

슬러리상 수침분해 반응에서 아로마틱 유분 첨가에 따른 코크 저감 및 아스팔텐 전환 특성

임석현**** · 고강석****,† · 노남선****,† · 이재구****

*한국에너지기술연구원 기후변화연구본부
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**한국화학연구원 CCP융합연구단
34114 대전광역시 유성구 가정로 141
***과학기술연합대학원대학교(UST)
34113 대전광역시 유성구 가정로 217

(2019년 2월 28일 접수, 2019년 3월 12일 수정본 접수, 2019년 3월 13일 채택)

Effect of Aromatic Additives on the Coke Reduction and the Asphaltene Conversion in a Slurry-phase Hydrocracking

Suk Hyun Lim****, Kang Seok Go****,†, Nam Sun Nho****,† and Jae Goo Lee****

*Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeongro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

**Center for Convergent Chemical Process, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

***University of Science and Technology, 217, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea

(Received 28 February 2019; Received in revised form 12 March 2019; accepted 13 March 2019)

요 약

본 연구에서는 감압잔사유를 원료로 폴리브덴 계열 분산촉매와 수소를 첨가한 슬러리상 수침분해 반응(반응온도 425 °C, 초기 80 °C 수소압력 80 bar, 반응시간 4시간, 촉매농도 500 ppm)에 아로마틱 성분을 포함하며 각기 다른 쌍극자 모멘트를 가지는 Toluene, FCC Light Cycle Oil (LCO), Resin을 반응 초기 및 중간에 첨가하여 이때의 코크 저감효과와 아스팔텐 반응특성 변화를 살펴보았다. 실험 결과 아로마틱 유분을 첨가한 경우 코크 저감효과는 모두 유사했던 반면, 상대적으로 쌍극자 모멘트가 큰 LCO와 Resin을 첨가한 경우 아스팔텐이 가스 및 말텐 성분으로 더 전환되었음을 확인하였다. 또한 반응 중간에 아로마틱 유분을 첨가한 결과 코크 저감능력에서 차이를 보이지 않았으나, LCO를 반응 2시간 지점에 첨가한 경우 오히려 코크 수율이 증가하였고 오일상 내 아스팔텐의 aromaticity가 증가하여 상대적으로 분산되기 어려운 구조로 존재함을 알 수 있었다.

Abstract – This study investigated the effect of addition of aromatics such as Toluene/LCO/resin on the coke depression and asphaltene conversion. The experiment was carried out with vacuum residue as a feedstock with Molybdenum dispersed catalysts under the slurry-phase hydrocracking condition (Temp. of 425 °C, H₂ pressure of 80 bar at 80 °C, reaction time of 4 hr, Mo-concentration of 500 ppm). As results, the coke reduction was shown to be similar irrespective of types of aromatics, while asphaltene was more converted to gas and maltene when LCO and resin with higher dipole moment were added. The addition of aromatics with change of reaction time showed no difference in terms of depression of coke formation. But the addition of LCO rather increased the coke yield after 2 hr. And it was found that asphaltene in liquid phase had the higher aromaticity index so that asphaltene is difficult to disperse in oil phase.

Key words: Heavy oil, Slurry-phase hydrocracking, Asphaltene, Coke, Aromatic additives

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksgo78@kier.re.kr, nsroh@kier.re.kr

‡이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

경질유분에 대한 수요가 지속적으로 증가함에 따라 낮은 가치의 중질유분을 경질화 하기 위한 필요성이 높아지고 있다[1]. 이러한 측면에서 수소첨가전환기술(Hydroconversion)은 수소 첨가로 인한 불순물 저감과 제품의 안정성이 우수하며 고부가 생성물의 수율을 최대화 할 수 있어 효과적인 중질유 개질 기술 중의 하나로 알려져 있다[2].

그러나, 중질유분에 포함된 다량의 아스팔텐 성분은 처리과정에서 응집으로 인하여 공정상의 문제점을 야기한다. 이러한 원인을 이해하기 위하여 선행연구에서는 마이셀 모델을 통해 아스팔텐의 응집을 설명한 바 있다. 원유 내 아스팔텐은 주변에 극성을 갖는 아로마틱 구조인 resin에 의해 둘러 쌓여 있고, 또 그 주변으로 light aromatic, saturate 순으로 마이셀 구조를 형성하고 있다. 그러나, 수소첨가 전환반응 과정을 통해 aromatic, resin 등이 수첨분해 됨에 따라 saturate 성분이 증가하게 되며 이로 인해 비극성을 갖는 오일 상에서 극성이 높은 아스팔텐이 용해도 차이로 인해 응집이 발생하게 된다[3,4]. 이렇게 응집된 아스팔텐은 슬러지 또는 sediments를 형성하게 되며 반응기, 열교환기, 증류탑, 수송라인 내부에 쌓이게 되며, 극단적인 경우 플러징 되어 공정을 중단하게 된다[5-7].

이러한 문제점을 막기 위해 다양한 아로마틱 유분을 첨가하여 공정 내 sediments 또는 코크 저감을 연구한 사례가 있다. Garcia et al. [8] 그룹은 Fluid Catalytic Cracking (FCC) 공정에서 생성된 Decanted Oil (DO)을 첨가하여 sediments 저감 효과를 확인해 보았다. 수첨분해 실험은 파일롯 규모의 Ebullated Bed 반응기에서 진행되었으며 원료인 감압잔사유(Vacuum Residue)에 DO 5~10%를 첨가한 뒤 생성물의 SARA 분석과 sediments 수율을 통해 sediments 저감효과를 판단하였다. 그 결과, DO의 첨가로 인해 생성물 조성 내 아로마틱 비율이 증가하여 아스팔텐이 생성물 내에 지속적으로 분산되도록 도와주었다고 설명하였다[8]. 또한 Marafi et al. [3] 그룹은 FCC에서 나온 Heavy Cycle Gas Oil (HCGO), Light Cycle Oil (LCO)을 고정층 반응기 시스템에 각각 10% 첨가한 선행연구 결과에서 세 가지 유분 모두 sediments 저감효과를 보였으며, 특히 HCGO의 저감효과가 더 큰 이유로써 높은 아로마틱을 함량이 아스팔텐 core의 용해도를 개선해 주었기 때문으로 설명하였다. 그 밖에 단일 성분의 탄화수소 용매를 적용한 결과를 살펴보면, Viet et al. [9] 그룹은 수첨분해 조건에서 코크를 저감하기 위해 회분식 반응기에 감압잔사유와 아로마틱 탄화수소 용매 및 노르말 알칸 계열 탄화수소 용매를 1:8 비율로 넣고 활성탄을 첨가하여 회분식 반응실험을 진행한 연구사례가 있다. 이때, 탄화수소 용매는 아스팔텐을 빠르게 녹여 아스팔텐 간 응집을 막아줌으로써 코크 생성을 줄였다고 설명하였다.

