



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

마이크로세공 분자체를 이용한 탄화수소에
포함된 황 화합물 제거



부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

정 갑 순

공 학 석 사 학 위 논 문

마이크로세공 분자체를 이용한 탄화수소에
포함된 황 화합물 제거

지도교수 우 희 철

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2010년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

정 갑 순

정갑순의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월 25일



주	심	공학박사	천 재 기	인
위	원	공학박사	이 석 희	인
위	원	공학박사	우 희 철	인

목 차

목차	I
List of Tables	III
List of Figures	IV
Abstract	V
I. 서론	1
1. 이론적배경	1
2. 선행연구조사	6
II. 실험	9
1. 흡착제 제조	9
2. 흡착제의 특성분석	10
2-1. 적외선 분광 및 X-선 회절 분석	10
2-2. BET 비표면적 측정	10
2-3. X-선 형광 분석	10
2-4. X-선 광전자 스펙트럼 분석	11
3. 흡·탈착 실험	11
4. 탈착 활성화에너지 측정	13
5. 승온탈착반응	14
6. 전처리 효과	14
III. 결과 및 고찰	15
1. 흡착제의 특성분석	15

1-1. 합성 Na,K-ETS-10의 구조	15
1-2. BET 비표면적	15
1-3. 흡착제 조성 분석	20
2. TBM 및 THT 흡·탈착	23
2-1. Y 제올라이트 흡착제	23
2-2. ETS-10 분자체 흡착제	28
3. 탈착 활성화에너지	32
4. 승온 탈착 반응	36
4-1. Y 제올라이트 흡착제	36
4-2. ETS-10 분자체 흡착제	42
5. 전처리 효과	42
IV. 결론	46
참고 문헌	48



List of Tables

Table 1. Physical properties of odorants	3
Table 2. Literature survey of the adsorbents for removing sulfur compounds	8
Table 3. Textural characterization results of NaY zeolites	18
Table 4. Textural characterization results of Na,K-ETS-10 zeolites	19
Table 5. The XRF of NaY zeolites	21
Table 6. The XRF of Na,K-ETS-10 zeolites	22
Table 7. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of Cu loading and pH in NaY	24
Table 8. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of Cu loading and pH in Na,K-ETS-10	29
Table 9. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of pretreatment in Cu-ETS-10-0.1(4)	43

List of Figures

Fig. 1. Molecular shape of TBM and THT.	4
Fig. 2. FT-IR spectra of Na,K-ETS-10.	16
Fig. 3. XRD patterns of Na,K-ETS-10.	17
Fig. 4. Breakthrough curves of TBM and THT on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).	26
Fig. 5. TPD spectra on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).	27
Fig. 6. Breakthrough curves of TBM and THT on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).	30
Fig. 7. TPD spectra on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).	31
Fig. 8. Plot of $\log(T_m^2/\beta)$ against $(1/T_m) \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ for TBM and THT on (a) NaY, (b) Cu-NaY-0.5(4).	34
Fig. 9. Plot of $\log(T_m^2/\beta)$ against $(1/T_m) \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ for TBM and THT on (a) Na,K-ETS-10, (b) Cu-ETS-10-0.1(4).	35
Fig. 10. Desorption reaction of TBM & THT.	37
Fig. 11. The ionic current during TPD of TBM adsorbed on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).	38
Fig. 12. The ionic current during TPD of THT adsorbed on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).	39
Fig. 13. The ionic current during TPD of TBM adsorbed on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).	40
Fig. 14. The ionic current during TPD of THT adsorbed on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).	41
Fig. 15. XPS spectra of copper species in Cu-ETS-10-0.1(4).	45

Removal of Sulfur Compounds in Hydrocarbon Using Microporous Molecular Sieves

Gap Soon Jung

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

Abstract

Desulfurization of natural gas at ambient conditions before introduction to reforming processes is strongly needed for stationary applications of fuel cells, such as a polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). The adsorptive removal of *t*-butylmercaptan(TBM) and tetrahydrothiophene(THT) in methane gas using Y and ETS-10 microporous molecular sieves was investigated at ambient temperature and atmospheric pressure. The crystallinity, chemical composition and BET surface area of the metal-cation exchanged Y and ETS-10 were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis and nitrogen adsorption-isotherm measurements, respectively. Posterior to its treatment at 450 °C in an He atmosphere for 2 h, the Cu(II) in Cu-ETS-10-0.1(4) could be auto-reduced partially to Cu(I), as confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. The preferential

adsorption of THT over TBM on the alkali-metal exchanged Y and ETS-10, and the concurrent adsorption of TBM and THT on the copper exchanged Y and ETS-10 (Cu-NaY-0.5(4) and Cu-ETS-10-0.1(4)) have been achieved, which could be explained by the uptake curve in binary component adsorption, the temperature-programmed desorption and the apparent activation energy for desorption. The breakthrough capacity for both TBM and THT was 2.63 mmol/g and 2.50 mmol/g on Cu-NaY-0.5(4) and Cu-ETS-10-0.1(4), respectively. This is the best sulfur capacity reported thus far in removing organic sulfur compounds from hydrocarbon fuel gas by adsorption on microporous molecular sieves.



I. 서론

1. 이론적 배경

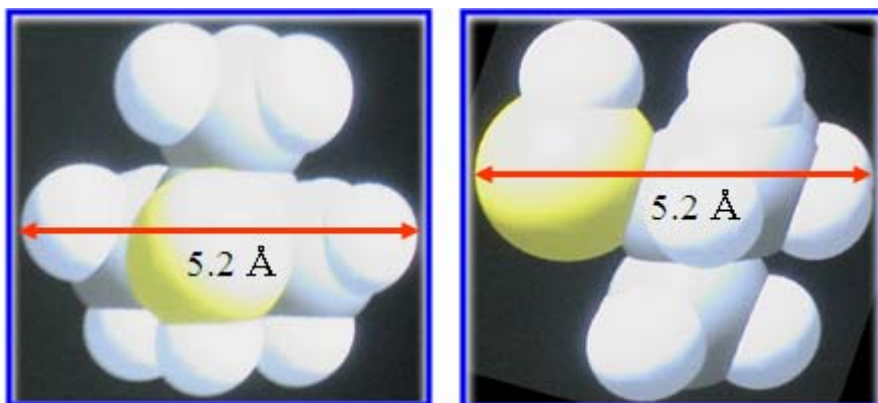
연료전지는 수소와 공기 중의 산소를 전기화학 반응시켜, 물의 전기분해와는 역의 반응으로 전기를 만드는 장치로서, 발전 효율이 높고, 환경 친화적이며, 폐열도 이용할 수 있는 등 오늘날 중대한 쟁점으로 대두되고 있는 에너지 문제, 환경문제의 해결에 공헌할 수 있는 이상적인 발전장치로서 그 실용화와 보급 확대에 큰 기대가 모아지고 있다[1]. 특히, 고분자막을 전해질로 사용하는 고분자 전해질 연료전지(proton-exchange membrane fuel cells, PEMFC)는 소형전원, 자동차 및 주택용 전원 등을 응용 대상으로 하고 있어, 현재 상업적인 측면에서 가장 많은 관심을 받고 있다. 그것은 연료 효율 면에서 내연 엔진의 약 2배이며, 사실상 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물(NO_x) 등은 전혀 배출하지 않고, 보다 감소된 수준의 이산화탄소를 배출할 뿐이다. 고분자전해질 연료전지를 이용한 발전에 필요한 수소는 천연가스, 메탄올, 가솔린, LPG 등의 탄화수소 원료를 개질함으로써 제조할 수 있는데[2-4], 크게 세가지 기술이 사용된다. 수증기개질은 높은 농도의 수소를 생산하며 장시간 운전안정성이 확보되어있으며, 부분산화 및 자열반응은 수소농도가 낮은 반면 초기시동 및 부하변동에 따른 응답성이 좋아 자동차용으로 개발되고 있다. 가정용 연료전지를 위한 연료개질기는 일반적으로 수증기개질이 사용되고 있으며 강한 흡열반응이므로 연료 중 일부를 버너연소하여 개질반응기를 750 ℃이상 온도로 가열하여 반응에 필요한 열을 공급한다. 도시가스는 저장소로부터 소비처인 각 가정까지 운반에 필요한 인프라설비가 잘 갖춰져 있어 손쉽게 고분자전해질 연료전지에 적용시킬 수 있는 것으로 보여 진다. 잘 알려진 바와 같이 도시가스는 액화

천연가스(liquified natural gas, LNG) 중의 불순물인 분진, 황, 질소 등의 공해물질을 제거한 깨끗한 물질로서, 일반에 공급될 때에는 누출을 대비하여 부취제(odorants)로 미량의 유기 황화합물이 함유되어 있다. 전 세계적으로 널리 쓰이고 있는 부취제 종류는 주로 butyl- 및 propylmercaptan 이 성체들, dimethylsulfide 및 methylethylsulfide, 그리고 tetrahydro-thiophene 등이며, 이들 가운데 대개 두 가지 정도가 선택되어 천연가스와 같은 연료 가스에 소량 섞여져 사용되고 있다. 특히, 우리나라에서 공급되는 도시가스에는 TBM (tert-butyl mercaptan)과 THT (tetrahydrothiophene) 가 약 30:70 의 비율로 수 ppm 정도 혼합되어 있는 것으로 알려져 있다[5, 6]. 이들 두 성분은 모두 황 성분을 포함하고 있으며, 이것이 도시가스의 탄화수소를 개질하는 개질기 내의 촉매를 피독시켜 촉매의 내구성 및 전기를 생산하는 연료전지 스택에 악영향을 미치게 된다. 고분자전해질 연료전지의 경우 황 성분이 0.1 ppm 의 농도가 주입되더라도 스택 성능이 매우 악화되는 것으로 알려져 있기 때문에, 그 농도를 10 ppb 수준 이하로 유지하는 것이 필수적인 과제로 되어있다[5,7]. 우리나라 도시가스에 포함된 부취제인 TBM과 THT 두 가지의 분자 모양 및 물리적 특성치를 Table 1 와 Fig. 1에 나타내었다. TBM의 분자 모형은 구형에 가까우며, 그 크기는 약 5.2 Å이다. 반면, THT는 얇은 판형구조로서 장축의 길이는 TBM과 비슷한 약 5.3 Å이며, 두께는 약 3.5 Å이다.

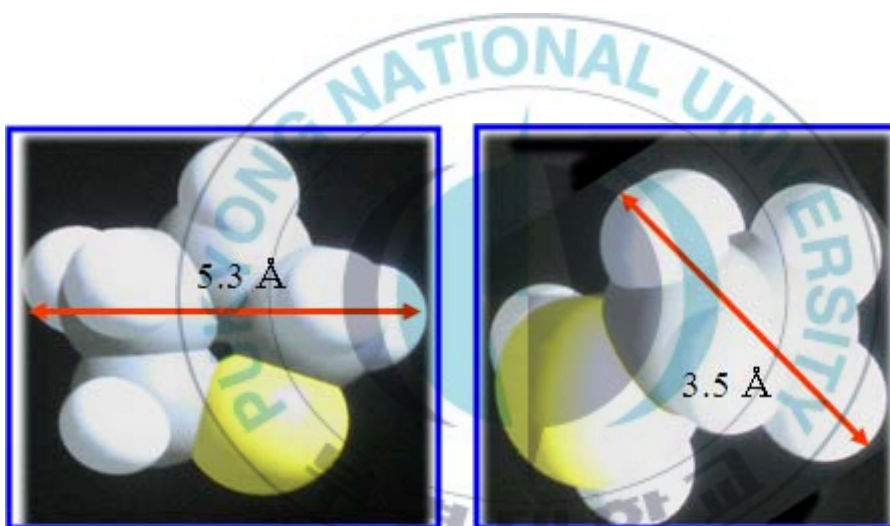
기존에 연구되어진 유황 성분의 제거 방법에는 Claus 공정[8, 9] 또는 액체 Scrubber법[10-12]이 이용되나, 이들은 고농도의 유황 성분을 제거하는데 적합한 것으로, 도시가스속의 유황처럼 미량인 경우에는 사실상 적용이 불가능하다. 이에 미량의 유황성분을 제거하기 위한 방법으로 제시되고 있는 것이 흡착[13-15] 및 흡수법[16-18]을 이용하는 고온건식 탈황제[2, 19-23]공정이지만, 이것의 효율적 조업을 위해서는 비교적 높은 온도 (550~700 °C) 및 압력이 요구되어 탈황제의 성능저하를 가져오는 단점을

Table 1. Physical properties of odorants

Odorants	M.W	Formula	M.P (°C)	B.P (°C)	Volume (Å ³)	Surface area (Å ²)
TBM	90.19	C ₄ H ₁₀ S	1.4	61	88.19	120.49
THT	88.17	C ₄ H ₈ S	-96	119	82.14	106.95



(a) TBM



(b) THT

Fig. 1. Molecular shapes of TBM and THT.

