

# 石油製品의 自然着色

李斗讚

(新技術開發研究所 所長)

## 1. 머리말

**원**래 石油着色의 직접 원인에는 石油中에 함유되어 있는 산소화합물과 黃化合物 색소 등을 들 수 있다. 그리고 장기 저장중에서의 자연 착색현상이 있는데, 이것은 제조직후는 무색 투명 또는 淡色이던 것이 날이 갈수록 황색이나 갈색으로 되고, 다시 黑褐色으로 되거나 녹색으로 자연 착색하여 제품의 상품가치를 저하시키는 일이 빈발함으로써 정유업자를 괴롭히고 있다.

이러한 자연착색의 원인에 대해서는 여러 說이 있으나 이에 관한 연구보고나 또는 그 착색촉진물로 생각되는 것이 착색에 어느 정도 영향을 미치는가에 대한 연구도 別로 없는 실정이다. 해외문헌에 의하면 그 원인으로서는 遊離黃과 二硫化알킬의 영향설과 石油炭化水素의 산화에 의한 폴리엔의 생성에 의한다는 주장도 있지만, 着色機構는 보다 복잡하고 폴리엔 이외의 着色生成物도 생각할 수 있다.

## 2. 灯油의 着色因子

자연착색의 원인을 연구한 최근의 해외자료에 의하면, 前述한 바와 같이 저장중의 灯油가 황색으로 강하게 착색하는데 착안한 것이 가장 수공이 간다. 즉 灯油溜分에 함유되는 酸性油分の 挙動에 원인하는 바가 크다는 것을 확인한 것이다.

酸性油分은 비교적 낮은溜分이 色相劣化에의 영향이 크고, 함유 脂肪酸의 영향으로서는 그 지방산의 炭素數의 증가에 따라 자연착색에의 악영향의 역할이 증대하여 탄소수 7 내지 9, 즉 에난트酸, 페라르곤酸의 영향이 뚜렷한데, 그 이상 炭素數가 증대하면 영향력은 저하하고, 탄소수 13의 미

리스틴酸 이상의 고급 脂肪酸에서는 거의 영향이 없다는 흥미 있는 결과가 나오고 있다.

실험에 사용된 中東產 原油에서의 灯油는 알칼리液으로 洗淨함으로써 자연착색의 방지에 상당한 효과가 있음이 확인되었다. 알칼리抽出物로 이행된 酸性油分中에도 着色促進物이 있을 것으로 생각하여 그 알칼리抽出物을 精溜에 의해 분포상태를 조사한 다음 크로마토그래피, 페이퍼 크로마토그래피, 적외분석 등으로 지방산, 페놀類의 존재를 알았으며, 한편 抽出物中에 확인된 酸性物質을 첨가하여 그 영향을 조사한 것이다.

## 3. 着色度の 判定法

착색의 색상판정에는 光電分光光度計로 透過率을 측정하여 나타낸다. 즉, 측정파장의 선정에는 吸收光과 余色과의 관계에서 420, 450, 470, 490, 520m $\mu$ 를 선정하여 그 투과율의 평균치가 경과시간에 대한 착색의 상황과 일치함으로써 그 평균치를 가지고 着色度를 나타내는 것으로 하여 판정하는 것이 보통이다.

또한 經時變化를 촉진시키기 위해서는 자외선照射를 하는데, 여기에는 密閉式的 웨더 미터 (Weather meter)를 사용(溫度: 49 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ C)한다.

## 4. 脂肪酸의 종류

石油中에 존재하는 微量의 지방산이 자연착색을 촉진시키는 一因이 됨이 분명하게 밝혀졌지만, 실제로는 이들 지방산이 數種類나 공존하고 있는 경우도 있다. 그러므로 이들이 공존하여 함유되는 경우에는 자연착색에 대하여 어떠한 영향이 있고, 그로 인한 상승효과 혹은 상쇄효과를 볼 수 있는지를

검토한 바, 二成分 共存의 경우에는 상승효과를 나타내는 결합의 것도 있었으나 三成分 共存混入의 경우는 착색촉진에의 상승효과는 볼 수 없고, 오히려 상쇄효과를 볼 수 있었다.

따라서, 이 결과에서 原油中の 지방산은 產地에 따라 크게 상이함으로써, 함유 지방산이 서로 다른 각지의 原油를 혼합하여 증류하는 것에 의해 지방산으로 인한 자연착색의 영향을 경감하거나 방지할 수 있기 때문에 각지의 原油를 동일 탱크에 저장하는 것은 自然着色의 防止上 바람직할 일이라 하겠다.