이러한 아로마틱 유분의 코크 저감효과를 해석하기 위해 Liu et al. [10] 그룹은 LCO 유분의 첨가유무에 따라 아스팔텐의 구조 변화를 관찰하였다. 이 연구에서는 회분식 반응기에서 상압잔사유 (Atmospheric Residue)를 원료로 350 °C 수소처리 반응에 LCO 첨가 유무에 따라 생성된 아스팔텐을 원소 및 분자량 분석, X-ray diffraction과 NMR 분석을 통해 그 구조 변화를 비교 관찰하였다. 또한 노르말 파라핀 계열의 용매를 사용하여 아스팔텐을 인위적으로 침전 시키는 방법을 통해 아스팔텐에 대한 resin의 분산효과를 연구한 사례가 많이 있다[11-14]. 이와 같이 resin은 극성 아로마틱과

비극성 알킬 체인을 가진 구조로써 오일상에서 극성을 갖는 아스팔텐과의 상호 결합을 통해 아스팔텐에 비극성 구조를 갖게 해줌으로써 비극성을 갖는 오일상에 아스팔텐을 분산시키는 효과를 갖고 있다고 알려져 있다. Goual et al. [11] 그룹은 resin의 쌍극자 모멘트에 따른 아스팔텐의 분산효과를 보기 위해 각기 다른 쌍극자 모멘트를 갖는 resin을 적용하여 아스팔텐의 분산 정도를 관찰하였다. resin을 활용한 아스팔텐 분산 실험 결과, 큰 쌍극자 모멘트를 갖는 resin이 아스팔텐의 분산효과에 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 그 밖에도 Al-Sahhaf [15] 그룹은 노르말 헵탄 용액으로 침전시켜 얻어진 아스팔텐에 resin, deasphalted oil, toluene을 첨가하여 아스팔텐의 침전 시점 변화를 통해 그 분산효과를 확인한 연구 사례가 있다.

앞서 살펴본 선행연구에서 수첨분해 조건에 다양한 아로마틱 유분의 첨가를 통한 sediments 또는 코크의 저감효과를 확인하였고, 낮은 온도의 수소처리 조건에서 유분 첨가에 따른 아스팔텐의 구조변화를 관찰하였다. 또한 노르말 파라핀 계열 용매를 이용한 아스팔텐 응집을 모사한 조건에서 쌍극자 모멘트가 다른 resin 적용에 따른 아스팔텐의 분산성 향상 효과를 확인할 수 있었다. 그러나, 쌍극자 모멘트에 따른 아스팔텐 분산 효과를 수첨분해 조건에서 적용한 연구사례가 없으며, 다양한 아로마틱 유분 첨가에 따른 아스팔텐의 전환 반응 특성 변화 및 구조 변화를 관찰한 사례는 많이 진행되어 있지 않다. 따라서, 본 연구에서는 감압잔사유를 원료로 사용하고 몰리브덴 분산촉매와 수소를 첨가한 슬러리상 수첨분해 반응에 아로마틱을 포함하며 각기 다른 쌍극자 모멘트를 가지는 toluene, LCO, resin을 첨가하여 이때의 코크 저감효과와 아스팔텐의 구조 및 반응특성 변화를 살펴보았다. 또한 초기 원료와 함께 첨가해준 아로마틱 유분의 비극성을 갖는 구조가 반응 중에 탈알킬화가 진행됨에 따라 분산능력이 떨어질 수 있을 것으로 예상되어, 아로마틱 유분의 주입 시점에 따른 영향도 함께 관찰해 보았다.

2. 실험

2-1. Materials

본 실험에서 중질유분으로 사용한 감압잔사유 및 첨가유분의 물성을 Table 1에 나타내었다. 몰리브덴 계열 촉매인 Molybdenum octoate (Mo 함량 기준 15 wt%, Shepherd Chemical Co. Ltd.)를 분산촉매로 사용하였으며, 첨가유분으로 toluene (DUKSAN HPLC grade), LCO (FCC 공정), resin을 사용했다. Resin의 경우 원료인 감압잔사유에서 먼저 노르말 펜탄을 용매로 사용하여 22 °C, 용매와 원료의 부피비 5:1 조건에서 pitch 추출하였고, 추출된 pitch에 노르말 헵탄을 70 °C, 용매와 원료 부피비 5:1 조건에서 deasphalted oil를 추출한 뒤 용매를 증발시켜 얻어내었다. 얻어진 resin의 SARA(Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene) 분석(ASTM D4124)[16] 결과 Saturate : 1.6%, Aromatic : 46.2%, Resin : 37.3%, Asphaltene : 14.9% 임을 보였다. 중질유분은 특성상 수만가지 이상의 복잡한 화합물로 구성되어 있어 특정 성분만 추출하는 것은 불가능하며[17], 따라서 본 실험에서는 노르말 펜탄에 용해되지 않으며 노르말 헵탄에 용해되는 성분을 resin으로 정의하여 사용하였다.

2-2. 수첨 분해 실험 방법

감압잔사유 수첨분해 실험은 250 cc 회분식 반응기(Parr Instrument)에서 진행되었다. 아로마틱 유분을 첨가하지 않은 실험의 경우 감

Table 1. Properties of Vacuum residue, LCO, Resin

Properties	Vacuum Residue	LCO	Resin	Methods
API Gravity	5.84	8.48	8.48	ASTMD5002-99, ASTM-D4052-11
Dynamic Viscosity, mPa	3200~30,800 (70~100 °C)			ASTM-D445-15 Converting
Micro Carbon Residue, wt.%	20.5	0.15	0.15	ASTM-D4530-06
Sulfur, wt%	6.70	0.99	6.06	ASTM-D4294-03
Nickel, wt.ppm	40.0	0.00	44.0	ASTM-D4294-03
Vanadium, wt.ppm	126	0.00	207	ASTM-D4294-03
ASTM Distillation Curve				ASTM-D7213
Naphtha (IBP~177 °C), wt%	0.00	0.00	0.00	
Middle Distillate (177~343 °C), wt%	1.30	77.0	0.00	
Vacuum Gas Oil (343~524 °C), wt%	17.0	21.4	20.2	
Vacuum Residue (524 °C+), wt%	81.8	1.60	79.8	

압잔사유 40 g, 촉매 500 wt.ppm(감압잔사유대비 폴리브텐 메탈 농도 기준)를 첨가하였고, 아로마틱 유분을 첨가한 경우 감압잔사유 37.5 g, 아로마틱 유분 2.5 g, 촉매 500 wt.ppm (감압잔사유+아로마틱 유분 대비 폴리브텐 메탈 농도 기준)로 실험을 진행하였다. 먼저 슬러리상 수침분해 반응의 전환율에 따른 수율 특성 변화를 보기 위해 초기 80 °C에서 수소 분압 80 bar, 교반속도 1500 rpm 조건에서 반응온도(410~460 °C)와 반응시간(0.5~4.0시간)을 조절하여 실험을 진행하였고, 그 후 아로마틱 유분 첨가 실험을 초기 수소 압력 80 bar, 교반속도 1500 rpm, 반응온도 425 °C, 반응 4시간으로 진행하였다. 또한 각 아로마틱 유분의 첨가시점에 따른 실험은 원료인 감압잔사유와 함께 투입하거나 또는 반응온도인 425 °C 도달 후 0.5-3시간 지점에 시린지 펌프(TELEDYNE D500)를 통하여 2분 이내로 빠르게 투입하였다. 반응 시간이 완료되면 곧바로 반응기를 냉각한 뒤 반응기 내부온도가 25 °C에 도달하였을 때 반응기 내 생성물을 분리하였다.

