J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.7, No.6, December 1996, 1115-1124

Petroleum Cokes의 화학적 처리에 의한 황성분 및 회분제거에 관한 연구

한 웅 · 이 시 훈* · 박 주 식* · 양 현 수

충남대학교 정밀공업화학과, *한국에너지기술연구소
(1996년 7월 29일 접수, 1996년 9월 9일 채택)

A Study on the Desulfurization and Demineralization by Chemical Treatment of Petroleum Cokes

Woong Han, Si-Hyun Lee*, Chu-Sik Park*, and Hyun-Soo Yang

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea
*Korea Institute of Energy Reaserch, Taejon 305-343, Korea
(*Received July 29, 1996, Accepted September 9, 1996*)

요 약 : MCL(Molten Caustic Leaching) 처리는 알카리에 의해 황성분 및 회분을 제거할 수 있도록 유용하게 개발된 화학적 정제공정이며, Si, Fe, V, Ni 등과 같은 무기물을 수용성염으로 전환을 시켜 제거한다. 그리고 MCL은 다른 탈황공정보다도 탄소손실을 최소로할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서 황성분 및 회분제거에 대한 반응변수로는 침출온도, 침출시간, NaOH/cokes 비율, 산세정 농도와 세정 시간 그리고 입자크기 등이었다. 최적의 조건에서 MCL 처리를 한 결과 황성분과 회분은 각각 99%와 90%가 제거되었으며, 이때 FT-IR과 SEM의 결과에서 petroleum cokes 입자의 구조 및 표면변화는 침출온도 및 황성분과 회분의 제거율에 밀접한 관계를 나타내었다.

Abstract: An MCL(Molten Caustic Leaching) treatment is a chemical refinery process which is used for the desulfurization and demineralization by alkali treatment. The MCL treatment removes ash by converting mineral like Si, Fe, V, Ni etc. in petroleum cokes into soluble salts. The MCL has an advantage minimizing carbon loss in comparison to other desulfurization process. Reaction variables for the desulfurization and demineralization in the study were leaching temperature, leaching time, ratio of caustic to cokes, acid concentration and time for washing, and particle size. At the optimum condition, above 99% of desulfurization and about 90% of demineralization was obtained. FT-IR and SEM analysis showed that the structure and surface of the particle was closely related with the degree of sulfur and ash removal, and leaching temperature as well.

1. 서 론

원유의 정제공정을 거치면서 최종생성물로 얻어지는 petroleum cokes에는 황성분 및 회분이 다량 함유되어 있는데, 일반적으로 황성분은 6~10wt.% 그리고 회분은 0.1~1.0wt.%가 함유되어 있다. Petroleum cokes에 황성분 및 회분이 높게 존재하는 이유는 정제공정을 거치면서 제거되지 않고 구조내에 농축되기 때문이며, 이를 직접 이용하기에는 어려운 실정이다. Petroleum cokes를 동력생산용 원료, 알루

미늄 제조공정에서의 탄소전극, 제철산업에서의 회분 조절제, 브레이크패드 고체 윤활제 그리고 비철금속 제재 등으로 이용하기 위해서는 황성분 및 회분을 제거해야 한다. 황성분 및 회분을 제거하기 위한 연구가 석탄[1, 2]의 경우에는 많이 수행되었지만, petroleum cokes는 몇몇 연구자[3, 4]에 의해서만 이루어져 왔다.

석탄 및 petroleum cokes에 존재하는 황성분 및 회분은 일반적으로 3가지 형태로 결합을 하고 있는데, 표면 외부의 사슬, 구조표면 그리고 탄소골격인 방향족쇄에 결합이 되어 있다[3]. 석탄에 존재하는 황성분 및 회분의 대부분은 표면외부의 사슬 또는 구조표면에서 무기황화합물 및 무기물의 형태로 결합되어 있어[5, 6] 비교적 쉽게 제거가 된다. 그러나, petroleum cokes에 존재하는 황성분은 99% 이상이 방향족과 지방족 sulfides 그리고 방향족쇄와 가교결합되어 높은 분자량의 화합물로 형성된 mercaptans와 thiophenes류의 유기황화합물로 결합되어 있기 때문에 쉽게 제거가 되지 않는다. 이러한 이유로 petroleum cokes의 탈황은 고온 열처리[7] 또는 화학적 방법[8]을 사용하여야만 가능하게 된다. 그러나 petroleum cokes에 존재하는 회분은 황성분의 결합형태와는 달리 무기물의 형태로 결합이 되어 있어 물리적 처리에 의해서도 쉽게 제거가 된다. 하지만 petroleum cokes에 함유되어 있는 회분은 일반적으로 1% 이내로 함유되어 있기 때문에 관심의 대상은 아니었다.

