

비이온 계면활성제를 이용한 디젤유의 황화합물 가용화에 관한 연구

이 석 규 · 한 지 원 · 김 병 홍* · 신 평 균* · 박 상 권 · 임 종 주[†]

동국대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원
(1999년 1월 21일 접수, 1999년 5월 1일 채택)

Solubilization of Sulfur Compounds in the Diesel Oil by Nonionic Surfactants

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

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 21, 1999; accepted May 1, 1999)

요약: 석유제품 중의 황화합물을 제거하는 방법으로 미생물에 의한 탈황법이 주목받고 있으며, 이를 위해서는 황화합물의 수용액 상에 대한 용해도를 증가시키는 것이 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 가용화제로서 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene, POE)계 비이온 계면활성제를 사용하여 디젤유 중에 포함되어 있는 황화합물의 가용화도를 X-ray spectrometer를 이용하여 측정하였다. 온도 증가에 따라 황화합물의 가용화도가 증가함을 알 수 있었으며, 계면활성제 농도에 따른 가용화도 변화에서는 임계마이셀농도(critical micellar concentration, CMC)보다 높은 1 wt % 이상의 농도 조건에서 가용화도가 급격히 증가하였다. 본 실험에서 사용한 비이온 계면활성제들 중에서는 가장 소수성을 갖는 계면활성제의 가용화력이 가장 우수하였으며, 특히 동일한 조건에서 소수성기에 branched chain을 가진 Tergitol series 계면활성제가 linear chain을 가진 Neodol series 계면활성제에 비하여 우수한 가용화력을 나타내었다.

Abstract: Removal of sulfur compounds in the petroleum products is essential for the prevention of sulfur oxides. However, conventional methods involving catalytic reactions are found to have some limitations in complete removal of harmful sulfur compounds and to require relatively high cost. Recently, desulfurization process using microorganisms is known to be promising in terms of excellent sulfur removal efficiency and reasonably low treatment cost. For the biodesulfurization process to be effective, the solubilization of sulfur compounds into aqueous solution is a prerequisite. In this study, polyoxyethylene nonionic surfactants were used in order to enhance the solubilization of sulfur compounds contained in the diesel oil and the solubilized sulfur contents in the aqueous surfactant solutions were measured by X-ray sulfur spectrophotometer. The solubilization of sulfur compounds was found to increase with temperature and to be abruptly increased at above 1 wt % surfactant solutions. It was also observed that the longer the hydrophobic chain of the surfactant molecule, the higher solubilizing power of a nonionic surfactant. It was found that the Tergitol series surfactants showed higher solubilizing capacity than Neodol series presumably due to the disruption of the regular packing in the hydrocarbon region of the surfactant aggregates.

Key words: Solubilization, Nonionic surfactant, Micelle, Diesel oil, Sulfur

1. 서 론

석유나 석탄 등의 화석 연료에 포함되어 있는 황성분들은 보일러나 생산공정 등에서 연소시 공기 중의 산소와 반응하여 황산화물(sulfur oxides, SO_x)을 형성하게 되며, 이러한 황산화물이 대기에 방출되면 인체에 호흡기 질환을 일으킬 뿐 아니라, 대기 중의 수분과 반응하여 산성비의 원인이 된다[1]. 일반적으로 SO_x의 배출피해를 감소시키는 방법으로 원료를 저황 함유 원료로 전환하는 방법, 대기 확산을 증가시키도록 굴뚝을 높게 하는 방법, 배기 가스 중의 SO_x를 처리하는 방법 등이 있으나 이러한 방법들은 막대한 시설비, 부수적인 복잡한 폐수처리로 인하여 많은 건설비와 운전비, 넓은 부대면적을 필요로 하는 등의 단점이 있으며, 또한 SO_x의 완전한 제거도 불가능하다. 따라서 근본적인 해결책으로서 연료유 중에 함유되어 있는 황성분을 제거하는 기술의 개발이 중요하

게 대두되고 있으며, 이러한 방법의 하나로 미생물을 이용한 탈황 기술이 크게 주목받고 있다[2-5].

특히 석유 제품내의 황화합물들 중에서 화학적인 탈황 공정에서는 거의 제거되지 않는 티오펜계의 황화합물 제거를 위해서는 미생물에 의한 탈황법의 필요성이 대단히 크다[6]. 그러나 미생물을 이용한 석유 탈황 공정의 문제점은 석유의 소수성(hydrophobicity) 성질로 인하여 반응이 매우 느리고 석유와 접촉시 미생물의 세포막이 쉽게 용해되어 파괴되는 점과 다른 반응과 분리하여 원하는 생화학 반응을 진행시키기 어렵고, 반응 후에 물을 비롯한 노폐물을 제거하여야 하므로 반응 효율이 떨어진다는 점이다. 특히 가장 커다란 문제가 되는 것이 유기 황화합물의 물 속에서의 낮은 용해도와 이와 병행하는 높은 소수성이다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 석유제품 중에 함유되어 있는 황화합물의 수용액에 대한 용해도를 증가시키는 방법의 하나로 유기 용매가 사용되고 있다. 그러나 이러한 용매의 사용은 경제적으로 많은 비용이 요구되고 탈황된 미생물을 용매로부터 분리하는 데에도 비교적 많은 에너지가 필요할 뿐 아니라 용매의 사용으로 인한 2차 환경 오염을 유발시

[†] 주 저자 (e-mail: jongchoo@cakra.dongguk.ac.kr)

킬 수 있으며 탈황 미생물에도 독성을 끼칠 수 있다. 그러므로 미생물 탈황법에 의한 석유제품 내의 티오펜계 황화합물 제거를 위해서는 우선 황화합물의 수용액에 대한 용해도를 증가시킬 수 있는 방법이 확립되어야 한다.

