

## 용융 NaOH 침출을 이용한 Petroleum Cokes의 탈황에 관한 연구

한 웅 · 이시훈\* · 박주식\* · 양현수†

충남대학교 정밀공업화학과

\*한국에너지기술연구소

(1996년 2월 7일 접수, 1996년 8월 28일 채택)

## A Study on the Desulfurization of Petroleum Cokes by Molten NaOH Leaching

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

Dept. of Fine. Chem. Eng. and Chemistry, Chungnam National University

\*Korea Institute of Energy Research

(Received 7 February 1996; accepted 28 August 1996)

### 요 약

본 연구에서는 알칼리 금속화합물 처리방법의 일종인 용융 가성소다 침출을 이용하여 국내에서 생산된 petroleum cokes로부터 황 제거 실험을 하였다. 황 제거에 있어 반응변수로는 반응온도(400-550 °C), 반응시간(10-60분), NaOH/cokes 비율(0-5 wt/wt), 산세정 농도(0-5 N)와 세정 시간(10-40분) 그리고 입자 크기(14 mesh 이하) 등이었다. 최적의 조건인 550 °C의 온도에서 약 30분을 처리하게 되면, 황 제거율은 99 % 이상 그리고 회분 제거율은 약 90 %의 결과를 얻을 수 있었다. SEM, FT-IR 등을 이용하여 처리후 표면 및 유기 구조변화를 고찰하였다.

**Abstract**—Molten Caustic Leaching, one of the methods of treatment with alkali metal compound, was applied to the desulfurization of petroleum cokes which are produced in Korea. In removing the sulfur, the effects of reaction variables such as reaction temperature(400-550 °C), reaction time(10-60 min), ratio of caustic to cokes(0-5 wt/wt), acid washing concentration(0-5 N), acid washing time(10-40 min) and particle size(under 14 mesh) were investigated. The best desulfurization efficiency was obtained after 30 minutes with reaction temperature of 550 °C at which the efficiency was above 99 % and ash removal was slightly less than 90 %. Changes in surface and organic structure were also investigated by using the SEM and FT-IR spectrometer.

**Key words:** Desulfurization, MCL, Petroleum Cokes, Acid Treatment

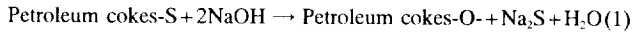
### 1. 서 론

Petroleum cokes를 알루미늄 제조공정에서의 탄소전극, 카바이드 제조공정의 원료물질, 제철산업에서의 가탄재 또는 비철금속제재로 이용하기 위해서는 황과 회분의 함량이 적어야 하는데 그 중에서 황을 제거하기 위한 많은 탈황방법이 지금까지 연구되어져 왔다. 탈황공정이 석탄에 있어서는 많은 연구[1]가 수행되어 왔지만, petroleum cokes에 대해서는 몇몇 연구자[2-4]에 의해서만 이루어졌다. 석탄에서 황의 대부분은 무기황 화합물로 존재를 하며[5], 이들은 쉽게 제거가 된다. 그러나, petroleum cokes에 존재하는 황은 방향족과 지방족 sulfides 그리고 mercaptans와 thiophenes으로서 높은 분자량의 화합물로 형성된 방향족쇄와 가교되어 서로 다른 형태의 유기황 화합물로 결합되어 있다. 또한 일부는 유리된 황으로도 존재한다[6]. 이러한 이유로 petroleum cokes에 존재하는 황성분은 쉽게 제거가 되지 않기 때문에 고온 열처리 또는 화학적 방법을 사용하여 탄소와 황의 결합을 끊음으로서 탈황이 가능하게 된다[7].

현재까지 사용되고 있는 탈황기술은 용매추출, 열적 탈황, 화학적 방법을 이용한 처리, 수소화탈황 그리고 화학적 처리를 수반한 수소화 탈황 등 여러 가지 공정이 연구되어져 있다. 탈황방법으로 첫째, 용매를 이용하여 추출하는 방법은 최대 30 %의 낮은 황제거를 보여주고 있으며[8], 둘째, 하소와 흑연질화를 수행하면서 동시에 탈황하는 방법인 열적 탈황[9]은 지금까지 보편적인 방법으로 이용되어졌지만, 낮은 황성분(<1.0 wt %)을 갖기 위해서는 1600 °C 이상의 온도로 증가시켜야 한다. 셋째, 화학적 방법을 이용한 처리에는 여러 가지가 있는데, 이에 관련된 공정은 Table 1에 요약해 놓았다. 이 방법은 주로 alkali 금속 화합물로 처리하는 것으로 다른 공정보다 비교적 저온에서 98 % 이상의 탈황효율[10]을 나타내며, 회분의 제거도 가능하다. 그러나, alkali 화합물의 사용으로 인해 장치의 부식을 초래하는 문제점도 존재한다. 넷째, 수소화탈황 방법은 최근에 정유공정에서 원유의 탈황을 위해 연구되고 있는 방법이다. 고온에서 petroleum cokes에 수소를 불어넣어 황성분과 수소와의 반응에 의해 황을 제거하는 방법으로서 단지 수소화탈황만으로는 최대 30 %의 탈

