

## MTBE 및 상분리 억제제에 의한 가소홀의 상분리 억제 효과

이진휘<sup>†</sup> · 김미현 · 이진희 · 안문성 · 원진욱 · 한규성 · 서동호 · 이문영

서울산업대학교 화학공학과  
(2008년 3월 28일 접수 ; 2008년 5월 30일 채택)

### The Inhibition Effect of Phase Separation by addition of MTBE and Inhibitors in the Gasohol

Jin-Hui Lee<sup>†</sup> · Mi-Hyun Kim · Jin-Hee Lee · Moon-Sung Ahn  
Jin-Ok Won · Geu-Seong Han · Dong-Ho Seo · Moon-Young Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology,  
Seoul, 139-743, Korea

(Received March 28, 2008 ; Accepted May 30, 2008)

**Abstract :** We investigated phase separation by adding different concentrations of MTBE, to the mixtures of naphtha, ethanol and water. The phase separation temperatures of the Naphtha-Ethanol-Water solutions have dropped when the concentration of MTBE increases more. When adding IPA and IBA to the solutions of Gasoline-Ethanol and Gasoline base-Ethanol individually, IBA shows lower temperatures of phase separation than IPA, and it shows synergistic effect when mixtures of IPA and IBA is applied.

Keywords : Gasohol, Gasoline, Gasoline base, MTBE, Phase separation Inhibitor

### 1. 서론

최근 화석연료의 과다사용에 따른 자원고갈 및 환경오염에 대한 우려가 증가함에 따라서, 선진국을 중심으로 환경오염 및 지구 온난화 문제를 해결하기 위하여, 화석연료의 사용에 대한 규제 강화와 함께 환경 친화성이 높은 대체 에너지의 개발이 요구되고 있다[1]. 대체에너지는 에너지원의 다양화에 기여하고, 화석연료로 사용될 수 있는 자원의 유한성 극복과 함께, 지구환경에 크게 이바지할 수 있는 청정에너지라는 장점과 더불어 대체에너지 관련산업의 발전

을 동반하게 되므로, 차세대 성장산업 동력의 일환으로 가장 주목을 받는 분야 중의 하나이다. 이와 같은 작금의 주변 여건으로 인하여, 추진중인 여러 가지 대체에너지 중 현행 가솔린의 대체연료로서 가솔린과 알코올의 혼합연료인 가소홀(gasohol)에 대한 관심도가 높아지고 있다[2,3]

가솔린은 원유로부터 정제된 200종 이상의 탄화수소 혼합물로 구성되어 있으나[4], 특정 성능을 보완하기 위하여 또는 대체에너지의 관점에서 알코올, 에테르와 같은 함산소 화합물 또는 첨가제 등을 배합하여 사용할 수도 있다. 함산소 화합물로서는 현재 MTBE(Methyl tert-Butyl Ether)가 가장 널리 가솔린에 첨가되어 사용되고 있다. MTBE는 methanol과

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : jinhui@snut.ac.kr)

isobutylene에 의하여 합성된 화학물질로 옥탄가의 향상 및 연료의 완전연소를 위한 첨가제로 사용되고 있다. MTBE의 함유량은 가솔린의 구성성분 중 단독성분으로는 최다량이며, 자동차로 인한 대기 중의 일산화탄소와 오존농도를 감소시키는 등 대기보전에 일조를 해왔다. MTBE는 1970년대 말부터 미국에서 사용되기 시작하였고, 대기정화법이 1990년에 개정되면서 그 사용량이 증가하였다. 그러나 1990년대 초반 이후부터는 미국에서 뿐 만 아니라 유럽 등지에서도 광범위하게 사용되고 있던 MTBE가 대기오염을 저감시키는 물질이기도 하지만, 이와 동시에 지하수 및 지표수 오염에 대한 문제점이 제기되어 위해성에 관한 논란이 일어나기 시작하였다[5,6].

MTBE와 같은 합산소 원료를 에탄올로 대체하는 경우, 이로 인하여 점차 대두되고 있는 식량자원의 결손을 도외시 하더라도, 지구온난화 방지와 환경오염물질 배출저감 등의 장점이 예상되는 반면, 가솔린과 에탄올의 혼합물이 수분을 포함하고 있거나 또는 혼합물이 대기 중의 습기를 흡수할 경우, 가솔린 층과 에탄올-물 층으로 상분리를 일으키는 문제가 있으므로[7], 이와 같은 상분리를 방지하기 위하여, 혼합물의 구성성분인 탄화수소와 물에 양친매성으로서의 계면활성제 역할을 하는 적절한 물질을 첨가할 필요가 있다[8-10].