물에 대하여 불용성인 유기 화합물의 용해도를 증진시키기 위한 방법으로 계면활성제 마이셀을 이용한 가용화(solubilization)에 관하여 많은 연구가 진행되었다. 가용화는 유화와는 달리 열역학적으로 안정한 상태에서 계면활성제 용액과 유화의 중간 형태로 생각할 수 있으며, 계면활성제 마이셀에 의한 가용화 현상은 생활 주변의 제약, 페인트, 화장품, 식품 산업 등에서 폭넓게 응용되어 사용되고 있다. 가용화는 마이셀의 형성에 의해 일어나게 되며, 피가용화물(solubilize)이 계면활성제 마이셀 내에 가용화되는 위치는 가용화제(solubilizer)와 피가용화 물질의 분자구조, 친수-친유 발란스 등에 의해 결정된다. 즉 탄화수소와 같은 비극성 물질은 마이셀 내부에, 지방산이나 지방 알코올 같은 물질은 내부와 표면에 걸쳐서 일어나며 이 경우 마이셀의 구조 자체도 바뀔 수 있다. 이러한 가용화에 영향을 미칠 수 있는 요소로는 알킬기의 길이, 관능기의 종류 및 위치, 이온 효과, 친수-친유 발란스 등과 같은 계면활성제의 화학적 구조, 피가용화 물질의 종류, 농도, 온도, 첨가물의 유무 및 종류, pH, 전해질 농도, 마이셀의 packing 등을 들 수 있다 [7-18].

이와 같이 계면활성제 특성에 따른 불용성 물질의 가용화에 미치는 영향에 관해서 많은 논문들이 발표되었으나, 디젤유와 같은 석유제품에 포함되어 있는 황화합물의 용해도 증진을 위한 계면활성제의 물리·화학적 특성과 균질도, 가용화될 용질의 화학적 성질(친수성, 소수성) 등이 가용화에 미치는 영향에 관하여서는 체계적인 연구가 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비이온 계면활성제를 이용하여 디젤유 중에 함유되어 있는 황화합물들의 가용화에 관하여 알아보고, 계면활성제의 농도, 친수성기와 소수성기의 변화, 온도에 따른 가용화에 대해서도 살펴보았다. 아울러 gas chromatography-flame ionization detector(GC-FID), gas chromatography-flame photometric detector(GC-FPD)에 의한 정성분석을 통하여 황화합물들의 가용화를 확인하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

계면활성제 용액은 3차 증류수를 사용하여 제조하였으며, 계면활성제로서는 POE계 비이온 계면활성제를 사용하였다. Commercial type의 계면활성제로서 1차 알코올류인 Neodol series(Shell)와 2차 알코올류인 Tergitol series(Union Carbide)를 사용하였다. 계면활성제는 담점(cloud point)이 실제 미생물 탈황 반응에서 사용하는 온도 조건 30~40 °C보다 높으며 반면에 용점(melting point)은 탈황 온도보다 낮은 것들을 선택하여 실험에 사용하였다. 본 실험에서 사용한 계면활성제들에 대한 기본적인 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다.

피가용화물은 황함량이 0.7641 wt %인 디젤유로서 현대정유에서 공급을 받아 별다른 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시료의 제조방법 및 계면활성제에 의해 가용화된 황함량의 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 안정화를 시킨다. 각 계면활성제

Table 1. Physical Properties of 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 91-6	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

^a Hydrophobe : C₉~C₁₁, ^b C₁₁~C₁₅, ^{c, d} Average EO No.,
^e Cloud Point : 1 wt % solution

Table 2. 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, 5 °C/min	200~300(20min) °C, 5 °C/min
N ₂ Carrier gas flow rate(m ³ /min)	4×10 ⁻⁶	5×10 ⁻⁶
Injection volume(m ³)	1×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁹

수용액(10 g)에 디젤유를 0.5 g씩 넣은 시료를 vortex mixer 상에서 약 1분 동안 교반하여 30, 35, 40 °C의 항온조에서 교반없이 72시간 이상 유지한다. 오일상과 계면활성제 수용액상이 서로 평형에 도달하였을 때 수용액상을 샘플링한 후 X-ray spectrometer (Model: 200T(SS), ASOMA Instruments Inc.)를 이용하여 가용화된 황화합물 중의 황의 함량을 측정하고 초순수의 황의 함량(0.0077 wt % S)을 보정하여 계면활성제 수용액상에서 S₀와 S_w를 계산하였다. 여기서 S₀는 오일 중에 포함되어 있는 황의 양(g)에 대한 계면활성제 용액에 녹은 황의 양(g)으로, S_w는 초기 수용액상의 계면활성제 양(g)에 대한 계면활성제 용액에 녹은 황의 양(g)으로 각각 정의하여 사용하였다.

