

## 모델오일을 이용한 파라핀 왁스의 침전 연구

오경석<sup>†</sup>

인하공업전문대학 화공환경과, 인천광역시 남구 인하로 100  
(2017년 7월 4일 접수: 2017년 8월 25일 수정: 2017년 9월 3일 채택)

### Study on Paraffin Wax Precipitation using Model Oils

Kyeong-Seok Oh<sup>†</sup>

*Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College,  
100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea  
(Received July 4, 2017; Revised August 25, 2017; Accepted September 3, 2017)*

**요약** : 파라핀 왁스가 녹아있는 왁스오일은 주위 온도가 내려감에 따라 왁스의 침전이 시작된다. 침전이 시작하는 온도를 왁스생성온도라 부르며, 왁스생성온도는 유동점 측정과 함께 왁스오일의 거동연구에 중요한 정보를 제공해 준다. 본 연구에서는 왁스가 함유된 모델오일을 제조하여, 왁스의 정량과 정성적인 차이에 따른 왁스생성온도와 유동점의 변화를 살펴보았다. 물이 포함되지 않은 왁스함유 모델오일의 경우, 그 투명성으로 인해 ASTM D2500을 통해 왁스생성온도 측정이 가능하다. 또한, 유동점 측정도 같은 장치를 사용하는 ASTM D97을 사용하여 측정할 수 있다. 물이 함유된 에멀전 모델오일의 경우에는 시료의 불투명성으로 인해 우선 유동점을 중심으로 거동을 살펴보았다. 이후 에멀전 모델오일의 왁스생성온도 측정은 적외선분광법을 활용하여 측정하였으며, 에멀전을 형성하는 물의 함량에 따른 왁스생성온도의 경향성은 고찰을 통해 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단되었다.

**주제어** : 파라핀왁스, 왁스침전온도, 모델오일, 에멀전

**Abstract** : Wax components can be precipitated when surrounding temperature decreases below wax precipitation temperature (WAT). WAT as well as pour point are important characteristics to evaluate the behavior of waxy oils. In this study, qualitative and quantitative evaluations of waxes in waxy model oils were presented after determining WAT and pour point. In case of anhydrous waxy model oils, ASTM D2500 may be most useful to determine WAT because of the transparent nature of model oils. With same apparatus, ASTM D97 is also applicable to determine the pour point of waxy oils in a serial determination. In case of emulsified model oils, however, it is difficult to measure WAT because of its opaque nature. This study employed FTIR spectroscopy to determine wax precipitation temperature and discussed the effect of emulsion state regarding the values of WAT. Further study would be needed to conclude the effect of water contents to WAT values in case of emulsified waxy oil.

**Keywords** : paraffin wax, wax appearance temperature, model oil, emulsion

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: kyeongseok.oh@inhatc.ac.kr)

## 1. 서론

심해유전 개발은 현재 관심이 많이 줄어들었음에도 불구하고, 흐름보증(flow assurance) 연구들은 꾸준히 보고되고 있다[1-5]. 원유의 수송흐름을 방해하는 물질로는 아스팔텐, 하이드레이즈, 그리고 왁스(waxes)가 대표적이다[6-8]. 그 중에 왁스는 흔히 밀납, 양초, 코팅제, 에너지 저장물질, 그리고 Fischer-Tropsch 공정의 부산물로도 알려져 있다[9,10]. 그러나, 원유 흐름보증에서 다루는 왁스는 파라핀 왁스가 주된 성분으로, 선형의 알케인( $C_nH_{2n+2}$ )계 탄화수소를 일컫는다. 주로 탄소수가 20개 이상( $C_{20+}$ )의 경우가 관심의 대상이다[2-4]. 왁스는 원유 수송 중 주위의 낮은 온도에 의해 용해도가 낮아져 침전이 시작되며, 수송관 내벽에 고형물질로 침적되어 결국 원유의 흐름을 방해하는 원인이 된다. 왁스로 인한 또 다른 흐름중단은 갑작스런 흐름중단으로 발생되며, 짧은 시간동안 수송관내 원유의 젤화가 원인이다[1-4].

왁스 물질로 인한 유체의 거동 예측은 왁스생성온도(wax appearance temperature, WAT) 측정, 유동점(pour point) 측정, 그리고 젤의 응력 측정이 출발점이다. 먼저, WAT 측정은 종종 왁스침전온도(wax precipitation temperature, WPT) 혹은 운점(cloud point)이란 용어로도 대체되어 사용된다[11-13]. WAT의 대표적인 측정 방법 중에 ASTM D2500이 있다[14]. 이 방법은 합성석유나 디젤과 같이 투명한 시료일 때 효과적이며 육안으로 쉽게 측정이 가능하다. 만약, 원유와 같이 시료가 투명하지 않은 경우에는 측정 장비를 활용하여 WAT 값을 측정한다. 그림 1에서는 측정방법을 달리 했을 때 WAT 측정값의 차이를 그래프로 나타내었다. 그림 1의 데이터는 참고문헌 [1]에 제시된 측정값을 활용하였다. 그림 1에서 표현된 왁스함량이 같은 경우 같은 시료를 나타내며, 측정방법에 따른 WAT 값의 비교가 가능하다. 사용된 측정방법은 현미경, 시차주사열량분석기 (Differential scanning calorimeter, DSC), 그리고 점도측정이 사용되었다. 현미경을 사용하여 육안으로 측정한 WAT 값이, 다른 두 가지 측정에 비해서 WAT 값이 높았다. 즉 육안으로 확인하는 WAT 측정이, 기기를 사용하는 경우보다 오히려 유리할 수 있다는 예시를 보여 주고 있다. 육안으로 WAT를 사용하는 방법 중에는 ASTM D2500을 들 수 있

