

나노세공 분자체를 이용한 천연가스 연료로부터 황 화합물의 선택적 흡착

김훈성, 정종국, 이석희, 천재기, 문명준, 우희철*

부경대학교 응용화학공학부
608-739 부산시 남구 용당동 산 100

(2007년 2월 7일 접수; 2007년 3월 12일 채택)

Selective Adsorption of Sulfur Compounds from Natural Gas Fuel Using Nanoporous Molecular Sieves

Hoon-Sung Kim, Jong-Kook Chung, Seok-Hee Lee, Jae-Kee Cheon,
Myung-Joon Moon, and Hee-Chul Woo*

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

(Received for review February 7, 2007; Revision accepted March 12, 2007)

요 약

천연가스로부터 유기 황 화합물인 THT 와 TBM의 제거를 위한 적합한 흡착제의 선정이 수행되었다. 황 화합물에 대한 포화 흡착량은 Na-Y, Na-ZSM-5, Na,K-ET(A)S-10, Na-모더나이트, Na,K-클리놉틸올라이트, Ti/MCM-41, Ti/SBA-15에 포함되어진 나노세공 물질 및 무정형 티타노실리케이트에 대하여 펄스 흡착 방법에 의해 측정되었다. 측정되어진 물질들 중 Na-Y 와 Na,K-ET(A)S-10 제올라이트에서 THT 와 TBM 에 높은 흡착 용량을 보였다. Na,K-ET(A)S-10에서의 THT에 대한 포화 흡착량은 효율적인 흡착제로 잘 알려진 Na-Y 제올라이트와 비슷하였다. Na,K-ET(A)S-10에서의 THT 와 TBM의 흡착량과 흡착능은 Na,K-ET(A)S-10의 결정성이 좋을수록 증가하였다. 모사되어진 천연가스를 이용한 파과 평가로부터 THT 와 TBM 사이의 경쟁적 흡착에 관한 연구에서 Na,K-ET(A)S-10은 THT에 선택적으로 흡착하는 것으로 나타났다. Na,K-ET(A)S-10의 THT에 대한 파과 용량은 1.19 mmol/g 이었다. 이러한 결과들은 Na,K-ETS-10 과 Na,K-ETAS-10의 높은 흡착 성능이 제올라이트 구조의 넓은 기공 성질과 유기 황 화합물과의 강한 정전기적 상호작용을 지닌 제올라이트 구조 속의 높게 교환되어진 양이온에 기인하는 것으로 보인다.

주제어 : 흡착제, 천연가스, 유기 황 화합물, 탈황, 제올라이트, 연료전지

Abstract – The selection of a suitable adsorbent for removing organic sulfur compounds tetrahydrothiophene (THT) and t-butylmercaptan (TBM) from natural gas has been carried out. The saturation adsorption capacity for the sulfur compounds were determined by pulse adsorption method for a group of nanoporous materials, including Na-Y, Na-ZSM-5, Na,K-ET(A)S-10, Na-Mordenite, Na,K-Clinoptilolite, Ti/MCM-41, Ti/SBA-15 and amorphous titanosilicates. Among the materials tested, Na-Y and Na,K-ET(A)S-10 zeolites showed high adsorptive capacities for THT and TBM. The saturation capacity for THT on Na,K-ETS-10 was comparable with that on Na-Y zeolite, which is well known as an effective adsorbent. The capacity and adsorptivity for THT and TBM on Na,K-ETAS-10 were improved by an increase in crystallinity of Na,K-ETAS-10. An investigation of the competitive adsorption between THT and TBM from the breakthrough test using a simulated natural gas indicates that Na,K-ETS-10 selectively adsorbs THT. The breakthrough capacity for

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

THT on Na,K-ETS-10 was 1.19 mmol/g. The results show that the high adsorption performance of Na,K-ETS-10 and Na,K-ETAS-10 is due to the highly exchanged cations in the zeolitic structure which exhibit the strong electrostatic interactions with organic sulfur compounds and their wide pore nature.

Key words : Adsorbents, Natural gas, Organic sulfur compounds, Desulfurization, Zeolite, Fuel cell

1. 서 론

연료전지는 수소와 공기 중의 산소를 전기화학적으로 반응시켜 물의 전기분해와는 역의 반응으로 전기를 만드는 장치로서 발전 효율이 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(LPG: liquified petroleum gas)와 같은 연료가스와 알코올, 가솔린 등을 개질하여 만들게 되는데[2-4], 이들 중 천연가스는 그 매장량이 풍부하고 세계각지에 고루 분포되어 있다는 장점을 가지고 있다. 특히, 천연가스가 주성분인 도시가스는 불순물인 분진, 유허, 질소 등의 공해물질을 제거한 깨끗한 물질로써, 저장소로부터 소비처인 각 가정까지 운반에 필요한 인프라설비가 잘 갖춰져 있어 가정용 연료전지와 같은 고정된 장소에 적용하기 쉽다.

대개 도시가스와 같은 연료용 천연가스에는 COS, H₂S 등의 자연 발생적인 황 성분들과, 가스의 누출 여부를 쉽게 탐지하기 위해 인위적으로 첨가된 황 성분 즉, 부취제로서 TBM(*t*-butylmercaptan), EM(ethylmercaptane)과 같은 메르캡탄을 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[5, 6]. 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 수성 가스전환반응 촉매(FeCr, CuZn 계), 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매(Pt, Cu 계) 등 일련의 공정에 포함된 촉매들을 피독 시킴으로서 촉매의 내구성이 저하될 뿐만 아니라 연료전지의 양극(Pt/C)이 피독 당하게 되어 그 성능을 떨어뜨리게 된다. 일반적으로 가정용 연료전지를 위한 고분자 전해질 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 개질 촉매의 피독이 동반됨으로 이를 막기 위해서는 다른 공정에 우선하여 황 성분을 제거하는 전자의 경우가 보다 선호되고 있다. 이 경우 황 성분의 제거를 위한 흡착 필터는 열 발생 및 연료 프로세스와 함께 같은 틀 속의 내부에 놓여 져야 한다고 볼 때, 흡착 필터는 상온 또는 보다 약간 높은 온도(30~40 °C)에서 조작되어야 될 것이다[7].

