

## 가소홀의 問題點과 그 對策

The Problem and it's Countermeasure of the Gasohol

류 정 인 \*  
Jeong In Ryu

### I. 序 言

1879年 George B. Selden 이 液體炭化水素를 陸上用 自動車機關에 使用한 이래 自動車工業의 發達에 힘입어 계속적인 石油系 에너지의 消費가 급증하였다.

1970年 美國의 Nixon 大統領의 大氣汚染追防運動展開과 더불어 1973年 第1次 oil shock로 oil의 武器化를 초래하면서 종래 1배럴당 약 2\$의 原油價가 12~13\$로 경증 뛰었고, 1979年 第2次 oil shock로 더욱 原油價를 引上하도록 부채질하여 1배럴당 34\$로 去來되기도 하였다. 이런 價格의 急上昇이 國際舞臺의 力學關係로, 原油價가 下落하면서 작년 1월까지 배럴당 26~29\$였던 국제원유가는 6.7월에는 8\$線까지 폭락했다. 產油國과 消費國이 다같이 滿足할 수 있는 適正線에서 原油價가 安定돼 장기간 지속되는 것이 바람직스럽지만 OPEC 會員國과 非 OPEC 產油國들과 벌이고 있는 石油戰爭은 갈수록 치열해져 最近 國際原油市場에서 世界主要油種들은 대부분 배럴당 16\$線을 약간 웃도는 선에서 去來됐고, 올해는 商品去來所에서 17~20\$線을 넘기 어렵다는게 專門家들의 見解이다.

그러나 언제 世界石油市場을 不安에 빠뜨려질지 時限爆彈과 같은 불안한 實情이다.

그러므로 世界各國에서는 原油의 消費節約과 代替燃料의 開發에 拍車를 가하는 등 油類波動에 휘말리지 않으려고 努力하고 있다.

그러한 努力의 一環으로 既存機關을 크게 改造 및 修正하지 않는 範圍에서 메타놀 등의 알콜류에 대한 研究가 活潑히 進行되고 있다.

그 예로서 가솔린에 10~20%의 알콜을 混合하면 안티노크성이 增加되고 機關의 運轉이 圓滑하다는 것이 오래전부터 알려져 있었다. 자동차의 排出가스問題가 제기되면서 이와 같은 種類의 混合燃料를 排氣對策에 利用하는 것이 檢討되었다. 더우기 가솔린이나 경유에 알콜 등의 含酸素化合物, 其他 添加劑를 混合하여 燃焼를 改善하고 排出ガ스를 低減하는 可能性에 대한 研究가 많이 進行되었다. 지금까지의 研究에서는 알콜, 에테르 등 含酸素化合物의 一部가 적당하게 利用됨에 따라 순수가솔린만을 사용하는 것 보다도 排出ガ스의 점에서 有利하다고 알려졌다. 또 最近에는 石油資源을 節約하는 補助燃料로서 또 장래의 代替燃料로서 그 評價의 觀點이 바뀌고 있다.

### II. 가소홀의 造成

가솔린에 메타놀을 混合한 가소홀의 경우, 成分間 相互溶解가 不充分하기 때문에 相分離

\* 正會員, 忠南大學校 工科大學

Solubility	parameter at -18°C
○ 0.05	▽ 1
● 0.1	▼ 2
△ 0.2	□ 5
▲ 0.5	□ 10

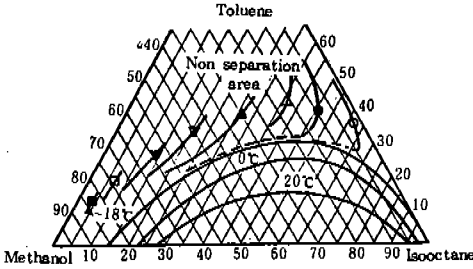


Fig. 1 Solubility diagram and water tolerance of iso-octane-methanol-toluene

問題가 일어난다. 물이 없는 條件(40°C)에서 메타놀은 cyclohexane 이나 芳香族炭化水素와는 完全히 混合되어도 직쇄 Alkane 族에는 部分的 이지만 溶解되지 않는다. 더우기 微量의 물이 存在하면 相互溶解度가 크게 減少한다.

