

가솔린의 첨가물질이 가소홀에 미치는 영향에 관한 연구

이진휘[†] · 이일우

서울과학기술대학교 화학공학과
(2011년 9월 10일 접수 ; 2011년 9월 29일 채택)

The Effect of Additives on the Gasohol

Jin-Hui Lee[†] · Il-woo Lee

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

(Received September 10, 2011 ; Accepted September 29, 2011)

Abstract : The studied results of the gasohol, which is the mixture of gasoline and ethanol, were investigated for the promotion of applications on commercially by gasoline vehicle referring to octane number, minimum water contents be involved, and separation inhibitors for protecting phase separation etc. especially for the E10 and E20. The results showed that octane number will be revised by higher value as the ethanol is added more, and it's more effect in case of be added as a mixture than individually when inhibition agents is added for the inhibition of separation. and it's reasonable for the water contents of less than 1% by comparing with experimental results and in view of regulations of various countries.

Keywords : gasohol, gasoline, gasoline base, ethanol, MTBE, regulation .

1. 서론

석유는 석탄을 대체할 에너지원으로 각광받고 있으며 지금의 눈부신 산업화를 불러왔다. 그러나 매장 지역이 한정되어 있는 데다 세계적으로 소비량이 급증함으로써 머지않아 고갈 될 것이라는 우려를 낳고 있다[1]. 게다가 석유와 같은 화석연료는 대기오염에 큰 피해를 주고 있다. 1997년 온실가스 배출량 삭감에 관한 세계협정인 교토의정서에 따르면 모든 선진국은 자국의 배출량을 2008-2012년에 1990년 수

준의 5.2%로 삭감해야 하고[2], 개발도상국이라 제외되었던 우리나라는 2013년부터 의무대상국에 포함될 가능성이 있다[3]. 따라서 세계 각국은 CO₂를 줄이는 기술에 집중적인 투자가 필요할 것이다.

기존의 시판 가솔린은 옥탄가를 높이기 위하여 일반적으로 MTBE(Methyl tert-butyl Ether)를 첨가하는데, MTBE는 석유에서 나온 물질에 의하여 제조되었으므로 가솔린 차량에 의하여 연소될 때 대기 중으로 온실가스를 방출하게 된다. 곡물의 전분 또는 사탕수수 추출물을 발효시켜 얻을 수 있는 에탄올을 차량에 사용할 경우, MTBE와 같은 기존의 화석연료와는 달리 바이오 에너지이므로 대기의 탄소 농

[†]주저자 (E-mail : jinhui@seoultech.ac.kr)

도 증가를 유발하지 않고, 석유 의존도를 낮추기 위한 대체 물질로 연구되기 시작하였다[4].

가솔린에 알코올을 더한 청정연료, 즉 가소홀(Gasohol)에 대한 여러가지 연구가 진행되고 있다[5]. 가소홀은 가솔린과 바이오에탄올의 혼합물로서 경제적[6], 기술적으로 연구되고 있는 소재이다. 기술적인 사례로는 가소홀 성분의 열역학적 조사[7], UNIFAC(UNiversal Functional Activity Coefficient)을 이용한 가소홀 탈수 시스템의 VLL(Vapor-Liquid-Liquid)평형에 관한 연구[8], digital imaging and image processing을 이용한 가솔린-에탄올 혼합물의 분무 특성을 밝히기 위한 연구[9], MTBE에 대한 연구 역시 다양하게 진행되고 있다[10-14]. 바이오에탄올은 혼합연료유 품질특성에 따른 수분 혼입에 의한 상분리 등의 문제에 따른 바이오에탄올 혼합연료유 제조·운반·사용에 관한 연구의 필요성이 대두되고 있다[4].

가소홀에 관한 연구와 병행하여, 세계 각국에서는 가소홀에 관한 차량연료의 규격과 관련된 기준을 함께 연구하고 있다. 가소홀과 관련된 국가기준으로 미국은 ASTM(American Society for Testing and Materials)[15]로서, 유럽은 European Biofuel Standards and Regulations[16]로서, 인도는 Biofuel Standards and Regulations in India[17]로서, 태국은 Biofuel Standards and Regulations in Thailand[18]이 있으며, 기타 일본, 중국 등에서 국가 차원의 기준[19]이 있다.

본 논문에서는 바이오에탄올 혼합에 대한 국내의 실험결과[4, 20, 21, 23]와 세계 주요국가의 바이오에탄올 연료 기준[15-19] 등을 비교 고찰하여, 가소홀과 물과의 혼합량 및 옥탄가에 대한 기준을 제시하였다.

