

명세서

발명의 명칭: 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 선박용 엔진의 연료로 이용되는 벙커C유 등 선박 연료유의 황산화물(SO_x) 배출 저감을 위해 전처리 탈황 기능을 갖는 탈황제를 사용하여 선박 연료유의 연소 시에 황산화물(SO_x)을 흡착 및 저감시키는 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 대기오염을 유발하는 오염원으로 황산화물(SO_x)과 질소산화물(NO_x)가 지목되고 있으며, 특히, 황산화물은 유황성분을 함유하는 화석연료의 연소로부터 방출되는 산업 배가스에 포함되어 있어 산성비를 유발하는 등의 다양한 환경오염을 야기하는 등의 문제를 나타내고 있다.
- [3] 이러한 산업 배가스에서 황산화물을 제거하는 탈황 방법은 지속적으로 연구되어 왔으며, 공장 또는 화석연료를 사용하는 발전소에서는 일반적으로 연소 후 처리 방법인 배연탈황 방법을 사용하여 왔다.
- [4] 배연탈황 방법은 유황가스를 함유하는 화석연료를 연소한 후, 그 배가스를 탈황 처리하는 것을 의미하며, 이러한 배연탈황 방법은 습식법과 건식법으로 나눌 수 있다. 습식법은 배가스를 암모니아수, 수산화나트륨 용액, 석회유 등을 통해 세척하여 황산화물을 제거하는 방법이며, 건식법은 활성탄, 탄산염 등의 입자 또는 분말을 배가스와 접촉시켜, 이산화황을 흡착 또는 반응시킴으로써 황산화물을 제거하는 방법이다.
- [5] 특히, 선박용 엔진에 이용되는 벙커C유 등 중유(MGO, MDO, DDO)의 황산화물 함유량은 자동차 연료보다 적게는 1천배에서 많게는 3천배까지 높으며, 전세계 선박이 배출하는 황산화물이 자동차의 130배로 많아 환경오염의 주범으로 알려지고 있다.
- [6] 이를 위해 종래에는 선박용 엔진에서 배출되는 황산화물의 제거를 위해 선박용 습식 탈황 시스템을 이용해 후처리로 배연탈황을 실시하고 있는데, 상기 습식 탈황 시스템은 일반적으로 펌프를 이용하여 세척수(NaOH)를 냉각기를 거쳐 스크리버로 공급하고, 상기 스크리버에서 배가스와 세척수를 접촉시켜 후처리로 황산화물을 제거하는 방식이다.
- [7] 이 때, 상기 습식 탈황 시스템의 황산화물 제거능력을 일정 수준으로 유지하기 위하여 세척수의 pH를 모니터링하여 자동으로 세척수의 공급량을 제어하게 되는데, 사용하고 난 세척수를 재사용하기 위해 정화하는 과정에서 엄청난 양의 슬러지가 발생되고, 이러한 슬러지는 슬러지 탱크에 모아 보관한 후 정박 후

처리하는 방식으로 후처리 탈황이 운용되고 있다.

- [8] 상술한 바와 같이 종래 후처리 습식 탈황 기술은 세척수의 수질정화 과정이 복잡하여 인력과 비용이 많이 들고, 별도의 복잡한 탈황 설비를 따로 구축해야 하므로 현재 운행 중인 선박들에 이러한 종래 탈황시스템을 적용하기란 공간적, 비용적인 측면에서 현실적으로 용이하지 않다는 문제점이 있었다.
- [9] 따라서, 이러한 선박 연료유의 연소 및 황산화물의 배출로 인한 환경오염 문제를 획기적으로 개선하기 위해서는 방법이 단순하고 적용이 쉬우며, 황산화물의 배출량을 대폭 저감할 수 있는 효과적인 전처리 탈황 방법에 대한 연구가 시급한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 고유황 선박용 연료유의 연소 과정에서 생성된 황산화물이 대기 중으로 배출되는 것을 사전에 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 단순하고 적용이 쉬우면서 탈황 효과가 우수한 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [11] 상기한 바와 같은 기술적 과제를 달성하기 위해서 본 발명은 일 실시예에 따라, (a) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물; (b) Li , Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Sr , Cd 및 Pb 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및 (c) 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물;을 포함하는 전처리 탈황제를 제조하고, 상기 전처리 탈황제를 선박 연료유가 공급되는 선박용 엔진의 연료 공급라인에 일정 비율로 투입하여 상기 선박 연료유와 전처리 탈황제가 혼합된 상태로 선박용 엔진에 공급됨으로써 상기 혼합 유체의 연소 과정에서 황산화물을 흡착 및 제거한다.
- [12] 또한 일 실시예에 따라, 상기 산화물은 SiO_2 15 ~ 90 중량부, Al_2O_3 15 ~ 100 중량부, Fe_2O_3 10 ~ 50 중량부, TiO_2 5 ~ 15 중량부, MgO 20 ~ 150 중량부, MnO 10 ~ 20 중량부, CaO 20 ~ 200 중량부, Na_2O 15 ~ 45 중량부, K_2O 20 ~ 50 중량부 및 P_2O_3 5 ~ 20 중량부로 포함되며, 상기 금속은 Li 0.0035 ~ 0.009 중량부, Cr 0.005 ~ 0.01 중량부, Co 0.001 ~ 0.005 중량부, Ni 0.006 ~ 0.015 중량부, Cu 0.018 ~ 0.03 중량부, Zn 0.035 ~ 0.05 중량부, Ga 0.04 ~ 0.08 중량부, Sr 0.02 ~ 0.05 중량부, Cd 0.002 ~ 0.01 중량부 및 Pb 0.003 ~ 0.005 중량부로 포함된다.
- [13] 또한 일 실시예에 따라, 상기 산화물 및 금속 입자의 크기는 1 ~ 2 μm 이고, 비중은 2.5 ~ 3.0이다.
- [14] 또한 일 실시예에 따라, 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 20 ~ 130 중량부,

