

FTIR을 이용한 왁스 침전의 정량적 예측

오경석[†]

인하공업전문대학 화공환경과
인천광역시 남구 인하로 100
(2013년 3월 6일 접수, 2013년 5월 5일 채택)

Prediction of Precipitated Wax Amounts Using FTIR Spectroscopy

Kyeongseok Oh[†]

Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-752 Korea
(Received 6 March 2013; accepted 5 May 2013)

요 약

원유에 함유된 물질 중 분자량이 큰 파라핀계 왁스성분의 침전 거동을 연구하였다. 용해되어 녹아있는 왁스성분은 주위 온도가 낮아지면 침전을 시작한다. 침전이 시작되는 온도를 왁스침전온도라 하며, 왁스침전온도에 대해서는 다양한 측정 방법들이 연구되어 왔다. 이에 반하여, 온도하강에 따른 왁스 침전량, 즉 온도에 따른 정량화 시도는 상대적으로 많지 않다. 본 연구는 FTIR을 활용하여 온도에 따른 침전된 왁스의 정량화를 시도하였다. 기존에 제안된 방법이 FTIR의 한 밴드영역인 735~715 cm^{-1} 에서 시도되었던 것과 비교하여, 본 연구에서는 두 밴드영역인 1,402~1,324 cm^{-1} 와 735~715 cm^{-1} 을 활용하였다. 이 방법을 이용하여 정량화를 시도하였을 때, 온도에 따른 부피변화가 있을 경우나 시료에 물이 함유된 경우와 같이 기존 방법에서는 측정이 불가능한 경우에도 안정적인 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract – High molecular weight paraffinic waxes dissolved in oil phases can be precipitated when the surrounding temperature becomes lower than the wax appearance temperature (WAT). While the various methods of WAT determination have been developed, the determination of precipitated wax amount has not been comparably popular at temperatures below the WAT. It is important to predict how much solid wax content precipitates in temperature variance. The study develops the previous method which uses integrated areas determined at a wavenumber range of 735~715 cm^{-1} . This method uses two different wavenumber ranges, 735~715 cm^{-1} and 1,402~1,324 cm^{-1} . The study shows how the method provides reliable data in the variety of applications regardless of FTIR spectral instability often occurred, such as volume reduction during cooling procedure and existence of emulsified water in oil phase.

Key words: Wax, FTIR, Wax Appearance Temperature, Solid Wax Amount, Solubility

1. 서 론

왁스(waxes)라는 물질은 우리 생활과 밀접한 관계가 있다. 벌집을 이루는 밀납의 주성분이라고 할 수 있으며, 양초의 주성분이기도 하다. 최근에는 왁스의 고체, 액체간의 상변화 잠열을 활용한 에너지 저장 물질로도 사용되고 있다[1]. 또한, 합성가스로부터 합성 석유를 제조하는 대표적인 공정인 Fischer-Tropsch 공정의 부산물로 왁스 성분이 나오기도 한다[2]. 일반적으로 왁스라 함은 선형의 파라핀 알케인($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)계의 탄화수소를 일컫는다. 원유의 경우에는 일반적으로 C20+의 경우를 왁스 성분으로 주로 정의하고 있다[3,4]. 그렇지만, 이 왁스 물질들은 그 환경에 따라서 적용하거나 관심의 영역이 바뀌기도 한다. 알래스카를 가로지르는 원유수송관의 경우, 겨울철 온도가 급격히 내려 가기 때문에 C19+까지 고려의 대상이 되며, 해수 온

도가 높지 형성되는 유전에서는 C22+ 등에 대해서 더 관심의 대상이 되기도 한다. 원유의 왁스성분은 C60이 넘는 것도 존재한다[5]. 이렇게 분자량이 큰 왁스의 경우에는 원유가 수송되는 동안 수송관 내벽에 고형물질로 점진적으로 침적되어 결국 원유의 흐름을 방해하는 원인이 되기도 한다. 또 다른 경우는, 왁스 성분을 2 wt% 이상 함유한 원유의 흐름이 일시적으로 중단되었을 경우 온도 하강에 의한 수송관 내부에 채워진 원유의 젤화가 일어나게 되며, 이후 원유의 수송 흐름을 다시 재개(restart) 하려할 때 어려움을 주기도 한다[6].

