

Alberta 오일샌드의 유동층 열분해 연속실험을 통한 열분해 특성 파악

신종선* · 선양국* · 박영철** · 배달희** · 조성호** · 선도원**[†]

*한양대학교 화학공학과
133-791, 서울시 성동구 행당동 17
**한국에너지기술연구원 온실가스연구단
305-343, 대전광역시 유성구 가정로 102
(2009년 10월 5일 접수, 2009년 11월 1일 채택)

Study of Pyrolysis Behavior of Alberta Oil Sand by Continuous Operation of Fluidized-Bed Reactor

Jong-Seon Shin*, Yang Kuk Sun*, Young Cheol Park**, Dal-Hee Bae**, Sung-Ho Jo* and Dowon Shun**[†]

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
**Greenhouse Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 5 October 2009; accepted 1 November 2009)

요 약

본 실험은 오일샌드에 함유된 역청을 회수함에 있어 유동층 열분해 실험을 통한 역청 회수의 적합성을 확인하기 위하여 수행하였다. 본 실험에 사용된 캐나다 Alberta 오일샌드는 역청을 11.9%를 함유하고 있으며 열분해 공정을 통하여 회수한 열분해 오일은 오일샌드에 함유되어 있는 역청에 비하여 경질화되는 특성을 갖는다. 본 실험을 위하여 높이 170 cm의 반응기를 설치하였으며 1 atm, 500 °C의 반응 조건 하에서 연속 운전 실험을 실시하였고 유동화 가스는 N₂를 사용하여 1.62 U_{mf} 조건에서 오일샌드의 열분해 반응특성을 연구하였다. 오일샌드 유동층 열분해 실험 결과 역청의 전환율은 87.76%이며 액체 생성물은 74.45%, 가스 생성물은 13.31%의 결과를 얻었다. 오일샌드 유동층 열분해 실험 중 발생하는 열분해 가스는 실시간 가스분석기를 사용하여 H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, NO를 분석하였으며 탄화수소 C₁-C₄의 분석은 가스크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. 열분해 오일은 회수하여 원소분석, 발열량 분석, 중금속 분석과 아스팔텐(asphaltenes) 분석을 실시하였으며 SIMDIS 분석을 통하여 열분해 오일의 특성을 분석하였다. 분석 결과 나프타(naphtha)는 11.50%, 중간유분(middle distillation)은 44.83%, 중질유(heavy oil)는 43.66%의 결과를 얻었다. 이는 역청과 비교하여 나프타와 중간유분 함량이 높은 경질화된 열분해 오일이 회수되었음을 알 수 있다.

Abstract – In this study, fluidized-bed pyrolysis has been conducted in order to recover the bitumen contained in the oil sand. Canada Alberta oil sand contains 11.9% of bitumen and the bitumen-derived heavy oil produced in fluidized-bed tends to be upgraded relative to the bitumen. The continuous operation has been performed using N₂ as a fluidization gas at 1 atm and 500 °C in a reactor of 170 cm height. The results showed 87.76% of bitumen conversion, where liquid products are 74.45% and gas products are 13.31%. H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, and NO and C₁~C₄ hydrocarbons in the gas products were analyzed by on-line gas analyzer and gas chromatography, respectively. The pyrolysis oil was analyzed by using proximate analysis, heavy metal analysis, SIMDIS, asphaltenes, and heating value. By SIMDIS analysis, naphtha was 11.50%, middle distillation was 44.83% and heavy oil was 43.66%. It was obvious that the pyrolysis oil was upgraded compared with bitumens.

Key words: Oil Sand, Pyrolysis, Fluidized-Bed, Pyrolysis Oil, Gas Chromatography, SIMDIS

1. 서 론

국제유가의 급등에 따른 일련의 현상들은 다시금 대체에너지 개발에 대한 필요성을 강조하고 있다. 오일샌드는 역청(Bitumen)을 4~15% 함유하고 있는 모래나 시암으로 모래, 물 등과 섞여 지표면

에 얇은 깊이로 광범위하게 분포해 있으며 전체 매장량은 1.7~2.5조 배럴로서 석유매장량(1조 배럴)의 약 2.5배로 추정된다[1]. 역청은 점도가 높아 자연 상태에서는 흐르지 않지만 스팀을 가해 분리한 후 정유공장에서 정제해 사용할 수 있으며, 이를 통해 일반 원유 제품과 차이가 없는 나프타, 휘발유, 제트연료, 디젤유, 등유 등을 얻을 수 있다. 오일샌드에서 역청의 회수하는 대표적인 방법으로는 노천채굴(Mining) 공법과 지하회수법(In-situ Thermal Recovery)으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dshun@kier.re.kr

