

잔사유의 수소화처리 촉매공정에 대한 화학적 고찰

전민석* · 이영진** · 정희경* · 김현중*** · 윤성호**** · 김태곤***** · 박주일*†

*국립한밭대학교 화학생명공학과
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125
**국립한밭대학교 화학소재 상용화 지역혁신센터
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125
***한국생산기술연구원 뿌리산업기술연구소 표면처리그룹
21999 인천광역시 연수구 갯벌로 156
****큐슈대학교 선도물질 연구소
816-8580 일본 후쿠오카현 카스가시 카스가코엔 6-1
*****LG화학 기술연구원 배터리 연구센터
34122 대전광역시 유성구 문지로 188
(2019년 4월 7일 접수, 2019년 4월 16일 수정본 접수, 2019년 4월 17일 채택)

The Chemical Aspects on Hydrotreating Catalysis for Residue

Min-Seok Jeon*, Youngjin Lee**, Hoi-Kyoeng Jung*, Hyung-Jong Kim***, Seong-Ho Yoon****, Taegon Kim***** and Joo-Il Park*†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Korea
**Regional Innovation Center for Industrialization of Advanced Chemical Materials, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Korea
***Surface Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 156, Gaetheol-ro, Yuseong-gu, Incheon, 21999, Korea
****Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Fukuoka, 816-8680, Japan
*****Battery Research Center, R&D Campus Daejeon, LG Chem., 188, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34122, Korea
(Received 7 April 2019; Received in revised form 16 April 2019; accepted 17 April 2019)

요 약

수소화 처리 촉매공정은 정유공정에서 다양한 유분 내 황, 질소, 산소 및 미량 금속성분들의 헤테로 원자를 제거함과 동시에 불포화 탄화수소의 포화를 목적으로 진행되는 수소화공정이다. 대부분의 정유 공정은 납사, 중간유분, 가스오일을 포함하여 중질 잔사유의 업그레이드용 수소화 처리 공정을 포함하고 있다. 언급된 유종 중, 잔사유의 수소화 처리 촉매 공정은 원료자체의 복잡성으로 인해 정유공정의 핵심으로 받아들여지고 있는 만큼 기타 유종에 대한 업그레이드 공정 대비 상당히 비중 있게 다루어 지고 있는 실정이다. 따라서, 본 총설은 수소화 처리에 의한 잔사유의 업그레이드 공정 중, 중요한 이슈의 최근 동향을 수첨탈금속 (Hydrodemetallization, HDM) 및 수첨탈황(Hydrodesulfurization, HDS) 공정에 대해 화학적 관점으로 고찰하고자 한다. 더불어, 수소화 처리용 촉매의 기능과 조성은 물론, 개선방향도 살펴보았다.

Abstract – Hydrotreating catalysis refers to a various hydrogenation which saturate an unsaturated hydrocarbon, together with removing heteroatoms such as sulfur, nitrogen, oxygen, and trace metals from different petroleum streams in a refinery. Most refineries include at least three hydrotreating units for upgrading naphtha, middle distillates, gas oils, intermediate process streams, and/or residue. Among them, hydrotreating catalysis for residue are the core of the process, because of its complexity. This article reviews recent progress in tackling the issues found in the upgrading residues by hydrotreating, focusing on the chemistry of hydrodemetallization (HDM) and hydrodesulfurization (HDS). We also discuss the composition and functions of hydrotreating catalysts, and we highlight areas for further improvement.

Key words: Hydrotreating Catalysis, Residue, Hydrodemetallization, Hydrodesulfurization

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jipark94@hanbat.ac.kr

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 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. 잔사유의 화학적 고찰

일반적으로, 잔사유(Residue)는 분리공정에 따라 상압잔사유 (Atmospheric Residue; AR)와 감압잔사유(Vacuum Residue; VR)로 구분 가능하며 극성차이를 기반으로 한 액체크로마토그래피 분류법에 의해 Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes (SARA)로 구성된다.

잔사유의 화학적 요소에 대한 구체적 고찰은 분석기기를 이용하여 다양하게 시도되었다. 기본적인 분석기로 사용되었던 High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)와 Gas Chromatography (GC)는 위에 언급된 SARA 대비 구체적인 종분리가 가능하며 분자를 특성화 하는데 유용한 정보를 제공하기도 한다[1].

또한, 바이오 및 식품 분야에서 구체적 분자 해석을 위해 사용하고 있는 FT-ICR MS (Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry)의 잔사유 분야에 적용은 MS의 높은 분해능 (~10⁵)으로 인해 잔사유 화학조성을 분자수준까지 결정할 수 있기 때문에 현재 상당한 관심이 집중되고 있다[2,3]. 더불어, Spiral TOF MS (Spiral Time-of-Flight Mass Spectrometry)는 FT-ICR MS에 비해 낮은 가격으로도 높은 분해능(밀리 질량의 정확도)을 제공하여 잔사유에 대한 분자정보 확보가 상대적으로 어렵지 않게 가능하다. MS-MS (Mass Spectrometry - Mass Spectrometry)분석법으로 대상 화학성분의 구조에 대한 정보를 얻을 수 있지만, 잔사유 성분 중 가장 무거운 Asphaltene 분자의 경우 구조의 복잡성과 분석 시 타성분들의 간섭으로 인해 유용한 구조적 정보를 얻기가 어렵다.