본 논문에서는 Naphtha-Ethanol-Water의 혼합용액에 서로 다른 농도의 MTBE를 첨가한 경우 물의 양에 따른 상분리효과를 측정하고, Gasoline-Ethanol의 혼합용액 및 Gasoline base-Ethanol의 혼합용액에서 상분리 억제제에 대한 효과를 규명하여, gasohol에 대한 MTBE 및 상분리 방지제가 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 실험용으로 사용된 가소홀의 제조를 위하여, 가솔린(시판 SK주유소에서 구매), 가솔린 기재(시판 가솔린에서 MTBE를 제거한 시료 ; 현대 오일뱅크 정유소 제공), 나프타(GS 칼텍스 제품), 무수 에탄올(99.9%, Samchun Pure Chemical Co.) 및 증류수를 사용하였다. 상분리 실험을 위하여 MTBE(98%, Samchun

Pure Chemical Co.) 및 상분리 억제제로서 이소프로필 알코올(99.0%, Samchun Pure Chemical Co.)과 이소부틸 알코올(98.0%, Samchun Pure Chemical Co.)을 사용하였다. 상분리 현상을 관찰하기 위하여 저온 항온조(온도 범위 : 15°C ~ -40°C, Jungil Co.)를 사용하였다.

### 2.2. Naphtha-Ethanol-MTBE 혼합계에서 수분 첨가에 의한 상분리 온도 측정

MTBE가 상분리 온도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 250mL 비이커에 naphtha를 base로 하여, 무수에탄올 용액으로 여러 가지 종류의 가소홀(E1~E70)을 제조하고, 각각의 가소홀 용액에 서로 다른 농도의 MTBE(1~10%) 및 증류수(0~5%)를 첨가하는 방법으로 부피비에 의하여 시액을 제조하였다. 농도별 혼합 용액을 50mL 시약병에 나누어 담아, 해당온도에 비치하여 한 달 동안 관찰하면서, 각각의 농도 및 온도별 상분리 현상을 조사하였다. 실험이 진행되는 도중 시료가 증발되는 것을 방지하기 위하여, 온도를 측정하기 전에 밀봉하여 정해진 온도에 비치하였다. 상분리 현상은 육안으로 30일 동안 1회/1일 관찰하여, 측정기간 중의 도중에 상분리가 일어난 경우와, 측정기간 동안 지속적으로 상분리가 일어나지 않은 경우의 두가지 경우를 갖고 상분리 여부를 판단하였다.

### 2.3. 상분리 방지제 첨가에 의한 상분리 억제 효과 측정

가솔린류(가솔린, 가솔린 기재)각각을 무수에탄올과 혼합하여 여러 가지 농도의 가소홀을 만들고(E5~E40), 각각의 가소홀에 대하여 상분리 방지제에 의한 상분리 방지효과를 측정하기 위하여, IPA(isopropyl alcohol) 및 IBA(isobutyl alcohol)를 각각 또는 1:1의 부피비로 혼합한 용액을 부피비 농도로 첨가하였을 때, -40°C에서 상분리 억제에 필요한 최소의 농도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. IPA와 IBA에 의한 상분리 억제 메커니즘

가솔린류, 에탄올 및 물의 혼합계에서 상분리 억제제로 IPA 또는 IBA가 사용될 수 있는 이

유는, IPA와 IBA는 일종의 알코올계 계면활성제로서 소수성 및 친수성을 가지는 양면성 작용기이기 때문이다. 이 작용기들 중 소수성기인 butyl- 또는 propyl-기는 가솔린류 중에 소수성을 가지는 탄화수소와 Van der Waals 결합이 가능하며, 친수성기인 -OH기는 알코올 중의 물분자와 강한 수소결합을 할 수 있어서, 가솔린류와 에탄올을 혼합할 경우 상분리 현상을 억

제하는 역할을 하는 것으로 사료된다[11].

