

## 탈황, 재생공정 및 흡착속도 추정을 포함한 디젤용 탈황반응기 설계

최창용 · 임도진<sup>†</sup>

국립부경대학교 화학공학과  
48547 부산광역시 남구 신선로 365  
(2017년 6월 16일 접수, 2017년 7월 27일 수정본 접수, 2017년 7월 28일 채택)

### Designing Desulfurization Reactor by Numerical Modeling including Desulfurization, Regeneration Processes, and Adsorption Rate Estimation

Chang Yong Choi and Do Jin Im<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea  
(Received 16 June 2017; Received in revised form 27 July 2017; accepted 28 July 2017)

#### 요 약

본 연구에서는 시판중인 흡착제 및 단열제 정보를 활용하여 탈황반응 및 재생공정을 모사함으로써 100 kW급 연료 전지용 디젤 탈황반응기에 적용이 가능한 반응기 디자인 및 공정 조건을 도출하였다. 흡착제의 실험결과를 흡착속도론에 적용하여 흡착제 포화도에 따른 흡착속도를 도출하였으며 수치해석을 통해 검증하였다. 반응기 크기에 따른 탈황성능변화 예측을 통해 100 kW급 연료전지용 반응기 크기를 결정하였다. 결정된 최적 반응기 크기를 이용해 반응기에서 단위 시간 당 처리할 수 있는 디젤의 양을 최대로 할 수 있는 유량을 분석하여 목표 농도에 따른 최적 운전 조건을 도출하였다. 또한 재생공정에 대한 분석을 수행하여 크기가 증가한 반응기의 경우에도 재생공정에 문제가 없음을 확인하였다. 본 연구를 통해 도출된 결과들은 향후 공정 시뮬레이션 프로그램에 적용하여 최종 공정설계 및 경제성 평가를 진행할 예정이다.

**Abstract** – In this study, we performed numerical simulation of the adsorptive desulfurization reactor for a 100 kW fuel cell. Using experimental results and the adsorption kinetics theory, the adsorption rate of sulfur in diesel was estimated and verified by numerical analysis. By analyzing the performance of desulfurization according to reactor size, the optimal reactor size was determined. By maximizing processed diesel amount, optimal diesel flow rate was determined. Regeneration process was also confirmed for the obtained optimal reactor size. The present work will be utilized to design a diesel desulfurization reactor for a fuel cell used in a ship by further process modeling and economic analysis.

Key words: Fuel cell, Desulfurization reactor, Numerical analysis, Reactor design

#### 1. 서 론

선박에 의한 대기오염은 전세계 질소산화물 배출의 15%, 황산화물 배출의 5~8%를 차지하고 있다. 특히, 황산화물 배출량의 경우 전 세계 차량에서 발생하는 황산화물 양에 비해 약 3배가 배출이 되는 등[1] 상당한 것으로 알려져 있다. 이렇게 국제적으로 환경오염의 주범 중 하나로 선박이 지목됨에 따라 국제해사기구(IMO)에서는 2020년부터 선박연료의 황산화물 함유량을 3.5%에서 0.5%로 감축할 계획이며, 배출되는 질소산화물은 2016년부터 80% 감축을 목표

로 규제를 시행하고 있다. 국가적인 환경 규제도 심화되고 있는데 특히, 중국의 경우 연안에서의 배출통제지역을 지정하여 일정 이상의 오염물질을 배출하는 선박의 경우 입항을 금지하고 있으며 미국 LA 항의 경우는 운항속도제한을 시행하고 있다. 국내의 경우 미세먼지 문제 등 환경에 대한 관심이 크게 증가하고 있으며, 노후화된 화력 발전소 등을 규제하는 움직임이 시작되고 있으나 아직 선박에 대한 규제는 미비한 실정이다. 이런 상황에서 부산항은 중국의 7대항만, 두바이, 싱가포르와 함께 “10대 초 미세먼지 오염항만”으로 선정[2] 되기도 하였다. 이처럼 환경 규제가 점점 강화됨에 따라 기존 구형 디젤선박은 강화되는 규제에 적합한 해결책을 마련하지 못하면 조만간 운행이 불가능해 진다.

이러한 디젤선박의 환경오염 문제 해결책으로 연료전지의 활용을 생각할 수 있다. 연료전지 중, 선박의 기본 연료로 사용되는 디젤을 개질을 통해 연료전지의 연료로 사용할 수 있는 MCFC (용융탄산염

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dj-im@pknu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 부경대학교 이계근 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.

연료전지, Molten Carbonate Fuel Cell)가 가장 유력한 선박용 연료 전지이다. 실제 소형선박의 경우 주 전원으로, 대형선박의 경우 보조 전원으로 MCFC 연료전지를 사용하는 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4]. 하지만, 시판 중인 선박용 및 차량용 디젤에는 적게는 수 ppm에서 많게는 수십 ppm 이상의 황이 포함되어 있으며 이러한 황은 연료전지 내의 촉매에 부착되어 성능을 하락시키거나 심할 경우 사용이 불가능한 수준으로 작용하는 등 촉매에 독[5-6]이 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 연료전지에 사용되는 디젤은 황의 농도를 적어도 1 ppm 이하로 낮추는 것이 필요하며 이를 위해 연료 전지용 디젤의 탈황공정 개발이 필요하다.

선박 연료전지용 디젤의 탈황공정 개발을 위해 이전 연구에서는 탈황반응기의 크기, 형상, 흡착제의 성능 등에 대한 연구를 수행하여 탈황 반응기에 대한 기본적인 설계 안을 도출하였다[7]. 하지만 이전 연구에서는 흡착반응속도를 임의로 설정하여 1 ppm 이하로 탈황하기 위한 최소한의 흡착반응속도 한계치를 확인하는데 그쳤으며 1 kW 급 반응기에 대한 해석에 머물러 실제 100 kW급 공정 적용을 위해서는 추가적인 scale up 연구가 필요하다. 또한 정상상태 해석만을 진행하여 실제 공정에서 탈황에 소요되는 시간 추정 등 실질적인 주요 공정변수 도출 등에 대한 연구가 부족하였다. 재생반응 모사의 경우 반응기 전체에서 일정한 양의 열 손실이 존재한다고 가정하는 등 탈황반응 모사, 재생반응 모사 모두 실제 공정 적용에는 한계가 있어 관련 후속 연구가 필요하다[7].

