

# 無鉛휘발유의

# 생산공정과

# 품질



孫正敏

(極東石油 기술부장)

## I. 머리말

GNP의 향상에 따라 우리나라에서도 자동차의 증가는 큰 폭으로 늘어나게 되어 2001년에 가서는 서울에만도 250만 대가 될 것으로 교통연구원이 발표한 바 있다.

이제 생활의 한 도구인 자동차는 이동오염원으로서 오염물질을 발생시키게 되는데, 제1차적인 원인은 엔진의 성능에 따라 연료휘발유가 불완전연소함으로써 배출가스 중에 유해성화합물질이 방출되는 것이며, 또한 옥탄價항상을 위해 첨가한 알킬금속화합물이 微粒子상태로도 방출된다.

제2차적인 오염으로는 앞서 방출된 탄화수소와 질소화합물이 대기중에서 태양의 자외선과의 광합성에 의한 스모그현상을 일으키는 광화학 옥시탄트(O<sub>3</sub>)가 생성되기도 하고, 유황화합물은 건물의 도로 철재구조물과도 작용하여 유해한 황산염을 형성해서 오염 및 부식을 초래한다.

그러므로 유해배출가스를 억제감소시키기 위해서는 자동차제조사는 엔진을 개량하거나 배기장치를 개량하는 방안을 강구할 것이며, 精油社는 이에 적합한 연료를 제조공급하는데 심혈을 기울여야 할 것이다. 엔진을 개량하는 원리는 산소공급율을 크게하여 완전연소를 기하는 것으로서 현재의 휘발유엔진은 대체로 공기 : 휘발유의 이론혼합비가 14.7대1인 수준인데, 이를 20대1로 높여주는 이른바 「LEANBURN ENGINE」을 개발한다는 것이다. 그러나 아직은 기술적인 문제가 뒤따르고 시간이 필요한 문제이므로 차후의 해결과제라고 보는게 좋겠고, 현재는 사용엔진에 있어서 정확한 空燃比 보정에 따른 완전연소만이 배출가스의 양과 농도를 일정하게 할 수가 있다고 생각되어 연료계통, 공기계통, 제어계통을 갖는 電子制御연료분사장치를 갖는 구조의 자동차를 만들고 있는 것으로 생각되어지며, 이와 아울러 유해배출가스를 산화 환원시켜 무해가스화하는 촉매정화장치를 장착하는 것으로 되어 있다.

이러한 자동차에 공급되는 연료는 이론空氣比를 제어하는 ZIRCONIUM管으로 된 O<sub>2</sub> SENSOR와 PLATINUM이나 PALLADIUM으로 된 3元觸媒정화장치를 무력화시켜서는 아니되는 이에 적합한 휘발유 즉 無鉛휘발유를 공급하여야만이 배출가스 규제치를 합당시킬 것이다. 그러나 精油社입장에서는 有機鉛化合物을 쓰지 않는 無鉛휘발유를 제조공급 하는데는 생산공정, 제조경비, 품질규격, 저장입출하시설 수급균형 홍보등이 새로운 문제로 등장하게 된다.

本稿에서는 자동차휘발유의 품질특성과 규격, 제조방법 등에 대하여 개략적으로 쓰고자 한다.

## II. 자동차용 휘발유의 성분과 품질특성

### 1. 휘발유의 炭化水素 성분

일반적으로 접촉개질휘발유를 가스크로마토그래프에 의해 조사하여 보면, 피크수는 약 180정도이며, 접촉분해 휘발유의 경우는 약 180~280피크의 탄화수소수가 인지되고 있고, 불순물 기타 유화화합물 제품에 따라서는 특정한 성상을 개량하기 위한 각종첨가제가 함유되어 있음을 알 수 있다. 자동차휘발유의 탄화수소를 탄소수(CARBON NUMBER)와 탄화수소종류(HYDROCARBON TYPE)의 두가지 측면에서 분류하는 경우가 품질특성을 생각하는데 편리하다.

(1) 탄화수소를 구성하는 탄소수(휘발성 또는 始發性과 관련)는 가스크로마토그래프로 표시된 탄화수소로 4에서 10까지 분포되며 경우에 따라서는 3에서 11의 炭化水素도 함유되어 있다. 일반적으로 동일 탄화수소의 沸點은 그의 분자결합 구조에 따라 다르지만, 자동차용 휘발유의 탄소

수 분포를 휘발성의 척도로 이용하는 수가 있다.

(2) 炭化水素 종류(안티노킹性 즉 옥탄價) 자동차휘발유를 구성하는 탄화수소는 아래와 같이 분류하며, 동일형태의 炭化水素는 일반적으로 그의 특성이 유사하고 자동차휘발유의 제조기술에 隨伴하여 화학적 변화를 시킬 수 있으므로 중요하다.

