

## 감압잔사유 수첨분해반응의 생성물 분석방법 비교

권혁민, 김한나, 원 후이 친, 김도경<sup>†</sup>, 김도완<sup>†</sup>, 오승훈<sup>†</sup>, 신은우\*

울산대학교 생명화학공학과  
680-749 울산광역시 남구 대학로 93  
<sup>†</sup>촉매 Lab, SK에너지기술원  
305-712 대전광역시 유성구 원촌동 엑스포로 221

(2010년 11월 15일 접수; 2011년 2월 16일 수정본 접수; 2011년 2월 23일 채택)

## Comparison of Analytical Methods of Products in Hydrocracking of Vacuum Residue

Hyukmin Kweon, Hanna Kim, Chinh Nguyen Huy, Do Kyong Kim<sup>†</sup>,  
Do-Woan Kim<sup>†</sup>, Seung Hoon Oh<sup>†</sup> and Eun Woo Shin\*

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, Daehakro 93, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea  
<sup>†</sup>Catalyst Lab, SK Energy Institute of Technology, Exporo 325, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

(Received for review November 15, 2010; Revision received February 16, 2011; Accepted February 23, 2011)

### 요 약

감압잔사유를 고압 회분식 반응기에 넣고, 상용 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 450 °C, 500 °C에서 수첨분해하였다. 그리고 반응 생성물을 단증류 혹은 GC-SIMDIS 방법으로 각각 분석하였다. 먼저 수첨분해반응에서는 두 온도 조건 모두 촉매 반응 뿐만 아니라 열분해 반응도 같이 일어나고 있음을 확인하였고, 온도가 증가할수록 전환율이 증가하고, 생성물 중 가솔린 및 납사 비율이 높아졌다. 생성물 분석 결과, 500 °C 반응에서는 단증류와 GC-SIMDIS 분석 결과의 차이가 없었지만, 450 °C 반응에서는 단증류에서는 디젤이, GC-SIMDIS에서는 vacuum gas oil이 주 생성물로 드러났다. 이는 450 °C 반응에서의 단증류 분석은 단증류에 의한 열분해 반응으로 인해 생성물의 선택도가 정확하지 않음을 알려준다.

**주제어** : 수첨분해, 단증류, GC-SIMDIS, 열분해, 감압잔사유

**Abstract** : In this study, hydrocracking of vacuum residue was carried out in an autoclave reactor at 450 °C and 500 °C with a commercial catalyst (HDM) and the quantitative product distributions were analyzed by GC-SIMDIS method or simple distillation. During catalytic hydrocracking, thermal cracking also occurred together with catalytic cracking and the higher conversion and selectivity of gasoline and naphtha were obtained at high reaction temperature. GC-SIMDIS and simple distillation revealed different results for the analysis of products produced at different hydrocracking temperatures; almost same results were obtained for the product produced at 500 °C but different ones for the product produced at 450 °C. In the analysis of product produced at 450 °C, the GC-SIMDIS showed that a main product was VGO while a main product in the simple distillation was diesel, which implies that the simple distillation for the 450 °C reaction was not accurate due to thermal cracking of the product by the simple distillation.

**Keywords** : Hydrocracking, Simple distillation, GC-SIMDIS, Thermal cracking, Vacuum residue

### 1. 서 론

감압잔사유(Vacuum residue, VR)은 원유 분리 정제 공정에서 감압증류로부터 얻어지는 가장 무거운 성분이며, 황 및 질소와 결합된 유기 금속 성분을 많이 포함하고 있다. 따라서 환경 오염 등의 문제 등으로 인해 감압잔사유의 이용은 상당히 제한되어 왔다. 하지만 최근에는 원유 내의 감압잔사유의

비중이 높아지고, 전 세계적으로 원유 매장량 감소와 증장기적 고유가 지속세로 초고유황·초중질유 및 오일샌드 등 원유 처리 필요성이 대두되면서 중질유 고부가화 기술이 부각되고 있다[1]. 감압잔사유는 코킹, 비스브레이킹, 크래킹, 수첨 분해 공정 등을 통해 낮은 기화점의 탄화수소로 전환될 수 있으나, 이 중 수첨분해 공정이 고품질의 자동차 연료를 추가적으로 생산할 수 있어, 다른 공정에 비해 더 주목받고 있다[1,2].

