

無鉛 揮發油實態와 展望

鄭 秀 玉

〈動力資源部 生産流通課·化工技佐〉

1. 揮發油의 종류

석 유제품은 종류에 따라 품질이 각각 다르기 때문에 그 용도에 따라 제품의 본질적 성질과 성상, 특성을 고려하여 사용자는 원하는 품질의 제품을 가장 적합하게 선택하여야 한다.

현재 우리나라에서 자동차용으로 판매되고 있는 휘발油는 고급휘발유와 보통휘발유가 있으며, 용도에 따라 자동차용 휘발유(Automotive gasoline), 항공휘발유(Aviation gasoline), 공업용 휘발유(Industrial gasoline) 등으로 나누어진다.

휘발유의 물리적 성질은 일반적으로 常溫 常壓에서 증발하기 쉽고, 인화성이 높으며, 공기와 적당한 비율로 혼합하면 폭발(폭발한계 1.1~7.6정도)하는 성질을 갖고 있으며, 성분적으로 액체인 C₄~C₁₂ 정도까지의 탄화수소 혼합물이며, 한 종류에 포함되어 있는 탄화수소 수는 수백 종류나 된다.

또한 휘발유는 沸點범위가 30~200°C 정도의 휘발성있는 액체상태의 석유유분이며, 용도에 따라 요구되는 성상이 다르고, 연료로서 대부분 내연기관용인 자동차, 항공기의 엔진에 사용되기 때문에 엔진의 효율향상을 위한 개발과 개선에 따라 그 사용실태도 변화하고 있다.

2. 휘발유의 품질

휘발유는 내연기관용 연료 이외에, 유지추출용, 드라이클리닝, 고무공업용, 염료용, 세척용 등으로 다양하게 사용되고 있으며, 자동차용 휘발유의 품질이 갖추어야 할 보편적인 성질은 안티녹크성(Antiknock quality), 휘발성의 양호, Vapor

lock의 정도, 출력과 가속성, 연료 소비량의 적음, 연소하기 어려운 유분이 없고, 저장시 안전성과 부식성이 없어야 하며, 공업용으로는 沸點 범위가 좁고 단순한 조성, 부식성, 화학적인 안정성과 열에 강하며, 무색투명하고 냄새가 없고, 적당한 용해력을 지녀야 한다.

이에 따라 자동차용 휘발유에 대한 실수요자의 요구는 엔진의 구조, 성능의 개선과 더불어 변천하고 있지만 유허분, 검댕, 부식성 등 엔진에 나쁜 영향을 미치는 요소의 제거는 중요한 과제이며, 휘발유의 품질 향상을 위하여 첨가하는 첨가제인 안티녹크제(TEL, TML), 산화방지제, 금속불활성제, 퇴적물 개질제, 청정제, 부식방지제, 동결방지제 등에 대한 Additive도 그 종류의 다양성으로 비추어 볼 때, 이의 연구개발도 중요한 일이다.

3. 加鉛휘발유와 無鉛휘발유

加鉛휘발유는 휘발유에 첨가제인 4에틸납(TEL) 및 4메틸납(TML), 즉 유기납 안티녹킹제를 넣어 옥탄율을 증진시킨 휘발유를 말하며, 이는 가솔린 엔진에서의 기화된 가솔린 증기와 공기와의 혼합기체를 실린더 내에서 압축시켜, 전기스파크로 점화함으로써 그 연소폭발로 동력을 얻는데 있어서의 실린더내의 압축과정이 끝나기 전에 이상연소인 조기점화가 일어나는 현상인 Knocking을 방지하기 위하여 첨가하는 안티녹크성 녹킹제이다.

無鉛휘발유(Unlead gasoline)란 납(pb) 성분을 거의 함유하지 않은 휘발유를 말하며, 이에 대한 사용이 대두되는 이유는 배기가스와 더불어 방

