성을 분자모사 방법으로 연구하여 흡착제의 세공크기 및 흡착온도와 압력에 따른 흡착용량을 예측하고자 하였으며, 이를 통하여 실제 흡착이 일어나는 메커니즘을 예측하고 또한 유기 화합물의 흡착특성에 관한 실험 결과와 비교, 분석함으로써 보다 효율적인 분자모사 방법을 찾아 보고자 하였다.

재료 및 방법

흡착제와 흡착질 모델 (Adsorbent and Adsorbate Model)



Lattice structure(P₁)
 $a = 20 \text{ \AA}, b = c = 30 \text{ \AA}$
 $a = b = c = 90^\circ$
Density : 1.6089 g/cm³
Volume : 18000 \AA³
Surface area : 1810 \AA²
No. of atoms(C) : 1452 ea

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

흡착제(Adsorbent)

활성탄은 다양한 세공을 가진 물질로 대부분이 미세공(<20Å)을 가지고 있으며 대표적인 비극성 흡착제이다. 분자모사에 사용된 활성탄은 1개의 cell로 이루어진 격자로서 Triclinic 타입의 P₁ symmetry을 가지고 있으며, cell 안에는 1452개의 탄소가 들어 있다. 세공의 크기가 8Å인 경우 $a=20, b=c=30, \alpha=\beta=\gamma=90$, 20Å인 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 8Å과 20Å의 세공크기를 갖는 두 종류의 활성탄을 모델로 선정하였다. graphite carbon구조는 격자 주변에 흡착되는 물질들의 상호작용을 제거하기 위해 구성하였다. 최종적으로 구성된 graphite carbon의 구조와 특성을 아래 Fig. 1에 도시하였다.

흡착질(Adsorbate)

분자모사에서 사용한 흡착질로는 산성, 중성 및 염기성을 갖는 H₂S, CH₃SH 와 NH₃를 이용하였는데 이 유기물질들에 대한 일반적인 화학적 특성과 dipole moment 값을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다.

분자모사 방법 (Molecular Simulation Method)

흡착특성을 연구하기 위하여 통계 열역학적

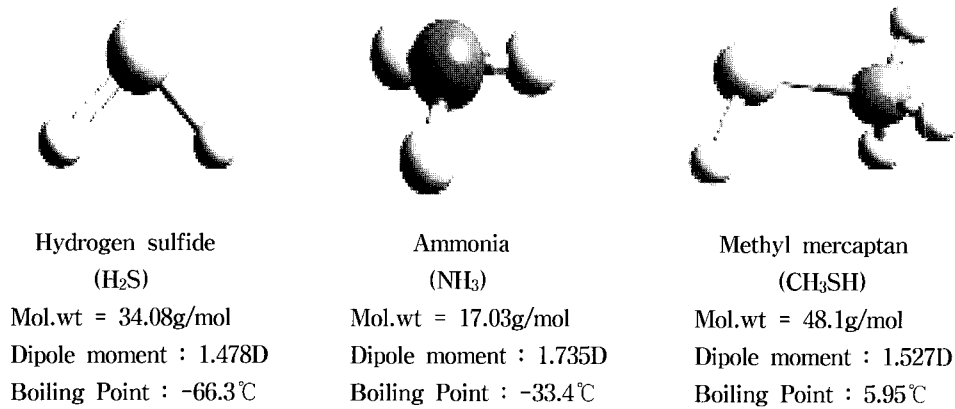


Fig. 2. The optimized structures of adsorbates and physical properties.