다. 두 번째로 왁스오일의 거동측정에 많이 사용되는 측정에는 유동점(pour point) 측정이 있으며, ASTM D97을 활용하는 경우가 많다[11,13]. 주목할 점으로는, ASTM D2500과 ASTM D97은 같은 실험 장치를 사용하며, 그림 2에 간략하게 나타내었다[14]. 측정시 주의할 점은 설치 온도계의 위치이다. 즉, WAT 측정시 온도계는 유리시험관(test jar) 아래 부분에 고정하며, 유동점 측정시에는 온도계를 시료의 중간위치에 고정한다. 또한, 시료가 담긴 유리시험관이 자켓(jacket)에 직접 닿는 것을 피하기 위해 디스크(disk)와 가스킷(gasket)을 사용한다. 유리시험관을 측정과정 중에 계속해서 꺼내서 확인할 경우, 전단(shear)이 측정 중에 시료에 작용하여 측정된 WAT 혹은 유동점 값이 낮아질 수 있다. 따라서 같은 시료에 대해 여러 번 측정을 통해서 오차범위를 줄여야 한다. 응력측정은 레오미터(rheometer)를 사용하여 측정하며, 많은 경우 원뿔-평판 (cone-and-plate)과 베인(vane)을 사용하여 측정한다[13,15]. 젤화가 진행된 이후에도 주위 온도가 낮을 때는, 용액속의 더 많은 양의 왁스가 침전되어 젤의 강도를 추가적으로 증가시킨다. 또한, 온도가 계속 하강함에 따라 왁스 침전량 증가는 항복응력(yield stress)의 증가로도 나타난다[15]. 즉, 침전된 왁스의 정량적인 예측과 젤의 항복응력의 상관관계로도 응용된다.

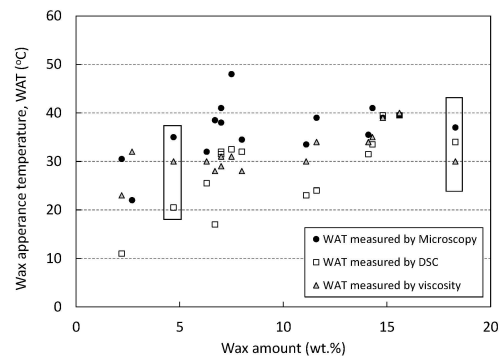


Fig. 1. Example of various WAT data determined by three different measurements; microscopy, DSC and viscosity. The data for the plot used here are originally presented in the literature [1].

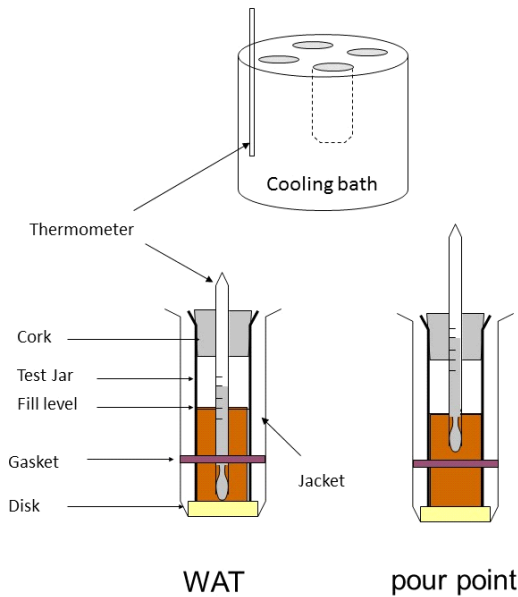


Fig. 2. Simplified diagram for determining WAT and pour point.

본 논문에서는 왁스함량에 따른 왁스의 침전과 유동성의 차이를 살펴보기 위하여, 왁스의 종류와 함량을 달리한 모델오일을 제조하였다. 모델오일 제조에 사용된 고체상의 왁스는 두 종류, 액상으로는 세 종류의 미네랄 모일(white mineral oil)을 사용하였다. 다양한 모델오일의 WAT와 유동점을 측정하여 조성이 물성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 또한, 물이 포함된 에멀전 모델오일의 경우에는, 적외선분광법을 사용하여 WAT를 측정하였다. 에멀전 왁스오일의 물 함량에 따른 WAT 변화에 대해서는 결론지어 보고된 바가 없기에 참고문헌과 비교하여 살펴보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 모델오일 제조

