



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

금속 이온 교환된 ZSM-5를 이용한
탄화수소 흡착 및 탈착 연구



부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 공 학 과

김 우 형

공학 석사 학위 논문

금속 이온 교환된 ZSM-5를 이용한
탄화수소 흡착 및 탈착 연구

지도교수 우 희 철

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2014년 2월

부경대학교 대학원

화학공학과

김우형

김우형의 공학석사 학위논문을 인준함

2014년 2월 21일



주 심 공학박사 이 경 범 인

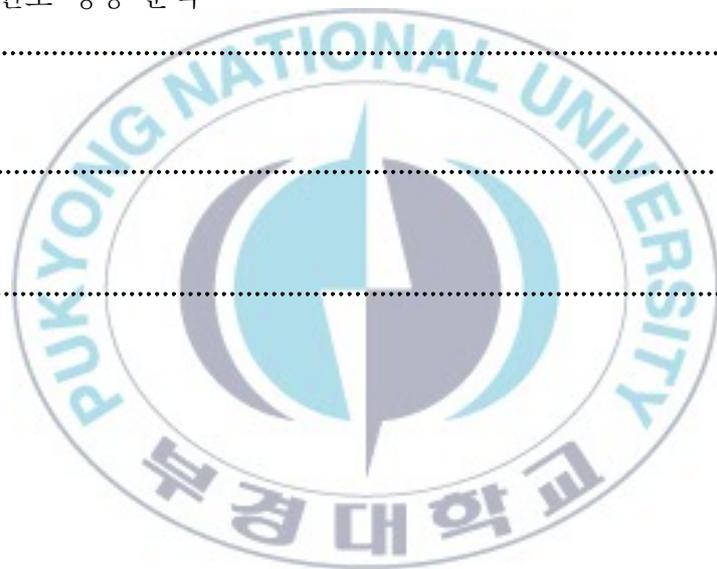
위 원 공학박사 원 용 선 인

위 원 공학박사 우 희 철 인

목 차

목차	I
List of Tables	III
List of Figures	IV
Abstract	VI
I. 서론	1
1. 이론적 배경	1
2. 선행연구조사	8
II. 실험 방법	12
1. 흡착제 제조	12
1.1. 제올라이트	12
1.2. 이온 교환	14
1.3. 흡착제 수열 처리	14
2. 흡착제의 특성 분석	17
2.1. XRD 분석	17
2.2. NH ₃ TPD 분석	17
2.3. BET 측정	18
2.4. Thermogravity 측정	18
3. 흡, 탈착 성능 평가	19
III. 결과 및 고찰	22
1. 흡착제의 흡착 및 탈착 성능 평가	22

1.1. La-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향.....	22
1.2. K-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향	25
1.3. Ag-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향	28
1.4. H-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향	31
1.5. M-BEA-HT600의 흡착 및 탈착 성능.....	34
1.6. 흡착제의 수열 안정성 평가	38
2. 특성 분석	40
2.1. XRD 분석.....	40
2.2. NH ₃ TPD 분석.....	42
2.3. Thermogravity 분석.....	46
2.4. 미량 원소 정량 분석.....	49
3. 고찰	51
IV. 결론	55
참고 문헌	56



List of Tables

Table 1. Literature survey of the adsorbents.....	10
Table 2. Information of MFI and BEA frameworks.....	13
Table 3. Desorption area of La-ZSM-5 with different ratios of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ under hydrothermal treatment at 600 °C	24
Table 4. Desorption area of K-ZSM-5 with different ratios of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ under hydrothermal treatment at 600 °C	27
Table 5. Desorption area of Ag-ZSM-5 with different ratios of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ under hydrothermal treatment at 600 °C	30
Table 6. Desorption area of H-ZSM-5 with different ratios of SiO ₂ /Al ₂ O ₃ under hydrothermal treatment at 600 °C	33
Table 7. Desorption area of BEA with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C	36
Table 8. Desorption area of ZSM-5 with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions.....	38
Table 9. Desorption area of BEA with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions.....	39
Table 10. NH ₃ Desorption area for ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C	45
Table 11. TGA curves of ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C	48
Table 12. Results of ICP analysis	50

List of Figures

Figure 1. Exhaust gas emission regulations in Europe.....	2
Figure 2. Exhaust gas emission regulations in USA.....	2
Figure 3. Exhaust gas purification device.....	3
Figure 4. Dealumination mechanism of zeolite by hydrothermal treatment.....	5
Figure 5. Models of hydrocarbons adsorption on zeolite.....	6
Figure 6. Procedure of ion-exchange.....	15
Figure 7. Equipment configuration of hydrothermal treatment.....	16
Figure 8. Procedure of hydrocarbon adsorption and desorption.....	20
Figure 9. Equipment configuration for hydrocarbon adsorption and desorption.....	21
Figure 10. TPD profiles of La-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.....	23
Figure 11. TPD profiles of K-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.....	26
Figure 12. TPD profiles of Ag-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.....	29
Figure 13. TPD profiles of H-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.....	32
Figure 14. TPD profiles of BEA with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C.....	35

Figure 15. XRD patterns of ZSM-5 with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions..... 41

Figure 16. NH₃ TPD profiles of ZSM-5 with different ion-exchanged metals at 600 °C hydrothermal treatment..... 44

Figure 17. TGA curves of ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C 47

Figure 18. Lanthanum ion in solution.....53

Figure 19. Model of toluene adsorption on K-zeolite..... 54



A Study on the Adsorption and Desorption of Hydrocarbons Using Ion-exchanged ZSM-5

Kim Woo Hyeong

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

Abstract

Exhaust hydrocarbon emissions from automotive engines are important sources of ambient air pollution and have been associated with harmful effect on public health. During a cold-start period of an automotive exhaust gas converters, a slow kinetics of three-way catalytic (TWC) reactions lead to emit a large amount of unburned hydrocarbons (70–80%) into the environment. Generally, adsorption technology has been known as one of the most effective methods employed for trapping hydrocarbons. However, a high water content in the exhaust gas causes a significant decrease of the activity of the adsorbent, especially at a high temperature. The objective of this research is to investigate hydrocarbon adsorption capacity and hydrothermal stability of both zeolites ZSM-5 and its modifications.

Based on the commercial ZSM-5 zeolites with different $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios of 23, 80, and 280, ion-exchanged processes are employed to produce M-ZSM-5 (M = La, K, Ag, or H).

Ion-exchanged M-ZSM-5 are then evaluated by adsorption/desorption measurements of hydrocarbons which are identified as representative of the major species present in the engine exhaust during cold start: propylene (olefin), n-butane (paraffin) and toluene (aromatic). Adsorption capacity is observed qualitatively by TPD of the hydrocarbons while the moles desorbed during the TPD experiments is relatively confirmed by integration of the area under the desorption curves.

Under the hydrothermal treatment at 600°C, La or Ag or H ion-exchanged ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$) lead to enhance a strong selectivity for propylene and n-butane while K-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) improves a affinity with toluene. Increasing temperature of the hydrothermal treatment to 800°C, La-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$) maintained a high adsorption capacity of 92% of propylene while K-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) kept toluene uptake by 62%.

It is believed that an introduction of La ion not only creates much amount of acid sites but also forms a stable interaction inside structure of the zeolites. These account for their enhancements in high adsorption capacity of propylene/butane and hydrothermal stability. In case of K ion-exchange, the affinity between benzene ring of toluene (negative charge) and potassium ion (positive charge) is one possible cause for a high toluene uptake of K-ZSM-5 zeolite. In summary, La-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$) and K-ZSM-5($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$) are potentially applicable for the capture of propylene and toluene in real operation.

I. 서론

1. 이론적 배경

탄화수소는 공기 중으로 배출되면 광화학 스모그, 산성비, 지구 온난화, 오존층 파괴와 같은 대기 환경오염을 초래한다[1, 2]. 탄화수소는 도로 및 도장 산업, 자동차 배기가스, 주유소, 유류 시설 등에서 배출된다[3]. 이 배출원들 중 자동차 배기가스에서 발생하는 탄화수소는 인구가 증가함에 따라 자동차 소비량이 증가하고, 이로 인한 배출량도 증가하고 있다. 따라서 국제 탄화수소 배출 규제는 더욱 강화되어 가고 있다.

국제적 탄화수소 배출 규제를 살펴보면, Figure 1에서 유럽의 탄화수소 배출 규제(EURO)는 가솔린 차량에 대하여 1992년에 0.97 g/km 이지만 현재 10배 가량 줄어든 0.1 g/km를 나타내고 있다. Figure 2에서 미국 연방의 배출 규제(Tier)는 2004년 이전의 모델의 자동차에 대하여 0.30 g/mile의 탄화수소 배출 규제(Tier 1)를 실시하고 있지만 2008년 모델의 자동차에 대해서는 0.17 g/mile의 배출량(Tier 2 bin 8)만을 나타내고 있다[4]. 국내에서의 자동차 탄화수소 배출 규제는 미국보다 유럽의 규제를 따르고 있다. 현재 점차 강화되는 탄화수소 배출 규제를 대응하기 위한 노력이 필요한 실정이다.

자동차 배기가스 중 탄화수소는 배기 가스 정화 장치에 의해 관리되어 왔다. 배기가스 정화 장치는 Figure 3과 같이 탄화수소 트랩(Hydrocarbon trap, HC trap)과 삼원 촉매(Three-way catalyst, TWC)로 구성되어 있다[5]. 탄화수소를 직접적으로 정화하는 물질은 삼원 촉매이며, 이는 자동차 배기가스에서 나오는 질소화합물(NO_x) 및 탄화수소를 물, 질소, 이산화탄소로 전환시켜준다. 하지만 삼원 촉매는 200~220 °C의 높은 활성 온도가

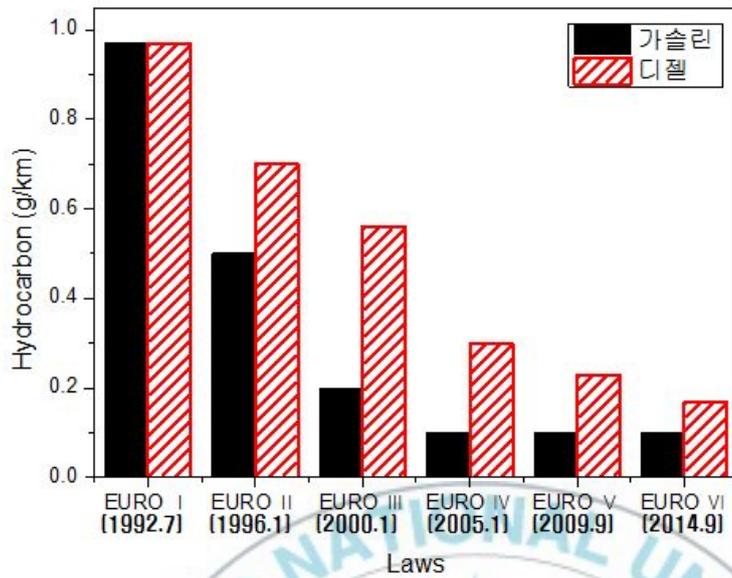


Figure 1. Exhaust gas emission regulations in Europe

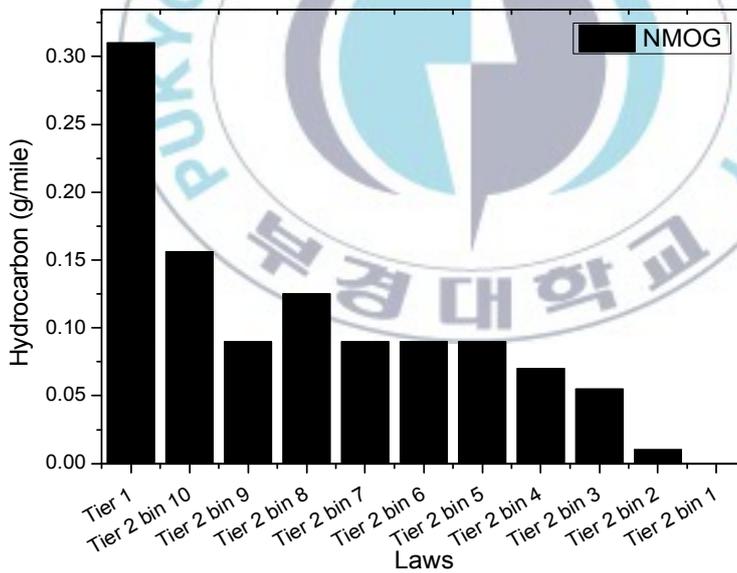


Figure 2. Exhaust gas emission regulations in USA.

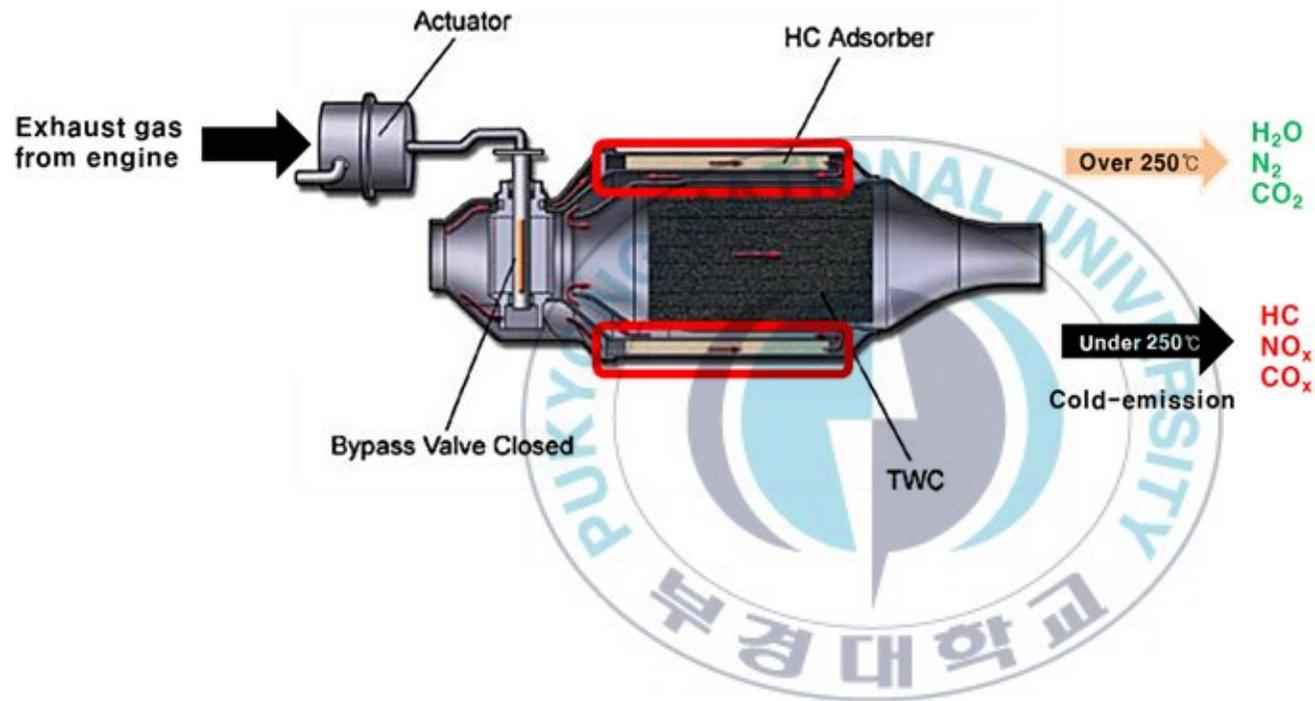


Figure 3. Exhaust gas purification device[3].

