

무연 가솔린의 옥탄가 향상제인 MTBE의 특성

Characteristics of MTBE for Unleaded Gasoline

정 석 진*
Suk Jin Choung

1. 서 언

MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)는 PMMA(Poly Methyl Methacrylate)를 생산하기 위한 석유화학 중간원료로 사용되는 것이 일반적이나, 무연휘발유 사용의 세계적인 추세에 힘입어(정유산업에 있어서 그 수요가 날로 증가하고 있으며) 정유산업의 옥탄가 문제를 해결해주는 유효적절한 수단으로 보급이 확대되고 있는 실정이다.

MTBE의 수요가 증가하게 된 계기는 미 환경보호국(EPA)이 옥탄가 향상제로서 TAL(Tetra Alkyl Lead)의 사용을 금지하는 입법 조치를 취하면서 부터이다. 납의 사용규제에 따라 달리 옥탄가 향상을 위한 시설을 갖추지 못한 정유공장에서는 무연의 옥탄가 향상 첨가제의 필요성을 느끼게 되었다.

EPA의 공인 Oxygenates는 TBA(Tertiary Butyl Alcohol), Ethanol, Oxinol(Methanol과 TBA의 화합물), MTBE 등이며, 가솔린의 Base Stock에 MTBE를 첨가하면 RON(Research Octane Number)을 15~20% 정도 상승시킬 수 있다.

MTBE 수요에 영향을 미치는 주요 요인으로는 자동차산업, 공해방지법, 가솔린 수요 및 석유정제 구조의 개혁을 들 수 있다.

여기에서는 MTBE의 전반적인 특성 및 사용에 따른 효과 및 장단점을 소개하고자 한다.

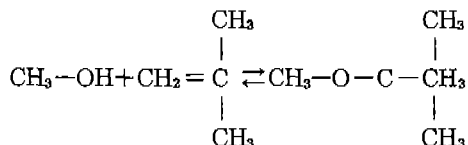
2. MTBE의 물성치

비 중	: .7455
옥탄가	: 117 (RON)
비등점	: 55°C
증기압	: 8.7 Psi
Water solubility	: 1.4 %
발열량	: 8,850 Kcal/kg
인화점	: <-28°C

3. MTBE 합성반응

Methanol과 iso-Butene과의 반응에 의한 MTBE의 합성은 발열가역반응이며 산성촉매에 의한 접촉반응이다.

반응열은 25°C에서의 액상반응인 경우 -17 kcal/mol이다.



MTBE 합성에 대한 특허의 대부분은 50~

150°C에서 산성 이온교환수지 촉매를 사용하며, 액상의 Methanol과 iso-Butene을 반응시키고 있다. 대부분의 특허가 i-Butene의 높은 전환율을 위해 i-Butene보다 Methanol을 과잉으로 취하고 있다(Methanol/i-Butene: 1.05/1-1.3/1).

제품에 혼합된 과잉의 Methanol은 일반적으로 증류도 분류하여 순환 사용한다.

4. MTBE 생산기술

현재 MTBE의 상업생산에서는 원료로 Methanol과 Steam Cracker, FCC로부터의 i-Butene을 포함한 C₄ 유분 혹은 Butane의 이성화/탈수소화에 의한 i-Butene을 반응시키는 방법에 의하고 있다.

반응은 액상으로 70~100°C에서 산성 이온교환수지 충전층을 통과하여 행해진다.

사용될 수 있는 이온교환수지는 Sulfonated Poly Styrene, Di-Vinyl Benzene의 Copolymer(Amberlyst 15 혹은 Dowex 50 등)이다.

반응온도는 i-Butene의 평형변성을 증진하고 부산물의 생성을 억제하며, 촉매의 수명을 연장시키기 위해 100°C 이하로 유지한다.

5. MTBE의 수요전망

앞으로 MTBE의 수요에 영향을 미칠 몇가지 요인은 다음과 같다.

- 유연휘발유의 감소 추세
- 유연휘발유에 대한 금융지원의 중지
- 미국을 비롯한 산업선진국들에서의 무연 고급휘발유의 사용 증가
- Ozone층의 보호를 위한 미국 환경보호국(EPA)의 휘발유 증기압(RVP) 제한조치
- 유럽에서의 저연 및 무연화 추세

6. MTBE 사용효과 및 장단점

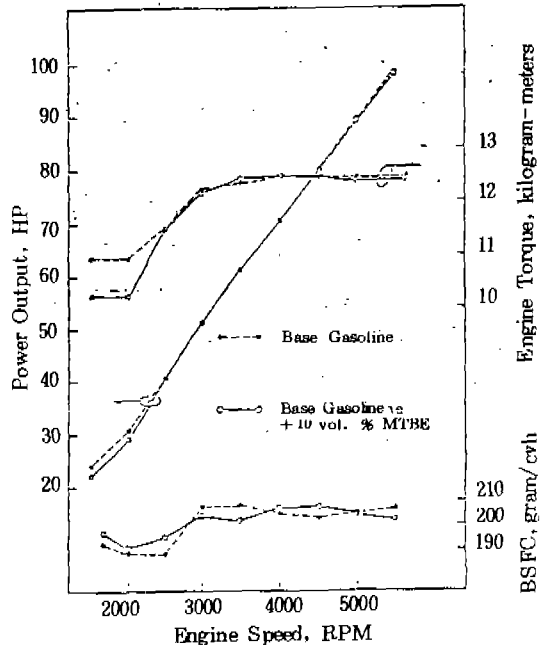
1. 가솔린의 옥탄가 향상에 좋은 효과를 나타낸다. 가솔린의 Base Stock에 10~15 vol

%의 MTBE를 주입하면 RON을 15~20% 정도 높일 수 있다.