방법인 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 방법을 이용하여 흡착제인 활성탄에 흡착 물질로서 암모니아, 황화수소 그리고 메틸머캅탄의 흡착특성을 연구하였다. GCMC 방법은 분자들이 운동하는 동안에 화학퍼텐셜(μ), 온도(T), 그리고 부피(V)를 고정시킴으로서 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) (Rappe 등, 1992) 와 Dreiding force field(Mayo 등, 1990)를 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 사용하였다. 이 방법은 분자의 기하학적 구조와 전기음성도를 이용하여 전하를 계산해 내는 방법으로 양자역학 방

법에 비해서 정확도는 낮지만 bulk 시스템의 다전자계에 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 중요

하게 작용되는 시스템에서는 정확도가 떨어진다 는 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 주게인 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 주게(D), 수소(H), 수소 받게(A) 사이의 결합 각도이고, R_{DA} 는 수소 주게와 받게 원자 사이의 거리(Å)를 의미하며 이를 Fig. 3에 도시하였다. D_{hb} 와 R_{hb} 는 할당된 전하에 의존한다. (Brooks 등, 1983)

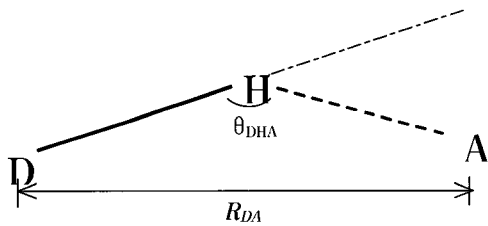


Fig. 3. The parameters of hydrogen bonding potential.

본 연구에 사용된 프로그램은 Cerius2-4.0 Sorption module이며 Silicon Graphics O2 workstation으로 계산을 수행하였다.

결과 및 고찰

힘장(Force Field)의 영향

일반적으로 유기 및 무기물에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있는 힘장은 UFF와 Dreiding 이며, 본 분자모사 연구에서는 두가지 힘장을 사용하여 8 Å크기의 graphite carbon에 대한 유기분자들의 흡착량을 예측하고 실험적 결과와 비교한 후 실험값에 가장 근접한 힘장을 선정하고자 하였다. UFF는 원자가 에너지 항과 비결합 에너지항으로 표현할 수 있는데 원자가 에너지 항은 Harmonic oscillator와 Morse함수로 기술된 결합과 퍼텐셜 에너지 함수를 이용한 결합각, 비틀림, 반전 등의 항으로 기술되어 있고, 비결합 에너지 항은 물리 흡착에 많은 영향을 미치는 반데르발스 힘과 정전기적 인력으로 기술되어 있다. Dreiding의 경우 비결합 에너지 항에 수소결합이 기술되어 있어 질소, 산소, 불소가 포함되어 있는 흡착물질에 UFF를 사용하는 것보다 더 정확한 값을 기술할 수 있다.

Graphite carbon의 경우 탄소로만 이루어진 평면이므로 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 비결합성 상호작용을 계산하는 인자들의 차이에 의한 것으로 판단된다. Graphite carbon에 대한 암모니아, 황화수소 및 메틸머캅탄의 breakthrough curve 실험결과는 메틸머캅탄과 황화수소, 암모니아의 경우 각각 165mg/g, 39.9mg/g, 1.6mg/g(Kim 등, 1997)이고, 본 연구에서 예측한 값은 298K와 50kPa의 압력에서 UFF의 경우 512.1mg/g, 140.9mg/g, 14.5mg/g 이었으며, Dreiding force field는 425.1mg/g, 28.3mg/g, 2.03mg/g으로 Dreiding을 적용하여 예측한 값이 더 근접하게 나타났다. 그러나 graphite carbon에 대한 유기분자들의 흡착은 두 힘장 모두 CH₃SH > H₂S > NH₃의 순서로 같은 경향을 나타내었다. 실제 분자모사의 결과가 실험 값과 정량적으로 차이가 나는 원인은 활성탄의 세공 표면에는 각종 작용기가