원유 수송의 원활함을 유지(flow assurance) 하기 위한 연구 중에 왁스와 관련된 연구들은 다양하게 진행되어 오고 있으며, 몇 가지 연구들에 대해서 소개하고자 한다. 먼저, 왁스에 대한 연구에서는 왁스 물질이 어느 온도에서 고형화 혹은 침전이 시작하는가를 아는 것이 중요하다. 대표적인 측정 방법 중에 ASTM D2500 이 있다[7]. 측정하고자 하는 시료를 담은 유리시험관을 주위 온도가 일정하게 유지되는 용기에 담고, 시간에 따라 유리시험관 중앙에 위치한 온도계를

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kyeongseok.oh@inhac.ac.kr

통해 내부 시료의 온도측정과 동시에 시료의 투명도를 측정한다. 합성 석유, 디젤유 등과 같은 경우에 왁스 성분의 고형화가 진행되면, 유리시험관의 아래 부분의 투명도가 급격히 감소된다. 왁스의 침전이 시작되는 온도를 운점(cloud point)이라고 한다. 이 운점은 다른 표현으로 왁스생성온도(wax appearance temperature, WAT) 혹은 왁스침전온도(wax precipitation temperature, WPT)로 사용되기도 한다. 원유의 경우에는 시료가 투명하지 않기에 육안으로 WAT를 측정하기가 쉽지 않다. 이 경우, 측정장비를 활용하여 WAT 값을 구하게 된다. 측정 장비로는 시차주사열량분석기(differential scanning calorimeter, DSC)[8], FTIR[4], near-infrared spectroscopy (NIR)[9]을 통해서 측정된다. 두 번째는 왁스 거동에 따른 특성화 온도인 유동점(pour point)을 측정하는 것이다. 대표적으로 알려진 표준 방법으로는 ASTM D97을 들 수 있다[7]. ASTM D2500과 같은 시료 용기에 시료를 담고, 온도 하강에 따른 유동성을 육안으로 확인하는 방법이다. 유리시험관을 수평으로 들어 약 5초간 굳어진 상태에서 흐름이 없을 때의 온도를 유동점으로 정의한다. 이 방법은 유리시험관을 측정과정 중에 계속해서 움직여야 하기에, 전단(shear)이 측정 중에 작용하게 되므로 주의하여야 한다. 같은 시료에 대해서 여러 번의 측정을 통해서 오차를 줄일 수 있다. 유동점과 유사하지만 다른 특성화 온도로 젤화점(gel point) 측정법이 있다. 경우에 따라서는 유동점을 대체하여 사용되기도 한다. 젤화점은 유동계(rheometer)를 사용하여 측정하며 주로 원뿔-평판(cone-and-plate) 방법으로 측정한다[10]. 왁스의 젤화에 따른 유동학적 연구는 다른 참고문헌에서 찾을 수 있다[11-13].

위에서 소개된 WAT 측정과 유동점 측정은 왁스물질의 오일상 거동에 대한 정성적인 측정이라 한다면, 왁스에 대해서 정량적인 측정 또한 중요하다. 정체된 상태를 가정할 때, 왁스성분은 온도가 하강함에 따라 왁스의 용해도가 작아지고, 고형의 왁스가 침전하기 시작한다. 온도 하강이 오랜 시간에 걸쳐서 일어나게 되면, 왁스성분은 상분리가 이루어져 오일상과 분리되어 침전되지만, 빠른 시간에 온도 하강은 침전보다는 젤화로 이어진다. 젤화가 이루어진 이후에도 주위 온도가 지속적으로 하강하게 될 경우에는, 왁스의 용해도는 계속 낮아지게 되고 더 많은 왁스가 고형화되어 젤의 강도를 크게 한다. 따라서, 왁스가 용해된 오일성분이 주위의 온도 하강에 따른 고형화가 진행될 때 이를 정량적으로 분석하는 것이 매우 중요하다. 예를 들어, 전체 오일상으로부터 약 2 wt% 왁스가 고형화된다면 유동점에 도달한다고 알려진바 있는데[10], 역으로 2 wt%의 고형화가 진행된 온도를 측정한다면 유동점을 따로 측정하지 않아도 유동점 값의 예측이 가능하게 된다. 또 다른 예에서는 젤화가 일어날 때, 젤화에 참여한 왁스량을 알게 된다면 젤의 항복강도를 예측할 수 있다. 온도가 하강함에 따라 젤화가 계속 진행되면 항복강도의 증가로 나타난다. 즉, 고형화되는 왁스의 정량적인 측정은 젤화된 오일의 항복응력을 예측하는 데에도 중요하게 작용한다고 하겠다. 온도에 따라서 왁스성분의 정량적인 분석에 대해서는 DSC를 통해서 측정한 연구가 보고되어 있으며[14], 또한 FTIR을 활용하여 온도에 따른 고형화된 왁스의 정량을 측정한 연구가 보고되었다[3]. 이 논문들[3,14]에서는 모두 오일성분 시료를 통해서 측정이 이루어졌다. 그러나 오일 성분에 물이 함께 함유된 경우, DSC로는 온도에 따른 고형화된 왁스 함량을 구하기 어렵다. FTIR의 경우에도 마찬가지로 알려진 방법에 의해서는 물이 포함된 원유 혹은 에멀전 등에 적용하기 어려운 점이 있다. 본 연구는 FTIR에서 얻어진 흡광도 분석을 통하여 WAT 측정 및 온도에 따른 침전된 왁스의 정량화에 초점을 두었다. 본 연

구에서 사용된 FTIR의 특성피크는 $1,402\sim 1,324\text{ cm}^{-1}$ 와 $735\sim 715\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 두 종류의 피크를 사용하였다. 왁스가 5, 7 wt% 함유된 모사오일을 이용하여 고형화가 진행되는 왁스의 온도에 따른 정량화를 DSC와 FTIR로 비교 분석하였다. 또한, 물을 함유한 모사오일은 전체 오일상에서 왁스량이 3 wt%로 제조된 시료에 물을 오일상 대비 10 wt%와 30 wt%를 첨가하여 FTIR 측정에 사용하였다.