참고로 石油에 함유되는 지방산을 열거하면, 다음과 같이 產地에 따라 각각각색이다.

蟻酸, 파르미틴酸, 스테아린酸, 미리스틴酸, 아라킨酸, 이소吉草酸, 카프론酸, 에난트酸, 카프릴酸, 酪酸, 酢酸, 프로피온酸, 正酪酸, 이소酪酸 등.

## 5. 페놀類의 영향

페놀類 및 黃化合物 등 精油作業上 그 장치나 용기로부터 混入되는 溶解金屬의 착색에 미치는 촉매적 역할을 검토한 바에 의하면, 石油中에 함유되는 페놀類의 자연착색에의 영향은 저장중의 착색의 원인의 하나임이 이미 밝혀지고 있다.

그 영향의 순서는 P-크레졸 > O-크레졸, 페놀 > m-크레졸인데, 이것은 크레졸 異性體 자신의 자연착색의 경향의 順位一즉, m-크레졸 > O-크레졸 > P-크레졸의 順과는 상이한 것이다. 石油의 酸化防止劑로서 작용하는 P-크레졸이 착색에 있어서는 가장 악영향을 미치는 자연착색의 기구를 해명하는 데 있어서도 주목할 만한 것이다. 이 때에 자외선의 照射를 받으면 이 착색의 경향은 한층 뚜렷하게 나타난다.

## 6. 金屬의 触媒的 역할

정유작업시 장치를 비롯한 송유관, 貯藏容器에서 오는 것으로서 鐵, 銅(銅合金), 鉛, 錫, 알루미늄의 접촉에 의한 촉매작용, 함유 바나듐의 영향에 대한 검토도 중요함인데, 그 중 銅의 영향은 특히

현저하여 첨가 후에 급속히 착색이 촉진됨을 확인할 수 있다.

그 順位는 銅 > 鐵 > 鉛 > 錫, 알루미늄이고, 錫과 알루미늄에 있어서는 그 영향은 거의 볼 수 없고, 오히려 알루미늄, 錫은 경우에 따라서는 착색방지에 기여하는 경향이 있다.

또한 이 때, 금속의 영향은 전술한 페놀類가 공존하면 더욱 뚜렷하여 예컨대 페놀을 試料油에 0.3% 가하고 여기에 銅板을 浸漬시킨 정도로도 무색투명한 試料油가 一晝夜 사이에 茶褐色을 띄게 된다.

정제장치, 송유관의 결합부 등에 銅, 銅合金이 사용되고 있으나, 이것은 자연착색上으로는 바람직한 일은 못된다. 특히 油中에 암모니아 또는 그 화합물(아민, 암모늄鹽 등도)이 함유되어 있으면 銅이온이 용해하여 油中에 확산하기 때문에 유의하여야 한다.

또한 上記 금속의 공존하에 자외선의 照射를 받았을 때는 어느 경우이든 간에 특별한 優劣은 볼 수 없고 오히려 어두운 곳에 저장중의 기온상승시에 금속의 接觸作用의 영향이 뚜렷함을 확인하고 있다.

## 7. 黃 및 黃化合物의 영향

黃化合物이 石油착색의 큰 원인임은 옛날부터 알려진 말인데, 그 중의 어느형의 것이 큰 영향을 미치는가를 보기 위하여 前記한 試料油에 대하여 각종 메르캅탄類(에틸, n-헵틸, n-옥틸, n-도데실, 벤틸), 디알킬디설파이드類(디에틸, 디프로필, 디부틸, 디페닐), 티오펜, 硫化水素, 元素黃 등을 첨가하여 조사한 바에 의하면 어두운 곳에서 貯藏하였을 때는 아무런 영향도 없었다.

온도에 의한 黃化合物 존재의 영향도 볼 수 없는데, 여기에 자외선이 照射되면 黃化合物의 영향이 나타나 元素黃의 영향은 뚜렷하고, 이어서 二硫化物이 큰 영향을 미친다. 二硫化物 中에서는  $C_2 < C_4 < C_8 < C_{12}$ 와 炭素數가 큰 것일수록 약간 이나마 강해지는 경향이 보이고, 디페닐디설파이드, 디벤질디설파이드와 강한 영향을 보였다. 色相劣化의 원인이라고 하는 메르캅탄類는 자연착색에 대

하여 거의 영향이 없음이 실험결과 밝혀졌다.

