

비이온 계면활성제를 이용한 원유 중의 황화합물 가용화에 관한 연구

이석규 · 한지원 · 김병홍* · 신평균* · 박상권 · 임종주[†]

동국대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원

(1999년 11월 8일 접수, 1999년 12월 28일 채택)

Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Nonionic Surfactants

Suk-Kyu Lee, Ji-Won Han, Byung-Hong Kim*, Pyung-Gyun Shin*,
Sang-Kwon Park and Jong-Choo Lim[†]

Dept. of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul, Korea

*Korea Institute of Science and Technology

(Received 8 November 1999; accepted 28 December 1999)

요 약

본 연구에서는 가용화제로 polyoxyethylene(POE)계 비이온 계면활성제를 사용하여 원유 중에 포함되어 있는 황화합물의 가용화도를 X-ray spectrometer를 이용하여 측정하였다. 실험에서 사용한 비이온 계면활성제들 중에서는 가장 소수성 계면활성제의 가용화력이 가장 우수하였으며, 온도 증가에 따라 가용화도가 증가함을 알 수 있었고 1 wt% 이상의 계면활성제 농도 조건에서 가용화도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. 특히 동일한 조건에서 2차 알코올 결합을 가진 Tergitol series 계면활성제는 1차 알코올 결합을 가진 Neodol series 계면활성제와 비교하여 가용화도가 우수하였으며, cosurfactant로서 알코올을 첨가하거나 전해질을 첨가할 경우 모두 황화합물의 가용화도가 증가함을 알 수 있었다. 원유 양을 증가시켜 가용화 실험을 수행한 결과, 계면활성제의 오일 상으로의 분배(partitioning) 현상은 계면활성제가 소수성일수록 또는 온도가 증가함에 따라 더욱 두드러지게 나타났으며, 탈황 미생물 성장 영향 실험에서 계면활성제 첨가가 탈황 미생물의 성장에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, polyoxyethylene(POE) nonionic surfactants were used in order to enhance the solubilization of sulfur compounds contained in the crude oil and the solubilized sulfur contents in the aqueous surfactant solutions were measured by X-ray sulfur spectrometer. The most hydrophobic surfactant among used during this study showed the maximum solubilization capacity for the sulfur compounds in the crude oil and the solubilization of sulfur compounds was found to be increased with temperature and to be abruptly increased at above 1 wt% surfactant solutions. It was found that Tergitol series surfactants showed higher solubilizing capacity than Neodol series surfactants presumably due to the disruption of the regular packing in the hydrocarbon region of the surfactant aggregates. The addition of a cosurfactant such as alcohol and/or an electrolyte increased the solubilization of sulfur compounds in the crude oil. It was found that partitioning phenomena were shown to be significant with an hydrophobic surfactant at high temperature and the growth of sulfur reducing microorganisms was not greatly affected by the addition of nonionic surfactants.

Key words: Solubilization, Nonionic Surfactant, Micelle, Crude Oil, Desulfurization

1. 서 론

석탄, 석유와 같은 화석 연료의 연소로 인해 발생하는 여러 가지 환경 오염 중에서 연료에 포함되어 있는 황의 산화로 생산되는 황산화물(SO_x)로 인한 오염이 가장 크다. 따라서 석탄 중의 pyrite 등 무기황과

유기황 그리고 석유 중의 유기황을 연소 전에 제거하거나 연소 후에 제거하여 환경 오염을 줄이려 노력하고 있다. 유기 황성분들을 촉매를 이용하여 황화수소로 환원시키는 공정이 개발되어 사용되고 있으나 기존의 촉매법은 유기 황성분의 많은 부분을 차지하는 티오펜(thiophene)보다 복잡한 구조를 가진 난분해성 황화합물을 제거하지 못하는 단점이 있다. 따라서 촉매를 이용하는 화학적인 탈황 공정에서는 거의 제거되지 않는 티오펜 보다 복잡한 구조를 가진 난분해성 유기황 화합물

[†]E-mail: jongchoo@dgu.ac.kr

제거를 위하여 미생물을 이용한 탈황법(Biocatalytic Desulfurization, BDS 또는 Microbial Desulfurization, MDS)의 중요성이 크게 대두되고 있다[1-5].

미생물을 이용한 탈황법이 크게 주목을 받는 이유는 지금까지 제안된 여러 탈황법들에 비하여 저렴한 시설투자비와 운영비를 가지고 제품의 단가를 가장 확실하게 낮출 수 있는 장점을 갖고 있을 뿐 아니라 현재 사용되고 있는 촉매로는 잘 분해되지 않는 방향족 화합물 형태의 난분해성 황성분을 특이적으로 분해하는 미생물들이 분리되고 있기 때문이다. 또한 수소화 탈황 공정에 비하여 적용이 용이하며 공정의 유연성과 효율성을 갖고 있고 폭발 등의 사고 가능성이 적은 안정성의 장점을 갖고 있다.

그러나 미생물을 이용한 석유 탈황 공정의 문제점은 석유의 소수성(hydrophobicity) 성질로 인하여 반응이 매우 느리고 석유와 접촉시 미생물의 세포막이 쉽게 용해되어 파괴되는 단점이 있다. 또한 다른 반응과 분리하여 원하는 생화학 반응을 진행시키기 어렵고 반응 후 물을 비롯한 노폐물을 제거하여야 하므로 반응 효율이 떨어지게 된다. 특히 가장 커다란 문제가 되는 것이 황화합물의 물 속에서의 낮은 용해도와 이와 병행하는 높은 소수성이다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 원유에 함유되어 있는 황화합물의 수용액에 대한 용해도를 증가시키는 방법의 하나로 유기용매가 사용되고 있다. 그러나 이러한 용매의 사용은 경제적으로 많은 비용이 요구되고 탈황된 생성물을 용매로부터 분리하는 데에도 비교적 많은 에너지가 필요할 뿐 아니라 용매의 사용으로 인한 2차 환경 오염을 유발시킬 수 있으며 탈황 미생물에도 독성을 끼칠 수 있다. 따라서 유기용매에서도 탈황능력이 우수한 균주를 개발하거나 원유 속에 함유되어 있는 황화합물을 수용액 상으로 용해시키는 기술이 절실히 요구되고 있다.