따라서 본 연구에서는 시판중인 흡착제 및 단열재 정보를 활용하여 탈황반응 및 재생공정을 모사함으로써 실제 공정에 적용이 가능한 반응기 디자인 및 공정 조건을 도출하였다. 탈황용 흡착제의 실험 결과로부터 흡착속도에 근거한 흡착 반응속도 도출을 통해 흡착제의 포화도에 따른 흡착성능 변화를 모사함으로써 탈황에 소요되는 시간을 추정하여 최적의 디젤 유량 조건 도출에 활용하였다. 또한 반응기 크기에 따른 탈황성능변화 예측을 통해 100 kW급 연료 전지 용 반응기 크기를 결정하였다. 결정된 최적 반응기 크기를 이용해 디젤유량에 따른 탈황성능 분석 및 최적화를 진행하여 목표 농도에 따른(1, 0.5, 0.1 ppm) 최적 디젤 유량 조건을 도출하였다. 도출된 최적 반응기 디자인에 대한 재생공정분석을 통해 재생에 소요되는 시간 및 재생용 퍼지 가스 유량 정보를 추가로 도출하여 탈황 및 재생 공정을 포함한 전체 TSA (열 순환식 흡착, Thermal Swing Adsorption) [8,9] 공정 최적화를 완성하였다. 마지막으로 본 연구에서 도출된 최적 디자인 및 유량 등 공정조건을 활용한 향후 공정설계 계획 및 본 연구 결과의 활용 방안 및 의미 등에 대해 논의하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 탈황용 흡착제 및 흡착제 포화도에 따른 흡착 속도 식 도출

탈황에 사용되는 흡착제는 일반적으로 활성탄, 제올라이트, 금속 산화물계열을 사용한다. 이 중 가장 효과가 우수하다 알려진 Johnson Matthey 사의 HTC catalyst를[10-11] 디젤 탈황용 흡착제로 사용하여 모델링을 진행하였다. 사용된 흡착제의 반응속도 분석을 위해 이전 실험연구 결과[10] 바탕으로 흡착제의 포화도(현재 흡착량/최대 흡착량, Degree of saturation of adsorbent)를 추정하고, 포화도에 따른 반응속도를 도출하였다. 도출된 반응속도 데이터들은 흡착속도론(Adsorption kinetics)에[12] 근거하여 최종적으로 포화도에 따른 반응속도 식의 형태로 정리하였으며 수치해석을 통해 그 결과를

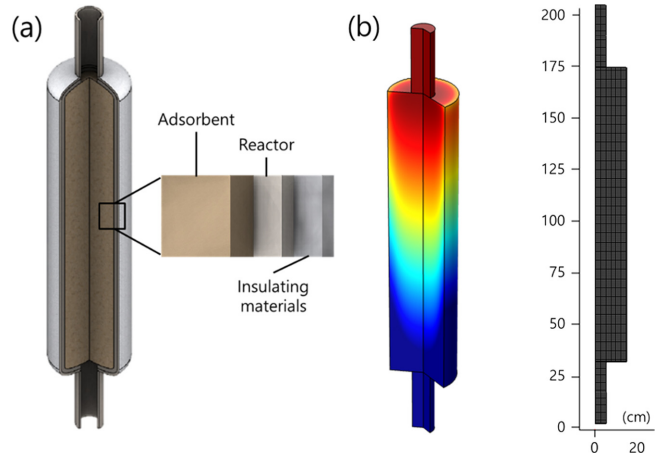


Fig. 1. Schematic of the designed desulfurization reactor (a) Desulfurization reactor and enlarged view of wall structure (b) Sulfur concentration distribution and mesh distribution.

검증하였다.

### 2-2. 흡착탈황반응기의 모델형상 및 격자구성

본 연구에서 고려한 탈황반응기의 기본적인 형태는 이전 연구에서 사용된 반응기를 참조하여 결정하였다[7]. Fig. 1a에 나타난 바와 같이 탈황 반응기는 내부에 앞서 언급한 흡착제가 채워져 있는 충전층(Packed bed) 반응기로 가정하였다. 반응기 내부의 흡착제의 입도분포 및 평균지름은 중요한 변수로 나타낼 수 있으나[13] 본 연구에서는 이전 연구와의 연속성을 위해 동일한 입자들이 가득 차 있는 것으로 가정하였다. 또한, 재생과정 중 열손실을 최소화 하기 위해 단열재가 반응기 외부에 둘러져 있는 것으로 가정하였으며, 사용된 단열재의 물성은 KCC사에서 산업용으로 시판중인 고온단열재의[14] 물성을 이용하였다. 이전 연구에서 고려된 반응기는 높이 35.6 cm, 내경 7.62 cm의 크기를 가지지만, 본 연구에서는 반응기의 scale up에 대한 연구도 함께 진행하였다. 그 결과 Fig. 1b에 나타난 바와 같이 높이 142 cm, 내경 30.5 cm의 반응기가 가장 적절한 것으로 판단되었다. 반응기의 위 아래에 직경 10.16 cm의 출입 관으로 이어져 있는데, 이 출입 관에서는 디젤 및 퍼지 가스 유동해석 및 희석된 황의 유동만을 고려하였으며 이 외의 반응모사, 열 전달 해석 및 흡착된 황의 농도 변화에 대한 모사는 생략하였다.

