

무작위 에칭 흑연 기공을 가지는 탄소기반 흡착제에 의한 산소, 질소 및 아르곤의 흡착 계산

서양곤*

경상대학교 화학공학과/그린에너지융합연구소
52828 경남 진주시 진주대로 501

(2018년 9월 20일 접수; 2018년 10월 15일 수정본 접수; 2018년 10월 16일 채택)

Adsorption Calculation of Oxygen, Nitrogen and Argon in Carbon-Based Adsorbent with Randomly Etched Graphite Pores

Yang Gon Seo*

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

(Received for review September 20, 2018; Revision received October 15, 2018; Accepted October 16, 2018)

요 약

분자전산 모사 방법에 의하여 슬릿 기공과 무작위 에칭 흑연(randomly etched graphite, REG) 기공을 가지는 탄소계 흡착제에서 산소, 질소 그리고 아르곤에 대한 흡착 평형을 계산 하였다. 흡착량 계산에서 흡착제와 흡착질의 신뢰할 만한 모델은 공업적 흡착 분리 공정의 정확한 설계에 매우 중요하다. 5.6 Å의 가장 작은 물리적 기공 크기에서 오직 산소만이 기공의 중심에 흡착하였으며, 5.9 Å부터 질소와 아르곤이 흡착을 시작하였다. 균일한 표면을 가지는 슬릿기공이 결함 기공의 불용 부피와 접근이 불가능한 부피로 인하여 표면에 이질성을 가지는 REG 기공보다 더 높은 흡착 능력을 보였다. 탄소계 흡착제의 경우 질소보다 산소가 높은 흡착량을 보였으며, 기공이 큰 경우 산소와 아르곤의 흡착량은 동일함을 보였다. 298 K에서 흡착 등온선 계산으로부터 압력이 증가할수록 질소에 대한 산소의 흡착량의 비율이 높아짐을 보였다.

주제어 : 탄소계 흡착제, 표면 이질성, 흡착 등온선, 분자모사

Abstract : The adsorption equilibria of oxygen, nitrogen and argon on carbonaceous adsorbent with slit-shaped and randomly etched graphite (REG) pores were calculated by molecular simulation method. Reliable models of adsorbents and adsorbates for adsorption equilibria are important for the correct design of industrial adsorptive separation processes. At the smallest physical pore of 5.6 Å, only oxygen molecules were accommodated at the center of the slit-shaped pore, and from 5.9 Å nitrogen and argon molecules could be accommodated in the pores. Slit pores showed higher adsorption capacity compared with REG pores with same averaged reentrance pore size due to dead volume and inaccessible volume in defected pores. And it was shown the adsorption capacities of oxygen and argon was same in larger pore size. From calculated adsorption isotherms at 298 K it showed that the adsorption capacity ratio of oxygen to nitrogen is increased as pressure is increased.

Keywords : Carbonaceous adsorbent, Heterogeneity of surface, Adsorption isotherm, Molecular simulation

1. 서 론

대기는 체적비로 78.08%의 질소, 20.05%의 산소, 0.93%의 아르곤, 그리고 소량의 이산화탄소, 수증기 등으로 구성되어

있다. 질소와 산소는 가장 많이 생산되는 화학물질 중 하나이다. 질소는 주로 암모니아 합성에 많이 사용된다. 암모니아의 형태로 바뀐 질소는 이후 질산 등의 질소 화합물 합성이나 비료 생산 등의 재료로 사용될 수 있다. 그리고 과자 봉지의

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ygseo@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1785; Fax: +82-55-772-1789

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.348 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.

충전제로도 쓰인다. 액체 질소는 냉각제, 혈액, 조직 및 기타 생물 시료의 냉동 보존을 위한 극저온 유체로 사용되기도 한다. 한편 산소는 산화에틸렌과 이산화티타늄과 같은 화학물 질들을 생산하는데 사용되며, 플라즈마 절단 가스 및 레이저 절단용 보조 가스로 사용된다.

저온공정(cryogenic process)에 의한 질소와 산소의 생산은 1일당 30 미터톤(metric ton) 이상의 대량 생산에 매우 효율적이며, 오늘날 질소와 산소 생산의 약 70%가 저온공정에 의해 생산되고 있다. 그러나 중소규모의 질소와 산소 생산에는 압력변동흡착(pressure swing adsorption, PSA)을 사용하는 것이 보다 경제적이며, 20% 정도의 질소와 산소가 PSA에 의하여 생산되고 있다[1,2]. 최근 새로운 흡착제의 개발과 주기적인 공정의 기술 진보는 질소와 산소의 생산에서 흡착기술이 더 높은 생산용량에서 저온공정과 유리하게 경쟁할 것이며, 산업에서 널리 사용되는 핵심 분리기술로 자리하게 되었다. 제올라이트가 질소와 산소를 선택적으로 흡착할 수 있다는 사실은 Barrer[3]에 의하여 발표되었다. 질소, 산소, 아르곤의 분극성은 거의 같고 모두 비극성 또는 아주 약한 극성을 띠고 있다. 따라서 제올라이트를 제외하고 모든 흡착제에 거의 같게 흡착된다는 것을 알 수 있다. 제올라이트 A와 X가 발명되고[4], 1960년대 PSA 사이클의 발명[5]으로 상온에서 흡착으로 공기를 분리할 수 있는 가능성을 열었다. 1980년대 대기압보다 약간 높은 압력에서 흡착하고, 0.2 기압에서 탈착하는 진공변동흡착(vacuum swing adsorption, VSA) 및 실리카와 알루미늄의 비가 1인 낮은 실리카 X인 LiLSX 제올라이트가 발명되면서 흡착기술에 진전이 일어났다[6].

공기 중에 질소와 산소의 비는 약 4이므로 산소 선택성 흡착제를 사용하여 공기 중에서 질소와 산소를 분리하는 것이 훨씬 경제적이 된다. 이러한 목적으로 개발된 흡착제가 탄소 분자체(carbon molecular sieve, CMS)이다. CMS는 소수성이고 분자체 기능을 가지고 있기 때문에 수증기를 포함하고 있는 가스에 전처리 공정 없이 분리공정에서 효과적으로 사용할 수 있는 흡착제 중 하나이다. CMS는 공기로부터 질소를 생산하기 위하여 개발이 되었고[7], 현재 독일의 Bergbau-Forschung GmbH 및 일본의 Takeda Chemical Company를 비롯하여 소수의 회사에서 상업적으로 생산되고 있다. 한편 탄소를 기반으로 하는 흡착제의 개발도 활발하게 이루어져, 고분자 섬유, 셀룰로즈, 펄치 등을 전구체로 하는 활성탄소섬유(activated carbon fiber, ACF)와 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)가 개발되었다[8,9]. 이들은 좁고 균일한 기공크기와 넓은 내부표면적을 가지고 있어 흡착제로서의 활용에 많은 이점이 있다. 이러한 특성에도 불구하고 CMS, ACF, CNT 등 탄소기반 흡착제는 높은 가격으로 인해 분리공정에서의 사용이 제한받고 있다. 탄소기반 흡착제는 전구체를 탄화한 후 여러 가지 탄화수소를 이용하여 탄소를 피복함으로써 기공 크기를 조절하는 공정을 기본으로 하고 있다. 그러나 제조공정의 구체적인 방법은 공개되어 있지 않고 많은 전구체의 사용이 가능하여 다양한 형태의 기공이 형성되고 있다.

