

Tergitol 계열 비이온 계면활성제 시스템에서 첨가제가 원유의 황화합물 가용화에 미치는 영향에 관한 연구

한지원 · 임종주[†]

동국대학교 공과대학 생명·화학공학과
100-715 서울시 중구 필동 3-26
(2007년 1월 2일 접수, 2007년 1월 30일 채택)

Effect of Additives on Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Tergitol Series Nonionic Surfactants

Ji-Won Han and JongChoo Lim[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 3-26, Pil-dong, Choong-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 2 January 2007; accepted 30 January 2007)

요 약

본 연구에서는 Tergitol 계열 비이온 계면활성제 시스템에 이온 계면활성제와 보조 계면활성제를 각각 첨가한 경우에 있어서의 원유 중에 포함되어 있는 황화합물 가용화도에 관하여 살펴보았다. Sodium oleate, potassium oleate, CTAB 와 DTAB 등의 이온 계면활성제 첨가는 비이온 계면활성제에 의한 황화합물 가용화도에 큰 영향을 미치지 않는 반면에 사슬 길이가 긴 알코올을 보조 계면활성제로 첨가한 경우에는 원유 중의 황화합물 가용화도가 증가하였다. 알코올의 첨가 효과는 계면활성제가 수용액 상으로부터 오일 상으로 이동하는 partitioning 현상으로 인하여 사용한 원유 양이 증가할수록 작아지며, 또한 사용한 알코올의 사슬 길이에 따른 가용화도 증가 차이도 작게 나타났다. 원유와 계면활성제 수용액 사이의 계면장력은 온도가 증가할수록 감소하였고 소수성의 계면활성제일수록 감소의 폭이 증가하였다. 수용액의 pH 변화에 따라 황화합물의 가용화에는 큰 변화가 없었으며, 탈황 미생물 성장 영향 실험에서 계면활성제 혹은 보조계면활성제의 첨가는 탈황 미생물의 성장에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, the effects of additives such as ionic surfactant and cosurfactant were studied on the solubilization of sulfur compounds contained in the crude oil by Tergitol series nonionic surfactants. It was found that the addition of an ionic surfactant such as sodium oleate, potassium oleate, CTAB and DTAB did not enhance solubilization capacity of Tergitol series nonionic surfactant. On the other hand, the addition of a long-chain alcohol as a cosurfactant increased the solubilization of sulfur compounds in the crude oil. The effect of alcohol was found to become reduced with an increase in the amount of crude oil used mainly due to partitioning phenomena of a nonionic surfactant. The enhancement of solubilizing capacity of Tergitol series nonionic surfactant with addition of a cosurfactant was associated with a decrease in interfacial tension between crude oil and surfactant solution. The pH of Tergitol nonionic surfactant solution did not affect the solubilization of sulfur compounds. Finally, it was found that the growth of sulfur reducing microorganisms was not greatly affected by both addition of nonionic surfactant and cosurfactant.

Key words: Solubilization, Sulfur Compounds, Nonionic Surfactant, Ionic Surfactant, Cosurfactant, Interfacial Tension

1. 서 론

석유나 석탄 등의 화석 연료 중에 포함되어 있는 황성분들의 연소 시 발생하는 황산화물(SO_x)은 인체에 호흡기 질환을 일으킬 뿐 아니라 대기 중의 수분과 반응하여 산성비를 형성하게 되어 각종 농작물을 비롯한 지구상의 생명체와 많은 건축 재료에 지대한 악영향을 끼치는 주원인이 되고 있다[1]. 이러한 화석 연료 중에 포함되

어 있는 황화합물의 처리 방법으로 현재 사용되고 있는 탈황법은 열분해(cracking)와 같은 열처리법(thermal method), 알칼리 처리와 같은 화학적 방법 및 수첨탈황법(hydrogen process)과 같은 수소화 탈황법(hydrosulfurization, HDS) 등이 있다[2, 3]. 수소화탈황법은 99% 이상의 탈황 효율 뿐 아니라 질소 화합물도 암모니아로 바꾸면서 질소도 동시에 분해시킬 수 있는 장점이 있지만 원유 내의 금속 화합물에 의해 고가의 금속 촉매가 불활성화되며, 많은 에너지를 필요로 하고 하루 1만 배럴을 처리할 수 있는 시설을 세우는데 1,000 억원 이상의 막대한 경비가 필요하다는 등의 단점이 있다. 또

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jongchoo@dongguk.edu

한 기존의 수소화탈황법에 의해서는 티오펜(thiophene) 정도의 황화합물까지만 탈황이 가능하지만 방향족 화합물의 형태를 취하고 있는 난분해성 유기황 성분의 탈황이 불가능하므로 수소화 탈황법으로는 점차 강화되고 있는 환경 규제를 효과적으로 만족시키기 힘든 실정이다. 따라서 고가의 촉매 사용, 촉매 폐독 문제, 고온·고압의 높은 장치 비용 등의 수소화 탈황법의 단점들을 극복하기 위하여 미생물 탈황법(biocatalytic desulfurization, BDS 또는 microbial desulfurization, MDS)에 관하여 최근 미국, 일본, 유럽을 중심으로 국내에서도 연구가 진행 중에 있다[4-9].

원유 중에 포함되어 있는 방향족 화합물의 형태를 취하고 있는 난분해성 유기황 성분 대부분은 물에는 거의 녹지 않으므로 미생물에 의한 탈황법을 적용하기 위해서는 유기용매를 사용하여야 한다. 예를 들면 화석 연료 중에 포함되어 있는 여러 황화합물 중에서 가장 분해가 어려운 화합물의 하나로서 대부분의 탈황 연구에서 표준 황화합물로 사용하고 있는 dibenzothiophene(DBT)의 경우 용점이 약 100 °C로 상온에서는 고체 상태로 존재하며, 물에는 거의 용해되지 않으므로 유기용매의 사용이 불가피하다. 그러나 이러한 용매의 사용은 경제적으로 많은 비용이 요구되고 탈황된 생성물을 용매로부터 분리하는 데에도 비교적 많은 에너지가 필요할 뿐 아니라 용매 사용으로 인한 2차 환경오염을 유발시킬 수 있으며, 석유 탈황에 사용되는 호기성 세균이나 혐기성 세균의 세포막을 파괴시켜 탈황 효율을 급격히 저하시킨다[10-12]. 이러한 면에서 극히 소량의 양으로 석유 내에 포함되어 있는 황화합물의 수용액에 대한 용해도를 증가시킬 수 있으며 사용 후 적은 에너지를 가하여 회수가 가능하며 비교적 적은 비용으로 고농도의 처리물을 얻을 수 있는 계면활성제의 사용을 고려할 수 있다. 특히 이미 미국과 일본에서는 미생물을 이용한 석유 탈황 공정에서의 계면활성제의 사용이 적극 검토되고 있는 실정이다.