TSA공정 운용을 위한 퍼지가스로는 고온의 질소가스를 이용한 것으로 가정하였다. 흡착된 황을 황의 끓는점인 444 °C 이상으로 가열하여 제거하는 방법에서 황과 반응을 배제하기 위한 이유로 질소가스를 사용하게 된다. 특히, 산소가 포함된 공기를 투입할 경우 환경오염 물질인 황산화물이 생성될 수 있으므로 질소를 퍼지가스로 사용하는 경우가 일반적이다[8]. 본 반응기의 형상은 원통형 모양으로 불필요한 해석을 최소화하고 수치해석상의 오차를 최소화하기 위하여 2D 축 대칭(Axi-Symmetric) 모형을 사용하였다. 수치해석에서 격자구성을 조밀하게 할수록 데이터의 세밀한 분석이 가능하지만 일정 량 이상의 경우 불필요한 해석 시간만을 증가시키므로 적절한 수의 격자 구성이 중요하다[15,16]. 본 탈황-재생시스템의 수치해석에서는 격자의 수를 변화하며 해석한 결과를 분석한 것을 토대로 크기에 따라 10,000~50,000 개의 격자를 사용하며 수치해석을 진행하였다.

### 2-3. 흡착탈황반응기의 scale up 및 디젤유량 결정

MCFC에 대한 기본적인 공정설계를[4] 고려할 때 이전 연구[7]에서 사용된 반응기의 유량은 매우 적은 유량이다. 500 kW급 MCFC를 가동하기 위하여 약 295 kg/h의 유량이 필요한 것을 고려할 때[4] 100 kW급 MCFC에서는 약 59 kg/h의 디젤이 공급되어야 한다. 기존 연구에서 사용한 유량을 사용한다면 400개 이상의 반응기가 동시에 탈황을 진행해야 함을 알 수 있다. 따라서 100 kW급 MCFC에 필요한 탈황반응기는 반응기의 scale up을 통해 유량을 증가시키는 것이 필요하다.

반응기의 크기 영향은 이전 연구[7]에서 많이 논의되었는데 그 중 핵심적인 내용은 다음과 같다. 첫째, 반응기 출입구 관의 크기를 고정하고 반응기 직경을 확대할 경우, 반응기 내에 데드존(Dead zone, 탈황에 관여하지 않는 부분)이 발생하게 되어 이를 최소화 할 수 있는 출입구 관의 크기와 반응기 크기 비율의 상한선이 존재한다. 둘째, 반응기 길이를 증가할 경우 선형적으로 탈황성능이 증가한다. 셋째, 출입구 관의 크기 증가와 함께 반응기 직경을 같은 비율로 확대 했을 때 반응기 성능이 증가한다. 따라서 반응기 출입구 관의 크기와 함께 반응기 직경, 길이를 함께 증가시킬 경우 탈황 성능이 증가됨을 기대할 수 있다. 따라서 탈황 반응기의 scale up 시 이러한 특성을 고려하여 크기를 증가시키며 탈황 성능 변화를 살펴보았다.

탈황반응기의 크기가 커짐에 따라 탈황성능은 증가하기 때문에 탈황 측면에서는 크기 증가가 유리하지만 재생공정에서는 반응기의 크기가 클수록 불리하다. 왜냐하면 반응기가 커질수록 단열재가 많이 필요하게 되어 설치비가 증가하게 되며 표면적 증대로 인한 열 손실이 증가하기 때문이다. 또한, 증가된 부피의 온도를 황의 끓는점인 444 °C 이상으로 도달시키기 위해 많은 양의 고온 폐기 가스가 필요하게 되고 재생에 소요되는 시간 역시 증가하게 된다. 즉, 재생에 필요한 자원이 증가하여 공정의 효율성에 부정적인 영향을 미치게 되므로 scale up에 따른 재생조건 분석이 반드시 필요하다. 따라서 본 연구에서는 scale up에 따른 탈황성능 변화뿐 아니라 재생공정에 대한 분석도 병행하였다.

### 2-4. 반응기 모델의 흡착탈황 및 흡착제 재생에 대한 주요 지배 방정식

반응기 내부의 유동 및 황의 탈착은 온도에 영향을 받고, 반응기 내부의 온도는 다시 반응기 내부 유체의 흐름과 탈착에 영향을 받는다. 특히 흡착제 재생 속도는 온도와 황의 농도 모두에 영향을 받기 때문에, 이런 상호작용을 해석하기 위해서는 여러 물리 현상을 동시에 해석할 수 있는 다중 물리현상용 수치해석프로그램을 이용한 해석이 필요하다[15,16]. 본 연구에서는 상용 프로그램인 COMSOL Multiphysics를 이용하여 탈황 및 재생공정의 유체유동, 열 전달, 황에 대한 물질전달 및 화학반응 해석을 수행하였다. 정상상태해석을 통해 기본적인 반응기 디자인 및 공정조건들을 도출하였고 그 결과를 토대로 비정상상태 해석을 수행하여 탈황공정을 위한 유량최적화 및 재생공정에 필요한 소요시간 등을 도출하였다.

일반적으로 유동해석을 위해서 Navier-Stokes 방정식을 사용하여 기술하지만 본 연구에서는 충전층 내 유체의 흐름을 경험식과 결합하여 유도한 식인 Darcy's law를 사용하였으며 그 식은 아래 Eqn. (1)과 같이 나타낸다.