Fig. 1은 메타놀·이소옥탄·톨루엔의 相分離 狀態圖를 나타내며, 各 溫度에서 曲線보다 위는 均一相, 밑은 2相領域을 나타내며 또 上部의 斷片的인 曲線은 -18°C에서 水許容도가 一定한 組成을 나타내며, 曲線의 右下側에서 相分離가 일어난 것을 나타낸다. 톨루엔이 存在하지 않을 때 20°C에서 메타놀은 7~32wt%의 범위에서 이소옥탄과 混合되지 않는다.

보다 低溫에서는 이 2相領域은 더욱 넓어진다. 그러나 톨루엔을 加하면 相互溶解性은 크게 改善되어 -18°C 以上에서는 30% 添加함에 따라 3成分은 全組成範圍에서 完全히 混合된다. 이와 같이 서로 混合하는 均質混合燃料를 얻으려면 適切한 相分離防止劑의 開發이 必要하다.

實際問題로서는 물이 存在하지 않는 條件은 어렵고, 어느 정도의 물 混入을 고려하여야 한다. 微量의 물에 의해서도 메타놀·가솔린系의 相分離狀態는 促進되어 下層에 메타놀을 主成分으로 하는 相이 析出된다. 그렇게 되면 燃料로서의 妥當性이 缺如된다.

이와 같은 問題點을 補完하기 위하여 물 添加의 한도를 水許容도로 나타낸다. 水許容도는 메타놀·가솔린 混合燃料 100g에 相分離를 일으키지 않고 溶解하는 물의 最大量을 g으로 나타내는 값이다.

물과 가솔린과는 원래 相互 混合하지 않는다. 메타놀은 그 性質이 가솔린보다도 물에 가깝고 물과는 完全히 混合하지만 가솔린과는 尙부적으로 混合한다. 相互溶解度를 定하는 要因으로서는 여러가지 因子가 있으나 비교적 廣範圍한 適用法으로는 溶解度 parameter가 있다.

Table 1에서 溶解度 parameter의 값이 서로 가까울수록 서로 잘 溶解한다.

서로 混合되지 않는 2成分에 대해서 溶解度 parameter가 兩者의 中間值를 갖는 物質을

Table 1. Solubility parameter

Compounds	Solubility parameter	Compounds	Solubility parameter	Compounds	Solubility parameter
Water	23.4	Butanol (iso)	10.5	Octane	7.54
Methanol	14.6	Acetone	9.9	Heptane	7.45
Ethanol	13.0	Methylethylketone	9.3	Hexane	7.30
Propanol	12.0	Benzene	9.2	Pentane	7.05
2 Propanol	11.5	Toluene	8.9	Iso-octane	6.86
Butanol	11.3	Xylene	8.8	Butane	6.7
Butanol (sec)	10.8	Dimethylether	8.8	Propane	6.0
Butanol (tert)	10.6	Diethylether	7.4		

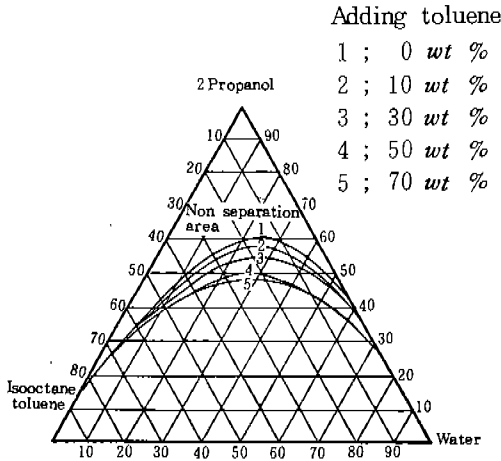


Fig.2 Effect of solubility diagram of isooctane-water-2-propanol adding toluene

相分離防止劑로 使用한다.

