

초저황 디젤 생산을 위한 탈황 기술 동향

박조용[†] · 김재곤 · 임의순 · 정충섭

한국석유관리원 석유기술연구소
(2013년 8월 14일 접수; 2013년 9월 25일 수정; 2013년 9월 26일 채택)

Review of Desulfurization Technology for Ultra Low Sulfur Diesel Production

Jo-Yong Park[†] · Jae-Kon Kim · Eui-Soon Yim · Choong-Sub Jung

*Petroleum Technology R&D Center, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

(Received August 14, 2013 ; Revised September 25, 2013 ; Accepted September 26, 2013)

Abstract : Sulfur content of diesel fuel has been cut down to under 10 ppm ULSD (ultra low sulfur diesel) level by environmental regulation with the aim of reducing exhaust emissions. This review discusses the methods and principles of sulfur reduction in diesel and presents an overview of new approaches for ultra-deep desulfurization. The deep HDS (hydrodesulfurization) problems of diesel streams is exacerbated by the inhibiting effect of co-existing aromatics, nitrogen compounds and H₂S. The new approaches to deep desulfurization includes non-HDS type processing schemes such as adsorptive, extractive and oxidative desulfurization.

Keywords : Desulfurization, Ultra low sulfur diesel, Hydrodesulfurization, Inhibition effect.

1. 서론

최근의 석유화학산업에서 배출가스 (PM, NO_x, SO_x) 중의 황 성분이 인체에 미치는 영향과 환경적인 측면에 대한 관심이 많아지면서 초저황 디젤 (ULSD, ultra low sulfur diesel) 생산의 필요성이 대두되고 있다. 자동차 연료로 사용되는 디젤에 들어 있는 황 성분은 연소하고 나면 이산화황으로 바뀌고 최종적으로 황산이나 아황산으로 변해 산성비의 원인이 된다. 현재 수송용 연

료의 황함량 허용치는 자동차용 휘발유 및 경유는 10 ppm 이하이며, 정유사들은 수소첨가탈황 기술을 이용하여 5-7 ppm 수준으로 생산하고 있다. 하지만 전세계적으로 배출가스 규제가 더욱 강화되고 있는 실정이다.

또한 환경문제에 대한 관심이 많아지면서 선박에 쓰이는 화석 연료를 대신하여 친환경적인 연료전지를 동력원으로 이용하려는 연구가 진행되고 있다 [1]. 연료전지는 에너지의 다양화와 환경오염을 일으키는 부산물이 배출되지 않고, 환경친화적이다. 따라서 연료전지의 원료로 쓰이는 수소를 선박에 쉽게 공급할 수 있는 방법이 필요한데 그 대안으로 경유를 이용하여 수소를 생산하

[†]Corresponding author
(E-mail : joypark@kpetro.or.kr)

여 공급하는 기술이다. 경유는 부피당 수소 함량이 높기 때문에 수소 생산량이 많고 저장 공간이 크지 않아도 되는 장점이 있다. 이와 같은 이유로 디젤과 같은 액체 탄화수소 연료에 의해 작동하는 연료전지 발전 시스템의 개발이 진행되고 있고 촉매 기능 저하 없이 액체 탄화수소 연료를 개질할 수 있는 방법이 중요한 요인이 되었다. 일반적으로 개질반응은 촉매 존재 하에서 진행되기 때문에 촉매 기능 저하와 낮은 전환율이 연료전지 개발에 문제가 되고 있다. 그 원인은 액체 탄화수소 연료에 포함되어 있는 황에 의한 촉매의 비활성화가 진행되기 때문이고 적은 양의 황이 포함되어 있어도 촉매의 비활성화가 급격하게 진행된다. 따라서 디젤에 포함된 황 성분의 제거를 위한 기술 개발이 요구되고 디젤을 선박용 연료전지의 원료로 사용하기 위해서는 우선 디젤에 포함되어 있는 황 성분을 1 ppm 이하까지 낮추는 심도 탈황이 필요하다.

현재까지 액체 탄화수소 연료에 포함되어 있는 황을 처리하기 위한 다양한 방법들이 개발되어 왔으며 가장 대표적인 공정이 촉매를 이용한 수소첨가탈황 (HDS, hydrodesulfurization) 공정이다. 수소첨가탈황 공정은 연료에 수소를 첨가하여 300 °C 이상의 고온과 20 ~ 100 기압 정도의 고압 하에서 Ni-Mo/Al₂O₃ 또는 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 황화합물 중의 황을 황화수소로 전환하여 제거하는 방법이다 [2]. 이 공정은 thiol 이나 sulfide의 제거에는 효과적이지만 황과 촉매의 접근에 대한 입체장애가 발생하는 4,6-DMDBT (4,6-dimethyldibenzothiophene)와 같은 황화합물에 대해서는 제거가 쉽지 않다. 또한 심도탈황 기술 중의 하나로 흡착탈황 (adsorptive desulfurization, ADS)공정이 개발되고 있다. 상온 흡착 탈황은 상온에서 황화합물을 흡착하여 제거하는 공정으로 수소를 공급하거나 온도를 올릴 필요가 없어 간편한 공정이라고 할 수 있다. 이 방법은 초기 start-up의 신속성으로 최근 연료전지용 연료 개질기 전처리 공정으로 많이 적용되고 있다 [3]. 이밖에 산화제를 이용하여 황을 산화시킨 후에 흡착제거하는 방법, 생화학촉매를 이용하는 공정 등이 있다.

강화되고 있는 환경규제와 촉매의 비활성화에 대응하기 위해서는 디젤과 같은 액체 탄화수소에 포함되어 있는 황 성분을 제거하기 위한 공정의 개발이 필요하다. 그러기 위해서는 디젤에 포함되어 있는 황 성분에 대한 정확한 분석과 이해가

선행되어야 하고 심도탈황을 위한 다양한 탈황 방법에 대한 이해가 필요하다. 본 논문에서는 심도탈황을 위해 디젤에 포함된 황 성분에 대한 이해와 HDS 공정을 통한 탈황 방법 및 non-HDS (흡착, 추출, 산화에 의한 탈황) 공정에 대해 알아보겠다.

2. 디젤에 포함된 황 성분

디젤 연료는 소량의 유기황 화합물, 질소 화합물, 방향족 화합물과 파라핀 등으로 이루어져 있고 다양한 끓는점과 분자량을 갖는 탄화수소의 복합체이다. 디젤에 포함된 황 성분은 대기 오염의 주요한 원인으로 알려져 있다. 디젤 엔진에서 연소될 때 황 성분은 인체에 해로운 황산화물 (SO_x), 황산염 등의 입자로 형성되어 타버리고 질소 성분은 질소 산화물인 NO_x로 형성된다. 배출가스는 SO_x, NO_x, CO, CO₂, PM과 불완전 연소된 탄화수소로 이루어져 있다. 그동안 많은 연구를 통해 알려진 바에 의하면 배출되는 SO_x의 양은 디젤에 포함된 황 성분의 양에 비례하고, 또한 PM (particulate material) 입자의 배출량도 디젤에 포함된 황 성분에 비례한다고 알려져 있다 (Fig. 1).