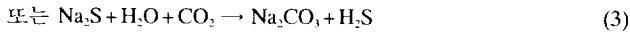
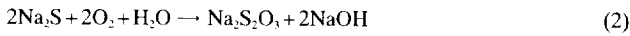
황[11, 12]을 보이지만, 공기나 산소 분위기 하에서 산화전처리 또는 화학적 처리후의 수소화탈황에 의해서는 90 % 이상의 효율[13, 14]을 나타낸다.

이상에서 황을 제거하기 위한 여러 가지 공정을 살펴 보았는데, 다른 탈황공정보다도 경제적이면서 황을 98 % 이상 효과적으로 제거하는 방법으로는 화학적 처리를 이용하는 것으로 그 한 가지 방법인 용융 가성소다 침출법(Molten Caustic Leaching, 이하 MCL로 표기)을 이용할 때 가능하다. MCL에 의한 petroleum cokes의 처리시 황성분의 제거는 다음과 같이 제거된다.



Na<sub>2</sub>S성분은 세정공정 중 물에 용해되어 제거가 되고, 수용성의 형태로 존재를 하기 때문에 2차적인 환경문제는 발생하지 않게 된다.

Na<sub>2</sub>S는 다음과 같은 처리에 의해 황성분을 회수할 수 있으며, NaOH용액은 정제를 한 후 회수를 하게 된다[5].



MCL을 이용한 고체 화석연료로부터의 탈황은 주로 석탄을 대상으로 연구되어져 왔지만 petroleum cokes에 대해서는 최근 Ityokumbul 등에 의해 연구[2, 10]되어졌다. Ityokumbul은 상대적으로 낮은 온도인 400 °C에서 98 %의 황제거와 80 %의 회분제거의 결과를 발표하였다.

본 연구에서는 국내 정유회사에서 생산된 petroleum cokes를 대상으로 용융 NaOH를 이용하여 침출온도, 반응물의 조성비, 침출시간 그리고 입자크기 등 침출조건을 변화시켜 황 및 회분의 제거에 대한 최적 침출조건을 확립과 침출반응에 의한 표면 및 유기구조의 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재 료

실험에 사용된 시료는 국내 정유회사에서 생산된 petroleum cokes를 사용하였다. 시료의 분쇄를 용이하게 하기 위해 50 °C에서 12시간 동안 오븐에서 건조시켰다. 탈황에 미치는 입자크기의 영향을 살펴보기 위하여 시료를 분쇄한 후 14-28 mesh, 28-60 mesh 그리고 60 mesh 이하로 체분리하여 사용하였다. 이때 각 시료에 대한 공업, 원

소분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용한 시약은 GR급 NaOH 93.0 %를 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

침출에 사용한 반응기는 내식성과 내열성을 감안하여 SUS 316L로 제작하였으며, 직경 10 cm, 높이 15 cm로서 용적은 1000 ml의 크기로 제작하였다. 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다. Petroleum cokes에 존재하는 황성분은 석유의 원산지 및 coking공정에 따라 다르기 때문에[7] petroleum cokes마다 탈황조건이 달라질 수 있으므로 본 연구에서는 반응온도, 반응시간, NaOH/coke비율 그리고 산처리 등 변수들을 다양하게 하여 실험을 하였다.

가열은 1000 °C까지 승온이 가능한 IR furnace로 하였다. 반응온도는 400, 450, 500, 550 °C로 설정하여 반응온도에 대한 영향을 살펴보고, 설정된 온도까지의 가열속도는 20 °C/min로 하였다. 반응 중에 petroleum cokes가 연소되는 것을 방지하기 위하여 분위기 가스로 질소를 1 L/min의 양으로 주입하였다. Petroleum cokes는 50 g을 사용하였고, NaOH/cokes비율에 대한 영향을 살펴보기 위해 0-5까지 변화시켰다. 반응시간은 10-60분으로 변화시켜 실험을 하였다. 일정한 온도에 도달했을 때 일정한 반응시간을 유지하였다. 그리고 반응물을 실온까지 냉각시킨 후에 80 °C의 증류수 1 l를 이용하여 용융 NaOH를 용해시켰다. Cokes를 분리하기 위해 Whatmann No. 42 여과지를 사용해 여과하였다. Petroleum cokes에 잔류하는 미반응 NaOH를 제거하기 위해 산용액(0.5 N-염산)을 사용하여 산처리 과정을 실시한 후 다시 증류수를 사용해 세정을 하였다. 세정된 cokes를 여과하고 50 °C의 오븐에서 12시간 동안 건조를 하였다.