반응 후 생긴 생성물을 1 mm 지름의 주사기로 액상을 뽑아낸 후 남은 침전된 물질을 sediments라고 정의하였다. Sediments 내 코크를 추출하기 위해 분리된 sediments를 과량의 toluene에 투입하고 10

분간 초음파로 용해시킨 뒤 필터(0.45 μm)를 진행하는 동안 맑은 색이 나올 때까지 toluene을 계속 흘려주었다. 그 후 필터지를 107 °C에서 약 30분 건조 후 필터링 전, 후 무게 차이를 통해 코크 무게를 측정하여, 투입된 시료(감압잔사유+첨가유분+촉매) 무게 대비 코크 수율(wt%)을 계산하였다. 이때, 재 측정에 따른 오차는 0.1% 이내임을 확인하였다. 감압잔사유 전환율은 원료 및 액상생성물의 증류분포(ASTM D7500) 분석을 통해 원료와 생성물 내 524 °C 이상 유분 함량 변화를 통해 전환율을 계산하였고 식 (1)에 나타내었다.

$$\text{전환율(wt.\%)} = \frac{100 \times F_{f,524^{\circ}\text{C}+} + Y_l \times F_{l,524^{\circ}\text{C}+}}{100 \times F_{f,524^{\circ}\text{C}+}} \times 100 \quad (1)$$

$F_{f,524^{\circ}\text{C}+}$, 감압잔사유 내 잔사유(524 °C+) 분율
 $F_{l,524^{\circ}\text{C}+}$, 액상 생성물 내 잔사유(524 °C+) 분율
 Y_l , 액상 생성물 수율, wt.%

2-3. 원료 및 생성물 내 아스팔텐 분리

원료 및 생성물 내 아스팔텐 추출 방법에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 아스팔텐을 추출하기 위해 샘플을 가지 달린 삼각 플라스크

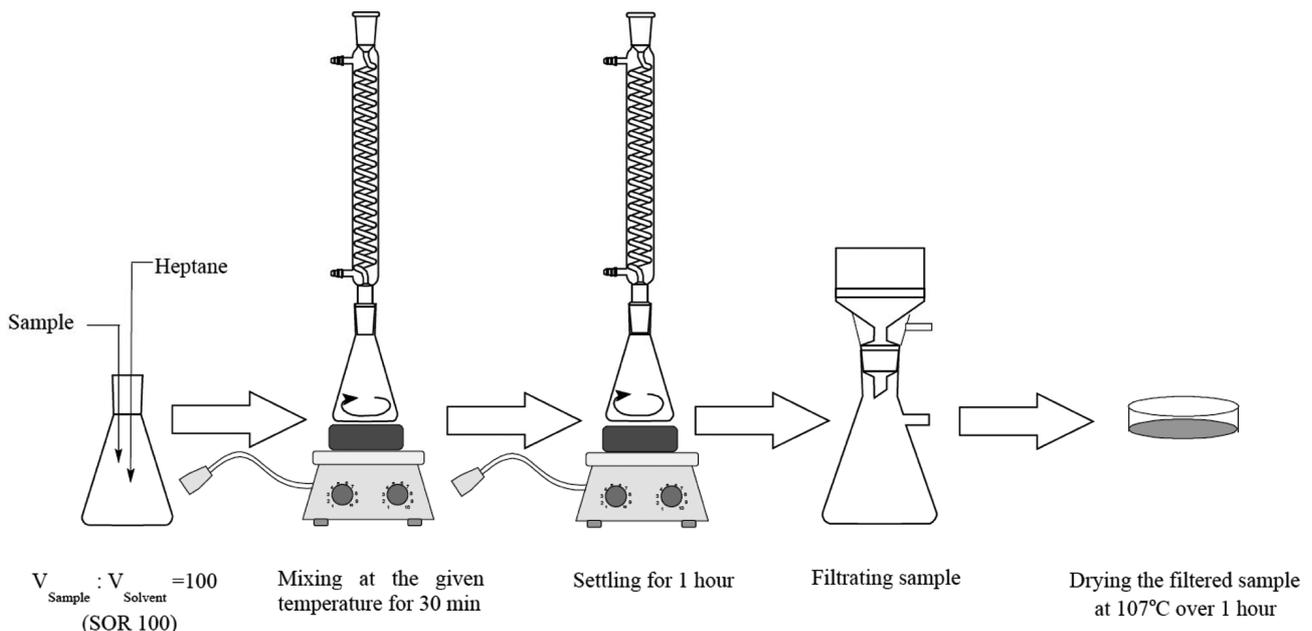


Fig. 1. Extraction procedure of asphaltene in the liquid phase.

라스크에 넣고 n-heptane을 원료대비 100배만큼 혼합시켜 주었다. 한편, sediments에서 아스팔텐을 추출할 경우에 코크를 제거하기 위해 과량의 toluene을 sediments에 넣고 초음파로 10분간 용해시킨 뒤 0.45 μm 시린지 필터를 통해 여과시킨 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에 약 2일간 toluene을 증발시킨 후 생긴 고체시료를 샘플로 사용하였다. 샘플과 용매의 온도는 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시킨 후 약 30 분간 교반을 시켜주고 이어 1시간 동안 아스팔텐이 침전 되도록 유지시켜 주었다. 그 이후 0.45 μm 필터를 통해 침전된 아스팔텐을 회수 한 뒤, 필터와 침전된 아스팔텐을 107 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 2시간 건조 후 무게를 측정하고 침전된 아스팔텐 수율을 계산하였다. 원료 및 생성물 내의 아스팔텐 함량은 ASTM D3279 [18]를 따랐다.

