

접촉식 가수열분해 반응에 의한 감압잔사유의 점도 강하에 대한 연구

고진영 · 박승규[†]

호서대학교 화학공학과

(2018년 5월 25일 접수, 2018년 6월 21일 심사, 2018년 6월 22일 채택)

Viscosity Reduction by Catalytic Aquathermolysis Reaction of Vacuum Residues

Jin Young Ko and Seung-Kyu Park[†]

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Asan 31499, Republic of Korea

(Received May 25, 2018; Revised June 21, 2018; Accepted June 22, 2018)

초 록

본 연구에서는 접촉식 가수열분해 반응을 이용하여 원유를 감압증류한 후 생산되는 고점도의 감압잔사유(VR)의 개질 반응을 실시하였다. 감압잔사유는 30 bar, 300 °C 이상에서 24 h 동안 수증기(steam)와 반응하면, 구성성분 중에서 레진류와 아스팔텐류가 감소하고, 포화탄화수소류(saturates)나 방향족탄화수소류(aromatics)가 증가하는 경향을 보였다. 이때 스티프 양이 적은 경우에는 가수열분해 반응 후 아스팔텐 함량이 증가되는 역반응 효과도 관측되었다. 수소공여체인 데칼린을 사용하며 메탈옥사이드-제올라이트계 촉매를 사용하는 접촉식 가수열분해 반응 결과 레진과 아스팔텐류가 10% 정도 줄고 방향족 탄화수소류가 10% 증가하면서 점도 감소효과도 70% 정도로 우수하였다. GC-Mass spectroscopy를 이용하여 촉매 사용 시 가수열분해 반응 결과 분자량이 적은 물질로의 분해효과가 우수함을 확인할 수 있었다.

Abstract

In this study, the reforming reaction of vacuum residues (VR), high viscosity oil residues produced from vacuum distillation process of petroleum oil, was carried out using catalytic aquathermolysis reaction. VR showed a prone to decrease the amount of resins and asphaltenes in the constituents, and to increase saturates and aromatics when reacting with steam at 30 bar and above 300 °C for 24 h. When the amount of steam is not enough at this reaction, the asphaltene content in the products was rather increased after the reaction. As a result of the catalytic aquathermolysis using the metal oxide-zeolite catalyst with the decaline as a hydrogen donor, a 10% decrease in resin and asphaltene as well as a 10% increase in the aromatic hydrocarbon were observed. Consequently, the viscosity of VR decreased by 70% after the reaction. GC-Mass spectroscopy showed that the aquathermolysis of VR resulted in the decomposition of the resins and asphaltens into a low molecular weight material.

Keywords: catalytic aquathermolysis, viscosity, SARA, hydrogen donors, vacuum residue

1. 서 론

감압잔사유(vacuum residues, VR)는 원유를 상압증류한 후 남게 된 상압잔사유를 추가로 감압증류하여 감압가스오일(vacuum gas oil, VGO)을 분리하고 나면 얻어지는 고점도의 오일 잔유물로 레진이나 아스팔텐과 같이 탄소수가 60 이상이 되는 분자량이 큰 화합물의 함량이 높아, 점도와 끓는점이 높은 중질유와 물리화학적 성질이 비슷하고 니켈, 바나듐과 같은 전이금속과 황의 함량이 높다[1-6]. 일반적인 중질유(heavy oil)는 100 cP 이상의 고점도와 930 kg/m³ 이상의 고밀도 화합물이다. 초중질유(extra heavy oil) 혹은 역청이라 하는 비투멘(bitumen)은 100,000 cP 이상의 고점도로 1,000 kg/m³ 이상의 고밀도이다. 매장량이 1.7조 배럴 정도로 알려진 서부캐나다 침전층

(Western Canada Sedimentary Basin)의 중질유와 비투멘 혼합물은 점도가 1,000,000 cP 이상의 초고점도인 것으로 보고되고 있다[2,5-8]. 국내에서 생산되고 있는 VR의 점도와 밀도는 중질유와 초중질유의 중간 정도인 것으로 측정되었다[2-6].

Aquathermolysis 공정은 고온 고압에서 수증기를 가해 고점도의 중질유나 초중질유를 개질하는 가수열분해(hydrous pyrolysis) 공정을 말한다[7,8]. 이 공정은 뜨거운 수증기로 중질유분을 화학적 변화시키는 개질공정으로 반응온도가 300 °C 이하이므로 800 °C 이상의 고온에서 진행되는 열분해(thermal cracking) 공정에 비해서 덜 파괴적으로 점도를 낮출 수 있다는 장점이 있다[7,8]. 비투멘이나 중질 유분은 고점성으로 인해 이송하기도 어려워 가수열분해 반응에 의해 점도 물성의 변화와 반응 메커니즘에 많은 연구결과가 집중되어 있다[3-8]. 오일샌드나 중질 유분에는 아스팔텐 성분들이 과량 함유되어 있어 고점도로 유동성이 나쁜 것으로 알려져 있다. 가수열분해 반응은 다량의 아스팔텐 성분을 분해시켜 점성을 낮추고 결과적으로 흐름성을 개선하게 만든다. 1980년대 초반 Hyne 등에 의해 소개된 이 방법은 중질유의 개질 공정으로 많은 주목을 받고 있다[9-11]. 주로 초창기에는