현재까지 알려진 천연가스와 LPG 같은 연료가스 중의 황 성분을 제거하기 위한 상온 흡착제들은 Y형, β형의 제올라이트들로 은(Ag) 성분을 이온교환 하였을 경우 수분이 함유되어진 조건에서도 우수한 흡착능을 가진다고 보고되었다[7, 8].

이에 본 연구에서는 소형의 가정용 연료전지시스템에 응용될 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 평가하고 보다 우수한 흡착제를 찾고자 하였다. 흡착성능은 펄스흡착에 의한 포화 흡착량과 연속흐름에 의한 과과 흡착량(breakthrough capacity)에 의해 평가하였다. 특히, 황 성분에 대한 내구성을 가진 것으로 알려진 티타늄을 함유한 나노세공 분자체 물질에 대해 중심을 두고 조사하였다[9].

2. 실험

2.1. 흡착제 제조

본 연구에 적용되어진 흡착제로는 솔-젤 법에 의한 무정형의 티타늄 실리케이트(Ti/Si=1/2), Ti-SBA-15(Ti/Si=1/30), Ti-MCM-41(Ti/Si=1/25)과 같은 메조포러스 물질, Y 제올라이트(zeolite, Al/Si=1/5.1), 클리놉틸올라이트(clinoptilolite, Al/Si=1/5.0), ZSM-5(Al/Si=1/27), 모더나이트(mordenite, Al/Si=1/15), ETS-10 (Engelhard titanosilicate material number 10, Ti/Si=1/5.7), ETAS-10 (Al/Ti/Si=0.25/1/5.7) 등의 제올라이트들이 사용되었다. 이들 중 Y-제올라이트 (Zeolyst Co.)와 모더나이트(Alsi-penta Co.), ZSM-5(Alsi-penta Co.)는 상업적으로 시판되는 것을 사용하였으며, 메조포러스 물질인 SBA-15와 MCM-41은 이미 알려진 바에 따라 합성하였다[10, 11]. 클리놉틸올라이트는 문헌에 나와 있는 제조공정을 그대로 도입하여 합성하였으며[12], ETS-10와 ETAS-10은 Kuznicki와 Thrush[13]가 사용한 방법에 따라 제조하였다. 먼저 ETS-10의 경우 물유리 (sodium silicate solution; 14% NaOH, ~ 27% H₂O)와 NaOH의 혼합용액에 일정량의 TiCl₄와 염산의 혼합액 및 KF를 순차적으로 부가하였으며, 최종 pH가 약 11.5 부근이 되도록 염산을 부가하였다. 그 후 테프론 용기가 담겨진 스테인리스강 고압 반응기를 사용하여 200 °C에서 16 h 동안 수열반응을 통해 ETS-10을 합성하였다. ETAS-10의 경우에는 합성되어진 ETS-10을 종자(seed)로 하여 TiCl₃, NaOH, KF와 물유리 및 AlCl₃·6H₂O이 함께 용해된 혼합용액을 교반함으로써

균일한 젤이 되도록 하여 상기 언급된 ETS-10과 같은 방법으로 200 °C 에서 16~26 h 동안 수열 합성하였다. ETS-10의 출발물질에 대한 원소의 몰비는 $Na_2O/K_2O/TiO_2/SiO_2/H_2O = 5.70/0.96/1/5.76/169$ 였으며, ETAS-10의 경우는 $Na_2O/K_2O/TiO_2/SiO_2/AlO_2/H_2O = 4.33/0.96/1/5.73/0.25/169$ 이었다. 이 상에서 합성된 메조포러스 혹은 제올라이트들은 합성 후 세척과 건조과정을 거친 후 공기를 사용하여 450 °C 에서 5 시간씩 소성하여 최종 흡착반응에 적용하였다. 합성되어진 ETS-10 및 ETAS-10의 양이온 형태는 Na 와 K의 혼합형태로서, K 양이온으로 이온교환되어진 경우 K-ETS-10으로 표현하였으며, 이 하 양이온 교환의 경우 동일 방법으로 나타내었다.

2.2. 특성분석

본 연구에 적용되어진 물질들에 대한 결정구조 및 결정성의 확인을 위하여 X-선 회절(X-ray Diffraction; XRD) 및 적외선 분광 (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) 분석을 행하였다. XRD 분석에 사용된 기기는 Philips X'pert-MPD로써 Cu-K α target (wave length : 1.54056 Å)를 사용하여 40 kV, 30 mA, 스캔 속도를 4°/min으로 하여 2 θ 값을 5~80° 범위에서 측정하였다. FT-IR의 경우 JASCO FT/IR-5300으로 파동수(wavenumber) 1400~400 cm $^{-1}$ 범위에서 시료의 투과도를 측정하였다. 입자형상 및 크기 측정에는 Hitachi Co.의 S-2400 SEM을 사용하였으며, 시료를 샘플 cell 위에 테이프로 고정시킨 후 금(gold) 코팅과정을 거쳐 배울 5,000 배에서 입자의 형상을 관찰하였다. 비표면적의 측정은 Quantachrome Co.의 Autosorb-3 BET 장치를 이용하였으며, 시료는 질소 흡착 전 약 10 $^{-6}$ torr의 진공분위기 에서 3 h 동안 300 °C 에서 전처리 한 후, 액체 질소 온도 -196 °C에서 측정한 질소 흡착량의 변화를 BET 식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다[14].