로 나뉜다. 지하회수법의 하나인 SAGD(Steam-Assisted Gravity Drainage) 공법은 스팀을 통해 땅에 열을 불어 넣어 역청 성분을 녹여낸 다음 이를 뽑아내는 방식이다. 이는 가장 일반적인 기술이나 이 방식은 막대한 초기 투자비용이 들어갈 뿐 아니라 오일 회수율이 떨어지는 단점이 있다. 또한 유해한 계면활성제를 사용하고 부산물에 오일이 잔존하게 돼 유해가스나 먼지가 발생하는 환경문제를 야기하며 특히 막대한 양의 공업용수가 필요하고 사용된 물의 오염의 문제가 있다[2,3]. 노천채굴법은 1883년 연구[4]를 처음 시도한 이래 오일샌드의 회수방법으로 많은 발전을 이루었다. 일반적으로 원유는 시추공에 의하여 생산하지만 오일샌드는 지표면 75 m 이내에서 노천 채굴이 가능하다[5]. 노천에서 채굴한 오일샌드는 불순물을 제거하고 더운물이나 용매(Solvent)에 의하여 역청을 분리하고 분리 이후 2차, 3차의 추가적 분리 공정을 거쳐 역청을 회수하게 되어 공정이 복잡하며 이에 따르는 설비의 추가적 설치가 불가피하다. Alberta 오일샌드 2006 보고서에 의하면 노천채굴에 의한 프로젝트는 760,839 bpd(Bundle Project Development)이며 지하회수법 중 CSS(Cyclic Steam Stimulation), SAGD에 의한 프로젝트는 333,564 bpd, 지하회수법 중 Cold Production(CHOPS)에 의한 프로젝트는 128,035 bpd로 노천채굴에 의한 프로젝트가 62%를 차지하고 있다[6]. 노천채굴된 오일샌드에서 역청을 회수하는 공정 중 하나로 열분해 공정을 들 수 있으며 열분해를 통해 회수된 열분해 오일은 기존 역청과 비교하여 상당히 경질화되는 특징을 가지고 있다[7]. 오일샌드 열분해 연구는 로터리 킬른(Rotary Kiln)[8], 감압유동층[7-9], 상압유동층[10], 고정층[11] 등에서 연구가 수행되었으며 CO₂ 배출의 감소는 물론 공정을 단순화할 수 있는 특징이 있으며 공업용수의 조달 및 수질 오염 등 환경오염의 피해가 적은 장점이 있다.

본 연구에서는 미래의 대체에너지개발의 경쟁력을 확보하기 위하여 경질화된 역청 회수공정의 일환으로 캐나다 Alberta 오일샌드의 유동층 열분해 공정에 의한 열분해 가스 및 오일의 조성분석실험을 수행하였다. 본 실험은 연속식 유동층 열분해장치를 이용하여 오일샌드를 열분해하여 열분해 가스와 열분해 오일을 회수하고 회수한 열분해 오일과 톨루엔, THF(Tetrahydrofuran)로 추출한 역청[12]을 비교하여 오일샌드의 유동층 열분해 공법의 상용화에 대한 적합성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 원료

Table 1에 오일샌드의 각 나라별 특징을 비교하였다. 본 실험에 사용된 오일샌드는 캐나다 Alberta에서 채굴되었으며 수분(moisture)이 0.09%, 휘발분(volatile)이 11.87%, 고정탄소(fixed carbon)가 0.84%이며 이를 제외한 87.28%는 모래이다. 연료로 전환되는 주성분인 휘발분은 중국의 Tumuj[11] 지역의 오일샌드에서 가장 높은 값을 보이며 Jordan[13]의 오일샌드가 가장 낮은 분석 결과를 보였다. 오

Table 1. Proximate analysis of oil sands

	Alberta	Jordan [13]	Chinese(Tumuj) [11]
Moisture(%)	0.09	0.23	1.55
Volatile(%)	11.87	8.50	13.55
Ash(%)	87.28	88.66	84.62
F.Carbon(%)	0.84	2.61	0.25

일샌드의 상업화에 적합한 휘발분은 11~13%로서 본 실험에서 사용한 Alberta 오일샌드는 실험 목적에 적합함을 알 수 있다.

2-2. 실험장치

Fig. 1은 오일샌드 유동층 열분해 실험에 사용된 열분해 장치의 모식도이다. 반응기 전체 길이는 170 cm이며 반응기 내부 직경은 8 cm이다. 오일샌드 공급을 위한 스크류피더(screw feeder)를 설치하였고 오일샌드 공급장치는 실리카 오일(silica oil)을 이용하여 120 °C로 유지하여 공급을 원활하게 할 수 있게 하였다. 또한 연속 운전 조건을 위해 분산판 하단에 스크류피더를 설치하여 회분(ash)의 제거가 용이하게 하였다. 열분해 가스 응축기(condenser)는 이중 관형이며 냉매로는 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol)을 물과 1:2 비율로 희석하여 사용하였다. 에틸렌글라이콜의 어는점은 -21~30 °C이며 실제 실험에서는 -5 °C에서 실험하였다. 열분해 가스는 필터백(filter bag)을 지나 가스분석기(ABB, USA)에서 실시간 분석하여 데이터를 수집하였으며 열분해 가스 중 탄화수소(hydrocarbon) 성분분석을 위하여 가스크로마토그래피(gas chromatography) 분석을 실시하였다. 배출되는 열분해 가스의 유량 측정을 위하여 습식가스메터(wet gas meter)를 설치하였다.

2-3. 실험방법

유동층 열분해 장치는 고온의 불활성 물질로 이루어진 유동층에 연료를 주입하여 열분해시키는 방식이다. 유동층 열분해 실험을 위해 사용한 층물질(layer material)은 연속적 유동화 공정의 구현을 위하여 오일샌드 유동층 열분해 실험에서 사용된 회분을 사용하였다. 회분의 평균 입경(d_p)은 320 μm 이며 밀도(ρ)는 2.6 g/cm^3 이다. 실험에 사용된 시료량은 회분 4,000 g을 사용하였으며 오일샌드를 1,000 g/h 주입하여 유동층 열분해 실험을 실시하였다. 열분해 반응온도는 Park 등[12]이 열중량분석에 의해 열분해가 종료된다고 발표한 500 °C로 설정하였다. 불활성물질이 채워진 반응기의 온도를 500 °C까지 승온시키고 500 °C 이후 오일샌드를 연속 주입하며 등온공정을 유지하였다. 열분해 실험 중 오일샌드의 반응기 내부 체류시간은 Fletcher 등[7]이 제안한 30 min 이상을 유지하였다. 오일샌드 주입 종료 후 마지막으로 유입된 오일샌드의 열분해를 위하여 30 min 동안 등온공정을 유지하였다. 유동층 반응의 최소 유동화 속도(U_{mf})는 10.28 cm/s 이며 실험은 1.62 U_{mf} 의 조건으로 유동화 가스를 주입하였다. 유동화 가스는 오일샌드 순수 열분해 공정을 이해하기 위하여 불활성 가스인 N₂를 사용하였다. 응축기에서 응축되지 않은 열분해 가스는 필터백을 통하여 2차로 오일회수를 수행하였다.

