

용융탄산염 연료전지용 디젤의 수소첨가탈황

김민수 · 김현구 · 장성철 · 김영천 · 최선희 · 윤성필 · 한종희 · 남석우 · 최대기 · 함형철[†]
한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Hydrodesulfurization of Diesel for Molten Carbonate Fuel Cell Applications

MINSOO KIM, HYUN KOO KIM, SEONG-CHEOL JANG, YEONGCHEON KIM, SUN HEE CHOI,
SUNG PIL YOON, JONGHEE HAN, SUK WOO NAM, DAE-KI CHOI, HYUNG CHUL HAM[†]

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul
136-791, Republic of Korea

Abstract >> Hydrogen production from commercial diesel fuels is an attractive option for energy generation purpose due to the low cost and good availability of diesel fuels. However, in order to utilize commercial diesel fuels, the sulfur contents must be removed down to approximately 0.1 ppm level to protect the fuel cell catalysts from poisoning. Commercial catalysts CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ were tested for HDS (Hydrodesulfurization) of model diesel and commercial diesel. The experimental conditions were 250 – 400 °C and LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 0.27 – 2.12 hr⁻¹. NiMo/Al₂O₃ was found to be more effective than CoMo/Al₂O₃ in removing sulfur from model diesel. Based on the experimental results of model diesel, commercial diesel fuel purchased from a local petrol station was tested for HDS using NiMo/Al₂O₃. The GC-SCD (Gas Chromatography Sulfur Chemiluminescence Detector) results showed that the DMBDT (Dimethyldibenzothiophene) derivatives were fully removed from the commercial diesel fuel proving that HDS with NiMo/Al₂O₃ is technically feasible for industrial applications.

Key words : Hydrodesulfurization, HDS, NiMo, CoMo, Diesel, Fuel Cell

Nomenclature

HDS	: Hydrodesulfurization	H ₂ S	: Hydrogen Sulfide
DBT	: Dibenzothiophene	BPR	: Back Pressure Regulator
MDBT	: Methylthiophene	LHSV	: Liquid Hourly Space Velocity
DMDBT	: Dimethyldibenzothiophene	XRF	: X-Ray Fluorescence
H ₂	: Hydrogen	GC-SCD	: Gas Chromatography Sulfur Chemiluminescence Detector
		DDS	: Direct Desulfurization
		HYD	: Hydrogenation

[†] Corresponding author : hchahm@kist.re.kr

Received : 2015.02.18 in revised form 2015.02.27 Accepted: 2015.02.28

Copyright © 2015 KHNES

1. 서 론

친환경적이고 소음과 유해 배기가스 배출이 적으며, 발전 효율이 높고 여러 범위에서 적용할 수 있는 대체 에너지 중 하나로 수소 에너지 변환 기술이 연구되어 왔다[1-3]. 연료전지는 사용하는 전해질에 따라 분류할 수 있으며, 알카리형 연료전지 (Alkaline Fuel Cell, AFC), 인산형 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 고분자전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC), 고체산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) 등으로 구분된다. 연료전지 시스템의 작동 온도에 따라서 고온형과 저온형으로 분류할 수 있는데, PAFC, PEFC, DMFC는 200°C 이하에서 작동하는 저온형으로 분류되고, MCFC, SOFC는 600°C 이상에서 작동하는 고온형으로 분류된다. 연료전지의 용량 및 시스템의 종류에 따라 휴대용, 건물용, 자동차용, 발전용 등의 다양한 영역에 적용할 수 있다. 본 연구는 내부개질형 MCFC 시스템에 디젤 개질을 통한 수소를 공급이 가능한지에 대한 타당성 조사이다. 주유소에서 쉽게 구매할 시판 디젤은 예개질기 (Pre-reformer)에서 메탄 등의 저탄화수소로 분해가 되고 이 기체는 MCFC의 내부개질기에서 개질이 되어 최종적으로 수소로 변환된다. 전체 공정에 대한 모식도는 Fig. 1에 표시하였다. ZnO bed는 수첨탈황 공정에서 발생하는 황화수소 (H_2S)를 잡아내기 위한 장치로 ZnO는 ZnS로 변환되고, 이는 나중에 다시 ZnO로 재생 할 수 있다.