가지고있어 가정용 규모의 소형 시스템에 적용하기에는 곤란하여, 탄화수소로부터 대량의 수소를 제조할 때 적용되는 기존의 탈황 기술은 수증기 개질 공정의 앞 단계에서 원료 탈황을 위하여 고온 수소첨가탈황(hydrogen desulfurization, HDS)을 하는 것이 일반적이다. 이 기술은 천연가스와 소량의 수소를 혼합한 후 350~500 °C 의 온도에서 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매에 의해 유기 황화합물을 H₂S 로 전환시킨 후, 생성된 H₂S 는 ZnO 흡착제에 의해 약 400 °C 의 고온에서 제거된다. 이 HDS 공정에서의 최종 황의 농도는 0.1 ppm 수준까지 낮출 수 있는데, 이러한 농도 수준은 앞서 거론된 것처럼 고분자전해질 연료전지에 적용되기에는 부적합 한 것으로, 이어지는 다음 단계의 공정 촉매들, 특히, 연료전지의 양극 촉매를 피독시킨다. 또한, 이러한 HDS 공정을 연료전지에 적용하기에는 가혹한 조업 조건과 복잡한 부대 시설등이 요구되는 등 많은 문제점을 지니고 있다. 따라서, 촉매 수명을 연장하고 효율적인 개질을 위해서는 0.1 ppm 이하의 낮은 황 함유량 역시도 제거하는 심도 탈황(deep desulfurization)이 필요하고, 보다 단순 한 공정이 요망된다. 결론적으로 말하면, 수 ppm 의 유기 황화합물은 10 ppb 수준으로 탈황되어져야 한다. 이러한 필요성 때문에 연료전지용 연료 개질기에는 흡착에 의한 탈황기술이 유망한 것으로 보인다. 현재까지 알려진 천연가스와 LPG(liquified petroleum gas, 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[24, 25]. 일반적으로 가솔린과 같은 액체 수송용 연료인 경우에는 수분을 비롯하여 에탄올과 같은 산소화합물이 불순물로 포함되어 있어, 흡착제의 비활성화를 가져오는 원인이 되는 것으로 알려져 있으며 [26], 도시가스와 같은 기체연료 속에는 10 ppm 이하의 수분이 포함되어 있어 친수성의 성질을 가지는 제올라이트의 적용이 어렵다고 알려져 있다 [24].

본 연구에서는 소형의 가정용 연료전지시스템에 응용될 고분자막 연료전지의 수소원으로서 도시가스 연료를 적용하기위해 가스 속에 포함되어진 부취제 성분을 상온 또는 이보다 조금 높은 온도(30~80 °C)와 공간속도 60,000 h⁻¹에서 흡착을 통한 제거를 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 흡착 반응조건에서 연료가스중의 황 화합물 성분을 20 ppb 수준으로 제거할 수 있는 고체상 흡착제를 Y 와 ETS-10 분자체로부터 제조하고자하며, 금속 양이온 교환법을 사용하여 최적화 하였다. 각 흡착제들은 고정층 반응기에서 연속흐름에 의한 파과흡착량(breakthrough capacity)과 포화흡착량(total capacity)을 각각 측정하여 흡착성능을 평가하였다.

2. 선행연구조사

국내의 경우, 연료전지의 실용화를 위해 산업체, 국책연구소 등이 대형 프로젝트 사업으로 수년간 많은 부분에서 좋은 성과를 얻고 있으나, 연료가스 중의 유기 황화합물을 제거하기 위한 상온흡착제 개발 성과는 미미한 단계에 있다[27, 28]. 이러한 결과는 대개의 연구가 알코올 혹은 가솔린 등의 액체 연료 적용과 수소의 저장 및 운반 등에 초점을 맞추어 온 결과라 생각된다. 최근 화학연구소를 비롯한 국책연구소들과 삼성전자를 비롯한 몇몇 유수 산업체에서 연료 가스를 사용하는 가정용 연료전지의 공정 개발에 관심을 기울이고 있으며, 특히 부취제의 상온 흡착 제거를 위한 흡착제의 개발이 주요 과제가 되고 있다. 그러나, 아직은 미국, 일본 등이 출원한 특허에 의거한 탐색 및 재현성 연구 수준이라 생각되며, 특히 이에 대한 국내의 학문적 접근은 거의 없는 실정이다.

반면, 외국의 경우에는 본 기술의 중요성을 보다 빠르게 인식하고 연구한 결과 미국, 일본, 유럽 등지에서는 여러 편의 특허와 학술적 논문이 발표되

고 있다. 미국의 경우, Zeochem 에서 실리카의 함량이 낮은 양이온 교환된 fausasite 제올라이트가 물과 이산화탄소가 포함된 가스의 정제에 탁월한 효과가 있음을 주장한 바 있으며 (WO 00/01478), 일본의 Matsushida 전기 회사는 도시가스 중의 부취제 제거에 있어 fausasite, β , MFI 와 L 형 등의 제올라이트 등이 효과적임을 제기하였다(US 6,579,347)[29]. 최근, Tokyo Gas 에서는 Na-Y 형 제올라이트가 연료 가스를 정제하는데 효과적인 흡착제임을 보고하였다 (US 2004/0057890)[27]. Y-type 제올라이트의 경우 TBM 및 DMS 의 파과흡착량이 1.31 mmol/g 이나 된다고 하였으며, 적절한 전이금속 (Ag, Cu, Zn, Fe, Co)으로 이온 교환할 경우 흡착능을 향상시킬 수 있다고 주장하였다. 이들의 연구 논문[24]에 따르면, 수분을 포함하는 도시가스 속 수 ppm 의 TBM 과 DMS 에 대한 AgNa-Y 의 흡착능을 보고하면서 Ag 의 긍정적 역할을 주장하였고, 흡착 후 형성되는 Silver Sulfide 로 인한 재생율의 감소를 언급하였다. 대개 일본의 경우는 자국의 도시가스 속에 있는 dimethyl sulfide (DMS)를 포함하는 부취제 제거에 초점을 맞추고 있어, 국내 도시가스 부취제인 THT 와 TBM 의 혼합물 제거에는 효율적이지 못할 뿐만 아니라 고가의 Ag 을 사용하고 있다. 그 외, 액상의 황화물의 경우 Yang[29-31]에 의하여 많은 연구가 이루어졌다. 그는 제올라이트를 이용하여 가솔린, 디젤 또는 제트 연료속의 황화합물을 효과적으로 제거하였으며, 구조적으로는 Y-형 제올라이트가 우수함을 보였다. 또한, 이를 Ag 또는 Cu 로 이온 교환하였을 경우 활성이 증가함을 보여주었다. 현재까지 발표된 국내외 자료들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Literature survey of the adsorbents for removing sulfur compounds

	Adsorbents	Sulfur compounds	Adsorption capacity(mmol/g)	Ref
특히	Zeolite(X, Y, β)ion-exchange Faujasita, β , L MFI Zeolites	TBM, DMS	1.31	[29]
	Ag, Cu, Zn, Fe, Co, Ni on Zeolite	DMS	1.48	[5]
	Cu-Y, Ag-Y, Na-Y, Zeolite Y, Zeolite LSX	DMS, TBM	1.31	[27]
		Thiophene	0.17	[30]
	[Cu/Mn]AS-SiO ₂	TBM	0.64	[33]
저널	NaY	TBM, DMS	1.00	[35]
	H- β	TBM, DMS	0.99	[35]
	Cu-NaY	THT	1.49	[38]
	H-USY	THT	0.90	[34]
	NaY	TBM, THT	1.67	[37]
	Ag(0.99)NaY	TBM, THT	2.12	[37]
	16.7%AgNO ₃ /BEA	TBM, THT	0.47	[36]
	Zn/BEA	TBM, THT	1.08	[36]

II. 실험

1. 흡착제 제조

본 연구에 사용되어진 흡착제로는 상업적으로 시판되는 zeolyst사의 NaY 제올라이트($\text{Al/Si}=1/5.1$)와 Das 등[39]이 사용한 방법에 따라 Na,K-ETS-10을 유사하게 합성하여 사용하였다. Na,K-ETS-10의 합성은 먼저 실리카 원으로 물유리(Junsei Chem. Co.)와 티타늄 원으로 99% TiCl_4 (Junsei Chem. Co.), 알칼리 원으로 96% NaOH(Katayam Chem. Co.), 칼륨 원으로 98% KF(Junsei Chem. Co.)를 이용하였다. 먼저 물유리와 NaOH의 혼합액에 일정량의 TiCl_4 와 HCl의 혼합액을 적가하면서 교반을 수행하였으며, 최종적으로 KF를 부가하여 충분히 교반한 후 pH가 약 11.4 부근이 되도록 NaOH를 부가하였다. pH 조절에 사용된 기기는 Istek-Korea사의 pH meter 720P를 사용하여 pH를 측정하였다. 제조된 균일상 용액을 테프론 용기가 담겨진 스테인리스강 고압반응기를 사용하여 200 °C 에서 17~22 h 동안 수열반응을 통해 Na,K-ETS-10을 합성하였다. Na,K-ETS-10의 원소의 몰비는 티타늄을 기준으로 $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{KF} : \text{H}_2\text{O}$ 비가 1.0 : 5.7 : 6.0 : 1.9 : 144를 기본조성으로 하였으며, 합성되어진 Na,K-ETS-10의 양이온 형태는 Na와 K의 혼합형태를 나타내었다.

NaY와 합성된 Na,K-ETS-10의 흡착제를 구리(Cu) 양이온 금속으로 이온교환하고 최적화하기위해 구리의 농도와 pH를 달리하여 실험하였다. 실험방법은 항온수조에서 30 °C에서 8 h 동안 이온교환 후 증류수를 이용하여 세척 후 증류수의 pH가 약 7 정도가 되도록 세척하였으며, 80 °C에서 하루 정도 건조하였다. 0.5 M의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액 pH 4에서 이온교환된 경우

Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.5(4)로 표기하였다.

2. 흡착제의 특성분석

2-1. 적외선 분광 및 X-선 회절 분석

합성된 Na,K-ETS-10의 결정구조 및 결정성을 확인하기 위해 적외선 분광 분석(fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) 및 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD)분석을 행하였다. FT-IR의 경우 JASCO FT/IR-5300으로 Wavenumber $1400\sim400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 목적하는 물질의 투광도를 측정하였다. XRD 분석에 사용된 기기는 Philips X'pert-MPD로써 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α target (wave length $1.54056\text{ \AA}$)를 사용하여 scan 속도를 $4^\circ/\text{min}$ 으로 하여 2θ 값을 $5\sim80^\circ$ 범위에서 측정하였다.

2-2. BET 비표면적 측정

제조된 흡착제의 비표면적을 알아보기 위해 BEL-Japan의 BELSORP-MAX 질소 흡착장치를 사용하여 액체 질소 온도 -196°C 에서 측정하였다. 시료는 질소 흡착전 진공분위기 (약 10^{-6} torr)에서 6시간 동안 430°C 에서 전처리 하였으며, 흡착량의 변화를 BET(brunauer-emmet-teller, BET) 식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다[40].

2-3. X-선 형광 분석

구성물질의 원소성분분석을 하기 위해서 SHIMADZU-Japan의 XRF-1700 X-선 형광 분석기를 사용하여 Ti, Si, Al, Na, K, Cu 함량을 측정하였다.

2-4. X-선 광전자 스펙트럼 분석

이온교환된 Cu의 산화상태를 알아보기 위해 흡착제를 헬륨 전처리 후, 공기 전처리 후, 헬륨 또는 공기 전처리 후 TBM과 THT의 황 화합물을 포화흡착시킨 후 THERMO VG SCIENTIFIC-England의 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. 흡·탈착 실험

제조된 흡착제 시료들을 상온 흡착제로서의 성능을 알아보기 위해 연속적으로 일정농도의 흡착가스를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 과과흡착량을 측정하였다. 흡착 반응기는 외경 1/4 inch U자 형태의 quartz 반응기를 사용하여 NaY 20 mg, Na,K-ETS-10 40 mg의 흡착제를 충전한 후 유량 50 mL/min의 헬륨 기체로 450 °C에서 2시간 동안 전처리를 행하여 흡착제에 물리적으로 약하게 흡착되거나 응축된 흡착 분자들을 제거하였다[24]. 그 후 흡착온도인 30 °C까지 온도를 서서히 내려 유지시키고 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 60,000 h⁻¹에서 흡착반응을 수행하였다. 사용되어진 흡착가스로는 메탄 속에 THT 69.8 ppm와 TBM 29.9 ppm이 함유된 모사가스를 Rigas Co.로 부터 구입하여

사용하였으며, 이는 도시가스속의 부취제 농도가 4~7 ppm이나, 제조상의 어려움과 실제도시가스에 적용하기 전 예비실험을 통해 흡착제의 성능을 평가하기 위해 보다 높은 농도의 부취제를 사용하여 평가하였다. 유량은 비누 거품 유량계(bubble flow meter)로 측정하고, 반응온도는 비례제어식 온도 조절계(HY-P100)에 의해 ± 1 °C의 온도 오차범위에서 조절하였다. 흡착 방법은 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. 반응물과 생성물의 황성분 분석은 HP-1 capillary column(30 m, I.D 0.32 mm, 0.25 μ m film thickness)을 사용하였다. 검출기의 검출한계는 약 0.1 ppm이며, 시간에 따른 흡착농도를 측정하여 흡착제별 과과흡착량과 포화흡착량을 측정하였으며, 포화흡착량은 아래의 식을 이용하여 포화흡착량을 측정하였다[37].

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

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

앞서의 TBM 혹은 THT의 흡착 후 승온탈착(temperature programmed desorption, TPD) 실험은 탈착의 분석에는 질량분석기를 사용하였으며, 질량분석기의 진공도는 약 4.0×10^{-6} torr을 유지하여 부취제 성분인 $m/e = 60$ (THT, C_2H_4S)와 $m/e = 41$ (TBM, $iso-C_4H_8$)[25]의 탈착 특성을 분석하였다. 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 °C/min의 승온 속도로 30~500 °C까지 선형적으로 승온 하였으며, 이때 탈착된 성분들에 대해 각각의 탈착곡선을 얻었다[41, 42]. 탈착 곡선에서 얻어진 탈착 온도의 최대점과 면적으로부터 상대적인 과과흡착량을 관찰하였다.