2.3. 흡착 실험

2.3.1. 흡착제 스크리닝

여러 구입되고 제조된 흡착제 시료들을 상온 흡착제로서의 가능성을 알아보기 위해 펄스 방법으로 포화 흡착량을 측정하였다[15]. 흡착 반응기는 Swagelok Co.의 스테인레스 1/8 inch Union을 사용하여 기체크로마토그래피(GC)의 오븐 속에 장착되었으며, 약 2 mg의 흡착제를 충전한 후 유량 50 ml/min의 헬륨 기체로 400 °C에서 1 시간 동안 전처리를 행하여 흡착제에 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하였다. 그 후 흡착온도인 30 °C(이하 상온) 까지 온도를 서서히 내려 유지시키고 이 온도에서 흡착반응을 수행하였다. 사용되어진 흡착가스로는 부취제인 THT 와 TBM이 메탄 속에 각각 2000 ppm과 200 ppm의 농도인 것을 Rigas Co.로 부터 구입하여 사용하였으며, 유량은 질량유량조절기(Mass Flow Controller)로 조절하고, 반응온도는 비례제어식 온도 조절계(HY-P100)에 의해 ± 1 °C 의 온도 오차범위에서 조절하였다.

흡착 방법은 일정한 농도의 흡착가스를 5 ml 채취하여 주입하는 펄스방식을 사용하였으며, 불꽃이온화검출기(flame ionization

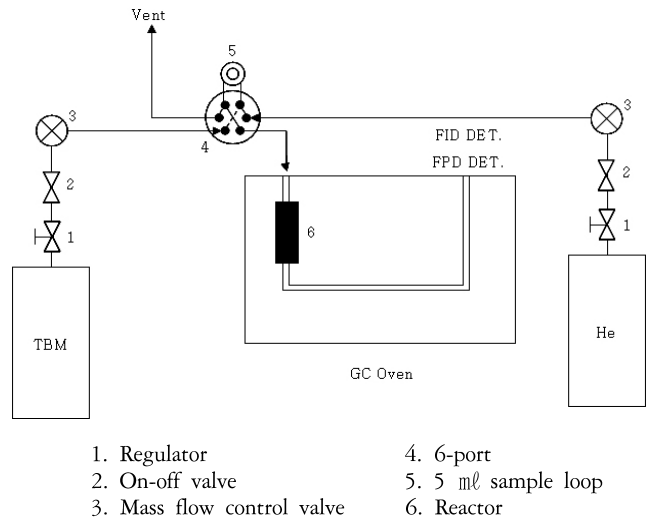


Figure 1. Schematic diagram of pulse adsorption experimental apparatus.

detector; FID)와 불꽃광도검출기(flame photometric detector; FPD)가 on-line으로 장착된 기체크로마토그래프(HP 6890 GC)에 의해 흡착과 탈착시의 반응물과 생성물이 분석되었다. 이때 사용되어진 칼럼(column)은 외경 1/8 inch, 길이 1.8 m 의 0.19% Picric acid on Graphpac -GC 로서 Alltech Co.의 충전 칼럼이었다. 검출기의 검출한계는 FID 및 FPD 모두 0.1 ppm 내외로서 이 지점을 기준으로 물질의 흡-탈착 실험이 이루어졌다. 본 연구에 적용되어진 펄스흡착 장치도를 Figure 1 에 나타내었다.

이와는 별도의 보완적 방법으로 연속적으로 일정농도의 흡착가스를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법이 사용되었다. 이때 흡-탈착의 분석에는 질량분석기(quadrapole mass spectrometer, Hiden Co. HPR-20)를 사용하였으며, 질량분석기의 진공도는 약 8.0 × 10 $^{-6}$ torr을 유지하여 부취제 성분인 THT(m/z = 60, 88, 45, 27) 와 TBM(m/z = 57, 41, 90, 29)의 흡-탈착 특성을 분석하였다.

2.3.2. 승온탈착반응

상온에서 펄스 혹은 연속식흐름 흡착과정을 거친 흡착제는 유량 50 ml/min의 헬륨 기체를 사용하여 1 시간 동안 퍼지(purge) 과정을 통해 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하고, 계속해서 헬륨 기체 분위기에서 10 °C /min 의 승온 속도로 400~500 °C까지 선형적으로 승온하였으며, 이때 탈착된 성분들에 대해 각각의 탈착곡선을 얻었다. 탈착곡선에서 얻어진 탈착 온도의 최대점과 면적으로부터 상대적인 흡착세기와 흡착량을 관찰하였다.

2.3.3. 파과곡선실험

상기에서 언급된 펄스 혹은 연속식흐름 흡착 방법에서 흡착량이 큰 것으로 밝혀진 유망 흡착제에 대해 도시가스에서의 영향을 알아보기 위하여 그와 유사한 조성을 지닌 모사가스(8.88% C $_2$ H $_6$, 1.31% C $_3$ H $_8$, 0.911% n-C $_4$ H $_{10}$, 67.3 ppm

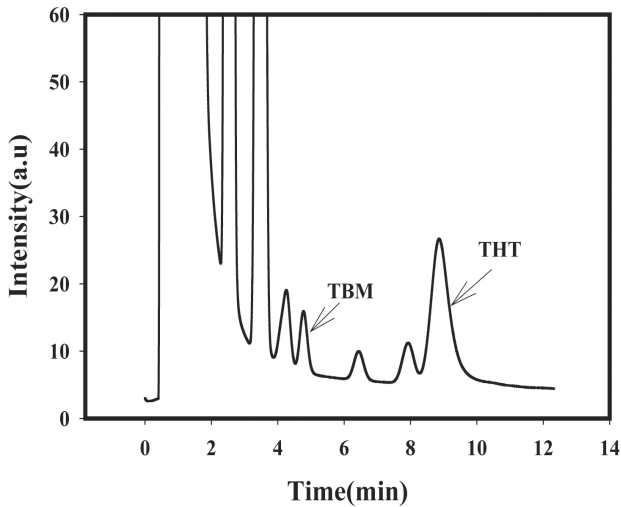


Figure 2. GC spectra for TBM and THT from a simulated natural gas.