2-4. 분석 방법

2-4-1. 평균 쌍극자 모멘트

문헌에 따르면 resin과 아스팔텐은 극성 분자이며 resin의 극성이 클수록 아스팔텐과의 결합을 통해 아스팔텐의 응집 시작점 및 침전량에 영향을 주는 것으로 보고된 바 있다 [11]. 따라서, 첨가제로 사용한 아로마틱 유분이 아스팔텐간의 반응에 영향을 미치는 정도를 상대적으로 예측해 보기 위해 평균 쌍극자 모멘트를 확인해 보았다. 평균 쌍극자 모멘트는 Guggenheim and Smith method [19,20] 사용하여 식 (2)-(6)를 통해 계산하였다.

$$P_{2\mu}^0 = \frac{3M_2}{\rho_1} \left[\frac{\alpha}{(\epsilon_1 + 2)^2 (n_1^2 + 2)^2} \right] \quad (2)$$

$$\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha w_2 \quad (3)$$

$$n_{12}^2 = n_1^2 + c w_2 \quad (4)$$

$$P_{2\mu}^0 = \frac{4\pi N_0 \mu^2}{3kT} \quad (5)$$

$$\mu = 0.0128(P_{2\mu}^0 T)^{1/2} \quad (6)$$

여기서, w_2 : 용질의 질량 분율, ϵ_{12} : 용액의 유전상수, ϵ_1 : 용매의 유전상수, n_{12} : 용액의 굴절률, n_1 : 용매의 굴절률, M_2 : 용질의 분자량, ρ_1 : 용매의 밀도, $P_{2\mu}^0$: 과량의 희석조건에서 몰 분극(cm^3/mol), T: 온도(K); N_0 : 아보가드로 수 ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); k: 볼츠만 상수 ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)를 나타낸다.

유전상수는 벤젠(DUKSAN, extra pure grade) 을 용매로 사용하여 Liquid Dielectric Constant Meter 871 (NIHON RFUTO)를 통해 측정하였다. 분자량은 Gel Permeation Chromatography (WATERS 515 GPC system)를 사용하였으며, 테트라하이드로푸란(J. T. Baker, HPLC GRADE)을 용매로 유량 1 ml/min, 온도 40 $^{\circ}\text{C}$ 조건에서 측정하였다. 굴절률은 Refractometer (NR151-medline)를 사용하여 측정하였다.

2-4-2. 아스팔텐 구조 분석

채취한 아스팔텐의 구조는 Wandas [21]의 연구에서 제시된 방법에 따라 H-Nuclear Magnetic Resonance (H-NMR), 분자량, 원소 분석 결과를 계산을 통하여 평균 구조에 대한 파라미터를 얻었다. 이때, H-NMR 측정은 추출한 아스팔텐 50 mg에 CDCl_3 용액 1.2 g (0.03%TMS/ EURISO-TOP)을 혼합 후 10분간 초음파로 용해시켜 500 MHz H-NMR (BRUKER) 를 통해 측정하였다. C, H, N, S에 대한

함량 분석은 Organic Elemental Analyzer (Thermo Scientific FLASH EA-2000)로 O는 Elemental Analyzer (Thermo Finnigan FLASH EA-1112)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 아로마틱 유분의 쌍극자 모멘트 및 구조

첨가한 아로마틱 유분과 원료 내 아스팔텐의 쌍극자 모멘트를 Table 2에 나타내었다. 아로마틱 유분의 쌍극자 모멘트는 toluene, LCO, resin, 아스팔텐 순으로 높음을 알 수 있으며 resin과 아스팔텐의 경우 선행연구에서 제시하는 resin (2.4-3.2 D), 아스팔텐(3.3~6.9 D)의 범위와 유사함을 확인할 수 있었다[11]. 일반적으로 쌍극자 모멘트가 증가함에 따라 분자결합 중 long-range interaction에 해당하는 반데르발스힘의 세기가 증가하기 때문에, 쌍극자 모멘트를 2 D 이상 갖는 resin은 아스팔텐의 분산제로 알려져 있다[11].

또한 H-NMR, 분자량, 원소분석 데이터를 사용하여 계산을 통해 얻은 LCO, resin의 구조 파라미터를 Table 3에 나타내었고 구조 파라미터에 대한 설명을 Table 4에 나타내었다. Toluene의 경우 문헌을 통해 아로마틱 링 1개에서 수소원자 1개가 메틸기로 치환된 구조로 이루어져 있음을 알고 있다[22]. 또한 LCO, resin 순으로 아로마틱 링 개수(RA), 아로마틱 시트에 붙은 평균 알킬 체인(C_s/C_w)의

Table 2. Dipole moments of aromatics (Toluene, LCO, Resin) and asphaltene in feedstock (Vacuum Residue)

Material	Toluene	LCO	Resin	Asphaltene
Dipole moments (D)	0.36	1.52	2.55	6.14

Table 3. Structural parameters of aromatics (Toluene, LCO, Resin)

	Toluene	LCO	Resin
Ct	7	20.5	56.3
Ht	8	23.5	79.0
Nt	0	0.06	0.35
St	0	0.08	1.39
Ot	0	0.05	0.36
Cs	1	6.81	34.0
CCH3	1	2.81	13.0
CA	6	13.7	22.3
CN	-	0.40	3.98
Ca	1	3.22	6.04
CP	6	10.7	13.5
A	-	1.29	1.25
Rt	1	2.89	6.68
RA	1	2.81	5.67
RN	-	0.08	1.01
RA,U	-	2.18	4.55
CA,U	-	10.6	17.9
RN,U	-	0.06	0.81
BR	-	0.39	9.48
CA/Ct(fa)	0.86	0.67	0.40
CP/CA(x)	1	0.78	0.60
Ca/CP	0.17	0.30	0.45
Cs/Ca	1	2.11	5.63
H/C	0.1	0.10	0.12
Avg. M.W, g/mol	92.1	272	812

Table 4. Definition of structural parameters

Symbol	Description
Ct, Ht, Nt, St, Ot	Numbers of carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur, oxygen atoms in an average molecule
HA, H α , HN, H β , Hy	Numbers of hydrogen atoms per average molecule
CS	Number of saturated carbon atoms per average molecule
CCH3	Number of methyl groups per average molecule
CA	Number of aromatic carbon atoms per average molecule
CN	Number of non-methyl carbons β to aromatic sheets (in that naphthenic ones)
C α	Number of carbon atoms α to aromatic sheets
Cp	Number of peripheral aromatic carbons per average molecule
A	Number of units (aromatic sheets) per average molecule
Rt	Total number of rings per average molecule
RA	Number of aromatic rings per average molecule
RN	Number of naphthenic rings per average molecule
RA,u	Number of aromatic rings per unit (sheet)
CA,u	Number of aromatic carbons per unit (sheet)
RN,u	Number of naphthenic rings per unit (sheet)
BR	Number of branchings in aliphatic substituents of aromatic sheets, per average molecule
k	Coefficient (H/C ratio) in non-methyl aliphatic groups
CA/Ct (fa)	Aromaticity index
Cp/CA (x)	Condensation index of aromatic sheets
C α /Cp	Substitution index of aromatic sheets
CS/C α	Average number of carbons in aliphatic substituents of aromatic sheets
H/C	Total hydrogen-carbon atomic ratio

길이가 증가하고 aromaticity index (f_a)는 감소함을 보였고, 특히 resin의 경우 체인에 붙은 알킬 체인의 개수(BR)가 많음을 보였다. 따라서, 첨가제로써 사용한 3 종류의 아로마틱 유분 가운데 평균 알킬 체인(C_{α}/C_{β})의 길이가 가장 길며, 쌍극자 모멘트가 큰 resin이 상대적으로 아스팔텐과 쉽게 결합하고 아스팔텐 주변에 비극성 체인을 갖게 해줌으로써 아스팔텐이 오일상에 잘 분산될 수 있을 것으로 예상할 수 있었다[11].

