

C-2

휘발유중 휘발성유기화합물(VOCs)분석

Analysis of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Gasoline

김수연 차준석 임철수 조강래

국립환경연구원 자동차공해연구소

I. 서론

오늘날 자동차 배출가스에 의한 도시대기 오염문제는 개발도상국 뿐만 아니라 선진국에서도 아직 완전히 해결하지 못한 문제이다. 오늘날의 자동차는 엔진을 개량하고 후처리장치에 의한 오염물질을 정화시킴으로써 기존의 자동차에 비하여 오염물질을 저감시키고는 있지만 급격히 늘어나는 자동차에 의한 대기오염문제가 해결되지 못하고 있기 때문에 자동차에 의한 오염물질을 줄이기 위한 여러가지 대책을 추진하고 있다. 그중의 하나가 연료의 대체 또는 개선이다. 자동차의 주 연료인 휘발유와 경유를 천연가스 또는 알콜로 대체하고자 하는 연구¹⁾²⁾와 휘발유 및 경유의 질을 개선하여 오염물질을 줄이고자 하는 연구³⁾⁴⁾⁵⁾가 활발히 추진되고 있다. 또한 휘발유중 방향족 탄화수소, 올레핀계 탄화수소와 포화 탄화수소의 함유량, 벤젠함유량 및 합산소연료(MTBE, ETBE, 알콜 등)의 함유량을 규제하고 있으며 휘발성 증발가스(Volatile Organic Compounds, VOCs)를 규제하므로써 이들 성분에 관한 측정분석 기술이 많이 개발되고 있다.⁶⁾

여기서는 휘발유의 조성분석을 위해 전문적으로 제작된 PIONA분석기에 의해 국내에서 시판되고 있는 휘발유의 조성을 분석하였기에 발표하고자 한다.

II. 실험방법

휘발유중의 VOCs를 분석하는 공인된 방법으로 ASTM(American Society for Testing & Material)에서는 몇가지를 제시하고 있다. 이번 분석에서는 ASTM D 5443-93으로 지정된 "다차원의 가스크로마토그래피법에 의한 석유중류제품 중의 탄화수소 형태별 분석방법"을 바탕으로 휘발유분석장비인 PIONA(장비규격 : HP 5890 Series II)를 이용하였다. OV-275 극성컬럼, OV-101 비극성컬럼, Tenax 트랩, Olefin 트랩, Molsieve 13X컬럼, Pt컬럼 및 여러개의 밸브를 사용하여 석유중류제품의 성분을 파라핀, 나프텐, 올레핀 및 방향족탄화수소로 분리한 후, 각 탄화수소에 대하여 반응인자 및 밀도인자를 적용하여 각각의 함량을 부피%로 결정하는 방법으로서 휘발유중의 파라핀, 나프텐, 올레핀 및 방향족탄화수소의 함량을 결정할 수 있다.⁶⁾ 분석과정 및 분석조건을 그림 1 및 표1, 2에 나타내었다.

이 방법은 다른 시험방법에 비하여 재현성 오차 범위가 작은 잇점이 있으나, 현재 우리나라의 모든 정유회사에서는 휘발유중의 산소함량 규제치인 0.5무게%이상을 만족시키기 위해 휘발유에 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)를 첨가하고 있어, MTBE가 탄화수소와 함께 유출되어 간섭을 일으키므로 오차를 유발시키는 문제를 안고있다. 따라서 ASTM D5443시험방법과 거의 유사하나 이들 컬럼에 Molsieve 5A 컬럼을 추가로 사용하여 휘발유를 분석할 경우 MTBE를 따로 분리할 수 있다. 휘발유 분석장비로 PIONA 이외에 Single-Capillary Column Method를 이용하기도 하지만 같은 탄소수의 여러 피크들이 겹쳐나오기도 하여 그룹별로 정량할수 없는 단점이 있다.

휘발유의 성분들을 분석하는 공인된 다른 시험방법으로 Ultraviolet Light Source를 이용하는 Fluorescent Indicator Adsorption Method(ASTM D 1319)가 있으나 시료중 끓는점이 315℃이상인 성분에 대해서는 적용할 수 없는 한계가 있다. 또한 나프텐과 이소파라핀화합물을 따로 분리할 수 없고, 각 탄화수소류를 탄소수별로 분리할 수 없으며, 시료분석자에 의해 발생가능한 오차의 범위가 가스크로마토그래피방법보다 큰 단점이 있기 때문에 휘발유의 성분을 개개별로 분석할 경우에는 적합하지 않은 방법이다.⁷⁾

휘발유성분중 벤젠, 톨루엔, C8, C9 및 그 이상의 방향족화합물을 분석대상으로 하는 ASTM D 4420방법은 시료중 부피%로 벤젠이 0.1-5%, 톨루엔이 1-20%, C8이 3-25%, C9 및 그이상의 방향족화합물이