2. 실험

2-1. 모사오일 제조

모사오일은 투명한 미네랄 오일(Chevron, Superla-7)에 왁스를 60 °C에서 용해시켜 제조하였다. 사용된 왁스는 Chevron사에서 제조한 제품으로 이 왁스 물질에 대해서는 이전 논문에서도 소개되었다[11-13]. Fig. 1에서는 GC-SIMDIS (simulated distillation) 방법을 사용하여 사용된 왁스의 탄소분포를 나타내었다. 왁스의 탄소수가 C21에서 C38까지 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한 물이 10 wt%와 30 wt% 함유된 모사오일을 제조하였다. 물이 함유된 모사오일은 에멀전 상태로 만들어 모든 측정에 사용하였다. 에멀전을 위한 계면활성제로는 Span-80 (Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 모사오일에 대해서는 기존 논문에서 소개되었으며 [11-13], 모사오일 제조에 사용된 물질은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 시차주사열량분석기 (Differential scanning calorimeter, DSC) 측정

DSC는 액체질소가 연결된 DSC-40 (TA Instruments)을 이용하여 측정하였다. 시료가 들어 있지 않는 표준용기에 대한, 시료를 채운 용기의 온도변화에 따른 열흐름을 측정하였다. 액상의 시료는 약 10 mg 정도를 사용하였다. 온도 프로그램은 60 °C에서 출발하였으며 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 온도를 낮추어 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 감온한 후, 10분 동안 유지하였으며 이후 계속해서 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 60 °C까지 온도를 상승시키며 열흐름을 측정하였다. DSC를 통한 온도에 따른 왁스의 정량화는 Coutinho *et al.* [14]가 제안한 방법을 이용하여 계산하였다.

2-3. FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy) 측정

FTIR 스펙트럼 측정은 PerkinElmer Spectrum 1000을 이용하여 측정하였다. 액상의 시료를 측정하기 위해서 NaCl 창이 장착된 FTIR

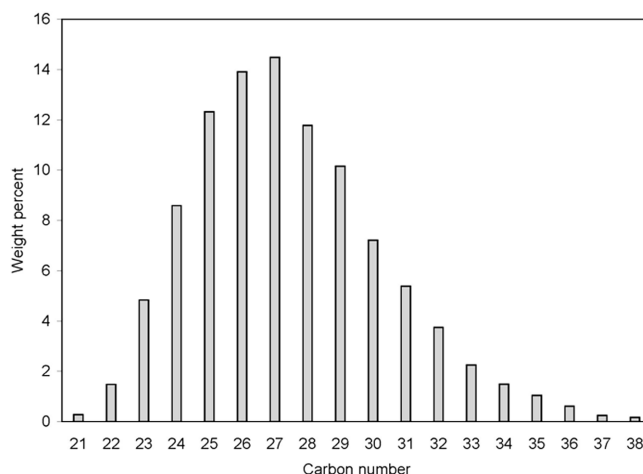


Fig. 1. Carbon number distribution of wax determined by SIMDIS.

액상용 셀을 사용하였고, 이 액상용 셀은 깨킷이 주위에 설치되어 있으며 외부의 항온수조와 연결되어 온도조절이 가능하도록 하였다. 액상의 시료는 NaCl 창이 장착된 FTIR 액상용 셀에 주입되어 먼저 왁스가 충분히 용해되는 온도인 60 °C로 온도를 유지하였다. 관심이 있는 온도를 각각 정한 후에 약 -0.8 °C/min의 감온 속도로 온도를 낮춘 후 약 20분간 유지하였다. 이후 유지시킨 온도에서 FTIR 스펙트럼 측정 후 다음 온도로 -0.8 °C/min의 감온 속도로 온도를 낮춘 후 같은 방법으로 각각 설정된 온도에서 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 FTIR 파장수 범위는 4,000~400 cm^{-1} 이며, 해상도는 2 cm^{-1} 였다.