잔사유 성분 중 Asphaltene은 가장 높고 집중적인 질량 분포를 가지며, 나머지 Saturates, Aromatics 및 Resins 성분들을 기반으로 분산성이 결정되기 때문에 잔사유의 수소화 처리 촉매공정을 평가하는데 매우 중요한 요소이다. 따라서, 잔사유 업그레이드 공정의 효율적 운용을 위해 Asphaltene에 대한 분자수준적 특성 고찰 및 촉매상 거동 특성 확인이 필수적이다. 일반적으로 Asphaltene의 구조는 다음 세가지 단계의 개념으로 제시되고 있다.

- 응집체
- 거대 분자 뭉치
- 핵심 단위 구조

1-1. 응집체

Yen 그룹은 최근 Mullins 등에 의해 개선된 Asphaltene 응집체 모

델을 제안한 바 있다[4,5]. 각 단계에서 분자 결합 모형을 Fig. 1에 대략적으로 도시하였다. 위의 두그룹에서 제안된 모델의 특징은 다음과 같다.

- 응집 구동력의 우선순위
 - a) 방향족 화합물의 평면 배향 적층
 - b) London Force를 포함한 중합 얽힘
 - c) 수소/극성 결합 및 금속 배위 연결
 - d) 공여 및 수용체간 상호작용
- 다핵성 또는 단일계 거대 고리가 형성된 방향족 구조 단위
- 응집체 내 결합된 금속화합물

이러한 응집체들은 촉매 표면의 극성 자리를 포함하여 산점 및 수소화 반응을 위한 자리를 쉽게 점유하여 촉매의 비활성화를 촉진시킨다.

1-2. 거대 고분자 뭉치

Asphaltene이 거대 분자 뭉치(1,500 Da~100,000 Da)가 되면, 중합체 내 다중핵 방향족 고리에 S, N 및 O과 같은 불순물을 상당량 포함한다. 불순물 제거 후 고품질 연료유 및 고리화합물의 수소화 개환 반응으로 고부가가치 화학 원료 생산이 가능하다. 따라서, Asphaltene 거대 고분자 뭉치가 촉매 반응 자리에 접촉하는 반응기작의 면밀한 검토가 필수적이며, 이를 위해 Asphaltene의 단위구조에 대한 심층적인 연구가 요구되고 있다. 최근, 고분해능을 가진 FT-ICR MS의 적용으로, Asphaltene 내 탄소 개수 및 Double Bond Equivalent (DBE) 정보를 기초로 유분에 대한 C_xH_y, C_xH_yS_n (n:1,2,3), C_xH_yN_n (n:1,2,3)과 같이 수많은(약 2만여개) 분자종들의 특성화 고찰이 가능하게 되었다[6]. 향후, 수소화처리 촉매반응 기작 또는 거동을 면밀하게 설명할 수 있기 위해 분석된 수만개 분자종들에 대한 빅데이터를 효과적으로 그룹화 시킬 수 있는 노력이 매우 중요하다.

1-3. 금속화합물의 핵심단위 구조

일반적으로 원유는 a) 바나듐 및 니켈 화합물, b) 납사계 철 및 철 황화물, c) 기타 염 화합물 등 다양한 금속화합물을 포함하고 있다. 이 중, 바나듐 및 니켈(일부 실리콘) 화합물은 공정 도입전에 제거되지 않으면, 수소화 처리 촉매공정을 포함하여 여러 후단공정에 사용되는 촉매의 비활성화를 일으킨다. 주로 AR 및 VR과 같은 중질분에 상당량 집중되어 있는 바나듐과 니켈 화합물은 다음 두가지 화학적 측면의 논의가 활발하다.

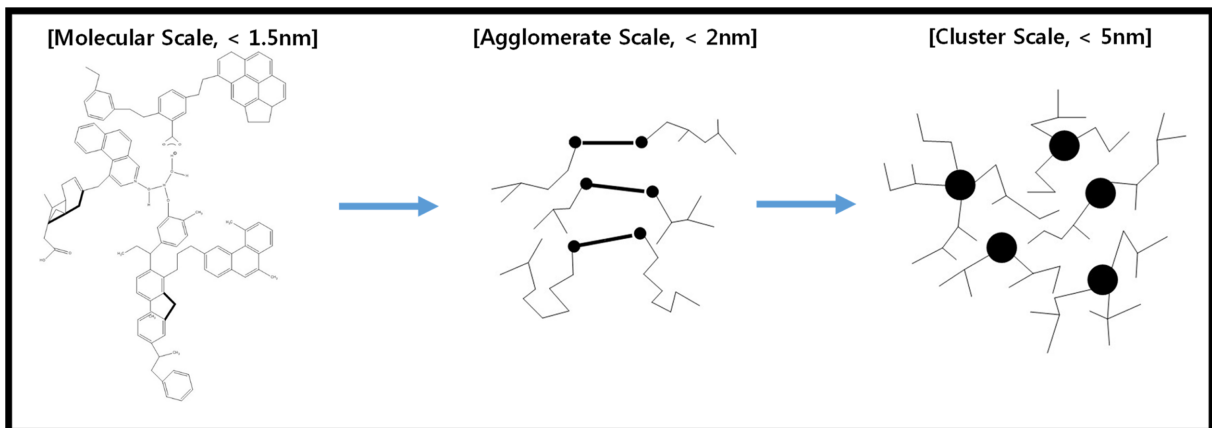


Fig. 1. Unit structure of asphaltene suggested by Yen and Mullin.