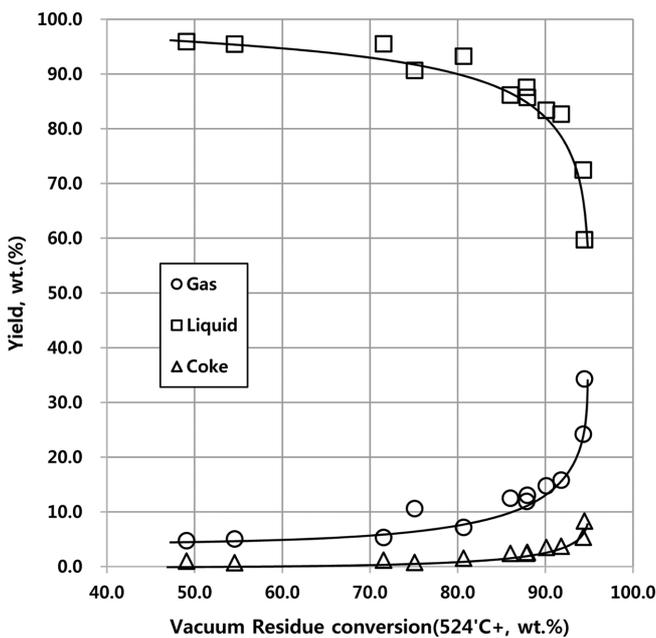


Fig. 2. Change of gas, liquid, and coke yield with vacuum residue conversion.

3-2. 슬러리상 수첨분해 반응의 전환율에 따른 수율 변화 및 아로마틱 유분 첨가에 따른 코크 저감 효과

몰리브덴 분산촉매를 활용한 감압잔사유의 슬러리상 수첨분해 반응에서 전환율에 따른 생성물의 상(phase)별 수율 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 전환율을 변화시키기 위해 반응온도(410~460 °C)와 반응시간(0.5~4시간)을 조절하여 각 전환율에 따른 생성물의 상별 수율 변화를 얻었다. 전환율이 증가함에 따라 수첨분해 반응이 진행되어 가스의 수율과 코크 수율이 증가하며 액상 생성물의 수율은 감소함을 보인다. 또한 전환율 약 80%지점 이후에서 상별 수율 변화가 크게 나타나며, 특히 전환율 약 80%지점 이후부터 코크 수율의 증가가 빠르게 나타나기 시작하며, 이러한 코크 수율의 증가는 아스팔텐의 응집에 따른 현상으로 보고된 바 있다[23]. 따라서 아로

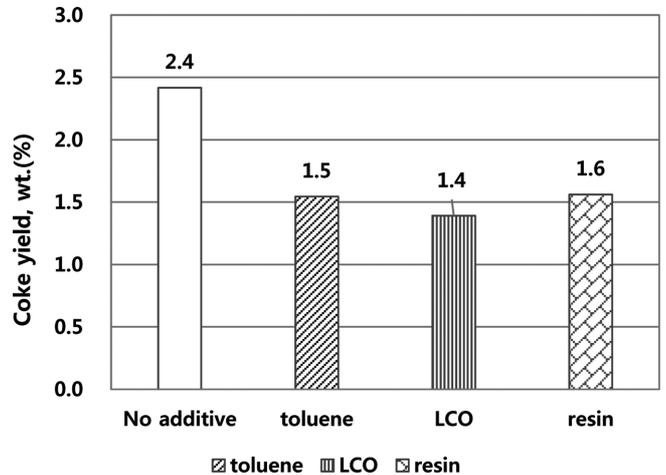


Fig. 3. Change of coke yield with addition of aromatics.

마틱 유분 첨가에 따른 코크 저감효과를 확인 해 보기 위해 코크가 발생하는 조건(반응온도 425 °C, 초기 80 °C에서 수소압력 80 bar, 반응시간 4시간, 촉매농도 500 ppm)에서 아로마틱 유분 첨가 실험을 진행하였다.

아로마틱 유분 첨가에 따른 코크 수율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 아로마틱 유분을 첨가하지 않은 경우 코크 수율이 2.4 wt%로 나왔고 아로마틱 유분을 첨가한 경우 코크 수율이 1.4~1.6 wt% 대체적으로 약 1 wt% 정도 저감효과를 보였다. 본 실험에서 아로마틱 유분 첨가에 따른 희석 효과는 이론적인 계산상 코크 수율이 0.16 wt.% 만큼 감소 함을 알 수 있으며, 이를 감안하여도 아로마틱 유분을 첨가했을 때 코크 저감 효과가 있음을 확인 할 수 있다. 그러나, 3.1절에서 분석한 아로마틱 유분의 구조 및 쌍극자 모멘트 차이에 따른 첨가 유분별 코크 저감 효과는 크게 관찰되지 않았다.

3.3. 아로마틱 유분 첨가에 따른 아스팔텐의 반응 특성 및 구조 변화

아로마틱 유분 첨가에 따른 아스팔텐의 반응 특성 및 아스팔텐 구조 변화를 확인해 보기 위해 액상 및 sediments 내 아스팔텐을 추출하여 각 반응 경로의 전환율 및 아스팔텐 구조를 확인해 보았다. 앞서 Trejo et al. [24] 그룹은 아스팔텐에 대한 촉매가 포함될 수침분해 반응 Kinetic 모델 연구를 통해 아스팔텐이 가스, 말텐, 코크로 비가역적 전환이 일어나며, 말텐끼리 응집하여 아스팔텐으로 전

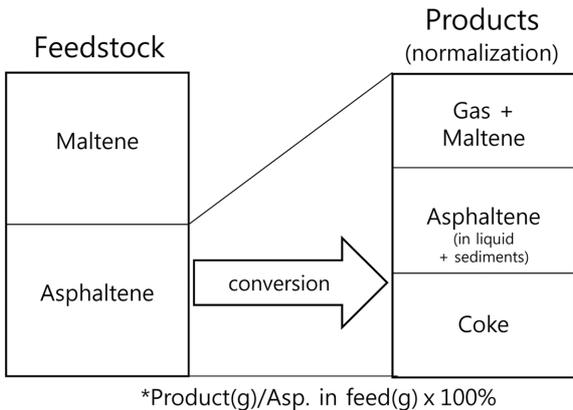


Fig. 4. Calculation procedure of asphaltene conversion into the normalized products.

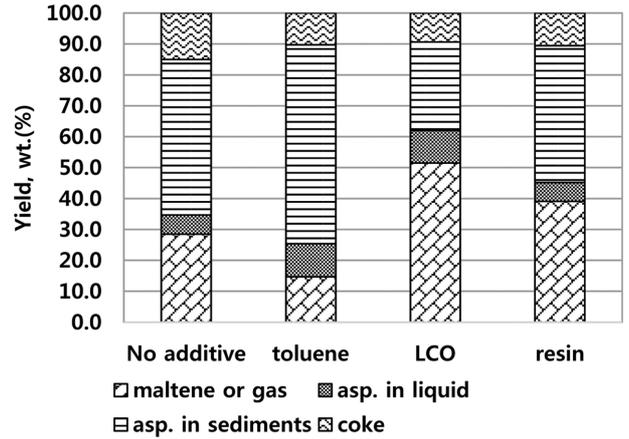


Fig. 5. Comparison of products converted from asphaltene with addition of different aromatics.