3. 결과 및 토의

3-1. DSC를 이용한 침전 왁스의 정량적 해석

모사오일에 녹아있는 왁스 성분은 주위 온도의 하강에 의하여 고형의 왁스로 침전된다. 먼저 DSC 측정을 통해 온도에 따른 침전 왁스량을 정량적으로 해석하였다. 정량적인 해석방법으로는 Coutinho *et al.*[14]가 제안한 방법을 이용하여 계산하였다. Fig. 2에서는 왁스 성분이 각각 5 wt%와 7 wt%씩 Superla-7과 혼합된 모사오일을 사용하여 측정한 DSC 결과를 나타내었다. 왁스성분에 대한 영향을 비교하기 위해서 왁스가 들어 있지 않은 Superla-7만의 DSC 결과도 Fig. 2에 함께 나타내었다. DSC 측정은 최초 60 °C에서 출발하여 -1 °C/min으로 온도를 내리면서 열흐름을 측정하였다. 왁스성분이 7 wt% 함유된 경우에는, 26.3 °C에서 급격한 발열반응이 시작됨을 알 수 있었다. 발열반응이 급격하게 표현되는 것은 전형적인 형태이다. 이는 액상의 왁스성분이 온도가 낮아짐에 따라 용해도가 낮아지게 되어 침전이 시작된다고 할 수 있다. 왁스의 침전 즉 고형화가 시작하는 온도를 이미 앞서 언급하였듯이 왁스침전온도(wax appearance temperature, WAT)라고 정의하였으며, 왁스성분이 7 wt%인 모사오일의 WAT 값이 26.3 °C 라고 할 수 있다. 또한, 5 wt% 왁스가 함유된 모사오일에 적용한다면, WAT가 23.4 °C 라는 값을 얻을 수 있었다. DSC 측정온도를 -20 °C까지 냉각시킨 후, 계속해서 1 °C/min의 속도로 온도를 올리며 열흐름을 측정하였다. 이때는 점진적인 흡열

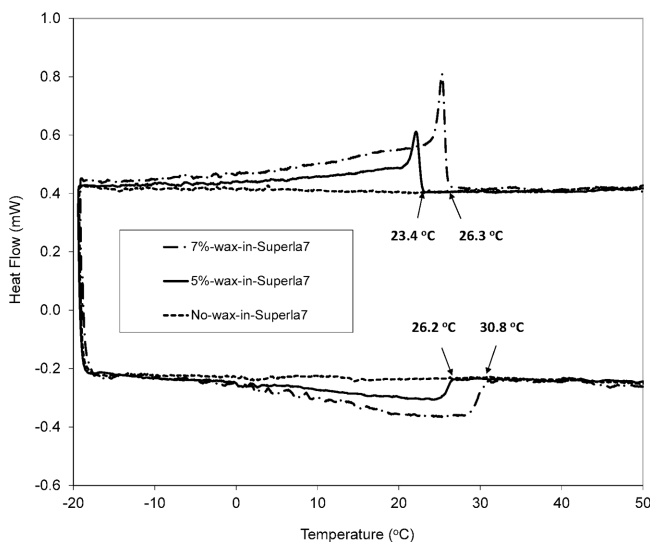


Fig. 2. DSC curves of waxy oils and mineral oil. Two different waxy oils (5 wt% and 7 wt%) were used in this work.

반응이 진행됨을 알 수 있었으며, 고형화된 침전 왁스성분이 Superla-7으로 용해되는 과정으로 해석할 수 있다. 왁스성분이 5 wt%와 7 wt%인 모사오일에서 진행된 용해과정은 각각 26.2 °C와 30.8 °C까지 열흐름을 나타내었다. DSC를 이용한 정량화에 피크의 면적을 사용할 경우 온도를 올리면서 측정한 결과를 사용하는 것을 선호하고 있다. Coutinho *et al.*[14]은 시료의 충분한 냉각 후 승온에 따른 열흐름에서 나타나는 값들을 왁스성분이 없는 경우를 baseline으로 적분하였으며, 용해가 모두 진행된 후의 온도에서 적분한 값을 오일성분에 용해된 알고 있는 왁스의 총량으로 설정하였다. 이후, 각 온도 별로 계산된 적분값을 총 왁스량으로 나눈 값을 계산하여 온도에 따른 정량화를 나타내었다. 본 연구에서 계산된 정량화 결과는 FTIR 예측값과 비교하여 뒤 3-2. 부분에 나타내었다.

3-2. FTIR 측정을 통한 정량적 해석

FTIR을 사용하여 원유내의 왁스성분의 정량화를 시도한 경우는 Roehner and Hanson [4] 연구에서 찾을 수 있다. 그들은 735~715 cm^{-1} 에서 얻는 피크를 사용하여 왁스의 온도에 따른 정량화를 실시하였다. 보고된 바에 의하면[15], 735~715 cm^{-1} 에서는 결정형의 순수한 알케인의 영향이 나타난다고 알려져 있다. 그런데 FTIR을 이용한 실제 측정 시에는 많은 문제점을 안고 있다. 측정에 사용된 액체 시료는 NaCl 창 내에서 얇은 막으로 채워진 상태에서 온도를 낮추어가면서 FTIR을 측정한다. 이때, 온도가 WAT 이하로 낮아지게 되면 침전으로 인한 액체시료의 부피감소가 동반한다. 왁스 침전에 의한 부피 감소는 FTIR 측정시료의 막두께를 얇게 하여, FTIR 흡광도 값의 급격한 감소를 가져온다. 이때, 시료의 적외선 통과 위치를 약간 바꾸어서 측정을 계속 진행한다고 할 경우에도, 시료두께의 불일치로 인하여 FTIR 흡광도 값을 안정적으로 얻기 힘든 경우가 자주 발생한다. 본 연구에서는 오일성분이 온도에 따라 부피의 변화를 동반하거나, 급격한 부피변화를 일으키게 되더라도 지속적인 FTIR 측정이 가능토록 하려는 목적에서 표준(reference)이 되는 FTIR 밴드 하나를 더 선정하여 두 개의 FTIR 밴드를 이용하여 해석을 시도하였다. 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 선택된 두 밴드 영역을 A1과 A2 라고 하자. 시료의 두께가 얇게 될 경우, A1과 A2 모두 흡광도가 감소하

