

非在來型 原油 資源으로서의 오일셰일 特性 考察[†]

羅正杰 · *丁守鉉

韓國에너지技術研究院 氣候變化技術研究本部

Characteristics of Oil Shale as Unconventional Oil Resources[†]

Jeong-Geol Na and *Soo-Hyun Chung

Climate Change Technology Research Division, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, KOREA

요 약

오일셰일은 유기물질인 케로젠을 함유한 암석으로 레토르팅을 통하여 암석 내부의 케로젠을 오일로 회수할 수 있다. 본 연구에서는 미국과 러시아산 오일셰일 시료에 대한 물성을 분석하고 레토르팅 실험을 수행함으로써 대체 원유로서의 활용가능성을 평가하였다. 열중량 분석 결과, 오일셰일은 케로젠 분해로 인한 유기물 배출과 CaCO₃ 분해로 인한 CO₂ 배출의 두 단계 열분해 과정을 거치는 것으로 조사되었다. 오일셰일 내 유기물은 수소/탄소비가 높아 레토르팅을 통하여 액체연료로 쉽게 회수할 수 있으며 Fischer assay 레토르팅에 의한 오일 회수율은 미국산이 12.7%, 러시아산이 18.5% 정도였다. 미국 및 러시아산 오일셰일로부터 회수한 셰일오일은 비중 및 비점이 재래형 원유보다 높아 정유시설 투입을 위해서 추가 업그레이딩 공정이 필요하지만 유황분 함량이 낮을 뿐 아니라 바나듐과 니켈 등의 촉매독 성분이 미량이어서 후속 정제공정에 드는 비용은 적을 것으로 예상된다. 회수된 오일에 대하여 GC/MS 분석을 수행한 결과 미국산 셰일오일은 파라핀 성분이 다량 존재하였고, 러시아산 셰일오일은 주로 산소가 포함된 유기화합물이 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 비재래형 원유자원, 오일셰일, 셰일오일, 레토르팅

Abstract

Oil shale is a sedimentary rock that contains organic compounds called kerogen that are released as petroleum-like liquids by retorting. In order to evaluate oil shale as alternative oil resources, the physical properties of oil shale samples from US and Russia were investigated and Fischer assays were carried out. Thermogravimetric analysis shows that thermal degradation of oil shale consisted of two stage processes, with hydrocarbon release from kerogen followed by CO₂ release by carbonate decomposition. Organic compounds in oil shale have a high hydrogen/carbon ratio, and therefore liquid hydrocarbons could be obtained easily. Shale oil yields from Russian and US oil shales by Fischer assay were 12.7% and 18.5%, respectively. The density and boiling point of shale oils are higher than that of Middle East crude oil, indicating that further upgrading processes are necessary for refinery. On the other hands, sulfur contents are relatively low, and the amounts of Vanadium and Nickel are extremely small in shale oil. It was found that paraffins were rich in US shale oil while main components of Russian shale oil were oxygenated hydrocarbons.

Key words : unconventional oil resource, oil shale, shale oil, retorting process

1. 서 론

우리나라는 2006년 현재 하루 240만 배럴의 석유를 소비하고 매년 8억8천8백만 배럴의 원유를 수입하는 석

유소비대국 중의 하나이다.¹⁾ 그러나 해외 에너지 의존율이 높아 고유가 체제에 취약하고 에너지 안보가 불안한 특성을 지니고 있어 에너지 수급의 안정화를 확보하기 위하여 다양한 대체 원유자원의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

현재 우리가 사용하고 있는 원유는 경질원유(light

[†] 2008년 8월 8일 접수, 2008년 11월 11일 수리

* E-mail: chung@kier.re.kr

sweet crude)로서 알려진 매장량이 1조 배럴 정도인데, 비관적 예측으로는 2010년 근방에, 낙관적인 예측으로도 2030년 근방에 원유 생산 정점에 도달한 후, 점차적으로 생산량이 감소할 것으로 예측되고 있다.²⁾ 또한, 중국 및 인도를 포함한 개발도상국의 급격한 석유 소비량 증가로 말미암아 가파른 석유 가격 상승이 초래되었으나, 이를 뒷받침할 추가 유전 개발이 이루어지지 않아 오일세일, 오일샌드 등 비재래형 원유자원의 활용 경제성이 높아질 것으로 예측되고 있는 상황이다.