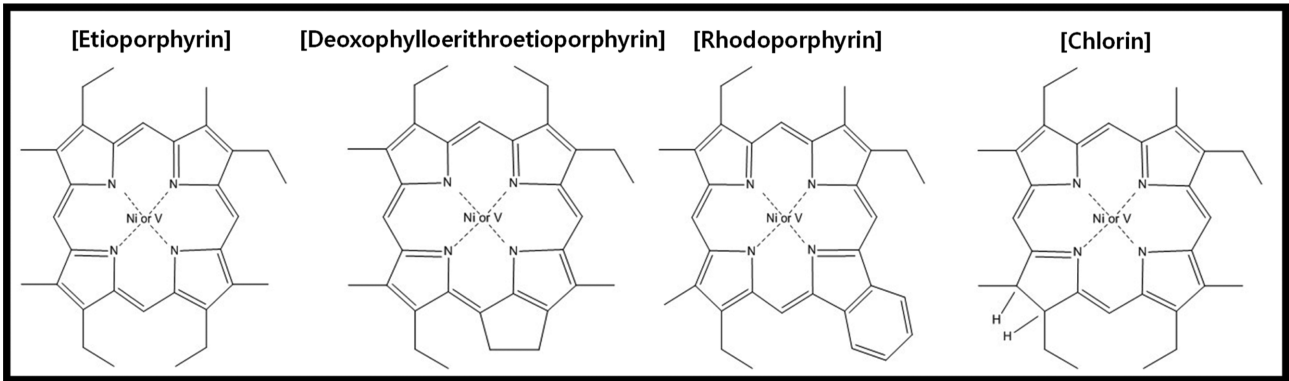


Fig. 2. Conventional structures of metal-porphyrin compounds.

- 금속화합물의 분자구조

- Asphaltene 거대 분자 덩치 또는 응집체 내 금속 결합구조 및 위치 최근까지, 바나듐 및 니켈 화합물의 화학적 구조가 대부분 Porphyrin 구조로 되어 있다고 여겨져 왔으나, 고급 크로마토그래피 방법을 통해 평면 구조의 Porphyrin이 5-6단위로 밀집되어 육방 입체구조로 존재하고 있으며, 거대규모의 Non-porphyrin 구조 또한 상당량 존재 하는 것으로 보고된 바 있다[7,8,11].

일반적으로 Porphyrin 구조(Fig. 2)는 Ultraviolet-visible (UV) 분광기[9], Electron Spin Resonance (ESR)[10], High Temperature Gas Chromatography-Atomic Emission Detector (HT GC-AED)[11], Gas Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (GC-ICP MS)[12], 그리고 FT-ICR MS[13,14]로 분석이 가능하다. 이러한 금속 화합물들(Porphyrin)에 대한 미세단위구조는 Asphaltene분자들과 공유결합 형태로 존재하며, 이렇게 형성된 응집단위구조가 적층 되어 거대 분자가 만들어 진다[4,5].

이러한 사실은 수첨탈금속 반응(Hydrodemetallization, HDM) 공정을 설계할 때 매우 유용한 정보가 된다. 보통의 수첨탈금속 반응은 촉매상에서 바나듐과 니켈화합물을 제거하는 수소화정제 공정을 의미한다. 수첨탈금속반응은 (1) Asphaltene 응집체로부터 금속 Porphyrin들이 물리적으로 탈리되어 촉매와 접촉 과정, (2) 촉매와 접촉 후 리간드 내 고리의 수소화 반응을 통해 금속이 직접적으로 추출되는 과정, (3) 추출된 금속이 황화물로 전환되는 과정, (4) 황화물 형태의 금속 (V_xS_y , Ni_xS_y , $V_xNi_yS_z$)이 촉매에 침적되는 과정으로 생각해 볼 수 있다. 추가하여, 반응성 황화합물의 수소화 반응으로 인해 발생하는 황화수소는 금속화합물 중심에 존재하거나 탈금속 촉매에 고립되어 있는 금속이온을 공격하여 탈금속 반응에 영향을 준다. 실제 Chevron은 H_2S 의 유무에 따른 탈금속 반응에 대한 억제 유무를 확인한 바 있다. 주의할 것은, 탈금속 속도가 빠르면, 촉매기공의 쇼크(choke)로 인해 촉매의 비활성화가 촉진되므로, 잔사유의 SARA분포, 헤테로원자(특히, 황화합물), 및 금속(바나듐과 니켈)의 함량을 고려하여 탈금속 촉매공정을 최적화할 필요가 있다. 이와는 별도로, Asphaltene이 탈금속 촉매의 큰 기공에 적층되어 금속을 포함한 hard coke를 형성할 수도 있다. 실제로 탈금속 공정 후 ^{13}C 및 1H 고체 NMR 특성분석 자료를 확인해 보면 촉매에 상당량의 탄소(Hard Coke 및 Soft Coke)가 침적되어 있는 것을 확인할 수 있다.