4. 탈착 활성화에너지 측정

유기 황 화합물 분자의 탈착 탈착 겉보기 활성화에너지(E_d^*)는 Cvetanovic와 Amenomiya[43]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, Cu-NaY-0.5(4), Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4) 흡착제의 THT와 TBM의 탈착에 의한 탈착 겉보기 활성화에너지를 알아보하고자 메탄 속에 각각 THT 100 ppm, TBM 99.6 ppm이 함유된 모사가스를 Rigas Co.로부터 구입하여 사용하였다. 흡착제 NaY, Cu-NaY-0.5(4) 20

mg, Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4) 40 mg을 50 mL/min의 헬륨 기체로 450 °C에서 2시간 동안 전 처리 후 상온으로 냉각하고 TBM 및 THT를 30 °C에서 포화 흡착시킨 후 30 °C에서 헬륨기체로 퍼지 시킨 후 30~500 °C 까지 2, 5, 8, 10, 15 °C/min으로 승온속도를 달리 하여 탈착 후 $\log(T_m^2/\beta)$ 와 $1/T_m$ 에 대하여 그래프를 나타내어 탈착 탈착 겉보기 활성화 에너지를 구하였다.

5. 승온 탈착 반응

NaY, Cu-NaY-0.5(4), Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4) 흡착제의 TBM과 THT의 승온 탈착 반응을 알아보기 위해 탈착 탈착 겉보기 활성화 에너지 실험과 동일한 방법으로 수행하여 탈착시 10 °C/min의 승온속도로 승온시켜 질량분석기의 진공도 약 4.0×10^{-6} torr에서 TBM 승온 탈착 반응 m/e=34, 39, 41, 57 THT 승온 탈착 반응 m/e= 28, 34, 39, 59, 60, 88의 탈착된 성분들에 대해 각각의 탈착곡선을 얻어 승온 탈착 반응을 알아보았다.

6. 전처리 효과

제조된 흡착제의 전처리의 영향을 알아보기위해 Cu-ETS-10-0.1(4)의 흡착제를 동일한 반응기를 사용하여 약 40 mg의 흡착제를 충전한 후 유량 50 mL/min의 헬륨 또는 공기 기체로 450 °C에서 2시간 동안 전처리를 행한 후 흡착온도인 30 °C까지 온도를 서서히 내려 유지시키고 이 온도에서 흡착반응을 수행하여 헬륨과 공기의 전처리 효과에 대하여 조사하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 흡착제의 특성 분석

1-1. 합성 Na,K-ETS-10의 구조

합성한 Na,K-ETS-10의 결정구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 수행한 후 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 수열합성 시간에 관계없이 파장수 1030 (Si-O), 746 (Ti-O), 657 (O-Ti-O), 558 (O-Ti-O, Si-O), 444(O-Si-O, O-Ti-O, Ti-O)에서 나타나는 ETS-10의 특성 band가 모두 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이들 결과는 다른 연구자들[44-46]의 것과 일치하였다. 그리고 Na,K-ETS-10의 결정성을 확인하기 위하여 XRD 수행한 후 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Na,K-ETS-10은 수열합성 시간에 관계없이 Kuznicki 등[47]의 결과와 비교시 주피크 5개의 2θ 값인 6.0, 12.3, 20.1, 24.7, 27.1 가 일치하는 전형적인 ETS-10의 구조를 나타냄으로서 합성이 잘 이루어 졌음을 알 수 있었으며, 18 h 동안 수열합성된 Na,K-ETS-10의 경우 결정성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

1-2. BET 비표면적

BEL-Japan사의 BELSORP-MAX 장치를 이용하여 BET 흡착을 이용한 촉매의 비표면적 분석 결과를 Table 3, 4에 나타내었다.

NaY의 비표면적은 약 $900 \text{ m}^2/\text{g}$, Na,K-ETS-10의 비표면적은 약 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 NaY의 약 45%에 해당하는 비표면적이 측정되었다. NaY를 pH와 농도를 달리한 구리용액으로 이온 교환한 Cu-NaY 흡착제들의 비표면적

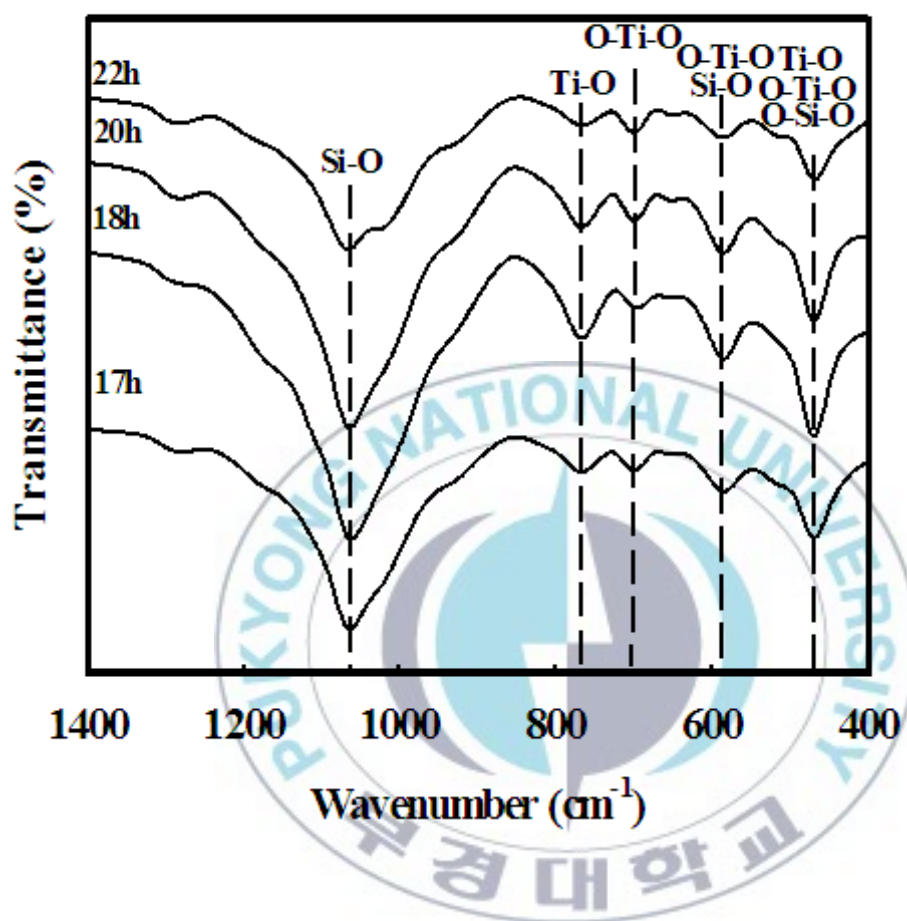


Fig. 2. FT-IR spectra of Na,K-ETS-10.

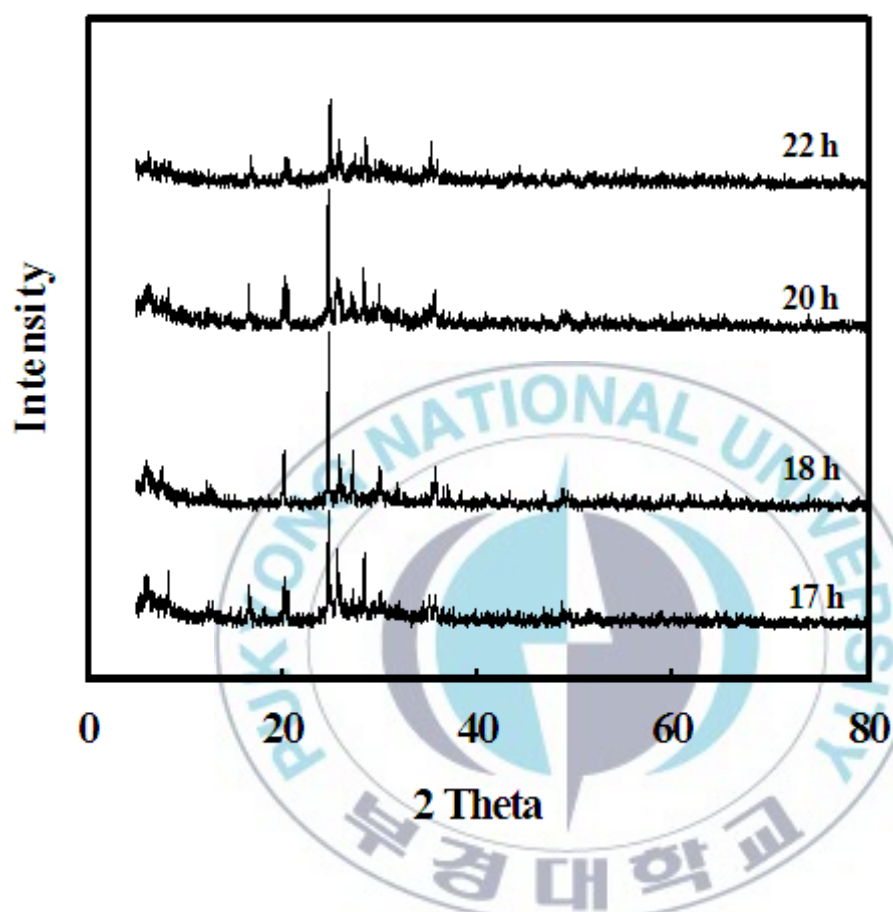


Fig. 3. XRD patterns of Na,K-ETS-10.

Table 3. Textural characterization results of NaY zeolites

Sample name	Pore volume(cm^3/g)		Surface area (m^2/g)
	Total pore ^a	Micropore ^b	
NaY	0.36	0.35	929.02
Cu-NaY-0.1(3)	0.36	0.22	651.05
Cu-NaY-0.1(4)	0.50	0.32	823.85
Cu-NaY-0.1(11)	0.30	0.15	454.65
Cu-NaY-0.1(12)	0.34	0.20	606.76
Cu-NaY-0.01(4)	0.35	0.32	850.39
Cu-NaY-0.05(4)	0.35	0.32	842.33
Cu-NaY-0.5(4)	0.36	0.22	648.70

^a Total pore volume at $P/P_0 = 0.99$

^b Measured from t -plot method

Table 4. Textural characterization results of Na,K-ETS-10 zeolites

Sample name	Pore volume(cm^3/g)		Surface area (m^2/g)
	Total pore ^a	Micropore ^b	
Na,K-ETS-10	0.18	0.15	400.23
Cu-ETS-10-0.1(3)	0.18	0.15	393.88
Cu-ETS-10-0.1(4)	0.18	0.15	391.02
Cu-ETS-10-0.1(11)	0.18	0.13	358.93
Cu-ETS-10-0.1(12)	0.17	0.13	345.73
Cu-ETS-10-0.01(4)	0.17	0.14	378.89
Cu-ETS-10-0.05(4)	0.17	0.14	375.00
Cu-ETS-10-0.5(4)	0.15	0.12	315.07

^a Total pore volume at $P/P_0 = 0.99$

^b Measured from t -plot method

분석결과 NaY보다 비표면적이 모두 낮게 측정되었으며, pH변화에 따른 비표면적은 pH 4를 제외하고는 약 30~50% 정도 감소되었다. 그리고 NaY의 Cu 농도에 따른 비표면적 분석결과 Cu의 농도 0.1 M까지는 10% 정도 감소된 비슷한 비표면적값을 나타내었으며, 0.5 M에서는 비표면적값이 30% 정도 급격히 감소된 결과를 나타내었다.

Na,K-ETS-10의 pH에 따른 비표면적 분석 결과 산성부근에서는 400 m²/g 의 비표면적을 보여 Na,K-ETS-10과 비표면적이 유사하였으나, 염기성 부근에서는 약 350 m²/g 로 비표면적이 많이 감소함을 보였다. 이는 염기성 부근에서 Cu(NH₃)₄²⁺가 형성되어 형성하여 Na,K-ETS-10의 기공 주변에서 덩어리를 형성하여 Na,K-ETS-10의 기공이 막혔기 때문이라고 판단된다. 그리고 Na,K-ETS-10의 Cu 농도에 따른 비표면적 분석결과 Cu의 농도 0.1 M까지는 비슷한 비표면적값을 나타내었으나, 0.5 M에서는 비표면적값이 급격히 감소하는 결과를 나타내었다. Cu의 농도가 증가함에 따라 비표면적값이 감소하는 경향을 나타내는 결과는 Benaliouche등 [48]이 발표한 X 제올라이트를 Cu의 농도에 따라 이온교환한 결과 Cu의 농도가 증가함에 따라 X 제올라이트의 비표면적이 감소하는 경향을 나타내는 결과값과 유사한 경향을 보였다.