2-4. 분석방법

오일샌드 유동층 열분해 실험을 통하여 오일샌드는 열분해 반응 후 가스, 고체, 액체상으로 존재하게 되며 이 때 열분해 가스는 H₂, CO, H₂O의 성분을 이루고 있으며[14] 비등점이 낮아 액체상으로 액화하지 못한 탄화수소 중 C₁~C₄까지의 탄화수소가 열분해 가스에 포함되어 있다[7-9]. 열분해 과정 중 발생하는 열분해 가스는 필터백 후단에서 ABB사의 실시간 가스 분석기를 통하여 H₂, O₂, CO, CO₂, CH₄, N₂ 성분의 분석을 실시하였다. 열분해 가스 중 탄화수소 분석을 위하여 가스크로마토그래피 분석을 실시하여 C₁~C₄의 성분 분석을 실시하였다. 가스크로마토그래피는 ACME 6000 Series를 사용하였으며 검출기(detector)는 TCD(Thermal Conductivity Detector)

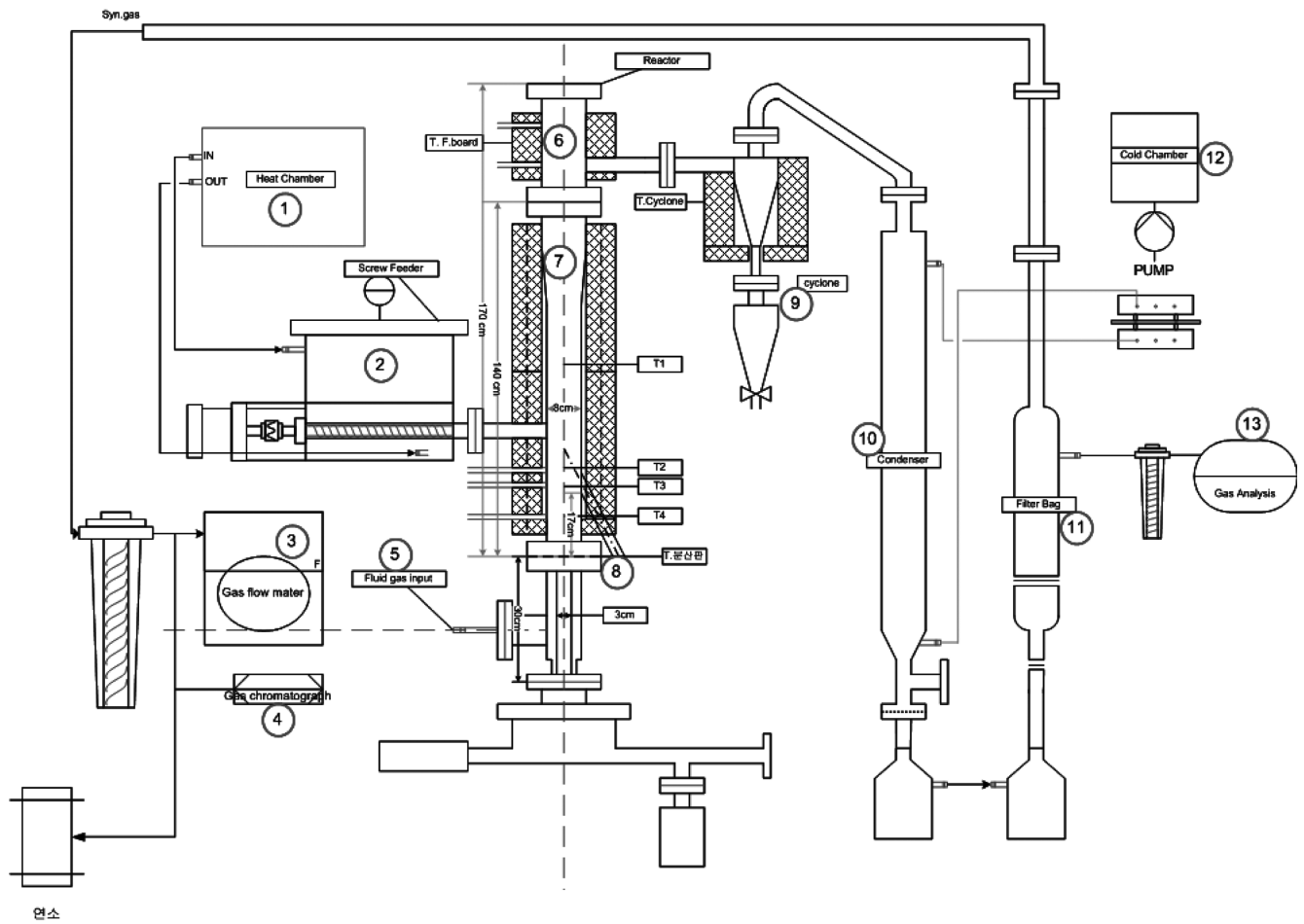


Fig. 1. Experimental apparatus.