Petroleum cokes의 형상과 물질의 특성에 영향을 주는 성분인 황성분을 제거하기 위한 열적, 화학적 방법을 이용하여 많은 연구가 수행되었다. 1959년 Mason[9]의 수소처리에 의한 탈황반응을 시작으로 1960년 Lukasiexicz 등[10]은 sodium carbonate를 이용하여 750℃로 처리하여 80%의 탈황을 하였다. 1970년 후반부터 Kaddah 등[7]은 하소와 탄화공정을 수행하면서 탈황하는 방법으로 1600℃에서 열탈황공정을 이용하여 황성분을 95% 제거하였고, George 등[8]은 oil sand cokes를 대상으로 알카리(NaOH, Na_2CO_3)를 이용하여 황성분을 90% 이상 제거하였다. Hall 등[11]은 알카리 금속화합물을 처리한 후 고온에서 수소를 불어넣어 황성분과 수소와의 반응에 의해 황을 제거하는 방법인 수소화탈황방법으로 95% 이상 탈황을 하였으며, Mochida 등[12]은 950℃의 고온에서 수소화탈황을 하여 83%의 탈황을 하였다. 1980년 중반부터 90년 초반까지 수소화 탈황을 이용한 연구가 활발히 이루어졌지만, 이러한 방법에 의해서는 황성분을 완전히 제거할 수 없었기 때문에 더 이상 발전을 하지 못하였다.

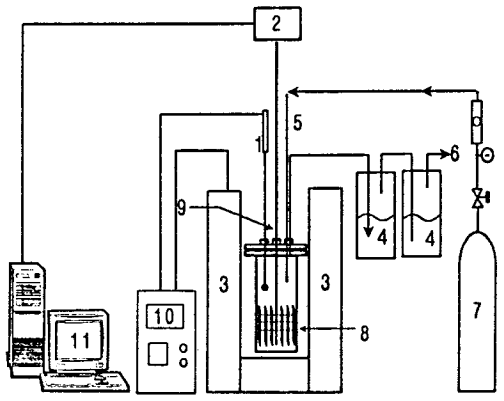
이상에서 보았듯이 황성분을 제거하기 위한 여러 가지 공정이 개발되어져 왔지만, 보다 효율적으로 황성분을 제거할 수 있는 방법으로는 알카리 금속화합물을 이용한 화학적처리에 의해 가능하게 된다. 최근 Ityokumbul[13]은 oil sand cokes를 대상으로 용융알카리침출법(Molten Caustic Leaching, 이하 MCL로 표기)을 이용하여 98%의 탈황과 80%의 회분을 제거하였다. 또한 MCL 처리는 무기황보다는 유기황으로 결합된 황화합물의 제거에 유용하게 개발된 화학적 정제공정이고, 탄소회수율을 최대로 하면서 알카리를 침투시켜 황과 탄소의 결합을 끊어서 황을 제거시키는 방법이다. 그리고 회분은 MCL 처리에 의해 회분을 형성하고 있던 미네랄성분들이 수용성염으로 전환이 되어 제거가 용이하게 된다. 이와 같이 MCL처리는 petroleum cokes의 탄소-황 및 탄소-회분의 결합이 파괴가 되면서 황성분 및 회분의 제거가 이루어지고 이들 화합물은 carbonyl 관능기의 화합물로 전환이 되어 구조내에서 산소화합물이 증가를 하게 된다. 이렇게 증가된 산소화합물은 petroleum cokes의 구조변화 및 반응성에 영향을 주게 된다[14].

본 연구에서는 국내정유회사에서 생산된 petroleum cokes를 대상으로 MCL을 이용하여 침출온도, 반응물의 조성비, 침출시간, 입자크기 그리고 세정등의 침출조건을 변화시켜 황성분 및 회분을 제거함에 있어 침출조건을 확립하고, 생성된 petroleum cokes의 표면, 구조성상변화를 측정하여 그 특성을 고찰하고자 한다[18].

2. 실 험

2.1. 재료 및 실험장치

시료는 국내 정유 회사에서 생산된 petroleum cokes을 사용하였다. 시료의 분쇄를 용이하게 하기 위해 100℃에서 12시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 탈황에 미치는 입자크기의 영향을 살펴보기 위해 14~28mesh, 28~60mesh 그리고 60mesh 이하로 체분리하여 사용하였으며, 도착시료를 기준으로 하였다. 실험에 사용된 시약은 GR급 93.0% NaOH(sodium hydroxide)와 35.5% HCl(hydrochloric acid)을 사용하였다.



1. Thermocouple 5. Gas inlet 9. Impeller
2. Motor 6. Gas outlet 10. Controller
3. IR furnace 7. N_2 gas 11. Data acquisition
4. Absober 8. Reactor(10×15cm)

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for leaching process.

침출반응을 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다. 침출에 사용한 반응기는 내식성과 내열성을 감안하여 재질은 SUS 316L로 직경 10cm 높이 15cm로서 용적은 1000ml의 크기로 제작하였다. 가열은 1000℃까지 승온이 가능한 IR furnace로 하였으며, 가열속도는 10℃/min로 하였다. 침출온도는 350~550℃의 범위로 하였으며, 반응기에 50g의 petroleum cokes와 NaOH/cokes비(wt./wt.)를 0~5까지 변화시켜 NaOH를 투입하였다. 반응중에 petroleum cokes가 연소되는 것을 방지하기 위해 질소를 1 ℓ/min의 양으로 주입하였다. 침출시간은 10~60분으로 변화시켜 일정한 침출시간 동안 유지시킨 다음 실온으로 냉각을 하였다. 냉각된 시료는 80℃의 증류수를 사용해 용해하였다. 이후 cokes를 분리하기 위해 Whatmann No. 42 filter paper를 사용해 여과하였다. 그리고 petroleum cokes에 존재하는 염기성 무기물을 제거하기 위해 산 용액(0.3N－염산)을 사용하여 산세정 과정을 실시한 후 다시 증류수를 사용해 세정하였다. 세정된 cokes를 여과하고 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조를 하였다.