감압잔사유 수첨분해공정은 기본적으로 감압잔사유를 저비점의 탄화수소로 전환하는 것이다. 하지만, 감압잔사유는

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ewshin@mail.ulsan.ac.kr

가장 복잡하고 분자량이 큰 물질 중의 하나인 아스팔텐을 함유하고 있고, 아스팔텐의 크래킹 결과 일어나는 탈알킬화 및 탈수소화 반응은 코크의 생성을 촉진시킨다[3,4]. 또한 감압잔사유의 수첨분해공정은 공정 생성물로부터 탈황, 탈질, 탈금속 반응도 동시에 진행되며, 이 때, 피드로부터 제거된 중금속과 생성된 코크는 촉매에 침적되어 촉매의 활성을 낮추게 된다[5]. 고정층 반응기 혹은 ebullated bed 반응기의 감압잔사유 수첨분해공정에 사용되는 촉매는 Mo 알루미늄 담지 촉매를 기반으로 하고 있기 때문에 촉매 비활성화 현상을 극복하는 것은 더욱 더 중요한 문제이다. 감압잔사유의 수첨분해반응에서 수소 존재는 코크 생성을 억제하여 촉매 활성을 유지하며, 중간 증류분의 선택도를 높여준다.

한편, 감압잔사유의 수첨분해반응으로 다양한 저비점 생성물 (납사, 가솔린, 디젤, vacuum gas oil (VGO))이 생성된다. 가솔린과 디젤은 자동차 연료로서 바로 활용이 가능하며, VGO는 후속 수첨 공정에서 저비점의 다른 생성물로 전환된다. 감압잔사유의 수첨분해반응은 촉매가 없는 조건에서도 감압잔사유의 열분해가 이루어지며 이 경우, 보다 낮은 비점의 생성물이 상대적으로 많이 생성되고 반응기 내에 압력은 증가된다. 반면에 촉매가 있는 경우, 수소화 반응이 진행되어 반응의 압력이 낮아짐과 동시에 상대적으로 중간 증류분이 많이 생성된다. 따라서, 감압잔사유 수첨분해반응에서는 반응 효율을 평가하는 변수로서 감압잔사유의 전체 전환율과 중간 증류분의 선택도가 중요하고, 동시에 이 변수를 정확히 얻기 위해서는 정확한 생성물의 정량이 중요하다. 생성물의 분석은 비점의 차이를 이용하여 생성물을 단순하게 증류하는 단증류 방법[1,6,7]과 기체 크로마토그래피를 이용한 GC-SIMDIS 방법[8,9]이 있다. 본 연구에서는 상용촉매인 Ni-Mo/Alumina 촉매를 이용하여 감압잔사유를 두 온도 조건에서 수첨분해하였고, 생성된 생성물을 단증류와 GC-SIMDIS로 분석하여 두 분석 방법을 비교하여 보았다. 분석 결과, 단증류 과정에서 열분해 반응이 진행되고 있으며, 저온 반응의 경우, 단증류 과정에서의 열분해 반응으로 인한 생성물 분포 차이가 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 상용촉매는 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매(HDM)로서 SK에너지에서 얻었으며 상용촉매의 기본 물성을 Table 1에 도시하였다. 본 연구에서는 펠릿 형태의 상용촉매를 갈아서 파우더 형태로 전환하여 반응실험에 사용하였다. 반응물은 감압잔사유(Vacuum Residue)로서 SK에너지로부터 얻었다. 감압잔사유의 기본 물성이 Table 2에 도시되어 있다.

수첨분해반응을 하기 전에 상용촉매를 활성화하기 위하여 황화수소 처리하였다. 황화수소 전처리에서는 5% 황화수소, 50% 수소, 45% 아르곤 혼합기체를 사용하였으며, 기체 유속은 60 mL/min으로 조절하였다. 전처리는 세 단계에 걸쳐 이루어졌으며, 처음에는 30분간 상온에서 기체만 흘려주고, 그 다음에는 분당 10 °C/min으로 400 °C까지 올린 다음, 400 °C에서

**Table 1.** Properties of the commercial Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Catalyst	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Volume (m <sup>3</sup> /g)	Average Pore Size (nm)	Chemical Composition (wt%)		
				Ni	Mo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HDM	192.2	0.70	10.7	1.0	4.5	Bal.

**Table 2.** Properties of vacuum residue from SK Energy

Properties	VR (SK Energy)
Distillation (SIMDIS), °C - IBP/5%/10%/30%/50%/70%/80%/82% - Recovery, vol%	454/514/538/597/647/699/734/744/83
Specific gravity, 15/4 °C	1.0375
CCR, wt%	22.9
Nickel, wppm	44.5
Vanadium, wppm	145.1
C5 asphaltene, wt%	18.0
C7 asphaltene, wt%	10.0
Total nitrogen, wt%	0.48
Total sulfur, wt%	4.40
Viscosity, cSt@100/135 °C	3,796/440

1시간 유지하였다. 촉매는 황화처리이후에 바로 반응물인 감압잔사유와 함께 고압 반응기에 투입되었다.

