

## 금속이온이 담지 된 제올라이트를 이용한 도시가스 내 부취제 제거

송헌일 · 고창현 · 김재창\* · 김종남†

한국에너지기술연구원 화학공정연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

\*경북대학교 화학공학과

701-702 대구시 북구 산격동 1370

(2006년 8월 16일 접수, 2006년 10월 16일 채택)

### Desulfurization of Sulfur Compounds in City-gas using Metal Salt Impregnated Zeolite

Hirn-Il Song, Chang Hyun Ko, Jae Chang Kim\* and Jong-Nam Kim†

Chemical Process Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, 1370, Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Korea

(Received 16 August 2006; accepted 16 October 2006)

#### 요 약

도시가스를 원료로 수소를 제조하여 연료전지에 활용할 경우에 도시가스에 포함된 황화합물이 개질기의 촉매와 연료전지의 전극에 독으로 작용하므로 금속이온이 담지 된  $\beta$ -제올라이트(BEA)로 황화합물 흡착 제거를 수행하였다. 담지 된 금속염의 농도, 종류에 따라 파괴흡착량이 달라졌으며,  $\text{AgNO}_3$ 이 담지 된 흡착제가 실험에 사용된 흡착제 중 가장 높은 파괴흡착량을 나타내었다(41.1 mg/g). 그러나  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 와 같은 금속염이 담지 된 BEA도  $\text{AgNO}_3/\text{BEA}$ 와 비교할 수준의 황화합물 흡착량을 나타냈다.  $\text{AgNO}_3/\text{BEA}$  흡착제 특성 분석과 온도 영향성 실험 및 X선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 통하여 흡착제와 황화합물 사이에 작용하는 힘은 금속이온과 황화합물간의 화학적 상호작용보다 물리적 상호작용이 우세한 것으로 나타났다.

**Abstract** – In hydrogen production for fuel cell by reforming city-gas, sulfur compounds, odorant in city-gas, are detrimental to reforming catalyst and fuel cell electrodes. We prepared metal salt impregnated  $\beta$ -zeolite(BEA) to remove sulfur compound in city-gas by adsorption. The sulfur breakthrough adsorption capacity was changed depending on the concentration and species of metal salt.  $\text{AgNO}_3$  impregnated BEA showed the highest sulfur breakthrough capacity among adsorbents used in this experiment(41.1 mg/g). But metal salt impregnated BEA such as  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{BEA}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{BEA}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{BEA}$  showed a certain amount of sulfur adsorption capacity comparable to  $\text{AgNO}_3/\text{BEA}$ . Adsorption temperature effect, desorption study, and x-ray photoelectron spectroscopy analysis revealed that the dominant interaction between metal impregnated adsorbent and sulfur compounds was not chemisorption but physisorption.

Key words: Desulphurization, City-Gas,  $\beta$ -Zeolite, Adsorption, THT, TBM

#### 1. 서 론

현재 연료전지의 수소 에너지원으로서 가장 유망한 것은 기존 인프라 구축이 잘 되어 있는 도시가스이다. 도시가스의 주성분은 대부분 메탄가스로 이루어져 있으며, 이 같은 경질탄화수소는 개질반응(reforming)을 거쳐서 수소가 생성된다[1]. 하지만, 기존 인프라로 공급 되고 있는 도시가스에는 일정량의 특정 황화합물이 포함되어 있다. 원래 천연가스를 채굴하여 정제하는 과정에서 천연가스에 함유되어 있는 황 성분은 모두 제거가 되지만, 도시가스가 공장이나 가정과 같은 최종소비자까지 공급되기 전에 부취제(odorant)인 황화

합물이 인위적으로 첨가된다. 메탄이나 에탄과 같은 경질탄화수소는 무색, 무취이므로, 운반이나 보관 중 가스가 누출 될 경우 폭발과 같은 대형 사고를 유발할 수 있으므로, 이를 예방하기 위해 공급자는 가스에 일정 농도의 황화합물을 부취제로 첨가하여 가스가 누출될 경우 그 누출 여부를 즉시 알 수 있도록 하고 있다. 대표적인 부취제로서 tetrahydrothiophene(THT), *tert*-butyl mercaptan(TBM), dimethyl sulfide(DMS), ethyl methyl sulfide(EMS), ethyl mercaptan(EM) 등이 있으며 이들은 서로 혼합되어 사용될 수도 있다. 각 부취제의 특성을 Table 1에 나타내었다. 한국가스공사에서 국내에 공급하는 도시가스에는 THT:TBM의 비율이 75:25로 약 3.8 ppm 가량 첨가되어 있다[2].