이러한 미생물 탈황법에서의 용매 사용 문제점을 해결할 수 있는 방법의 하나로 계면활성제(surfactant, surface active agent) 사용을 들 수 있다. 계면활성제는 critical micelle concentration(CMC) 이상에서 마이셀(micelle)을 형성함에 따라 수용액상에 불용성인 물질의 용해도를 증가시킬 수 있으며, 이러한 현상을 가용화(solubilization)라 한다. 계면활성제 마이셀에 의한 가용화 현상은 제약, 페인트, 화장품, 식품 산업 등에서 폭넓게 응용되어 사용되고 있으며, 이러한 가용화에 영향을 미치는 요소로는 계면활성제 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 친수-친유 밸런스 등의 계면활성제의 화학적 구조, 피가용화물(solubilize)의 종류 및 구조, 농도, 온도, pH, 첨가물 및 counter ion의 존재유무 등을 들 수 있다[6-17].

계면활성제를 미생물 탈황 반응에 사용할 경우 작은 양으로도 석유제품에 포함되어 있는 물에 잘 용해되지 않는 티오펜계 황성분들의 용해도를 급격히 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 실제 미생물에 의한 탈황 반응이 계면활성제 집합체인 마이셀 상에서 일어나므로 용매를 사용하

여 bulk 상에서 탈황 반응을 수행하는 경우에 비하여 reaction density가 훨씬 높으며, 마이셀 상에서의 미생물 탈황 반응이 진행되는 동안 석유 중에 포함되어 있는 황성분의 마이셀에 대한 가용화는 계속 진행됨에 따라 탈황반응 수율은 더욱 증대될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 계면활성제는 극히 소량의 양으로도 원하는 선택적인 분리가 가능하며 사용 후 적은 에너지를 가하여 회수가 가능하고 비교적 적은 비용으로도 고농도의 처리물을 얻을 수 있는 장점을 갖고 있다. 특히 이미 선진외국에서는 미생물을 이용한 석유 탈황 공정에 계면활성제를 사용하는 것이 적극 검토되고 있는 실정이나 계면활성제 첨가 효과와 미생물에 미치는 영향에 관하여 체계적인 연구 결과들이 발표된 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 비이온 계면활성제를 이용한 원유 중에 함유되어 있는 황화합물의 가용화에 있어서 온도, 계면활성제의 종류, 구조 및 농도, cosurfactant 및 전해질 첨가, pH 등의 영향을 살펴보고 gas chromatography(GC)에 의한 정성분석을 통하여 황화합물의 가용화를 확인하였다. 또한 황화합물의 가용화를 위하여 사용한 계면활성제가 탈황 미생물에 끼치는 영향에 관하여 살펴봄으로써 미생물 탈황 반응에서의 계면활성제 적용 가능성에 관하여 알아보았다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험재료

계면활성제로서는 POE계 비이온 계면활성제를 사용하였으며, 계면활성제 용액은 3차 증류수를 사용하여 제조하였다. 순도 99% 이상의 pure type 계면활성제 C₁₂E₆, C₁₂E₇, C₁₂E₈, C₁₀E₈, C₁₄E₈를 Nikkol(Japan)로부터 구입하여 사용하였으며, 여기서 C₁₂E₆는 소수기의 탄소수소가 12개이고 친수기인 ethylene oxide(EO)가 6개인 계면활성제를 나타낸다. Commercial type의 계면활성제로는 1차 알코올 ethoxylate인 Neodol series(Shell)와 2차 알코올 ethoxylate인 Tergitol series(Union Carbide)를 사용하였다. 계면활성제는 운점(cloud point)이 실제 미생물 탈황 반응 온도 조건인 30-40 °C 보다 높고 반면에 융점(melting point)은 탈황 온도보다 낮은 것들을 선택하여 실험에 사용하였다. 본 실험에서 사용한 계면활성제들에 대한 기본적인 물리적 성질을 Table 1과 2에

Table 1. Physical properties of pure type nonionic surfactants

Physical property	C ₁₂ E ₆	C ₁₂ E ₇	C ₁₂ E ₈	C ₁₀ E ₈	C ₁₄ E ₈
^a CMC(M)	6.6×10 ⁻⁵	6.8×10 ⁻⁵	7.0×10 ⁻⁵	1.0×10 ⁻³	9.0×10 ⁻⁶
^b Aggregation NO.	330	120	95	-	-
^c C.P(°C)	52.5	65	76.8	85.3	72.2
Melting point(°C)	25.2	-	30.5	25.9	37.5

^aat 25 °C, ^bat 30 °C, ^ccloud point: 1 wt% solution

Table 2. Physical properties of commercial nonionic surfactants used during this study

Physical property	HLB number	CMC(wt%)	°C.P(°C)	Average M.W.	Specific gravity(at 20 °C)
Neodol ^a 91- ^c 6	12.5	0.005	52	425	0.991
Neodol 91-8	14.0	0.027	80	529	1.002
Neodol 23-6.5	12.0	0.0017	45	484	0.981
Neodol 25-7	12.2	0.0009	50	519	0.967
Neodol 25-9	13.3	0.0018	74	610	0.982
Neodol 25-12	14.4	0.0018	97	729	0.998
Neodol 45-13	14.4	0.006	78	790	1.008
Tergitol ^b 15-S- ^d 7	12.4	0.0039	37	515	0.992
Tergitol 15-S-9	13.3	0.0056	60	584	1.006
Tergitol 15-S-12	14.7	0.011	88	738	1.020
Tergitol 15-S-15	15.6	0.018	>100	877	1.009

^aHydrophobe : C₉-C₁₁, ^bC₁₁-C₁₅, ^{c,d}Average EO No., ^e1 wt% solution

나타내었다.