수산화나트륨(NaOH) 15 ~ 120 중량부, 규산나트륨(Na_2SiO_3) 50 ~ 250 중량부 및 과산화수소(H_2O_2) 10 ~ 50 중량부로 포함된다.

- [15] 또한 일 실시예에 따라, 상기 전처리 탈황제는 상기 산화물, 상기 금속 및 상기 액상 조성물이 금속 킬레이트 화합물을 형성한다.
- [16] 또한 일 실시예에 따라, 상기 전처리 탈황제는 400 ~ 1200°C에서 황산화물(SO_x)의 흡착 효과가 활성화된다.
- [17] 또한 일 실시예에 따라, 상기 전처리 탈황제는 선박 연료유 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부의 비율로 혼합된다.
- [18] 또한 일 실시예에 따라, 상기 전처리 탈황제는 선박 연료유 100 중량부 대비 6 중량부의 비율로 혼합된다.
- [19] 또한 일 실시예에 따라, 상기 선박 연료유와 전처리 탈황제는 라인믹싱을 통해 선박용 엔진으로 혼합 및 공급된다.
- [20] 또한 일 실시예에 따라, 상기 선박 연료유는 벙커-A유, 벙커-B유, 벙커-C유 등의 중유 또는 MGO, MDO, DDO 등의 경유 중 어느 하나이다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법은 고유황 선박용 연료유의 연소 과정에서 생성된 다량의 황산화물이 대기 중으로 배출되는 것을 미연에 방지할 수 있기 때문에 황산화물로 인한 대기오염 문제 해소에 크게 기여할 수 있는 효과가 있다.
- [22] 또한, 본 발명에 따른 전처리 탈황 방법은 연료의 연소 후 배가스를 탈황하던 종래의 방법과는 달리, 선박 연료유를 연소시키기 전에 전처리 탈황제와 혼합하여 선박 엔진에서 선박 연료유와 함께 연소함으로써 추가적인 탈황 시설의 투자 없이 기존 선박용 엔진의 연료 공급계통에 연결만 하면 되므로 단순하고 적용이 쉬우면서 탈황 효과가 우수한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 발명에 따른 전처리 탈황 시스템의 구성을 보인 예시도
- [24] 도 2는 도 1의 'A'부분 확대도
- [25] 도 3은 시험예 1의 전구간 황산화물(SO_2) 농도 분석 결과
- [26] 도 4는 시험예 2의 전구간 황산화물(SO_2) 농도 분석 결과

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [27] 본 발명의 실시예에서 제시되는 특정한 구조 내지 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예를 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있다. 또한, 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 되며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경물, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 이하, 도면과 함께 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [28] 본 발명은 (a) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로

이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물, (b) Li, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd 및 Pb로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 및 (c) 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물;을 포함하는 탈황용 촉매(이하 ‘전처리 탈황제’라 함)를 이용한다.

