

석탄액화유에서 분리한 휘발유와 디젤유의 정제효과에 미치는 몇가지 인자들의 영향

김승영, 이성춘, 김은순

세계적으로 에네르기수요가 증대되고 원유가격이 오르는것으로 하여 원유를 수입하여 쓰는 대신 석탄을 액화하여 쓰는 기술이 널리 리용되고있다. 지금까지 원유제품의 정제에는 활성탄, 비석, 백토 등과 같은 흡착제들이 많이 리용되고있다.[4-6] 지난 시기 우리 나라에서는 백토에 의한 변압기유의 정제, 백토나 규조토에 의한 파수지, 파차바퀴열분해연료의 정제에 대한 연구[1-3]를 진행하였다. 그러나 석탄액화유에서 분리한 휘발유와 디젤유의 분리 및 정제에 백토를 리용한 실험자료는 아직까지 발표되지 않았다.

우리는 석탄액화유에서 분리한 휘발유와 디젤유를 정제하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

기구로는 X선형광분석기(《ZSX Primus III+》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)와 푸리에변환라만분광기(《Nicolet 6700》)를, 시약으로는 봉산(분석순)과 공업용질은류산, 10% 염산, 30% 가성소다를 리용하였다.

백토는 7지역에서 생산된것을 리용하였다. 활성백토는 백토와 10% 염산의 비가 1 : 2.5가 되도록 하고 수욕에서 2h동안 끓여 제조하였으며 활성소성백토는 활성백토를 350℃에서 5h동안 가열하여 만들었다.

석탄액화유중 휘발유성분은 180℃까지, 디젤유성분은 180~350℃에서 분리하였다.

정제한 휘발유와 디젤유의 색차(d_{rgb})는 자외가시선분광광도계를 리용하여 360~760nm의 파장범위에서 시료의 투과율을 측정하고 r , g , b 색자리표계에서 Matlab를 리용하여 계산하는 방법으로 결정하였다. r , g , b 는 시료의 가시선투과스펙트르로부터 구한 rgb 색공간에서 각각 붉은색, 푸른색, 푸른색값을 나타내며 d_{rgb} 는 흰색($r=1$, $g=1$, $b=1$)과의 차이를 나타내는 색차값이다. 이 값이 클수록 검은색에 가까우며 작을수록 흰색에 가깝다.

정제실험에 리용된 백토알갱이의 크기는 평균 0.22 및 0.11mm(100~200메쉬), 0.037mm(200메쉬)이상이다. 정제실험은 방온도와 80~90℃에서 진행하였다.

산처리는 100mL의 석탄액화유와 질은류산 5mL($\rho=1.85\text{g/cm}^3$)의 혼합액을 15min동안 교반하고 방온도에서 3h동안 방치하는 방법으로, 알카리처리는 산처리한 용액을 원심분리한 후 30% 가성소다용액 5mL와 혼합하여 10min동안 교반한 다음 10h동안 방치하는 방법으로 진행하였다.

실험결과 및 고찰

백토와 활성소성백토의 화학조성 석탄액화유로부터 분리한 휘발유와 디젤유의 색은 미세한 석탄알갱이들과 불순물로 하여 원유로부터 증류한 휘발유와 디젤유의 색보다 진한 결함이 있다. 그러므로 우리는 석탄액화유로부터 증류한 휘발유와 디젤유의 색차를 작게

표 1. 백토와 활성소성백토의 화학조성(%)

조성	백토	활성소성백토
SiO ₂	64.2	75.9
Al ₂ O ₃	20.9	18.3
CaO	7.41	1.21
MgO	3.22	1.84
Fe ₂ O ₃	2.42	2.06
K ₂ O	1.04	0.19
SO ₃	0.3	0.2
P ₂ O ₅	0.25	0.04
TiO ₂	0.11	0.11
Zr ₂ O ₃	0.03	0.03
ZnO	0.02	0.02
As ₂ O ₃	0.01	—

하기 위하여 흡착제로 활성소성백토를 리용하였다.

X선형광분석기에 의한 백토와 활성소성백토의 화학조성분석결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 백토와 활성소성백토의 주성분은 SiO₂, Al₂O₃이며 CaO, MgO, Fe₂O₃과 기타 성분들이 일정한 량 들어있다. 그리고 활성소성백토에서는 백토에 비해 SiO₂함량이 많고 CaO, MgO, K₂O함량이 적다는것을 알수 있다.

흡착제종류의 영향 흡착제의 종류에 따르는 휘발유와 디젤유의 색차와 정제속도는 표 2, 3과 같다.

색차(d_{rgb})는 식 (1)에 의하여 결정하였다.

$$d_{rgb} = [(1-r)^2 + (1-g)^2 + (1-b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

표 2와 3에서 보는바와 같이 흡착제의 종류에 따르는 휘발유와 디젤유의 색차변화와 정제속도는 같은 경향성을 가지고 변한다.