모델오일을 제조하기 위해서 왁스는 두 종류를 사용하였고, 액상의 미네랄 오일(mineral white oil)은 세 종류를 사용하였다. 선정된 왁스(waxes)를 50-60°C에서 미네랄 오일에 용해시켜 모델오일을 제조하였다. 표 1에서는 사용된 세 가지 미네랄 오일 특성에 대해서 정리하여 제시하였다. 미네랄 오일 중 MinOil-1이 가장 점성이 높았다. 그림 3에서는 GC-SIMDIS (simulated distillation) 방법을 사용하여 사용된 왁스의 탄소분포를 나타내었다[3,8]. 두 종류의 왁스 중 WAX-1은 상업용 왁스(Chevron)이며 탄소수가 C21에서 C38까지 분포되어 있고, WAX-2는 정유공장에서 나오는 저압중류잔사유(Low vacuum gas oil)로 탄소수가 C12에서 C36까지 분포된 제품이다. 경우에 따라서, 모델오일의 점성을 낮추기 위해 냄새를 제거한 등유(deodorized kerosene) 혹은 톨루엔이 사용되었다. 또한, 물이 10wt.% 와 30wt.% 함유된 모델오일의 경우에는 계면활성제로 SPAN-80 (SigmaAdrich)를 사용하여 에멀전 상태로 유지시킨 후 모든 측정에 사용하였다. 모델오일 제조는 다른 논문에서도 소개되었다 [3,15].

Table 1. Characteristics of mineral white oils used in this work

	MinOil-1	MinOil-2	MinOil-3
API gravity	30.6	31.6	33.7
Specific gravity	0.868	0.863	0.851
Kinematic viscosity cST at 40°C	67.3	40.5	13.3
Flash point, °C	229	210	182
Pour point, °C	-12	-12	-18

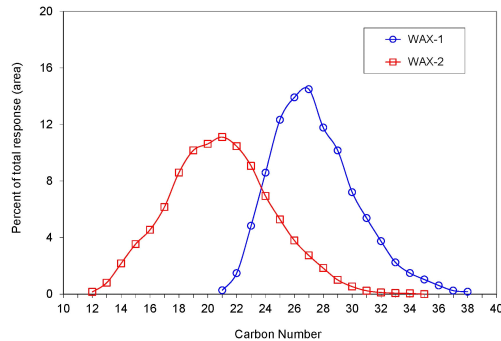


Fig. 3. Carbon number distribution data of two different waxes that used in this work.

## 2.2. 분석

시차주사열량분석기(Differential scanning calorimeter, DSC)는 액체질소가 연결된 DSC-40 (TA Instruments)을 이용하여 측정하였다. 시료가 들어 있지 않는 표준용기(reference crucible)와 시료를 채운 용기의 열유속(heat flux) 차이를 측정하였다. 액상의 시료는 약 10mg 정도를 사용하였다. 온도 프로그램은 60°C에서 출발하였으며 -1°C/min으로 온도를 낮추어 -20°C까지 감은 한 후, 10분 동안 유지하였으며 이후 계속해서 1°C/min의 승온 속도로 60°C까지 온도를 상승시키며 열유속을 측정하였다[16]. 적외선분광법(FTIR spectroscopy)측정은 PerkinElmer Spectrum 1000을 이용하여 측정하였다. 액상의 시료를 측정하기 위해서 NaCl window가 장착된 FTIR liquid cell을 사용하였고, 이 liquid cell은 재킷이 주위에 설치되어 있으며 외부의 water bath와 연결되어 온도조절이 가능하도록 하였다. 측정방법에 대해서는 다른 참고문헌에도 소개되어 있다[8,9]. 액상의 시료는 NaCl window가 장착된 FTIR liquid cell에 주입한 후 왁스가 충분히 용해되는 온도인 60°C로 유지하였다[17-19]. 이후, 관심 있는 온도를 정한 후에 약 -0.8°C/min의 감온 속도로 온도를 낮춘 후 그 온도에서 약 20분간 온도평형을 유지한 후 적외선분광법으로 측정하였다. 측정된 FTIR wavenumber 범위는 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 이며, resolution은 2  $\text{cm}^{-1}$ 였다. 젤의 강도와 점도측정을 위해서는 Brookfield RVDV-II+를 사용하여 측정되었다. 항복응력 측정을 위해서는 베인(vane fixture, 25.3mm × 12.7 mm)을 사용하여 측정

하였다[15].