2.2. 분석

Petroleum cokes의 원소분석은 CHN-1000 원소분석기(LECO Co.)로, 황분석은 SC-432DR 황분석기(LECO Co.)를 사용하였으며, 원료와 생성된 cokes의 C, H, N 및 황성분은 표준방법을 이용하여 분석하였다(ASTM D-3177~9). 공업분석은 ASTM 표준방법(ASTM D-3173~5)에 의거하여 TGA-501 Proximeter(LECO Co.)로 분석하였다. Petroleum cokes에 존재하는 calcium, iron, vanadium, nickle, silicon, aluminium, potassium과 sodium의 측정은 ASTM 방법(ASTM D-3173)에 의해 회분을 형성한 후 전처리공정으로 MDS-2000(CEM Co., 1994)을 이용해 microwave system에 의거 산 침지를 수행하였다. 그리고 회분에 함유된 성분들은 JY 38 PLUS ICP(inductively coupled plasma) emission spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. 그리고 입자표면의 성분분석은 XL-30 144-10(Philips Co.) SEM-EDX를 이용하여 분석하였다. MCL처리에 의한 petroleum cokes의 구조변화 측정은 FT-IR 2000 Spectrometer (Perkin Elmer Co.)로 하였다. 그리고 처리 전, 후 입자의 표면변화는 XL-30 SEM(Philips Co.)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침출반응시 황성분과 회분제거에 대한 반응변수의 영향

Petroleum cokes의 MCL처리시 반응변수는 침출온도, NaOH/Cokes 비율, 침출시간 그리고 입자의 크기 등이었으며, 각각의 반응변수에서 황성분 및 회분제거에 대한 영향을 고찰하였다.

3.1.1. 침출온도

Petroleum cokes에 존재하는 황성분은 석유의 원산지 및 coking 공정에 따라 다르기 때문에[16] 침출조건중 NaOH/cokes비는 3, 침출시간은 30분으로 하고 침출온도는 350~550℃의 범위에서 다양하게 실험을 하였다. 침출온도에 따른 실험 결과는 Table 1과 같다.

Table 1에 나타난 바와 같이 350~450℃의 온도에서 황성분의 제거는 거의 이루어지지 않았으나, 500℃의 온도에서는 약간 제거가 되었고, 550℃에서 99.5%가 제거되었다. 그러나 550℃ 이상의 온도에서는 NaOH fume의 발생으로 인해 반응기의 부식 및 환경문제를 야기시키기 때문에 550℃보다 높은 온도에서의 운전은 비경제적임을 알 수 있었다.

그러나 회분의 경우는 황성분의 제거와 달리 온도

Table 1. Composition of Petroleum Cokes Treated with Different Temperature and Feed Ratio

Treated Conditions \ Composition		Sulfur (wt.%)	Ash (wt.%)	Metal Concentration(ppm)			Remark
				Sodium	Vanadium	Silicon	
Raw Petroleum Cokes		6.35	1.25	1670	2734	3160	
Temperature(℃)	350	6.25	1.20	1120	1056	45	Caustic/cokes : 3 Time : 30min
	400	6.29	1.17	1093	1018	23	
	450	6.35	2.4	11088	2640	117	
	500	4.85	3.32	19063	1689	900	
	550	0.035	0.14	55.86	0	25	
Ratio of Caustic to Cokes(wt./wt.)	0	6.45	0.47	191	938	1032	Temperature : 550℃ Time : 30min
	1	2.22	2.42	10585	603	406	
	2	1.14	1.97	8246	1048	283	
	3	0.06	0.23	92	0	57	
	4	0.035	0.14	90	0	40	
	5	0.09	0.39	10	0	168	

가 증가할수록 미소하게 증가를 하였는데, 이것은 침출반응에 사용된 NaOH에 의해 반응온도가 증가할수록 구조내에 sodium salts 화합물을 형성하기 때문에 회분이 증가를 하게 되는 것이다[8]. 그러나 최적의 처리조건인 550℃의 온도에서는 회분을 형성하고 있던 성분들이 쉽게 수용성염으로 전환이 되기 때문에 회분이 제거되었다고 사료된다.

3. 1. 2. NaOH/cokes비율

침출온도는 550℃ 그리고 침출시간은 30분의 침출조건으로 NaOH/cokes 비율(wt./wt.)에 따른 결과는 Table 1에서 보여지는 바와 같이 황성분의 제거는 비율이 커질수록 증가를 하였으며, 비율 4에서 최저값을 나타내었다. 그러나 그 이상의 비율에서는 큰 차이가 없었다.

