

# 석유제품 첨가제의 동향

강 용 식  
〈중앙대 교수〉

## 1. 머리말

석유제품의 시장개방이 박두함에 따라서 두려움과 희망이 뒤엉킨 착잡한 심정을 가누기가 어렵다. 냉정히 보아서 장차 우리들 앞날에는 수 많은 어려움과 위험이 산적되어 있으나 시장개방은 피할 수 없는 세계 정세이고, 또 그것은 우리 석유공업을 세계 수준으로 비약시킬 수 있는 절호의 기회이기도 하다.

개방과정에서 제일 첫째로 다가올 시련으로는 치열한 가격경쟁이 예상된다. 그러나 그것은 통상적인 방법인 생산규모의 대담한 확대를 위시한 생산코스트의 저감에 의해서 대응될 것이다.

그러나 그 다음으로 다가올 도전으로는 지속적이며, 집요한 품질경쟁이 될 것이다. 이에 대해서 세계적인 정유공정은 평준, 획일화되는 경향이 뚜렷하여 결국은 각 석유제품에 사용되는 첨가제의 우위에 크게 좌우될

것이다.

따라서 여기서는 석유제품, 특히 연료유의 첨가제에 대해서 살펴보기로 한다.

가솔린용 첨가제로서는 안티녹제(옥탄값 향상제), 산화방지제, 부식방지제, 청정제 등이 있으나, 최근에 와서 배기가스가 심각해지고, 또 4에틸납에 대한 사용량의 규제강화등에 의해서 첨가제 각각의 수급량에 큰 변동이 일어나고 있다.

등경유용 첨가제에는 젯트연료용의 산화방지제, 금속불활성화제, 부식방지제, 빙결방지제, 대전방지제, 매연방지제 등이 있으며, 또 디젤 경유 첨가제에는 부식방지제, 세탄값 향상제, 유동점 향상제 그리고 등유용 탈취제(향료)등이 그것이다.

시장에서 주목되는 것은 각종 연료유용으로 진출하기 시작한 유동성 향상제이며, 그 제품은 디젤경유, 일부 한냉지용 등유에 첨가되고 있으나, 최근에는 중유의 고품질화에 그리고 원유의 중질화에 대응하는 유

망첨가제로서 대두되고 있다.

## 2. 알킬납에 대체되는 안티녹제

4에틸납을 위시한 알킬납에는 신경을 침범하는 맹독이 있기 때문에 그것과 대체되는 것에 대한 탐색이 계속되어 왔다.

MMT(메틸시클로펜타디에틸망간·트리카르보닐)는 1950년대에 안티녹조제로서 미국에서 AK-33X의 상품명으로 발매가 되어 일부가 기술린에 배합되기도 하였으나, 알킬납보다 값이 비싸서 쓰이지 않게 되었다. 그러나 알킬납의 사용제한에 따라서 다시 부각되어서 1977년경부터 일부 무연기술린에 사용되었으나, 배기정화장치를 폐쇄하고 탄화수소 배출량도 증가시키는 등의 결과가 확정되어, 1978년 10월 이후 미국에서는 사용금지가 되었다. 이것의 옥탄값 향상효율은 단위금속 중량당으로 비교하면 알킬납보다 커서 0.125 g/gal의 첨가로 옥탄값이 2~3 상승한다.

방향족아민으로서 아닐린톨루이딘(모노메틸아닐린), 크실리딘(디메틸아닐린) 등의 방향족아민은 비교적 좋은 안티녹작용을 하여 옛부터 연구되어 왔다. 그중에서 모노메틸아닐린은 주로 독일에서 연구가 되어서, Keromoll MMA라는 이름으로 시판되어 일부 기술린에 디에틸납과 공용하기도 하였다.

장점으로는

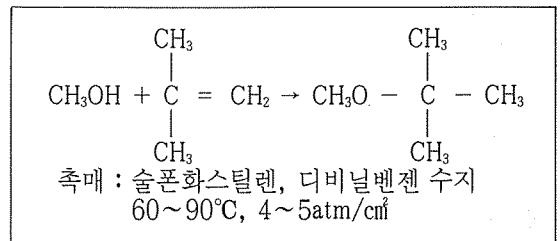
- ① 금속을 함유하는 디포짓, 배기를 발생하지 않는다.
- ② 알킬납과 같은 황화합물에 의한 효력감소가 없다.
- ③ 산화방지제로서 작용하며,
- ④ 고·저온부식이 거의 없다.

한편 단점으로는

- ① 알킬납보다 다량으로 써야하며,
- ② 다량으로 가하면 배기가스의 NOx가 증가하고,
- ③ 기술린의 색상안정성을 악화시키며,
- ④ 다량첨가시 고무 기타의 유기물을 침범한다.