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 모델오일의 WAT와 유동점 비교

조성이 다양한 모델오일의 WAT와 유동점 측정 결과를 표 2에 나타내었다. 먼저, 그림 2에서 소개한 ASTM D2500와 D97 측정을 위해서는 항온조(cooling bath)를 어떤 온도로 유지하는가가 중요하다. 얼음과 물을 사용할 경우 항온조의 온도를 0°C로 유지시킬 수 있다. 만약, 예상되는 WAT와 유동점이 10°C 이하일 경우에는 항온조의 온도를 -10°C 이하로 유지하는 경우를 추천하고 있다. 여러 경우를 고려한다면, 몇 개의 항온조를 준비하고 각각 다른 온도로 준비한 후에 WAT와 유동점을 측정하는 방법도 고려할 수 있다. 측정값의 비교를 위해서는 항온조 온도를 같게 한 후 비교하여야 한다. 주위 온도가 더 낮을 경우에, 왁스생성이 촉진되기 때문이다. 모델오일 제조시 사용된 액상 조성의 영향을 보기 위해서는, 왁스사용은 같은 종류와 같은 함량으로 모델오일을 제조하며 차이점은 액상 조성을 다르게 하여 제조한다. 표2로 돌아와, WAX-1을 3wt.%로 각각 다른 액상조상인 MinOil-1/kerosene (3:1 v/v)과 MinOil-2/kerosene (3:1 v/v)로 제조한 모델오일의 WAT와 유동점을 측정하여 그 값을 비교할 수 있다. 측정된 WAT는 각각 31°C와 30°C, 그리고 유동점은 각각 17°C와 19°C로 측정되었다. MinOil-1이 MinOil-2에 대비하여 점도가 더 높은 미네럴 오일임을 알 수 있었다(표1). MinOil-1/kerosene (3:1 v/v)을 사용한 모델오일이 WAT는 더 높은 온도에서 측정되었고, 유동점은 더 낮은 온도에서 측정되었다. 최초 왁스침전은 더 빨리 촉진되었더라도, 그 이후로 추가적인 침전속도는 오히려 늦춰져 진행되었음을 알 수 있었다. 그렇지만, WAT와 유동점의 차이는 각각 1°C와 2°C 차이로 큰 차이가 생겼다고 할 수는 없다. 반면, 왁스의 함량변화로 인한 WAT와 유동점의 차이는 상대적으로 크게 나타났다. 모델오일에 함유된 WAX-1이 각각 3wt.%와 5wt.%가 함유된 경우, WAT는 각각 26°C와 31°C로 측정되었으며 유동점은 각각 11°C와 17°C로 측정되었다. 왁스함량이 3wt.%에서 5wt.%로 증가되었을 경우, WAT와 유동점은 각각 5°C와 6°C 차이를 보이고 있다. 같은 분자량

을 갖는 왁스라도 그 함량에 따라서, 침전되는 물성이 달라짐을 알 수 있었다. 왁스함량이 많아짐에 따라, WAT와 유동점 모두 더 높은 온도에서 측정된다. 다음은, 왁스의 정성적인 차이를 비교할 수 있다. 사용된 왁스분자의 크기분포는 그림 3에 나타내었다. WAX-1이 WAX-2 보다는 탄소번호가 더 큰 파라핀 조성을 갖고 있다. 표 2에서 WAX-1과 WAX-2의 효과를 비교하기 위해서는, 왁스의 함량을 5wt.%로 고정하고, 같은 액상조성인 MinOil-1/kerosene (3:1 v/v)을 사용하여 모델오일을 제조하고 물성차이를 측정하였다. WAT 값을 비교하면, WAX-1을 사용한 모델오일과 WAX-2를 사용한 모델오일의 WAT가 각각 31°C와 9°C였다. 유동점은 각각 17°C와 2°C로 측정되었다. WAT 차이는 22°C, 유동점 차이는 15°C로 나타났다. 같은 함량(5wt.%)의 왁스가 사용되었으나 분자량이 큰 왁스(WAX-1)가 포함된 모델오일에서 WAT와 유동점 모두 높은 값을 나타내었다. 같은 함량의 왁스가 함유된 경우라도, 왁스의 조성에 의해서 모델오일의 물성 차이는 크게 나타남을 알 수 있었다.

표 2를 통해, 다양한 모델오일의 물성 측정결과를 포괄한 중요한 정보를 제공해 주고 있다. 예를 들어, 흐름보증(flow assurance) 연구를 위한 원유들은 북해, 브라질, 베트남, 아프리카 등 다양한 지역에서 생산되기에 그 물성도 다양하다. 흐름보증 실험을 위해서는 특정한 물성을 갖는

모델오일의 제조가 요구된다. 여기서, 왁스의 적절한 선택과 액상물질의 적절한 조성을 통해서 특정한 WAT와 특정한 유동점을 갖는 모델오일의 제조가 가능하다. 표 2의 결과로부터, WAX-1과 WAX-2를 적당한 비율로 혼합한다면 특정한 WAT와 유동점을 갖는 모델오일의 제조가 가능하다.

