

## 이온교환된 NaY 제올라이트를 이용한 TBM와 THT의 흡착제거

정갑순, 이석희, 천재기, 최재욱,<sup>†</sup> 우희철\*

부경대학교 응용화학공학부, <sup>†</sup>안전공학부  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100

(2009년 2월 25일 접수; 2009년 3월 23일 수정본 접수; 2009년 3월 24일 채택)

### Adsorptive Removal of TBM and THT Using Ion-exchanged NaY Zeolites

Gap Soon Jung, Seok Hee Lee, Jae Kee Cheon, Jae Wook Choe,<sup>†</sup> and Hee Chul Woo\*

Department of Applied Chemical Engineering and <sup>†</sup>Department of Safety Engineering  
Pukyong National University  
San 100 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received for review February 25, 2009; Revision received March 23, 2009; Accepted March 24, 2009)

#### 요 약

천연가스로부터 유기 황 화합물인 THT와 TBM의 흡착 제거를 위해 NaY 제올라이트체를 이용하여 흡착 실험을 수행하였다. NaY에 대한 표면의 산-염기적 특성을 변화시키고 흡착능의 향상을 도모하기 위하여 Li, K, Fe, Co, Ni, Cu, Ag 등의 금속이온으로 이온교환하였으며, 이를 부취제 THT와 TBM의 흡착 제거에 적용하였다. 그 결과 Cu-NaY, Ag-NaY, NaY에서 다른 물질들에 비해 THT, TBM의 파괴흡착량이 높게 나타났다. Cu, Ag가 이온교환된 제올라이트의 증가된 산성적 특성 때문에 다른 이온들에 비해 높은 파괴흡착량을 나타낸 것으로 사료되어진다. 산량이 Ag-NaY보다 높게 측정된 Cu-NaY의 경우, Cu의 담지량을 조절하였다. 이들 가운데 0.5 M의 질산구리 용액으로 이온교환된 Cu-NaY-0.5가 가장 높은 파괴흡착량을 보였으며, THT에 대해 1.85 mmol-S/g, TBM에 대해 0.78 mmol-S/g을 각각 나타내었다. 그리고 THT의 탈착 활성화에너지는 NaY, Cu-NaY-0.5 두 물질에 대하여 큰 차이가 없었으며, TBM의 탈착 활성화에너지의 경우 Cu-NaY-0.5 흡착제에서 NaY 보다 높게 측정되었다.

주제어: 흡착제, 부취제, 흡착 탈황, 제올라이트

**Abstract** : Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) that were widely used sulfur odorants in pipeline natural gas was studied using various ion-exchanged NaY zeolites at ambient temperature and atmospheric pressure. In order to improve the adsorption ability, ion exchange was performed on NaY zeolites with alkali metal cations of Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and transition metal cations of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>. Among the adsorbents tested, Cu-NaY and Ag-NaY showed good adsorption capacities for THT and TBM. These good behaviors of removal of sulfur compound for Cu-NaY and Ag-NaY zeolites probably was influenced by their acidity. The adsorption capacity for THT and TBM on the best adsorbent Cu-NaY-0.5, which was ion exchanged with 0.5 M copper nitrate solution, was 1.85 and 0.78 mmol-S/g at breakthrough, respectively. It was the best sulfur capacity so far in removing organic sulfur compounds from fuel gas by adsorption on zeolites. While the desorption activation energy of TBM on the Cu-NaY-0.5 was higher than NaY zeolite, the difference of THT desorption activation energy between two zeolites was comparatively small.

**Key words** : Adsorbent, Odorant, Adsorptive desulfurization, Zeolite

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

## 1. 서 론

연료전지는 연료(수소, 메탄올, 석탄, 천연가스 등)의 화학에너지를 전기화학반응에 의해 전기에너지로 직접 변환하는 발전 장치로서 기존의 발전기술 보다 높은 발전효율 그리고 공해물질 배출을 줄이면서 전기와 열을 동시에 생산하는 기술로서 발전효율이 높고, 환경 친화적이며, 폐열도 이용할 수 있는 등 오늘날 중대한 이슈로 대두되고 있는 에너지 문제, 환경문제의 해결에 공헌할 수 있는 이상적인 발전장치로서 그 실용화와 보급 확대에 큰 기대가 모아지고 있다[1]. 연료전지를 이용한 발전에 필요한 수소는 일반적으로 천연가스, 액화석유가스(liquified petroleum gas, LPG)와 같은 연료가스나 알코올, 가솔린 등을 개질하여 만들게 되는데[2-4], 대개 도시가스와 같은 연료용 천연가스에는 COS, H<sub>2</sub>S 등의 자연 발생적인 황 성분들과, 가스의 누출여부를 쉽게 탐지하기 위해 인위적으로 첨가된 황 성분 즉, 부취제로서 TBM (tert-butylmercaptan), EM (ethylmercaptane)과 같은 메르캅탄을 비롯해 THT (tetrahydrothiophene), DMS (dimethylsulfides) 등과 같은 유기 황 화합물들이 혼합 형태로 포함되어 있는 것으로 알려져 있다. 우리나라의 경우 도시가스에는 TBM과 THT이 3:7의 비율로 4~7 ppm 포함되어 있다.