환되는 속도는 매우 느림을 보고한 바 있다. 따라서 Trejo et al. 연구 그룹에서 나타난 반응 모델을 참고하여 아스팔텐이 전환된 비율을 Fig. 4와 같이 계산하였다. 이때, 액상 및 sediments 내 아스팔텐과 코크 함량을 2.2, 2.3절에 나타난 방법을 통해 얻어낸 뒤 반응 전 원료에 있는 아스팔텐 함량을 기준으로 전환된 비율을 계산하였으며 원료 내 아스팔텐이 반응 후 액상 및 sediments의 아스팔텐과 코크로 전환된 부분을 제외한 나머지를 말텐과 가스로 전환되었다고 가정하였다.

아로마틱 유분 첨가에 따라 아스팔텐의 전환 비율을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 원료만 반응시킨 경우 대비 toluene을 첨가한 경우 원료 내 아스팔텐이 말텐과 가스로 전환된 비율이 감소하고 sediments내 아스팔텐으로 전환된 비율이 증가함을 보였다. 반면, LCO와 resin을 첨가한 경우 원료 내 아스팔텐이 말텐과 가스의 전환된 비율이 증가함을 보였고, sediments내 아스팔텐으로 전환된 비율이 감소함을 보였다. 따라서 상대적으로 쌍극자 모멘트가 큰 LCO와 resin은 아스팔텐이 말텐과 가스로 전환을 도우며 sediments 내 아스팔텐 생성을 억제하는데 효과가 있음을 알 수 있었다.

한편, 코크의 주된 생성 물질이 되는 아스팔텐의 구조 특성에 대하여 첨가유분에 따른액상(liquid phase)과 sediments 내 변화를 확인해 보았다. Fig. 6, 7에 원료만 반응시킨 경우를 기준으로 나타내

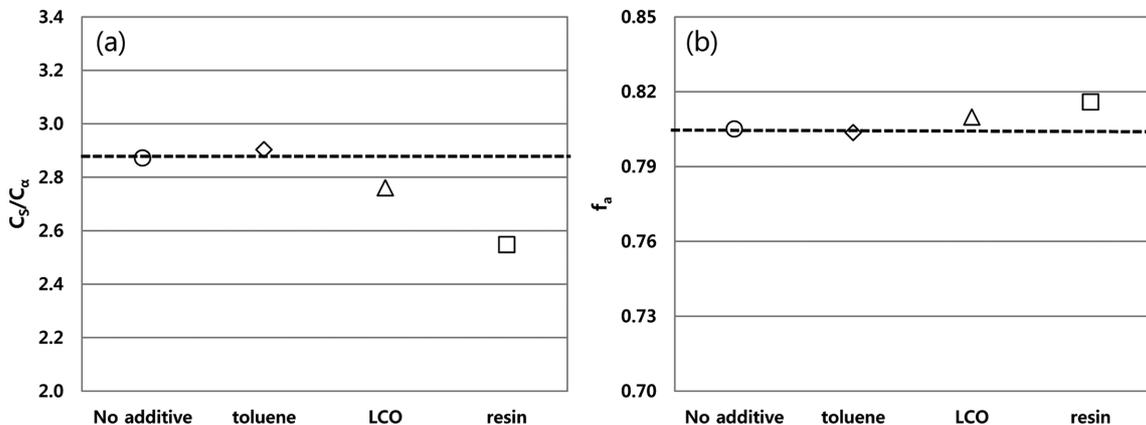


Fig. 6. (a) Average number of carbons in aliphatic substituents of aromatic sheets (C₅/C₆) and (b) aromaticity index (f_a) of asphaltene in the liquid (Dotted line : no additive).

기 위해 점선을 표시했다. 먼저 액상 유분에 대하여 Fig. 6(a)는 아스팔텐 분자 구조 내 평균 알킬 체인 탄소의 개수(C_s/C_a)를 나타낸 것으로 원료만 반응시킨 경우 대비 LCO와 resin을 첨가한 경우 평균 알킬 체인(C_s/C_a) 길이는 감소함을 알 수 있었다. 반면에 aromaticity index (f_a)는 큰 변화가 없음을 Fig. 6(b)를 통해 확인 할 수 있었다. 결과적으로 액상 내 존재하는 아스팔텐의 경우 LCO와 resin을 첨가한 경우 더 탈알킬화된 형태임을 보였으나 aromaticity index (f_a)에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 7(a)와 (b)에 sediments 내 아스팔텐의 구조 파라미터를 나타 내었다. Fig. 7(a)에서 아로마틱 유분을 첨가한 경우 전체적으로 아스팔텐의 평균 알킬 체인 탄소 개수(C_s/C_a)가 비슷한 수준으로 감소함을 보였다. 특히 Fig. 7(b)에서 toluene을 첨가한 경우 sediments내 아스팔텐의 aromaticity index (f_a)가 낮음을 보였고 이러한 이유로 toluene의 경우 Fig. 5에서 sediments내 아스팔텐 양이 증가 하였으나 코크 저감 효과가 있는 것으로 판단되었다[25].

3.4. 아로마틱 유분 주입 시점에 따른 코크 저감효과 및 아스팔텐의 구조 변화

원료와 같이 도입한 아로마틱 유분은 극성을 갖는 구조가 아스팔텐과 결합한 뒤 비극성을 갖는 구조부분이 오일상과의 친화력으로 인해 분산성을 향상시킬 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 이러한 비극성 구조가 반응 중에 탈알킬화 됨에 따라 분산능력이 떨어질 것으로 예상되어 아로마틱 유분의 주입 시점을 코크가 급격히 발

생하는 지점에 적용해 보았으며, 그 때의 코크 저감효과와 아스팔텐의 구조 변화를 살펴보았다. Fig. 8에서 보는 것과 같이 원료와 함께 초기에 아로마틱유분을 같이 첨가한 경우(그림의 initial 조건) 모두 코크 저감효과가 큰 것으로 관찰되었다. 하지만 Fig. 8(b)에서 LCO를 첨가한 경우 반응시간 2시간 지점부터 코크 저감 능력이 없음을 보였다. 반응시간 2시간 지점은 전환율이 약 80%이상으로 아스팔텐이 이미 응집이 되어있을 것으로 판단되며, 따라서 응집된 아스팔텐에 대해 LCO는 코크 저감 효과가 없는 것으로 판단된다. 하지만 Fig. 8(a)와 (c)에서 toluene과 resin의 경우 투입시간에 관계 없이 코크저감 효과를 보였다.

