

인도네시아 역청 열분해 무기 부산물의 활용을 위한 기초 특성 연구

장정희¹ · 한기보^{1,†} · 박천규² · 전철환² · 김재곤^{2,†}

¹고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터

²한국석유관리원 석유기술연구소

(2017년 11월 5일 접수: 2017년 11월 18일 수정: 2017년 12월 2일 채택)

Study on basic characteristics for utilization of bituminous pyrolysis by-products

Jung Hee Jang¹ · Gi Bo Han^{1,†} · Cheon-Kyu Park² · Cheol-Hwan Jeon² · Jae-Kon Kim^{2,†}

¹Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering

²Petroleum Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management

(Received November 5, 2017; Revised November 18, 2017; Accepted December 12, 2017)

요약 : 본 연구에서는 자원내 포함된 역청의 경질화 과정에서 배출 및 회수되는 가스상 물질 및 고체상 물질을 활용하기 위한 기초 성상이 조사되었다. 이를 위하여 열분해 온도 별 역청성 오일의 전환에 대한 열분해반응 기초특성이 조사되었다. 또한 실험실 규모의 고정층 반응기를 이용하여 반응온도에 따른 가스 및 고체상 부산물의 특성을 조사하였다. 그 결과 550 °C에서 약 17%의 오일 수율을 얻었으며, 부산물로는 CH₄, CaCO₃ 및 CaO를 회수할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : 역청성 오일 포함 원료, 열분해 특성, 열분해 오일, 무기 부산물, CaCO₃

Abstract : In this study, the basic properties of recoverable gaseous and solid materials were investigated from heavy oil contained in the resources. The basic characteristics of pyrolysis reaction for the conversion of bituminous oil to pyrolysis various temperature were investigated. The characteristics of gas and solid phase byproducts were also investigated with a laboratory scale fixed bed reactor according to various reaction temperature. As a result, it was confirmed that the oil yield was about 17% at 550 °C and CH₄, CaCO₃ and CaO could be recovered as by-products.

Keyword : heavy oil contained in the resources, upgrading, pyrolysis characteristics, thermal degradation oil, pyrolysis by-products, CaCO₃

[†]Corresponding author
(E-mail: gbhan@iae.re.kr)

1. 서 론

석유공학회(Society of Petroleum Engineers, SPE)는 비전통 에너지를 '대규모로 분포하며, 유체역학적(hydrodynamic)인 영향을 적게 받는 에너지자원'으로서, 특별한 회수기법을 사용해야만 생산이 가능하고, 생산이후에도 특별한 처리공정을 거쳐야만 판매가 가능한 자원으로 정의 하였다[1]. 최근 석유를 대체하기 위하여 이러한 비전통에너지 등의 자원 확보 및 확보된 자원의 유용한 활용을 위한 자원화 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 비전통에너지중 하나인 비전통석유의 종류는 오일샌드(oil sand), 초중질원유(extra heavy oil), 오일셰일(oil shale) 등과 같은 비전통 원유, 메탄하이드레이트, CBM(coal bed methane), 셰일가스 등과 같은 비전통 가스, 그리고 GTP(gas to liquid), CTL(coal to liquid) 등 가스액화를 포함하여 매우 다양하다. 이러한 비전통에너지 중 하나인 역청(瀝靑)은 원유가 굳어져 반쯤 고체 상태로 땅 표면 가까이 부존하는 형태의 자원이며, 역청이 모래진흙 등과 섞여 있는 것이 바로 오일샌드이다[2]. 석유모래에서 역청을 분리한 뒤 이를 가공하면 기름샘에서 뽑아 올린 원유와 성분이 같아진다[3-5]. 이렇게 생산한 원유를 보통 원유(conventional crude)와 구분해 합성원유(synthetic crude)라 부른다. 오일샌드는 비전통석유의 하나로서, 점토나 모래 물 등에 중질 원유가 10% 이상 함유된 것을 말한다. 보통 오일샌드 2 톤에서 원유 1 배럴을 생산할 수 있다[6]. 오일샌드가 가장 많이 매장된 국가는 베네수엘라이며, 그 다음이 캐나다이다. 최근 인도네시아 현지로부터 수급된 자원 내에 포함된 탄화수소류 화합물로 추정되는 역청성 오일을 경질화하여 에너지 및 자원으로 활용할 수 있는 방안을 확보하고자 하는 연구가 진행되고 있으며, 경질화 방법은 용매를 이용한 추출법, 열에너지를 이용한 열분해가 대표적이다[7-14]. 본 연구에서는 자원내 포함된 역청의 경질화 과정에서 배출 및 회수되는 가스상 물질 및 고체상 물질을 활용하기 위한 기초 성상이 조사되었다.