○파라핀系 炭化水素 : NORMAL(N), ISO, BR-ANCHEED

○싸이크로系 炭化水素 : 싸이크로펜탄

(나프텐系 싸이크로 알칸) 싸이크로헥산

BICYCLOPARAFFINE

○芳香族 炭化水素 : 알킬벤젠 FLUORENES

AROMATICS—CYCLOPARAFFIN

BINUCLEAR AROMATICS

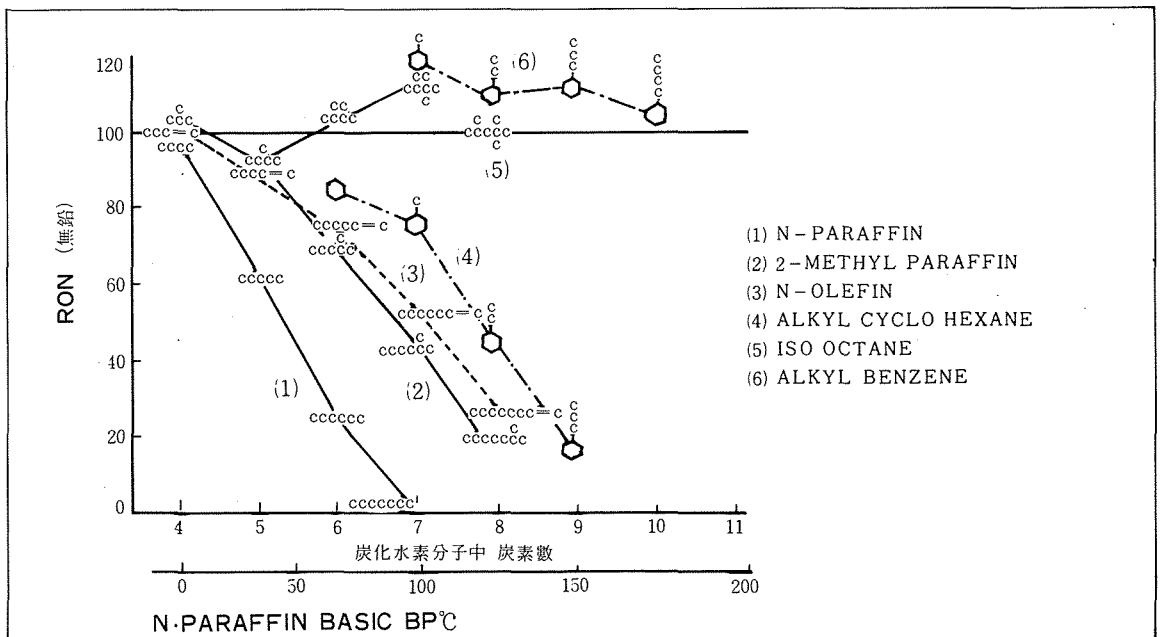
TRI & TETRA NUCLEAR AROMATICS

○올레핀系 炭化水素 : NORMAL, ISO

### 2. 炭化水素成分의 특성과 품질

자동차용 휘발유의 품질중에서 가장 중요한 항목은 휘발성과 안티노킹性이다.

〈그림-1〉 각종 炭化水素 TYPE과 RON



이들을 탄화수소 성분과 연관해서 보면 전술한 바와 같이, 휘발성(시동성)은 탄화수소의 종류에 의해 결정되고 있다.

안티노킹성에 대한 하나의 척도인 RESEARCH OCTANE NUMBER에 대해서 대표적인 탄화수소 형태별로 표시한 것으로 ASTM STP NO 225(1958)가 있는데, 이를 <그림-1>에 표시한다.

이 차트로 부터 탄화수소의 안티노킹성은 다음과 같다.

(1) 炭化水素형태에 의한 RON을 비교하면

(예로서 탄소수 7의 탄화수소를 기준)

芳香族탄화수소>分岐도가 많은 파라핀이나 올레핀>싸이크로 파라핀>정올레핀이나 分岐도가 적은 파라핀>正파라핀順으로 되고 있다.

(2) 同一炭化水素형태에서는 炭素數가 많게될 경우 直鎖狀 분자결합일때 보다는 分岐狀결합으로 될때의 옥탄價가 높게 된다.

이상과 기타의 특성을 포함한 탄화수소 TYPE를 비교해 보면 <表-1>과 같다.