[†] Corresponding Author: Hoseo University,
Department of Chemical Engineering, Asan 31499, Republic of Korea
Tel: +82-41-540-9686 e-mail: skpark@hoseo.edu

고압반응기 속에서 200-300 °C의 반응 조건에서 일정량의 수증기를 첨가하고 장시간 반응시키는 회분식 공정형(batch process) 실험이 진행되었다. Hyne 등은 240 °C에서 중질유와 물을 고압반응기나 석영관 반응기(quartz tube reactor)에서 반응시킬 때 메탄을 비롯한 탄화수소류와 H₂S, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 등의 생성되는 것을 확인하였다. 또 다른 일부 연구결과에 따르면 아스팔텐 성분 결합의 분해로 S, N, O 라디칼 물질이 만들어지고, 이들을 중심으로 고분자 반응이 일어나 고분자의 거대분자가 만들어질 수 있다는 보고도 있다[8-12].

이 반응에 적절한 촉매가 첨가되면 가수분해와 탈산소, 탈황, 탈질소가 동시에 진행되어 중질유 속의 O, S 및 N 유도체들이 제거되는 비가역적 반응이 발생되고, 수소첨가반응(접촉식 수소첨가반응)이 진행되어 올레핀계 탄화수소들이 파라핀계 탄화수소로 전환될 수 있다[11-14].

접촉식 가수열분해 반응에서 촉매의 종류에 따른 역할은 크게 세 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째는 aliphatic-sulfur 결합에 접촉식 가수분해반응을 일으켜 황화수소가스를 발생하고 분자량이 줄어든 탄화수소로 분해시키는 역할이다. 이때 사용된 촉매로는 니켈이나 철이 함유된 메탈옥사이드가 있는데, 레진이나 아스팔텐에 포함되어 있는 산소, 황, 질소 부위에 접촉식 가수열분해반응을 진행해서 결과적으로 산소, 암모니아, 수소 화합물, 일산화탄소 및 이산화탄소와 같은 가스를 부생한다. 이때 촉매의 역할은 금속 촉매 작용점에서 고분자 반응, S화합물의 산화, 포화나 불포화 고리화합물의 개환반응을 하게 하는 것이다. 레진과 아스팔텐 부분이 반응하여 알칸이나 올레핀 화합물을 만들어 내거나[15], 포화 또는 불포화 탄화수소 체인(chain)의 열분해가 일어나거나 이성질화가 일어나[8,16], 결과적으로 점도를 저하한다는 결과를 얻었다[8,15,16]. 촉매의 두 번째 종류 및 역할은 산성 제올라이트, 헤테로폴리산(heteropoly acids) 또는 그 염 화합물은 알루미늄, 실리카 또는 티타니아와 같은 비활성 전이금속 지지체에 고정시켜 사용하는 경우, 열전달을 촉진하고 증기의 효과를 극대화하였다. 접촉식 가수열분해 반응 동안 H⁺를 만들어 레진이나 아스팔텐을 공격해 분열, 분열, 고리화 반응을 진행시킨다. 그 결과 분자량이 적은 방향족이나 지방족 탄화수소가 과량 만들어진다[8]. 탄화수소-황결합 화합물에 촉매가 작용하여 C-S결합을 해제하여 포화탄화수소 생성량이 증가하고 H₂S가스가 부생된다. 이 과정에서 C-N 결합의 해제와 재결합 반응, 그리고 고리형 탄화수소와 브리징 화합물에서 C-O 또는 C-C의 열분해가 진행되었다. 메커니즘적으로 보면 열분해, 고리화, 개환 반응, 탈황 반응, 탈질 반응, 탈산소 반응이 포함되며, 이 과정에서 수소제공 물질(hydrogen donor)은 수소첨가 반응을 촉진하고 있다고 보고되고 있다[8-12]. 촉매의 세 번째 종류 및 역할은 Keggin 구조체, 천연 제올라이트, 층상세라믹 구조체 처럼 자체 산 촉매를 제공하거나 촉매점을 함유하는 경우에 해당된다. 이 경우에서도 접촉식 가수열분해 반응이 진행되면 C-C의 열분해에 의한 포화탄화수소류(saturates)의 증가나 방향족화합물(aromatics)의 증가, C-O 결합 분해에 따른 방향족알콜이나 카르복시산의 증가를 확인할 수 있다[8-15]. Wen 등은 'H₄SiW₁₂O₄₀' 촉매 사용 시 240 °C, 36 h 반응 후, 중국 승리 유정(Shenglie reservoir) 중질유의 점도를 73% 감소시킬 수 있었다고 보고하였다. 또 C₁₉₋₃₀에서 C₁₂₋₁₆까지 탄화수소 사슬 길이의 감소가 관찰하였다고 보고하고 있으며, C₁₀ 미만인 유기산과 알콜과 같은 더 가벼운 탄화수소로도 분해되었음을 보고하고 있다[8,16]. 메커니즘은 C-C결합의 갈라짐과 더 풍부한 포화제와 낮은 점성의 아로마틱을 가진 새로운 반응 제품의 생성을 포함했다. 레진류와 아스팔텐류의 복잡한 C-O결합은 촉매의 활성점 부분에 의해 공격을 받을 수 있으며, 반응 후 생성물의 보성과 순 점도 감소는 중질유와 촉매의 초기 조성에 크

게 의존한다. 활성산점이 많은 헤테로폴리산(heteropoly acids) 촉매는 고점도의 초중질유 접촉식 가수열분해 반응에는 매우 적절한 촉매체이나 수분에 의한 안정성을 유지하거나 재생성이 유리한지 확인해야 한다. 천연제올라이트(heulandite와 clinoptilolite)에 의한 접촉식 가수열분해 반응도 비투멘의 점도 감소에 매우 효과적이었고 또한 뛰어난 흡착 특성으로 인해 Ni, V, S, N 화합물의 제거효과가 탁월하였다[14-18].