흡착등온선(adsorption isotherm)은 흡착제의 선정과 흡착공

정을 설계하는데 중요한 기초 자료를 제공하여 준다. 단일성분계 흡착등온선의 실험적 측정은 일정한 온도에서 부피 측정(volumetric measurement)과 중량 측정(gravimetric measurement)으로 얻어질 수 있으며, 기존의 Langmuir 식, Freundlich 식 등으로 간단히 나타낼 수 있다[10]. 그러나 다성분계의 흡착등온식 측정은 측정 과정이 복잡할 뿐만 아니라 해석 방법에도 어려움이 있다. 한편 다공성 흡착제에서 흡착질의 평형 흡착량 계산에는 분자 수준의 전산모사(computer simulation)인 Monte Carlo (MC) 방법이 널리 사용되어 왔다. 탄소 기반 흡착제에 대한 MC 방법의 적용에는 단순한 슬릿형 slit-shaped 기공으로 가정하여 흡착량을 계산하였다. 탄소기반 흡착제는 다양한 전구체를 사용할 수 있고, 탄화 그리고 활성화 공정도 다양하여 제조 과정에서 보다 복잡한 기공이 형성되고 있다. 따라서 전산모사에서 정확한 흡착등온선을 예측하기 위해서는 흡착제의 기공 특성이 보다 현실적인 모델을 적용할 필요가 있다. 본 연구에서는 탄소기반 흡착제에 적용이 가능한 슬릿형의 기공과 보다 현실적인 기공 모델인 randomly etched graphite (REG) 모델을 산소, 질소 및 아르곤에 대한 평형 흡착량 예측에 적용하였다. 두 모델을 적용함으로써 흡착제에 대한 기공 표면의 동질성(homogeneity)과 이질성(heterogeneity)을 고려하여 검토하였다.

2. 계산 방법

2.1. 흡착제 기공 모델

활성탄소를 제조하는 공정은 다양한 전구체와 활성화 공정을 사용할 수 있기 때문에 많은 종류의 활성탄소 기반 흡착제가 개발되었으나, 전형적인 활성탄소 제조공정은 전구체를 탄화하고 이후 원하는 미세기공을 가지도록 물리적, 화학적 활성화 공정을 거친다[2,8,9]. 즉, 전구체인 원료가 탄화하는 공정에서는 다핵의 방향족 성분의 응축과 축쇄형의 파괴가 일어나면서 잔류탄소가 된다. 이 동안 가교화 반응이 일어나 흑연화의 전 단계로 발전하는 것을 방지하는 비흑연화 과정이 진행된다. 탄화과정 단독으로는 넓은 표면적과 많은 기공을 만드는데 적합하지 않아 활성화 과정이 필요하고, 결과적으로 지방족 연결 물질로 가교결합이 이루어진 결합을 가지는 육각형 탄소층의 평면이 꼬여진 형태로 이루어진다. 이 평면층은 3.4~8 Å의 층간 간격과 50 Å의 폭을 가지며 2~4개의 층으로 이루어진다. 적당한 전구체의 선택과 활성화 과정에서 기공 크기의 조절을 통해 10~25 Å의 기공을 가지는 기체 분리용의 활성탄소를 제조할 수 있다[1]. 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)과 셀룰로즈를 전구체로 제조한 ACF는 기공 체적이 85%이고 직경이 약 10 Å 정도인 균일한 미세기공이 형성된다. 이는 전구체가 회분이 없기 때문에 활성화 과정에서 축매작용 일어나지 않아 기공이 길어지고 넓어지지 않는다. 기본적으로 탄소섬유는 흑연 구조를 가지고 있다. 흑연의 기본 평면의 탄소 원자들은 활성을 가지지 않지만 모서리에 있는 원자들은 기화에 활성을 가지고 있다[1,11]. 흑연의 평면 사이의 간격은 3.35 Å이고, 한 번에 하나의 모서

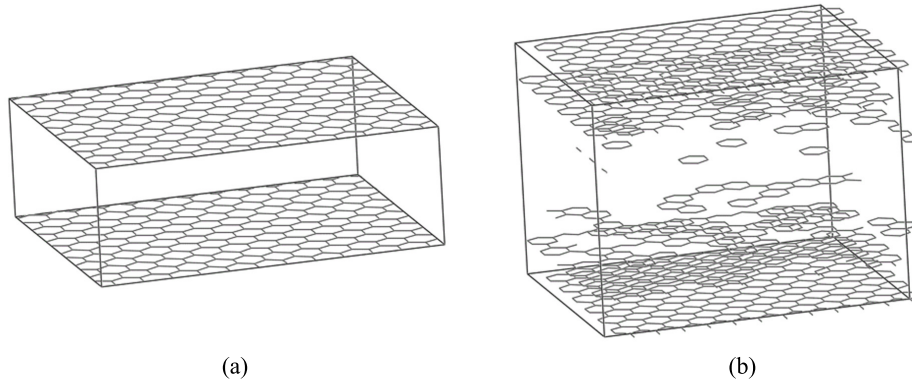


Figure 1. Schematic diagram of a SLIT pore (a) and a modified randomly etched graphite model (b).

리에서 기화가 시작되면 같은 흑연 층을 따라서 이웃 모서리가 계속 기화된다. 그 결과 기공은 두 흑연 층의 내부에서 길어지고 기공의 크기는 기화하는 층수에 따라 약 7 또는 10 Å의 크기를 가지게 된다. 활성화 전에 촉매를 가한다면 더 큰 기공분포를 가지는 ACF의 제조가 가능하다[12].

가장 간단한 탄소계 흡착제의 기공 모델로는 Figure 1(a)에서 보여주는 것과 같은 슬릿형 기공이 가장 많이 사용되었고, 기공 벽을 구성하고 있는 가장 안쪽 벽만을 나타내었다. 공통적으로 사용된 슬릿형 기공은 X-ray 회절분석법(XRD), 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 등을 이용한 탄소의 구조적 실험 관찰에 기초하였다[13,14]. 슬릿형 기공은 탄소 원자와 탄소 원자의 거리가 1.42 Å이고 결합각은 120°인 육각링(hexagonal ring), 즉 벌집 모양으로 이루어져 있는 그래핀(graphene) 판이 일정한 간격, 즉 기공의 크기의 거리를 두고 기공의 벽을 구성한다. 그리고 그래핀 판을 기공 바깥쪽으로 3.35 Å의 간격으로 평행하게 무한히 쌓여 있는 그라파이트(graphite)와 같은 모양으로 가정하였다. 슬릿형 기공은 탄소계 재료에서 전산모사에 의하여 흡착량 예측[15-19]과 확산 계산[20,21]에 많은 연구자들에 의하여 사용되었다. 따라서 탄소벽과 흡착제에 대한 상호 작용이 잘 알려져 있고 비교적 빠르고 쉽게 계산이 가능하였다. 또한 직사각형[22], 삼각형[23], 구멍이(pit) 결합[24] 기공 모델들이 복잡한 탄소 흡착제의 기공을 해석하기 위하여 사용되었다. 이들 모델들은 기공이 슬릿 기하 구조로부터 약간의 편차와 흑연과 유사한 구조를 갖는 경우 현실의 탄소의 상황을 예측하는데 정성적인 방법으로 사용되었다. 그러나 현실의 탄소는 복잡한 네트워크에서 각 기공들이 연결(connectivity)되어 있기 때문에 보다 현실적인 모델이 필요하다. 이에 해당하는 것이 슬릿 구조의 변화로써 표면의 비규칙성을 고려한 REG 기공 모델[25,26]이다. REG 모델은 기공의 가장 내부 표면으로부터 일정한 거리를 떨어져 탄소 원자가 무작위로 에칭되는 슬릿 기공의 변형이다. 이 모델은 무한한 2차원 형상 슬릿 기공 표면에 유로(channel)와 pit를 포함한다. 본 연구에서는 REG 모델을 개선하여 슬릿 기공 벽으로부터 안쪽으로 3.35 Å 떨어진 거리에 그래핀 한 층을 두고, 이 층으로부터 무작위로 탄소 원자를 제거하는 과정과 가장 안쪽에는 기존의 REG 모델