감압잔사유의 수첨분해반응은 고압 회분식 반응기에서 진행되었다. 반응장치로 Reaction Engineering사의 모델명 R-201 제품을 이용하였다. 내부 용적이 100 mL인 회분식 고압용 Autoclave가 반응기로 사용되었으며, 반응기내에는 두 개의 열전쌍과 압력측정계, 교반용 날개바퀴가 포함되어 있다. 두 개의 열전쌍은 반응물의 온도 측정용(TC1)과 단증류 시 상부의 온도 측정용(TC2)으로 이용되었다. 반응기 외부에는 600 °C까지 승온시킬 수 있는 히터를 설치하여 반응을 위해 반응기의 온도를 상승시키거나, 반응 후 단증류 시에 사용하였다. 반응기에는 두 개의 inlet & outlet gas 라인이 설치되어 있으며, inlet line은 수소와 질소 주입에 사용되고, outlet line은 압력 vent 시와 단증류 시 응축기와 연결되어 있다. 수첨분해반응 장치는 Lab View로 모두 제어가 가능하며 긴급 상황에는 자동적으로 vent, cooling하도록 되어 있다. 반응장치에 대한 개략도가 Figure 1에 도시되어 있다.

수첨분해반응에서는 30 g 감압잔사유를 넣고, 1.2 g의 상용촉매를 넣은 후, 질소 기체로 상온에서 10분간 흘려주었다. 그리고 수소 기체를 90 bar까지 채운 후, 반응온도인 450 °C, 500 °C까지 승온하였다. 반응온도 조건에서 압력은 거의 150 bar까지 증가하였다. 반응 온도까지 도달한 시간이 반응 시작 시간으로 가정하였다. 반응 시간은 2시간으로 고정하였다.

생성물의 분석은 두 가지 방법으로 진행되었다. 첫째는 단증류로서 반응기에 연결된 응축기를 활용하여 반응기에서 직접 단증류하였다. 두 번째 방법은 GC-SIMDIS High Tempera-

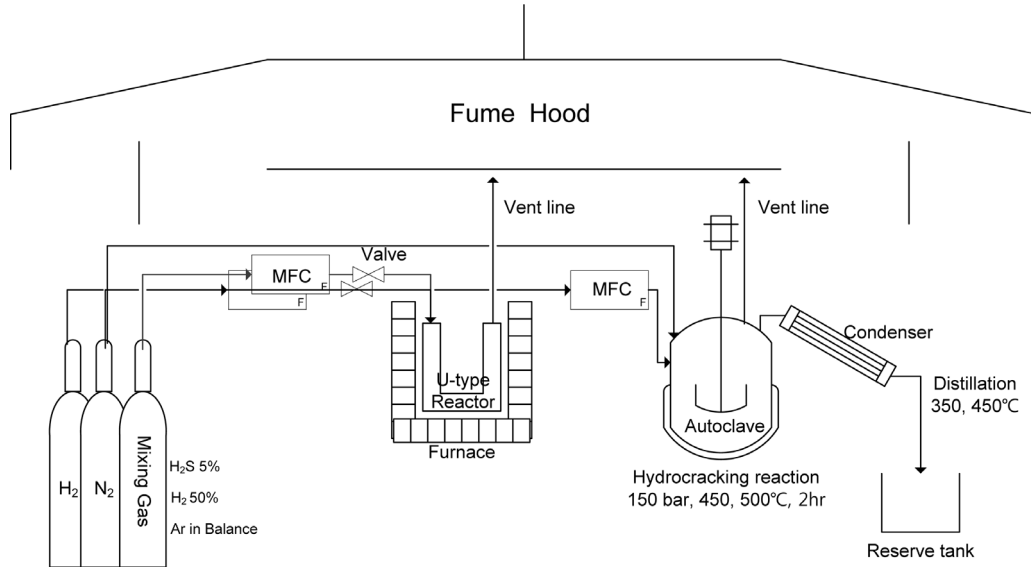


Figure 1. Schematic diagram of an experimental unit used for hydrocracking reaction and simple distillation.