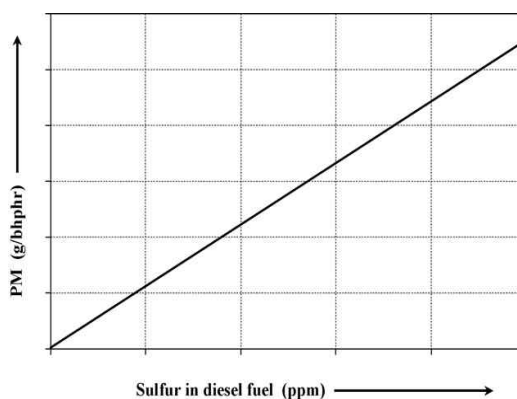


Fig. 1. Direct particulate material (PM) emissions as a function of diesel fuel sulfur level [4].

디젤 연료는 다양한 반응성을 갖는 다양한 황 성분이 포함된 혼합물이다. 따라서 초저황 디젤을 생산하기 위해서는 황 성분에 대한 분석, 황 성

분들의 반응성, 반응 경로, 수소첨가탈황 반응의 원리, 황 성분의 반응성에 영향을 주는 요인 등에 대한 이해가 가장 중요하다. 최근의 분리, 분석 기술은 디젤에 포함된 각각의 황 성분을 분리하거나 분석하는데 큰 도움을 준다. 고성능 GC(gas chromatography)와 황 성분에 대해 고선택성을 갖는 검출기인 FPD (flame photometric detector), SCD (sulfur chemiluminescence detector), PFPD (pulsed flame photometric detector), AED (atomic emission detector), FT-ICR-MS (fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry)를 조합하여 다양한 종류의 황종들을 구체적으로 분석할 수 있게 되었다. Fig. 2에서 쿠웨이트에서 생산된 디젤에 존재하는 황 성분을 GC-SCD를 이용하여 분석한 결과를 보여 주고 있다.

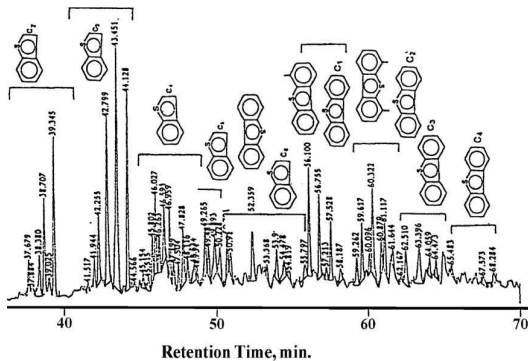


Fig. 2. GC-SCD chromatogram of sulfur compounds distribution in Kuwait atmospheric gas oil [5].

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 디젤 속에는 다양한 황 성분들이 있다는 것을 알 수 있고 이러한 성분들은 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 탄소수 1-7개를 갖고 알킬 치환기를 갖는 BT (benzothiophene) 형태의 종류와 다른 하나는 탄소수 1-5개를 갖는 DBT (dibenzothiophene) 형태의 종류로 나눌 수 있다. BT와 DBT의 분포는 그들의 끓는점과 관계가 있다. C_x-BT (알킬 치환된 BT)는 주로 300 °C 이하의 끓는점을 갖는 영역에 집중되어 있고 C_x-DBT (알킬 치환된 DBT)는 300 °C 이상의 영역에 집중되어 있다. 하지만 300-340 °C의 영역에서는 주로 C₁-C₂ DBT와 C₅-C₆ BT가 같이 분포하고 있다 (Fig.

3). 이러한 두 분류의 황 성분은 다른 가스유분에서도 존재하며 디젤에 포함된 황 성분의 구성 분포는 원유에 포함된 황 성분의 구성 분포와 유사하다.

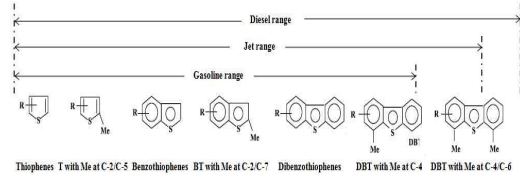


Fig. 3. The ring sizes and positions of alkyl substitutions on the ring of organic sulfur compounds [6].

3. 수소첨가탈황 반응 (Hydrodesulfurization)

3.1. 황 성분의 반응성

다양한 BT, DBT 들은 서로 다른 반응성을 갖는 것으로 알려져 있다. Fig. 4은 다양한 황 성분에 대한 끓는점과 수소첨가탈황 반응에서의 상대적인 반응성을 나타내었다.

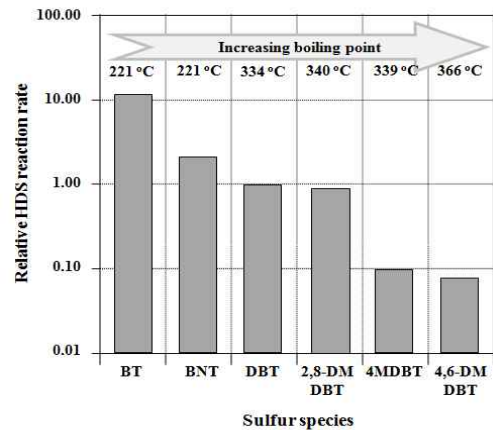


Fig. 4. Reactivities of different sulfur compounds and their boiling points as a function of diesel sulfur species [7].

Fig. 4의 수소첨가탈황반응에서 BT와 C_x-BT가 DBT와 C_x-DBT보다 상대적으로 더 빠른 반응성을 갖고 있어 더 쉽게 황 성분이 제거될 수

있음을 보여주고 있다. C_x -DBT 중에는 알킬기가 황 성분 가까이 위치한 화합물인 β -DBT (4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-MEDBT)을 포함하고 있고 이러한 성분들은 탈황 반응에 대한 반응성이 낮아 제거하기가 매우 어렵다. 상용화된 알루미늄 지지체에 담지된 CoMo와 NiMo 촉매 하에서 4,6-DMDBT는 DBT보다 4-10배 반응성이 낮은 것으로 알려져 있다. 또한 C_x -DBT의 반응성은 DBT 분자 내의 황 원자에 가까이 있는 알킬기의 크기에 큰 영향을 받는다고 알려져 있고, 4,6-DiPrDBT의 탈황 전환율은 4,6-DMDBT보다 7배 정도 낮다 [4-5]. 알킬기를 갖는 DBT의 탈황 반응에 대한 반응성이 낮은 이유는 황 성분이 원자적 배치 구조상으로 촉매 활성점과의 상호작용을 방해받기 때문이다. 이러한 원자적 배치 구조로 인해 촉매 표면에서 β -DBT의 흡착이 방해받게 된다. 또한 DBT 분자에 있는 황은 인접해 있는 부피가 큰 알킬기에 의해 구조상 가려지는 효과가 있다. 또 다른 관점에서는 원자의 공간적 구조가 C-S 결합의 해리를 늦춘다는 보고도 있다.

NiMo 촉매에서 DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, 2,8-DMDBT의 흡착 평형 상수는 거의 동일한 것으로 알려져 있고 [8], Kabe [9] 등은 CoMo/Al₂O₃ 촉매에서 DBT보다 4,6-DMDBT, 2,8-DMDBT의 흡착 평형 상수가 약간 높다고 보고하였다. DBT, 4,6-DMDBT, 2,8-DMDBT의 흡착열은 각각 12, 20, 21 kcal/mole이다. 방향족 고리에 있는 메틸기는 강한 전자 제공자로 작용한다. 따라서 Kabe 등은 촉매 표면에서 방향족 고리에 있는 π -전자에 의해 DBT보다 4,6-DMDBT가 강하게 흡착된다고 하였다. 디젤에 포함된 황 성분을 초저황 디젤로 만들기 위해서는 이러한 4,6-DMDBT 등의 알킬기가 치환된 황 성분이 필히 제거되어야 한다.

