

몬테칼로 방법을 이용한 활성탄소에 대한 메탄과 에탄의 흡착평형 예측에 관한 연구

김대규 · 금경호* · 서양곤†

경상대학교 응용화학공학부/생산기술연구소, *환경보전학과
(2001년 4월 3일 접수, 2001년 5월 14일 채택)

Prediction of Adsorption Equilibria of Methane and Ethane onto Activated Carbon by Monte Carlo Method

Dae-Kyu Kim, Gyoung-Ho Kum* and Yang-Gon Seo†

Division of Applied Chemical Engineering/RIIT, *Department of Environmental Protection
Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received 3 April 2001; accepted 14 May 2001)

요 약

Slit 모양의 기공을 가지는 활성탄소 중에 메탄과 에탄의 흡착평형을 Grand Canonical 몬테칼로 방법을 이용하여 연구하였다. 총 흡착평형(total adsorption equilibria)을 계산하기 위해 흡착제의 기공크기분포와 표면적을 고려한 흡착 적분식을 사용하였다. 메탄의 경우 계산된 평형흡착량은 실험에 의한 흡착량과 잘 일치하였고, 에탄의 경우는 에탄 분자의 크기와 기공의 network으로 인하여 실험값과 차이를 보였다. 기공 내에서의 density profile과 snapshot을 관찰한 결과 흡착량은 기공 폭에 크게 의존하였으며, 이에 따라 기공에서의 흡착층의 수와 에탄의 배치방향이 결정되었다.

Abstract – The adsorption equilibria of methane and ethane on a slit-shape pore of an activated carbon were studied by using a Grand Canonical Monte Carlo method. To calculate the total adsorption equilibria, the adsorption integral equation was used and its calculation based on pore size distribution and surface area of adsorbents. The calculation results of methane were in good agreement with experimental data. The predictions of ethane, however, were in poor agreement with experimental data because of molecular size of ethane and the pore network. Total adsorption equilibria in slit-shape pores were a strong function of the pore width, which determined both the number of adsorbate layers in the pore and the orientation of ethane through density profiles and snapshots in the pore.

Key words: Adsorption Equilibria, Slit-Shape Pore, Grand Canonical Monte Carlo, Activated Carbon

1. 서 론

혼합물로부터 순수한 물질을 얻는 분리과정은 기술적으로 어렵거나 많은 비용이 소요되기 때문에 화학공업에서 전체 제품 생산비 가운데 높은 비중을 차지하고 있다. 흡착은 다른 분리기술(예를 들면 증류분리)에 비해 적은 에너지를 이용하고 보다 원만한 조건에서 사용할 수 있는 분리기술 가운데 하나이다[1]. 흡착 현상의 이용은 1960년대 초까지는 공기 및 공장 배기가스의 정제에 한정되어 왔었다. 그러나 합성제올라이트의 개발과 압력순환식 흡착공정(pressure swing adsorption, PSA)의 개발에 따라 흡착은 화학 및 석유화학 공업에 있어 중요한 기체 분리공정 가운데 하나가 되었다. 그 후 새로운 흡착제의 개발 즉 분자체 탄소와 공정 사이클의 개선에 의해 공업적 분리공정에서의 중요성이 증가하게 되었고, 높은 효율을 가지거나 또는 새롭게 개발된 흡

착제는 새로운 분리공정에 이용할 수 있거나 기존의 분리공정을 더 경제적으로 만들 수 있게 되었다.

흡착제의 선정과 흡착 분리공정을 설계하는데 가장 중요하며 기초가 되는 것이 흡착평형등온선이다. 보다 정확한 공정설계를 위해서는 조작 압력 및 온도 범위 내에서 기체 혼합물 중 모든 성분들의 평형등온선들이 고려되어야 한다. 지금까지 순수 기체에 대한 실험적 흡착 등온선은 통상 5가지 형태로 구별되며[2], 서로 다른 형의 등온선을 해석하기 위하여 많은 이론과 모형들이 개발되었다. 단일 성분계의 평형흡착량은 실험을 통하여 쉽게 측정될 수 있으며, Langmuir 등온선과 Freundlich 등온선 등과 같은 기존의 흡착등온식을 이용하여 간단하게 나타낼 수 있다. 그러나 많은 흡착질이 공존하는 다성분계의 해석을 위하여 흡착제 및 흡착질의 특성과 상호작용 등에 따라 다양한 형태의 등온선을 선택하여야 할 뿐만 아니라 정확성을 확보하지 못하는 어려움이 있었다.

열역학 기초에 의해 유도된 이상 흡착용액 이론(Ideal Adsorbed Solution Theory, IAST)[3]과 빈자리 용액 이론(Vacancy Solution Theory, VST)[4]

†E-mail: ygseo@nongae.gsnu.ac.kr

은 지난 수 십 년간 다양한 흡착제-흡착질계의 평형량의 예측에 이용되어 왔다. 흡착제의 불균일성을 고려하지 않은 많은 이론들은 흡착질의 크기 및 극성이 크게 다르거나 불균일한 흡착제의 경우, 다성분 흡착평형을 쉽게 설명하지 못하는 단점이 있었다.