천연가스 개질기나 연료전지의 전극에는 니켈이나 백금과 같은

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jnkim@kier.re.kr

Table 1. Various types of odorant included in city-gas

| Odorant | M.W | Sulfur Concentration (wt%) | B.P. <sup>1)</sup> (°C) | F.P. <sup>2)</sup> (°C) |
|---------|-----|----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| EMS     | 76  | 42                         | 66                      | -105                    |
| EM      | 62  | 51.6                       | 35                      | -105                    |
| DMS     | 62  | 51.6                       | 37                      | -98                     |
| THT     | 88  | 36.4                       | 121                     | -96                     |
| TBM     | 90  | 35.5                       | 63                      | 1                       |

※ <sup>1)</sup>B.P: boiling point, <sup>2)</sup>F.P: freezing point

금속이 담지된 촉매가 이용된다. 이들 금속 촉매들은 가스 내에 포함된 미량의 황화합물에 노출되어도 활성이 급속히 감소된다. 예를 들면, 고분자 전해질 분리막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)에서 황화합물의 피독에 의하여 활성이 저하된 촉매는 PEMFC의 출력 저하로 직결되며, 장시간 촉매가 황화합물에 노출될 경우 PEMFC의 출력 상실을 가져 온다[3]. 따라서 부취제로 첨가된 황화합물은 개질반응 전에 반드시 완전히 제거 되어야 한다.

수점탈황(hydrodesulfurization, HDS)은 보편적인 탈황공정이지만, 공정상 높은 온도와 수소첨가를 요구하며 연료전지의 소형화, 저온화라는 면에 비추어 볼 때 적합하지 않다. 최근 Lampert는 촉매적으로 황화합물을 공기 중에서 산화형 형태로 변환시켜 이들을 다소 높은 온도에서 흡착제에 흡착을 시키는 선택적 촉매 산화공정(selective catalytic oxidation process)이라는 새로운 공정을 개발하여 적은 공기량으로 황화합물을 제거하는 실험을 하였다[4]. 이 실험에서 천연가스의 경우 100 ppbv 이하, LPG의 경우 150 ppbv 이하까지 황화합물을 제거하는데 성공하였다고 보고하였다. 연료전지에서는 상온에서 수소 첨가 없이 0.1 ppm 이하 수준의 저농도 황을 선택적으로 제거하는 공정이 소형화, 저온화를 요구하는 반면 Lampert의 실험은 공정 중 고온을 요구하므로 저온화 특성에 바람직하지 못하다고 생각된다. Satokawa 등은 상온에서 물이 존재하고 대기압인 상태에서 Na-Y 제올라이트에 Ag 이온을 이온교환 하여 만든 흡착제를 이용하여 LNG의 부취제로 사용된 DMS와 TBM의 흡착 실험을 하였으며[5], 이 실험을 통하여 Ag의 양이 증가할수록 황화합물 흡착능력이 향상된다고 보고하였다. 또한 노현석 등은 Fe 염을 담지 혹은 이온교환 시킨 활성탄(activated carbon)과 BEA를 흡착제로 이용하여 THT와 TBM을 제거하는 실험을 TPD를 통하여 확인하였다[6]. 이들은 이온교환 된 Fe/BEA(Fe: 3%)가 가장 우수(19.6%  $g_{S-comp}/g_{sorb}$ )하였으며, 그 이유를 BEA에 존재하는 Lewis 산점에서 황화합물과의 강한 화학결합과 Fe의 영향력 때문이라고 하였다. Wakita 등은 제올라이트를 흡착제로 이용하여 DMS와 TBM을 제거하는 실험을 하였다[7]. Na-Y 제올라이트와 H-BEA의 흡착 메커니즘을 적외선분광기(FT-IR)와 TPD로 설명하였으며 Na-Y에서는 Na<sup>+</sup>가 주요 산점일 것이라고 추측하였으며, H-BEA의 Brønsted 산점에서 TBM이 반응한다고 하였다.

본 연구에서는 금속이 담지된 H-BEA를 흡착제로 이용하여 국내 도시가스에 포함된 황화합물 부취제인 TBM과 THT를 제거하고자 했다. 이를 위해서 THT, TBM, 메탄이 포함된 모사가스를 이용하여 상온, 대기압에서 황 성분을 흡착 제거하였다. 흡착제에는 여러 가지 금속염을 담지 시킨 후 황화합물 흡착량을 측정하였다. 또한 흡착온도나 흡착제의 특성을 분석하여 이들 흡착제와 황화합물 간의 흡착 현상을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 흡착제 제조와 전처리

실험에 사용된 제올라이트는 Zeolyst사의  $\beta$ -zeolite CP-814E (BEA,  $SiO_2/Al_2O_3 = 25$ )다. 이 BEA는 암모늄이온( $NH_4^+$ )이 교환되어 있는 형태( $NH_4$ -BEA)이며 이를 수소이온( $H^+$ ) 형태(H-BEA)로 전환하기 위하여 550 °C, 산소 분위기에서 소성하였다.

각각의 금속 용액은 초기적심법(incipient wetness)을 이용하여 H-BEA에 담지하였다. 담지된 금속은  $AgNO_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Co(NO_3)_2$ 로서 각각의 금속 시료를 증류수에 용해시킨 후 16.7 wt%를 H-BEA에 담지하였다. 금속이온이 담지된 BEA는 100 °C 오븐에서 4시간 동안 건조시켰다. 금속이온이 담지된 흡착제의 특성화 측정을 위하여 Rigaku사의 X선 회절 장치(x-ray diffractometer, XRD)를 사용하였으며, 각각 흡착제의 10~70° 사이의 2 theta 값을 측정하였다. 모든 흡착제는 파괴실험 중 발생하는 압력강하를 최소화하기 위하여 제립 후 300~425  $\mu m$  사이의 크기로 선별하여 사용하였다. 제조된 흡착제는 1/4인치 스테인리스 관에 0.3 g을 넣은 후 양쪽 끝을 유리솜으로 충전 하였다. 이렇게 준비된 흡착제를 트랩이 설치된 초고순도 아르곤 가스 분위기에서 50 °C/h 속도로 150 °C까지 가열하고 2시간 동안 유지 한 후 서서히 냉각 시켰다.

