

오일샌드를 이용한 pilot급 합성가스 제조 및 활용 시스템 개발

정 석우¹⁾, 이 도연²⁾, 정 우현³⁾, 황 상연⁴⁾, 박 준성⁵⁾

Technology Development for Pilot Scale Syngas Production and Utilization System using Oil Sand

Seokwoo Chung, DoYeon Lee, Woohyun Jung, Sangyeon Hwang, Junsung Park

Abstract : 오일샌드는 아스팔트와 같은 중질유를 10% 이상 함유한 모래 또는 사암으로서, 겉으로 보기에 는 시커먼 흙이나 모래처럼 보이 나 내부에는 모래(점토)와 같은 광물질이 70~80%, 에너지원으로 활용이 가능한 중질유 성분인 bitumen이 10~18%, 물이 3~5% 정도 혼합되어 있다. 본 연구에서는 이러한 오일샌드 활용방안 개발을 위하여 오일샌드로부터 bitumen의 추출 및 증류 특성에 대한 시험을 진행하였으며, 가스화를 통한 합성가스 제조, 합성가스 중 분진제거 및 탈황, CO/H₂비 제어를 위한 합성가스 전환 등의 시험을 진행하였는데, pilot급 시스템을 이용한 합성가스 제조 시험 결과 중질잔사유를 5~7 kg/h 공급하는 조건에서 CO 40~50%, H₂ 20~30%, CO₂ 10~20% 조성의 합성가스 18~22 Nm³/h를 제조하였다.

Key words : Oil Sand(오일샌드), Bitumen(비튜멘), Gasification(가스화), Desulfurization(탈황), Syngas(합성가스), Carbon Conversion Efficiency(탄소전환율)

1. 서 론

국제유가가 배럴당 80달러 선에 육박하는 고유가 시대를 맞아 세계 각국은 대체에너지 개발에 심혈을 기울이는 형국인데, 그 중에서도 그동안 원유 개발에 비해 채산성이 낮아 외면 받았던 오일샌드가 '21세기 검은 황금'으로 떠오르며 각광받고 있다. 오일샌드는 원유에 해당하는 bitumen(비튜멘), 모래, 점토, 물 및 미량의 미네랄로 이루어져 있는데, 매장되어 있는 위치에 따라 다스 성분이 다를 수 있으나, 일반적으로 70~80%의 무기물질(모래, 점토, 미네랄 등), 3~5%의 물과 10~18% 정도의 bitumen으로 이루어져 있다.

그리고, bitumen은 검은색의 무겁고 끈적끈적한 형태 점성질의 초중질 원유로서 오일샌드에서 bitumen을 분리해 정제하면 원유가 생산되는데, bitumen은 천연에서 생성되는 점도가 높은 탄화수소의 혼합물(상온에서 물의 점도를 1 cp, 꿀의 점도를 3,000 cp, 토마토 케첩의 점도를 50,000 cp로 보았을 때 bitumen의 점도는 최대 5,000,000 cp 정도)로서 API 값이 8~14° 정도 되며, 캐나다 오일샌드에서 추출한 bitumen의 경우에는 평균적으로 탄소 83.1%, 수소 10.1%, 산소 1.17%, 질소 0.56%, 황 2~3% 등의 성분으로 구성되는 것으로 알려져 있다.

고등기술연구원에서는 오일샌드와 같은 미활용 저급 연료원에 가스화 및 액화 기술을 적용하여 DME를 제조하고, 연료전환 공정에서 배출되는

온실가스인 CO₂를 자체 고품폐기물을 이용하여 고정화시키는 공정 개발을 진행하고 있는데, 본 연구에서는 이러한 개발의 일환으로 캐나다 및 몽골 오일샌드의 물성 비교 시험과 더불어 추출된 bitumen을 이용하여 다양한 용도로 활용이 가능한 합성가스 제조를 위하여 고점도 시료 공급 장치, 가스화 반응기, 집진 및 탈황시스템, 합성가스 전환시스템 등으로 구성되는 pilot급 규모의 가스화 시스템을 구축 후 수급이 용이하면서 bitumen과 유사한 분석결과를 나타낸 중질잔사유를 적용하여 가스화를 통한 합성가스 제조 운전 특성 시험을 진행하였다.