### 3.2. Naphtha-Ethanol-Water 혼합계에서 MTBE 첨가에 의한 상분리 현상

Fig. 1의 (A)~(E)는 E1~E70의 Naphtha-Ethanol 혼합용액에 증류수를 0~5% 첨가한 Naphtha-Ethanol-Water의 혼합용액 각각에 1%, 3%, 5%, 7% 및 10%의 MTBE를 첨가한

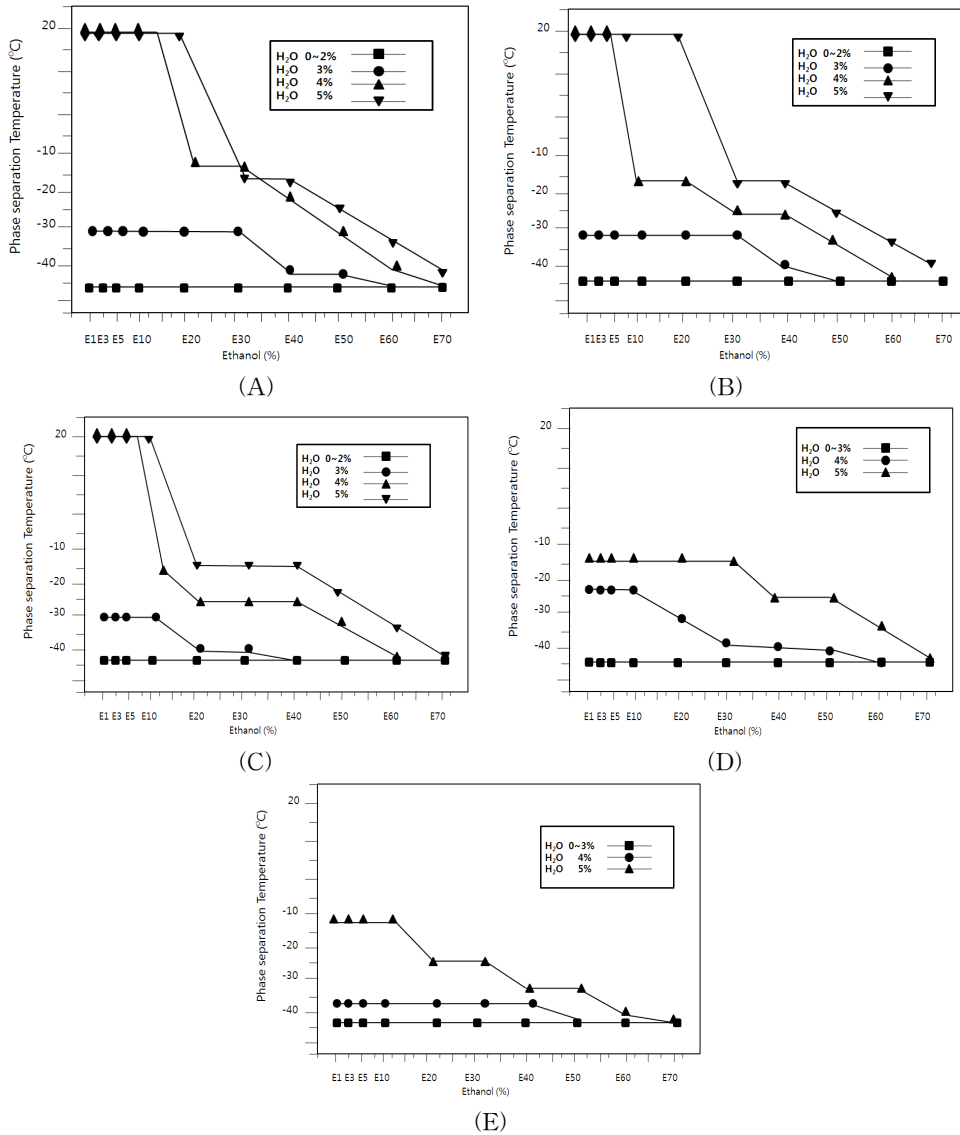


Fig. 1. Phase separation temperatures of Naphtha-Ethanol-Water systems by addition of different concentrations of MTBE. [MTBE addition of (A) 1%, (B) 3%, (C) 5%, (D) 7% and (E) 10%]