2.2.2. 가용화된 유분의 정성분석

계면활성제 수용액에 가용화된 유분 중에서 황화합물의 분석을 위하여 GC-FPD를 사용하였고, 가용화된 모든 유분의 분석은 GC-FID를 이용하여 수행하였다. 수용액상에 가용화되지 않은 황화합물의 입자를 제거하기 위하여 시료를 원심분리(약 14000 rpm×15 min)하여 입자를 제거한 후 GC에 주입하였다. 사용한 GC-FID, GC-FPD의 분석 조건을 다음 Table 2에 각각 나타내었다.

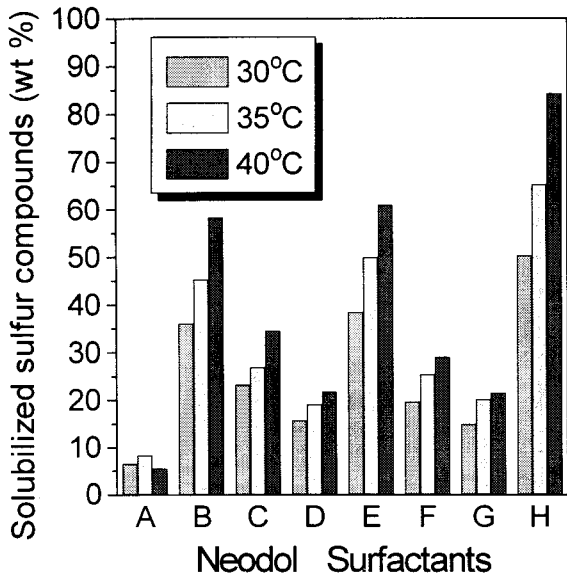


Figure 1. Results for solubilization of sulfur compounds in the diesel oil by 5 wt % Neodol series surfactants(A: water, B: 25-7, C: 25-9, D: 25-12, E: 91-6, F: 91-8, G: 45-13, H: 23-6.5).

3. 결과 및 고찰

3.1. Neodol 계면활성제에 의한 디젤유 중의 황화합물 가용화

디젤유 중에 함유되어 있는 황화합물을 수용액 상에 용해시키기 위하여 5 wt % Neodol series 계면활성제를 사용하여 30, 35, 40 °C에서 각각 가용화도를 측정 한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 이 결과에서 살펴볼 수 있듯이 Neodol series 계면활성제 중에서 Neodol 23-6.5가 디젤유 중의 황화합물에 대하여 가장 우수한 가용화도를 나타내었다. 예를 들어 40 °C에서 5 wt % Neodol 23-6.5 계면활성제 수용액의 경우 디젤유에 포함되어 있는 황의 80 wt % 이상이 계면활성제 수용액에 가용화됨을 알 수 있으며, 계면활성제를 사용하지 않은 순수한 물에 비하여 약 15배 정도의 가용화 증진 효과가 있는 것을 알 수 있다. 또한 Figure 1에서 볼 수 있듯이 Neodol series 계면활성제의 가용화력은 23-6.5, 91-6, 25-7, 25-9, 91-8, 25-12≒45-13순으로 나타났다. 이는 Neodol 23-6.5의 hydrophilic-lipophilic balance(HLB) number가 12로서 사용한 Neodol series 계면활성제 중에서 가장 소수성인 계면활성제의 가용화도가 가장 큼을 의미한다. 실제로 Neodol 23-6.5의 CMC는 0.0017 wt %로서 사용한 다른 계면활성제들에 비해서 낮으며, 소수성의 정도를 판단하는 대표적인 척도로 사용되는 담점이 45 °C로서 다른 계면활성제들에 비해서 현저히 낮다. 또한 위에 나열한 Neodol series 계면활성제의 가용화력도 소수성이 감소함에 따라 디젤유 중의 황화합물의 가용화도는 감소함을 알 수 있다.

Figure 1의 결과에서 온도를 증가시키에 따라 가용화도가 증가한 것은 온도 증가에 따라 계면활성제가 더욱 소수성을 띠게 됨에 따라 계면활성제의 회합수(aggregation number)가 증가하여 황화합물의 가용화도가 증가한 것으로 생각할 수 있으며, 이와 같은 결과는 다른 문헌의 결과들과도 잘 일치하고 있다[9-13,16]. 그러나 Neodol 23-6.5 등의 소수적인 계면활성제에서 온도 증가에 따라 가용화가 큰 폭으로 증가하는 것과는 달리 비교적 친수성의 Neodol 25-12와 45-13 경우에는 온도 증가에 따른 가용화도의 증가가 그다지 크지 않음을 알 수 있으며, 계면활성제를 사용하지 않은 순수한 물에서의 가용화도는 온도에 거의 무관함을 볼 수 있다.

