

WO_x/SBA-15 촉매와 과산화수소를 이용한 선박용 경유의 산화 탈황 연구

오현우 · 김지만* · 허광선** · 우희철†

부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365
*성균관대학교 화학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
**경남정보대학교 신소재응용화학과
47011 부산광역시 사상구 주례로 45

(2017년 3월 28일 접수, 2017년 5월 13일 수정본 접수, 2017년 5월 22일 채택)

Oxidative Desulfurization of Marine Diesel Using WO_x/SBA-15 Catalyst and Hydrogen Peroxide

Hyeonwoo Oh, Ji Man Kim*, Kwang-Sun Huh** and Hee Chul Woo†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea
*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi, 16419, Korea
**Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Kyungnam College of Information & Technology,
45, Jurye-ro, Sasang-gu, Busan, 47011, Korea

(Received 28 March 2017; Received in revised form 13 May 2017; accepted 22 May 2017)

요 약

선박용 경유(황 농도 약 230 ppmw)의 황화합물 제거를 위해 산화텅스텐(WO_x)을 실리카로 이루어진 다공성 물질인 SBA-15에 담지한 산화 촉매를 제조하였으며 산화제로 과산화수소를 이용한 산화공정과 추출 용매로 아세토니트릴을 이용한 추출공정을 통해 촉매의 산화능을 확인하였다. XRD 및 XRF, XPS 분석과 BET 이론을 통해 제조한 촉매의 물리적 특성에 대해 조사하였다. 담지된 WO_x는 삼산화텅스텐(WO₃)으로 존재하였으며 실제 담지율이 약 10 wt% 부근일 때 단일층을 형성하는 것으로 판단된다. 제조한 촉매의 산화능을 확인한 결과, 0.1 g의 13 wt% WO_x/SBA-15 촉매와 과산화수소(산소/황 몰 비=10)를 도입하여 90 °C에서 3시간 동안 반응이 이루어졌을 때 76.3%의 가장 높은 황 제거율을 나타냈다. 연속반응 비교 실험을 통해 1회의 산화반응으로 황 화합물의 산화가 충분히 일어났음을 확인하였다. 또한 5회의 추출공정을 통해 최대 94.4%의 황 제거율을 나타냈다.

Abstract – In this work, tungsten oxide (WO_x) supported on SBA-15 (mesoporous silica) were prepared and applied for oxidative desulfurization of sulfur compounds in marine diesel containing about 230 ppmw of sulfur concentration. Prepared catalysts were examined by two steps; at first step, oxidation reaction carried out with hydrogen peroxide as oxidant and then the oxidized sulfur compounds were extracted by acetonitrile as solvent. Catalysts were characterized by using X-ray diffraction, X-ray fluorescence, X-ray photoelectron spectroscopy and N₂ adsorption-desorption isotherms. Tungsten oxide exists as monoclinic crystal system on SBA-15 and over about 10 wt% of the WO_x loading took the form of multi-layers on SBA-15. The 13 wt% WO_x/SBA-15 catalyst exhibit highest activity, achieving about 76.3% sulfur removal in the reaction conditions, such as catalyst amount of 0.1 g, reaction temperature at 90 °C, reaction time for 3 h and O/S molar ratio of 10. One time oxidation reaction is enough oxidize the sulfur compounds in marine diesel completely. The repetition experiment of extraction process indicated that sulfur removal could reach 94.4% after 5 times.

Key words: Marine diesel, Oxidative desulfurization, Metal oxide catalyst, Tungsten oxide, Hydrogen peroxide

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: woohc@pknu.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 유기공 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

원유는 다양한 유기물들로 이루어진 혼합물로 이를 정제 또는 업그레이딩 공정을 통해 탄화수소 액체연료인 휘발유, 경유 그리고 제트 연료 등을 얻을 수 있다[1]. 그러나 이 연료들에는 환경오염을 일으키는 물질들이 다양하게 포함되어 있으며 이는 운송 수단에서의 연소를 통해 배출된다. 특히 황산화물(SO_x)은 대표적인 환경오염의 주범으로 산성비와 대기오염을 일으키는 물질이다[2]. 따라서 최근 국제해사기구(IMO, international maritime organization)에서는 선박 운행 시 발생하는 선박배출가스 관련 규정(MARPOL ANNEX VI)을 발표했다. 이는 선박이 항구에 정박 또는 진입 시 기준에 사용하던 고유황연료 대신 저유황연료의 사용을 의무화하는 규제로 2020년 이후에는 모든 항구에서 0.5 wt% 이하, 그리고 배출 규제 지역과 유럽 연합내의 항구에서는 0.1 wt% 이하의 황 함유량을 가진 연료만이 사용 가능하다. 그러나 이 규제는 연료의 대체로 인한 연료비의 증가로 경제적 문제를 초래하며 이 문제를 해결하기 위한 방안으로 연료전지를 통한 전력 공급이 있다.