피가용화물인 원유(2.4990 wt% S)는 현대정유에서 공급을 받아서 별 다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 가용화도에 있어서 전해질에 대한 영향을 살펴보기 위해서 Sigma로부터 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), MgCl_2 (98.0%), NaCl (99.5%)를 구입하여 사용하였으며, cosurfactant로는 n-알코올의 butanol(Tedia Company Inc., 99.4%), hexanol(Aldrich Inc., 98.0%), octanol(Aldrich Inc., 99.0%)을 사용하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 시료 제조방법 및 가용화된 황함량 측정

시료의 제조방법과 계면활성제에 의해서 가용화된 오일 중의 황함량의 측정은 다음과 같은 방법에 의하여 수행하였다. 3차 증류수를 사용하여 계면활성제의 종류 및 농도에 따라 계면활성제 수용액을 제조한 후 충분히 상온에서 안정화시킨다. 각 계면활성제 수용액 10 g에 원유를 0.5 g씩 넣은 시료를 vortex mixer 상에서 약 1분 동안 교반한 후 항온조에서 교반없이 72시간 정도 유지하여 오일상과 계면활성제 수용액상이 서로 평형에 도달하게 한 다음 수용액 상의 시료를 채취한 후 X-ray spectrometer[Model 200T(SS), Asoma Instruments Inc.]를 이용하여 가용화된 황의 함량을 측정하여 S_o 와 S_w 로 나타내었다. 여기서 S_o 는 오일 중에 포함되어 있는 전체 황의 양(g) 중에서 계면활성제 수용액에 가용화된 황의 양(g)으로, S_w 는 초기 수용액상의 계면활성제 양(g)에 대한 가용화된 황의 양(g)으로 각각 정의하여 사용하였다.

2-2-2. 가용화된 유분의 정성분석

계면활성제 수용액에 가용화된 유분 중에서 황화합물의 분석은 GC-FPD를 사용하였고, 가용화된 모든 유분의 분석은 GC-FID를 이용하여 수행하였다. 수용액상에 가용화되지 않은 황화합물의 입자를 제거하기 위하여 시료를 15분 동안 원심분리(약 14,000 rpm)한 후 GC에 주입하였으며, 사용한 GC-FID, GC-FPD의 분석 조건을 Table 3에 각각 나타내었다.

2-2-3. Cosurfactants의 영향

40 °C에서 5 wt% 계면활성제 용액 10 g에 cosurfactants로 사용한 n-butanol, n-hexanol, n-octanol을 각각 첨가한 다음 원유 0.5 g을 넣고 계면활성제 수용액에 가용화된 오일 중의 황의 함량을 측정하였다.

2-2-4. 전해질의 영향

40 °C에서 5 wt% 계면활성제 용액 10 g에 전해질을 첨가한 후 원유 0.5 g을 넣고 계면활성제 수용액을 채취하여 가용화된 황의 함량을 측정하였다.

2-2-5. pH의 영향

pH가 원유 중의 황화합물 가용화도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 계면활성제 수용액의 pH는 0.01 N HCl과 0.01 N NaOH를 사용하여 조절하였으며, pH 측정은 713 pH meter(Metrohm Inc.)를 사용하였다.

2-2-6. 미생물에 미치는 영향

탈황균(Sulfur Reducing Bacteria, SRB, M6)은 혐기성 미생물이므로

Table 3. Conditions for GC analysis

	GC-FID(HP5890 II)	GC-FPD(HP5890 II)
Column	HP-1	OV-101
Injector temperature	300 °C	200 °C
Detector temperature	300 °C	300 °C
Oven temperature	120(5 min)-300(3 min) °C,	200-300(20 min) °C,
	5 °C/min	5 °C/min
N ₂ Carrier gas flow rate	4 × 10 ⁻⁶	5 × 10 ⁻⁶
(m ³ /min)		
Injection volume(m ³)	1 × 10 ⁻⁹	1 × 10 ⁻⁹

Table 4. Composition in 1 L solution of Postgate C medium

KH_2PO_4	0.5 g	Sodium lactate	6 g
NH_4Cl	1 g	Yeast extract	1 g
Na_2SO_4	4.5 g	Sodium citrate · 2H ₂ O	0.3 g
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.06 g	pH	7.0
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.06 g		

로 계면활성제가 미생물에 미치는 영향에 관한 실험은 질소 bubbling을 하면서 수행하였다. 배지(media) 속에 계면활성제를 각각 1, 3, 5 vol% 넣은 다음 배지 10 ml에 M6 균을 0.5 ml 접종하여 30 °C에서 배양하였다. 각 계면활성제의 농도에 따른 영향을 시간에 따라서 UV/VIS Spectrophotometer(Optizen)를 이용하여 660 nm에서 M6 균의 성장 정도를 O.D.(optical density)로 측정하였다. 본 실험에서 사용한 M6 균의 배지 성분은 Table 4와 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Pure Type 계면활성제에 의한 가용화

Fig. 1에서 보듯이 각 계면활성제 친수성과 소수성의 변화에 있어서 소수적인 성질이 강할수록 원유의 가용화도가 높은 것으로 나타났으며, Fig. 1에서 보듯이 C_{12}E_6 가 가장 우수한 가용화도를 나타내었고 30 °C에서 5 wt% C_{12}E_6 사용한 경우 물에 비해서 28배의 가용화도가 증진되었다. 이는 C_{12}E_6 의 CMC가 $6.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 로서 본 실험에서 사용한 pure type 계면활성제 중에서 가장 낮으며, 회합수(aggregation number)는 330으로서 가장 큰 마이셀 크기를 가지기 때문이다. 또한 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 가용화도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 농도 증가로 인하여 마이셀의 개수가 늘어나며 마이셀 집합체의 크기가 커지기 때문이다[18].