이러한 황 성분들은 탄화수소를 개질하여 최종 연료전지용 수소를 얻는 일련의 공정들에서 완전 제거되거나 혹은 극미량만이 허용된다. 그 이유는 황 성분에 의해 수소 제조를 위한 탄화수소 개질기 촉매(Ru, Ni 계)와 수성가스전환반응 촉매(FeCr, CuZn 계), 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매(Pt, Cu 계) 등 일련의 공정에 포함된 촉매들을 피독시킴으로서 촉매의 내구성이 저하될 뿐만 아니라 연료전지의 양극(Pt/C)이 피독당하게 되어 그 성능이 떨어지게 된다. 일반적으로 가정용 연료전지를 위한 고분자전해질 연료전지의 경우 황 성분의 허용 농도는 0.1 ppm 내지 10 ppb 수준으로 알려져 있으며, 황 성분의 농도를 낮추기 위해서는 연료가스의 개질 전 혹은 개질 후가 고려될 수 있으나, 후자의 경우에는 개질촉매의 피독이 동반됨으로 이를 막기 위해서는 다른 공정에 우선하여 황 성분을 제거하는 전자의 경우가 보다 선호되고 있다. 이 경우 황 성분의 제거를 위한 흡착필터는 열 발생 및 연료 프로세스와 함께 같은 틀 속의 내부에 놓여 져야 한다고 볼 때, 흡착필터는 상온 또는 보다 약간 높은 온도에서 조작되어야 하고, 이를 위한 상온 흡착제의 개발이 필수적이라 사료된다.

현재까지 알려진 천연가스와 LPG 같은 연료가스 중의 황 성분을 제거하기 위한 상온 흡착제들은 Y형, β형의 제올라이트들로 은(Ag) 성분을 이온교환할 경우 수분이 함유되어진 조건에서도 우수한 흡착용량을 가진다고 보고되었다[5,6]. 일반적으로 가솔린과 같은 액체 수송용 연료인 경우에는 수분을 비롯하여 에탄올과 같은 산소화합물이 불순물이 포함되어 있어, 흡착제의 비활성화를 가져오는 원인이 되는 것으로 알려져 있으며[7], 도시가스와 같은 기체연료 속에는 10 ppm 이하의 수분이 포함되어 있어 친수성의 성질을 가지는 제올라이트의 적용이 어렵다고 알려져 있다[5].

이에 본 연구에서는 소형의 가정용 연료전지시스템에 응용

될 고분자막 연료전지의 수소원으로서 도시가스 연료를 적용키 위해 가스 속에 포함되어진 부취제 성분을 상온 또는 약간 높은 온도에서 흡착을 통한 제거를 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 기존 연구 발표에서 우수한 흡착성능을 가진 것으로 알려진 제올라이트 및 나노세공 분자체 물질들에 대한 흡착성능을 평가 및 보다 우수한 흡착제를 찾고자 하였으며, 연속흐름에 의한 파괴흡착량(breakthrough capacity)에 의해 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 흡착제 제조

본 연구에 적용되어진 흡착제로는 상업적으로 시판되는 Zeolyst사의 NaY 제올라이트(Al/Si=1/5.1)를 사용하였다. 이들 물질에서 표면의 산-염기적 특성을 변화시키고자 Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>의 금속 양이온으로 각각 항온수조에서 30℃에서 5시간 동안 2회 반복하여 이온교환 처리한 후 증류수를 이용하여 세척 후 증류수의 pH가 약 7 정도가 되도록 세척하였으며, 80℃에서 하루정도 건조하였으며, Ag로 이온교환된 NaY의 경우 어두운 분위기 속에서 상온에서 건조하였다. 그리고 Cu로 이온교환된 제올라이트의 경우 Cu의 담지량을 조절하기 위해 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액의 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 M로 변화시켜 항온수조에서 동일한 방법으로 이온교환 후 세척, 건조시켰다. 이온교환된 제올라이트들은 세척과 건조과정을 거친 후 공기를 사용하여 450℃에서 5시간씩 소성하여 최종 흡착반응에 적용하였다. 0.5 M의 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액으로 이온교환된 경우, Cu-NaY-0.5로 표기하였다.