과 같이 무작위로 탄소 원자를 에칭하는 과정을 거쳐 개선된 REG 모델 기공을 생성하였다. 제거와 에칭 비율은 동일한 비율을 택하였고, 이 비율은 각각 10, 20, 30%를 택하였다. 슬릿 기공의 크기는 3.35 Å의 배수로 결정하였고, 기공의 크기에 따라 6.70 Å의 경우 Slit_H067, 10.05 Å은 Slit_H101 등으로 명명하였다. 한편 REG 기공 모델은 기공크기분포를 가지기 때문에 Slit_H101과 같은 평균 기공 크기를 가지는 기공을 생성하여 제거와 에칭의 비율에 따라 REG_A10, REG_A20, REG_A30으로 명명하였다. REG 기공 모델은 보다 넓은 범위의 기공크기분포를 표현할 수 있었다. REG 기공 모델에 대한 개략도는 Figure 1(b)에 나타내었다.

2.2. 흡착질 분자 모델

흡착질 분자의 모델은 12-6 Lennard-Jones (LJ) 포텐셜에 적용하기 위하여 구형인 1 LJ site 모델과 각 원자 또는 기능기를 중심으로 한 2 이상의 LJ site 분자 모델들이 제시되었다. 가장 간단한 분자 모델은 분자를 비극성의 구형으로 가정한 모델이다. 할로젠족 기체와 메탄과 같은 분자들이 이에 해당하고, 초기 전산모사에서는 질소, 알칸족 등도 구형 분자로 가정하였다. 그러나 질소 분자는 질소와 질소의 3중 공유결합에 의한 사중극자(quadrupole)를 가지고 있기 때문에, 이를 반영하여 2원자와 각 원자에 분산과 반발력을 고려한 분자 모델이 제시되었다[27,28]. 본 연구에서는 아르곤은 단원자로 구성된 비극성 구형의 분자 모델을 택하였고, 질소와 산소는 힘의 장(force field)은 중첩과 분산력에 대해서는 LJ 포텐셜을 사용하고 1차 정전기와 유도 상호작용은 간단한 점 전하(point charge)를 사용하는 상평형에 대한 전이 가능한 포텐셜(TraPPE) 모델[27]을 기초하여 2LJ site 분자 모델을 택하여 사용하였다. 흡착질 분자의 개략적인 묘사는 Figure 2에 나타내었다. TraPPE 모델은 각 원자의 중심에 $-q$ 의 전하를 가지고, 분자의 중성(neutral)을 유지하기 위하여 분자의 무게 중심에 $+2q$ 의 전하가 위치하게 한다. TraPPE 모델은 알칸, 알켄, 이산화탄소 등과 같은 많은 분자에서 적용이 가능하고, 동일한 모델을 적용할 경우 프로그램의 호환성이 좋아지는 장점이 있다.

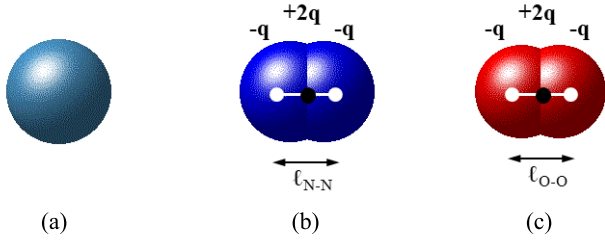


Figure 2. A sketch of the LJ and TraPPE models for argon (a), nitrogen (b) and oxygen (c).

2.3. 전산모사

평형 흡착량 계산에 가장 널리 사용되는 분자 전산모사 방법은 Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 방법이다. GCMC는 흡착하는 기체에 대한 일정한 화학 포텐셜(chemical potential, μ), 기공부피(V) 그리고 온도(T)에서 흡착질의 입자 수가 고정되어 있지 않은 열린계로 이루어진 통계역학에 기초를 두고 있다. GCMC에서 MC 방법의 시도(trials)는 입자의 생성(creation), 삭제(destruction), 이동(move) 단계로 구성되며, 동일한 확률로 생성, 삭제 및 이동이 각각 수행되었다. 분자가 2 LJ site인 경우에는 이동 단계에서 Euler 회전(rotation) 과정 [29]을 추가하여 수행한다. 계산과정에서 초기 5×10^6 배치(configuration)는 무작위성을 배제하기 위하여 버리고, 다음의 1×10^7 배치의 평균 값을 계산하여 주어진 온도와 압력에서의 평형 상태에서 흡착된 분자 수를 구하였다. 온도가 115 K 이하인 경우 분자의 운동성이 상대적으로 낮기 때문에 계산 과정은 2배를 수행하였다. 흡착 등온선 계산의 초기에는 10 개의 분자를 무작위로 배치하여 MC trial을 시작하였고, 계산의 마지막 분자 배치는 다음 압력에서의 초기 배치로 사용하였다. 본 연구에서 사용한 프로그램은 저자가 개발한 Fortran 90으로 작성되었다. GCMC 방법에 대한 자세한 내용은 관련 많은 문헌에서 참고할 수 있다[29,30].

2.4. 흡착질-흡착질 및 흡착제-흡착질 포텐셜

분자 중심 간의 거리가 r 떨어져 있는 분자 i와 분자 j 사이의 상호작용은 12-6 Lennard-Jones 식과 정전기(electrostatic) 인력에 의한 상호작용은 Coulomb 식에 의하여 Equation (1)을 사용하였다.

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

여기서 σ_{ij} 와 ϵ_{ij} 는 Lennard-Jones 길이 및 에너지 매개변수, q_i 및 q_j 는 분자의 전하, ϵ_0 는 진공 유전율(vacuum permittivity = 8.854×10^{-12} F m⁻¹)를 각각 나타낸다.

