

초저유황유(ULSD) 생산을 위한 흡착제 제조 및 성능 연구

권준미, 이창하 *
 연세대학교 화학공학과
 (leech@yonsei.ac.kr*)

Novel Adsorbent for Production of Ultra Low Sulfur Diesel

Jun-Mi Kwon, Chang-Ha Lee *
 Department of chemical engineering, Yonsei University
 (leech@yonsei.ac.kr*)

서론

화석 연료에 함유되어 있는 황 화합물과 질소 화합물들은 공기 오염의 주된 원인이다. 전 세계적으로 정부의 규제가 강화됨에 따라, 정제소에서는 더욱 깨끗한 연료를 생산해 내야만 한다. 정부의 새로운 규제는 가솔린과 디젤유 안에 들어있는 황 화합물의 양을 줄이는 데에 초점이 맞추어져 있다. 미국정부는 2006년 6월까지 디젤 내의 황 화합물을 500에서 15ppmw로, 가솔린내의 황 화합물은 350에서 30ppmw로 줄이라는 규제를 내세웠다. 그리고 이 규제는 앞으로 점점 강화될 것이고, 유럽이나 일본 우리나라에서도 비슷한 법률이 점진적으로 시행될 예정이다[1].

심도탈황이 적용될 수 있는 또 다른 영역은 연료 전지이다. 가솔린은 그것의 높은 에너지 밀도와 저장의 용이성 그리고 안정성 등의 이유로 연료 전지의 이상적인 연료로 꼽히고 있다. 하지만, 작동 과정 중에 사용되는 촉매를 오염시키지 않기 위해서는 연료 내의 황 화합물의 농도가 0.1에서 0.2ppmw보다 낮아야 한다[1].

기존에 사용되어온 탈황 공정은 고온 고압의 조건에서 운전되어야 하며, 그 효율도 새로운 규제를 만족시키기에는 부족했다. 따라서 이번 연구에서 경질유 내의 황 화합물을 상온, 상압의 조건에서 선택적으로 제거하는 것에 관한 실험을 하였으며, 더불어 황 화합물보다 선택성이 더 높아 탈황공정 전에 우선적으로 제거되어야 하는 질소 화합물에 대한 흡착 실험도 수행되었다.

본론흡착제/흡착질/탈착용매

본 연구실에서는 경질유에 함유되어 있는 황 화합물 및 질소 화합물에 대하여 높은 선택성을 보이는 새로운 흡착제를 개발하였다. 이 흡착제는 실리카를 기초로 하여 합성되어 졌으며 YSP(Yonsei Sepa-Puri)-1라고 명명하였다. 또한 이 물질에 지르코니아(Zr) 금속 이온을 함유시킨 물질 그리고 은(Silver) 이온을 함유시킨 물질을 제조하여 차례로 YSP-2, YSP-3라고 이름을 붙였다.

흡착질은 두 종류의 light gas oil(LGO)로 각각 함유하고 있는 황 화합물과 질소 화합물의 양이 다르다. 정제하지 않은 LGO(untreated-LGO)는 질소 흡착의 거동을 보기 위한 흡착질로 쓰였으며 질소 화합물 190ppmw와 황 화합물 8200ppmw를 함유하고 있고, 정제된 LGO(treated-LGO)는 황 흡착의 거동을 보기 위한 흡착질이며 황 화합물 190ppmw와 질소

화합물 20ppmw 미만을 함유하고 있다. 각각의 LGO를 구성하는 물질은 세 종류(황 화합물, 질소 화합물, 산소화합물)로 분류되며, 대표적인 황 화합물로는 dimethylthiophene, 4-methyldibenzothiophene, 4,6-dimethylthiophene, 3C-dibenzothiophene이 있고, 질소 화합물로는 pyridines, tetrahydroquinolines, acridines, indoles, carbazoles, benzocarbazoles, 그리고 산소 화합물로는 phenols과 dibenzofuran이 있다[2]. 또한, 본 실험에서는 흡착제의 재생 능력을 확인하는 실험도 수행되었으며 탈착 시 MIBK(methyl isobutyl ketone)가 탈착 용매로 사용되었다.