2. 실험 방법

2.1. 인도네시아 역청 함유 원료

Table 1은 인도네시아 역청 함유 원료의 기초

물성을 나타낸 것이다. 공업분석 결과 수분, 고정탄소, 회분은 각 1, 2, 37.4%이며, 오일로 회수 가능한 휘발분 60.1% 포함되어 있다. 원료에 포함되어 있는 휘발분을 분해온도에 따라 light, middle, heavy oil로 구분하였을 때 원료의 무게에 9, 19, 32%씩 포함되어 있으며, 휘발분을 기준으로는 24.8, 31.6, 53.2% 포함되어 있다.

Table 1. Basic property of Indonesian resources

		Content(%)	
Water		1.0	1.0
Oil	Light	9.1 (24.8)	60.1 (100)
	Middle	19 (31.6)	
	Heavy	32 (53.2)	
Fixed-C		1.5	2.0 이하
Ash		37.4	37.4

2.2. 공업분석 (Proximate Analysis)

역청 원료 내에 포함되어 있는 수분(moisture), 회분(ash), 휘발분(volatile matter), 고정탄소(fixed carbon)를 정량화 하기 위하여 표준방법(ASTM D3172-13)에 공업분석이 수행되었다[15]. 수분은 107±2 °C에서 건조하여 측정하였으며, 회분은 750 °C에서 회화시켜 회의 함량을 측정하였다. 휘발분은 950 °C에서 7 min간 건류시켜 측정하였다. 분석 결과는 무게 백분율(%)로 표시된다.

2.3. 원소분석(Ultimate analysis)

고체 상 원료 및 생성물 상에 포함된 유기화합물의 구성성분인 탄소(carbon), 수소(hydrogen), 산소(oxygen), 질소(nitrogen), 황(sulfur) 등의 원소성분 조성을 원소분석에 의해 조사하였다. Dynamic Flash Combustion method에 의해 화합물내의 원소들을 각각 산화시켜 오븐 내에 장착된 컬럼(column)을 통과하면서 분리하여 TCD(thermal conductivity detector)로 정량화하였다[16]. 본 연구에서는 LECO CHN-1000, CE Instrument 사의 EA1110 장치를 이용하여 분석하였다.

2.4. 실험 장비 및 실험 방법

인도네시아산 역청 함유 원료(이하 원료)로부터 오일을 회수하기 위한 열분해 실험을 수행하였으

며, 이를 위하여 구성된 실험실 규모의 실험 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 열분해를 위한 반응기는 직경 70 mm, 길이 900 mm의 석영 재질 관형 반응기로 제작되었으며, 내부 분위기를 불활성으로 유지하기 위하여 질소를 주입할 수 있도록 구성되었다. 반응기 내부로 주입되는 질소의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 500 ml/min으로 유지 하였다. 실험에 사용된 원료는 수분에 의한 열분해 특성 변화를 확인하기 위하여 전처리를 수행하였으며, 전처리 온도는 105 °C, 시간은 12 hr이다. 시료의 크기가 열분해 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 시료를 분쇄 후 표준체를 이용하여 1 mm이하, 1-5 mm, 5-10 mm의 3가지 입도로 분리하였다. 열분해 실험 1회에 사용된 원료의 양은 약 500 g이며, 열전달이 잘 될 수 있도록 관형 반응

기 내부에 고르게 분산시켰다. 열분해 온도는 반응기 내부에 열전도대(thermo-couple, K type)를 반응기 중심에 해당하는 부분에 위치시킨 다음, 관형반응기 외부에 설치된 히터를 이용하여 자동 온도제어 하였다. 승온속도는 10 °C/min으로 고정하였으며, 기체상 부산물의 분석은 온라인으로 연결된 G.C가 사용되었다. 열분해 온도영역은 2가지(0-550°C, 550-900°C)로 선정하였다. 열분해 가스를 응축 회수하기 위하여 관형 반응기 후단에 금속재질의 이중자켓 응축기를 설치하였다. 응축기 내부에는 -10°C의 냉각수가 통과하며 가스를 응축할 수 있도록 구성하였으며, 응축기 후단에 가스 회수효율을 극대화하기 위하여 금속재질의 충격분리기를 설치하였다.