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_m, \mathbf{u} = \frac{K}{\mu} \nabla p \quad (1)$$

Darcy's law에 의해 해석된 반응기 내부의 유속 정보를 활용하여 디젤 내에 희석된 황과 흡착제에 포집된 황에 대한 물질전달 방정식을 각각 Eqn. (2), Eqn. (3)과 같이 해석하였다. 지배방정식에서 황 화합물의 확산계수 값은  $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 사용하였다. 실제 촉매표면에서 황 화합물의 전달계수와 디젤 내부에서 황 화합물의 전달계수는 다를 것으로 예상하나, 반응기 설계에서 전달계수는 실험적으로 얻은 거시적 관점에서의 평균적인 값을 사용하였다[7].

$$\frac{\partial c_r}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c_r) = R, N_r = -D \nabla c_r \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_d}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla c_d) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_d = R, N_d = -D \nabla c_d + \mathbf{u} c_d \quad (3)$$

재생공정에서는 흡착된 황을 일정 온도 이상으로 가열하여 증발 시켜야 하기 때문에 재생공정 모사에서는 열 전달 해석이 가장 중요하다. 열 전달 해석을 위해 흡착제의 열전도도는 0.9 W/m·K로 제조사에서 제공한 값[11]을 사용하였고 열 용량은 100 J/kg·K로 비슷한 물성을 가진 흡착제들의 평균값을 사용하였다. 본 연구에서는 Eqn. (4)와 같이 일반적으로 사용되는 열 전달 방정식을 사용하였으나, 반응기 내에서는 열전도도와 열 용량 값을 다공성 매질을 가정하기 위해 공극률을 고려한  $k_{eff}, C_{p,eff}$ 를 이용하였다[7]. 또한, Eqn. (5)와 같이 반응기 외부로의 열 손실을 계산하기 위하여 반응기 외부로의 자연대류를 함께 고려하여 계산하였다. 단열재의 열전도도는 0.102 W/m·K, 두께는 60 mm로 시판중인 단열재의 특성[14]을 사용하였다. 반응기의 외부 온도( $T_{ext}$ )는 60 °C, 폐기 가스의 유입온도는 550 °C로 고려하였으며, 기타 변수들은 널리 알려진 값을 사용하였다.

$$(\rho C_{p,eff}) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \nabla T + q_{tot} = Q_T \quad (4)$$

$$q_{tot} = q_{in} + q_{out}, \quad q_{in} = -k_{eff} \nabla T$$

$$q_{out} = h \cdot (T_{ext} - T), \quad h = \frac{k}{L} \left[ 0.68 + \frac{0.67 Ra^{1/4}}{\left(1 + (0.492/Pr)^{16}\right)^{1/4}} \right] \quad (5)$$

흡착제의 포화도에 따른 반응속도는 실험결과를 역 추정된 것을 토대로 Eqn. (6)와 같이 Hodge and Johnson [12]의 탈황에 대한 1차식을 사용하여 도출하였다. 도출된 흡착반응속도는 비정상상태 해석에 활용하여 흡착에 소요되는 시간 추정 등에 사용되었다.

$$A \cdot \log \left( 1 - \frac{m_t}{m_o} \right) + B = R \quad (6)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 흡착반응 속도 식 도출

본 연구에서는 이전 연구[7]에서 누락된 흡착반응속도에 대한 연구를 시행하였다. 우선 타 연구진 실험 결과[10]로부터 흡착제의 포화도 별 반응속도를 추정하기 위해 입구 농도 5.2 ppm에서 시작해 처리된 디젤 양에 따라 달라지는 출구의 농도 데이터를 이용해 흡착제의 포화도(Degree of saturation of adsorbent) 및 반응속도를 계산하여 Table 1에 정리하였다. 이 때 흡착제의 포화도는 입구와 출구에서의 농도 차로 계산되는 흡착량을 흡착제의 최대 흡착량으로 나눈 값으로 계산하였으며 흡착속도(Reaction rate)는 농도 차로 계산된

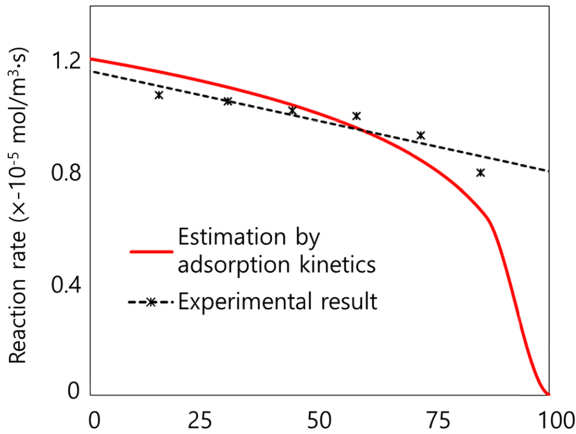


Fig. 2. Adsorption reaction rate according to the degree of saturation of adsorbent.

흡착량을 처리 시간으로 나누어 계산하였다.

위 실험 결과는 GS칼텍스 주유소에서 구매한 ULSD (ultra-low sulfur diesel, 5.2 ppm)를 이용한 결과로 흡착제의 포화도에 따라 흡착속도가 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 감소폭이 작고 심지어 포화도가 85%에 달하는 경우에도 흡착속도가 평균적으로 초기 속도의 80% 수준에 준하여 흡착에 문제가 없음을 확인할 수 있다.

Fig. 2에는 이러한 실험 결과를 1차 근사식을 이용해 검은색 점선 그래프로 나타내었다. 1차 근사식을 이용할 경우, 흡착제가 모두 포화된 경우에도 상당히 높은 수치의 흡착반응속도를 나타내게 되어 실제 적용에는 문제가 있다. 더욱이 Table 1에 계산된 흡착속도는 실제 해당 포화도에서의 흡착속도보다 높게 추정된 결과이다. 왜냐하면 계산된 흡착속도는 이전 포화도에서 해당 포화도까지 포화되는 동안의 평균적인 흡착속도이지 해당 포화도에서의 속도가 아니기 때문이다. 가령 85% 포화도에서 계산된 흡착속도는 72%에서 85%까지 포화되는 구간에서 평균적인 흡착속도로 실제 85% 포화도에서의 흡착 속도는 이 보다 낮을 것이다. 따라서 본 연구에서는 흡착 속도론에 기반해 흡착반응 속도를 Eqn. (7)과 같은 식의 형태로 도출하였으며 Fig. 2에 붉은색 그래프로 나타내었다.

$$R = -2.87 \times 10^{-6} \cdot \log\left(1 - \frac{m_t}{m_0}\right) - 1.21 \times 10^{-5} \quad (7)$$