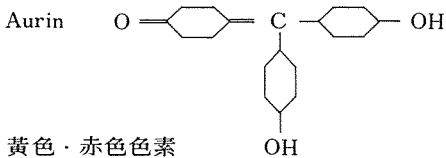
여기서 문제가 되는 것은 메르캅탄除去法(Sweetening Process)으로 이용하고 있는 알칼리성 약품에 의한 처리는 이것이 메르캅탄과 반응하여 메르캅타이트를 거쳐 二硫化알킬化合物이 되어 油中에 남는 일인데, 이 처리법은 色相劣化의 원인이 된다는 실험결과로 미루어 二硫化物이 생성되지 않는 다른 방법을 강구할 필요가 있다.

### 8. 自然着色の 진행과 生成物

다음에 석유의 자연착색이 진행됨에 따라 石油炭化水素의 過酸化物, 또는 그 분해에 의한 알데히드, 酸의 생성 또한 산화, 분해가 동시에 일어나게 되는 상태를 酸, 沃素, 過酸化物 및 착색에 직접 관계가 있는 알데히드, 카르보닐試驗에 의해 구명하기로 한다.

실험결과에 의하면 착색이 진행됨에 따라 過酸化物의 생성이 증가하고 카르보닐化合物이 着色도와 함께 급격한 증가를 보였다. 이 결과에서 생성된 過酸化物은 알데히드, 케톤으로 변화하고 다시 크로톤화에 의해 폴리엔의 생성을 볼 수 있다. 따라서 前述한 폴리엔에 의한 착색도 한 요인이 확인되었는데, 이 경우는 後述하는 바와 같이, 폴리엔은 폴리엔部分, 즉 共役二重結合의 수가 많아짐에 따라 착색됨을 알 수 있다.

이 밖에 着色의 원인으로 다음과 같은 것을 생각할 수 있다. 페놀, O-크레졸, P-크레졸 등은 硫酸洗淨을 할 때 Aurin의 생성이 알려지고 있다.



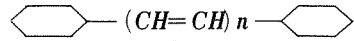
티오페놀이 가열에 의해 분해하여 硫化水素를 생성하고, 이것이 裝置材質에서의 철과 반응하여 흑색의 硫化鐵이 생긴다. 安息香酸과 철의 화합에 의한 赤色の 安息香酸鐵, 이것들은 모두 石油中에 微量이지만 존재하고 있거나 증류 정제처리에 그 생성이 확인되고 있는 물질이다.

### 9. 디페닐폴리엔의 可視線 吸收

물질이 可視光線이나 자외선을 흡수하면 電子의 변화가 생기는데, 특히 可視線의 경우는 물질의 色에 관계한다. 有機物質의 色은 그 吸收光의 余色이 사람의 눈에 색깔로 느껴지므로 이 경우에 電子가 동작하기 쉬울수록 吸收帶가 長波長側으로 이동하여 물질의 色은 黃→赤→靑으로 색이 짙어진다.

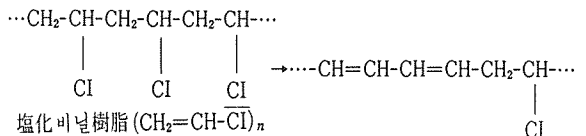
디페닐폴리엔의 吸收帶에 대해서는 다음과 같은 흥미있는 연구가 알려져 있다. 즉, 각종 디페닐폴리엔을 벤젠에 용해시켜 그 極大吸收의 파장(第1 吸收帶)을 측정하면 <表-1>과 같이 된다.

<表-1>



n의數	極大吸收波長(Å)
1	3060
2	3340
3	3580
4	3840
5	4030
6	4200
7	4350

n의 수가 클수록 에틸렌結合(共役=重結合)의 수가 많아져 π電子가 움직이기 쉽게 된다. 그만큼 勵起에너지가 적어도 되기 때문에 吸收帶가 長波長側으로 이동해 가는 것이다. 이러한 현상은 디페닐폴리엔 뿐만 아니라, 많은 폴리엔의 경우에도 적합하여 塩化비닐樹脂(PVC)가 가열되거나 낡으면 점차 着色되어 가는 것도 塩化비닐樹脂가 脫HCl을 일으켜 다음 도표와 같이, 몇개의 에틸렌結合이 생기기 때문으로 알려졌다.



착색된 塩化비닐樹脂의 第1 吸收帶는 4,000Å 부근으로 측정되어 이것은 前述한 폴리엔의 吸收로 미루어 n=5 위치에 상당함을 이해할 수 있을 것이다. \*