

구리로 이온교환된 NaY 제올라이트에 의한 유기 황 화합물들의 흡착제거 비교연구

정갑순 · 이석희 · 천재기 · 박동호* · 우희철†

부경대학교 화학공학과
608-739 부산시 남구 용당동 산 100
*인제대학교 의생명화학과
621-749 김해시 어방동 산 607
(2010년 5월 26일 접수, 2010년 6월 28일 채택)

Comparative Study on Adsorptive Removal of Organic Sulfur Compounds over Cu-Exchanged NaY Zeolites

Gap Soon Jung, Suk Hee Lee, Jae Kee Cheon, Dong Ho Park* and Hee Chul Woo†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

*Department of Biomedical Chemistry, Inje University, 607 Obang-dong, Gimhae, Gyeongnam 621-749, Korea

(Received 26 May 2010; accepted 28 June 2010)

요 약

메탄 속에 포함되어 있는 TBM, THT, DMS 등의 유기 황 화합물에 대한 흡착 제거가 NaY와 CuNaY 제올라이트를 이용하여 303 K, 대기압 조건하에서 수행되었다. 삼성분계 흡착시스템 실험을 통해, NaY에서는 THT의 선택적 흡착이 목격되었으며, CuNaY에서는 모든 유기 황 화합물의 동시 흡착이 일어났다. 이러한 현상은 파과흡착곡선, 승온탈착, 겔보기 탈착 활성화 에너지 등의 실험결과로부터 설명될 수 있었다. 황에 대한 흡착능은 CuNaY(2.90~3.20 mmol/g)가 NaY(0.70~0.90 mmol/g)보다 매우 우수하였다. 본 연구결과는 CuNaY에 존재하는 Cu¹⁺ 흡착점과 강한 산의 세기가 황 원자와의 강한 상호작용을 유발하여 높은 황 흡착능을 갖게 하는 것으로 이해된다.

Abstract – The adsorptive removal of organic sulfur compounds including *tert*-butylmercaptane(TBM), tetrahydrothiophene(THT) and dimethylsulfide(DMS) in methane was investigated over NaY and copper-exchanged NaY (CuNaY) zeolites at 303 K and atmospheric pressure. In the ternary adsorption system, the preferential adsorption of THT over other sulfur compounds on NaY and the concurrent adsorption of all sulfur compounds on CuNaY were achieved, which could be explained by the breakthrough curve, the temperature-programmed desorption, and the apparent activation energy for desorption. The sulfur uptake capacity of CuNaY(2.90~3.20 mmol/g) was much higher than that of NaY(0.70~0.90 mmol/g). A comparative study indicated that the Cu¹⁺ sites and acidity of CuNaY were probably responsible for the strong interaction with sulfur atom and high sulfur uptake abilities.

Key words: Desulfurization, Fuel cell, Zeolite, Adsorption, Activation Energy

1. 서 론

연료전지는 수소와 공기 중의 산소를 전기화학 반응시켜, 물의 전기분해와는 역의 반응으로 전기를 만드는 장치로서, 발전 효율이 높고, 환경 친화적이며, 폐열도 이용할 수 있는 등 오늘날 중대한 경쟁자로 대두되고 있는 에너지 문제, 환경문제의 해결에 공헌할 수 있는 이상적인 발전장치로서 그 실용화와 보급 확대에 큰 기대가 모아지고 있다[1]. 특히, 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질 연

료전지(proton-exchange membrane fuel cells, PEMFC)는 소형전원, 자동차 및 주택용 전원 등을 응용 대상으로 하고 있어, 현재 상업적인 측면에서 가장 많은 관심을 받고 있다. 그것은 연료 효율 면에서 내연 엔진의 약 2배이며, 사실상 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물(NOx) 등은 전혀 배출하지 않고, 보다 감소된 수준의 이산화탄소를 배출할 뿐이다. 고분자전해질 연료전지를 이용한 발전에 필요한 수소는 천연가스, 메탄올, 가솔린, 액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG) 등의 탄화수소 원료를 개질함으로써 제조할 수 있는데[2-4], 크게 세가지 기술이 사용된다. 수증기개질은 높은 농도의 수소를 생산하며 장시간 운전안정성이 확보되어 있으며, 부분산화 및 자열반응은 수소농도가 낮은 반면 초기시동 및 부하변동에 따른 응답성이 좋