디젤의 개질에 있어서 가장 중요한 이슈는 디젤 내에 포함되어 있는 황을 제거하는 것이다. 현재 국내 주유소에서 시판 중인 디젤 내에는 5-10ppm 가량의 유기황이 포함되어있다. 황 성분은 개질 촉매와 연료전지의 전극을 피독시켜 연료전지의 성능을 저하시킨다. 디젤 내에 존재하는 유기황은 한 개 이상의 알킬기가 붙은 Dibenzothiophene (DBT) 구조이며 가장

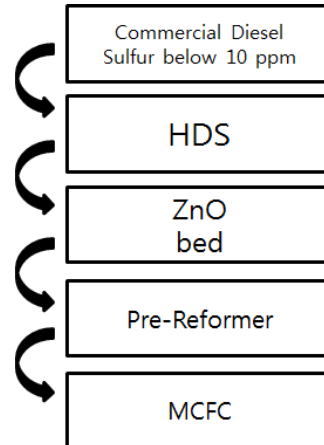


Fig. 1 Diesel HDS process schematic for MCFC application

탈황하기 어려운 물질의 구조이다. 연료전지 시스템을 안정적으로 유지하게끔 하려면 디젤 내의 황 함량이 0.1ppm 이하여야 하는 것으로 보고 된 바 있다[4].

디젤유를 탈황하는 방법은 여러 방법이 있는데, 수소첨가탈황 (Hydrodesulfurization, HDS), 흡착탈황 (Adsorptive Desulfurization, ADS), 산화탈황 (Oxidative Desulfurization, ODS)로 세 가지로 크게 분류할 수 있다. 수첨탈황은 과량의 수소를 이용하는 공정으로 300-400°C 고온, 10-50bar 고압의 조건에서 작동하며 정유회사에서 오래 전부터 사용해온 공정이다 [5]. 흡착탈황은 수소를 사용하지 않으며 수첨탈황보다 상대적으로 낮은 온도와 압력에서 디젤을 흡착제에 통과시켜 유기황을 흡착 제거한다[6]. 산화탈황은 산화제를 사용하여 유기황을 산화시킨 후 유기용매를 이용하여 산화된 유기황을 추출해서 제거하는 공정이다[7].

본 연구는 발전용 MCFC에 수소 공급용 디젤의 탈황이 수소첨가 탈황공정(HDS)으로 가능한지 확인하는 타당성 검토이다. 상용 CoMo/ Al_2O_3 촉매와 NiMo/ Al_2O_3 촉매를 비교하기 위해 먼저 모델 디젤로 비교평가를 진행하였다. 그 결과 NiMo/ Al_2O_3 가 더 우월한 것을 확인하고 주유소 시판 디젤을 NiMo/ Al_2O_3 를 사용하여 수첨탈황을 진행하였다.

2. 실험

2.1 재료

Dibenzothiophene(DBT), 4-Methyldibenzothiophene (MDBT), 4,6-Dimethyldibenzothiophene(DMDBT)는 알드리치에서 구매하였다. Diphenyl sulfide는 플루카에서 구매하였고 GC 분석의 내부 표준 물질로 사용하였다. n-Dodecane(도데칸)은 칸토케미칼에서 구매하였고 모델 디젤의 용매로 사용하였다. 모델 디젤은 DMDBT를 도데칸에 10ppm의 농도로 녹여서 제조하였다. 시판 디젤은 GS 칼텍스 주유소에서 구매하였다. CoMo/Al₂O₃catalyst촉매는 Johnson Matthey Alfa Aesar 사 제품을 구매하였고 NiMo/Al₂O₃촉매는 BASF 사의 M 8-24를 구매하여 사용하였다. 수소(H₂), 질소(N₂), 5% 황화수소(H₂S/H₂)는 신양산소로부터 공급 받았다. 모든 시약은 구매 후 별도의 정제 없이 바로 사용하였다.