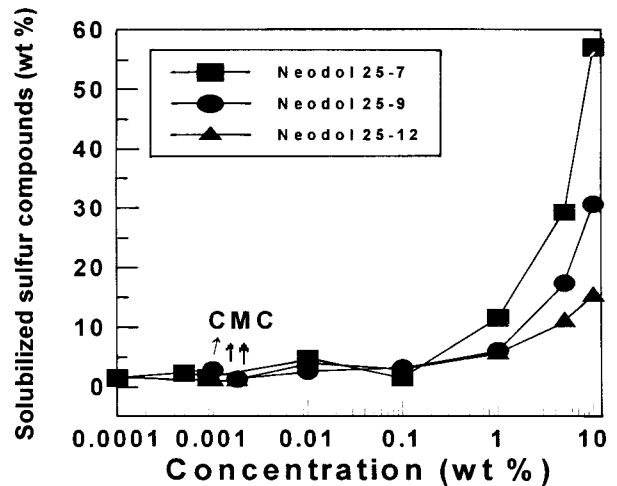


Figure 2. Results for solubilization of sulfur compounds in the diesel oil at 40 °C with surfactant concentration in systems containing Neodol 25-7, Neodol 25-9, and Neodol 25-12.

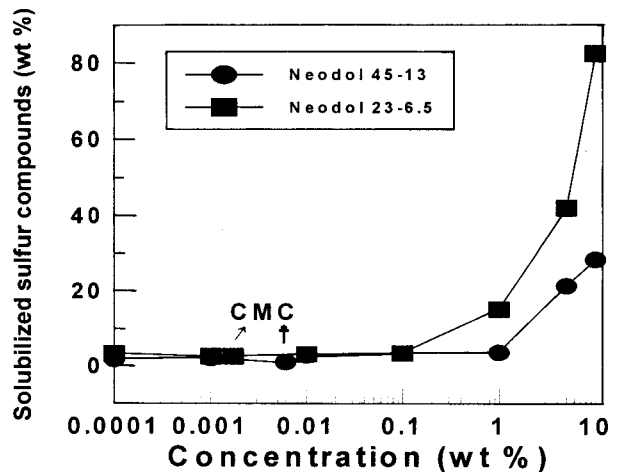


Figure 3. Results for solubilization of sulfur compounds in the diesel oil at 40 °C with surfactant concentration in systems containing Neodol 45-13 and Neodol 23-6.5.

Neodol series 계면활성제의 농도 변화에 따른 황화합물의 가용화도를 측정 한 결과를 Figure 2와 3에 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[13,16,18]. 반면에 디젤유 중의 황화합물 가용화에 있어서는 CMC보다 훨씬 높은 1 wt % 농도 이상에서 증가하였는데, 이는 디젤유의 경우 C₁₅~C₂₅ 범위의 탄소수를 갖는 여러 종류의 혼합물로 이루어져 있기 때문에 특히 본 연구의 주요 관심의 대상인 비교적 분자량이 크고 매우 복잡한 티오펜 유도체 등의 황화합물들을 효과적으로 가용화시키기 위해서는 CMC 이상의 농도 조건이 필요한 것으로 생각된다. 또한 Figure 3에서 보는 바와 같이 Neodol 23-6.5는 1 wt % 이상에서 황성분의 가용화도가 급격히 증가하기 시작하였으나, Neodol 45-13은 10 wt % 농도에서도 CMC에서의 가용화도와 비교해 볼 때 큰 차이가 나타나지 않았다. Neodol 23-6.5의 CMC는 0.0017 wt %이고 이에 비해 Neodol 45-13은 상대적으로 4배 정도 큰 0.006 wt %의 CMC

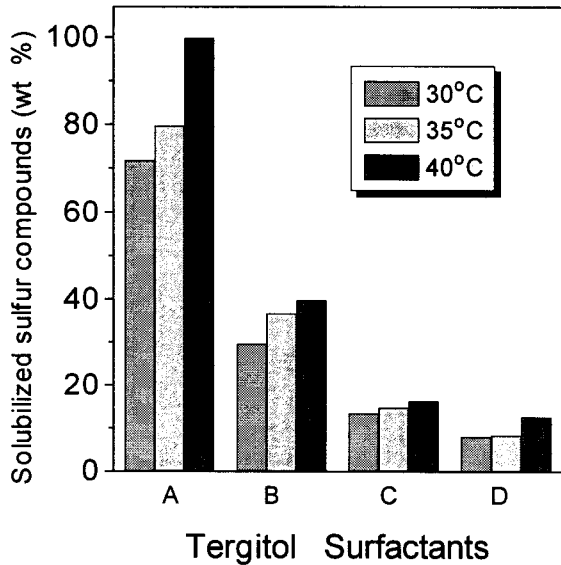


Figure 4. Results for solubilization of sulfur compounds in the diesel oil by 5 wt % Tergitol series surfactants(A:15-S-7, B:15-S-9, C:15-S-12, D:15-S-15).

를 갖기 때문에 Neodol 23-6.5는 Neodol 45-13의 경우보다 상당히 낮은 농도에서 마이셀을 이루며 계면활성제 농도 증가에 따라 비교적 큰 폭의 가용화도 증진 효과를 나타낸 것으로 생각할 수 있다.