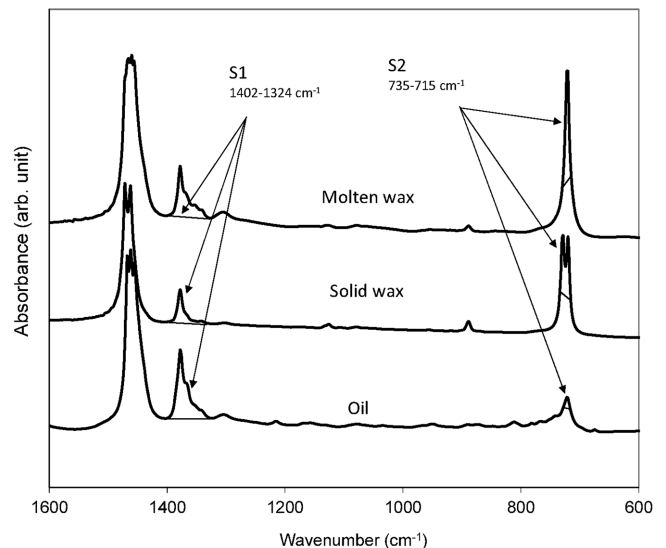


Fig. 3. FTIR spectra of molten wax, solid wax and an oil containing waxes.

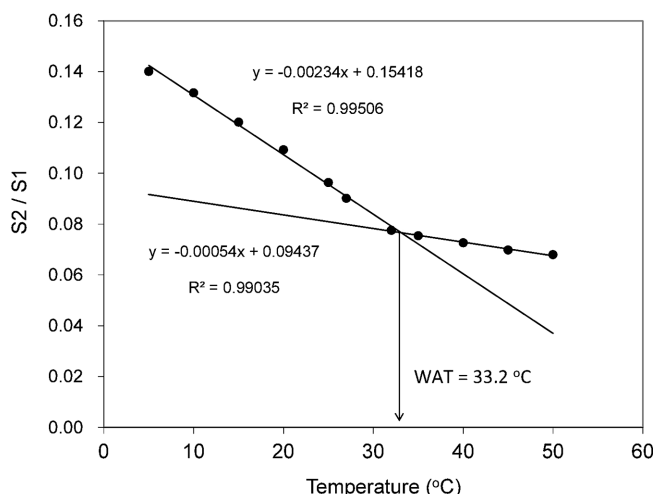


Fig. 4. S2/S1 was plotted with respect to temperature. Here, S1 and S2 represent the integrated areas determined at the wave-number of 1,402~1,324 cm⁻¹ and 735~715 cm⁻¹, respectively.

게 된다. 그렇지만, A1을 A2로 나눈 값(A1/A2)은 흡광도의 감소와 상관 없이 일정한 값을 갖게 될 것이다. 따라서 두 개의 FTIR 밴드를 사용할 경우, 시료 두께의 얇고 두꺼움에 영향을 받지 않는다고 할 수 있다.

Fig. 3에서 왁스 성분이 용융과 고형화 되었을 경우와 왁스성분이 오일에 용해되어 있을 경우에 나타나는 FTIR 스펙트럼을 1,600~600 cm⁻¹에서 나타내었다. 고온에서 용융된 왁스와 고체 왁스의 FTIR을 비교해 볼 때, 735~715 cm⁻¹에서 뚜렷한 차이를 관찰할 수 있다. 즉 이 영역에서 고체 왁스는 FTIR 밴드 봉우리가 2개로 나누어져 있음을 알 수 있다. 용해된 왁스가 온도 하강에 의해 침전이 시작될 경우에도 마찬가지로, 735~715 cm⁻¹에서 봉우리가 2개로 분리되는 것을 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 기존에 보고된 왁스 고형화 특성에 사용되는 영역인 735~715 cm⁻¹과 더불어 1,402~1,324 cm⁻¹의 밴드를 추가하여 FTIR 정량화를 시도하였다. Fig. 3에서 주목하여야 할 것은, 모사오일의 FTIR에서는 용융 왁스와 고형의 왁스에서 나타나는 735~715 cm⁻¹ 영역의 특성 피크가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 또한, 용융 왁스와 고형의 왁스에서 나타나는 1,402~1,324 cm⁻¹ 밴드 영역도 모사오일에서도 마찬가지로 특성피크로 나타남을 알 수 있다. 원유를 측정할 FTIR에서도 Fig. 3의 모사오일에서 측정된 형태와 유사한 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 S1로 표시된 부분은 1,402~1,324 cm⁻¹ 영역의 FTIR 밴드 면적을 나타내며, S2는 735~715 cm⁻¹ 영역에서 이루어진 면적을 나타내었다. 여기서 주의할 점은, x축의 파상수와 교차하는 밴드 부분을 baseline으로 설정하여 S1, S2 값을 계산하였다. S2의 경우, baseline이 특이하게 설정되어 있음을 볼 수 있다. 이유는 모사오일뿐 아니라 원유에서도 FTIR 흡광도는 온도를 내리면서 측정할 때, 715 cm⁻¹ 이하에서는 흡광도가 감소하고