5-30%, 총 방향족화합물로서 10-80%인 경우에 적용할 수 있는 극성 및 비극성 2개의 컬럼을 이용하는 가스크로마토그래피방법이다.⁶⁾

그림 1 휘발유조성 분석과정

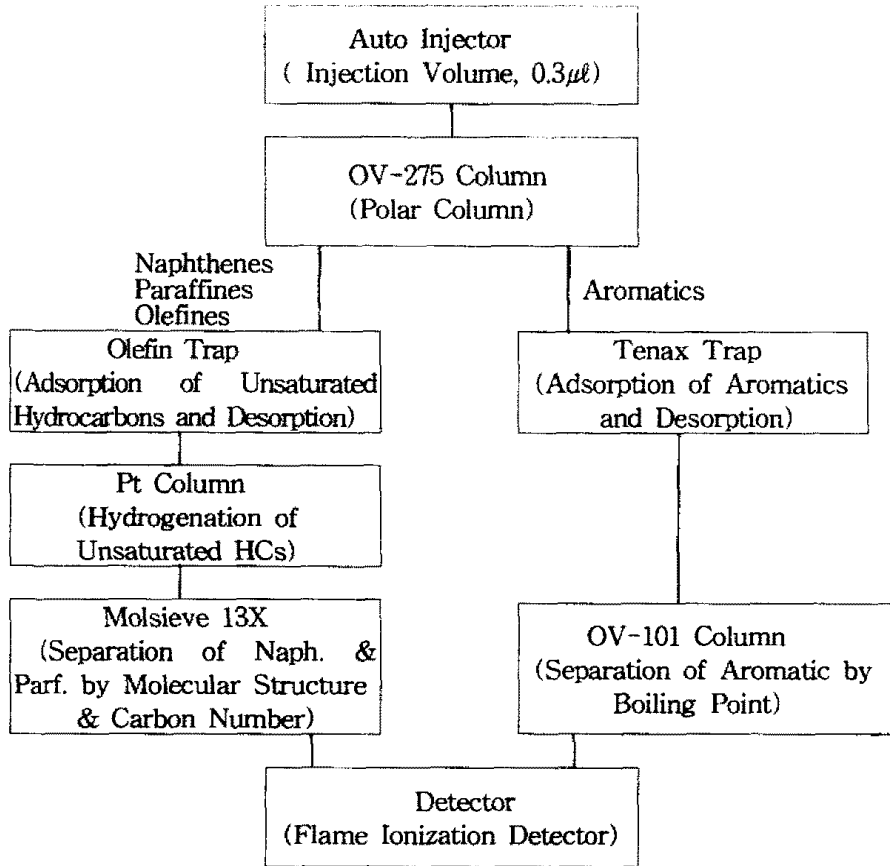


표 1 컬럼온도조건

Device	Initial Temperature (°C)	Final Temperature (°C)	Rate(minute)
Polar column	130	130	isothermal
Non-polar column	130	130	isothermal
Platinum column	220	220	isothermal
Injector	120	120	isothermal
Detector	150	150	isothermal
Molecular sieve 13X	100	430, minimum	30 ± 5, logarithmic
Tenax column	60	280	1, maximum

표 2 운반기체 유속 및 커트타임 (Cut Times)

Description	Initial Setting, minutes	Acceptable Range, minutes
Helium flow through injection port	23 ml/min	16 to 23 ml/min
Helium polar column bypass flow	same flow rate as injection port flow rate	same flow rate as injection port flow rate
Hydrogen flow to platinum column	15 ml/min	10 to 15 ml/min
Hydrogen flow through non-polar column	14 ml/min	12 to 17 ml/min
A time	3.6	2.7 to 4.6
B time	4.6	2.7 to 4.6
C time	4.3	2.7 to 4.6

III. 결과

전국 4개 정유사의 정유공장에서 정유사별로 휘발유를 채취하여(시료채취기간 : '95. 7. 24 - 8. 3) 휘발유 성분 분석장비인 PIONA를 이용하여 위의 조건에서 분석하였다. 4개 정유사시료에 대하여 PNA분석모드를 이용하여 분석한 결과를 표3에 나타내었다. C정유사시료에 대하여는 PONA분석모드를 이용하여 올레핀 함유량을 측정하여 그 결과를 표4에 나타내었으며 나머지 정유사시료에 대하여는 추후 분석하여 결과를 발표하고자 한다. PNA분석모드를 이용하여 분석한 표준물질 및 휘발유시료의 대표적인 크로마토그램을 그림 2, 3에 나타내었다.