2. 이론적 배경

석유의 분별증류에서 얻어지는 가솔린은 C₅~C₁₂의 분자크기로 끝은 사슬구조로 되어 있어서 옥탄가가 55로 매우 낮아서, 빠른 점화로 인한 “노킹 현상”이 발생하여 엔진의 출력을 감소시키고 동시에 엔진의 손상을 가져오는 원인이 된다. 옥탄가를 높이기 위해서 촉매개량공정을 통해 가지사슬 탄화수소 및 방향족 화합물

로 전환하여 급격한 점화를 방지하여 옥탄가를 높이거나, 산소를 포함하는 유기화합물을 가솔린에 배합하여 옥탄가를 높인다[21, 23].

일반적으로 가솔린 차량에 사용하는 시판 가솔린은, 석유의 분별증류에서 얻어지는 가솔린 [가솔린베이스(Gasolinebase)]와 메탄올(Methanol)과 이소부틸렌(Isobutylene)에 의하여 합성된 산소를 포함하는 유기화합물인 MTBE의 혼합물인데, 이 가솔린베이스에 혼합된 MTBE는 때로는 시판 가솔린의 취급 소홀로 인하여 지하수 및 지표수를 오염시키고 인체에 유해함이 보고 되고 있어서, MTBE 대신에 함산소 화합물인 에탄올이 대체 물질로서 또는 에너지원의 다변화 측면에서 사용이 장려되고 있다[21, 23]. 가솔린베이스와 에탄올의 혼합액을 가소홀이라고 부르는데, 에탄올의 구조식에 포함된 C₂H₅-의 친유기와 -OH의 친수기를 동시에 갖고 있기 때문에, 친유기와 가솔린과의 혼화성이 좋은 반면, 친수기는 대기 중의 수분을 흡수하기 쉬운 구조이다. 에탄올을 대기에 노출시켜 시간이 지남에 따라 수분 흡수율을 실험한 결과 함수·무수 에탄올 공히 시간 경과에 따라 수분함량이 계속 증가하였다[20, 23]. 가소홀에 포함된 수분 함량이 증가함에 따라, 그리고 온도가 낮아짐과 비례하여 가솔린-에탄올 층과 물 층의 상분리 현상은 가속된다. 이와 같은 상분리 현상은 연료효율의 감소 뿐만 아니라 엔진 문제로 인한 차량사고의 원인이 된다.

상분리 및 억제에 관한 연구결과에 의하면 [20, 21, 23], 무수에탄올과 가솔린베이스를 혼합하는 경우, 첨가되는 물의 양, 온도에 따라서 상분리 현상이 일어난다. 그리고 상분리 현상을 억제하기 위하여 상분리 억제제를 사용하는 방법도 제안되고 있다. 대표적인 상분리억제제인 IPA, IPB는 일종의 알코올계 계면활성제로서 소수성 및 친수성을 가지는 양면성 작용기이기 때문에 소수성기인 butyl- 또는 propyl-기는 가솔린류 중에 소수성을 가지는 탄소화합물과 Van der waals결합이 가능하며, 친수성기인 -OH기는 알코올 중의 물분자와 강한 수소결합을 할 수 있어서, 가솔린류와 에탄올을 혼합할 경우 상분리 현상을 억제하는 기능을 갖는다 [21, 23].

3. 가소홀에 대한 연구내용

무수에탄올과 물의 혼합용액이 공기 중의 수분 흡수와 관련된 연구에 의하면[20, 23], 에탄올의 친수기가 수분과의 친화력으로 인하여 공기 중의 수분을 흡수함과 아울러, 에탄올의 증발속도가 물의 증발속도보다 빠른 데에 기인하여, 에탄올 내에 수분이 농축되므로 무게가 증가한다.

무수에탄올을 가솔린베이스와 임의의 농도로 혼합한 가소홀을 실험온도(-40~20℃)에서 측정된 결과 상분리 현상이 일어나지 않았으며, 무수에탄올과 가솔린베이스를 사용한 가소홀 용액(E1~E70)에 0~5%의 수분을 첨가한 실험에 있어서는, 0~2%의 수분을 첨가한 경우에 실험온도와 E1~E70에서 상분리가 일어나지 않았고, E30~E70에서는 실험온도에서 상분리 현상이 일어나지 않았다[20, 23]. 상분리가 일어나는 경우에는 상분리 방지제에 의하여 상분리를 억제할 수 있는데, 대표적인 상분리 방지제로는 IPA(isopropyl alcohol)와 IBA(isobutyl alcohol)가 있다. E1~E70의 가소홀에 실험온도에서 억제에 필요한 최소의 농도를 측정된 결과를 Table 1에 보였다. 무수에탄올과 가솔린베이스에 수분 5%를 혼합하였을 때, E10의 경우는 IPA 4%, IBA 2.5%, IPA와 IBA의 동량 혼합(IPA+IBA)의 경우는 2.5%가 상분리 억제에 필요한 최소농도였고, E20의 경우는 IPA 5%, IBA 3.5%, IPA+IBA는 3%이다[21, 23].