3.2. 탈황 반응 경로와 메카니즘

DBT와 C_x -DBT의 수소첨가탈황 반응은 Fig. 5에 나타난 두 가지의 반응경로를 따라 진행된다고 알려져 있다.

수소첨가탈황 반응의 첫 번째 반응경로는 DDS (direct desulfurization)라하고 황 성분이 제거되면서 biphenyl을 형성하는 과정이고 두 번째 반응 경로는 첫 번째 단계에서 DBT의 벤젠고리 중의 하나가 수소화 반응으로 tetrahydridibenzothiophene 형성하는 중간 단계

를 거친 다음에 두 번째 단계에서 cyclohexyl benzene으로 탈황되는 과정으로 HYD (hydrogenation) 반응경로라 한다.

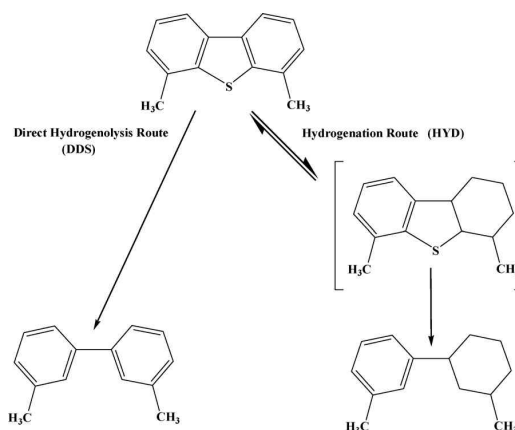


Fig. 5. Reaction pathways for HDS of alkyl DBTs [4].

황 성분에 존재하는 알킬기는 두 가지 반응경로에 대해 영향을 준다. DBT는 전체적인 수소첨가탈황 반응의 반응성을 감소시키고 두 반응경로의 진행 비율을 변화시킨다. HYD 반응경로는 4,6-DMDBT의 탈황 반응에서 우세한데, 이는 불안정한 평형상태에 있는 분자가 공간적 배열에 변화를 주게 되고 입체적인 구조 배열에 의해 가려져 있는 황 성분을 활성점에서 효과적인 흡착과 반응을 가능하게 만들기 때문이다. Co가 담지된 MoS₂/Al₂O₃ 촉매에서 DBT의 수소첨가탈황의 반응성은 HYD 반응경로보다 DDS 반응경로를 따라 더 선택적으로 증가한다. 또한, 4,6-DMDBT의 수소첨가탈황 반응은 HYD 반응경로와 DBT의 HYD 반응경로의 반응성은 거의 비슷한 반면에 DDS 경로로의 반응성은 크게 감소되어 증진제로서 코발트의 역할은 작아지게 된다.

수소화 반응경로 (hydrogenation, HYD)는 유기질소 화합물이나 탈황과정에서 생성되는 H₂S에 의해 억제되기도 한다. 질소 제거 과정은 매우 간단한 반응경로를 따르고 방향족에 있는 질소를 제거하기 위해서는 먼저 수소에 의한 전처리 과정이 필요하다. 촉매 존재하에서 활성점에서 DMDBT와 질소 성분은 경쟁적으로 흡착하게 되고 질소 성분은 황 성분에 비해 촉매 표면에 쉽게 흡착되고 HDS 반응경로로 진행되는 탈황 반응을 방해하게 된다.

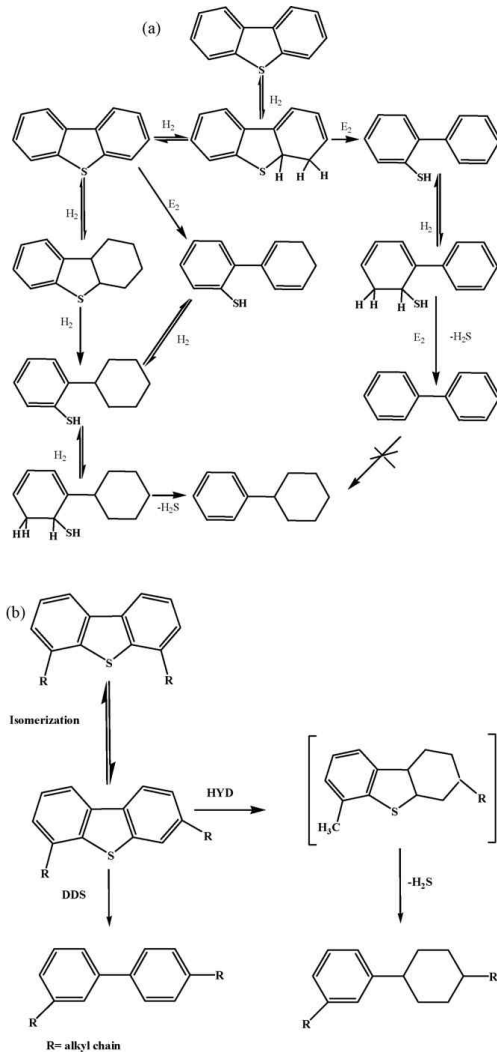


Fig. 6. (a) The various steps of the HDS of DBT through the HYD and DDS pathways. (b) Transformation of 4,6-DMDBT through isomerization route over acid containing hydrotreating catalysts [8].

황 성분으로부터 떨어져 있는 DBT의 4, 6번째 알킬기의 이성화 반응은 구조적으로 가려져있는 배열을 완화시키고 DDS를 통한 황 성분들의 활성을 증가시킨다 (Fig. 6 (b)). 제올라이트와 같은 산 촉매는 이성화 반응을 통해 DBT의 구조적 배열을 변화시켜 HDS 반응경로를 따르도록 도와준

다는 것을 알아냈다 [10, 11]. 하지만 촉매의 산점에서의 이성화 반응과 수소화 반응 사이의 조절이 필요하고 황 성분의 전환율과 촉매의 안정성을 높이는 것이 중요하다.

3.3. 탈황 반응을 저해하는 요소

10 ppm 이하의 초저황 디젤을 생산하기 위해서는 99%이상의 황 성분들을 촉매를 이용하여 수소화 처리로 제거해야만 한다. 하지만 구조적으로 처리가 어려운 알킬화된 DBT를 처리해야하는 문제점이 있다. 탈황 반응 조건에서 H₂S, 질소 성분, 방향족 화합물과 같이 탈황 반응을 저해하여 촉매의 활성이 낮아지는 현상을 inhibition effect라 한다. 황 성분이 제거되는 방법은 DDS 반응경로에 의해 직접 제거되는 방법과 방향족 고리의 하나를 수소화 반응하여 중간체를 거쳐 H₂S로 제거되는 두 가지 방법이 있다. H₂S, 방향족, 질소 화합물 등의 inhibitor는 탈황 반응에서 활성을 저해하는 물질로 작용하고 두 방향의 탈황 반응 경로로의 진행을 어렵게 한다. 따라서 ULSD의 생산을 위해서는 황 성분이 포함된 디젤에서 다양한 inhibitor의 영향에 대한 정확한 이해가 필요하다. 일반적으로 inhibitor에 의한 영향은 질소 성분 > 유기황 성분 > 다환방향족 ≈ 산소 성분 ≈ H₂S > 단환방향족 순으로 활성을 저해하는 요인으로 작용한다.