## 3. MTBE

알킬납이 제한되어서 그것에 대체되는 안티녹제도 기대가 되지 않게 되어서 최근 자동차 대체연료 또는 고옥탄값 조합제로서 알콜, 에테르류가 주목되었다. 일부 나라에서는 이미 실용화되고 있다. 그들의 물질에는 메탄올, 에탄올, tert-부틸알콜, 메틸-tert부틸에테르(MTBE)등이 있으나, 그중에서도 MTBE는 옥탄값 향상제로서 평가되어 유럽에서는 1973년부터 제조되고, 일부 기술린에 쓰이고 있으며, 미국에서는 1979년에 최고 7%까지 사용허가 되고 있다. 국내의 정유회사에서도 최근 제조를 시작하여 사용되고 있음은 주지의 사실이다.



특징으로는

- ① 옥탄값이 크고, 특히 끓는점이 낮기 때문에 저비점유분의 옥탄값 향상에 유효.
- ② 메탄올보다 발열량이 커서 출력, 연비, 운동성의 영향이 적다.
- ③ 증발잠열이 적고(81Kcal/kg) 또 물혼합에 의한 상분리의 문제가 없다.
- ④ 비점이 낮기 때문에 베이퍼록이 생기기 쉬우나 메탄올정도는 아니다.
- ⑤ 배기가스는 통상의 기술린과 같던지, 감소함.
- ⑥ 자동차의 연료계통의 고무, 플라스틱, 도료 등에 거의 영향이 없다.

#### 4. 세탄값 향상제

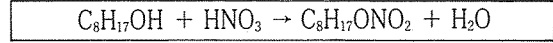
직류경유는 보통 세탄값이 50~63으로서 고속디젤엔진용에 써도 문제가 없으나, 중질유를 분해해서 얻은 분해경유는 세탄값이 20~40이어서 이것을 직류경유에 섞으면 세탄값의 저하를 초래한다. 세탄값이 너무 낮으면 과다한 마모, 흑연 퇴적물의 문제가 일어나고, 또 한냉시 시동성도 나빠진다.

분해경유의 세탄값 향상방법으로서는 수소화처리, 가혹한 수소화에 의한 방향족의 감소, 접촉분해법등이 있다. 또 세탄값은 높으나, 저온유동성이 나쁜 직류중질경유를 접촉탈랍에 의해서 저유동점화해서 쓰는 등의 방법도 있다. 한편 세탄값 향상제를 첨가하는 방법은 장치의 신설, 또 개조도 필요가 없고 경제적으로 유리하다. 현재 미국에서는 질산알킬계 상품이 일부 디젤경유에 이용되고 있다.

현재 국내에서는 처리유의 대부분이 파라피닉한 중동원유이며, 그것에서 제조된 디젤경유는 세탄값이 높아서 50정도가 되고, 접촉분해장치도 작동되고 있지 않음으로 분해경유의 혼합도 없음으로 문제가 없으나, 장래 수요의 경향이 경질화로 진행되어서 분해장치가 본격적으로 가동하게 되면 세탄값 향상제의 이용은 불가피하게 될 것이다.

대단히 많은 세탄값 향상제가 제안되고 있으나, 효과가 큰 것은 질산알킬과 퍼옥시드이며, 특히 후자는

대단히 불안정해서 폭발하기 쉬우므로, 현재 상품화되어 있는 것은 질산핵실, 질산옥틸등의 질산알킬등이다. 질산알킬은 알콜과 질산을 작용시켜서 합성을 한다.



#### 5. 산화방지제

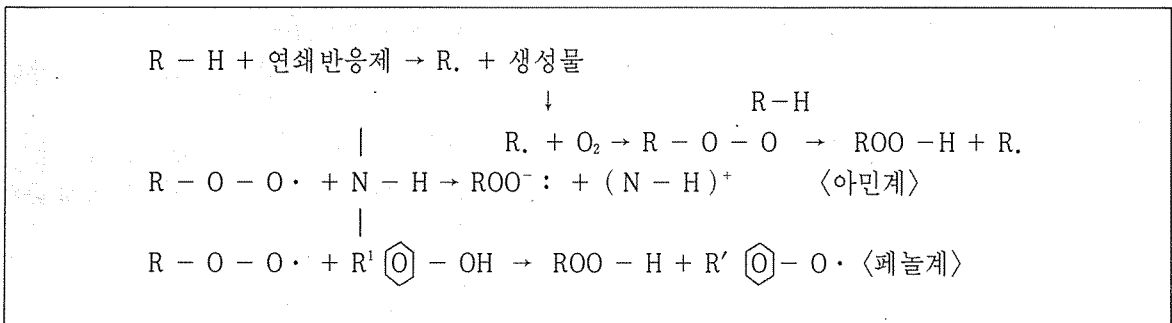
연료유의 산화열화를 방지하기 위해서 산화방지제에 관한 연구가 이루어져 왔다. 특히 각종의 분해유가 사용됨에 따라 산화방지제에 대한 요구는 더욱더 커져 가고 있다.

