

## Asphaltene의 구조특성과 화학적 처리에 의한 분해특성 Characteristics of Asphaltene Structure and its Decomposition by Chemical Treatments

이창환<sup>1</sup>, 윤병대<sup>2</sup>, 정덕영<sup>1</sup>, 이효진<sup>1</sup>

충남대학교 농과대학 농화학과 토양환경보전연구실<sup>1</sup>, (주)바이오알앤즈<sup>2</sup>

### 요약문

일반적으로 Asphaltene은 원유 뿐만 아니라 화석연료원(Fossil Fuel Sources)에도 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며 난분해성으로 탄화수소(Hydrocarbon)와 Heterocyclic 또는 N-, S-, 산소를 포함하는 화합물이다. 그리고 금속성 물질이 Asphaltene Fraction에 농축되어 있는 것으로 알려져 있다. 한편 이러한 metallo-complex는 Asphaltene의 구조화합물중 방향족계 sheet 사이에 Self-association 상태로 존재한다. Asphaltene의 분해는 일반 TPH나 BTEX계 유류의 분해 기작과는 매우 상이하며 현재까지 Asphaltene으로 오염된 토양의 복원 기술을 매우 미미한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구는 Asphaltene으로 오염된 토양의 복원 기술을 개발하기 위한 전단계로 Asphaltene의 구성물질과 저분자화 작용기작을 구명하여 효과적 복원기술 개발을 위하여 Arabian Light Oil에서 Oil 자체와 Oil에서 분리해낸 Asphaltene을 사용하여 용매조건과 처리제별로 저분자화 과정을 조사하였다.

key word : Arabian Light Oil, Asphaltene, 분해능, 산화환원전위

### 1. 서론

미국을 비롯한 EU에서는 이전부터 토양오염의 심각성에 대해 자각하고 국가적인 차원에서 이 문제를 해결하기 위하여 많은 투자가 지속적으로 이루어져 왔다. 그러나 다양한 토양 환경과 분 균일한 오염성분 및 이들의 지속적인 이동 등 토양에서의 오염은 복잡한 형태를 가지고 있어 복원에 많은 어려움을 가지고 있다. 이러한 토양오염 중 요즘 전 세계적으로 대두되고 있는 문제중의 하나가 유류(Petroleum)오염이다.

더욱 유류 중 원유에 의한 오염은 좀 더 많은 어려움이 따른다. 원유는 Aliphatic Hydrocarbon, Aromatic ring으로 구성된 PAH류, 그리고 고분자 탄화수소인 asphaltene이나 resin과 같은 성분까지 각종 탄화수소가 섞여있는 복합물질이다. 이러한 원유성분중 미생물에 의하여 분해되기 어려운 Asphaltene, Resin과 같은 고분자의 탄화수소 성분들이 존재한다는 것이다 (Fig. 1). 이러한 고분자 탄화수소는 미생물에 의한 분해가 어렵기 때문에 자연계에서도 그 잔존 기간이 길다.

그리고 정유공장 등에서 Crude oil내의 Asphaltene의 분해 효율을 높이기 위해서 Thermal 또는 hydracacking 과정을 거치는데 이를 화학적 작용으로 설명하면 aromatics의 hydrogenation, transalkylation, cracking, hydrogen transfer 또는 hydrogenolysis 작용이다.

그리고 반응에 관여하는 물질은 halide 촉매, ferric chloride 등이 사용되고 있다.

따라서 본 실험에서는 원유와 Asphaltene에 포함되어 있는 고분자 PAH를 저분자화 하기 위하여 산화환원 전위별로 다종의 catalyst, oxidants, reductants를 각각의 Base 용매에 처리하여 처리 온도별로 Asphaltene과 Arabian Light Oil의 분해정도를 조사하여 보았다.