1-3. 흡착제 조성 분석

Cu의 농도, pH 변화에 따라 이온교환된 NaY, Na,K-ETS-10의 원소성분을 조사하기 위하여 XRF 분석을 수행한 결과를 Table 5, 6에 나타내었다. NaY의 경우 pH에 따른 이온교환 결과 산성 부근 보다는 염기성 부근에서 Na 양이온이 Cu 양이온으로 이온교환이 잘 일어난것 같으며, pH 11에서 이온교환이 가장 활발히 일어났다. Cu의 농도에 따라서는 Cu의 농도가 증가할수록 NaY 흡착제의 Na 양이온이 Cu양이온으로 이온교환된 양이 증

Table 5. The XRF of NaY zeolites

Sample name	Na/Al (mol/mol)	Cu/Al (mol/mol)	(Na+Cu)/Ti (mol/mol)	Si/Al (mol/mol)
NaY	0.68	0.00	0.68	4.57
Cu-NaY-0.1(3)	0.07	0.17	0.24	1.86
Cu-NaY-0.1(4)	0.20	0.33	0.53	4.43
Cu-NaY-0.1(11)	0.11	1.10	1.21	1.50
Cu-NaY-0.1(12)	0.09	0.50	0.59	2.00
Cu-NaY-0.01(4)	0.22	0.41	0.63	4.42
Cu-NaY-0.05(4)	0.24	0.42	0.66	4.29
Cu-NaY-0.5(4)	0.08	0.19	0.27	1.75

Table 6. The XRF of Na,K-ETS-10 zeolites

Sample name	(Na+K)/Ti (mol/mol)	Cu/Ti (mol/mol)	(Na+K+Cu)/Ti (mol/mol)	Si/Ti (mol/mol)
Na,K-ETS-10	1.00	0.00	1.00	3.07
Cu-ETS-10-0.1(3)	0.21	0.58	0.79	4.11
Cu-ETS-10-0.1(4)	0.22	0.71	0.93	4.40
Cu-ETS-10-0.1(11)	0.57	0.47	1.04	4.08
Cu-ETS-10-0.1(12)	0.56	0.48	1.04	3.99
Cu-ETS-10-0.01(4)	0.26	0.69	0.95	4.03
Cu-ETS-10-0.05(4)	0.22	0.77	0.98	4.10
Cu-ETS-10-0.5(4)	0.14	1.55	1.70	4.52

가되는 경향을 나타내었다. Na,K-ETS-10의 경우 pH에 따른 이온교환 결과 NaY의 결과와는 반대로 염기성 부근 보다는 산성 부근에서 Na, K 양이온이 Cu 양이온으로 이온교환이 잘 일어난것 같으며, Cu의 농도에 따라서는 NaY의 결과와 비슷한 결과를 나타내었다.

2. TBM 및 THT 흡·탈착

2-1. Y 제올라이트 흡착제

NaY 흡착제의 Cu 농도, pH의 영향을 알아보기로 하자. 항온수조 30 ℃에서 8 h 동안 이온교환 후 이를 부취제 TBM 및 THT의 흡착제거에 적용하였다. 그 결과를 Table 7에 나타내었다. 그 결과 pH변화에 따른 파과흡착량 측정 결과 NaY보다 TBM의 흡착량에서는 30%, THT의 흡착량에서는 45%정도 감소된 파과흡착량을 나타내었으며, pH 4에서 가장 우수하게 측정되었다. 그리고 pH를 일정하게 고정시킨 후 Cu의 농도에 따른 파과흡착량을 측정하기 위해 pH변화에 따른 파과흡착량 측정결과 가장 우수하게 측정된 pH 4에서 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도를 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M로 달리하여 파과흡착량을 측정하였다. 그 결과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도가 증가함에 따라 파과흡착량은 큰 차이가 나지는 않았지만, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도가 증가함에 따라 파과흡착량이 증가되는 경향성을 나타내었다. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도가 0.5 M까지는 파과흡착량이 증가하다가 1.0 M에서는 다시 파과흡착량이 감소 되었다. 이들 가운데 0.5 M의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액으로 이온교환된 Cu-NaY-0.5(4) 에서 가장 높은 파과흡착량을 보였으며, TBM에 대해 0.78 mmol/g, THT에 대해 1.85 mmol/g의 파과흡착량을 나타내었다. 그리고 NaY와 Cu로 이온교환된 NaY 흡착제의 TBM, THT 파과흡착량의 비율

Table 7. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of Cu loading and pH in NaY

Sample name	T _{Br} (min)		Breakthrough capacity(mmol/g)		T _{Total} (min)		Total capacity(mmol/g)	
	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT
NaY	180	240	0.59	1.87	420	420	0.40	2.42
Cu-NaY-0.1(3)	120	120	0.37	0.86	390	450	1.20	3.22
Cu-NaY-0.1(4)	165	180	0.51	1.30	390	435	1.21	3.14
Cu-NaY-0.1(11)	135	135	0.43	1.00	340	280	1.08	2.08
Cu-NaY-0.1(12)	120	135	0.42	1.10	300	255	1.05	2.09
Cu-NaY-0.01(4)	165	150	0.54	1.14	200	320	0.66	2.45
Cu-NaY-0.05(4)	165	180	0.55	1.39	240	270	0.80	2.10
Cu-NaY-0.5(4)	240	240	0.78	1.85	300	390	0.99	3.01

Note : Adsorbent 20 mg

은 유입된 모사가스내 TBM, THT의 비율과 동일한 3:7의 파과흡착량을 나타내었다.

NaY와 Cu-NaY-0.5의 파과곡선(breakthrough curve)결과를 Fig. 4, TPD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. NaY의 경우 흡착 180분까지는 TBM과 THT 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 180분이 경과할 경우 THT는 계속 흡착이 이루어진 반면, TBM의 탈착이 목격되었다. 즉, 일정시간까지는 흡착점을 서로 경쟁흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 흡착제와 THT와의 상호인력작용이 TBM과의 상호인력작용보다 뛰어나 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 유리하게 작용함으로써 결국 TBM이 어느 순간 탈착이 일어나는 경쟁적 흡착이 이루어짐을 알 수 있다. Cu-NaY-0.5(4)에서는 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 TBM, THT의 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, 서로 다른 두 개의 흡착 사이트를 가진 Cu-NaY-0.5에서는 TBM과 THT의 탈착온도는 각각 149 °C와 305 °C로 서로 다른 온도 부근에서 탈착됨을 보이고 탈착된 면적을 상대적으로 비교했을 때 TBM의 탈착면적은 THT의 탈착면적의 57% 정도로 TBM과 THT의 흡착 사이트가 서로 달라 선택적으로 흡착하는 것으로 사료되어진다.

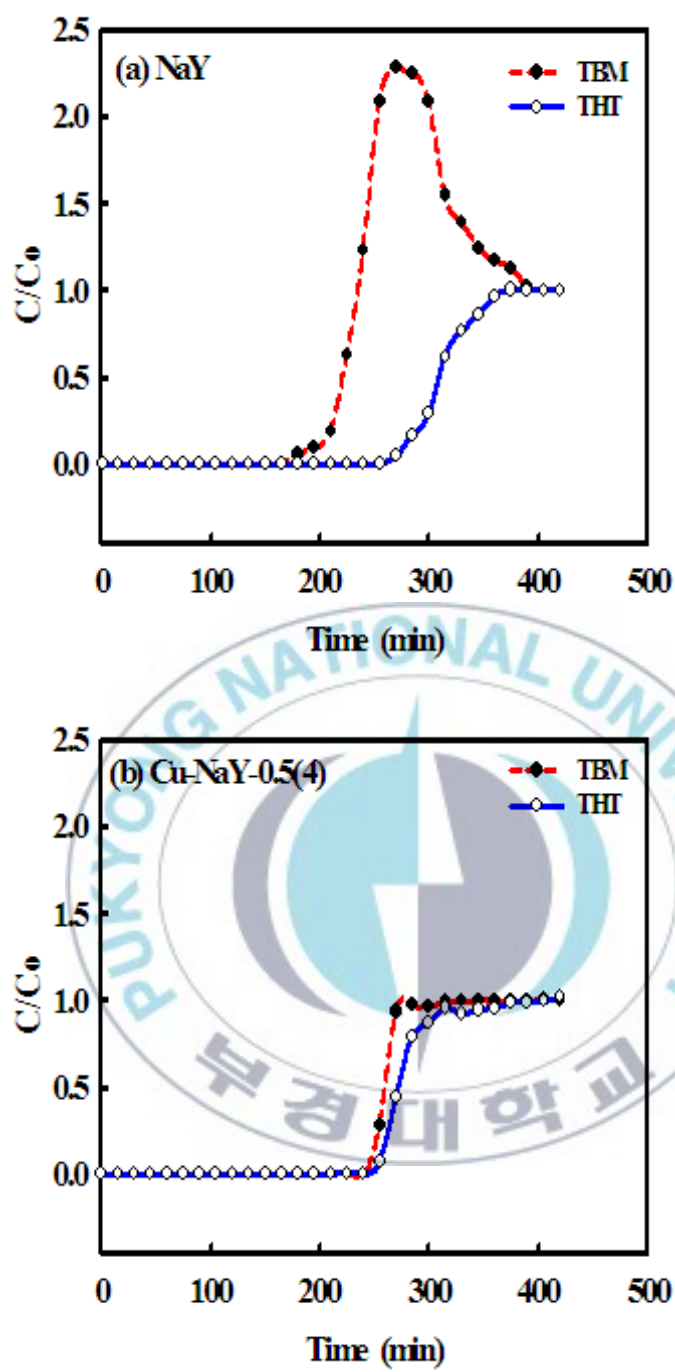


Fig. 4. Breakthrough curves of TBM and THT on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).

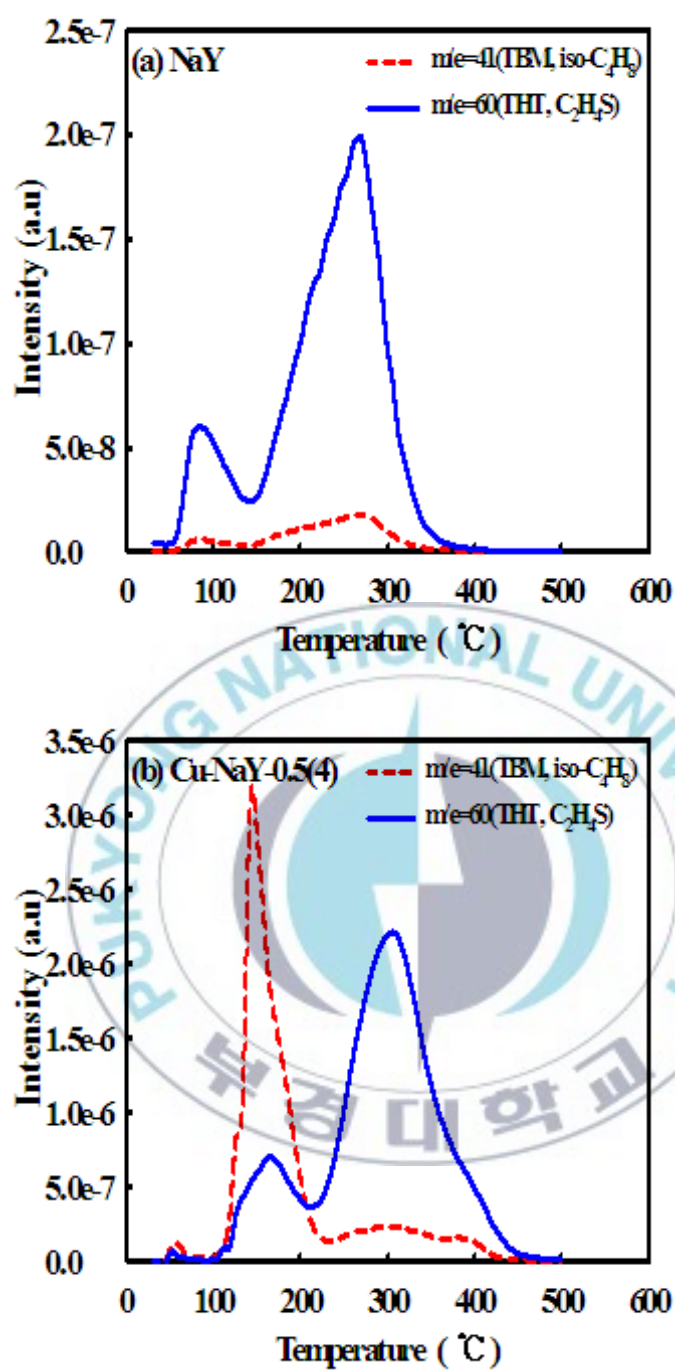


Fig. 5. TPD spectra on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).

2-2. ETS-10 분자체 흡착제

제조된 Na,K-ETS-10 흡착제의 Cu 농도, pH의 영향을 알아보고자 NaY와 동일한 방법으로 이온교환 후 이를 부취제 TBM 및 THT의 흡착제 거에 적용하였다. 그 결과를 Table 8에 나타내었다. 그 결과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액 0.1 M에서 pH 3, 4, 11, 12에 따른 파과흡착량을 측정한 결과 산성 부근에서는 pH 3보다는 pH 4에서 높은 파과흡착량을 보였으며, 염기성 부근에서는 pH에 관계없이 TBM, THT의 파과흡착량이 비슷하게 측정되었으며 pH 4에서 파과흡착량이 가장 우수하게 측정되었다. 그리고 pH를 일정하게 고정시킨 후 Cu의 농도에 따른 파과흡착량을 측정하기 위해 pH변화에 따른 파과흡착량 측정결과 가장 우수하게 측정된 pH 4에서 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도를 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 M로 달리하여 파과흡착량을 측정하였다. 그 결과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액의 농도가 0.1 M까지는 파과흡착량이 증가하다가 0.5 M에서는 다시 파과흡착량이 감소되는 현상이 나타났다. 이들 가운데 0.1 M의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액으로 이온교환된 Cu-ETS-10-0.1(4)에서 가장 높은 파과흡착량을 보였으며, TBM에 대해 0.75 mmol/g, THT에 대해 1.75 mmol/g의 파과흡착량을 나타내었다. 결과적으로, Cu의 농도, pH에 따른 파과흡착량, 포화흡착량 측정결과 파과흡착량 측정에서는 약 30% 정도 차이를 보였으며, 포화흡착량에서는 약 15% 정도 차이를 나타내었다. 그리고 Na,K-ETS-10과 Cu로 이온교환된 Na,K-ETS-10 흡착제에서도 NaY와 동일한 파과흡착량의 비율을 나타내었다.