### 2-3. 분 석

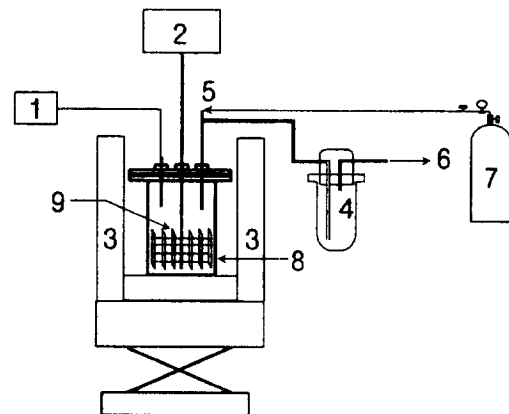


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for desulfurization.

- |                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| 1. Thermocouple | 6. Gas outlet         |
| 2. Motor        | 7. N <sub>2</sub> gas |
| 3. IR furnace   | 8. Reactor(10×15 cm)  |
| 4. Absorber     | 9. Impeller           |
| 5. Gas inlet    |                       |

Table 1. Chemical processes for the desulfurization of petroleum cokes

Authors	Chemical treatment
Ityokumbul[2]	Molten caustic alkali
George[3]	Caustic alkali, Carbonates
Parmar and Tollefson[4]	Steam, Air, Sodium compounds, Hydrogen
Jack et al.[9]	Alkaline solution, Acid compounds
Hall et al.[11]	Alkali, Sodium formate, Hydrogen
Mason[13]	Sodium sulfide, Hydrogen

Table 2. Composition of raw petroleum coke with particle size variation

Particle size	Ultimate analysis				Proximate analysis				
	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	C	H	N	S	O
14-28 mesh	0.53	10.70	1.30	88.47	87.73	2.33	1.57	6.42	0.95
28-60 mesh	0.47	11.60	1.20	87.73	87.62	2.47	1.51	6.38	0.82
under 60 mesh	0.28	13.24	1.25	85.23	88.47	2.40	1.47	6.35	0.06

### 2-3-1. 성분분석

시료의 분석에 있어서 원료와 생성된 cokes의 황과 회분을 측정하였다. C, H, N 분석은 CHN-1000 elemental analyzer(LECO Co.)로 하였으며, 황분석은 SC-432DR sulfur analyzer(LECO Co.)를 사용하였다. 공업분석은 TGA-501 proximeter(LECO Co.)를 사용해 분석을 하였다. 원료와 생성된 cokes의 황과 회분은 표준방법을 이용하여 분석하였다(ASTM D-3174, ASTM, 1987).

### 2-3-2. 구조분석

MCL을 이용한 탈황 공정에 의해 cokes의 구조가 변화되는데, 탈황된 petroleum cokes의 구조확인을 위해서 FT-IR Model 2000 spectrometer(Perkin Elmer Co.)를 사용하여 0.5 wt% cokes를 함유한 KBr pellets을 사용해 원료와 탈황된 cokes의 IR spectra를 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 scan은 100, resolution은 4로 하여 cokes의 측쇄에 있는 기능성기가 MCL에 의해서 어느 정도 변화가 있는지에 대해 분석하였다. 입자 및 표면의 변화를 관찰하기 위해 SL-30 SEM(Philips Co.)으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. 침출온도의 영향

Petroleum cokes의 탈황에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 온도이다. 온도에 따라 NaOH의 점도가 바뀌게 되고, cokes와의 접촉효율 및 탈황효율에 큰 차이를 나타낸다. 반응온도에 따른 실험결과는 Fig. 2에 나타내었다. 온도의 변화에 따른 탈황효율을 볼 때 400-450  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서는 황의 제거가 거의 발생하지 않지만, 500  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 이상에서는 황의 제거가 크게 나타남을 알 수 있었다. 550  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서는 황이 99% 이상 제거되는 결과를 얻었다. 이것은 550  $^{\circ}\text{C}$ 로 온도가 증가함으로써 cokes 입자 사이의 C-S결합이 파괴[4]되고, 접촉효율이 증가하여 탈황이 증가를 한다고 예상할 수 있다. 그런데 온도가 550  $^{\circ}\text{C}$  이상이 되면 NaOH fume의 발생이 많아져 이로 인해 반응기의 부식이 심화되기 때문에 그 이상의 온도는 비경제적임을 알 수 있었다. Ityokumbul[2, 10]의 실험에서는 400  $^{\circ}\text{C}$ 의 비교적 저온에서 98%의 탈황을 보여주었는데, 이들이 사용한 시료는 oil sand cokes로써 황성분이 비교적 불안정하게 존재하여 제거가 용이했던 것으로 판단된다.

