

감압 잔사유의 열분해/최반응 특성 연구

박호열* · 안달홍 · 김영주 · 김태형 · 서상일
한전전력연구원 연소열공학그룹

Devolatilisation and char reaction of Vacuum residue

H.Y. Park*, D.H. Ahn, Y.J. Kim, T.H. Kim and S.I. Seo
Combustion & Thermal Engineering Group,
Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

1. 서론

감압 잔사유(Vacuum Residue)는 일반적으로 석유, 중유, 또는 비튜멘이 진공상태에서 증류되지 않고 남은 부분을 말한다. 이러한 잔사유는 대기압하에서 525℃를 상회하는 비등점을 갖고 있으며 정유공장의 감압증류탑에서 하부에 남은 물질로 쉽게 정의할 수 있다. 대개의 원유(Crude oil)는 전세계적으로 잔사유 비율이 약 10~30%인 것으로 알려져 있다 (Gray, 1994). 잔사유 연소는 높은 점도와 잔류 탄소분이 기존의 석유계 연료보다 높고 황이나 질소성분등이 연료에 많이 함유되어 있어 연료로서의 적합성은 좋은 편이 아니다. 잔사유의 연료특성 및 연소실험에 관한 논문이나 정보는 매우 제한적이며 단지 몇몇 연구자들이 이에 대한 연구를 수행하였다(Gray, 1994, Tokarska, 1996, Yutai, 2000, Shucker, 1983, Ichinose, 1997, Martinez-Escandell, 1999, Suzuki et al., 1981). 본 연구에서는 국내 정유사에서 발생되는 감압잔사유를 대상으로 연료특성, 열분해/연소반응성을 열중량 분석기로 분석하였다.

2. 잔사유의 연료 분석 및 실험장치

본 연구에서 연료특성을 위하여 고찰한 잔사유는 현대오일뱅크(HOB)와 SK 정유공장에서부터 입수한 것으로 연료의 분석 결과는 Table 1과 같다. 잔사유의 열분해 및 잔류 탄소의 반응성은 TGA (Thermogravimetric analyser)로부터 평가할 수 있으며 본 연구에서는 그동안 석탄의 반응성 연구에 있어 활용된 바 있는 미국 Chan사의 TG 151 system을 사용하였다. TG 151로서 최대 25℃/min의 가열속도와 1μg의 무게측정 정확도를 가지고 있으며 반응온도는 1100℃까지 승온 가능하다. 본체는 시료의 무게 변화를 검출하는 천칭부(Balance), 시료의 반응이 일어나는 반응관 (Reaction chamber), 전기기능과 운영 소프트웨어로 구성된 계측/제어부, 그리고 기기의 공급가스 유량 조절을 담당하는 유량조절부로 이루어진다.

3. 열분해/연소반응성 평가실험 및 고찰

잔사유의 보일러내 연소시 반응 메카니즘은 분무 입자가 가열됨에 따라 휘발분이 방출되고 뒤 이은 휘발분의 연소, 그리고 잔류 탄소분의 기고 반응이 일어난다 (Inumaru et al., 2001). 열분해나 잔류 탄소의 반응은 석탄의 그것과 매우 흡사하며 기존의 연구에 있어서도 이와 같은 반응이 일어나는 것으로 해석되곤 한다. (Ichinose, 1998., Inumaru et al., 2001) 그러므로 잔사유의 실험용 연소로내 연소해석 및 실험 데이터의 해석을 위해서는 잔사유의 열분해 거동 및 생성가스, 잔류탄소의 반응성 해석이 먼저 필요하다.

Table 1. Analysis of two vacuum residue

Properties		HOB VR	SK VR	Properties	HOB VR	SK VR
원소분석 (wt.%)	C	84.1	81.5	금속성분 (ppm)		
	H	10.3	10.03	Ni	120	43
	N	0.15	0.20	V	210	147
	S	3.76	5.72	Na	110	4
	diff.	1.69	2.2	인화점(°C)	316	n.a
발열량(kcal/kg)		10,100	10,060	API	n.a	5.3
CCR		20.765	25	SG	n.a	1.034
동점도 (cP)	at 100°C	2,100	6,600	Solubility (%)		
	at 120°C	600	n.a	Asphaltene (wt.%)	13.1	n.a
	at 135°C		665	Heptane-insoluble	13.5	n.a
	at 140°C	225.1	n.a	(vol.%)		
				Toluene-soluble(wt.%)	99.36	n.a