Na,K-ETS-10와 Cu-ETS-10-0.1(4)의 파과곡선(breakthrough curve)결과를 Fig. 6, TPD 결과를 각각 Fig. 7에 나타내었다.

Na,K-ETS-10의 경우 흡착 305분까지는 TBM과 THT 모두 흡착을 잘하는 것을 알 수 있었으며, 305분이 경과할 경우 THT는 계속 흡착이 이루어진 반면, TBM의 탈착이 목격되었다. 즉, 일정시간까지는 흡착점을 서로 경

Table 8. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of Cu loading and pH in Na,K-ETS-10

Sample name	T _{Br} (min)		Breakthrough capacity(mmol/g)		T _{Total} (min)		Total capacity(mmol/g)	
	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT
Na,K-ETS-10	185	280	0.30	1.06	465	465	0.041	1.48
Cu-ETS-10-0.1(3)	220	220	0.37	0.87	450	450	0.58	1.39
Cu-ETS-10-0.1(4)	450	450	0.75	1.75	640	640	0.89	2.10
Cu-ETS-10-0.1(11)	350	350	0.57	1.34	555	555	0.71	1.71
Cu-ETS-10-0.1(12)	360	360	0.59	1.38	660	660	0.80	1.89
Cu-ETS-10-0.01(4)	300	300	0.50	1.18	580	580	0.77	1.79
Cu-ETS-10-0.05(4)	420	420	0.71	1.65	600	600	0.82	1.91
Cu-ETS-10-0.5(4)	190	190	0.32	0.75	620	620	0.66	1.47

Note : Adsorbent 40 mg

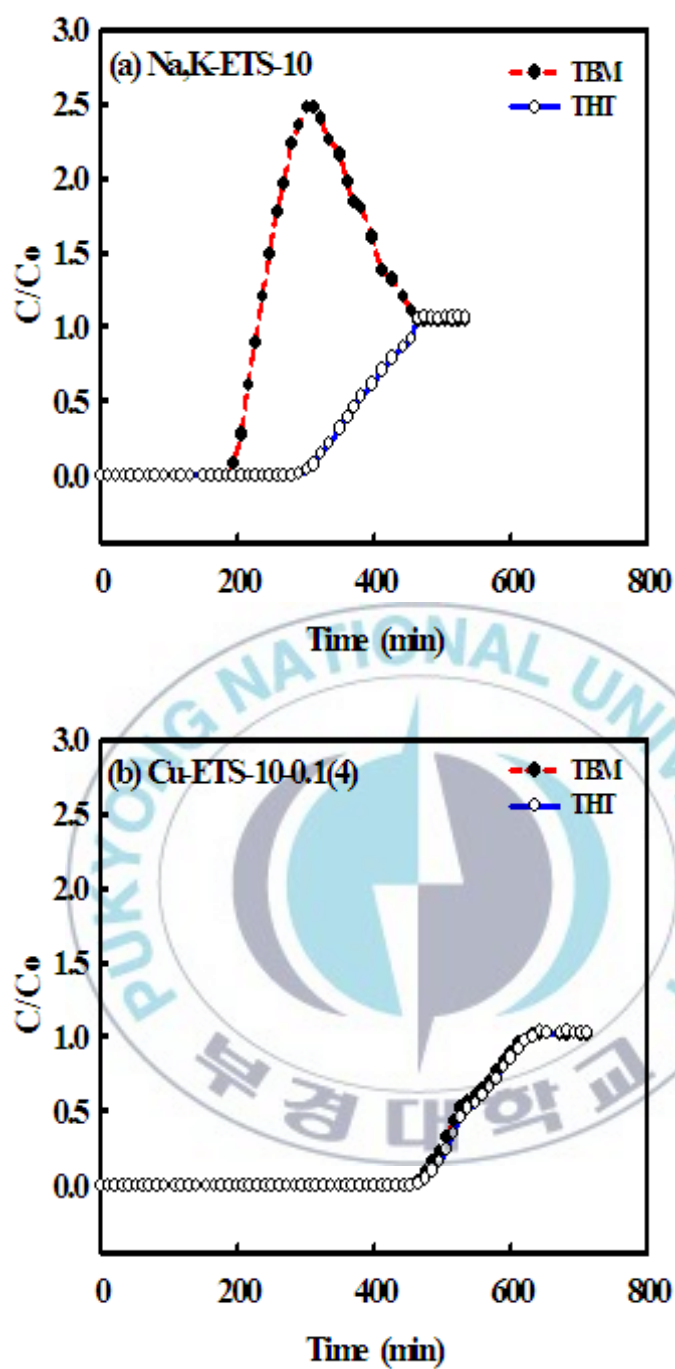


Fig. 6. Breakthrough curves of TBM and THT on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).

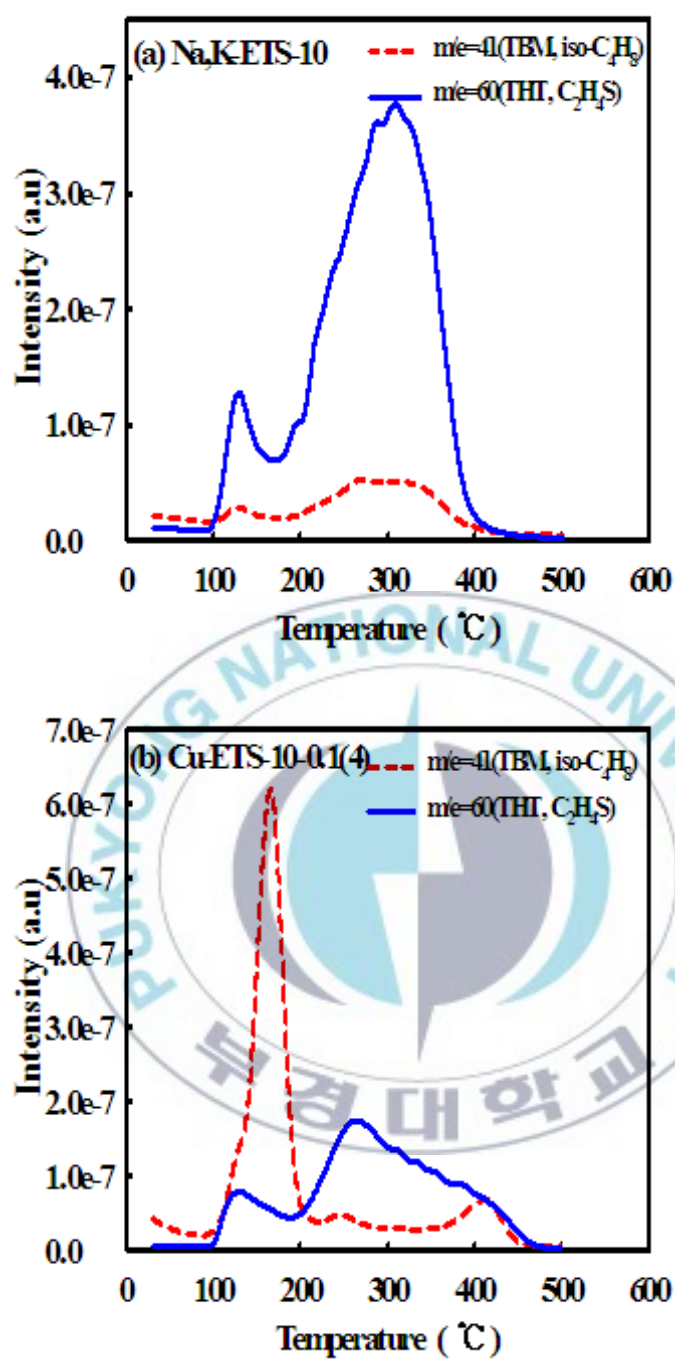


Fig. 7. TPD spectra on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).

쟁 흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 흡착제와 THT와의 상호인력작용이 TBM과의 상호인력작용보다 뛰어나 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 유리하게 작용함으로서 결국 TBM이 어느 순간 탈착이 일어나는 경쟁적 흡착이 이루어짐을 알 수 있다.

Cu-ETS-10-0.1(4)에서는 Na,K-ETS-10의 경우와 달리 TBM이 THT에 의해 밀려나지 않고, 흡착제와 THT와의 상호인력작용과 흡착제와 TBM과의 상호인력작용이 비슷하여 TBM과 THT가 서로 흡착점을 서로 공유하는 동시 흡착이 일어나는 것으로 보인다.

TPD결과 Na,K-ETS-10의 THT, TBM의 탈착온도는 120 °C와 300 °C 부근으로 서로 동일한 온도 부근에서 탈착됨을 보이고, 탈착된 면적을 상대적으로 비교했을 때 TBM의 탈착면적은 THT의 탈착면적의 17%로 TBM과 THT의 흡착사이트가 서로 같은 것으로 사료되어지며, 처음에는 동시 흡착이 일어나지만 THT의 흡착세기가 TBM 보다 강하여 결국에는 THT가 대부분 흡착되는 경쟁적 흡착이 일어남을 확인 할 수 있었다. 반면, Cu-ETS-10-0.1(4)에서는 TBM과 THT의 탈착온도는 각각 168 °C와 268 °C로 서로 다른 온도 부근에서 탈착됨을 보이고 탈착된 면적을 상대적으로 비교 했을 때 THT의 탈착면적은 TBM의 탈착면적의 90% 정도로 TBM과 THT의 흡착 사이트가 서로 달라 선택적으로 흡착하는 것으로 사료되어진다.

3. 탈착 활성화에너지

NaY, Cu-NaY-0.5(4), Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4)의 탈착 탈착 겉보기 활성화에너지를 알아보고자 메탄속에 각각 TBM 99.6ppm, THT 100ppm이 함유된 모사가스를 이용하여 30 °C에서 포화 흡착시킨 후

30 °C에서 헬륨기체로 퍼지시킨 후 30~500 °C까지 2, 5, 8, 10, 15 °C/min으로 승온속도를 달리하여 탈착 겔보기 활성화에너지를 구하였다.

NaY, Cu-NaY-0.5(4)의 탈착 겔보기 활성화에너지를 Fig. 8, Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4)의 탈착 겔보기 활성화에너지를 Fig. 9에 나타내었다.

그 결과 NaY, Na,K-ETS-10의 경우 TBM, THT의 탈착 겔보기 활성화 에너지 값은 각각 약 43 kJ/mol, 51 kJ/mol 으로 THT가 TBM에 비하여 약 15% 정도 높게 측정되었으며, Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)의 경우 TBM, THT의 탈착 겔보기 활성화에너지는 각각 약 52 kJ/mol, 52 kJ/mol로 TBM, THT의 탈착 겔보기 활성화에너지가 비슷하게 측정되었다. 그리고 THT에 대한 탈착 겔보기 활성화에너지는 일정한 반면, TBM에 대한 탈착 겔보기 활성화에너지는 NaY, Na,K-ETS-10의 탈착 겔보기 활성화에너지보다 Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)의 탈착 겔보기 활성화에너지 값이 17% 정도 증가하였다. 그 결과 Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)의 흡착제에서는 NaY, Na,K-ETS-10의 흡착결과에서 나타나는 일정시간까지는 흡착점을 서로 경쟁흡착을 하면서 비어 있는 흡착점을 점유하지만 포화점에 다다르면 THT의 탈착 겔보기 활성화에너지가 TBM의 탈착 겔보기 활성화에너지보다 높아 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 강하게 흡착함으로서 TBM이 밀려나는 현상이 관찰되지 않고, TBM, THT의 탈착 겔보기 활성화에너지가 서로 비슷하여 TBM이 밀려나지 않고, THT와 동시 흡착하는 현상이 관찰되었다.