Fig. 2에 나타난 반응속도 추정식의 경우 70%의 포화도까지 조금씩 감소하는 추세를 보이다가 90%이상의 포화도에서 급격히 반응속도가 하락함을 알 수 있다. 특히 포화도가 70% 이상 진행되었을 때의 흡착 반응속도는 앞서 설명한 바와 같이 실험결과로 단순 계산한 값보다 낮음을 확인할 수 있다. 도출된 반응속도식 Eqn. (7)의 경우

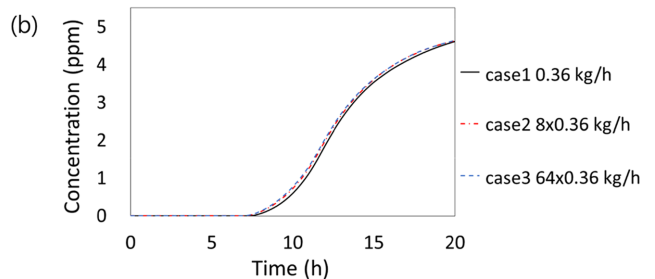
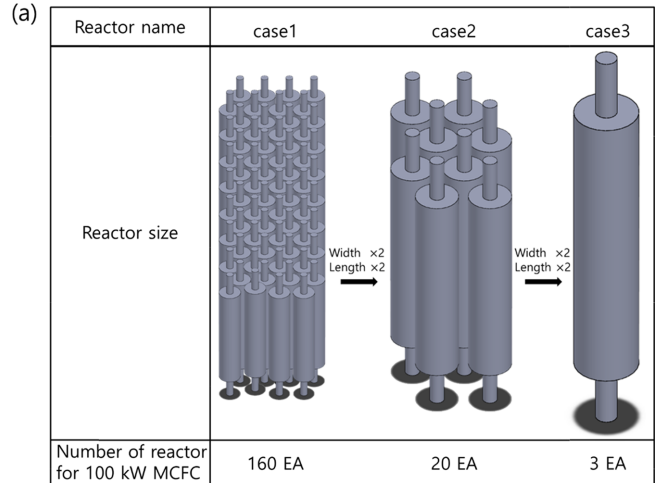


Fig. 3. Effects of reactor size (a) Schematic images about case study for reactor size (b) Output sulfur concentration according to reactor size.

흡착된 황의 양( $m_t$ )에 따라 매 순간 달라지는 반응속도를 반영할 수 있기 때문에 보다 정확한 탈황공정 모사가 가능할 것으로 기대된다. 도출된 반응식을 실험에 사용된 시스템과 동일한 수치모델에 도입하여 비정상상태 해석을 통해 입구와 출구에서의 농도 값을 비교해 보았을 때 매우 유사한 결과가 나옴을 확인함으로써 도출된 결과를 검증하였다.

### 3-2. 반응기 scale up에 따른 유량 증가의 영향 해석

반응기 설계에서 가장 중요한 요소 중 하나는 반응기의 크기 및 형상정보를 통해 처리용량을 정하는 것이다. 100 kW급 MCFC에 필요한 유량[4]인 58 kg/h에 비해 기존 설계 반응기의 유량인 0.36 kg/h[7]는 매우 낮다. 따라서 반응기의 scale up을 통해 유량을 증가시키는 것이 필요하다. Fig. 3a에는 기존 반응기 크기를 case1로 하여 직경과 높이를 각각 2배 증가시킨 것을 case2, 각각 4배 증가시킨 것을 case3로 하여 설정한 반응기 형상들을 나타내었다. 이때 각 반응기의 처리유량은 반응기 부피에 비례하여 case2는 8배 case3은 64배를 증가시켰다. 이 경우, 100 kW급 MCFC를 가동하기 위해 각 반

Table 1. Estimation of reaction rate according to processed diesel volume

Processed volume (mL)	Inlet concentration (ppm)	Outlet concentration (ppm)	Degree of saturation of adsorbent (%)*	Reaction rate ( $\times 10^{-5}$ mol/m <sup>3</sup> .s)
3		0.03	15	-1.08
6		0.13	30	-1.06
9	5.2	0.29	44	-1.02
12		0.38	58	-1.00
15		0.58	72	-0.93
18		0.97	85	-0.80

\*Percentage of adsorbed sulfur amount divided by adsorption capacity of HTC catalyst



응기별 필요한 반응기 개수는 Fig. 3a에 나타난 바와 같이 case1 160개, case2 20개, case3 3개 이다. 반응기 내부의 유동 측면에서 세 반응기 모두 동일한 형상을 가지고 있으나 유량의 증가 범위가 상당하기 때문에 실제 유동의 특징 변화를 살펴볼 필요가 있다. 하지만 수치해석 결과, 세 경우 모두 유동 측면에서의 큰 변화는 없었으며 특히 데드존의 발생 등 반응기의 성능에 큰 영향을 미칠 수 있는 변화는 발견되지 않았다. 또한, Fig. 3b에 나타난 바와 같이 비정상상태 해석을 통해 확인한 반응기 출구에서의 농도차이는 전 구간에서 약 3% 이하로 탈황 성능에서는 거의 차이가 없음을 확인하였다. 따라서 유량 증가를 위해 case3의 반응기를 사용하는데 무리가 없음을 확인하였다.

3-3. 디젤 유량에 따른 탈황성능 분석 및 최적화

반응속도 도출 결과 및 scale up 분석 결과를 이용하여 최적화된 유속을 도출하고 실제 반응기 가동 시 성능의 정량적 분석을 위해 시간에 따른 출구 농도를 분석하였다. case3 반응기를 사용해 비정상상태 모델링을 수행한 결과 시간에 따른 출구 농도 변화를 Fig. 4와 같이 얻었다. 투입 농도는 5.2 ppm으로 앞선 탈황속도 분석에서 사용된 것과 같은 ULSD를 이용해 탈황한 것으로 가정하였다.

탈황 공정과 관련한 공정 소요시간의 이해를 돕기 위해 몇 가지 용어를 다음과 같이 정의하였다.