3-2. Neodol Series의 계면활성제에 의한 가용화

Neodol series 계면활성제에 의한 원유 중의 황화합물의 가용화도에 있어서 Fig. 2에 나타난 바와 같이 23-6.5, 91-8, 25-7, 25-9, 91-8, 25-12, 45-13 순서로 우수함을 나타내었으며, 특히 5 wt% Neodol 23-6.5 용액의 경우 40 °C에서 순수한 물보다 37배의 가용화도 증진 효과를 나타내었다. 이것은 Neodol 23-6.5 계면활성제의 hydrophilic-lipophilic balance(HLB) number가 12이며 CMC는 0.0017 wt%이고 윤점이 45 °C로서 사용한 Neodol series 계면활성제 중에서 가장 소수적인 성질이 큰 계면활성제이기 때문이다. 또한 온도를 증가시키에 따라 가용화가 증가한 것은 온도 상승에 따라 EO 사슬과 물과의 수소결합이 끊어지게 됨에 따라 계면활성제 수용액상이 더욱 소수성을 띠게 되므로 황화

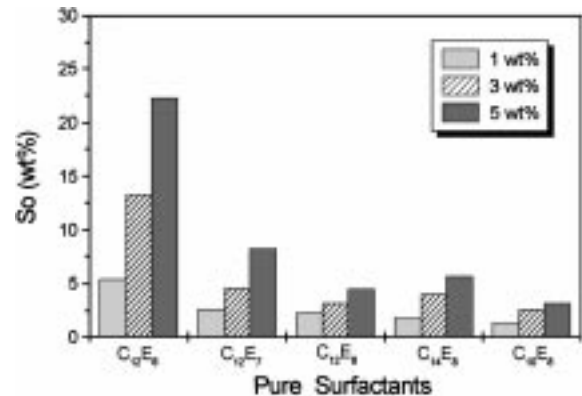


Fig. 1. Solubilization of sulfur compounds in the crude oil by pure non-ionic surfactants at 30 °C.

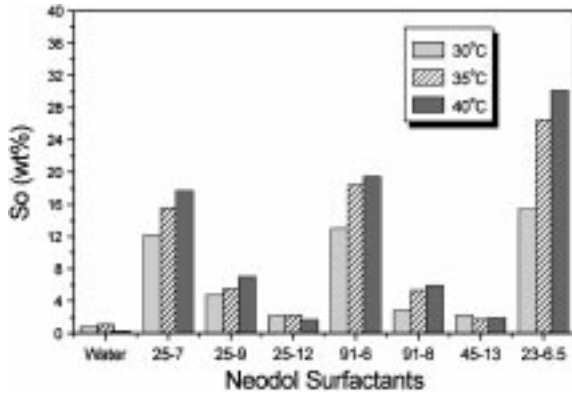


Fig. 2. Solubilization of sulfur compounds in the crude oil by 5 wt% Neodol series surfactants.

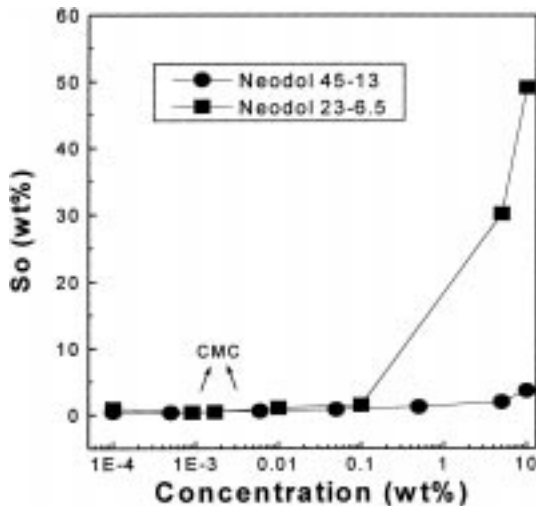


Fig. 3. Solubilization of sulfur compounds in the crude oil at 40 °C by Neodol 23-6.5 and Neodol 45-13.

합물의 가용화도가 증가한 것으로 생각할 수 있으며, 이와 같은 경향은 다른 결과들과도 잘 일치하고 있다[8-12, 15].

한편 계면활성제의 농도 증가에 따른 가용화도 역시 증가함을 Fig. 3에서 알 수 있다. 그러나 가용화도는 순수한 피가용화물의 경우에 있어서 계면활성제 수용액의 농도가 CMC 이상에서부터 현저히 증가하는 것이 일반적인 경향[12, 15, 17]이나 원유의 가용화도에 있어서는 CMC 보다 훨씬 높은 0.1 wt% 농도 이상에서 증가하였다. 이것은 원유 중에 함유되어 있는 분자량이 크고 매우 복잡한 티오펜 유도체 등의 황화합물들로 이루어진 피가용화물의 경우에는 CMC 조건에서 생성된 비교적 작은 회합수를 갖는 마이셀에는 가용화되지 못하고 CMC 이상의 조건에서 형성된 큰 회합수를 갖는 마이셀에 가용화되기 때문인 것으로 생각된다. 특히 Fig. 3에서 보는 바와 같이 Neodol 23-6.5는 0.1 wt% 이상에서 황성분의 가용화도가 급격히 증가하기 시작하였으나, 45-13은 10 wt% 농도에서도 CMC에서의 가용화도와 비교해 볼 때 큰 차이가 나타나지 않음을 알 수 있다. 계면활성제의 농도 증가에 따른 가용화도 효과가 Neodol 23-6.5 시스템의 경우에 더욱 두드러지게 나타나는 이유는 Table 2에서 볼 수 있듯이 Neodol 23-6.5가 45-13보다 훨씬 적은 농도에서 마이셀 회합체를 형성하기 때문이며, 이처럼 CMC 조건의 농도보다 약 1,000배 이상의 농도에서 가용화가 증가한 것으로 보아 본 연구에서의 주관심인 비교적 분자량이 크며 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들의 효과적인 가용화는 마이셀 집합체의 기하학적 구조

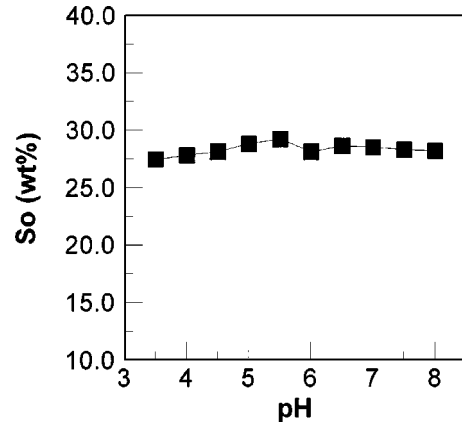


Fig. 4. Effect of pH on solubilization of sulfur compounds in the crude oil with 5 wt% Neodol 23-6.5 at 40 °C.