회분의 경우에는 비율 1에서 원료에 비해 2배 이상 증가를 하였고 비율 2에서도 1.5배가 증가를 하였는데, 이것은 역시 NaOH의 사용으로 구조내에 sodium salts 화합물을 형성하기 때문에 회분이 증가를 하게 되는 것이다[8]. 그리고 비율 3~4에서 최저값을 얻었다.

3. 1. 3. 침출시간

침출온도는 550℃ 그리고 NaOH/cokes비는 3인 조건하에서 침출시간은 10분씩 증가를 시켜 10~60분까지 실시하였다. 실험결과는 Fig. 2에 나타내었다. 탈황의 경우 Fig. 2에 나타난 바와 같이 침출시간 10분에는 97.5%, 20~30분에서는 99.5%가 제거되었으며, 30분 이후에는 약간 감소를하였지만, 큰 차이는 없었다. 그러나 침출시간의 변화에 따른 회분제거는 별다른 영향이 나타나지 않았다.

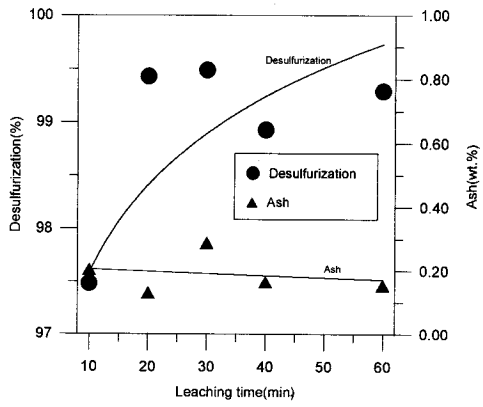


Fig. 2. Effect of leaching time on the desulfurization and residual ash content.

3. 1. 4. 입자크기

입자크기는 US standard sieve 기준으로 14~28mesh, 28~60mesh, 그리고 60mesh이하를 사용하였다. 이들 크기분포에 해당하는 평균 입자크기는 893, 423 그리고 120㎛이다. 입자크기에 따른 황성분 및 회분의 변화는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3과 같이 입자의 크기가 클 경우에는 petroleum cokes와

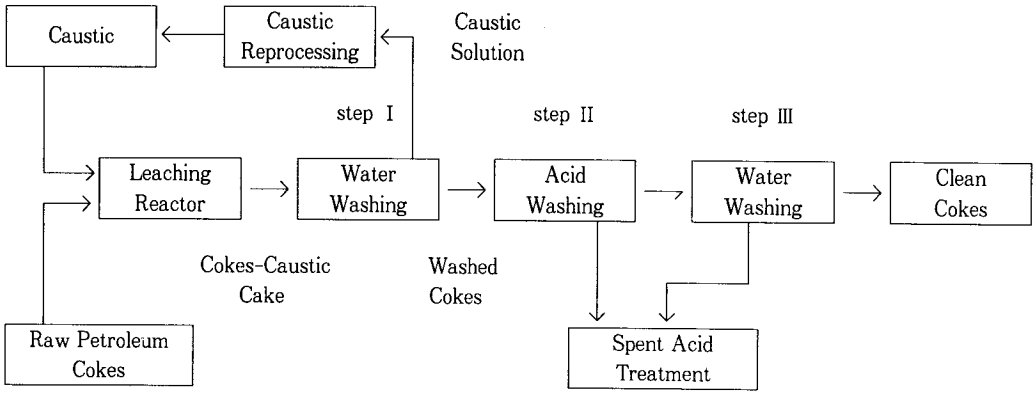


Fig. 4. Schematic diagram of washing process after leaching process.

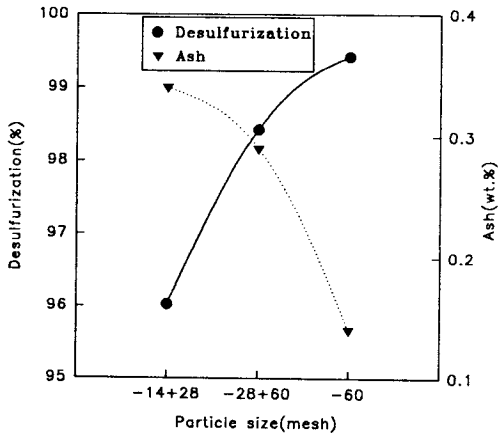


Fig. 3. Effect of particle size on the desulfurization and residual ash content.

NaOH의 접촉효율이 적어 침출이 어려우며, 입자크기가 적을 경우에는 접촉면적이 증가하여 보다 쉽게 침출을 할 수 있어 황성분 및 회분제거가 증가를 하였다. 즉, petroleum cokes(고체)와 NaOH(액체)의 물질전달 저항성에 지배되는 것으로서 petroleum cokes의 입자가 작을수록 즉, 접촉면적이 넓을수록 황성분 및 회분제거에 효율적임을 알 수 있었다[13].