### 2-2. 파괴흡착 실험

항온조를 이용하여 25°C가 유지된 상태에서 파괴흡착 실험이 이루어졌다. 이 실험에서는 빠른 실험을 하기 위하여 도시가스와 성분이 유사한 모사가스를 사용하였다. 메탄가스에 THT와 TBM이 75:25의 비율로 80 ppm 첨가되어 있는 모사가스(RiGas corp.)를 사용했다. 모사가스의 유량은 MFC를 이용하여 유량 속도를 200 sccm로 유지하며 흘려보내주었다.

본 연구에서 황 농도를 측정하기 위해 사용된 분석기기는 Antek사의 Total sulfur analyzer(9000LLS)이다. 이 기기는 분석 장치 내부 노(furnace)의 온도를 1,100°C로 유지하여 주입된 시료를 완전히 연소시켜  $SO_2$ 의 형태로 전환 시킨 후 UV 램프를 통하여 황 농도 분석을 하는 장치이다. 흡착제를 통과한 가스를 샘플링 하기 위하여 사용된 장치는 734A gas sampler이다. 파괴흡착 실험에 이용된 장치 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 흡착제 특성 조사

황화합물 흡착 실험에 앞서  $AgNO_3$  금속염이 H-BEA에 담지된 후의 상태 변화를 살펴보기 위하여 H-BEA(4.8 wt%, 9.1 wt%, 16.7

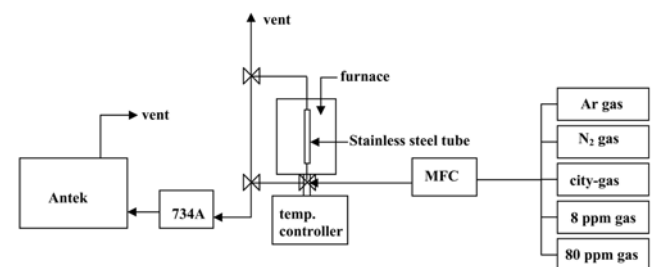


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for breakthrough test.

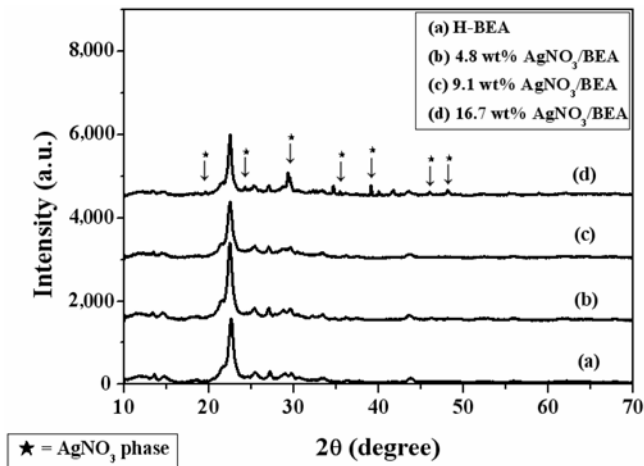


Fig. 2. XRD patterns of H-BEA and AgNO<sub>3</sub>/BEA with different AgNO<sub>3</sub> loading.

wt%)와 AgNO<sub>3</sub>/BEA의 결정성을 XRD를 통하여 확인 하였다(Fig. 2). H-BEA의 XRD 패턴을 살펴보면 22° 부근에서 큰 피크가 확인 되는 것으로 보아 BEA 고유의 구조를 유지하고 있음이 확인되었다[8].

이러한 BEA의 구조는 AgNO<sub>3</sub> 담지 후에도 큰 변화가 없었다. 그러나 9.1 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA까지는 보이지 않던 AgNO<sub>3</sub> 입자에 해당하는 XRD 피크가 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA에서 발견되었다. 이러한 결과는 AgNO<sub>3</sub>의 농도가 9.1 wt%까지는 BEA 기공 내부에서 AgNO<sub>3</sub>이 매우 작은 입자로 형성되었기 때문이라고 생각된다. 이러한 사실은 거의 모든 AgNO<sub>3</sub> 염이 표면에 노출되어서 황화합물과 상호작용을 할 수 있음을 의미한다. 하지만 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA의 경우에는 XRD로 확인할 수 있는 정도로 큰 AgNO<sub>3</sub> 입자가 형성되어서 황화합물과 접촉하는 흡착제의 표면적이 줄어들었다.