그림 4에서는 ASTM D2500과 ASTM D97 측정동안 시료의 온도변화를 기록하여 그림으로 나타내었다. 육안으로 관찰한 측정값과 온도를 기록한 측정값의 상관관계를 살펴보기 위함이었다. 사용된 시료는 왁스를 포함하지 않은 미네럴 오일인 MinOil-3와 왁스가 함유된 왁스오일(5wt.% WAX-1/95wt.% minOil-3)을 사용하였다. 그림 2를 참조하면, 항온조 내부의 온도를 0°C로 고정한 후 시료의 온도는 초기에 약 50°C까지 온도를 올린 시료를 비치한 후, 온도를 내리면 45°C부터 기록한 결과로 나타내었다. 그림 4에서 (a)와 (b)는 각각 온도센서의 위치가 유리 시험관 바닥과 시료중간 위치에서 측정하였다. 각각 WAT와 유동점 측정 위치에서 온도를 기록한 것이다. 왁스를 포함하지 않은 MinOil-3의 온도변화를 먼저 측정하였으며, 이후로 5wt.% 왁스오일의 온도변화를 측정하였다. 왁스가 포함되지 않은 MinOil-3의 시간에 따른 온도변화는 완만하게 낮아지는 결과를 얻었다. 반면, 5wt.% 왁스를 포함한 모델오일의 온도변화는 왁스를 포함하지

Table 2. WAT and pour point data of model oils

Wax	Wt.%	Mineral Oil	Mineral oil to Kerosene (v/v)	WAT, °C	Pour Point, °C	Bath temp., °C
				ASTM D2500	ASTM D97	
WAX-1	3	MinOil-1	3:1	26	11	0
				29	12	-10
	5	MinOil-2	3:1	25	11	0
				27	13	-10
WAX-2	5	MinOil-1	3:1	31	17	0
				30	19	0
	10	MinOil-2	no kerosene	9	-	0
				9	2	-10
20	MinOil-1	3:1	5	< -2	-6	
			12	7	0 / -10	
	MinOil-2	no kerosene	14	8	-10	
			11	4	-6	
15	9	-6				

얇은 시료와 비교하였을 때, 그림4(a)에서는 27°C, 그림4(b)에서는 26°C에서 온도편차가 시작됨을 알 수 있었다. 그러나, ASTM D2500으로 측정된 WAT는 34°C 였으며, 유동점은 22°C였다. 따라서, 그림4와 같은 온도편차로 나타난 27°C와 26°C 값은 기대했던 WAT와 유동점과는 연관이 없었다. 단지, 온도편차가 왁스오일의 WAT와 유동점 사이에서 관찰되었다는 것만 알 수 있었다. 그 이유로는 측정된 시료의 양이 상대적으로 많아서, 급격한 온도변화를 감지해 내지 못했다고 할 수 있다.

**3.2. 모델오일의 항복응력 측정**

그림 5는 모델오일의 항복응력을 온도에 따라서 측정된 결과를 나타내었다. 사용된 왁스양은 모두 5wt.%가 사용되었으며, 온도범위가 8-20°C에서 항복응력(yield stress) 측정값을 나타내었다. 왁스함량은 동일한 세 종류의 다른 모델오일의 차이점으로는 모델오일의 액상 성분이 다르게 제조되었다. 그림 4를 통해서, 모델오일 제조에 사용된 용매의 점도가 젤의 응력에도 영향을 주었음을 알 수 있다. 점도가 낮은 미네럴 오일 (MinOil-3)을 사용하는 장점으로는, 더 넓은 범위에서 레오미터의 측정이 가능하다는 장점이 있다. 만약, 측정에 사용된 레오미터의 최대 측정범

위가 400 Pa까지 측정할 수 있다면, MinOil-3을 사용한 모델오일은 8°C 보다도 더 낮은 온도에서도 측정이 가능하다는 것을 알 수 있다. 즉, 점도가 낮은 MinOil-3을 사용한다면, MinOil-1/toluene(3:1 v/v) 혹은 MinOil-1/kerosene (3:1 v/v)을 사용하지 않아도 되는 장점이 있다. 그림 4에서 toluene이 사용된 이유는 kerosene과 같은 역할로 사용되었으며, 모델오일의 점성을 낮추고 WAT도 낮추는 목적으로 사용되었다. 따라서, 모델오일 제조시 액상원료로 MinOil-3를 선정할 경우에는 모델오일 제조가 간단해 질 수 있다.

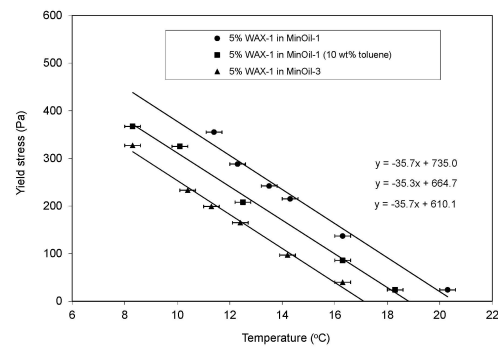


Fig. 5. Yield stress results of three different model oils.