- | | | | |
|-----------------------|--------------------|----------------|------------------|
| 1. Heat Chamber | 5. Fluid Gas Input | 8. Distributor | 11. Filter bag |
| 2. Screw feeder | 6. Free Board | 9. Cyclone | 12. Cold chamber |
| 3. Gas flow meter | 7. Reactor | 10. Condenser | 13. Gas Analyzer |
| 4. Gas chromatography | | | |

이며 칼럼(column)은 Porapak Q, 80/100, 길이 12 ft, 내경 2.0 mm, 외경 1/8 in를 사용하였다. 운반기체(carrier gas)는 He를 사용하였으며 오븐(oven) 온도는 45~200 °C이며 20 °C에서 3.5 min 동안 유지하였다. 승온 속도는 40 °C/min으로 설정하였고 주입기(injector) 온도는 150 °C이며 검출기 온도는 200 °C로 설정하였다. 유동층 열분해 실험을 통하여 얻은 열분해 오일은 SIMDIS(Simulated Distillation) [15,16] 분석을 실시하였다. SIMDIS 분석은 가스크로마토그래피를 사용한 분석방법으로 검출기는 FID(Flame Ionization Detector)를 사용하였다. 분석에 사용된 가스크로마토그래피는 HP HEWLETT 5890 PACKARD Series가 사용되었으며 운반기체는 He, 검출기 점화를 위해 H₂, 고 순도 공기를 사용하였다. 칼럼은 DB-2887 모세관 칼럼으로 길이 10 m, 내경 0.530 mm, 필름 두께 3 µm이다. 오븐 온도는 40~320 °C이며 320 °C에서 20 min 동안 유지하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 설정하였으며 검출기 온도는 350 °C, 주입기 온도는 250 °C이다. 시료의 분석에 앞서 표준시료를 바탕으로 비등점 테이블을 작성하였으며 테이블 작성 시 사용된 표준시료는 ASTM (American Society for Testing and Materials) D-2887, ASTM D-6296-CAL1이다. 공업 분석은 유동층 열분해 공정의 종료 후 유동층 열분해 반응의 부산물인 증물질과 오일샌드의 회분을 반응기 하부에

서 수거하고 오일샌드의 화(char)와 비산재(fly ash)를 수거하여 공업 분석을 실시하였다. 공업분석은 Proximate Analysis Determinator, Leco Corporation USA를 사용하였으며 사용되는 가스는 O₂, N₂이다. 공업분석을 통해서 수분, 휘발분, 회분, 고정탄소의 변화를 분석할 수 있으며 공업분석의 표준시료는 ASTM E949-88, ASTM E897-88, ASTM E830-87이다. 이밖에 원소분석, 중금속분석, 발열량(heating value), API(American Petroleum Institute) 비중, 아스팔텐 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유동층 열분해 연속실험

오일샌드 유동층 열분해 실험은 연소 반응과 열분해 반응이 순차적으로 수행되었다. 이는 증물질로 사용된 회분에 휘발분이 잔존하여 있기 때문에 열분해 실험 전 유동화 가스를 공기를 주입한 연소 반응을 통하여 회분을 제거함으로써 열분해 실험 결과에 영향을 주지 않도록 하였고 반응기의 온도 상승에 도움을 주었다. 회분에 남아있던 휘발분이 모두 연소된 후 유동화 가스는 N₂를 주입하였으며 Fig. 2는 열분해 실험 중 증물 내부의 온도 변화를 나타내었다. Temp-

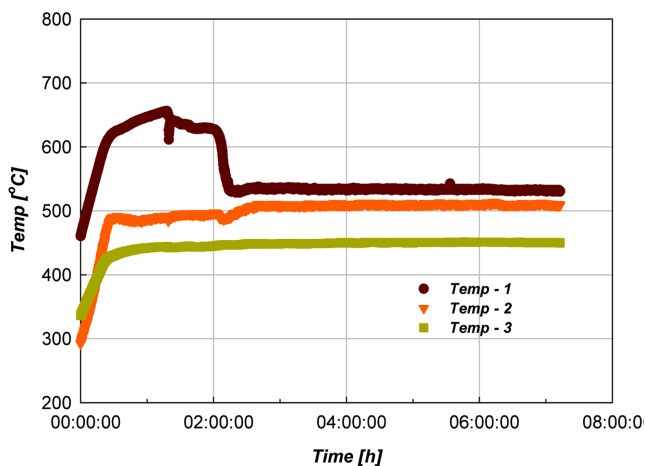


Fig. 2. Temperature profiles.

1은 반응기의 내부 온도로 이 구간에는 충전물이 채워지지 않은 공탑 상태이며 Temp-2는 충전물의 온도(bed temperature), Temp-3은 cyclone의 온도를 나타낸다. 오일샌드 주입 전 각 층의 온도가 일정하게 유지됨을 확인하여 반응온도가 반응특성에 영향을 주지 않도록 하였다. Fig. 2에서 실험 시작 후 2시간을 기점으로 하여 오일샌드의 주입이 이루어졌으며 이에 따라 반응기와 충전층의 온도 Temp-1과 2가 떨어지는 현상을 보이게 되었다. 오일샌드 주입 이후 층의 온도가 낮아짐을 보이는 현상은 열분해 반응이 흡열 반응으로서 오일샌드가 공급되고 열분해되어 층의 열을 열원으로 사용하였기 때문이다. 열분해 반응이 진행되는 동안 발생하는 열분해 가스가 응축기가 아닌 cyclone에서 응축되는 것을 방지하기 위하여 cyclone의 온도는 Temp-3과 같이 450 °C 이상을 유지하였다. 반응기 내부 층 높이는 압력강하(Dp: differential pressure)를 통하여 확인하였다. 동일 유량 하에서 반응층 높이의 증가는 오일샌드의 주입 유무를 알 수 있으며 이를 바탕으로 하여 오일샌드의 체류시간을 결정하였다. Fig. 3에서와 같이 오일샌드가 주입됨에 따라 470 mmH₂O로 일정하게 유지되었던 반응기의 압력강하(Dp)가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 2의 온도그래프와 비교하였을 때 오일샌드가 주입되는 시점이 같음을 보여준다. 본 실험에서는 오일샌드가 열분해되는데 필요한 고체의 체류시간을 고려하여 연속 실험에서 고체의 체류시간을 40분으로 설정하였고 이를 위하여 압력강

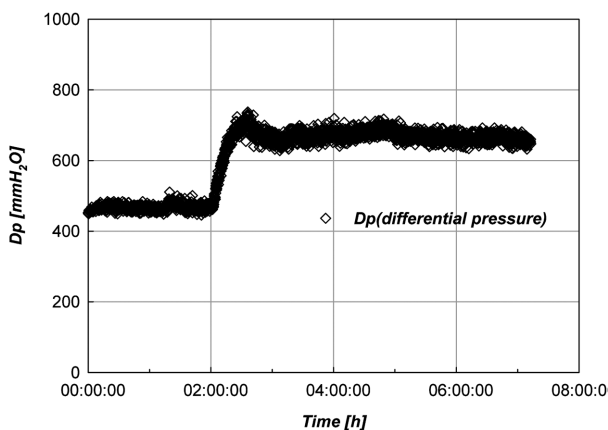


Fig. 3. Differential pressure profiles.