규칙적인 기공 모양에서 흡착 계산을 위하여 사용된 통계역학적 방법은 밀도함수이론(Density Function Theory, DFT)이었다[5]. 이 방법은 흡착 분자들 사이의 상호작용을 단순화함으로써 기공 내 흡착질의 흡착을 근사적으로 나타내는 계산적으로 가장 빠른 경로를 제공하고 있다. 그러나 오늘날의 computer의 발전은 보다 많은 흡착에 관한 정보를 제공하여 주고 있으며 조금 더 복잡한 기공 모양의 흡착 문제에도 쉽게 적용할 수 있는 molecular simulation을 대안 기술로 가능하게 하였다. 비록 molecular simulation이 DFT 계산보다 느리다 할지라도 선택된 기공 모델에서의 어떤 특별한 흡착질에 대한 흡착등온선은 각각 온도에 대하여 단지 한번씩만 결정하면 되기 때문에 선호되는 방법이다. 예를 들면 주어진 온도에서 slit 모양의 기공을 가지는 탄소 흡착제에 대한 메탄의 흡착이 결정되었다면, 이 흡착량은 다른 많은 미세 기공 분포를 가지는 탄소계 흡착제의 흡착량을 결정하는데 사용할 수 있다. 이런 이점을 고려한다면 molecular simulation 법은 보다 정확한 흡착등온선을 얻을 수 있는 매우 효과적인 연구가 될 것이다.

Molecular simulation 기술은 1970년대 중반부터 흡착 문제 연구에 적용되어 왔다. 흡착 문제에 가장 폭넓게 사용되는 molecular simulation은 Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) 방법이다. 이 simulation은 알고 있는 온도와 압력에서 sampling된 분자 배치에 의한 기공 모델내의 평균 분자수를 계산한다. Rowley 등[6]은 평판형 동질(homogeneous) 고체 표면에 대한 물리적 흡착 연구에 GCMC 방법을 사용하였다. 그 후 다공성 물체에서 흡착에 대한 많은 연구[7-10]들이 이루어졌다.

기존의 연구들은 흡착제의 다른 제조 과정에서 나타날 수 있는 기공 크기분포(pore size distribution)와 다른 표면적을 고려하지 않음으로써 보다 정확한 흡착량을 계산할 수 없었다. 따라서 보다 정확한 흡착등온선을 예측하기 위해서는 기공크기분포와 표면적 등 흡착제의 물리적 특성을 고려해 주어야 한다. 최근에는 비로소 흡착 문제에서 흡착제의 기공크기분포에 대해 관심을 가지기 시작하였다[11-12]. 따라서 본 연구의 목적은 분자 수준의 정보, 기공크기분포와 표면적 등 흡착제의 물리적 특성치로부터 GCMC 방법에 의해 흡착량을 계산하고, 발표된 실험적으로 구한 흡착량과 비교하여 보다 개선된 흡착 모델을 제시하는 것이다. 이를 위해 흡착제로는 활성탄소를 선택하였고 흡착질은 메탄과 에탄을 선택하였다.

2. 계산 방법

활성탄과 분자체 탄소는 공기 정제 등에서 필요한 엄격한 예비 탈수를 하지 않고 분리 및 정제 공정을 시행하는데 사용할 수 있는 유일한 상용 흡착제이고, 크고 개방된 내부 표면 때문에 다른 흡착제보다 더 많은 비극성 및 약극성 유기분자들을 흡착할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 활성탄소 상의 흡착열 또는 결합세기는 일반적으로 다른 흡착제 보다 낮아서 흡착 분자들의 탈착이 더 쉽고, 흡착제 재생을 위한 에너지 소요는 낮아진다[1]. 그리고 활성탄소의 구조적 특성으로 인하여 활성탄소에서의 모델 흡착 연구는 기공의 기하학적 구조에 있어 무한 slit 형태의 기공이 사용되어져 왔다[7-9]. 본 연구에서의 활성탄소의 기공모델은 Fig. 1과 같이 평행한 탄소 원자 층(layer)들이 사이의 slit 모양의 기공으로 표현하였다. 기공의 폭, H는 탄소원자 중심과 그에 대응하는 반대편 벽의 탄소 원자 중심까지의 거리이며, 물리적 기공크기(physical pore size)로 정의된다. x와 y의 방향은 periodic boundary를 적용하였고, periodic box의 길이는 메탄 분자의 15배에 해당하는 57.15 Å으로 하였다. 이 simulation box는 낮은 압력을 제외하고 본 연구의

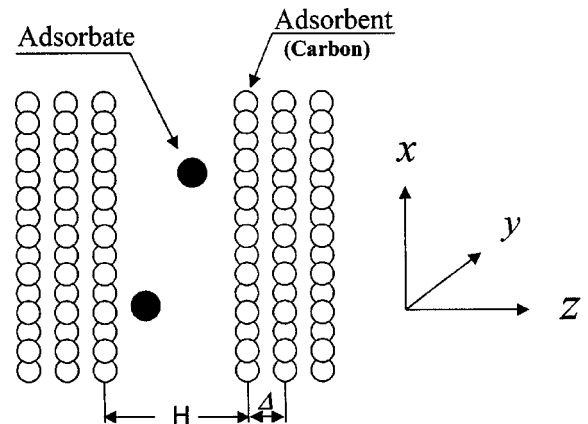


Fig. 1. A schematic representation of the pore model used in the adsorption simulation.

범위에서 100-500개의 분자들을 포함한다.

메탄은 수소에 의해 둘러싸여져 있는 하나의 탄소 원자로 정사면체(tetrahedral)를 구성한다. 이 구조는 네 개의 대칭축을 가지고 비극성의 분자이므로 구형(spherical)의 Lennard-Jones(LJ) 분자로 모델화할 수 있는 이유가 된다. 한편 에탄은 수소에 의한 두 개의 정사면체형 탄소 원자와 하나의 대칭축을 가지므로 에탄을 두 원자 LJ 분자 즉 메틸기가 하나의 구형 원자로 된 아령형태의 분자로 나타내었다.

거리 r 만큼 떨어져 있는 기체 분자 i와 j사이의 상호작용을 묘사하기 위해 12-6 Lennard-Jones potential 함수 ϕ_{ij} 를 사용하였다.

$$\phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left\{ \frac{\sigma_{ij}}{r} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_{ij}}{r} \right\}^6 \right] \quad (1)$$

여기서 ϵ_{ij} 와 σ_{ij} 는 potential 매개변수를 나타낸다.