Table 1. Minimum Inhibition contents(wt%) when 5% of water is added

| E10 | | E20 | |
|---------|-----|---------|-----|
| IPA | 4.0 | IPA | 5.0 |
| IBA | 2.5 | IBA | 3.5 |
| IPA+IBA | 2.5 | IPA+IBA | 3.0 |

연료로서 에탄올의 규격에 관한 자료를 조사한 바에 의하면, 브라질 규격은 Table 2(A)에 보인 바와 같이 99.3vol%를 사용하며[4], 미국은 Table 2(B)에 보인 바와 같이 92.1vol%이상의 에탄올을 사용하여 1.0vol%이하의 수분을

함유하여야 하며[15], 유럽은 Table 2(C)에 보인 바와 같이 98.7vol%이상의 에탄올을 사용하며, 0.30vol%이하의 수분을 함유하여야 하며[16], 일본은 Table 2(D)에 보인 바와 같이 99.5vol%이상의 에탄올을 사용하여 0.70vol%이하의 수분을 함유하여야 한다. 그리고 국내의 가솔린 규격은 Table 3(A)에 보인 바와 같이, 옥탄가는 91~94, 산소함량(현재는 MTBE로서)은 0.5~2.3wt%, 물과 침전물의 양은 0.01vol% 이하이다[4]. 일본의 경우는 Table 3(B)에 보인 바와 같이, E3로서 옥탄가는 89~96, 3vol%의 에탄올, MTBE 7vol%이다. 중국의 경우는 Table 3(C)에 보인 바와 같이 옥탄가 90이상, 에탄올 8~12vol%, 수분함량 0.20vol%이다.

Table 2. The specifications of ethanol used referring to conc. of ethanol and water on various country[(A)Brazil, (B)U.S.A. (C)Europe, (D)Japan]

(A)

| 항 목 | Unit | |
|-----|-------|------|
| 에탄올 | vol % | 99.3 |

(B)

| 항 목 | Unit | |
|-----|-------|---------|
| 에탄올 | vol % | 92.1 이상 |
| 수 분 | vol % | 1.0 이하 |

(C)

| 항 목 | Unit | |
|-----|-------|---------|
| 에탄올 | vol % | 98.7 이상 |
| 수 분 | vol % | 0.30 이하 |

(D)

| 항 목 | Unit | |
|-----|-------|---------|
| 에탄올 | vol % | 99.5 이상 |
| 수 분 | vol % | 0.70 이하 |

4. 결과 및 고찰

수분이 2%이하 함유된 에탄올을 사용한 가소홀은 실험온도에서 에탄올의 농도와 상관없이 상분리 현상이 일어나지 않았고, Table 2에 의하면 미국, 브라질, 유럽, 일본의 연료 에탄올 규격에 의하면 미국을 제외한 브라질, 유럽, 일본의 에탄올 함량은 98.7%이상이며 수분함량은 네 나라 모두 1% 이하로 명시되어 있는 것으로 보아서, 실험결과(20, 21, 23)와 일치하며 98%이상의 에탄올을 가소홀 제조에 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

Table 3. The specifications of ethanol used referring to conc. of ethanol, water and MTBE, and octane no. on various country[(A)R.O.K. (B)Japan, (C)China]

(A)

| 항 목 | Unit | KS 규격 |
|--------|-------|---------|
| 옥탄가 | | 91~94 |
| 산소함량 | wt % | 0.5~2.3 |
| 물과 침전물 | vol % | 0.01 이하 |

(B)

| 항 목 | Unit | |
|------|-------|-------|
| 옥탄가 | | 89~96 |
| 에탄올 | vol % | 3 |
| MTBE | vol % | 7% 이하 |

(C)

| 항 목 | Unit | |
|------|-------|----------|
| 옥탄가 | | 90 이상 |
| 에탄올 | vol % | 8~12 |
| 수분함량 | vol % | 0.20% 이하 |

실험에서 언급된 무수에탄올 10%가 첨가된 가소홀과 관련해서는 중국의 가소홀 기준인인 8~12%와 부합하며, 국내 가솔린의 옥탄가 기준인인 94는 일본 및 중국의 가소홀 규격에 포

합되는 수치이다. E10의 경우 물과 침전물은 0.005%이하로 국내 가솔린 규격과 부합하지만, 실험온도에서 0~2%의 수분을 첨가한 경우에 E1~E70에서 상분리가 일어나지 않았다(21)는 실험결과에 비추어, 수분함량 0.2%이하인 중국의 가소홀 기준안은 추가로 수분이 첨가되는 것을 전제로 정한 기준으로 사료된다.