3.2. Tergitol 계면활성제에 의한 디젤유 중의 황화합물 가용화

Figure 4는 5 wt % Tergitol series 계면활성제에 의한 디젤유 중의 황화합물 가용화도를 나타낸 결과로서 실험에 사용한 Tergitol series 계면활성제 중에서 Tergitol 15-S-7이 가장 우수한 가용화력을 나타내었고 계면활성제의 ethylene oxide(EO) 몰수가 증가함에 따라 황화합물의 가용화도는 감소하며, 온도가 증가함에 따라 가용화도가 증가하였다. 가장 우수한 가용화력을 나타낸 Tergitol 15-S-7의 CMC는 0.0039 wt %, 담점이 37 °C로서 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수성을 띠고 있으며, 이는 Neodol series 실험에서 가장 소수성의 Neodol 23-6.5에 의한 황화합물 가용화력이 가장 우수하였던 것과 일치하는 결과이다.

Figure 1과 4의 결과로부터 Neodol series와 Tergitol series 계면활성제의 가용화력을 비교해 보면 40 °C에서 Neodol series 중에서 가장 우수한 결과를 나타낸 Neodol 23-6.5의 경우 S_w 가 0.8428이며, Tergitol series 중에서 가장 소수성을 가진 Tergitol 15-S-7의 S_w 는 0.9973이다. 특히 5 wt % Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액 10 g에 디젤유 0.5 g 중에 함유되어 있는 황화합물이 거의 대부분 가용화됨을 알 수 있으며 또한 유사한 소수성 기와 친수성기를 가진 두 종류의 계면활성제 중에서 Tergitol series가 약 20% 정도 가용화력이 큼을 알 수 있다.

Neodol series 계면활성제는 선형 chain의 1차 알코올과 EO와의 중합 반응에 의하여 생성된 1차 알콜 ethoxylate인 것에 반하여 Tergitol series의 계면활성제는 2차 알코올과 ethylene oxide와의 중합 반응에 의하여 생성된, 이중 사슬을 가진 2차 알콜 ethoxylate이다. 따라서 Tergitol series 계면활성제는 마이셀 형성시 소수성기 탄화수소 분자들간의 반발력으로 인하여 Neodol series 계면활성제와 비교하여 덜 충전된 형태의 마이셀 packing을 가질 것으로 예상할 수 있다. 따라서 Neodol 계면활성제와 비교하여 낮은 packing density를 갖는 Tergitol 계면활성제가 디젤유 분 속에 함유된 비교적 분자량이 크고 복잡한 분자 구조를 갖고 있는 황성

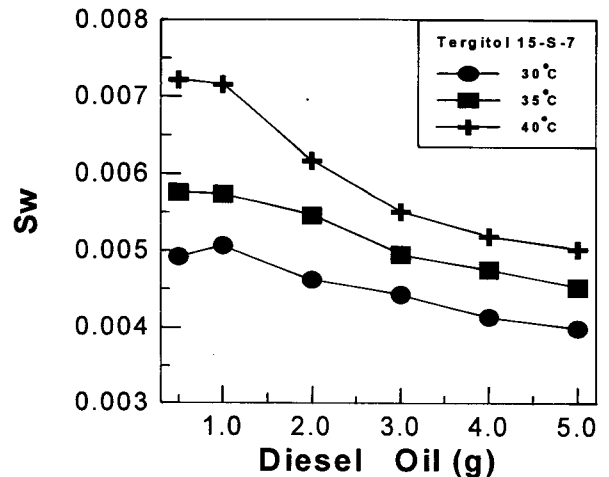


Figure 5. Results for solubilization of sulfur compounds by 5 wt % Tergitol 15-S-7 with diesel oil contents at 30, 35, and 40 °C respectively.

분들을 마이셀의 palisade layer나 core 영역에 가용화하는 데 용이하게 한 것으로 생각된다.

분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 가용화를 증진시키기 위해서는 계면활성제 film이 보다 덜 규칙적으로 배열되어 있는, 즉 낮은 packing density를 갖도록 하는 것이 중요하다고 알려져 있다[19,20]. 이러한 방법으로 측쇄를 갖는 탄화수소로 이루어진 계면활성제를 사용하거나[19], 알코올과 같은 cosurfactant를 사용하여 계면활성제 집합체의 packing을 보다 flexible하게 할 경우[20] 분자량이 크고 복잡한 구조로 이루어진 피가용화물의 계면활성제 수용액에 대한 가용화가 증가되는 것으로 알려졌다.

Figure 5는 실험에서 사용한 Tergitol series 중에서 가장 우수한 황화합물 가용화력을 나타낸 5 wt % Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액 10 g에 대하여 디젤유 양을 변화시켰을 때의 가용화도 변화를 나타낸 결과이다. 결과에서 볼 수 있듯이 오일의 양을 1 g 이상 증가시키면 따라 S_w 가 점점 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이는 오일의 양이 증가함에 따라 수용액상의 계면활성제가 오일 상으로 partitioning되는 현상이 일어남을 나타낸다. 또한 이러한 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning 현상은 온도가 증가함에 따라 더욱 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 30 °C에서 디젤유의 양을 0.5 g에서 5 g으로 증가시킬 때 해당하는 S_w 는 0.0049에서 0.0039로 감소하는 것에 비하여 40 °C에서는 동일한 조건에서 S_w 는 0.0072에서 0.0050으로 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 온도 증가에 따라 비이온 계면활성제가 더욱 소수적인 성질을 띠게 되어 오일 상으로의 partitioning이 더욱 현저하게 나타나기 때문이다.