3.3.1. H₂S 영향

일반적으로 탈황 반응기에서의 유기황 성분은 H₂S로 전환되어 반응기에서의 H₂S의 분압은 증가하게 된다. 촉매 하에서 수소첨가탈황 반응의 반응율과 H₂S 분압과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

탈황반응 중에 반응기 내에 존재하는 H₂S는 경쟁적으로 활성점에 흡착되고 HS로 치환되기 때문에 흡착 가능한 활성점의 수는 감소하게 된다. 황 성분을 흡착한 촉매는 HS 기를 갖게 되고 이는 산점으로 작용하여 수소화 반응을 증가시킨다. H₂S는 수소첨가탈황 반응의 부산물로서 반응기에 존재할 수 있다. 이러한 H₂S의 낮은 분압에서 CoMo, NiMo 촉매에서는 DDS 반응 경로가 H₂S에 의해 유리한 역할로 작용하기도 한다. 즉, 어떠한 경우에는 H₂S가 DDS 반응 경로를 증가시키기도 한다. 이러한 현상은 MoS₂, CoMo/Al₂O₃ 촉매 하에서 DBT의 수소첨가탈황 반응과 NiMo/C 촉매 하에서 4,6-DMDBT의 수

소첨가탈황 반응에서 확인하였다 [14-16].

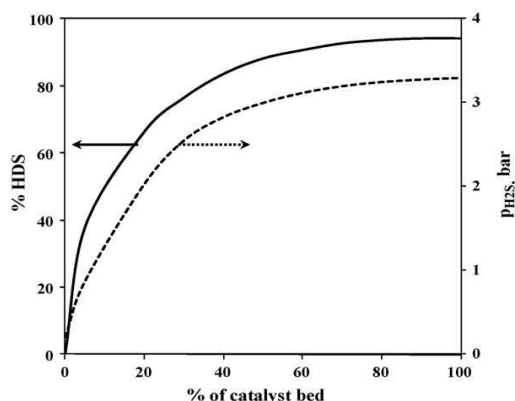


Fig. 7. HDS conversion and H_2S partial pressure profiles along with catalyst bed in the integral reactor [12, 13].

DBT와 C_x -DBT의 수소첨가탈황의 inhibition effect에 대해서는 다양한 촉매 하에서 많은 연구가 진행되어왔다. DBT 유형의 황 성분의 탈황 반응에서 H_2S 는 inhibition effect로 작용하고 반응 경로에 대해 서로 다른 영향을 준다. 즉, 반응기 내에 H_2S 가 남아있는 경우 DDS 경로로 진행되는 탈황 반응에서는 강한 inhibitor로 작용하지만 HYD 경로에서는 미약한 효과를 보인다. H_2S 의 촉매독으로서의 민감도도 촉매에 따라 달라진다. $NiMo/Al_2O_3$ 촉매가 $CoMo/Al_2O_3$ 촉매보다 H_2S 의 inhibition에 대해 더 민감하다 [16]. DBT의 수소첨가탈황 반응보다 4,6-DBT와 같은 구조적 배열에 의해 감춰진 알킬화된 DBT의 수소첨가탈황 반응에서 H_2S 의 inhibition effect가 더 약하게 작용하였고 이러한 결과는 다른 연구에서도 확인할 수 있다.

H_2S 의 분압은 $NiMo$, $CoMo$ 촉매에서 촉매독으로서 강하게 작용을 한다. 그러나 매우 낮은 분압 하에서는 오히려 H_2S 는 수소첨가탈황 반응을 증진시키는 효과를 나타내기도 한다. 이러한 결과는 촉매 표면에서의 H_2 , H_2S 의 해리 작용에 의해 설명할 수 있다. 촉매 표면에서 경쟁적으로 흡착된 H_2 , H_2S 는 $H^{\delta+}$, $H^{\delta-}$, $SH^{\delta-}$ 들로 해리된다. H_2S 가 존재하지 않는 경우에는 H^+ 와 H^- 는 촉매 표면에서 해리 과정을 통해 불균일적으로 증가하지만 H_2S 가 존재하는 경우에는 H_2S 의 H^+ 와 SH^- 로 해리가 일어나 H^- 에 비해 H^+ 의 비율이 상대적으로 증가하게 된다. 따라서 inhibition

의 영향은 H_2S 와 H_2 의 농도에 의존적이라 할 수 있다.

3.3.2. 질소 성분의 영향

촉매에 의한 수소첨가탈황 반응은 유기질소 성분에 의해 방해 받는다. 촉매 표면에서 질소 성분과 황 성분사이의 경쟁적인 흡착이 일어나고 질소 성분의 강한 흡착 강도에 의해 수소첨가탈황 반응이 방해 받기 때문이다. 유기질소 성분의 농도와 형태에 따라 수소첨가탈황 반응을 방해하는 정도는 달라진다. 많은 연구에 의해 디젤의 질소 함량이 감소하면 수소첨가탈황 반응이 증가한다는 것을 알아냈다 [17]. 디젤에 포함된 질소 성분은 non-heterocycle, 6MR-heterocycle, 5MR-heterocycle의 세 종류가 대부분이다. Aniline, aliphatic amine과 같은 non-heterocycle 질소 성분은 수소첨가탈황 반응(hydrodenitrogenation, HDN))으로 쉽게 제거되기 때문에 큰 문제가 되지 않는다. Heterocyclic 질소 성분, 6MR pyridinic 종인 quoline, acridine은 염기성을 나타내고 5MR pyrrole 종인 carbazole, indole은 염기가 아니거나 약산성을 나타낸다. 염기성을 나타내는 질소 성분의 inhibition effect가 가장 강한 것으로 알려져 있다. Koltai [18]등은 $NiMo$ 촉매에서 염기성의 acridine, 약산성의 carbazole이 존재할 때 4,6-DMDBT의 수소첨가탈황의 반응 특성을 비교하였다. 연구 결과에 의하면 carbazole이 존재하는 경우에 수소첨가탈황 반응의 초기 활성에 대한 inhibition effect는 acridine이 존재할 때보다 더 큰 영향을 주었다.

또한 Van Looij [19]는 탈황 반응 과정에서 수소첨가탈황 반응의 활성은 0-30 ppm 정도의 염기성을 띠는 질소 성분에 의해 감소되는 것을 알아냈다 (Fig. 8). 하지만 수소첨가탈황 반응에서 염기성을 띠지 않는 질소 성분에 대한 영향은 실험하지 않았다.

Egorova [20]등은 DBT와 4,6-DMDBT의 수소첨가탈황 반응에서 2-MPy와 2-MPiper의 영향에 대해 연구하였다. Fig. 9에서 두 개의 질소 성분은 DDS 반응경로보다는 HYD 반응경로의 진행을 더 강하게 방해하는 역할을 하였다.

강한 산점이 존재하는 촉매에서 질소 성분에 의해 수소첨가탈황 반응이 억제되는 효과가 더 크게 나타난다. 수소첨가탈황 반응에서 반응성이 큰 황 성분이 반응성이 작은 황 성분보다 질소

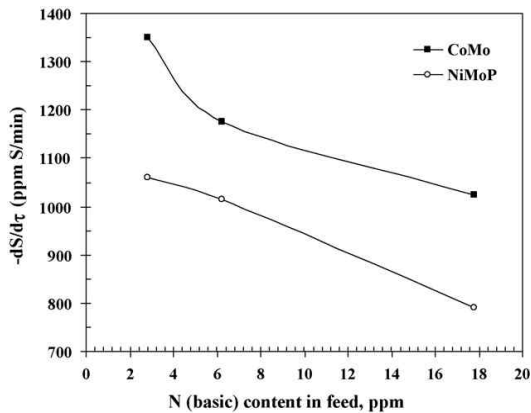


Fig. 8. The hydrodesulfurization rate of dibenzothiophene in a gas oil matrix as a function of the content of basic organo-nitrogen compounds [19].