2.2 HDS 실험

수첨탈황 실험은 20 ml의 부피를 갖는 관류형 고정층 반응기에 2.3 g의 촉매를 투입하여 진행하였다. 장치의 모식도는 Fig. 2에 표시 되어 있다. 탈황 실험을 시작하기 전에 촉매는 먼저 황화수소를 이용하여 전처리를 해주었다. 2시간 동안 400°C에서 5%의 H₂S/H₂를 흘려주어 촉매 표면을 황처리 하여 활성화 시켰다. 촉매의 전처리가 끝나면 반응기는 상온으로 냉각시켰다. 고압의 수소를 반응기에 넣고 Back Pressure Regulator(BPR)를 이용하여 원하는 수소 압력을 설정했다. 수소의 압력이 설정 된 후에 반응기를 5°C/min의 승온 속도로 승온시켜 원하는 온도로 반응기를 설정했다. 원하는 온도와 압력이 설정되고 안정적으로 유지되는 것을 확인한 후 고압 펌프를 이용하여 디젤을 주입하였다. 공간속도 Liquid Hourly Space Velocity(LHSV)의 범위는 0.27hr⁻¹에서 2.12

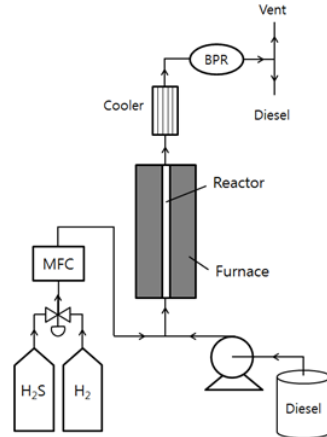


Fig. 2 Schematic diagram of HDS unit

hr⁻¹사이였다. 수소와 디젤의 몰비는 300으로 고정된 상태로 실험을 진행하였다. 실험 중에 생성되는 기체는 BPR 다음에 설치된 기액 분리기를 통해 배출되었다. 탈황 된 디젤 샘플은 수거하여 GC-SCD 분석을 진행했다.

2.3 분석

촉매의 X-ray Fluorescence(XRF) 분석은 Rigaku ZSX Primus II 장치를 사용하였다. 탈황 실험 전후의 황 함량 분석은 Agilent 7890A gas chromatograph (GC)를 이용하였다. GC는 with DB-1(30m x 0.32 mm x 1µm) capillary column을 장착하였고 sulfur chemiluminescence detector(SCD)를 디텍터로 사용하였다. 분석 방법은 ASTM D5623-94를 사용하였고 이 방법은 0.1에서 100ppm까지의 황 농도 분석을 가능하게 한다. 내부 표준 물질로는 Diphenyl sulfide를 사용하여 각각 피크의 면적을 황 함량으로 변환하였다.

3. 결과 토의

3.1 모델 디젤의 HDS

CoMo/Al₂O₃와 NiMo/Al₂O₃의 정확한 원소 함량을

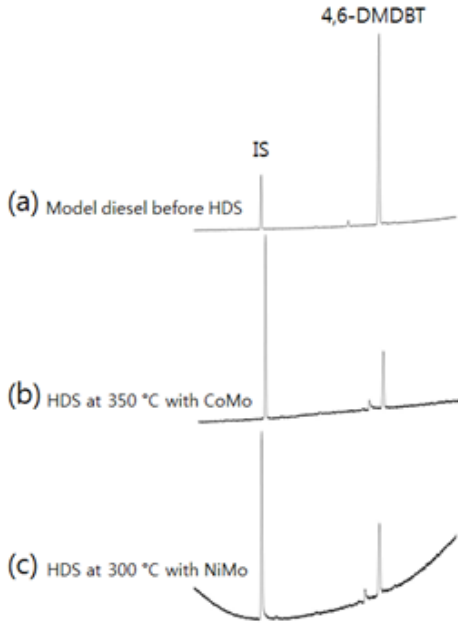


Fig. 3 GC-SCD Chromatograms of model diesel

위해 XRF 분석을 진행하였다. CoMo/Al₂O₃는 Co 6.1 wt%, Mo 12.3wt%, Al 28.7wt%로 구성 되어있었고 NiMo/Al₂O₃는 Ni 5.2wt%, Mo 18.9wt%, Al 24.8wt%로 구성 되어있었다.