연료전지는 연료가 가진 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시키는 에너지 변환 전지이다. 선박에서의 높은 전력 생산을 위한 연료 전지로는 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)가 있으며 이에 사용 가능한 연료전지의 연료로는 수소원이 될 수 있는 탄화수소 액체연료와 천연가스 등이 있다[3]. 경유와 천연가스를 고체산화물 연료전지의 연료로 사용하였을 때의 저위 발열량(LHV, low heating value)에 근거한 연료전지의 전력 효율은 각각 45~55%와 40~60%로 보고되었다[4]. 연료전지의 연료로서의 천연가스는 저장 시 가스탱크의 내압이 높으며 누출의 위험성이 있다는 단점이 있다. 반면에 선박에서도 주로 사용되는 경유는 인화점이 높아 안전성이 우수하여 운반과 저장에 용이하며, 경유의 저위 발열량은 42.5 MJ/kg 으로 높은 에너지 밀도를 가지고 있다는 장점이 있어 고체산화물 연료전지의 연료로서 매우 적합하게 여겨진다[5]. 그러나 경유에는 여러 종류의 황화합물로서 메르캡탄(mercaptans), 티오에테르(thioethers), 이황화물(disulphides), 티오펜(thiophene)과 그 유도체로 존재하며 총 함유된 황화합물들 중 60% 이상이 고리형 구조를 가진 황화합

물들로 구성되어 있다[6]. 경유 속의 황화합물이 개질기(reformer) 내에서 황화수소(H₂S, hydrogen sulfide) 또는 황화카르보닐(COS, carbonyl sulfide)의 형태로 전환되어 1 ppm 이상의 농도로 연료전지에 도입되면 피독현상을 일으키게 된다[7-10]. 따라서 경유를 고체산화물 연료전지의 연료로 사용하기 위해서는 황의 농도를 매우 낮출 수 있는 고심도 탈황공정이 요구된다.

탄화수소 액체연료의 황화합물 제거에는 주로 수소첨가탈황공정(HDS, hydro-desulfurization)이 사용되고 있으나 이 공정은 티올(thiol)이나 티오에테르의 제거에는 효과적이지만 티오펜과 같은 고리형 황화합물들은 촉매의 접근에 대한 입체장애 발생으로 인해 고리형 황화합물의 제거에는 효과적이지 않다[11]. 반면에 산화탈황공정(ODS, oxidative desulfurization)은 안정적인 구조의 고리형 황화합물에 산소원자를 결합하여 π-결합을 형성해 줌으로써 극성을 증가시켜 제거가 어려운 저농도의 고리형 황화합물들의 선택적 제거에 매우 유리하다. 또한, 산화탈황공정은 저온과 대기압 하에서 반응이 진행되므로 고온과 고압에서 반응이 진행되는 수소첨가탈황공정에 비해 운전비가 절감되는 장점이 있다[12].

탄화수소 액체연료의 산화탈황연구에 사용되는 산화제는 주로 과산화수소(hydrogen peroxide)가 사용되며 그 외에는 tert-부틸하이드로퍼옥사이드(TBHP, tert-butyl hydroperoxide), 쿠멘하이드로퍼옥사이드(CHP, cumene hydroperoxide), 산소와 오존 등이 사용되었다[13-17]. 대부분의 산화탈황연구는 전이금속인 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W)과 바나듐(V) 촉매에 초점이 맞춰져 있으나[18] 특히, 텅스텐은 산화적 첨가반응을 통해 결합을 절단하는 독특한 성질로 인해 다양한 분야에서 촉매로써 주목을 받고 있으며 대표적인 고리형 황화합물인 디벤조티오펜(DBT, dibenzothiophene)의 탈황에 효과적이다[19,20].

본 연구에서는 산화탈황공정을 통해 실제 선박용 경유의 황화합물을 제거하여 초저유황경유(ULSD, ultra low sulfur diesel)를 생산하고자 산화텅스텐 촉매를 제조하고 제조한 촉매 및 과산화수소를 산화제로 사용하여 경유 속의 황화합물을 산화반응(oxidation reaction)을 시켰으며, 다음 단계에서 아세토니트릴을 추출 용매로 사용하여 산화된 황화합물을 추출공정(extraction process)에 의해 제거하였

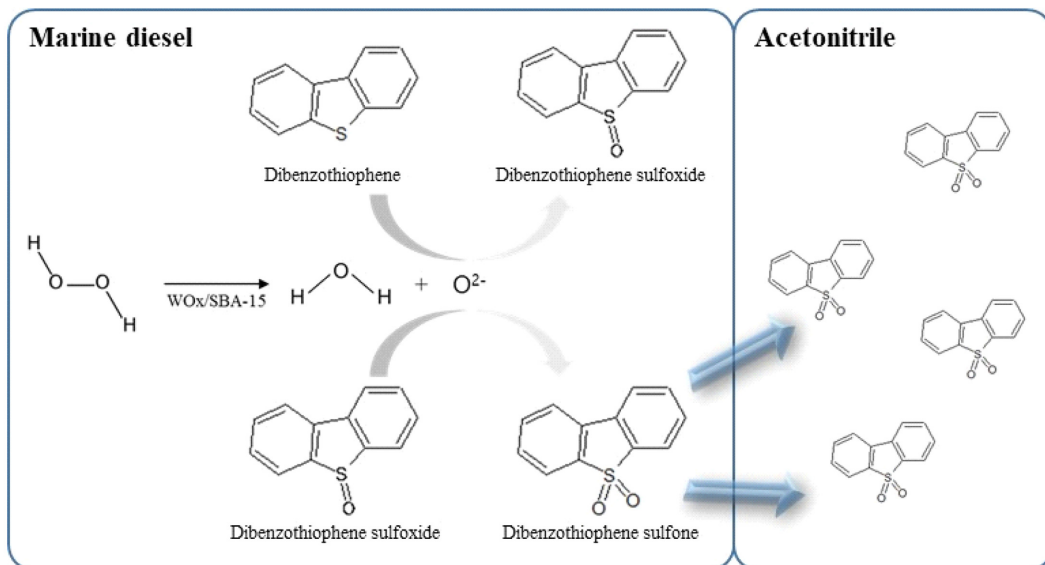


Fig. 1. Scheme for oxidative desulfurization of dibenzothiophene in marine diesel.