Micrometrics사의 ASAP-2010 장치를 이용하여 AgNO<sub>3</sub> 담지량에 의한 H-BEA 기공부피의 변화를 살펴보았다. 각 흡착제의 기공지름에 해당하는 기공부피를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 통하여 AgNO<sub>3</sub>의 담지량이 많아질수록 AgNO<sub>3</sub>이 점차적으로 H-BEA 기공 내부에 잘 형성되어 기공부피가 감소되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 사실은 흡착제의 표면적 감소로 확인이 되었는데 AgNO<sub>3</sub> 담

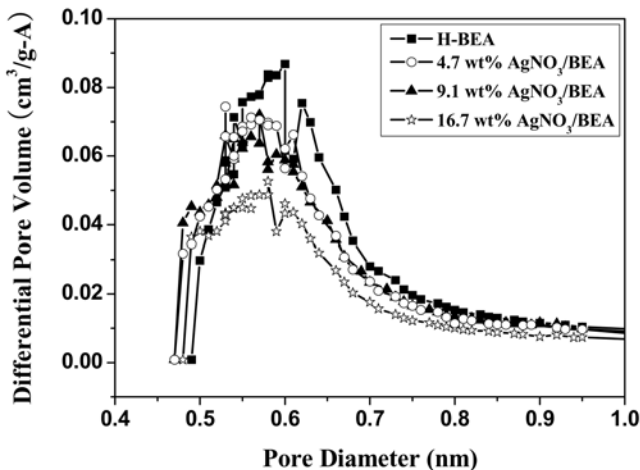


Fig. 3. Pore size distribution of H-BEA and AgNO<sub>3</sub>/BEA depending on AgNO<sub>3</sub> loading.

Table 2. Surface area and sulfur adsorption amount of AgNO<sub>3</sub> impregnated adsorbent

| Adsorbent                       | Surface area (m <sup>2</sup> /g) | Pore volume* (cm <sup>3</sup> /g) |
|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| H-BEA                           | 556                              | 0.355                             |
| 4.8 wt% AgNO <sub>3</sub> /BEA  | 500                              | 0.324                             |
| 9.1 wt% AgNO <sub>3</sub> /BEA  | 504                              | 0.352                             |
| 16.7 wt% AgNO <sub>3</sub> /BEA | 382                              | 0.257                             |

\*Pore volume at P/P<sub>0</sub> = 0.8

지량에 따라 흡착제의 표면적은 점점 감소되는 경향성이 나타났다. H-BEA(556 m<sup>2</sup>/g)와 4.8 wt%, 9.1 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA(500, 504 m<sup>2</sup>/g)의 경우는 큰 차이가 보이지 않았지만, 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA(382 m<sup>2</sup>/g) 경우에 H-BEA와 비교하여 상당한 표면적이 감소하였다(Table 2). 또한 각 흡착제의 기공부피 크기의 변화 또한 H-BEA(0.355 m<sup>3</sup>/g)와 4.8 wt%, 9.1 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA(0.324, 0.352 m<sup>3</sup>/g) 사이에는 큰 차이를 볼 수 없었지만, 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA(0.257 m<sup>3</sup>/g)와는 큰 차이가 있었다. 이 같은 결과는 H-BEA 기공 내부로 들어가지 못한 상당수의 AgNO<sub>3</sub> 입자들이 H-BEA의 기공 주변에서 큰 덩어리를 형성하여 H-BEA의 기공이 막혔기 때문이라고 판단된다.

### 3-2. 담지 된 금속이온에 의한 파괴흡착량의 변화

Fig. 4는 H-BEA와 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA를 흡착제로 사용하고 황화합물 흡착량에 따른 황 농도의 변화를 나타낸 그래프이다. 일단 파괴가 일어나서 황이 검출되기만 하면 농도가 급격하게 증가하므로 각 실험마다 파괴 발생시점의 일정한 기준을 정하기 위해, 황 농도가 1 ppm이 되기 직전 시간을 파괴 발생시점으로 결정하였다. 기존 연구에 의하면 H-BEA가 약간의 황화합물 흡착능력이 있다고 보고되었으나[6], Fig. 4에서 나타난 바와 같이 H-BEA는 모사가스를 흘려주자마자 즉시 파괴가 일어난 것으로 보아, 본 실험 조건에서 H-BEA는 흡착능력이 거의 없었다. 하지만 AgNO<sub>3</sub>이 16.7 wt% 담지된 H-BEA는 모사가스를 주입한지 약 9시간 후 파괴가 일어났으며, 이를 통해 계산된 흡착제 1 g당 흡착된 황의 총량은 41.1 mg/g으로서, 기존 연구[9]에서 보고한 이온교환 된 Ag-Y 흡착제의 파괴 흡착량(41.0 mg/g)과 비슷한 수준을 나타내었다. 일반적으로 AgNO<sub>3</sub>

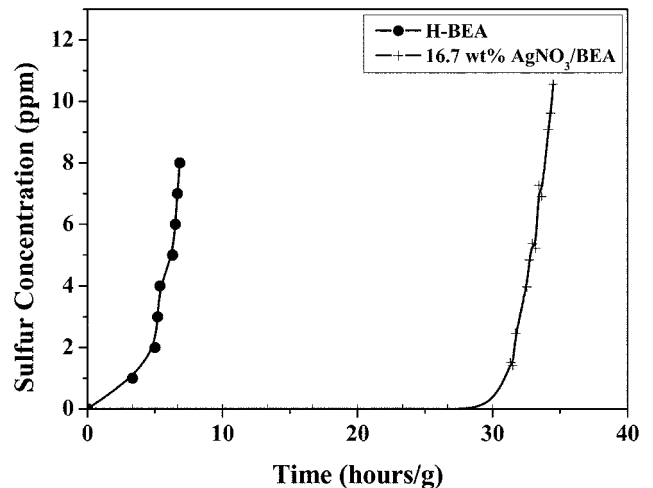


Fig. 4. Sulfur breakthrough curves of H-BEA and 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA.