3.2. 세정공정

침출온도는 550℃, NaOH/cokes비는 3, 침출시간은 30분 그리고 입자크기는 60mesh 이하의 침출최적조건에서 MCL에 의한 침출반응을 실시한 다음 반응에 사용된 NaOH 및 반응과정에서 형성된 sodium salt를 petroleum cokes로부터 제거하기 위해서 후처리공정으로 세정공정이 필요하게 된다. 세정공정은 Fig. 4와 같이 크게 3단계로 시행되는데, 1단계는 증류수 세정으로 침출반응에 사용된 NaOH 및 수용성 sodium salt 화합물을 제거하는데 있고, 2단계는 희석산에 의한 산세정이다. 이것은 희석산처리에 의해 이온으로 결합된 알카리금속염 및 회분을 제거하는 것이다. 3단계는 증류수세정으로 잔류하는 희석산 및 수용성 sodium salt 화합물을 제거하는 것이다[17].

3.2.1. 세정에 의한 영향

침출 처리후 3단계의 세정공정에 있어 단지 증류수로 세정하는 경우, 증류수 처리후 산처리를 하는 경우 그리고 증류수, 산처리후 증류수를 처리하는 경우의 성분을 비교하였는데, 그 결과는 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 단지 증류수만 처리하는 경우 황성분은 99.5%의 제거를 보였으나, 회분은 침출반응 과정에서 구조내에 sodium salt 화합물이 결합되어 존재하기 때문에 2배 이상 크게 증가를 하였다[8]. 증류수 처리후 산처리를 하는 경우 황성분의 제거에는 별다른 차이를 보여주지 않았으나, 회분의 경우에는 무기물을 형성하고 있는 sodium salt화합물이 산처리에 의해 수용성염으로 전환이 되기 때문에 90%가 제거가 되었다. 산처리후 petroleum cokes에 적은양의 산이 잔류하게 되는데, 최종 증류수처리에 의해서는 잔류하는 산(acid)성분의 제거로 황성분 및 회분은 약간 감소를 하였다.

3.2.2. 산처리 농도의 영향

산처리의 목적은 petroleum cokes에 존재하는 미반응 NaOH의 제거 및 염기성 무기물에 의해 알카리

Table 2. Comparison of Compositions in Petroleum Cokes after Washing Process

Components / Samples	Sulfur (wt.%)	Ash (wt.%)	Element Concentration in Petroleum cokes(mg/Kg)						
			Si	V	Fe	Ni	Ca	Na	K
Raw Petroleum Cokes	6.35	1.25	3160	2730	2740	290	430	1670	300
Distilled Water Washing(Step I)	0.036	2.97	181	50	5973	873	3659	12340	294
Distilled Water and Acid Washing(Step II)	0.032	0.17	58	12	1106	178	76	142	120
Distilled water washing after acid washing(Step III)	0.032	0.14	55	12	893	130	63	115	101

Temperature : 550℃, Caustic to cokes ratio : 3, Leaching time : 30min, Particle size : under 60mesh

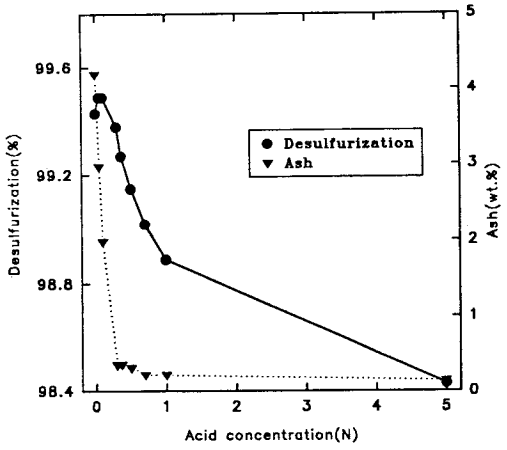


Fig. 5. Effect of acid concentration on the desulfurization and residual ash content.

성으로 전환된 폐액을 중화하는데 있다. 세정공정중 산처리의 영향을 고찰하기 위해 산농도의 변화에 따른 황성분 및 회분의 변화를 살펴보았는데 그 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 산처리 농도가 0~0.3N의 경우 황성분은 거의 차이를 나타내지 않았지만, 회분은 원료에 비해 2배 이상이 크게 증가를 하였는데, 그 이유는 Table 2에서 처럼 NaOH의 사용으로 구조내에서 sodium salt 화합물을 형성하기 때문이다[8].

산처리 농도가 0.3N 이상일 경우 회분은 거의 90 %가 제거되었으나, 그 이상의 농도에서는 크게 변화하지 않았다. 그러나 황성분은 산농도가 증가할수록 미소하게 증가를 하여 탈황율이 감소하였다. 이와 같이 산농도 증가에 따른 탈황율감소는 강산에 의한 유기 및 무기물의 제거에 의한 상대적인 황함량의 증가에 의한 것이고, 다른 하나는 무기황형태로 남아있던 황성분이 산에 의해 불안정하게 되어 분석되어졌기 때문으로 판단된다[13, 18].

이상에서 세정공정중 황성분 및 회분의 제거에 대한 최적의 산처리 농도는 0.3N이었다. 그리고 최적의 산처리 농도에서 산처리 시간변화에 따른 황성분 및 회분의 제거는 10~20분 사이에서 최대값을 나타내었다.