요구되는 단점을 지닌다. 삼원 촉매 활성 온도 이전 구간을 냉시동 구간 (cold-emission)이라 하며, 이 구간에서 전체 탄화수소 배출량의 70~80%를 배출하게 된다. 냉시동 구간에서 배출되는 탄화수소를 막기 위해 탄화수소 트랩을 설치하여 탄화수소를 흡착한다. 냉시동 구간을 지나게 되면 탄화수소 트랩에 흡착된 탄화수소들은 탈착이 일어나 삼원 촉매로 들어가 정화된다[6, 7].

탄화수소 트랩 물질로는 주로 제올라이트를 사용하고 있지만 엔진의 시동 조건에서 제올라이트 사용에 있어서 한계를 가진다. 장시간 사용한 엔진에서 연료가 연소되어 나오는 가스는 수분이 다량 함유되었으며, 순간 온도가 800~900℃까지 상승한다. 실리카-알루미나로 구성된 제올라이트는 수분이 함유된 고온 조건에서 흡착에 있어서 중요한 알루미늄을 구조 밖으로 밀어내는 탈알루미늄(dealumination)을 일으킨다. Figure 4에서 제올라이트 구조 내의 알루미늄은 실리콘과 함께 Si-O-Al 구조를 이루며 골격을 갖게 되는데, 실리콘은 4가 양이온, 알루미늄은 3가 양이온이므로 전하의 차이가 나게 된다. 전하의 차이를 중화하기 위해 알루미늄 자리에 양이온이 필요하게 된다[8]. 이 양이온은 화학 흡착을 하기 위한 중요한 흡착점의 역할을 한다. 따라서 탈알루미늄이 일어나게 되면 흡착점이 없어지게 되므로 이를 막기 위한 방안이 필요하다. 탈알루미늄을 막기 위한 방법으로는 실리카-알루미나 비($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)가 높은 제올라이트를 사용하는 것인데, 이는 친수성 성질인 알루미늄을 미리 제거하고, 수열처리에 의한 구조 파괴를 막는 것이다. 하지만 실리카-알루미나 비가 증가하면, 탄화수소의 흡착점이 적어지는 단점을 지니고 있다. 또 하나의 방법으로는 제올라이트의 양이온 교환을 통해 수열처리에 대한 안정성을 확보하는 것이다. 란타늄(La), 철(Fe) 등과 같은 양이온들이 수열 안정성을 가지게 하는 물질로 알려져 있다[9, 10].

냉시동 구간에서 흡착하는데 있어서는 물리흡착보다는 화학흡착이 더 선

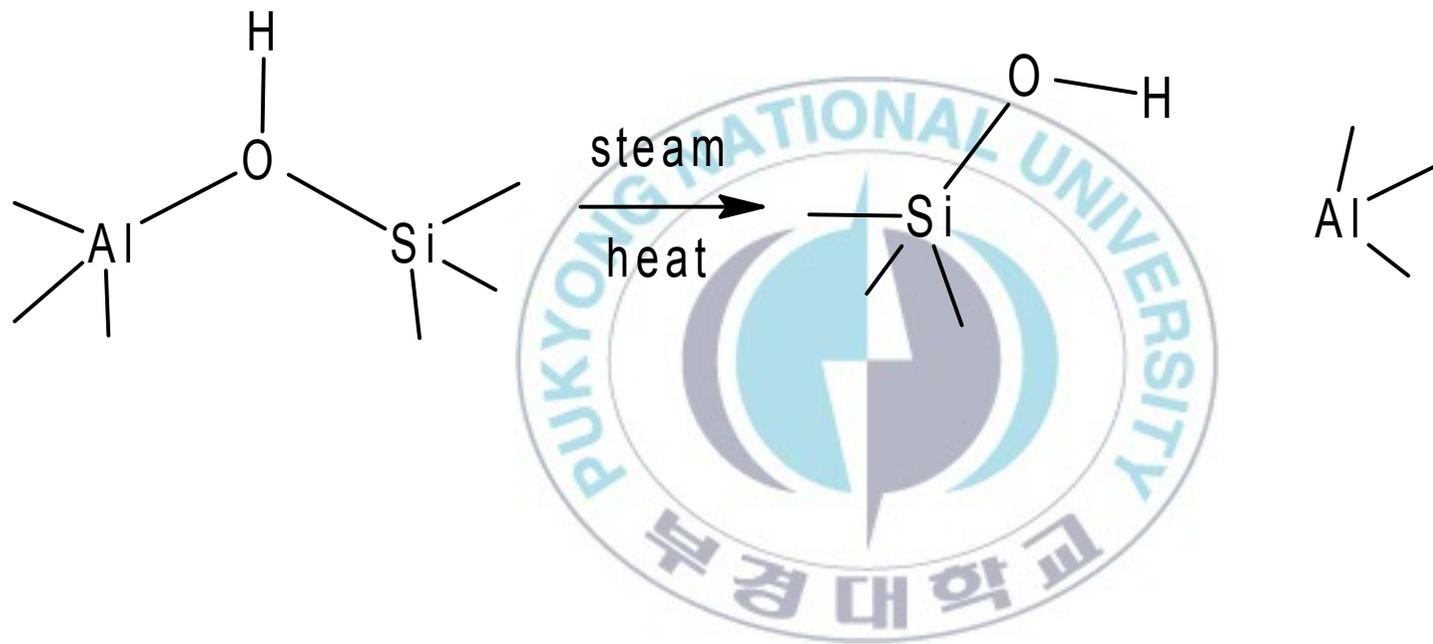


Figure 4. Dealumination mechanism of zeolite by hydrothermal treatment.

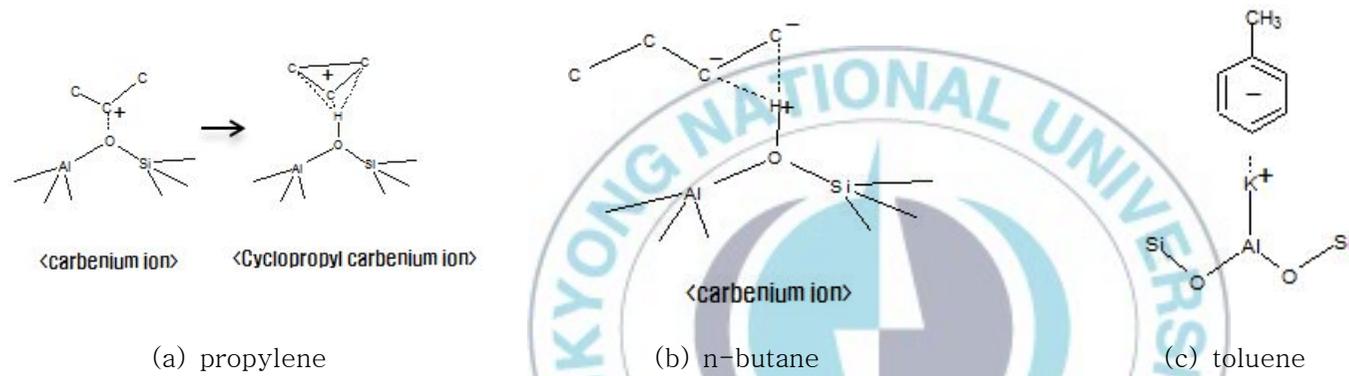


Figure 5. Models of hydrocarbons adsorption on zeolite.

호된다. 물리흡착보다 흡착세기가 강한 화학흡착은 탄화수소를 냉시동 구간에서 긴 시간 흡착하고 고온에서는 탈착할 수 있기 때문이다. 화학흡착을 하기 위해서는 제올라이트의 양이온이 중요한 역할을 한다. 양이온의 종류에 따라 제올라이트의 산 및 염기적 성질을 나눌 수가 있는데, 탄화수소를 흡착하기 위해서는 주로 산성 제올라이트를 사용한다. 제올라이트에서는 루이스 산과 브뢴스테드 산으로 존재하는데, 브뢴스테드 산에 의한 탄화수소 흡착이 루이스 산보다 더 강하게 흡착한다고 알려져 있다[11, 12]. 그리고 산성 제올라이트의 종류로는 ZSM-5, Beta 등이 있으며, ZSM-5는 Beta보다 브뢴스테드 산점이 많다[11]. 브뢴스테드 산에 의한 올레핀계 탄화수소인 프로필렌, 파라핀계인 부탄의 제올라이트 흡착 모형을 Figure 5에 나타내었다. 방향족 탄화수소는 산에 의한 흡착보다는 알칼리 금속에 의한 탄화수소 흡착 세기가 더 강하다고 알려져 있다[13].

앞서 제올라이트의 양이온에 의해 수열 안정성을 가질 수 있다고 밝힌 바 있다. 제올라이트는 양이온 교환을 통해 성질을 바꿀 수 있는 특징을 지녔다. 란타넘 이온 교환을 통해 수열 안정성을 가질 수 있을 뿐만 아니라[9], 알칼리 금속 이온 교환을 통해 방향족 화합물에 대한 흡착량 증가 및 탈착 세기를 증가할 수도 있다[14]. 은(Ag) 이온 교환을 통해 수분에 대한 저항을 증가하고 프로필렌의 흡착량 및 탈착 세기를 증가할 수 있다[15~17].

본 연구에서는 자동차 운전 냉시동 구간에서 탄화수소를 효과적으로 흡착 및 탈착할 수 있는 물질을 개발하는 것이다. 흡착질로는 올레핀계 탄화수소인 프로필렌, 파라핀계인 부탄, 방향족인 톨루엔을 혼합하여 사용하였으며, 흡착제는 ZSM-5 제올라이트를 란타넘, 칼륨, 은으로 이온 교환법으로 하여 최적화하고자 하였다. 흡착 및 탈착 성능은 승온탈착실험(Temperature programmed desorption)을 수행하여 각 흡착제에 대한 상대적인 탈착 면적을 비교하였다.

2. 선행연구조사

탄화수소 트랩 물질을 제조하기 위해 국내외 많은 연구들이 진행되어 왔지만, 수열처리에 대한 안정성이 미비하거나, 탈착이 냉시동 구간 중 일어나는 한계를 보여왔다.

국내에서 2002년에 탄화수소 흡착층인 제올라이트층의 상층 및 하층에 다공성의 실리카(SiO_2)로 구성된 확산방지층을 적층시켜, 배기가스의 온도가 고온으로 올라갈 경우, 확산방지층에 의해 제올라이트 층의 실리카가 그 상층인 삼원촉매 층으로 확산되는 것을 방지하고, 이를 통해 담지체의 강도저하를 방지함은 물론 삼원촉매의 기능저하를 방지하여 탄화수소를 효율적으로 정화할 수 있는 내열성 탄화수소 트랩 물질을 발표한 바 있다[18].

제올라이트 5종(X, M10, USY, ZSM-5, BEA)에 양이온 14종(H, Na, Li, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Ag, Ce, Ba)을 이온 교환시켜 톨루엔에 대한 흡, 탈착 성능을 개선시키고자 하였다. 또한 제올라이트에 수분을 적셔주는 것과 수분을 공급하며 온도를 올려주는 실험도 실시하였고, 그 결과 BEA 제올라이트에 Ag, K, Li을 각각 이온 교환한 것의 성능이 다른 종의 제올라이트 보다 우수한 것으로 나타났다[19].

국외에서 2010년 등록된 미국 특허는 선형, 가지형 탄화수소 및 방향족, 비방향족 탄화수소에 대한 트랩 물질로 하여 등록이 되었다. 탄화수소 종류로는 톨루엔, 자일렌, 벤젠의 혼합물이 주된 흡착 가스이며, 트랩 물질을 non-CON과 CON topology의 두 분류로 하였다. Non-CON에는 Y, BEA, mordenite, ZSM-5 등이 있으며, 주로 상용화된 제올라이트가 이에 속한다. CON은 SSZ-33, SSZ-26, CIT-1, ITQ-24이며, 주로 상용화가 이루어지지 않은 물질로 이루어졌다. 이들은 800 °C에서

5시간 동안 10 v/v% 수열 처리 하여 평가하였다. 또한 non-CON은 Al, B, Ga, Fe, Zn, Mg, Co, Ge를 첨가한 트랩 물질을 사용했고, CON은 란탄족 화합물 8~10족 금속들을 사용한 흡착제를 청구항에 내세웠다. 이들은 Ag를 첨가한 제올라이트를 탄화수소 트랩 물질로 부각하고 있다 [20].

신규 제올라이트로는 SSZ-33과 MCM-68의 톨루엔 흡, 탈착 성능에 관한 연구가 있는데, 이는 각각 Ag-Co, Ag-Mn, Ag를 이온 교환하여 실험하였다. 하지만 신규제올라이트 탈착 온도가 너무 낮은 단점을 안고 있다. 수열 처리 후 탈착량이 SSZ-33의 경우에는 20%가 감소하였고, MCM-68은 80% 감소하는 것을 확인하였다. 두 제올라이트 모두 탈착 온도가 너무 낮아 탄화수소 트랩 물질 적용에는 어려움이 있다[21]. 그 밖의 탄화수소 트랩 물질들에 대한 문헌을 Table 1에 정리하였다.