흡착/탈착 실험

흡/탈착 평형실험을 위해서 배치(batch) 흡착 방법이 사용되었다. 10mL 바이알병에 약 100mg 가량의 종류가 다른 흡착제를 각각 집어넣고 150℃ 오븐에서 8시간 이상동안 활성화 시킨다. 그런 후 LGO를 10mL씩 실린지를 이용하여 집어넣는다. 바이알병에 뚜껑을 씌우고 일정한 온도에서 흔들어주면서 3일 이상 흡착시킨다. 흡착 평형에 도달한 샘플은 LGO를 빼낸 뒤 탈착 용매를 이용하여 흡착제를 재생시킨다. 또한 흡착 실험과 같은 방법으로 다시 LGO를 주입하여 재흡착 평형 실험을 수행했다. 각각의 실험에서 얻어진 용액의 총 황 화합물과 질소 화합물의 양은 N-S 분석기(Antek 9000series)를 이용해 분석하였다.

결과 및 토론

합성된 물질의 입자 크기, 입자 형태 그리고 입자 크기의 분포를 분석하기 위해 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope)이 사용되었다. 세 종류 모든 입자의 크기는 1.5에서 5 μ m 사이의 범위에 존재하며, 대부분의 입자는 약간의 뭉쳐있는 형태가 보이면서 거의 구의 형태로 존재한다. 또한 Fig.1에서 보이는 바와 같이 세 종류의 입자 사이에 뚜렷한 차이는 없다. 은이나 지르코니아와 같은 금속이온이 입자의 형태나 크기에는 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.[Fig.1]

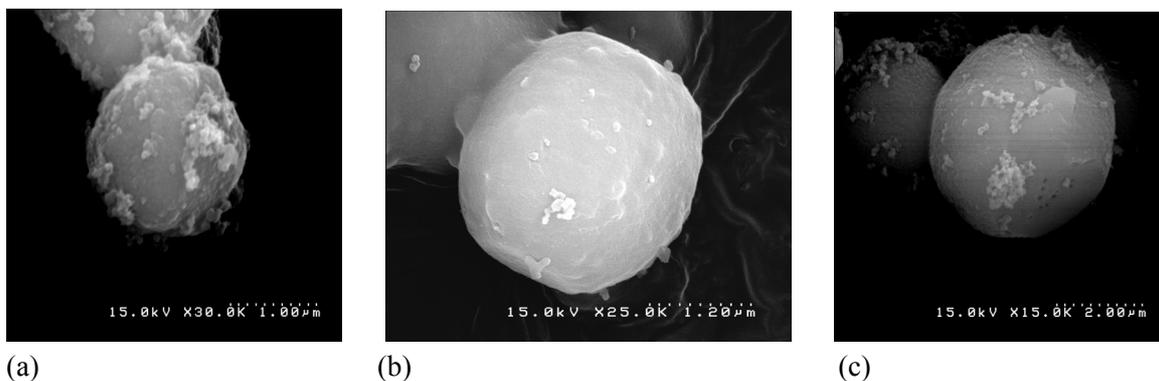


Fig.1. (a) Scanning electron micrograph of YSP-1; (b) Scanning electron micrograph of YSP-2; (c) Scanning electron micrograph of YSP-3

Fig.2에는 X선 회절 분석기(XRD)를 이용하여 흡착제의 구조를 분석한 결과가 나타나있다. (a)는 지르코니아 이온을 함유한 흡착제에 대한 분석이고, (b)는 흡착제의 온도에 대한 안정성을 확인하기 위해 같은 입자를 물에 집어넣어 100℃까지 끓인 후 건조시켜 얻어진 물질을 분석한 것이다. 일반적으로 촉매 및 흡착제로 많이 쓰이는 중 기공 입자들(mesoporous materials)은 온도에 대한 안정성이 떨어진다. 특히 수분을 접한 상태에서는 그 안정성이 현저하게 떨어진다[4]. 하지만 그래프에서 보여주는 바와 같이 본 연구실에서 개발된 흡착제는 비교적 온도에 대한 안정성이 높다.