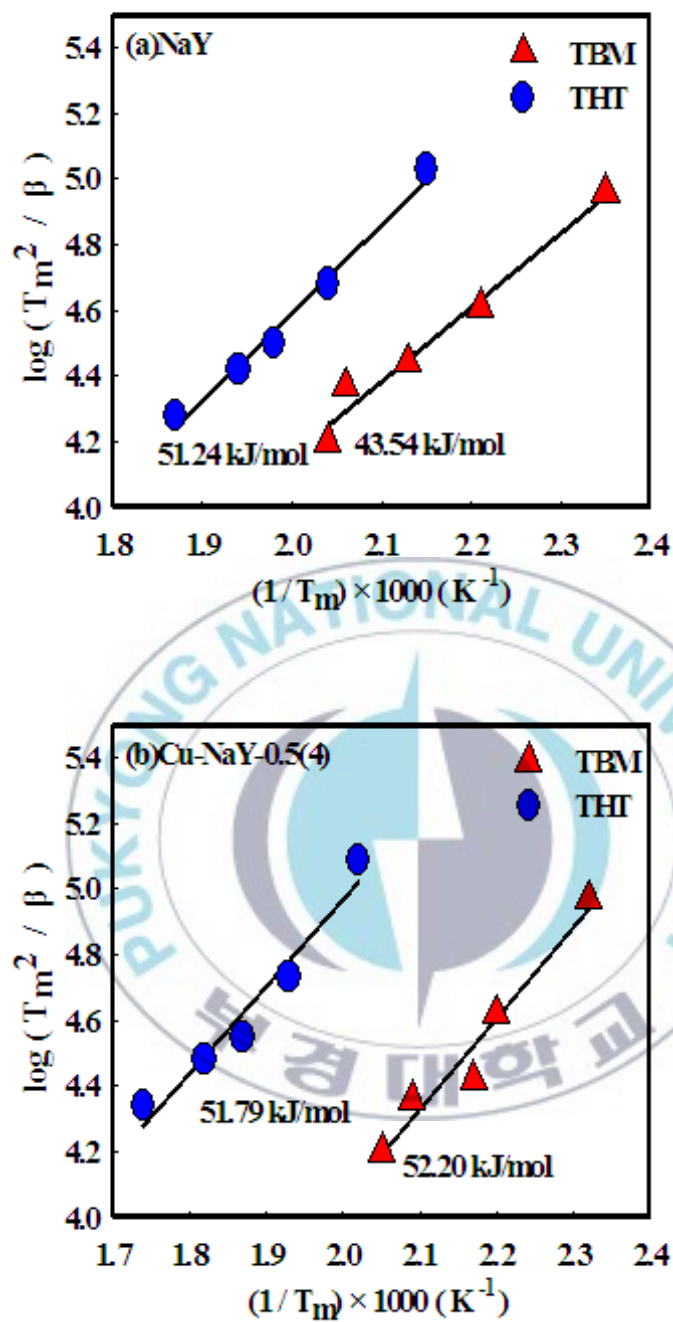


Fig. 8. Plot of $\log(T_m^2/\beta)$ against $(1/T_m) \times 1000 (K^{-1})$ for TBM and THF on (a) NaY, (b) Cu-NaY-0.5(4).

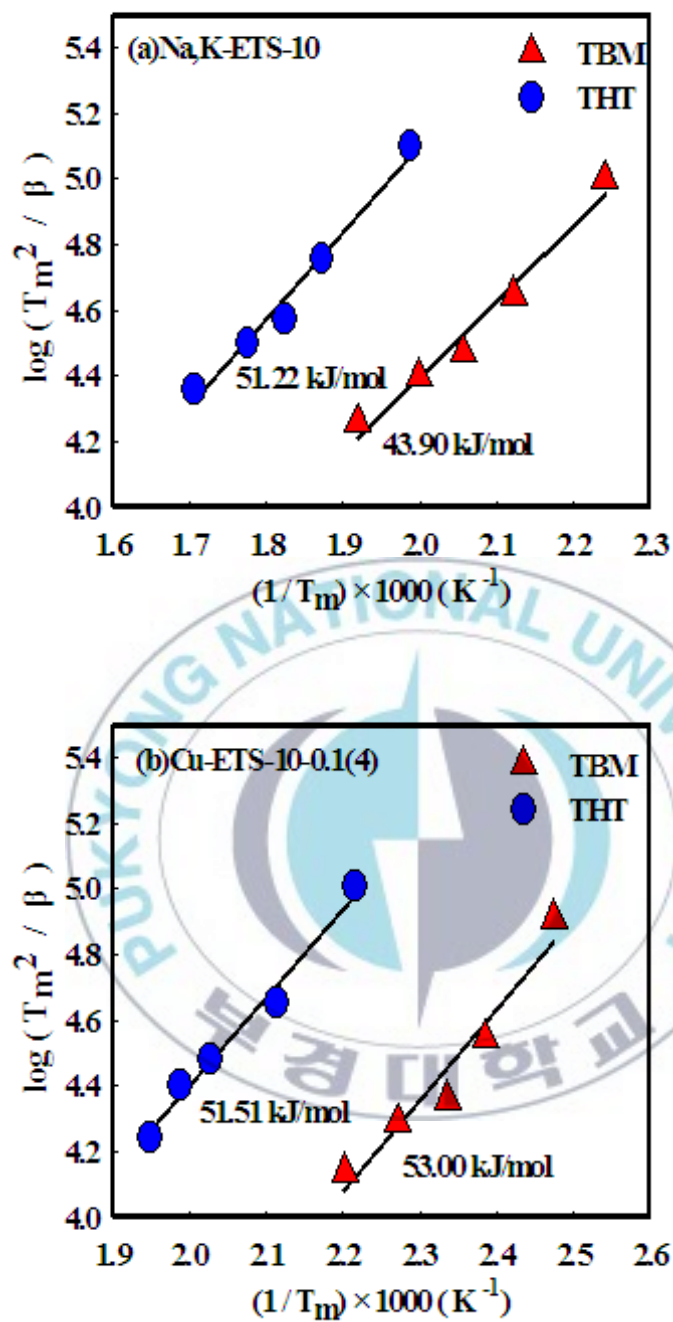


Fig. 9. Plot of $\log(T_m^2/\beta)$ against $(1/T_m) \times 1000 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ for TBM and THT on (a) Na,K-ETS-10, (b) Cu-ETS-10-0.1(4).

4. 승온 탈착 반응

TBM, THT의 탈착시 승온 탈착 반응을 알아보기 위하여 탈착 겔보기 활성화에너지 실험과 동일한 방법으로 수행하여 탈착시 10 °C/min의 승온속도로 승온시켜 TPD를 수행하였으며, TBM, THT의 승온 탈착 반응을 Fig. 10에 나타내었다.

NaY, Cu-NaY-0.5(4)의 TBM 승온 탈착 반응을 Fig. 11, THT 승온 탈착 반응을 Fig. 12, Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4)의 TBM 승온 탈착 반응을 Fig. 13, THT 승온 탈착 반응을 Fig. 14에 나타내었다.

4-1. Y 제올라이트 흡착제

NaY, Cu-NaY-0.5(4)의 TBM 승온 탈착 반응 결과 $m/e=41$ (TBM, iso-C₄H₈), $m/e=34$ (H₂S), $m/e=39$ (iso-C₄H₈)의 peak 모양, 위치를 비교하여 볼때 TBM의 탈착시 TBM 일부가 본 형태의 구조로 존재하지 않고, H₂S, iso-C₄H₈의 형태로 존재함을 TPD 수행결과 확인할 수 있었으며, NaY의 경우 TBM, H₂S, iso-C₄H₈이 동시에 탈기되어 나오며, Cu-NaY-0.5(4)의 경우 TBM, iso-C₄H₈이 먼저 탈기된 후 Cu 와 H₂S의 약한 상호 작용으로 인해 H₂S가 늦게 탈기되어 나오는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 TBM이 탈착시 TBM의 구조가 깨져서 H₂S, iso-C₄H₈의 형태로 탈기되어 나온다고 보고된 Wakita 등[25]의 논문과 일치함을 알 수 있었다.

THT 승온 탈착 반응 결과 $m/e=60$ (THT, C₂H₄S), $m/e=28$ (C₂H₄), $m/e=59$ (C₂H₄S), $m/e=34$ (H₂S), $m/e=39$ (n-C₄H₈)의 peak 모양, 위치

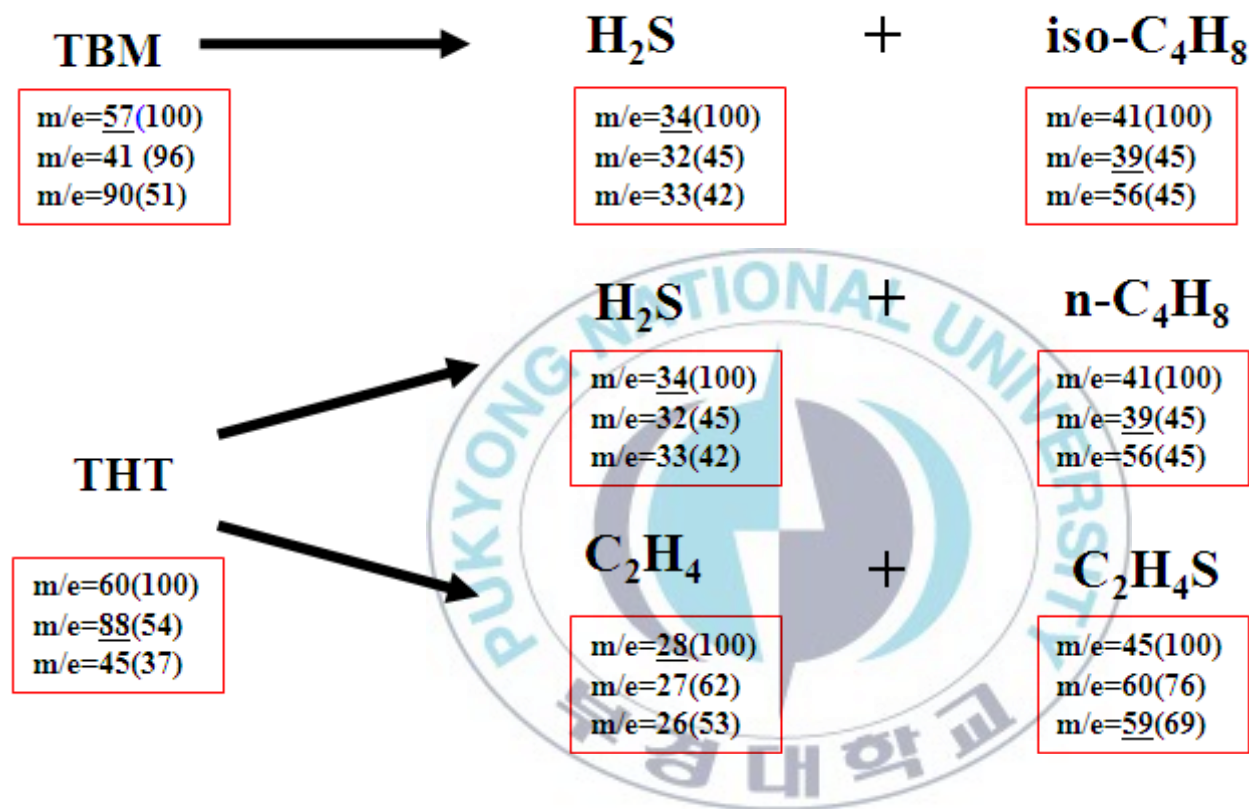


Fig. 10. Desorption reaction of TBM and THT.

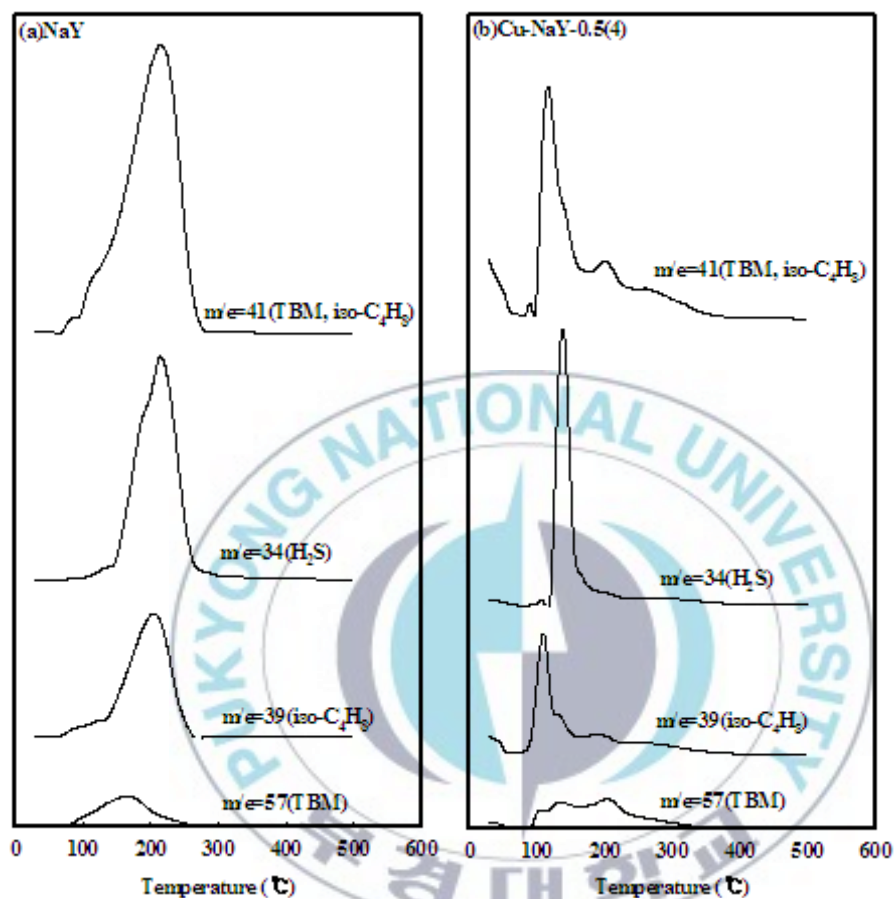


Fig. 11. The ionic current during TPD of TBM adsorbed on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).