계면활성제는 일정 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상에서 마이셀(micelle)을 형성함에 따라 수용액상에 불용성인 물질의 용해도를 증가시킬 수 있으며, 이러한 현상을 가용화(solubilization)라 한다. 현재 수용액에 대해 불용성인 물질의 가용화를 증진시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔으며, 실제로 계면활성제 마이셀에 의한 가용화 현상은 우리 주변의 제약, 페인트, 화장품, 식품 산업 등에서 폭넓게 응용되어 사용되고 있다. 가용화는 마이셀의 형성에 의해 일어나게 되며, 가용화되는 위치는 가용화제(solubilizer)와 피가용화물(solubilize)의 분자구조, 친수-친유 밸런스(hydrophilic-lipophilic balance, HLB) number 등에 의해 결정된다. 이러한 가용화에 영향을 미칠 수 있는 요소로서는 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, HLB number 등의 계면활성제의 화학적 구조에 따른 영향, 피가용화물의 영향, 농도의 영향, 온도의

영향, 첨가물의 영향, 마이셀의 packing에 의한 영향 등을 들 수 있다[13-23].

따라서 본 연구에서는 Tergitol 계열 비이온 계면활성제를 이용하여 원유 중에 함유되어 있는 황화합물을 가용화하는데 있어서 온도 및 계면활성제 농도, 이온 계면활성제, 보조 계면활성제(cosurfactant) 등의 첨가에 따른 영향을 알아보았다. 또한 계면활성제 수용액과 원유 사이의 계면장력을 측정하여 가용화도(equilibrium solubilization capacity)와의 상관 관계를 살펴보고 사용된 계면활성제가 탈황 미생물(sulfate reducing bacteria, SRB)에 끼치는 영향에 관하여 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2-1. 실험 재료

계면활성제 용액은 3차 증류수를 사용하여 제조하였으며, 계면활성제로서는 commercial type의 2차 알코올류인 Tergitol 계열(Union Carbide) AEO(alkyl ethoxylate)를 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 여기서 Tergitol 15-S-7은 소수기의 탄화수소가 11~15개이고 친수기인 ethylene oxide(EO)가 7개인 계면활성제를 나타낸다. 계면활성제는 운점(cloud point)이 실제 미생물 탈황 반응에서 사용하는 온도 조건 30~40 °C 보다 높고 반면에 융점(melting point)은 탈황 온도보다 낮은 것들을 선택하여 실험에 사용하였으며, 본 실험에서 사용한 Tergitol 계열 계면활성제들에 대한 기본적인 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다.

피가용화물로 사용한 원유(2.4990 wt% S)는 현대정유에서 공급을 받아서 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Tergitol 계열 비이온 계면활성제 시스템에 이온 계면활성제를 첨가할 경우, 원유 중의 황화합물의 가용화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 sodium oleate(TCI, 98.0%)와 potassium oleate(TCI, 98.0%)의 음이온 계면활성제와 dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB, Aldrich Inc., 99.0%)와 cetyltrimethylammonium bromide(CTAB, Aldrich Inc., 99.0%)의 양이온 계면활성제를 각각 사용하였다. 보조 계면활성제로는 n-알코올의 hexanol(Aldrich Inc., 98.0%)과 octanol(Aldrich Inc., 99.0%)을 구입하여 별도의 정제과정 없이 실험에 사용하였다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 시료 제조방법 및 가용화된 황함량 측정

시료의 제조방법과 계면활성제에 의해서 가용화된 오일 중의 황함량 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

Table 1. Physical properties of Tergitol series nonionic surfactants used during this study

Properties	Tergitol 15 ^a -S-7 ^b	Tergitol 15-S-9	Tergitol 15-S-12	Tergitol 15-S-15
HLB Number	12.4	13.3	14.7	15.6
CMC ^c (wt%)	0.0039	0.0056	0.011	0.018
C.P. (°C)	37	60	88	>100
Average M.W.	515	584	738	877
Specific Gravity ^e	0.992	1.006	1.020	1.009

^ahydrophobe of C₁₁-C₁₅, ^baverage ethylene oxide number, ^ccritical micelle concentration measured at 25 °C, ^dcloud point of 1 wt% surfactant solution, ^eat 20 °C

교반하여 30, 35, 40 °C의 항온조에서 교반 없이 72시간 이상 유지한다. 오일 상과 계면활성제 수용액 상이 서로 평형에 도달하였을 때 수용액상을 샘플링한 후 X-ray spectrometer(Model : 200T(SS), ASOMA Instruments Inc.)를 이용하여 가용화된 황화합물 중의 황의 함량을 측정하고 초순수에 가용화된 황의 함량(0.0077 wt% S)을 보정하여 계면활성제 수용액상에서 S_o 와 S_w 를 계산하였다. 여기서 S_o 는 오일 중에 포함되어 있는 황의 양(g)에 대한 계면활성제 용액에 녹은 황의 양(g)으로, S_w 는 초기 수용액 상의 계면활성제 양(g)에 대한 계면활성제 수용액에 녹은 황의 양(g)으로 각각 정의하여 사용하였다.

계면활성제 수용액에 가용화된 유분 분석을 위하여 gas chromatography(GC)를 사용하였고 가용화된 유분 중에서 황화합물의 분석을 위하여 flame photometric detector(FPD)를 사용하였으며, 가용화된 모든 유분의 분석은 flame ionization detector(FID)를 이용하여 수행하였다[10-12]. 수용액상에 가용화되지 않은 황화합물의 입자를 제거하기 위하여 시료를 원심분리(약 14,000 rpm × 15 min)하여 입자를 제거한 후 GC에 주입하였다.

2-2-2. 첨가제의 영향

Tergitol 계열 비이온 계면활성제 시스템에 이온 계면활성제를 첨가할 때 황화합물의 가용화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 전체 계면활성제의 농도를 5 wt%로 고정시킨 상태에서 이온 계면활성제의 첨가량을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 보조 계면활성제가 황화합물의 가용화에 미치는 영향에 관한 실험에서는 온도 30-40 °C에서 5 wt% 계면활성제 수용액 10 g에 보조 계면활성제로 사용한 n-hexanol과 n-octanol을 각각 첨가한 다음 원유 0.5 g을 넣고 계면활성제 수용액에 가용화된 오일 중의 황의 함량을 측정하였다. pH가 원유 중의 황화합물 가용화도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 계면활성제 수용액의 pH를 0.01 N HCl과 0.01 N NaOH를 각각 사용하여 조절하였으며, pH 측정은 713 pH meter(Metrohm Inc.)를 사용하였다.