5. 결론

바이오에탄올 혼합에 대한 국내의 실험결과와 세계 각국의 바이오 에탄올 연료 기준 등을 참고로 하여 가소홀에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 95% 에탄올을 사용하고 상분리 억제제를 사용하지 않는 경우는, 95% 에탄올의 양과 가솔린 베이스의 함량을 각각 30vol%, 70vol%로 하면 -40℃에서도 상분리가 일어나지 않는다.
2. 100% 에탄올을 사용하고 상분리 억제제를 사용하지 않는 경우는 100%에탄올은 가솔린 베이스와 임의로 혼합되며 -40℃에서도 상분리가 일어나지 않는다. 따라서 상분리 억제제가 필요없다.
3. E1~E70의 가소홀에 실험온도에서 억제에 필요한 최소의 농도를 측정된 결과, 무수에탄올과 가솔린베이스에 수분 5%를 혼합하였을 때, E10의 경우는 IPA 4%, IBA 2.5%, IPA와 IBA의 동량 혼합(IPA+IBA)의 경우는 2.5%가 상분리 억제에 필요한 최소농도였고, E20의 경우는 IPA 5%, IBA 3.5%, IPA+IBA는 3%이다.
4. E10과 E20의 경우 옥탄가는 현재의 기준보다 상향 조정되어야 한다.

참고문헌

1. Paul Mathis, LES ÉNERGIES RENOUVELABLES ONT-ELLES UN AVENIR?, Le Pommier, p.8, 2004.
2. Jae-Geun Bae, Biomass & Gasification Technology, A-jin, p.3, 2008.
3. Jin-Hui Lee, Reduction Technology and

- the Strategy of the Greenhouse Gases, Dec. 9, 2010.
4. Choong-Sub Jung, The Study on the Actual Assessment to Introduce the Bio-ethanol Blended Fuel, Report to Ministry of Knowledge Economy, p.13-16, 26, 68, 170, 174, 198, 208, 2008.
 5. Fredric L. Pryor, *Contemporary Economic Policy*, 27(4), p.523-527, 2009.
 6. Roy F. Canavan, *Fire Technology*, 16(1), p.77-78, 1980.
 7. Zhaodong Nan, *Energy Fuels*, 18(4), p.1032-1037, 2004.
 8. A. Furzer, *AIChE Journal*, 30(5), pp.826-829, Sep., 1984.
 9. Iffa. E. D., Signal and Image Processing Applications(ICSIPA) 2009 IEEE International Conference on, p.63-67, 18-19. Nov., 2009.
 10. Marcio L. B. Da Silva, *Effects of Ethanol versus MTBE on Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene Natural Attenuation in Aquifer Columns*, Pedro J. J. Alvarez. *J. Environ. Eng.*, 128(862), 2002.
 11. Alvarez-Cohen. L., et al., *Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate*, *Environ. Sci. Technol.*, 35(2), p.312 - 317, 2001.
 12. Finneran, K. T., and Lovley, D. R., *Anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA)*, *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), p.1785 - 1790, 2001.
 13. Methyl tertiary butyl ether (MTBE): Advance notice of intent to initiate rulemaking under the toxic substance control act to eliminate or limit the use of MTBE as a fuel additive in gasoline.", *Federal Register*, 65(58), 16094, 2000.
 14. Powers, S. E., et al., *Will ethanol-blended gasoline affect groundwater quality? Using ethanol instead of MTBE as a gasoline oxygenate could be less harmful to the environment*. *Environ. Sci. Technol.*, 35(1), p.24A-30A, 2001.
 15. Ben Bonazza, International Conference on Biofuels Standards, Brussels, Feb. 27, 2007.
 16. Barry Cahill(PSA Peugeot Citroen), EUROPEAN BIOFUEL STANDARDS AND REGULATIONS, CONVENOR CEN TASK FORCE ETHANOL CONVENOR CEN TASK FORCE BIODIESEL, Feb. 27, 2007.
 17. Y. P. Rao, *International Conference on Biofuels Standards*, Brussels, Feb. 27, 2007.
 18. Panida Thepkhun, *International Conference on Biofuels Standards*, Brussels, Feb. 27, 2007.
 19. Chi-ong Lee, Analysis for the Monitoring , KISTI, pp.2-3, 2007.
 20. Jin-Hui Lee, *J.of Korean Oil Chemists' Soc.*, 24(1), 2007.
 21. Jin-Hui Lee, *J.of Korean Oil Chemists' Soc.*, 25(2), 2008.
 22. Joesten, *WORLD OF CHEMISTRY* 3rd, p.229~234, 2004.
 23. Jin-Hui Lee, Study on the Development of Bio-gasohol Fuel with Fermentative Ethanol and Engine Application Performance for Automobile; Study on the Bio-ethanol Fuel on Engine Performance and Exhaust Emission Characteristics, Report to Ministry of Commerce, Industry and Energy Research , p. 30, 2005.