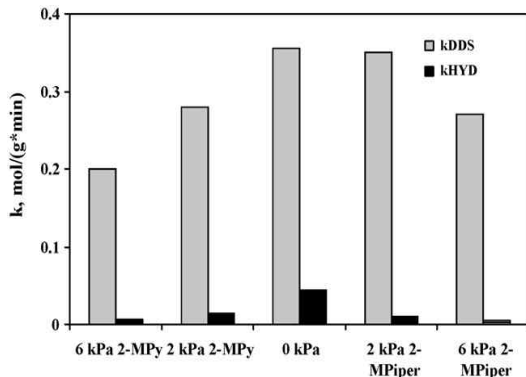


Fig. 9. Rate constants of the DDS and HYD pathways in the HDS of DBT [20].

성분에 의한 inhibition effect가 더 낮다. Satterfield [21]등은 촉매에서의 thiophene의 수소첨가탈황 반응과 pyridine의 수소첨가탈황 반응에 대해 알아보았다. 낮은 온도에서의 thiophene은 수소첨가탈황 반응을 억제하지만 오히려 높은 온도에서는 수소첨가탈황 반응에서 생성된 H₂S에 의해 C-N 결합을 끊는 현상을 증가시키기도 한다. H₂S에 의해 수소첨가탈황 반응이 증가한다는 것은 안정한 황 화합물이 생성됨으로 인해 촉매의 활성점이 보존되기 때문이다. 약산성을 띄는 carbazole은 DBT의 수소첨가탈황 반응의 DDS와 HYD 반응경로를 억제할 뿐만 아니라 자신의 수소첨가탈황 반응도 억제한다. 수소첨가탈황 반응에서 DDS 반응경로보다 HYD의 반응경로가

carbazole에 의해 더 크게 억제되었다.

Egorova [20]등은 Mo, CoMo, NiMo 촉매에서 DBT의 수소화첨가 반응에 대한 염기성 질소 성분의 영향을 비교하였고, 특히 NiMo 촉매에서 질소 성분에 의한 촉매독 현상은 Mo, CoMo 촉매에 비해 덜 민감하다는 것을 알아냈다. 낮은 농도의 염기성 질소 성분이 포함된 경우에 NiMo 촉매는 DBT의 수소첨가탈황 반응에서 DDS 반응 경로를 촉진하기도 한다. 따라서 다른 촉매에 비해 DBT의 수소첨가탈황 반응의 전환율이 높기도 하지만 4,6-DMDBT의 경우에는 전환율이 낮아지는 현상을 보였다.

3.3.3. 방향족의 영향

디젤 연료에는 질소와 황 성분뿐만이 아니라 많은 양의 방향족 화합물이 포함되어있다. 방향족 탄화수소는 단환, 이환, 다환 방향족이 있다. 수소첨가탈황 반응에서 방향족 탄화수소의 영향에 대해서는 많은 연구가 진행되었다.

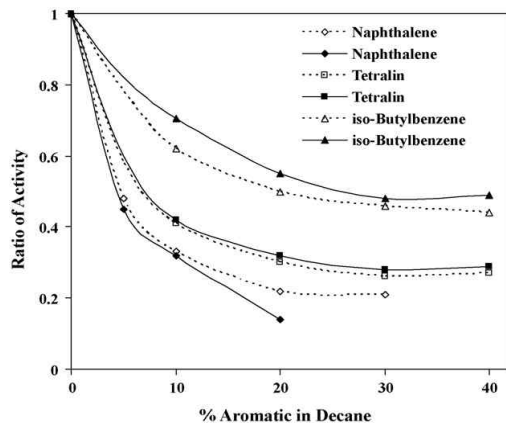


Fig. 10. Ratio of activity for HDS of 4,6-DMDBT in decane as a function of aromatic content over NiMo (solid line) CoMo (dotted line) [23].

Van Looji [22]등은 디젤의 수소첨가탈황 반응에서 naphthalene, tetraline, crysene, pyrene의 영향에 대해 연구를 진행하였고 이러한 수소첨가탈황 반응에서의 다환 방향족의 영향은 무시해도 좋다는 연구결과를 보였다. 또한 4,6-DMDBT의 수소화첨가탈황 반응에 대한 연구에서 polycondensed aromatic은 강한 inhibitor로 작용하였다. 방향족 탄화수소 중에서 탈황 반응을 억

제하는 효과가 큰 순서는 naphthalene > tetralin > isobutyl benzene 이다 (Fig. 10).

Song [24]등은 NiMo/Al₂O₃ 촉매 하에서 DBT와 4,6-DMDBT의 수소화첨가탈황 반응에 대해 연구하였고 2개 이상의 고리를 갖는 방향족이 단환 방향족보다 더 강하게 탈황 반응을 억제하는 효과를 갖는다고 발표하였다. 이러한 효과는 DBT보다 4,6-DMDBT의 탈황 반응에서 더 확연하게 나타났고 촉매 표면에서 황 성분과 방향족간의 경쟁적인 흡착이 수소화첨가탈황 반응의 효율을 감소시키는 요인으로 작용을 한다. Fig. 10에서 naphthalene은 모든 촉매의 탈황 반응을 억제하였지만 DDS 반응 경로에는 거의 억제 효과가 없었다. 또한 naphthalene의 inhibitor effect는 DBT보다 4,6-DMDBT의 탈황 반응에서 더 크게 나타났지만 DBT와 4,6-DMDBT의 수소화첨가탈황 반응의 DDS와 HYD 경로에 대한 naphthalene의 영향은 거의 비슷하였다.

4. Non-HDS 탈황법

4.1. 흡착에 의한 탈황법 (desulfurization by adsorption)

액체 연료에 포함되어 있는 유기황 성분들을 표면적이 넓은 고체 표면에 흡착하는 방법을 통하여 제거할 수 있다. 흡착 탈황법의 기본 개념은 유기황 성분의 S와 흡착제 표면과의 상호작용 (interaction)을 통하여 이루어지고 흡착방법으로는 물리적 또는 화학적 흡착이 있다. 물리적 흡착은 S와 흡착제의 표면과 약한 반데르발스 힘에 의한 상호작용에 의해 이루어진다. 따라서 흡착제는 불활성 gas로 쉽게 재생될 수 있다. 반면에 화학적 흡착은 S와 흡착제 간의 화학적 결합에 의해 이루어진다.

Fig. 11는 일반적인 흡착탈황 과정을 나타낸 것으로 1단계의 반응기에서 흡착제에 의한 반응물에 포함된 황 성분이 흡착을 하게 되면 반응기 상층부로는 황 성분이 제거된 반응물이 이동하게 된다. 황 성분을 흡착한 흡착제는 2단계의 재생 반응기로 이동하게 되면 불활성 가스를 흘려주어 황 성분을 산화물로 만들어 제거한 다음, 재생이 완료된 흡착제는 다시 1단계의 반응기로 보내지는 공정으로 이루어져있다.

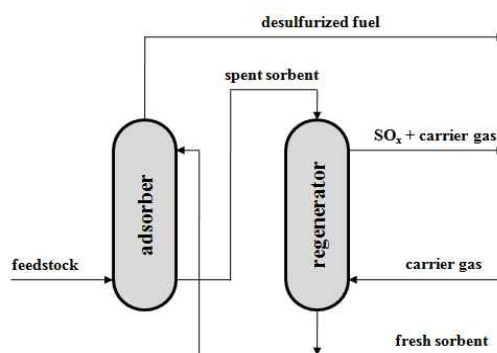


Fig. 11. Simplified adsorptive desulfurization process flow [25].