### 2.2. NH<sub>3</sub> 및 CO<sub>2</sub> TPD 실험

여러 가지 양이온으로 이온교환된 M-NaY의 산 및 염기 특성을 알아보기 위하여 NH<sub>3</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 승온탈착(temperature programmed desorption, TPD)실험을 수행하였다. 탈착의 분석은 질량분석기(quadrapole mass spectrometer, Hiden Co. HPR-20)로 수행하였다. CO<sub>2</sub>-TPD의 경우, 흡착제 약 40 mg을 50 mL/min의 헬륨 기체로 500℃에서 1시간 동안 전처리 후 상온으로 냉각하고, 4% CO<sub>2</sub> (He balance)를 30℃에서 30분 동안 흡착시켰다. 그리고 30℃에서 헬륨기체로 퍼지(purge)시킨 후 30~500℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 탈착시켰다. NH<sub>3</sub>-TPD의 경우 흡착제 약 30 mg을 60 mL/min의 헬륨 기체로 500℃에서 1시간 동안 전처리 후 110℃로 냉각하고, NH<sub>3</sub>기체를 흘려 30분간 흡착시킨 후 헬륨기체로 퍼지시키고, 100~500℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 탈착시켰다.

### 2.3. 흡 · 탈착 실험

제조된 흡착제 시료들을 상온 흡착제로서의 성능을 알아보기 위해 연속적으로 일정 농도의 흡착가스를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 파괴흡착량을 측정하였다. 흡착장치는 외경 1/4 inch U자형태의 quartz 반응기에 약 20 mg의 흡착제를 충전한 후 유량 50 mL/min의 헬륨 기체로 450℃에서 2시간 동안 전처리하여 흡착제에 물리적으로 약

하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하였다[7]. 그 후 흡착온도인 30℃까지 온도를 서서히 내린 후, 이 온도를 유지하면서 흡착반응을 수행하였다. 사용되어진 흡착가스로는 메탄 속에 THT 69.8 ppm와 TBM 29.9 ppm이 함유된 모사가스를 Rigas Co.로 부터 구입하여 사용하였다. 도시가스속의 부취제 농도는 4~7 ppm이나 제조상의 어려움과 실제도시가스에 적용하기 전 예비실험을 통해 흡착제의 성능을 평가하기 위해 보다 높은 농도의 부취제를 사용하여 평가하였다. 유량은 비누거품유량계(bubble flow meter)로 측정하고, 반응온도는 비례제어식 온도조절기(HY-P100)에 의해 ±1℃의 온도 오차범위에서 조절하였다.

흡착방법은 일정한 농도의 흡착가스를 연속적으로 흘려주면서, 일정한 간격을 두고 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID) on-line으로 장착된 기체크로마토그래프(HP 5890 GC)에 의해 흡착시의 반응물과 생성물이 분석되었다. 이때 사용되어진 칼럼은 외경 1/8 inch, 길이 2 m의 OV-101 칼럼이었다. 검출기의 검출한계는 약 0.1 ppm이며, 시간에 따른 흡착농도를 측정하여 흡착제별 파과곡선을 얻었다.

앞서의 TBM 혹은 THT의 흡착 후 승온탈착(TPD) 실험은 탈착의 분석에는 질량분석기를 사용하였으며, 질량분석기의 진공도는 약  $4.0 \times 10^{-6}$  torr을 유지하여 부취제 성분인 THT ( $m/z = 60, 88, 45, 27$ ) 와 TBM ( $m/z = 57, 41, 90, 29$ )의 탈착특성을 분석하였다. 본 연구에 적용되어진 고정층 연속흐름 흡착장치와 탈착장치도를 Figure 1에 나타내었다. 상온에서 연속식흐름 흡착과정을 거친 흡착제는 유량 50 mL/min의 헬륨 기체를 사용하여 1시간 동안 퍼지 과정을 통해 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착분자들을 제거하고, 계속해서 헬륨 기체 분위기에서 10℃/min의 승온속도로 30~500℃까지 선형적으로 승온하였으며, 이때 탈착된 성분들에 대해 각각의 탈착곡선을 얻었다[8]. 탈착곡선에서 얻어진 탈착 온도의 최대점과 면적으로부터 상대적인 파과흡착량을 관찰하였다.