3.3. 가용화된 디젤유 성분 분석

비이온 계면활성제에 의한 디젤유 중의 각 성분들의 가용화를 확인하기 위하여 GC를 사용하여 분석하였다. Figure 6과 7은 GC-FID를 사용하여 디젤유 중의 탄화수소 성분들이 Neodol 23-6.5와 Tergitol 15-S-7에 의하여 가용화된 것을 각각 나타낸 것으로 두 계면활성제 시스템 모두 계면활성제 농도의 증가에 따라 디젤유 중의 탄화수소류의 가용화도가 증가함을 볼 수 있다. 즉 Figure 6과 7에서 볼 수 있듯이 농도 1 wt %의 계면활성제 수용액에 가용화되는 성분의 수는 비교적 적고 또한 가용화되는 탄화수소 양도 적은 것에 반하여 계면활성제 농도를 3 wt %, 5 wt %로 증가시키면 따라 가용화되는 성분의 수와 양도 증가하는 것

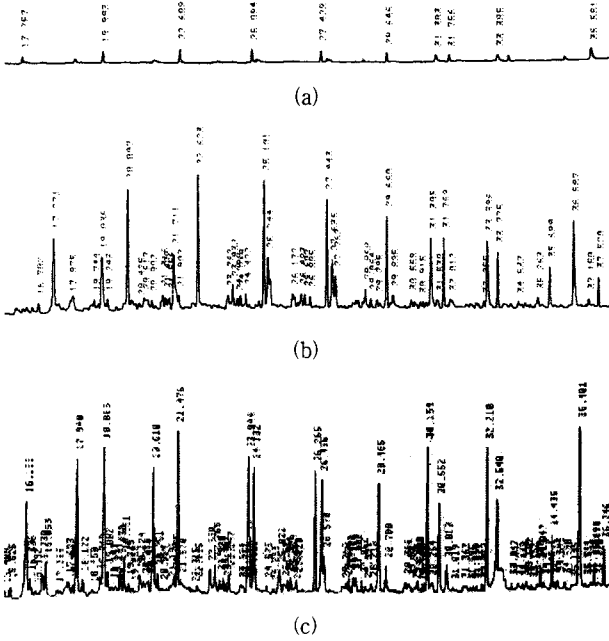


Figure 6. GC-FID analysis of diesel oil solubilized by Neodol 23-6.5 surfactant solutions at 40 °C: (a) 1 wt %, (b) 3 wt %, (c) 5 wt %.

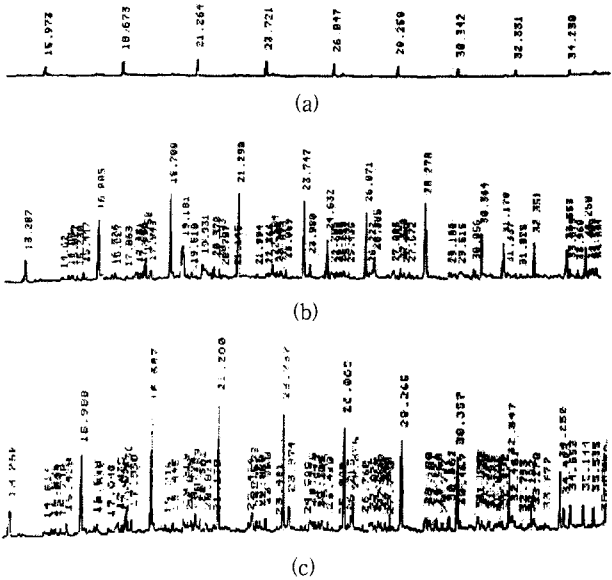


Figure 7. GC-FID analysis of diesel oil solubilized by Tergitol 15-S-7 surfactant solutions at 40 °C: (a) 1 wt %, (b) 3 wt %, (c) 5 wt %.

을 알 수 있다. 또한 각 peak의 retention time으로부터 디젤유 중에는 비교적 분자량이 큰 성분들로 이루어져 있음을 알 수 있다. 동일한 계면활성제 농도 조건에서의 Neodol 23-6.5와 Tergitol 15-S-7에 의하여 각각 가용화된 성분의 양을 비교하면 Neodol 계면활성제가 디젤유 중의 탄화수소 성분들을 가용화시키는데 보다 효과적인 것을 peak area의 비교로부터 알 수 있다.