Ovalles 등은 수소를 내어 놓을 수 있는 물질(hydrogen donor)을 사용하면 라디칼 형성이 늘어나면서 가수열분해가 촉진된다고 주장하고 있다[19-22]. 접촉식 가수열분해 반응에서 이러한 물질들은 유기산 또는 기능성 고리형 탄화수소와 같은 용매로서 반응의 일부 단계에서 수소를 내어 놓게 된다. Ovalles는 베네수엘라의 Hamaca 중질유를 업그레이드하기 위해 테트라린(tetralin)을 사용하였을 때 디하이드로 나프탈렌을 형성시켰고 결과적으로 나프탈렌을 형성하는 것을 보고하였다[18-22]. Liu는 80%의 Liahoe 중유에 스팀을 넣고 24 h 동안 수소 공여제 효과 실험을 위해 다양한 농도의 개미산으로 280 °C에서 가수열분해 반응을 수행했다[21]. 개미산에 의해 제공된 수소는 매우 강력하게 반응에 관여하여 큰 분자량의 방향족 고리 화합물을 빠르게 작은 화합물로 분해시키는 것을 FT IR 분석으로 확인하였고 이를 토대로 수소 공격에 의한 탈카르복실화 메커니즘을 추론하였다. 이 과정에서 촉매 물질과 수소 공여제 사이의 상승작용으로 인해 촉매 입자 표면에서 수소 공여제가 일차로 분해되고 생성된 수소의 연속적인 첨가 반응이 진행되었다. 이 과정에서 C-C 결합 열분해, 방향족화합물의 고리 개방과 결합 파괴, 그리고 C-O, C-S 및 C-N 결합의 분열반응으로 점도 감소가 일어나고, 가벼운 화합물의 농도 증가 및 무거운 레진과 아스팔텐 양의 현저한 감소가 수반되었다[18-22].

감압잔사유(VR)는 중질유나 초중질유와 유사한 물리화학적 물성을 지니고 있으나 이 물질들에 대한 접촉식 가수열분해 반응에 대한 연구 결과는 매우 제한적으로 보고되고 있다. 중질유나 잔사유를 개질하는 과정에서 수소를 내어 놓을 수 있는 물질(hydrogen donor)을 사용하면 진행하는 접촉식 가수열분해(catalytic aquathermolysis) 반응은 첫째, 방향족화합물이나 불포화탄화수소 물질에 수소를 부가시키고 코크 형성이 감소되고, 둘째, 바나듐이나 니켈과 같은 중금속을 제거하거나, 셋째, 황, 질소, 산소를 제거하는 결과를 진행됨으로써 궁극적으로는 점도가 낮아져 유동성이 좋아지는 것으로 요약할 수 있다 [3-8,23]. 본 연구에서는 세계적으로 초중질유나 중질유의 개질에 널리 활용되는 접촉식 가수열분해 반응을 감압잔사유(VR)의 개질에 활용하여 보았고, 이를 위해 고체 촉매와 수소 공여제를 선정하고 고온 고압에서 반응을 실시하여 점성의 변화를 확인하고 생성물의 SARA 분석을 통해 반응의 정도를 이해하여 보았다.

2. 실험

2.1. 반응기

본 실험에 사용된 고압 반응기는 UTO Engineering Co. (Korea)에서 제작한 NOVA series SP540 장비를 사용하였다. 최대압력은 80 bar, 최대온도는 500 °C에 견딜 수 있도록 제작하였고, 일정 반응온도까지 시료의 온도를 증가시킨 후 preheater에서 예열되어 생성된 스팀(steam)을 반응기 내부에 투입하면 압력이 증가되었고 24, 48 h 및 72 h 동안 그 압력을 유지시키며 접촉식 가수열분해 반응을 실시하였다.

2.2. 원료

본 실험에 사용된 감압잔사유(vacuum residue, VR, SK Energy)는

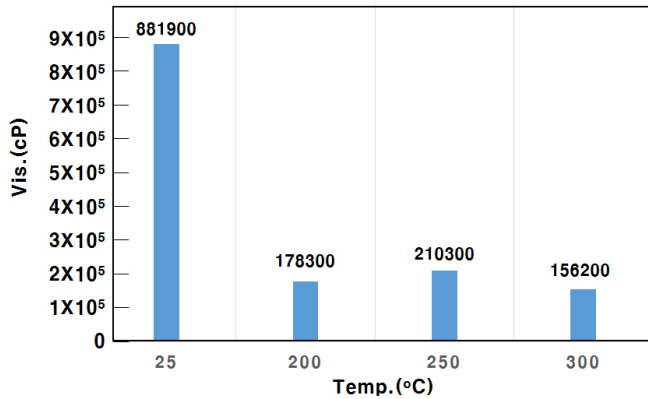


Figure 1. Viscosity reduction as changing of reaction temperature.