오일세일은 유기물질인 케로젠을 함유한 암석으로 레토르팅이라 불리우는 열분해 과정을 통하여 암석 내부의 케로젠을 오일로 회수할 수 있다. 오일세일은 전세계에 널리 분포되어 있는데 미국, 호주, 에스토니아, 중국 등을 비롯하여 현재 600곳 이상의 매장지가 알려져 있다. 오일세일의 매장량은 원유로 환산하였을 때 3조 배럴에 상당하며, 이 중 80% 정도는 미국 서부의 유다, 와이오밍, 콜로라도주에 위치한 Green River Formation에 매장되어 있다.^{3,4)}

오일세일 열분해에 의한 오일 생산은 이미 19세기 시작된 바 있으나⁵⁾ 20세기 초 경질 원유가 등장하면서 에스토니아와 중국을 제외하고 대부분의 국가에서 조업이 중단되었다. 그러나, 최근 고유가 상황이 지속되면서 기존 생산국인 에스토니아나 중국에서는 오일세일 플랜트 확대가 이루어지고 있고, 미국을 비롯한 자원 보유 미개발국에서는 집중적인 개발 노력이 시도되고 있는 상황이다.^{3,6,7)} 미국의 경우 에너지 안보 문제 해결을 위하여 2035년까지 일산 250만 배럴의 합성 원유를 오일세일로부터 확보하겠다는 계획을 수립하였으며 에너지부(DOE), 내무부(DOI), 국방부(DOD)가 참여하는 비재래형 원유자원 개발 TF팀이 구성되어 오일세일 개발 기술 및 환경 분석 작업을 수행하고 있다.³⁾

본 연구에서는 미국 및 러시아산 시료에 대한 공업분석, 원소분석 등을 통하여 오일세일의 기초 특성을 파악하고, Fischer assay 레토르팅을 수행하여 오일 생산 수율을 조사하였다. 레토르팅 과정에서 생산된 세일오일의 연료특성, 비점 및 탄화수소 그룹 분포를 분석하고 이를 중동산 원유와 비교함으로써 오일세일의 대체 원유 자원으로서의 활용 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 오일세일 특성 분석

열중량분석기(TGA-701, LECO)와 원소분석기(CHN-

2000, LECO), 황분석기(SC-432 DR, LECO), 열량계(LECO AC350, LECO)를 사용하여 오일세일 원석의 연료 특성을 분석하였다. 오일세일에 포함된 무기물질의 특성을 분석하기 위하여 오일세일 회분을 왕수와 불산으로 용해시킨 후 ICP-OES 기기(Perkin-Elmer)를 사용하여 회분 내 무기 이온 농도를 측정하였다. 자기 부유 천칭(MSB, Rubotherm) 열중량분석기를 사용하여 0.1 g의 오일세일 시료를 10°C/min로 900°C까지 승온하며 무게 감량 특성을 조사하였다. 무산소 분위기를 유지하기 위하여 열분해 반응 동안 질소 가스를 60 ml/min의 속도로 공급하였다.

2.2. 오일세일 레토르팅 특성 분석

오일세일 레토르팅 특성 분석을 위하여 실험실 규모의 autoclave에서 Fischer assay를 수행하였다. Fischer assay는 세일오일 회수율을 예측하는데 이용하는 대표적인 열분해 방법으로(ASTM D 3904-80) 절차는 다음과 같다. 오일세일 시료 100 g을 반응기에 장입하고 전기 히터와 PID제어기를 이용하여 500°C까지 분당 10°C의 속도로 승온한 후, 40분간 온도를 유지하였다. 발생하는 비응축성 가스는 대기 중에 배출시키고 컨덴서에 응축되는 응축성 가스와 액상 생성물을 cold trap을 사용하여 집유하였다. 열분해 반응이 진행되는 동안 질소 가스를 분당 60 ml씩 공급하여 열분해 생성물이 원활히 이동할 수 있게 하였다. 이 과정을 통해서 얻은 전체 오일량을 Fischer assay yield라고 하며 오일세일 품질을 평가하는 주요 지표로 삼을 수 있다.