2-2-3. 계면장력 측정

Tergitol 계면활성제 수용액과 원유와의 계면장력을 spinning drop tensiometer(Kruss, Site 04)를 이용하여 측정하였고, 이때 측정된 계면활성제 수용액의 농도는 5 wt%로 하였다. 각각의 온도 조건(30, 35, 40 °C)에서 계면장력을 측정하였고, 동일 시료에 대하여 측정을 3회 반복하여 평균값을 취하였다.

2-2-4. 미생물에 미치는 영향

탈황균(sulfur reducing bacteria, SRB, M6)은 혐기성 미생물이므로 계면활성제가 미생물에 미치는 영향에 관한 실험은 질소 bubbling을 하면서 수행하였다. 배지 속에 계면활성제를 부피 기준으로 각각 1, 3, 5% 넣은 다음, 배지 10 mL에 M6 균을 0.5 mL를 접종하여 30 °C에서 배양하였다[11, 12]. 각각의 계면활성제 농도에 따른 영향을 시간에 따라서 UV/VIS spectrophotometer(Optizen)를 이용하여 660 nm에서 M6 균의 성장정도를 optical density(O.D.)로 측정하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Tergitol 비이온 계면활성제에 의한 가용화

Tergitol 비이온 계면활성제 수용액에 의한 원유 중의 황화합물 가용화도 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 실험에 사용한 계면활성제 중에서 Tergitol 15-S-7이 가장 우수한 가용화력을 가진 것으로 나타났다. 예를 들어 40 °C에서 5 wt% Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액의 경우 원유에 포함되어 있는 황의 40 wt% 이상이 계면활성제 수용액에 가용화되며, 계면활성제를 사용하지 않은 순수한 물에 비하여 약 20배 정도의 가용화 증진 효과가 있었다. 또한 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 Tergitol 계면활성제의 가용화력은 소수성 사슬 길이가 일정한 상태에서 EO가 증가하는 순서인 15-S-7, 15-S-9, 15-S-12, 15-S-15의 순으로 감소하는 것으로 나타났다[10-12]. 이는 Tergitol 15-S-7 계면활성제의 hydrophilic-lipophilic balance(HLB) number가 12.4로서 사용한 Tergitol 계면활성제 중에서 가장 소수적인 계면활성제의 가용화도가 가장 큼을 의미한다. 또한 Tergitol 15-S-7의 CMC는 0.0039 wt%이며 운점이 37 °C로서 사용한 다른 계면활성제들에 비해서 현저히 낮다.

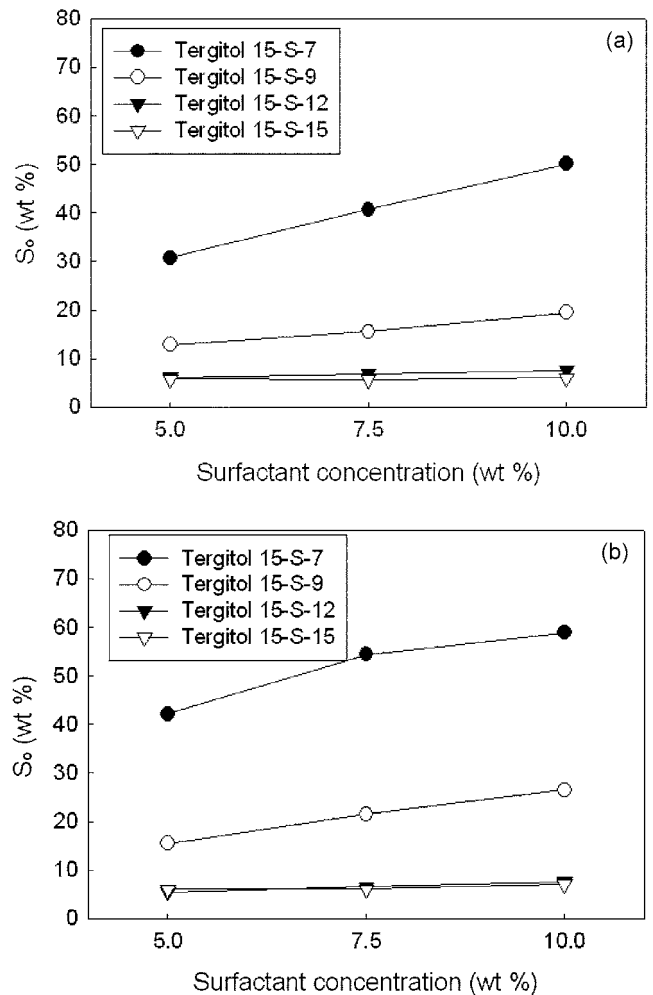


Fig. 1. Effect of surfactant concentration on solubilization of sulfur compounds in the crude oil by Tergitol series nonionic surfactants; (a) at 35 °C, (b) at 40 °C.

또한 Fig. 1의 결과에서 볼 수 있듯이 온도를 증가시키에 따라 원유 중의 황화합물 가용화도는 증가하였다. 예를 들어 5 wt% Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액의 경우, 35 °C에서 원유에 포함되어 있는 황의 30 wt% 이상이 계면활성제 수용액에 가용화되며, 40 °C로 온도를 증가시킨 경우에는 약 40 wt% 이상의 황이 가용화되었다. 온

도를 증가시키기에 따라 원유 중의 황화합물 가용화도가 증가한 것은 온도 상승에 따라 계면활성제 친수기 EO와 물과의 수소 결합이 끊어지게 되어 계면활성제가 더욱 소수성을 띠게 됨에 따라 계면활성제의 회합수(aggregation number)가 증가하여 황화합물의 가용화도가 증가하기 때문이며, 이와 같은 결과는 다른 문헌의 결과들과도 잘 일치하고 있다[15-19, 22]. 그러나 Tergitol 15-S-7 계면활성제에서 온도 증가에 따라 가용화가 큰 폭으로 증가하는 것과는 달리 Tergitol 15-S-7과 비교하여 친수성을 가진 Tergitol 15-S-9, 15-S-12, 15-S-15의 경우에는 온도 증가에 따른 가용화도의 증가가 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 예를 들어 5 wt% Tergitol 15-S-15 계면활성제 경우, 35 °C에서 원유에 포함되어 있는 황의 약 8 wt%가 계면활성제 수용액에 가용화되며, 40 °C의 온도에서는 약 8.5 wt%가 계면활성제 수용액에 가용화되었다. 또한 Tergitol 15-S-12와 Tergitol 15-S-15 등과 같이 Tergitol 15-S-7과 비교하여 친수성이 큰 계면활성제의 경우에는 농도를 10 wt%까지 증가시킨 경우에도 황화합물의 가용화도에 큰 변화가 없었다.