ture (AC Analytical Controls, Agilent 7890)를 이용하는 것으로 탄소수 100까지 측정하는 ASTM D7213 방법을 적용하였다. GC-SIMDIS와 단중류 방법은 일반적으로 원유를 끓는점의 차이로 분리하거나 정제된 오일의 특성을 파악하는데 많이 사용된다. GC-SIMDIS 분석의 경우, 분석하고자 하는 시료를 탄소수, 끓는점에 따라 정량적으로 분석할 수 있는 장점이 있으며, 탄소수와 끓는점은 n-paraffins의 실제 끓는점 기준을 하여 비교되었다. 분석하고자하는 시료가 고상일 경우에는 톨루엔과 같은 용매에 녹여서 분석을 하였다. 모든 시료의 GC-SIMDIS분석은 SK에너지에서 이루어졌다. 단중류의 조건은 ASTM D-2887와 ASTM D-5307를 참조하여 200 °C와 340 °C로 나누어져 있으며, 200 °C 이하에서는 가솔린, 납사 등이 포함된 light fraction으로 200~340 °C 사이에서는 디젤 등의 middle fraction이 증류된다. 단중류 시 열전쌍의 위치가 수첨분해반응 시와 달라야 한다. 위 반응장치 설명할 때 언급 하였던 것과 같이 두 열전쌍 사이에는 위치 차이로 인해 온도 차이가 존재한다. ASTM D86을 근거로 하여 단중류를 실시할 경우에는 TC2를 기준으로 온도를 측정하였다.

수첨분해반응에서 단중류 분석 방법에 의한 생성물 분석에서 전환율 및 각 성분의 수율은 아래식으로 구하였다.

$$\text{Gasoline 수율(wt\%)} = \frac{[\text{Weight of 200 } ^\circ\text{C Distillated Products}]}{[\text{Feed VR weight}]} \times 100$$

$$\text{Diesel 수율(wt\%)} = \frac{[\text{Weight of 340 } ^\circ\text{C Distillated Products}]}{[\text{Feed VR weight}]} \times 100$$

$$\text{고형물 수율(wt\%)} = \frac{[\text{Weight of Solid in reactor}]}{[\text{Feed VR weight}]} \times 100$$

$$\text{전환율(wt\%)} = 100 - \text{고형물 수율}$$

GC-SIMDIS 분석에서 전환율 계산은 아래식에 의해 이루어졌다.

$$\text{전환율(wt\%)} = \frac{[\text{weight of products boiled below 540 } ^\circ\text{C}]}{[\text{Feed VR weight}]} \times 100$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 감압잔사유의 수첨분해반응

고압 회분식 반응기에서 감압잔사유 수첨분해반응 거동은 생성물 분석으로 주로 파악되나, 반응기 내의 압력 변화를 측정함으로써 간단히 비교할 수 있다. Figure 2는 감압잔사유 수첨분해반응에서 촉매를 넣지 않은 경우와 촉매를 첨가한 경우의 반응기 내 압력 변화를 도시한 것이다. 촉매를 넣지 않은 경우(Figure 2(a)와 (b)), 반응기 내의 압력이 지속적으로 상승하였다. 상온에서 90 bar로 맞추고, 반응 온도까지 계속 승온하면, 승온하는 동안 자연스럽게 반응기 내의 압력은 상승한다. 하지만 촉매가 없는 경우에는 반응 온도인 450 °C 혹은 500 °C에 도달한 뒤에도, 반응기 내의 압력은 지속적으로 증가하였다. 450 °C반응에서는 서서히 압력이 증가하나, 500 °C반응에서는 큰 폭으로 압력이 증가하였다. 이는 촉매가 없는 상황에서도 반응조건에서 열분해 반응이 일어나고 열분해 반응은 수소 소모없이 감압잔사유를 상대적으로 가벼운 성분으로 분해하기 때문에 반응기 내의 압력을 증가시키는 것으로 보인다. 450 °C보다는 500 °C에서 열분해가 더 격렬히 일어나기 때문에 반응기 내의 압력 상승의 폭이 더 크게 나타났다. 한편, 촉매가 있는 경우에는 반응하는 동안 반응기 내의 압력이 감소하였다(Figure 2(c)와 (d)). 촉매에 의한 수첨분해 반응은 반응기 내의 수소를 소모하기 때문에 반응기의 압력을 감소시킨다. 역시 500 °C에서 수첨분해 반응속도가 더 빠르기 때문에 수소 소모도 상대적으로 더 많았으며, 이로 인해 큰 폭의 압력 감소가 나타났다. 따라서 촉매가 없는 경우에는 감압잔사유의 분해 반응은 열분해반응에 의해 촉진된 것이고, 촉매가 있는 경우에는 열분해 반응뿐만 아니라 촉매에 의한

수첨분해반응도 함께 일어나며, 수첨분해반응이 지배적임을 알 수 있다.