(1) 연료별 연소반응속도 비교

Fig. 1은 TGA를 사용하여 SK 잔사유, 오리밀전, 중유를 각 30mg, 반응가스로 공기를 300ml 분위기에서 10°C/min로 승온하였을 때의 무게 변화를 서로 비교한 것이다. SK 잔사유의 경우 약 400°C 이상에서 무게 감소가 일어나며 이는 잔사유의 열분해로 인한 무게 감소로 생각되며 이후 520°C 근처에서 한번 굴곡이 있는 후 다시 무게 감소가 일어남을 볼 수 있다. 중유의 경우 약 200°C에서 열분해가 일어나는 것을 알 수 있으며 약 400°C 근처에서 잔류탄소의 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 오리밀전은 온도를 승온함에 따라 약 30% 가량의 수분이 곧바로 증발하며 이후의 승온에 따라 휘발분이 방출됨을 알 수 있다. 이와 같이 잔사유의 연소시 무게 감소(반응속도)는 중유나 오리밀전의 그것에 비해 상당히 다른 것을 볼 수 있다.

(2) 잔사유 열분해 생성가스의 측정

Tokaska (1996)의 열분해 생성량에 대한 연구는 잔사유의 급속열분해로부터 액체상의 생성물이 70%와 잔류탄소, 가스상의 손실분이 약 30%임을 보고하였다. Itoh et al. (1983) 에 의하면 5종의 감압잔사유를 사용하여 열분해시 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, H₂ 등의 가스상의 열분해 생성가스를 측정한다. Suzuki et al. (1981)의 경우도 감압잔사유의 reactor tube에서 열분해 실험을 수행하여 Itoh et al. (1983)의 경우와 비슷한 성분의 생성가스를 측정한다. 본 연구에서도 HOB 잔사유의 열분해시 온도승온율을 변화시켰을 때의 생성가스 조성을 Mass Spectrometer로 측정하였다. 500 mg의 시료를 천칭에 연결되어 있는 Ceramic Bowl에 장착한 후, 반응가스 (N₂), 로 가스 (N₂) 및 퍼지가스 (He)를 각각 300, 300, 330 ml/min로 공급하면서 승온율 2, 5, 10, 20 °C/min 하에서 최종온도를 800°C까지 올리고 10분간 유지하였다. 열분해 생성가스는 다수의 필터를 거쳐 가스질량분석기로 보내지며 CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, H₂, N₂ 및 He를 측정한다. Fig. 2는 승온율 10°C/min에서 열분해 생성가스의 체적분율을 표시한 것이다.

C₃H₈, CH₄, C₃H₆의 초기 열분해 온도에서 많이 방출되고 있음을 볼 수 있으며 C₂H₆의 경우 상대적으로 적은 양이 방출되고 있고 CH₄의 경우 열분해 온도증가에 따라 2차 발

생이 있음을 알 수 있다.

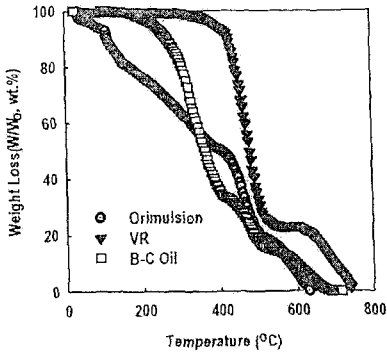


Fig. 1 comparison of reaction rate

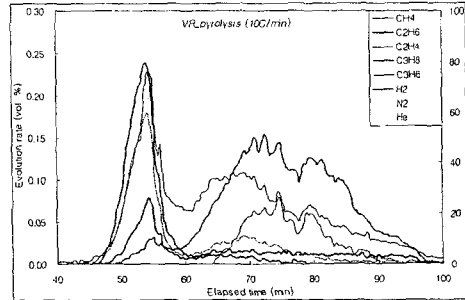


Fig. 2 Evolved gases of HOB_VR pyrolysis (vol. basis)