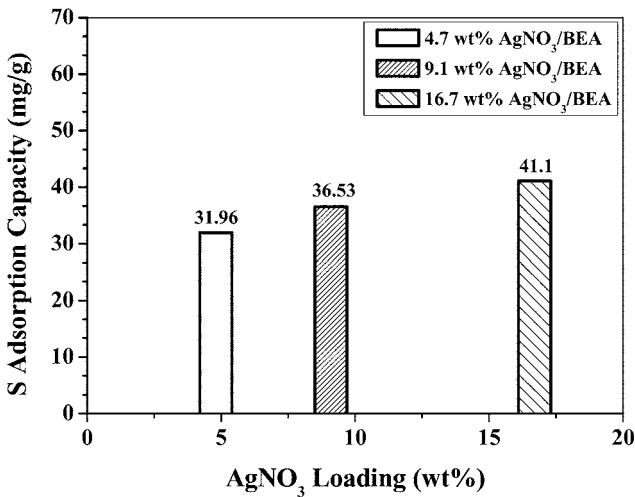


Fig. 5. Breakthrough sulfur capacity of AgNO<sub>3</sub>/BEA depending on the loading of AgNO<sub>3</sub>.

는 황에 대해 흡착력이 좋은 것으로 알려져 있다. 이러한 사실을 바탕으로 동일한 실험 조건에서 H-BEA에 담지된 AgNO<sub>3</sub>이 황흡착량 증가의 중요한 요인이라고 판단된다.

AgNO<sub>3</sub>의 함침량이 파괴흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 추가적으로 4.8 wt%, 9.1 wt%의 AgNO<sub>3</sub>를 H-BEA에 담지한 후 같은 조건으로 탈황실험을 실시하였다. 각 흡착제의 농도별 파괴흡착량을 Fig. 5에 도시 하였다. 담지된 AgNO<sub>3</sub> 농도 증가에 의해 파괴흡착량이 크게 차이가 나지는 않았지만, 담지된 AgNO<sub>3</sub>의 증가는 분명히 파괴흡착량이 증가되는 경향성을 나타내었다. 이러한 사실은 기존 문헌들에서 발표한 바와 같이[6, 7], 파괴흡착량이 금속이 담지된 흡착제와 황화합물 사이에 화학적인 상호작용에 의해 결정된다는 사실에 어느 정도 부합된다. 하지만 화학적인 상호작용이라면 금속염 담지량의 증가는 파괴흡착량 증가에 확연한 차이를 나타내 주어야 함에도 불구하고, 본 실험에서는 그렇지 못하였다. 잘 분산 되었다고 판단되는 4.8 wt%, 9.1 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA를 살펴보면 4.8 wt%에서 9.1 wt%로 AgNO<sub>3</sub> 담지량이 90% 증가 했지만 파괴흡착량은 30% 밖에 증가하지 못했다. 만약 이들이 화학적 상호작용으로 결합한다면 담지량의 증가에 따른 파괴흡착량은 비례해야 할 것이다. 또한 4.8 wt%와 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA를 비교해보면, AgNO<sub>3</sub> 담지량이 3.5배 증가했지만 파괴흡착량은 1.2배 증가하였다. Fig. 2와 Table 2에서 확인 되었듯이 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA에서는 큰 AgNO<sub>3</sub> 입자의 형성으로 인하여 파괴흡착량이 다소 감소할 것으로 예상 했으나, AgNO<sub>3</sub> 담지량 9.1 wt%일 때 보다 소폭 증가했다. 이러한 결과들을 검토해 볼 때 흡착제와 황화합물 사이에서의 파괴흡착량 차이가 강한 화학적인 상호작용에만 의존한다고 보기 어려웠다.

3-3. 담지 금속 종류에 따른 파괴흡착량의 차이

금속종간의 차이로 인한 파괴흡착량의 변화를 알아보기 위하여, AgNO<sub>3</sub> 외에 추가적으로 16.7 wt%의 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 금속염을 AgNO<sub>3</sub>와 같은 조건으로 H-BEA에 담지 후 파괴흡착 실험을 실시했다. Fig. 6은 각 금속염이 담지된 흡착제의 황화합물 흡착 실험후의 파괴흡착량을 나타낸 그래프이다. 담지된 금속의 종류에 따라 서로 다른 파괴흡착량이 나타난 것을 확인 할 수 있었다. Ni, Fe, Co 금속이온은 일반적으로 황과의 상호작용이 Ag에 비하여 화학공학 제45권 제2호 2007년 4월