표 2. 휘발유의 색차와 정제속도

흡착제의 종류	d_{rgb}	정제속도/(mL·h ⁻¹)
활성백토	0.671	12
활성소성백토	0.095	18
활성소성백토+5% 세멘트	0.146	21

정제탑의 규격 2.5cm×2.5cm, 립자의 평균크기 0.22mm, 정제전 d_{rgb} =0.881, 흡착제의 량 10g

표 3. 디젤유의 색차와 정제속도

흡착제의 종류	d_{rgb}	정제속도/(mL·h ⁻¹)
활성백토	0.887	2.7
활성소성백토	0.187	12
활성소성백토+5% 세멘트	0.331	16.2

정제탑의 규격과 립자의 평균크기는 표 2와 같음, 정제전 d_{rgb} =1.031, 흡착제의 량 10g

표 2에서 보는바와 같이 흡착제의 종류에 따르는 휘발유의 정제효과는 활성소성백토를 리용하였을 때 d_{rgb} 값이 0.095로서 정제효과가 가장 좋았으며 활성백토를 리용하였을 때 d_{rgb} 값이 0.671로서 정제효과가 작았다. 그리고 정제속도는 활성소성백토와 5% 세멘트를 혼합한 흡착제를 리용하였을 때 가장 빨랐다.

적외선스펙트르분석에 의하면 석탄액화유제품은 포화탄화수소와 함께 불포화탄화수소류의 성분들을 많이 포함하고있으며 활성소성백토와 활성소성백토+5% 세멘트를 리용하여 정제한 휘발유에서 헥사트리엔과 같은 저분자 불포화탄화수소류들은 제거되지만 고분자불포화탄화수소류들은 제거되지 않았다.(그림)

그림에서 726cm⁻¹은 고분자불포화탄화수소의 메틸렌기의 흔들이진동에 해당하는 흡수띠이며 740cm⁻¹은 방향족탄화수소의 C-H변각진동에 해당하는 흡수띠이다. 여기서 726 및 740cm⁻¹에서 나타난 흡수봉우리들의 흡광도비를 보면 3.57(곡선 1), 1.87(곡선 2), 0.85(곡선 3)로서 석탄액화유에 비해 증류한 휘발유와 활성소성백토로 정제한 휘발유에서는 헥사트리엔과 같은 저분자불포화탄화수소류들이 완전히 제거되었다는것을 알수 있다. 이때 휘발유의 옥탄가는 70.3이었다.

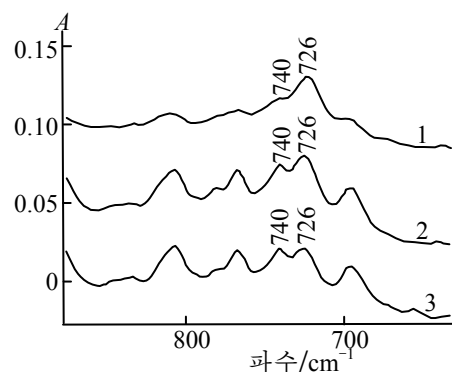


그림. 석탄액화유와 그 류분들의 적외선스펙트르

1—석탄액화유, 2—증류한 휘발유, 3—활성소성백토로 정제한 휘발유

정제디젤유에 대한 적외선스펙트럼분석결과를 보면 흡착제의 종류에 관계없이 저분자불포화탄화수소류들이 제거되는 현상이 나타나지 않았다.

그러므로 디젤유는 d_{rgb} 값이 0.187로서 활성소성백토를 리용하여 정제하는것이 가장 효과적이라는것을 알수 있다. 이때 디젤유의 세탄가는 63.7이었다.

활성소성백토의 립도의 영향 정제온도가 상온인 조건에서 고액비(활성소성백토 : 휘발유)를 변화시키면서 활성소성백토의 립도에 따르는 휘발유와 디젤유의 정제효과를 고찰하였다.(표 4)

표 4. 상온에서 활성소성백토의 립도에 따르는 d_{rgb} 값

휘발유				디젤유			
고액비	립도/mm			고액비	립도/mm		
	0.22	0.11	0.037		0.22	0.11	0.037
1 : 7	0.228	0.222	0.211	1 : 3	0.755	0.735	0.713
1 : 10	0.246	0.239	0.237	1 : 5	0.846	0.795	0.783
1 : 20	0.294	0.261	0.249	1 : 7	0.879	0.856	0.825

정제전 휘발유 $d_{rgb}=0.557$, 디젤유 $d_{rgb}=1.062$, 교반시간 1h

표 4에서 보는바와 같이 방온도에서 활성소성백토의 립도가 작을수록 정제효과가 좋았다. 휘발유의 d_{rgb} 값은 고액비 1 : 20, 립도 0.037mm에서 0.249로서 日화학공장 휘발유의 0.393보다 작아졌고 디젤유의 d_{rgb} 값은 고액비 1 : 5, 립도 0.11mm 및 그 이하에서 0.795이하로서 日화학공장 디젤유의 0.801보다 작아졌다. 따라서 위의 조건에서 정제한 휘발유와 디젤유는 현실에 리용할수 있다.