2.3. 세일오일 특성 분석

Fischer assay 레토르팅 과정에서 얻은 세일오일의 API 비중과 비점분포, 탄화수소 분포를 분석함으로써 대체 원유로서의 활용 가능성을 살펴보았다. 비중계(DMA 4500 Density Meter, Anton Parr)를 사용하여 세일오일의 15°C에서의 비중을 측정하고 이를 API 비중으로 환산하였다. API 비중 환산식은 다음과 같다.

$$API\ gravity = \frac{141.5}{SG} - 131.5$$

(SG: 15°C에서의 오일 비중) (1)

SIMDIS(Simulated Distillation, ASTM D 2887) 방법으로 비점분포를 분석하였고, GC/MS(HP6890/HP5973, Agilent)로 세일오일 내 유기화합물 그룹 분석을 수행하였다. GC/MS 분석 조건을 Table 1에 정리하였다. 유

황분 및 중금속 함량을 측정하여 후단의 석유정제 공정
에 미칠 수 있는 영향을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 오일세일 특성 분석

미국 및 러시아산 오일세일에 대한 공업분석 및 원소
분석 결과를 Table 2에 정리하였다. 공업분석 결과 두
시료의 휘발분은 각각 40.89%와 49.73%이었다. 수소/
탄소(H/C) 몰비는 각각 1.5와 1.39로 역청탄 등 석탄보
다 매우 높아 레토르팅에 의해서 대부분 액체 연료로
회수할 수 있으리라 판단된다. 러시아산 세일에는 질소
성분이 포함되어 있지 않은 반면 산소 성분이 높았고,
미국산 세일은 질소 성분이 상당량 포함되어 있음을 알

Table 1. Instrumental conditions of GC/MS

Column	Ultra-Alloy 5 Capillary column (Frontier Lab.)
Temperature program	40°C (2 min hold) to 280°C (10 min hold) at 8°C/min increasing
Injector temperature	280°C
Carrier gas	He
Mass scan range	50-550 amu

Table 2. Proximate and ultimate analysis of oil shales

		USGS (wt%)	Russia (wt%)
Proximate Analysis	Moisture	-	-
	Ash	58.80	47.98
	Volatile Matter	40.89	49.73
	Fixed Carbon	0.31	2.29
Ultimate Analysis	C	27.53	35.21
	H	3.43	4.08
	N	0.62	-
	O	9.17	12.03
	S	0.45	0.71

Table 3. Mineral compositions of oil shale ashes

	Components, wt%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Others
USGS	41.89	9.07	21.35	9.43	7.92	10.34
Russia	34.58	8.12	22.48	2.30	5.77	26.75

수 있다. 따라서 열분해를 통하여 세일오일을 회수할 경
우 미국산에는 질소와 산소가, 러시아산에는 산소가 함
유된 유기화합물이 회수될 것으로 추측되었다. 실제로
러시아 오일세일과 유사한 물성을 갖는 에스토니아
kukersite 오일세일의 경우 알킬 페놀류가 세일오일의
대부분을 차지하는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾ 유황분 함
량에 있어서는 러시아산이 높아 0.71%를 나타내었다.
미국 및 러시아산 오일세일에 대한 발열량 분석 결과를
보면, 각각 2,700 kcal/kg(미국산)과 3,700 kcal/kg(에스
토니아)으로 무연탄보다 낮기 때문에 직접 연소하여 활
용하는 것보다 액체 연료로 회수하는 것이 바람직할 것
으로 사료된다.

오일세일 내의 무기 산화물 함량을 분석한 결과
SiO₂와 CaO가 가장 많았고, 이 외 일부 Al₂O₃, MgO,
Fe₂O₃가 포함되어 있는 것으로 관찰되었다(Table 3). 최
근 오일세일 개발 과정에서 발생하는 무기 잔류물에 대
한 활용이 환경성 및 경제성을 충족시키기 위하여 주요
한 이슈가 되고 있는 바, 중국 등에서는 열분해 잔류물
을 벽돌로 제조하여 판매하고 있으며 에스토니아와 독
일에서는 시멘트 클링커로 활용하고 있다.^{5,7)}

3.2. 오일세일 레토르팅 특성

공업분석에서의 휘발분은 열분해되는 케로젠 외에 카
보네이트 분해로 인한 CO₂ 감소량도 포함할 수 있기
때문에 이 결과만으로는 오일 회수율을 예측하기 어렵
다. 따라서 오일세일 시료에 대한 열중량 분석(TGA)을
수행하여 오일세일 내 케로젠과 카보네이트의 열분해
패턴을 보다 자세히 조사하였다.