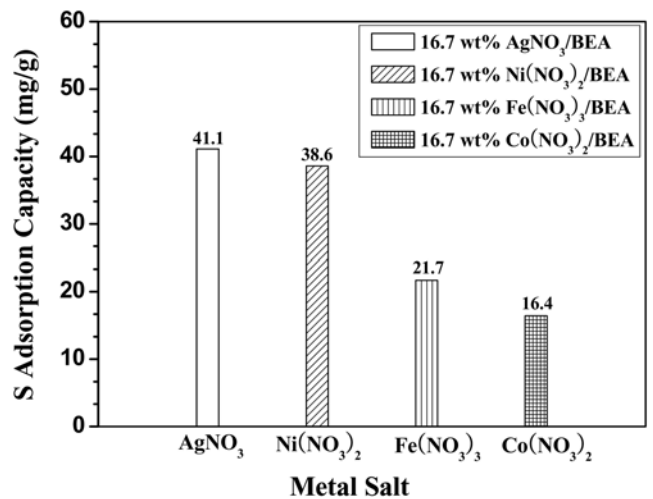


Fig. 6. Breakthrough sulfur capacity of various metal salt impregnated BEA : AgNO<sub>3</sub>/BEA, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/BEA, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/BEA, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/BEA.

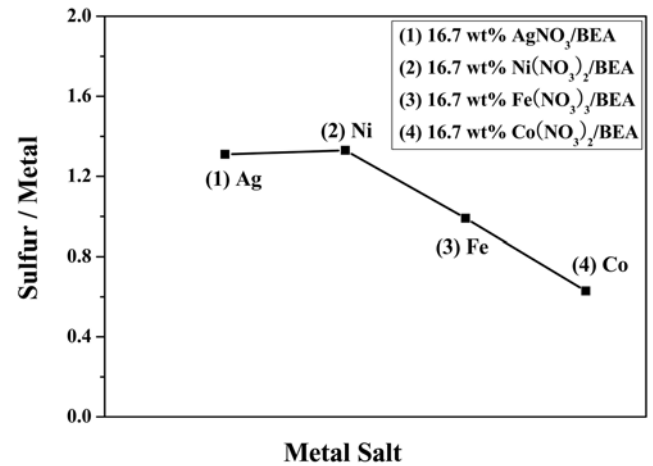


Fig. 7. The change of adsorbed sulfur molecules per one metal ion depending on the kinds of metal salts.

상당히 떨어지는 것으로 알려져 있다. 하지만, 본 실험에서 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/BEA의 경우에 파괴흡착량이 38.6 mg/g로서 AgNO<sub>3</sub>/BEA (41.1 mg/g)와 비슷한 흡착능력을 보여 주었다.

추가적으로, XRD를 통하여 담지된 금속염이 잘 분산이 된 것으로 확인된 각 흡착제의 금속이온과 흡착제에 흡착된 황의 비율을 계산해 보았다.(Fig. 7) 단위 분자 당 황흡착량은 Ag<sup>+</sup>의 경우 1.31, Ni<sup>2+</sup>는 1.33, Fe<sup>3+</sup>는 0.99, Co<sup>2+</sup>는 0.63 이었다. Fe<sup>3+</sup>의 경우는 1분자 당 약 1개의 황과 결합하였으며, Co<sup>2+</sup>는 1분자 당 0.63개의 황과 결합하였다. 이와 반면 Ni<sup>2+</sup>의 경우 1.33로서 Ag<sup>+</sup>의 1.31보다 높은 단위 분자 당 황흡착량을 나타냈으며, 파괴흡착량이 AgNO<sub>3</sub>와 비슷함을 고려해 본다면 차후 공업적으로 이용될 때 흡착제 제조비용 절감의 효과를 볼 수 있을 것으로 예상된다.

3-4. 온도 변화에 따른 파괴흡착량의 차이

본 연구에서는 흡착제와 황화합물간의 흡착력에 있어서, 화학적 상호작용 뿐 아니라 다른 흡착기구의 존재 가능성에 대하여 실험을 해 보았다. 이를 확인 해 보기 위해 우선 온도 변화에 의한 파

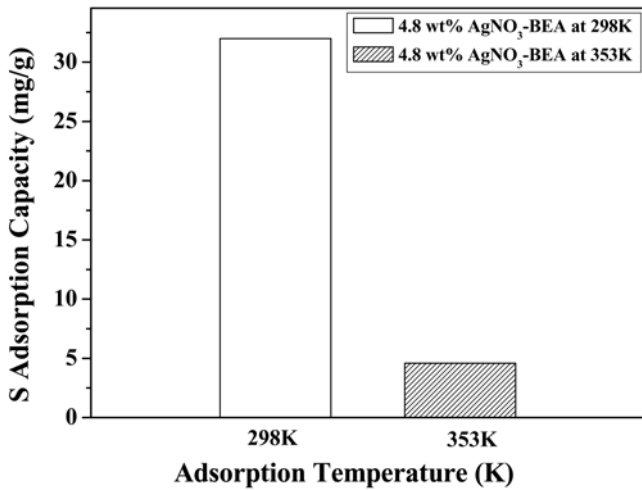


Fig. 8. The change of breakthrough sulfur capacity depending on adsorption temperature.