THT, 30.6 ppm TBM, 나머지는 CH₄ 임) 를 Rigas Co. 로 부터 제공받아 사용하였으며, 이로 부터 과과곡선 (breakthrough curve)을 얻었다. 사용된 흡착제의 량은 10 mg을 기준으로 하여 모사가스의 유량 50 ml/min, 상온, 1 atm 하에서 시간에 따른 흡착특성을 알아보았으며, 과과점이 나타나기 전까지의 시간과 흡착질인 부취제의 농도로 부터 과과 흡착량을 측정하였다. 과과점의 최소 농도는 채택된 기체크로마토그래프의 FID 와 FPD 두 검출기에 의존하게 되는데, 현재 두 검출기가 상호보완적으로 사용됨으로서 약 0.1 ppm 수준까지 부취제의 농도가 측정 가능하였다. FID 검출기와 Picric acid 충전 칼럼(외경 1/8" x 길이 2 m)에 의해 분석된 모사가스의 한 예를 Figure 2에 나타내었다. TBM이 THT 보다 훨씬 빠르게 분리되고 현재의 조건에서 이들 부취제 성분들은 다른 탄화수소와도 잘 분리됨을 알 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유망 흡착제의 선정

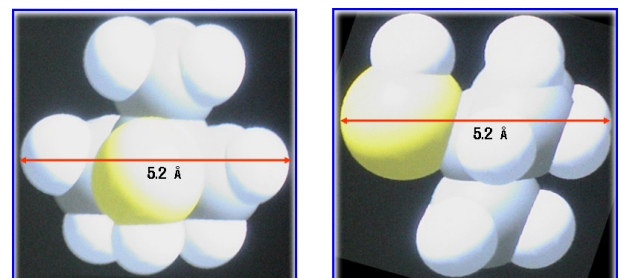
유망 흡착제를 찾기 위해 펄스 흡착이 수행되었으며, 스크리닝에 사용되어진 여러 제올라이트 및 메조포러스 물질의 펄스 흡착량 결과를 Table 1에 나타내었다. 여러 물질들에 대한 스크리닝 결과 술-겔법에 의해 제조된 무정형의 티타늄 실리케이트 와 Ti 성분을 골격에 함유하고 있는 Ti-SBA-15 및 Ti-MCM-41 메조포러스의 경우에는 그들의 넓은 비표면적에도 불구하고 흡착량은 약 0.05 mmol/g-ads. 정도로서 매우 낮은 값을 보인다. 반면, 제올라이트계 물질들은 약 0.2에서 1.0 mmol/g-ads.에 해당하는 훨씬 큰 흡착량을 보였다. 이러한 결과는 메조포러스 물질이 갖는 큰 세공 및 비표면적과는 관계없이 부취제인 황 화합물 즉, TBM 과 THT를 흡착할 수 있는 흡착점이 발달되어 있지 못함을 뜻한다.

Table 1. TBM and THT uptakes by zeolites and mesoporous materials

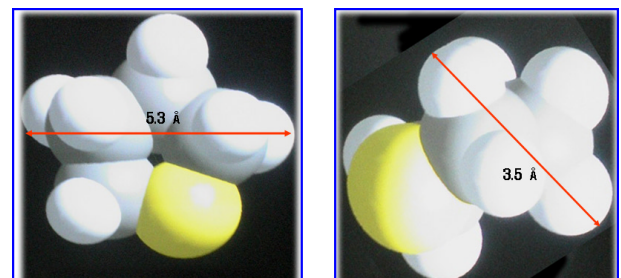
Materials	BET (m ² /g)	TBM uptake		THT uptake	
		(mmol/g-ads.)	(g S/g-ads.)	(mmol/g-ads.)	(g S/g-ads.)
Na-Y	900	1.08	3.46	1.32	4.23
Na-Clinoptilolite	202	0.22	0.71	0.09	0.29
Na-ZSM-5	350	0.32	1.03	0.38	1.22
Na-Mordenite	400	0.46	1.47	0.46	1.47
Na,K-ETS-10	393	0.79	2.55	1.16	3.65
Amorphous titanosilicate	984	0.07	0.0024	0.03	0.0010
Ti-SBA-15	860	0.05	0.0017	0.03	0.0010
Ti-MCM-41	1045	0.05	0.0016	0.02	0.0006

Note : Adsorbent 2.0 mg, 30 °C, TBM (2000 ppm, CH₄ balance), THT (200 ppm, CH₄ balance). S is sulfur.

그러나, 제올라이트의 경우에는 상대적으로 차이는 있으나 메조포러스 물질에 비해 그들의 높은 흡착량 으로부터 황 화합물을 흡착할 수 있는 흡착점이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 특히, 메조포러스 물질들이 Si 와 Ti로 이루어진 산화물이지만 제올라이트에서처럼 전하를 보상하기 위한 알칼리 금속 양이온을 표면에 보유하고 있지 않다. 제올라이트의 경우 이러한 양이온이 무엇이냐에 따라 그 표면의 산-염기성이 변화됨으로 보다 발달된 흡착점으로 작동될 수 있다[16]. 흡착에 사용된 제올라이트들의 흡착량에 따른 흡착능은 클리넛틸올라이트



(a) TBM



(b) THT

Figure 3. The molecular structures of (a) TBM and (b) THT.