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: woohc@pknu.ac.kr

*이 논문은 부경대학교 천재기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

아 자동차용으로 개발되고 있다. 가정용 연료전지를 위한 연료개질기는 일반적으로 수증기개질이 사용되고 있으며 강한 흡열반응이므로 연료 중 일부를 버너연소하여 개질반응기를 1,023 K 이상 온도로 가열하여 반응에 필요한 열을 공급한다. 잘 알려진 바와 같이 도시가스는 액화천연가스(liquified natural gas, LNG) 중의 불순물인 분진, 황, 질소 등의 공해물질을 제거한 깨끗한 물질로서, 일반에 공급될 때에는 누출을 대비하여 부취제(odorants)로 미량의 유기 황 화합물이 함유되어 있다. 전 세계적으로 널리 쓰이고 있는 부취제는 주로 유기 황 화합물을 사용하며, 종류로는 TBM(*tert*-butylmercaptane), EM(*ethylmercaptane*)과 같은 메르캅탄류와 DMS(*dimethylsulfide*), MES(*methylethylsulfide*), 그리고 THT(*tetrahydro thiophene*) 등과 같은 황 화합물이 사용되고 있다. 이들 가운데 물리화학적 성질을 고려하여 대개 두 가지 정도가 선택되어 천연가스와 같은 연료 가스에 소량 섞여져 사용되고 있다. 고분자전해질 연료전지의 경우 수소 연료 중에 황 성분이 0.1 ppm 농도로 존재하더라도 전류를 발생시키는 스택의 성능이 급격히 악화되는 것으로 알려져 있기 때문에, 그 농도를 10 ppb 수준 이하로 유지하는 것이 필수적인 과제로 되어있다[5].

현재까지 알려진 천연가스와 LPG 같은 연료가스 중의 황 성분을 제거하기 위한 우수한 상온 흡착제들은 Y형, β 형의 제올라이트들[6-8]로서, 은(Ag) 성분을 이온교환할 경우 연료가스 중에 수분이 함유되어진 조건에서도 우수한 흡착용량을 가진다고 보고된 바 있다[9, 10]. 이에 본 연구에서는 구리로 이온교환된 NaY 제올라이트(CuNaY)를 이용하여 범세계적으로 사용되고 있는 부취제 성분인 TBM, THT 그리고 DMS 등 세가지 유기 황 화합물 성분에 대한 흡착제거 특성을 비교 검토하고자 하였다. 각 흡착제들은 303 K 흡착온도에서 고정층 반응기로 연속흐름에 의한 파과 흡착량(breakthrough capacity)을 측정하여 흡착성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 흡착제 제조

본 연구에 적용되어진 흡착제로는 상업적으로 시판되는 Zeolyst사의 NaY 제올라이트(Al/Si=1/5.1)를 사용하였다. 이온교환은 항온수조를 사용하여 303 K에서 8시간 동안 0.5 M의 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 수용액에서 이루어졌으며, 이온교환 후 증류수를 이용하여 세척하고 353 K에서 20시간 이상 건조하였다. 이렇게 구리로 이온교환된 제올라이트 흡착제는 CuNaY로 명명하였다.

2-2. TBM, THT와 DMS 동시 흡착 실험

제조된 흡착제 시료들의 상온 흡착제로서의 성능을 알아보기 위해 연속적으로 일정농도의 흡착가스를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 파과 흡착량을 측정하였다. 흡착 반응기는 외경 1/4 inch U자 형태의 석영 반응기를 사용하여 20 mg의 흡착제를 충전한 후 유량 50 mL/min의 헬륨 기체로 723 K에서 2시간 동안 전처리를 행하여 흡착제에 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하였다[6]. 그 후 흡착온도인 303 K까지 온도를 서서히 내려 유지시키고 1시간 안정화시킨 후 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 60,000 h^{-1} 에서 흡착반응을 수행하였다. 실험에 사용된 흡착가스는 메탄 속에 TBM과 THT, DMS 등 세가지 유기 황 화합물 부취제가 총 100 ppm 함유된 모사가스를 2종 사용하였으며, 모사가스의 종류와 농도를 Table 1에 나타내었다. 모사가스

Table 1. The concentration of odorants in methane

Simulated gas	TBM	THT	DMS
A	20 ppmv	47 ppmv	33 ppmv
B	24 ppmv	56 ppmv	20 ppmv

A와 B에 포함된 부취제의 농도는 TBM 20~24 ppm, THT 47~56 ppm, DMS 20~33 ppm 범위로 하였다. 유량은 비누 거품 유량계(bubble flow meter)로 측정하고, 반응온도는 비례제어식 온도 조절계(HY-P100)에 의해 ± 1 K의 온도 오차범위에서 조절하였다. 흡착 방법은 일정한 농도의 흡착가스를 연속적으로 흘려주면서, 일정한 간격을 두고 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID) online으로 장착된 기체크로마토그래프(HP 5890 GC)에 의해 흡착시의 반응물과 생성물이 분석되었다. 반응물과 생성물 중의 황화합물 성분 분석은 HP-1 capillary column(30 m, I.D 0.32 mm, 0.25 μm film thickness)을 사용하였다. 검출기의 검출한계는 약 0.1 ppm이며, 시간에 따른 흡착농도를 측정하여 흡착제별 파과 흡착량을 측정하였으며, 아래의 식을 이용하여 파과 흡착량과 TBM, THT, DMS의 동시 흡착시간을 기준으로 하여 동시 흡착량을 측정하였다[11].