4.1.1. 물리적 흡착 탈황법

흡착 탈황에 대한 많은 연구들은 제올라이트, 다공성 물질, 활성탄을 이용하여 수행되어 왔다. Salem [7]등은 활성탄과 제올라이트 5A, 제올라이트 13x를 흡착제로 이용하여 탈황을 실시하였다. 활성탄을 사용하여 흡착탈황을 실시한 경우에는 낮은 수준으로 황 함량을 제거할 수는 없지만 단위 흡착제당 황을 처리할 수 있는 능력은 가장 좋았고 제올라이트 13X는 상온에서 낮은 수준까지 황 함량을 낮출 수 있다. 상업적으로 이용 가능한 2단 반응 시스템을 제안하였다. 흡착제/반응물이 800 g/L일 때, 1단에서는 활성탄을 이용하여 80 °C에서 반응물의 65%까지 황 성분을 제거하고 2단에서는 제올라이트 13X를 충전하여 100%까지 황 성분을 제거할 수 있다고 보고하였다.

이러한 흡착 탈황법은 최근에 들어 금속-유기 구조체 (MOFs)에 의해 수소화처리로 탈황된 후에 이용되고 있고, 특히 DBT, C_x-DBT를 제거하는데 효과적으로 사용되고 있다. Fig. 12와 같이 DBT에 대한 상온의 반응 조건에서 basolite (C300, A100, F300)인 MOF를 사용한 경우에는 Y-제올라이트를 사용한 경우에 비해 9배정도 높은 황 처리 능력을 보인다는 결과도 있다 [24].

Irvine [27]의 흡착 탈황 방법은 이동식 반응기 기술과 고체 흡착제를 사용하였고 탈황된 탄화수소는 흡착탑의 상부에서 얻어지는 반면에 사용된 흡착제는 하부로 이동되어 재생반응기로 이동된다. 이때 재생반응기에서는 유기황 성분과 약간의 흡착된 탄화수소는 촉매 표면에서 탈착이 된다. 재생된 흡착제는 흡착탑으로 다시 되돌려진다. 이 반응은 탄화수소/흡착제가 1.4의 무게비를

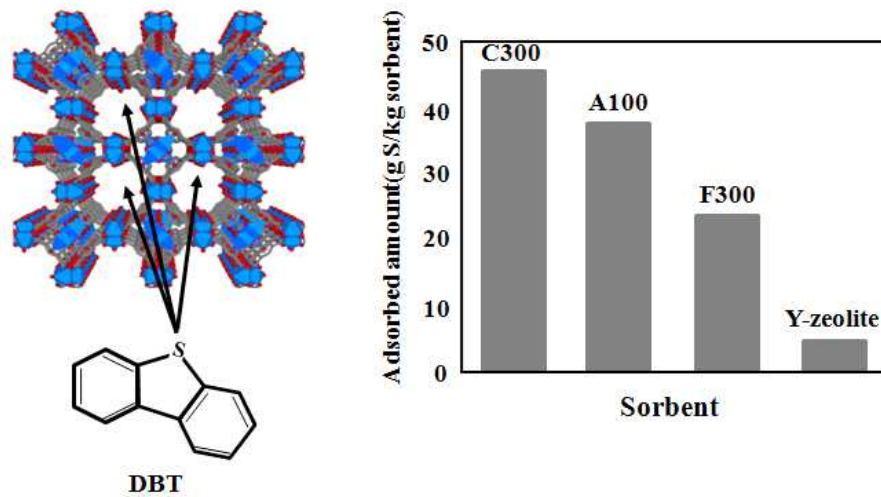


Fig. 12. Structure of the C300 metal oxide framework (MOF) (left) and extent of DBT adsorption for different MOF sorbents (right) [26].

갖고 240 °C의 온도와 낮은 압력 하에서 반응이 진행됐으며 알루미늄을 흡착제로 사용하였다.

4.1.2. 화학 흡착에 의한 탈황법

화학 흡착 탈황은 황 성분을 H₂S로 전환하는 방법이라고 할 수 있으며 전환된 H₂S는 흡착제에 남아 있게 된다. 화학 흡착에 의한 일반적인 탈황 방법은 Fig. 13에 나타내었다.

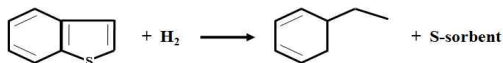


Fig. 13. Scheme for the reactive adsorption desulfurization [28].

이러한 특성을 위하여 Cu-ZnO, Ni-ZnO, Ni-SiO₂, Ni-SBA-15 등의 조합을 사용하지만 가장 좋은 촉매는 Ni-ZnO 로 이루어진 촉매이다. 니켈은 수소 존재 하에서 S가 포함된 분자를 NiS로 형성을 시키고 난 다음, S 이온에 의해 ZnO은 ZnS 형태로 전환된다. 흡착이 일어나는 과정에서 S 원자는 제거되고 황화합물 형태로 흡착제 표면에 남아있게 되는 반면에 수소는 어떠한 구조적 변화가 없이 최종 생성물로 다시 돌아온다. 사용된 흡착제는 연속적으로 반응기 하단으로 이동되고 재생반응기로 이동된다. 재생반응기에서는 흡착제를 태워 S를 SO₂ 형태로 내보낸다.

이러한 화학흡착 탈황공정은 수소 분위기 하에서 디젤과 흡착제를 유동층반응기에서 접촉시켜서 황 성분이 흡착된 흡착제는 분리기에서 재생되어 다시 사용된다. 화학흡착 탈황공정으로는 500ppm 수준의 황함량을 5 ppm이하로 감소시킬 수 있으며 2000 ppm 정도 수준의 황함량을 ULSD 수준까지 낮출 수 있는 공정으로 알려져 있다. 하지만 화학흡착 탈황의 근원적인 한계는 높은 황 함량을 포함하는 경우에는 빠르게 흡착제가 포화된다는 점이다. 만약 디젤에 많은 양의 황이 포함되어 있다면 흡착제의 양이 많아지거나 비활성화된 촉매를 빠르게 재생시켜야만 한다.

4.2. 산화에 의한 탈황법 (oxidative desulfurization)

ODS (oxidative desulfurization) 기술은 저분자 오일의 심도탈황을 할 수 있는 상대적으로 최근의 기술이다. 이러한 ODS 기술은 다음의 두 단계로 이루어져있다 (Fig. 14). 첫 번째 단계는 황 성분을 산화시키는 단계이고 두 번째 단계는 탈황된 오일을 추출하는 단계로 이루어져있다. ODS 기술의 가장 큰 이점은 낮은 반응 온도와 압력 하에서 진행되고 값비싼 수소가 사용되지 않는다는 점이다. 또한 황이온을 포함하고 있는 성분들은 쉽게 산화된다는 점을 이용하고 있다. 따라서 심도탈황을 해야 하는 액체 탄화수소에

대해서 ODS 방법은 HDS에 비해 더 큰 발전 가능성이 있다고 할 수 있다.