- [29] 본 발명에 따른 전처리 탈황제는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물을 포함할 수 있으며, 하기의 일 실시예와 같이 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 의 산화물을 모두 포함하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [30] SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 를 모두 포함할 때의 기본 화학식은 $\text{K}_{0.8-0.9}(\text{Al,Fe,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 로 일반적으로 일라이트(illite)라 불리는 광물이며, 일라이트는 기본적으로 두 개의 사면체층 사이에 한 개의 팔면체층이 들어가 결합하는 2:1의 구조를 갖고, 팔면체층은 결합 구조내 양이온 자리 3개 중에서 2개만 양이온으로 채워지는 이팔면체(dioctahedral) 구조가 특징으로 양이온의 부족으로 인해 전체적으로 음(-)전하를 띄고 있으며, 이로 인해 탈황용 촉매와 혼합된 연소물이 연소 될 때 황산화물(SO_x)을 흡착할 수 있다.
- [31] 각 산화물들은 전처리 탈황제에 SiO_2 15 ~ 90 중량부, Al_2O_3 15 ~ 100 중량부, Fe_2O_3 10 ~ 50 중량부, TiO_2 5 ~ 15 중량부, MgO 20 ~ 150 중량부, MnO 10 ~ 20 중량부, CaO 20 ~ 200 중량부, Na_2O 15 ~ 45 중량부, K_2O 20 ~ 50 중량부 및 P_2O_3 5 ~ 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [32] 또한, 산화물들은 탈황용 촉매로 형성되기 전에 미분기에 의해 1 ~ 2 μm 의 입자 크기를 갖는 미립자로 혼합 및 미분 될 수 있으며, 비중은 2.5 ~ 3.0으로 조흔색 및 은백색을 띄는 분말 형태로 사용된다.
- [33] 본 발명에 따른 전처리 탈황제는 Li, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd 및 Pb로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 하기의 일 실시예와 같이 Li, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd 및 Pb의 금속을 모두 포함하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [34] 각 금속들은 전처리 탈황제에 Li 0.0035 ~ 0.009 중량부, Cr 0.005 ~ 0.01 중량부, Co 0.001 ~ 0.005 중량부, Ni 0.006 ~ 0.015 중량부, Cu 0.018 ~ 0.03 중량부, Zn 0.035 ~ 0.05 중량부, Ga 0.04 ~ 0.08 중량부, Sr 0.02 ~ 0.05 중량부, Cd 0.002 ~ 0.01 중량부 및 Pb 0.003 ~ 0.005 중량부로 포함될 수 있다.
- [35] 또한, 상기 산화물과 같이 금속들도 미분기에 의해 1 ~ 2 μm 의 입자 크기를 갖는 미립자로 혼합 및 미분될 수 있으며, 비중은 2.5 ~ 3.0으로 조흔색 및 은백색을 띄는 분말 형태로 사용된다.
- [36] 본 발명에 따른 전처리 탈황제는 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물을 포함할 수 있으며, 하기의 일

실시에와 같이 사붕산나트륨, 수산화나트륨, 규산나트륨 및 과산화수소의 액상 조성물을 모두 포함하여 사용하는 것이 바람직하다.

[37] 본 발명에 따른 전처리 탈황제는 상기한 산화물, 액상 조성물이 혼합 및 반응을 진행하면서 킬레이트제 역할을 하여 금속과 배위결합을 통해 킬레이트화된 금속 킬레이트 화합물을 형성한다.

[38] 또한, 액상 조성물은 연소물이 연소 될 때 발생하는 회분(ash)에 흡착하여 회분 내에 존재하는 황산화물과 반응하여 제거할 수 있다. 사붕산나트륨인 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에서 NaBO_2 가 유도되며, 수소화를 거쳐 NaBH_4 가 생성되고, 생성된 NaBH_4 가 산소와 황산화물을 만나 황산나트륨(Na_2SO_4)으로 반응하여 황산화물을 제거하게 되며 반응과정은 하기의 반응식 1 및 2와 같다.

[39] [반응식 1]

[40] $\text{NaBH}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{B}$

[41] [반응식 2]

[42] 1) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{O}$

[43] 2) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$

[44] 3) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{SO} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$

[45] 또한, 각 액상 조성물은 전처리 탈황제에 사붕산나트륨 20 ~ 130 중량부, 수산화나트륨 15 ~ 120 중량부, 규산나트륨 50 ~ 250 중량부 및 과산화수소 10 ~ 50 중량부로 포함될 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 전처리 탈황제를 400 ~ 1200°C의 온도 범위에서 연소물과 혼합하여 연소 시킬 때 황산화물의 흡착 효과가 활성화될 수 있으나, 600 ~ 900°C의 온도 범위에서 연소시키는 것이 높은 효율을 나타낼 수 있다.