$$\text{Total capacity} = \frac{F}{M} \int_0^t (C_{in} - C_{ef}) dt$$

여기서 F는 가스유량을 나타내며, M은 흡착제의 양, C_{in} 은 유입되는 가스의 농도, C_{ef} 는 검출되는 가스의 농도를 표시한 것이다.

2-3. 탈착 실험

앞서의 TBM, THT, DMS의 동시 흡착 후 승온탈착(temperature programmed desorption, TPD) 실험은 탈착의 분석에는 질량분석기(quadrapole mass spectrometer, Hiden Co. HPR-20)를 사용하였으며, 질량분석기의 진공도는 약 4.0×10^{-6} torr을 유지하여 부취제 성분인 $m/e=41$ (TBM, iso- C_4H_8), $m/e=60$ (THT, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$)와 $m/e=47$ (DMS)의 탈착 특성을 분석하였다[10]. 상온에서 연속식흐름 흡착과정을 거친 흡착제는 유량 50 mL/min의 헬륨 기체를 사용하여 1시간 동안 퍼지 과정을 통해 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하고, 계속해서 헬륨 기체 분위기에서 10 K/min의 승온 속도로 303~773 K까지 선형적으로 승온하였으며, 이때 탈착된 성분들에 대해 각각의 탈착곡선을 얻었다[12,13]. 탈착곡선에서 얻어진 탈착 온도의 최대점과 면적으로부터 상대적인 탈착량을 관찰하였다.

2-4. 탈착 겉보기 활성화에너지 측정

부취제인 유기 황 화합물 분자의 탈착 겉보기 활성화에너지(E_d^*)는 Cvetanovic와 Amenomiya[14]에 의해 유도된 식으로부터 결정할 수 있다. E_d^* 가 흡착질의 양과 시간에 무관하므로, 1차 흡착이라면, E_d^* 는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$\log\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_d^*}{2.303RT_m} + \log\left(\frac{E_d^*}{RA}\right)$$

여기서 T_m 은 탈착곡선의 피크 최대점에서의 온도(K)를 나타내며, β 는 승온속도(K/min), E_d^* 는 탈착 겉보기 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수, A는 지수인자를 표현한 것이다. 따라서 T_m 이 β 의 함수로서 측정될 경우, E_d^* 가 $\log(T_m^2/\beta)$ 과 $1/T_m$ 의 관계 좌표 그림으로부터 결정될 수 있다.

NaY, CuNaY 흡착제의 TBM, THT와 DMS의 탈착에 의한 탈착 겉보기 활성화에너지를 알아보고자 메탄 속에 각각 TBM 99.6 ppm, THT 100 ppm, DMS 100.7 ppm이 함유된 모사가스(Rigas Co.)를 구입하여 사용하였다. 흡착제 20.0 mg을 50 mL/min의 헬륨 기체로 723 K에서 2시간 동안 전 처리 후 상온으로 냉각하고 TBM, THT, DMS를 각각 303 K에서 포화 흡착시킨 후 303 K에서 헬륨기체로 1시간 퍼지 시킨 후 303~773 K까지 2, 5, 8, 10, 15 K/min으로 승온 속도를 달리 하여 탈착 후 $\log(T_m^2/\beta)$ 와 $1/T_m$ 에 대하여 그래프를 나타내어 탈착 겉보기 활성화에너지를 구하였다.

2-5. X-선 광전자 스펙트럼 분석

이온교환된 구리의 산화상태를 알아보기 위해 CuNaY의 흡착제를 XPS(THERMO VG SCIENTIFIC-England, MultiLab 2000) 기기를 이용하여 진공압력(약 10^{-8} torr)에서 Mg-K α target을 사용하여 0.5 eV 속도로 0.0~1150.0 eV 범위까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. TBM, THT와 DMS 동시 흡·탈착

NaY, CuNaY 흡착제에 대해서 TBM, THT와 DMS의 동시 흡착 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었으며, 모사가스 A에 대한 파과곡선(breakthrough curve)결과를 Fig. 1에 나타내었다.