탄소(84.6%), 수소(10%), 질소(0.4%) 및 황(5.4%)으로 구성되어 있었다. 석유 화합물의 분석에 주로 사용되고 있는 SARA 분석은 포화탄화수소류(saturates, 주로 비극성 물질로 직쇄, 사슬 또는 고리형의 파라핀계 탄화수소를 많이 함유하고 있는 부분), 방향족탄화수소류(aromatics, 한 개 또는 그 이상의 방향족 화합물을 함유하는 물질로 약하게 극성을 지닌 물질), 레진(resins, 헵타이나 펜타에 혼합될 정도의 극성을 띠는 고분자량의 물질), 그리고 아스팔텐(asphaltene, 과량의 헵타이나 펜타에 전혀 녹지 않는 비극성형 고분자 물질)의 함량 분석법을 말한다. 본 연구에 사용된 VR의 SARA 분석(전개조건: 1차 핵산 10 cm, 2차 톨루엔 6 cm, 3차 디클로로메탄(DCM)/메탄올(95.8%/4.2%) 2.5 cm) 결과 포화탄화수소류(saturates)가 7.3%, 방향족탄화수소류(aromatics) 43.7%, 레진류(resins) 25.6% 및 아스팔텐류(asphaltenes) 23.5%로 구성되어 있었다[3].

2.3. 수소 제공 물질(hydrogen donor) 및 촉매(catalyst)

본 실험에 사용된 수소 제공 물질(수소공여제)로는 톨루엔, 테트라린(1,2,3,4-tetra hydronaphthalene), 데칼린(decacyhydronaphthalene), dichloromethane/methanol 혼합용매 등을 사용하였고, 촉매는 KIT-6 mesoporous silica (ACL Materials LLC), iron nickel oxide (Sigma Aldrich, Fe₂O₃/NiO, < 50 nm, 98% 이상), iron oxide nanopowder in zeolite (Sigma Aldrich, Fe₂O₃ nanopowder : zeolite = 1 : 3)를 사용하였다.

2.4. 점도 측정

Aquathermolysis 반응 진행 전·후의 점도는 Brookfield 점도계(Brookfield, DV2T Model, Spindle HB7)를 사용하여 60 °C 항온 조건에서 실시하였다.

2.5. Aquathermolysis 반응

가수열분해 반응에서의 반응온도 변화에 따른 영향을 분석하기 위하여 반응기 내부에 VR 100 g을 넣은 후 steam 10 g을 넣고 질소를 채워 최종압력을 30 bar 유지시키며 반응온도를 200, 250, 300 °C로 변화시키면서 24 h 동안 가수열분해 반응을 실시하였다. 또 steam의 양을 증가시키며 가수열분해 반응을 300 °C에서 24 h 동안 진행하여 보았다. 반응기에 VR 100 g을 넣고 스팀(steam)을 300, 440 g 및 600 g 각각 투입하였는데 반응기 내부압은 40 bar 이상으로 상승되었다. 스팀(steam)의 함량을 300%로 고정시킨 후 반응 시간을 24, 48 h 및 72 h로 증가시켜 보았다. 수소를 제공할 수 있는 물질들의 효과를 측정하기 위하여 톨루엔, 테트라린, 데칼린, DCM/메탄올을 실험하였고,

Changing of reaction temp. at VR(10)/steam(1)

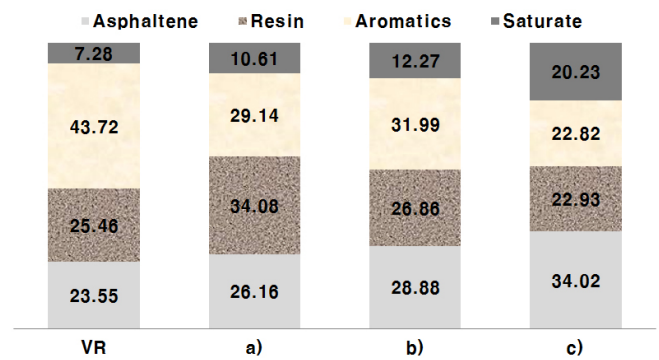


Figure 2. SARA analysis as changing of reaction temperature at 30 bar, VR (10 wt%)/steam (10 wt%) condition: (a) 200 °C, (b) 250 °C, and (c) 300 °C.

촉매 적용시의 효과를 실험하였다. 반응조건으로 VR 100 g 기준에서 steam 50 g, 데칼린 10 g, 촉매 0.1 g을 적용하였고 300 °C에서 30 bar 이상을 유지하며 24 h 반응하였고, 반응 전·후의 VR의 점도 변화와 SARA 분석을 실시하였다.