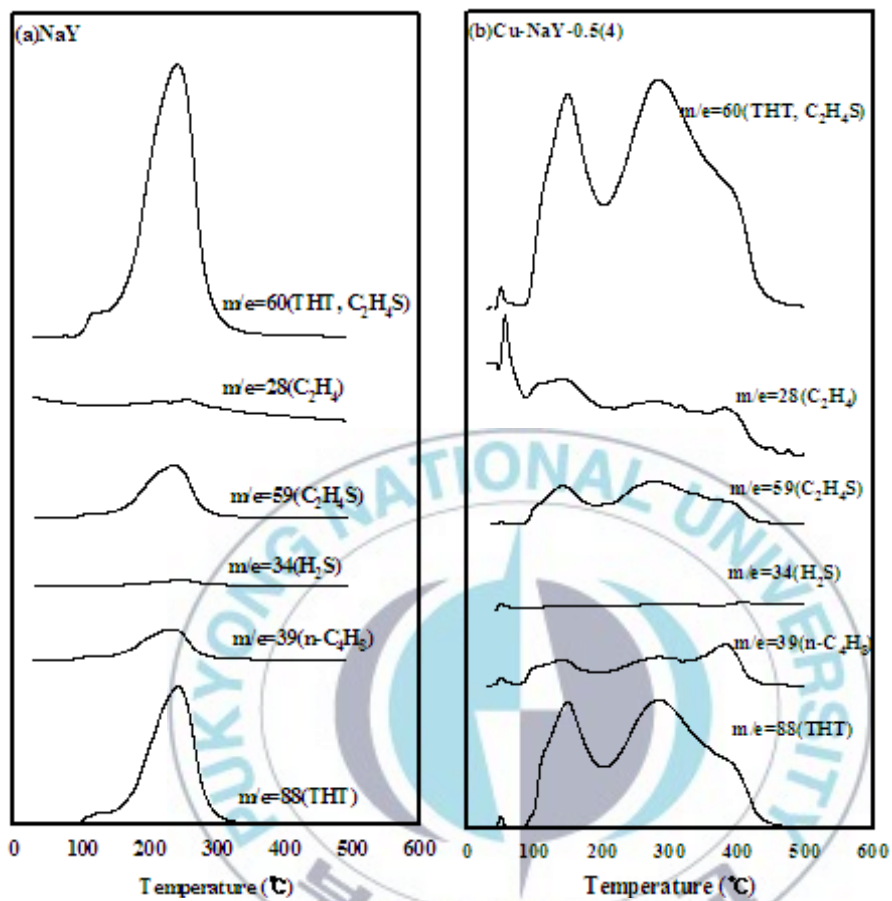


Fig. 12. The ionic current during TPD of THT adsorbed on (a) NaY and (b) Cu-NaY-0.5(4).

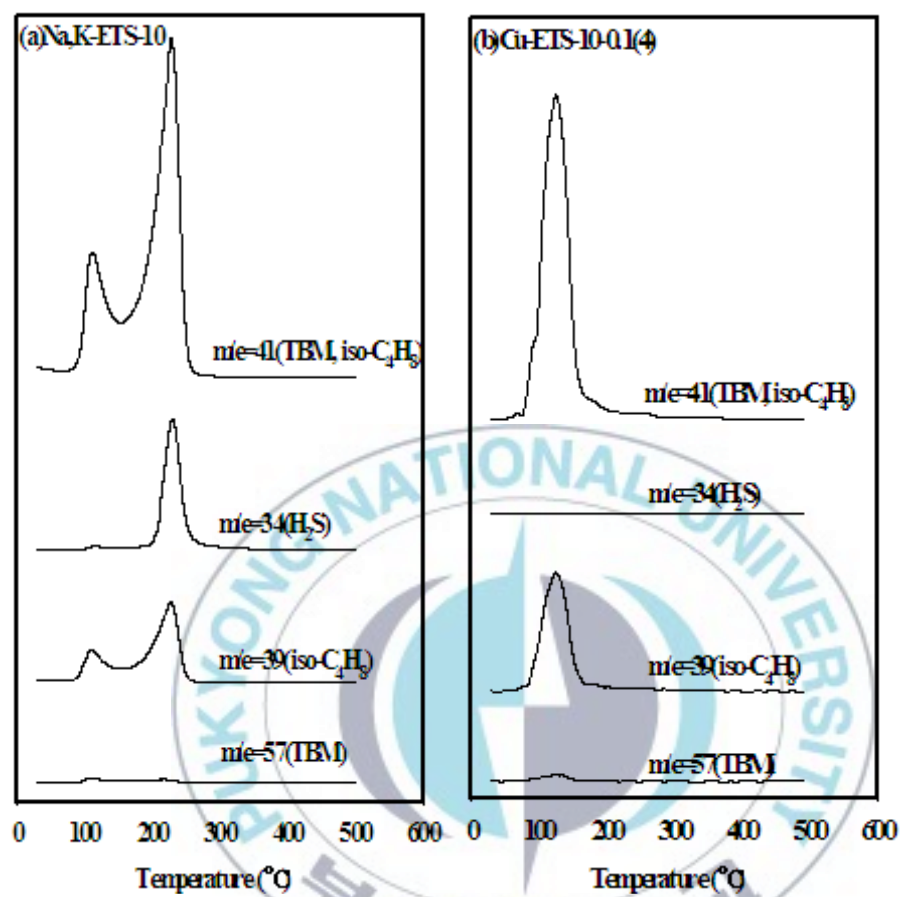


Fig. 13. The ionic current during TPD of TBM adsorbed on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).

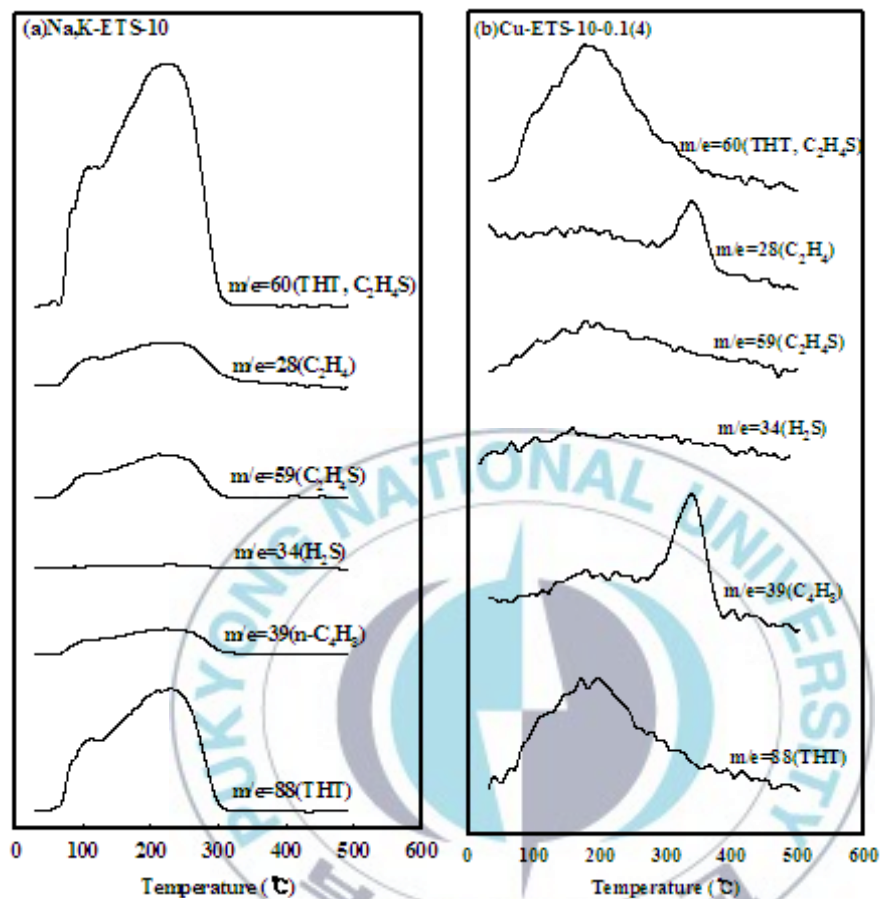


Fig. 14. The ionic current during TPD of THT adsorbed on (a) Na,K-ETS-10 and (b) Cu-ETS-10-0.1(4).

를 비교하여 볼때 THT의 탈착시 THT일부가 본 형태의 구조로 존재하지 않고 일부는 C_2H_4 , C_2H_4S 나머지 일부는 H_2S , $n-C_4H_8$ 의 형태로 존재함을 TPD 수행결과 확인할 수 있었으며, TBM의 승온 탈착 반응과는 다르게 NaY, Cu-NaY-0.5(4)에서 THT, C_2H_4 , C_2H_4S , H_2S , $n-C_4H_8$ 이 모두 동시에 탈기되어 나오는 현상을 관찰할수 있었다. 이는 THT가 탈착시 THT의 구조가 깨져서 H_2S , $n-C_4H_8$ 의 형태로 탈기되어 나온다고 보고된 Kim 등 [38]의 결과와 일치함을 알 수 있었다.

4-2. ETS-10 분자체 흡착제

Na,K-ETS-10, Cu-ETS-10-0.1(4)의 TBM 승온 탈착 반응 결과 NaY의 승온 탈착 반응과 동일한 TBM의 탈착시 TBM 일부가 본 형태의 구조로 존재하지 않고, H_2S , $iso-C_4H_8$ 의 형태로 존재함을 TPD 수행결과 확인할 수 있었으며, Na,K-ETS-10의 경우 NaY와 동일한 결과를 나타내었으며, Cu-ETS-10-0.1(4)의 경우 Cu-NaY-0.5(4)의 결과와는 다소 다르게 TBM, $iso-C_4H_8$ 이 먼저 탈기된 후 Cu 와 H_2S 의 강한 상호 작용으로 인해 H_2S 가 검출되지않는 현상을 관찰할 수 있었다.

THT 승온 탈착 반응 결과 NaY의 승온 탈착 반응과 동일한 결과를 나타내었으며 Na,K-ETS-10에서 THT, C_2H_4 , C_2H_4S , H_2S , $n-C_4H_8$ 이 모두 동시에 탈기되어 나오는 현상을 관찰할 수 있었으며, Cu-ETS-10-0.1(4)에서는 THT 승온 탈착 반응 현상이 관찰되지 않았다.

5. 전처리 효과

흡착성능이 우수한 Cu-ETS-10-0.1(4)에 대하여 전처리의 영향을 알

Table 9. Adsorption capacity of TBM and THT on effect of pretreatment in Cu-ETS-10-0.1(4)

Pretreatment	T _{Br} (min)		Breakthrough capacity(mmol/g)		T _{Total} (min)		Total capacity(mmol/g)	
	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT	TBM	THT
He	450	450	0.75	1.75	640	640	0.89	2.10
Air	265	265	0.45	1.04	490	490	0.64	1.44

아보기 위하여 헬륨과 공기의 전처리 후 결과를 Table 9에 나타내었다. 그 결과 공기전처리 후 흡착성능이 헬륨 전처리 후 흡착성능보다 파과흡착량에서는 약 40%, 포화흡착량에서는 약 30%정도 낮게 측정되었는데, 이는 Cu로 이온교환된 Cu-ETS-10-0.1(4)의 흡착제를 공기로 전처리할 경우 Cu이온이 산화되어 흡착성능이 낮게 측정된 것으로 사료되어진다. 그리고 Cu의 산화상태를 알아보고자 헬륨 전처리 후, 공기 전처리 후, 헬륨 또는 공기 전처리 후 TBM과 THT의 황 화합물을 포화흡착시킨 후 XPS를 수행한 결과를 Fig. 15에 나타내었으며, 모두 Cu^{+1} 로 존재함을 확인할 수 있었다. 이 결과는 Cu^{2+} 로 이온교환된 제올라이트를 건조과정 후 대부분의 Cu^{2+} 이온이 Cu^{1+} 이온으로 환원된다고 보고한 Tahahashi 와 Yang[49]의 논문의 결과와 일치한다.



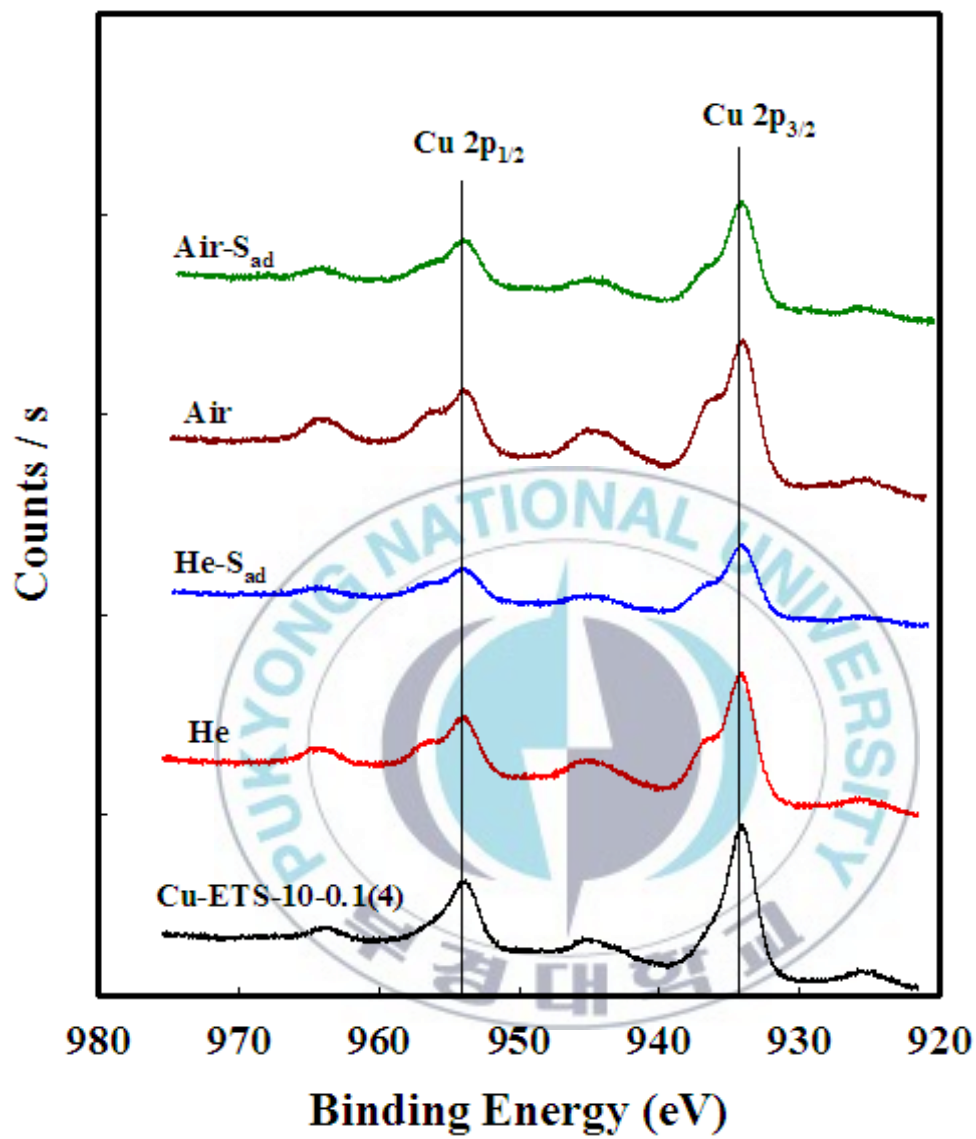


Fig. 15. XPS spectra of copper species in Cu-ETS-10-0.1(4).