2.4. 겔보기 활성화에너지 실험

유기 황 화합물 분자의 겔보기 활성화에너지( $E_d^*$ )는 Cvetanovic and Amenomiya[9]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.

$$\log\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E_d^*}{2.393RT_m} + \log\left(\frac{E_d^*}{RA}\right)$$

여기서  $T_m$ 은 탈착곡선의 피크 최대점에서의 온도(K)를 나타내며,  $\beta$ 는 승온속도 (K/min),  $E_d^*$ 는 겔보기 활성화에너지(kJ/mol), R은 기체상수, A는 지수인자를 표현한 것이다. 따라서  $T_m$ 이  $\beta$ 의 함수로서 측정될 경우,  $E_d^*$ 를  $\log(T_m^2/\beta)$ 과  $1/T_m$ 의 관계를 나타낸 그래프로부터 결정할 수 있다.

NaY, Cu-NaY-0.5 흡착제의 THT와 TBM의 탈착에 의한 겔보기 활성화에너지를 알아보려고 메탄 속에 각각 THT 100 ppm, TBM 99.6 ppm이 함유된 모사가스를 Rigas Co.로부터 구입하여 사용하였다. 흡착제 약 20 mg을 50 mL/min의 헬륨 기체로 500℃에서 2시간 동안 전 처리 후, 상온으로 냉각하고 THT 및 TBM을 30℃에서 포화 흡착시켰다. 그 다음에 30℃에서 헬륨기체로 퍼지 시킨 후, 30-500℃ 까지 5, 10, 15, 20℃/min으로 승온속도를 달리하여 탈착 후  $\log(T_m^2/\beta)$ 와  $1/T_m$ 에 대하여 그래프를 나타내어 겔보기 활성화에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NH<sub>3</sub> 및 CO<sub>2</sub> TPD 결과

여러 가지 양이온으로 이온교환을 한 NaY의 산-염기적 특성을 알아보려고 NH<sub>3</sub> 및 CO<sub>2</sub> TPD를 수행하였으며, 그 결과를 각각 Figure 2와 3에 나타내었다. NH<sub>3</sub>-TPD로 부터 얻어진 산

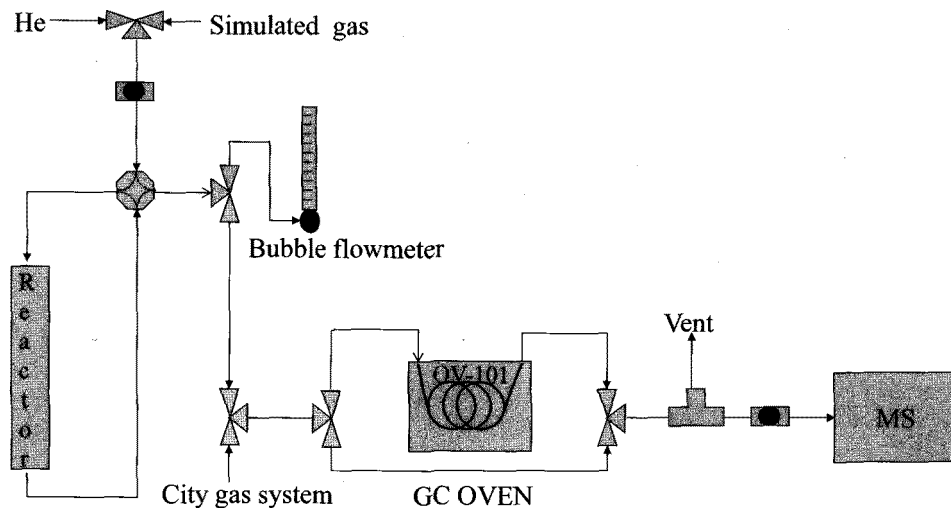


Figure 1. Schematic diagram of continuous adsorption experimental apparatus.

량은 NaY에서 보다 Cu-NaY는 300%, Ag-NaY는 200% 가량 높게 측정되었으며, Cu-NaY의 경우 NH<sub>3</sub> 탈착온도가 166 및 352°C의 두 가지 탈착온도를 보였으며, 이는 적어도 흡착세기가 서로 다른 두개의 흡착사이트가 존재함을 가리킨다. 이와 달리 Ag-NaY 에서는 215°C에서 최대점을 보이나 흡착점의 세기 분포는 상당히 넓은 것으로 보인다. 그 외 다른 금속들로 이온 교환된 경우에는 NaY에서 목격된 산의 세기 및 산량보다도 저하된 결과를 보였다.