오일세일 시료의 열분해시 무게 감량 특성을 Fig. 1
에 나타내었다. 400°C 근처에서 무게 감량이 급격하게
일어나기 시작하여 500°C까지 진행됨을 알 수 있다.
500°C까지 미국산은 25% 정도가 감량되었고, 러시아산
은 50% 정도가 감량되었다. 700°C 근처에서 일부 무
게 감량이 다시 관찰되는데, 잔류 유기물이 분해된 것
이 아니라 세일 내의 CaCO₃가 분해되면서 CO₂가 빠
져나갔기 때문으로 판단된다.⁸⁾ 무기 원소 분석 결과를
토대로 CaCO₃ 분해로 인한 CO₂ 배출량을 다음과 같

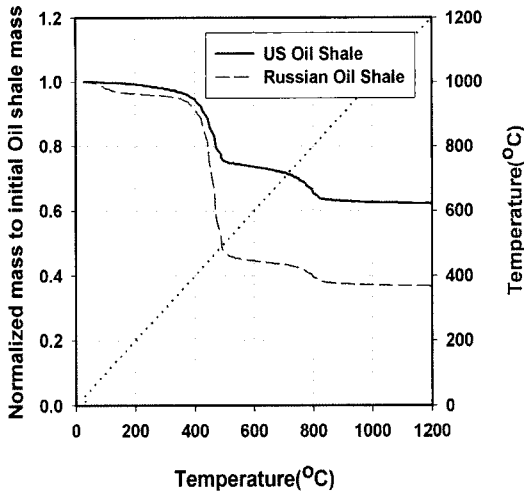


Fig. 1. TG curves for oil shales.

이 계산할 수 있다.

$$(CO_2)_{est} = (CaO)_{ash} \times ASH \times \frac{MW_{CO_2}}{MW_{CaO}} \quad (2)$$

위 식에서 $(CaO)_{ash}$ 는 회분 중의 CaO 함량을, ASH는 오일셰일 내 회분, MW_{CO_2} 와 MW_{CaO} 는 각각 CO_2 와 CaO의 분자량을 의미한다. 위 식을 사용하여 CO_2 배출량을 계산해 보면, 미국산은 9.86%, 러시아산은 8.47%로 TGA 그래프 상의 무게 감소량인 10.31%, 8.34%와 유사함을 확인할 수 있다. 현재 오일셰일 개발에서 가장 주요한 문제는 CO_2 처리에 관한 것인데, 비재래형 원유 자원의 특성상 개발 과정에서 에너지가 다량 투입되므로 CO_2 가 발생할 수밖에 없는 데다, 레토르팅 잔류 셰일에서 에너지를 회수하는 과정에서 $CaCO_3$ 분해에 의한 CO_2 발생이 이루어질 수 있으므로 이에 대한 해결 방안이 공정 설계 시 고려되어야 할 것으로 사료된다.

각 샘플에 대한 Fischer assay 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fischer assay 레토르트 결과, 미국산 오일셰일이 12.7%의 수율을 나타낸 반면, 러시아산은 18.5%의 수율을 나타내었다. 휘발분 함량을 기준으로 하였을 때 미국산은 전체 휘발분 중 30.8%가, 러시아산은 35.6%가 액체 연료로 전환되었다. 레토르팅 잔류물은 미국산이 72.5%, 러시아산이 64%로 물질수지를 세워보면 가스발생량과 셰일오일 회수량이 비슷함을 알 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 두 시료 모두 400°C부터 셰일오일이 배출되기 시작하였고, 이는 TGA 결과와 일치하는 결과이다. 반응은 셰일오일이 배출된 시점에서 20분만

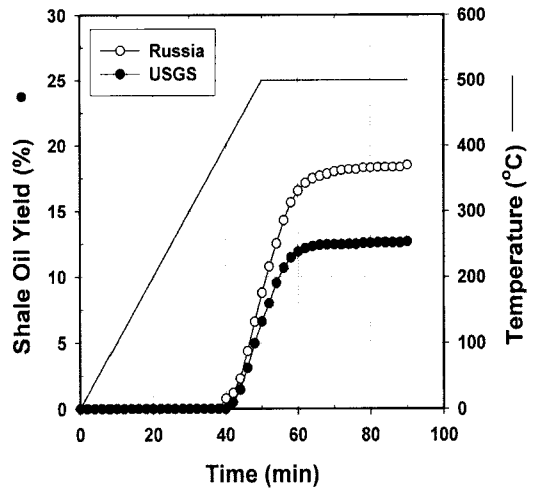


Fig. 2. Fischer assay of oil shales.