Table 2. Oil sands pyrolysis product yields and analyses results

	Fluidized-bed [this study]	Vaccum [7]	Rotary kiln [8]	Fixed bed [11]
Temperature (°C)	500	500	500	500
Product Distribution				
Conversion (wt.%)	87.76	91	78.5	82.6
Liquid yield (wt.%)	74.45	84.5	65.5	77.8
Gas yield (wt.%)	13.31	6.5	13	4.8
Coke yield (wt.%)	-	9	21.5	-
Gas Analysis (vol.%)				
H ₂	11.1	0.4	0.4	40.87
CO	15.3	-	-	7.76
CO ₂	20	-	-	39.76
CH ₄	22	17.7	7	3.98
C ₂ H ₆	4.2	12.8	12.9	3.98
C ₃ H ₈	8.5	13.4	1	-
N-C ₄ H ₁₀	2.1	9.7	10.3	-
Ultimate analysis (wt.%)				
C	82.79	-	87.2	81.99
H	13.55	-	11.9	11.82
N	0.18	-	0.6	0.21
S	3.49	-	0.3	5.98
O	-	-	-	-
Gravity, °API	13.79	26.4	21.6	-
Asphaltenes (wt.%)	1.78	7.3	3.3	-
Liquid Product				
Volatile (vol.%)	100	85.6	100	-
Naphtha (vol.%)	11.50	1.30	7.7	-
Middle Distillate (vol.%)	44.83	33.80	24.3	-
Heavy Oil (vol.%)	43.66	50.50	68.0	-

하의 변화를 초기 470 mmH₂O에서 681 mmH₂O로 약 200 mmH₂O의 차이를 유지하였다. 압력강하 유지를 위하여 분산판 하단에 screw feeder를 설치하여 이를 통해 회분을 연속적으로 제거하였다. 회분의 제거는 오일샌드의 주입 이후 실시간으로 Dp를 확인하여 screw의 회전 속도를 조절하여 실시하였다. Table 2는 500 °C의 동일 반응조건에서의 유동층 열분해 반응실험 결과와 감압유동층(Temp 500 °C, Solid retention time 30 min)[7], 로터리 킬른(Temp 500 °C, Solid retention time 20 min)[8], 고정층(Temp 520 °C)[11]에서의 실험 결과를 비교하였다. 유동층에서 오일샌드의 열분해 실험결과 오일샌드의 전환율(Conversion)은 87.76%이다. 이중 가스 생성물로는 13.31%이며 오일 생성물로는 74.45%의 결과를 얻었다. 실험 결과 전환율은 타 실험들과 크게 차이를 보이지 않았으며 로터리 킬른의 78.5%와 고정층의 78.5%에 비하여 최소 5% 이상의 전환율을 보였으며 감압유동층의 91%에는 조금 못 미치는 결과를 보였다.

3-2. 열분해 가스 분석

오일샌드 유동층 열분해 실험에서 열분해 반응이 진행됨에 따라 발생하는 열분해 가스가 응축기에서 액체상으로 액화하게 된다. 이 때 응축기에서 액화하지 못하고 배기가스로 배출되는 가스는 실시간으로 성분을 분석하여 반응의 특성을 확인하였다. 실험방법에서 언급한 것과 같이 충전층 물질로 사용된 회분이 열분해 과정 중 영향을 미치지 않게 하기 위하여 충전층의 온도를 승온시키는 과정에서 유동화 가스로 공기를 주입하여 연소시켰다. Fig. 4는 각 성분의

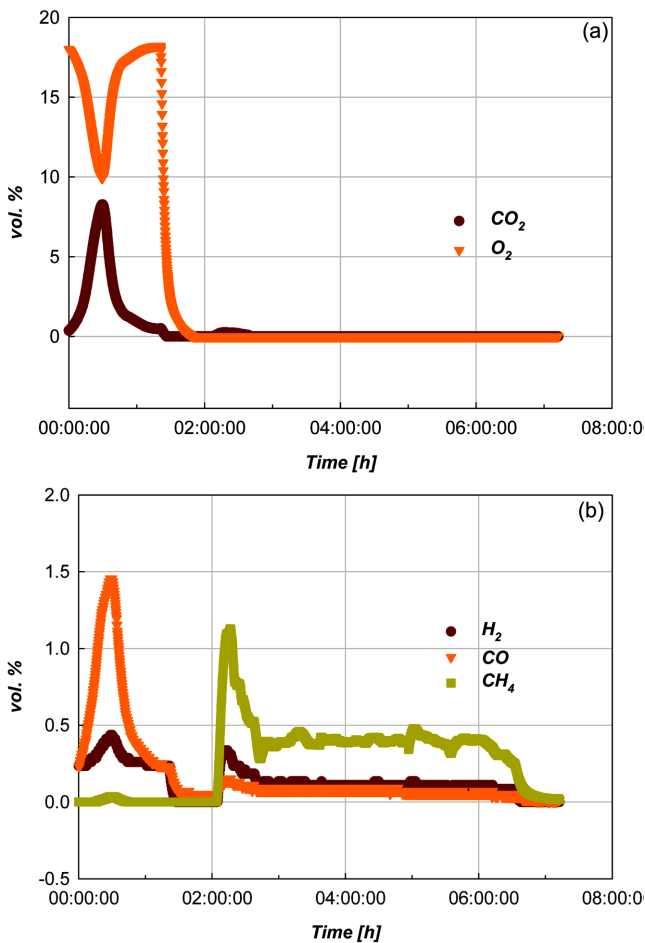


Fig. 4. Pyrolysis gas analyses results.