CO<sub>2</sub>-TPD로부터 측정된 염기량은 Cu-NaY와 Ag-NaY에서는 NaY와 비슷한 염기량이 나타났으며, 나머지 이온들은 25% 정도 낮게 측정되었다. 전체적으로 볼 때, NaY에 Cu와 Ag로 이온교환시킬 경우 산량과 산의 세기 분포의 변화를 보이지만, 염기량 및 세기에서는 별다른 변화를 보이지 않았다.

3.2. THT 및 TBM 흡·탈착 결과

NaY에 대한 표면의 산-염기적 특성을 변화시키고 흡착능의 향상을 도모하기 위하여 Li, K, Fe, Co, Ni, Cu, Ag의 이온으로 30°C에서 5시간에 걸쳐 2회 이온교환 후 이를 부취제 THT 및 TBM의 흡착제거에 적용하였다(Table 1).

Table 1은 Ag로 이온교환되어진 Ag-NaY에서 높은 파과흡착량을 나타내었으며, THT에 대하여 1.61 mmol-S/g의 파과흡착

Table 1. TBM and THT adsorption capacities on cation ion-exchanged Y zeolite

Sample	Breakthrough time (min)		Amount of sulfur compound adsorbed (mmol-S/g)	
	TBM	THT	TBM	THT
NaY	45	90	0.30	1.38
Li-NaY	45	60	0.30	0.92
K-NaY	30	75	0.20	1.15
Fe-NaY	45	60	0.30	0.92
Co-NaY	45	60	0.30	0.92
Ni-NaY	45	60	0.30	0.92
Cu-NaY	45	90	0.30	1.38
Ag-NaY	60	105	0.40	1.61

Note : Adsorbent 2.0 mg, 30°C (TBM: 60 ppm, THT: 137.4 ppm), CH<sub>4</sub> balance

Table 2. Effect of Cu loading in NaY

Sample	Breakthrough time (min)		Amount of sulfur compound adsorbed (mmol-S/g)	
	TBM	THT	TBM	THT
NaY	180	240	0.59	1.87
Cu-NaY-0.05	165	180	0.55	1.39
Cu-NaY-0.1	165	180	0.51	1.30
Cu-NaY-0.5	240	240	0.78	1.85
Cu-NaY-1.0	90	90	0.33	0.78

Note : Adsorbent 2.0 mg, 30°C (TBM: 29.9 ppm, THT: 69.7 ppm), CH<sub>4</sub> balance

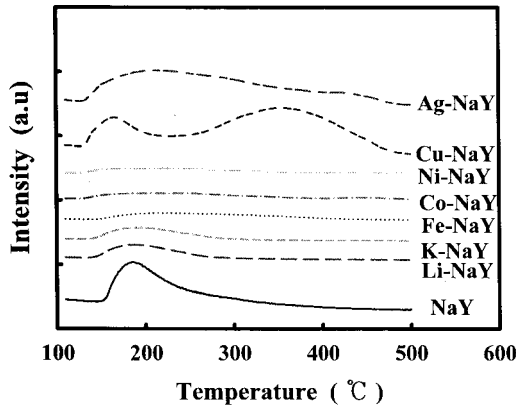


Figure 2. NH<sub>3</sub>-TPD spectra on M-NaY (M=cation).

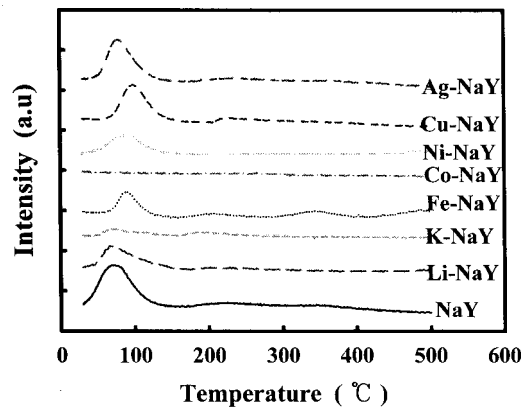


Figure 3. CO<sub>2</sub>-TPD spectra on M-NaY (M=cation).