2.6. Gas Chromatograph-Mass Spectroscopy 분석

가수열분해 반응 및 접촉식 가수열분해 반응 생성물에 대한 gas chromatograph-mass spectroscopy (GC-MS) 분석을 실시하였다. VR 100 g 기준에서 steam 50 g, 데칼린 10 g, 촉매 0.1 g을 적용하였고 300 °C에서 30 bar 이상을 유지하며 24 h 반응하였고, 촉매를 사용하는 경우와 사용하지 않는 경우 반응 후 반응기 내부에 생성된 기체상을 테트라백으로 포집하여 GC-MS 분석을 실시하였다. 이때 촉매로는 iron oxide nanopowder in zeolite (Sigma Aldrich, Fe₂O₃ nanopowder : zeolite = 1 : 3)를 사용하였다. Standard Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GCMS-2100-Ultra, Shimadzu)에 Rx-Sh-5ms 컬럼을 사용하여 분석을 실시하였다. 오븐 온도는 50 °C (30 min) → 50~250 °C (10 °C/min) → 250 °C (7 min)로 하고 이온소스 온도는 280 °C, 인터페이스 온도는 260 °C이었다.

3. 결과 및 고찰

우리는 스팀의 함량변화에 따른 가수열분해 반응의 결과는 스팀의 함량이 VR 대비 3배 중량으로 투입하였을 때까지는 방향족탄화수소류(aromatics)의 함량이 증가하였고 스팀(steam) 함량이 너무 높으면 포화탄화수소류(saturates)의 함량이 증가되는 경향을 보였음을 보고한 바 있다[3]. 스팀 함량이 높은 경우 레진함량이 줄고 포화탄화수소류의 함량이 과량 증가하는 경향을 보였다[3]. 일차적으로 VR 100 g을 넣은 후 steam 10 g을 넣고 질소를 채워 최종압력을 30 bar 유지시키며 반응온도를 200, 250, 300 °C로 변화시키면서 24 h 동안 가수열분해 반응을 실시해 본 결과 200 °C 이상에서는 모두 점도는 75~85% 정도로 감소되었다(Figure 1). SARA 분석 결과에 따르면 300 °C에서의 가수열분해 반응 결과 방향족탄화수소(aromatics) 함량이 급격히 줄고 포화탄화수소(saturates) 함량이 13% 이상 급격히 증가되었다(Figure 2). 그러나 동시에 아스팔텐 함량도 10% 정도 증가되는 현상도 함께 관측되었다. 단순 steam에 의한 가수열분해 반응은 steam 함량이 충분하지 않으면 오히려 가수분해 후 고온고압에서의 촉매반응

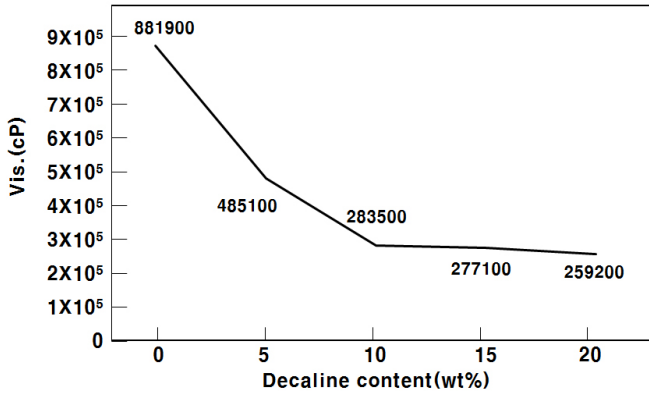


Figure 3. Viscosity reduction as changing of decaline content.

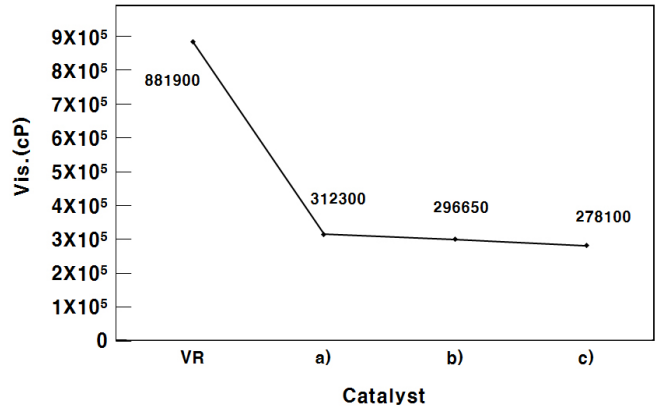


Figure 5. Viscosity reduction as changing of catalyst: (a) KIT-6, (b) Fe₂O₃/NiO (1/1), and (c) Fe₂O₃/zeolite (1/3).

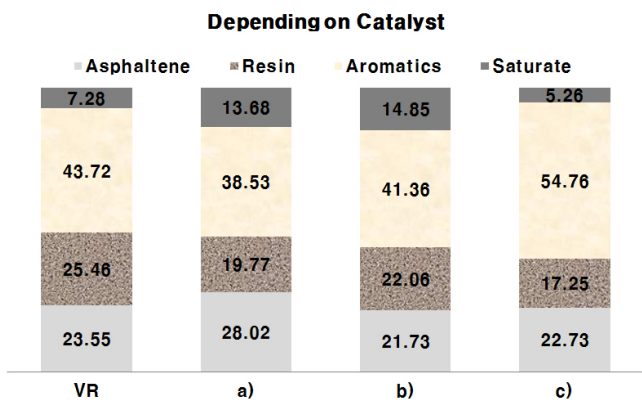


Figure 4. SARA analysis as changing of catalyst at 30 bar, VR (100 g)/steam (600 g) condition: (a) KIT-6, (b) Fe₂O₃/NiO (1/1), and (c) Fe₂O₃/zeolite (1/3).