2. 잔사유의 수첨탈황(HDS) 및 수첨탈금속(HDM) 공정에 대한 화학적 고찰

최근 국내 공급되고 있는 원유(Arabian Heavy, Lower Fars, Eocene, Nap 등)의 경우, 기존 경질원유 대비 높은 C/H로 인해 점점 중질화되고 있는 실정이다. 더불어 지속적으로 강화되고 있는 환경기준을 감안할 때, 중질 잔사유의 정유공정이 더욱 중요하게 대두되고 있다 [15]. 특히, 만족할 만한 수준의 가용유를 생산하기위해 잔사유 내 황화합물 및 금속(V, Ni) 화합물의 효과적 제거를 포함하여 공정의 장기운전에 대한 연구가 요구되고 있다. 이에따라 (중질)잔사유 수소화 처리공정에 대한 화학적 고찰은 의미가 있을 것으로 판단된다.

2-1. 수첨탈황(HDS)의 화학적 고찰

잔사유의 HDS는 분자의 응집구조(응집체)로 인해 경질유와는 전혀 다른 반응 경로를 갖는다. 즉, 거대분자 크기의 황 화합물은 수소화 또는 수첨분해 반응을 통해 C-S결합을 끊을 목적으로 촉매 반응자리와 선택적 접촉이 필요하다[16]. 하지만, 거대 응집구조에서 황화합물을 거대분자들이 에워싸고 있어 황화합물과 촉매의 접촉이 어려워진다. 대부분 황화합물 단위구조는 여러 개의 다양한 고리에 Benzothiophene 또는 Dibenzothiophene이 결합된 화합물이다. 물론 촉매 반응성은 알킬 치환기의 형태에 따라 다를 수 있다. 최근 IFP에서 통계적 방법을 통해 Asphaltene 내 황화합물의 단위구조(Fig. 3)를 제시한 바 있다[17,18]. 단위구조는 사슬(chain)이 단위 핵(core)부분과 연결되어 거대분자를 만들고 -SH 또는 -Dibenzothiophene이 결합되어 있으며, 입체적으로 반응성에 영향을 주는 알킬기/시클로펜틸기가 이웃하여 있다.

최근 FT-ICR MS기기의 응용으로 황, 질소 및 산소 화합물의 분자구조를 구체적으로 확인할 수 있으나, 아직까지 반응경로에 대한 연구가 전무한 실정이다. 만약, 촉매상에서 분자수준의 구체적 반응 경로가 확인된다면, 잔사유 탈황 반응공정의 새로운 장이 열릴 것으로 기대되고 있다.

따라서, (중질)잔사유에 대한 HDS 반응 거동은 경질유의 거동과 유사하지만, 거대 응집체가 반응에 포함된다는 큰 차이점이 존재한다. 즉, 입체장애 요인으로 중심원자인 황에 이웃된 알킬기를 포함하여 적층 되어 있는 응집체를 고려해야 한다.

촉매의 선택에 있어서, 쉽게 이루어지는 탄소 침적 및 거대분자 응집체의 반응을 고려해야 하기 때문에 잔사유의 수첨탈황 촉매는

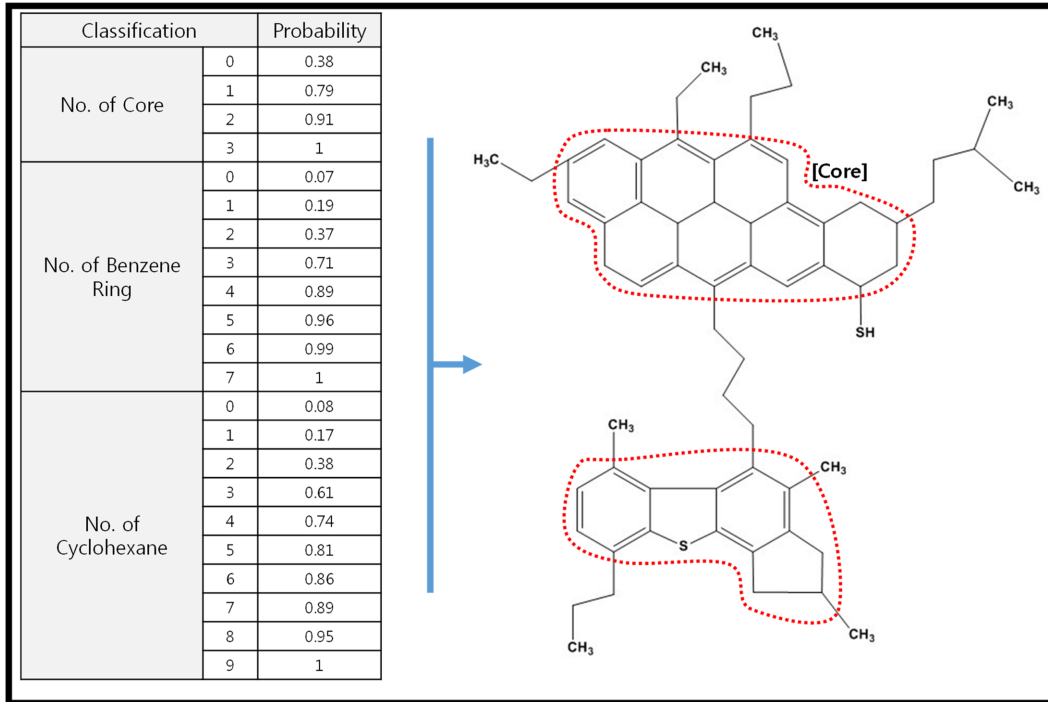


Fig. 3. The model of massive S-compounds in the residues (Probabilistic speculation).