과흡착량의 차이를 알아보는 실험을 해 보았다. 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA를 80 °C로 가열한 상태에서 모사가스를 흘려보낸 후의 과과흡착량을 측정 후 25 °C에서의 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA 과과흡착량과 비교해 보았다(Fig. 8). 흡착온도가 80 °C 일 때 Ag와 황 사이에 화학적인 상호작용이 강하게 존재 한다면 흡착온도가 과과흡착량에 미치는 영향은 적을 것이다. 금속이 담지된 Y 제올라이트 흡착제의 흡착온도가 올라가면, 오히려 황화합물의 과과흡착량이 증가 한다는 보고도 있었다[9]. 그러나 본 연구에서 실험한 흡착제는 흡착온도가 80 °C 일 때 흡착 실험을 한 경우 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA의 과과흡착량이 1/7로 급격히 감소하였다(4.6 mg/g). 이러한 결과로 추측해 볼 때, 본 흡착제에서의 온도에 민감한 과과흡착량 변화는 Ag와 황 사이의 상호작용이 화학적인 상호작용 보다는 물리적인 상호작용이 주로 작용한 것으로 판단된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA의 과과흡착 전, 흡착온도가 25 °C, 80 °C 일 때의 과과흡착 실험 후 각 흡착제의 X선 광전자 분광기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 데이터를 비교한

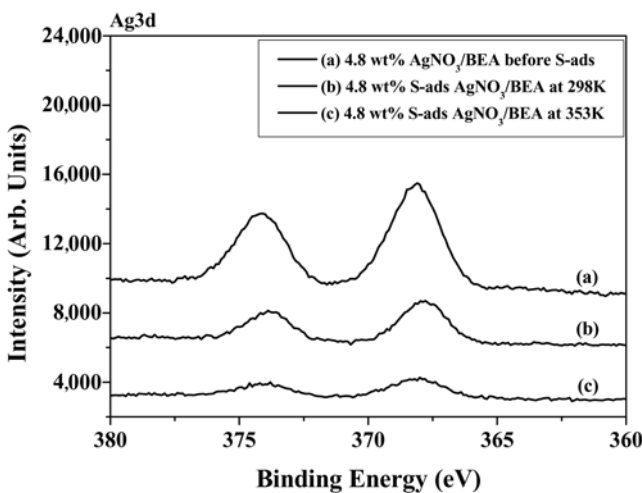


Fig. 9. X-ray photoelectron spectroscopy spectra (Ag3d) of AgNO<sub>3</sub> impregnated H-BEA: (a) 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA before sulfur adsorption, (b) 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA after sulfur adsorption at 298 K, (c) 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA after sulfur adsorption at 353 K.

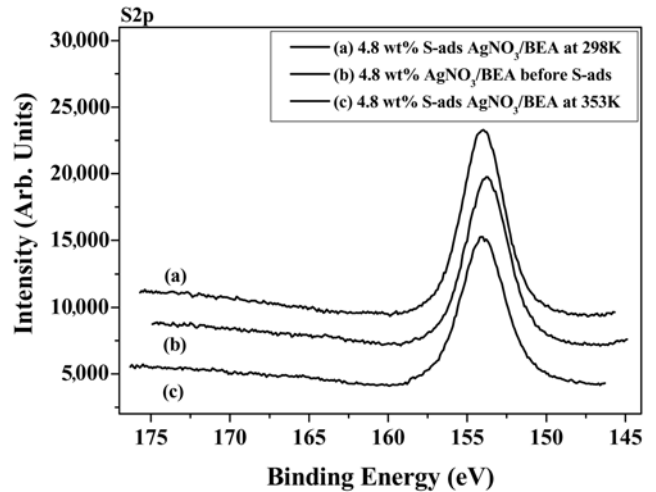


Fig. 10. X-ray photoelectron spectroscopy spectra (S2p) of AgNO<sub>3</sub> impregnated H-BEA : (a) 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA after sulfur adsorption at 298 K, (b) 4.8 wt% AgNO<sub>3</sub>/BEA before sulfur adsorption, (c) 4.8 wt% S-ads AgNO<sub>3</sub>/BEA at 353 K.

그래프이다. 만약 흡착제와 황화합물 간에 화학적인 상호작용이 있었다면, Ag와 황의 결합에너지(binding energy shift) 변화가 생길 것이다. 하지만 본 연구에서 각 흡착제를 XPS로 분석한 결과 Ag에 대하여 각 흡착제들 사이에 다소 세기의 차이는 있었으나, 결합에너지 이동은 거의 발생하지 않았다(Fig. 9). 또한 각 흡착제의 황에 대한 분광을 비교해 봤을 때도 결합에너지 이동의 변화가 거의 없는 것을 보아(Fig. 10) 흡착제와 황화합물 사이에는 화학적인 상호작용이 약한 것으로 추측된다.