반면 H_2 나 C_2H_4 의 경우 열분해의 후기에 있어 그 방출량이 증가됨을 볼 수 있다. CH_4 의 경우 후반부의 열분해시 피크는 아마도 1차 생성된 higher hydrocarbon의 cracking에 의하여 발생할 가능성이 있으며 1차 열분해에서 생성된 oil이 2차 열분해를 통하여 발생할 가능성도 있다. H_2 의 경우도 2차 열분해 생성물일 가능성이 있으며 C_2H_4 의 경우 2차 열분해인지, 아니면 잔사유의 1차 열분해 생성물인지를 현 데이터로부터 말하기는 어렵다. 열분해 실험후 남은 잔류 탄소의 량은 승온율 2, 5, 10, 20 $^{\circ}C/min$ 에 대하여 각각 19.76, 22.32, 20.26, 20.72 wt.%로서 본 분석기에서 측정된 가스량과 비교하여 볼 때 55~63 wt.%의 차이가 생긴다 (table 2 참조). 이는 액체상의 oil로서 생각되어지며 Tokarska (1996)의 결과에 의하면 급속열분해의 경우 oil 성분이 약 70%, 저속 코킹과정에서는 약 50~60% 정도로 보고 되어지고 있다. 또한 Itoh et al. (1983)의 결과에 따르면 C_1 - C_4 계열의 가스상의 총합은 약 33~34 wt.%로 보고되어 지고 있다.

Table 2 Evolved gases of HOB_VR pyrolysis (weight %)

가스 승온율	CH4	C2H6	C2H4	C3H8	C3H6	H2	CO	CO2	total
2 $^{\circ}C/min$	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	-
5 $^{\circ}C/min$	3.046	2.048	0.213	4.711	3.628	0.426	N.D	N.D	14.072
10 $^{\circ}C/min$	5.198	1.974	2.516	5.498	5.098	0.922	N.D	N.D	21.206
20 $^{\circ}C/min$	5.419	2.534	3.931	4.849	5.368	1.291	N.D	N.D	23.392

(3) 열분해 반응속도의 측정

열분해 반응속도의 측정을 위하여 약 30 mg의 시료를 천칭에 연결되어 있는 Ceramic Bowl에 넣는다. 열분해 실험에 앞서 TGA는 반응가스 (N_2), 로 가스 (N_2) 및 퍼지가스 (He)를 각각 500, 500, 550 ml/min로 공급하면서 승온율 2, 5, 10, 20 $^{\circ}C/min$ 로 최종온도인 800 $^{\circ}C$ 까지 올리고 10분간 유지한다.

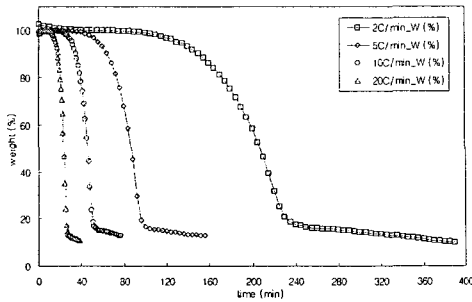


Fig. 3 Weight loss vs time of HOB_VR

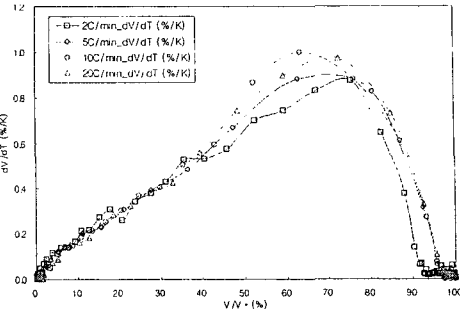


Fig. 4. dV/dT vs V/V*

Fig. 3은 각 승온율에 있어서 시간과 온도에 따른 무게 변화를 보여준다. 승온율이 증가함에 따라 열분해 시간이 매우 짧아짐을 알 수 있으나 무게 감소에 대한 감소 형상(pattern)은 그리 크게 변하지 않음을 알 수 있으며 같은 온도에서 승온율이 낮은 경우에 방출된 휘발량이 많음을 알 수 있다. 또한 승온 속도가 증가함에 따라 방출속도가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 온도의 1K 승온시의 휘발분 방출변화 (dV/dT)를 방출된 휘발분의 함수로 나타낸 것이다. 이 경우 휘발분이 방출됨에 따라서 온도에 따른 무게 변화치(dV/dT)는 큰 변화를 보이지 않고 있는데 이는 온도에 관계없이 휘발분 방출 속도가 같다는 것을 의미한다. 약 70%의 휘발분이 방출될때까지의 방출 속도는 선형적으로 증가하다가 그 이후 속도가 다시 선형적으로 감소한다. 이는 온도가 증가함에 따라 방출속도가 커지게 되고 70% 도달 이후에는 온도가 증가함에 따라 dV/dT가 감소하게 됨을 알 수 있다.

