

## 천연가스중의 유기 황 화합물의 흡착제거에 관한 연구

정종국, 김훈성, 문명준, 이석희, 우희철\*, Vo Thuy Linh  
 부경대학교 응용화학공학부  
 (woohc@pknu.ac.kr\*)

## A Study on the Adsorptive Removal of Organic Sulfur Compound from Natural gas

Jong-Kook Chung, Hoon-Sung Kim, Myung-Jun Moon, Seok-Hee Lee,  
 Hee-Chul Woo\*, Vo Thuy Linh  
 Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University  
 (woohc@pknu.ac.kr\*)

## 서론

연료전지는 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]. 특히, 고분자막 전해질 연료전지는 소형 전원, 자동차 및 주택용 전원 등을 응용 대상으로 하고 있어, 현재 상업적인 측면에서 가장 많은 관심을 받고 있다. 그것은 연료 효율 면에서 내연 엔진의 약 2 배이며, 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 (NOx) 등은 전혀 배출하지 않고, 보다 감소된 수준의 이산화탄소를 배출할 뿐이다. 고분자막 전해질 연료전지를 이용한 발전에 필요한 수소는 천연가스, 메탄올, 가솔린, LPG 등의 탄화수소 원료를 개질함으로써 제조할 수 있다[2-4]. 이들 원료 가운데 천연가스는 그 매장량이 풍부하고 세계각지에 고루 분포되어 있다는 장점을 가지고 있다. 특히, 도시가스는 저장소로부터 소비처인 각 가정까지 운반에 필요한 인프라설비가 잘 갖춰져 있어 손쉽게 고분자전해질 연료전지에 적용시킬 수 있는 것으로 보여진다. 그러나 이들 가스에는 COS, H<sub>2</sub>S 등과, 부취제로 TBM (*t*-buty mercaptan), THT (tetrahydrothiophene) 등과 같은 유기 황화합물들이 약 4 - 7 ppm 정도의 농도로 포함되어 있다[5]. 이 성분들은 연료전지나 개질기 내의 촉매를 피독 시켜 촉매의 내구성 및 전기를 생산하는 연료전지 스택에 악영향을 미치게 된다. 이에 본 연구에서는 이들 유기 황 화합물의 흡착 제거를 위해 상온 또는 보다 약간 높은 온도 (30~40 °C)에서 그 흡착능이 우수한 흡착제를 개발 하고자 하였다.

## 실험

본 연구에 적용되어진 흡착제 ETS-10 및 ETAS-10 은 Kuznicki[6] 가 사용한 방법에 따라 합성하였다. 먼저 Sodium Silicate, NaOH 와 KF 가 포함된 알칼리 용액과 TiCl<sub>4</sub> 용액을 혼합하여 균일한 Gel 을 만들고 최종 pH 를 11~11.5 정도로 맞춘다. 그 후 젤을 Autoclave 를 사용하여 200 °C에서 1-2 day 동안 수열 합성하고 건조 · 소성 하여 제조 하였다. ETAS-10 의 경우는 TiCl<sub>3</sub> 에 AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 를 녹인 용액을 사용하였으며, 나머지 과정은 ETS-10 과 동일하게 합성하였다.

합성되어진 ETAS-10 은 표면의 산-염기적 특성을 변화시켜 흡착성능을 조사하고자 Na, K, Ni, Li, Co, Cu, Ag 등의 이온으로 각각 85 °C 에서 5 시간 동안 2 회 이온교환 처리 하여 흡착 실험하였다. 흡착실험은 상온 (30 °C), 상압 하에서 수행되었으며, TBM (2000 ppm, He balance) 과 THT (200 ppm, CH<sub>4</sub> balance) 의 표준 가스를 사용하여 흡착가스의 일정량을 주입 하는 펄스 방식과 연속적으로 흡착가스를 흡착제에 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착방식으로 행하였다. 탈착시 He 을 30~50 mL/min 으로 흘리며, 10 °C/min 의 승온 속도로 400 ~ 500 °C 까지 승온하여 탈착곡선을 얻었다. 흡-탈착의 분석은 HP 6890 GC (FID Detector) 와 Quadrapole Mass Spectrometer (Hiden Co. HPR-20 ) 을 사용하였다. 또한 ETS-10의 실제 도시가

스에서 영향을 알아보기 위해서 도시가스(8.88% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 1.31% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0.911% n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 67.3ppm THT, 30.6 ppmTBM / CH<sub>4</sub> balance)를 사용하여 50 mL/min 로 흘려 상온 (30°C), 상압 하에서 Breakthrough curve를 얻었다. 흡착제는 10mg 을 사용하였으며, 분석은 HP 6890 GC (FPD Detector)를 사용하였다.