Figure 3은 450 °C, 2시간 반응 후 생성물의 GC-SIMDIS 결과이다. 450 °C 반응에서는 생성물이 고상과 액상이 섞인 슬러리 형태를 이루고 있었으며, 따라서 슬러리 형태의 생성물을 GC-SIMDIS로 분석하였다. Figure 3에 표시된 바와 같이, 생성물은 주로 VGO 영역의 화합물로 확인되었으며, 이는 감압잔사유의 수첨분해생성물로 보인다. 이 때 전환율은 약 43%로 비교적 낮은 수치를 보였다. 한편, 500 °C 반응에서는 액상과 고상의 생성물이 생성된다. 이 두 상의 GC-SIMDIS 결과가 Figure 4에 도시되어 있다. 고상의 결과는 비교적 폭넓게 낮은 비율로 나타나고, 액상의 결과는 450 °C 결과와 달리 가솔린 영역의 생성물이 상대적으로 많이 나타났다. 문헌에 의하면 열분해 반응은 가스, 가솔린 등 낮은 비점의 생성물을 상대적으로 많이 생성시키는 반면, 수첨분해반응은 디젤 등의 중간영역의 생성물을 상대적으로 많이 생성시킨다[7,8]. 따라

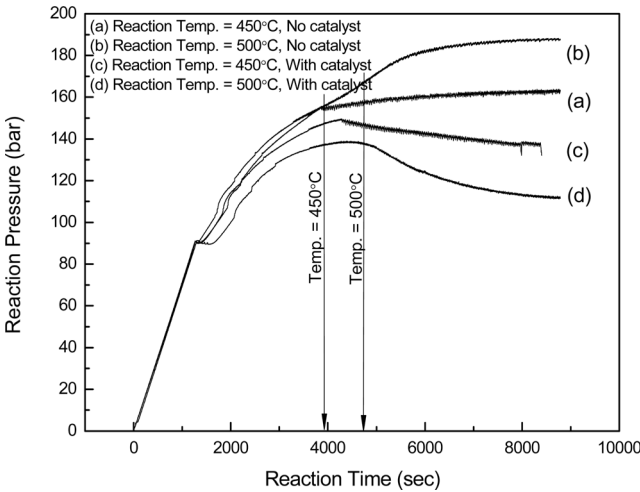


Figure 2. Change in reaction pressure during hydrocracking of VR.

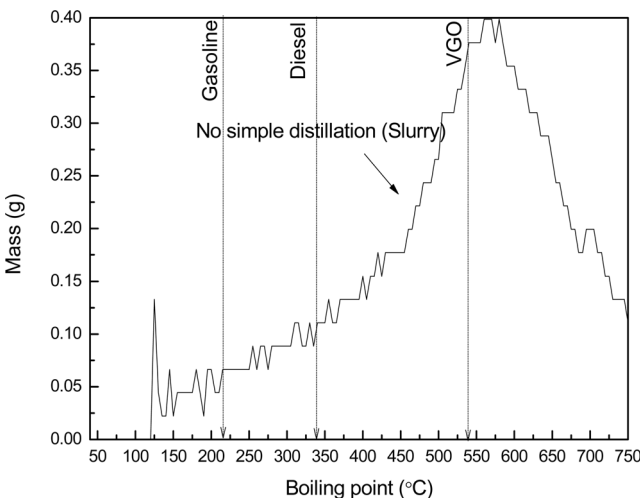


Figure 3. GC-SIMDIS analysis of products after hydrocracking of VR at 450 °C for 2 hr.