(4) 열분해 반응속도 지수

HOB 잔사유의 열분해 특성에 대하여 n차 열분해 모델은 일반적으로 다음과 같이 쓰여진다. (Junsten.H. and Van Heek, 1979)

$$\frac{dV}{dt} = k_0 \exp^{-E/RT} (V^* - V)^n \quad (1)$$

여기서 n은 반응지수 (reaction order)로서 위의 식을 아레니우스 플롯하였을 경우 선형인 경우 1차가 되며 반응지수의 값이 1 이하인 경우 아레니우스 플롯은 아래로 기울어지며 1 이상일때는 아레니우스 플롯이 위로 기울어지게 된다. 본 연구에서는 열분해 반응지수인 A, E의 값은 1차-1 step, 1차-2 step, 그리고 n차 열분해 모델에 대하여 실험 데이터를 regression method로 fitting 하여 구할 수 있다. Fig. 5, 6에서와 같이 1 step 모델의 경우 열분해시 휘발분 방출량을 제대로 모사하지 못하고 있으나 2 step의 경우 잔사유의 열분해거동을 잘 모사하고 있다. 이는 이전의 연구자들(Schucker, 1983, Yue and Watkinson, 1998, Yutai, 2000)이 논의한대로 휘발분 방출구간에 대하여 여러 단계 (multiple step)로 열분해가 일어나고 있음을 보여준다. n차 모델의 경우 잔사유의 열분해시 무게 감량을 잘 모사하고 있음을 보여 준다

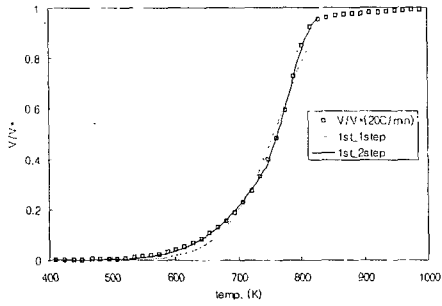


Fig. 5 First order model

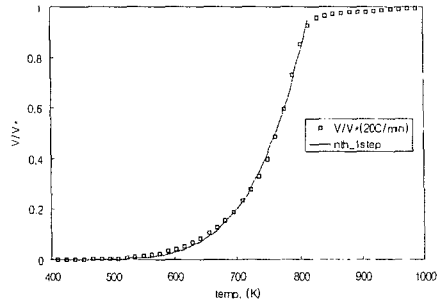


Fig. 6 nth order model

(5) 잔사유 촉 반응성 평가실험

잔사유의 열분해후에 남은 잔류탄소분의 연소반응성을 TGA를 이용하여 3개 모델을 적용하여 비교하였다. 잔사유 잔류탄소분은 온도승온율 2, 5, 10, 20 °C/min에서 각각 19.76, 22.32, 20.26, 20.72 wt.% 로서 이 시료를 세라믹 도가니에서 뺏아서 다시 36~63 μm로 분류하여 사용하였다. 촉의 연소모델은 volume reaction model, grain model, random pore model을 사용하였으며 탄소전환율(x)는 아래와 같다. (Miura et al., 1989)

- VR model : $X \approx 1 - \exp\left(-\frac{RT^2}{aE} k_0 e^{-E/RT}\right)$ (2)

- Grain model : $X \approx 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3aE} k_0 e^{-E/RT}\right]^3$ (3)

- Random pore model : $X \approx 1 - \exp\left[-\frac{RT^2}{aE} k_0 e^{-E/RT} \left\{1 + \frac{\psi}{4} \left(\frac{RT^2}{aE}\right) k_0 e^{-E/RT}\right\}\right]$ (4)