연료에 존재하는 황 성분은 산화제에 의해 쉽게 추출될 수 있는 성분으로 산화되며 이러한 성분은 상대적으로 극성이 증가하기 때문에 추출이 쉬워진다. 산화제로는 peroxy organic acid, hydroperoxide, nitrogen oxide, ozone 등이 사용된다. 이러한 산화제는 산소 원자를 황분자에게 내어주어 황 성분은 sulfoxide, sulfone이 된다. 산화반응은 산화제와 오일이 접촉하면서 황 성분이 산화될 때까지 일어나고 산화제가 반응성이 낮은 오일성분과 반응하기 시작하면 멈추게 된다. 사용된 산화제는 재사용이 가능하고 세척, 추출, 화학적 처리에 의해 사용되지 않고 오일에 남아 있는 산화제는 제거된다. 산화된 황 성분은 상대적으로 극성을 띠는 산화물로서 선택적인 용매에 의해 오일로부터 추출된다. 이렇게 추출된 황산화물과 용매는 침전분리(decantation)로 오일과 분리되고 황산화물과 용매는 증류를 통해 분리된다. 상대적으로 낮은 끓는점을 갖고 있는 acetonitrile은 산화된 황 성분과 쉽게 증류를 통해 분리되기 때문에 주로 사용되고 있는 용매이다. 오일에 acetonitrile이 첨가되면 자발적으로 sulfone과 함께 방향족 성분도 분리된다. 하지만 물이 포함되어 있으면 sulfone의 추출이 어려워진다. 따라서 추출과정에 사용되는 용매는 극성을 띠는 성분을 선택적으로 추출하기 위해서 극성을 지녀야 한다. 메탄올은 극성을 띠지만 밀도가 0.79 g/cm^3 으로 오일과 비슷하기 때문에 분리가 매우 어렵다. 또한 산화에 의한 탈황 반응에서 추출 용매로는 끓는점, 어는점, 표면장력 등을 고려하여 선택해야 한다.

초기의 ODS 공정은 1974년에 산화제로 NO_2 를 이용하고 추출 용매로는 메탄올을 사용하여 오일에 포함되어 있는 S-와 N-을 제거하기 위해 제안되었다. 이후에 이 공정은 세일 오일과 같은 액상의 오일에 포함되어 있는 S-와 N-을 제거하기 위해 개발되었고, 첫 번째 단계에서는 NO_2 를 이용하여 산화를 시키고 두 번째 단계에서는 아민과 포름산을 추출 용매로 사용하였다. 2000년대에 들어서 황 성분에 대한 규제가 강화되면서 오일에 포함되어 있는 유기황 성분을 제거해야 될 필요성이 제기되면서 끊임없이 연구되고 있다.

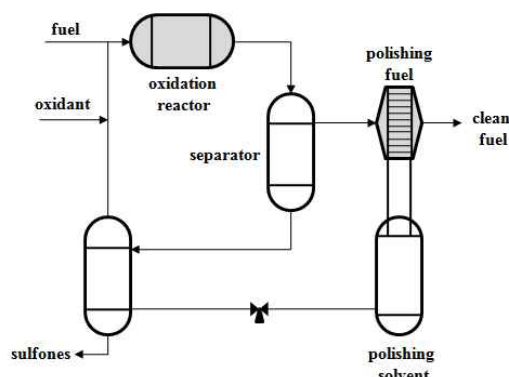


Fig. 14. ODS reaction of DBT [29].

특히 TBHP(tert-butyl hydroperoxide)은 오일에 있는 황 성분을 제거하기 위해 주로 사용되어 왔다. TBHP를 산화제로 사용하는 ODS 공정은 EniChem/UOP와 Lyondell chemicals에 의해 처음 특허화 되었고 EniChem/UOP는 흡착 방법으로 sulfone을 제거한 반면에 Lyndell Chemicals는 sulfone을 제거하기 위해 추출방법을 선택하였다. 하지만 TBHP를 사용하는 공정은 비싼 산화제를 사용해야하고 폐기물이 발생하고 단위 질량당 함유된 활성 산소의 양이 적은 단점이 있다. Organic hydroperoxide를 이용한 산화반응은 촉매 하에서 일어나고 촉매는 Mo, Ti, V, W와 같은 전이금속을 포함하고 있다. 현재 가장 좋은 특성을 나타내는 촉매는 Ti 계열로서 촉매의 활성과 수명을 증가시키는 결과를 가져왔다.

ODS 공정에서 hydrogen peroxide가 가장 가능성이 있고 높은 수준의 황 제거 성능을 보여주고 있으며 부산물은 오로지 물이 생성된다. Hydrogen peroxide에 의한 ODS 공정은 광학기기를 사용하여 여기시킨 다음, 여기된 성분은 hydrogen peroxide에 의해 산화과정을 거친다. 일반적인 저분자 오일을 사용하여 탈황을 실시한 결과 48시간동안 광에 노출시켰을 시에 초기에 비해 약 4배정도의 탈황 효과가 나타나는 것으로 알려졌다. 하지만 이러한 반응시간이 길다는 점이 산업화의 걸림돌이 되고 있다. 이 때 사용되는 촉매는 루이스 산점 (lewis acidity)을 갖는 전이금속을 기본으로 하고 있고 이러한 촉매는 DBT를 짧은 시간에 산화시킬 수 있다. 하지만 산화제가 황 성분뿐만 아니라 오일에 대해 안정하지 않다는 단점이 있다.

4.3. 추출에 의한 탈황법

(S-removal by extraction)

추출에 의한 탈황 방법의 기본 개념은 유기황 성분이 탄화수소에 비해 더 용해도가 높다는 점을 이용한 것이다.

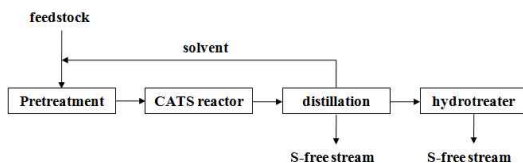


Fig. 15. General process flow of extractive desulfurization [30].

추출에 의한 탈황 공정은 Fig. 15에 나타내었다. 오일과 용매는 반응기에서 교반되고 오일에 있는 황 성분은 더 높은 용해도를 갖는 용매로 이동된다. 용매와 오일의 혼합물은 분리로 이동이 되고 탈황된 오일은 용매와 분리가 된다. 유기황 성분은 증류를 통해 용매로부터 분리를 시키고 용매는 재사용된다. 추출 방법에 의한 탈황 방법은 낮은 온도와 낮은 압력에서 실시한다는 장점이 있다. 따라서 공정의 효율을 높이기 위해서는 용매의 선택이 매우 중요하다. 용매는 유기황 성분에 대해 용해도가 높아야하고 유기황 성분과는 끓는점의 차이가 커야한다.

황 성분이 포함된 연료를 메탄올, 에틸렌 글리콜을 용매로 사용함으로써 7배의 제거 효과가 있었고 방향족 성분이 포함된 연료에서는 3배의 제거 효과가 있는 것으로 보고되고 있다 [30]. 추출에 의한 탈황방법의 효율은 용매에 있는 유기황 성분의 용해도에 의해 결정이 된다. 용해도는 어떤 용매를 선택하는지에 따라 증가될 수 있고 이러한 방법으로 둘 또는 그 이상의 용매를 혼합하여 사용할 수 있다.