또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 침출온도 500  $^{\circ}\text{C}$ 까지는 회분이 오

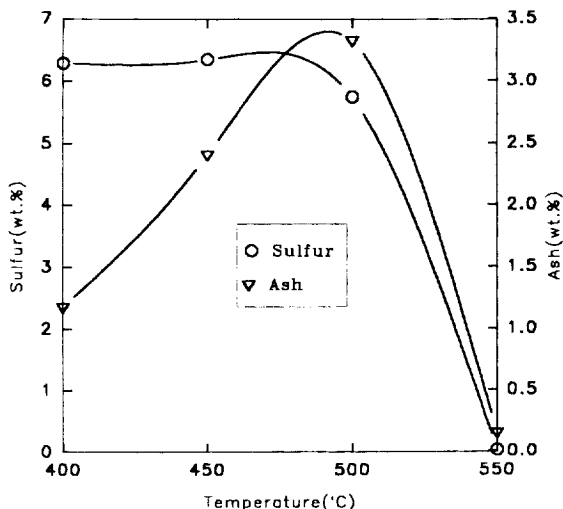


Fig. 2. Effect of leaching temperature on the desulfurization and demineralization.

히려 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 침출반응에 사용된 NaOH가 구조내에서 sodium salts의 형태로 결합을 하기 때문이다[11]. 또한 이들 화합물은 쉽게 제거가 되지 않으며, 연소후에도 회분으로 남는다. 그러나 최적의 온도인 550  $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 황의 제거와 함께 회분도 제거가 되었다.

### 3-2. NaOH 대 cokes비율의 영향

Fig. 3에 보는 바와 같이 NaOH/cokes비율이 증가함에 따라 탈황이 증가를 하였다. 비율 1과 2에서는 황성분이 2.2, 1.1 wt%이었으며, 3 이상에서 황성분이 0.036 wt%로 낮게 나타났고, 그 이상의 비율에서는 큰 차이가 없음을 보여 주었다. Fig. 3에서 보여지는 것과 같이 NaOH 대 cokes의 비율(wt/wt)이 적을 경우 탈황이 적고, 비율이 증가할수록 탈황이 증가하는 것은 cokes와 NaOH의 고-액반응이 물질 전달 저항(접촉)에 지배된다는 것을 예상할 수 있다. 이에 대해서는 이미 연구결과가 발표된 바 있다[2, 10, 15].

Table 3에 원료와 NaOH/cokes비율 3에서 처리후의 petroleum cokes의 공업분석, 원소분석 그리고 발열량분석 결과를 나타내었다. Table 3의 결과에서 보여지는 바와 같이 원료물질에 휘발분이 많이 함유되어 있었고 황함량은 평균 6.35 wt%이던 것이 처리후 0.03 wt%로 감소하여 황의 제거율은 99.5%에 도달하였다. 처리후 수율은 82%로 계산되며, 이러한 손실로 발열량이 감소됨을 알 수 있다. 수율 및 발열량의 감소는 처리시료를 연료로 사용하기에는 단점으로 지적될 수 있으나, 황성분 및 회분이 제거되어 청정연료가 생성이 되고 또

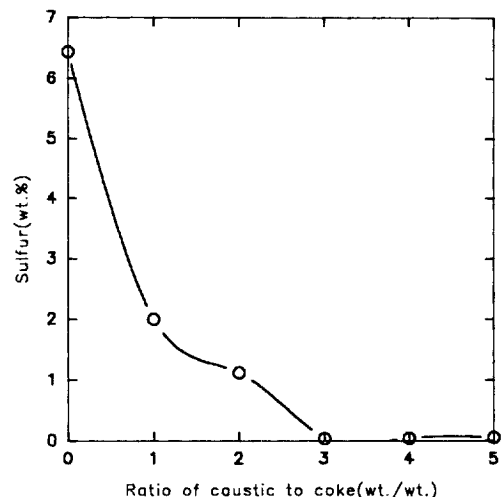


Fig. 3. Effect of caustic to coke ratio on the desulfurization.

Table 3. Composition of raw and treated petroleum cokes

		Raw petroleum cokes	550 $^{\circ}\text{C}$ treated cokes
Proximate analysis(wt%)	Moisture	0.28	8.42
	Volatile matter	13.24	16.75
	Ash	1.25	0.14
Ultimate analysis(wt%)	Fixed carbon	85.23	74.69
	C	88.47	78.87
	H	2.40	3.37
	N	1.47	0.89
	S	6.35	0.03
Calorific value(kcal/kg)	O	0.06	16.70
		8860	7100

Particle size: under 60 mesh, NaOH/cokes ratio: 3

한 기타 용도개발이 가능하게 되어 의미를 갖는다.