NaY의 경우 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 모사가스 중의 TBM, THT와 DMS의 농도에 관계없이 TBM, THT, DMS가 일정시간 동안은 동시흡착이 이루어지나, 일정시간 이후에는 TBM과 DMS는 흡착이 이루어지지 않고 거의 동시에 탈기되어 나오는 반면, THT는 계속적으로 흡착이 진행되는 현상이 관찰되었다. 이는 메탄 속의 세 가지 부취제가 처음에는 NaY 흡착제의 비어있는 흡착점에 동시흡착이 일어나지만, 포화점에 다다르면 흡착세기가 영향을 미치면서 보다 강한 흡착력을 지닌 THT가 우선적으로 경쟁흡착하면서 약한 흡착력의 TBM과 DMS를 밀어내는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 AgNaY 흡착제에 TBM과 DMS를 동시 흡착한 연구결과에서도 유사하게 목격된 바 있다[9]. 따라서, Table 2에 나타나 있듯이 NaY는 모사가스 A에서 THT만을 경쟁흡착할 경우 0.78 mmol/g 흡착능을 보이며, 세 가지 부취제 모두를 흡착할 경우 TBM과 DMS의 파과흡착 시간을 기준으로 볼 때 0.90 mmol/g의 흡착능을 보인다. 이러한 차이는 흡착질인 부취제의 분자 크기와 농도 등에 영향을 받은 것으로 생각된다. 모사가스 B의 경우에도 전체적인 흡착량은 모사가스 A에서 보다 줄어드는 양상을 보였으나, 모사가스 A보다는 그 편차가 매우 적었다. 모사가스 A와 B에서 모두 세 가지 부취제가 동시에 흡착한 파과 흡착량만을 고려할 경우, 모사가스 A 중의 부취제 TBM:THT:DMS의 비율 1:2.3:1.7, 그리고 모사가스 B 중의 부취제 비율 1:2.3:0.8과 동일한 흡착 비율을 보였다. 이는 흡착 초기 비어있는 흡착점에 도입되는 부취제 성분비 비율대로 동시 흡착함을 의미하

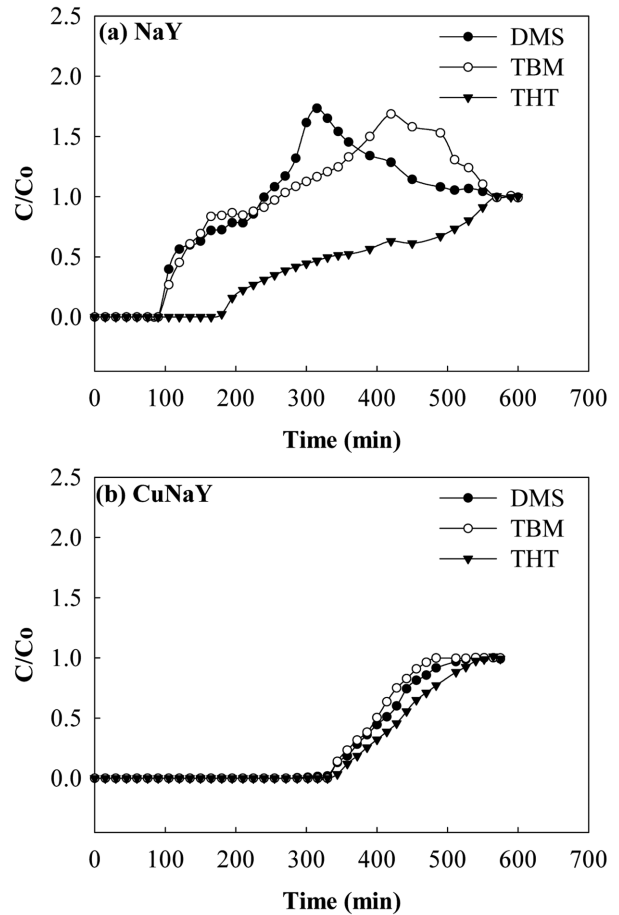


Fig. 1. Breakthrough curves of TBM, THT and DMS on (a) NaY and (b) CuNaY.