출되는 납화합물이 人体에 나쁜 영향을 미치지 않나 하는 의구심과 납이 배기가스 정화기에 미치는 악영향을 생각하여 거론되고 있으나, 세계적으로 휘발유 사용국가는 130여개국에 달하여, 그중 無鉛휘발유 사용국가는 美国을 비롯 日本, 멕시코, 괌, 버진군도, 하와이 등이며, 전량 無鉛휘발유만을 사용하는 국가는 없는 실정이다. 일반적으로 납(lead)을 다량 체내에 흡수하는 경우에는 납중독 현상을 일으켜 빈혈, 복통, 말초신경염 등 人体에 유해하기 때문에 무연휘발유 사용에 대한 검토가 있으나, 옥탄율 향상제로 납화합물 대신 방향족분, 또는 올레핀분의 첨가로도 공해물질의 발생문제는 여전히 남게 되며, 또한 다환방향족(PNA) 물질은 모든 유기화합물의 연소시 형성되고, 자동차 배기가스 중 약 30여종의 PNA가 포함되어 있어 대기 중의 PNA 화합물의 오염원으로 수송수단에서 차지하는 비중은 아주 미미한 실정이다.

美国의 경우, PNA 방출량은 수송수단에서 방출하는 배기가스 방출량의 약 1.5% 정도로 알려져 있다.

아울러, 휘발유중의 다환방향족 함량은 배기가스의 PNA 함량에 큰 영향을 미치지 않는다고 볼 수 있으며, 그 이유는 엔진연소의 경우, 불완전 연소시 가스중에 PNA 함량이 많이 포함되기 때문에 자동차엔진의 개선, 개량을 통한 성능 향상도 중요한 과제라 할 수 있겠다.

휘발유의 국내 사용량은 휘발유용 자동차의 LPG화 추세에 따라 매년 감소 추세에 있고, 국내 精油社別 휘발유의 옥탄율 향상제인 TEL 함량도 K.S 기준 이하로 생산·판매되고 있으며, 환경보전법 제31조 및 동법시행령 제23조와 K.S규격에서도 휘발유 1ℓ 당 0.3ml 이하로 TEL 함량을 규제(表-1) 참조)하고 있다.

(表-1) 국내연도별 휘발유 소비추이

(단위: 천Bbl)

| 연 도 | 석유제품총수요 | 휘발유수요 | 비율(%) |
|--------|---------|-------|-------|
| 79 | 185,377 | 8,633 | 4.6 |
| 80 | 183,498 | 7,019 | 3.8 |
| 81 | 182,252 | 6,001 | 3.3 |
| 82 | 181,168 | 4,665 | 2.6 |
| 83(계획) | 192,619 | 4,665 | 2.4 |

(자료) 동력자원부

(表-2) 정유사별 TEL 함량

| 구분(옥탄가) | K.S 기준 | 油 公 | 湖 油 | 京仁 |
|---------|------------|-----------|-----------|------|
| 고급 (95) | 0.3ml/ℓ 이하 | 0.26~0.28 | 0.21~0.26 | 0.29 |
| 보통 (86) | " | 0.27~0.28 | 0.23~0.26 | 0.3 |

(자료) 동력자원부

(表-3) TEL 함량의 기준치 (환경보전법상 적용 변천)

| 연 도 | 기 준 치 |
|----------------|------------|
| 78. 12. 31일까지 | 0.8ml/ℓ 이하 |
| 79. 1. 1일부터 | 0.5ml/ℓ 이하 |
| 80. 1. 1일부터 현재 | 0.3ml/ℓ 이하 |

(자료) 환경청

4. 各國의 휘발유 無鉛化 실태

(1) 美国

1977년 10월부터 휘발유중의 납함유량을 0.5g/gal(0.126ml/ℓ)로 제한하기로 하였으며, 현재 無鉛화를 위한 휘발유 첨가제로서 환경보호청(EPA)의 승인을 받은 것은 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)와 알콜류가 있으며, 휘발유의 無鉛化 계획은 83년도 58% 정도이나, 무연화휘발유 자동차 생산량이 감소되고, 반대로 加鉛휘발유 자동차의 증가 추세에 따라 오히려 無鉛化 휘발유자동차가 여분으로 남는 실정에 있다. 그 이유는 소량의 加鉛가솔린 연료로서 더 높은 효율을 낼 수 있기 때문이다.

(2) 日本

1974년 7월부터 납함량을 3g/gal에서 1.1g/gal(0.27ml/ℓ) 이하로 제한하고, 전면적인 무연화 실시를 위하여 無鉛化 추진협의회를 설치하여 현재 자동차를 무연화차, 가연화차, 고속가연화차, 혼합사용차 등으로 구분하여 등급별 주의표시로 식별하고 있으며, 日本 에너지庁은 83년 9월 1일부터 無鉛휘발유를 보급토록 지시하고, 아울러 加鉛 휘발유 판매도 허용하고 있다.