실험 순서는 Fig. 2에 나타내었으며, 기본적인 실험 조건은 Table 1에 나타내었다.

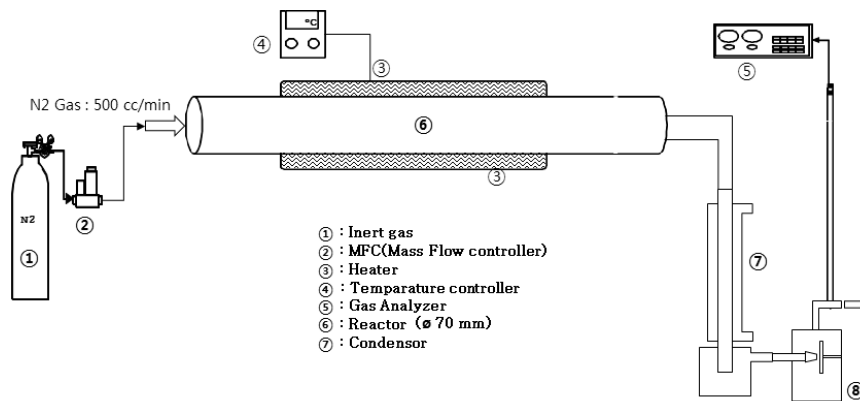


Fig. 1. Diagram of the pyrolysis reactor system.

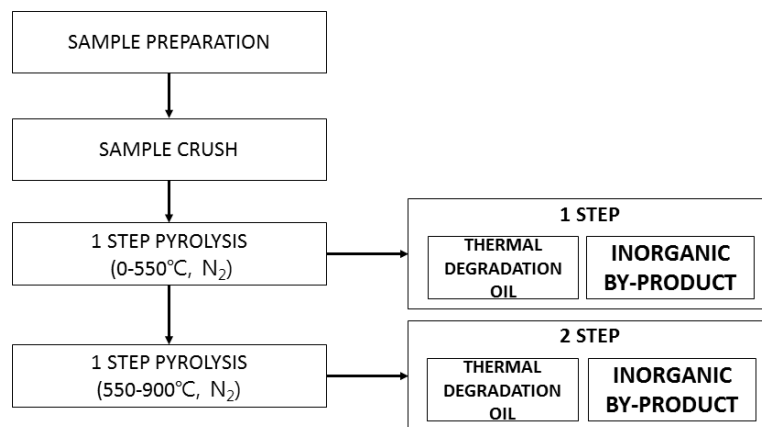


Fig. 2. Diagram of the pyrolysis process.

Table 2. Reaction conditions for the pyrolysis

Reaction condition	
Temperature of condenser(°C)	-10
Flow rate of N ₂ (ml/min)	500
Ramping rate(°C/min)	10
Sample size(mm)	1-5
Amount of sample(g)	500

2.5. 오일 회수 효율 계산

원료의 열분해 효율을 평가하기 위하여 열분해 전·후 원료 및 회수된 오일의 무게를 측정하였다. 원료의 전환율은 식(1)을 이용하여 계산하였으며, 회수율 및 수율을 식(2),(3)을 사용하였다.

$$\text{전환율}(\%) = \frac{[\text{원료}]_{\text{inlet}} - [\text{원료}]_{\text{outlet}}}{[\text{원료}]_{\text{inlet}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{회수율}(\%) = \frac{\text{회수된 오일량}}{\text{전환된 오일량}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{수율}(\%) = \frac{\text{회수된 오일량}}{\text{원료 함유 오일량}} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과