[47] 이하, 본 발명에 따른 전처리 탈황제의 제조 방법을 설명하면 다음과 같다.

[48] 본 발명에 따른 전처리 탈황제는 (a) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물 분말을 혼합 및 미분하는 단계; (b) Li , Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Sr , Cd 및 Pb 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 분말을 혼합 및 미분하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (a)의 상기 산화물 및 상기 단계 (b)의 상기 금속을 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물과 혼합하여 전처리 탈황제를 형성하는 단계;를 포함하여 제조된다.

[49] 상기 단계 (a)에서는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물 분말을 혼합하여 미분기를 통해 미분하는 단계이다.

[50] 본 단계에서 산화물 분말은 SiO_2 15 ~ 90 중량부, Al_2O_3 15 ~ 100 중량부, Fe_2O_3 10 ~ 50 중량부, TiO_2 5 ~ 15 중량부, MgO 20 ~ 150 중량부, MnO 10 ~ 20 중량부, CaO 20 ~ 200 중량부, Na_2O 15 ~ 45 중량부, K_2O 20 ~ 50 중량부 및 P_2O_3 5 ~ 20 중량부로 포함될 수 있다.

- [51] 또한, 본 단계에서 미분된 산화물 분말은 입자 크기가 1 ~ 2 μm 로 미분되도록 반복해서 미분할 수 있다.
- [52] 상기 단계 (b)에서는 Li, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Cd 및 Pb로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 분말을 혼합하여 미분기를 통해 미분하는 단계이다.
- [53] 본 단계에서 금속 분말은 Li 0.0035 ~ 0.009 중량부, Cr 0.005 ~ 0.01 중량부, Co 0.001 ~ 0.005 중량부, Ni 0.006 ~ 0.015 중량부, Cu 0.018 ~ 0.03 중량부, Zn 0.035 ~ 0.05 중량부, Ga 0.04 ~ 0.08 중량부, Sr 0.02 ~ 0.05 중량부, Cd 0.002 ~ 0.01 중량부 및 Pb 0.003 ~ 0.005 중량부로 포함될 수 있다.
- [54] 또한, 본 단계에서 미분된 금속 분말은 입자 크기가 1 ~ 2 μm 로 미분되도록 반복해서 미분할 수 있다.
- [55] 상기 단계 (c)에서는 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 혼합 및 미분한 산화물 분말 및 금속 분말을 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물과 혼합하여 탈황용 촉매를 형성하는 단계이다.
- [56] 본 단계에서 액상 조성물은 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 20 ~ 130 중량부, 수산화나트륨(NaOH) 15 ~ 120 중량부, 규산나트륨(Na_2SiO_3) 50 ~ 250 중량부 및 과산화수소(H_2O_2) 10 ~ 50 중량부로 포함될 수 있다.
- [57] 또한, 본 단계에서 상기 단계 (a) 및 상기 단계 (b)에서 혼합 및 미분한 산화물 분말 및 금속 분말과 혼합하여 반응시킬 때, 산화물 분말 및 액상 조성물이 킬레이트제 역할을 하여 금속 분말과 킬레이트화되어 금속 킬레이트 화합물을 형성시킬 수 있다.
- [58] 또한, 본 단계에서 형성된 전처리 탈황제는 24 ~ 72시간 침전시켜 안정화를 시키며 침전된 전처리 탈황제를 분리하여 자연 건조시켜 분말 형태의 탈황용 분말 촉매로 사용할 수 있으며, 침전된 탈황용 촉매를 분리시키고 남은 액상 형태의 조성물을 탈황용 액상 촉매로 사용할 수 있다.
- [59] 또한, 본 발명에 따른 전처리 탈황제를 이용한 탈황 방법은 상기한 탈황용 촉매를 연소물과 혼합하여 연소시킴으로써 탈황 기능이 활성화 될 수 있다.
- [60] 종래의 탈황 방법은 연소물의 연소 후, 생성된 배가스에 포함된 황산화물(SO_x)을 제거하는 방식으로, 이 과정을 수행하기 위한 탈황 설비와 이를 운용하기 위한 인력 및 비용이 많이 드는 단점을 가지고 있었으나, 본 발명에 따른 전처리 탈황제를 이용한 탈황 방법은 전처리 탈황제를 연소물과 혼합하여 연소시킴으로써, 전처리 탈황제가 연소물의 연소와 함께 발생하는 황산화물을 흡착하여 제거하여 종국에 황산화물 배출을 저감시키는 탈황 효과를 나타낼 수 있다.
- [61] 또한, 본 발명에 따른 전처리 탈황제를 적용할 수 있는 연소물은 석탄, 석유, 폐기물 및 바이오 가스 등 연소를 통해 열량을 발생시키는 연소물들에 적용될 수 있다.