며 포화점에 이른 후에 비로소 경쟁적 흡착이 이루어짐을 반증한다. CuNaY에서는 NaY의 경우와 달리 모사가스 중의 부취제 성분 TBM, THT, DMS가 Fig. 1에서 보듯이 모두 동시에 흡착함과 동시에 같은 파과 흡착시간을 보여주었다. 또한, Table 2에 나타나 있듯이 모사가스 A, B에 상관없이 거의 같은 파과 흡착시간을 보여주며, 모사가스 A에서의 전체 파과흡착량은 3.20 mmol/g이며, 모사가스 B의 경우에는 2.99 mmol/g 으로서 단지 약 6.6%의 차이만을 보였다. 따라서, 세가지 부취제의 동시흡착에 따른 흡착량을 볼때 NaY보다 CuNaY 흡착제는 모사가스 중의 부취제 농도에 상관없이 약 3배 이상의 향상을 보였으며, 부취제 종류와 상관없이 거의 같은 세기의 강한 흡착점을 제공하는 것으로 보인다. 이러한 결과는 TBM과 DMS 흡착에 탁월한 것으로 알려진 은이 18 wt% 도입된 AgNaY의 동시 흡착능 2.50 mmol/g보다 약 20% 높은 것이다[9]. 또한, CuNaY에서도 모사가스 A와 B에 존재하는 부취제의 농도에 의존해서 동시흡착함을 보였다. 이는 NaY의 동시흡착 경향과 동일하지만, 모든 부취제

Table 2. Comparison of the breakthrough uptake NaY and CuNaY

		Breakthrough time (min)			Breakthrough capacity (mmol/g)		
		TBM	THT	DMS	TBM	THT	DMS
NaY	A	90	165	90	0.18	0.78	0.30
	B	75	120	75	0.18	0.68	0.15
CuNaY	A	330	330	330	0.66	1.54	1.10
	B	270	300	300	0.66	1.73	0.60

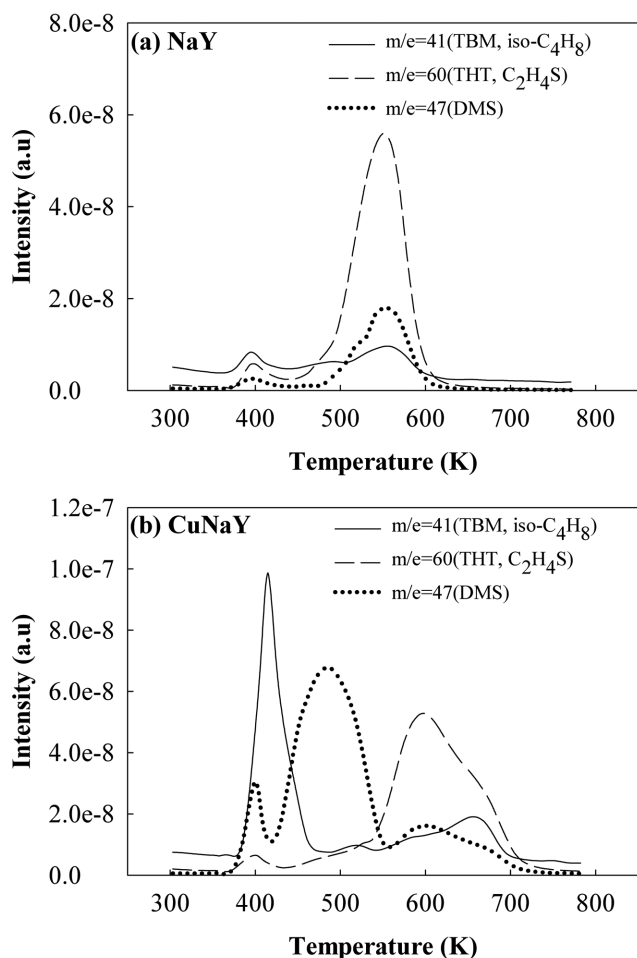


Fig. 2. TPD spectra on (a) NaY and (b) CuNaY.

종류에 거의 같은 흡착제거의 흡착점을 제공하는 것이 차이점이라 할 수 있다.

Fig. 2는 NaY 및 CuNaY 흡착제에 세 가지 부취제가 파과 흡착점을 지나 충분히 포화된 이후의 TPD 결과이다. NaY에서 TBM, THT, DMS의 탈착온도는 390 K와 550 K 부근으로 서로 비슷한 온도 부근에서 탈착됨을 보이지만, 탈착량은 m/e=60의 THT 성분이 절대적으로 큼을 나타내고 있다. 이는 NaY 흡착제가 균일한 흡착점을 TBM, THT와 DMS에 제공하지만 흡착질과 흡착점 사이에서 보다 상호인력작용이 큰 THT가 대부분의 흡착점을 지배하는 것으로 보인다. 반면, CuNaY에서 Fig. 2(b)로부터 TBM, THT와 DMS의 탈착온도는 각각 400~410 K, 490~510 K와 590~650 K 부근의 세가지 흡착제거로 크게 나눌 수 있다. 각 부취제에 따른 최대 탈착온도는 TBM의 경우 410 K와 650 K, THT의 경우 500 K와 600 K, DMS의 경우 490 K와 600 K 부근으로 나타났다. 이러한 탈착온도의 경향은 구리로 이온교환된 CuNaY 흡착제가 보다 다양한 흡착점을 제공한다는 것을 말하며, NaY에 비해 훨씬 강한 흡착점을 지니고 있음을 알려주고 있다. 세 가지 부취제에 대해 공히 600 K 이상의 탈착온도를 보여주고 있음이 이를 반증한다. 또한, 400 K의 약한 세기의 탈착온도도 공통점이지만 TBM에서만 그 온도에서의 탈착량이 큰 특징을 보였다. 반면, DMS는 중간세기인 490 K에서의 탈착량이 제일 큰 것으로 나타났고, THT는 600 K 부근에서 탈착량이 가장 컸다. 결국 전체적으로는 세 가지 흡착점에 동시에 흡착함을 알 수 있으며,