또는 고분자화 역반응의 진행을 촉발하는 것으로 해석되어진다. 반대로 스팀 반응량을 VR의 3배에서 6배로 과량 반응시키는 경우 아스팔텐량은 큰 변화 없으나, 레진류의 감소만큼 포화탄화수소(saturates) 함량의 증가가 급증하여 VR의 점도가 70% 정도 감소하는 차이가 있었다[3]. 이는 레진에 대한 가수분해량이 많이 늘었음을 의미한다고 해석된다. 스팀의 함량이 VR 대비 3배 증량으로 투입하였을 때까지는 방향족탄화수소류(aromatics)의 함량이 증가하였고 스팀(steam) 함량이 너무 높으면 포화탄화수소류(saturates)의 함량이 증가되는 경향을 보였다[3].

Aquathermolysis 반응에서 수소 공여제를 첨가시키면 중질유분에 가수열분해에 수소첨가 반응이 복합적으로 촉진되어 포화탄화수소류(saturates)나 방향족탄화수소류(aromatics)의 함량이 증가하는 경향이 있다. 본 연구에서는 수소를 제공할 수 있는 물질(hydrogen donors)로 톨루엔(toluene), 테트라린(tetralin), 데칼린(decalin), 디클로로메탄(dichloromethane, DMC) 및 메탄올(methanol) 등을 VR에 첨가하여 가수열분해 반응을 진행하였다[3]. VR 100 g에 스팀 300 g을 투입하여 300 °C, 40 bar 조건에서 24 h 동안의 가수열분해 반응에 데칼린(decalin)을 10 wt% 첨가한 경우 레진과 아스팔텐이 15% 이상 감소하고 방향족탄화수소류(aromatics)가 약 20% 정도 상승하는 개질이 진행되었다. 수소 제공 물질들에 따른 차이는 크게 느껴지지 않을 수 있으나, 사용하지 않는 경우 아스팔텐이 증가되는 경향이 있지만, 사용하는 경우 가수열분해 반응 후 레진류와 아스팔텐류가 훨씬 더 많

이 감소함을 확인할 수 있다. Chuan 등은 SARA 분리 물질들의 평균 분자량을 측정된 결과 무촉매 가수열분해 반응 후 오히려 아스팔텐류의 평균분자량이 20% 정도 증가하는 경우를 보고하였는데[12], 본 연구에서는 수소 제공물질을 사용하지 않고 스팀량마저 충분치 않은 경우 아스팔텐량이 증가할 수 있음을 보여준다. 또 레진류와 아스팔텐류를 더 분해하기 위해 스팀의 양을 300% 이상 사용하여야 하였는데, 수소 제공물질을 VR 대비 약 10% 정도 넣어주는 경우 약 65% 이상의 점도 감소가 관측되고 최대치에 도달하게 되었고(Figure 3), 스팀의 양을 300%에서 50%로 줄여도 동일하게 레진류와 아스팔텐류가 분해되며 점도가 감소되는 효과를 볼 수 있었다. 수소 제공 물질들 중에서 데칼린(decalin)을 사용하는 경우 아스팔텐 함량이 가수열분해 반응 후 가장 많이 감소하는 것으로 나타났다[3-5].

무기질이나 고체산 촉매에 의한 가수열분해에 의해 중질유의 점도가 낮아져 이송이 쉬워졌다는 많은 연구결과들이 보고되고 있다 [3,12-18]. 촉매의 활성은 산도(acidity), 입자크기(particle size), 기공크기(pore size), 심지어 촉매의 모양이나 안정성까지 영향을 줄 수 있다 [3,12-18]. 본 연구에서는 기공크기가 8-10 nm의 메조기공 구조체 실리카 화합물인 KIT-6, 입자크기가 50 nm 정도의 전이금속 옥사이드 화합물로 Fe₂O₃ · NiO, 전이금속이 함침된 마이크로기공의 제올라이트 촉매 세 종류에 대한 VR의 가수열분해 반응을 실시하였다(Figure 4). KIT-6 메조기공체 촉매를 사용하여 스팀량을 과량 투입한 후 접촉식 가수열분해 반응을 실시한 결과 포화탄화수소류(saturates)의 함량이 증가하였고 점도도 65% 정도 감소하였다. 이 경우 아스팔텐 함량도 5% 정도 증가하여 상대적으로 점도감소 효과가 적은 것으로 보인다. 50 nm 크기의 금속산화물 촉매를 사용하는 경우에는 방향족 탄화수소류, 레진류, 아스팔텐류가 골고루 줄어들고 포화탄화수소류(saturates)의 함량이 증가하는 경향을 보였고 이와 유사한 결과로 Ziang 등은 중국 라오허 유전의 중질유를 산화철 촉매와 테트라린 수소공여제를 사용하여 가수열분해한 결과 90%의 점도 감소효과가 있었다고 보고한 바 있다[4,24]. 본 연구에서는 촉매로 iron oxide nanopowder in zeolite (Sigma Aldrich, Fe₂O₃ nanopowder : zeolite = 1 : 3)를 사용하고 테트라린보다 다소 우수한 결과를 보였던 데칼린을 수소공여제를 사용하여 VR에 대한 가수열분해를 실시하였다. Figure 6는 VR 100 g에 스팀 50 g을 투입하고 데칼린을 10% 투입한 후 300 °C, 30 bar의 압력 조건에서 24 h 가수열분해 반응시키고, 반응이 종결된 반응기 내부의 기체상을 테그라백 가스포집기로 포집한 후 GC-MS spectroscopy로 분석한 결과를 보여준다. GC-MS 분석 결과 retention time 10 min에