발생 농도를 표시하였으며 (a)에 보면 가스분석 그래프에서 그래프의 전단에서 보이는 것처럼 O_2 가 검출되었으며 O_2 는 충전층의 온도가 증가함에 따라 연소 반응이 일어나게 되어 회분에 잔류하고 있던 휘발성 물질을 태우게 된다. O_2 가 검출되지 않은 그래프의 후단은 유동화 가스를 N_2 만을 유입하여 순수 열분해 과정을 관찰한 결과이다. Fig. 4(a)의 O_2 와 CO_2 의 분석 결과를 통하여 연소반응과 열분해 반응을 구분 지을 수 있다. 연소실험 구간에서 O_2 는 연소가 진행됨에 따라 감소하는 모습을 보이며 상대적으로 CO_2 와 CO 의 농도는 크게 증가함을 보인다. 이는 공기 속에 포함되어 있던 O_2 가 연소과정에서 회분에 잔류하고 있던 C와 반응하여 CO_2 와 CO 로 전환되었기 때문이다. 이에 반해 열분해 실험에서는 O_2 의 발생은 없으며 CO 와 CH_4 , H_2 성분이 주를 이루는 것을 알 수 있다. Fig. 4(b)는 CO 와 CH_4 , H_2 의 분석 결과이다. 발생된 CO 농도는 평균적으로 0.1 vol.%이며 연소반응이후 열분해 반응으로 전환됨에 따라 급격한 감소율을 보인다. CH_4 와 H_2 는 열분해 반응이 진행됨에 따라 0.4, 0.1 vol.% 검출되었다. 열분해 반응에 의한 오일샌드의 가스로의 변환은 CH_4 가 가장 많음을 보여준다. 열분해 반응 초기에 각 성분들의 농도가 높은 이유는 반응초기 오일 샌드의 주입속도가 높기 때문에 상대적으로 높은 농도를 보이는 것이다. Table 2에 열분해 가스의 탄화수소 분석 결과를 나타내었다. 열분해 가스 중 C_1 과 C_3 의 비율이 높은 것을 알 수 있으며 감압유동층, 로터리 킬른의 분석결과와 비교하여 H_2 의 비율이 높게 나타났다.

Table 3. Comparison between extracted bitumen and pyrolysis oil

	Bitumen by Toluene [12]	Bitumen by THF [12]	Fluidized-bed [this study]
Heating value [kcal/kg]	9,970	9,930	10,220
Asphaltenes [%]	12.69	12.56	1.786
Gravity, °API	8.25	-	13.79
Density [g/cm ³]	0.9994	-	0.97301
Ultimate analysis [wt.%]			
C	85.75	85.00	82.79
H	13.30	13.10	13.55
N	0.66	0.64	0.18
S	5.46	5.20	3.49
Heavy metal analysis [ppm]			
Arsenic	N.D.	N.D.	N.D.
Vanadium	203.0	195.5	26.3
Nickel	71.7	70.2	11.9
Calcium	25.3	8.26	3.04
Cobalt	0.80	0.53	< 1
Copper	0.73	0.63	236
Iron	139.2	33.8	37.47
Magnesium	26.2	8.1	1.53
Manganeses	3.2	1.0	0.58
Molybdenum	10.0	9.4	< 0.5
Sodium	15.1	9.3	15.1
Zinc	1.0	0.7	10.6

*N.D.: Not Detected.

3-3. 열분해 오일 분석

유동층 열분해를 통하여 얻은 열분해 오일의 원소분석, 아스팔텐, API 비중을 측정하여 감압유동층, 로터리 킬른, 고정층의 실험 결과와 비교하였다[7,8,11]. Table 2에서와 같이 원소분석 결과는 열분해 방법에 따라 큰 차이를 보이지 않지만 아스팔텐 함량은 1.78%로 매우 낮은 값을 보인다. 유동층 열분해 오일은 API 비중이 13.79°로 중질유로 분류되며 감압유동층과 로터리 킬른에 비하여 낮은 결과 값을 보였다. 이는 열분해를 통하여 회수한 열분해 오일은 경질화되는 특성을 갖고 있지만 본 실험을 통하여 얻은 열분해 오일은 회분이 다량 섞여 있어 API 비중 측정 시 영향을 주었기 때문이다. Table 3은 열분해 오일과 톨루엔과 THF로 추출한 역청[12]의 분석 결과를 비교하여 나타내었다. 발열량은 열분해 오일이 역청과 비교하여 높지만 그 차이는 크지 않았으며 아스팔텐 함량은 열분해 오일이 1.78%로 역청의 아스팔텐 함량과 비교하여 약 12배 정도 낮게 나타났다. 열분해 오일의 API 비중은 13.79°로서 중질유 범위에 있으며 역청의 8.25°와 비교하였을 때 높은 값을 보였다. 중금속 분석 결과 톨루엔과 THF를 이용하여 추출한 역청에 비하여 열분해 오일의 중금속 함량이 낮은 분석 결과를 보였다. 열분해 오일의 중금속 성분 중 니켈(nickel)과 바나듐(vanadium)이 11.9 ppm과 26.3 ppm의 분석 결과를 나타내었다. 이는 10 ppm 이하 검출 목표로 하였던 실험 의도와 큰 차이를 보이지 않는다. 열분해 오일의 특성을 분석하기 위하여 역청 추출법(bitumen extraction)에 의해 추출한 역청과 열분해 오일의 SIMDIS 분석을 실시하였다. Fig. 5는 열분해 오일의 SIMDIS 분석 결과와 탄화수소의 비등점에 따른 분류를 나타내었다. 탄화수소의 분석 범위는 C_6 (Hexane)~ C_{44} (Tetratetracontane)까지이며 전체 오일 성분의 RT(retention time)인 40.00 min 중 1.00~37.57 min이다. 분석 전단의 단일 피크(peak)는 용매가 검출된 결과