다(Fig. 1). 제조한 촉매의 산화탈황 성능은 황 제거율을 기준으로 평가하였으며, 산화반응조건이 촉매의 산화탈황 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 촉매량, 산화텅스텐의 담지율, 반응시간 및 반응온도에 대해 변수 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 실험시약 및 재료

탈황실험에 사용된 실제 설파용 경유(황 농도=약 230 ppmw)는 한국석유관리원으로부터 공급받았다. 촉매 제조 시 촉매의 지지체로 사용한 SBA-15 (SiO₂, 99%)와 WO_x의 전구체로 사용한 메타텅스텐산암모늄([(NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀]·xH₂O, ≥99.0%, WO₃ basis)은 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 산화제로 사용한 과산화수소(H₂O₂, 30%)와 추출 용매로 사용한 아세토니트릴(CH₃CN, 99.5%)은 Junsei사의 제품을 사용하였다.

2-2. 촉매 제조

본 연구에 사용된 촉매는 습식 함침법(wet impregnation)을 통해 제조하였다. 촉매에 담지 하고자 하는 WO_x의 담지율에 따라 농도를 조절하여 메타텅스텐암모늄 수용액(50 ml)을 제조하였으며 지지체인 SBA-15 (5 g)을 넣고 1시간 동안 교반한 뒤 진공회전농축기에서 진공 증류하였다. 건조한 촉매는 전기로에 110 °C에서 12시간 동안 건조한 뒤 500 °C에서 5시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매는 무게 백분율로 계산된 WO_x의 실제 담지율에 따라 '3~17 WO_x/SBA-15'로 명명하였다.

2-3. 촉매 특성분석

제조된 촉매의 다공성과 결정상을 확인하기 위해 Philips사의 X'pert-MPD System을 이용하여 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD)분석을 수행하였으며 0.4~5°의 저각과 5~80°의 고각 범위 내에서 2°(2θ)/min의 스캔 속도로 0.02° 간격으로 기록하였다. 구성 성분의 조성을 확인하기 위해 Shimadzu사의 XRF-1800을 이용하여 X-선 형광(X-ray fluorescence, XRF)분석을 수행하였다. 분말형태의 시료를 알갱이(pellet) 형태로 가공하였으며, 4 kW 에너지의 Rh Kα X-선 방사선원(radiation source)을 이용하여 가속전압 40 kV 및 전류 95 mA를 가하여 분석하였다. 구성 성분의 조성은 FP (fundamental parameter)법을 이용하여 계산하였다. 촉매의 물리적 특성을 확인하기 위해 120 °C에서 3시간 동안의 전처리 과정을 수행한 뒤 Tristar사의 Micromeritics를 이용해 질소 흡·탈착 실험을 수행하였다. 촉매의 비표면적과 평균 기공 크기는 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 계산하였으며, 총 기공 부피는 질소의 흡착량으로 계산하였다. 방출되는 광전자 에너지를 이용하여 담지율에 따라 촉매 표면에 WO_x가 분산된 구조를 확인하기 위해 Thermo Fisher Scientific사의 Theta Probe Ar-XPS System을 이용하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 수행하였다. X-선 방사선원으로 단파장(monochromated)의 Al Kα (hv=1486.6 eV)를 사용하였으며, 4×10⁻¹⁰ mbar의 진공도에서 400 μm 분석면적에 대해 분석을 수행하였다. 개관 스펙트럼(survey spectra)의 통과 에너지(pass energy)는 200 eV, 분해능(resolution)은 1 eV이며 고분해능 스펙트럼에서의 통과 에너지는 50 eV, 분해능은 0.1 eV로 하였다. 전자들의 결합에너지 측정값은 C_{1s} 전자의 결합에너지인

284.6 eV를 기준으로 보정하였다.

2-4. 설파용 경유의 산화탈황

설파용 경유의 산화탈황 실험은 대기압 하에 250 ml의 둥근 플라스크에서 회분식으로 수행하였다. 산화반응 수행을 위해 20 ml의 설파용 경유와 0.05~0.40 g의 WO_x/SBA-15 촉매를 넣고 교반하며 반응 온도(30~90 °C)까지 가열하였다. 반응기 내부 온도의 안정화를 위해 30분 간 반응 온도를 유지한 뒤 산화제로 과산화수소(O/S molar ratio = 10, 100)를 도입하였으며, 반응온도를 유지하면서 0.5~5시간 동안 교반한 뒤 상온에서 냉각하였다. 추출공정을 이용하여 산화된 황화합물의 제거를 위해 20 ml의 아세토니트릴을 추출용매로서 사용하였으며 30분 동안 교반하였다. 원심분리기를 이용하여 촉매를 분리한 뒤 상 분리를 통해 산화제의 생성물과 용매를 분리하였다. 산화탈황 처리된 설파용 경유의 황 농도분석은 미량황분석기(NSX-2100V, Mitsubishi Chemical Analytech)를 이용하여 산화열분해 및 검출 방법(KS M 2027:2010)을 통해 수행하였다. 황 제거율은 산화탈황 반응 전·후의 설파용 경유의 황 농도로 계산하였으며, 이를 식 (1)에 나타냈다.