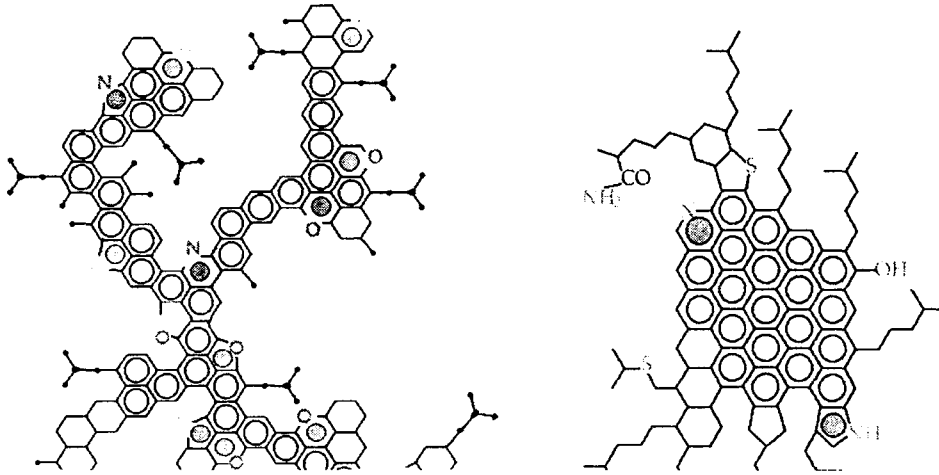


Figure 1. The general proposed structures of Asphaltene

## 2. 본론

본 실험에서는 Arabian Light Crude Oil과 원유에서 n-Hexane을 사용하여 분리한 Asphaltene을 사용하였다. 저분자화 반응을 조사하기 위하여 산화환원 전위차 별로 촉매 (catalyst), 산화환원제(Oxidants-Reductants), Asphaltene 추출용매로 Heptol (Heptane과 Toluene의 혼합물) 사용하였다.

원유와 Asphaltene의 저분자화 기작 : 처리제와 용매를 1:1, 1: 5, 1:10의 3가지 비율로 섞어서 Water Bath의 온도를 25℃와 40℃에서 12, 24, 48, 72시간 실온에서 진탕처리 한 후 n-Hexane을 넣고 Sonicater를 사용해서 분리해낸 후 50ml로 정량하여 Gas Chromatography(Donam FID DS6200, Capillary Column 25m)를 사용해 분석하였다. 분석 조건은 injector는 260℃, detector는 280℃, 그리고 oven은 50~260℃까지 분당 4℃씩 증가 시켜서 분석하였다.

## 3. 결론

Crude oil에는 Hydrocarbon, Isomeric Hydrocarbon, Unsaturated Hydrocarbon, Cyclic Hydrocarbon, Alkylbenzene, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons으로 구성되 있다, 그리고 이중 Asphaltene은 high molecular weight polycyclic hydrocarbons의 구조화합물로 구성되었으며 분자의 크기는 1,000 내지 2,000,000 Da의 범위에 있다. 그리고 본 연구에 사용된 Arabian Light Oil의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Ranges of value as expresses by structural parameters of various asphaltenes derived from different sources.

Parameter	Petroleum	Coal	Remark
fa	0.2-0.2	0.6-0.7	aromacity
La(A)	10-15	7-14	layer diameter
Lc(A)	20	10	cluster height
$\delta$	0.5-0.7	0.3-0.5	degree of substitutuion
$H_{aru}/C_{ar}(H_r/C_a)$	0.3-0.5	0.6-0.8	degree of ring condensation
n	4-6	1-2	average chain length

그리고 용해도에 따른 asphaltene의 주요 분획물질의 치환도(degree of substitutuion)는 7 내지 9.5 ( $Cal\ ml$ )<sup>1,2</sup> 정도로 구성물질은 n-pentane부터 benzene의 범위에 해당한다. Asphaltene의 분리에 의한 분획물질을 살펴보면 Fig. 2와 같다.