기체 분자와 기공 표면을 구성하는 탄소 원자들 사이의 상호작용은 Steele[13]이 제안한 10-4-3 potential 식을 사용하였으며 식 (2)와 같다.

$$\phi_{is}(Z) = 2\pi\epsilon_{is}\rho_s\sigma_{is}^2\Delta \left[\frac{2}{5} \left\{ \frac{\sigma_{is}}{Z} \right\}^{10} - \left\{ \frac{\sigma_{is}}{Z} \right\}^4 - \frac{\sigma_{is}^4}{3\Delta(Z+0.61\Delta)^3} \right] \quad (2)$$

여기서 Z는 기공 표면을 형성하는 탄소 원자들의 중심 layer로부터 기체 분자까지의 직선거리, ρ_s 는 활성탄소의 단위 부피당 탄소 원자 수($0.114/\text{\AA}^3$) 그리고 Δ 는 이웃한 탄소원자 층들 사이의 거리(3.35 \AA)를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 각 성분의 매개 변수들은 Table 1에 나타내었다. 한편 혼합성분에 대한 cross parameter는 식 (3)의 Lorentz-Berthelot rule에 따라 계산되었다.

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2} \quad (3)$$

위의 식 (1)과 (2)로부터 기공표면에서 Z 거리 떨어져 있는 기체 분자에 대한 total potential energy, $\Phi_i(Z)$ 는 다음과 같이 식 (4)로 표시할 수 있다.

Table 1. Lennard-Jones parameters used in this work

	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon/k(K)$	Bond length(\AA)	Reference
Carbon	3.40	28.0		[13]
Methane	3.81	148.2		[14]
Ethane	3.51	139.8	2.35	[15]

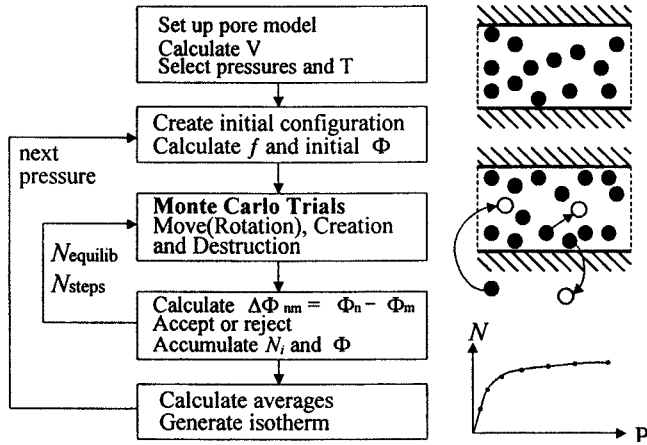


Fig. 2. A flow chart illustrating the important features of a Monte Carlo algorithm for adsorption simulation.

$$\Phi_i(Z) = \sum_j \phi_{ij}(r) + \phi_{is}(Z) + \phi_{is}(H-Z) \quad (4)$$

흡착에 관련한 문제에 가장 널리 적용되는 molecular simulation은 GCMC방법이다. 이 방법은 흡착하는 기체에 대한 일정한 chemical potential(μ), 기공부피(V)와 온도(T)에서 grand canonical ensemble을 묘사하는 전형적인 통계역학에 기초를 두고 있다. 흡착을 묘사하기 위한 GCMC의 알고리즘을 간단히 Fig. 2에 나타내었다.

Simulation은 먼저 slit 모양의 기공 모델을 세운 다음 10개의 분자를 기공 모델 내에 무작위로 배치시킨다. 초기 배치에 대한 total potential 에너지를 식 (4)를 사용하여 계산한다. 다음 단계로 초기 배치에서 move, creation 그리고 destruction을 포함한 Monte Carlo trials를 수행한다.

Move 단계에서는 기공 내에 존재하는 분자 하나를 무작위로 선택하여 최대 움직임 거리(maximum displacement) 내에서 임의의 위치로 이동한다. 처음의 위치와 새로운 위치에서의 potential 에너지 차를 구하고 move의 허락과 거절을 결정하기 위해서 확률, p_{move} 를 계산한다.

$$p_{move} = \min\{1, \exp(-\Delta\Phi/\chi_B T)\} \quad (5)$$

여기서 χ_B 는 Boltzmann 상수를 나타낸다. 만약 p_{move} 가 1이 된다면, 즉 새로운 위치에서의 potential 에너지가 처음 위치에서의 potential 에너지보다 낮을 경우 move는 무조건 허락이 되어지고 새로운 배치가 허락된다. 만약 p_{move} 가 1보다 작다면 0과 1 사이의 random number를 택하고 p_{move} 와 비교하여 random number가 확률보다 작다면 move는 허락되어지고 새로운 배치가 되며, random number가 확률보다 크다면 move는 거절되어 처음의 상태로 되돌아간다. Move 단계에서 에탄과 같은 구형이 아닌 분자는 새로운 위치로의 이동 즉시 rotation 과정을 동시에 실시한다. 이 rotation은 Allen과 Tildesley[16]에서 제안된 알고리즘에 따라 수행되었다.