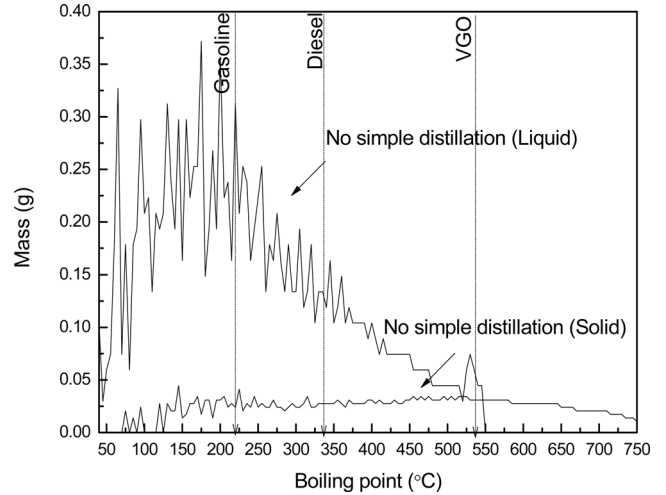


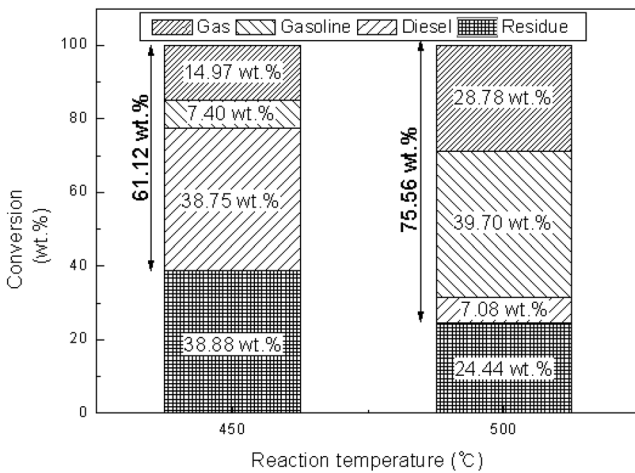
Figure 4. GC-SIMDIS analysis of products after hydrocracking of VR at 500 °C for 2 hr.

서 반응온도가 높은 500 °C 반응에서 열분해 반응이 많이 일어났을 것으로 생각되며, 그 결과, 가솔린이 상대적으로 많이 생성된 것으로 추정된다. 한편, 500 °C 반응에서의 전환율은 약 75%로 상당히 높았으며, 역시 이러한 증가는 수첨분해반응 속도의 증가와 더불어 열분해 반응속도가 증가하였기 때문으로 보인다.

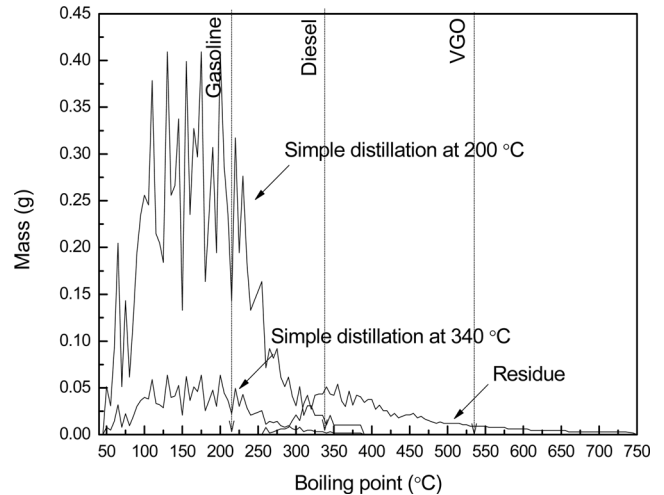
3.2. 생성물 분석 방법 비교

Figure 5는 450 °C와 500 °C 반응 후 생성물의 단증류 분석에 의한 결과를 도시한 것이다. 전환율은 각각 61.12%와 75.56%로 역시 반응 온도가 증가할수록 높아졌다. 한편, GC-SIMDIS 결과와 비교할 때, 450 °C 반응에서 단증류 분석을 통한 전환율은 GC-SIMDIS 분석 전환율 43.23%에 비해 약 18% 정도 높았다. 이는 단증류 과정에서 추가적인 열분해 반응이 진행되기 때문인 것으로 보인다. 생성물의 수율을 살펴보면, 450 °C 반응의 경우, 디젤이 38.75%로 상대적으로 많이 생성되었고, 가솔린이나 가스 성분의 수율은 각각 7.40, 14.97%로 비교적 낮은 수치를 기록했다. 반면에 500 °C 반응에서는 디젤 성분의 수율은 7.08%로 수치가 낮았으며, 대신 가솔린 성분과 가스 성분이 각각 39.70%와 28.78%로 높았다. 500 °C 반응에서 가솔린 생성물의 증가는 GC-SIMDIS 결과와 동일한 거동이며, 500 °C 반응에서는 열분해 반응의 촉진으로 인해 상대적으로 가벼운 성분의 생성물이 많아진 것으로 보인다. 한편 450 °C 반응에서는 GC-SIMDIS와 단증류의 생성물 분포가 약간의 차이를 보였다. 전체적인 경향은 비슷하지만 단증류에서는 디젤이 주된 생성물인 반면에 GC-SIMDIS에서는 VGO가 주 생성물이었다. 이러한 차이를 보다 정확히 관찰하기 위하여 단증류 생성물인 200 °C 증류분과 340 °C 증류분, 그리고 반응기에 남아 있는 고상분을 GC-SIMDIS로 분석하였다.