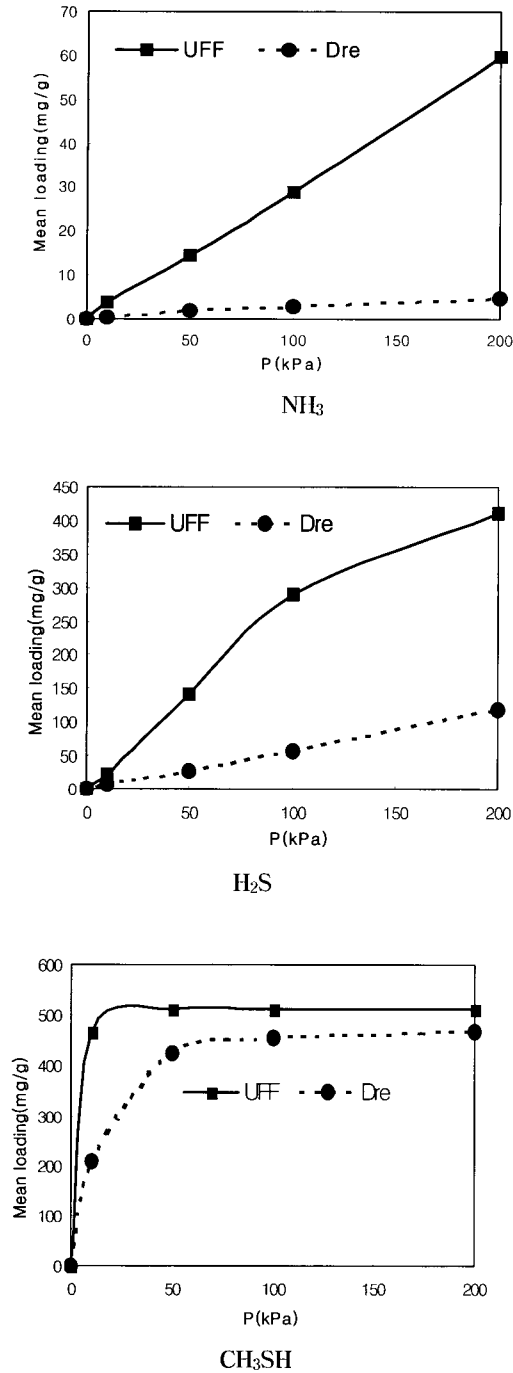


Fig. 4. Adsorption isotherms for organic compounds on graphite carbon at 298K.

(Using UFF and Dreiding force fields)

결합되어 있고, 다양한 크기 및 형태의 세공이 분포되어 있으며, 표면의 산도 및 극성도 등에 따라 흡착량이 좌우된다. 그러나 분자모사에서는 탄소만으로 구성된 graphite carbon 구조를 사용하였고, 세공크기를 8Å와 20Å으로만 가정하여 예측하였기 때문에 판단된다.

세공크기의 영향

활성탄은 다양한 세공분포와 표면 관능기를 가지고 있지만, 본 분자모사에서는 미세공 영역에 포함된 크기인 8Å와 20Å의 세공을 갖는 graphite carbon 구조를 선택하여 예측하였다. Fig. 5에는 세공크기별 graphite carbon 구조에 온도 및 압력에 따라 황화수소를 흡착시킨 결과를 그림으로 나타내었다. 200K와 50kPa의 압력에서 예측한 경우 끓는점이 -66.3°C이고 극성도가 가장 낮아 탄소와의 친화도가 높은 황화수소가 세공 내로 급격히 응축하여 대부분의 세공 표면이 흡착질로 채워지므로 높은 흡착량을 나타내었으며, 50kPa 이상 200kPa의 압력 범위에서는 압력 증가에 따른 흡착량의 변화가 적은 것으로 나타났다. 이는 흡착등온선의 여러 가지 형태중 미세공을 가지고 있는 제올라이트나 활성탄에 질소를 흡착시킬 경우 나타나는 전형적인 Type I의 형태를 띄고 있다(Adamson, 1982). 또한 20Å 크기의 세공에서는 8Å보다 황화수소의 흡착량이 적게 나타났으나, 그 차이는 크지 않았으며, 298K와 400K의 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 1.735D로 가장 큰 극성을 나타내는 암모니아는 8Å의 세공크기 보다 20Å에서 압력이 높아짐에 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 응축