에 거의 종료되었다.

3.3. 셰일오일 특성 분석

회수된 셰일오일의 비중은 미국산은 0.8967, 러시아산은 0.9281로 이를 API 비중으로 환산하면 각각 26.3과 21.0이고 미국산 셰일오일이 보다 경질유임을 알 수 있다. 통상적으로 경질 원유의 API 비중이 35정도임을 감안하면 기존 정유시설에 투입하기 위해서는 코킹 등의 업그레이딩 과정이 필요할 것으로 사료된다. SIMDIS 분석 결과, 셰일오일들은 중동산 원유보다 비중이 높았으며 증류 공정에서의 분획들로 분류해 보면 (Fig. 3), 납사(naphtha) 성분(bp < 200°C)이 적은 대신 residue 함량(bp > 538°C) 역시 적은 것으로 나타났다. 산지별로 비교하였을 때 러시아산 셰일오일은 Gas Oil 분획(275°C < bp < 325°C)이 적고, Heavy Gas Oil(325°C < bp < 400°C)과 Vacuum Gas Oil(400°C < bp < 538°C)의 비율이 높아 중질유분이 더 많은 것으로 조사되었다.

GC/MS를 사용하여 셰일오일에 대한 정성분석을 수행하였다. Fig. 4에 나타난 GC/MS 크로마토그램에서 알 수 있듯이 미국산 셰일오일은 파라핀 피크가 뚜렷하게 나타나나 러시아산 셰일오일은 상대적으로 파라핀 피크가 낮음을 알 수 있다. 각 피크들에 대한 분석 결과, 미국산 셰일오일에는 pentane(C_5)부터 heneicosane(C_{21})까지의 직쇄형 알칸이 주로 존재하였으며 이 외에도 olefin과 cyclic paraffin, aromatic 등의 탄화수소들이 포함되어 있는 반면 러시아산 셰일오일에는 주로 알킬 페놀류의 heteroatom-containing 유기화합물이 다수

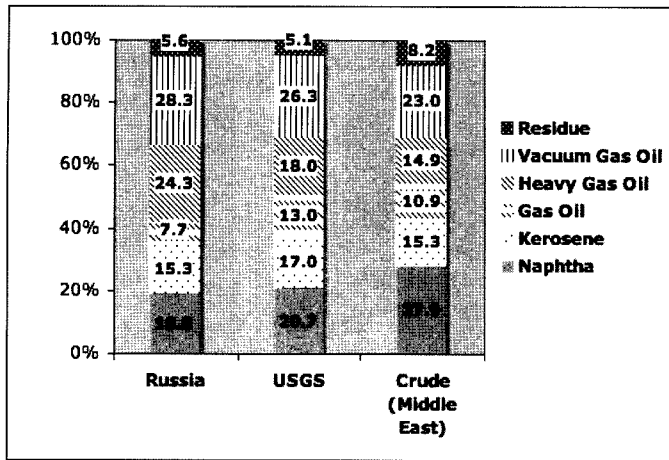


Fig. 3. Boiling point distribution of shale oils.

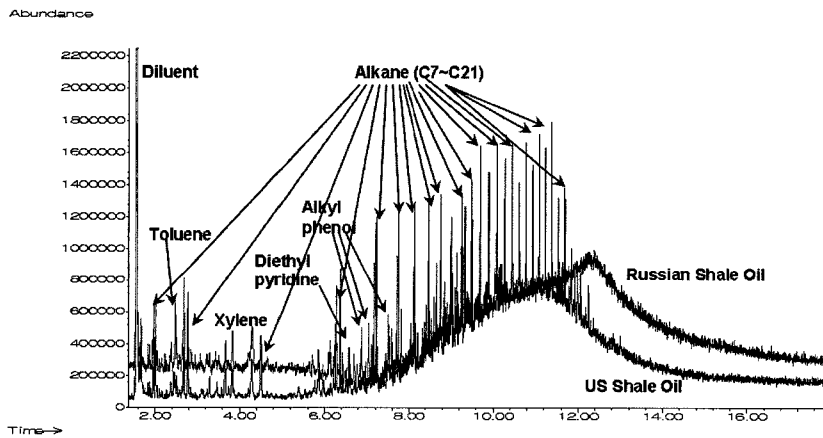


Fig. 4. GC/MS chromatograms of shale oils.