- 투입시간(Input time): 반응기를 디젤로 채우는데 소요되는 시간.
- 처리시간(Processing time): 투입시간 경과 후 출구 디젤의 농도가 목표농도 이하로 유지되는 시간 (실질적인 디젤 처리 시간).
- 작동시간(Operation time): 전체 작동 시간 (투입시간+처리시간)
- 처리속도(Processing speed): 단위 시간 당 목표농도 이하로 처리 가능한 디젤의 양(디젤처리량/작동시간)

각 유량 별 투입시간을 확인하기 위해 해당 유량에서 반응이 일어나지 않는(No Rxn.) 반응기를 가정하여 Fig. 4 점선 그래프들과 같은 결과를 얻었다. 붉은 색 점선 그래프에서 확인되는 바와 같이 기준 유량(23 kg/h)을 사용할 경우 초기 4시간 동안은 출구에서의 황의 농도가 '0'으로 유지되다가 4시간 경부터 농도가 급격히 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이는 수치해석 상에서 반응기 내에 이미 디젤이 채워져 있는 상태로 가정하여 나온 결과로 실제 공정에서는 이 투입시간 동안 출구에서 아무런 것도 나오지 않을 것이다. 즉, 기준 유량을 사용할 경우 반응기를 채우는데 약 4시간 정도가 소요되는 것으로 추정할 수 있다. 반응기 내 탈황이 이루어 지는 실제 반응기의 경우는 붉은색 실선과 점으로 나타낸 그래프와 같이 4시간 이후로도 상당 시간 출구 황의 농도가 1 ppm 이하로 유지되는 것을 확인

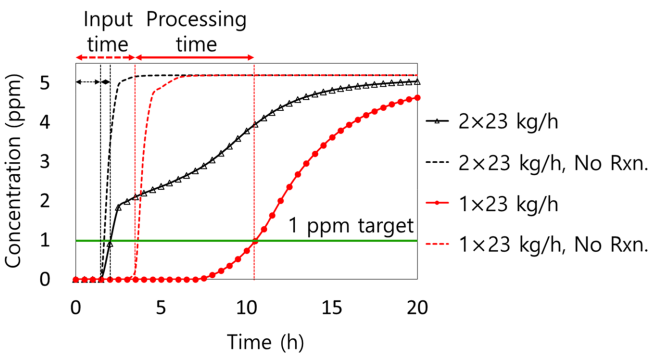


Fig. 4. Time dependent analysis for output concentration of diesel according to flow rate for the case3 reactor.

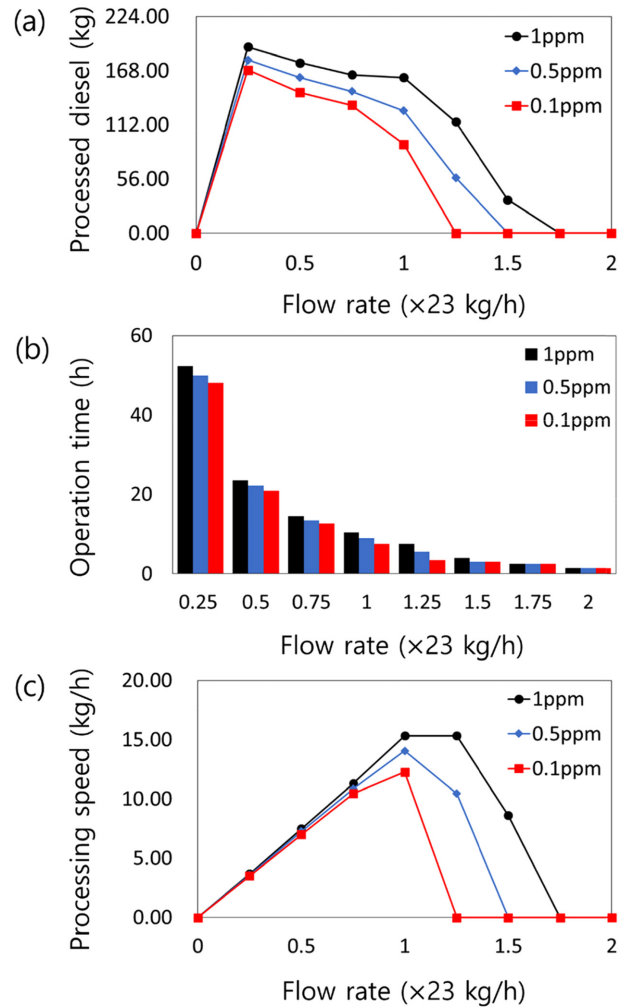


Fig. 5. Effects of flow rate on (a) Processed diesel amount (b) Operation time and (c) Processing speed of processed diesel.

할 수 있다. 이 경우 투입시간은 약 4시간 그리고 처리시간은 7시간으로 총 작동시간 11시간을 가진다고 할 수 있다. 유량을 두 배로 올리게 되면 투입시간은 2시간으로 줄어들게 되지만 처리시간은 0.5시간이 채 되지 않아 정상적인 탈황이 불가능함을 검은색 그래프들로부터 확인할 수 있다. 따라서 목표농도에 따라 최적의 유량이 존재함을 확인할 수 있다.

목표농도에 따른 최적의 유량 확인을 위해 더 넓은 범위의 유량에서 탈황을 모사한 결과는 Fig. 5와 같다. 반응기를 통해 처리된 총 디젤의 양은 처리시간에 유량을 곱하여 얻을 수 있으며 목표 농도와 유량에 따른 총 디젤의 양은 Fig. 5a에서 확인할 수 있다. 본 시스템의 경우 흡착속도가 유속 대비 매우 느리기 때문에 유량이 적을수록 흡착제의 성능을 최대한으로 활용해 더 많은 디젤을 처리할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 하지만 유속이 느릴수록 투입시간을 포함한 작동시간이 크게 늘어나게 되는데 이는 Fig. 5b에서 확인할 수 있다. 따라서 Fig. 5c와 같이 투입시간을 함께 고려한 처리속도를 여러 유속에 대하여 비교하면 각 목표농도에 따른 최적 유량을 도출할 수 있다. 이러한 분석 결과, 목표농도 1 ppm에는 기준유속의 1.25배(1.25×23 kg/h)에서 목표농도 0.5 ppm과 0.1 ppm에서는 기준유속(1×23 kg/h)일 때 가장 유리한 결과를 나타내어 목표농도가 낮을수록 더 낮은 유속을 사용해야 함을 알 수 있다.