Table 2. FTIR data of S1, S2, and S2/S1 from 7%-wax-in-Supera7

Temperature (°C)	S1	S2	S2/S1	S2/S1
50	39.0337	2.6536	0.067982	
45	39.3371	2.7452	0.069787	
40	39.4782	2.8688	0.072668	
35	39.6414	2.9908	0.075446	
32	39.7260	3.0814	0.077566	0.077566
27	39.7340	3.5820		0.090149
25	39.8709	3.8416		0.096351
20	39.7905	4.3464		0.109232
15	40.0401	4.8105		0.120142
10	40.0905	5.2796		0.131692
5	40.1245	5.6202		0.140069

동시에 735~715 cm⁻¹ 영역에서는 강도가 증가하는 교차점(crossover)을 관찰할 수 있다. 따라서, baseline을 넓혀서 밴드 영역을 정할 경우, 왁스만의 고형화 특성뿐 아니라 다른 영향이 함께 포함되기에 S2의 면적을 735~715 cm⁻¹에서 FTIR 흡광도와 만나는 교차점을 바탕으로 baseline을 구하여 수정된 면적(corrected area)를 통하여 예측 모델에 이용하였다. 이 수정된 면적은 이전에 제안된 논문에서도 설명하고 있다[4]. 이어서, S1, S2의 값으로부터 S2/S1의 값을 구하였으며, S2/S1 값이 온도에 따라 어떻게 변화하는가를 그래프로 나타내었다.

Table 2에서는 7 wt% 왁스가 함유된 모사오일로부터 온도를 낮추면서 구한 S1, S2 그리고 S2/S1 값을 나타내었고, 이를 바탕으로 Fig. 4에서 그래프로 나타내었다. 온도가 낮아질 때, 특정온도까지는 선형적으로 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 계속해서 주위의 온도가 더 낮아짐에 따라 왁스침전이 시작되면, 735~715 cm⁻¹에서 밴드 봉우리가 분리되기 시작하며 이는 S2/S1 값이 선형에서 이탈시키는 역할을 하게 된다. 선형에서 이탈한다는 것은 왁스의 고형화가 시작되는 것이기 때문에 위에서 언급한 특정온도를 WAT로 정의할 수 있다. WAT가 33.2 °C 임을 그래프를 통해서 얻을 수 있었다. Fig. 2에

Table 3. Calculation of wax amounts precipitated from 7%-wax-in-Supera7

Temperature (°C)	S2/S1	Ext.	Difference	Wt.%
50	0.067982	0.0694		
45	0.069787	0.0719		
40	0.072668	0.0744		
35	0.075446	0.0769		
32	0.077566	0.0784		
27	0.090149	0.0809	0.009249	1.109939
25	0.096351	0.0819	0.014451	1.734117
20	0.109232	0.0844	0.024832	2.979852
15	0.120142	0.0869	0.033242	3.989047
10	0.131692	0.0894	0.042292	5.075046
5	0.140069	0.0919	0.048169	5.780284

Table 1. Preparation of model oils

Name	Water (wt.%)	Supera-7 (wt.%)	Wax (wt.%)	Span80 (wt.%)	Volume fraction of water
5%-wax-in-Supera7	-	95	5	-	-
7%-wax-in-Supera7	-	93	7	-	-
0%-water-in-3%-waxy-oil	0	87	3	10	0
10%-water-in-3%-waxy-oil	10	78.3	2.7	9	0.09
30%-water-in-3%-waxy-oil	30	61.11	1.89	7	0.27

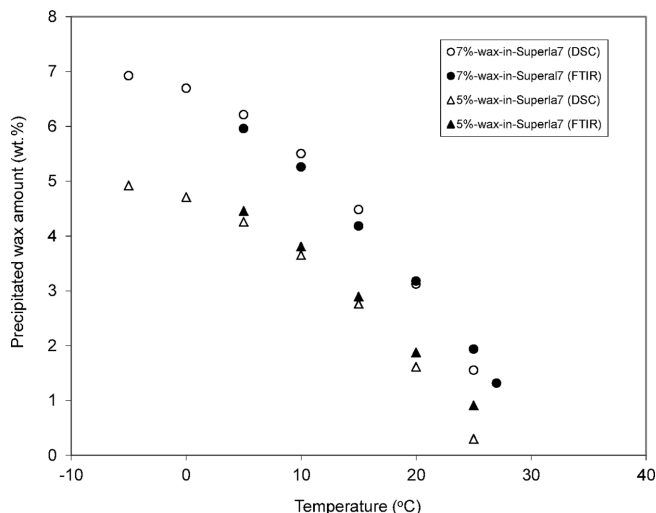


Fig. 5. Comparison of DSC and FTIR measurements in precipitated wax amounts according to temperature variance.