Sulfur Removal Efficiency (%) =

$$\left(1 - \frac{\text{Concentration of sulfur (after reaction)}}{\text{Concentration of sulfur (before reaction)}}\right) \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성분석

제조한 촉매의 다공성과 결정성을 XRD 분석을 통하여 알아보았으며 Fig. 2에 나타내었다. 저각 회절패턴의 2θ=1° 부근에서 다공성(mesoporous)을 나타내는 피크(peak)를 확인하였으며 담지율이 증가할수록 피크의 세기가 감소함을 확인하였다. 고각 회절패턴에서는 13 wt% WO_x 담지율을 지닌 촉매에서부터 약 2θ=23~25° 부근에서 WO_x의 결정성을 확인하였으며, WO_x가 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가진 삼산화텅스텐(WO₃, tungsten trioxide)으로 존재함을 확인하였다.

XRF 분석과 BET 분석을 통해 확인한 촉매의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. WO_x의 담지율은 WO₃ 기준으로 계산되었

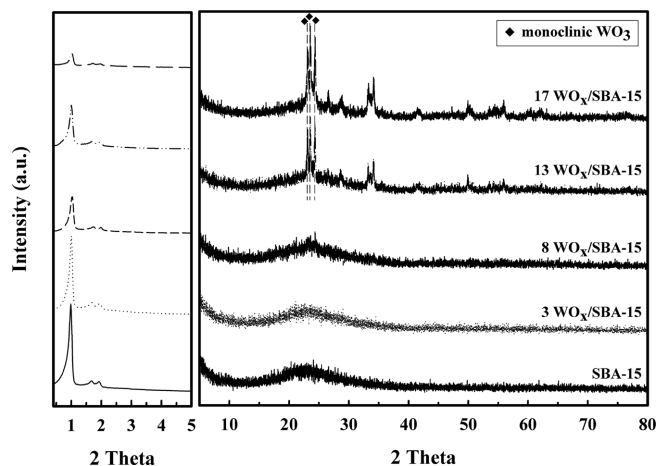
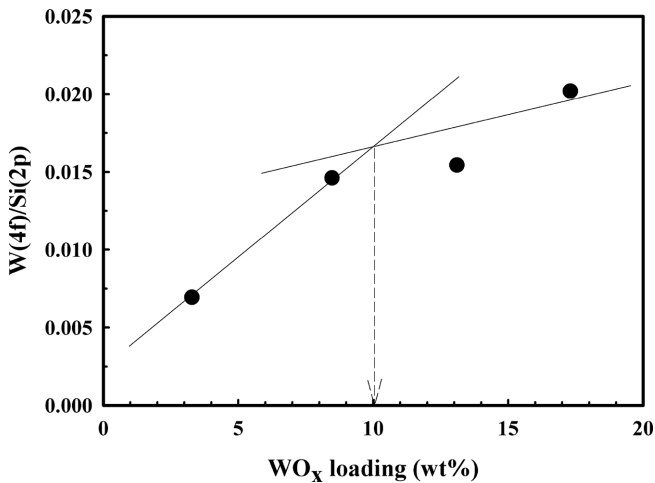


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of WO_x/SBA-15 catalyst with different WO_x loadings.

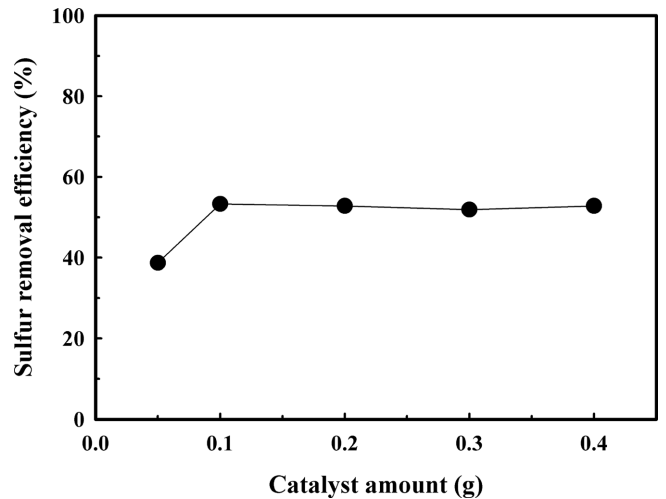
Table 1. Physical properties of WO_x/SBA-15 catalysts

Sample	Atomic composition ^a (wt%)		WO _x loading ^b (wt%)	Surface area, S _{BET} (m ² /g)	Pore volume, V _{tot} (cm ³ /g)	Average pore diameter, D _{pore} (nm)
	W	Si				
3 WO _x /SBA-15	5.44	94.6	3.28	788	0.91	6.7
8 WO _x /SBA-15	13.6	86.4	8.47	669	0.81	6.8
13 WO _x /SBA-15	20.4	79.6	13.1	627	0.75	6.7
17 WO _x /SBA-15	26.2	73.8	17.3	619	0.72	6.8