(geometrical structure)에 의하여 크게 좌우됨을 알 수 있다.

수용액의 pH를 3에서 8까지 변화시키면서 가용화도 변화를 관찰한 결과 Fig. 4에서와 같이 가용화도에 있어서는 거의 일정함을 알 수 있었다. 이것은 이온 계면활성제의 경우 친수성기가 이온을 띠고 있기 때문에 pH에 따라서 가용화도에 영향을 많이 받는 반면에, 비이온 계면활성제에 있어서는 전하를 거의 띠고 있지 않으므로 pH 변화에 따라 가용화도가 영향을 거의 받지 않기 때문이다.

3-3. Tergitol Series 계면활성제에 의한 가용화

5 wt% Tergitol series 계면활성제 수용액에 의한 원유 중의 황화합물들의 가용화도를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 보듯이 사용한 Tergitol 계면활성제 중에서 Tergitol 15-S-7이 가장 우수한 가용화력을 가진 것으로 나타났으며 계면활성제의 EO 몰수가 증가함에 따라 계면활성제는 보다 친수성의 성질을 띠게 되어 황화합물의 가용화도는 감소하였다. 이 결과는 Neodol series의 경우에서와 같이 실험에 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수성의 계면활성제 가용화력이 가장 우수했던 것도 잘 일치하고 있다. 또한 온도 증가에 따라 가용화의 증가가 크게 나타나며 그 효과는 소수성의 계면활성제에서 더욱 두드러지게 나타남을 볼 수 있었으며, Tergitol 계면활성제의 농도 변화에 따른 가용화도는 Neodol series에서 나타난 것과 거의 유사한 경향을 가지는 것을 알 수 있다.

유사한 친수성과 소수성을 가진 계면활성제들에 있어서 Tergitol series와 Neodol series의 가용화력을 비교해 보면, 40 °C, 5 wt% 계면활성제 수용액에서 Tergitol 15-S-7의 S_o 가 0.4170, Neodol 23-6.5의 S_o

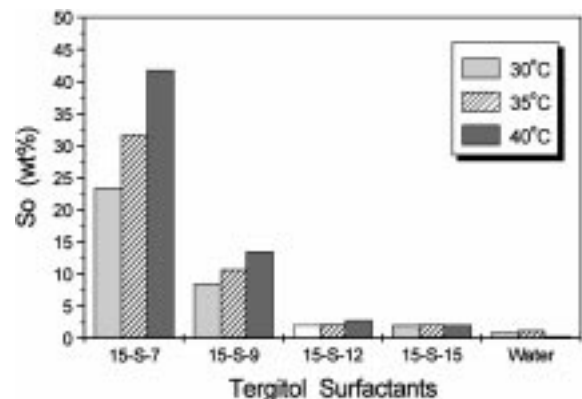


Fig. 5. Solubilization of sulfur compounds in the crude oil by 5 wt% Tergitol series surfactants.

가 0.3017로서 전자의 계면활성제가 훨씬 우수함을 알 수 있으며, 이 결과는 Neodol 계면활성제와 Tergitol 계면활성제 집합체의 구조에 따른 차이에 의한 것으로 해석할 수 있다. 즉, Neodol 계면활성제가 선형의 1차 알코올 ethoxylate인 것에 반하여 Tergitol 계면활성제는 OH기와 결합한 탄소가 다른 두 개의 탄소와 결합된 2차 알코올 ethoxylate로서 측쇄에 붙은 OH기로 인하여 Tergitol 계면활성제가 Neodol 계면활성제에 비하여 보다 flexible한 packing을 갖는 마이셀을 형성하게 되며 따라서 본 연구에서의 주관심사인 비교적 분자량이 크며 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들이 보다 용이하게 마이셀 상에 가용화되기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 계면활성제 집합체를 이용하여 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 가진 화합물들을 효과적으로 가용화시키기 위해서는 계면활성제 집합체 속으로 침투해 들어가기에 용이한 packing을 갖도록 하는 것이 중요하다고 밝혀져 있으며, 이러한 방안으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[19] 알코올과 같은 cosurfactant를 첨가하는[20] 방법들이 알려져 있다.

Fig. 6은 40 °C에서 5 wt% Tergitol 15-S-7 계면활성제 용액 10 g에 cosurfactant로서 n-butanol, n-hexanol, n-octanol을 각각 첨가한 경우 가용화도에 미치는 영향을 나타낸 결과이다. 그림에서 보듯이 n-butanol을 첨가할 경우 황화합물의 가용화는 첨가한 알코올의 양에 관계없이 거의 일정한 것에 비하여 n-hexanol과 n-octanol을 첨가할 경우 가용화도가 첨가한 알코올 양에 비례하여 증가하며 또한 첨가한 알코올의 탄화수소 사슬 길이를 길게 할수록 가용화도 증진효과는 더욱 커짐을 알 수 있다. 이는 n-butanol과 같은 short-chain의 수용성 알코올을 첨가할 경우 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 황화합물의 가용화에 큰 영향을 주지 못하지만 반면에 n-hexanol이나 n-octanol과 같이 long-chain의 알코올을 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하는 마이셀 상에 자리잡게 되어 마이셀이 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들의 가용화를 용이하게 하기 때문이다. 그러나 long-chain 알코올을 과량으로 첨가하게 되면 lower phase micro-emulsion인 Winsor I type의 2 phase에서 Winsor III type의 3 phase로의 상전이(phase transition)가 일어나게 되며 따라서 첨가한 알코올의 양을 증가시켜도 실제로 수용액 상에 존재하는 알코올의 양이 감소하게 되어 가용화도 효과는 감소하게 되며, 이러한 상전이 현상은 첨가한 알코올의 탄화수소가 길수록 적은 양을 첨가하여도 일어나게 된다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 본 실험에서 사용한 n-hexanol과 n-octanol의 경우 사