표 3 휘발유성분 분석결과 (단위 : Vol %)

구분	Naphthene	Paraffine	Aromatic	POLY-N	BP>200	MTBE(O ₂ wt%)
A정유	1.66	37.26	47.60	0.00	1.05	12.43(2.23)
B정유	5.01	45.65	41.91	0.00	0.23	7.20(1.29)
C정유	2.43	41.91	52.43	0.00	0.18	3.04(0.55)
D정유	5.84	47.07	41.77	0.00	0.27	5.05(0.90)

'95년 현재 대기환경보전법의 자동차연료 제조기준에 따르면 휘발유의 방향족화합물함량은 55%(부피%) 이하, 벤젠함량은 6%(부피%)이하, 산소함량은 0.5%(무게%)이상으로 규정하고 있으며 '96년 1월부터는 벤젠함량을 5%이하로 규정하고 있어⁸⁾ 연료의 제조기준은 더욱 강화될 예정이다. 미국의 휘발유 제조기준을 보면 캘리포니아주를 제외한 미국 전체적으로는 방향족화합물함량을 30%이하로, 캘리포니아주는 방향족화합물함량을 20%이하로 규제하고 있다. 분석결과 각 정유회사의 제품은 대기환경보전법의 자동차연료 제조기준에는 적합하였으나 미국 및 캘리포니아주의 제조기준에는 미치지 못하는 것으로 나타났다.

표 4 그룹별 각성분 조성 (단위 : 부피%)

구분	파라핀류		올레핀류		나프텐류		방향족류	
	종류	부피%	종류	부피%	종류	부피%	종류	부피%
C3	propane	0.19						
C4	butane	6.00						
C5	pentane	9.42						
C6	hexane	11.55	hexene	0.12	cyclopentane	0.47	benzene	5.07
C7	heptane	11.33	methylhexene	0.72	cyclohexane	1.15	toluene	26.72
C8	octane	1.99	unknown	0.13	methylcyclohexane	0.77	ethylbenzene, o-xylene	15.15
C9	nonane	0.06			dimethylcyclohexane	0.08	propylbenzene, trimethylbenzene, etc	2.16
C10	decane	-			trimethylcyclohexane	-	tetramethylbenzene, etc	3.68
C11	undecane	-			decaline	-	pentamethylbenzene etc	0.20
C12	dodecane	-						
계		40.54		0.97		2.47		52.98

<참고 문헌>

1. Frank Brack, (1991), An Overview of the Technical Implications of Methanol and Ethanol as Highway Moter Fuels.
2. Unich A., R. M. Bata and D. W. Lyons, (1993), Natural Gas ; A Promising Fuel for I. C. Engines.
3. William J. Koehl, et. al., (1991), Effects of Gasoline Composition and Properties on Vehicle Emissions.
4. Albert M. Hochhauser, et. al., (1991), The effect of Aromatic, MTBE, Olefins and T₉₀ on Mass

Exhaust Emissions from Current and Older Vehicles.

5. Renner T. A., et. al., (1993), Effect of Olefin Carbon Number on Reactivity of Automotive Hydrocarbon Emissions.
6. Race Street/Philadelphia, PA 19103, (1993), Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels.
7. AC PIONA Manual, (1993).
8. 환경처, (1993), 대기환경보전법.

그림 2 표준물질의 크로마토그램

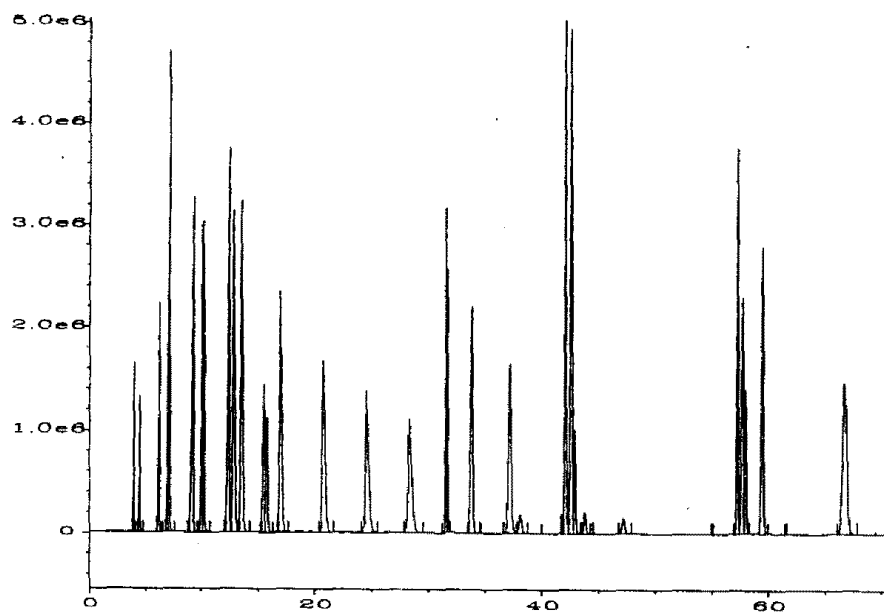


그림 3 휘발유의 대표적인 크로마토그램