^aDetermination of atomic composition by XRF analysis^bCalculation of WO_x loading based on the molecular weight of WO₃**Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of WO_x/SBA-15 with different WO_x loadings.**

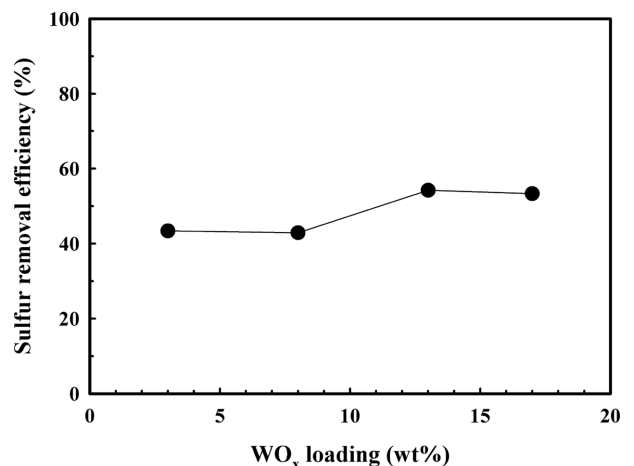
으며 3~17 wt% 범위 내로 담지됨을 확인하였다. WO_x의 담지율이 증가할수록 비표면적과 세공 용적은 각각 788 m²/g에서 619 m²/g, 0.91 cm³/g에서 0.72 cm³/g으로 감소하는 경향을 보였으나 평균 세공 직경의 변화는 없음을 확인하였다.

W와 Si 원자로부터 방출되는 광전자 신호의 세기에 대한 비(W(4f)/Si(2p))를 이용하여 촉매의 표면에 WO_x가 분산된 구조를 확인하기 위해 수행된 XPS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. WO_x의 담지율이 증가할수록 WO_x 표면에서 방출되는 광전자 신호의 세기는 증가한다. 그러나 단일층(mono-layer)을 형성하던 WO_x가 다층(multi-layer)을 이루기 시작하면서 단일층일 때에 비해 광전자 신호의 세기 증가율이 상대적으로 감소하게 된다. S. Kasztelan 등[21]에서도 XPS 분석을 통해 인몰리브덴산(H₃PMo₁₂O₄₀)의 담지율과 방출되는 광전자 신호의 세기의 비(Mo(3d)/Si(2p))에 대한 그래프를 도식하였으며, 그래프의 기울기 변화를 통해 H₃PMo₁₂O₄₀가 분산된 구조를 확인하였다. 따라서 WO_x의 담지율과 W(4f)/Si(2p)에 대해 도식한 그래프에서 그려지는 곡선의 변곡점에서 WO_x가 다층을 형성하기 시작하는 WO_x의 담지율을 추측할 수 있다. Yang 등[22]의 XPS 결과에서는 20 wt% 이상의 WO₃ 담지율부터 곡선이 선형을 이루기 시작하면서 그래프의 기울기 변화가 없어진다는 의견을 제시하였다. 이는 20 wt% 이하의 담지율에서는 이미 촉매의 표면에서 WO₃의 응집이 일어나며 다층이 이루어진다는 것을 의미하는 것으로 판단된다. 선행되었던 분석 결과로 미루어 볼 때, 본 연구에서 제조한 촉매의 XPS 분석 결과에서는 약 10 wt% 이하일 때 단일층을 형성하는 것으로 사료된다.

**Fig. 4. The effect of 17 WO_x/SBA-15 catalyst amount on sulfur removal. Oxidation conditions: catalyst amount=0.05~0.40 g, T=30 °C, t=3 h and O/S molar ratio=100.**

3-2. 촉매량의 영향

17 WO_x/SBA-15 촉매를 이용하여 산화탈황 반응에 도입되는 촉매량의 영향을 확인하였으며 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 선박용 경우 20 ml에 대해 0.1 g 이하의 범위 내에서는 황 제거율이 38.7%에서 53.3%으로 급격하게 증가하지만 0.1 g 이상부터는 더 이상 증가하지 않는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구의 산화탈황공정에서, 촉매량은 0.1 g이 가장 적당한 것으로 판단된다.

**Fig. 5. The effect of WO_x loading of catalyst on sulfur removal. Oxidation conditions: catalyst amount=0.1 g, T=30 °C, t=3 h and O/S molar ratio=100.**

3-3. WO_x 담지율의 영향

WO_x 담지율이 황 제거율에 미치는 영향을 확인하였으며 결과를 Fig. 5에 나타냈다. WO_x의 담지율이 3~17 wt%로 증가함에 따라 촉매의 산화탈황 성능이 증가하는 것으로 보이나 13 wt% 이상의 담지율을 가진 촉매부터는 약 54%의 황 제거율을 보이며 더 이상 산화탈황 성능이 증가하지 않는 것으로 보인다. 이는 13 wt% 이상의 담지율을 가진 촉매부터 결정성을 확인할 수 있었던 XRD 분석 결과와 약 10 wt%의 담지율 사이에서 WO_x가 다층을 이루고 있는 것으로 추정했던 XPS 분석 결과를 통해 WO_x가 지지체에 단일층을 형성하는 담지율의 범위 내에서는 WO_x의 담지율이 증가할수록 촉매의 활성이 크게 증가하나, 다층을 형성하면서 WO_x의 결정화로 인해 활성점의 수가 더 이상 증가하지 않음에 기인하는 것으로 사료된다.