5. 결론

초저황 디젤을 생산하기 위해서는 디젤에 포함되어 있는 황 성분과 탈황 반응과정에서 반응을 억제하는 요인들에 대한 이해가 필요하고 저비용의 고효율로 생산할 수 있는 방법을 찾아야한다. 디젤을 구성하고 있는 성분 중에서 알킬기가 황 성분 가까이에 위치한 β -DBT (4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-MEDBT) 종들은 구조적으로

황성분이 가려져 있어 탈황에 대한 반응성이 낮아 쉽게 제거되지 않는다. 또한 탈황 반응은 디젤에 함유되어 있는 H_2S , 질소, 방향족 성분 등에 의해 억제되는 효과가 나타나며 이 중에서 질소와 H_2S 가 가장 큰 영향을 준다. 수소첨가탈황 반응은 상업화가 완료된 상태이지만 값비싼 수소를 사용한다는 단점과 높은 장치 비용과 대형화하는 연료전지 시스템에 적용하기에는 한계가 있다. 반응성이 낮은 황종들과 반응을 억제하는 요소에 대해 안정하고 수명이 긴 촉매를 개발할 필요가 있다. 한편 비-HDS 탈황 방법으로는 흡착, 추출, 산화에 의한 방법 등이 있으며 HDS 비해 아직까지 상업화에 접근하지 못하고 있다. 하지만 흡착 탈황법은 장치의 소형화로 인해 다른 공정과의 연계가 가능하고 ODS 방법은 수소첨가탈황 반응으로 쉽게 제거되지 않는 황종들을 제거할 수 있기 때문에 초저황 디젤을 생산할 수 있는 가능성이 높은 방법들이다.

REFERENCES

1. C. Song and X. Ma, "New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", *Appl. Catal. B: Environ.*, **41**, 207 (2003).
2. B.C. Gates, J.R. Katzer and G.C.A. Schuit, "A Chemistry of Catalytic Processes", *McGraw-Hill, New York*, (1979).
3. H.S. Roh, D.J. Seo, Y.T. Seo, U.H. Jung, Y.S. Seo and W.L. Yoon, "수소 제조용 개질기 개발 동향", *NICE*, **26**, 4 (2008).
4. A. Stanislaus, A. Marafi and M.S. Rana, "Recent Advances in the Science and Technology of Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD) Production", *Catal. Today*, **153**, 1 (2010).
5. H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari and M. Absi-Halabi, "Comparison between the Performance of Conventional and High-Metal Co-Mo and Ni-Mo Catalysts in Deep Desulfurization of Kuwait Atmospheric Gas Oil", *Fuel Sci. Technol. Int.*, **13**, 1135 (1995).
6. C. Song, "An Overview of New

- Approaches to Deep Desulfurization for Ultra-Clean Gasoline, Diesel Fuel and Jet Fuel”, *Catal. Today*, **86**, 211 (2003).
7. A.S.H. Salem and H.S. Hamid, “Removal of Sulfur Compounds from Naphtha Solutions using Solid Adsorbents”, *Chem. Eng. Technol.*, **20**, 342 (1997).
 8. F. Bataille, J.L. Lenibcrton, P. Michanct, G. Perot, M. Vrinai, M.Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kaszlelan, “Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism”, *J. Catal.*, **191**, 409 (2000).
 9. T. Kabe, A. Ishihara and Q. Zang, “Deep Desulfurization of Light Oil. Part 2: Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene, 4-Methyldibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene”, *Appl. Catal. A*, **97**, 1 (1993).
 10. K.K. Sharda, A. Bhandari, K.K. Pant and S. Jain, “Deep Desulfurization of Diesel Fuel by Selective Adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 Extrudates”, *Fuel*, **93**, 86 (2011).
 11. V.M. Bhandari¹, C.H. Ko, J.G. Park, S. Han, S. Cho and J. Kim, “Desulfurization of Diesel using Ion-Exchanged Zeolites”, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 2599 (2006).
 12. W.H.J. Stork, “Molecules, Catalysts and Reactors in Hydroprocessing of Oil Fractions”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 41 (1997).
 13. R. Krishna and S.T. Sie, “Strategies for Multiphase Reactor Selection”, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4029 (1994).
 14. V. Selvavathi, V. Chidambaram, A. Meenakshisundaram, B. Sairam and B. Sivasankar, “Adsorptive Desulfurization of Diesel on Activated Carbon and Nickel Supported Systems”, *Catal. Today*, **141**, 99 (2009).
 15. J. Bu, G. Loh, C.G. G.S. Dewiyanti, M. Tasrif and A. Borgna, “Desulfurization of Diesel Fuels by Selective Adsorption on Activated Carbons: Competitive Adsorption of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, *Chem. Eng. J.*, **166**, 207 (2011).
 16. M. Egorova and R. Prins, “Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Sulfided NiMo/-Al₂O₃, CoMo/-Al₂O₃, and Mo/-Al₂O₃ Catalysts”, *J. Catal.*, **225**, 417 (2004).
 17. H. Yang, J.W. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y.J. Zhu and Z. Ring, “Inhibition of Nitrogen Compounds on the Hydrodesulfurization of Substituted Dibenzothiophenes in Light Cycle Oil”, *Fuel Process. Technol.*, **85**, 1415 (2004).
 18. T. Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud and M. Vrinat, “Comparative Inhibiting Effect of Polycondensed Aromatics and Nitrogen Compounds on the Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes”, *Appl. Catal. A: Gen.*, **231**, 253 (2002).
 19. A. Zhou, X. Ma and C. Song, “Effects of Oxidative Modification of Carbon Surface on the Adsorption of Sulfur Compounds in Diesel Fuel”, *Appl. Catal. B: Env.*, **87**, 190 (2009).
 20. M. Egorova and R. Prins, “Mutual Influence of the HDS of Dibenzothiophene and HDN of 2-Methylpyridine”, *J. Catal.*, **221**, 11 (2004).
 21. C.N. Satterfield and J.F. Cocchetto, “Reaction Network and Kinetics of the Vaporphase Catalytic Hydrodenitrogenation of Quinoline”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **20**, 53 (1981).
 22. F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo and J. Swain, “Key Parameters in Deep Hydrodesulfurization of Diesel Fuel”, *Appl. Catal. A: Gen.*, **170**, 1 (1998).
 23. E. Lecrenay and I. Mochida, “Catalytic Hydrodesulfurization of Petroleum Middle Distillate and Model Sulfur Compounds over a Series of Catalysts Activity and Scheme”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 333

- (1997).
24. T. Song, Z. Zhang, J. Chen, Z. Ring, H. Yang, Y. Zheng, "Effect of Aromatics on Deep Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene over NiMo/Al₂O₃ Catalyst", *Energy Fuels*, **20**, 2344 (2006).
 25. Y. Wang, J. Latz, R. Dahl, J. Pasel and R. Peters, "Liquid Phase Desulfurization of Jet Fuel by a Combined Pervaporation and Adsorption Process", *Fuel Process. Technol.*, **90**, 458 (2009).
 26. S. Achmann, G. Hagen, M. Hämmerle, I. M. Malkowsky, C. Kiener and R. Moos, "Sulfur Removal from Low-Sulfur Gasoline and Diesel Fuel by Metal-Organic Frameworks", *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 275 (2010).
 27. R.L. Irvine, U.S. patent 5730860, (1998).
 28. Y. Zhang, Y. Yang, H. Han, M. Yang, L. Wang, Y. Zhang, Z. Jiang and C. Li, "Ultra-Deep Desulfurization via Reactive Adsorption on Ni/ZnO: The Effect of ZnO Particle Size on the Adsorption Performance", *Appl. Catal. B: Env.*, **119**, 13 (2012).
 29. W. Guo, C. Wang, P. Lin and X. Lu, "Oxidative Desulfurization of Diesel with TBHP/Isobutyl Aldehyde/Air Oxidation System", *Appl. Energy*, **88**, 175 (2011).
 30. W. Wang, S. Wang, Y. Wang, H. Liu and Z. Wang, "A New Approach to Deep Desulfurization of Gasoline by Electrochemically Catalytic Oxidation and Extraction", *Fuel Process. Technol.*, **88**, 1002 (2007).