량을 보였다. Cu로 이온교환된 Cu-NaY의 경우 THT, TBM에 대하여 다른 이온들에 비하여 높은 파과흡착량을 보인 반면, NaY와의 파과흡착량 비교 시 큰 향상을 보이지 않았다. NH<sub>3</sub>-TPD 결과와 비교해 볼 때 Cu, Ag이 이온교환된 제올라이트의 증가된 산성적 특성 때문에 다른 이온들에 비해 높은 파과흡착량을 나타낸 것으로 사료되어 진다. 이에 따라 Cu의 담지량을 조절하기 위해 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액의 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 M로 달리 하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Cu의 담지량이 증가함에 따라 파과흡착량은 큰 차이가 나지는 않았지만, Cu의 담지량의 증가는 분명히 파과흡착량이 증가되는 경향성을 나타내는 것이다. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액의 농도가 0.5 M까지는 파과흡착량이 증가하다가 1.0 M에서는 다시 파과흡착량이 감소하였다. 이들 가운데 0.5 M의 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액으로 이온교환된 Cu-NaY-0.5에서 가장 높은 파과흡착량을 보였으며, THT에 대해 1.85 mmol-S/g, TBM에 대해 0.78 mmol-S/g의 파과흡착량을 나타내었다. 그리고 NaY와 Cu-NaY-0.5의 파과곡선(breakthrough curve)과 TPD 결과를 각각 Figure 4, 5에 나타내었다. NaY의 경우 흡착 180분까지는 THT와 TBM 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 180분이 경과할 경우 THT는 계속 흡착이 이루어진 반면, TBM의 탈착이 목격되었다. 즉, 일정시간까지는 흡착점을 서로 경쟁 흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 흡착제와 THT와의 상호인력작용이 TBM과의 상호인력작용보다 뛰어나

나 TBM 과의 경쟁흡착에서 보다 유리하게 작용함으로써 결국 TBM이 어느 순간 탈착이 일어나는 경쟁적 흡착이 이루어짐을 알 수 있다. Cu-NaY-0.5에서는 NaY의 경우와 달리 TBM이 THT에 의해 밀려나지 않고, 흡착제와 THT와의 상호인력작용과 흡착제와 TBM과의 상호인력작용이 비슷하여 THT와 TBM이 서로 흡착점을 서로 공유하여 동시 흡착이 일어나는 것으로 보인다.

TPD결과 NaY의 THT, TBM의 탈착온도는 90°C와 270°C 부근으로 서로 동일한 온도 부근에서 탈착됨을 보이고, 탈착된 면적을 상대적으로 비교했을 때 TBM의 탈착면적은 THT의 탈착면적의 2%로 THT와 TBM의 흡착사이트가 서로 같은 것으로 사료되어지며, 처음에는 동시 흡착이 일어나지만 THT의 흡착세기가 TBM 보다 강하여 결국에는 THT가 대부분 흡착되는 경쟁적 흡착이 일어남을 확인할 수 있었다.

반면, NH<sub>3</sub>-TPD결과 서로 다른 두 개의 흡착 사이트를 가진 Cu-NaY-0.5에서는 THT와 TBM의 탈착온도는 각각 305°C와 149°C로 서로 다른 온도 부근에서 탈착됨을 보이고 탈착된 면적을 상대적으로 비교 했을 때 TBM의 탈착면적은 THT의 탈착면적의 57% 정도로 THT와 TBM의 흡착사이트가 서로 달라 선택적으로 흡착하는 것으로 사료되어진다.

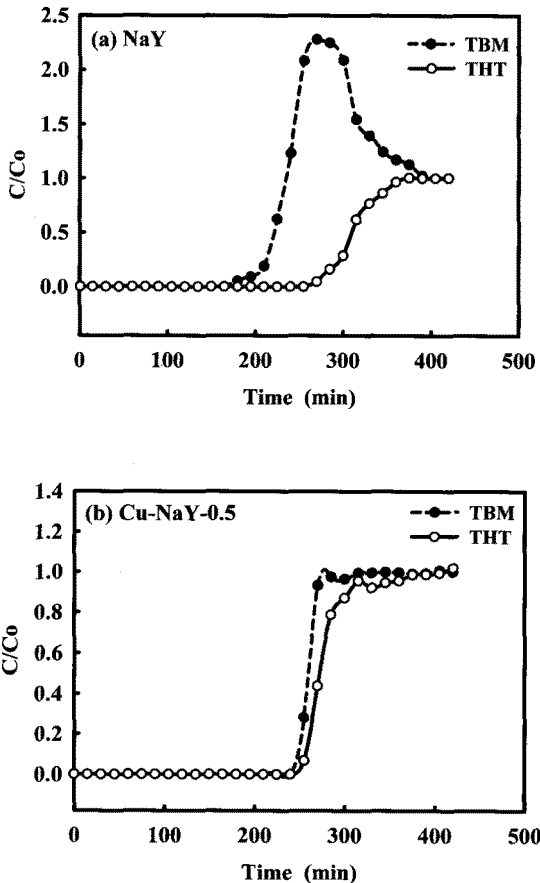


Figure 4. Breakthrough curves of TBM and THT on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5.