3-4. 반응 시간과 반응 온도의 영향

17 WO_x/SBA-15 촉매를 이용하여 반응 시간과 반응 온도가 촉매의 산화탈황 성능에 미치는 영향을 확인하였으며 결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. 반응 시간에 따른 산화탈황 성능을 비교한 결과, 0.5~1시간 내의 범위에서는 35.4%에서 48.6%의 황 제거율을 보이

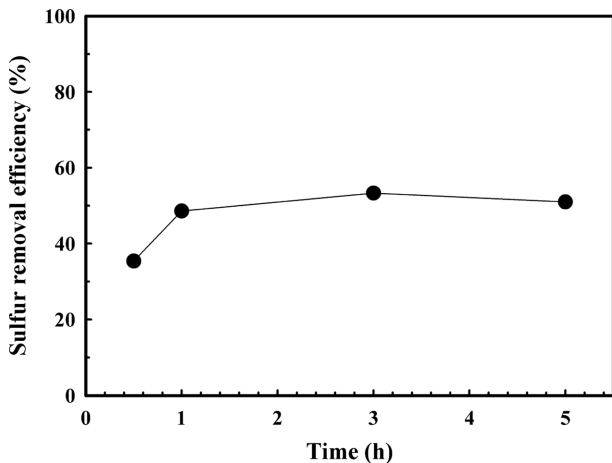


Fig. 6. The effect of reaction time with 17 WO_x/SBA-15 catalyst on sulfur removal. Oxidation conditions: catalyst amount=0.1 g, T=30 °C, t=0.5~5 h and O/S molar ratio=100.

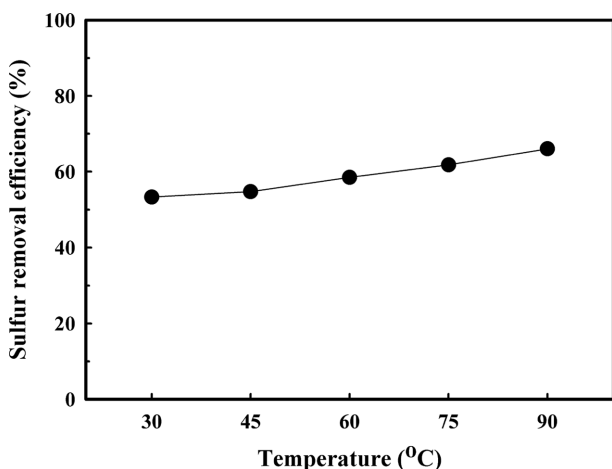


Fig. 7. The effect of reaction temperature with 17 WO_x/SBA-15 catalyst on sulfur removal. Oxidation conditions: catalyst amount=0.1 g, T=30~90 °C, t=3 h and O/S molar ratio=100.

며 산화탈황 성능이 크게 증가하였으며 3시간 반응 시 53.3%의 황 제거율을 보이며 가장 높은 산화탈황 성능을 나타냈다. 반응 온도가 미치는 영향을 확인한 결과, 30~90 °C의 반응 온도 범위에서는 반응 온도가 증가함에 따라 53.3%에서 66.0%의 황 제거율을 보이며 산화탈황 성능이 증가함을 확인하였다. 이는 높은 온도는 산화 반응 속도를 빠르게 하며 촉매의 활성점에서 산화된 황화합물의 탈착을 촉진함에 기인한 것으로 판단된다[23].

3-5. 연속산화반응 및 추출효과

0.1 g의 13 WO_x/SBA-15 촉매와 다른 과산화수소(O/S molar ratio=10, 100)의 양을 도입하여 90 °C에서 3시간 동안 반응을 하였을 때 황 제거율은 76.3%와 53.3%로 산소와 황의 비가 10 일 때 더 높은 산화성을 나타냈다. 이는 과잉의 과산화수소의 도입은 반응 활성을 증가시키지만 물의 생성량과 열분해를 수반하는 부반응 또한 증가시키기 때문에 산화탈황 반응이 저해된 것으로 보인다[24]. 또한, 과산화수소의 분해로 인해 생성되는 물은 산화된 황화합물의 제거를 위한 추출공정의 용매로 쓰인 아세토니트릴과 서로 잘 용해하는 성질을 가지고 있어 물과 산화된 황화합물 간의 경쟁에 기인한 것으로 판단된다.