Table 1. Literature survey of the adsorbent

Ref.	Hydrocarbon	Zeolite	Treatment
[20]	line, branched, aromatic, non-aromatic, polycyclic HC, toluene, xylene, benzene, mixtures	- non-CON topology : BEA, Y, mordenite, ZSM-5 - CON topology : SSZ-33, CIT-1, ITQ-24	10 wt% H ₂ O, 800 °C, 5 h, air 25 sccm non-CON : Al, B, Ga, Fe, Zn, Mg, Co, Ge ion exchanged CON : rare earth, group 2 metals, groups 8-10 metals, and mixtures ion exchanged (Mn, Ca, Mg, Zn, Cd, Pt, Pd, Ni, Co, Ti, Al, Sn, Fe, Co, Cu, Ag, Au and mixtures)
[22]	hydrocarbon	mordenite, USY, BEA, ZSM-5	
[23]	lower olefin	BEA, ZSM-5	Fe, Ag ion exchanged
[24]	propylene	SUZ-4 (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =10~16) H loading : over70%	10% H ₂ O 900 °C, 1 h
[25]	Total hydrocarbon	ZSM-5, γ-zeolite, USY, mordenite (SiO ₂ /Al ₂ O ₃ of 50 or more)	Pt, Pd, Rh, Cu, Ag, Au added

Table 1. Literature survey of the adsorbent(continued)

Ref.	Hydrocarbon	Zeolite	Treatment
[26]	propylene, toluene	Cu-ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =30)	Cu ion-exchanged 0.17 wt% 0.20 wt% 1.12 wt%
[12]	single propane single n-butane single propene	H-ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =30~150) La-ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =80~150) Cu-ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 50)	Impregnation -La 5wt% -Cu 0.5 or 1.2wt%
[15]	single propene single toluene	H-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Ag-Silicate, Ag-USY, Ag-BEA, Cu-ZSM-5	Ag 3~18% Cu 3%
[27]	single propane single toluene mixture	Na-ZSM-5, NaK-FER EUO, Na-MOR, Cs-MOR, Na-Y	loading by 20%
[28]	single propene	silicate-1, ZSM-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =33.4) MOR(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =15.4) SAPO-5(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =0.4) SAPO-41(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =0.2) BEA(SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =25.2)	

II. 실험 방법

1. 흡착제 제조

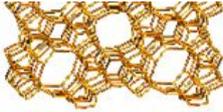
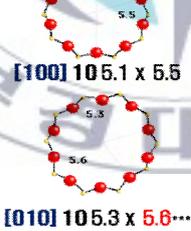
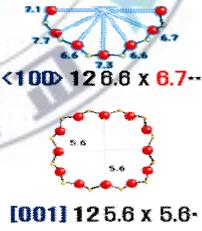
1.1. 제올라이트

Beta 및 ZSM-5는 분리, 촉매, 흡착 물질 등 다양한 분야에 적용되고 있고, 학계에 알려진 변형 방법도 많으며 주위에서 구하기 쉬운 물질 중 하나이다. 본 연구는 Beta와 ZSM-5에 대해 진행되었으며, 제올라이트에 대한 정보는 Table 2에 정리하였다.

Beta는 BEA 구조를 가진 제올라이트로써 3차원 channel system을 지니고 있고, 12 ring pore를 가지고 있으며, 세공 크기는 6.6×6.7 , 5.6×5.6 Å 이다. 그리고 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비의 범위가 넓은 특징을 가지고 있다. 본 연구에서는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 25로 고정하였다.

ZSM-5는 MFI 구조로 이루어진 제올라이트로써 3차원 channel system을 지니며, 10 ring pore 구조와 5.1×5.5 , 5.3×5.6 Å 의 세공 크기를 가지고 있다. ZSM-5는 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 23, 80, 280인 것을 H, La, K, Ag로 이온 교환 하였다. 여기서 ZSM-5, BEA는 Zeolyst에서 상용화되고 있는 물질이다.

Table 2. Information of MFI and BEA frameworks

Framework Type Code	MFI			BEA
Structure				
Name	ZSM-5			BEA
Company	Zeolyst			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	23	80	280	25
Ion Form	La, K, Ag, H			
BET(m ² /g)	425			680
Channel system	3-D			3-D
Pore size(Å)				

1.2. 이온 교환

Figure 6에서 Beta와 ZSM-5의 금속 이온 교환 방법을 나타내었다.

$\text{NH}_4\text{-ZSM-5}(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23, 80, 280)$ 10 g을 0.5 M 금속염 (metal nitrate(metal : La or K or Ag))용액 300 mL에 혼합하고 80 °C로 6시간 교반을 실시한다[29]. 증류수로 세척 및 여과하고 나온 cake 상태의 시료는 위 과정을 2회 반복한 후 110°C에서 하루정도 건조한다. 건조된 시료는 500 °C에서 6시간 소성한다.

BEA($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=25$)는 ZSM-5와 같은 방법으로 이온 교환되었다.

여기서 La 이온으로 교환되었으며, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 비가 23인 ZSM-5에 대해서 La-ZSM-5(23)이라 명명하였다.

1.3. 흡착제 수열 처리

수열 처리(Hydrothermal treatment, HT)는 제올라이트의 수열 안정성 평가를 위해서 실시하였고, 수열 처리 장치는 Figure 7에 나타냈다. 수열 처리 방법으로는 10 v/v% H_2O 를 40 °C에서 Air(99.99%) 가스로 100 sccm을 흘려주면서 일자형 반응기 내의 제올라이트에 접촉하는 방식으로 600 °C, 4시간 실시하였고, 이 샘플은 zeolite-HT600으로 표기하였다. 800 °C, 6시간 수열 처리한 샘플은 zeolite-HT800로 나타내었다.

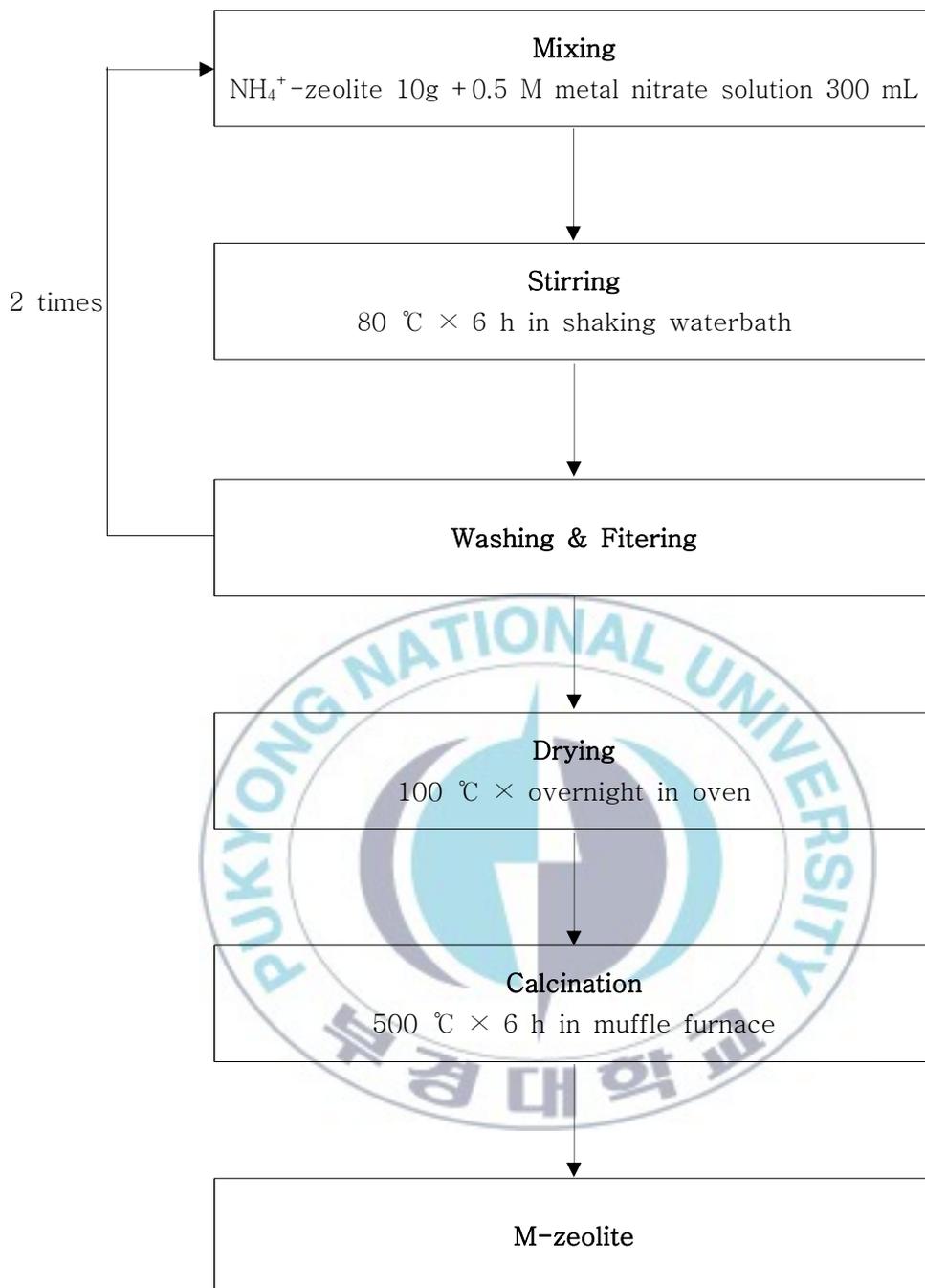


Figure 6. Procedure of ion-exchange.

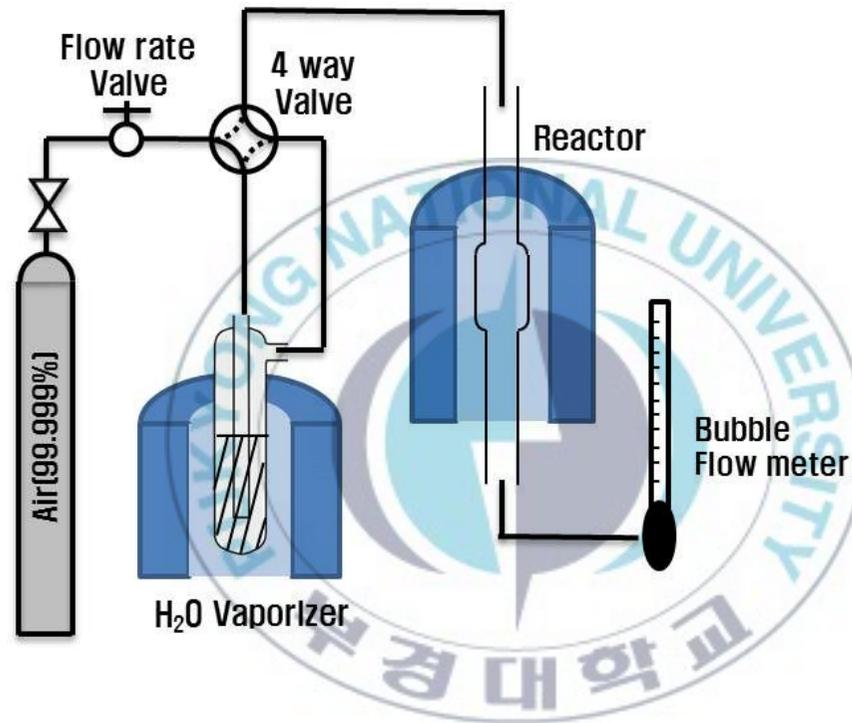


Figure 7. Equipment configuration of hydrothermal treatment.

2. 흡착제의 특성 분석

2.1. XRD 분석

제올라이트의 수열 처리 전후 결정구조 및 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절(X-Ray Diffraction, XRD)분석을 실시하였다. 사용된 기기는 D/MAX 2500(Rigaku, Japan)로서 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α target (wavelength 1.54056 Å)를 사용하여 scan 속도를 4 °/min으로 하여 2 theta 값을 5~80 범위에서 측정하였다.

2.2. NH₃ TPD 분석

제올라이트의 특성 분석을 위해 NH₃ 승온 탈착(temperature programmed desorption, TPD)을 실시하였다. NH₃ TPD를 통해 제올라이트의 산점에 대한 정보를 알아보려고 하였다. 제올라이트 0.1 g 채취하였고, 전처리는 50 sccm의 헬륨을 흘려주면서 승온 속도 5 °C/min으로 상온에서 550 °C까지 가열하였고, 550 °C에서 2시간 유지하였다. 150 °C까지 냉각 후 10 v/v% 암모니아 가스를 50 sccm으로 흘려주며 1시간 흡착하였다. 이때 혼합가스로 헬륨을 사용하였다. 물리 흡착한 암모니아를 제거하기 위해 헬륨을 100 sccm으로 1시간동안 퍼징하였다. 30 sccm의 헬륨을 흘려주면서 150 °C에서 700 °C까지 10 °C/min으로 승온탈착을 실시하였다.

2.3. BET 측정

제올라이트의 특성 분석을 위해 BET 측정을 실시하였다. BET 측정을 통해 제올라이트의 비표면적을 알아보려고 하였다. BET 측정하기 위해 U 자형 반응기에 질소기체 흡착에 필요한 제올라이트 0.1 g을 넣고 전처리하였다. 단, 이 과정에서 완전히 소성된 제올라이트를 사용한다. 전처리는 0.009 torr까지 감압하면서 10 °C/min으로 250 °C까지 승온하여 250°C에서 2시간동안 유지한다. 이 전처리 과정을 통하여 세공 혹은 표면에 물리 흡착되어 있던 물과 이물질을 제거하여 제올라이트의 흡착 공간을 크게 확보한다. 전처리가 종료되면 등은 상황에서 흡착 실험을 진행한다. 이때 액체 질소, water circulator, electronic heater등을 사용하여 흡착온도를 조절할 수 있다. 기체 흡착은 발열반응이기 때문에 최대 흡착량의 측정시 액체질소 조건(-196.15°C)을 사용한다. 질소 기체를 300 torr까지는 15 torr로 기체를 흡착시키고, 그 이후에는 30 torr씩 기체를 흡착시켜 800 torr까지 등은 그래프를 얻는다. 이를 통하여 질소 기체 흡착량을 측정하여, BET surface를 구한다. BET 측정을 위해 사용된 기기는 nanoPorosity-XQ analyzer(Mirae, Korea)이다.

2.4. Thermogravity 분석

제올라이트의 탄화수소 흡착량을 확인하기 위해 Thermogravity(TG) 분석을 진행하였다. TG 분석은 0.1 g의 흡착제를 500 °C에서 1시간 전처리하고, 상온까지 냉각한 다음, 800 °C까지 10 °C/min으로 승온한다. 승온 시 탄화수소의 탈착으로 인해 제올라이트의 질량감소율을 관찰한다. TG 분석은 TGA 7 (Perkin Elmer, USA)를 사용하였다.

3. 흡, 탈착 성능 평가 방법

제올라이트는 탄화수소 트랩 물질로서의 성능을 알아보기 위해 탄화수소를 흘려주며 흡착시키는 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하였고, 승온 탈착하여 제올라이트의 흡, 탈착 성능을 확인하였다.

Figure 8에서 제올라이트는 500 °C, 1시간 동안 질소(99.999%) 50 sccm으로 전처리하고 냉각시킨 후, 50 °C로 유지시켜 30분간 안정화한다. 흡착은 공간 속도 90,000 h⁻¹로 하여 다중 탄화수소 가스(C1 base 3000 ppmV) 550 sccm을 흘려주면서 30분간 흡착하고, 30분간 퍼징을 실시 후 질량분석기(Mass spectrometer, MS)로 50 °C에서 500 °C까지 10 °C/min으로 승온 탈착 분석을 하였고, 흡, 탈착 성능평가 장치를 Figure 9에 나타내었다. 질량분석기는 HPR-20(Hiden, England)를 사용하였다.