Fig. 3은 열분해 반응온도에 따른 오일 전환 효율, 회수율 및 수율을 나타낸 그래프이다. 열분해 온도는 350, 550, 750 및 900 °C으로 조절하면서 온도에 따른 열분해 효율 변화를 확인 하였다. 원료 내 역청성 오일의 전환율은 식(1)을 이용하여 계산하였으며, 이때 열분해 온도가 350, 550, 750 및 900 °C로 증가함에 따라 전환율은 각각 5.2, 20.7, 25.5 및 27.9%로 증가됨을 확인 하였다. 350에서 550°C로 열분해 온도가 증가할 때 5.2에서 20.7%로 전환율이 15.5% 증가하였다. 550에서 750 °C로 열분해 온도가 증가할 때 20.7에서 25.5%로 전환율이 증가하였으며, 그 변화량은 4.8%이다. 750에서 900 °C로 열분해 온도가 증가할 때 25.5에서 27.9%로 전환율이 증가하였으며, 변화량은 2.4%이다. 오일 회수율은 식(2)를 이용하여 계산하였으며, 열분해 온도가 350, 550, 750 및 850 °C로 증가함에 따라 100, 81.9, 60.6 및 61.4%로 감소하였다. 이는 열분해

온도가 증가함에 따라 후단의 콘덴서에서 회수되지 못하는 물질로 전환됨을 나타낸다. 오일의 수율은 식(3)을 이용하여 계산 하였으며, 오일 수율은 열분해 온도가 350, 550, 750 및 900 °C로 증가함에 따라 5.2, 17, 15.47 및 17.1%로 증가하였다. 이러한 결과를 바탕으로 열분해 온도가 550 °C일 때 최대수율에 도달하였다고 사료된다.

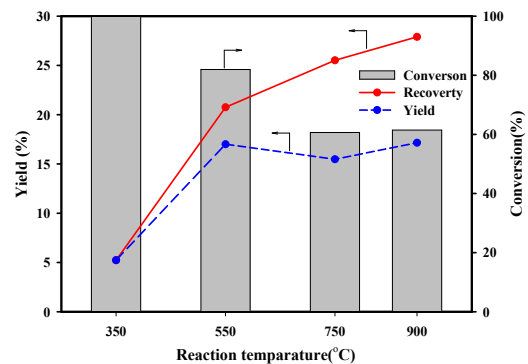


Fig. 3. Oil conversion, recovery efficiency and oil yield with temperature ramping rate in the pyrolysis(Amount of sample : 500 g, temperature : 350 ~ 900 °C, ramping rate : 10 °C/min).

Fig. 4는 열분해 온도에 따른 열분해 반응기 후단 가스 농도를 분석한 결과를 나타낸 것이다. 생성된 기체는 CH₄, O₂ 그리고 CO₂였으며, 열분해 공정 상 진행시간, 즉 온도변화에 따라 생성된 가스 종류 및 농도가 달라졌다. 열분해 공정이 진행 직후부터 325 °C가 되기 전까지의 온도영역에서는 기체상 부산물이 검출되지 않았으나, 이후부터 550 °C에 이르는 온도범위에서는 약 96% 이상의 농도를 지니는 CH₄가 다량 검출되었다. 그리고 약 4% 이하의 낮은 농도의 CO₂가 검출되었으며, 550 °C 이상의 온도영역에서는

900 °C까지 온도가 상승하더라도 CH₄ 농도가 급격히 낮아지는 결과를 얻었다. 반면, CO₂ 농도가 650 °C이후 온도가 상승함에 따라 급격하게 증가하는 결과를 얻었다. 열분해 온도가 증가함에 따라 CH₄, O₂ 그리고 CO₂ 발생량이 증가하게 된다. 이러한 가스상 생성물의 발생량의 증가는 온도가 증가함에 따라 전환율에 비하여 회수율이 떨어지는 원인으로 판단된다.

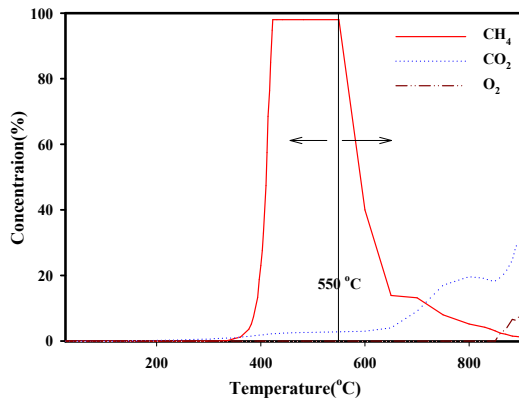


Fig. 4. Exhaust gas analysis result of Lab. scale pyrolysis (Amount of sample : 500 g, temperature : 0 ~ 900 °C, ramping rate : 10 °C/min).