서 나타난 DSC를 이용한 측정에서는 WAT 값이 26.3 °C였다. WAT 값의 차이는 측정 방법에 따라 다를 수 있으며, 그 이유는 분석장비가 고형의 왁스가 어느 정도 형성될 때에 그 시작점을 측정할 수 있느냐에 따라 결정된다고 할 수 있다[3]. 계속해서 S2/S1에 의해서 얻어진 값들로부터 정량화 하는 방법에 대해서 Table 3에 나타내었다. 여기서 Ext.로 표현된 것은, 고형의 왁스가 침전되지 않은 경우를 baseline으로 하기 위해서 WAT 이상의 온도에서 얻어진 S2/S1 값에서 외삽을 진행하여 얻어진 값을 나타낸다. 외삽으로 설정된 직선 형태의 결과는 왁스성분을 함유하지 않은 superla-7 만을 이용할 경우에 동일하게 관찰 할 수 있었다. 그리고 Table 3에서 Difference 라는 항목은 실제 측정된 S2/S1에서 Ext.의 값을 뺀 값을 의미한다. 계속해서 얻어진 값은 중량분율로 활용하였으며, Wt%로 변환하는 과정에서는 factor 120을 곱하여 정량화를 구하였다. Factor 120이 사용된 이유는, Fig. 3을 참조하여 설명되어야 한다. 용융 왁스와 고체의 왁스에 대한 S2/S1은 큰 차이를 보이며 여러 번의 반복을 통해서 용융시의 S2/S1 값과 고체 왁스의 R2/R1 값을 구하여, 오일상에서의 왁스성분이 S1과 S2 영역에 미치는 영향을 본 실험에서 사용된 왁스에 대해서는 120이라는 값이 적당하다는 것을 구할 수 있었다. 더 자세한 과정은 저자가 보고한 참고문헌에 나타나 있다[16].

Fig. 5에서는 DSC에서 얻은 왁스의 정량화 결과와 FTIR 분석을 통해서 얻은 정량화에 대해 비교한 값을 동시에 나타내었다. 매우 유사한 경향을 얻을 수 있었으며, 이 결과를 통해서 FTIR을 통한 해석 방법이 정량화에 활용될 수 있음을 알 수 있었다.

3-3. 다성분계에서의 왁스 침전량 측정

앞서 언급하였던 바와 같이, 물이 포함된 오일 시료에 대해서는 DSC를 사용하여 침전되는 왁스의 정량화를 얻기가 매우 어렵다. 또한 기존의 735~715 cm^{-1} 영역만을 이용할 경우에도 정량화의 어려움이 있었다. 하지만, S2/S1을 이용하여 정량화를 하였을 때, 안정적인 측정이 가능하였다. Fig. 6에서 물이 함유된 모사오일을 이용하여 예측된 정량화 결과를 나타내었다. 사용된 모사오일은 왁스가 오일 성분 내에서 3 wt%가 유지되도록 준비되어진 시료이다. Table 1에

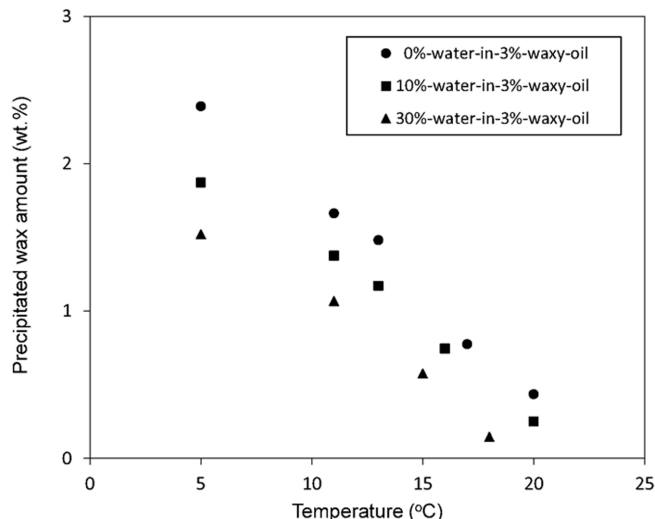


Fig. 6. Prediction of wax amounts precipitated from emulsified model oils using FTIR measurement.