Fig. 2는 이소옥탄·물의 相互溶解性에 2-propanol의 效果를 나타낸다. 2-propanol 60% 이상에서는 均一相이 얻어지고 이 均一相 範圍는 톨루엔의 添加로 더욱 넓어진다.

Fig. 3에 水 메타놀과 헥산의 相互溶解性에 미치는 여러가지 에테르의 添加效果를 나타낸다. Methyl-tert-butyleter가 가장 有效하다.

이상의 觀點에서 가솔린·메타놀系에 Isopropanol과 Tetrahydrofuran을 相分離防止劑로 使用하여  $-20^{\circ}\text{C}$ 의 低溫, 760mm Hg의 大氣壓에서 水 1g을 添加한 相分離境界曲線을 나타낸다. Fig. 4가 내포하는 狀態度의 混合比率는 狀態度에서 A점은 Gasoline 70%에 Isopropanol 20%, Methanol 10%를 나타내며 B점은 Gasoline 25%, Isopropanol 35%, Methanol 40%를 나타낸다. 이 그림은 相分離가 일어나지 않는 領域은 燃料의 經濟性, 機關의 性能 등 特殊한 目的에 따라 가솔린·메타놀에 相分離防止劑의 種類 및 比率를 選擇할 수 있도록 나타낸 것이다.

가솔린이 相分離가 일어난 경우, 알콜混入率이 10~20 vol%에서는 吸水해서 분리한 上層, 下層의 各比는 相分離境界線으로부터 混入알

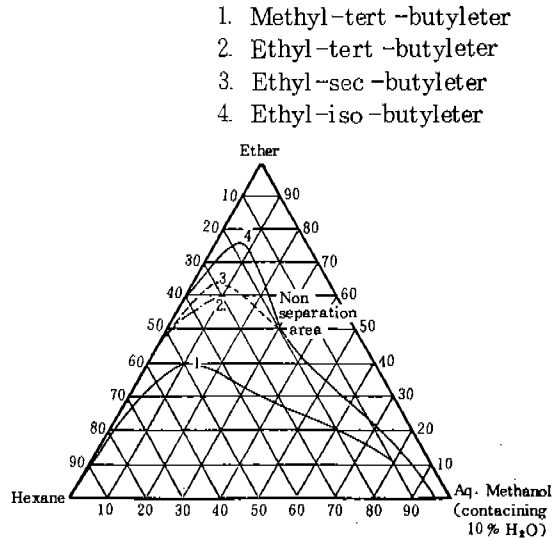


Fig.3 Effect of solubility diagram of Ag. methanol-hexane-ether adding various eters

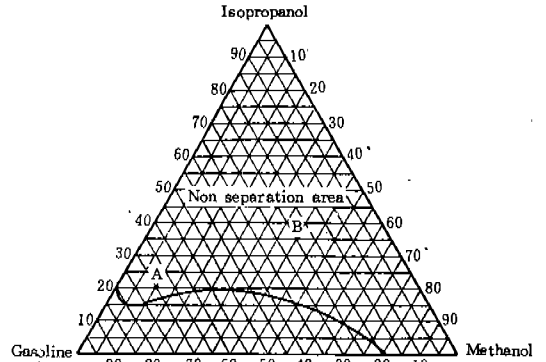


Fig.4 Solubility diagram of gasoline-methanol-isopropanol (including water 1g, at  $-20^{\circ}\text{C}$ )

콜량과 吸水量의 總合이 下層에 存在한다. 30 vol% 이상의 알콜을 混入한 가스홀이 吸水分離되던 上層, 下層의 分離比가  $0^{\circ}\text{C}$  液溫에서 42:58로 下層比率이 크게 된다. 이것을 核磁氣共鳴法으로 分析한 결과 上層部는 가솔린 80 wt%, 메타놀 20 wt%, 下層部는 가솔린 53 wt%, 메타놀 44 wt%의 組成으로 나타나며, 下層部에는 가솔린중 芳香族成分이 溶入되어 있다. 메타놀 50 vol% 가스홀의 吸水分離時 下層部가 98%로 되며 더욱 吸水가 계속되면