Equation (1)의 우변 두 번째 항인 Coulomb 상호작용은 Ewald sum 방법[30,31]에 의하여 계산되었고, 이것은 장거리(long range) 상호작용을 고려한 것이다. 본 연구에서 흡착제와 흡착질의 사용된 변수들은 Table 1에 나타내었고, 비교를 위하여 1 LJ

Table 1. Lennard-Jones parameters used in this work

Molecule	Site	σ (Å)	ϵ/k (K)	q_i (e)	Bond length (Å)	Ref.
Carbon	C	3.40	28.0	-	-	32
Nitrogen (2-LJ)	N	3.31	36.0	-0.482	$\ell_{N-N} = 1.10$	28
	COM ^{a)}	0.0	0.0	0.964		
Nitrogen (1-LJ)	N ₂	3.62	101.5	-	-	33
Oxygen	O	3.01	49.0	-0.123	$\ell_{O-O} = 1.21$	34
	COM ^{a)}	0.0	0.0	0.246		
Argon	Ar	3.405	119.8	-	-	35

^{a)} COM : center of mass

site 질소 분자에 대한 변수도 함께 나타내었다.

혼합 성분에 대한 σ_{ij} 및 ϵ_{ij} 매개변수는 Lorentz-Berthelot 법칙, 즉 Equation (2)에 따라 계산된다.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \quad (2)$$

흡착질 분자와 슬릿형 기공 표면을 구성하는 탄소 사이의 상호작용은 흡착질과 무한한 탄소들과 12-6 LJ 포텐셜을 적분하여 Steele[32]이 제안한 10-4-3 포텐셜 식, Equation (3)을 사용하였다.

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

여기서 z는 기공 표면을 형성하는 탄소 원자의 첫 번째 중심 층으로부터 흡착질 분자의 중심까지의 직선 거리, ρ_s 는 흑연(graphite)을 구성하는 탄소의 단위 부피당 탄소 분자 수(0.114 \AA^{-3}) 그리고 Δ 는 이웃한 탄소분자 층 들 사이의 거리(3.35 \AA)를 각각 나타낸다.

REG 모델 기공과 같이 기공 내에 많은 탄소분자들이 존재하는 경우 흡착질과 각 탄소의 상호작용 계산에 많은 시간이 소요된다. 따라서 효율적인 계산을 위하여 전산모사 박스를 약 0.25 \AA 의 작은 cell로 나누고 각 꼭지점에서 미리 계산된 (pre-tabulated) 포텐셜 값을 이용하여 내삽을 통하여 포텐셜을 계산하였다. 일반적으로 12-6 LJ 포텐셜은 $0.2 \sim 0.25 \text{ \AA}$ 의 cell 크기에서 3차원 내삽을 통한 계산결과와 연속적인 계산결과와 큰 오차를 나타내지 않는다[36].

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공 크기

Figure 3에 273 K와 1기압에서 8, 10, 15 Å의 슬릿기공 내에 흡착된 질소 분자들에 대한 밀도 분포를 나타내었고, 2-LJ

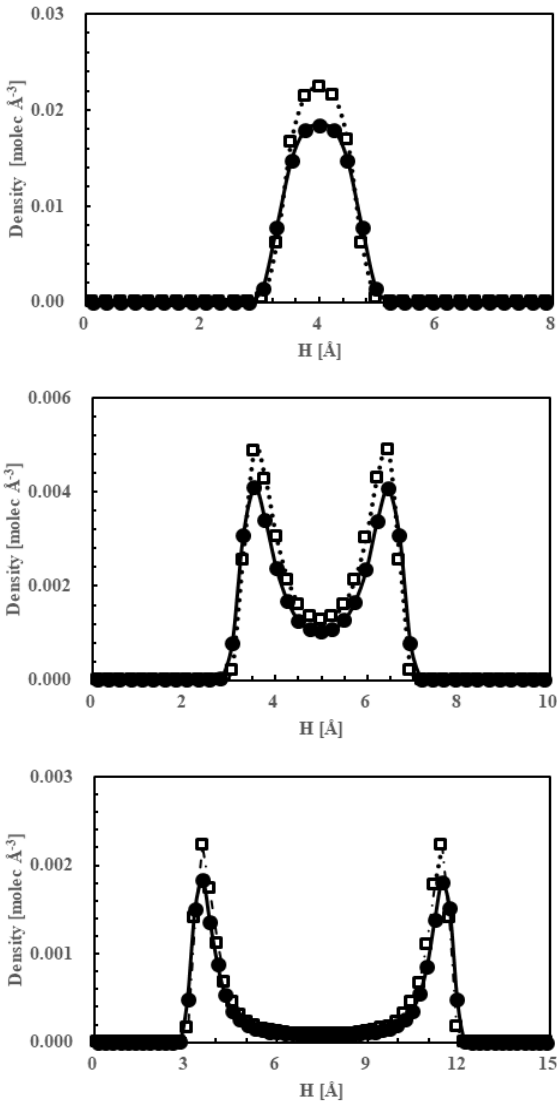


Figure 3. Singlet distribution for the nitrogen models in three slit-shaped pores ($H = 8$ (a), 10 (b) and 15 Å (c)) at 273.15 K and 1 bar. Filled circle symbols: 2 LJ site and square symbols: 1 LJ site.

질소의 분자 모델은 무게 중심의 위치를 나타낸다. 2 -LJ 모델은 기공 벽 가까운 쪽에서 높은 밀도를 나타내고, 기공 중심으로 갈수록 1 -LJ 모델에 비해 낮은 밀도 분포를 나타내었다. 이는 2 -LJ 모델이 상대적으로 탄소와 강한 상호 작용을 하는 것으로 생각된다. 기공 내의 흡착량은 최대 10% 의 상대오차를 나타내었다. 따라서 질소와 같은 흡착질의 보다 정확한 계산을 위해서는 2 -LJ 모델 채택이 필요하며, 본 연구에서와 같이 탄소 흡착제의 경우 탄소가 비극성 분자로 이루어져 있어 흡착제-흡착질의 정전기적 상호작용은 존재하지 않지만, 제올라이트와 금속유기구조체(metal-organic framework, MOF)와 같이 흡착제에 극성이 있는 경우 특히 Coulomb 상호작용이 더욱 중요하여 진다.

Figure 4에서 보여주는 것과 같이 슬릿기공의 크기는 다양한 방법으로 정의될 수 있다. 가장 안쪽 벽을 구성하고 있는

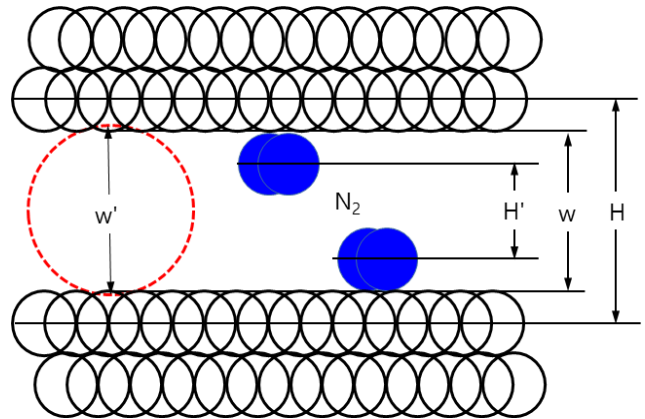


Figure 4. Schematic diagram of nitrogen molecules adsorbed on graphite wall with slit-shaped pore (H : physical width, w or w' : reentrant width, H' : accessible width).