산화방지제에는 아민계와 페놀계가 있으며, 젯트연료에서는 이 첨가제의 사용이 인정되고 있다.

탄화수소는 저장중에 자동산화를 해서 고무질을 생성한다. 이것은 탄화수소유중의 불안정한 올레핀계 탄화수소등이 산화중합해서 고무질을 생성하기 때문이며, 이에 대해서 산화방지제는 아래 기구로 고무질을 방지하는 것으로 생각이 된다.

#### 6. 금속불활성화제

가솔린, 등유, 경유등의 석유제품은 모두 탱크나 드럼등에 넣어서 저장할 때에 그 기간이 길어지면 색상이 변하고, 고무상 물질이 석출하는 경우가 있다. 이것은 유류에 함유된 불안정한 화합물이 공기중의 산소와 결합해서 중합함으로써 생성되며, 올레핀분이 많은



접촉분해나 열분해기술린에 특히 문제가 된다. 기술린의 열화가 상당히 진행되어서 고무상물질이 석출하면 극단의 경우 자동차의 매니홀드, 기화기등에 퇴적물을 석출해서 자동차의 성능을 저하시키는 경우도 있다.

기술린의 산화는 용기에서 혼입되는 미량의 금속촉매에 의해서도 크게 촉진이 된다. 그중에서도 동이 현저하며, 예컨대 유도기간은 동, 코발트, 망간으로는 각각 무첨가시의 10~25%, 35~75%, 50~70%나 저하가 되나, 크롬은 산화속도에 거의 영향을 없다. 또 동과 철이 함께 기술린중에 함유되면 동만인 경우에 비해서 더욱 산화가 촉진되는 경우가 있다. 이러한 경우에 동불활성제를 첨가하면 그것이 동이온과 결합해서 안정한 키레이트화물로 변한다.

## 7. 빙결방지제

항공가스터어빈연료 선택에 있어서 중요한 기준은 연료계통의 최저온도이다.

1961년 9월에 미군은 MIL-L-27686을 제정해서 빙결방지제를 규격화하고 있다.

소련에서는 에틸렌글리콜모노에틸에테르를 빙결방지제로 쓸 것을 발표하고 있으며, 그 첨가량은 3,000ppm으로 되어 있다.

빙결방지제의 작용기구는 빙점강화와 용해화작용,

결정성장 방지작용이다.

실제 빙결방지제를 첨가한 연료는 실용성능상 저온시의 유리상의 빙결문제는 완전히 해소가 되나, 문제점으로는 장기 사용시에 드레인액의 발취에 의해서 빙결방지제의 농도저하이다.

## 8. 부식방지제

항공터어빈 연료용 부식방지제의 미군규격 MIL-L-25017B('62.10. 제정)는 1971년 3월부터 MIL-L-25017C로 개정됐다.

부식방지제는 알킬포스페이트나 아민포스페이트이며, 이들의 계면활성제는 유용성으로 금속표면에 보호안막을 만들어서 물이나 산소와 금속이 직접 접촉하지 못하도록 작용하는 것으로 생각되고 있다.

예컨대 Lubrizol 541은 가르본산에스테르형의 계면활성제의 혼합물이나, 금속표면에 대해서 활성기가 작용해서 박막상으로 흡착을 해서 부식을 방지한다. 또 그 첨가량은 8.6g/l로 대단히 낮은 것도 큰 특징이다.

이상 주요연료유 첨가제에 대해서 약술하였거니와 장차 그것들은 질적으로나 종류에 있어서도 보다 깊고, 다양화해서 품질경쟁조건하에서 큰 역할을 하게 될 것으로 기대가 된다. ♣

빙결방지제의 조성변화

규격제정	에틸렌글리콜모노에틸에테르 (메틸세로솔브, Wt, %)	클리세롤(Wt, %)
NIL-L-27686A '62. 9	97.4	2.6
NIL-L-27686B '63. 2	99.6 ± 0.04	0.4 ± 0.04
NIL-L-27686D '64. 9	99.6 ± 0.04	0.4 ± 0.04
NIL-L-27686E '71. 1	100	-