각 촉매별 모델 디젤의 탈황 전후 GC-SCD 크로마토그램은 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3(a)는 IS(Internal Standard) 피크와 4,6-DMDBT 피크를 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 350°C에서 CoMo/Al₂O₃를 이용하여 모델 디젤을 탈황한 결과이고 Fig. 3(c)는 300°C에서 NiMo/Al₂O₃를 이용하여 모델 디젤을 탈황한 결과이다. NiMo/Al₂O₃ 촉매가 50°C 가량 낮은 온도에서 CoMo/Al₂O₃ 촉매와 유사한 탈황 성능을 보이는 것을 확인하였다.

CoMo/Al₂O₃를 이용하여 50bar의 압력에서 모델 디젤을 수첨탈황한 결과는 Fig. 4에 나타나있다. 250°C부터 400°C 까지 온도 변화 결과는 Fig. 4(a)에 표시되어있다. 탈황 실험의 온도가 증가할수록 탈황이 더 잘 되는 것을 확인하였다. 그러나 250°C의 경우 황 농도가 10ppm에서 16ppm으로 증가하였다. 250°C에

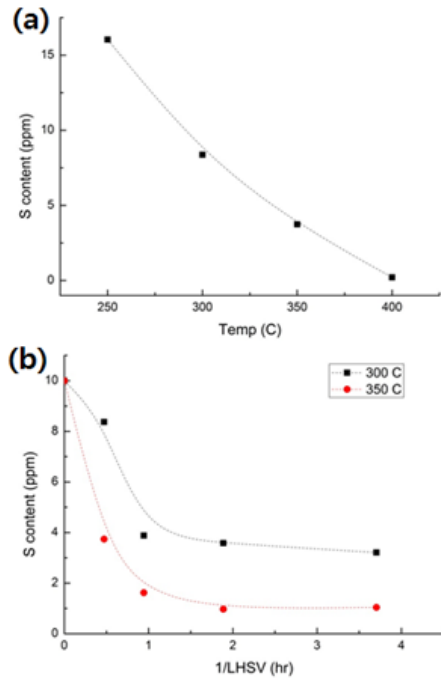


Fig. 4 Effect of (a) temperature and (b) LHSV using CoMo/Al₂O₃ on model diesel

서 탈황이 아닌 첨황이 된 이유는 반응 온도가 낮아 활성 에너지가 부족했고 그로 인해 가역 반응이 일어난 것으로 추측된다. 250°C는 10ppm 농도의 모델 디젤이 수첨탈황이 불가능한 온도인 것으로 확인되었다. 반대로 400°C에서는 LHSV 2.12hr⁻¹에서도 0.21 ppm까지 수첨탈황이 되었다. 300°C와 350°C에서 체류시간을 증가시킬 경우 수첨탈황률도 증가했고 이 결과는 Fig. 4(b)에 나타나있다. CoMo/Al₂O₃촉매를 사용할 경우 300°C에서는 3ppm 수준까지 탈황이 가능했고 350°C에서는 1ppm 수준까지 탈황이 가능했다. 연료전지에 사용하기 위해 필요한 디젤의 황 함량은 0.1ppm 이하로 [4] CoMo/Al₂O₃촉매의 경우 0.1ppm까지의 탈황은 적합하지 않은 것을 확인했다.