- 1) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : swchung@iae.re.kr
Tel : (031)219-1946 Fax : (031)219-2306
- 2) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : forever20@iae.re.kr
Tel : (031)219-2307 Fax : (031)219-2306
- 3) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : castor@iae.re.kr
Tel : (031)219-2687 Fax : (031)219-2306
- 4) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : syhwang@iae.re.kr
Tel : (031)219-2307 Fax : (031)219-2306
- 5) 고등기술연구원 Plant Engineering센터
E-mail : jspark@iae.re.kr
Tel : (031)219-2687 Fax : (031)219-2306

2. 실험장치

2.1 오일샌드 추출 및 증류장치

오일샌드 개발이 한창인 캐나다의 경우에는 일반적으로 고온의 증기를 이용한 추출방식을 적용하고 있으나, 이러한 방식은 효율이 낮고 다량의 LNG 연료 사용에 따른 CO₂ 발생의 문제가 있으므로 본 연구에서는 오일샌드 시료를 담기 위한 glass filter, bitumen을 추출하기 위한 추출용 column, 증발되는 용매를 계속 재활용할 수 있도록 응축시키기 위한 콘덴서, 용매를 담기 위한 플라스크 및 플라스크 내부를 예열시키기 위한 가열장치 등으로 구성되고, 용매(solvent)를 이용하는 추출방식을 적용하였다. 그리고, 이와 같은 장치로부터 추출된 bitumen의 경질화를 위하여 감압 증류장치를 구성하였다.

2.2 합성가스 정제장치

합성가스 중에는 미세분진과 H₂S 가스가 포함되어 있으므로 정제 공정이 필요한데, 일차적으로 미세분진 제거를 위하여 부식성 가스에 대한 영향이 적은 Al₂O₃ 지지체에 SiC 코팅을 하는 방식으로 제작된 세라믹필터 적용 집진장치를 설치하였다. 그리고, H₂S 제거를 통해 후단 공정에서의 촉매 피독을 방지하기 위하여 철킬레이트 용액을 분사하는 방식의 습식 탈황장치를 연계하였는데, 철킬레이트 공급탱크, receiver 탱크, 고압 펌프, 유량계, 탈황장치, 분사노즐, 수위제어장치 등으로 탈황장치를 구성하였다.

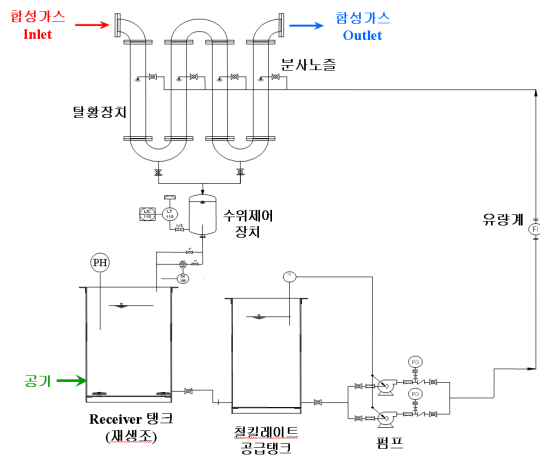


Fig. 1 Schematic diagram of pilot-scale desulfurization system

Fig. 1은 이러한 탈황장치의 구성도를 나타낸 것으로 공급탱크에서 펌프에 의해 공급되는 철킬레이트는 U자형으로 구성된 탈황장치 상단에 설치된 노즐을 통하여 분사되면서 합성가스와 접촉하게 되고, 공급되는 철킬레이트의 양은 유량계를 이용하여 측정되도록 구성하였으며, 탈황장치에서 분사된 철킬레이트 용액은 하부의 수위제어장치에서 콘트롤밸브가 레벨스위치의 신호를 받아 일정한 수위를 유지하면서 제어되어 고압으로

운전되는 내부의 합성가스는 외부로 유출되지 않고 철킬레이트 용액만 receiver 탱크로 배출되도록 구성하였다.

2.3 합성가스 전환장치

합성가스 전환장치는 가스화기에서 생성된 합성가스의 주요 성분인 CO와 H₂의 비율을 DME 제조를 위한 연료전환 공정의 운전조건에 맞추도록 조절하기 위한 설비로서, 본 연구에서는 Cr₂O₃/Fe₂O₃ 계열의 고온 전환반응 촉매를 충전한 상태에서 스팀을 반응기로 공급하여 합성가스와의 수성가스 전환반응을 촉진시킴으로써 합성가스 중 CO가 H₂로 전환되도록 구성하였다.