경유 속의 황화합물에 대한 촉매의 산화탈황 성능을 확인하고 공정을 확립하기 위해 두 가지 방법으로 비교 실험을 수행하였다. 첫 번째 방법으로 경유를 과산화수소와 산화텅스텐 촉매를 이용하여 5회 연속적으로 산화탈황공정을 수행하였으며, 두 번째 방법으로는 1회의 산화반응 후 5회 연속적으로 추출공정을 수행하였다. 두 가지 방법에 대하여 5회 연속반응 시 누적된 황 제거율에 대해 비교한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그 결과 두 가지 방법에 대하여 각각 최대 95.7%와 94.4%의 황 제거율을 보였으며, 경유에 포함된 황의 농도가 매우 낮아진 것을 확인하였다. 연속반응의 횟수가 증가함에 따라 각 반응의 황 제거율은 감소함을 확인하였으며 이는 연속반응의 횟수가 증가함에 따라 각 반응에서의 초기 황 농도가 낮아짐에 기인하는 것으로 판단된다. 선행연구사례로, 추출반응에서의 초기

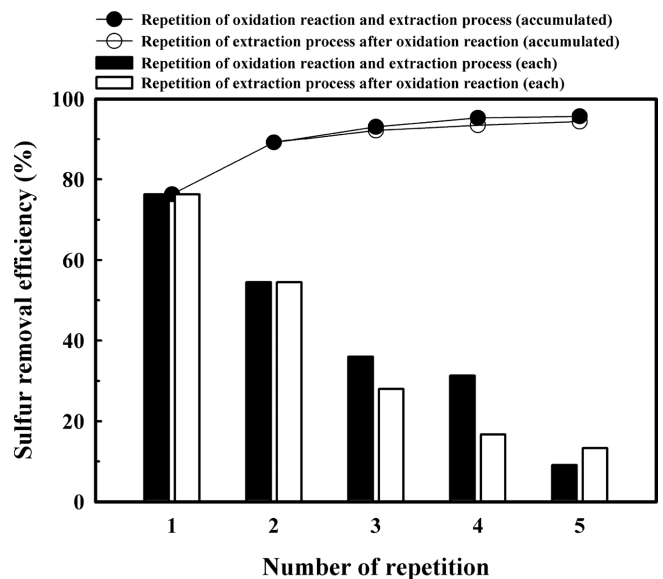


Fig. 8. The effect of oxidation reaction and extraction process on sulfur removal. Oxidation conditions: catalyst amount=0.1 g, T=90 °C, t=3 h and O/S molar ratio=10.

황 농도가 용매에 대한 분배계수(partition coefficient)에 영향을 주는 것으로 보고된 바가 있으며 약 500 ppm 이하의 범위 내에서는 초기 황 농도가 증가함에 따라 분배계수가 증가하는 것으로 나타났다[25]. 이를 통해 동일한 반응 조건 하에서 초기 황 농도가 낮을수록 반응 효율이 떨어짐을 확인하였다. 연속반응 횟수에 따른 누적된 황 제거율은 비슷한 것으로 나타났으며 산화반응의 횟수가 황 제거율에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단된다. 이를 통해 1회의 산화 반응으로도 황화합물의 산화가 충분히 되었다는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 선박용 경유의 황화합물 제거를 위해 $WO_x/SBA-15$ 촉매를 제조하였으며, 과산화수소를 산화제로 사용한 산화공정과 아세토니트릴을 산화된 황화합물 제거를 위한 추출용매로 사용한 추출공정을 통해 촉매의 산화성능에 대해 알아보았다. 촉매 특성분석을 통해 제조한 촉매에 담지된 WO_x 는 단사정계 결정구조의 WO_3 로 존재함을 확인하였다. 또한, $SBA-15$ 에 담지된 실제 WO_x 의 담지율이 약 10 wt% 이상일 때 다층을 형성하여 WO_x 결정화로 인해 산화성능 증가가 감소하는 것을 추정할 수 있으며 이는 13 $WO_x/SBA-15$ 촉매부터는 산화성능이 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타난 결과와 상응하다는 것을 확인하였다. 0.1 g의 13 $WO_x/SBA-15$ 촉매와 과산화수소(O/S molar ratio=10)를 도입하여 90 °C에서 3시간 동안 반응이 이루어졌을 때 76.3%의 가장 높은 황 제거율을 나타냈으며, 연속반응 비교 실험을 통해 1회의 산화반응으로 황 화합물의 산화가 충분히 일어났음을 확인하였다. 또한 2회의 추출공정을 통해 약 90%의 황 제거율을 보였으며 5회의 추출공정을 통해 최대 94.4%의 황 제거율을 나타냈다. 이에 $WO_x/SBA-15$ 촉매의 높은 산화탈황 성능을 확인할 수 있었으며 산화반응 후 산화된 황화합물의 제거를 위한 공정의 개선 또는 개발이 필요한 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2016년도 부경대학교 자율창의학술연구사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(C-D-2016-0619).