- [62] 또한, 상기한 바와 같이 전처리 탈황제를 탈황용 분말 촉매 및 탈황용 액상 촉매로 분리하여 연소되는 연소물의 C, H, N, S의 함량에 따라, 따로 또는 같이 혼합하여 연소시킴으로써 단순하면서도 간단한 방법을 통해 우수한 탈황 효과를 나타낼 수 있다.
- [63] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명에 따라 선박용 엔진에 적용된 전처리 탈황 시스템의 구성을 일 실시예에 따라 살펴보면 다음과 같다.
- [64] 본 발명에 따른 전처리 탈황 시스템은 선박용 엔진(70)의 연료 공급라인(30)에 연결되어 연료와 더불어 전처리 탈황제(탈황용 액상 촉매)를 일정 비율로 공급하게 된다.
- [65] 통상 이러한 선박용 엔진(70)의 연료로는, 벙커-A유, 벙커-B유, 벙커-C유 등의 중유 또는 MGO, MDO, DDO 등의 경유 등의 선박 연료유가 이용되는데, 이 중에서 특히 벙커C유는 고유황유로서 연소 시 상당한 양의 황산화물이 발생되므로 대기오염 문제로 사용이 규제를 받고 있다.
- [66] 도 1에서 표시된 부호 10은 연료 탱크, 20은 연료 공급펌프, 30은 연료 공급라인, 40은 연료 여과기, 50은 분사펌프, 60은 분사노즐을 지칭하며, 상기 구성에 대한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [67] 이를 위해 본 발명에 따른 전처리 탈황 시스템은 전처리 탈황제를 저장하기 위한 일정 용적의 탈황제 저장탱크(110)가 구비되고, 상기 탈황제 저장탱크(110)의 일단에는 전처리 탈황제를 정량공급하기 위한 정량펌프(130)가 구비된다.
- [68] 또한 상기 정량펌프(130)와 선박용 엔진(70)의 연료 공급라인(30) 사이에는 전처리 탈황제의 투입 유량을 체크하기 위한 유량계(130)와 투입 유량을 조절하기 위한 체크밸브(140), 압력계(150)가 구비됨으로써 선박용 엔진(70)의 연료 공급량을 상시에 체크하여 상기 연료 공급량에 비례하여 일정 비율로 전처리 탈황제가 투입될 수 있도록 제어한다.
- [69] 이 때, 상기 전처리 탈황제의 투입량은 선박 연료유 100 wt%를 기준으로 할 때, 0.1 내지 10 wt%의 범위에서 전처리 탈황제가 투입 및 혼합될 수 있도록 함이 바람직하다.
- [70] 또한 도 2를 참조하면, 상기 전처리 탈황제는 선박 연료유의 연료 공급라인(30)에 구비된 라인믹서(160)에 접속되며, 상기 라인믹서(160)에서 선박 연료유와 측면으로 투입된 전처리 탈황제가 골고루 섞이는 과정(라인믹싱)을 거친 후 선박 연료유와 전처리 탈황제의 혼합 유체가 엔진으로 공급된다.
- [71] 이 후 상기 혼합 유체는 선박용 엔진 내부에서 연소됨으로써 상기 연소 과정에서 발생된 황산화물이 외부로 배기되기 전에 전처리 탈황제에 의해 연소물에 흡착 및 제거된다.
- [72] 이러한 과정을 통해 특히 벙커C유 등의 고유황 선박 연료유를 연료로 사용하더라도 연소 과정에서 황산화물이 거의 제거된 상태로 배기되므로 황산화물로 인한 대기오염 문제를 해소할 수 있을 것으로 기대된다.