Creation 단계에서는 새로운 분자 하나를 기공내의 임의의 위치에 생성시킨다. 새로운 배치의 potential 에너지 차를 구하고, creation에 대한 확률을 계산하여 move 단계와 같은 방법으로 허락과 거절을 결정한다.

$$p_{creat} = \min\left\{1, \frac{1}{N_i + 1} \frac{f_i V}{\chi_B T} \exp(-\Delta\Phi/\chi_B T)\right\} \quad (6)$$

여기서 N_i 는 creation 시행 전의 분자수, f_i 는 fugacity 그리고 v 는 기공의 부피를 나타낸다. 본 연구에서 기체 분자들의 fugacity는 Peng-Robinson 식[17]에 의하여 구하였다. Table 2에 Peng-Robinson 식에

Table 2. Critical constants used in the Peng-Robinson equation of state

Parameter	Methane	Ethane
Critical temperature	190.6 K	305.4 K
Critical pressure	4.60 MPa	4.88 MPa
Accentricity factor	0.008	0.098

Parameters from Sandler[17]

사용된 변수들을 정리하였다.

만일 creation이 허락된다면 새로운 분자는 기공 내에 그대로 남아있고, creation이 거절된다면 새로운 분자는 기공 내에서 제거되어 이전의 배치로 되돌아간다.

Destruction 단계에서는 기공 내에 존재하는 분자 하나를 무작위로 선택하여 삭제하고, 새로운 배치에 대한 potential 에너지 차를 구하고 destruction에 대한 확률을 계산하여 같은 방법으로 허락과 거절을 결정한다.

$$p_{destr} = \min\left\{1, \frac{N_i \chi_B T}{f_i V} \exp(-\Delta\Phi/\chi_B T)\right\} \quad (7)$$

여기서 N_i 는 destruction 시행 전의 분자 수이다. 만약 destruction이 허락된다면 영구적으로 분자는 삭제되고, 거절된다면 삭제된 분자는 회복되어 이전의 배치로 되돌아간다.

흡착계의 미시적 가역성(microscopic reversibility)을 유지하기 위해서는 creation 단계와 destruction 단계는 같은 수의 시행이 요구되고, creation과 destruction에 대한 move 단계의 비율에는 제한이 없다. 본 연구에서는 이들 세 단계를 무작위 순서로 선택하였으며, 평균적으로 같은 비율로 선택되게 하였다.

전 simulation 과정에서 초기의 무작위성을 배제하기 위하여 처음 500,000 cycle은 버리고, 다음 2,000,000 cycle 동안 수행한 평균값을 취하여 주어진 온도와 압력의 평형 흡착량으로 하였다. 본 연구에서 GCMC는 FORTRAN 언어로 개발되었으며, 다른 연구자[18]에 의해 C 언어로 개발된 결과와 비교하여 같은 크기의 simulation box와 같은 변수를 사용하였을 경우 상대오차가 1.0% 이내 임을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

온도 298 K에서 다양한 기공 폭, $H/\sigma_{CH_4} = 1.6-8$ 과 압력범위 1-30 bar에 대해 기공 모델에서 순수 메탄과 에탄의 계산된 흡착등온선을 Fig. 3과 4에 나타내었다. 본 연구에서 온도는 298 K로 일정하게 유지하였다. 흡착에서 기체 분자와 기공 표면과의 강한 상호작용이 존재하기 때문에 비록 압력이 낮더라도 작은 기공에서는 매우 빠르게 기체 분자들이 채워진다. 이런 경향은 특히 메탄보다 더 강하게 기공 벽과 흡착되는 에탄의 경우 발견할 수 있다. 활성탄소로의 메탄의 흡착에 대한 전반적인 경향은 압력이 증가함에 따라 급격히 증가하다가 완만한 증가의 경향을 보인다. 이것은 메탄이 기공 내에서 대부분 단분자층 흡착이 일어나는 것을 의미하며 일반적인 물리적 흡착에서 자주 일어나는 현상이다. 반면 에탄의 흡착등온선은 작은 기공에서는 메탄의 경향과 흡사하나 H/σ_{CH_4} 가 6에서 8사이의 비교적 큰 기공에서는 S형 흡착등온선이 나타난다. 이것은 작은 기공에서는 단분자층 흡착이 일어나지만, 더 큰 기공의 높은 압력에서 기공 내에 흡착 분자가 쌓이는 packing 현상으로 흡착표면에 다분자층이 형성되는 것을 의미한다. 특히 에탄의 경우는 배치방향의 강한 함수이므로 배치방향에 따라 보다 복잡한 양상을 나타내고 있다.

Fig. 5에 식 (2)에 의해 기공 벽에 대한 메탄과 에탄의 두 배치방향(orientation)에 대한 potential을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이

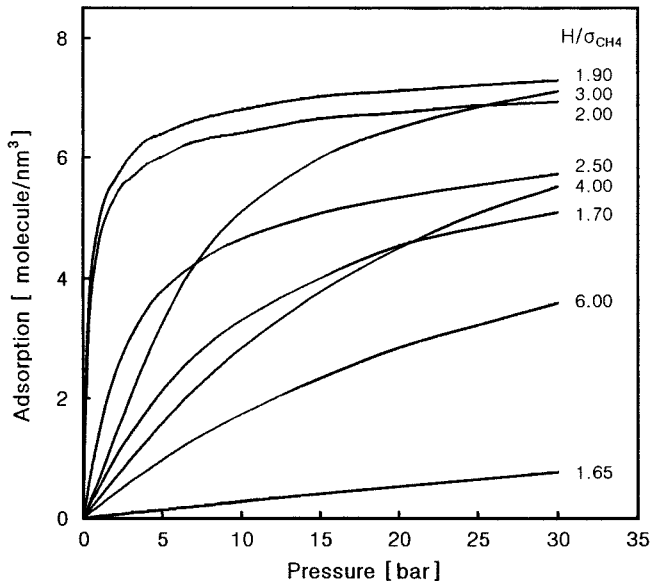


Fig. 3. Calculated absolute adsorption of methane in slit-shape pores (T=298 K). All the pore width are expressed as multiples of methane molecular diameter.