다만 흡착제거의 작은 차이에 의해 흡착점을 달리하며 고루 분포하는 것으로 생각된다.

3-2. 탈착 걸보기 활성화에너지 비교

NaY, CuNaY의 탈착 걸보기 활성화에너지를 알아보하고자 메탄 속에 각각 TBM 99.6 ppm, THT 100 ppm, DMS 100.7 ppm이 함유된 모사가스를 이용하여 303 K에서 포화 흡착시킨 후 303 K에서 헬륨 기체로 1시간 가량 퍼지시킨 후 303~773 K까지 2, 5, 8, 10, 15 K/min으로 승온속도를 달리하여 탈착 걸보기 활성화에너지를 구하였다. 이들 각각의 탈착 걸보기 활성화에너지를 Fig. 3에 나타내었다.

탈착 걸보기 활성화에너지의 결과 NaY의 경우 TBM, THT, DMS의 탈착 걸보기 활성화에너지 값은 각각 약 33.3 kJ/mol, 42.2 kJ/mol, 32.5 kJ/mol로 THT가 TBM, DMS에 비하여 약 27% 정도 높게 측정되었으며, CuNaY의 경우 TBM, THT, DMS의 탈착 걸보기 활성화에너지는 각각 약 43.1 kJ/mol, 44.5 kJ/mol, 42.7 kJ/mol로 TBM, THT, DMS의 탈착 걸보기 활성화에너지가 비슷하게 측정되었다. 이 결과는 Lee 등이 B3LYP와 MP2 방법에 의한 NaZ에서의 걸보기 탈착 활성화에너지값은 THT(56.1 kJ/mol) > DMS(45.5 kJ/mol) ≥ TBM(45.3 kJ/mol)으로 약 30% 차이를 보였으며, AgZ의 경우 THT(95.0 kJ/mol) > DMS(88.9 kJ/mol) > TBM(86.6 kJ/mol)으로 CuNaY에서의 걸보기 탈착 활성화에너지값과 비교시 약 2배의 차이를 보였으나

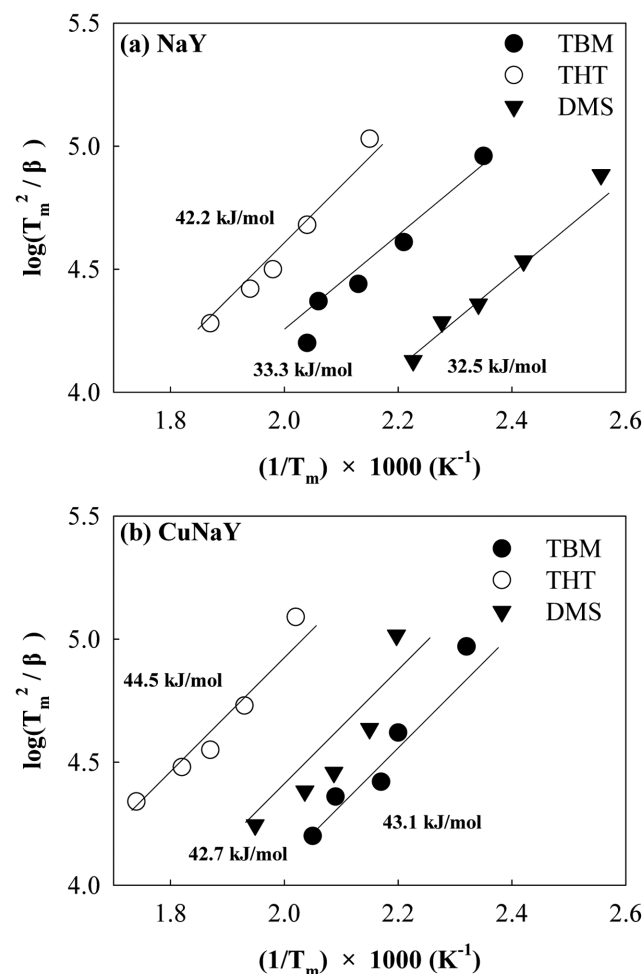


Fig. 3. Plot of $\log(T_m^2 / \beta)$ against $(1/T_m) \times 1000 (K^{-1})$ for TBM, THT and DMS on (a) NaY, (b) CuNaY.