2.4 Pilot급 가스화 시스템

Pilot급 가스화 시스템은 공급되는 저급 시료를 저 산소 조건에서 가스화 반응을 통하여 CO와 H₂가 주성분인 합성가스를 제조한 후 집진, 탈황 및 합성가스 전환반응을 진행하기 위한 설비로서, 1,200℃ 이상의 고온 조건으로 유지되면서 시료와 산소의 가스화 반응에 의해 합성가스를 제조하는 가스화기, 가스화기로 산소와 bitumen을 분사하는 공급노즐, 가스화기에서 생성된 고온의 합성가스를 냉각시키기 위한 합성가스 냉각장치, 합성가스 중 미세분진 제거를 위한 집진장치, 합성가스 중 H₂S 제거를 위한 탈황장치, 제조된 합성가스의 CO/H₂비 제어를 위한 합성가스 전환설비 등으로 구성되는데, Figure 2는 본 연구에서 적용한 가스화 시스템의 공정 구성도를 나타낸 것이다.

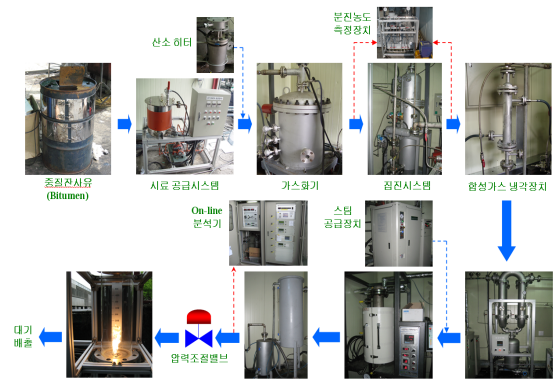


Fig. 2 Process flow diagram of syngas production, cleaning and conversion system

3. 실험 및 결과

3.1 캐나다 및 몽골 오일샌드 비교

일차적으로 몽골 및 캐나다 오일샌드의 기초 특성을 파악하기 위하여 공업분석, 원소분석, 발열량분석 등과 같은 물성 분석을 실시하였는데, Table 1에서 알 수 있듯이 두 오일샌드 모두 회분, 휘발분의 함량이 유사하며 발열량 역시 몽골 오일샌드가 조금 높기는 하지만 거의 유사한 것으로 분석되었다. 그리고, Table 2는 오일샌드로

부터 용매 추출법을 이용하여 추출한 bitumen의 공업분석, 원소분석 및 발열량분석 결과를 나타낸 것이다.

Table 1 Properties of Canada and Mongolia oil sand

Analysis		Mongolia	Canada
Proximate Analysis [wt.%]	Moisture	0.15	0.51
	Volatile Matter	13.06	13.19
	Fixed Carbon	1.46	0.94
	Ash	85.32	85.36
Ultimate Analysis [wt.%]	C	14.44	9.71
	H	3.18	1.26
	N	0.02	0.00
	S	0.12	0.77
	O	0.10	1.02
Calorific Value [cal/g]		1,094	1,065

Table 2 Properties of Canada and Mongolia bitumen extracted from oil sand

Analysis		Mongolia	Canada
Proximate Analysis [wt.%]	Moisture	0.49	3.15
	Volatile Matter	86.56	85.37
	Fixed Carbon	12.72	11.12
	Ash	0.23	0.09
Ultimate Analysis [wt.%]	C	84.27	78.04
	H	12.58	10.28
	N	0.15	0.72
	S	0.37	2.91
	O	2.63	5.28
Calorific Value [cal/g]		10,362	10,096

3.2 합성가스 제조 시험

물성분석 결과 bitumen과 가장 유사한 특성을 가지는 것으로 확인된 중질잔사유를 대상으로 가스화 시스템을 이용하여 합성가스 제조 시험을 진행하였는데, Fig. 3은 가스화기 운전압력 2기압, 운전온도 1,200℃ 조건에서 진행된 가스화 시스템의 운전결과를 나타낸 것이다. Fig. 3의 결과에 의하면 정상운전 중 가스화기의 운전압력은 2~2.5기압, 운전온도는 1,200~1,300℃ 정도로 유지되었는데, 중질잔사유를 5~7 kg/h 조건으로 공급하는 상태에서 가스화 반응에 의해 합성가스가 18~22 Nm³/h 정도 제조되었음을 알 수 있다

그리고, Fig. 4는 이러한 조건에서 제조된 합성가스의 조성을 나타낸 것으로 CO 40~50%, H₂ 20~30%, CO₂ 10~20% 정도인 것으로 확인되었으며, 가스화 성능을 나타내는 탄소전환율과 냉가스효율은 각각 평균적으로 97.5%, 62.5% 정도를 나타내었다.