Graphite Carbon에 H₂S, NH₃ 및 CH₃SH의 흡착에 대한 분자모사 연구

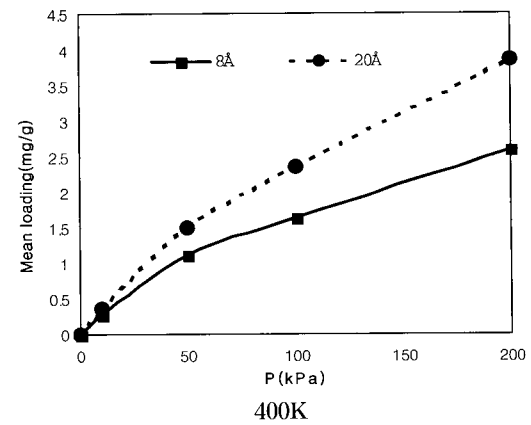
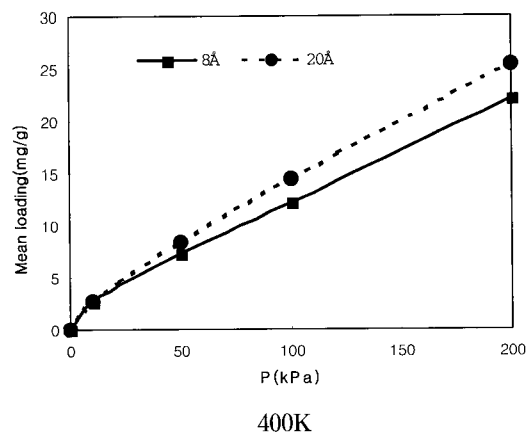
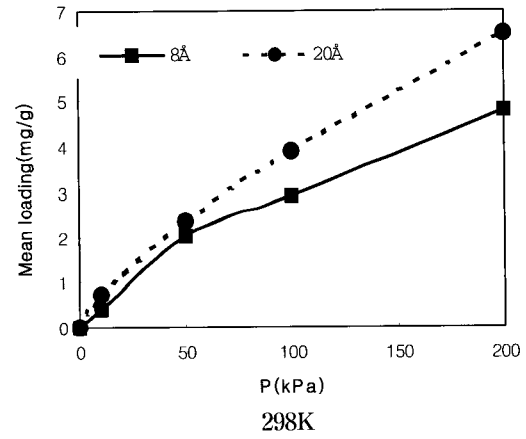
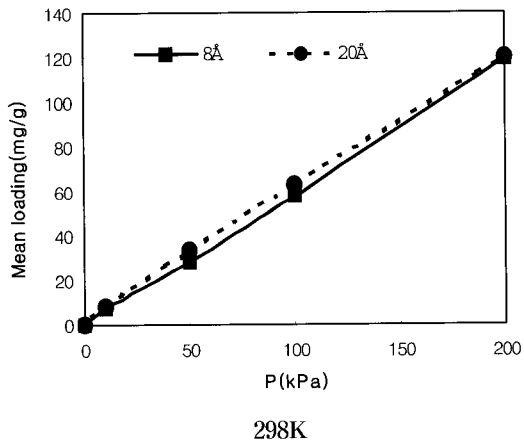
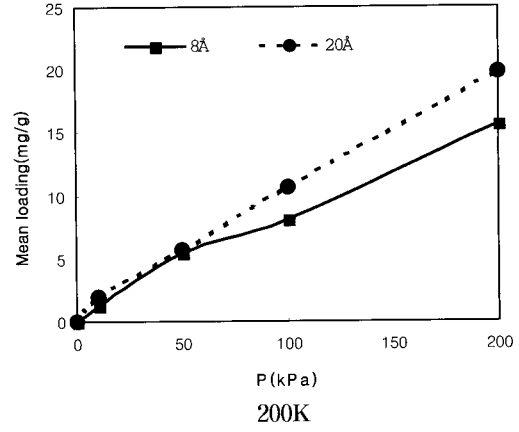
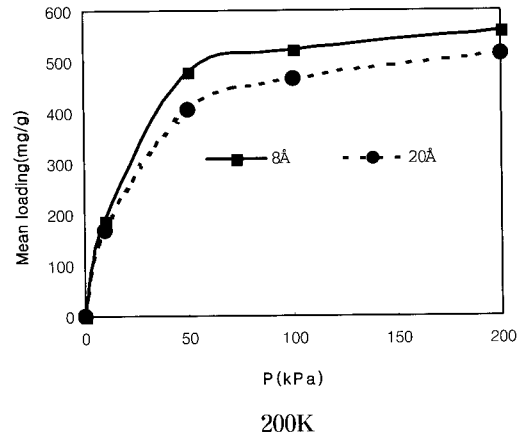