< ZSM-5 < 모더나이트 < ETS-10 < Y 제올라이트의 순서로 크다. 클리네티올라이트의 적은 흡착량은 Table 1에서 보듯이 비표면적이 가장 작으며, 세공 크기가 7.5 Å × 3.1 Å 와 4.6 Å × 3.6 Å로서 두 세공 중 후자의 것은 매우 작아 TBM 및 THT 분자의 제올라이트 내의 도입이 원천적으로 어려울 것으로 보인다. 이들 두 가지 황 화합물에 대한 분자 모형 및 크기가 Figure 3에 나타나 있다. TBM 과 THT의 분자구조 모사에는 Accelrys Co.의 Cerius-2 프로그램을 사용하였다.

TBM의 분자구조는 구형에 가까우며, 그 크기는 약 5.2 Å 이다. 반면, THT는 약간 납작한 도너츠 구조로서 장축의 길이는 TBM 과 비슷할 약 5.3 Å이며, 두께는 약 3.5 Å으로, 이들 형상 및 크기의 차이가 형상선택성 흡착에 있어 변수 중 하나가 될 수 있을 것으로 보인다. 이러한 분자 크기 측면에서 보면, ZSM-5의 경우엔 그 세공이 5.1 Å × 5.5 Å 및 5.3 Å × 5.6 Å으로 두 가지 세공을 지니며, 3 차원 구조이지만 그 흡착량은 크지 않은데, 그 이유는 그들의 세공이 두 황 화합물의 분자 크기와 거의 같은 점과 그들의 작은 비표면적에서도 원인을 찾을 수 있을 것이다. 세공과 흡착질의 분자 크기가 같다면 흡착을 위한 제올라이트 채널 내부로의 확산이 어려울 수 있다. 보다 큰 세공을 지닌 모더나이트(세공 크기: 7.0 Å × 6.5 Å, 5.7 Å × 2.6 Å)의 경우 ZSM-5의 비표면적에 대한 증가보다 흡착량의 증가 비율이 더욱 큰 것으로 미루어 짐작할 수 있다. 가장 큰 흡착량을 보인 Y 제올라이트의 경우, 보다 큰 세공(7.4 Å × 7.4 Å)과 함께 3 차원 채널로부터 발생된 큰 동공(super cages)를 가지고 있고, 또한 상대적으로 가장 큰 비표면적을 지니므로써 이들 황 화합물의 흡착을 위한 많은 흡착점의 분포는 물론 흡-탈착공정에서 확산의 용이함에 기인한 것으로 설명될 수 있다.

Table 1의 결과에서 흥미로운 점은 일반 제올라이트와 달리 Si 와 Ti의 두 금속 산화물로 네트워크를 이루고 있는 ETS-10의 흡착능이 Y 제올라이트 다음으로 비교적 높다는 것이다. 그리고 단위면적 당 흡착량으로 본 흡착밀도는 TBM의 경우 Y 제올라이트에서 1.2 μmol/m², ETS-10에서 2.0 μmol/m²을 보였고, THT의 경우에는 1.5 μmol/m² 과 2.9 μmol/m²을 Y 및 ETS-10에서 각각 나타내었다. 이것은 ETS-10이 Y 제올라이트 보다 훨씬 흡착점이 단위 면적당 많음을 뜻하며 그 표면 성질이 서로 상이함을 뜻한다. ETS-10은 Ti-팔면체와 Si-사면체가 산소를 사이에 두고 연결되면서 12-membered ring을 형성하고 있으며, 세공크기가 7.6 Å × 4.9 Å로서 그 채널들은 서로 직교 층을 이루는 3 차원 구조인데[17], 일부 결함에 의한 두개의 세공이 합쳐되어 14.3 Å × 7.6 Å의 큰 세공도 존재하는 것으로 알려져 있다[18].

따라서, 우선 TBM 과 THT가 확산되어 흡착할 수 있는 충분한 크기의 세공이 있으며, Ti 와 Si 성분의 산화물로 표면을 이루고 있어 Si 과 Al으로 이루어진 일반 제올라이트에 비해 흡착표면의 화학적 성질이 다를 것으로 예견된다. 사실 Anderson 등[19] 이 실시한 2-프로판올의 아세톤으로의 전환 반응 결과에서 ETS-10은 X 제올라이트와 비교할 때 매우 높은 염기성을 지니고 있음이 밝혀진 바 있다. 따라

서, 본 연구에서는 상온 흡착제로서 이미 잘 알려진 Y 형 제올라이트에 견줄만한 것으로 나타난 ETS-10에 대해 보다 상세한 흡착능을 살펴보기 위해 합성구조 속에 알루미늄이 도입된 ETAS-10과 더불어 흡착실험이 수행되었다.

3.2. ETS-10 및 ETAS-10의 특성분석

이미 제시된 결과에서 보듯이 Y 제올라이트와 비견할만한 흡착능을 가지고 있는 ETS-10을 합성하고, 이를 종자로 사용하여 알루미늄이 함유된 ETAS-10을 합성 시간의 변수로 하여 그 결정성을 달리하면서 합성하였다. 우선 ETS-10과 ETAS-10의 전형적인 FT-IR 결과가 Figure 4에 나타나 있다. 이들 결과로부터 합성물질은 거의 순수하게 제조되었음을 알 수 있었다. 이들의 주요 FT-IR 특성밴드가 1030~1032, 745, 657~665, 558~560, 443 cm⁻¹ 영역에서 나타

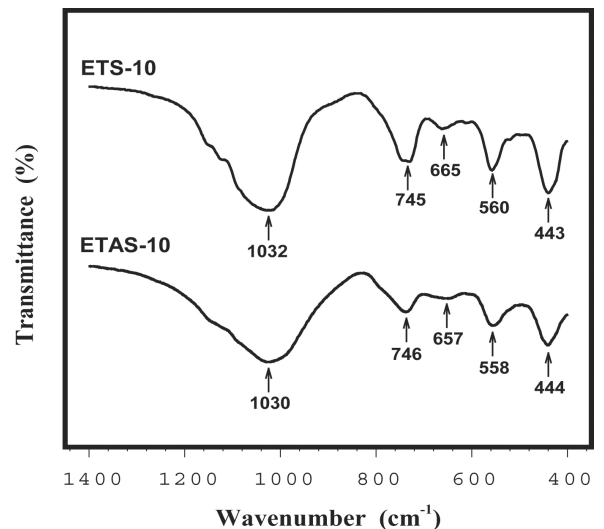


Figure 4. FT-IR spectra for ETS-10 and ETAS-10.