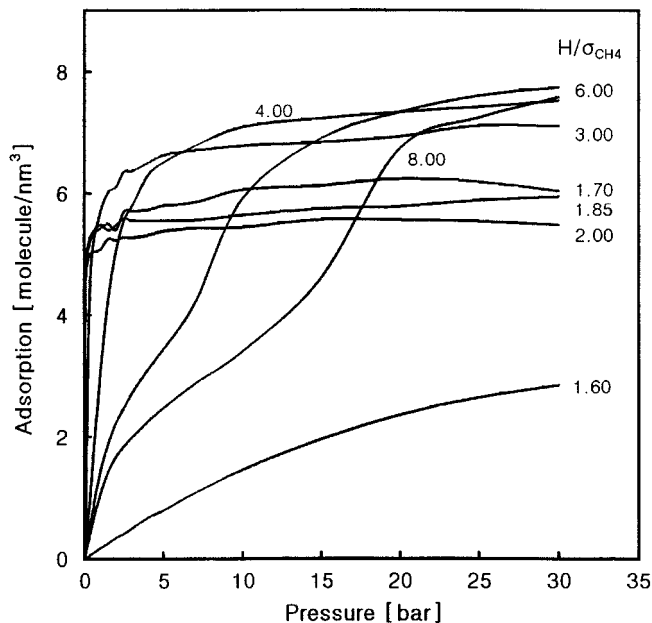


Fig. 4. Calculated absolute adsorption of ethane in slit-shape pores (T=298 K). All the pore width are expressed as multiples of methane molecular diameter.

에탄은 기공 벽에 대한 potential이 분자의 배치방향의 함수이고, 메탄은 기공 벽으로 potential이 0이 되는 거리의 2배에 해당하는 6.12 Å ($H/\sigma_{CH_4}=1.61$)이하의 기공에서, 에탄은 5.88 Å ($H/\sigma_{CH_4}=1.54$)이하의 기공에서는 기공 중심에서 상호 인력이 존재하지 않고 다른 영역에서는 척력만이 나타난다. 따라서 이들 폭보다 작은 기공에서는 각각 흡착제에 대해 흡착이 일어나지 않게 된다. 한편 최대 Henry 상수 값을 potential well이 가장 깊은 곳에서 나타난다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 메탄의 경우는 H/σ_{CH_4} 가 1.88이고, 에탄은 1.80에서 최대의 Henry 상수 값을 나타내게 된다. 이것은 Fig. 3과 4의 흡착등온선에서 나타난 바와 같이 본 연구에서 수행한 범위에서는 메탄이 1.90이고, 에탄은 1.85로써 잘 일치하고 있다.

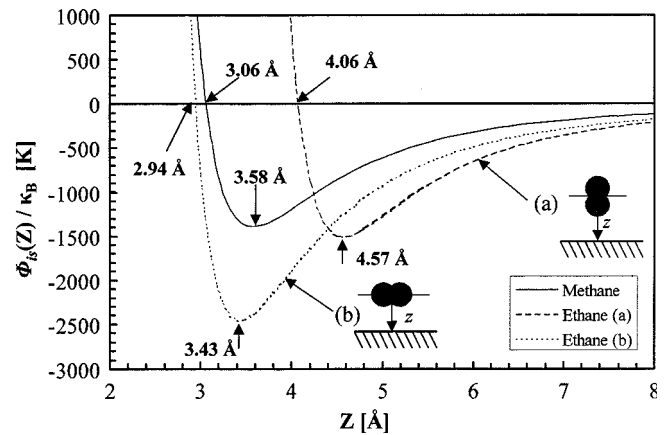


Fig. 5. Graph comparing methane and ethane interaction potentials with a wall surface.

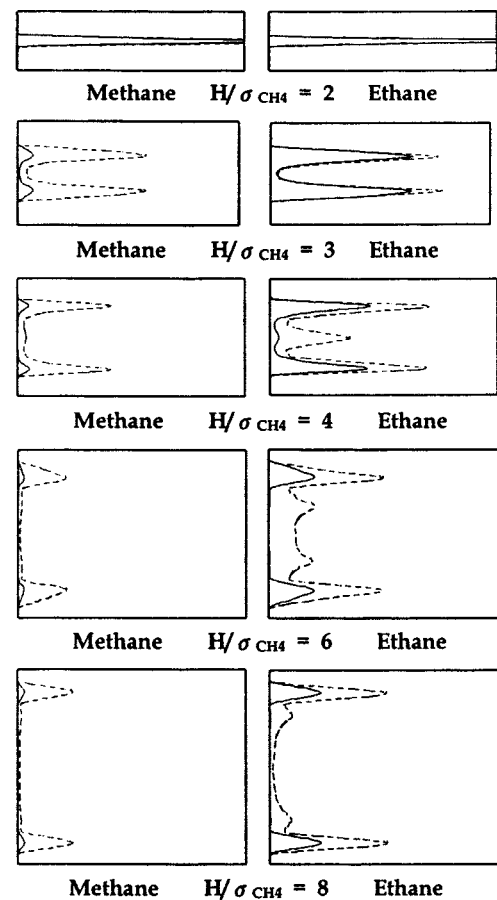


Fig. 6. Density profiles of methane and ethane in slit-shaped pores. Solid line=1 bar and dashed line=10 bars.

Fig. 6은 압력이 1 bar(실선)와 10 bar(점선)에서 다양한 기공 폭에 대한 메탄과 에탄의 density profile을 나타낸다. H/σ_{CH_4} 가 2인 작은 기공에서는 기공 중심에 주로 분자들이 배치되며 높은 밀도를 나타내고 있다. 또한 작은 기공에서는 매우 빠르게 기공들이 기체 분자들로 채워지므로 1 bar에서나 10 bar에서 유사한 density profile을 나타낸다. 이런 현상은 snapshot을 통해서도 확인할 수 있다. 기공 폭이 증가함에 따라 기공 벽에 가까운 영역에서 각각의 밀도가 높은 영역이 나타나고 있고, 에탄의 경우에는 세 번째 층의 형성이 시작되며 낮은 압력에서 보다 높은 압력에서 더 뚜렷한 형성을 볼 수 있다.