Fig. 5. Adsorption isotherms for H₂S on graphite carbon at different pore sizes.

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

되는 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 100kPa의 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 흡착질들의 응축에 의한 세공 채움(Pore filling)현상이 발생하여 흡착량이 증가하는 Type II 형태의 흡착등온선을 나타내고 있다. 그러나 메틸머캅탄의 끓는점 5.95°C 이상인 298K와 400K에서는 8Å과 20Å의 세공크기 간에는 큰 차이가 발생하지 않았다. 특히 298K, 20Å 세공크기의 경우 200K, 100kPa이상에서 나타난 세공 채움 현상은 발생하지 않았으나, 낮은 압력에서도 메틸머캅탄 입자들이 세공 표면에 응축하는 Type I의 흡착형태를 나타내고 있다. 이는 메틸머캅탄의 끓는점이 높고 극성도가 낮음으로 graphite carbon을 구성하는 탄소와의 친화도가 강하고, 흡착온도와 끓는점과의 차이가 크지 않기 때문으로 판단된다. 그러나 온도가 400K로 증가함에 따라 분자의 운동에너지가 증가함으로 인해 압력 및 흡착질과 흡착제간의 친화도에 의한 흡착 외에 응축에 의한 세공 채움 현상은 발생하지 않는 것으로 예측되었다.

세공의 크기에 따른 흡착량 변화는 높은 압력에서 세공의 크기가 증가할 수록 흡착되는 흡착질들의 양은 증가하였고, 극성도가 큰 암모니아를 제외한 황화수소와 메틸머캅탄의 경우 낮은 온도와 압력에서 대부분의 흡착이 이루어지는 것을 알 수 있다. 특히 메틸머캅탄의 경우 298K에서도 Type I의 흡착특성을 나타내었으며, 이는 끓는점이 다른 두 흡착질에 비해 높고, graphite carbon과 분자간의 친화력이 강하기 때문으로 예측된다.