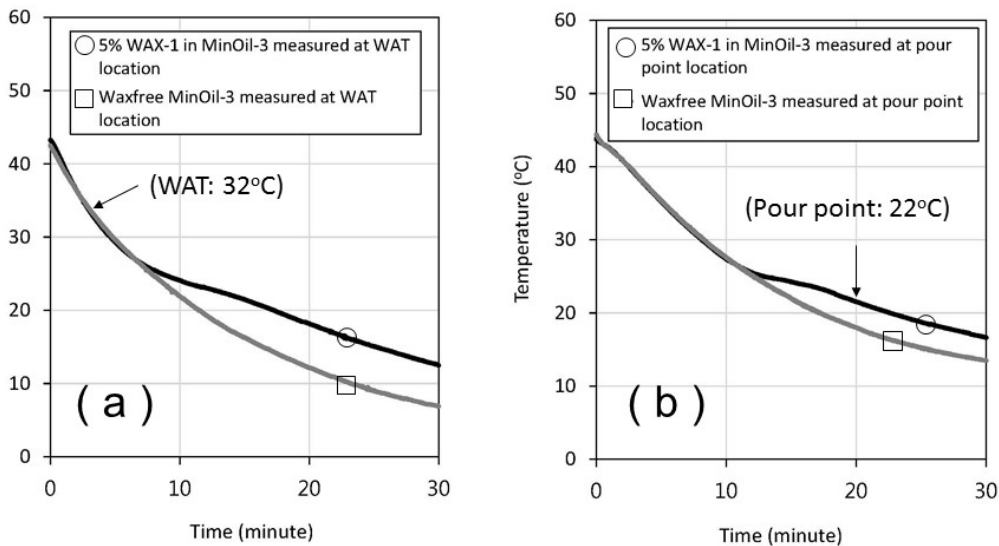


Fig. 4. Temperature profiles of oil samples measured at the location presented in ASTM D2500 (a) and at the location in ASTM D97 (b).

**3.3. 에멀전 왁스오일의 WAT 측정**

중질유와 같은 왁스오일에 물이 포함된 경우 에멀전화 된다. 실제 원유는 자연상태의 계면활성제라고 할 수 있는 아스팔텐과 같은 물질을 함께 포함하고 있다. 아스팔텐은 에멀전을 형성하는 작은 물 입자 주위에 모여 에멀전 안정화제 역할을 하기도 한다[11]. 그 이유는 아스팔텐은 친수성과 친유성을 모두 포함하고 있기 때문이다. 에멀전 왁스오일의 제조를 위해서는 주로 미네랄 오일, 왁스, 그리고 에멀전 상태를 유지해 주기 위하여 계면활성제를 사용한다. 에멀전 왁스오일도 주위 온도 하강으로 왁스 침전은 일어난다.

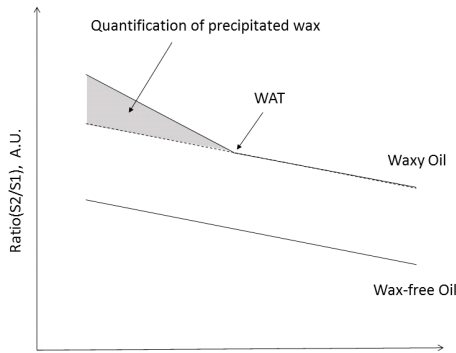


Fig. 6. Conceptual diagram of FTIR analysis to determine wax appearance temperature.

그림 6에서 적외선분광법을 이용하여 WAT를 측정하는 방법을 나타내었다. 그림 6에서는 온도를 서서히 내리며 스펙트라 범위가 735-715 cm<sup>-1</sup>의 영역을 S2, 1402-1324 cm<sup>-1</sup>의 영역을 S1로 정의하여 S2/S1 값을 온도에 따라 나타내었다. 왁스침전이 없는 경우, S2/S1 값이 온도에 따라 선형으로 기록된다. 그러나, 왁스침전이 있을 경우에는 S2/S1 값의 편차가 발생한다. 편차가 시작되는 온도를 WAT로 정의할 수 있다. 온도 편차로 인한 값들은 왁스침전의 정량화에 사용될 수 있다[18,19]. 모델오일과 실제오일에서도 측정이 가능하다고 보고되었다. 실제 적외선분광법 결과를 그림7에 나타내었다. 그 측정시료가 왁스를 포함하지 않은 시료인 MinOil-3는 S2/S1 값이 선형으로 표시된다 (그림7(a)). 반면, 왁스를 포함한 시료인 경우에는 그림7(b)와 같이 특정 온도부터 S2/S1값이 선형에서 벗어나는 결과를 얻었다. 사용된 에멀전 시료는 3 wt.%의 WAX-1가

사용되었으며, 물의 함량이 0, 10%, 그리고 30% 일 때 각각 측정된 WAT는 22.5°C, 22.0°C, 그리고 19.4°C였다.

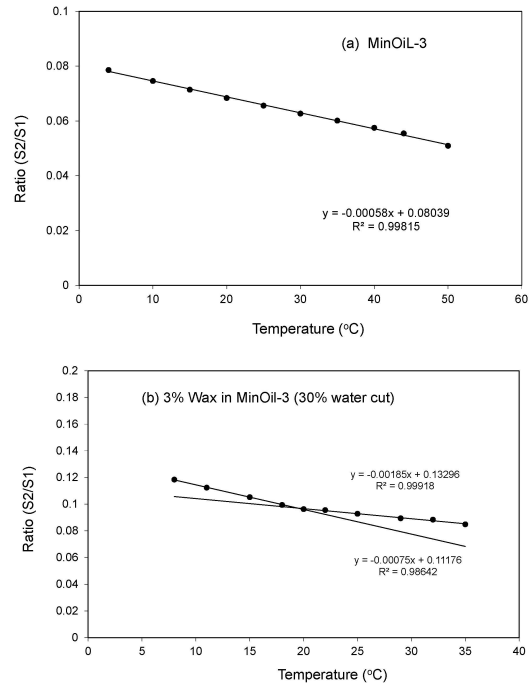


Fig. 7. Procedure of WAT determination using FTIR method presented in literature[18,19]; (a) ratio(S2/S1) values observed from MinOil-3, (b) ratio(S2/S1) values from emulsified waxy oil(30wt.% of water).