<表-1> 各種 炭化水素형태의 特性

특성 탄화수소 타입	揮發性 (炭素數沸點)	안티노킹성			酸化安定性 (검생성)	용성 (고무재)
		리서취옥탄가	모타옥탄가	加鉛效果*		
파라핀계 정파라핀 이소파라핀	C <sub>7</sub> 부터 0℃ C <sub>7</sub> 부터 -12℃	가장 낮다 높다	가장 낮다 높다	가장 좋다 좋다	좋다 분기도가 높은 것 좋지 않음	약함
싸이크로파라핀계 (나프텐)	C <sub>7</sub> 부터 49℃	중정도	중정도	중정도	좋다	중정도
올레핀계 정올레핀 이소올레핀	C <sub>7</sub> 부터 -6℃ C <sub>7</sub> 부터 -7℃	중정도 높다	낮다 리서취가 보다 높지 않음	나쁘다 가장 나쁘다	가장 나쁘다 산화방지제 첨가시는 검생성을 방지	중정도 중정도
방향족계	C <sub>7</sub> 부터 80℃	가장 높다	높다	나쁘다	중정도	강함

\*알킬납의 添加에 의한 옥탄價 向上 效果를 얻을 때이며, 無鉛揮發油에 對해서는 考慮할 必要가 없음.

자동차용 휘발유의 제조기술에 대한 연구개발은 <表-1>에 표시된 탄화수소의 안티노킹특성을 고려하여 石油溜分을 어떻게 효율좋은 高옥탄價의 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 탄화수소로 변환함을 목표로 하여 행한다고 해도 과언이 아니다. 高옥탄價인 점을 중심으로 해서 이상적인 자동차용 휘발유의 탄화수소 조성을 묘사해 보면

① <그림-1>에서의 C<sub>4</sub>에서 C<sub>7</sub>까지의 分岐도가 많은 파라핀과 C<sub>7</sub> 이상의 알킬벤젠의 혼합에 의한 혼합물

② 이소부탄, 2, 2, 3-TRI METHYL BUTANE, TOLUENE의 혼합에 의한 혼합물등을 고려할 수가 있는데, 어떻든간에 無鉛으로 110옥탄級은 되지만, 실제에 있어서 는 기술상 또는 경제적인 제약이 있기 때문에 곤란하다.

### 3. 자동차용 휘발유의 안티노킹성

자동차용 휘발유의 안티노킹성은 휘발유와 공기의 혼

합기가 壓縮에 견디는 성질을 말하고 耐燃性이라고도 하는데, 高低를 표시하는 척도가 옥탄價(OCTANE NUMBER, -VALUE, -RATING)이다. 자동차용 휘발유의 제조 측면에서 보면, 옥탄價를 어떻게 효율적이면서 경제적으로 향상시키느냐가 문제인 반면, 휘발유의 사용측면에서 즉 엔진面에서 보면, 그 요구 옥탄價를 억제하면서 압축비를 올려서 單位휘발유에서 여하히 효율적인 에너지를 얻어 내느냐가 과제이다. 옥탄價를 표시하는 방법에는 실험실 내에서 CFR엔진에 의해 측정되는 RESEARCH OCTANE NUMBER(RON)와 MOTAR OCTANE NUMBER(MON)가 있고, 실차를 사용해서 측정되는 ROAD OCTANE NUMBER에는 수정 UNIONTOWN ROAD OCTANE NUMBER, 수정 BORDERLINE ROAD OCTANE NUMBER가 있다. RON은 낮은 온도에서의 옥탄價를 나타내고 또한 시내에서 달리는 것과 같이, 낮은 速度(600RPM)에서 측

정하는 값으로 F-1 옥탄價라고도 부르며, MON은 RON보다 高溫高速(900RPM)에서 측정하는 값으로 F-2 옥탄價라고도 한다.

측정값은 RON이 MON보다 항상 높는데 승용차에 대해서는 더 의미있는 옥탄價를 제공한다고 보아진다. 經驗에 의하면 두가지 揮發油의 MON은 같지만 RON은 다를 경우 RON이 높은 휘발유가 도로상 실제 운전에는 더욱 적당하다. 美國의 ASTM 규격과 캐나다의 규격에는 RON과 MON의 평균값이 ROAD 안티노킹성과 상관성이 좋기 때문에 AKI(ANTI-KNOCKING INDEX)로서 사용되고 있고, 일본의 JIS 규격에는 RON의 값만 규정되어 있는데, 우리나라는 RON과 MON을 모두 규정하고 있는게 다르다.

유럽에서는 일반적으로 RON과 MON 모두를 채택하고 있는데, 최근에는 高速側에서의 ROAD 안티노킹성과 상관성이 양호한 MON을 중요시하고 있는 경향이 있어 유럽에서의 주행조건을 반영하고 있다 하겠다.