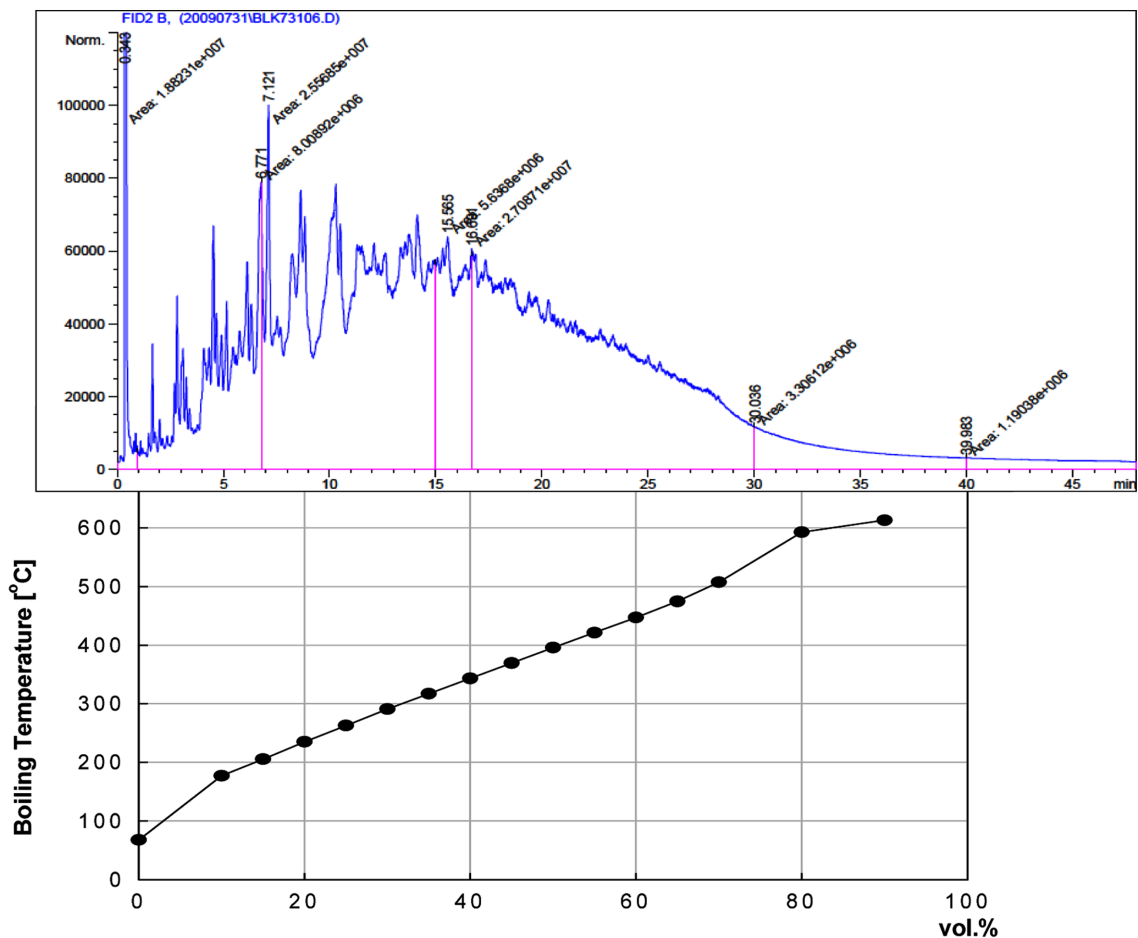


Fig. 5. SIMDIS results of pyrolysis oil.

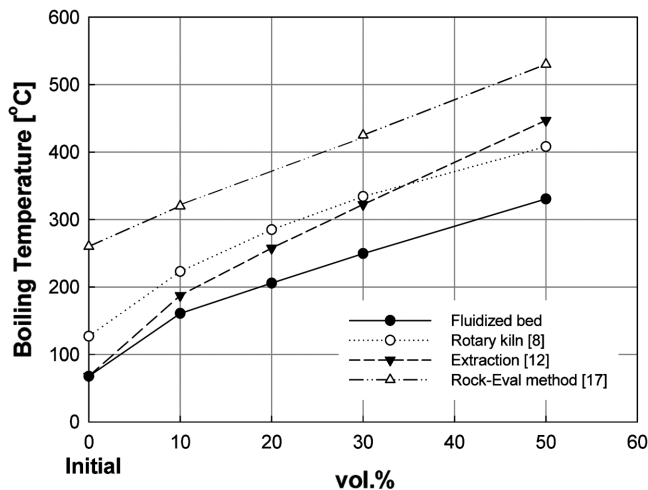


Fig. 6. Comparison of SIMDIS results.