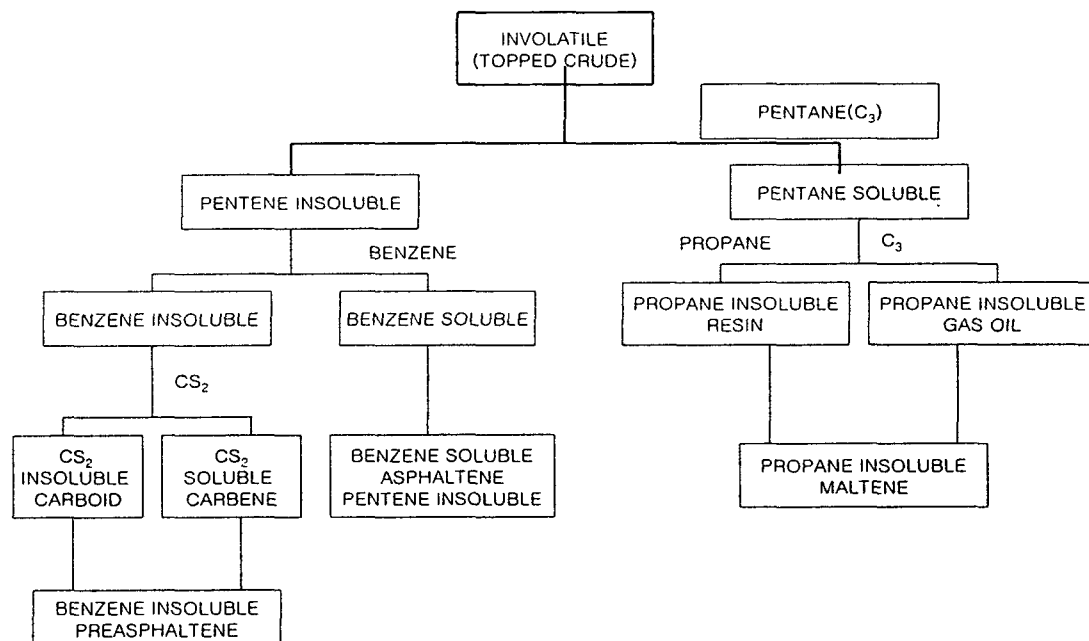


Figure 2. Analytical scheme of the isolation of asphaltene fraction

처리별 Asphaltene의 저분자화 정도를 살펴보면 n-Hexane으로 추출할 수 있는 것은 거의 제거가 되었기 때문에 GC 분석 결과 C<sub>6</sub> 이하의 저분자 물질이 생성된 것으로 판단된다. 그러므로 Asphaltene의 고분자성분들이 처리제에 의해서 분해가 발생하게 된다고 가정시 n-hexane으로 추출 시 추출된, 저분자 화합물의 종류와 양은 증가될 것으로 판단된다. 특히 기초 용매를 유기용매로 사용했을 경우에는 유기용매에 의한 영향으로 처리제에 의한 Asphaltene이 저분자화가 발생요인을 구분하기 어려울 것으로 조사되었다.

Fig. 3은 Arabian Light Oil의 처리제에 의한 저분자화 정도를 살펴본 것이다.

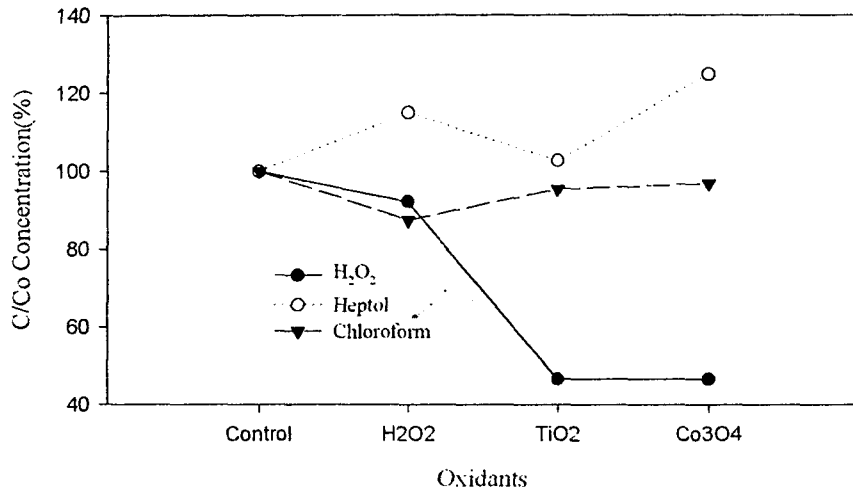


Fig. 3. Oxidation property of Crude Oil by Different Treatments

Fig. 3의 결과에서 보듯이 유기 용매를 사용했을 경우에는 오히려 유기용매의 영향으로 전체적인 TPH양이 증가함을 알 수가 있었으며 처리제를 사용함에 있어서 과산화수소보다 과산화수소와 함께 TiO<sub>2</sub> 또는 CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 같이 사용했을 때가 효과가 더 좋음을 알 수가 있다.