3.3. 침출후 petroleum cokes의 특성분석

3.3.1. 처리후 petroleum cokes내의 회분조성 변화

Petroleum cokes에 함유되어 있는 각각의 성분들을 분석하기 위해 회화(ashing)한 후 측정을 하였다. 각각의 성분들은 Table 2에 나타낸 바와 같이 원료에서의 주성분은 Si, V와 Fe이고 Al, Na, Ca, K와 Ni 등이 함유되어 있다. MCL 처리후 함유되어 있는 성분중 Si는 1/160, V은 1/220, Fe은 1/10로 감소를 하였으며, 기타 성분들은 1/10 이하로 감소를 하였다.

3.3.2. 표면변화(SEM)

MCL 처리시 침출반응에 가장 영향을 미치는 변수는 온도이다. 따라서 온도의 변화에 따른 입자의 표면변화를 고찰하여 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 SEM 사진에서 보여지는 바와 같이 400~500℃까지는 입자의 표면변화가 거의 없었지만, 최적의 처리조건인 550℃에서는 입자가 심하게 파괴되었음을 알 수 있었다. 이처럼 입자의 표면변화는 황성분 및 회분의 제거와 밀접한 관련을 나타냄을 알 수 있었다. 그리하여 MCL 처리후 황성분의 변화에 따른 입자표면의 변화에 대해 고찰을 하였으며, 선정된 시료는

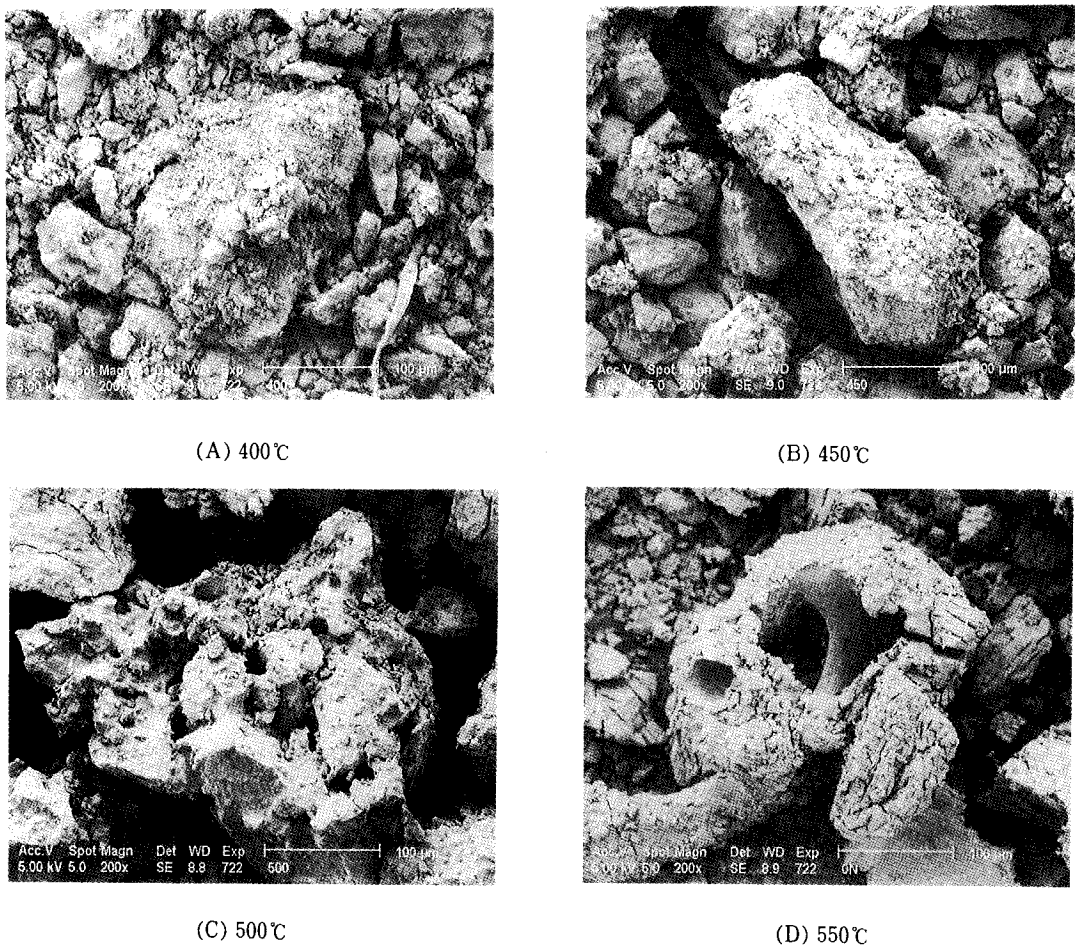


Fig. 6. SEM micrographs of particle surface treated with various temperature.

황성분이 6.35wt.%의 원료 cokes, 2.2wt.% 함유된 cokes 그리고 0.036wt.% 함유한 cokes이며 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 보여지는 바와 같이 침출반응에 의해 황성분의 함유량이 적을수록 즉, 탈황이 증가를 할수록 입자내부 및 표면파괴가 증가를 하였다.