Tergitol 계열 계면활성제의 농도를 변화시키면서 40 °C에서 원유 중의 황화합물 가용화도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수한 피가용화물의 가용화도는 계면활성제 수용액의 농도가 CMC 이하에서는 거의 무시할 수 있으며, CMC 근처에서 급격히 증가하여 CMC 이상의 농도에서는 가용화도가 농도에 비례하여 선형적으로 증가하는 것으로 알려져 있다[19, 21, 22]. 반면에 원유 중의 황화합물 가용화에 있어서는 CMC보다 훨씬 높은 1 wt% 농도 이상에서 증가하였는데, 이는 원유의 경우 다양한 범위의 탄소수를 갖는 여러 종류의 혼합물로 이루어져 있기 때문에 비교적 분자량이 크고 매우 복잡한 티오펜 유도체 등의 황화합물들은 CMC 이상의 농도 조건에서 형성된 큰 회합수를 갖는 마이셀에 가용화되기 때문인 것으로 생각된다.

또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 계면활성제의 농도 증가에 따른 가용화도 역시 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 농도 증가로 인하여 마이셀 개수가 늘어나며, 마이셀 집합체의 크기가 커지기 때문이다[22]. 특히 Fig. 2에서 보는 바와 같이 본 실험에서 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수적인 계면활성제 Tergitol 15-S-7은 0.5 wt%

이상에서 황성분의 가용화도가 급격히 증가하기 시작하였으나, Tergitol 15-S-15는 5 wt% 농도에서도 CMC에서의 가용화도와 비교해 볼 때 큰 차이가 나타나지 않았다. 이와 같이 계면활성제 농도 증가에 따른 가용화도 효과가 Tergitol 15-S-7 시스템의 경우에 더욱 두드러지게 나타나는 이유는 Table 1에서 볼 수 있듯이 Tergitol 15-S-7의 CMC는 0.0039 wt%로 Tergitol 15-S-15의 CMC인 0.018 wt%와 비교하여 약 1/5 밖에 되지 않으므로 Tergitol 15-S-7이 훨씬 낮은 농도에서 마이셀 회합체를 형성하며, 또한 계면활성제 농도 증가에 따라 비교적 큰 폭의 가용화도 증진 효과를 나타낸 것으로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 2의 결과에서 볼 수 있듯이 Tergitol 15-S-7 계면활성제의 경우에도 CMC 조건의 농도보다 약 125배 이상의 농도에서 가용화도가 증가한 것으로 보아 비교적 분자량이 크며 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들을 효과적으로 수용액 상에 가용화시키기 위해서는 마이셀 집합체의 기하학적 구조(geometrical structure)가 매우 중요함을 알 수 있다[10, 11].

3-2. 이온 계면활성제와 혼합 계면활성제에 의한 가용화

Tergitol 계열 계면활성제는 2차 알코올 ethoxylate로서 측쇄에 붙은 OH 기로 인하여 선형의 1차 알코올 ethoxylate 계면활성제와 비교하여 보다 flexible한 packing을 갖는 마이셀을 형성하게 되며, 따라서 본 연구에서의 주관심사인 비교적 분자량이 크며 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들이 보다 용이하게 마이셀 상에 가용화되었다. 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 방안의 하나로 이온 계면활성제 첨가를 고려할 수 있다. 이온 계면활성제를 첨가하게 되면 이온 계면활성제 친수기 사이의 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)으로 인하여 마이셀의 packing이 보다 느슨한 형태를 갖게 되며, 따라서 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 가진 화합물들의 효과적인 가용화를 기대할 수 있다.

Fig. 3(a)는 이온 계면활성제의 농도에 따른 가용화도를 나타낸 것으로 음이온 계면활성제로는 탄소수가 17개인 sodium oleate와 potassium oleate를 사용하였고, 양이온 계면활성제로는 각각 탄소수가 12개와 16개인 dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB), cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)를 사용하였다. 음이온 계면활성제를 사용한 시스템에서는 농도가 증가함에 따라 원유의 가용화도가 크게 증가하였고, potassium oleate에 의한 가용화가 sodium oleate와 비교하여 보다 우수한 것은 같은 원자가에서 수화 반경(radius of hydration)이 Na^+ 가 K^+ 보다 크므로 potassium oleate가 보다 작은 CMC를 가지기 때문이다. 이러한 경향은 약한 음전하를 띠고 있는 비이온 계면활성제에 NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 의 전해질을 각각 첨가하였을 경우의 가용화도 측정 실험 결과에서도 살펴볼 수 있다[21, 22]. 즉, 첨가된 전해질의 양이온들은 계면활성제 친수기 사이의 반발력을 감소시켜 마이셀의 회합수를 증가시키기에 따라 가용화도가 증가하며, 또한 동일한 농도의 전해질을 첨가한 경우에 각 전해질에 따른 가용화도 효과는 $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ 순서로 나타났고, 이는 첨가한 양이온의 수화반경이 작을수록 가용화에 미치는 영향이 커짐을 알 수 있다.

양이온 계면활성제인 DTAB와 CTAB를 각각 사용하여 가용화도를 측정된 결과를 살펴보면 소수기의 탄소수가 16개인 CTAB가 소

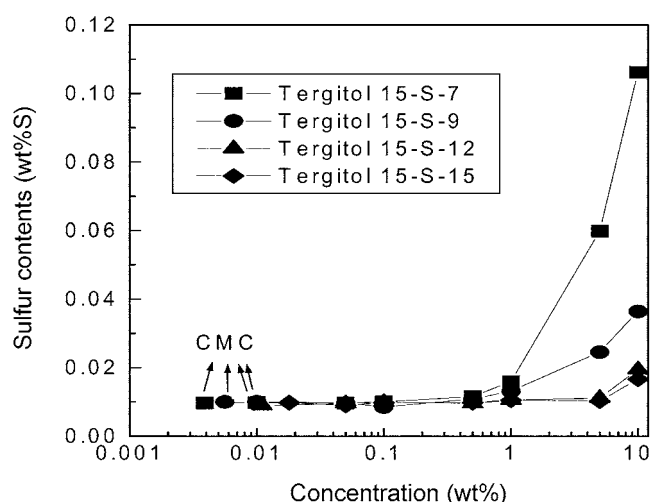


Fig. 2. Effect of surfactant concentration on solubilization of sulfur compounds in the crude oil by Tergitol series nonionic surfactants at 40 °C.