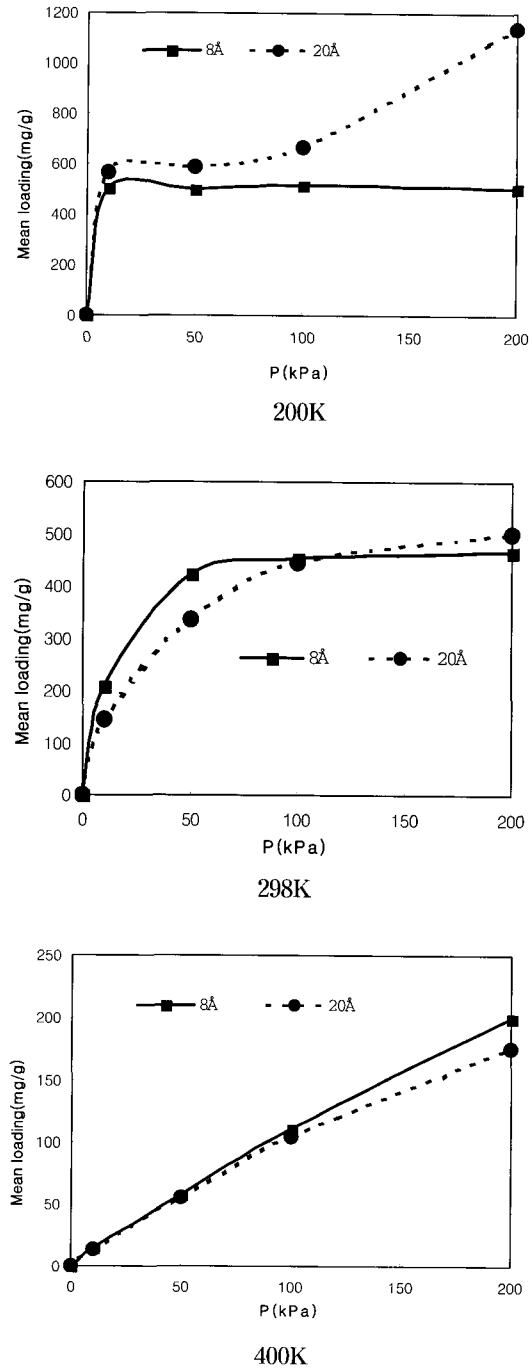


Fig. 7. Adsorption isotherms for CH₃SH on graphite carbon at different pore sizes.