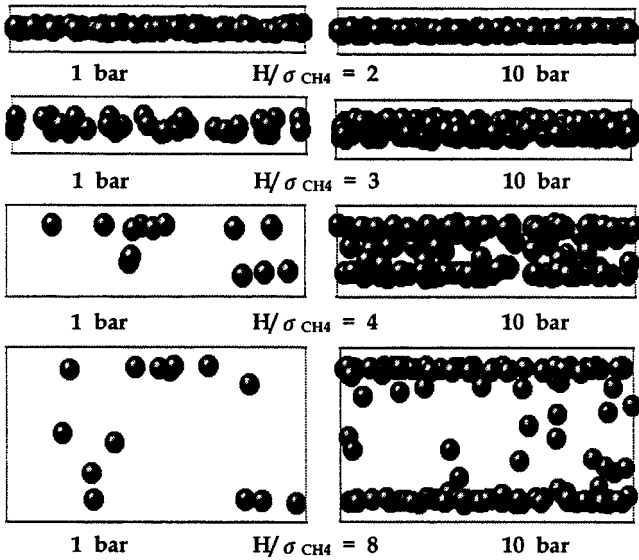


Fig. 7. Snapshots of methane in simulation cell at P=1 bar and 10 bars.

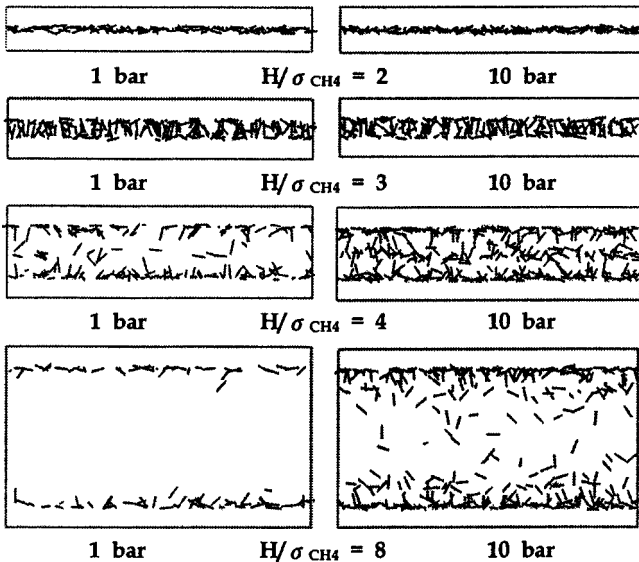


Fig. 8. Snapshots of ethane in simulation cell at 1 bar and 10 bars. Only the bonds are shown.

압력이 1 bar와 10 bar에서 메탄과 에탄에 대한 각 기공 폭에 대한 snapshot을 Fig. 7과 8에 나타내었으며, 기공 내에서 기체 분자들이 어떤 모습으로 흡착이 되는가를 확인할 수 있다. 좁은 폭의 기공에서는 기체 분자의 흡착 밀도가 높은 반면 폭이 큰 기공에서는 흡착 분자의 밀도가 감소함을 볼 수 있으며 1 bar와 10 bar에서의 흡착량의 차이를 보여준다. Fig. 8의 snapshot으로 에탄의 흡착에 대한 기공 내에서의 에탄의 분포와 방향적 배열을 볼 수 있다. H/σ_{CH_4} 가 2인 기공에 대해 분자는 기공의 중심에 위치하며, 기공 표면에 평행하게 놓이는데 이것은 좁은 기공 폭에 의한 분자의 회전을 방해하는 구조적 제한과 수직적 배열에서의 수평적 배열에서의 상호작용 potential well의 깊이의 차이에서 기인한다. H/σ_{CH_4} 가 3에 대해서는 기공 표면 가까이 평행하게 놓이는 부분과 기공 표면에 수직으로 위치하는 중심부분의 배열을 볼 수 있다. H/σ_{CH_4} 가 4에서는 낮은 압력에서 마주보는 기공 벽에 평행하게 놓이는 두 개의 단분자층 형성이 뚜렷하며, 높은 압력에서는 기공의 중심부분에 에탄 분자가 채워져 세 번째 층의 형성을 볼 수 있다. H/σ_{CH_4} 가 6에서는 반대편 기공 표면의 약해진 상호작용 potential 에너지

지에 의해 분자밀도가 감소하였다. 10 bar에서는 두 개의 단분자층 사이에 에탄 분자가 random하게 배열하는 경향을 볼 수 있다. 메탄과 에탄의 snapshot을 비교하면 메탄보다 에탄의 밀도가 더 높은 것을 알 수 있다. 이러한 모습은 1 bar에서 H/σ_{CH_4} 가 3과 4부근에서 더욱 뚜렷한 경향을 보인다. 이것은 기체분자와 고체표면 사이의 상호작용과 기체분자와 기체분자 사이의 상호작용이 서로 다르기 때문이다.

활성탄소의 제조과정에서 나타날 수 있는 다양한 기공 크기를 고려해서 각 기공 크기의 흡착량으로부터 주어진 온도와 압력에서 총 흡착량, $\langle N_p(P_i) \rangle$ 의 계산은 다음 식 (8)에 따라 계산할 수 있다.

$$\langle N_p(P_i) \rangle = \int_0^\infty f(w) \rho_p(w, P_i) dw \quad (8)$$

여기서 $f(w)$ 는 기공 크기 분포함수를 나타내고 $\rho_p(w, P_i)$ 는 기공의 크기가 w 인 기공모델에서 결정된 흡착량을 나타낸다. 식 (8)을 불연속 (discrete) 형태로 나타내면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle N_p(P_i) \rangle = \sum_{j=1}^m f(w_j) \rho_p(w_j, P_i) \delta w_j \quad (9)$$

즉 계산된 흡착량과 흡착제의 기공크기분포를 안다면 식 (9)에 따라서 흡착제의 총 흡착평형량을 계산할 수 있다.