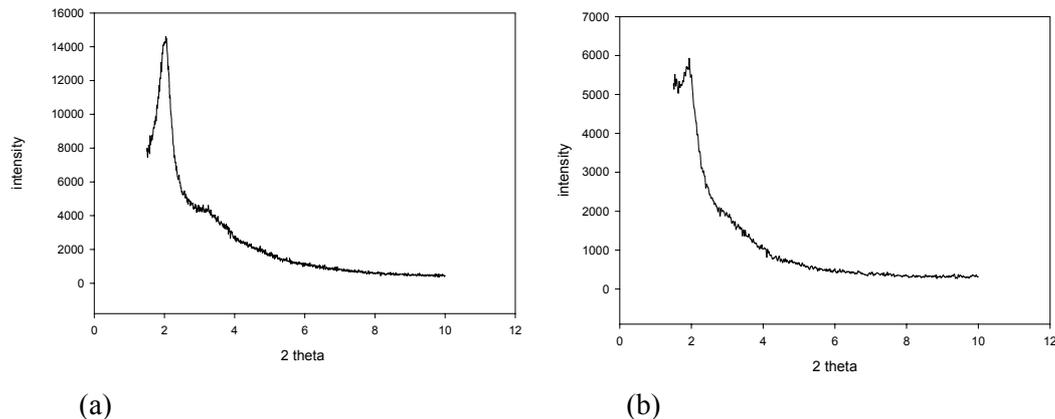


Fig.2. (a) Powder XRD patterns of YSP-2; (b) Powder XRD patterns of YSP-2 after boiling in water

새로운 흡착제 YSP에 대한 흡착 및 재 흡착 능력 확인 실험에 대한 결과가 아래 Fig.3에 나타나 있다. Untreated LGO에서 질소 화합물의 경우 세 가지 흡착제의 흡착 능력은 거의 비슷하다. 재 흡착된 양을 비교해 보면, YSP-1, YSP-2, YSP-3의 순서로 성능이 좋고 그 순서는 흡착 실험에서의 성능의 순서와 같다. 이로 미루어 볼 때, 질소 화합물의 경우 흡착제에 함유된 금속이 흡착 성능에 크게 영향을 끼치지 않는다는 사실을 알 수 있다.[Fig.3(a)] 하지만 treated LGO에서의 황 화합물의 흡착 실험에서는 앞의 결과와 다른 양상을 보인다. 금속을 함유한 흡착제 YSP-2와 YSP-3가 YSP-1에 비해 더 높은 흡착 성능을 나타내며, 지르코니아 보다는 은 금속이온을 함유한 흡착제가 더 좋은 성능을 보인다. 반면에 재 흡착 성능을 비교해 보면 YSP-1이 가장 높은 성능을 보여준다.[Fig.3(b)]

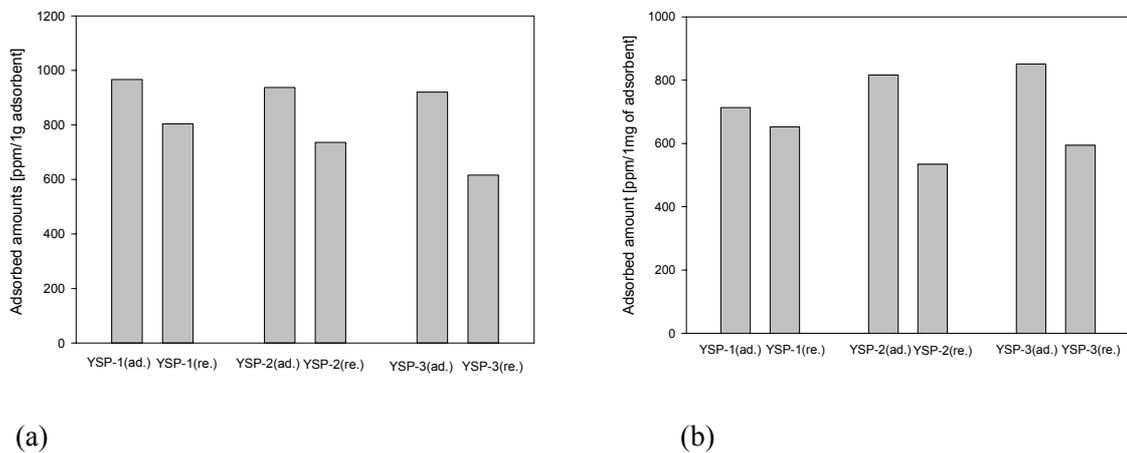


Fig.3. (a) Nitrogen compounds adsorption and re-adsorption ability of new adsorbents in untreated LGO; (b) Sulfur compounds adsorption and re-adsorption ability of new adsorbents in treated LGO; ad : adsorption , re : re-adsorption