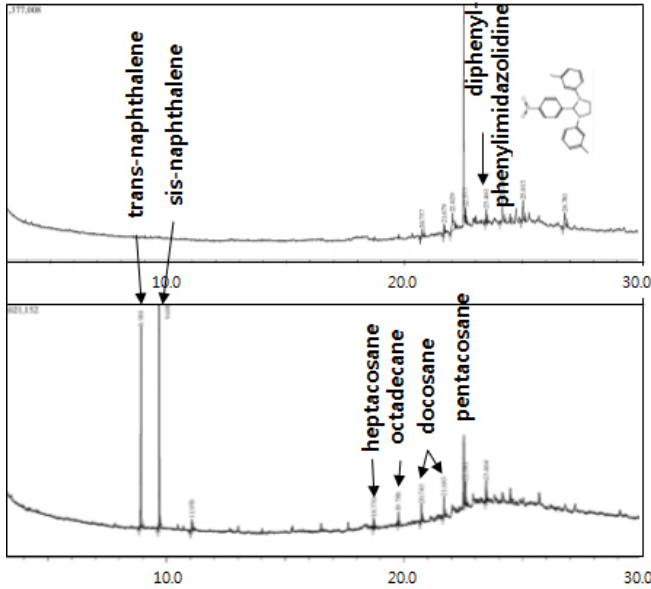


Figure 6. GC spectrum of gaseous phase production after (a) non-catalytic and (b) catalytic aquathermolysis.

서 30 min 사이의 화합물이 다량 검출되었는데 무촉매 가수열분해 반응에서 pentacosane, heptacosane과 같은 포화탄화수소류(saturates)와 1,3-diphenyl-2-phenylimidazolidine (CAS number 299930-78-2), 2-(4-nitrophenyl)-1,3-bis(m-tolyl)imidazolidine (CAS number 299930-81-7) 등과 같은 이미다졸린계 방향족탄화수소(aromatics)가 10여 종 검출되었다. 접촉식 가수열분해 반응이 진행된 후에는 포화탄화수소류(saturates)의 분자량이 다소 작아져 heptacosane이나 octacosane류 등이 검출되었고 나프탈렌류의 생성량이 급증하였고 이는 레진류로부터 촉매에 의한 분해반응이 진행되어 나프탈렌이 검출되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 접촉식 가수열분해 반응을 이용하여 감압잔사유(VR)의 개질반응을 실시하였다. 감압잔사유(VR)는 30 bar, 300 °C 이상에서 과량의 수증기(steam)와 반응하면 레진류(resins)와 아스팔텐류(asphaltens)가 감소하고 포화탄화수소류(saturates)나 방향족탄화수소류(aromatics)가 증가하는 경향을 보였다. 스팀 양이 적은 경우에는 가수열분해 반응 후 점도 감소도 줄고 아스팔텐 함량이 증가되는 등 역반응 효과도 관측되었다. 수소제공 물질인 테트라린이나 데칼린을 넣어주는 경우 스팀 양을 줄여도 포화탄화수소나 방향족 탄화수소가 증가하고 레진과 아스팔텐이 줄어들고, 점도가 줄어드는 유사한 물리화학적 효과를 볼 수 있었다. VR을 접촉식 가수열분해 반응시키면 촉매의 종류에 따라 상이한 결과들이 얻어졌는데 Fe₂O₃/zeolite 촉매를 사용하는 경우 레진과 아스팔텐류가 10% 정도 줄고 방향족 탄화수소류가 10% 증가함으로써 70%의 점도 감소효과가 있었다. 최적의 스팀과 데칼린 수소공여제를 투입하고 가수열분해 반응시키면 반응기 기체상에 포화탄화수소의 분자량이 산화철-제올라이트 촉매를 사용하였을 때에는 무촉매 가수열분해 반응에서 pentacosane, heptacosane과 같은 포화탄화수소류(saturates)와 1,3-diphenyl-2-phenylimidazolidine, 2-(4-nitrophenyl)-1,3-bis(m-tolyl)imidazolidine 등과 같은 이미다졸린계 방향족탄화수소(aromatics)가 10여 종 검출되었다. 접촉식 가수열

분해 반응이 진행된 후에는 포화탄화수소류(saturates)의 분자량이 다소 작아져 heptacosane이나 octacosane류 등이 검출되었고 나프탈렌류의 생성량이 급증하였다.

감 사

This research was supported by the Hoseo University research grant in 2018.