CoMo/Al₂O₃에 대한 대안으로 NiMo/Al₂O₃를 수첨탈황 실험에 적용했다. 50bar의 압력에서 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용한 모델 디젤의 수첨탈황 결과는 Fig. 5에 표시되어 있다. Fig. 5(a)는 50bar, LHSV of 2.12

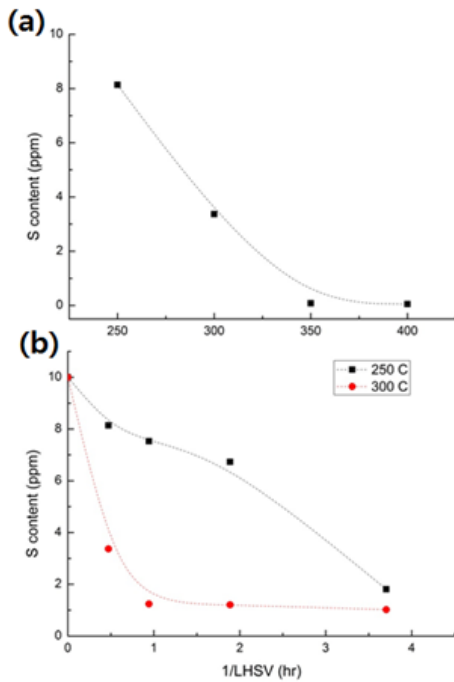


Fig. 5 Effect of (a) temperature and (b) LHSV using NiMo/Al₂O₃ on model diesel

hr⁻¹ 조건에서의 온도 변화 결과를 나타내는데, 350°C에서는 모델 디젤이 거의 완벽하게 탈황 되었고, 300°C에서는 3ppm까지 탈황 되었다. 이는 NiMo/Al₂O₃ 촉매가 CoMo/Al₂O₃ 촉매보다 50°C 낮은 온도에서 동일한 탈황률을 보이는 것을 확인시키는 결과이다. 이 결과는 기존의 연구 결과와 일치한다. NiMo/Al₂O₃ 촉매가 CoMo/Al₂O₃ 촉매 보다 입체 장애를 갖는 Multi-alkylated DBT들을 더 효과적으로 탈황시킨다는 결과는 예전부터 보고되었다[8]. NiMo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 250°C와 300°C에서 LHSV 변화를 실험하였고 그 결과를 Fig. 5(b)에 표시하였다. 350°C와 400°C에서는 LHSV가 2.12hr⁻¹ 일 때에도 수첨탈황이 0.1ppm 미만까지 가능하기 때문에 LHSV를 더 낮출 필요가 없었다. 250°C에서는 체류시간의 증가에 따라 황 함량이 천천히 감소하였지만 300°C에서는 LHSV가 1.06hr⁻¹ 일 경우에 1ppm까지 탈황이 가능하였다.

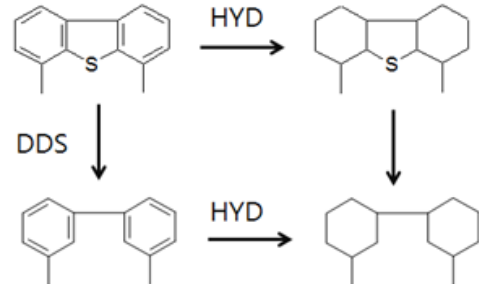


Fig. 6 HDS reaction pathways of 4,6-DMDBT

NiMo/Al₂O₃ 촉매가 CoMo/Al₂O₃ 촉매보다 DMDBT에 대한 수첨탈황 성능이 더 우월한 것은 기존의 연구 결과에 의해 밝혀진 사실이다 [9]. Fig. 6는 수첨탈황의 반응 경로를 나타낸 것으로 바로 탈황을 진행하는 DDS(Direct Desulfurization)과 수소첨가 후 탈황을 진행하는 HYD(Hydrogenation) 두 가지 경로가 있다. CoMo/Al₂O₃ 촉매는 DDS 경로가 주된 경로인 것으로 알려진 반면 NiMo/Al₂O₃ 촉매는 HYD 경로가 주된 경로로 알려져 있다. DMDBT와 같이 황 원자가 메틸기에 의해 입체적으로 보호가 된 구조의 유기황 분자의 경우 먼저 벤젠 그룹을 수소화 시켜 입체 장애를 줄인 다음에 탈황반응을 하는 것이 더 효율적인 것으로 알려져 있다.