- [73] 이하, 실시예 및 시험예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.
- [74] 제시된 실시예 및 시험예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.
- [75] <실시예> 전처리 탈황제의 제조
- [76] 산화물인 SiO_2 150kg, Al_2O_3 150kg, Fe_2O_3 100kg, TiO_2 50kg, MgO 200kg, MnO 100kg, CaO 200kg, Na_2O 150kg, K_2O 200kg, P_2O_3 50kg를 혼합하고 미분기로 미분하여 산화물 미분체를 형성한다.
- [77] 금속인 Li 35g, Cr 50g, Co 10g, Ni 60g, Cu 180g, Zn 350g, Ga 400g, Sr 200g, Cd 20g, Pb 30g을 혼합하고 미분기로 미분하여 금속 미분체를 형성한다.
- [78] 산화물 미분체 및 금속 미분체는 입자 크기가 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 가 되도록 반복해서 미분한다.
- [79] 반응로에 3000kg의 물을 투입하고 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 를 유지한 상태에서 사불산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 50kg을 투입한다. 30분 간 교반한 후, 수산화나트륨(NaOH) 100kg을 투입하여 교반하고, 10분 후에 앞에서 미분한 산화물 미분체를 100kg 단위, 5분 간격으로 분배하여 투입하고 2시간 이상 교반시킨다. 교반을 계속 하면서 온도를 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 로 상승시키고 규산나트륨(Na_2SiO_3)을 100kg 투입한다. 30분 간 교반한 후 앞에서 미분한 금속 미분체를 20g 단위, 3분 간격으로 투입하여 교반한다. 1시간 동안 교반 후 과산화수소(H_2O_2) 30kg을 투입하고 30분 간 더 교반한 후 1시간 동안 자연냉각을 실시한다.
- [80] 냉각 후 48시간 동안 안정화를 시킨 후, 액상 조성물과 침전된 분말 조성물을 분리시킨다.
- [81] 침전된 분말 조성물은 자연건조시켜 탈황용 분말 촉매(GTS-P)로 명명하였다.
- [82] 또한, 침전된 분말 조성물을 분리한 액상 조성물을 별도의 용기에 이동시키고 탈황용 액상 촉매(GTS-W)로 명명하였다.
- [83] <시험예 1> 선박용 엔진 배기가스 중 황산화물 저감 성능 시험
- [84] (1) 시험 조건
- [85] 상기한 바와 같이 제조된 전처리 탈황제(탈황용 액상 촉매)의 탈황 효율을 검증하기 위하여, 선박용 엔진의 연료 공급라인에 전처리 탈황제를 연료의 100 wt% 대비 각각 3.5 wt%, 6.0 wt% 혼합 공급하여 연소 후 배기가스 중의 황산화물의 농도를 분석 및 비교하는 황산화물 저감 성능 시험을 진행하였다.
- [86] 시험 대상으로 이용된 선박용 엔진 제원은 아래 표 1과 같다.

[87] [표1]

시험 대상 선박용 엔진 제원

Maker	Yanmar
Model	4LOD
Horse power (Hp)	200
Number of Cylinders	4 in-line
Combustion system	Direct injection
Aspiration	Natural aspirated
Dimensions (L x W x H, mm)	500 X 1550 X 1400
Cooling system	Direct water cooling
Marine gear	Mechanical
Fuel consumption rate	100mL/min

[88] ○ 사용 연료 : 벙커-C유

[89] ○ 운전 조건 : 무부하 운전

[90] ○ 전처리 탈황제 공급량 및 공급방법 : 연료유량에 대하여 전처리 탈황제 3.5 wt%, 6.0 wt%를 정량펌프로 연료 공급라인에 혼합 공급

[91] ○ 배기가스 분석 장비 : 독일 VarioPlus Ind. MRU Emission Monitoring System

[92] ○ 배기가스 분석 방법 : 엔진의 배기관에서 배기가스를 샘플링하여 분석장비를 통해 분석 (기준 산소농도 17%)

[93] ※ 엔진의 무부하 운전상태에서 배기가스 중의 산소농도는 17~18%를 유지하였으므로 기준산소 농도에 의한 보정농도와 측정농도에서 과도한 차이가 발생하는 것을 방지하기 위하여 기준산소농도를 17%로 설정하였음.

[94] (2) 시험 방법 및 절차

[95] 1) 엔진 운전 및 정상상태 유지

[96] 2) 배기가스 분석 장비 예열 및 zero setting

[97] 3) 전처리 탈황제 비투입 상태 측정 (30분)

[98] 4) 전처리 탈황제 6.0 wt% 투입 상태 측정 (1시간)

[99] 5) 상기 3-4 과정 1회 반복

[100] 6) 전처리 탈황제 비투입 상태 측정 (30분)

[101] 7) 전처리 탈황제 3.5 wt% 투입 상태 측정 (1시간)

[102] 8) 전처리 탈황제 비투입 상태 측정 (30분)

[103] 9) 전처리 탈황제 6.0 wt% 투입 상태 측정 (1시간)