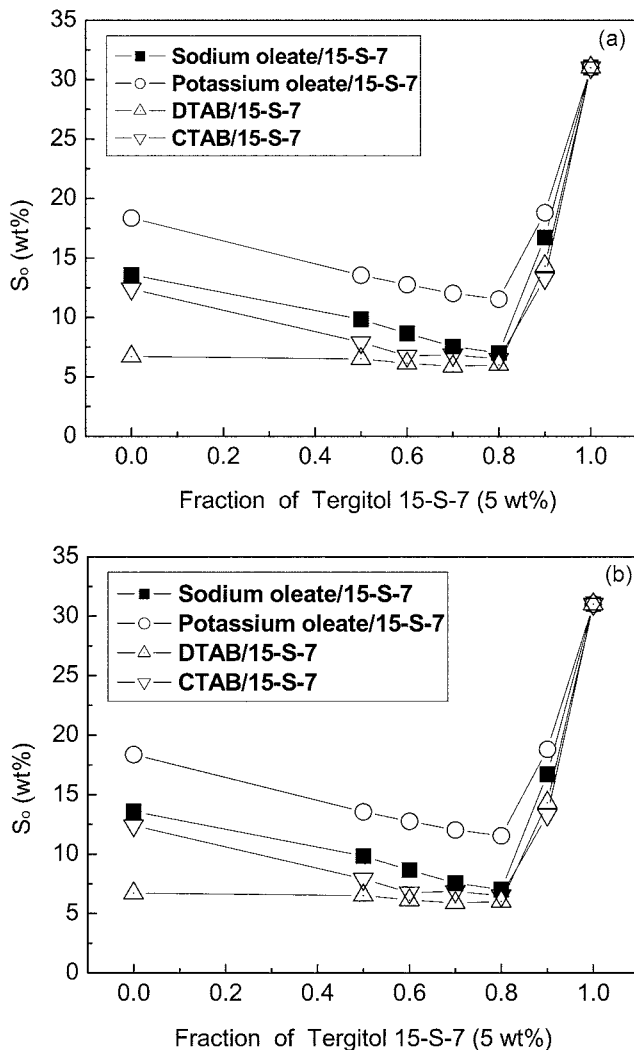


Fig. 3. Solubilization of sulfur compounds in the crude oil by 5 wt% surfactant solution at 35 °C; (a) by pure ionic surfactants, (b) by mixtures of ionic and nonionic surfactants.

수기의 탄소수가 12개인 DTAB와 비교하여 가용화도가 우수한 것으로 나타났다. 이 결과는 CMC가 0.9×10^{-3} mol/L인 CTAB가 15.3×10^{-3} mol/L인 DTAB에 비하여 보다 소수성을 가진 계면활성제이므로 가용화도가 우수함을 알 수 있다. 그러나 전반적으로 이온 계면활성제에 의한 가용화도는 비이온 계면활성제 Tergitol 15-S-7과 비교하여 크게 감소하였는데 이는 일반적으로 계면활성제 소수성 부분의 길이가 같거나 유사한 경우, 비이온 계면활성제의 CMC가 이온 계면활성제와 비교하여 낮으므로 비이온 계면활성제의 가용화력이 이온 계면활성제보다 우수하기 때문이다[21, 22].

Fig. 3(b)는 비이온 계면활성제 Tergitol 15-S-7에 음이온 계면활성제 및 양이온 계면활성제를 각각 첨가한 혼합 계면활성제에 의한 가용화를 나타낸 것으로 전체 계면활성제의 농도는 5 wt%로 고정시킨 상태에서 이온 계면활성제의 비율을 변화시키면서 가용화도를 측정한 결과이다. 결과에서 볼 수 있듯이 혼합 계면활성제 시스템에서 비이온 계면활성제의 비율이 증가할수록 가용화도가 감소하여 혼합 계면활성제 중의 비이온 계면활성제 비율이 약 0.8일 때 최소를 나타내었으며, 비이온 계면활성제를 단독으로 사용하였을 때의

가용화력이 가장 우수한 것을 볼 수 있다. 일반적으로 탄소수가 유사한 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 혼합 계면활성제를 사용하게 되면 단일 이온 계면활성제를 사용할 때 보다 마이셀 크기가 증가하고 CMC가 감소하여 가용화도가 증가하는 상승효과를 얻을 수 있다[15, 24]. 반면에 본 연구에서 혼합 계면활성제에 의하여 오일의 가용화가 오히려 감소하는 것은 Tergitol 15-S-7 비이온 계면활성제를 사용할 경우, 소수성 사슬 사이의 steric hindrance 효과 때문에 비교적 flexible하고 느슨한 마이셀 구조가 형성됨으로써 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들을 효과적으로 가용화시킬 수 있으므로 일반적으로 음이온 계면활성제와 양이온 계면활성제의 혼합 계면활성제 시스템 사용으로 기대할 수 있는 CMC 감소 및 회합수 증가가 큰 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 또한 실험에서 사용한 Tergitol 계열 비이온 계면활성제의 탄소수가 11~15개인 commercial type의 계면활성제이므로 이온 계면활성제를 첨가할 경우에 혼합 계면활성제의 마이셀을 형성하지 못하고 비이온 계면활성제 또는 이온 계면활성제 각각의 마이셀을 형성할 가능성도 있다고 판단된다.

3-3. 원유의 양에 따른 보조계면활성제 첨가 효과

분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제 필름이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다고 알려져 있다[25, 26]. 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[25], 알코올과 같은 보조계면활성제를 사용하여 계면활성제 집합체의 packing을 보다 flexible하게 할 경우[26] 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 계면활성제 수용액에 대한 가용화가 증가되는 것으로 알려졌다.

실제로 Tergitol 계면활성제 시스템에 알코올을 보조 계면활성제로 첨가한 경우, 원유와 벙커 C 중에 각각 함유되어 있는 황화합물들을 효과적으로 가용화시킬 수 있었다[11, 12]. 즉, n-butanol과 같이 짧은 사슬을 가진 수용성 알코올을 첨가할 경우 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하여 황화합물의 가용화에 큰 영향을 주지 못한 반면에 n-hexanol이나 n-octanol과 같이 사슬길이가 긴 알코올을 첨가한 경우에는 첨가한 대부분의 알코올이 수용액 상에 존재하는 마이셀 상에 위치하여 마이셀이 보다 flexible한 packing을 갖게 함으로써 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 가진 황화합물들의 가용화를 용이하게 하였다. 특히 n-hexanol과 n-octanol을 첨가할 경우, 가용화도가 첨가한 알코올 양에 비례하여 증가하고 첨가한 알코올의 탄화수소 사슬 길이를 길게 할수록 가용화도 증진효과는 더욱 커지지만 알코올을 과량으로 첨가하게 되면 상전이가 일어나게 됨이 밝혀졌다[11, 12].