그래핀의 탄소원자 중심선과의 거리는 물리적 크기(physical width, H 로 표기)로 정의되며, 대부분의 슬릿기공을 이용한 이전의 연구에서는 물리적 기공 크기로 나타내었다. 그러나 물리적 기공 크기 안에 한 층(layer)에 해당하는 탄소원자들이 존재한다. 기공의 크기가 클 경우에는 기공 내부에 차지하는 탄소들의 분율이 크지 않지만, 미세기공(micropore) 또는 나노기공(nanopore)과 같이 기공의 크기가 작을 경우에는 상대적으로 그 비율이 커지게 되며, 이로 인하여 전산모사에서는 오차를 나타낼 수 있다. 특히 탄소나노튜브와 REG 모델과 같이 기공 내에 탄소들이 존재하든지 기공 벽에 결합을 포함하는 이질성이 있는 경우 물리적 기공 크기를 구하는 것이 불가능하다. 따라서 새로운 기공의 정의가 필요하며, Connelly 또는 재진입 크기(reentrance width, w 로 표기)로 기공 가장 안쪽의 두 탄소원자 벽의 표면의 거리가 정의되었다[37,38]. 여전히 재진입 크기가 일정한 크기 즉 흡착제의 분자 직경까지 되기 전에는 흡착제가 흡착할 수 있는 공간을 제공할 수 없다. 이를 고려하여 실제 흡착질이 흡착제에서 흡착할 수 있는 가장 작은 기공, 즉 기공벽에 흡착된 질소 분자의 중심을 고려한 기공 크기로 접근가능 크기(accessible width, H' 로 표기)가 정의되었다[37,38]. 접근가능 크기는 탐침 가스에 따라 그 크기가 달라지는 단점이 있다. 한편 재진입 크기는 탐침가스(probe gas)에 관계없이 흡착제의 구조에 따라 일정한 기공 부피가 결정될 수 있다. 흡착등온선으로부터 기공크기분포(pore size distribution, PSD)를 계산하는 경우 probe gas에 따라 PSD가 달라짐이 보고되었다[39]. 이는 탐침가스들의 미세구조의 차이에 의해 흡착제 중의 기공의 연결성(connectivity)과 일부 극성 결합을 탐지하지 못함에 기인한다. 이러한 문제들을 극복하기 위하여 분자들의 상호작용 계산에 필요한 변수들을 조절하여 그 차이를 극복하기도 하였다[39].

이론적으로는 H 와 w 는 기공을 구성하는 탄소의 직경인 3.4 Å의 차이가 있다. 그러나 Kaneko et. al. [15]은 Equation (3)을 이용하여 흡착제에 대한 포텐셜이 0 (zero)이 되는 지점을 구하여 그 차이가 2.4 Å이 됨을 보였다. 이러한 결과는 기공을

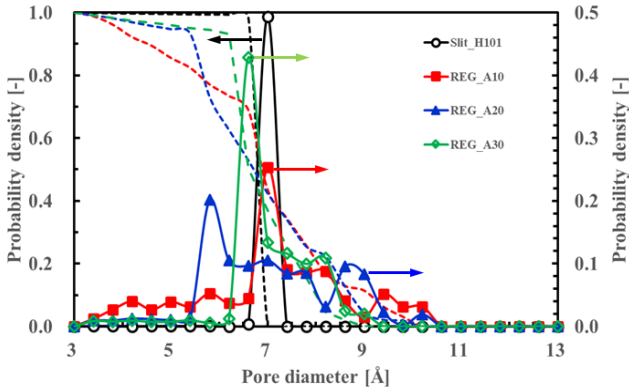


Figure 5. Calculated cumulative and pore size distribution of the slit-shaped pore and REG models. Dashed lines are cumulative distributions.

구성하는 탄소 벽이 평평한 평면을 이룬다는 가정하에서 구하여졌다. 그러나 Figure 4에서 보여주는 것과 같이 탄소의 기공 벽은 평평한 판으로 구성되어 있지 않고, 구형의 탄소들이 1.42 Å의 거리를 두고 벌집 모양을 이루고 있다. 따라서 w' 와 같은 기공 크기를 구형으로 가정하여(실제 기공크기분포 측정에서는 분자를 구형으로 가정하여 측정함), 5~30 Å의 범위에서 Bhattacharya and Gubbins [38]의 방법을 이용하여 H 와 w' 의 관계는 Equation (4)와 같이 선형적인 관계($R^2 = 0.99$)로 나타낼 수 있다.

$$w' = 0.976H - 2.743 \quad (4)$$

슬릿기공의 크기가 주어진다면 Equation (4)에 의하여 기공의 재진입 부피를 알 수 있다. 본 연구에서 Slit_H101의 슬릿기공의 재진입 크기(w')와 평균 재진입 크기가 같은 REG_A10, REG_A20, REG_A30의 REG 모델에 대한 각각의 기공크기분포를 0.4 Å 크기 간격으로 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보여주는 것과 같이 4 가지 모델 모두 같은 평균 재진입 크기를 가지고 있지만 다른 기공크기분포를 가진다. 슬릿기공의 경우는 7.03 Å의 일정한 재진입 크기를 나타내고 있지만 REG 모델은 평균 기공 크기는 동일하지만 제거와 에칭의 비율에 따라 다른 기공크기분포를 나타내었다. REG_A10에서 가장 높은 확률분포를 가지는 기공은 Slit_H101과 같지만, 상대적으로 넓은 확률분포를 나타내었고 작은 기공크기도 상대적으로 큰 분포를 나타내었다. 한편 REG_A30은 6.6 Å에서 가장 큰 확률분포를 나타내지만 기공크기의 분포가 상대적으로 좁아지고 있다. 이는 0%의 제거 또는 100%의 에칭은 슬릿기공과 같은 형태를 나타내기 때문이다. 제거와 에칭이 무작위로 이루어지고, 제거와 에칭 과정을 동시에 수행하였기 때문에 특별한 경향성은 발견할 수 없었다. 본 연구에서는 특별한 언급이 없는 경우 슬릿기공은 이전의 연구와 일관성을 유지하기 위하여 특별한 언급이 없는 경우 물리적 기공크기(H)로 나타내었다.

3.2. 77 K에서 질소, 산소 및 아르곤의 흡착과 분자체 효과

Figure 6에 77 K와 1 bar에서 슬릿기공의 크기에 따라 흡착된 질소, 산소 및 아르곤의 분자 밀도를 나타내었다. 산소 분자는 5.6 Å에서 모세관 응축(capillary condensation)이 일어나면서 흡착이 시작되었고, 질소 및 아르곤의 분자는 모두 5.9 Å에서 모세관 응축이 일어나면서 흡착이 이루어지었다. 따라서 기공의 크기를 5.6~5.8 Å으로 조절한다면 산소만 흡착되는 분자체 효과를 낼 수 있다. 이는 실제 공정에서 조절이 어려운 매우 좁은 범위의 기공 분포이지만, 최근의 나노 관련 기술의 개발로 다양한 ACF와 CNT가 개발되는 등 실험의 가능성은 점점 높아지고 있다. 최초 모세관응축이 일어나는 기공은 산소 분자가 기공의 중앙에 기공벽과 수평으로 배열하는 크기에서 나타났으며, 이는 분자의 배열이 기공 벽에 대해 수직보다 수평 배열일 경우 보다 낮은 에너지를 가지기 때문이다. 기공 중앙에 단일 층이 형성되는 기공 크기에서 가장 높은 기공 밀도를 나타내었다. 기공의 크기가 증가할수록 기공 중앙에서 새로운 산소 분자 층이 나타나면서 기공의 분자 밀도가 7.5 Å까지 낮아진다. 이 후 9.0 Å에서 기공 벽에 두 층으로 분리되면서 밀도가 증가하였다. 그러나 기공이 크질수록 기공벽과 분자의 상호작용이 작아져서 밀도의 크기는 증가하지 않았다. 한편 기공 크기가 커질수록 아르곤의 흡착량이 증가하여 산소의 흡착량과 유사한 결과를 나타내었고,