질량분석기를 이용하여 승온 탈착 시 탄화수소의 atomic mass unit은 프로필렌의 경우 m/e=41(100%), 부탄의 경우 m/e=43(100%), 톨루엔의 경우, m/e=91(100%)로 탄화수소 흡, 탈착에 대해 분석하였다. 질량분석기의 진공도는 6.0×10⁻⁶ torr에서 실시하였다.

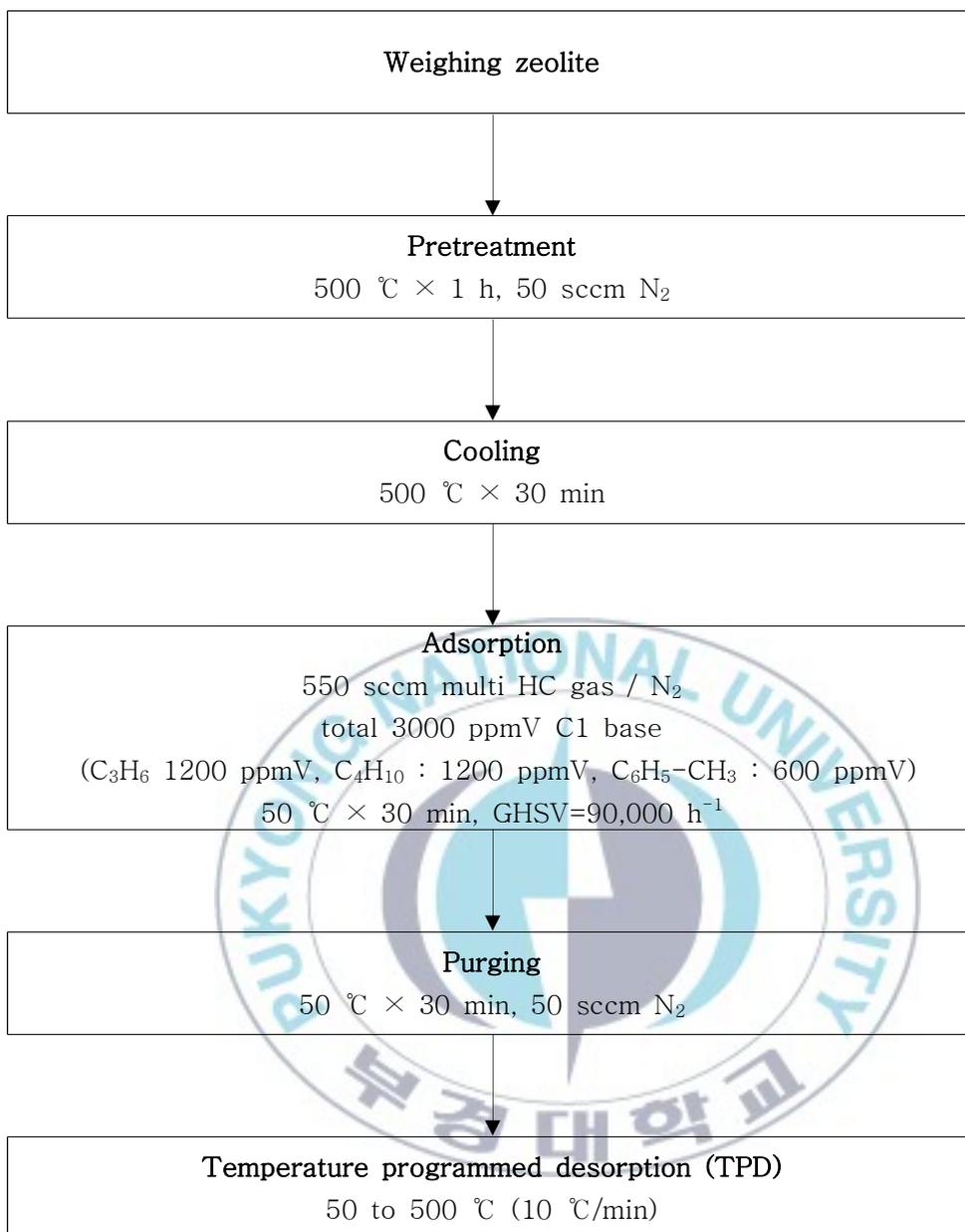


Figure 8. Procedure of hydrocarbon adsorption and desorption.

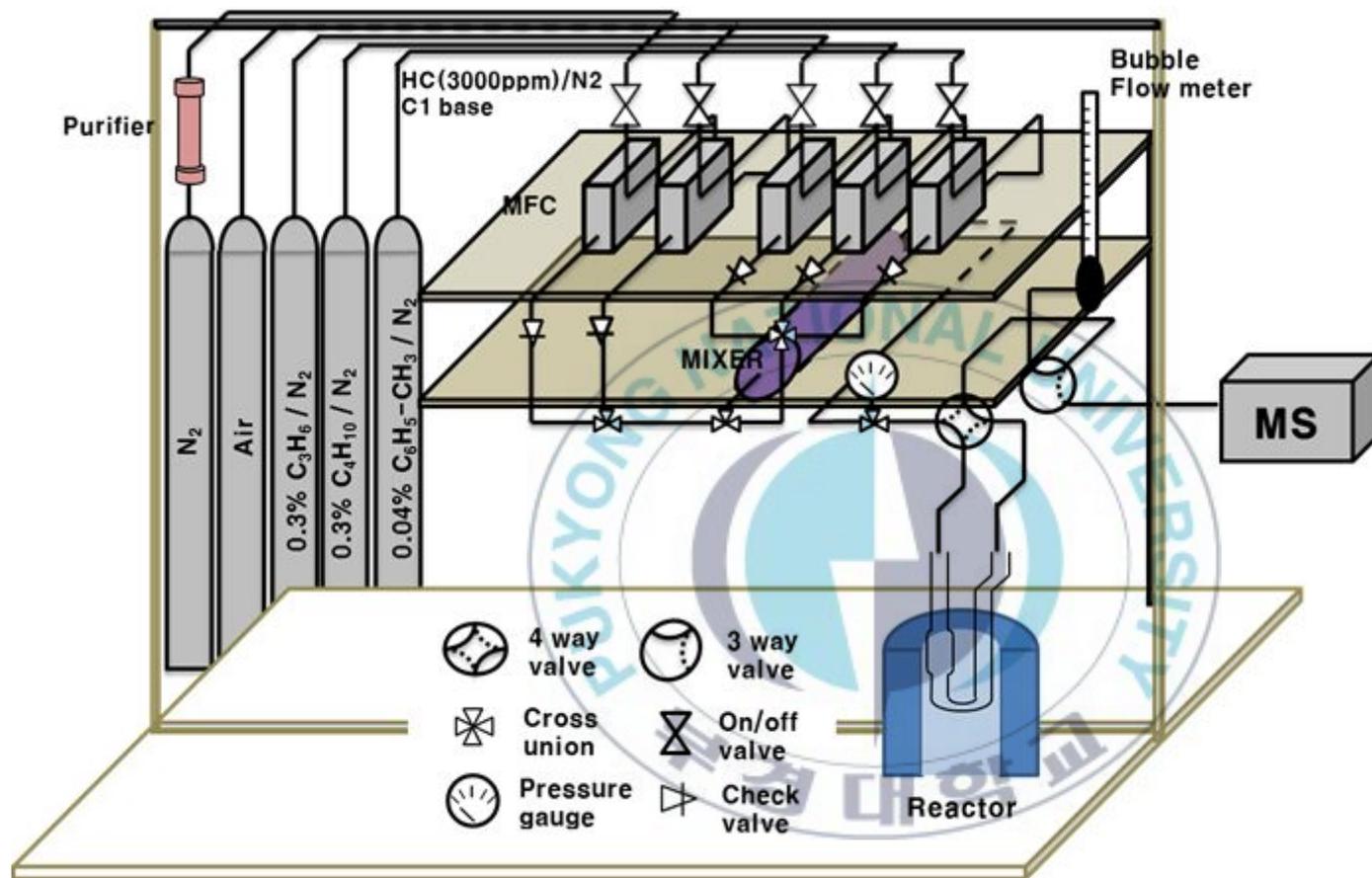


Figure 9. Equipment configuration for hydrocarbon adsorption and desorption.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 흡착제의 흡착 및 탈착 성능 평가

1.1. La-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향

제올라이트의 란타넘(La) 이온 교환은 수열 안정성을 지니고, 탄화수소의 흡착 및 탈착 성능을 개선할 수 있다고 알려져 있다[9, 30, 31]. 우선, ZSM-5의 란타넘 이온 교환에 있어서 최적화된 실리카-알루미나 비를 선정하고자 한다. 탄화수소 트랩의 적용에 있어서 흡착제의 흡착 및 탈착 성능 평가는 200 °C 이상에서 생성된 피크의 탈착 면적을 비교하였다.

각 탄화수소에 대한 탈착 곡선은 Figure 10에 나타냈고, 탈착 면적은 Table 3에 나타내었다.

프로필렌의 경우, La-ZSM-5(80)-HT600에서 탈착 면적이 17.7로 가장 크게 나타났으며, La-ZSM-5(23)-HT600일 때 11.3, La-ZSM-5(280)-HT600일 때 5.0으로 나타났다. 프로필렌 흡착 및 탈착 성능에 대한 La-ZSM-5-HT600은 실리카-알루미나 비가 280 보다 작은 경우에 적합하다고 보여진다.

부탄의 경우, La-ZSM-5(23)-HT600일 때 탈착 면적이 12.9로 가장 크게 나타나며, La-ZSM-5(80)-HT600일 때 11.8, La-ZSM-5(280)-HT600일 때 1.6으로 나타났다. 부탄에 대한 흡착 및 탈착 성능은 실리카 알루미나 비가 작을수록 적합하다.

톨루엔의 경우, La-ZSM-5(23)-HT600에서 20.6으로 가장 큰 탈착 면적을 나타냈으며, La-ZSM-5(80)-HT600일 때 1.8, La-ZSM-5(280)-HT600일 때 0으로 나타났다. 톨루엔에 대한 흡착 및 탈착 성능은 실리카-알루미나 비가 작을수록 적합하다.

La-ZSM-5-HT600에서 실리카-알루미나 비는 280이하일 때, 탄화수소 트랩 물질로 적합하다.

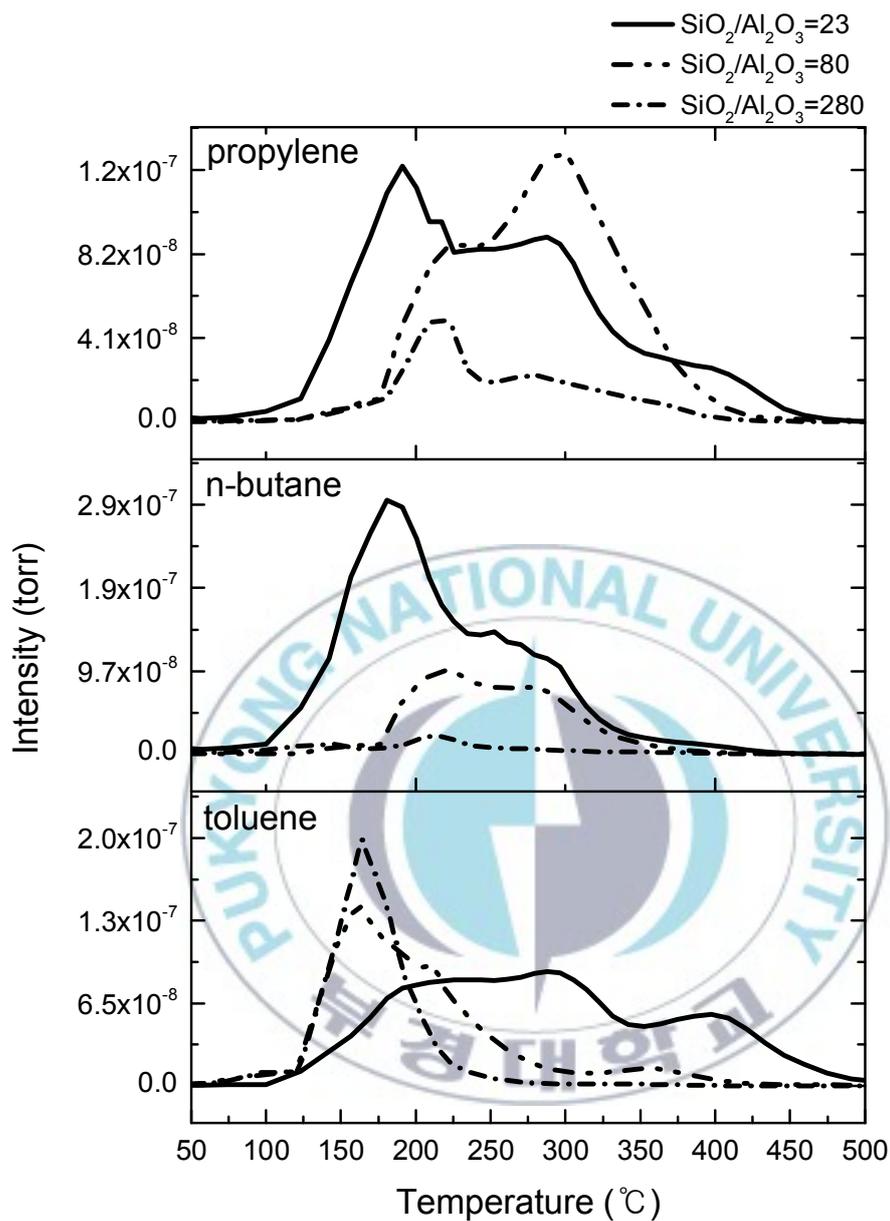


Figure 10. TPD profiles of La-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 3. Desorption area of La-ZSM-5 with different ratios of SiO₂/Al₂O₃ under hydrothermal treatment at 600 °C

(× 10⁻⁶)

Hydrocarbon	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio		
	23	80	280
propylene	11.3	17.7	5.0
n-butane	12.9	11.8	1.6
toluene	20.6	1.8	0

1.2. K-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향

제올라이트의 알칼리 금속 이온 교환을 통해 방향족 탄화수소의 흡착 및 탈착 성능을 개선할 수 있다고 알려져 있다[13, 14]. 알칼리 금속 중 K 이온 교환된 ZSM-5의 실리카-알루미나 비에 의한 영향을 알아보려고 하였다.

각 탄화수소에 대한 탈착 곡선은 Figure 11에 나타냈고, 탈착 면적은 Table 4에 나타내었다.

프로필렌과 부탄의 경우, 200 °C 이하에서 두 종의 탄화수소가 모두 탈착이 일어났다. K-ZSM-5-HT600은 프로필렌과 부탄에 대해 탄화수소 트랩 물질로서 충분한 조건을 가지고 있지 못하다.