일반적으로 사슬 길이가 긴 소수성 보조 계면활성제를 첨가하여 계면활성제 시스템의 소수성을 증가시키는 경우, 계면활성제가 수용액 상으로부터 오일 상으로 partitioning하여 이동하는 현상이 일어날 수 있다. 특히 비이온 계면활성제의 partitioning 현상은 오일 상의 부피가 증가하거나 온도가 증가할 경우에 잘 일어나는 것으로 알려져 있다[21, 22]. 따라서 계면활성제 시스템에 사슬 길이가 긴 소수성의 알코올을 첨가하여 황화합물의 가용화도를 증가시키는 경우에도 오일 상의 부피 혹은 질량 증가에 따른 partitioning 현상에 관하여 살펴보는 것이 필수적이다.

Tergitol 15-S-7의 5 wt% 수용액에 n-hexanol과 n-octanol을 각각

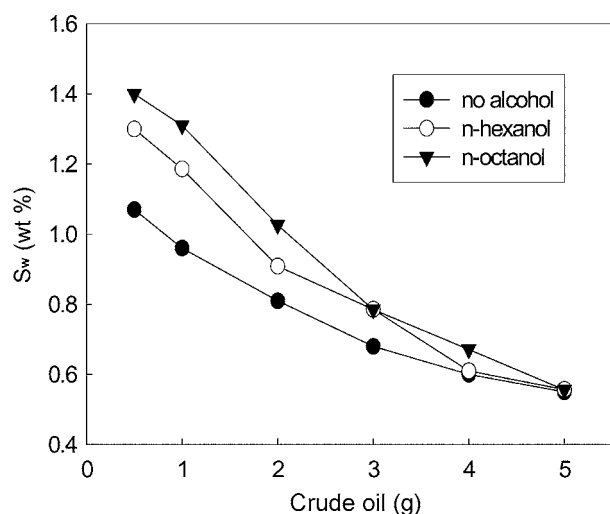


Fig. 4. Effect of cosurfactant on solubilization of sulfur compounds in the crude oil by 5 wt% Tergitol 15-S-7 at 40 °C where the ratio of cosurfactant to surfactant was 0.04 on a weight basis.

0.02 g씩 첨가한 후 원유 사용량 증가에 따른 partitioning 현상에 관하여 살펴본 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 원유 0.5 g에서의 보조 계면활성제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교해보면, n-hexanol 혹은 n-octanol과 같은 사슬길이가 긴 알코올을 첨가함에 따라 황화합물의 가용화도는 크게 증가하며, 같은 양의 보조 계면활성제를 첨가한 경우에 있어서 알코올의 사슬 길이가 긴 n-octanol의 가용화도 증대 효과가 더 큼을 알 수 있다. 그러나 알코올의 첨가 효과는 사용한 원유 양이 증가할수록 작아지며, 또한 사용한 알코올의 사슬 길이에 따른 가용화도 증가 차이도 작아졌다. 이러한 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 수용액 상이 보다 소수성을 띠게 됨에 따라 계면활성제가 수용액 상으로부터 오일 상으로 이동하는 partitioning 현상이 두드러지게 나타나며, 수용액 상에 남아있는 계면활성제의 농도가 감소함에 따라 가용화도가 감소하기 때문이다. 따라서 일정한 계면활성제 농도 조건에서는 소수성 알코올의 첨가량 증가에 따라서 가용화도는 증가하다가 partitioning 현상으로 인하여 감소하게 된다. 또한 가용화 실험에서 사용하는 원유의 양을 증가시킬 경우에는 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning을 고려하여 계면활성제의 농도를 증가시켜야 한다.

3-4. 계면활성제 수용액과 원유 사이의 계면장력

5 wt% Tergitol 계면활성제 수용액과 원유와의 시간에 따른 계면장력을 spinning drop interfacial tensiometer를 이용하여 측정하였고, 결과를 Figs. 5~8에 나타내었다. Fig. 5는 30, 35, 40 °C의 온도 증가에 따라 5 wt% Tergitol 15-S-7 수용액과 원유와의 계면장력을 나타낸 것으로서 약 20분 후에 계면장력이 평형에 도달하는 것을 볼 수 있다. 또한 온도가 증가함에 따라서 계면장력이 감소하게 되어 30, 35 °C에서는 평형 상태에서의 계면장력이 0.13 dyne/cm임에 반하여, 40 °C에서는 0.05 dyne/cm로 감소하였다.

온도 증가에 따른 계면장력의 감소 경향은 Tergitol 15-S-9와 15-S-12 수용액에서의 계면장력을 측정한 결과를 나타낸 Figs. 6과 7에서도 볼 수 있으며, 시간이 지남에 따라 계면장력이 급감하다가 어느 시간 이상에서 평형에 도달하였고, 온도가 증가함에 따라 큰 폭

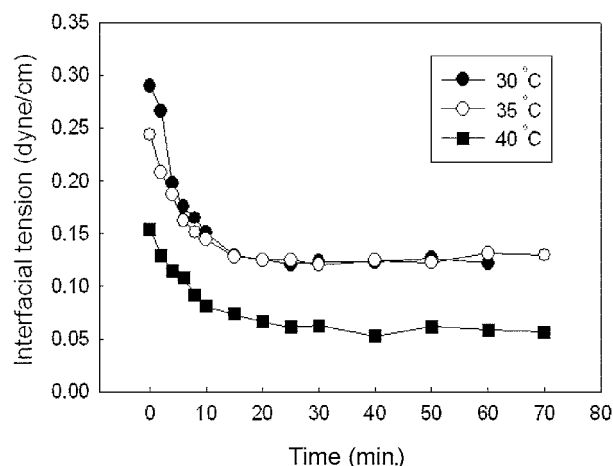


Fig. 5. Dynamic interfacial tension measurement between 5 wt% Tergitol 15-S-7 surfactant solution and crude oil.

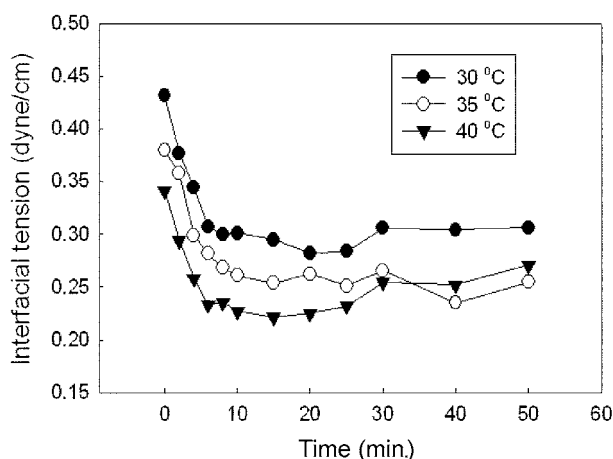


Fig. 6. Dynamic interfacial tension measurement between 5 wt% Tergitol 15-S-9 surfactant solution and crude oil.