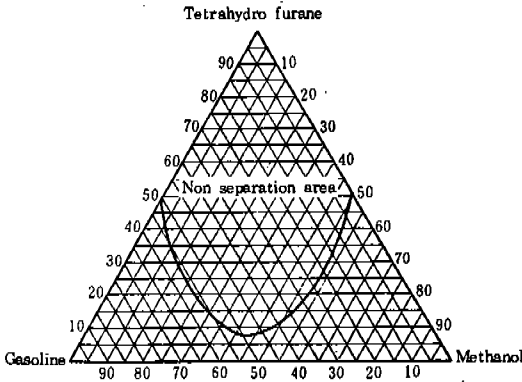


Fig. 5 Solubility diagram of gasoline-methanol-tetrahydrofuran (including water 1 gr. at  $-20^{\circ}\text{C}$ )

分離狀態가 變化하여 下層部는 물·메타놀만으로 完全히 分離된다.

### III. 性能比較

가소홀과 純粹 가솔린의 연료를 同一 機關으로 燃燒速度, 機關特性을 比較하면 Fig. 6과 같다. 여기서 가소홀은 純메타놀을 市販가솔린에 30vol %混入하고 있다. 機關의 種類, 燃料供給法, 試驗條件 등에 따라 結果가 一致하지 않으나 一般의인 傾向은 알콜混入率을 增加시키에 따라 軸出力 L 또는 制動平均有效壓力는 增加한다. 燃料消費率 be는 單位重量當 發熱量이 낮은 알콜類를 混入하는 量에 의해 增大된다. 또 最大出力點火時期(MBT)를 늦추는 것이 可能하므로 燃燒速度가 큰 알콜類를 混入하면 制動熱效率  $\eta$ 은 改善된다. 더우기 알콜混入率이 큰만큼 稀薄混合氣側의 可燃範圍가 확대된다.

排出色의 側面에서는  $\text{NO}_x$ , HC는 공기과 잉을  $\lambda$ 의 全域에 걸쳐서 減少하지만 메타놀의 混入에 의한  $\text{NO}_x$ 의 低減은  $\lambda > 1$ 의 領域에서 效果가 크다. HC는  $\lambda < 1$ 의 領域에서 低減率이 크다.

$\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ 는 가소홀과 純粹가솔린間에는 差異가 거의 없고,  $\lambda$ 가 똑같으면 거의 同一한 排出率을 나타낸다. 純粹가솔린用 기준기화기를 사용하면 가소홀은 理論空燃比의 變化로 純

粹가솔린燃料에 比하여 稀薄混合氣로 運轉된다. 가솔린을 공급할 때 空燃比의 設定이 理論空燃比보다 稀薄側에 있으면  $\text{CO}$ 의 排出濃度의 變化가 거의 없으나 過濃側으로 設定되면 가소홀에 의한  $\text{CO}$  排出濃度가 더욱 低減한다.

알데히드類의 排出量은 알콜混入率을 增加시키에 따라 formaldehyde, acetaldehyde가 增加한다. Fig의 알데히드總量은 M 30 燃類供給時  $\lambda = 1.1$ 에서 120 ppm,  $\lambda = 1.2$ 에서 180 ppm이다. 알콜混入率의 增加에 따라서 acetaldehyde의 增加가 현저하게 나타난다. 알데히드類에는 propionaldehyde, butylaldehyde, crotonaldehyde, valeraldehyde 등의 中級알데히드의 檢出側도 있어 有害成分이므로 後處理에 관한 연구가 필요하다.

에타놀 混合燃料인 가소홀의 燃燒特性, 機關性能은 메타놀 混合燃料인 가소홀과 거의 똑같은 傾向을 갖는다.