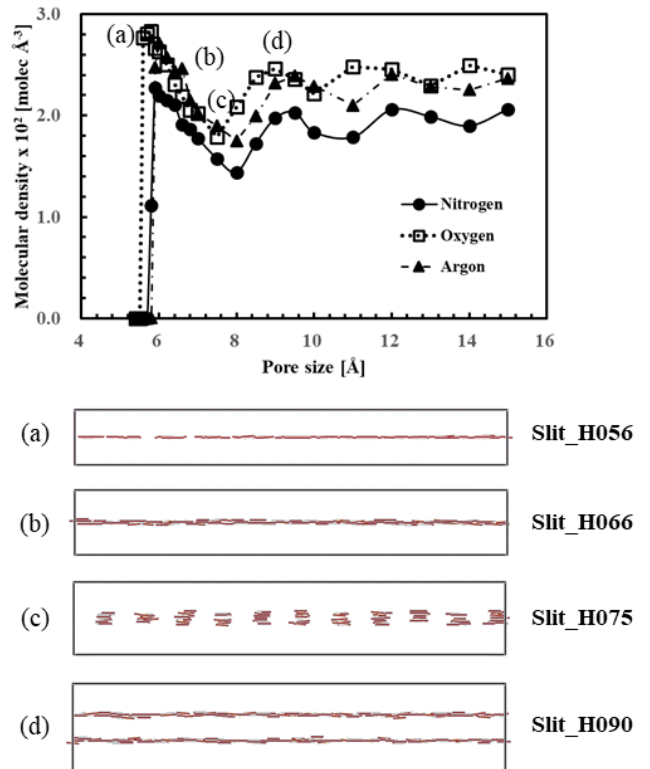


Figure 6. Molecule density of nitrogen, oxygen and argon according to physical width of slit pores, and snapshots of oxygen at 77 K and 1 bar. The solid line-segments are drawn between the individual oxygen atoms in snapshots.

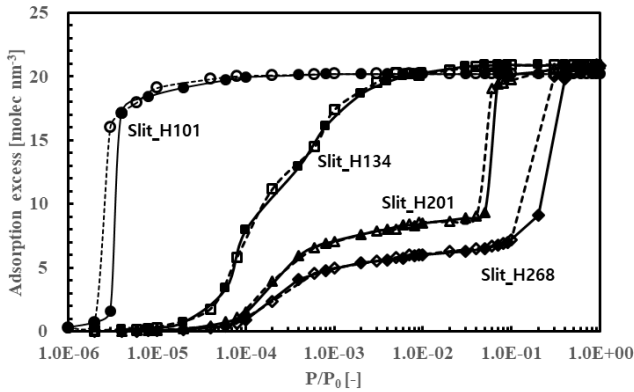


Figure 7. Calculated adsorption isotherms for nitrogen in slit pores. open symbols represent desorption.

세 분자 모두 기공의 크기에 따라 유사한 흡착 형태를 보여주고 있다. 따라서 탄소 흡착제의 기공크기가 클 경우 산소와 아르곤의 분리는 불가능하며, 산소와 아르곤을 별도로 분리할 수 있는 흡착제의 선정이 요구된다. 공기와 같이 세 가지 분자가 혼합되어 있는 경우 각각 순수한 물질로 분리하기 위해서는 2가지 이상의 흡착제가 추천되며, 흡착 시스템의 선정에 따라 탄소 분자체와 제올라이트가 많이 사용되고 있다.

슬릿기공을 가지는 탄소 흡착제의 경우 77 K에서 기공의 크기에 따라 질소가 질소보다 1.13~1.45배 범위의 흡착량을 보여 주었다. 8.0 Å에서 최대 1.45배인 최대 값을 나타내었는데 이는 분자 크기로 인해 새로운 층이 생기기 시작하는 기공 크기가 달라지기 때문에 어느 특정한 기공크기에서 흡착량의 비율이 달라지는데, 11.0 Å에서도 산소의 흡착량이 증가하는 현상이 나타내었는데, 이 때 1.38배를 보였다. Figure 7에 77 K에서 기공크기에 따라 질소의 흡착 등온선을 보여주고 있다. 작은 기공에서는 아주 낮은 압력에서 모세관 응축이 일어났으며, 기공 크기가 클수록 모세관 응축이 일어나는 압력이 증가하였다. 한편 slit_H134의 경우는 모세관 응축이 일어나지 않았다. 모세관 응축이 일어나는 기공의 경우 비록 뚜렷하지 않지만 히스테리시스(hysteresis), 즉 흡착량과 탈착량이 달라지는 현상이 관찰 되었다. 흡착량을 기공의 부피 기준으로 나타내었을 때 슬릿기공은 기공 안에 분자들이 충분히 응축하는 경우 모두 동일한 밀도를 나타내었다.

3.3. 298 K에서 슬릿과 REG 기공에 대한 산소와 질소의 흡착 등온선

일반적으로 흡착제에 대한 질소의 등온선에 대한 실험과 이론적인 연구는 많이 보고가 되었다. 이는 흡착제의 표면적, 기공크기분포 등 물리적 특성 분석에 질소가 사용되고 있기 때문이다. 그러나 산소와 아르곤에 대한 실험적인 연구는 있으나, 이론적인 연구는 부족하였다. 본 연구에서 298 K에서 슬릿기공과 REG 기공에 대한 산소, 질소 그리고 아르곤의 계산된 흡착량을 Figure 8에 나타내었다. 상온에서 슬릿기공과 REG 기공 모두에서 산소와 아르곤의 흡착량이 질소의 흡착

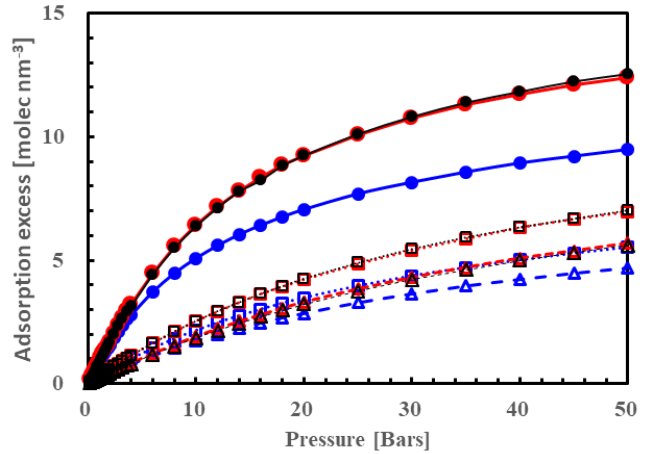


Figure 8. Adsorption isotherms on slit pore and REG models at 298 K: red, nitrogen; blue, oxygen; black, argon; filled circle, slit_H101; open rectangle, REG_A10; open triangle, REG_A20.