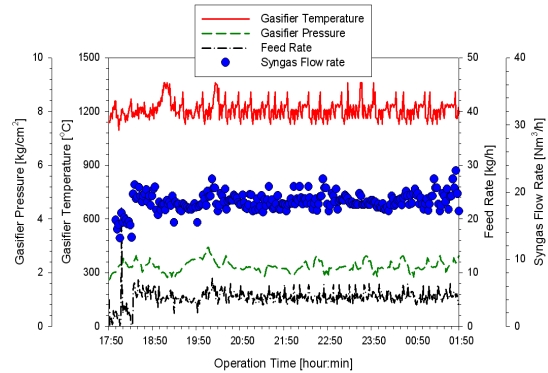


Fig. 3 Operation profiles of gasification temperature, pressure and flow rate

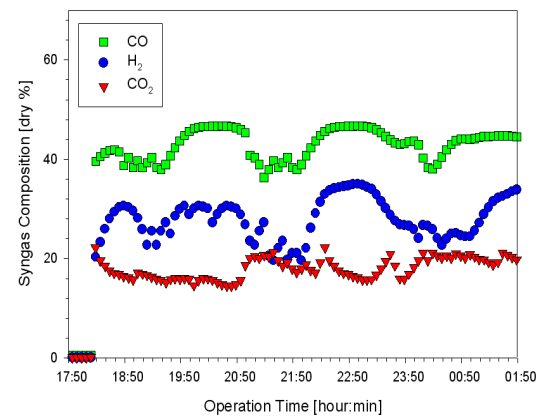


Fig. 4 Profiles of syngas composition

3.3 합성가스 정제 시험

먼저, 집진장치의 성능평가를 위하여 미세분진으로 평균 입자크기 74μm의 미분탄을 사용하여 질소 가스를 공급하는 상태에서 cold test를 진행하였는데, 측정 결과 집진시스템 전단의 분진농도는 14,090 mg/Nm³, 후단의 분진농도는 40 mg/Nm³으로 측정됨으로써 분진 제거효율은 99.7% 이상인 것으로 확인되었다. Fig. 5는 집진장치 전후단에서 분진농도 측정을 위하여 설치하였던 분진 포집 여과포의 모습을 나타낸 것이다.

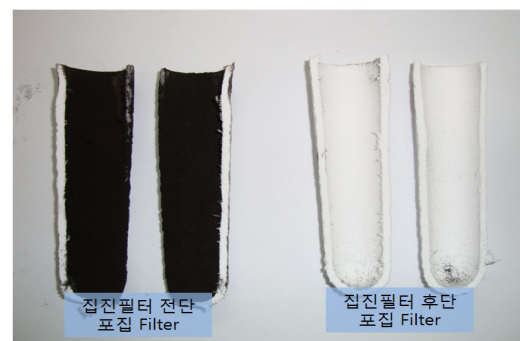


Fig. 5 Picture of sampling filters extracted from the particulate removal system

그리고, 습식 탈황장치의 성능평가 시험에서는 전단의 H₂S 가스 농도는 실시간으로 측정되는

on-line 분석기, 후단의 농도는 on-line GC를 이용하여 측정하였는데, Fig. 6의 그래프에 나타내었듯이 탈황장치 전단에 농도 1,000~1,050 ppm 정도의 H₂S 가스가 유입되는 상태에서 후단의 농도는 0.1 ppm 이하를 유지함으로써 99.9% 이상의 H₂S 가스 제거효율을 나타내는 것으로 확인되었다.