Figure 8과 9는 GC-FPD를 사용하여 디젤유 중의 황화합물들이 Neodol 23-6.5와 Tergitol 15-S-7에 의하여 가용화된 것을 각각 나타낸 것으로서 디젤 중에 있는 황화합물의 가용화를 확인

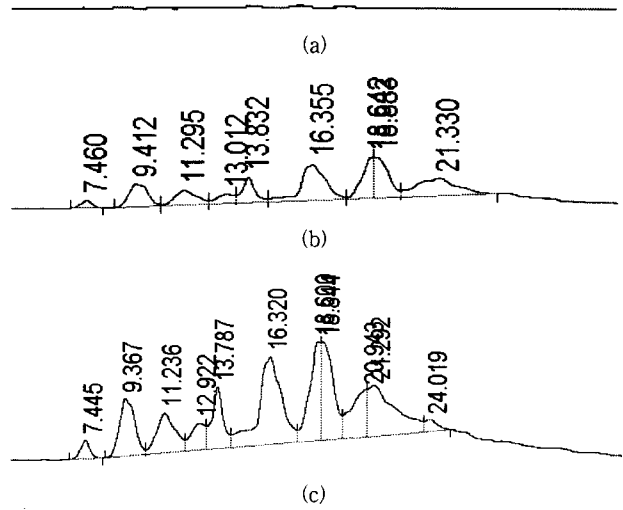


Figure 8. GC-FPD analysis of diesel oil solubilized by Neodol 23-6.5 surfactant solutions at 40 °C: (a) 1 wt %, (b) 3 wt %, (c) 5 wt %.

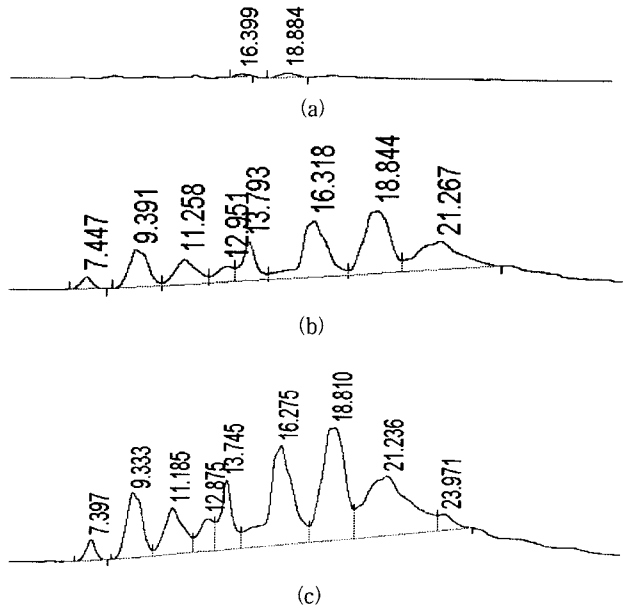


Figure 9. GC-FPD analysis of diesel oil solubilized by Tergitol 15-S-7 surfactant solutions at 40 °C: (a) 1 wt %, (b) 3 wt %, (c) 5 wt %.

할 수 있으며, 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 디젤유 중의 황화합물의 가용화도 증가함을 알 수 있다. Figure 8(a)의 결과로부터 Neodol 23-6.5 계면활성제 1 wt % 농도에서는 디젤유 중의 황성분들의 가용화가 거의 일어나지 않는 것에 비하여 Figure 9(a)의 1 wt % Tergitol 15-S-7을 사용한 경우에는 두 개의 peak가 나타나 Neodol 23-6.5보다 Tergitol 15-S-7에 의한 황화합물의 가용화도가 큼을 알 수 있다. 또한 Figure 8(a)와 9(a)의 1 wt % 농도에서 황화합물의 가용화가 매우 낮은 것으로부터 디젤유에 함유되어 있는 황성분들이 비교적 분자량이 크고 복잡한 황화합물로 주로 이루어져 있음을 알 수 있다. 계면활성제 농도를 각각 3 wt %, 5 wt %로 한 경우의 Neodol 23-6.5와 Tergitol 15-S-7 결과를 비교하면 동일 계면활성제 농도 조건에서 가용화된 황화합물

의 peak area가 Tergitol 15-S-7의 경우 Neodol 23-6.5에 비하여 큰 것을 알 수 있으며 이는 Tergitol 15-S-7가 Neodol 23-6.5에 비하여 디젤유 중의 황화합물을 가용화시키는 데 보다 효과적인 것을 의미한다.

위의 GC-FID와 GC-FPD 결과는 앞의 가용화 실험 결과와도 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 동일 계면활성제 시스템에서는 CMC가 작고 회합수가 큰 소수성의 계면활성제가 가용화에 효과적이나 본 연구에서의 주관심사인 비교적 분자량이 크고 복잡한 구조를 가진 황화합물의 보다 효율적인 가용화를 위해서는 황화합물들이 계면활성제 마이셀 core 또는 palisade layer에 쉽게 가용화될 수 있는 마이셀 packing을 갖는 계면활성제 선택이 또한 고려되어야 한다.

4. 결 론

디젤유 중에 함유되어 있는 황화합물의 수용액 상에 대한 용해도를 증가시키기 위하여 가용화제로서 Neodol series와 Tergitol series의 POE계 비이온 계면활성제를 사용하였고 가용화된 황화합물을 X-ray spectrometer를 이용하여 측정하였다. 사용한 두 계면활성제 시스템 모두 사용한 계면활성제 중에서 가장 소수성의 Neodol 23-6.5와 Tergitol 15-S-7의 가용화력이 가장 큰 것을 알 수 있었으며 온도 증가에 따라 계면활성제가 보다 소수적인 성질을 띠게 되어 두 시스템 모두 황화합물의 가용화도가 증가하였다.