이는 無鉛휘발유를 사용할 경우 배기Line에 축

매 Converter부착이 필수적이며, NOx와 CO의 공해방지를 위한 것으로 판단된다.

(3) 西独

1976년 1월부터 0.4g/l 에서 0.15g/l 로 제한하여, 납함량은 전체 55~60% 정도 감소시켰으나, 無鉛휘발유의 사용은 하지 않고 있는 실정이다.

(表-4) 主要国家的 鉛함량 규제치 (1983 기준)

| 국명 | 휘발유등급 | 옥탄번호 | 鉛함량 g/l | (ml/l) |
|-----|-----------|------|---------|----------|
| 美国 | 고급 | 98 | 0.93 | (0.88) |
| | | 95 | 0.15 | (0.142) |
| | 보통 | 94 | 0.56 | (0.53) |
| | | 91 | 0.53 | (0.50) |
| | 無鉛 | 97 | 0.03 | (0.028) |
| | | 89 | 0.01 | (0.0094) |
| 日本 | 고급 | 98 | 0.17 | (0.16) |
| | | 97 | | |
| | 無鉛 | 91 | 0.004 | (0.0037) |
| | | 89 | | |
| 西独 | 고급 | 99 | 0.15 | (0.142) |
| | | 98 | | |
| | 보통 | 94 | 0.15 | (0.142) |
| | | 91 | | |
| 프랑스 | 고급 | 99 | 0.40 | (0.378) |
| | | 97 | | |
| | 보통 | 91 | 0.40 | (0.378) |
| | | 89 | | |
| 台湾 | 고급 | 95 | 0.41 | (0.387) |
| | 보통 | 82 | 0.32 | (0.302) |
| 泰国 | 고급 | 95 | 0.84 | (0.794) |
| | 보통 | 83 | 0.84 | (0.794) |
| 英国 | Four star | 97 | 0.40 | (0.378) |
| | Three " | 94 | 0.40 | (") |
| | Two " | 90 | 0.40 | (") |
| 멕시코 | 보통 | 82 | 0.95 | (0.898) |
| | 無鉛 | 91 | 0.13 | 0.0122 |

(자료) World-wide survey of motor gasoline quality. (83. 5)

5. 無鉛휘발유 사용에 따른 문제

휘발유의 옥탄번호 향상을 위하여 납성분첨가를 제외한 증진방법은 여러 가지의 경우가 있을 수 있으나, 경제적인 측면과 환경적인 문제점을 고려하여

볼 때, 첫째, 정제시설에 Reformer설치로 Reformate성분을 높이는 경우 BTX(Benzene, Toluene, Xylene) 등의 방향족 화합물을 無鉛 휘발유 제조원료로 사용하는 방법이 있으나, 이 경우 Reformer의 추가설치가 불가피하게 되어 막대한 비용이 소요되며, TEL사용시와 비교하여 TEL 사용시 배럴당 0.30달러로 추정할 때, Reformer 시설 설치 단위당 비용(설치방법에 따라 차이가 있음), 배럴당약 3.91달러로 추정할 때, 82년 휘발유 소비실적과 비교하면 4,665배럴×3.61달러=16,840천달러 정도의 추가비용이 들게 되어 실수요자에 대한 요금부담을 가중시키게 될 것으로 판단된다.

둘째, 향상제를 사용하는 경우, 향상제는 MMT(Methyl Cyclopenta dienyl manganese Tri-Carbonyl), MTBE(Methyl Tetriary Butyl Ether), TBAC(Tetriary Butyl Alcohol) 등이 있으나, MMT첨가의 경우 無鉛화 휘발유 첨가제로 최적이라고 판단하였으나, 美国 환경보호청(EPA)은 배기가스 정화기에 누적되어, 효율을 저하시키기 때문에 결과적으로 CO와 NOx의 방출량을 증가시키므로 또 다른 공해물질 배출을 초래하여 1979년 10월부터 이의 사용을 금지시켰다.