Fig. 5는 다양한 반응온도에서 수행된 열분해 공정 후 얻어진 고체부산물 내에 잔존하는 유기성 구성성분들에 대한 원소분석 결과를 나타낸 것이다. 우선 고체부산물 내에 존재하는 유기성 화합물을 구성하는 원소들로 탄소, 수소, 질소, 산소 및 황 등의 성분들 중에서 가장 함량이 높은 것은 탄소와 수소 성분이었다. 그러나 이들 유기성 화합물을 구성하는 다양한 원소들 가운데 열분해 반응에 참여하여 높은 변화율을 보이는 원소들은 탄소와 수소 성분들이었으며, 부분적으로 산소의 함량이 변화되었으나 큰 변화율과 반응온도 변화에 따른 의존도가 높지 않는 것을 알 수 있다. 열분해 공정 후 얻어진 고체부산물 내에 존재하는 유기성 화합물을 구성하는 유기 원소들 가운데 열분해 반응에 의해 탄화수소류 화합물의 전환으로 소실되는 원소 성분인 탄소 및 수소 성분들의 함량이 열분해 공정 후에 크게 낮아졌다. 그리고 반응온도가 높아질수록 탄화수소류 화합물의 전환효율이 증가함으로써 이들을 구성하는 탄소 및 수소의 함량도 함께 감소하였다.

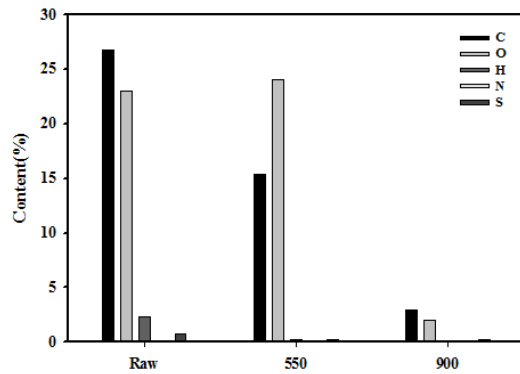


Fig. 5. Element analysis results of the various pyrolysis temperature.(Amount of sample : 500 g, temperature : 0 ~ 900 °C, ramping rate : 10 °C/min).

Fig. 6은 인도네시아산 원료와 550와 900 °C에서 각각 진행된 열분해 공정 상에서 회수된 고체 부산물에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 이들의 결과를 통해 인도네시아산 원료 내 포함된 무기 화합물들에 대하여 각 온도에서 수행된 열분해 공정을 통해 달라지는 화학적 구조 및 결정구조의 변화를 관찰하였다. 반응 전 인도네시아산 원료 및 550 °C에서 진행된 열분해 공정 후 얻어진 고체부산물 내에 포함된 무기화합물은 대부분 CaCO₃로 존재하였으나 반응 전 원료에 비해 550 °C에서 진행된 열분해 공정의 고체부산물에 존재하는 CaCO₃의 결정구조 상 결정화도가 열처리 과정에 의해 비교적 높아졌다. 그러나 900 °C에서 진행된 열분해 공정 후 얻어진 고체 부산물에는 Ca 포함 화합물이 대부분 CaO로 존

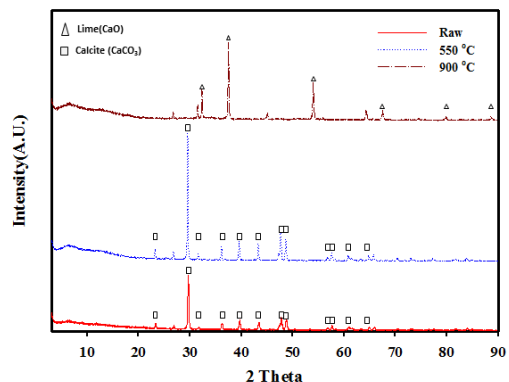


Fig. 6. The results of XRD analysis.