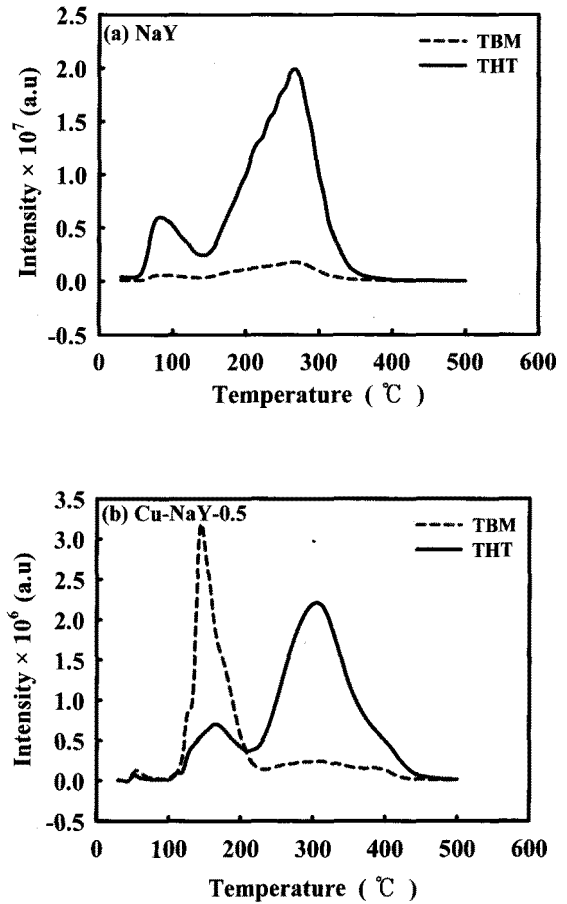


Figure 5. TPD spectra on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5.

### 3.3. 겔보기 활성화에너지 결과

NaY, Cu-NaY-0.5의 겔보기 활성화에너지를 알아보고자 THT가 100ppm (CH<sub>4</sub> balance)이고 TBM이 99.6ppm (CH<sub>4</sub> balance)인 모사가스를 30°C에서 포화흡착시킨 후 30°C에서 헬륨기체로 퍼지 시켰다. 그 후 30~500°C까지 5, 10, 15, 20°C/min으로 승온속도를 달리 하여 겔보기 활성화에너지를 구하였다. NaY의 겔보기 활성화에너지를 Figure 6, Cu-NaY-0.5의 겔보기 활성화에너지를 Figure 7에 나타내었다.

NaY의 경우 THT, TBM의 겔보기활성화에너지 값은 각각 39.1 kJ/mol, 31.8 kJ/mol 으로 THT가 TBM에 비하여 약 20% 정도 높게 측정되었으며, Cu-NaY-0.5의 경우 THT, TBM의 겔보기활성화에너지는 각각 40.8 kJ/mol, 39.4 kJ/mol로 THT, TBM의 겔보기활성화에너지가 비슷하게 측정되었다. 그리고 THT에 대하여 NaY, Cu-NaY-0.5의 겔보기활성화에너지는 일정한 반면, TBM에 대한 NaY, Cu-NaY-0.5의 겔보기활성화에너지는 NaY의 겔보기활성화에너지보다 Cu-NaY-0.5의 겔보기활성화에너지 값이 23%정도 증가하였다. 그 결과 0.5 M의 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액으로 이온교환된 Cu-NaY-0.5의 흡착제에서는 NaY의 흡착결과에서 나타나는 일정시간까지는 흡착점을 서로 경쟁흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 THT의 겔보기활성화에너지가 TBM의 겔보기활성

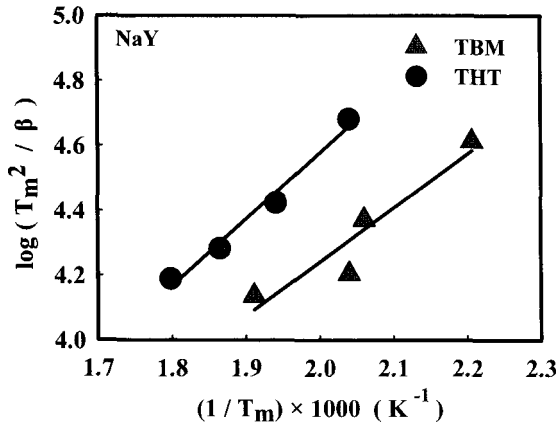


Figure 6. Plots of  $\log(T_m^2/\beta)$  against  $(1/T_m) \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$  for THT and TBM on NaY.