#### 4. 참고문헌

1. P.M. Lichaa and L. Herrera: Electrical and Other Effects Related to the Formation and Prevention of Asphaltenes Deposition Society of Petroleum Engineers Journal, paper # 5304, 1975.
2. J. Escobedo, G.A. Mansoori, C. Balderas-Joers, L.J. Carranza-Becerra and M.A. Mendez-Garcia: "Heavy Organic Deposition During Oil Production from a Hot Deep Reservoir: A Field Experience SPE Paper # 38989, 9, Proceedings of the 5th Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference and Exhibition, Rio de Janeiro, Brazil, 30 August - 3 September 1997.
3. R.J. Cole and F.W. Jessen: Paraffin Deposition Oil and Gas Journal, 58, 87-99, 1960.
4. E.B. Hunt Jr.: Laboratory Study of Paraffin Deposition Journal of Petroleum Technology, 225, 1259-1267, 1962.
5. C. Lhioreau, J. Briant and R. Tindy: Influence de la Pression sur la Flocculation des Asphaltenes Revue Inst.Francais Pet., 22, 797-808, 1967.
6. D.A. Shock, J.D. Sadbury and J.S. Crockett: Studies of the Mechanism of Paraffin Deposition and Its Control Journal of Petroleum Technology, 7(9), 23-30, 1955.
7. J.H.P. Sanchez and G.A. Mansoori: "In Situ Remediation of Heavy Organic Deposits Using Aromatic Solvents SPE Paper # 38966, 13, Proceedings of the 68th Annual SPE Western Regional Meeting, Bakersfield, CA, 11-15 May 1998.
8. H. Manafi, G.A. Mansoori and S. Ghotbi: "Phase Behavior Prediction of Petroleum Fluids with Minimum Characterization Data Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 67-93, 1999.
9. R.L.Scott and M. Magat: Thermodynamics of High Polymer Solutions J. Chem. Phys., 13,

10. V.M. Smoluchowski: "Drei Vortraege ueber Diffusion, Brownsche Molekular Bewegung und Koagulation von Kolloidteilchen PhysikalischeZeitschrift, 17, 593-604, 1916.
11. T. Suzuki, Y. Ito, Y. Takegami and Y. Watanabe: "Chemical Structure of Tar-Sand Bitumens by  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy Method" Fuel 61, 402-410, 1982.
12. F.J. Nellensteyn: "The constitution of asphalt, Journal of the Institute of Petroleum Technology 10, 311-323, 1924.
13. S.J. Abedi, S. Seyfaie and J.M. Shaw: "Unusual Retrograde Condensation and Asphaltene Precipitation in a Model Heavy Oil System J. Petrol. Science & Technology, 16 (3&4), 209-226, 1998.
14. S. Acevedo, M.A. Ranaud, G. Escobar, L. Gutierrez and P. Ortega: "Adsorption of Asphaltenes and Resins on Organic and Inorganic Substrates and their Correlation with Precipitation Problems in Production Well Tubing? Fuel, 74, 595-598, 1995.
15. G.P. Birket: "Single-Phase Downhole Sampling for Asphaltenes?" in Proceedings of Controlling Hydrates, Paraffins and Asphaltenes Conf., IBC-UK Conf., Ltd, New Orleans, LA, Nov. 6-7,1997.
16. B.J. Fuhr, L. Cathrea, K.H. Coates, and A.I. Majeed: "Properties of Asphaltenes from a Waxy Crude," Fuel 70, 1293-1301, 1991.