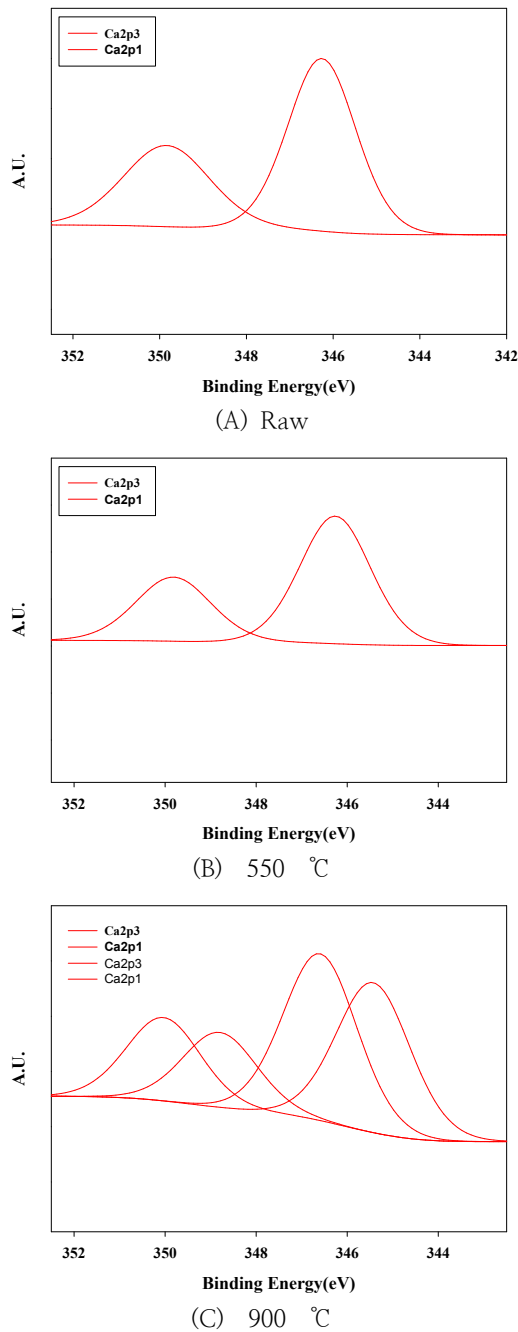


Fig. 7. XPS analysis results of the soild by-products of pyrolysis(Raw, reaction temperature = 550, 900 °C).

재하였으며, 이는 CaCO_3 가 900 °C의 열분해 공정을 통해 분해($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)됨으로써 CaO로 전환되었기 때문이라 할 수 있다.

Fig. 7은 인도네시아산 원료와 550와 900 °C에서 각각 진행된 열분해 공정 상에서 회수된 고체 부산물의 Ca 성분에 대한 XPS 분석결과를 나타낸 것이다. 이들의 결과를 통해 인도네시아산 원료 내 포함된 무기 화합물들에 대하여 각 온도에서 수행된 열분해 공정을 통해 달라지는 화학적 구조의 변화를 관찰하였다. 반응 전 인도네시아산 원료 및 550 °C에서 진행된 열분해 공정 후 얻어진 고체부산물 내에 포함된 무기화합물의 Ca 결합에너지에 해당하는 피크위치가 346.5 및 349 eV이므로 대부분 CaCO_3 로 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 이들 결합에너지 피크가 900 °C에서 진행된 열분해 공정 후 얻어진 고체부산물에 포함된 Ca의 결합에너지가 부분적으로 약 345.4와 348.8 eV로 이동되어 위치함으로써 Ca 포함 화합물이 부분적으로 CaO로 전환되었으며, 이는 CaCO_3 가 900 °C의 열분해 공정을 통해 분해($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$)됨으로써 CaO로 전환되었기 때문이라 할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 자원내 포함된 역청의 경질화 과정에서 배출 및 회수되는 가스상 물질 및 고체상 물질을 활용하기 위한 기초 성상을 조사하였다. 다양한 열분해 온도조건에서 원료 내 역청성 오일의 전환율 및 열분해 오일의 회수율을 확인한 결과, 실험실 규모 열분해반응시스템을 이용하여 원료내 역청성 오일로부터 열분해 오일을 회수하기 위한 최적 조건은 550 °C이며, 이때 오일의 수율은 약 17 %이다. 열분해 오일을 회수하는 과정에서 온도가 상승할수록 역청성 오일의 전환율은 증가하였으며, 열분해 오일의 회수율은 감소함을 확인 하였으며, 이는 온도에 따라 열분해 오일이 CH_4 , CO_2 및 O_2 로 전환됨을 확인 하였다. 350부터 550 °C에 이르는 온도에서 진행되는 열분해 공정에서는 기체상 부산물이 CH_4 가 고농도로 발생되며, 부산물으로써 회수 가능한 CaCO_3 및 CaO의 적용처를 확보하는 것이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.(NO. 20152520100710)