Neodol series 계면활성제 농도에 따른 가용화도 실험에서는 CMC보다 높은 1 wt % 이상의 농도 조건에서 가용화도가 급격히 증가하였는데 이는 디젤유의 경우 $C_{15} \sim C_{25}$ 범위의 탄수소를 갖는 여러 종류의 혼합물로 이루어져 있기 때문인 것으로 생각된다. 특히 Neodol series와 Tergitol series 계면활성제의 가용화력을 비교해 보면 40 °C에서 5 wt % Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액 10 g에 디젤유 0.5 g 중에 함유되어 있는 황성분이 거의 대부분 가용화되는 반면 유사한 소수성 기와 친수성 기를 가진 5 wt % Neodol 23-6.5에 의한 가용화는 약 20% 정도 감소함을 알 수 있다. 이는 2차 알코올 결합을 가진 Tergitol series 계면활성제가 1차 알코올 결합을 가진 Neodol series 계면활성제와 비교하여 소수성 탄화수소 사슬 사이의 반발력으로 인하여 보다 느슨한 구조의 마이셀 집합체를 형성함으로써 디젤유 중의 비교적 분자량이 크고 복잡한 구조를 가진 황화합물들의 가용화를 용이하게 한 것으로 생각된다.

본 실험에서 사용한 계면활성제 중에서 가장 우수한 황화합물 가용화력을 나타낸 Tergitol 15-S-7 계면활성제 수용액 10 g에 디젤유를 0.5 g에서 5 g까지 증가시키면서 가용화를 측정한 결과 오일의 양이 1 g 이상으로 증가하게 되면 수용액상의 계면활성제의 오일 상으로의 partitioning 현상이 일어나며, 이러한 partitioning 현상은 온도 증가에 따라 더욱 두드러지게 나타남을 알 수 있었다. 그리고 GC-FID와 GC-FPD 결과로부터 디젤유 중의 황화합물들의 가용화를 확인할 수 있었다. 동일 계면활성제 시스템에서는 CMC가 작고 회합수가 큰 소수성의 계면활성제가 가용화에 효과적이나 본 연구에서의 주관심사인 비교적 분자량이 크고 복잡한 구조를 가진 황화합물의 보다 효율적인 가용화를 위해서는 황화합물들이 계면활성제 마이셀 core 또는 palisade layer에 쉽게 가용화될 수 있는 마이셀 packing이 또한 중요한 관건임을 알 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. National Air Pollution Control Administration, "Air Quality Criteria for Sulfur Dioxide", Public AP-50 (1969).
2. K. A. Malik, "Microbial Removal of Organic Sulphur from Crude Oil and Environment: some New Perspective", *Process Biochemistry*, September, 10(1978).
3. D. J. Monticello, "Biocatalytic Desulfurization", *Hydrocarbon Processing*, February(1994).
4. K. L. Sublette and K. J. Gwozdz, *Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 28/29, 635(1991).
5. 권태완, *화학세계*, **35**, 24(1995).
6. I. M. Campbell, "Catching the Fossil Fuel Biodesulfurization Wave", *Chemtech*, 43, October(1993).
7. Y. C. Chic, L. J. Chen and W. I. Pien, *Colloids and Surfaces*, **34**, 23(1988/89).
8. S. N. Bhat, G. A. Smith, E. E. Tucker, S. D. Christian, and J. F. Scamehorn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1217(1987).
9. M. Abe, K. Mizuguchi, Y. Kondo, K. Ogino, H. Uchiyama, J. F. Scamehorn, E. E. Tucker, and S. Christian, *J. of Colloid and Interface Science*, **160**, 16(1993).
10. Y. Moroi, T. Morisue, M. Takeuchi, and O. Shibata, *Colloids and Surfaces*, **A109**, 201(1996).
11. D. E. Kile and C. T. Chiou, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 832(1989).
12. S. Saito, *J. of Colloid and Interface Science*, **158**, 77(1993).
13. Y. Tokuoaka, H. Uchiyama, M. Abe, and K. Ogino, *J. of Colloid and Interface Science*, **152**, 402(1992).
14. C. T. Chiu, D. E. Kile and D. W. Rutherford, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 660(1991).
15. C. A. Miller and P. Neogi, "Interfacial Phenomena", Marcel Dekker, Inc., 140, 160.
16. M. J. Schick, "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker, Inc., 124, 297.
17. R. Pinal, P. Suresh, C. Rao, Linda S. Lee and Patricia V. Cline, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 639(1990).
18. H. B. Klevens, "Effect of Electrolytes Upon the Solubilization of Hydrocarbons and Polar Compounds", Vol. 72(1950).
19. T. Tungsubutra, Ph. D. Thesis, Rice Univ., Houston, Texas (1994).
20. J. C. Lim, C. A. Miller, and J. H. Yang, *Colloids and Surfaces*, **66**, 45(1992).