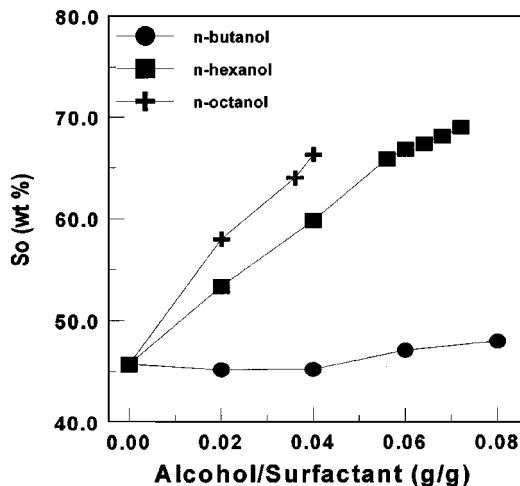


Fig. 6. Effect of cosurfactants on solubilization of sulfur compounds in the crude oil with 5 wt% Tergitol 15-S-7 at 40 °C.

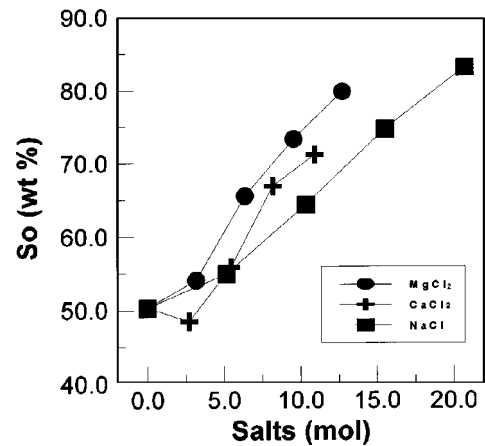


Fig. 7. Effect of electrolytes on solubilization of sulfur compounds in the crude oil by 5 wt% Tergitol 15-S-7 at 40 °C.

용한 계면활성제 질량을 기준으로 각각 0.036 g과 0.02 g 첨가할 경우에 상전이가 일어남을 알 수 있다.

본 실험에서 사용한 비이온 계면활성제 시스템에서 전해질 첨가에 따른 가용화도 변화를 살펴보기 위해 Tergitol series 중에서 가장 우수한 가용화력을 나타낸 5 wt% Tergitol 15-S-7 수용액 10 g에 NaCl, MgCl₂, CaCl₂를 전해질로 각각 첨가하였을 경우의 가용화도를 측정하였으며, Fig. 7에서 볼 수 있듯이 각 전해질 첨가에 따라 가용화도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실제로 5 wt% Tergitol 15-S-7 수용액의 제타전위(zeta potential)를 상온에서 측정한 결과 -0.64 mV로서 마이셀 표면이 약간의 음이온을 띠고 있기 때문이며, 따라서 첨가된 전해질의 양이온들은 계면활성제 친수기 사이의 반발력을 감소시켜 마이셀의 회합수를 증가 시킴에 따라 가용화도가 증가하게 된 것으로 생각할 수 있다. 또한 동일한 농도의 전해질을 첨가한 경우 각 전해질에 따른 가용화도 효과는 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ 순서로 나타나며, 이는 첨가한 양이온의 수화반경(radius of hydration)이 작을수록 가용화에 미치는 영향이 커지는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 5 wt% Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액 10 g에 대하여 첨가한 원유 양을 변화시켰을 때의 가용화도 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 오일의 양을 0.5 g 이상 증가시킬 경우 S_w 가 점점 감소하는데, 이는 오일의 양이 증가함에 따라 수용액상의 계면활성제가 오일 상으로 partitioning되는 현상이 일어남을 의미한다. 또한 이러한 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning 현상은 같은 온도 조건에서 소수성의 계면활성제 시스템의 경우 더욱 현저하게 나타나며 또한 온도가 증가함에 따라 더욱 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 35 °C의 온도 조건에서 원유의 양을 0.5 g에서 5 g으로 증가시킬 때 해당하는 S_w 는 0.0077에서 0.0048로 감소하는 것에 비하여 40 °C에서는 동일한 조건에서 S_w 가 0.0107에서 0.0055로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 온도 증가에 따라 비이온 계면활성제가 더욱 소수성을 띠게 됨에 따라 오일 상으로의 partitioning이 더욱 현저하게 일어나기 때문이다. 따라서 5 wt%의 계면활성제 수용액 10 g 기준으로 0.5 g의 원유를 사용할 경우가 partitioning 현상을 배제할 수 있는 가장 적절한 원유 양임을 알 수 있으며, 만일 사용하는 원유의 양을 증가시키고자 할 경우에는 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning을 고려하여 계면활성제의 농도를 증가시켜야 함을 알 수 있다.