톨루엔의 경우, 실리카-알루미나 비가 80인 K-ZSM-5-HT600이 15.9로 가장 큰 탈착 면적을 나타냈으며, 비가 23일 때 14.8의 탈착 면적을 나타냈다. 하지만 실리카-알루미나 비가 280일 때는 탈착 면적이 2.0으로 매우 적게 나타났다.

K-ZSM-5-HT600은 앞서 말한 바와 같이 톨루엔에 대한 흡착 및 탈착 성능이 개선되는 것을 확인할 수 있었으며, 실리카-알루미나 비가 23, 80인 경우 톨루엔에 대한 흡착 및 탈착 성능이 개선되는 것을 확인하였다.

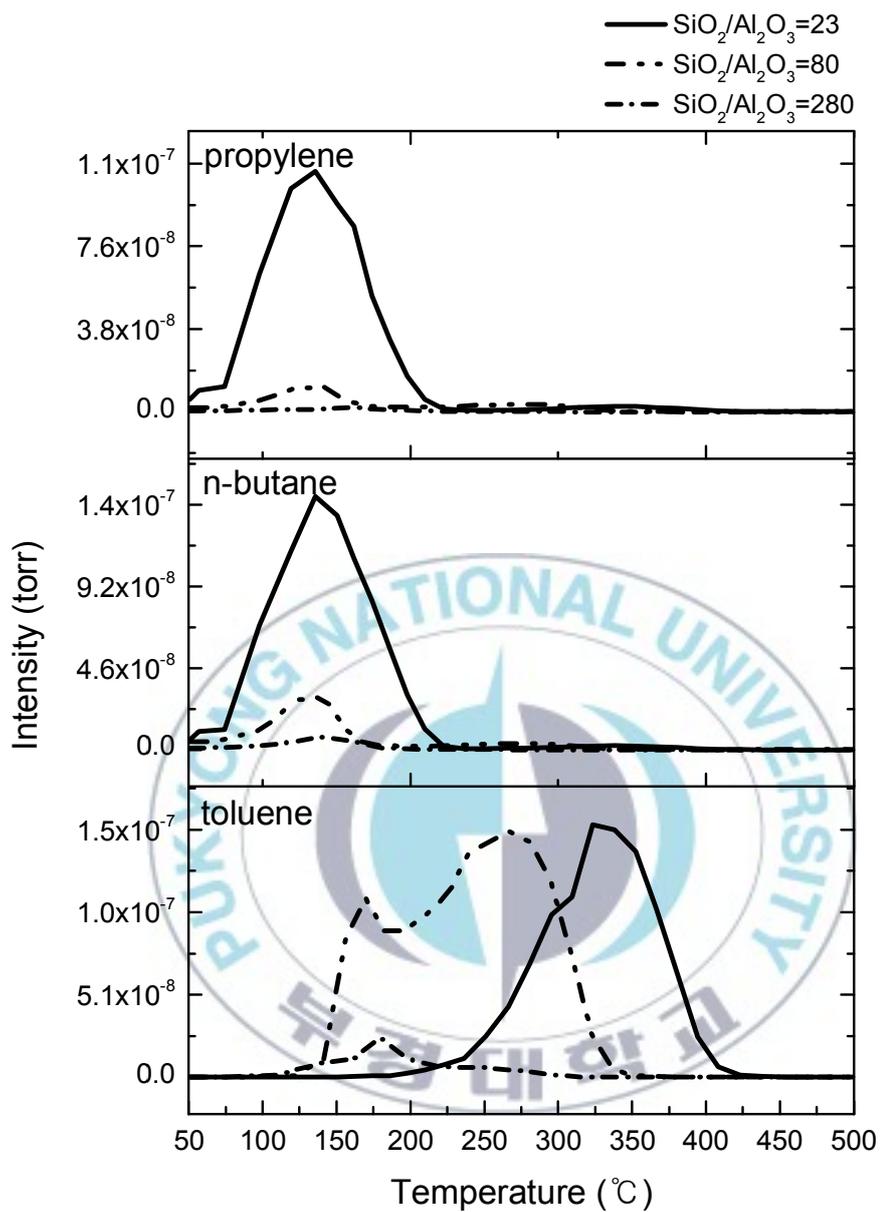


Figure 11. TPD profiles of K-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 4. Desorption area of K-ZSM-5 with different ratios of
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C

($\times 10^{-6}$)

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio		
Hydrocarbon	23	80	280
propylene	0	0.4	0
n-butane	0	0.4	2.5
toluene	14.8	15.9	2.0

1.3. Ag-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향

은(Ag)으로 이온 교환된 제올라이트는 올레핀계 탄화수소의 흡착 세기를 증가한다고 알려져 있다[15]. ZSM-5의 은 이온 교환에 있어서 최적화된 실리카-알루미나 비를 선정하고자 한다.

각 탄화수소에 대한 탈착 곡선은 Figure 12에 나타냈고, 탈착 면적은 Table 5에 나타내었다.

프로필렌의 경우, Ag-ZSM-5(23)-HT600일 때 탈착 면적이 7.4로 가장 크게 나타났고, Ag-ZSM-5(80)-HT600이 7.1, Ag-ZSM-5(280)-HT600이 0.6의 탈착 면적을 나타내었다. 실리카-알루미나 비가 23, 80인 Ag-ZSM-5-HT600은 프로필렌 탈착 면적이 비견하게 나타났다. ZSM-5의 은 이온 교환을 통해 탈착 세기는 400 °C 부근까지 증가할 수는 있지만 탈착 면적이 적게 나타났다.

부탄의 경우, Ag-ZSM-5(23)-HT600일 때만 탈착 면적이 7.1로 나타났다. 나머지 실리카-알루미나 비에 대해서는 흡착 및 탈착 성능을 나타내지 못했다.

톨루엔의 경우, Ag-ZSM-5(80)-HT600일 때 탈착 면적이 9.9로 가장 크게 나타나며, Ag-ZSM-5(280)-HT600이 2.5, Ag-ZSM-5(23)-HT600이 0.3의 탈착 면적을 나타냈다. 실리카-알루미나 비가 80 부근인 Ag-ZSM-5-HT600이 톨루엔 흡착 및 탈착 성능에 적합하다.

Ag-ZSM-5-HT600은 La-ZSM-5-HT600, K-ZSM-5-HT600보다 3종의 탄화수소에 대해 흡착 및 탈착 성능이 저조하게 나타났다. ZSM-5의 은 이온 교환을 통해 탈착 세기는 400 °C 부근까지 증가할 수는 있지만 탈착 면적이 적게 나타났다.

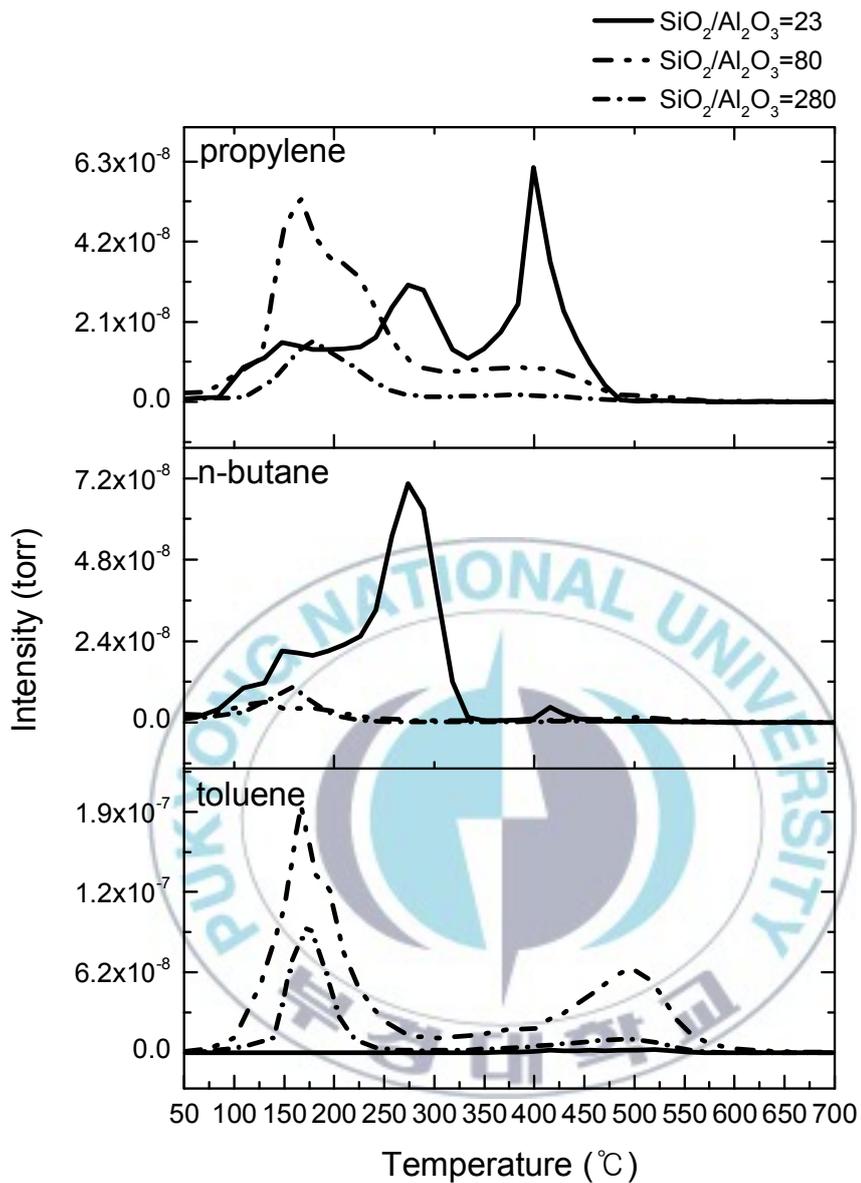


Figure 12. TPD profiles of Ag-ZSM-5 with different ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 5. Desorption area of Ag-ZSM-5 with different ratios of SiO₂/Al₂O₃ under hydrothermal treatment at 600 °C

($\times 10^{-6}$)

	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ratio		
Hydrocarbon	23	80	280
propylene	7.4	6.0	0.6
n-butane	7.1	0	0
toluene	0.3	9.9	2.5

1.4. H-ZSM-5의 실리카-알루미나 비의 영향

H-ZSM-5는 다른 양이온들에 비해 가장 많은 브뢴스테드 산점을 가짐으로 인해 탄화수소에 대한 흡착점을 가지고 있다[11, 33]. 실리카-알루미나에 대한 H-ZSM-5-HT600의 탄화수소 흡착 및 탈착 성능을 확인하고자 한다.

각 탄화수소에 대한 탈착 곡선은 Figure 13에 나타냈고, 탈착 면적은 Table 6에 나타내었다.

프로필렌의 경우, H-ZSM-5(80)-HT600에 대하여 탈착 면적이 17.7로 가장 크게 나타났으며, H-ZSM-5(23)-HT600에서는 5.5의 탈착 면적을 나타냈다. 하지만 H-ZSM-5(280)-HT600에서는 탈착 면적이 0으로 나타났다. 프로필렌 흡착 및 탈착 물질로는 H-ZSM-5(80)-HT600이 적절하다.

부탄의 경우, H-ZSM-5(80)-HT600에 대하여 탈착 면적이 14.7로 가장 크며, H-ZSM-5(23)-HT600에서는 탈착 면적이 3.9로 나타났다. H-ZSM-5(280)-HT600에서는 탈착 면적이 0으로 나타났다. 부탄의 흡착 및 탈착 물질로는 H-ZSM-5(80)-HT600이 적절하다.

톨루엔의 경우, H-ZSM-5(23)-HT600에 대해 탈착 면적이 4.3, H-ZSM-5(80)-HT600에서는 3.5, H-ZSM-5(280)-HT600에서는 0을 나타냈다. H-ZSM-5-HT600은 톨루엔 흡착 및 탈착 물질로 적합하지 않다.

H-ZSM-5-HT600은 실리카-알루미나 비가 80인 경우 프로필렌과 부탄의 흡착 및 탈착 물질로 적합하다.

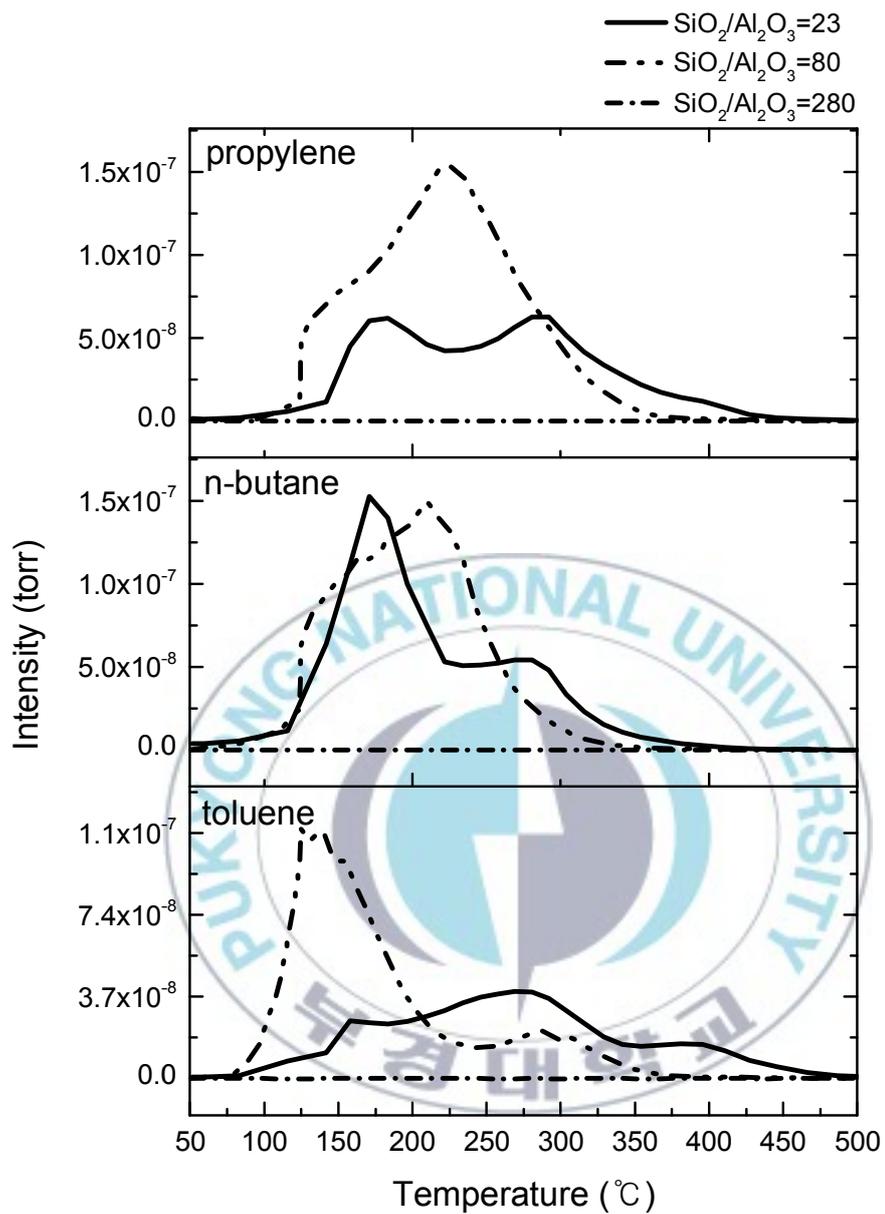


Figure 13. TPD profiles of H-ZSM-5 with different ratios of SiO₂/Al₂O₃ under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 6. Desorption area of H-ZSM-5 with different ratios of
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ under hydrothermal treatment at 600 °C

($\times 10^{-6}$)

Hydrocarbon	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio		
	23	80	280
propylene	5.5	17.7	0
n-butane	3.9	14.7	0
toluene	4.3	3.5	0

1.5. M-BEA-HT600의 흡착 및 탈착 성능

BEA는 ZSM-5와 탄화수소 흡착 및 탈착 성능을 비교하기 위해 선정된 물질이다. M-ZSM-5의 결과로 실리카-알루미나 비가 낮을수록 탄화수소 흡착 및 탈착 성능이 우수하다는 것을 알게 되었다. 따라서 BEA는 실리카-알루미나 비를 25로 고정하였고, ZSM-5와 마찬가지로 란타넘, 칼륨, 은으로 이온 교환하여 흡착 및 탈착을 진행하였다.