Table 4. Characteristics of shale oils

		Heating Value (kcal/kg)	C/H ratio (w/w)	Sulfur (wt%)	Heavy Metal (ppm)	
					V	Ni
Shale Oil	USGS	10,218	7.30	0.70	ND	1.1
	Russia	9,700	6.76	0.62	ND	ND
Middle East Crude Oil		10,690	6.59	2.01	14	6.0

존재함을 알 수 있었다. 따라서 미국산 오일셰일의 경우 비교적 간단한 업그레이딩만으로 대체 원유로 생산할 수 있으나, 러시아산 셰일오일은 원유보다는 선박용이나 가열로 연료로 활용하거나 별도의 불순물 제거 공정이 필요할 것으로 생각된다.

셰일오일의 원소분석 결과를 Table 4에 정리하였다.

셰일오일은 유황분이 중동산 원유보다 낮아 저유황유로 활용 가능하며 정유 공정에서 촉매독으로 작용하는 바나듐과 니켈의 함량이 극히 미량인 것으로 조사되었다. 이는 레토르팅 과정에서 중금속이 오일에 포함되지 않고 잔류물에 남기 때문이다.

4. 결 론

미국 및 러시아산 오일셰일에 대한 기초 조사 및 레토르팅 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 오일셰일은 석탄에 비하여 회재가 많은 대신 수소/탄소비가 높아 레토르팅을 통하여 액체 연료로 회수할 수 있다.
2. 열중량 분석 결과, 미국 및 러시아산 오일셰일은 두 단계의 열분해 과정을 거치는데, 첫번째 단계에서는 셰일오일 등의 유기 화합물이 발생하며, 두번째 단계에서는 CaCO₃ 분해로 CO₂가 발생하는 것으로 판단된다.
3. 셰일오일들은 중동산 원유보다 비중이 낮고 비점이 높아 정유시설에 투입하기 위해서는 별도의 업그레이딩 과정이 필요할 것으로 판단된다. 반면, 유황분 함량이 낮고 중금속 함량이 작은 장점을 가지고 있다.
4. GC/MS 분석 결과, 미국산 셰일오일에는 직쇄형 탄화수소가 우세하나, 러시아산 셰일오일에는 페놀류 유기화합물이 주로 존재하였다. 따라서 산지에 맞는 후속 업그레이딩 공정이 설계되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 기본사업과 한국석유공사의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 에너지경제연구원 에너지 연별 통계 자료 : <http://www.keei.re.kr>
2. Bartis, J. T., LaTourrette, T., Dixon, L., Peterson, D. J., and Cecchine, G., 2005 : *Oil shale development in the United States. Prospects and policy issues*, Prepared for the National Energy Technology Laboratory of the U.S. Department of Energy by the Rand Corporation.
3. Johnson, H. R., Crawford, P. M., and Bunger, J. W., 2004 : *Strategic significance of America's oil shale resource. Vol. I: Assessment of strategic issues*, US Department of Energy, contract DE-AC01-03FE67758.
4. Dyni, J. R., 2005 : *Geology and resources of some world oil-shale deposits*, USGS Scientific Investigations Report 2005-5294.
5. European Academies Science Advisory Council, 2007 : *A study on the EU oil shale industry - viewed in the light of the Estonian experience*, EASAC report
6. Koel, M. and Bunger, J., 2005 : *Overview of program on U-Estonian science and technology cooperation on oil shale research and utilization (strategic importance of oil shale studies for Estonia and USA)*, Oil Shale, 22(1), pp 65-79.
7. Qian, J., Wang, J. and Li, S., 2003: *Oil shale development in China*, Oil Shale, 20(3), pp. 356-359.
8. Williams, P. T. and Ahmad, N., 2000: *Investigation of oil-shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis*, Appl. Energy, 66, pp. 113-133.

羅 正 杰

- 현재 한국에너지기술연구원 기후변화기술연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제16권 2호 참조

丁 守 鉉

- 현재 한국에너지기술연구원 기후변화기술연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제16권 2호 참조