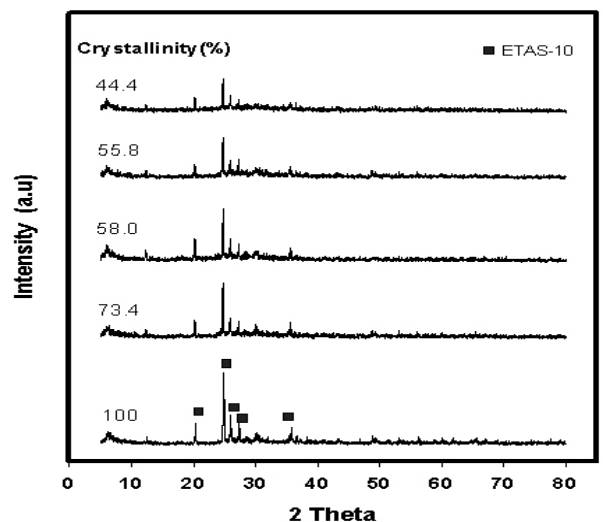


Figure 5. XRD patterns of ETAS-10 with different crystallinity.

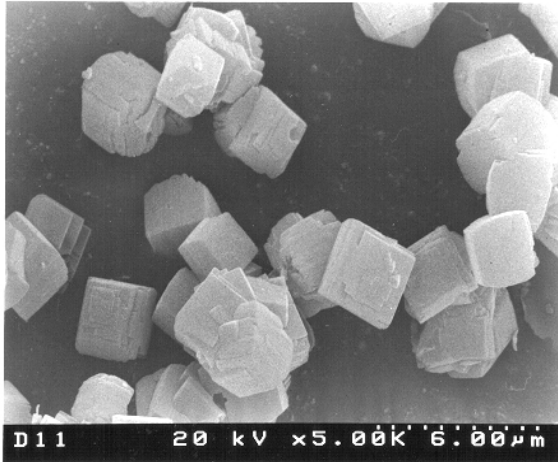


Figure 6. Scanning electron micrograph of ETAS-10 sample.

났으며, 이들은 기존의 보고된 ETS-10에 대한 문헌 값들과 잘 일치함을 알 수 있었다[17]. 또한, ETAS-10의 경우에는 200 °C 온도에서 합성시간을 16~26 h 동안 변화를 통해 결정성을 달리한 5개의 시료를 얻었다. 제조되어진 물질에 대한 XRD 분석 결과가 Figure 5에 나타나 있으며, 주요 피크 3 개의 2θ 값이 24.75, 20.20, 25.88로 Kuznicki 와 Thrush[13]가 제시하였던 ETS-10의 전형적인 구조와 일치하는 값을 나타냄으로서 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

이들에 대한 결정성은 XRD 결과로부터 2θ = 24.75의 주 피크의 상대적 강도로서 결정성을 비교하였다. 결정화도 증가에 따른 결정의 크기는 45~55 nm 정도로 대동소이한 결과를 보인 반면, 상대적 결정화도가 44.0, 55.8, 58.0, 73.4, 100%로 증가함에 따라 그 비표면적들은 150, 175, 186, 240, 310 m²/g의 순서로 증가하였다. 이것은 반응물이 합성조건에서 슬-겔 반응공정을 거쳐 핵의 생성과 함께 결정화되면서 고유한 세공이 발달하고 이것이 보다 넓은 비표면적을 제공하는 것으로 이해된다[20]. 합성된 ETAS-10의 입자형상을 관찰한 SEM 사진 결과를 Figure 6에 나타내었다. 입자크기가 3 µm 정도로서 결정들의 모양은 정점이 잘린 피라미드 두 개를 합쳐놓은 것과 비슷한 형태를 보여주었다. 이는 Kim 과 Kim[16]의 결과와 일치하였다.

3.3. 흡탈착 분석

3.3.1. 결정성 영향

ETAS-10의 결정성 변화에 따른 부취체의 흡착능을 Figure 7에 나타내었다. 결정화도가 증가할수록 TBM, THT 모두 흡착량이 선형적으로 증가하였다. 이는 결정성이 우수할수록 높은 흡착능을 가질 수 있음을 나타낸다. 또한, 결정성의 증가는 앞서 언급했듯이 비표면적의 증가를 가져옴으로 인하여, 결과적으로 흡착능의 향상은 결정성의 향상 및 비표면적의 증가에 따른 선택적 흡착점의 증가에 기인한 것으로

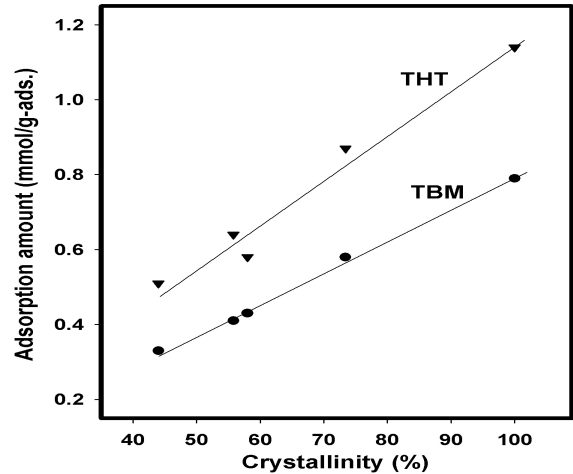


Figure 7. Effect of crystallinity on adsorption amount of ETAS-10.