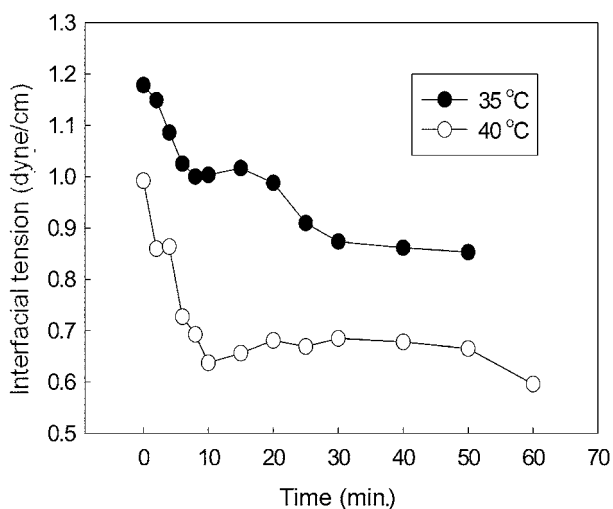
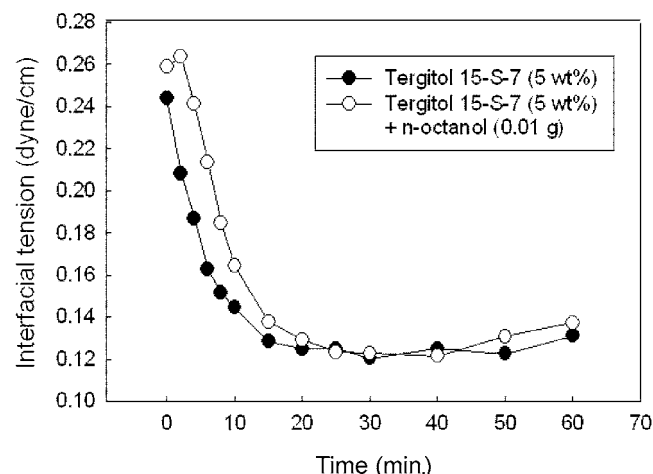


Fig. 7. Dynamic interfacial tension measurement between 5 wt% Tergitol 15-S-12 surfactant solution and crude oil.

으로 감소하였다. Figs. 5~8의 결과로부터 Tergitol 계면활성제 수용액과 원유와의 평형 상태에 도달했을 때의 계면장력 값을 Table 2에

Table 2. Results for equilibrium interfacial tension measurement between 5 wt% Tergitol series nonionic surfactant solutions and crude oil

Surfactant	Temperature (°C)	Interfacial tension (dyne/cm)
Tergitol 15-S-7	35	0.13
Tergitol 15-S-7	40	0.05
Tergitol 15-S-9	35	0.26
Tergitol 15-S-9	40	0.22
Tergitol 15-S-12	35	0.90
Tergitol 15-S-12	40	0.65

**Fig. 8. Effect of n-octanol on dynamic interfacial tension measurement between 5 wt% Tergitol 15-S-7 surfactant solution and crude oil at 35 °C.**

요약하여 나타내었다. Table 2에 나타난 계면장력 값을 비교해보면 40 °C의 온도를 기준으로 Tergitol 15-S-7은 0.05 dyne/cm, Tergitol 15-S-9는 0.22 dyne/cm, Tergitol 15-S-12는 0.65 dyne/cm로서 계면활성제의 친수성이 증가함에 따라 계면장력이 증가하며, 이러한 경향은 Tergitol 계열 계면활성제의 친수성이 증가함에 따라 황화합물의 가용화도가 감소하는 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있다. 보조 계면활성제로서 n-octanol을 0.01 g 첨가한 5 wt% Tergitol 15-S-7 수용액과 원유와의 계면장력을 35 °C에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에서 볼 수 있듯이 보조 계면활성제의 첨가는 계면장력 값에 큰 영향을 주지는 않았지만 평형에 도달하는 시간이 단축되는 것을 확인할 수 있다.

3-5. 비이온 계면활성제 수용액의 pH에 따른 가용화

Tergitol 비이온 계면활성제 수용액의 pH를 3~10까지 변화시키면서 가용화 실험을 수행한 결과, 원유 중의 황화합물 가용화는 크게 영향을 받지 않는 것을 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.

Tergitol 15-S-7 수용액에 이온 계면활성제와 보조 계면활성제를 각각 첨가한 후, 탈황 미생물인 M6의 시간에 따른 성장을 측정된 결과, 이온 계면활성제와 보조 계면활성제의 첨가는 모두 탈황 미생물의 성장에 큰 영향이 없는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는

보조 계면활성제를 실제 미생물 탈황 과정에 적용할 수 있음을 나타내는 것으로 이전에 수행한 실험 결과[11, 12]와도 일치함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

원유 중에 함유되어 있는 황화합물의 수용액 상에 대한 용해도를 증가시키기 위하여 가용화제로서 2차 알코올 결합을 가진 Tergitol 계열 비이온 계면활성제를 사용하였고 가용화된 황화합물을 X-ray spectrometer를 이용하여 측정하였다. 실험에 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수성의 Tergitol 15-S-7의 가용화력이 가장 큰 것을 알 수 있었으며, 온도 증가에 따라 계면활성제가 보다 소수적인 성질을 띠게 되어 황화합물의 가용화도가 증가하였다. 또한 계면활성제 농도 증가에 따라 황화합물의 가용화도가 증가하였고 특히 CMC보다 높은 1 wt% 이상의 농도 조건에서 가용화도가 급격히 증가하였다.

Tergitol 비이온 계면활성제 시스템에 sodium oleate, potassium oleate, CTAB와 DTAB 등의 이온 계면활성제 첨가는 비이온 계면활성제에 의한 황화합물 가용화도에 큰 영향을 미치는 않았다. 반면에 n-hexanol 혹은 n-octanol과 같은 사슬길이가 긴 알코올을 보조 계면활성제로 첨가함에 따라 황화합물의 가용화도는 크게 증가하며, 같은 양의 보조 계면활성제를 첨가한 경우에 있어서 알코올의 사슬 길이가 긴 n-octanol의 가용화도 증대 효과가 더 큼을 알 수 있었다. 그러나 계면활성제가 수용액 상으로부터 오일 상으로 이동하는 partitioning 현상으로 인하여 알코올의 첨가 효과는 사용한 원유 양이 증가할수록 작아지며, 또한 사용한 알코올의 사슬 길이에 따른 가용화도 증가 차이도 작게 나타났다.