3-4. GC에 의한 유분의 정성분석

원유의 비이온 계면활성제에 의한 각 성분들의 가용화를 확인하기 위하여 GC를 사용하여 분석하였다. Fig. 9는 GC-FID에 의한 원유 중의

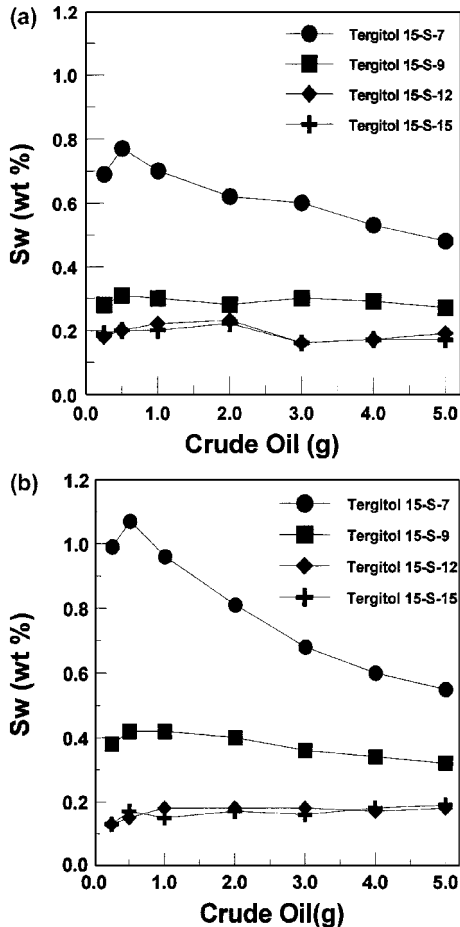


Fig. 8. Effect of crude oil contents on solubilization of sulfur compounds with 5 wt% Tergitol series surfactants.

(a) at 35 °C, (b) at 40 °C

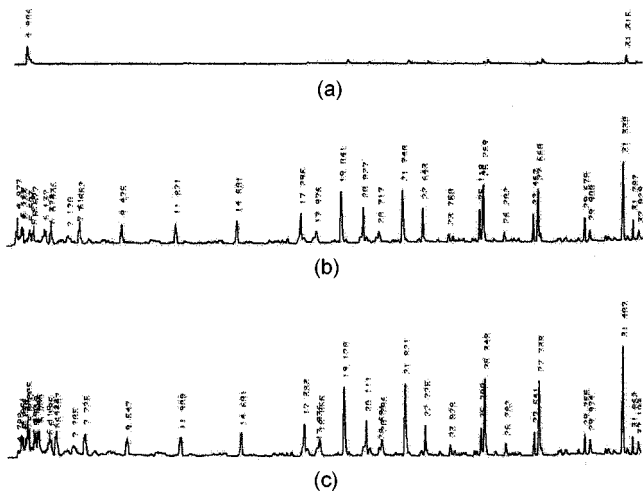


Fig. 9. GC-FID analysis of crude oil solubilized by Neodol 23-6.5 surfactant solution at 40 °C.

(a) 1 wt% surfactant solution, (b) 5 wt% surfactant solution, (c) 10 wt% surfactant solution

각 탄화수소류들의 가용화를 나타낸 것으로 계면활성제 농도의 증가에 따라 원유 중의 탄화수소류의 가용화도가 증가함을 알 수 있다.

화학공학 제38권 제2호 2000년 4월

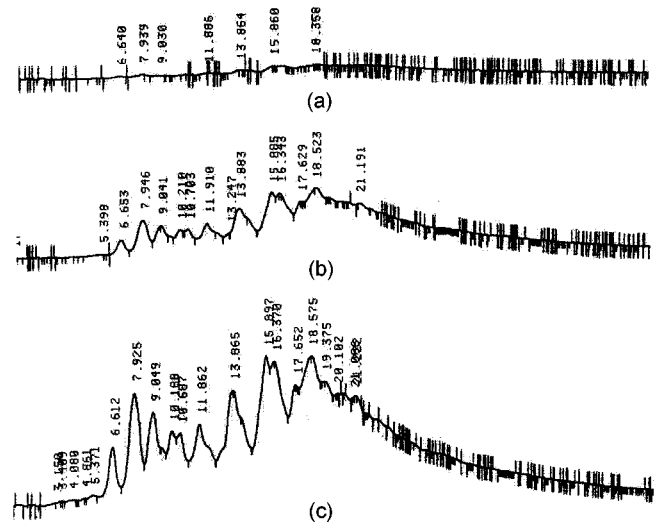


Fig. 10. GC-FPD analysis of sulfur compounds in the crude oil solubilized by Neodol 23-6.5 surfactant solution at 40 °C.

(a) 1 wt% surfactant solution, (b) 5 wt% surfactant solution, (c) 10 wt% surfactant solution

또한 Fig. 10은 GC-FPD에 의해 원유 중의 황화합물들의 가용화도를 나타낸 것으로 계면활성제에 의한 원유 중에 있는 황화합물의 가용화를 확인할 수 있었으며, 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 원유 중의 황화합물의 가용화도도 증가함을 알 수 있다. 이 결과로부터 각각의 황성분을 확인할 수는 없었으나 계면활성제의 농도에 따른 원유 중의 각 황성분들의 가용화도 변화를 확인할 수 있었다.

3-5. 탈황 미생물에 미치는 영향

탈황균인 M6의 시간에 따른 성장을 O.D.를 측정하여 관찰하였다. Fig. 11은 계면활성제를 넣지 않은 배지용액과 배지용액에 Tergitol 15-S-7 계면활성제를 첨가하여 계면활성제 농도 증가에 따른 탈황 미생물의 성장을 비교한 것이다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 Tergitol 15-S-7은 미생물의 성장에 있어서 큰 영향을 미치지 않는 것을 볼 수 있었으며 계면활성제의 농도 또한 미생물의 성장에 저해요인으로 작용하지 않음을 알 수 있었다. 이는 M6 균이 gram 음성 세균으로 계면활성제에 대한 내성이 강하기 때문이며 [21] 이 결과로부터 실제 미생물탈황에 계면활성제가 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

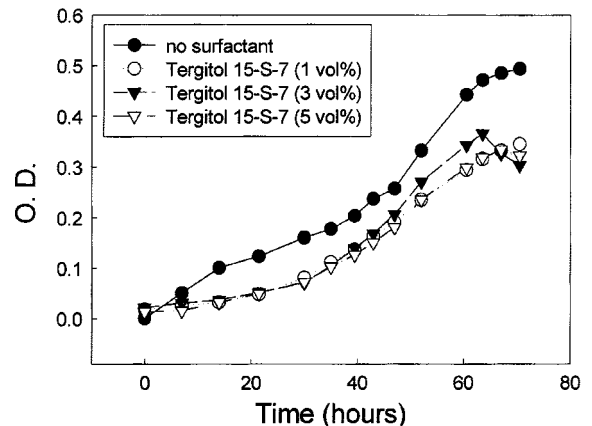


Fig. 11. Growth of M6 bacteria in the presence of 1, 3, and 5 vol% Tergitol 15-S-7 surfactant solutions at 30 °C.