각 탄화수소에 대한 탈착 곡선은 Figure 14에 나타냈고, 탈착 면적은 Table 7에 나타내었다.

프로필렌의 경우, La-BEA(25)-HT600이 13.4로 가장 큰 탈착 면적을 나타내고, H-BEA(25)-HT600이 10.9, Ag-BEA(25)-HT600은 5.9, K-BEA(25)-HT600은 0.3의 탈착 면적을 나타냈다.

부탄의 경우, La-BEA(25)-HT600이 15.3로 가장 큰 탈착 면적을 나타내고, H-BEA(25)-HT600이 13.3, Ag-BEA(25)-HT600은 7.6, K-BEA(25)-HT600은 0.3의 탈착 면적을 나타냈다.

톨루엔의 경우, K-BEA(25)-HT600이 16.1로 가장 큰 탈착 면적을 나타내고, La, Ag, H에 대한 탈착 면적은 0에 가깝게 나타났다.

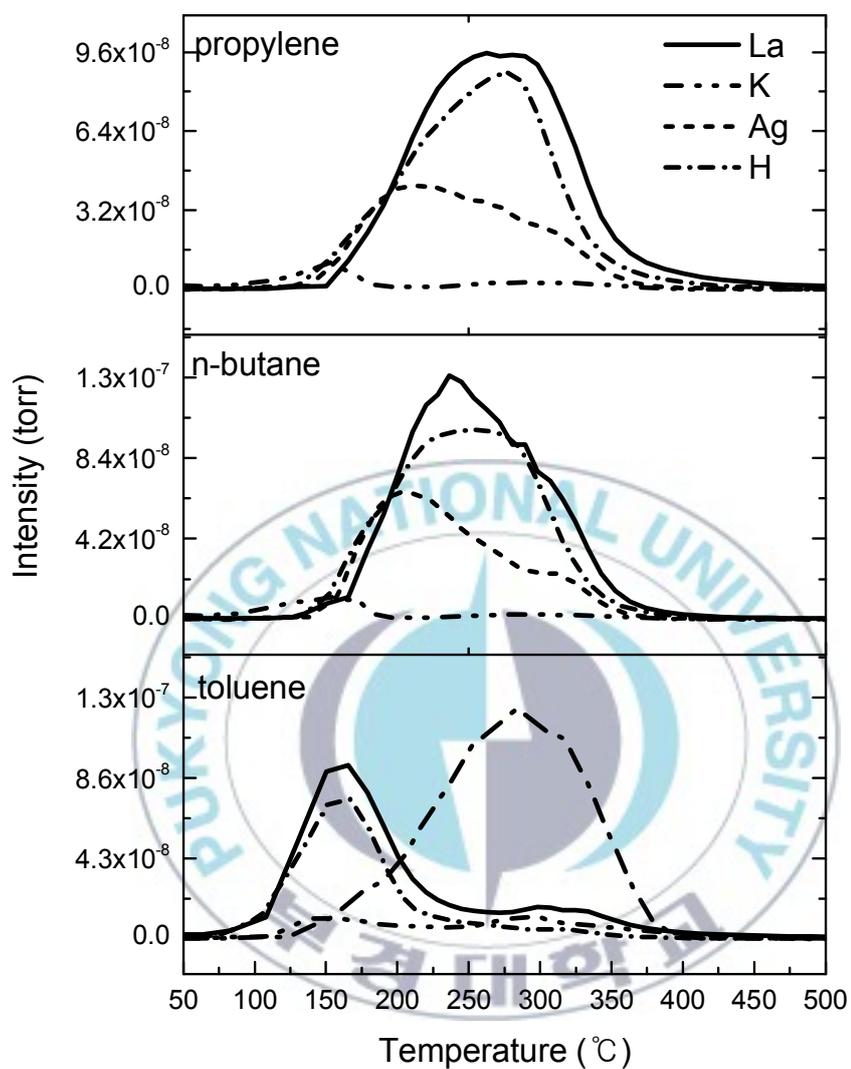


Figure 14. TPD profiles of BEA with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 7. Desorption area of BEA with different ratios of SiO₂/Al₂O₃ under hydrothermal treatment at 600 °C

(× 10⁻⁶)

Hydrocarbon	Metal			
	La	K	Ag	H
propylene	13.4	0.3	5.9	10.9
n-butane	15.3	0.3	7.6	13.3
toluene	0	16.1	1.5	0

1.6. 흡착제의 수열 안정성 평가

실리카-알루미나 비에 따른 M-ZSM-5와 M-BEA는 800 °C 수열 처리에 대한 안정성을 확인해보고자 한다. 수열 안정성 평가는 탄화수소 흡착 및 탈착 성능을 HT600과 HT800에 대해 200 °C 이상에서의 탈착 면적 비교함으로써 이루어졌다. 프로필렌, 부탄, 톨루엔의 흡착 및 탈착 성능이 하나의 흡착제로 만족할 수 없기 때문에, 각 탄화수소에 대해 수열안정성을 평가하였다.

각 탄화수소에 대한 탈착 면적은 ZSM-5의 경우 Table 8, BEA의 경우 Table 9에 나타냈다.

프로필렌의 경우, La-ZSM-5(23)-HT800은 탈착 면적이 10.4로써 이는 HT600의 92% 탈착 면적을 보여준다. 하지만 다른 흡착제들은 프로필렌에 대한 탈착 면적이 급격히 감소함을 보인다. M-BEA에서도 800 °C 수열처리에 대해 탈착 면적이 급격히 감소하였다.

부탄의 경우, 모든 흡착제에 대한 탈착 면적이 급격히 감소하였다.

톨루엔의 경우, K-ZSM-5(80)-HT800은 탈착 면적이 9.9로써 HT600의 62% 탈착 면적을 보여준다. Ag-ZSM-5(80)-HT800에서는 탈착 면적이 6.3으로써 이는 HT600의 64%의 탈착 면적을 보여준다. K-BEA(25)-HT800은 탈착 면적이 6.2로써 HT600의 39%의 탈착 면적을 나타냈다.

종합적으로 프로필렌에 대해 최적화된 흡착제는 La-ZSM-5(23) 이고, 톨루엔에 대해 최적화된 흡착제는 K-ZSM-5(80)으로 나타났다.

Table 8. Desorption area of ZSM-5 with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions

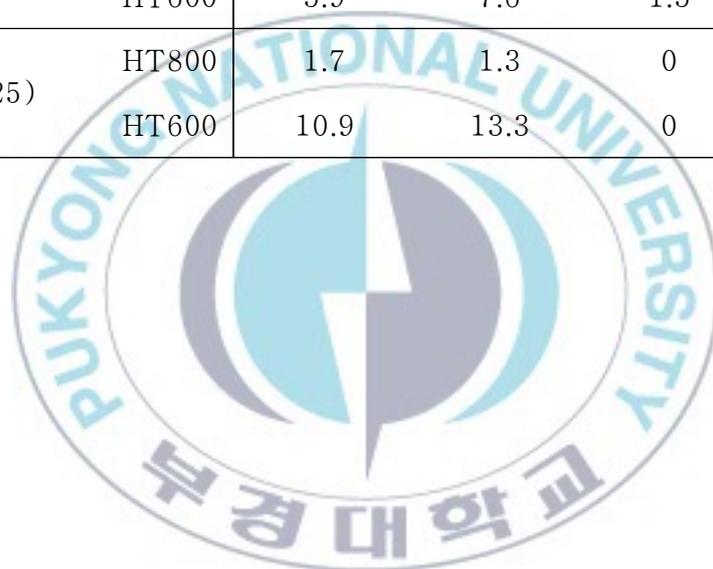
($\times 10^{-6}$)

Sample		propylene	n-butane	toluene
La-ZSM-5(23)	HT800	10.4	4.8	0
	HT600	11.3	12.9	20.8
La-ZSM-5(80)	HT800	3.5	0.5	0
	HT600	17.6	11.8	1.8
K-ZSM-5(23)	HT800	0	0	0.7
	HT600	0	0	14.8
K-ZSM-5(80)	HT800	0	0	9.9
	HT600	0.4	0.4	15.9
Ag-ZSM-5(23)	HT800	7.0	2.0	3.0
	HT600	11.5	13.6	1.2
Ag-ZSM-5(80)	HT800	4.3	0	6.3
	HT600	6.0	0	9.9
H-ZSM-5(23)	HT800	1.8	0.7	0
	HT600	5.5	3.9	4.3
H-ZSM-5(80)	HT800	3.5	0.8	0
	HT600	17.7	14.0	3.5

Table 9. Desorption area of BEA with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions

($\times 10^{-6}$)

Sample		propylene	n-butane	toluene
La-BEA(25)	HT800	1.7	0.8	0
	HT600	12.1	13.7	0
K-BEA(25)	HT800	0.3	0.3	6.2
	HT600	0.3	0.3	16.1
Ag-BEA(25)	HT800	0	0	3.1
	HT600	5.9	7.6	1.5
H-BEA(25)	HT800	1.7	1.3	0
	HT600	10.9	13.3	0



2. 특성 분석

2.1. XRD 분석

흡착제의 결정성 및 금속 산화물의 존재 유무를 확인하기 위해 X-ray diffraction 분석(XRD)을 실시하였다. 흡착제는 금속 이온 교환된 ZSM-5(23)를 선정하여 분석하였다. 그 결과는 Figure 15에 나타냈다. 금속 이온 교환된 ZSM-5는 H-ZSM-5의 2θ 값인 7.94, 8.83, 23.07, 23.25, 23.65, 23.89, 24.39와 비교하였으며, 그 결과 2θ 값이 변하지 않는 것을 확인하였다. 그리고 금속 산화물의 피크가 나타나지 않았다.

800℃ 수열 처리에 대한 구조적 안정성을 확인해본 결과로 금속 이온 교환된 ZSM-5-HT800은 HT600과 비교 시 2θ 의 변화가 나타나지 않았다. 즉, 800℃, 10 v/v% 수분 분위기에서 M-ZSM-5의 구조가 무너지지 않는다. 하지만 탄화수소 흡, 탈착 성능이 800℃ 수열 처리 후 급격히 감소하는데, 이는 ZSM-5의 구조가 무너지지 않지만 구조 속의 알루미늄이 빠져나간 것으로 보인다.

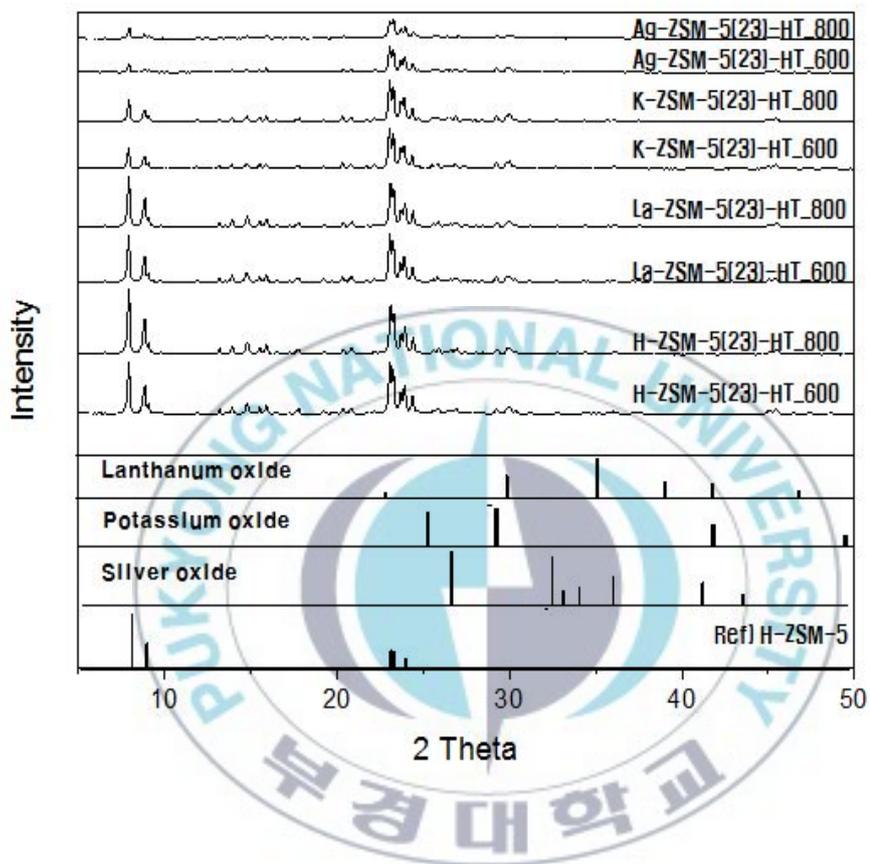


Figure 15. XRD patterns of ZSM-5 with different ion-exchanged metals and hydrothermal treatment conditions.

2.2. NH₃ TPD 분석

금속 이온 교환에 따른 ZSM-5의 산점의 양 및 산의 세기를 확인하기 위해 암모니아 승온 탈착 분석을 실시하였다. 또한 흡착제에 대한 탄화수소 흡착 및 탈착 성능이 산점의 양 및 산의 세기에 미치는 영향을 확인하고자 하였다. 여기서 암모니아 승온 탈착 그래프는 Figure 16에 나타내고, Table 10에는 탈착 온도와 면적을 나타내었다.