3.3.3. 유기구조변화(FT-IR)

MCL 처리후 온도변화에 따른 petroleum cokes의 구조변화를 확인하기 위하여 분석한 FT-IR spectroscopy의 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8과 같이 온도가 400℃까지 구조 변화가 관측되지 않았으나 500℃ 이상에서는 원료와 차이를 보이기 시작하였다. 이처럼 온도가 증가할수록 지방족 C-H 신축진동에 의한 피크(2940cm^{-1})가 사라졌으며, 1700cm^{-1}에서 carbonyl group의 bending 피크가 500℃부터 형성이 되기 시작하였다. 그리고 1250cm^{-1}에서는 C-O와 C-O-C strectching에 의한 피크가 넓게 나타났고 870~760cm^{-1}에서 반응성이 강한 방향족 C-H 화합물의 out of plane bending 피크가 사라졌음을 알 수 있었다.

이와 같이 1700cm^{-1}의 carbonyl group, 1250cm^{-1}의 C-O, C-O-C stretching 피크는 Table 3의 원소분석 결과에서 산소의 증가와도 관련이 있는 것으로 판단되는데, 이는 MCL 처리에 의해 탄소-황 그리고 탄소-회분의 결합이 끊어지면서 황성분 및 회분이 제거가 되고 산소화합물로 전환이 된 것이라고 사료된다[19].

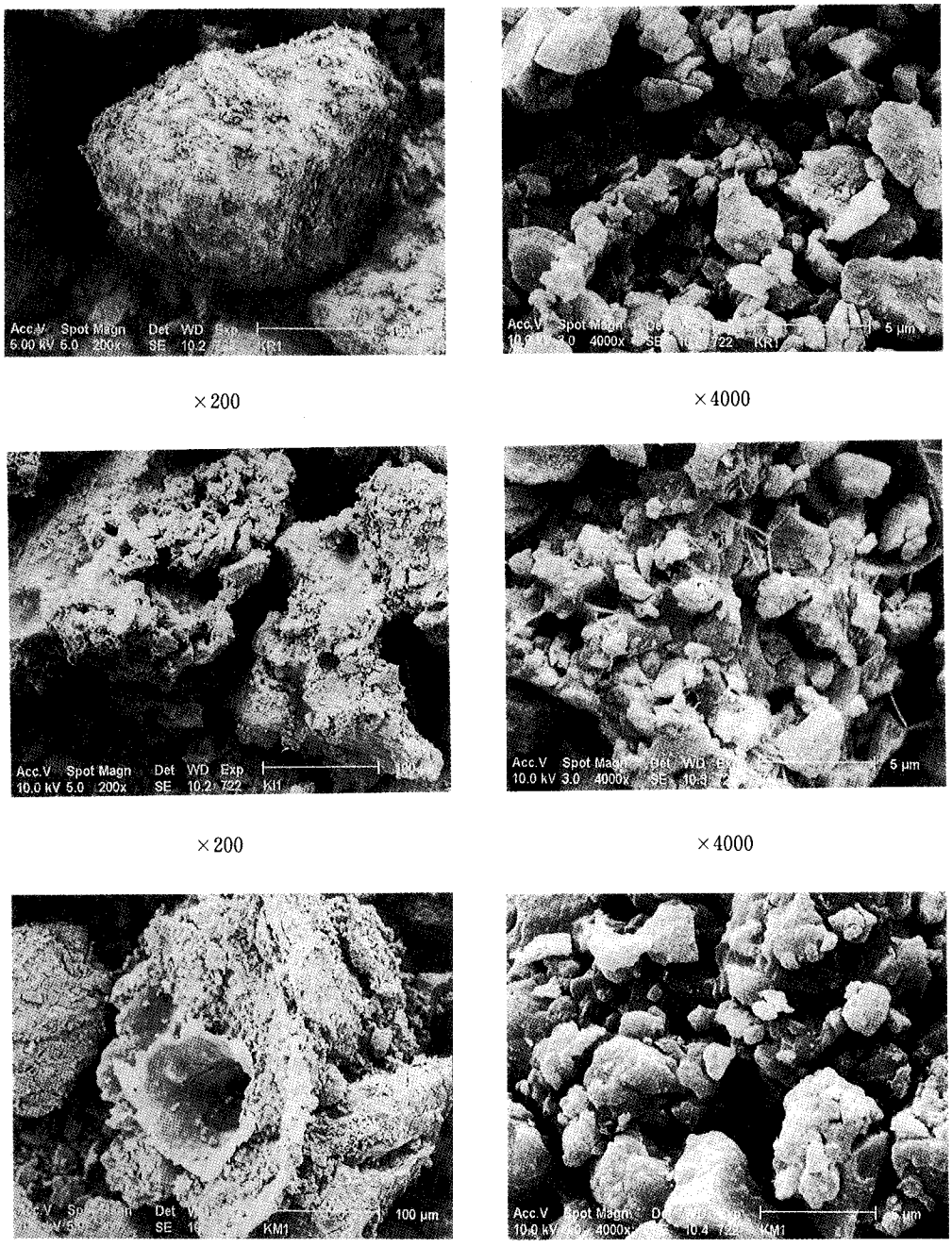


Fig. 7. SEM micrographs of particle surface with various sulfur contents.
((A) 6.35wt.% (B) 2.2wt.% (C) 0.036wt.%)

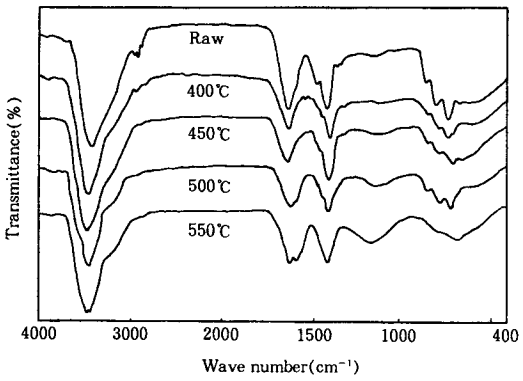


Fig. 8. FT-IR spectra of petroleum cokes after treatment with MCL at various temperature.