경질유 탈황 촉매와는 달리, 담지체의 기공크기, 부피 및 깊이가 매우 중요한 요소로 고려될 수 있다.

2-2. 수첨탈금속(HDM)의 화학적 고찰

HDM 공정은 잔사유의 수소화 처리공정 중 가장 먼저 이루어진다. 즉, 잔사유의 HDS 공정 전단에 반드시 이루어져야 하는 공정이다. 일반적인 상용 공정으로 잔사유의 종류를 기준으로, 구체적으로 금속 및 Asphaltene 함량에 따라, 단일 고정층 또는 다단계 고정층 반응 공정을 사용한다. Porphyrin 기본형태로부터 탈금속 반응 경로는 (1) 촉매상에서 수소화반응에 의한 순차적 고리 개환 반응 및 (2) 금속이온의 직접 추출로 알려져 있다 [16]. 이렇게 추출된 금속 이온은 H₂S에 의해 단위 금속 황화물로 형성된 다음 촉매표면 위에서 벌크 형태의 금속 황화물로 전환된다.

일반적인 HDM 촉매는 MoS₂를 기본 활성 성분으로 하고 있다. 또한 기공이 조절된 담체로 감마 알루미나 및 실리카-알루미나의 산 점은 통해 금속화합물을 분해시켜 금속이온 제거가 가능하다[11]. 하지만, 탄소침적에 의한 코킹과 탈금속 반응성에 대한 균형 조절을 위해 좀 더 면밀한 조사가 필요한 실정이다. 추가하여, 인 또는 액체 산이 금속이온 추출에 효과적으로 사용된 사례도 있다[19]. 탈금속 반응에서 수소화의 목적은 촉매 담체 기공을 막아 반응의 유효 자리를 점유하는 거대분자의 코킹을 억제하기 위함이다. 따라서, 수소화 능력은 촉매의 HDM 용량을 확보하는데 매우 필수적인 요소가 된다. 이러한 이유로, 고정층 반응 공정에서 안정된 수소 공급은 상당히 중요하다.

잔사유 내 Non-porphyrin 형태의 금속에 대한 탈금속 반응 거동은 현재까지 특성 분석의 어려움으로 직접적 증거 확인이 어려웠고, 금속주변에 여러 고리화합물의 배위 결합 정도에 따라 Porphyrin 형태 금속에 대한 탈금속 거동과 차이점이 있는 것으로 보고된 바 있다 [20]. 예를들어, Non-porphyrin의 배위화합물 내 헤테로원자가 상당량 포

함된 Asphaltene 함유 Mayan산 원유가 공정에 적용되면 HDM 성능이 저하된다[21,22].

이러한 Porphyrin 및 Non-porphyrin 금속화합물은 잔사유 내 분류가능한 성분 중 Asphaltene과 Resin에 주로 분포한다[23]. 두 성분 모두 분자크기가 크고, 같은 극성거리 응집되어 거대 분자를 만들 수 있기 때문에, 반응 시 응집체 내 금속화합물 단위가 HDM촉매와 효과적으로 접촉하여, 선택적인 수소화 반응을 촉진시키는 것이 중요하다. 바나듐 및 니켈 화합물과는 별도로, 산성계 원유는 납사계 철을 상당량 포함하고 있으며, 별도의 정제공정이 원유단계 또는 잔사유 처리단계에서 필요하다. 납사계 철은 FeS 형태로 반응기 내벽과 열교환기 관 내부에 침착되어 부식이나, 스케일을 만드므로 제거 공정이 매우 중요하게 인식되고 있는 실정이다[24-27].

3. 잔사유의 수소화 처리 촉매

잔사유의 수소화 처리 공정은 일련의 HDM-HDS-HDN-HC (Hydrocracking) 공정으로 구성되어 있다. ART, JGC CCIC, Ketjen 및 Albermarle등에서 상용화되어 있는 촉매는 MoS₂ 주촉매와 Co 또는 Ni 황화물 조촉매가 기공이 조절된 감마 알루미나에 담지된 형태를 기본으로 한다. 물론 인 및 철과 같은 첨가제도 사측의 노하우로 촉매조성에 포함된다. 반응성은 잔사유 내 Asphaltene과 같은 거대분자와의 접촉에 매우 중요한 역할을 하는 담체 기공특성에 따라 매우 달라지므로, 이에 대한 연구가 지속적으로 요구되고 있다. 예로서, 이중기공(Bimodal: Macro-meso 및 Macro-micro)크기를 갖는 감마 알루미나 담체는 다양한 크기의 Asphaltene을 대상으로 매우 유용한 반응결과가 예측 가능하다. 하지만, 촉매의 강도, 활성금속의 분산능력, 바인더와의 적합성 및 경제성 등 고려해야 할 요소가 많으므로, 아직 잔사유를 대상으로 하는 적합한 촉매 개발은 쉽지 않은 실정이다.