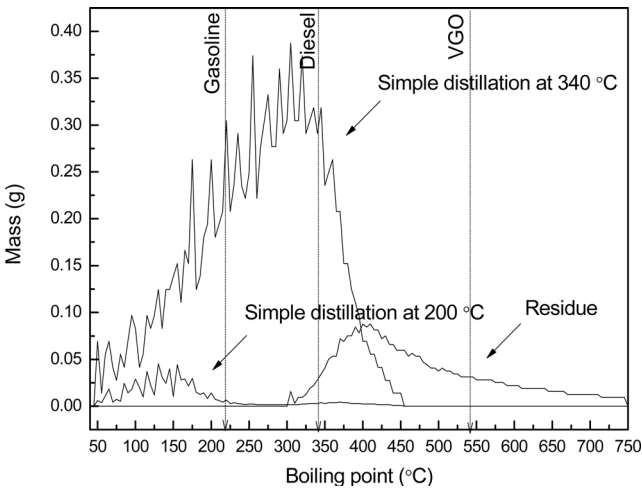
Figure 6은 450 °C 반응의 세가지 단증류 생성물을 각각 GC-SIMDIS분석한 결과를 도시한 것이다. 200 °C 증류분은 소량으로 거의 가솔린 성분으로 밝혀졌다. 340 °C 증류분은 상대적



**Figure 5.** Product distributions by simple distillation analysis after hydrocracking of VR for 2 hr at 450 °C and 500 °C.



**Figure 7.** GC-SIMDIS analysis of products after simple distillation and hydrocracking of VR at 500 °C for 2 hr.

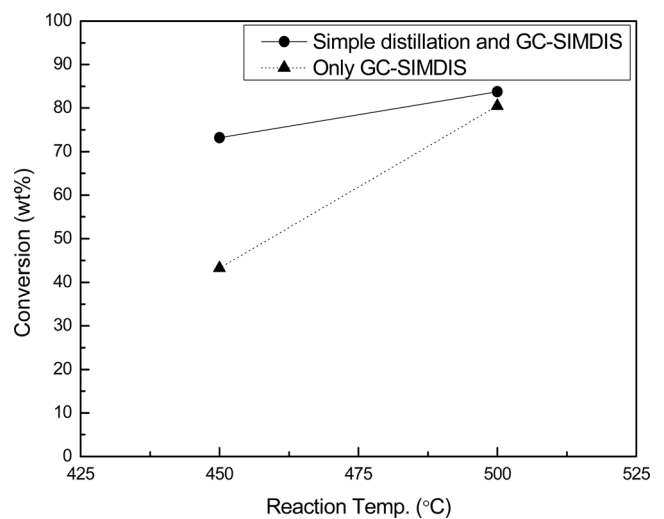


**Figure 6.** GC-SIMDIS analysis of products after simple distillation and hydrocracking of VR at 450 °C for 2 hr.

으로 약간 무거운 성분으로 구성되어 있으나 디젤 성분이 주 성분임이 밝혀졌다. 고상의 시료에도 디젤 성분이 섞여 있음이 확인되었다. 이 결과를 450 °C 반응의 슬러리 반응물의 GC-SIMDIS 결과를 비교해 보면, 생성물의 분리를 위해 단증류하는 동안에 추가적인 열분해 반응이 진행되었음이 명확하다. 반응 후 슬러리 생성물에서는 VGO 성분이 주종이었지만, 단증류 후에는 디젤 성분이 주성분으로 변화하였고, 이는 단증류하는 동안, VGO가 디젤 성분으로 열분해되었기 때문이다. 따라서 450 °C 반응에서는 단증류에 의한 생성물 분석은 생성물 분포에 있어 실험오차를 발생시킨다고 볼 수 있다. GC-SIMDIS 결과에서 각 생성물 수율은 VGO = 31.39%, 디젤 = 7.89%, 가솔린 = 9.5%였지만, 단증류 후 GC-SIMDIS 결과에서는 VGO = 21.08%, 디젤 = 31.13%, 가솔린 = 20.99%로, 두 결과를 비교하였을 때 디젤 수율 기준으로 23.24%의 차이를 나타내었다. 한편, 500 °C 반응물의 단증류 분석 물질을 GC-SIMDIS로 분석한 결과를 Figure 7에 도시하였다. GC-SIMDIS

분석에서 200 °C 증류분과 340 °C 증류분은 둘 다 가솔린이 주성분이고 약간의 디젤과 VGO를 함유하고 있다. 반응기 내에 남아 있는 고상의 잔유물에는 코크, 촉매 뿐만 아니라 반응 생성물인 디젤, VGO 등이 함께 포함되어 있다. 500 °C 반응에서의 GC-SIMDIS와 단증류 후 GC-SIMDIS 결과를 비교하였을 때, 디젤 수율이 각각 22.06%와 17.45%로 디젤 수율 차이가 5% 이내로 450 °C 반응(23.24%)에 비해 그 차이가 적었으며, 전체적인 GC-SIMDIS 패턴도 비슷한 경향을 보인다. 따라서 450 °C 반응의 단증류와 달리 500 °C 반응에서는 단증류 분석 방법도 촉매의 반응 활성을 평가하는데 의미가 있다.