Table 3. Composition of Raw and Treated Petroleum Cokes

		Raw petroleum cokes	550℃ treated cokes
Ultimate Analysis (wt.%)	Moisture	0.28	8.42
	Volatile	13.24	16.75
	Ash	1.25	0.14
	Fixed carbon	85.23	74.69
Proximate Analysis (wt.%)	C	88.47	78.87
	H	2.40	3.37
	N	1.47	0.89
	S	6.35	0.032
	O	0.06	16.70
Calorific Value(Kcal/Kg)		8860	6906
Real Density(g/cc)		1.46	1.74

Temperature : 550℃, Caustic to cokes ratio : 3
Leaching time : 30min, Particle size : under 60mesh

4. 결 론

MCL 처리는 알카리에 의해 유기적으로 결합된 탄소와 황의 결합을 끊음으로서 황화합물을 제거할 수 있으며, 회분을 형성하고 있는 성분들(Si, Fe, V, Ni 등)을 빠르게 수용성염으로 전환을 시켜 제거를 할 수 있도록 개발된 화학적 정제공정이다.

본 연구는 국내정유회사에서 생산된 petroleum cokes를 MCL 처리하여 황성분 및 회분을 제거한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침출반응시 최적조건은 550℃의 온도에서 침출시간은 30분, NaOH/cokes비는 3(wt./wt.), 입자크기는 60mesh 이하, 그리고 산 처리는 0.3N-HCl로 10분 처리 등이었다.

2. 최적의 조건에서 황성분 및 회분은 99%, 90% 이상 제거되었다.

3. 침출과정에서 petroleum cokes의 탄소-황 및 탄소-회분결합이 파괴가 되면서 황성분 및 회분이 제거가 되고, 이들 화합물은 carbonyl 관능기의 화합물로 전환이 되어 구조내에서 산소화합물이 증가되고 이렇게 증가된 산소화합물은 petroleum cokes의 구조변화 및 반응성에 영향을 주는 것으로 판단되었다.

4. petroleum cokes 입자의 구조 및 표면변화는 침출온도에 크게 의존하였으며, 황성분 및 회분제거율에 밀접한 관계를 나타내었다.

감 사

본 연구는 1995년도 과학기술처 청정연구과제 연구비에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원하여 주신 통상산업부에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. A. Meyers, *Hydrocarbon processing*, June, 93 (1975).
2. R. G. Richardson, C. D. Criswell, and R. Markuszewski, *Fuel Process. Tech.*, **22**, 217 (1989).
3. H. A. Ibrahim and B. I. Morsi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1835(1992).
4. E. S. Hall, E. L. Tollefson, Z. M. George, and L. G. Scheider, *Can. J. of Chem. Eng.*, **60**, 418 (1982).
5. S. H. Lee, E. K. Shon, and S. W. Park, Proc. 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, p. 499, Pittsburgh, PA(1995).
6. M. T. Ityokumbul, *Can, J. of Chem. Eng.*, **72**, 370 (1994).
7. N. El-Kaddah and S. Y. Ezz, *Fuel*, **52**, 128 (1973).
8. Z. M. George, L. G. Scheider, and E. L.

Tollefson, *Fuel*, **57**, 487(1978).
9. R. B. Mason, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1027(1960).
10. S. J. Lukasiexicz and G. C. Johnson, *Ind. Eng. Chem*, **52**, 675(1960).
11. E. S. Hall, E. L. Tollefson, Z. M. George, and L. Schneider, *Can. J. of Chem. Eng.*, **60**, 418(1982).
12. I. Mochida, T. Marutsuka, Y. Korai, and H. Fujitsu, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 30 (1986).
13. M. T. Ityokumbul, *Fuel Process. Tech.*, **38**, 127 (1994).
14. M. T. Ityokumbul and K. L. Kasperski, *Fuel Process. Tech.*, **38**, 281(1994).
15. R. G. Richardson, C. D. Criswell, and R. Markuszewski, *Fuel Process. Tech.*, **22**, 217 (1989).
16. S. W. Martin and V. B. Guthrie, "Petroleum Processing Handbook", Chapters 3 and 11, McGraw-Hill, New York(1965).
17. C. D. Chriswell, N. D. Shah, and R. Markuszewski, *Sep. Sci & Tech*, **26**, 961(1991).
18. 이시훈, 손응권, 최상일, 현주수 등, "Petroleum Cokes로부터의 탈황기술개발", KIER-953212 (1995).
19. S. C. Tsai, "Fundamentals of coal beneficiation and utilization", Chapter 5, Elsevier, Amsterdam(1982).