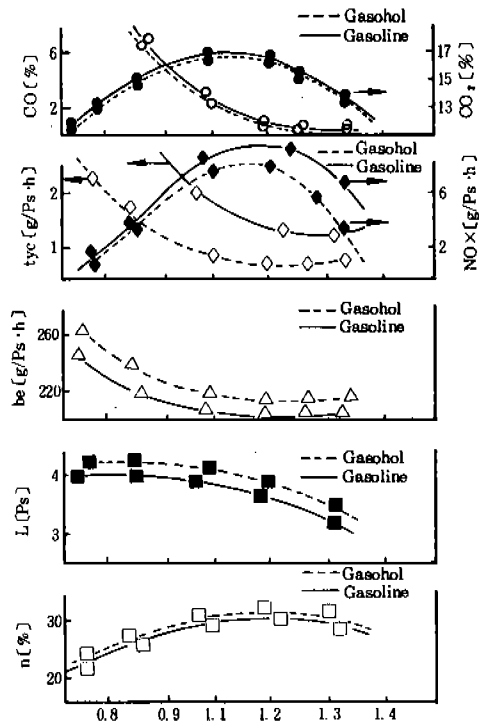


Fig. 6 Engine performance and Exhaust Emission Characteristics of Gasohol

#### IV. 問題點과 그 對策

가솔린의 問題點을 要約하면 물의 混入에 따른 相分離 및 低溫相分離, 低溫始動性的 低下, Vapor lock, 알데히드類의 排出 및 金屬材料的 腐食 등이다.

그 解決對策은 既存 SI機關에서 알콜 가솔린 混合燃料인 가솔린을 사용하는 것은 適當한 調整에 의해서 排出가스 特히 CO, NO<sub>x</sub>의 低減을 얻을 수 있으나 現在와 같은 엄한 排出가스規制水準에 適應하는 것이 困難하다. 알콜·물·가솔린 3成分의 單相 가솔린이 얻어진다면 NO<sub>x</sub>의 低減에는 매우 有效하지만 機關各部의 腐食, 엔진 오일의 劣化 등에 관한 계속적인 研究가 要求된다.

10~20%의 메타놀 또는 에타놀이 添加된 가솔린으로 既存機關의 構造를 變更하지 않고 排出가스, 燃料消費率, 出力性能 등이 나쁘지 않는 空燃比, 點火時期, 吸氣溫度 등을 再調整함에 의해 使用可能하고 技術적으로도 實用可能하다.

始動性, Vapor lock, 金屬腐食 및 알데히드의 排出 등의 問題는 含濕時의 相分離問題와 더불어 適當한 添加劑의 混合에 의해서 解決可能하다.

더우기 實用에 있어서는 混合燃料의 調整을 어떻게 넓히는가가 問題로 되지만 이것은 石油精製所에서 最終적으로 調整한 燃料로서 出荷 可能하다.

#### 參 考 文 獻

1. 柳正人, 가솔린-메타놀 混合燃料의 特性和 機關性能에 關한 研究, 仁荷大學校大學院 博士學位論文, 1985.
2. 日本文部省特定研究「自動車의 排氣淨化에 關する基礎的 研究」, 成果編集委員會編, 自動車 엔진의 排氣淨化, 1980.
3. 柳正人外 2人, 가솔린 엔진용 代替燃料의 妥當性에 關한 研究(II), 大韓工業教育學會誌, 第6卷, 第2號, p. 21~26, 1981.
4. 柳正人, \_\_\_\_\_ (IV), 大韓工業教育學會誌, 第8卷, 第2號, p. 67~73, 1983.
5. 柳正人, 梁玉龍, \_\_\_\_\_ (V), 仁荷大學校產業科學技術研究所 論文集 第13輯, p. 11~21, 1985.
6. 柳正人, 梁玉龍, \_\_\_\_\_ (VI), 韓國自動車學會誌, 第7卷, 第4號, p. 49~56, 1985.