IV. 결론

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

(1) NaY, Na,K-ETS-10의 흡착제를 Cu의 농도, pH의 영향을 알아보고자 이온교환한 결과 Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)에서 높은 과과흡착량을 나타내었으며, Cu-NaY-0.5(4)의 경우 TBM에 대해 0.78 mmol/g, THT에 대해 1.85 mmol/g의 과과흡착량을 보였으며, Cu-ETS-10-0.1(4)의 경우 TBM에 대해 0.75 mmol/g, THT에 대해 1.75 mmol/g의 과과흡착량을 보였다.

(2) NaY, Na,K-ETS-10 두가지 흡착제에서 TBM과 THT 탈착 겉보기 활성화에너지 값은 흡착제 종류에 별 영향이 없었으며, 각각 약 43 kJ/mol, 51 kJ/mol으로서 THT가 TBM에 비하여 약 15%정도 높게 측정되었다.

반면, Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)에서의 TBM과 THT 탈착 겉보기 활성화에너지는 각각 약 52~53 kJ/mol 범위로 흡착제와 흡착질의 종류에 상관없이 비슷한 값을 보였으며, 특히 구리로 이온교환된 흡착제는 TBM에 대한 흡착세기가 증가됨을 보였다.

(3) NaY, Na,K-ETS-10의 일정시간까지는 THT와 TBM 모두 흡착을 잘 하는 것을 알 수 있었으며, 일정시간이 경과할 경우 THT는 계속 흡착이 일

어나는 반면, TBM의 탈착이 목격되었다. 이는 THT의 탈착 겉보기 활성화 에너지 값이 TBM의 탈착 겉보기 활성화에너지 값보다 높아 TBM과의 경쟁흡착에서 보다 유리하게 작용함으로서 결국 TBM이 어느 순간 탈착이 일어나는 것으로 보인다. Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)의 경우 NaY, Na,K-ETS-10와 달리 THT와 TBM의 탈착 겉보기 활성화에너지 값이 서로 비슷하여 TBM이 THT에 의해 밀려나지 않고, THT, TBM이 서로 흡착점을 서로 공유하여 동시 흡착이 일어나는 것으로 보인다.

(4) TBM 승온 탈착 반응 수행결과 TBM의 탈착시 TBM 일부가 본 형태의 구조로 존재하지 않고, H_2S , iso- C_4H_8 의 형태로 존재함을 확인할 수 있었고, NaY, Na,K-ETS-10의 경우 TBM, H_2S , iso- C_4H_8 이 동시에 탈기되어 나오며, Cu-NaY-0.5(4), Cu-ETS-10-0.1(4)의 경우 TBM, iso- C_4H_8 이 먼저 탈기된 후 Cu와 H_2S 의 상호 작용으로 인해 H_2S 가 늦게 탈기되어 나오거나 H_2S 가 탈기되지 않는 현상을 관찰할 수 있었다.

(5) THT 승온 탈착 반응 수행결과 THT의 탈착시 THT 일부가 본 형태의 구조로 존재하지 않고, 일부는 C_2H_4 , C_2H_4S 로 나머지 일부는 H_2S , n- C_4H_8 의 형태로 존재함을 확인할 수 있었고, NaY, Na,K-ETS-10, Cu-NaY-0.5(4)에서는 THT, C_2H_4 , C_2H_4S , H_2S , n- C_4H_8 이 모두 동시에 탈기되어 나오며 Cu-ETS-10-0.1(4)에서는 THT 탈착관련반응 현상이 관찰되지 않았다.

(6) Cu-ETS-10-0.1(4) 흡착제의 전처리 효과결과 공기전처리 후 흡착성능이 헬륨 전처리 후 흡착성능보다 과과흡착량에서는 약 40%, 포화흡착량에서는 약 30% 정도 낮게 측정되었는데, 이는 Cu로 이온교환된 흡착제를 공기로 전처리할 경우 Cu이온이 산화되어 흡착성능이 낮게 측정된 것으로 사료되어진다.

참고 문헌

- [1]Haile, S. M., “Fuel cell materials and components,” *Acta Materialia*, 51(19), 5981–6000 (2003).
- [2]Roje, A., Thoma, M., and Jullian, S., “Process for treatment of natural gas at a storage site,” US Patent 5,803,953 (1998).
- [3]Bonville, L. J., Jr., Degeorge, C. L., Foley, P. F., Garow, J., Lesieur, R. R., Preston, J. L., and Szydlowski, D. F., “Method for desulfurizing a fuel for use in fuel cell power plant,” US Patent 6,159,256 (2000).
- [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 applications,” *Catal. Today.*, 77(1–2), 107–116 (2002).
- [5]Wakita, H., Ono, Y., Tachibana, Y., and Hosaka, M., “Method for removing sulfur compound present in city gas,” US Patent 6,579,347 B1 (2003).
- [6]Titley, C. W., and Wieninger, P. H., “Method and composition for removing sulfides from hydrocarbon streams,” US Patent 6,582,624 B2 (2003).
- [7]Wakita, H., Tachibana, Y., and Hosaka, M., “Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, 46(2–3), 237–247 (2001).
- [8]Stybulevski, A. M., Morgun, L. V., Sharp, M., Pearson, M., and Filatova, O. E., “Catalysts macroporosity and their efficiency in sulphur sub-dew point claus tail gas treating processes,” *Appl. Catal. A.*, 145(1–2), 85–94 (1996).
- [9]Pieplu, A., Saur, O., and Lavalley, J. C., “Claus Catalysis and H₂S Selective Oxidation,” *Catal. Rev.*, 40(4), 409–450 (1998).
- [10]Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X., and Cen, K., “Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review,” *Progress in*

- energy and combustion science, 29950, 381–405 (2003).
- [11]Nagji, M. M., Clark, K. R., and Raymond, R. F., “Process for the removal of carbon dioxide and mercaptans from a gas stream,” US Patent 5,424,051(1995).
- [12]Nagji, M. M., Clark, K. R., and Raymond, R. F., “Process for the removal of carbon dioxide and mercaptans from a gas stream,” J. Cleaner Production, 3(4), 247 (1995).
- [13]Bal, K. K., “Adsorption process for producing ultra low hydrocarbon streams,” US Patent 6,482,316 B1 (2002).
- [14]Poirier, M. A., “Sulfur removal from hydrocarbon fluids by mixing with organo mercaptan and contacting with hydrotalcite-like materials, alumina, bayerite or brucite,” US Patent 6,027,636 (2000).
- [15]Wagner, N. J., “Dual impregnated activated carbon for improved removal of malodorous sulfur compounds,” US Patent 4,072,480 (1978).
- [16]Luna, G. A., “Process for scavenging hydrogen sulfide and mercaptan contaminants from a fluid,” US Patent 6,063,346 (2000).
- [17]Carnell, P. J. H., and Lywood, W., “Desulphurization,” US Patent 4,865,826 (1989).
- [18]Adolf, J., and Petrus, T. J., “Method for removing sulfur-containing contaminants, aromatics and hydrocarbons from gas,” WO Patent 97/26070 (1997).
- [19]Sinha, R. K., Wagner, N. J., and Joyce, R. S., “Impregnated activated carbon for improved removal of malodorous compounds,” US Patent 4,072,479(1978).
- [20]Samuels, A., and Fox, I., “Separately removing mercaptans and hydrogen sulfide from gas streams,” US Patent 5,478,541 (1995).
- [21]Vansant, E., Peeters, G., Bievre, P. D., and Gompel, R. A., “Process for selective adsorption of sulfur compounds from gaseous mixtures containing mercaptans,” US Patent 4,999,175 (1991).
- [22]Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J., “Effect of

- Surface Characteristics on Adsorption of Methyl Mercaptan on Activated Carbons,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(17), 4346–4352 (2002).
- [23] Bashkova, S., Bagreev, A., and Bandosz, T. J., “Adsorption/Oxidation of CH₃SH on Activated Carbons Containing Nitrogen,” *Langmuir*, 19(15), 6115–6121 (2003).
- [24] 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).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] Satokawa, S. and Kobayashi, Y., “Adsorbent for removing sulfur compounds from fuel gases and removal method,” US Patent 0057890 A1 (2004).
- [28] Park, J. H., Sung, J. S. and Kim, J. Y., “황화물 가스를 제거하기 위한 첨착활성탄 및 이의 제조방법,” KR Patent 1998–0000568 (1998).
- [29] Wakita, H., Ono, Y., Tachibana, Y. and Hosaka, M., “Method for removing sulfur compound present in city gas,” US Patent 6,579,347 B1 (2003).
- [30] Yang, R. T., Yang, F. H., Takahashi, A. and Hernandez–Maldonado, A. J., “Selective sorbents for purification of hydrocarbons,” US Patent 0163013 A1(2003).
- [31] Yang, R. T., Yang, F. H., Takahashi, A. and Hernandez–Maldonado, A. J., “Selective sorbents for purification of hydrocarbons,” US Patent 0040891 A1(2004).
- [32] Yang, R. T., Yang, F. H., Takahashi, A. and Hernandez–Maldonado, A. J., “Selective sorbents for

- purification of hydrocabons,” US Patent 0044262 A1(2004).
- [33]Jeon, K. W., No, H. S., Lee, C. W., Park, D. Y., Kim, J. D. and Yang, S. S., “도시 가스의 탈황을 위한 흡착제 및 그 방법,” KR Patent 0033351 (2005).
- [34]Bezverkhyy. I., Bouguessa. K., Geantet. C., and Vrinat. M., “Adsorption of tetrahydrothiophene on faujasite type zeolites: Breakthrough curves and FTIR spectroscopy study,” *Appl. catal. B.*, 62(3-4), 299-305 (2006).
- [35]Tang. K., Song. L. J., Duan. L. H., Li. X. Q., G. J. Z., and S. Z. L., “Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis,” *Fuel. Process. Technol.*, 89(1), 1-6 (2008).
- [36]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.*, 45(2), 143-148 (2007).
- [37]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).
- [38]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(5), 1291-1295 (2009).
- [39]Das, T. K., Candwadar, A. J., and Sivasanker, S., “A Rapid Method of Synthesizing the Titanium Silicate ETS-10,” *Chem. Commun.*, 1105-1106 (1996).
- [40]Webb, P. A., and Orr, C., *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 53-153 (1997).
- [41]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).
- [42]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(1), 60–66 (2009).
- [43]Cvetanovic, R. J., and Amenomiya, Y., “Application of a Temperature-programmed Desorption Technique to Catalyst Studies,” *Adv. Catal.*, 17, 103–149 (1967).
- [44]Hong, S. B., Kim, S. J., and Uh, Y. S., “Vibrational spectroscopic evidence for the presence of TiO_6 structural units in titanosilicate molecular sieve ETS-10,” *Korean J. of Chem. Eng.*, 13(4), 419–421 (1996).
- [45]Kim, W. J., and Kim, Y. S., “The effects of initial pH on the crystallization of zeolite ETS-series,” *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry.*, 9(1), 33–37 (1998).
- [46]Mihailova, B., Valtchev, V., Mintova, S., and Konstantinov, L., “Vibrational spectra of ETS-4 and ETS-10,” *Zeolite.*, 16(1), 22–24 (1966).
- [47]Kuznicki, S. M., and Thrush, K. A., “Large-pored Molecular Sieves with Charged Octahedral Titanium and Charged Tetrahedral Aluminum Sites,” US Patent 5,244,650 (1993).
- [48]Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Ayrault, P., Mignard, S., and Magnoux, P., “ NH_3 -TPD and FT-IR Spectroscopy of Pyridine Adsorption Studies for Characterization of Ag- and Cu-Exchanged X Zeolites,” *Micropor. Mesopor. Mat.*, 111(1), 80–88 (2008).
- [49]Takahashi, A., and Yang, R. T., “Cu(I)-Y-Zeolite as a Superior Adsorbent for Diene/Olefin Separation,” *Langmuir.*, 17, 8405–8413 (2001).