[104] 10) 데이터 저장 및 종료

- [105] [표2]
시험 조건

시간	시험 조건
11:21-11:54	원유
11:54-13:20	전처리 탈황제 6.0 wt%
13:20-14:03	원유
14:03-15:06	전처리 탈황제 6.0 wt%
15:06-15:46	원유
15:46-16:46	전처리 탈황제 3.5 wt%
16:46-17:23	원유
17:23-18:25	전처리 탈황제 6.0 wt%

- [106] (3) 황산화물(SO₂) 농도 분석결과 (기준산소농도 17% 환산)
 [107] 도 3은 상기한 시험 조건, 방법 및 절차에 의해 측정된 시험예 1의 전구간 황산화물(SO₂) 농도 분석 결과를 나타낸 것이고, 아래 표 3은 도 3의 측정 구간별 SO₂ 농도에 대한 데이터 값을 정리한 표이다. (기준 산소농도 17% 환산)
 [108] [표3]
 측정 구간별 SO₂ 농도 (기준 산소농도 17% 환산)

측정시간	시험 조건	SO ₂ 농도(ppm)	비고
11:35-12:00	원유	102.00	평균치
12:23-13:00	전처리 탈황제 6.0 wt%	0.01	평균치
14:08	원유	100.0	피크치
14:26-15:15	전처리 탈황제 6.0 wt%	0.00	평균치
15:51	원유	95.2	피크치
16:22-16:52	전처리 탈황제 3.5 wt%	29.19	평균치
17:28	원유	94.5	피크치
17:50-18:25	전처리 탈황제 6.0 wt%	0.00	평균치

- [109] 도 3 및 상기 표 3을 살펴보면, 원유의 공급라인에 원유 100 wt% 중량부 대비 6.0 wt% 및 3.5 wt%의 전처리 탈황제를 투입한 후 SO₂ 농도를 측정하는 네 번의

측정 구간별 시험을 진행하였다.

- [110] 첫 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 11:35-12:00) 배기가스 중 SO_2 의 농도는 102.00ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 6.0 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 12:23-13:00)에서 SO_2 의 농도는 0.01ppm으로 급감하였다.
- [111] 두 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 14:08) 배기가스 중 SO_2 의 농도는 100.00ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 6.0 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 14:26-15:15)에서 SO_2 의 농도는 0.00ppm으로 급감하였다.
- [112] 세 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 15:51) 배기가스 중 SO_2 의 농도는 95.2ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 3.5 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 16:22-16:52)에서 SO_2 의 농도는 29.19ppm으로 급감하였다.
- [113] 네 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 17:28) 배기가스 중 SO_2 의 농도는 94.5ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 6.0 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 17:50-18:25)에서 SO_2 의 농도는 0.00ppm으로 급감하였다.
- [114] 측정 결과, 3.5 wt% 대비 6.0 wt%로 전처리 탈황제의 혼합량이 증가할수록 SO_2 배출 저감 효과가 커지는 것을 확인할 수 있었다.
- [115] <시험예 2> 선박용 엔진 배기가스 중 황산화물 저감 성능 시험
- [116] (1) 시험 조건
- [117] 시험예 1과 동일
- [118] (2) 시험 방법 및 절차
- [119] 시험예 1과 동일
- [120] [표4]
- 시험 조건

시간	시험 조건
09:06-09:44	원유
09:44-10:54	전처리 탈황제 3.5 wt%
10:54-11:10	원유
11:10-11:37	엔진 정지
11:37-13:02	원유
12:02-13:08	전처리 탈황제 6.0 wt%

- [121] (3) 황산화물(SO_2) 농도 분석결과 (기준산소농도 17% 환산)
- [122] 도 4는 상기한 시험 조건, 방법 및 절차에 의해 측정된 시험예 2의 전구간 황산화물(SO_2) 농도 분석 결과를 나타낸 것이고, 아래 표 5은 도 4의 측정 구간별 SO_2 농도에 대한 데이터 값을 정리한 표이다. (기준산소농도 17% 환산)

[123] [표5]

측정 구간별 SO₂ 농도 (기준산소농도 17% 환산)

측정시간	시험 조건	SO ₂ 농도(ppm)	비고
09:12-09:40	원유	96.43	평균치
10:18-10:51	전처리 탈황제 3.5 wt%	29.54	평균치
11:55-12:44	원유	98.93	평균치
12:57-13:06	전처리 탈황제 6.0 wt%	0.00	평균치

[124] 도 4 및 상기 표 5를 살펴보면, 원유의 연료 공급라인에 원유 100 wt% 대비 3.5 wt% 및 6.0 wt%의 전처리 탈황제를 투입한 후 SO₂ 농도를 측정하는 두 번의 측정 구간별 시험을 진행하였다.