### 결과 및 결론

ETAS-10을 합성하여 여러 가지 양이온으로 이온교환을 실시하여 FT-IR을 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과 ETAS-10에서 나타나는 특성 피크가 Mihailova 등[7] 과 일치 하였다.

이온교환 된 M-ETAS-10의 물리적 특성 및 TBM, THT 흡착 결과를 Table 1에 나타내었다. THT 및 TBM에서 알칼리 금속 (M=Na, K, Li) 으로 이온교환을 한경우가 전이금속 (M=Ni, Co, Cu, Ag) 등으로 이온 교환한 것보다 공히 높은 흡착능을 보여주었다. 또한, As-synthesis 물질의 Na-K 두 이온형태 보다 단일 알칼리금속 형태로 존재하는 것이 보다 이들 부취제의 흡착능을 향상시키는 것으로 보인다. 이는 이온 교환 시 합성에서 형성된 불순물이 상당히 제거되어 흡착표면을 개질한 것으로 보인다. 또한 알칼리 금속이 표면에서 주요 흡착점으로 작용하는 것으로 보인다. TBM, THT 모두 전이금속으로 이온교환한 물질이 알칼리 금속으로 이온교환된 물질의 경우 보다 탈착 최대온도 (T<sub>max</sub>) 가 저온에서 나타난다. 이는 알칼리 금속으로의 이온교환을 통하여 ETAS-10의 표면이 염기성 성질로 변화되어 산성 성질의 황 화합물인 THT 및 TBM 이 강하게 흡착됨을 보여준다 하겠다.

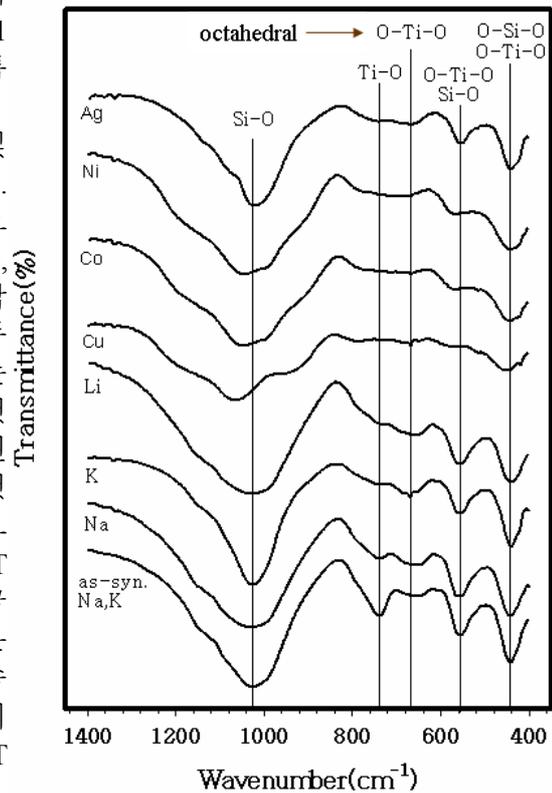


Fig. 1. FT-IR results of M-ETAS-10 (M=Metal cation)

Table 1. Physical properties and amount of adsorption of M-ETAS-10

Material	Pore Size(Å)	Channel system	BET (m <sup>2</sup> /g)	Amount of Adsorption		Maximum Desorption Temperature(°C)	
				TBM <sup>a</sup>	THT <sup>a</sup>	TBM	THT
Na,K-ETAS-10			231.1	0.75	0.82	204	258
Na-ETAS-10			160.2	0.86	0.87	202	274
K-ETAS-10			241.0	0.85	1.01	172	225
Li-ETAS-10	7.6×4.9	3D	281.2	0.85	0.38	194	309
Cu-ETAS-10	14.3×7.6		31.9	0.14	0.04	117	101
Co-ETAS-10			242.9	0.59	0.21	97	170
Ni-ETAS-10			266.3	0.60	0.28	103	179
Ag-ETAS-10			117.5	0.14	0.20	82	188

a : mmol/g-ads.