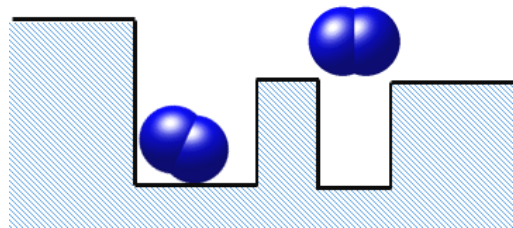


Figure 9. Illustration of the accessible pores in REG pore model.

량에 비해 높게 나타났으며, 산소와 아르곤의 흡착량은 77 K의 결과와 유사하게 기공의 형태와 압력에 관계없이 동일한 흡착량을 나타내었다. 따라서 탄소계 흡착제를 이용하여 분자체 효과가 나타나는 매우 작은 기공을 제외하면, 산소와 아르곤의 분리는 불가능하다는 것을 의미한다. 그림에는 나타나 있지 않지만 REG_A30의 산소, 질소 및 아르곤의 흡착량 결과는 REG_20의 결과들과 동일하였다. 비록 REG_A10과 REG_A20의 재진입 부피는 Slit_H101의 재진입 부피의 약 1.3배로 증가하였지만, 산소 흡착량은 60%와 45% 수준을 나타내었다. 이는 Figure 9에서 보여주는 것과 같이 표면의 결합 부피가 작은 경우에는 흡착질이 기공 내에 흡착이 이루어지지 않는 일정 비율이 생기고 결합 기공에 흡착하더라도 상대적으로 높은 불용 부피(dead volume)가 존재하기 때문이다. 결합 기공의 크기가 커질수록 불용 부피가 상대적으로 적어지고 흡착질이 침투할 수 없는 기공도 적어지므로 REG_A20과 REG_A30가 흡착량에서 차이를 나타내지 않은 것으로 생각된다.

Figure 10에 압력에 따른 질소에 대한 산소의 흡착량 비율을 나타내었다. 슬릿기공은 압력이 30 bar까지 증가할수록 흡착량 비율이 증가하다가 이후 완만하게 감소하였다. 그러나 REG 기공은 압력이 증가할수록 흡착량 비율이 증가였다. REG_A10은 50 bar에서 1.27, REG_A20은 1.21을 각각 나타내었다. 또한 3기압까지의 낮은 기압에서는 오히려 표면에

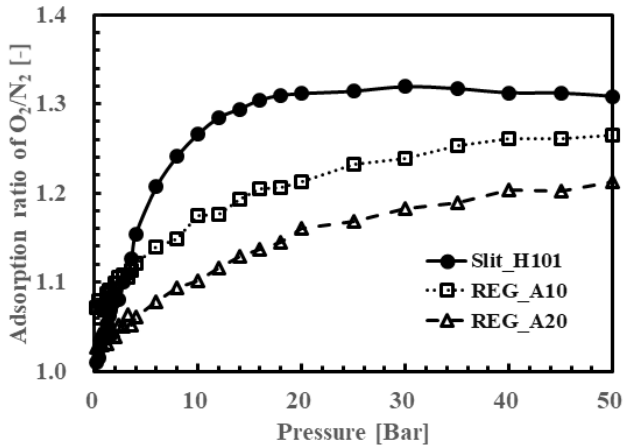


Figure 10. Plot of adsorption ratio of oxygen to nitrogen as a function of pressure.

이질성을 가지는 REG_A10 기공이 슬릿기공 보다 높은 값을 나타내었다. Chen et al. [40]은 CMS를 이용하여 산소와 질소의 흡착 연구에서 10기압에서 산소가 질소보다 1.13배 더 흡착함을 보고하였다. 한편 Park et al. [41]은 4.04 Å 미세기공 크기를 가지는 CMS 흡착제를 이용한 실험에서 약 0.7기압에서 질소가 산소보다 1.07배 더 흡착하였음을 보고하였다. 본 연구에서 슬릿기공과 REG 기공에서의 흡착량은 10 bar에서 1.27 ~ 1.1의 값을 나타내었다. 이는 Figure 10에서 보여주는 것과 같이 낮은 압력에서는 산소의 흡착량이 상대적으로 낮고, 높은 압력에서는 산소의 흡착 능력이 높은 경향과 잘 일치하고 있다. 또한 흡착제를 제조하는 회사에 따른 차이와 흡착제 제조에 표면에 순수한 탄소만 존재하는 것이 아니라 일부 산 또는 염기의 기능이 존재하는 등의 차이에 기인한다. 만일 흡착제 표면에 극성을 가지는 기능이 존재한다면 낮은 압력에서는 극성이 보다 큰 질소가 상대적으로 많이 흡착할 수 있으나, 압력이 높아지면 비극성 탄소를 구성된 기공에 많은 분자들이 흡착하며 이때는 짧은 영역의 상호작용이 지배적이 된다. Seaton et al. [25]은 REG 기공을 가지는 CMS에서 확산 계수의 계산을 통하여 충분히 낮은 에칭 비율에서 산소보다 질소의 확산계수가 급격하게 0에 가까이 접근함을 보였다. 슬릿 기공은 기공벽을 매우 매끄러운 평판으로 구성되어 있기 때문에 이 공간 내에서 분자들의 이동이 매우 빠른 반면, 약간의 에칭이 있을 경우 분들 특히 질소 분자가 결합 기공에 걸리기 때문이다. 따라서 CMS의 제조시 활성화 공정에서 탄소 기공에 탄소 기공 벽에 약간의 탄소를 침적(deposition)함으로써 흡착과 확산에서 유리하게 작용할 수 있다.

4. 결론

균일한 표면을 가지는 슬릿기공과 표면에 이질성을 가지는 REG 기공에 대한 77 K와 1 bar에서 분자전산 모사의 결과 산소 분자는 물리적 기공 크기가 5.6 Å에서 모세관 응축으로 흡착이 일어났으며, 질소와 아르곤은 동시에 5.9 Å에서 흡착

이 시작되었다. 5.6 ~ 5.9 Å의 탄소계 흡착제는 질소와 아르곤에 대해 산소의 분자체 효과를 나타낼 수 있다. 표면이 균일한 경우 슬릿 기공은 이질성을 가지는 REG 흡착제보다 1.3배 더 높은 흡착량을 나타내었다. 탄소계 흡착제의 경우 질소보다 산소가 높은 흡착량을 보였으며, 기공이 큰 경우 산소와 아르곤의 흡착량은 동일함을 보였다. 298 K에서 슬릿기공과 REG 기공 모두 압력이 증가할수록 질소에 대한 산소의 흡착 능력이 증가하였다.