3-4. 흡착제 재생 조건 분석

이전 연구에서는 계산의 편의 및 적정 열 손실 량에 대한 기초연구를 위해 반응기의 표면에서 일정 양의 heat flux로 열 손실이 발생하는 것으로 가정하였다. 하지만 본 연구에서는 실제 반응기에 사용 가능한 고온용 단열재[11](세라크올, KCC) 정보를 활용하여 보다 실질적인 재생공정 분석을 수행하였다. 외부로의 열 전달 메커니즘으로는 표면에서의 자연대류로 인한 열 손실 및 흡착제 내에서의 전도 열 전달만을 고려하였으며, 금속으로 제작될 반응기 벽면의 열 전달 량은 매우 크므로 열 저항이 없는 것으로 가정하였다. 또한 반응기 내에서의 열 전달은 고온의 피지 가스가 흡착제를 가열하는 것으로 가정하였다. 다만, 이전 연구와 동일하게 반응기 출입구 관에서는 완벽한 단열상태로 가정하여 반응기 외의 불필요한 열 해석을 생략하였다.

먼저 흡착제의 재생이 반응기 전체에서 일어나는 운전 조건을 확인하기 위하여 정상상태 모사를 통해 반응기 모든 부분의 온도가 재생에 필요한 444 °C가 넘는 유속을 반응기 크기에 따라(case1: 2.88 kg/h, case2: 7.78 kg/h, case3: 21 kg/h) 도출하였다. 반응기 부피가 8배 커지면 열 손실이 일어나는 표면적이 4배 증가되어 피지 가스에 의한 열 공급량도 약 4배 증가할 것으로 예측된다. 하지만 실제 수치 해석을 통해 증가되는 열 공급량을 분석한 결과, 약 3배정도의 추가적인 열 공급만으로도 반응기의 재생이 가능함을 확인하였다. 이는 반응기 내, 외부에서의 전체적인 열 전달 양이 표면적에 단순 비례하여 증가하지 않기 때문으로 해석된다.

정상상태 해석을 바탕으로 재생에 소요되는 시간을 예측하기 위해

비정상상태 모사를 실시하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 6a에서 나타난 바와 같이 초기에 황으로 포화된 흡착제로 가득 차 있는 반응기에서 고온의 피지가스가 유입되어 재생이 진행됨에 따라 점차적으로 흡착된 황의 농도가 줄어드는 과정을 확인할 수 있다. Fig. 6b에는 반응기 크기에 따른 재생 소요 시간이 나타나 있으며 반응기의 크기가 커질수록 재생되는데 소요시간이 증가함을 알 수 있다. 하지만, 크기가 가장 큰 case3의 경우도 재생 소요 시간이 약 2시간 내외로 10시간 전후인 탈황 작동시간에 비해 적기 때문에 여러 개의 반응기로 TSA 공정을 구성하여 작동하는데 무리가 없을 것으로 판단된다. 따라서 case3 디자인을 100 kW급 MCFC 디젤 탈황 반응기로 최종 선정하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 흡착제의 포화도에 따른 흡착탈황속도를 도출하고 이를 수치해석에 적용해 100 kW급 MCFC용 디젤 탈황반응기의 최적 반응기 크기 및 유속을 도출하였다. 특히, 반응기 내부에 들어가는 흡착제와 외부에 설치되는 단열재를 시판되는 것을 사용한 것으로 가정하여 실제 공정에 직접 적용 가능한 디자인을 도출하였다. 흡착제의 실험결과를 흡착속도론에 적용하여 흡착제 포화도에 따른 흡착속도를 도출하였으며 수치해석을 통해 검증하였다. 반응기 크기 증가에 따른 유동 변화 및 탈황성능 분석을 통해 반응기 부피와 디젤의 유속을 동일 비율로 증가 시 성능 유지가 가능하여 scale up에 문제가 없음을 확인하였다. 또한 scale up 된 반응기에서 단위 시간당 처리할 수 있는 디젤의 양을 최대 할 수 있는 유량을 분석하여 탈황공정에서의 목표 농도에 따른 최적 운전 조건을 도출하였다. 마지막으로 재생공정에 대한 분석을 수행하여 크기가 증가한 반응기의 경우 재생공정에 문제가 없고 오히려 소규모의 다수 반응기의 재생공정을 가동하는 것에 비해 에너지 소모가 줄어드는 것을 확인하였다. 이러한 분석을 통해 100 kW급 MCFC 디젤 탈황 반응기에 대한 최종 디자인을 선정하였다. 본 연구를 통해 도출된 최적 디자인 및 공정 조건들은 향후 공정 시뮬레이션 프로그램에 적용하여 최종 공정설계 및 경제성 평가를 진행할 예정이다. 본 연구를 통해 얻어진 결과들은 궁극적으로 석유화학산업에서의 저항 시스템 개발에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Nomenclature

- $C_{P,eff}$  : Effective specific heat
- $D$  : Diffusivity of sulfur
- $Gr_L$  : Grashof number,  $Gr_L = \frac{g\beta(T_s - T_{ext})L^3}{\nu^2}$
- $K$  : Permeability
- $L$  : Height of reactor
- $N_d$  : Number of diluted sulfur
- $N_r$  : Number of residual sulfur
- $T$  : Temperature