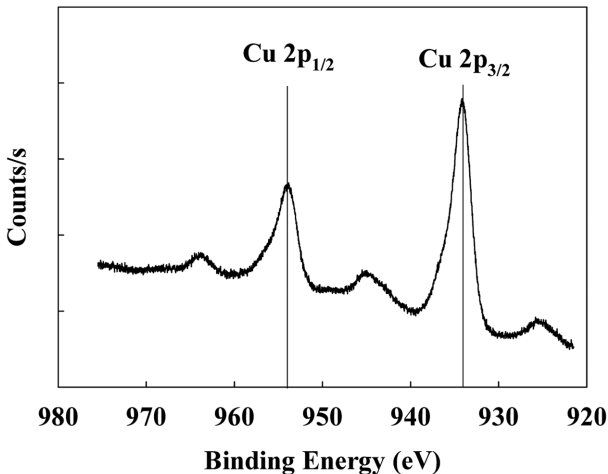


Fig. 4. XPS spectra of copper species in CuNaY.

세기 순서는 본 연구와 비슷한 결과를 나타내었다[15]. 그리고 THT에 대한 탈착 결보기 활성화에너지는 일정한 반면, TBM, DMS에 대한 탈착 결보기 활성화에너지는 NaY보다 CuNaY에서 약 30% 정도 증가하였다. 이러한 결과는 NaY와 CuNaY의 파과흡착 실험결과와 일맥상통한다. 즉, NaY에서는 THT가 경쟁흡착에 의해 나머지 두 부취제 TBM과 DMS의 흡착을 방해하여 우선적으로 흡착하는 경향으로 볼 때 흡착에너지가 NaY에서 가장 큰 것은 타당하다 하겠다. 반면, CuNaY에서는 유입되는 부취제의 농도 비율에 따라 동시흡착이 일어남을 확인한 바 있다, 이는 각 부취제의 흡착세기가 비슷할 때 가능한 것으로 활성화에너지의 값이 5% 내외의 오차 범위 내에서 거의 같음이 이를 뒷받침한다.

3-3. X선 광전자 스펙트럼 분석 결과

NaY를 구리로 이온교환한 CuNaY에서 상당히 다른 흡착세기를 나타내는 흡착점이 존재하는 것으로 보여 구리성분에 대한 산화상태를 알아보고자 XPS 분석을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, Cu^{+} 로 존재함을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Cu^{2+} 로 이온교환된 제올라이트를 건조과정 후 대부분의 Cu^{2+} 이온이 Cu^{+} 이온으로 환원된다고 보고한 Tahahashi와 Yang[16]의 논문의 결과와 일치하며, 본 실험에서 나타난 강한 흡착세기의 새로운 흡착점이 Cu^{+} 이온에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

전세계적으로 도시가스에 들어가는 부취제는 대개 TBM, THT, 그리고 DMS를 사용하며, 이중 두 가지가 채택되어 천연가스에 포함되어 있다. 이를 연료전지의 수소 원으로 사용하기 위해서는 그 속에 포함되어진 유기 황 화합물인 부취제의 제거가 필수적이다. 따라서 본 연구는 구리로 이온교환한 NaY 제올라이트(CuNaY)를 이용하여 범세계적으로 사용되고 있는 부취제 성분인 TBM, THT 그리고 DMS 등 세가지 유기 황 화합물 성분에 대한 흡착 제거 특성을 실험적으로 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TBM, THT와 DMS의 흡착실험 결과, NaY에서는 경쟁흡착에 의한 THT의 우선적 흡착이 일어나며, CuNaY에서는 강한 흡착점의

생성과 더불어 각 부취제 성분이 동시흡착 하였다. 이러한 동시흡착에 의한 파과 흡착량은 2.90~3.20 mmol/g 정도이며, 이는 NaY에서의 최대 흡착량에 약 3배에 해당한다. CuNaY에서의 강한 흡착은 제올라이트 내의 Cu^{+} 양이온에 기인한 것으로 판단된다.