생각된다. 이들 흡착량과 결정성의 선형적 관계로부터 THT가 TBM 보다 더욱 기울기가 큰 것을 알 수 있는데 이것은 아마도 ETAS-10에 대한 흡착에 있어 THT가 보다 선택적인 것으로 보인다. 물론 이 경우 Figure 3에서 알 수 있듯이 THT의 분자가 도너츠 형태로 TBM 보다 약간 작아 흡착량이 보다 증가할 수 있는 여지가 존재한다.

한편, 결정화도 가장 높은 ETAS-10 시료로부터 THT와 TBM의 흡착량은 각각 1.14 mmol/g와 0.78 mmol/g을 나타내었으며, 이는 Table 1에서 보듯이 ETS-10과 거의 비슷한 흡착능을 가지고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 ETAS-10이 비록 골격 상에 약간의 Al-사면체(혹은 AlO₄)를 포함하더라도 THT와 TBM 두 유기 황 화합물의 흡착성질에는 결정적인 요인은 되지 않는 것으로 생각된다.

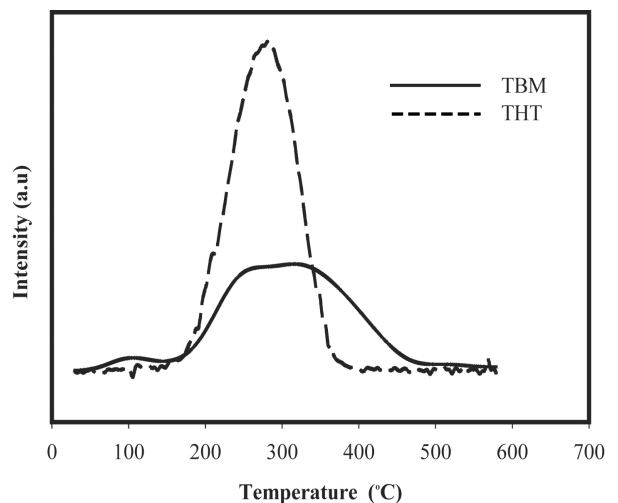


Figure 8. TPD profiles on ETS-10 of TBM and THT under the flow of He.

3.2.3. 승온탈착 분석

ETS-10에 모사가스를 일정시간 흐름분위기에서 흡착 한 후 승온탈착을 행하였으며, 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 부취제의 각 성분 THT(m/z = 60)와 TBM(m/z = 57)을 Mass Spectrometer 로 분석하였으며, TBM과 THT의 탈착온도 범위는 크게 차이가 없으나 TBM의 경우가 좀 더 넓은 범위의 온도에서 탈착됨을 보이고, 최대 탈착 온도는 각각 TBM의 경우 320 °C, THT의 경우 285 °C 부근이었다. 탈착된 면적을 상대적으로 비교 했을 때 THT의 경우가 보다 많이 흡착함을 알 수 있었다. 이러한 경향은 단독으로 펄스 흡착실험에서 얻어진 결과(Table 1 참조)와 유사하다.

3.2.4. 파과곡선 분석

도시가스와 유사한 모사가스를 사용하여 ETS-10의 흡착시간에 따른 흡착 파과곡선 커브(breakthrough curve)를 얻었다. 사용되어진 흡착제의 량은 10 mg, 모사가스의 유속은 50 ml/min로 상온, 상압 하에서 이루어졌다. 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 흡착 40분까지는 TBM과 THT가 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 40분이 경과할 경우 THT는 흡착이 계속 되는 반면 TBM의 탈착이 목격되었다. 즉, 일정시간까지는 흡착점을 서로 경쟁 흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 흡착제와 THT와의 상호인력이 TBM을 증가하여 TBM과의 경쟁 흡착에서 보다 유리하게 작용함으로써 결국 TBM이 어느 순간 탈착이 일어나는 것으로 보인다. 이와 비슷한 결과를 Wakita 등[8]이 보고하였으며, 그들은 도시가스를 Na-Y에 도입한 결과 TBM이 Dimethyl sulfide(DMS)와의 경쟁 흡착에서 보다 선택적으로 강하게 흡착하는 것을 목격하였다. 본 흡착특성으로부터 얻어진 결과는 TBM과 THT가 경쟁적으로 적어도

동일한 흡착점을 점유하면서 흡착한다는 것이며, 흡착제가 제공하는 흡착점과의 상호인력에서 THT가 보다 강함을 알 수 있다. 이는 ETS-10에서 THT의 흡착이 보다 선택적임을 가리킨다.

4. 결론

천연가스로 이루어진 도시가스를 연료전지의 수소 원으로 사용하기 위해서는 그 속에 포함되어진 TBM과 THT로 대표되는 부취제의 제거가 필수적이다. 따라서 본 연구는 도시가스와 유사한 모사가스를 사용하여 보다 흡착능이 뛰어난 흡착제를 찾고자 하였으며, 이를 위해 제올라이트계 및 메조포러스 물질들이 스크리닝 되었으며, 그 중 유망한 흡착제로서 ETS-10 계에 대해 흡착능을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) TBM과 THT가 흡착을 하기 위해서는 적절한 흡착점을 가진 흡착제가 필요하며, 일반적으로 제올라이트가 우수하였다. 이는 제올라이트가 지닌 알칼리 양이온 금속에 의한 Lewis acid site로서의 역할과 두 황 화합물이 충분히 확산할 수 있는 세공, 그리고 넓은 비표면적이 높은 흡착능을 갖게 하는 것으로 판단된다.