References

- Chandra Srivastava, V., "An Evaluation of Desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels," *RSC Adv.*, **2**(3), 759-783(2012).
- Jiang, W., Zhu, W., Chang, Y., Chao, Y., Yin, S., Liu, H., Zhu, F. and Li, H., "Ionic Liquid Extraction and Catalytic Oxidative Desulfurization of Fuels Using Dialkylpiperidinium Tetrachloroferrates Catalysts," *Chem. Eng. J.*, **250**, 48-54(2014).
- Jung, G. S., Park, D. H., Lee, D. H., Lee, H. C., Hong, S. B. and Woo, H. C., "Adsorptive Removal of Tert-butylmercaptan and Tetrahydrothiophene Using Microporous Molecular Sieve ETS-10," *Appl. Catal., B*, **100**, 264-270(2010).
- van Biert, L., Godjevac, M., Visser, K. and Aravind, P. V., "A Review of Fuel Cell Systems for Maritime Applications," *J. of Power Sources*, **327**, 345-364(2016).
- Ho, H. P., Kim, W. H., Lee, S. Y., Son, H. R., Kim, N. H., Kim, J. K., Park, J. Y. and Woo, H. C., "Adsorptive Desulfurization of Diesel for Fuel Cell Applications: A Screening Test," *Clean Technol.*, **20**(1), 88-94(2014).
- Yang, Y.-Z., Liu, X.-G. and Xu, B.-S., "Recent Advances in Molecular Imprinting Technology for the Deep Desulfurization of Fuel Oils," *New Carbon Mater.*, **29**(1), 1-14(2014).
- Ho, P. H., Lee, S.-Y., Lee, D. and Woo, H.-C., "Selective Adsorption of Tert-butylmercaptan and Tetrahydrothiophene on Modified Activated Carbons for Fuel Processing in Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **39**, 6737-6745(2014).
- Sammes, N., *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, Springer London (2006).
- Ho, P. H., Lee, S. C., Kim, J., Lee, D. and Woo, H. C., "High Performance of Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Adsorbents for Removing Sulfur Compounds from Fuel Gas," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(9), 1766-1773(2015).
- Ho, H. P., Kasinathan, P., Kim, J., Lee, D. and Woo, H. C., "Deep Desulfurization of Fuel Gas by Adsorption on Cu-impregnated Activated Carbons in Practical Conditions," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(6), 1908-1916(2016).
- de Souza, W. F., Guimarães, I. R., Guerreiro, M. C. and Oliveira, L. C. A., "Catalytic Oxidation of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Fuel," *Appl. Catal., A*, **360**(2), 205-209(2009).
- Cho, C. S., Jeong, K. E., Chae, H. J., Kim, C. U., Jeong, S. Y. and Oh, S. G., "Characteristics of Oxidative Desulfurization (ODS) of Sulfur Compounds in Diesel Fuel over Ti-grafted SBA-15 Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 845-851(2008).
- Zhang, J., Wang, A., Wang, Y., Wang, H. and Gui, J., "Heterogeneous Oxidative Desulfurization of Diesel Oil by Hydrogen Peroxide: Catalysis of An Amphipathic Hybrid Material Supported on SiO_2 ," *Chem. Eng. J.*, **245**, 65-70(2014).
- Bakar, W. A. W. A., Ali, R., Kadir, A. A. A. and Mokhtar, W. N. A. W., "Effect of Transition Metal Oxides Catalysts on Oxidative Desulfurization of Model Diesel," *Fuel Process. Technol.*, **101**, 78-84(2012).
- Sundaraman, R. and Song, C., "Oxidative Desulfurization of Crude Oil Incorporating Sulfone Decomposition by Alkaline Earth Metal Oxides," *Energy Fuels*, **27**(11), 6372-6376(2013).
- Ma, C., Dai, B., Liu, P., Zhou, N., Shi, A., Ban, L. and Chen, H., "Deep Oxidative Desulfurization of Model Fuel Using Ozone Generated by Dielectric Barrier Discharge Plasma Combined with Ionic Liquid Extraction," *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 2769-2774(2014).
- Li, F.-T., Liu, Y., Sun, Z.-M., Zhao, Y., Liu, R.-H., Chen, L.-J. and Zhao, D.-S., "Photocatalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Under Simulated Sunlight Irradiation with Mixed-phase Fe_2O_3 Prepared by Solution Combustion," *Catal. Sci. Technol.*, **2**(7), 1455-1462(2012).
- Han, X., Wang, A., Wang, X., Li, X., Wang, Y. and Hu, Y., "Catalytic Performance of P-modified MoO_3/SiO_2 in Oxidative Desulfurization by Cumene Hydroperoxide," *Catal. Commun.*, **42**, 6-9(2013).
- Sattler, A. and Parkin, G., "Cleaving Carbon-carbon Bonds by Inserting Tungsten Into Unstrained Aromatic Rings," *Nature*, **463**(7280), 523-526(2010).
- Long, Z., Yang, C., Zeng, G., Peng, L., Dai, C. and He, H., "Catalytic Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using Catalyst of Tungsten Supported on Resin D152," *Fuel*, **130**, 19-24(2014).

21. Kasztelan, S., Payen, E. and Moffat, J. B., "The Existence and Stability of the Silica-supported 12-molybdophosphoric Acid Keggin Unit as Shown by Raman, XPS, and ³¹P NMR Spectroscopic Studies;" *J. Catal.*, **125**, 45-53(1990).
22. Yang, X.-L., Dai, W.-L., Gao, R. and Fan, K., "Characterization and Catalytic Behavior of Highly Active Tungsten-doped SBA-15 Catalyst in the Synthesis of Glutaraldehyde Using An Anhydrous Approach;" *J. Catal.*, **249**(2), 278-288(2007).
23. Wang, D., Liu, N., Zhang, J., Zhao, X., Zhang, W. and Zhang, M., "Oxidative Desulfurization Using Ordered Mesoporous Silicas as Catalysts;" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **393**, 47-55(2014).
24. Tang, L., Luo, G., Zhu, M., Kang, L. and Dai, B., "Preparation, Characterization and Catalytic Performance of HPW-TUD-1 Catalyst on Oxidative Desulfurization;" *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 620-626(2013).
25. Li, Z., Xu, J., Li, D. and Li, C., "Extraction Process of Sulfur Compounds from Fuels with Protic Ionic Liquids;" *RSC Adv.*, **5**, 15892-15897(2015).