### 3-3. 침출시간에 의한 영향

반응시간은 10분씩 증가를 하여 10-60분까지 다양하게 실시를 하였다. 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응시간 10분에는 황성분이 0.16 wt%로 감소되었고, 20-30분에서는 황성분이 0.036 wt%로 최저 값을 나타냈으며, 30분 이후부터는 미소하게 증가를 하였으나, 그 이상의 시간에서는 큰 차이가 나타나지 않았다.

Table 3에서 보는 바와 같이 원료 petroleum cokes에는 휘발분이 특히 많은데 반응시간이 10분 이하로 적을 경우에는 휘발분이 미처 제거되지 못하기 때문에 이들이 NaOH와 cokes의 집착을 방해하여 황의 제거가 적게 되었으며, 이들 휘발성분이 모두 제거되는 약 15분 이후에는 급속하게 탈황이 진행된다고 예측할 수 있다.

따라서 침출반응 중 0-15분 사이에서 휘발분의 제거가 이루어지며, 황 및 회분의 제거는 20-30분 사이에서 이루어지게 되고, 그 이후의 시간에서는 고정탄소의 손실로 인해 Fig. 4에서 보는 바와 같이 황 및 회분의 무게비가 상대적으로 증가를 하였다고 예상할 수 있다. 또한 반응시간에 따라서 황 및 회분이 증가되는 것에 대해 시료내의 NaOH, 생성물인  $\text{Na}_2\text{S}$ , 그리고 petroleum cokes와의 2차 반응으로 인해 시료내 황성분이 증가한다는 설명이 있으나[10] 이는 아직까지 분명하게 규명되어 있는 상태는 아니다.

### 3-4. 산처리에 의한 영향

산처리는 petroleum cokes에 염기성 무기물로 존재하는 회분을 제거하는데 보다 효율적이다[10]. 산처리의 목적은 cokes에 존재하는 NaOH 및 염기성 무기물에 의해 세정에 사용된 폐액이 알칼리성으

로 되기 때문에 이를 중화시킴과 동시에 cokes로부터 이들 무기물을 제거하는데 있다[16]. 산처리에 의한 실험결과는 Table 4, Fig. 5 그리고 Fig. 6에 나타내었다.

Table 4에서 보여지는 바와 같이 침출 처리후 단지 증류수로 세정하는 경우와 증류수 처리후 산처리를 하는 경우를 비교해 볼 때 단지 증류수만 처리하는 경우 황은 어느 정도 제거가 이루어지지만, 무기물(NaOH) 성분은 전혀 제거가 되지 않음을 알 수 있었고, 원소 분석결과 산농도에 따라서 C와 H가 큰 차이가 없는 것으로 보아 산 처리의 효과는 무기물에 대한 영향이 가장 크다고 할 수 있다.

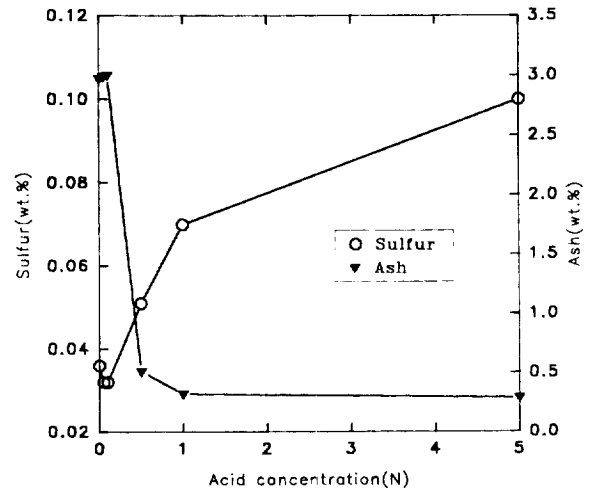


Fig. 5. Effect of acid concentration in acid washing step on the desulfurization and demineralization.

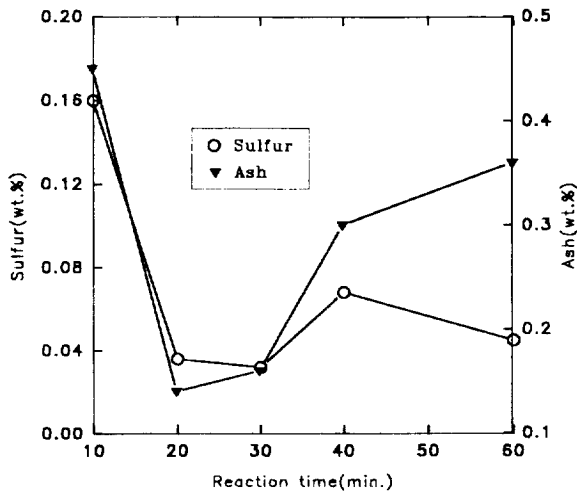


Fig. 4. Effect of reaction time on the desulfurization and demineralization.