[125] 첫 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 09:12-09:40) 배기가스 중 SO₂의 농도는 96.43ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 3.5 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 10:18-10:51)에서 SO₂의 농도는 29.54ppm으로 급감하였다.

[126] 두 번째 측정 구간에서, 원유만을 연소 시(측정시간 11:55-12:44) 배기가스 중 SO₂의 농도는 98.93ppm을 나타내었으나, 원유 100 wt% 대비 6.0 wt%의 전처리 탈황제를 투입 시(측정시간 12:57-13:06)에서 SO₂의 농도는 0.00ppm으로 급감하였다.

[127] 측정 결과, 3.5 wt% 대비 6.0 wt%로 전처리 탈황제의 혼합량이 증가할수록 SO₂ 배출 저감 효과가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

[128] 상술한 시험예 1 및 2에서 알 수 있듯이, 원유만을 연소 시 대비 전처리 탈황제를 혼합하여 연소하는 경우 배기가스 중 SO₂ 농도가 최소 69%에서 최대 100%까지 저감되는 효과를 나타내었으며, 또한 3.5 wt% 대비 6.0 wt%로 전처리 탈황제의 혼합량이 증가할수록 SO₂ 배출 저감 효과가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

산업상 이용가능성

[129] 본 발명은 선박 연료유의 전처리 탈황 방법에 광범위하게 사용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] (a) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O 및 P_2O_3 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물;
 (b) Li , Cr , Co , Ni , Cu , Zn , Ga , Sr , Cd 및 Pb 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및
 (c) 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 수산화나트륨(NaOH), 규산나트륨(Na_2SiO_3) 및 과산화수소(H_2O_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 액상 조성물;을 포함하는 전처리 탈황제를 제조하고,
 상기 전처리 탈황제를 선박 연료유가 공급되는 선박용 엔진의 연료 공급라인에 일정 비율로 투입하여 상기 선박 연료유와 전처리 탈황제가 혼합된 상태로 선박용 엔진에 공급됨으로써 상기 혼합 유체의 연소 과정에서 황산화물을 흡착 및 제거하는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 산화물은 SiO_2 15 ~ 90 중량부, Al_2O_3 15 ~ 100 중량부, Fe_2O_3 10 ~ 50 중량부, TiO_2 5 ~ 15 중량부, MgO 20 ~ 150 중량부, MnO 10 ~ 20 중량부, CaO 20 ~ 200 중량부, Na_2O 15 ~ 45 중량부, K_2O 20 ~ 50 중량부 및 P_2O_3 5 ~ 20 중량부로 포함되며,
 상기 금속은 Li 0.0035 ~ 0.009 중량부, Cr 0.005 ~ 0.01 중량부, Co 0.001 ~ 0.005 중량부, Ni 0.006 ~ 0.015 중량부, Cu 0.018 ~ 0.03 중량부, Zn 0.035 ~ 0.05 중량부, Ga 0.04 ~ 0.08 중량부, Sr 0.02 ~ 0.05 중량부, Cd 0.002 ~ 0.01 중량부 및 Pb 0.003 ~ 0.005 중량부로 포함되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
 상기 산화물 및 금속 입자의 크기는 1 ~ 2 μm 이고, 비중은 2.5 ~ 3.0인, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
 사붕산나트륨($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 20 ~ 130 중량부, 수산화나트륨(NaOH) 15 ~ 120 중량부, 규산나트륨(Na_2SiO_3) 50 ~ 250 중량부 및 과산화수소(H_2O_2) 10 ~ 50 중량부로 포함되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 전처리 탈황제는 상기 산화물, 금속 및 액상 조성물이 금속 킬레이트 화합물을 형성하는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
 상기 전처리 탈황제는 400 ~ 1200°C에서 황산화물(SO_x)의 흡착 효과가

- 활성화 되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 전처리 탈황제는 선박 연료유 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부의 비율로 혼합되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 전처리 탈황제는 선박 연료유 100 중량부 대비 6 중량부의 비율로 혼합되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 선박 연료유와 전처리 탈황제는 라인믹싱을 통해 선박용 엔진으로 혼합 및 공급되는, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 선박 연료유는 벙커-A유, 벙커-B유, 벙커-C유 등의 중유 또는 MGO, MDO, DDO 등의 경유 중 어느 하나인, 전처리 탈황제를 이용한 선박 연료유의 전처리 탈황 방법.