잔사유의 HDM 및 HDS용 촉매는 앞절에서 언급했던 바와 같이, Asphaltene의 응집 특성 및 반응 거동에 대한 분자수준의 면밀한 검토가 이루어질 때 비로써 개발이 용이해 질 것으로 판단된다. HC의 경우, 여러 불순물을 제거한 후 이루어지는 공정으로 개환 반응에 필요한 수소화능력 및 산점이 중요하다. 과도한 산점은 거대분자의 코킹을 촉진시키며, 과도한 수소화 능력은 분해반응을 억제하므로 촉매표면의 수소화 활성점 및 산점에 대해 균형 있는 함량 조절이 필수적이다.

지금까지의 연구동향을 간단히 살펴보면, Li [28]등은 감마 알루미늄이나 담지 NiMo촉매에 우레아 및 암모늄 카보네이트를 첨가하여 우레아와 알루미늄의 비율에 대한 Ni제거 반응(HD-Ni)을 고찰해왔다. 또한, Maity [29]등은 다양한 담체(Al, Al-Ti, Al-Si, C) 위에 CoMo를 담지하여 촉매계의 초기 비활성화 특성을 연구하였다. Marafi [30-33]등은 다양한 원료로부터 생산된 잔사유에 대하여 API도(American Petroleum Institute Degree)에 따른 탈금속 및 탈황의 특성을 보고한 바 있으며, 최근 API도가 다른 잔사유 혼합에 따른 반응 거동을 연구 중이다. 이 연구는 향후 국내 정유사가 다양한 원유 수입 후 공정을 최적화하는데 매우 유용한 정보가 될 것으로 판단된다. 물론, 혼합효과에 따라 Resins, Aromatics 및 Saturates의 함량이 바뀌어 Asphaltene의 분산도 및 응집단위구조에 따른 변화가 있으므로 화학적 성상의 구조확인에 대한 선행 연구가 필수적일 수 있다. 반응기종류에 따른 잔사유 반응거동 확인을 Rana등에 의해 연구된 바 있다[34]. Long [35]등에 의해 반응 중 HDM 촉매의 기계적 물성 거동이 연구되었는데, 이는 촉매상에서 금속이온 흡착현상을 이해하는데 매우 중요할 것으로 판단된다. 더불어, 잔사유 HDM 및 HDS에 대한 동시 반응에 대한 연구도 촉매를 개발하는데 매우 유용한 정보가 될 수 있다[36-38]. 향후 속도론적 고찰 및 촉매특성에 따른 반응경로를 분자수준에서 확인하기위한 노력도 필요하다.

4. 잔사유의 수소화 처리공정의 당면 과제

최근 들어, 국내 도입되는 원유는 점점 API도가 낮아져 이로부터 생산되는 잔사유의 점도가 높아지고 있다. 이에 따라, 정유공정에서 생산되는 가용 경질유의 수율도 낮아지고 있는 실정이다. 즉, 잔사유에 대한 고효율 정제 및 분해공정이 필수적이다. 고효율 정제공정은 고효율 촉매상에서 탈금속 및 탈황반응의 장기운전에 대한 안정성 확보를 의미한다. 이를 위해 잔사유의 고급분석 능력이 필요하다. 앞에서 언급한 FT-ICR MS의 범용적 활용 및 복합 크로마토그래피 방법(HPLC-ICP MS, GPC-ICP MS, GC-ICP MS)을 통해 잔사유에 대한 특성분석이 분자수준에서 이루어져야 할 것이다. 이를 기반으로 기존 상용 촉매상에서 반응의 구체적 경로를 이해한다면, 막연하게 생각되었던 잔사유 탈금속 및 탈황용 촉매개발이 가속화될 것으로 기대된다. 탈금속용 촉매 설계 시 금속제거 용량 향상 및 카본 침적 최소화 가능한 방법을 고려해야 한다. 앞단에서 충분한 HDM 성능을 확보하게 되면 후단 HDS공정의 장기운전이 가능하므로 각 공정에 대해 별도 시선으로 초점을 맞추어 연구하는 것도 의미가 있을 것으로 판단된다. 촉매로서 담체는 상용 합성 공정에서 (1) 기공 구조 조절, (2) 산점 조절 및 희석, (3) 수소화반응이 가능한 활성금속 고분산이 안정적으로 이루어질 수 있는 기술이 필요하다. 연구실 규모에서 다양한 촉매기술이 보고되고 있지만, 그대로 상용공정에 적용하기에 아직 넘어야할 기술적 한계가 상당한 점은 매우 아쉬운

대목이다. 정리하자면, 잔사유의 특성 규정이 가능한 고급분석기술을 바탕으로 상용 촉매상 거동 확인이 필요하다. 이를 기반으로 성능이 더욱 개선된 촉매 설계 기준 확보가 가능할 것이다. 이러한 노력들이 향후 잔사유를 대상으로 하는 공정의 성능 향상에 밑거름이 될 것으로 기대할 수 있겠다.