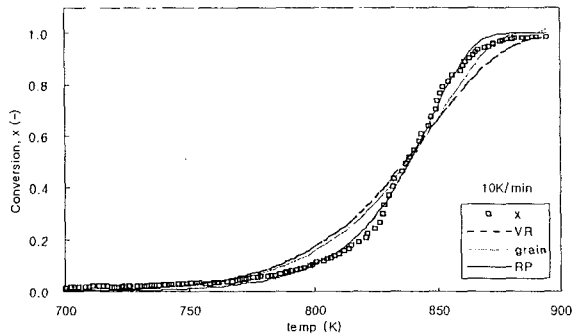


Fig. 7 comparison of predictions by three models

Fig. 7은 전환율을 각 모델을 사용하여 fitting 한 것이다. 용적반응모델이나 그레인 모델은 실험결과를 잘 맞추지 못함을 알 수 있으나 비균일 기공모델의 경우 실험 데이터를 잘 모사하고 있다. 각 모델은 고체-가스의 반응시 각기 다른 가정을 사용하여 얻어진 것으로 고체 입자 내부에서 균일한 반응(VR model)이나 입자 표면 근처의 그레인(grain)에서의 반응(grain model)이 일어나거나 입자 내부에서의 기공 표면적이 반응이 일어남에 따라 발달,

병합되면서 그 반응표면적이 반응이 진행되는 동안 변하는 것을 고려한 모델 (Random pore model)로 구분되어진다. Fig. 7을 보면 RP model이 가장 적합한 것으로 나타났다.

4. 결론

잔사유의 반응로내 분무 연소시 반응 메카니즘은 석탄의 그것과 유사함을 알 수 있었으며 일본의 전력중앙연구소의 경우도 석탄의 반응과 유사하게 모사하고 있다. 잔사유 분무 입자의 연소시 거동은 열분해, 휘발분의 방출과 휘발분 연소, 잔류 탄소의 반응으로 볼 수 있으며 각 단계에 대한 해석이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 잔사유 분무 입자의 거동에 대하여 각 단계별로 반응속도, 열분해 생성물과 잔류탄소의 반응속도를 측정하였다. 열분해 생성물의 경우 hydrocarbon 계열의 가스상 휘발분이 약 23 wt.%로 분석되어졌으며 잔류 탄소분이 약 20 wt.%로 나타났다. 그 외의 성분은 오일로 보이며 실제 연소로에서는 다시 2차 열분해를 통하여 가스상 휘발분이나 soot 등으로 다시 분해되어진다. 열분해 반응은 1차 모델로는 그 거동을 정확히 모사할 수 없었으며 2경합 모델이나 n차 열분해 모델로 모사되어짐을 알 수 있었다. 잔류탄소의 반응은 용적반응모델, 그레이 모델, random pore model을 사용하여 잔류탄소-공기반응 실험결과와 비교하였다. 이중 random pore 모델이 실험 결과를 가장 잘 모사하였으며 이는 잔사유 잔류탄소의 기공이 많은 것으로 생각되어진다.

[참고문헌]

1. Gray M. R., "Upgrading Petroleum residues and heavy oils", Marcel Dekker, INC. 1994.
2. ToKarska, A. " Investigation on the processing of oil vacuum residue and its mixture with coal and tars", Fuel, 75, p1094-1100, 1996.
3. Yutai. C and Watkinson, A.P. "Pyrolysis of pitch" Fuel, 77, p 695-711, 1998. |
4. Schucker, R.C. "Thermogravimetric determination of the coking kinetics of Arab heavy vacuum residue" Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 22, p615-619, 1983
5. Ichinose, T., Fujimura, K., Takeno, K., Motai, T., Arakawa, Y. and Fuki, H. "Combustion characteristics and pollution minimum technology for VR (Vacuum Residue) fired boiler", JSME International Journal. B vol 41, 1055-1060, 1998.
6. Martinez-Escandell, M., Torregrosa, P., Marsh, H., "Pyrolysis of petroleum residues : I. Yields and products analysis", Carbo, 37, p1567-1582, 1999.
7. Suzuki, M., Itoh, M., Mishima, M., Watanabe, Y. and Tagegami, Y. "two stage pyrolysis of heavy oils. 1. Pyrolysis of vacuum residue for olefin production in a batch type reactor", Fuel, 60, p961-966, 1981
8. Inumaru, J. "초중질유 가스화로 수처해석 기술의 개발" 전력중앙연구소, 2001.
9. Itoh et al. " Two-stage pyrolysis of heavy oils", Fuel, 62, p98-101. 1983
10. Yue and Watkinson. " Pyrolysis of pitch", Fuel, 77, p695-711, 1998.
11. Miura, K. and Silveston, P. L. " Analysis of gas-solid reactions by the use of a temperature programmed reaction technique", Energy and Fuels, 3, p243-249, 1989.
12. Junsten.H. and Van Heek. H. "An upgrade of german non-isothermal; coal pyrolysis" , Fuel processing technology. 2, p 261-293, 1979.