Fig.4에서는 본 연구실에서 제조된 흡착제와 R.T. Yang에 의해 개발된 흡착제의 성능을 비교하여 보았다. R.T. Yang은 이온교환 방법을 이용하여 은 또는 구리 같은 금속이온을 제올라이트(zeolites)와 결합시켰다.[1,3] 그 결과, 이렇게 만들어진 물질들이 기존의 다른 연구실에서 초저유황유 생산을 위해 제조했던 물질들에 비해 월등히 높은 성능을 가진

흡착제임이 확인되었다. 또한, 그 결과를 환산하여 YSP-1의 성능과 비교해 볼 때, YSP-1이 질소 화합물 흡착의 경우 약 2.6배, 황 화합물의 경우 약 1.6배가량 성능이 좋은 것으로 나타났다.

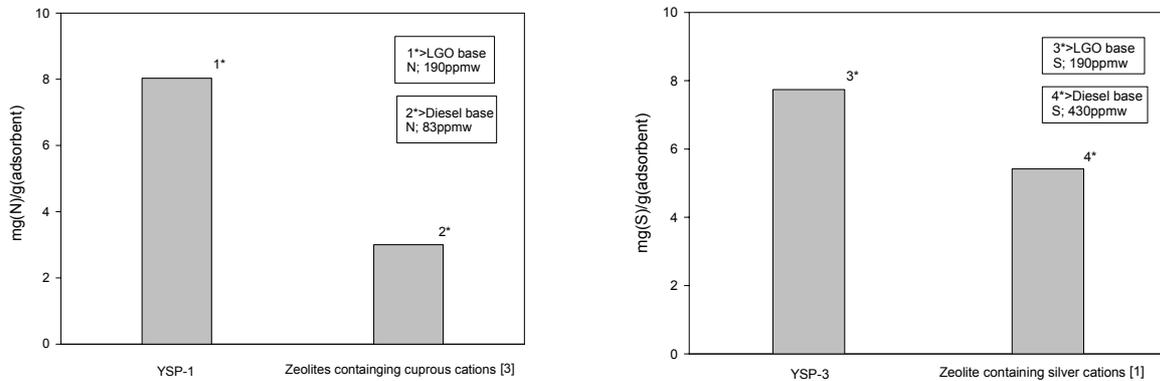


Fig.4. Comparison of adsorbed amount

결론

화석연료의 탈황/탈질은 액상 동력원의 연료 전지 자동차에서 매우 중요한 요소이다. 이러한 이유로, 본 연구에서는 상온, 상압에서 흡착을 이용해 경질유 내의 황이나 질소 화합물을 제거해 내기 위한 흡착제를 개발하였고, 그것들의 흡착과 재생, 재 흡착 성능을 기존의 연구와 비교해 보았다. 현재까지 가장 좋은 성능을 나타내고 있는 R.T. Yang 연구팀에서 개발한 이온교환을 통해 금속을 함유시킨 제올라이트와의 성능비교에서 흡착질이 같지 않았기 때문에(R.T. Yang은 황 화합물 430ppmw, 질소화합물 83ppmw를 함유한 Diesel을 사용) 직접 비교가 정확하지는 않지만, 환산을 통한 대략적인 성능비교에서 본 연구실에서 개발한 흡착제의 성능이 더 우수했다. 따라서 이 흡착제가 초저유황유(ULSD)를 생산에 적용에 효율적일 것이라 예상된다.

참고문헌

1. Arturo J. Hernandez-Maldonado, Frances H. Yang and Ralph T. Yang, "Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions", *SCIENCE*, **301(5629)**, 79-81(2003)
2. Bae, Y.-S., Kim, M.-B., Lee, H.-J., Ryu, J.-W. and Lee, C.-H., "Adsorptive denitrogenation of light gas oil by silica-zirconia cogel", *AIChE J.* **52(2)**, 510-521(2006)
3. Arturo J. Hernandez-Maldonado and Ralph T. Yang, "Denitrogenation of transportation fuels of zeolites at ambient temperature and pressure", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43(8)**, 1004-1006(2004)
4. N. King, S.G.Kararian, K.L.A. Chan, D.Bruce and H. Jervis, "Water vapour-induced mesoporous structure collapse observed by VGI and FT-IR spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, **35**, 225-231(2004)