3.2 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 이용한 시판 디젤의 HDS

DMDBT를 사용하여 만든 모델 디젤의 수첨탈황 실험 결과 NiMo/Al₂O₃ 촉매의 활성이 상대적으로 더 우수한 것을 확인하였다. 그리하여 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 모델 디젤이 아닌 주유소에서 판매하는 시판 디젤을 수첨탈황했다. 온도를 변수로 두고 50 bar, LHSV 2.12hr⁻¹의 조건으로 탈황을 진행하였고 400도에서는 DMDBT 유도체들이 모두 제거되는 것을 확인하였다. 결과는 Fig. 7에 표시하였고 400도 수첨탈황 후에는 내부표준물질 피크만 남고 DMDBT 유도체 피크는 검출되지 않았다. NiMo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 수첨탈황을 진행할 경우 시판 디젤도 완벽

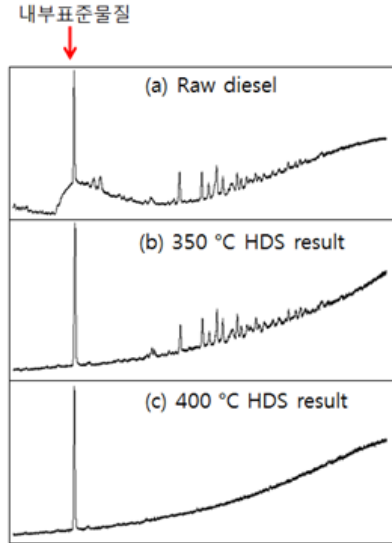


Fig. 7 GC-SCD chromatograms of commercial diesel

하게 탈황할 수 있는 것을 GC-SCD 분석을 통해 검증하였다.

4. 결 론

연료전지에 필요한 수소를 공급하기 위한 디젤의 개질을 위해 모델 디젤과 주유소 시판 디젤을 상용 CoMo/Al₂O₃ 촉매와 상용 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 이용하여 수첨탈황했다. 모델 디젤의 수첨탈황 실험을 토대로 NiMo/Al₂O₃ 촉매가 CoMo/Al₂O₃ 촉매보다 DMDBT 탈황을 상대적으로 더 낮은 온도에서 효율적으로 진행하는 것을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 시판 디젤의 수첨탈황에 적용하였고 400°C에서 DMDBT 유도체들이 완벽하게 탈황 되는 것을 확인하였다. 연료전지의 수소 공급용으로 디젤을 개질하는데 있어서 가장 큰 걸림돌이었던 개질 촉매 및 전극 촉매의 황 피독 문제를 상용 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 이용한 시판 디젤의 수첨탈황으로 해결할 수 있다. HDS는 과량의 수소를 사용하므로 상용 단계에서의 수첨탈황 scale-up 공정에서는 수소를 효율적으로 재사용하는 시스템 개발이 필수적이다.

후 기

본 연구는 지식경제부 “신재생에너지” 사업의 일환으로 지원되어 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

References

1. I. Kang, J. Bae, Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1283-1290.
2. B. Alsolami, J.T. Carneiro, J.A. Moulijn, M. Makkee, On-site low-pressure diesel HDS for fuel cell applications: Deepening the sulfur content to ≤ 1 ppm, *Fuel*, 90 (2011) 3021-3027.
3. C. Song, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211-263.
4. C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 207-238.
5. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 218-222.
6. X. Ma, L. Sun, C. Song, A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications, *Catalysis Today*, 77 (2002) 107-116.
7. X.-m. Yan, G.-s. Su, L. Xiong, Oxidative desulfurization of diesel oil over Ag-modified mesoporous HPW/SiO₂ catalyst, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37 (2009) 318-323.
8. M. Egorova, R. Prins, Hydrodesulfurization of

dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 417-427.

9. D. Duayne Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida,

Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds, in: W.O.H.B.G. D.D. Eley, K. Helmut (Eds.) *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1998, pp. 345-471.