References

1. Yang, R. T., Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Stoneham (1987).
2. Yang, R. T., Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Hoboken (2003).
3. Barrer, R. M., "The Sorption of Polar and Non-polar Gases by Zeolites," *Proc. Roy. Soc. A*, **167**, 392-420 (1938).
4. Milton, R. M., "Molecular Sieve Adsorbents," U.S. Patent No. 2,882,243 (1959).
5. Guerin de Montgareuil, P., and Domine, D., "Process for Separating a Binary Gaseous Mixture by Adsorption," U.S. Patent No. 3,155,468 (1964).
6. Chao, C. C., "Process for Separating Nitrogen from Mixtures Thereof with Less Polar Substances," U.S. Patent No. 4,859,217 (1989).
7. Notaro, F., Ackey M., and Smolarek, J., "Recover Industrial Gases Via Adsorption," *Chem. Eng.*, **106**, 104-108 (1999).
8. Suzuki, M., "Activated Carbon Fiber: Fundamentals and Applications," *Carbon*, **32**(4), 577-586 (1994).
9. Mayer, T. J., "Activated Carbon Fibers," In Burchell, T. D., Eds., Carbon Materials for Advanced Technologies, Pergamon, Oak Ridge (1999).
10. Keller, J. U., and Staudt, R., Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms, Springer, New York (2005).
11. Yang, R. T., and Duan, R. Z., "Kinetics and Mechanism of Gas-Carbon Reactions: Conformation of Etch Pits, Hydrogen Inhibition and Anisotropy in Reactivity," *Carbon*, **23**(3), 325-331 (1985).
12. Freeman, J. J., Gimblett, F. G. R., and Sing, K. S. W., "Studies of Activated Charcoal Cloth. V. Modification of Pore Structure by Impregnation with Certain Transition Metal Salts and Oxo-Complexes," *Carbon*, **27**(1), 85-93 (1989).
13. Oberlin, A., Villey, M., and Combaz, A., "Influence of Elemental Composition on Carbonization: Pyrolysis of Kerosene Shale and Kuckersite," *Carbon*, **18**(5), 347-353 (1980).
14. Stoekli, H. F., "Microporous Carbons and Their Characterization: The Present State of the Art," *Carbon*, **28**(1), 1-6 (1990).
15. Kaneko, K., Cranknell, R. F., and Nicholson, D., "Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment," *Langmuir*, **10**(12), 4606-

- 4609 (1994).
16. McEnaney, B., Mays, T. J., and Chen, X., "Computer Simulations of Adsorption Processes in Carbonaceous Adsorbents," *Fuel*, **77**(6), 557-562 (1998).
 17. Gusev, V. Y., and O'Brien, J. A., "Prediction of Gas Mixture Adsorption on Activated Carbon Using Molecular Simulations," *Langmuir*, **14**(21), 6328-6331 (1998).
 18. Kim, D. K., Kum, G. H., and Seo, Y. G., "Prediction of Adsorption Equilibria of Methane and Ethane onto Activated Carbon by Monte Carlo Method," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(3), 307-313 (2001).
 19. Kumar, A., Lobo, R. F., and Wagner, N., "Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Adsorption of Nitrogen and Oxygen in Realistic Nanoporous Carbon Models," *AIChE J.*, **57**(6), 1496-1505 (2011).
 20. Jepps, O. G., and Bhatia, S. K., "Modeling Molecular Transport in Slit Pores," *J. Chem. Phys.*, **120**, 5396 (2004).
 21. Seo, Y. G., Kum, G. H., and Seaton, N. A., "Monte Carlo Simulation of Transport Diffusion in Nanoporous Carbon Membrane," *J. Mem. Sci.*, **195**(1), 65-73 (2002).
 22. Bojan, M. J., and Steele, W., "Computer Simulation in Pores with Rectangular Cross-Sections," *Carbon*, **36**(10), 1417-1423 (1998).
 23. Bojan, M. J., van Slooten, R., and Steele, W., "Computer Simulation Studies of the Storage of Methane in Microporous Carbons," *Sep. Sci. Technol.*, **27**(14), 1837-1856 (1992).
 24. Maddox, M. W., Quirke, N., and Gubbins, K. E., "A Molecular Simulation Study of Pore Networking Effects," *Mol. Simul.*, **19**(5-6), 267-283 (1997).
 25. Seaton, N. A., Friedman, S. P., MacElroy, J. M. D., and Murphy, B. J., "The Molecular Sieving Mechanism in Carbon Molecular Sieves: A Molecular Dynamics and Critical Path Analysis," *Langmuir*, **13**(7), 1199-1204 (1997).
 26. Lucena, S. M. P., Paiva, C. A. S., Silvino, P. F. G., Azevedo, D. C. S., and Cavalcante Jr, C. L., "The Effect of Heterogeneity in the Randomly Etched Graphite Model for Carbon Pore Size Characterization," *Carbon*, **48**(9), 2554-2565 (2010).
 27. Kuchta, B., and Eters, R. D., "Calculated Properties of Monolayer and Multilayer N₂ on Graphite," *Phys. Rev. B*, **36**, 3400-3406 (1987).
 28. Potoff, J. J., and Siepmann, J. I., "Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen," *AIChE J.*, **47**(7), 1676-1682 (2001).
 29. Frenkel, D., and Smit, B., *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego (2002).
 30. Allen, M. P., and Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, UK (1986).
 31. Smith, W., and Fincham, D., "The Ewald Sum in Truncated Octahedral and Rhombic Dodecahedral Boundary Conditions," *Mol. Simul.*, **10**(1), 67-71 (1993).
 32. Steele, W. A., "The Physical Interaction of Gases with Crystalline Solids," *Surf. Sci.*, **36**, 317-352 (1973).
 33. Hansen, N., Agbor, F. A. B., and Keil, F. J., "New Force Fields for Nitrous Oxide and Oxygen and Their Application to Phase Equilibria Simulation," *Fluid Phase Equilibria*, **259**, 180-188 (2007).
 34. Rowley, L. A., Nicholson, D., and Parsonage, N. G., "Monte Carlo Grand Canonical Ensemble Calculation in a Gas-Liquid Transition Region for 12-6 Argon," *J. Comp. Phys.*, **17**, 401-414 (1975).
 35. Ravikovich, P. I., Vishnyakov, A., and Neimark, A. V., "Density Functional Theories and Molecular Simulations of Adsorption and Phase Transitions in Nanopores," *Phys. Rev. E*, **64**, 011602 (2001).
 36. June, R. L., Bell, A. T., and Theodoru, D. N., "Prediction of Low Occupancy Sorption of Alkanes," *J. Phys. Chem.*, **94**(4), 1508-1516 (1990).
 37. Thomson, K. T., and Gubbins, K. E., "Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo," *Langmuir*, **16**(13), 5761-5773 (2000).
 38. Bhattacharya, S., and Gubbins, K. E., "Fast Method for Computing Pore Size Distributions of Model Materials," *Langmuir*, **22**, 7726-7731 (2006).
 39. Quirke, N., and Tennison, S. R. R., "The Interpretation of Pore Size Distributions of Microporous Carbons," *Carbon*, **34**(10), 1281-1286 (1996).
 40. Chen, Y. D., Yang, R. T., and Uawithya, P., "Diffusion of Oxygen, Nitrogen and Their Mixtures in Carbon Molecular Sieve," *AIChE J.*, **40**(40), 577-585 (1994).
 41. Park, Y. J., Lee, S. J., Moon, J. H., Choi, D. K., and Lee C. H., "Adsorption Equilibria of O₂, N₂, and Ar on Carbon Molecular Sieve and Zeolite 10X, 13X, and LiX," *J. Chem. Eng. Data*, **51**(3), 1001-1008 (2006).