나프타 용액에 대하여 상분리 온도를 측정된 결과이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 그림 (A)에서 (E)로 옮겨 갈수록, 즉 MTBE의 첨가량이 증가함에 따라, 상분리 온도는 낮아지고 있음을 보이고 있다. MTBE 함량 1~5%인 Fig. 1의 (A)~(C)에서, E1~E5의 경우 수분함량 4% 및 5%의 농도에서는 상온에서 상분리가 관찰되었으나, MTBE 함량 7~10%인 Fig. 1의 (D)~(E)의 경우, 같은 수분의 농도를 첨가하여도 상온에서 상분리가 일어나지 않았다. MTBE가 7%이상 첨가된 가솔린 용액에서는, 수분이 3%까지 함유되어 있는 경우  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서도 상분리가 일어나지 않았다. 이것은 MTBE가 상분리 온도에 분명히 영향을 미치며, MTBE의 첨가량 증가는 상분리 온도의 저하를 가져온다는 것을 의미한다. 일반적으로 소비되는 가솔린 속의 MTBE 함량이 6~8%인데, MTBE가 옥탄가를 상승시키는 작용[12] 이외에도, 수분 혼입에 의한 상분리를 억제하는 기능도 함께 갖고 있음을 알 수 있다. 그리고 그래프에서 발견할 수 있는 또 다른 특징은, naphtha를 base로 한 gasohol에서 에탄올의 함량증가가 수분 및 MTBE의 함량과 관계없이 상분리 온도의 저하를 가져온다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 상분리 방지제에 의한 상분리 억제효과

Fig. 2~4는 E5~E40의 농도에 해당하는 가솔린류(gasoline 및 gasoline base)에 대하여, 상분리 방지제를 적용하였을 때의 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2~4에서 보는 바와 같이 적용된 상분리 방지제를 각각 또는 혼합하여 적용한 경우 모두에서, gasoline은 gasoline base에 비하여 적은 양의 상분리 방지제를 사용하여도 같은 효과가 나타남을 보이고 있다. 이것은 gasoline에 첨가된 MTBE가 Gasoline-Ethanol의 혼합용액에서 상분리 억제효과에 관여하고 있음을 입증하는 것이다. Fig. 2에서, E20의 경우 gasoline은 IPA가 1%, gasoline base는 5%가 첨가될 때 상분리가 억제되었다. Fig. 3에서, E20의 경우 gasoline은 IBA가 1%, gasoline base는 3.5%가 첨가될 때 상분리가 억제되었다. 그리고 Fig. 2~4에서 보는 바와 같이, 가솔린류에서 전반적으로 IBA는 IPA보다 적은 양의 첨가량에서 같은 정도의 상분리 억제효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 IPA와

IBA를 1:1로 혼합한 용액을 첨가하였을 때의 그래프로서, 그림에서 보는 바와 같이 부분적으로는 혼합하여 사용하였을 때의 효과가 IPA 및 IBA를 단독으로 첨가하였을 때의 효과와 유사한 경우도 있으나, 전체농도의 범위에서 한가지 종류의 억제제만을 사용하였을 때의 결과와 비교하여 볼 때, 혼합하여 사용하였을 때의 상분리 억제효과가 각각 사용하였을 때의 효과보다 커서, 혼합하여 사용하는 경우 상분리억제에 대한 상승효과를 보였다. 이상의 결과에서(Fig. 1~4), MTBE의 첨가 유무는 Naphtha-Ethanol계, Gasoline-Ethanol계 및 Gasoline base-Ethanol계 모두에서 큰 상분리 억제작용

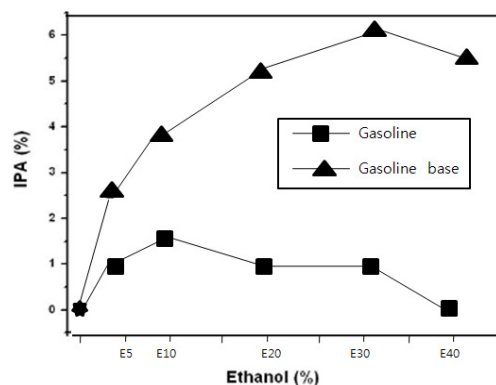


Fig. 2. Inhibitive concentration of phase separation by addition of IPA on gasoline and gasoline base with ethanol systems at  $-40^{\circ}\text{C}$ .