Graphite Carbon에 H₂S, NH₃ 및 CH₃SH의 흡착에 대한 분자모사 연구

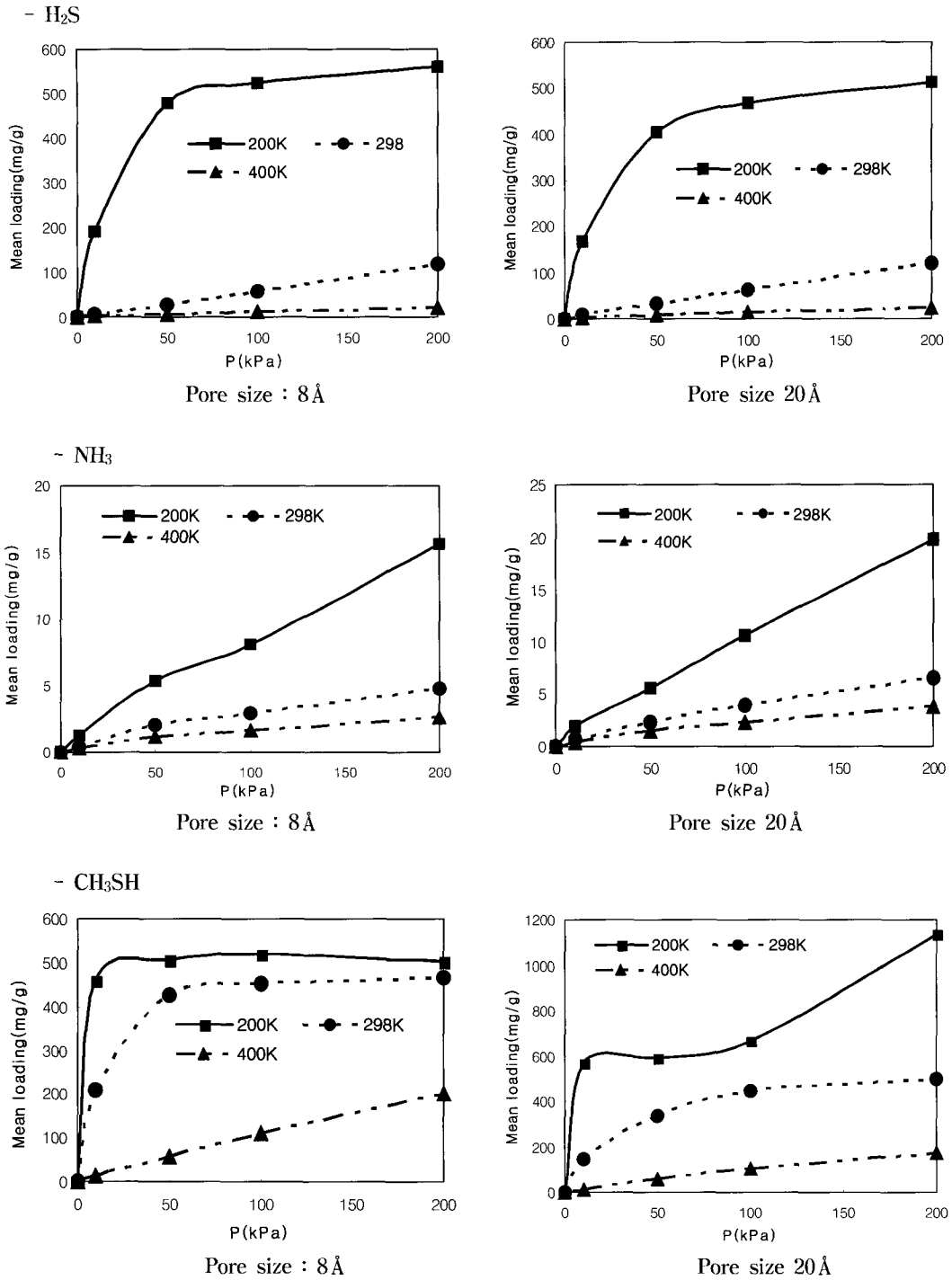


Fig. 8. Adsorption isotherms for organic compounds on graphite carbon at three different temperature.

온도별 흡착질들의 흡착패턴 비교

Fig. 8은 세공크기 8Å과 20Å의 graphite carbon에 온도별로 흡착질들을 흡착시킨 결과를 도시하였다. 황화수소의 경우 끓는점이 -66.3℃로 매우 낮고 분자간의 친화력이 가장 낮으나, 세가지 흡착질중 가장 비극성적인 특성이 있으므로 graphite carbon과의 친화도가 강하여 끓는점 보다 약간 낮은 200K 에서도 낮은 압력하에서 대부분의 흡착이 발생하는 Type I의 형태를 나타내고 있다. 그러나 온도가 298K와 400K로 증가함에 따라 분자간의 친화도가 약해지고 분자의 운동에너지가 증가하므로 흡착량이 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 20Å도 8Å과 비슷한 형태의 흡착 특성을 나타내고 있다.

암모니아는 분자크기도 작고, 끓는점이 -33.4℃이며, 분자간의 친화도도 황화수소 보다 크지만 200K의 낮은 온도에서도 흡착량이 적은 것은 분자의 극성도가 가장 크므로 비극성 탄소로 구성된 graphite carbon과의 친화도가 약하기 때문으로 판단된다. 그외 298K와 400K에서의 흡착형태와 흡착량은 온도가 증가할수록 감소하는 경향이었고 단지 세공크기와 압력이 증가함에 따라 증가하는 경향이였다.

메틸머캅탄의 온도별 흡착경향을 살펴보면 끓는점이 5.95℃로 세 종류의 흡착질 중에 가장 높아 분자간 친화력이 높고, 분자크기가 가장 크므로 낮은 온도인 200K 뿐만 아니라 끓는점 보다 19℃ 높은 298K의 온도에서도 낮은 압력에서 대부분의 흡착이 발생하는 Type I 형태의 흡착등온선을 나타내고 있다. 그러나 400K에서는 온도가 높으므로 다른 두 흡착질과 같이 분자간의 친화도가 낮아지고 운동에너지가 높아지므로 압력에 따라서는 흡착량이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 동일 온도에서 세공크기에 따른 흡착 형태는 유사하였고, 흡착량만 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 결과적으로 전체적인 흡착량을 비교하여 볼 때 메틸머캅탄이 다른 분자들에 비해 큰 것은 세 가지 흡착질 중 끓는점이 가장 높아 분자간의 친화력이 강하며, 극성도가 낮고 메틸그룹이 전자주개 역할을 하여 황화수소에 있는 황보다 메틸머캅탄에 있는 황이 전자가 풍부해 짐으

로 graphite carbon을 구성하는 탄소와의 정전기적 상호작용이 강하기 때문으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 GCMC 분자모사 방법으로 UFF와 Dreiding 힘장을 이용하여 200K, 298K, 400K의 온도와 0~200kPa의 압력범위에서 탄소계 흡착제인 graphite carbon에 대해 유기 증기상 물질인 NH₃, H₂S 및 CH₃SH 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. 이 중에 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 세 가지 흡착질 중에 가장 큰 극성도를 갖는 작은 쌍극자 형태의 분자이므로 비극성 흡착제인 활성탄이나 graphite carbon에 대한 흡착능이 극히 낮은 것으로 판단할 수 있다.