GCMC 방법에 의해 계산된 기공에서의 밀도는 기공 단위 부피당 기체 분자 수를 나타내며, 이것은 절대흡착(absolute adsorption)으로 불린다. 따라서 표면 밀도(surface density), Γ_i 는 단위 표면적당 분자수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Gamma_i = \langle N_p \rangle / 2A = (\rho_p)H/2 \quad (10)$$

표면 excess 양은 단위 표면적당 기공 내에서의 excess 분자수를 나타내고, 이것은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Gamma = [\langle N_p \rangle - \rho_g V_p] / 2A = \Gamma_i - (\rho_g V_p) / 2A \quad (11)$$

여기서 V_p 는 bulk 유체의 accessible 부피를 나타낸다. Accessible 부피는 많은 연구자[8, 19-22]에 의해 몇 가지로 정의가 되었지만, 본 연구에서는 Davies와 Seaton[22]의 정의에 따라 메탄을 기준으로 기공 폭이 6.1 Å인 기공을 이용하여 accessible 부피를 구하였다.

한편 실험에서 구한 흡착량, q 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 물질의 excess 양을 나타내며 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$q = \Gamma S / L \quad (12)$$

여기서 S 는 활성탄소의 단위 질량당 표면적 그리고 L 은 Avogadro 수를 나타낸다.

본 연구에서 식 (12)에 의하여 계산된 흡착량과 Nitta 등[23]에 의해 보고된 실험적인 흡착량(참고문헌 23의 Table A-1과 A-2참조)과 비교하였다. 여기서 사용된 흡착제는 활성탄소(일본, Osaka gas Co. Ltd)로 M-30(표면적 3,040 m²/g)과 M-38(표면적 3,570 m²/g)이고, 문헌에 제시된 기공 크기분포(참고문헌 23의 Fig. 3참조)와 표면적의 data를 이용하여 식 (12)에 따라서 흡착량을 계산하였다. 메탄과 에탄에 대한 계산된 흡착량과 실험 값을 각각 Fig. 9와 10에 나타내었다. M-30의 기공크기분포는 monomial형이고 M-38은 binomial형의 분포를 나타내는 것으로 알려져 있다. 메탄의 경우는 M-30과 M-38 모두 계산된 값과 실험치가 잘 일치하고 있으나 에탄의 경우에는 다소 오차를 나타내고 있다. 이것은 메탄과 에탄의 분자 크기에 기인하는 것으로 사료된다. 일반적으로 기공 크기분포를 측정할 때 질소가 사용되고 있으며 질소의 dynamic 분자직경[14]은 3.75 Å로 분자 직경이 3.81 Å인 메탄과 매우 유사하다. 그러나 에탄의 경우에는 4.42 Å로 질소와 비교하여 다소 큰 값을 나타낸다. 일반적으로 흡착제의 경우 micropore와

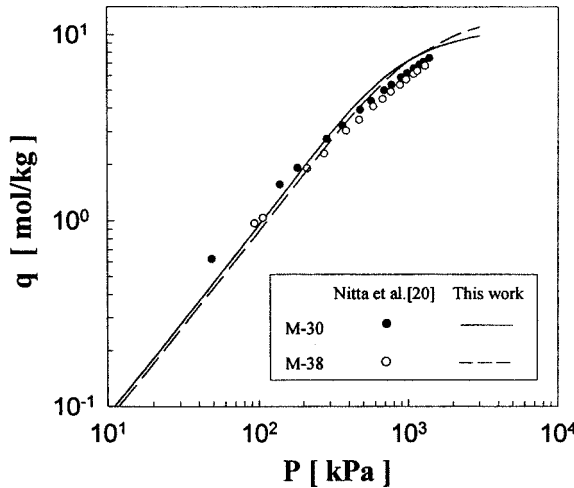


Fig. 9. Comparison of calculated and experimental amounts of adsorbed methane per unit mass of activated carbon at 298 K.

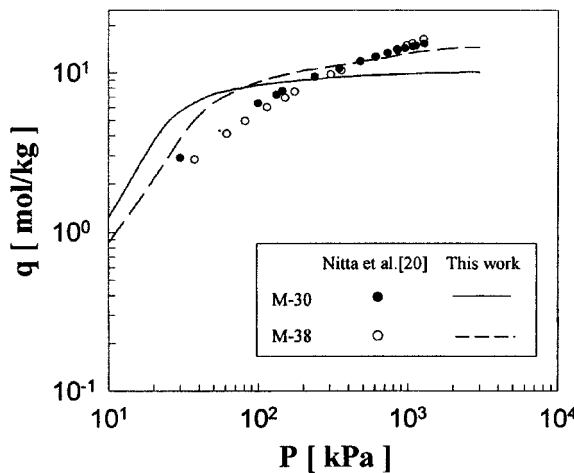


Fig. 10. Comparison of calculated and experimental amounts of adsorbed ethane per unit mass of activated carbon at 298 K.