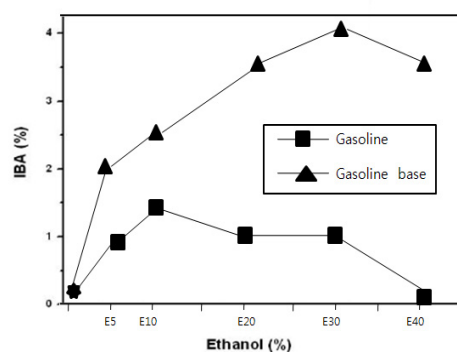


Fig. 3. Inhibitive concentration of phase separation by addition of IBA on gasoline and gasoline base with ethanol systems at  $-40^{\circ}\text{C}$ .

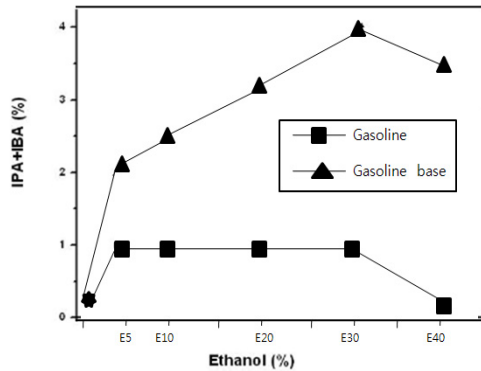


Fig. 4. Inhibitive concentration of phase separation by addition of IPA and IBA as equal amount on gasoline and gasoline base with ethanol systems at  $-40^{\circ}\text{C}$ .

이 있음을 확인하였다. 이것은 MTBE가 갖고 있는 산소결합에 의하여 일반적인 탄화수소보다 극성이 다소 크고, 이와 같은 분자 고유의 특성이 다른 탄화수소, 에테르 및 알코올에 대한 용해도가 높아지는 결과를 야기하기 때문인 것으로 사료된다[13,14].

#### 4. 결론

Naphtha-Ethanol-Water계, Gasoline-Ethanol계 및 Gasoline base-Ethanol계에 대하여 MTBE와 상분리억제제(IPA, IBA)가 상분리 온도에 미치는 영향을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Naphtha-Ethanol-Water의 혼합계에 MTBE를 첨가한 경우, MTBE의 첨가량 증가는 상분리 온도의 저하를 가져온다.
2. Gasoline-Ethanol의 혼합계 또는 Gasoline base-Ethanol의 혼합계에 상분리 억제제로서 IPA 및 IBA를 사용하였을 경우, 2종류의 혼합계 모두에서 IBA가 IPA보다 다소 우수하였으며, IPA와 IBA를 혼합하여 첨가한 경우 각각 사용한 경우보다 더 우수한 상분리 억제효과를 나타내어, 혼합하여 사용한 경우 상분리억제에 대한 상승효과가 있음을 보였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2004년도 산업자원부에서 시행한 에너지 자원 기술개발 사업 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Haengmuk Cho and Chang Sik Lee, *Transaction of KSAE*, **12(1)**, 61 (2004).
2. Korea Automobile Manufacturers Association, An auto environment technology of domestic auto industries for international competitiveness raise(1994).
3. Frank Black, An Overview of the Technical Implication of Methanol and Ethanol as High Motor Vehicle Fuels, SAE paper No. 912413 (1991).
4. Raymond French and Patrick Malone, *Fluid Phase Equilibria*, **228**, 27 (2005).
5. Younjoo An and Woomi Lee, *J. ENVIRON. TOXICOL.* **21(2)**, 93 (2006).
6. Youngwoo Cho and Gyeongwon Kim and Sangcheon Rah, *Transaction of KSAE*, **13(1)**, 25 (1999).
7. Song Hong and Christian M. Duttweiler and Ann T. Lemley, *J. Chromatography A*, **857(1)**, 205 (1999).
8. Jungkuk Kim and Junghoon Kim and Sunshim Kim, KR A, 0072721 (2002).
9. Jonghyeon Jung, KR B1, 0374257 (2003).
10. Secheol Oh and Jongsung Ko, KR A, 0020807 (2007).
11. Charles H. Corwin, "Introductory Chemistry", 3rd ed., p. 73, Prentice Hall (2003).
12. Soonwoong Chang, *J. KoSSGE*, **8(4)**, 45 (2003).
13. Donghwa Jung and Haengmuk Cho, *J. KOSME*, **28(3)**, 516 (2004).
14. Seunghun Choi, Youngtaig Oh, *Transactions of the KSME B*, **26(5)**, 24 (2002).