References

1. C. JIA, M. ZHENG, and Y. ZHANG, "Unconventional hydrocarbon resources in China and the prospect of exploration and development," *Petroleum Exploration and Development*, vol. **39**, no. 2, pp. 139–146, (2012).
2. J. Masliyah, Z. J. Zhou, Z. Xu, J. Czarnecki, and H. Hamza, "Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. **82**, no. 4, pp. 628–654, (2008).
3. Meng, H. Hu, Q. Zhang, and M. Ding, "Extraction of Tumuji Oil Sand with Sub- and Supercritical Water," *Energy & Fuels*, vol. **20**, no. 3, pp. 1157–1160, (2006).
4. Q. Dai and K. H. Chung, "Hot water extraction process mechanism using model oil sands," *Fuel*, vol. **75**, no. 2, pp. 220–226, (1996).
5. Q. LIU, Z. CUI, and T. ETSSELL, "Characterization of Athabasca oil sands froth treatment tailings for heavy mineral recovery," *Fuel*, vol. **85**, no. 5, pp. 807–814, (2006).
6. E. W. Allen, "Process water treatment in Canada's oil sands industry: I. Target pollutants and treatment objectives," *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol. **7**, no. 2, pp. 123–138, (2008).
7. S. Cha, F. V. Hanson, D. C. Longstaff, and A. G. Oblad, "Pyrolysis of bitumen-impregnated sandstones: a comparison of fluidized bed and rotary kiln reactors," *Fuel*, vol. **70**, no. 11, pp. 1357–1361, (1991).
8. Meng, H. Hu, Q. Zhang, X. Li, and B. Wu, "Pyrolysis Behaviors of Tumuji Oil Sand by Thermogravimetry (TG) and in a Fixed Bed Reactor," *Energy & Fuels*, vol. **21**, no. 4, pp. 2245–2249, (2007).
9. F. V. Hanson, S.-M. Cha, M. D. Deo, and A. G. Oblad, "Pyrolysis of oil sand from the Whiterocks deposit in a rotary kiln," *Fuel*, vol. **71**, no. 12, pp. 1455–1463, (1992).
10. J. V. Fletcher, M. D. Deo, and F. V. Hanson, "Fluidized bed pyrolysis of a Uinta Basin oil sand," *Fuel*, vol. **74**, no. 3, pp. 311–316, (1995).
11. F. J. Navarro, P. Partal, F. J. Martinez-Boza, and C. Gallegos, "Influence of processing conditions on the rheological behavior of crumb tire rubber-modified bitumen," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **104**, no. 3, pp. 1683–1691, (2007).
12. S. K. Harjai, C. Flury, J. Masliyah, J. Drelich, and Z. Xu, "Robust Aqueous-Nonaqueous Hybrid Process for Bitumen Extraction from Mineable Athabasca Oil Sands," *Energy & Fuels*, vol. **26**, no. 5, pp. 2920–2927, Dec. (2011).
13. O. Omole, M. N. Olieh, and T. Osinowo, "Thermal visbreaking of heavy oil from the Nigerian tar sand," *Fuel*, vol. **78**, no. 12, pp. 1489–1496, (1999).
14. S. Syed, R. Qudaih, I. Talab, and I. Janajreh, "Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data," *Fuel*, vol. **90**, no. 4, pp. 1631–1637, (2011).
15. C. Jia, Q. Wang, J. Ge, and X. Xu, "Pyrolysis and combustion model of oil sands from non-isothermal thermogravimetric analysis data," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. **116**, no. 2, pp. 1073–1081, (2014).
16. A. Al-Otoom, M. Al-Harashseh, M. Allawzi, S. Kingman, J. Robinson, A. Al-Harashseh, and A. Saeid, "Physical and thermal properties of Jordanian tar sand," *Fuel Processing Technology*, vol. **106**, pp. 174–180, (2013).