(2) ETS-10 계의 흡착제는 TBM과 THT에 대한 흡착 밀도는 TBM에 대해 2.0 μmol/m²이며, THT에 대해서는 2.9 μmol/m²로서 널리 알려진 Y 제올라이트에 비해 약 2배의 흡착밀도를 보였다. 이것은 Si와 Al의 산화물로 이루어진 산성적 표면을 지닌 Y 제올라이트에 비해 주로 Si와 Ti로 구성된 ETS-10 계의 염기성 표면이 크게 흡착에 작용한 것으로 보인다. 또한, 결정성의 향상은 비표면적의 증가와 더불어 TBM 및 THT에 대한 흡착량의 증가를 보여 구성 성분과 함께 결정성이 중요한 흡착능의 한 요소임을 알 수 있다. 파과곡선으로부터 TBM과 THT는 같은 흡착점에 경쟁 흡착하는 것으로 보이며, THT가 보다 선택적으로 흡착한다. THT의 파과 흡착량은 1.19 mmol/g 이었다.

감사

이 논문은 2004학년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Haile, S. M., "Fuel Cell Materials and Components," *Acta Materialia*, **51**, 5981-6000 (2003).
2. Rojey, A., Thoma, M., and Jullian, S., "Process for Treatment of Natural Gas at a Storage Site," U.S. Patent No., 5,803,953 (1998).
3. 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," U.S. Patent No., 6,159,256 (2000).

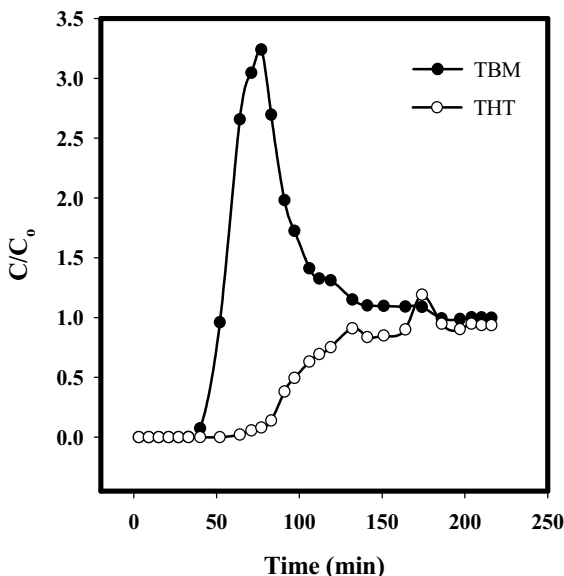


Figure 9. Breakthrough curves of TBM and THT on ETS-10 in simulated gas.

4. 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**, 107-110 (2002).
5. Wakita, H., Ono, Y., Tachibana, Y., and Hosalca, M., "Method for Removing Sulfur Compound Present in City Gas," U.S. Patent No., 6,579,347 B1 (2003).
6. Tittley, C. W., and Wieninger, P. H., "Method and Composition for Removing Sulfides from Hydrocarbon Streams," U.S. Patent No., 6,582,624 B2 (2003).
7. 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).
8. Wakita, H., Tachibana, Y., and Hosaka, M., "Removal of Dimethyl Sulfide and *t*-Butylmercaptan from City Gas by Adsorption on Zeolites," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **46**, 237-247 (2001).
9. Yanxin, C., Yi, J., Wenzhao, L., Rongchao J., Shaozhen, T., and Wenbin, H., "Adsorption and Interaction of H₂S/SO₂ on TiO₂," *Catal. Today*, **50**, 39-47, (1999).
10. Choi, M., Heo, W., Kleitz, F., and Ryoo, R., "Facile Synthesis of High Quality Mesoporous SBA-15 with Enhanced Control of the Porous Network Connectivity and Wall Thickness," *Chem. Commun.*, **12**, 1340-1341 (2003).
11. Chaudhari, K., Das, T. K., Chandwadkar, A. J., and Sivasanker, S., "Mesoporous Aluminosilicate of the MCM-41 Type : Its Catalytic Activity in n-Hexane Isomerization," *J. Catal.*, **186**, 81-90 (1999).
12. Satokawa, S., and Itabashi, K., "Crystallization of Single Phase (K, Na)-Clinoptilolite," *Microporous Materials*, **8**, 49-55 (1997).
13. Kuznicki, S. M., and Thrush, K. A., "Large-Pored Molecular Sieves with Charged Octahedral Titanium and Charged Tetrahedral Aluminum Sites," U.S. Patent No., 5,244,650 (1993).
14. Webb, P. A., and Orr, C., Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 1997, pp. 53-153.
15. Felix, S. P., savill-Jowitt, C., and Brown, D. R., "Base Adsorption Calorimetry for Characterising Surface Acidity: A Comparison Between Pulse Flow and Conventional "Static" Techniques", *Thermochimica Acta*, **433**, 59-65 (2005).
16. Chon, H., Catalysis an Introduction, 2nd ed., Hanrimwon, Seoul, 1992, pp. 370-374.
17. Kim, W. J., and Kim, Y. S., "The Effects of Initial pH on the Crystallization of Zeolite ETS-Series," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**(1), 33-37 (1998).
18. Rocha, J., and Anderson, M.W., "Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides," *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801-818 (2000).
19. Philippou, A., Rocha, J., and Anderson, M. W., "The Strong Basicity of the Microporous Titanosilicate ETS-10," *Catal. Lett.*, **57**, 151-153 (1999).
20. Thompson, R.W., "Recent Advances in the Understanding of Zeolite Synthesis," in Karge, H.G., and Weitkamp, J., Eds., *Molecular Sieves Science and Technology*, Vol.1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1-33 (1998).