References

1. R. F. Meyer, E. D. Attanasi, and P. A. Freeman, *Heavy Oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World*, U.S. Department of Interior & U.S. Geological Survey Open File-Report 2007-1084 (2007).
2. H. C. Lee and S. K. Park, Upgrading of heavy oil or vacuum residual oil: Aquathermolysis and demetallization, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 344-352 (2016).
3. J. Y. Ko, D. H. Park, and S. K. Park, Refining of vacuum residues by aquathermolysis reaction, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 467-472 (2017).
4. O. Muraza, Hydrous pyrolysis of heavy oil using solid acid minerals for viscosity reduction, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **114**, 1-10 (2015).
5. M. F. Ali and S. Abbas, A review of methods for the demetallization of residual fuel oils, *Fuel Process. Technol.*, **87**, 573-584 (2006).
6. H. C. Kim, W. J. Jeong, W. C. Lee, and S. K. Park, Demetallization by MCM-48 from asphaltens of vacuum residual oils: Analysis by UV-visible spectrophotometer, *Asian J. Chem.*, **27**, 4288-4290 (2015).
7. P. R. Kapadia, M. S. Kallos, and I. D. Gates, A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen, *Fuel Process. Technol.*, **131**, 270-289 (2015).
8. O. Muraza and A. Galadima, Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development, *Fuel*, **157**, 219-231 (2015).
9. J. B. Hyne, Aquathermolysis of heavy oils, Proceedings of 2nd International Conference of "The Future of Heavy Crude and Tar Sands." February 7-17, Caracas, Venezuela (1982): p. 404-411, McGraw Hill, NY, USA (1984).
10. A. Bera and T. Babadagli, Status of electromagnetic heating for enhanced heavy oil/bitumen recovery and future prospects: A review, *Appl. Energy*, **151**, 206-226 (2015).
11. F. R. Ahmadun, A. Pendashteh, L. C. Abdullah, D. R. A. Biak, S. S. Madaeni, and Z. Z. Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 530-551 (2009).
12. C. Wu, G. L. Lei, C. J. Yao, K. J. Sun, P. Y. Gai, and Y. B. Cao, Mechanism for reducing the viscosity of extra-heavy oil by aquathermolysis with an amphiphilic catalyst, *J. Fuel Chem. Technol.*, **38**, 684-690 (2010).
13. F. Zhao, X. Wang, Y. Wang, and Y. Shi, The catalytic aquathermolysis of heavy oil in the presence of a hydrogen donor under reservoir conditions, *J. Chem. Pharm. Res.*, **6**(5), 2037-2041 (2014).

14. S. K. Maity, J. Ancheyta, and G. Marroquin, Catalytic aquathermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review, *Energy Fuels*, **24**, 2809-2816 (2010).
15. Y. H. Shokrlu and T. Babadagli, Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications, *J. Pet. Sci. Eng.*, **119**, 210-220 (2014).
16. S. B. Wen, Y. J. Liu, and Y. W. Song, Effect of silicotungstic acid on catalytic visbreaking of extra heavy oil from Shengli oilfield, *J. Daqing Pet. Inst.*, **28**, 25-27 (2004).
17. J. Wang, Y. Z. Yuan, L. Zhang, and R. Wang, The influence of viscosity on stability of foamy oil in the process of heavy oil solution gas drive, *J. Pet. Sci. Eng.*, **66**, 69-74 (2009).
18. S. Merissa, P. Fitriani, F. Iskandar, and M. Abdullah, Preliminary study of natural zeolite as catalyst for decreasing the viscosity of heavy oil, *AIP Conf. Proc.*, **1554**, 131-134 (2013).
19. C. Ovalles, P. Rengel-Unda, J. Bruzual, and A. Salazar, Upgrading of extra-heavy crude using hydrogen donor under steam injection conditions. Characterization by pyrolysis GC-MS of the asphaltenes and effects of a radical initiator, *Fuel Chem.*, **48**, 59-60 (2003).
20. C. Ovalles, C. Vallejos, T. Vasquez, I. Rojas, U. Ehrman, J. L. Benitez, and R. Martinez, Downhole upgrading of extra-heavy crude oil using hydrogen donors and methane under steam injection conditions, *Pet. Sci. Technol.*, **21**, 255-274 (2003).
21. Y. Liu and H. Fan, The effect of hydrogen donor additive on the viscosity of heavy oil during steam stimulation, *Energy Fuels*, **16**, 842-846 (2002).
22. C. Ovalles, P. R. Unda, J. Bruzual, and A. Salazar, Upgrading of extra-heavy crude using hydrogen donor under steam injection conditions: Characterization by pyrolysis GC-MS of the asphaltenes and effects of a radical initiator, *ACS Fuel Chem. Div. Reprints*, **48**, 59-60 (2003).
23. P. Jing, Q. Li, M. Han, D. Sun, L. Jia, and W. Fang, Effect of Ni²⁺ and Sn²⁺ modified SO₄²⁻/ZrO₂ solid super-acid catalysts on visbreaking of heavy petroleum oil, *Shiyu Huagong (Petrochem. Technol.)*, **36**, 237-241 (2007).
24. L. Zhong, Y. Liu, H. Fan, and S. Jiang, Liaohe extra-heavy crude oil underground aquathermolytic treatments using catalyst and hydrogen donors under steam injection conditions. Proceeding of *SPE International Improved Oil Recovery Conference in Asia Pacific*, October 20-21, Kuala Lumpur, Malaysia (2003): SPE-84863 (2003).