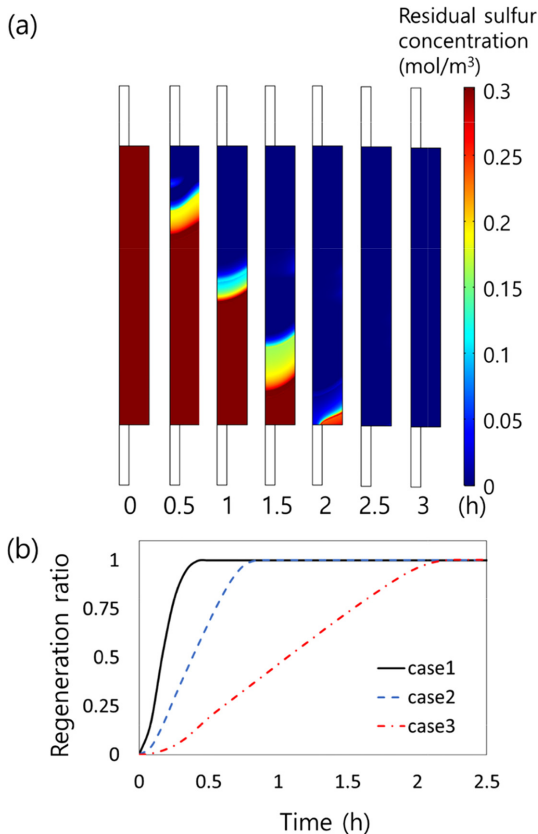


Fig. 6. Time dependent analysis for adsorbent regeneration (a) Residual sulfur distribution for case3 reactor (b) Regeneration ratio change according to reactor size.

$T_{ext}$	: External temperature
$Pr$	: Prandtl number for air
$Q_m$	: Flow rate
$Q_T$	: Heat transfer rate
$R$	: Adsorption rate
$Ra$	: Rayleigh number, $Ra = GrPr$
$c_d$	: Concentration of diluted sulfur
$c_r$	: Concentration of residual sulfur
$g$	: Gravitational acceleration
$h$	: Heat transfer coefficient
$k$	: Heat conductivity of insulator
$k_{eff}$	: Effective heat conductivity
$m_t$	: Sulfur remaining on the adsorbent at time $t$
$m_0$	: Sulfur present when adsorbent was saturated
$p$	: Pressure
$q_{in}$	: Inner heat flux
$q_{out}$	: Heat loss flux
$t$	: Time
$u$	: Fluid velocity
$\beta$	: Coefficient of thermal expansion for air
$\mu$	: Viscosity of diesel
$\nu$	: Kinematic viscosity
$\rho$	: Density of diesel

## Reference

- Eyring, V., Köhler, H. W., Van Aardenne, J. and Lauer, A., "Emissions from International Shipping: 1. The Last 50 Years," *J. Geophys. Res.*, **110**, D17305(2005).
- Wan, Z., Zhu, M., Chen, S. and Sperling, D., "Moving Beyond Alternative Fuel Hype to Decarbonize Transportation," *Nature*, **530**, 7590(2016).
- Aicher, T., Lenz, B., Gschnell, F., Groos, U., Federici, F., Caprile, L. and Parodi, L., "Fuel Processors for Fuel Cell APU Applications," *J. Power Sources*, **154**(2), 503-508(2006).
- Permatasari, A., Fasahati, P., Ryu, J. H. and Liu, J. J., "Design and Analysis of a Diesel Processing Unit for a Molten Carbonate Fuel Cell for Auxiliary Power Unit Applications," *Korean J. Chem. Eng.*, **33**(12), 3381-3387(2016).
- Nam, J. G., "A Study of NOx Performance for Cu-Chabazite SCR Catalysts by Sulfur Poisoning and Desulfation," *J. Korean Soc. Mar. Eng.*, **37**(8), 855-861(2013).
- Lin, L., Zhang, Y., Zhang, H. and Lu, F., "Adsorption and Solvent Desorption Behavior of Ion-Exchanged Modified Y Zeolites for Sulfur Removal and for Fuel Cell Applications," *J. Colloid Interface Sci.*, **360**(2), 753-759(2011).
- Kwon, S. G., Liu, J. and Im, D. J., "Diesel Desulfurization Reactor Design for Fuel Cell by Computational Fluid Dynamics," *Clean Technol.*, **21**(4), 229-234(2015).
- Ko, D., Kim, M., Moon, I. and Choi, D. K., "Analysis of Purge Gas Temperature in Cyclic TSA Process," *Chem. Eng. Sci.*, **57**(1), 179-195(2002).
- Lei, M., Vallières, C., Grévillet, G. and Latifi, M. A., "Thermal Swing Adsorption Process for Carbon Dioxide Capture and Recovery: Modeling, Simulation, Parameters Estimability, and Identification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(22), 7526-7533(2013).
- 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).
- <http://www.jmprotech.com/htc-johnson-matthey>.
- Hodges, S. C. and Johnson, G. C., "Kinetics of Sulfate Adsorption and Desorption by Cecil Soil Using Miscible Displacement," *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, **51**(2), 323-331(1987).
- Kyung, D. H., Kim, J. Y., Jo, S. H., Park, Y. C., Moon, J. H., Yi, C. K. and Baek J. I., "A Study of Hydrodynamics and Reaction Characteristics in Relation to the Desulfurization Temperatures of Zn-Based Solid Sorbent in the Lab-scale High Pressure and High Temperature Desulfurization Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 492-498(2012).
- <http://www.kccworld.co.kr/products/mktprd.do?MKT=MC&PRD=G01>.
- Shin, D. W. and Kim, L. H., "A Comparison with CFD Simulation and Experiment for Steam-Methane Reforming Reaction in Double Pipe Continuous Reactor," *J. Energy Eng.*, **22**(2), 226-236(2013).
- Kim, C. H., Chun, S. H., Shin, D. W., Kim, L. H., Lee, H. C. and Baek, Y. S., "CFD Simulation for Mixture Characteristic of DME-Propane Liquefied Fuels," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 328-333(2012).