에멀전 왁스오일에 포함된 왁스의 거동이, 물이 포함되지 않은 왁스오일과 비교하여 WAT에 어떤 영향을 주는가는 뚜렷하지 않다. 먼저, w/o 에멀전의 경우에는 분산된 물이 불균일계 핵점으로 작용하여 결정화를 촉진시켜 결과적으로 왁스 침전이 촉진되어 WAT가 높아진다고 보고되었다[7,20]. 그러나, 반대로 에멀전 상태에서 WAT가 낮아지는 결과를 얻기도 하였다[19]. 다른 경우로는, 물이 포함되지 않은 상태에서 측정된 WAT를 에멀전 왁스오일의 WAT값으로 그대로 사용하는 경우도 있다[5]. 반면, 점도 측정결과를 통해 비교할 경우, 물이 포함됨에 따라 에멀전 오일의 점도는 올라가는 것으로 보고되었다[3,7,20]. 그러나 점도측정으로 에멀전 왁스오일

의 WAT를 측정하기는 어렵다. DSC를 이용하여 WAT를 측정할 경우에는 시료의 온도를 예상되는 WAT보다 10-15°C 이상으로 온도를 올린다. 이것은 시료내 미량의 왁스입자라도 남아 있을 수 있는 경우(열이력이라 함, thermal history)을 없애기 위함이다. 이후 온도를 서서히 내리면서 열유속을 측정한다. 열유속 측정은 -20°C까지 온도를 내릴때까지 측정하며, 이후 다시 온도를 올리면서 열유속을 기록한다. 그러나, 에멀전 왁스오일의 경우에는 온도프로그램으로 인하여 시료가 고형화에서 액상으로 전환되면서 에멀전의 안정화가 깨질 수 있다[21]. 상분리로 인하여 에멀전 상태보다 측정값이 과다하게 혹은 그 반대의 값을 제공할 수 있다. 아직까지 에멀전 왁스오일의 물함량에 따른 WAT 상관관계는 정확하게 보고되지 않았으며, 이에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

파라핀 왁스는 아스팔텐, 하이드레이츠와 함께 원유의 흐름을 방해하는 물질로 널리 알려져 있다. 고온에서 생산된 원유내 왁스물질은 초기상태에는 원유내에 녹아 있다가 주위의 온도하강으로 침전이 시작되며 결국 수송관의 막힘현상을 일으킨다. 한편, 실제 유체는 흐름보증(flow assurance)관점에서 유체의 거동을 예측하기에는 고려해야 할 사항들이 복잡하기에, 흔히 단순화한 모델오일을 제조하여 흐름예측 연구를 진행한다. 먼저, 본 연구에서는 왁스함유 모델오일을 제조하여 왁스생성온도(WAT)와 유동점을 중심으로 측정하였다. 모델오일 제조에 사용한 왁스는 WAX-1과 WAX-2로 구별하였으며 각각 탄소수가 21~38 그리고 12~36의 분포를 가지고 있다. 실험을 통해 얻어진 결과를 아래에 정리하였다.

1. 분자량이 높은 왁스, WAX-1가 함유된 모델오일과 분자량이 낮은 분포의 왁스, WAX-2가 함유된 모델오일을 같은 함량인 5wt.%의 모델오일일때 비교해 보면, WAT와 유동점이 각각 31°C와 9°C, 그리고 17°C와 2°C로 WAX-1이 함유된 모델오일에서 높게 측정되었다. 왁스와 미네럴 오일의 함량에 따른 왁스생성온도와 유동점의 차이는 미네럴 오일의 영향보다는 왁스 중

- 류에 더 영향을 받는 것을 알 수 있었다.
2. 다양한 왁스 종류와 함량을 조절할 경우에, 특정 WAT와 특정 유동점을 갖는 모델의 오일의 제조가 가능해 진다. 만약, WAX-1과 WAX-2를 적절히 조절할 경우, WAT와 유동점의 차이를 넓히거나 좁힌 모델오일의 제조가 가능해 진다.
3. ASTM D2500, D97방법을 온도센서를 사용하여 시료의 온도변화와 WAT 혹은 유동점과의 상관관계를 시도하였다. 그러나, 온도기록에서 나타난 변화는 WAT 혹은 유동점 측정값으로 대체가 어려움을 알 수 있었다.
4. 모델오일 내의 왁스는 추가적인 온도하강시 왁스의 침전량이 지속적으로 증가하며, 이는 젤의 강도로 나타남을 알 수 있었다. 젤강도는 항복응력을 통해 측정하였다.
5. 물이 포함된 에멀전 왁스오일의 WAT 측정은 ASTM D2500, 점도계, 그리고 DSC를 사용하여 측정하기가 어렵다. 본 연구에서는 적외선분광법을 사용하여 WAT를 측정하였으며, 물의 함량에 따른 WAT 변화를 살펴 보았다. 물의 함량이 늘수록 WAT값이 낮아지는 경향을 얻었다. 그러나, 물의 함량에 따른 WAT 값의 경향성은 아직까지 결론을 내리기가 어려우며 추가적인 연구가 병행되어야 할 것으로 판단된다.