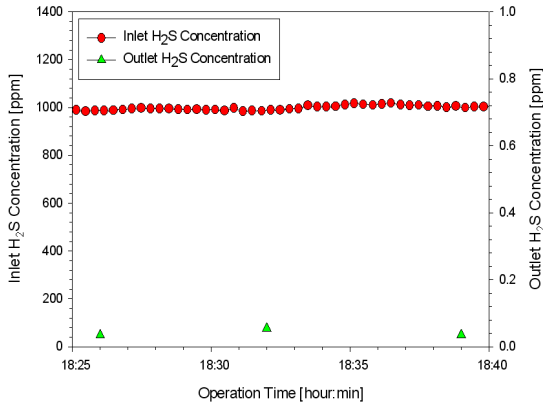


Fig. 6 Profiles of inlet and outlet H₂S concentration of desulfurization system

3.4 합성가스 전환 시험

Cr₂O₃/Fe₂O₃ 계열의 고온 전환반응 촉매를 수소를 이용하여 환원시킨 후 합성가스 전환장치 운전압력 2기압, 스팀을 공급하는 상태에서의 운전 온도 300℃, CO 13%, CO₂ 5%, H₂ 8%의 희석된 합성가스를 13 Nm³/h 공급하는 조건에서 합성가스 전환 시험을 진행한 결과, Fig. 7의 그래프에서 알 수 있듯이 출구에서의 합성가스 조성이 CO 7%, CO₂ 8%, H₂ 13% 정도로 측정됨으로써 CO 기준 합성가스 전환효율 50% 정도 달성이 가능한 것으로 파악되었다.

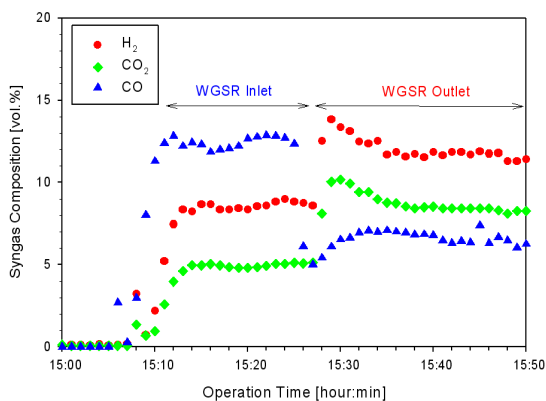


Fig. 7 Profiles of syngas composition at the water-gas shift reactor inlet and outlet

4. 결론

본 연구에서는 오일샌드와 같은 미활용 저급 연료원으로부터 합성가스를 제조하고 활용하기 위한 기술 개발을 위하여 캐나다 및 몽골로부터

수급한 오일샌드를 대상으로 용매를 이용한 bitumen 추출특성 시험을 진행하였으며, bitumen 이용 가스화를 통한 합성가스 제조 장치, 집진장치, 탈황장치, 합성가스 전환장치 등의 단위설비에 대한 성능평가 시험을 진행하였는데, 운전압력은 2~2.5기압, 운전온도 1,200~1,300℃, 중질잔사유를 5~7 kg/h 공급하는 조건에서 가스화 반응에 의해 CO 40~50%, H₂ 20~30%, CO₂ 10~20% 조성의 합성가스를 18~22 Nm³/h 제조할 수 있었다.

그리고, Al₂O₃ 지지체에 SiC 분말을 코팅한 Φ 60 mm, 길이 1,000 mm의 국산 세라믹필터 적용 집진장치 시험 결과 99.7% 이상의 분진 제거효율을 달성하였고, 철킬레이트를 분사하는 방식의 습식 탈황장치를 이용하여 1,000~1,050 ppm의 H₂S 가스가 유입되는 상태에서 후단의 농도는 0.1 ppm 이하를 유지함으로써 99.9% 이상의 H₂S 제거효율을 달성하였으며, 고온 전환촉매를 사용하는 합성가스 전환설비 시험 결과 CO 농도 기준 50%의 전환효율을 달성하였다.

따라서, 향후에는 이러한 시험 결과를 바탕으로 합성가스의 DME 전환설비, 전환가스 액화장치 등의 설계/제작을 통해 추가적으로 연계함으로써 저급 연료원의 공급에서부터 액체연료 제조까지의 통합된 연료전환 공정 구축 및 운전기술 개발을 진행할 계획이다.

후기

본 연구는 지식경제부 산하 한국에너지기술평가원에서 지원하는 에너지자원기술개발사업 “저급 연료원을 이용한 저 CO₂ 배출 일체형 연료전환 공정 기술 개발” 과제에 일환으로 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Yong-Ki Park, Won Choon Choi, Soon Yong Jeong and Chul Wee Lee, “High Value-added Technology of Oil Sand”, Korean Chem. Eng. Res., Vol.45, No.2, pp. 109-116, 2007
- [2] 황상연, 정석우, 강경훈, “오일샌드 bitumen의 솔벤트를 이용한 추출 및 감압증류 특성”, Applied Chemistry, 12(2), pp. 361-364, 2008
- [3] Phil Rettger, Jim Arnold, Arjan Jonckers, and Doug Cathro, “Gasification in the Canadian Oil Sands : The Long Lake Upgrading Project”, Gasification Technology Conference, 2004