References

1. Boursier, L., Souchon, V., Dartiguelongue, C., Ponthus, J., Courtiade, M. and Thiébaud, D., "Complete Elution of Vacuum Gas Oil Resins by Comprehensive High-temperature Two-dimensional Gas Chromatography," *J. Chromatogr. A*, **1280**, 98-103(2013).
2. (a) Verentchikov, A. N., Yavor, M. I., Hasin, Y. I. and Gavrik, M. A., "Multireflection Planar Time-of-flight Mass Analyzer. I: An Analyzer for a Parallel Tandem Spectrometer," *Tech. Phys.*, **50**, 73-81(2005). (b) Verentchikov, A. N., Yavor, M. I., Hasin, Y. I. and Gavrik, M. A., "Multireflection Planar Time-of-flight Mass Analyzer. II: The High-resolution Mode," *Tech. Phys.*, **50**, 82-86(2005).
3. Klitzke, C. F., Corilo, Y. E., Siek, K., Binkley, J., Patrick, J. and Eberlin, M. N., "Petroleomics by Ultrahigh-resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Energ. Fuels*, **26**, 5787-5794(2012).
4. Dickie, J. P. and Yen, T. F., "Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods," *Anal. Chem.*, **39**, 1847-1852(1967).
5. Mullins, O. C., "The Modified Yen Model," *Energ. Fuels*, **24**, 2179-2207(2010).
6. Klein, G. C., Kim, S., Rodgers, R. P. and Marshall, A. G., "Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences Between Pressure-drop and Solvent-drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry," *Energ. Fuels*, **20**, 1965-1972(2006).
7. Shi, Q., Hou, D., Chung, K. H., Xu, C., Zhao, S. and Zhang, Y., "Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude oil and its Saturates Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-ion Electrospray Ionization Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry," *Energ. Fuels*, **24**, 2545-2553(2010).
8. Furimsky, E., "Catalysts for Upgrading Heavy Petroleum Feeds: Chapter 2. Properties of Heavy Feeds," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **169**, 5-22(2007).
9. Zeinali, M. and Jamal, M., "Biocatalytic Activity of Methyl-modified Microperoxidase-11 in Transformation of Nickel- and Vanadium-porphyrins," *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **79**, 21-26(2012).
10. (a) Mitchell, P. C. H. and Scott, C. E., "Interaction of Vanadium and Nickel Porphyrins with catalysts, relevance to catalytic Demetallization," *Catal. Today*, **7**(4), 467-477(1990). (b) Premović, P. I., Tonsa, I. R., Pajović, M. T., Lopez, L., Monaco, S. L., Đorđević, D. M. and Pavlović, M. S., "Electron Spin Resonance Study of the Kerogen/asphaltene Vanadyl Porphyrins: Air Oxidation," *Fuel*, **80**, 635-639(2001).
11. Kim, T., Ryu, J., Kim, M. J., Kim, H. J., Shul, Y. G., Jeon, Y. and Park, J. I., "Characterization and Analysis of Vanadium and Nickel Species in Atmospheric Residues," *Fuel*, **117**(A), 783-791(2014).
12. Ellis, J., Rechsteiner, C., Moir, M. and Wilbur, S., "Determination