(2) NaY흡착제에서 TBM, THT와 DMS의 탈착 결보기 활성화에너지 값은 각각 33.3 kJ/mol, 42.2 kJ/mol, 32.5 kJ/mol으로서 THT가 TBM, DMS에 비하여 약 27%정도 높게 측정되었으며, CuNaY에서의 세 부취제의 탈착 결보기 활성화에너지는 각각 약 42~45 kJ/mol 범위로 흡착질의 종류에 상관없이 비슷한 값을 보였다. 이는 NaY에서의 경쟁흡착과 CuNaY에서의 동시흡착 현상들을 잘 반영한다.

감 사

본 연구는 2005년도 한국학술진흥재단 지원 연구(KRF-2005-042-D00075)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Haile, S. M., "Fuel Cell Materials and Components," *Acta Materialia*, **51**, 5981-6000(2003).
- Rojey, A., Thoma, M. and Jullian, S., "Process for Treatment of Natural Gas at a Storage Site," US Patent 5,803,953(1998).
- Bonville, L. J. Jr., Degeorge, C. L., Foley, P. F., Garow, J., Lesieur, R. R., Preston, J. L. and Szydowski, D. F., "Method for Desulfurizing a Fuel for Use in Fuel Cell Power Plant," US Patent 6,159,256(2000).
- Ma, X., Sun, L. and Song, C., "A New Approach to Deep Desulfurization of Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel by Selective Adsorption for Ultra-clean Fuels and for Fuel Cell Applications," *Catal. Today.*, **77**, 107-116(2002).
- Wakita, H., Tachibana, Y. and Hosalca, M., "Removal of Dimethyl Sulfide and t-butylmercaptan from City Gas by Adsorption on Zeolites," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **46**, 237-247(2001).
- Song, H. I., Ko, C. H., Kim, J. C. and Kim, J. N., "Desulfurization of Sulfur Compounds in City-gas using Metal Salt Impregnated Zeolite," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**, 143-148(2007).
- Kim, Y. H., Woo, H. C., Lee, D. H., Lee, H. C. and Park, E. D., "The Effect of Metal Ions in MNaY-zeolites for the Adsorptive Removal of Tetrahydrothiophene," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1291-1295(2009).
- Park, J. G., Ko, C. H., Bhabdari, V. M., Lee, Y. T. and Kim, J. N., "Desulfurization of Diesel by Selective Adsorption of Sulfur Compounds over Zeolite and Activated Carbon," *Korean J. Chem. Eng.*, **43**, 588-594(2005).
- Satokawa, S., Kobayashi, Y. and Fujiki, H., "Adsorptive Removal of Dimethylsulfide and t-Butylmercaptan from Pipeline Natural Gas Fuel on Ag Zeolites under Ambient Condition," *Appl. Catal. B.*, **56**, 51-56(2005).
- Wakita, H., Tachibana, Y. and Hosaka, M., "Removal of Dimethylsulfide and t-Butylmercaptan from City Gas by Adsorption on Zeolites," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **46**, 237-247(2001).
- Lee, D. H., Ko, E. Y., Lee, H. C., K, S. H. and Park, E. D., "Adsorptive Removal of Tetrahydrothiophene(THT) and Tert-butylmercaptan(TBM) Using Na-Y and AgNa-Y Zeolites for Fuel

- Cell Applications," *Appl. Catal. A.*, **334**, 129-136(2008).
12. Kim, H. S., Chung, J. K., Lee, S. H., Cheon, J. K., Moon, M. J. and Woo, H. C., "Selective Adsorption of Sulfur Compounds from Natural Gas Fuel Using Nanoporous Molecular Sieves," *Clean Tech.*, **13**, 64-71(2007).
 13. Jung, G. S., Lee, S. H., Cheon, J. G., Choe, J. W. and Woo, H. C., "Adsorptive Removal of TBM and THT Using Ion-exchanged NaY Zeolites," *Clean Tech.*, **15**, 60-66(2009).
 14. Cvetanovic, R. J. and Amenomiya, Y., "Application of a Temperature-programmed Desorption Technique to Catalyst Studies," *Adv. Catal.*, **17**, 103-149(1967).
 15. Lee, D. H., Kim, J. S., Lee, H. C., Lee, K. H., Park, E. D. and Woo, H. C., "Adsorption Properties of Organosulfur Compounds on Zeolite Clusters: A Density Functional Theory Calculation Study," *J. Phys. Chem. C.*, **112**, 18955-18962(2008).
 16. Takahashi, A. and Yang, R. T., Cu(I)-Y-Zeolite as a Superior Adsorbent for Diene/Olefin Separation," *Langmuir.*, **17**, 8405-8413 (2001).