우선 M-ZSM-5-HT600의 산점의 양과 세기를 살펴 보면, 전체 산점의 양은 암모니아 탈착면적을 보아 Ag-ZSM-5(23)-HT600이 159로 가장 크게 나타났다. 다음으로 La-ZSM-5(23)-HT600이 99의 탈착 면적을 보였으며, H-ZSM-5(23)-HT600은 57로 나타났다. K-ZSM-5(23)-HT600는 탈착 면적이 7로 가장 적은 산점의 양을 나타냈다. 산점의 양과 탄화수소 탈착량을 비교해 볼 때, 암모니아 승온 탈착의 결과 Ag-ZSM-5(23)-HT600이 가장 많은 탈착량을 보였지만, 탄화수소 탈착량은 Ag-ZSM-5(23)-HT600 이 낮은 면적을 나타냈다.

산점의 세기 또한 Ag-ZSM-5(23)-HT600이 535 °C에서 55라는 큰 면적이 나타났다. Ag-ZSM-5(23)-HT600의 다중 탄화수소 흡, 탈착 성능 분석에서는 프로필렌의 탈착 온도가 400 °C 부근에서 일어났다. 이는 산의 세기와 프로필렌의 탈착 온도가 연관성이 있음을 나타낸다. 그리고 이 현상은 K 이온 교환에서 확인된다. K-ZSM-5(23)-HT600는 오직 221 °C에서 7의 면적을 갖는다. 다중 탄화수소 흡, 탈착 성능과 비교해 볼 때, K-ZSM-5(23)-HT600는 프로필렌과 부탄의 탈착 온도가 200 °C 미만에서 일어났다. 이는 산의 세기가 프로필렌과 부탄의 흡, 탈착 성능에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

산점의 양과 세기를 종합해볼 때, 산점의 세기가 강하면 프로필렌의 흡착세기가 증가하여, 탈착 면적이 증가함을 알 수 있지만, Ag-ZSM-5(23)-HT600

의 경우에 산 세기가 너무 강하면 탈착이 어려워지는 것을 알 수 있다. 따라서 La-ZSM-5의 산점의 양과 세기가 프로필렌의 흡착 및 탈착하기에 적당하다고 판단된다.

이를 바탕으로 프로필렌과 부탄 흡, 탈착 성능은 산점의 양과 세기에 밀접한 연관성이 있음을 알 수 있다. 하지만 톨루엔 흡착 및 탈착 성능에 있어서는 산점과는 연관성이 적다.



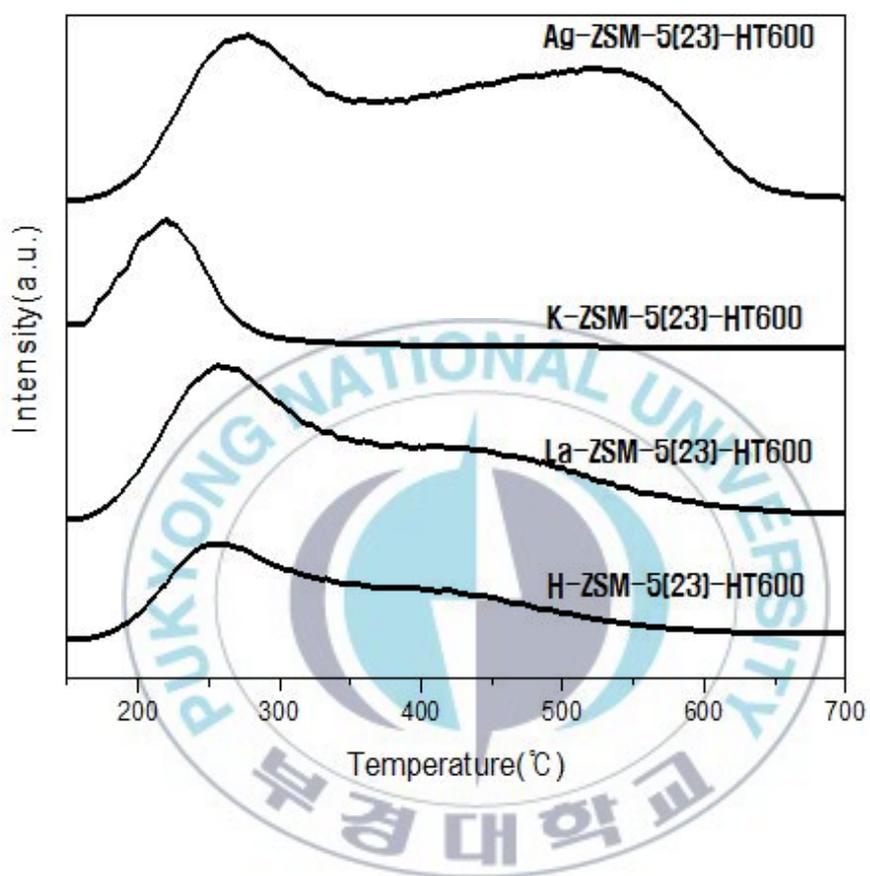


Figure 16. NH₃ TPD profiles of ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 10. NH₃ Desorption area for ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C

Sample		Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Total
Ag-ZSM-5(23)-HT600	Temp.(°C)	276	381	447	535	
	Peak area	62	21	21	55	159
K-ZSM-5(23)-HT600	Temp.(°C)	221				
	Peak area	7				7
La-ZSM-5(23)-HT600	Temp.(°C)	263	384	447		
	Peak area	47	16	36		99
H-ZSM-5(23)-HT600	Temp.(°C)	254	320	387	475	
	Peak area	25	6	18	8	57

(× 10⁻⁶)

2.3. Thermogravity 분석

금속 이온 교환된 ZSM-5의 흡착량을 정량화하기 위해 Thermogravity 분석(TG)을 실시하였다. 흡착제는 M-ZSM-5(23)-HT600를 선정했다. 온도에 대한 질량 감소율 그래프를 Figure 17에 나타냈고, Table 11에 정량화하였다. 하지만 TG 분석은 각 탄화수소 종류별 흡착량은 구할 수 없고, 전체 탄화수소의 흡착량 만을 나타내는 단점이 있다.

TG 분석은 3가지 온도 구간으로 나누었다. A 구간은 50~200 °C로 물리 흡착된 탄화수소와 수분을 탈착하는 구간이고, B 구간은 200~500 °C로 탄화수소 흡, 탈착 성능을 평가할 때 최종 온도이다. C 구간은 500~800 °C로 코킹된 탄화수소를 탈착하는 구간이다. 즉, 본 실험에서 원하는 탄화수소 탈착 온도 구간은 B와 C 이다.

TG 분석 결과, La, K, Ag 및 H-ZSM-5는 C 구간을 통해 코킹된 양은 적은 것으로 판단된다. 수분과 물리 흡착된 A구간을 통해 La-ZSM-5(23)-HT600이 3.9 wt%, K-ZSM-5(23)-HT600이 3.0 wt%, Ag-ZSM-5(23)-HT600이 1.0 wt%, H-ZSM-5(23)-HT600이 3.2 wt% 만큼 질량 감소를 나타냈다. 탄화수소 탈착 구간인 B와 C 구간의 합을 통해 질량 감소율을 살펴보면, La-ZSM-5(23)-HT600이 4.5 wt%로 가장 많이 감소하였고, Ag-ZSM-5(23)-HT600이 3.2 wt%, K-ZSM-5(23)-HT600이 1.9 wt%, H-ZSM-5(23)-HT600이 1.3 wt%의 질량 감소율을 나타냈다. 여기서 La-ZSM-5(23)-HT600가 가장 많은 탄화수소 흡착량을 가지는 것을 알 수 있다.

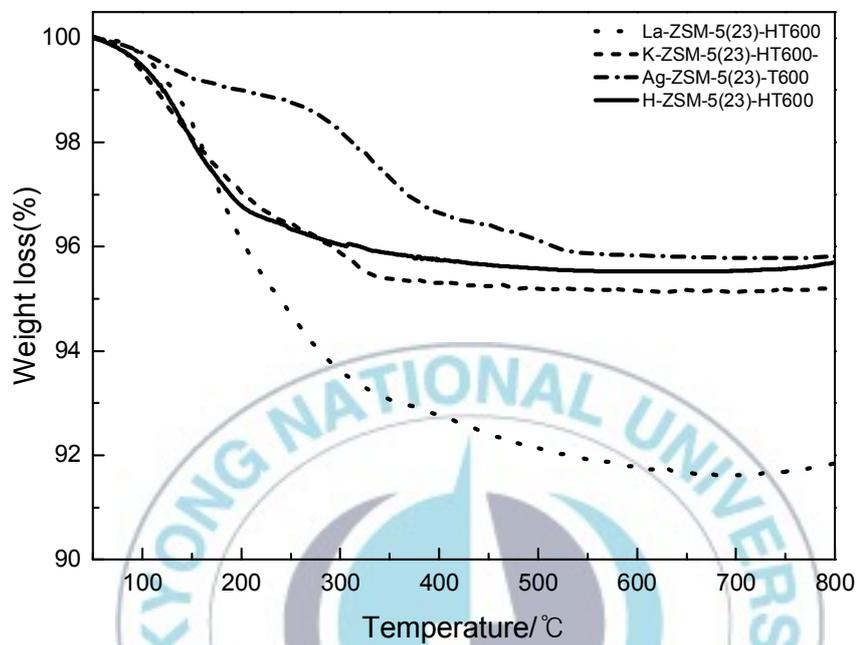


Figure 17. TGA curves of ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C.

Table 11. TGA curves of ZSM-5 with different ion-exchanged metals under hydrothermal treatment at 600 °C

Sample	Temperature period		
	A	B	C
	(50~200°C)	(200~500°C)	(500~800°C)
La-ZSM-5(23) -HT600	3.9	4.0	0.5
K-ZSM-5(23) -HT600	3.0	1.9	0
Ag-ZSM-5(23) -HT600	1.0	2.9	0.3
H-ZSM-5(23) -HT600	3.2	1.2	0.1

2.4. 미량 원소 정량 분석

최적화된 M-ZSM-5에 대해 금속의 함량을 알기 위해 미량 원소 정량 분석(Inductively coupled plasma, ICP)을 실시하였다. 분석을 실시한 흡착제는 La-ZSM-5(23)-HT600, K-ZSM-5(80)-HT600과 La-ZSM-5(23)-HT800, K-ZSM-5(80)-HT800이다. ICP 분석 결과는 Table 12에 나타냈다.

La-ZSM-5(23)-HT600은 란타넘 함유량이 1.14 wt% 이며, 란타넘-알루미나 비는 0.07로 나타났다. La-ZSM-5(23)-HT600은 란타넘 함유량이 0.55 wt%, 란타넘-알루미나 비는 0.04로 나타났다. 800 °C 수열 처리에 대해 란타넘 량이 감소하였다. 하지만 800 °C 수열 처리에도 실리카-알루미늄 비가 24.32로 변하지 않는 것을 확인하였다.

K-ZSM-5(80)-HT600과 K-ZSM-5(80)-HT800은 칼륨 함유량이 평균 1.43 wt%으로 비견하게 나타났으며, 칼륨-알루미나 비는 1에 가깝게 나타났다. 그리고 실리카-알루미나 비는 수열 처리에 있어서도 변함이 없다.

최적화된 흡착제인 La-ZSM-5(23)의 란타넘 함유량은 1.14 wt%이며, K-ZSM-5(80)는 1.44 wt%이다.

Table 12. Results of ICP analysis

Sample	Loading (wt%)				Amount (mmol)				Ratio	
	La	K	Si	Al	La	K	Si	Al	Si/Al ₂	M/Al
La-ZSM-5(23)-HT600	1.14			3.02	0.08			1.12		0.07
La-ZSM-5(23)-HT800	0.55		41.90	3.31	0.04		14.92	1.23	24.32	0.04
K-ZSM-5(80)-HT600		1.42		1.00		0.36		0.37		0.97
K-ZSM-5(80)-HT800		1.44	43.10	1.01		0.37	15.35	0.37	81.99	1.00

3. 고찰

La-ZSM-5(23)는 수열 처리에 대한 안정성을 유지할 수 있으며, 프로필렌에 대한 흡착 및 탈착 성능이 다른 흡착제에 비해 우수하게 나타났다. 앞서 이론에 말한 바와 같이 프로필렌은 브뢴스테드 산에 의해 강하게 흡착한다고 밝혔다. 란타넘 이온의 영향으로 프로필렌의 흡착 및 탈착 성능을 개선할 수 있는 이유는 란타넘이 수화물 형태로 이온 교환되었기 때문이다[8, 34]. Figure 18에서와 같이 란타넘은 수용액 상태에서 $[La(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^{(3-x)+}$ 으로 존재한다. 따라서 브뢴스테드 산으로써 작용할 수 있는 H^+ 를 가지고 있기 때문에 프로필렌에 대한 흡착 및 탈착 성능을 개선할 수 있다[8, 34]. 이는 암모니아 승온 탈착 실험에서도 관찰되는데 La-ZSM-5(23)-HT600에서 암모니아가 400 °C 탈착되는데, 이 흡착 세기가 강한 이 흡착점을 브뢴스테드 산이라 할 수 있다[35]. 란타넘에 의한 수열 안정성이 유지되는 것은 란타넘 산화물의 출현으로 인해 알루미늄과 인접 산소와의 결합 길이와 결합 각도가 감소됨으로 인해 결합 세기가 증가되었기 때문이다[34].

K-ZSM-5(80)도 수열 처리에 대한 안정성을 유지할 수 있으며, 톨루엔에 대한 흡착 및 탈착 성능이 다른 흡착제에 비해 우수하였다. Figure 19와 같이 알칼리 금속은 방향족 탄화수소에 대한 흡착 성능을 개선할 수 있다고 밝힌 바 있다[13, 14]. 톨루엔이 가지고 있는 벤젠고리는 전기적으로 음성을 띄므로 양이온 성질을 가진 K에 의해 강한 결합을 하게 되므로, K를 통해 톨루엔의 흡착 및 탈착 성능을 개선할 수 있다. 하지만 알칼리 금속에 있어서도 원소의 분자량 및 제올라이트 내 함유량을 고려하여야 한다. 그 이유는 1가 양이온을 가지는 알칼리 금속은 제올라이트 세공 내로 확산되어 이온 교환될 때, 많은 양이 이온 교환됨에 따라 세공을 막는 현상이 발생하기도 한다. 또한 분자량이 큰 알칼리 금속을 이온 교환 했을 때도 세공을 막는 현상이 발생하기 때문이

다. 선행 연구에서 나트륨 이온의 영향으로 톨루엔의 흡착 및 탈착 성능은 개선되기는 하지만 수열 안정성이 낮게 나타났다. 그리고 리튬에 있어서는 톨루엔이 저온에서 많이 탈착 되는 현상을 확인하였다. K-ZSM-5(80)가 수열 안정성을 가지는 이유에 있어서는 높은 실리카-알루미나 비를 사용하였기 때문이다. 본 연구에서 K-ZSM-5(23)-HT600은 탈착 면적이 0에 가깝게 나타났기 때문이다. 실리카-알루미나 비가 높게 되면, 친수성 원소인 알루미늄의 양이 줄어들기 때문에 상대적으로 실리카의 양이 많다. 따라서 수분이 포함된 고온의 조건에서 실리카에 의해 제올라이트의 구조가 안정화된 것이다[8].