- of Volatile Nickel and Vanadium Species in Crude oil and Crude oil Fractions by Gas Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, **26**, 1674-1678(2011).
13. McKenna, A. M., Williams, J. T., Putman, J. C., Aeppli, C., Reddy, C. M., Valentine, D. L., Lemkau, K. L., Kellermann, M. Y., Savory, J. J., Kaiser, N. K., Marshall, A. G. and Rodgers, R. P., "Unprecedented Ultrahigh Resolution FT-ICR Mass Spectrometry and Parts-per-billion Mass Accuracy Enable Direct Characterization of Nickel Vanadyl Porphyrins in Petroleum from Natural Seeps," *Energ. Fuels*, **28**, 2454-2464(2014).
 14. Zhao, X., Liu, Y., Xu, C., Yan, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., Zhao, S., Chung, K., Gray, M. R. and Shi, Q., "Separation and Characterization of Vanadyl Porphyrins in Venezuela Orinoco Heavy Crude Oil," *Energ. Fuels*, **27**, 2874-2882(2013).
 15. Wei, J. and Hegedus, L. L., "Catalyst Design-Progress and Perspective," (Ed.), John Wiley & Sons: New York(1987).
 16. Kim, T., Al-Mutairi, A., Marafi, A. M. J., Park, J. I., Koyama, H., Yoon, S. H., Miyawaki, J. and Mochida, I., "Hydrotreatment of Two Atmospheric Residues from Kuwait Export and Lower Fars Crude Oils," *Fuel*, **117**(A), 191-197(2014).
 17. Pereira de Oliveira, L., Verstraete, J. J., Trujillo Vazquez, A. and Kolb, M., "Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins," *Energy Fuels*, **27**, 3622-3641(2013).
 18. Muller, H., Adam, F. M., Panda, S. K., Al-Jawaad, H. H. and Al-Hajji, A. A., "Evaluation of Quantitative Sulfur Speciation in Gas Oils by Fourier Transform ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Validation by Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography," *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **23**, 806-815(2012).
 19. Onukwuli, O. D., Onyia, I. M., Ekumankama, E. O. and Okeke, S. I., "Solvent Demetallization of Atmospheric and Vacuum Residues," *Petro. Sci. Tech.*, **17**, 37-49(1999).
 20. Miller, J. T. and Fisher, R. B., "Structural Determination by XAFS Spectroscopy of Non-porphyrin Nickel and Vanadium in Maya Residuum, Hydrocracking Residuum, and Toluene-insoluble Solid," *Energ. Fuels*, **13**, 719-727(1999).
 21. David Pearson, C. and Green, J. B., "Comparison of Processing Characteristics of Mayan and Wilmington Heavy Residues: 1. Acid-base-neutral Fractionation and Characterization," *Fuel*, **68**, 456-464(1989).
 22. David Pearson, C. and Green, J. B., "Comparison of Processing Characteristics of Mayan and Wilmington Heavy Residues: 2. Characterization of Vanadium and Nickel Complexes in Acid-base-neutral Fractions," *Fuel*, **68**, 465-474(1989).
 23. Gao, Y. Y., Shen, B. X. and Liu, J. C., "Distribution of Nickel and Vanadium in Venezuela Crude Oil," *Pet. Sci. Tech.*, **31**, 509-515(2013).
 24. Carbognani, L., Arambarri, J. C., Molero, H. and Pereira-Almao, P., "High Temperature Simulated Distillation of Bitumen Fractions with Open Tubular Capillary Depleted Silicone/siloxane Stationary Phases," *Energ. Fuels*, **27**, 2033-2041(2013).
 25. Laredo, G. C., López, C. R., Álvarez, R. E. and Cano, J. L., "Naphthenic Acids, Total Acid Number and Sulfur Content Profile Characterization in Isthmus and Maya Crude Oil," *Fuel*, **83**, 1689-1695(2004).
 26. Huang, B. S., Yin, W. F., Sang, D. H. and Jiang, Z. Y., "Synergy effect of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfur Corrosion in Crude Oil Distillation Unit," *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 664-670(2012).
 27. Ávila, B. M. F., Pereira, V. B., Gomes, A. O. and Azevedo, D. A., "Speciation of Organic Sulfur Compounds Using Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-flight Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Petroleum Refining," *Fuel*, **126**, 188-193(2014).
 28. Li, Z., Xia, Z., Lai, W., Zheng, J., Chen, B., Yi, X. and Fang, W., "Hydrodemetallation (HDM) of Nickel-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin (Ni-TTP) over NiMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Prepared by One-pot Method with Controlled Precipitation of the Components," *Fuel*, **97**, 504-511(2012).
 29. Maity, S. K., Blanco, E., Ancheyta, J., Alonso, F. and Fukuyama, H., "Early Stage Deactivation of Heavy Crude Oil Hydroprocessing Catalysts," *Fuel*, **100**, 17-23(2012).
 30. Marafi, M. and Stanislaus, A., "Preparation of Heavy Oil Hydro-treating Catalyst from Spent Residue Hydroprocessing Catalysts," *Catal. Today*, **130**, 421-428(2008).
 31. Marafi, M. and Stanislaus, A., "Spent Catalyst Waste Management: A Review: Part 1-Development in Hydroprocessing Catalyst Waste Reduction and Use," *Resour. Conserv. Recy.*, **52**, 859-873(2008).
 32. Hauser, A., Marafi, A., Almutairi, A. and Stanislaus, A., "Comparative Study of Hydrodemetallization (HDM) Catalyst Aging by Boscan Feed and Kuwait Atmospheric Residue," *Energ. Fuels*, **22**, 2925-2932(2008).
 33. Al-Mutairi, A., Bahzad, D. and Halabi, M. A., "A Comparison Study on the Performance of a Catalyst System for the Desulfurization of Two Kinds of Atmospheric Residues, Kuwait Export and EOCENE Residual Oils," *Catal. Today*, **125**, 203-210(2007).
 34. Rana, M. S., Ancheyta, J. and Rayo, P., "A Comparative Study for Heavy oil Hydroprocessing Catalysts at Micro-flow and Bench-scale Reactors," *Catal. Today*, **109**, 24-32(2005).
 35. Long, F. X., Gevert, B. S. and Abrahamsson, P., "Mechanistic Studies of Initial Decay of Hydrodemetallization Catalysts Using Model Compounds-effects of Adsorption of Metal Species on Alumina Support," *J. Catal.*, **222**, 6-16(2004).
 36. Jarullah, A. T., Mujtaba, I. M. and Wood, A. S., "Kinetic Model Development and Simultaneous Hydrodenitrogenation and Hydrodemetallization of Crude oil in Trickle Bed Reactor," *Fuel*, **90**, 2165-2181(2011).
 37. Long, F. X. and Gevert, B. S., "Kinetic Parameter Estimation and Statistical Analysis of Vanadyl Etioporphyrin Hydrodemetallization," *Comput. Chem. Eng.*, **27**, 697-700(2003).
 38. Long, F. X. and Gevert, B. S., "Kinetics of Vanadyl Etioporphyrin Hydrodemetallization," *J. Catal.*, **200**, 91-98(2001).