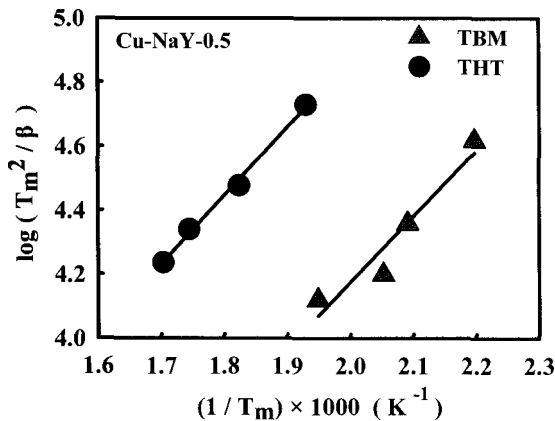


Figure 7. Plots of  $\log(T_m^2/\beta)$  against  $(1/T_m) \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$  for THT and TBM on Cu-NaY-0.5.

화에너지보다 높아 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 강하게 흡착함으로서 TBM이 밀려나는 현상이 관찰되지 않았으며, 오히려 THT, TBM의 겔보기활성화에너지가 서로 비슷하여 THT와 동시에 흡착하는 현상이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

천연가스로 이루어진 도시가스를 연료전지의 수소 원으로 사용하기 위해서는 그 속에 포함되어진 THT와 TBM 으로 대표되는 부취제의 제거가 필수적이다. 따라서 본 연구는 도시가스와 유사한 모사가스를 사용하여 보다 과과흡착량이 뛰어난 흡착제를 찾고자 하였으며, 흡착성능을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) NaY 표면의 산-염기적 특성을 변화시키고자  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ 로 이온교환한 결과 Ag로 이온교환되어진 NaY에서 높은 과과흡착량을 나타내었으며, THT에 대하여 1.61 mmol-S/g의 과과흡착량을 보였다.  $\text{NH}_3$ -TPD 결과와 비교해 볼 때 Ag이 이온교환된 제올라이트의 증가

된 산성적 특성 때문에 다른 이온들에 비해 높은 과과흡착량을 나타낸 것으로 사료되어 진다.

(2) NaY, Cu-NaY-0.5의 겔보기활성화에너지는 THT에 대하여 각각 39.1 kJ/mol, 40.8 kJ/mol로 비슷하게 측정되었고, TBM에 대하여 각각 31.8 kJ/mol, 39.4 kJ/mol로 Cu-NaY-0.5에서 23%정도 높게 측정되었다.

(3) NaY의 일정시간까지는 THT와 TBM 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 일정시간이 경과할 경우 THT는 계속 흡착이 이루어진 반면, TBM은 탈착이 목격되었다. 이는 THT의 겔보기활성화에너지 값이 TBM의 겔보기활성화에너지 값보다 높아 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 유리하게 작용함으로서 결국 어느 순간 TBM의 탈착이 일어나는 것으로 보인다. Cu-NaY-0.5의 경우 NaY와 달리 THT와 TBM의 겔보기활성화에너지 값이 서로 비슷하여 TBM이 THT에 의해 밀려나지 않고, THT, TBM이 서로 흡착점을 공유하여 동시에 흡착이 일어나는 것으로 보인다.

#### 감 사

이 연구는 2005년도 한국학술진흥재단 지원 연구(KRF-2005-042-D00075) 및 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역 혁신인력양성사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Haile, S. M., "Fuel Cell Materials and Components," *Acta Mater.*, **51**(19), 5981-6000 (2003).
- Rojey, A., Thoma, M., and Jullian, S., "Process for Treatment of Natural Gas at a Storage Site," US Patent No. 5,803,953 (1998).
- Bonville, L. J., Degeorge, Jr., C. L., Foley, P. F., Garow, J. R., Lesieur, R., Preston, J. L., and Szydowski, D. F., "Method for Desulfurizing a Fuel for Use in a Fuel Cell Power Plant," US Patent No. 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 Application," *Catal. Today*, **77**(1-2), 107-116 (2002).
- 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**(1-2), 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**(2-3), 237-247 (2001).
- Li, Y., Yang, F. H., Qi, G., and Yang, R. T., "Effects of Oxygenates and Moisture on Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels with Cu(I)Y Zeolite," *Catal. Today*, **116**(4),

512-518 (2006).

8. 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**(1), 64-71 (2007).

9. Cvetanovic, R. J., and Amenomiya, Y., "Application of a Temperature-programmed Desorption Technique to Catalyst Studies," *Adv. Catal.*, **17**, 103-149 (1967).