MTBE의 경우 옥탄가를 높이며 배기가스에도 별다른 영향을 주지 않아 현재로서는 유망시되는 첨가제이나, 가격면에서 배럴당 29.4달러(70¢/gal)로 막대한 자금이 소요되어 사용자의 부담을 더하게 되고,

TBA의 경우 Arco社의 실험결과에 의하면, 이를 사용할 경우 배기가스중의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)양은 다소 감소하였으나, 기타 일산화질소(NO)는 여전히 방출되고 있어, 無鉛 휘발유 제조를 위한 옥탄번호 향상제의 개발연구는 계속 되어야 할 것이며, 또한 공해적인 측면에서도 방향족탄화수소 사용시 수반될 수 있는 Aromatic Aldehyde의 형성으로 인한 스모그현상 및 눈(시력)에 자극성 및 polynuclear Aromatic과 같은 발암물질, 배기가스중에서의 phenol(석탄산)의 발암촉진등의 문제점을 제거, 보완할 수 있는 방향에서 연구 개발이 필요하다고 하였다.

6. 揮發油수요와의 상관관계

美国 및 日本의 석유류 총수요중 휘발유가 차지

하는 비율은 15~35%인데 비하여 아래 表에서 보는 바와 같이, 우리나라는 3~4%의 수준인 바, 無鉛휘발유 제조를 위한 시설의 개체등을 할 때에는 전술한 바와 같이 단위당 시설투자비가 막대하게 소요되고, 영업용 자동차의 LPG化에 따라 상대적으로 휘발유 수요가 감소될 것을 감안한다면 無鉛휘발유 제조는 어려움에 봉착하게 되고, 加鉛휘발유의, 납성분이 Valve heat에 컷손을 주는 역할을 하는 바, 無鉛휘발유 사용에 있어 컷손이 없어 엔진의 대기 흡입장치(Valve heat)가 파손되므로 특수합금 재질의 장치 개선이 필요하고 자동차 가격의 상승 요인이 될 것이다.

7. 맺는 말

無鉛휘발유 생산, 사용에 있어서는 상술한 바와 같이, 시설의 설치 또는 첨가제의 개발과 관련한 제반문제 사항에 대한 검토가 요구되며, 無鉛휘발유 생산에 필요한 시설의 추가투자에 따른 원가 상승문제, 無鉛휘발유 사용의 경우 자동차에 부착할 Valve heat의 국산 불가능으로 인한 수입의존과 자동차가격 상승요인, 납화합물 이외의 타첨가물질에 따른 또 다른 공해문제 발생 및 해결책, 공기중의 납과 혈액중에 납함량과의 상관관계에 대한 구체적인 통계자료와 인체에 미치는 영향등의 학술적 근거, 또는 세계적으로 無鉛휘발유 사용국가는

〈表-5〉揮發油수요추이

(단위: 천B/D)

| 구분 | 국별 | 美 国 | 日 本 | 西 独 | 프랑스 | 韓 国 |
|------|-------|--------|----------------|-------|-------|-------|
| | | '80년 | 총 수요 17,056 | 3,696 | 2,427 | 1,993 |
| | 휘발유 | 5,861 | 530 | 501 | 369 | 19 |
| | 비율(%) | 34.4 | 14.3 | 20.6 | 18.5 | 3.8 |
| '81년 | 총 수요 | 16,001 | 3,429 | 2,187 | 1,738 | 499 |
| | 휘발유 | 5,868 | 541 | 472 | 362 | 16 |
| | 비율(%) | 36.7 | 15.8 | 21.6 | 20.8 | 3.3 |

〈자료〉 석유개발공사

6개국 정도이며, 그나마도 소량 사용하는 국가는 현재 없는 상황에서의 대책, 대다수의 국가가 우리나라의 환경보전법상 납함량 규제치보다 높은 수준임을 감안하고, 영업용 차량의 LPG化추세로 휘발유 사용이 감소되는데 따른 대응방안등을 고려하여 오랜 기간을 두고 면밀한 검토가 있어야 하겠으며, 국내 실정으로서선 선진국의 방안을 예의 주시하면서 필요시기 및 無鉛가솔린화 방법등에 대한 관계 기관 및 정유업체, 연구소 등과 면밀히 분석·검토되어야하고, 연구·개발할 과제이다. *

〈자료〉 ● 동력자원부 ● World-wide Survey of motor gasoline quality (83.5)
● 석유개발공사 ● Benzopyrene에 대한 Caltex 회신
● 환경청

職務에는 본분을,

生活에는 분수를