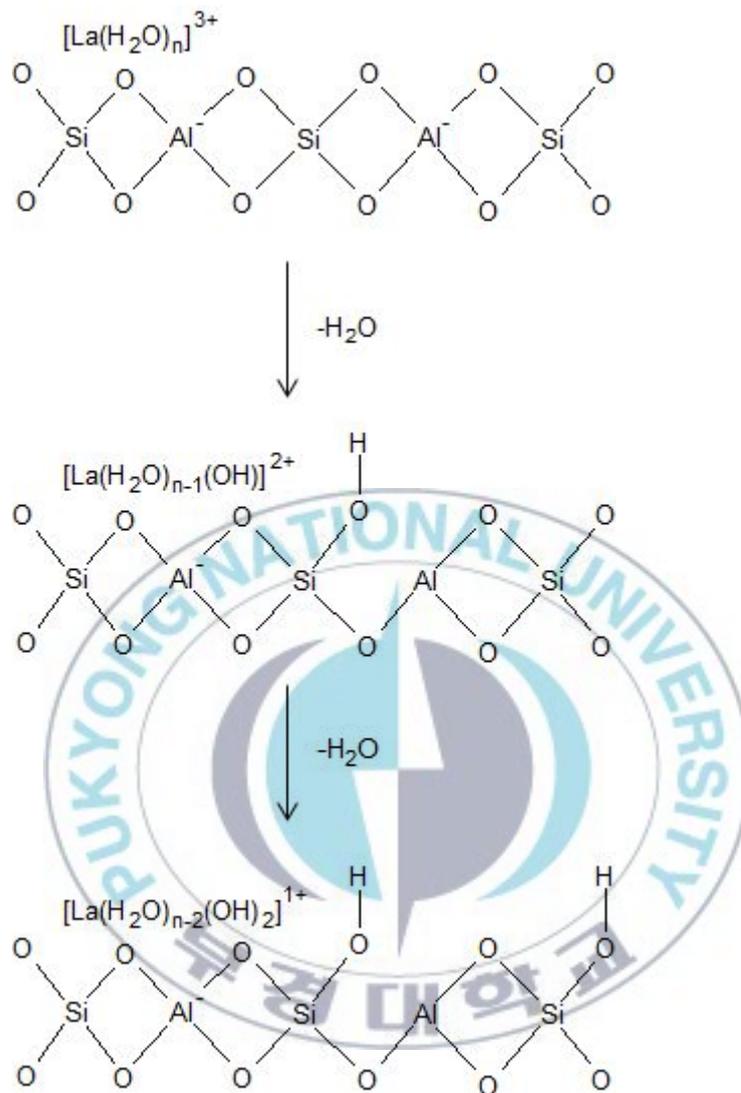


Figure 18. Lanthanum ion in solution.

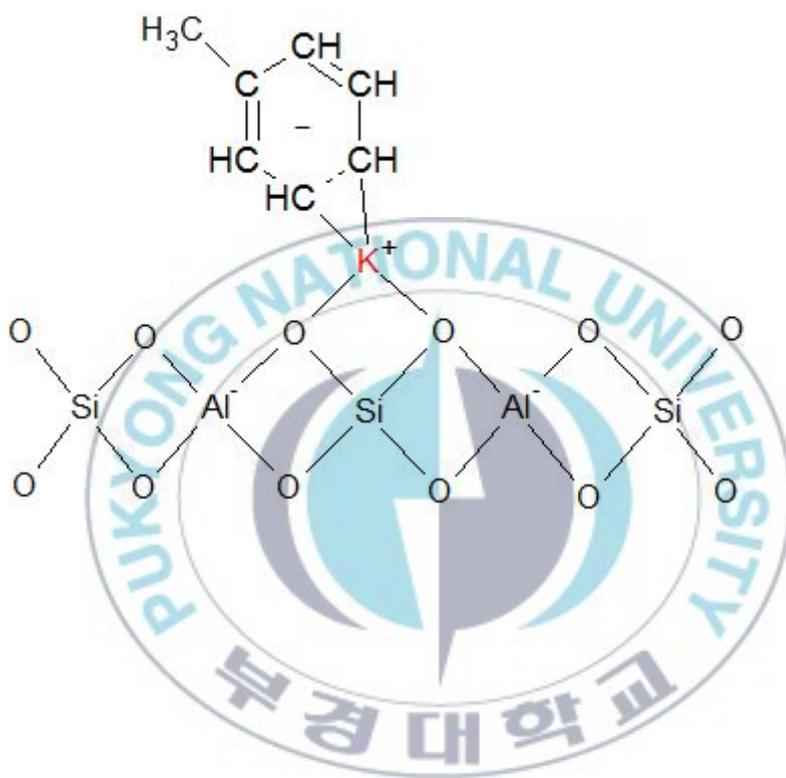


Figure 19. Model of toluene adsorption on K-zeolite.

IV. 결론

냉시동 구간에 적용하기 위한 탄화수소 트랩 물질을 개발하기 위해 제올라이트의 실리카-알루미나 비에 따른 란타넘, 칼륨, 은으로 이온 교환의 최적화를 실시하였다. 3종의 탄화수소인 프로필렌, 부탄, 톨루엔을 흡착 및 탈착함에 있어서, 한 흡착제에 대한 3종의 탄화수소 흡착 및 탈착은 어려운 것으로 판단된다. 엔진의 가열 조건인 800 °C 수열 처리를 고려하여, 각 탄화수소에 대한 우수 흡착제를 선정하였다.

(1) 프로필렌에 대한 흡착제는 1.17 wt% 함유된 La-ZSM-5(23)로써 600 °C 수열 처리에 대하여 프로필렌 탈착 면적이 11.3로 나타났으며, 800 °C 수열 처리에 대해 92% 탈착 면적을 유지하였다.

(2) 톨루엔에 대한 흡착제로는 칼륨이 1.44 wt% 함유된 K-ZSM-5(80)로써 600 °C 수열 처리에 대해 톨루엔 탈착 면적이 15.9를 나타내며, 800 °C 수열 처리에 대해 62% 탈착 면적을 유지하였다.

(3) 부탄 흡착에 대해 800 °C 수열 처리한 제올라이트는 흡착 및 탈착 성능을 유지하지 못하였다.

(4) 프로필렌과 톨루엔에 대한 흡착제는 La-ZSM-5(23), K-ZSM-5(80)은 800 °C 수열 처리에 대해 BEA(25)보다 뛰어난 성능을 나타냈다.

(5) 제올라이트 산점 세기 및 종류, 산점의 양은 탄화수소 흡착 및 탈착에 있어서 흡착점을 제공하기 때문에 매우 중요한 인자로 작용한다.

참고 문헌

- [1] Sanz, O., Delgado, J. J., Navarro, P., Arzamendi, G., Gandia, L. M. and Montes, M., "VOCs combustion catalysed by platinum supported on manganese octahedral molecular sieves," *Appl. Catal. B: Environ.*, **110**, 231-237 (2011).
- [2] I. Maupin, J. Mijoin, J. Barbier Jr., N. Bion, T. Belin and P. Magnoux, "Improved oxygen storage capacity on CeO₂/zeolite hybrid catalysts. Application to VOCs catalytic combustion," *Catal. Today*, **176**, 103-109 (2011).
- [3] <http://www.devocs.com/etc/data04.asp>.
- [4] http://www.compass.or.kr/know/eu_01_view.asp?idx=62&page=1
- [5] <http://techno-fandom.org/~hobbit/cars/training/prius02.html>.
- [6] Higashiyama, K., Nagayama T., Nagano, M. and Nakagawa, S. , "A catalyzed hydrocarbon trap using metal-impregnated zeolite for SULEV system," *SAE International*, 2003-01-0815 (2003).
- [7] Noda N., Takahashi, A. and Mizuno, H., "In-line hydrocarbon (HC) adsorber system for cold start emissions," *Society of Automotive Engineers*, 970266 (1997).
- [8] Seo, G., "제올라이트 첫걸음," 전남대학교 출판부, 2005.
- [9] Li, H., Shen, B., Wang, X. and Shen, S., "Thermal and hydrothermal stability of La-modified ETS-10 and its cracking ability," *Catal. Lett.*, **99**, 165-169 (2005).
- [10] Johannis, A. Z. P., Gerhard, D. P., Jeroen, A. B. and Saskia, B., "Hydrothermal stability of Fe-ZSM-5 and Fe-BEA prepared by wet ion-exchange for N₂O decomposition," *Appl. Catal. B: Environ.*, **71**, 16-22 (2007).
- [11] C. Busco, A. barbaglia, M. broyer, V. Bolis, G. M. F. and Ugliengo, P., "Charaterisation of lewis and broested acidic sites in H-MFI and H-BEA zeolites: a thermodynamic and ab initio study," *Thermochemica Acta*, **418**, 3-9 (2004).

- [12] Ivanov, A. V., Graham, G. W. and Shelef, M., "Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study," *Appl. Catal. B: Environ.* **21**, 243-258 (1999).
- [13] Ramiro, M. S., Eduardo, E. M., Pablo, B. and Alicia, V. B., "Experimental and theoretical studies about the adsorption of toluene on ZSM5 and mordenite zeolites modified with Cs," *Micro. Meso. Mater.*, **147**, 17-29 (2012).
- [14] Upendra, S. R., "The Use Na, Li, K cations for Modification of ZSM-5 Zeolite to Control Hydrocarbon Cold-Start Emission," Presented at the 9th International Congress on Catalysis and automotive Pollution Control, BNL-98040-2012-CP.
- [15] Liu, X., Jordan, K. L., Dmitrii, A. A. and Robert, J. F., "FT-IR spectroscopic studies of hydrocarbon trapping in Ag⁺-ZSM-5 for gasoline engines under cold-start conditions," *Appl. Catal. B: Environ.*, **35**, 125-136 (2001).
- [16] He, X., Huang X., Wang, Z. and Yan, Y., "The role of silver species on the hydrothermal stability of zeolite catalysts," *Micro. Meso. Mater.*, **142**, 398-403 (2011).
- [17] Ine's, T., Silvia, I., Pedro, P., Carlos, T., Joaquín, C. and Jesús, S., "Preparation and characterization of titanosilicate Ag-ETS-10 for propylene and propane adsorption," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4702-4709 (2007).
- [18] In, C. B., "A heat-resistant hydrocarbon trap catalyst and method for manufacturing it," KR Patent 0488855 (2003).
- [19] Park, J. H., Park, J. P., Ahn, H. A., Nam, I. S., Yeo, G. K., Ki, J. K. and Youn, Y. K., "Promising zeolite-type hydrocarbon trap catalyst by a knowledge-based combinatorial approach," *Micro. Meso. Mater.*, **117**, 178-184 (2009).
- [20] Davis, M. E., Okubo, T., "Molecular sieves for improved hydrocarbon traps," US Patent 7858059 (2010).

- [21] Elangovan, S.P., Ogura, M., Ernst, S., Hartmann, M., Supak, O, Davis, M. E. and Okubo, T., “A comparative study of zeolites SSZ-33 and MCM-68 for hydrocarbon trap applications,” *Micro. Meso. Mater.*, **96**, 210–215 (2006).
- [22] Ikeda and Kamikubo, “Device for the purification of exhaust gas” US patent 7820123 (2010).
- [23] Sobue, Imai, Oshikawa, Otsuki, Asanuma and Sugawara, “Exhaust purification device for internal combustion engine” EP patent 2508725 (2012).
- [24] SATOSHI, Y., “Adsorbent containing SUZ-4 zeolite for hydrocarbon in exhaust gas of automobile, and method for adsorption removal of hydrocarbon,” JP patent 062664 (2011).
- [25] Akira, T., Naomi, N., Takuya, H. and Yukinari, S., “System for exhaust gas purification” US Patent 6171557 (2001).
- [26] M. Navlani-García, B. Puértolas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, M. V. Navarro and T. García, “CuH-ZSM-5 as hydrocarbon trap under cold start conditions,” *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 5851–5857 (2013).
- [27] Czaplewski, K. F., Reitz, T. L., Kim, Y. J. and Snurr, R. Q., “One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps,” *Micro. Meso. Mater.*, **56**, 55-64 (2002).
- [28] Lopez, J.M., Navarro, M.V., Garcia, T., Murillo, R., Mastral, A. M., Varela-Gandia, F. J., Lozano-Castello, D., Bueno-Lopez, A. and Cazorla-Amoros, D., “Screening of different zeolites and silicoaluminophosphates for the retention of propene under cold start conditions,” *Micro. Meso. Mater.*, **130**, 239-247 (2010).
- [29] Hartford, R. W., Kojima, M., and O'Connor, C. T., “Lanthanum Ion Exchange on H-ZSM-5”, *Amer. Chem. Soc.*, **28**, 1748–1758 (1989).
- [30] Edward, F. T. L. and Lovat, V. C. R., “Effect of calcination o

- n location and valency of lanthanum ions in zeolite Y," *ZEOLITES*, **7**, 143–147 (1987).
- [31] Jiang, S., Huang, S., Qin, L., Tu, W., Zhu, J., Tian, H. and Wang, P., "Density functional theory study of relevant properties of lanthanum species and 1-butene activation over lanthanum modified zeolite," *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, **962**, 1–6 (2010)
- [32] Sch€ußler, F., Pidko E. A., Kolvenbach, R., Sievers, C., Hensen, E. J. M., Rutger, A. S. and Lercher, J. A., "Nature and location of cationic lanthanum species in high alumina containing faujasite type zeolites," *J. Phys. Chem. C*, **115**, 21763–21776 (2011).
- [33] Pue'rtolas, B., Lo'pez, J. M., Navarro, M. V., Garc'ia, T., Murillo, R., Mastral, A. M., Varela-Gandi'a, F. J. and Lozano-Castello', D., Bueno-Lo'pez, A. and Cazorla-Amoro's, D., "Abatement of hydrocarbons by acid ZSM-5 and BETA zeolites under cold-start conditions," *Adsorption*, **19**, 357–365 (2013)
- [34] Li, Y., Liu, H., Zhu, J., He, P., Wang, P. and Tian, H., "DFT study on the accommodation and role of La species in ZSM-5 zeolite," *Micro. Meso. Mater.*, **142**, 621–628 (2011).
- [35] Rodriguez-Gonza, L., Herme, F., Bertmer, M., Rodriguez-Castello, E., Jimenez-Lopez, A. and Simon, U., "The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and 27Al-MAS-NMR spectroscopy," *Appl. Catal. A: Gener.*, **328**, 174–182 (2007).