2. 증기폐쇄(Vapor Lock), 결빙(Icing), 부식 등의 문제가 발생하지 않으며 증발손실에 의한 차이가 거의 없는 것으로 알려졌다.

3. MTBE는 무연휘발유보다 인화점이 높고, 유출온도가 낮아 이론상으로 시동성이 좋을 것으로 예상할 수 있으나, Snamprogetti사의 실험(1,600cc Dynamometer Engine 사용)에 따르면 저온시동 및 저온 주행성 면에서 주입에 따른 별 차이가 없는 것으로 알려졌다.

Fig. 1 COMPARISON OF PERFORMANCE AND SPECIFIC FUEL CONSUMPTION FOR GASOLINE AND 10% MTBE/GASOLINE BLENDS (Ref. 50, Snamprogetti, P. Garibaldi et al.)



4. Lubrizol사의 실험(2,300cc 4기통 엔진)에 따르면 10Vol%의 MTBE 주입시(흡입밸브에 생성된 침전물이 545mg이었는데, 미침가 휘발유의 경우에는 388mg이어서) MTBE가 엔진성능을 저하시키는 침전물 생성증가의 원인이 된다고 밝혔다.

또한, Exxon Marketing Technical Bulletin에 의하면 MTBE는 가솔린 청정제(침전물 제거기능)의 효능을 저하시키는 것으로 알려졌다.

Table 1: POWER AND FUEL ECONOMY COMPARISON OF UNLEADED GASOLINE AND A 15% MTBE/UNLEADED GASOLINE BLEND

(Ref. 53. Sun Oil Co., R. W. Reynolds, et al)

(A) Chassis Dynamometer Data (Average of 11 Cars)

	Fuel	
	All Hydrocarbon	With 15 Volume % MTBE
Constant Speed Fuel Economy, miles/gallon		
30 miles/hour	24.26	24.45
50 miles/hour	20.85	20.83
60 miles/hour	18.25	18.24
Average of 3 speeds	21.12	21.21
Difference		+ 0.4%
Rear Wheel Power, HP		
Start of Test	124.7	—
End of Test	131.6	131.5
(B) Road Course* Fuel Economy, miles/gallon		
1970 Chevrolet Camaro	18.80	18.63
1971 Chevrolet Bel Air	18.06	18.18
1971 Chevrolet Impala	14.28	13.58
Average of 3 speeds	17.05	16.80
Difference		- 1.5%

* 42 mile-long course on Interstate Route 95, downtown and suburbian Wilmington, Delaware. Average speed 35 mph. One run on each fuel on each of two consecutive days by same driver. Values given are the average of two runs on each fuel and each car.

5. Suntech의 Chassis Dynamometer Test에 의하면 휘발유 MTBE 15Vol%를 혼합할 경우 정속주행시 연비가 0.4% 높았으나 도로 주행시에는 오히려 1.5% 낮았다.

6. MTBE에 포함된 산소의 연소로 배기가스 CO는 약간 감소하나, 실험결과에 따르면 HC량은 변화가 없었으며 NO_x는 오히려 증가하는 결과를 보였다.

또한, MTBE 자체에 포함된 Methanol, i-Butane 등과 불완전 연소시 발생하는 HCHO가 배기가스에 섞여 나와 독성을 더해 주고 있다. 이러한 이유로 일본에서는 휘발유에

MTBE를 사용하는 것을 금지하고 있다.

7. 미국내 전체 휘발유 생산량 중 MTBE로 옥탄가를 향상시킨 휘발유는 '87년에 5.0%이며 '89년에 7.0%, '93년에는 7.5%에 달할 것으로 추정되고 있다.

8. 휘발유에 산소를 함유한 원료의 양이 증가하면 배기가스에 산소화합물의 양이 증가하게 되어 SMOG 현상이 발생할 우려가 있다. 이런 이유로 미국의 EPA는 휘발유 성분의 산소량을 3.5 wt %로 규제하고 있다.

9. 규격상 최대 주입가능량이 정해져 있으나 주입량이 많으면 불쾌한 냄새가 심해지므로 5~6% 정도가 실제상의 상한이 된다.

7. 결 언

MTBE는 최근의 휘발유 무연화 추세에 대처할 수 있는 효과적인 옥탄가 향상제임에는 확실하나 MTBE의 첨가로 인해 엔진 성능의 개선이나 경제성 등 휘발유의 품질향상면에서의 현격한 개선효과가 있을 것이라는 생각은

그 근거가 박약한 것으로 사료된다.

앞으로 무연 휘발유의 사용량 증가가 더욱 요구되는 현 추세에 비추어 볼 때 MTBE의 요구량은 더욱 급증할 것이나 아직도 품질면에서 해결해야 할 많은 문제점을 갖고 있다 할 것이다.