합성시간과 최종 pH 의 변화에 따라 ETAS-10 합성하여 결정성을 달리 하였다. 그 결정성에 따른 XRD 결과 및 부취제에 대한 흡착량을 Fig. 2 에 나타내었다.

이 경우 결정성은 XRD 의 주 peak ( $2\theta=24.75$ ) 의 Intensity 가 가장 높은 것을 100% 로 하여 다른 것들을 상대적으로 계산하여 비교 한 것이다. TBM 과 THT 모두 결정성이 증가 할 수록 흡착제 g 당 흡착량이 선형적으로 증가 하였다. 이는 ETAS-10 물질의 결정성이 흡착에 직접적으로 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, 더욱 결정성이 향상 될 경우 보다 큰 선택적 흡착이 이루어질 수 있음을 보여준다.

ETAS-10 의 열적, 화학적 및 재생의 안정성을 위하여 5회 연속적인 흡, 탈착을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. Fig. 3 에서 볼 수 있듯이 흡, 탈착을 수회 반복을 하여도 그 흡착량이 처음의 약 90~95% 이상 유지하여 재생 능력이 뛰어나 있음을 알 수 있었다. 결국 Ti 성분이  $\text{SiO}_2$  매트릭스 속에 포함된 것은 표면의 개질을 통하여 보다 완화된 산점을 갖게 함으로써 우수한 흡착능 및 재생 안정성을 확보 할 수 있다고 하겠다.

Ti 성분을 포함하고 있는 ETAS-10 의 열적, 화학적 재생 능력이 뛰어난 것은  $\text{TiO}_2$  가  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  성분 에 대한 우수한 저항성 및 재생성을 가진다고 보고한 Yanxin [8] 의 결과에서도 알 수 있었다. 또한 ETAS-10 은 O-Ti-O 의 Octahedral 구조를 가지고 있고 알칼리 금속 양이온의 Lewis Acid Site 를 가지고 있다. 이것이 ETAS-10 의 주요 흡착 인자 인 것으로 보인다.

ETS-10 의 실제 도시가스에서의 영향을 알아보기 위하여 모사가스로 흡착 실험을 하여 Breakthrough curve 을 얻었다. 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. Fig. 4를 보면 흡착 40분까지는 TBM 과 THT 가 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 40분이 지나도 THT 는 흡착이 계속 되는 반면 TBM 은 탈착이 되었다. 이는 TBM 과 THT 가 경쟁적으로 흡착을 하여 TBM 이 흡착하였던 흡착점에 다시 THT 가 흡착하는 것으로 보인다.