4. 결 론

참고문헌

본 실험에서는 원유 중에 함유되어 있는 황화합물의 수용액에 대한 용해도를 증가시키기 위한 방안의 하나로 pure type의 비이온 계면활성제와 commercial type의 Neodol series와 Tergitol series POE계 비이온 계면활성제를 사용하였으며 계면활성제 수용액에 가용화된 황화합물을 X-ray spectrometer를 이용하여 측정하였다. 황화합물의 가용화에 있어서 온도, 계면활성제의 종류, 구조 및 농도, cosurfactant 및 전해질 첨가, pH 등의 영향을 살펴보고자 하였으며 다음과 같은 결과들을 얻었다.

(1) Pure type과 commercial type 계면활성제 시스템 모두에서 가장 소수성의 계면활성제가 황화합물에 대한 가용화력이 가장 높은 것으로 나타났으며, 계면활성제 농도와 온도가 증가함에 따라 황화합물의 가용화도가 증가하였다.

(2) 계면활성제 농도에 따른 가용화도 실험에서는 CMC보다 높은 1 wt% 이상의 농도 조건에서 가용화도가 급격히 증가하였는데 이는 피가용화물의 분자량이 비교적 크고 구조가 복잡하기 때문인 것으로 생각된다.

(3) Neodol series와 Tergitol series 계면활성제의 가용화력을 비교해 보면 2차 알코올을 결합을 가진 Tergitol series 계면활성제가 1차 알코올을 결합을 가진 Neodol series 계면활성제와 비교하여 느슨한 구조의 마이셀 집합체를 형성하기 때문에 원유 중에 포함되어 있는 분자량이 비교적 크고 구조가 복잡한 황화합물들의 가용화에 있어서 보다 유리한 것으로 판단된다. 또한 알코올과 같은 cosurfactant를 첨가할 경우에도 원유 중의 황화합물 가용화가 증가함을 관찰할 수 있었다.

(4) 전해질의 양이 증가할수록 가용화도는 증가하였으며, 비이온 계면활성제에 의한 황화합물의 가용화는 용액의 pH 변화에 관계없이 거의 일정하였다.

(5) Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액에 원유의 양을 증가시키면서 용화를 측정한 결과 오일의 양을 증가시키기에 따라 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning 현상이 일어나며, 이러한 partitioning 현상은 소수성의 계면활성제에서 또는 온도가 증가함에 따라 더욱 두드러지게 나타남을 알 수 있었다.

(6) 본 실험에서 사용한 비이온 계면활성제가 탈황균인 M6에 미치는 영향을 검토한 결과 비이온 계면활성제는 탈황균의 성장에 거의 영향이 없음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터 학술진흥사업중 청정에너지사업 지원에 이루어진 연구결과와 일부이며, 이에 감사드립니다.

1. Malik, K. A.: "Microbial Removal of Organic Sulphur from Crude Oil and Environment : some New Perspective," Process Biochemistry, September, 10(1978)
2. Monticello, D. J.: "Biocatalytic Desulfurization," Hydrocarbon Processing, February(1994).
3. Sublette, K. L. and Gwozdz, K. J.: *Biochemistry and Biotechnology*, **28/29**, 635(1991).
4. Kwon, T. W.: *Chemical world*, **35**(11), 24(1995).
5. Camphell, I. M.: "Catching the Fossil Fuel Biodesulfurization Wave," Chemtech, October, 43(1993).
6. Chic, Y. C., Chen, L. J. and Pien, W. I.: *Colloids and Surfaces*, **34**, 23(1988/89).
7. Bhat, S. N., Smith, G. A., Tucker, E. E., Christian, S. D. and Scamehorn, J. F.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1217(1987).
8. Abe, M., Mizuguchi, K., Kondo, Y., Ogino, K., Uchiyama, H., Scamehorn, J. F., Tucker, E. E. and Christian, S.: *J. of Colloid and Interface Science*, **160**, 16(1993).
9. Moroi, Y., Morisue, T., Takeuchi, M. and Shibata, O.: *Colloids and Surfaces*, **A109**, 201(1996).
10. Kile, D. E. and Chiou, C. T.: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 832(1989).
11. Saito, S.: *J. of Colloid and Interface Science*, **158**, 77(1993).
12. Tokuoka, Y., Uchiyama, H., Abe, M. and Ogino, K.: *J. of Colloid and Interface Science*, **2**, 402(1992).
13. Chiu, C. T., Kile, D. E. and Rutherford, D. W.: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 660(1991).
14. Miller, C. A. and Neogi, P.: "Interfacial Phenomena," Marcel Dekker, Inc., 140-155, 160-168.
15. Schick, M. J.: "Nonionic Surfactants," Marcel Dekker, Inc., 124-157, 297-368.
16. Pinal, R., Suresh, P., Rao, C., Linda, S. L. and Patricia, V. C.: *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 639(1990).
17. Kleven, H. B.: "Effect of Electrolytes Upon the Solubilization of Hydrocarbons and Polar Compounds," **72**(1950).
18. Lee, Y. S.: Fine Chemistry Symposium-Basic Property of Surfactant-, 23(1992).
19. Tungsubutra, T.: Ph. D. Thesis, Rice Univ., Houston, Texas(1994).
20. Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, J. H.: *Colloids and Surfaces*, **66**, 45(1992).
21. Kim, B. H.: "Microbial Physiology," 2nd ed., Academy Book, 13(1996).