이다. 열분해 오일은 점성이 높아 주사기(syringe)로 주입이 불가능하기 때문에 용매에 희석하여 분석하였다. 용매는 Dichloromethane을 사용하였으며 비등점은 40 °C이다. 열분해 오일은 탄화수소의 집합체이기 때문에 단일 성분의 분석 결과는 보이지 않는다. Fig. 6 [8,12,17]은 오일의 vol.%에 따른 비등점을 Rock-Eval method를 이용하여 열분해한 방법과 로터리 킬른, THF로 추출한 역청의 분석 결과와 비교하였다. 분석 결과 유동층 열분해를 통해 회수한 열분

해 오일이 동일 vol.%에 대하여 가장 낮은 비등점을 갖으며 이는 가벼운 오일 성분이 많이 포함되어 있음을 의미한다. 원유는 정제 온도에 따라 사용됨이 다르다. 나프타는 휘발유로 정제 가능하며 비등점은 30~200 °C의 범위를 갖는다. 중간유분은 등유와 경유로 정제가 가능하며 200~370 °C 범위를 갖으며 370 °C 이상은 중질유로 분류한다[8]. 오일샌드 유동층 열분해를 통하여 얻은 열분해 오일의 SIMDIS 분석 결과는 Table 2의 Liquid Product에 정리하였으며 나프타는 11.5 vol.%, 중간유분은 44.83 vol.%, 중질유는 43.66 vol.%로 감압유동층과 로터리 킬른과 비교하였을 때 나프타와 중간유분의 비율이 높음을 알 수 있다. 이들 결과를 종합하여 보면 유동층 열분해를 통해 얻은 열분해 오일은 감압유동층과 로터리 킬른, 용매로 추출된 역청, Rock-Eval method를 통하여 얻은 결과에 비하여 경질화되었음을 알 수 있으며 이는 열분해 오일의 아스팔텐 함량 및 API 비중 분석 결과와 일치한다.

4. 결 론

본 실험 결과와 고정층 열분해와 비교하였을 때 유동층 열분해 조건에서 CO₂의 발생이 적었으며 중질유의 원소분석, API 비중, 아스팔텐 함량의 특성은 감압유동층, 고정층과 비교하였을 때 큰 차이를 보이지 않았다. 유동층에서 열분해를 통하여 얻은 오일샌드의 전환율은 87.76%로 감압유동층 다음으로 높은 결과를 보였으며 오일 생성물은 74.45%, 가스 생성물은 13.31%로서 가스의 비율이 감

압유동층, 고정층 결과와 비교하여 상대적으로 높게 나타났다. 열분해 오일의 SIMDIS 분석 결과 나프타의 비율이 11.5%로 감압유동층과 고정층에 비하여 높은 결과를 보여 열분해 오일의 경질화를 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 산업기술연구회 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Masliyah, J., Zhou, Z., Xu, Z., Czarnecki, J. and Hamza, H., "Understanding Water-Based Bitumen Extraction from Athabasca Oil Sands," *Can. J. Chem. Eng.*, **82**(4), 628-654(2004).
2. Rogers, V. V., Liber, K. and MacKinnon, M. D., "Isoation and Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Tailings Pond Water," *Chemosphere*, **48**(5), 519-527(2002).
3. Renault, S., Lai, C., Zwiazek, J. J. and MacKinnon, M., "Effect of High Salinity Tailings Water Produced from Gypsum Treatment of Oil Sands Tailings on Plants of the Boreal Forest," *Environ. Pollut.*, **102**(2-3), 177-184(1998).
4. Pack, Y. K., Choi, W. C., Jeong, S. Y. and Lee, C. W., "High Value-added Technology of Oil Sand," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(2), 109-116(2007).
5. Lee, J. K. and Ko, H. C., "Oil Sand Development and Future Projects in Canada," *Regional Economic Focus*, **1**(20), 1-13(2007).
6. <http://www.energy.gov.ab.ca/OilSands/pdfs/osgenbrf.pdf>.
7. Fletcher, J. V., Deo, M. D. and Hanson, F. V., "Fluidized Bed Pyrolysis of a Uinta Basin Oil Sand," *Fuel*, **74**(3), 311-316(1995).
8. Hanson, F. V., Cha, S. M., Deo, M. D. and Obad, A. G., "Pyrolysis of Oil Sand from the Whiterocks Deposit in a Rotary Kiln," *Fuel*, **71**(12), 1455-1463(1992).
9. Packdel, H. and Roy, C., "Recovery of Bitumen by Vacuum Pyrolysis of Alberta Tar Sand," *Energy Fuels*, **17**(5), 1145-1152(2003).
10. Deo, M. D., Fletcher, J. V., Shun, D., Hanson, F. V. and Oblad, A. G., "Modelling the Pyrolysis of Tar Sands in Fluidized Bed Reactors," *Fuel*, **70**(11), 1271-1276(1991).
11. Meng, M., Haoquan, H., Qiumin, Z., Xian, Li. and Bo, W., "Pyrolysis Behaviors of Tumuji Oil Sand by Thermogravimetry(TG) and in a Fixed Bed Reactor," *Energy Fuels*, **21**(5), 2245-2249(2007).
12. Park, Y. C., Paek, J.-Y., Bae, D.-H. and Shun, D., "Study of Pyrolysis Kinetics of Alberta Oil Sand by Thermogravimetric Analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(6), 1608-1612(2009).
13. Yahya, H. K., "Study of Extraction and Pyrolysis of Jordan Tar Sand," *Int. J. Energy*, **23**(10), 833-839(1999).
14. Ahmed, I. and Gupta, A. K., "Syngas Yield during Pyrolysis and Steam Gasification of Paper," *Applied Energy*, **86**(9), 1813-1821(2009).
15. Yücel, H. G., "Prediction of Molecular Weight and Density of n-Alkanes (C₆-C₄₄)," *Anal. Chim. Acta.*, **547**(1), 94-97(2005).
16. Zou, N. and Firor, R. L., "A Unique High-Pressure Sample Injection Device for the Agilent 7890A Gas Chromatograph," Agilent technologies Application Note 5989-6081EN, Agilent Technologies Publisher, Wilmington, Delaware, USA(2007).
17. Shuyuan, L., Jianqiu, W., Huaping, T. and Zhaoliang, W., "Study of Extraction and Pyrolysis of Chinese Oil Sands," *Fuel*, **74**(8), 1191-1193(1995).