교반시간의 영향 활성소성백토를 리용할 때 교반시간에 따르는 휘발유와 디젤유의 색차는 표 5와 같다. 이때 고액비는 1 : 5로 정하였다.

표 5에서 보는바와 같이 휘발유와 디젤유의 d_{rgb} 값은 교반시간이 길어짐에 따라 점차 작아지다가 1h이상에서부터는 서서히 변하였다. 따라서 교반시간을 1h로 정하였다. 이때 휘발유와 디젤유의 d_{rgb} 값은 각각 0.252, 0.811이다. 위의 고액비조건에서 정제속도는 교반하지 않았을 때보다 6배정도 빨랐다.

산, 알카리처리에 의한 정제효과 석탄액화유를 질은류산으로 처리하면 용액의 점성이 증가되면서 연한 밤색으로부터 진한 붉은색으로 변하였다. 원심분리후 분리액의 비중은 0.89로부터 0.90으로 변하였다. 분리액을 30% 가성소다용액으로 처리하면 상분리가 일어나는데 아래에는 류산나트륨의 무정형화합물이 얻어졌다. 산, 알카리처리한 석탄액화유를 증류하여 휘발유와 디젤유로 분리한 다음 립도가 0.037mm인 활성소성백토로 정제한 효과는 표 6과 같다.

표 6에서 보는바와 같이 산, 알카리처리한 후 휘발유에서는 정제효과가 크게 나타나지 않지만 디젤유에서는 d_{rgb} 값이 0.731로서 日화학공장 디젤유의 0.801보다 작아졌다.

따라서 산, 알카리처리를 하면 디젤유의 정제효과가 높아진다는것을 알수 있다.

표 5. 교반시간에 따르는 휘발유와 디젤유의 정제효과

교반시간	휘발유 d_{rgb}	디젤유 d_{rgb}
15min	0.299	0.966
30min	0.268	0.821
1h	0.252	0.811
1.5h	0.245	0.800
2h	0.239	0.786

정제전 휘발유 $d_{rgb}=0.557$, 정제전 디젤유 $d_{rgb}=1.062$, 백토의 립도 0.22mm

표 6. 산, 알카리처리한 후 정제효과

처리전 d_{rgb}		처리후 d_{rgb}	
휘발유	디젤유	휘발유	디젤유
0.752	0.951	0.730	0.731

맺 는 말

석탄액화유에서 분리한 휘발유와 디젤유의 정제에는 활성소성백토를 리용하는것이 가장 효과적이며 방온도에서 교반시키면서 휘발유와 디젤유를 정제하면 정제속도를 높일 뿐아니라 색차를 크게 개선할수 있다. 고액비 1 : 20, 립도 0.037mm일 때 휘발유의 $d_{rgb}=0.249$, 고액비 1 : 5, 립도 0.11mm일 때 디젤유의 $d_{rgb}=0.795$ 이다. 산, 알카리처리에 의한 정제효과는 디젤유에서 $d_{rgb}=0.731$ 로서 좋았다.

참 고 문 헌

- [1] 주혜련 등; 화학과 화학공학, 6, 5, 1993.
- [2] 한기범 등; 일용품공업, 1, 12, 주체87(1998).
- [3] 지정민 등; 화학공업, 3, 18, 주체96(2007).
- [4] R. S. Pohndorf et al.; J. Food Eng., 185, 9, 2016.
- [5] Hisham S. Bamufleh; Eng. Sci., 22, 2, 89, 2011.
- [6] Fatma Bin Tarsh et al.; Journal of Clean Energy Technologies, 1, 1, 66, 2013.

주체109(2020)년 1월 5일 원고접수

Effects of Several Factors on the Refining Efficiency of Gasoline and Diesel Oil separated from Coal Liquefaction Oil

Kim Sung Yong, Ri Song Chun and Kim Un Sun

The refining efficiency of gasoline and diesel oil separated from coal liquefaction oil is the best when activated backing terra alba is used. If gasoline and diesel oil are refined with stirring method at the room temperature, it can not only increase the refining velocity but also improve d_{rgb} . When the solid-liquid ratio is 1 : 20 and the particle size is 0.037mm, d_{rgb} of the gasoline is 0.249. When the solid-liquid ratio is 1 : 5 and the particle size is 0.11mm, d_{rgb} of the diesel oil is 0.795.

Keywords: coal liquefaction oil, gasoline, diesel oil, activated backing terra alba