따라서 이러한 차이점을 액상 내 아스팔텐의 구조 변화를 통해 관찰해 보면, Fig. 9(a)에서 아스팔텐의 평균 알킬 체인 탄소(C_s/C_a) 개수는 유분 첨가 시점에 따라 유지 되거나 증가하였으나, Fig. 9(b)에서 LCO를 첨가한 경우에는 aromaticity index (f_a)가 첨가 시점에 따라 증가함을 보였다. 따라서 LCO의 경우 초기 첨가 대비 반응 진행중에 첨가할 경우 오히려 액상 내 존재하는 아스팔텐의 aromaticity index (f_a)가 증가하여 코크 발생의 원인으로 작용할 수 있다는 사실을 알게되었다. 반면에 toluene과 resin을 시간에 따라 투입한 경우의 아스팔텐 구조를 살펴보면 투입시간에 따라 aromaticity index (f_a)가 유지되거나 일부 감소하였다. 결과적으로 원래 예상했던 투입시간에 따른 아스팔텐 분산효과에 대한 영향은 두드러지게 나타나지 않았으나 toluene과 resin은 반응중에 첨가하여도 코크 저감 효과가 있는 것을 확인하였다.

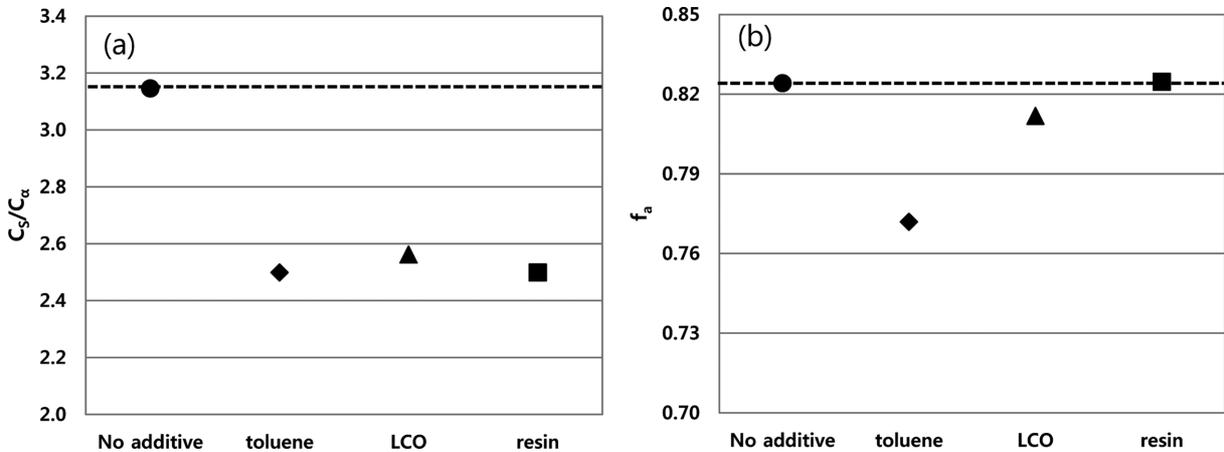


Fig. 7. (a) Average number of carbons in aliphatic substituents of aromatic sheets (C_s/C_a) and (b) aromaticity index (f_a) of asphaltene in the sediments (Dotted line : no additive).

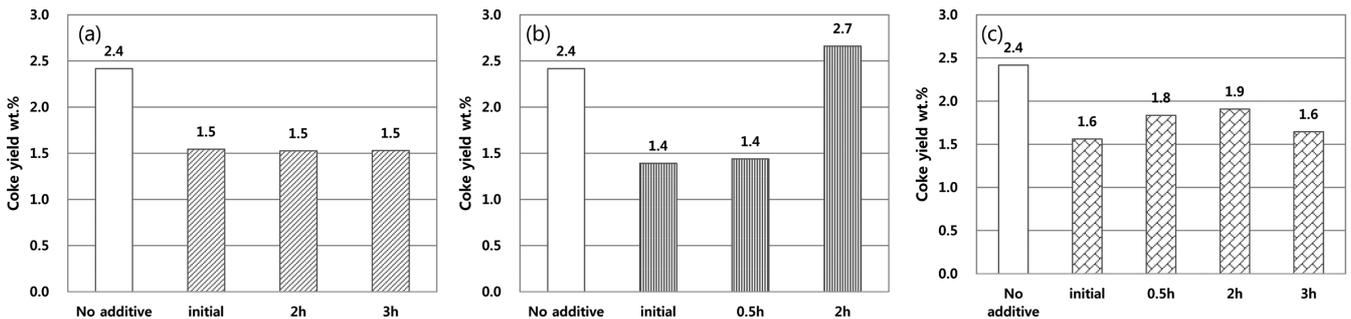


Fig. 8. Effect of addition time of aromatics on coke yield : (a)Toluene, (b) LCO, (c) Resin.

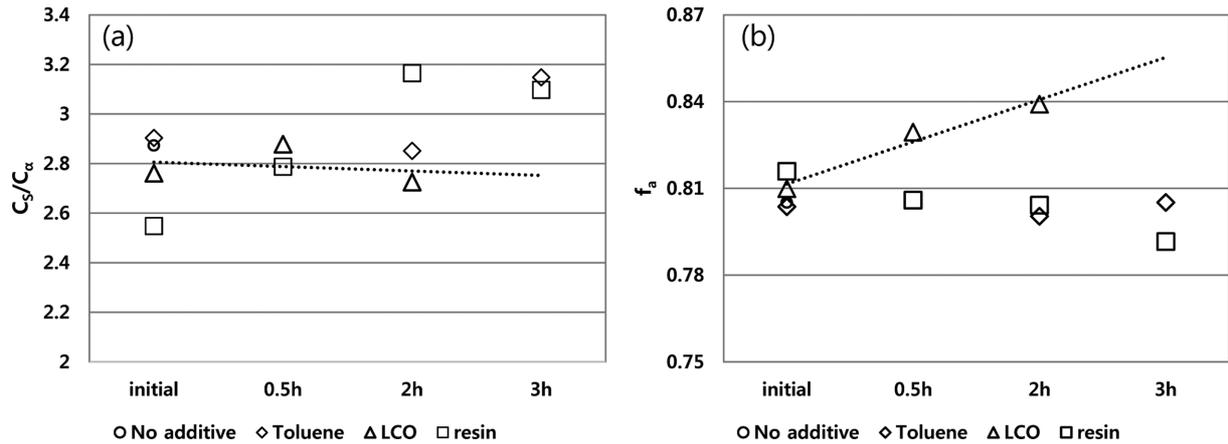


Fig. 9. Change of structural parameter of asphaltene in the liquid at different addition time of aromatics (a) Average number of carbons in aliphatic substituents of aromatic sheets (C_g/C_a) and (b) aromaticity index (f_a).