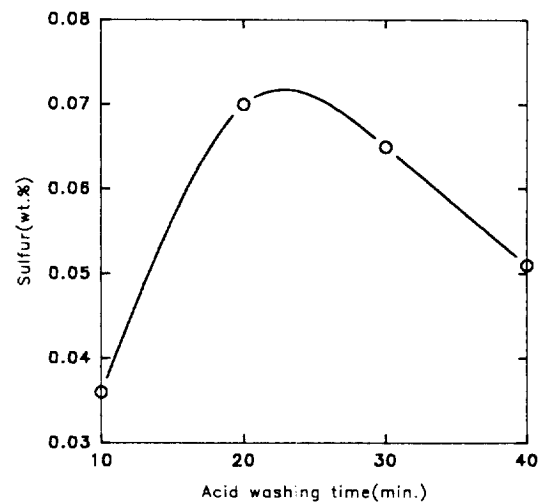


Fig. 6. Effect of acid washing time on the desulfurization.

Table 4. Effect of acid concentration on the desulfurization

Acid concentration(N)	Ultimate analysis				Proximate analysis				
	Moisture	Volatile matter	Ash	Fixed carbon	C	H	N	S	O
0	7.30	21.04	2.97	68.69	68.28	3.67	0.18	0.036	24.86
0.05	11.51	19.55	2.99	65.95	68.41	3.57	0.18	0.032	25.02
0.1	9.72	20.00	3.00	65.10	68.07	3.63	0.19	0.032	25.08
0.5	6.63	17.62	0.21	75.20	71.95	3.47	0.15	0.054	23.87
1.0	7.30	18.10	0.14	74.30	71.59	3.52	0.14	0.070	24.36
5.0	4.79	19.08	0.10	75.84	70.70	3.54	0.13	0.100	25.24

Temperature: 550 °C, Time: 30 min, NaOH/cokes ratio: 3, Particle size: under 60 mesh

Fig. 5에서 산농도가 0.05-0.1 N인 경우 황성분이 0.036 wt%로서 최저값을 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 약간씩 증가를 하였다. 그리고 회분은 0.1 N의 경우 3.0 wt%이었으며 0.5 N의 경우는 0.21 wt%의 값을 나타낸 것처럼 황과 회분의 제거에 최적의 산처리 농도는 0.1-0.5 N임을 보여주었다. 또한 Fig. 6에 나타난 것처럼 0.5 N-HCl을 사용하여 처리 시간에 따른 황성분의 변화를 고찰하였는데, 시간이 10분일 경우 효과가 좋게 나타났다.

이러한 현상은 산처리 농도 및 산처리 시간이 증가함에 따라 다른 유기물질들이 추출되어 상대적으로 황성분의 무게비가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 결국 탈황공정에 있어서의 산처리 조건은 저 농도, 짧은 시간이 오히려 전체적인 효율을 상승시킨다는 것을 알 수 있다.

### 3-5. 입자크기에 의한 영향

입자크기는 US Standard Sieve 기준으로 14-28 mesh, 28-60 mesh, 그리고 60 mesh 이하를 사용하였다. 이들 크기 분포에 해당하는 평균 입자크기는 893, 423, 그리고 120  $\mu\text{m}$ 이다. 입자에 따른 황성분의 변화는 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 클 경우에는 petroleum cokes와 NaOH의 접촉효율이 적어 침출이 어려우며, 입자크기가 적을 경우에는 접촉면적이 증가하여 보다 쉽게 침출을 할 수 있어 탈황이 증가를 하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 입자크기의 변화에 따른 침출반응도 petroleum cokes(고체)와 NaOH(액체)의 물질전달에 지배되는 것으로서 petroleum cokes의 입자가 적을수록 즉, 접촉면적이 넓을수록 황제거에 효율적임을 알 수 있었다.

### 3-6. 침출후 petroleum cokes의 표면 및 구조변화

원료 cokes와 처리후 cokes의 표면 변화는 Fig. 8에 SEM 사진으로 비교를 하였다. Fig. 8에서 (A)는 원료 petroleum cokes를 4000배, 200배로 하여 측정한 사진이고, (B)는 550  $^{\circ}\text{C}$  MCL 처리후 petroleum cokes를 4000, 200배로 하여 촬영한 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 처리후 petroleum cokes 입자는 원료에 비해 심하게 파괴가 되었다. 이렇게 처리후 입자의 표면이 심하게 파괴가 된 것은 처리과정에서 휘발분, 황 및 회분이 petroleum cokes 내부로부터 제거되면서 만들어진 것으로 예측할 수 있다.