수용액의 pH에 따른 황화합물의 가용화도 변화는 관찰할 수 없었으며, 원유와 계면활성제 수용액 사이의 계면장력은 온도가 증가할수록 감소하였고 계면장력은 소수성의 계면활성제일수록 감소의 폭이 증가하였다. 또한 탈황 미생물 성장 영향 실험에서 계면활성제의 첨가는 탈황 미생물의 성장에 큰 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. National Air Pollution Control Administration, "Air Quality Criteria for Sulfur Dioxide", Public AP-50(1969).
2. Kim, M. C. and Kim, K. L., "A Role of Molybdenum and Shape Selectivity of Catalysts in Simultaneous reactions of Hydrocracking and Hydrodesulfurization", *Kor. J. Chem. Eng.*, **13**(1), 1-6(1996).
3. Park, H. K., Kim, D. S. and Kim, K. L., "Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Supported and Unsupported Molybdenum Carbide Catalysts", *Kor. J. Chem. Eng.*, **15**(6), 625-630(1998).
4. Malik, K. A., "Microbial Removal of Organic Sulphur from Crude Oil and Environment: Some New Perspective", *Process Biochemistry*, September, 10-35(1978).
5. Campbell, I. M., "Catching the Fossil Fuel Biodesulfurization Wave", *Chemtech*, October, 43-46(1993).
6. Kim, H. Y., Kim, T. S. and Kim, B. H., "Petroleum Desulfurization by Desulfovibrio Desulfuricans M6 Using Electrochemically Supplied Reducing Equivalent", *Biotechnology Letters*, **12**(10),

- 10(1990).
7. Konishi, J., Ishii, Y., Onaka, T., Okumura, K. and Suzuki, M., "Thermophilic Carbon-Sulfur-Bond-Targeted Biodesulfurization," *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**(8), 3164-3169(1997).
8. Chang, J. H., Rhee, S. K., Chang, Y. K. and Chang H. N., "Desulfurization of Diesel Oils by a Newly Isolated Dibenzothiophene-degrading *Nocardia* sp. Strain CYKS2," *Biotech. Progr.*, **14**(6), 851-855(1998).
9. Kim, Y. J., Chang, J. H., Cho, K. S., Ryu H. W. and Chang Y. K., "A Physiological Study on Growth and Dibenzothiophene (DBT) Desulfurization Characteristics of *Gordonia* sp. CYKS1," *Kor. J. Chem. Eng.*, **21**(2), 436-441(2004).
10. Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **10**(4), 537-542(1999).
11. Lee, S. K., Han, J. W., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Nonionic Surfactants," *Hwahak Gonghak*, **38**(2), 179-185(2000).
12. Han, J. W., Park, H. S., Kim, B. H., Shin, P. G., Park, S. K. and Lim, J. C., "Potential Use of Nonionic Surfactants in the Biodesulfurization of Bunker-C Oil," *Energy and Fuels*, **15**(1), 189-196(2001).
13. Chiu, Y. C., Chen, L. J. and Pien, W. I., "Mechanism Leading to Super-Detergent Power for Nonionic Surfactants," *Colloids and Surf.*, **34**(1), 23-42(1988/89).
14. Bhat, S. N., Smith, G. A., Tucker, E. E., Christian, S. D. and Scamehorn, J. F., "Solubilization of Cresols by 1-Hexadecylpyridinium Chloride Micelles and Removal of Cresols from Aqueous Streams by Micellar-Enhanced Ultrafiltration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**(6), 1217-1222(1987).
15. Abe, M., Mizuguchi, K., Kondo, Y., Ogino, K., Uchiyama, H., Scamehorn, J. F., Tucker, E. E. and Christian, S., "Solubilization of Perfume Compounds by Pure and Mixtures of Surfactants," *J. Colloid. Int. Sci.*, **160**(1), 16-23(1993).
16. Moroi, Y., Morisue, T., Takeuchi, M. and Shibata, O., "Solubilization of Arenes and n-Alkylbenzenes into Ionic Surfactant Micelles," *Colloids and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **109**, 201-208(1996).
17. Kile, D. E. and Chiou, C. T., "Water Solubility Enhancements of DDT and Trichlorobenzene by Some Surfactants Below and Above the Critical Micelle Concentration," *Env. Sci. Tech.*, **23**(7), 832-838(1989).
18. Saito, S., "Behavior of Some Solubilizes in Nonionic Surfactant-Poly(Acrylic Acid) Complexes at Low Temperature," *J. Colloid Int. Sci.*, **158**(1), 77-84(1993).
19. Tokuoka, Y., Uchiyama, H., Abe, M. and Ogino, K., "Solubilization of Synthetic Perfumes by Nonionic Surfactants," *J. Colloid. Int. Sci.*, **152**(2), 402-409(1992).
20. Chiou, C. T., Kile, D. E. and Rutherford, D. W., "The Neutral Oil in Commercial Linear Alkylbenzenesulfonate and Its Effect on Organic Solute Solubility in Water," *Env. Sci. Tech.*, **25**(4), 660-665(1991).
21. Miller, C. A. and Neogi, P., "Interfacial Phenomena: Equilibrium and Dynamic Effects," Surfactant Science Series Vol. 17, *Marcel Dekker, Inc.*, New York(1985).
22. Schick, M. J., "Nonionic Surfactants: Physical Chemistry," Surfactant Science Series Vol. 23, *Marcel Dekker, Inc.*, New York(1987).
23. Pinal, R., Suresh, P., Rao, C., Linda, S. L. and Patricia, V. C., "Cosolvency of Partially Miscible Organic Solvents on the Solubility of Hydrophobic Organic Chemicals," *Env. Sci. Tech.*, **24**(5), 639-647(1990).
24. Ahn, H. J., Oh, S. K. and Choi, K. S., "Studies on the Solubilizing Capacity of GL-12 and Anionic Surfactant Mixtures," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(6), 881-885(1997).
25. Chen, B. H., Miller, C. A. and Garrett, P. R., "Dissolution of Nonionic Surfactant Mixtures," *Colloids and Surf. A: Phy. Chem. & Eng. Asp.*, **183-185**, 191-202(2001).
26. Lim, J. C., Miller, C. A. and Yang, J. H., "Effect of Alcohol on Equilibrium and Dynamic Behavior of a System Containing a Nonionic Surfactant and Triolein," *Colloids and Surf.*, **66**(1), 45-53(1992).