GC-SIMDIS 분석만의 수첨분해반응 전환율과 단증류 후 GC-SIMDIS 분석에 의한 수첨분해반응의 전환율을 Figure 8에 도시하였다. 500 °C 반응에서는 단증류 전, 후 전환율의 변화가 약 3% 정도로 미미하나, 450 °C 반응에서는 단증류로 인



**Figure 8.** Comparison of GC-SIMDIS and Simple distillation/GC-SIMDIS combination for effect of reaction temperature on hydrocracking conversion.

한 전환율의 변화가 약 30% 정도로 크게 나타났다. 단증류 전의 43%에서 단증류 후에는 전환율이 70% 이상으로 크게 증가하였음을 다시 확인할 수 있었다. 분리를 목적으로 생성물을 증류하는 동안 열분해 반응이 진행되나, 450 °C 반응의 경우, 단증류의 열분해 반응이 크게 나타나고, 500 °C 반응인 경우, 수첨분해반응 중에 열분해 반응이 이미 충분히 진행되었기 때문에 상대적으로 온도가 낮은 단증류 과정에서는 그 영향이 미미하다고 할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 상용담지촉매를 이용한 감압잔사유 수첨분해반응과 그 생성물 분석 실험에서 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 고압 회분식 반응기에서 진행된 감압잔사유의 수첨분해 반응에서 촉매에 의한 수소화 반응과 열분해 반응이 동시에 진행되며, 촉매가 없는 조건에서는 열분해 반응이 일어나 반응기 내부 압력이 높아졌으며, 촉매가 있는 조건에서는 수소화 반응이 우세하여 반응기 내부 압력이 낮아졌다.

2) 450 °C 반응 조건에서는 감압잔사유 수첨분해반응의 주 생성물은 VGO이며, 500 °C 반응 조건에서는 디젤과 가솔린이 주 생성물이다. 반응온도가 높을수록 수소화 반응 및 열분해 반응이 촉진되고 이로 인해 가벼운 성분이 더 많이 생성된다.

3) 반응생성물을 GC-SIMDIS와 단증류로 비교분석하여 본 결과, 단증류하는 동안 열분해반응이 진행되는 것으로 확인되었으며, 450 °C 반응의 경우, 결과 해석에 심각한 오류를 발생시킬 수 있다. 하지만 500 °C 반응은 두 분석 결과에 약간의 차이는 나타나지만 전체적으로 차이가 없어 단증류를 적용할 수 있는 것으로 사료된다.

#### 감 사

본 연구는 SK에너지로부터 지원받은 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. Morawski, I., and Mosio-Mosiewski J., "Effects of parameters in Ni-Mo catalysed hydrocracking of vacuum residue on composition and quality of obtained products," *Fuel Processing Technology*, **87**, 659-669 (2006).
2. Del Bianco, A., Panariti, N., Di Carlo, S., Beltrame, P., and Camiti, P., "New developments in deep hydroconversion of heavy oil residues with dispersed catalyst. 2. Kinetic aspects of reaction," *Energy Fuels*, **8**, 593-597 (1994).
3. Guisnet, M., and Magnoux, P., "Organic chemistry of coke formation," *Appl. Catal.*, **1-2**, 83-96 (2001).
4. Menon, P. G., "Coke on catalyst - harmful, harmless invisible and beneficial types," *J. Mol. Catal.*, **59**, 207-220 (1990).
5. Fabis, G., and Sarbak, Z., "Deactivation of hydrocracking catalysts," *Przem. Chem.*, **9**, 423-428 (2004).
6. Liu, D., Cui, W., Zhang, S., and Que G., "Role of dispersed Ni catalyst sulfurization in hydrocracking of residue from Karamay," *Energy & Fuels*, **22**, 4165-4169 (2008).
7. Shuyi, Z., Wenan, D., Hui, L., and Guehe, Q., "Slurry-phase residue hydrocracking with dispersed nickel catalyst," *Energy & Fuels*, **22**, 3583-3586 (2008).
8. Matsumura, A., Kondo, T., Sato, S., Saito, S., and Ferraz de Souza, W., "Hydrocracking brazilian marlim vacuum residue with natural limonate. Part I: catalytic activity of natural limonite," *Fuel*, **84**, 411-416 (2005).
9. Chang, J., Tsubaki, N., and Fujimoto, K., "Initiation effect of local heating in hydro-thermal cracking of resids," *Energy & Fuels*, **14**, 1331-1332 (2000).