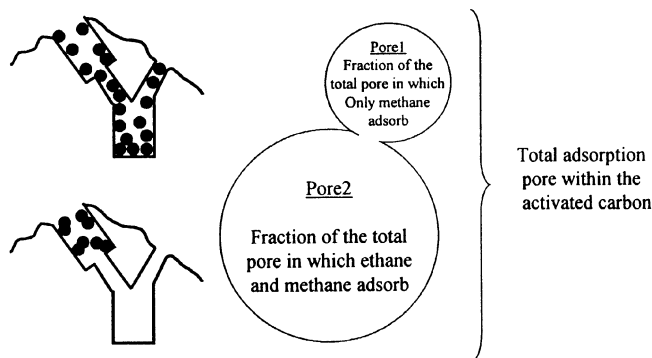


Fig. 11. Illustration of the concept of two accessible pores within an activated carbon.

mesopore가 서로 복잡하게 연결되는 구조를 가진다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 이런 분자 구조와 흡착제의 기공 구조는 흡착하는데 있어서 mesopore cavity/micropore channel intersection의 영향으로 일부 작은 기공에서 에탄이 흡착되지 못하는 경우가 발생한다. 따라서 에탄과 같이 보다 큰 분자의 경우는 기공 크기분포로부터 일부 크기의 기공을 제외하고 계산을 할 경우 보다 개선된 흡착량을 구할 수 있을 것으로

사료된다. 기공 크기분포와 표면적과 같은 기본적인 물리적 data와 GCMC 방법을 통하여 얻어진 흡착량은 활성탄소에 대한 메탄의 흡착 예상에 유용함을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

분자 수준의 정보와 흡착제의 물리적 data를 기준으로 GCMC 방법을 이용하여 활성탄소에 대한 메탄과 에탄의 흡착량 예측을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

메탄과 에탄의 분자 직경과 에너지 매개변수와 활성탄소의 기공 크기분포와 표면적으로부터 GCMC 방법을 이용하여 계산된 흡착량은 메탄의 경우 실험치와 잘 일치하였다. 에탄은 분자의 크기와 흡착제의 micropore와 mesopore network의 복잡한 구조로 인해 실험값과 다소 오차를 나타내었다. 활성탄소에 대한 메탄과 에탄의 평형 흡착량은 기공크기에 크게 의존하였고, 메탄의 경우에는 단분자층 흡착이 이루어졌고 에탄의 경우 큰 기공의 높은 압력에서는 다분자층 흡착을 보였다. 또한 density profile과 snapshot을 통하여 이들 분자들이 활성탄소의 기공 표면에 강하게 흡착됨을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(2000-1-30700-003-2)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

사용기호

A	: surface area [m ²]
f _i	: fugacity of pure species i [bar]
f(w)	: pore size distribution function [-]
H	: pore width
L	: Avogadro constant [mol ⁻¹]
N _i	: number of molecules [-]
P	: pressure [bar]
q	: amount adsorbed per mass of adsorbent [mol/Kg]
r	: distance between molecules [m ²]
S	: surface area per mass of adsorbent [m ² /Kg]
T	: temperature [K]
V	: volume [m ³]
V _p '	: pore volume surrounded by Gibbs interface [m ³]
Z	: distance perpendicular to the surface [m]

그리스 문자

Γ	: excess adsorption per unit area of surface [m ⁻²]
Γ _t	: true adsorption per unit area of surface [m ⁻²]
Δ	: spacing of the graphite basal planes [m]
ε	: LJ energy parameter [J]
χ _B	: Boltzmann constant [J/K]
ρ	: number density [m ⁻³]
σ	: LJ size parameter [m]
φ	: potential energy [J]

참고문헌

1. Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Processes," Butterworths, Boston(1987).

2. Seader, J. D. and Henley, E. J.: "Separation Process Principles," John Wiley, New York(1998).
3. Myers, A. L. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **11**, 121(1965).
4. Reich, R., Ziegler, W. T. and Rogers, K. A.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 336(1980).
5. Seaton, N. A., Walton, J. P. R. B. and Quirke, N.: *Carbon*, **27**, 853 (1989).
6. Rowley, L. A., Nicolson, D. and Parsonage, N. G.: *Mol. Phys.*, **31**, 365(1976).
7. Nitta, T., Nozawa, M. and Hishikawa, Y.: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 266(1993).
8. Kaneko, K., Cracknell, R. F. and Nicholson, D.: *Langmuir*, **10**, 4606 (1994).
9. Cranknell, R. F., Nicholson, D. and Quirke, N.: *Mol. Sim.*, **13**, 161 (1994).
10. Lopez-Ramon, M. V., Jagiello, J., Bandosz, T. J. and Seaton, N. A.: *Langmuir*, **13**, 4435(1997).
11. Davies, G. M. and Seaton, N. A.: *Carbon*, **36**, 1473(1998).
12. Do, D. D. and Wang, K.: *Langmuir*, **14**, 7271(1998).
13. Steele, W. A.: "The Interaction of Gases with Solid Surfaces," Pergamon Press, Oxford(1974).
14. Hirshfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B.: "Molecular Theory of Gases and Liquids," John Wiley, New York(1954).
15. Fischer, J., Lustig, R., Breitenfelder-Manske, H. and Lemming, W.: *Mol. Phys.*, **52**, 485(1984).
16. Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: "Computer Simulation of Liquid," Clarendon Press, Oxford, England(1987).
17. Sandler, S. I.: "Chemical and Engineering Thermodynamics," 3rd ed., John Wiley, New York(1999).
18. Davies, G. M.: Personal Communication(1998).
19. Quirke, N. and Tennison, S. R. R.: *Carbon*, **34**, 1281(1996).
20. Gusev, V. Y. and O'Brien, J. A.: *Langmuir*, **13**, 2822(1997).
21. Nicolson, D.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 1(1996).
22. Davies, G. M. and Seaton, N. A.: *Langmuir*, **15**, 6263(1999).
23. Nitta, T., Nozawa, M. and Kida, S.: *J. Chem. Eng. Japan*, **25**, 176(1992).