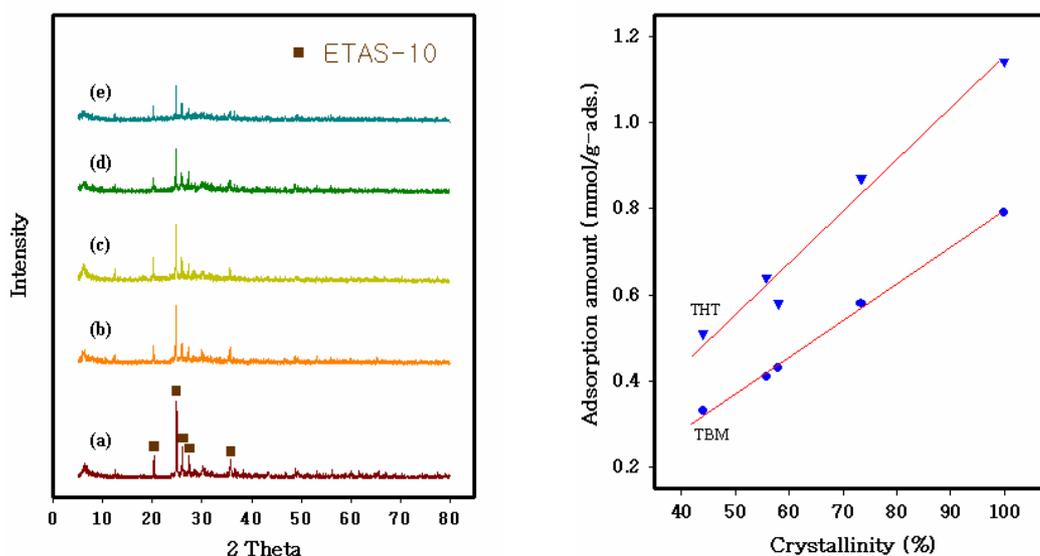


Fig. 2. XRD patterns and adsorption amounts of ETAS-10 along crystallinity. Crystallinity (a) 100%, (b) 73%, (c) 58%, (d)56%, (e)44%

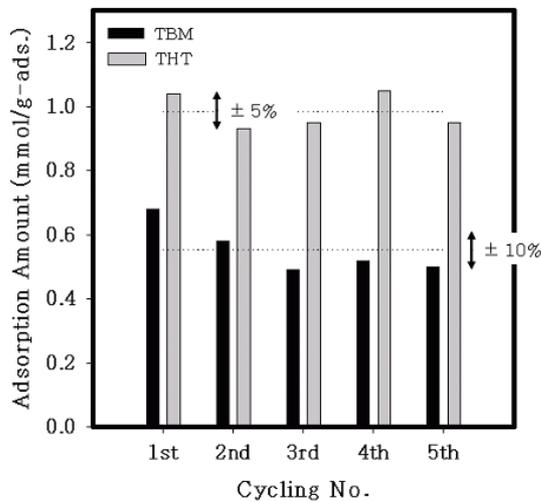


Fig. 3. Cycling test of ETAS-10.

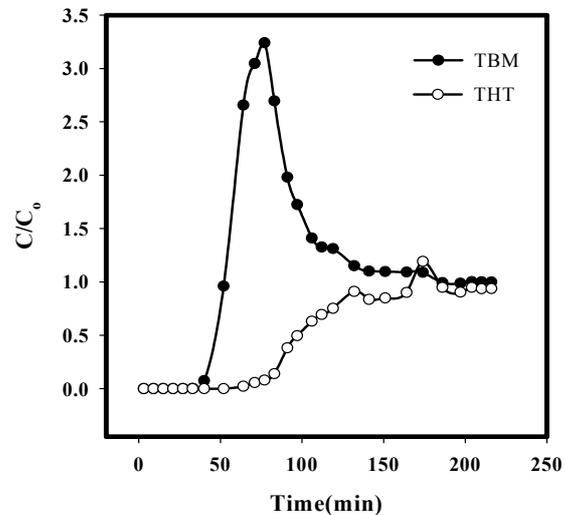


Fig. 4. Breakthrough curve of ETS-10.

#### 참고문헌

1. S.M. Haile, "Fuel Cell Materials and Components", *Acta ateriaia*, **51**, 5981(2003).
2. A. Rojey, M. Thoma and S. Jullian, "Process for Treatment of Natural Gas at a Storage Site", *US Patent* 5,803,953(1998).
3. L. J. Bonville, Jr., C. L. Degeorge, P. F. Foley, J. Garow, R. R. Lesieur, J.L. Preston and D. F. Szydlowski, "Method for Desulfurizing a Fuel for Use in a Fuel Cell Power Plant", *US Patent* 6,159,256 (2000).
4. X. Ma, L. Sun and C. Song, "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 (2002).
5. H. Wakita, Y. Ono, Y. Tachiband and M. Hosalca, "Method for Removing Sulfur Compound Present in City Gas", *US Patent* 6,579,347 B1(2003).
6. S.M. Kuznicki and K.A. Thrush, "Large Pored Molecular Sieves with Charged Octahedral Titanium and Charged Tetrahedral Alumium Sites", *US Patent* 5,244,650(1993).
7. B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova and L. Konstantinov, "Vibrational Spectra of ETS-4 and ETS-10." *Zeolites* **16**, 22(1996).
8. C. Yanxin, J. Yi, L. Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen and H. Wenbin, "Adsorption and Interaction of H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>", *Catal. Today*, **50**, 39(1999).