온도에 따른 petroleum cokes의 유기구조변화를 확인하기 위하여 분석한 FT-IR spectroscopy의 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에

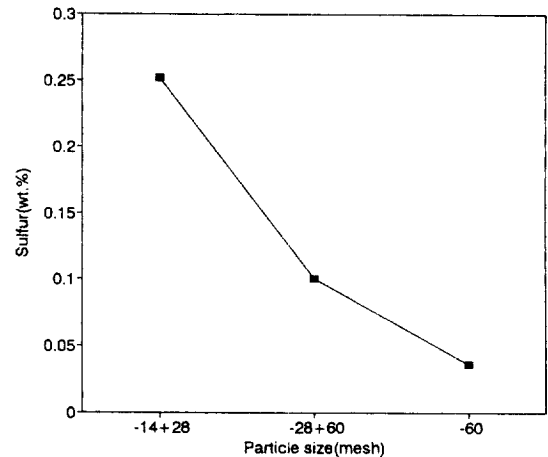


Fig. 7. Effect of particle size on the desulfurization.

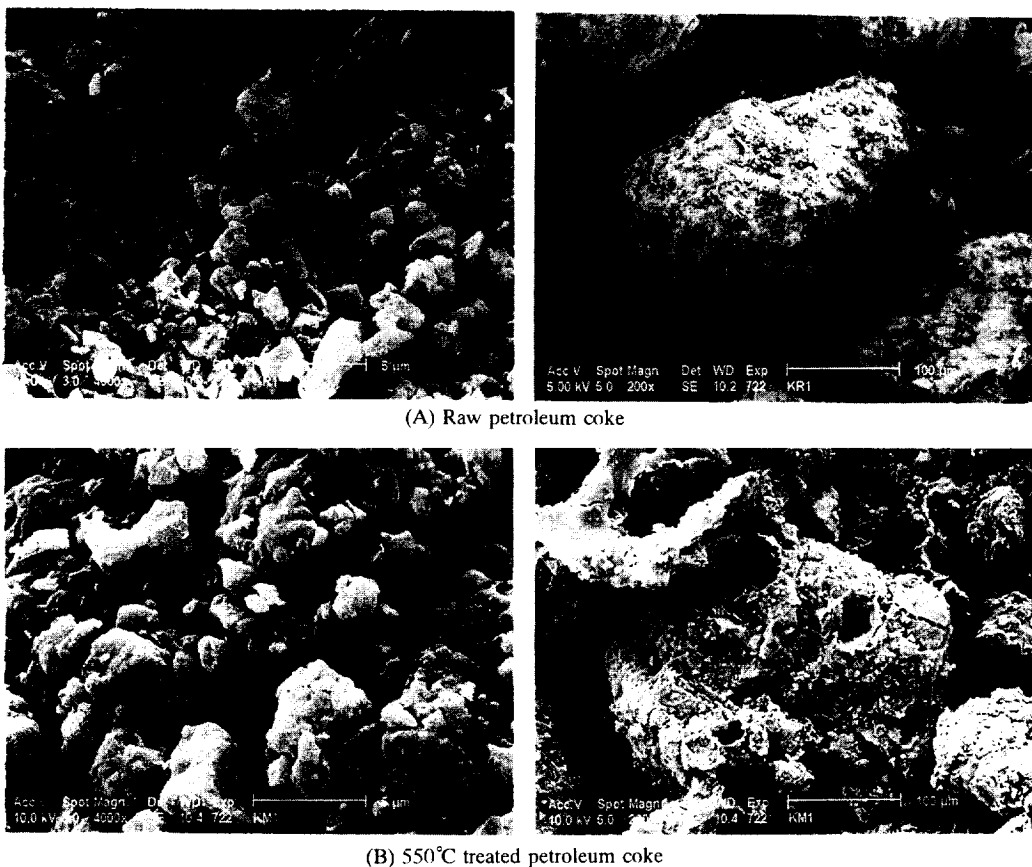


Fig. 8. SEM micrograph of surface of (A) raw, (B) 550  $^{\circ}\text{C}$  treated petroleum cokes.