#### References

1. Rønningsen, H. P., Bjørndal, B., Hansen, A. B., and Pedersen, W. B., Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties, *Energy Fuels*, 5(6), 895 (1991).
2. Merino-Garcia, D., Corraera, S., Cold flow: Review of a Technology to Avoid Wax Deposition, *Pet. Sci. Technol.*, 26(4), 446 (2008).
3. Oh, K. and Deo, M.D., Yield Behavior of Gelled Waxy Oil in Water-in-Oil (w/o) Emulsion at Temperatures below Ice Formation, *Fuel*, 90, 2113 (2011).
4. Peerapornlerd, S., Edvik, S., Leandro, A.P.,



- Hinckley, R., Deo, M.D., Venkatesan, R., and Magda, J.J., Effect of Flow Shutdown Temperature on the Gelation of Slurry Flows in a waxy Oil Pipeline, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54(16), 4455 (2015).
5. Zheng, S., Khruphisit, T., and Fogler, H.S., Entrapment of Water Droplets in Wax Deposits from Water-in-Oil Dispersion and Its Impact on Deposit Build-Up, *Energy Fuels*, 31, 340 (2017).
  6. Oh, K. and Deo, M. D., Heavy Oils and Petroleomics, O.C. Mullins, E. Y. Sheu, A. Hammami, and A. G. Marshall, eds., Springer Science+Business Media, New York, 2006, p465.
  7. Raman, A.K.Y., Koteeswaran, S., Venkataramani, D., Clark, P., Bhagwat, S., and Aichele, C.P., A Comparison of the Rheological Behavior of Hydrate Forming Emulsions Stabilized Using Either Solid Particles or a Surfactant, *Fuel*, 179, 141 (2016).
  8. Roehner, R. M., Dahdah, N., Fletcher, J., and Hanson, F., Comparative Compositional Study of Crude Oil Solids from the Trans Alaska Pipeline System Using High Temperature Gas Chromatography, *Energy Fuels*, 16, 211 (2002).
  9. Warth, A.H., The Chemistry and Technology of Waxes, Reinhold Publishing Corp., Chapman & Hall, Ltd., London (1956).
  10. Steynberg, A.P. and Dry, M.E., Fischer-Tropsch Technology, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (2004).
  11. Oh, K. and Deo, M.D., Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes, *Energy Fuels*, 23(3), 1289 (2009).
  12. Rønningsen, H.P., Production of Waxy Oils on the Norwegian Continental Shelf: Experience, Challenges, and Practices, *Energy Fuels*, 26, 4126 (2012).
  13. Oh, K., Jemmett, M., and Deo, M.D., Yield Behavior of Gelled Waxy Oil: Effect of Stress Application in Creep Ranges, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8950 (2009).
  14. Annual Book of ASTM-Standards, Petroleum Products, Lubricants, West Conshohocken, Pa.: American Society for Testing and Materials, Sec. 5. (1999).
  15. Oh, K., Characteristic Evaluation of Waxy Oil Behavior Using Vane Rheometer, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, 32(3), 497 (2015).
  16. Coutinho, J.A.P. and Ruffier-Meray, V., Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Paraffinic Wax Formation in Undercooled Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4977 (1997).
  17. Roehner, R. M. and Hanson, F. V. "Determination of Wax Precipitation Temperature and Amount of Precipitated Solid Wax versus Temperature for Crude Oils Using FT-IR Spectroscopy," *Energy Fuels*, 15(3), 756 (2001).
  18. Oh, K., Prediction of precipitated wax amounts using FTIR spectroscopy, *Korean Chem. Eng. Res.*, 51(3), 376 (2013).
  19. Oh, K., Prediction of Wax Appearance Temperature and Solid Wax Amount by Reduced Spectral Analysis using FTIR Spectroscopy, U.S. Patent No. 8,326,548 B2 (2012).
  20. Sun, G., Li, C., Yang, F., Yao, B., and Xian, Z., Experimental Investigation on the Gelation Process and Gel Structure of Water-in-Waxy Crude Oil Emulsion, *Energy Fuels*, 31, 271 (2017).
  21. Lin, C., He, G., Dong, C., Liu, H., Xiao, G., and Liu, Y., Effect of Oil Phase Transformation on Freeze/Thaw-Induced Demulsification fo Water-in-Oil Emulsion, *Langmuir*, 24, 5291 (2008).