4. 결 론

References

본 연구에서는 감압잔사유를 원료로 사용하고 몰리브덴 분산속매와 수소를 첨가한 슬러리상 수침분해 반응에 아로마틱 성분을 포함하며 각기 다른 쌍극자 모멘트를 가지는 유분(toluene/LCO/resin)을 첨가하여 그에 따른 코크 저감효과와 아스팔텐의 구조 및 반응특성 변화를 살펴보았다. 그 결과 아로마틱 유분을 첨가한 경우, 그렇지 않은 경우 대비 코크 저감은 최대 42% 효과를 보였고 아로마틱 유분별 코크 저감 차이는 없었으나, 각 아로마틱 유분별 아스팔텐의 반응특성에 있어서는 차이를 확인하였다. 특히 상대적으로 쌍극자 모멘트가 큰 LCO와 resin을 첨가한 경우가 toluene을 첨가한 경우 대비 원료의 아스팔텐이 sediments로 가는 비율은 줄고 가스, 말텐으로 전환되는데 효과를 보였으며 그에 따른 액상 및 sediments 내 존재하는 아스팔텐의 구조적인 특징을 확인하였다.

또한 아로마틱 유분의 주입시점에 따른 코크 저감 효과의 차이는 나타나지 않았으며, LCO를 2시간 지점에 주입한 경우 오히려 코크 수율이 크게 증가함을 보였다. 그 원인으로 LCO를 2시간 지점에 주입한 경우 액상 내 아스팔텐의 aromaticity index (f_a) 값이 커져 오히려 액상 내 아스팔텐이 안정하게 분산되기 어려운 구조가 되었을 것으로 판단된다.

결과적으로 본 논문의 개념을 통해 중질유 처리공정의 원료 도입부에 아로마틱 유분을 같이 첨가하여 코크 또는 아스팔텐 형성 저감 효과를 기대할 수 있으며 또는 코크와 아스팔텐 형성 저감에 따른 반응 가속도 증가를 통해 처리량 향상의 이점을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또한 첨가하는 아로마틱 유분은 아스팔텐 전환 효과 관점에서 쌍극자 모멘트가 상대적으로 높은 LCO 또는 resin과 같은 첨가제를 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2018년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-14-1-KRICT)의 지원을 받아 수행된 연구임.

- Caniaz, R. O. and Erkey, C., "Process Intensification for Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water," *Chemical Engineering Research and Design*, **92**(10), 1845-1863(2014).
- Bellussi, G., et al., "Hydroconversion of Heavy Residues in Slurry Reactors: Developments and Perspectives," *Journal of catalysis*, **308**, 189-200(2013).
- Marafi, M., Al-Barood, A. and Stanislaus, A., "Effect of Diluents in Controlling Sediment Formation During Catalytic Hydrocracking of Kuwait Vacuum Residue," *Petroleum Science and Technology*, **23**(7-8), 899-908(2005).
- Deng, W., et al., "Stability Change of Asphaltene in the Residue During Slurry-phase Hydrocracking," *Energy & Fuels*, **25**(11), 5360-5365(2011).
- Son, H., et al., "Phase Behavior Analysis of Heavy Oil Containing Asphaltene," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **28**(11), 2163-2169(2011).
- Bannayan, M. A., Lemke, H. K. and Kirk Stephenson, W., "Fouling Mechanisms and Effect of Process Conditions on Deposit Formation in H-oil Equipment, in Studies in Surface Science and Catalysis," J. B. M. Absi-Halabi and A. Stanislaus, Editors. 1996, Elsevier. p. 273-281.
- Bahrami, P., et al., "Asphaltene Laboratory Assessment of a Heavy Onshore Reservoir During Pressure, Temperature and Composition Variations to Predict Asphaltene Onset Pressure," *Korean Journal of Chemical Engineering*, **32**(2), 316-322(2015).
- Ortega García, F., Mar-Juárez, E. and Schacht Hernández, P., "Controlling Sediments in the Ebullated Bed Hydrocracking Process," *Energy & Fuels*, **26**(5), 2948-2952(2012).
- Viet, T. T., et al., "Hydrocracking of Vacuum Residue with Activated Carbon in Supercritical Hydrocarbon Solvents," *Fuel*, **94**, 556-562(2012).
- Liu, Y.-J. and Li, Z.-F., "Structural Characterisation of Asphaltenes during Residue Hydrotreatment with Light Cycle Oil as an Additive," *Journal of Chemistry*, 2015. **2015**.
- Goual, L. and A. Firoozabadi, "Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation From Petroleum Fluids," *AIChE Jour-*

- nal*, **50**(2), 470-479(2004).
12. Pereira, J. C., et al., "Resins: the Molecules Responsible for the Stability/instability Phenomena of Asphaltenes," *Energy & Fuels*, **21**(3), 1317-1321(2007).
 13. Rahimi, P. M., et al., "Resin-asphaltene Interactions In Virgin And Cracked Bitumen," *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, **49**(2), 545(2004).
 14. Goual, L. and A. Firoozabadi, "Measuring Asphaltenes and Resins, and Dipole Moment in Petroleum Fluids," *AIChE Journal*, **48**(11), 2646-2663(2002).
 15. Al-Sahhaf, T. A., Fahim, M. A. and Elkilani, A. S., "Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, Deasphalted Oil and Surfactants," *Fluid Phase Equilibria*, **194**, 1045-1057(2002).
 16. International, A., *ASTM D4124-01. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions*, Annual Book of ASTM Standards, 2001.
 17. Altgelt, K. H., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum fractions*, 2016: CRC Press.
 18. Standards, A. B. O. A., Standard Test Method for Measuring n-Heptane Induced Phase Separation of Asphaltene-Containing Heavy Fuel Oils as Separability Number by an Optical Scanning Device. 2012. D7061-12.
 19. Guggenheim, E.-A., "A Proposed Simplification in the Procedure for Computing Electric Dipole Moments," *Transactions of the Faraday Society*, **45**, 714-720(1949).
 20. Smith, J., "Some Developments of Guggenheim's Simplified Procedure for Computing Electric Dipole Moments," *Transactions of the Faraday Society*, **46**, 394-399(1950).
 21. Wandas, R., "Structural Characterization of Asphaltenes From Raw and Desulfurized Vacuum Residue and Correlation Between Asphaltene Content and the Tendency of Sediment Formation in H-oil Heavy Products," *Petroleum Science and Technology*, **25**(1-2), 153-168(2007).
 22. Diehl, P., H. Kellerhals, and W. Niederberger, "The Structure of toluene as Determined by NMR of Oriented Molecules," *Journal of Magnetic Resonance* (1969), **4**(3), 352-357(1971).
 23. Tanaka, R., et al., "Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-angle Neutron Scattering," *Energy & fuels*, **17**(1), 127-134(2003).
 24. Ancheyta, J., F. Trejo, and M.S. Rana, "Asphaltenes: Chemical Transformation During Hydroprocessing of Heavy Oils," 2010: CRC press.
 25. Ancheyta, J., et al., "Changes in Asphaltene Properties During Hydrotreating of Heavy Crudes," *Energy & Fuels*, **17**(5), 1233-1238(2003).