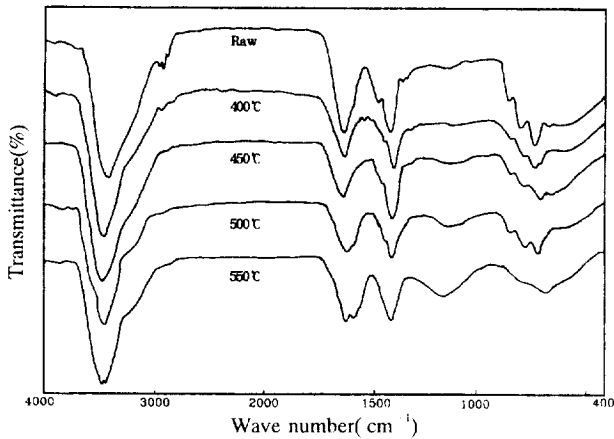


Fig. 9. FT-IR spectra of petroleum cokes after treatment with MCL various temperature.

서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 지방족 C-H의 신축진동에 의한 peak( $2940\text{ cm}^{-1}$ )가 MCL을 처리함에 따라 사라지면서 broad하게 형성이 됨을 알 수 있었다. 온도가  $450^\circ\text{C}$ 까지는 구조 변화가 관측되지 않았고,  $500^\circ\text{C}$  이상에서는 원료와 차이를 보이기 시작하였는데,  $1250\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O와 C-O-C stretching에 의한 peak가 넓게 온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있으며,  $870\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ 에서 반응성이 강한 방향족 C-H 화합물의 out of plane bending peak가 MCL 처리시 온도가 상승함에 따라 사라졌음을 알 수 있다.  $1250\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O, C-O-C stretching peak는 Table 3의 원소분석 결과에서 산소의 증가와도 관련이 있는 것으로 판단되는데 이는 처리후 시료가 매우 반응성이 강하여 산소에 의해 쉽게 산화된 것으로 판단된다. 이로써 처리 온도에 따라 NaOH에 의해 반응성이 강한 기능성기들의 제거와 황이 제거가 되면서 구조내에서 재결합을 형성하게 됨을 예측할 수 있었다.

#### 4. 결 론

국내에서 생산된 petroleum cokes 시료를 MCL 처리하여 황 및 회분제거를 수행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 침출을 위한 최적 조건은 반응온도는  $550^\circ\text{C}$ , NaOH/cokes비율은 3(wt/wt), 침출시간은 30분, 입자크기는 60 mesh 이하 그리고 산 처리는 0.5 N-HCl과 세정시간은 10분이었다.

(2) 최적조건하에서의 황과 회분제거율은 각각 약 99.5%와 89.0%로서, 이 결과는 지금까지 알려졌던 MCL에 의한 탈황제거율 98%와 회분제거율 80%에 비해 크게 증가된 것이다.

(3) 침출과정에서 petroleum cokes 입자는 NaOH와 반응을 하여 휘발분, 황 및 회분이 제거되면서 유기구조 및 표면이 심하게 파괴가 되어 쉽게 산화될 수 있는 구조로 바뀌었다.

#### 감 사

본 연구는 1995년도 통상산업부 청정에너지 연구사업비에 의해 수행되었으며, 연구비를 지원한 통상산업부에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Meyers, R. A.: *Hydrocarbon Processing*, **June**, 93(1975).
2. Ityokumbul, M. T.: *Fuel Process. Tech.*, **38**, 127(1994).
3. George, Z. M.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 298(1975).
4. Parmar, B. S. and Tollefson, E. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 185 (1977).
5. Richardson, R. G., Criswell, C. D. and Markuszewski, R.: *Fuel Process. Tech.*, **22**, 217(1989).
6. Martin, S. W.: "Petroleum Products Handbook", section 14, McGraw-Hill, New York, NY(1960).
7. Ibrahim, H. A. and Morsi, B. I.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1835 (1992).
8. Phillips, C. R. and Chao, K. S.: *Fuel*, **56**, 70(1977).
9. Jack, T. R., Sullivan, E. A. and Zajic, J. E.: *Fuel*, **58**, 589(1979).
10. Ityokumbul, M. T.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **72**, 370(1994).
11. Hall, E. S., Tollefson, E. L., George, Z. M. and Scheider, L. G.: *Can. J. of Chem. Eng.*, **60**, 418(1982).
12. George, Z. M., Schneider, L. G. and Tollefson, E. L.: *Fuel*, **57**, 497(1978).
13. Mason, R. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1027(1960).
14. Mochida, I., Marutsuka, T., Korai, Y. and Fujitsu, H.: *Fuel*, **66**, 70(1987).
15. 이시훈, 손용권, 최상일, 현주수, 박주식, 김성환, 임영준: "Petroleum cokes로부터의 탈황기술개발", KIER-953212(1995).
16. Criswell, C. D., Shah, N. D. and Markuszewski, R.: *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 961(1991).