제조된 성분의 양에 대해서 수록되어 있다. Fig. 6에서는, 고형화가 진행된 왁스량은 온도 5 °C 기준으로 모두 원래 사용된 왁스 함량인 3 wt% 이내에서 나타내고 있다. 이 결과를 통해서 다성분계에서도 두 영역의 FTIR 밴드를 사용하여, 다양한 조건에서도 침전되는 왁스성분의 정량화가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

오일상에 녹아 있는 파라핀계 왁스 성분은 주위의 온도가 낮아짐에 따라 침전이 시작된다. 침전이 시작되는 온도를 왁스침전온도라고 하며, 다양한 방법으로 측정될 수 있다. 침전되는 왁스량은 온도가 계속해서 낮아질 때 지속적으로 증가하게 되는데, 온도에 따라서 침전 왁스량을 정량적으로 측정하는 방법은 많지 않다. 알려진 측정법으로는 DSC 측정법과 FTIR 측정법이 알려져 있다. DSC 측정법은 물이 혼합된 경우 측정이 어려우며, 기존에 보고된 FTIR 측정법은 물이 함유된 경우는 측정이 불가능하며 또한 측정하는 오일 시료의 두께변화에도 매우 민감하다. 본 연구는 기존 측정법들의 단점인 물이 함유된 오일 시료에도 적용이 가능하고 시료량의 변화에도 안정적인 결과를 얻기 위하여 새로운 해석법을 시도하였다. FTIR을 사용하였지만, 두 영역의 특성 밴드를 혼합하여 활용한 결과 물이 함유된 오일시료에서도 왁스 침전량을 예측할 수 있었으며, 시료의 두께변화에서도 안정적인 결과를 얻을 수 있었다. 보고된 기존의 FTIR을 활용한 방법에서는 735~715 cm^{-1} 영역의 밴드만을 이용하였으나, 본 연구에서는 1,402~1,324 cm^{-1} 영역을 추가하여 두 밴드 영역에서 얻어진 면적을 혼합하여 사용하였다. 즉, 1,402~1,324 cm^{-1} 영역에서 얻어진 면적을 S1이라 하고, 735~715 cm^{-1} 영역에서 얻어진 면적을 S2라 할 경우, S2/S1 값을 온도에 따라서 나타내었다. 온도에 따라서 나타난 결과 왁스침전이 시작될 때, 선형적인 변화로부터 이탈되는 것을 관찰할 수 있었다. 선형에서 이탈이 시작되는 온도를 왁스침전 온도로 정의하였으며, 이탈되는 정도를 계산을 통해서 정량화에 연계시켰다. 이렇게 시도된 방법은 물이 혼합되지 않은 오일시료의 DSC 결과와 비교하였을 때, 타당성 있는 결과를 제공해 주고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 왁스량이 알려져 있고 물이 혼합된 시료에

대해서도 왁스침전온도와 더불어 온도에 따른 침전 왁스량을 제공해주는 결과를 얻었다.

감 사

본 연구 논문은 2012년 인하공업전문대학 신진교수 교내연구비 지원을 통해 이루어 졌음을 밝히며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/MICRONAL_PCM.
2. <http://www.sasolwax.com>.
3. Pedersen, K. S., Skovborg, P. and Rønningsen, H. P., "Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling," *Energy Fuels*, **5**, 924-932(1991).
4. 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), 756-763(2001).
5. Roehner, R. M., Dahdah, N. and Fletcher, J., Hanson, F., "Comparative Compositional Study of Crude Oil Solids from the Trans Alaska Pipeline System Using High Temperature Gas Chromatography," *Energy Fuels*, **16**, 211-217(2002).
6. Golczynski, T. S. and Kempton, E. C., "Understanding Wax Problems Leads to Deepwater Flow Assurance Solutions," *World oil*, **227**, D7-D10(2006).
7. Annual Book of ASTM-Standards, "Petroleum Products, Lubricants," West Conshohocken, Pa.: American Society for Testing and Materials, Sec. 5.(1999).
8. Rønningsen, H. P., Bjorndal, B., Hansen, A. B. and Pedersen, W. B., "Wax Precipitation from North Sea Oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties," *Energy Fuels*, **5**(6), 895-908(1991).
9. Ferworn, K. and Hammami, A. and Ellis, H., "Control of Wax Deposition: An Experimental Investigation of Crystal Morphology and An Evaluation of Various Chemical Solvents," SPE37240. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, February(1997).
10. Singh, P., Fogler, H.S. and Nagarajan, N., "Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax-Oil Gel in Pipeline: An Application of the Controlled-Stress Rheometer," *J. Rheol.*, **43**, 1437-1459(1999).
11. 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**, 2113-2117(2011).
12. 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**, 8950-8953(2009).
13. Oh, K. and Deo, M. D., "Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes," *Energy Fuels*, **23**(3), 1289-1293(2009).
14. 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**, 4977-4983(1997).
15. Snyder, R., Maroncelli, M., Strauss, H. L. and Hallmark, V., "Temperature and Phase Behavior of Infrared Intensities: The Poly(methylene) Chain," *J. Phys. Chem.*, **90**, 5623-5630(1986).
16. 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).