### 3-5. 탈착을 통한 흡착제와 황화합물의 상호작용 분석

Fig. 11은 4.8 wt% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/BEA를 25 °C 분위기에서 황화합물로 포화흡착 시킨 후 80 °C로 가열하면서 나오는 가스를 시간에 따른 황 농도로 표시한 그래프이다. 흡착제가 흡착온도 80 °C에서 초기에 검출되는 황의 농도는 약 30 ppm이었다. 최초 30분 동안 황 농도가 급격히 떨어졌으며, 약 5시간 이후부터는 2~3 ppm 가량의 황 성분이 지속적으로 검출 되었다. THT의 끓는점이 121 °C이고

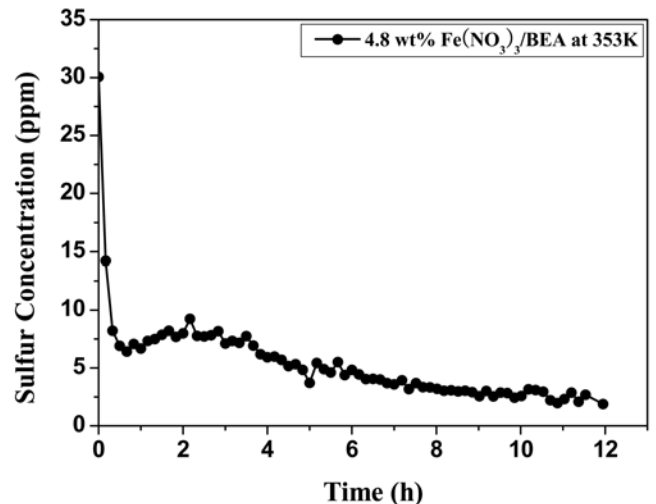


Fig. 11. Desorption curve of 4.8 wt% Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/BEA at 353K.

TBM의 끓는점이 63 °C 임을 감안할 때(Table 1) 최초로 탈착된 황 화합물 성분은 TBM이고, 이후 천천히 탈착되는 황화합물은 THT 일 것으로 추측된다. 만약 흡착제와 황화합물 사이가 화학적 상호 작용으로 강하게 결합되어 있다면, 80 °C 가량의 온도에서는 황 성 분이 흡착제로부터 그다지 많이 탈착 되지 않을 것이다. 그러나 본 실험결과에서는 흡착제와 황화합물 사이에 강한 화학적 상호작용을 찾아보기는 힘들었으며, 오히려 물리적 결합력이 더 강하게 지배하 고 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

H-BEA에 금속이온을 담지하여 제조된 흡착제를 이용하여, 도시 가스 내에 부취제 성분으로 존재하는 황화합물 THT, TBM을 상온 흡착방식으로 제거하는 연구를 하였다. 금속이온이 담지되지 않은 H-BEA는 과과흡착량이 매우 적지만, 금속이온이 담지된 H-BEA, 특히 16.7 wt% AgNO<sub>3</sub>가 담지된 H-BEA는 황화합물 흡착량이 41.1 mg/g 으로서 다른 금속염이 담지된 흡착제 보다 우수한 과과흡착량 을 나타내었다. 하지만, 우수한 황 흡착력을 가졌다고 알려진 AgNO<sub>3</sub> 과 AgNO<sub>3</sub>보다 황과의 상호작용이 약한 것으로 알려진 것으로 알 려진 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 담지된 흡착제간의 과과흡착량은 뚜렷한 차이가 보이지 않았으며, 금속이온 담지량 증가에 따른 과과흡착량 증가도 서로 비례하지 않음을 발견하였다. 또한 온도 영향에 따른 과과흡 착량 변화 실험과 XPS를 통한 결합에너지이동 변화 유무, 황화합 물로 포화흡착 된 흡착제의 탈착실험을 통해서 흡착제와 황화합물 사이의 상호작용이 화학적인 상호작용보다는 물리적인 결합력에 크 게 의존함을 확인 할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. Hoang, D. L., Chan, S. H. and Ding, O. L., "Hydrogen Production for Fuel Cells by Autothermal Reforming of Methane over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support", *J. Power Sources.*, 159(2), 1248-1257(2006).
2. <http://www.gasnews.com>.
3. Satokawa, S., Kobayashi, Y. and Fujiki, H., "Removal of Sulfur Compounds from Natural Gas by Adsorption on Ag-exchanged Zeolites for PEFC", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 399-402(2002).
4. Lampert, J., "Selective Catalytic Oxidation: a New Catalytic Approach to the Desulfurization of Natural Gas and Liquid Petroleum Gas for Fuel Cell Reformer Applications", *J. Power Sources.*, **131**(1-2), 27-34(2004).
5. Satokawa, S., Kobayashi, Y. and Fujiki, H., "Adsorptive Removal of Dimethylsulfide and *t*-Butylmercaptan from Pipeline Natural Gas Fuel on Ag Zeolites Under Ambient Conditions", *Appl. Catal. B: Environ.*, **56**(1), 51-56(2005).
6. Roh, H.-S., Jun, K.-W., Kim, J.-Y. and Kim, J.-W., Park, D.-R., Kim, J.-D. and Yang, S.-S., "Adsorptive Desulfurization of Natural Gas for Fuel Cells", *J. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 511-515(2004).
7. Wakita, H., Tachibana, H. and Hosaka, M., "Removal of Dimethyl Sulfide and *t*-Butylmercaptan from City Gas by Adsorption on Zeolites", *Microporous Mesoporous Mater.*, **46**(2-3), 237-247(2001).
8. Treacy, M. M. J., Higgins, J. B. and von Ballmoos, R., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 3rd ed., Elsevier, 392-393(1996).
9. Satokawa, S. and Kobayashi, Y., "Facilities and Methods for Fuel Gas Desulfurization", JP, 3895134(2003).