Dreiding 힘장을 사용하여 298K의 온도에서 예측한 메틸머캅탄과 황화수소 및 암모니아의 흡착량은 각각 425.1mg/g, 28.3mg/g, 2.03mg/g으로 예측되었다. 이는 실제 활성탄 흡착실험 결과인 165.0mg/g, 39.9mg/g, 1.6mg/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 분자모사 방법을 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- Adamson, W. (1982) Physical Chemistry of Surfaces. 4th edition, John Wiley & Sons, New York.
- Brooks, B. R., R. E. Brucocoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan and M. Karplus (1983) *J. Comput. Chem.* 4 ; 187-217.
- Kim, C. R., C. H. Shin, M. W. Seo, J. Y. Kim, Y. H. Kim and K. H. Lee (1997) 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.
- Lopez, G. E., M. M. Laboy and I. Santiago (1999) Computing adsorption isotherms for benzene, toluene, and *p*-Xylene in heulandite Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 ; 4938-4945.
- Mayo, S. L., B. O. Olafson and W. A. Goddard III (1990) Dreiding ; A generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.* 94 ; 8897-8909.
- McCallum, C. L., T. J. Bandosz, S. C. McGrother, E. A. Muller and K. E. Gubbins (1999) A molecular model for adsorption of water on activated carbon ; Comparison of simulation and Experiment. *Langmuir* 15 ; 533-544.
- Muller, E. A., L. F. Rull, L. F. Vega, and K. E. Gubbins (1996) Adsorption of water on activated carbons ; A molecular simulation study. *J. Phys. Chem.* 100 ; 1189-1196.
- Nguyen, C. and D. D. Do (1999) A new method for the characterization of porous materials. *Langmuir* 15(10) ; 3608-3615.
- Pope, C. G. (1986) Sorption of benzene, toluene, and *p*-xylene on silicalite and H-ZSM-5. *J. Phys. Chem.* 90 ; 835.
- Rappe, A. K., C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff (1992) UFF, A full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.* 114 ; 10024-10035.
- Ravikovitch, P. I., A. Vishnyakov, R. Russo and A. V. Neimark (2000) Unified approach to pore size characterization of microporous carbonaceous materials from N₂, Ar, and CO₂ adsorption isotherms. *Langmuir* 16(5) ; 2311-2320.
- Sakoda, A., N. Oka and M. Suzuki (1996) Adsorption of methane onto activated carbon by a graphite crystal aggregate model. *Fundamentals of Adsorption* 781-788.
- Snurr, Q., A. Bell and D. Theodoru (1993) Prediction of adsorption of aromatic hydrocarbons in silicalite from Grand Canonical Monte Carlo Simulations with biased insertions. *J. Phys. Chem.* 97(51) ; 137-142.
- Snurr, Q. and A. Bell (1994) Prediction of adsorption thermodynamics of benzene in silicalite. *J. Phys. Chem.* 98(19) ; 5111.
- Talu, O., G. D. Hayhurst and C. Guo (1989) Heterogeneous adsorption equilibria with comparable molecule and pore sizes. *J. Phys. Chem.* 93 ; 7294.
- Talu, O. and G. D. Hayhurst (1989) Phase transition and structural heterogeneity ; benzene adsorption on silicalite. *AIChE J.* 35(4) ; 573.
- Talu, O. and Li (1994) Adsorption equilibrium of benzene-*p*-xylene vapor mixture on silicalite. *J. Chem. Eng. Sci.* 49(2) ; 189-197.