4. 자동차용 휘발유의 휘발성.

자동차용 휘발유의 휘발성은 안티노킹성 다음으로 중

요한 특성이다. 이 특성은 자동차엔진의 실용성능면에서나 엔진 제조면에서도 매우 중요한 것이다. <표-2>에 이러한 관계를 표시한다.

휘발성을 관리하는 규격상의 시험항목으로는 증기압 및 증류성상이 되고 있는데, 이들 증기압 및 증류성상중 10%溜出온도는 각 휘발유 STOCK의 부탄 및 펜탄類의 함유량과 부탄의 혼합량에 의해 조정되며, 50%溜出온도는 경질나프타등 輕質溜분과 비교적 重質溜분이 많은 접촉개질 휘발유의 혼합비율에 따라 결정되고 있으나, 이 혼합비율은 휘발성의 면보다는 옥탄價의 면을 먼저 고려한다고 보는게 타당하다.

90%溜出溫度는 揮發油STOCK으로서 비교적 高沸點溜분이 많은 접촉분해휘발유의 비율이 많을 경우 높은 값으로 된다.

美國에서의 휘발성에 관한 규격은 上記 증기압 및 증류성상외에 V/L比(지정온도에 대한 증기/액체比)의 3항목에 따라 휘발성 등급5종을 규정하여 계절 및 지역에 휘발성등급을 취하는 방법을 쓰고 있으나, 유럽지역, 日本, 우리나라와 같이 지역이 좁은 곳에서는 구분하지 않고 있

<表 - 2> 揮發성과 관련있는 실용성능, 자동차용 휘발유의 溜分 및 揮發油基材 관계

自動車 엔진의 실용성능			揮發성의 尺度가	自動車용 휘발유의 溜分			自動車용 휘발유에 混合되는 휘발유 基材				
高溫時에 문제가 됨	低溫時에 문제가 됨	季節을 통해 문제가 됨	되는 性狀 (시험항목)	實用面에서	沸點	炭素數	製造面에서	日本에서 通常的으로 사용되는 基材	歐美國에서 더 附加되는 基材	含酸素化合物 및 톨루엔	
베이파루크 호트 스타팅 호트 아이들링 (커코레이션)	低溫 始動性	증발 손실 증발 배출 규제	증기압 증류성상 10% 점 70℃까지의유출점 V/L比* VLI**	低沸點溜分	0	C4	輕質溜分	●부탄	異性化 휘발유 증류수소화 분해 휘발유 알킬레이트	●MTBE ●메탄올 ●에탄올 ●톨루엔	
	暖機性 氣化器水結	加速性	증류성상 50% 점	中沸點溜分	50	C5 C6		輕質나프타			接觸改質 휘발유
		潤滑油 회색성 연료소비(발열량) 엔진淸淨性	증류성상 90% 점 증류성상 97% 점 終點	高沸點溜分	100	C7 C8		接觸分解 휘발유			熱分解 휘발유
					150	C9 C10	重質溜分				
					200	C11					

<註> \* 指定溫度에서의 자동차용 휘발유의 蒸氣/液体比. ASTM에 실측방법(ASTM D-2533) 및 증기압과 증류성상 시험결과에서의 추정방법(ASTM D-439)이 나타나 있다.

\*\* Vapor Lock Index의 略字. VLI= 증기압+a×(70℃까지의 溜出量)으로 표시되고, 증기압의 단위나 係數 a의 값은 각각 다른 것이 사용되고 있다.

다. 無鉛휘발유의 옥탄價를 향상시키는 하나의 방법으로 합산소화합물 즉 알콜類 특히 메타놀을 5~10% 혼합할때 STOCK 揮發油의 증기압은 0.2kgf/cm<sup>2</sup>정도 올라가고, 또 70℃ 溜出量도 꽤 많기 때문에 V/L比는 큰 값으로 되지만, MTBE는 沸點이 55℃로서 휘발유에 혼합시 휘발성에 큰 변화를 주지 않으므로 10% 혼합이내로는 큰 문제가 없다.

### 5. 無鉛휘발유의 규격

美國은 1970년 大氣淨化法(CLEAN AIR ACT)의 제정과 環境廳(EPA : ENVIROMENT PROTECTION AGENCY)의 신설 이후 1974년 부터 無鉛휘발유가 도입됐고, EPA에 의한 鉛含量 규제는 1982년 11월 부터 1.1 g pb / gal이었다가 1985년 7월 0.5 g pb / gal로 다시 86년 1월부터 0.1 g / gal이하로 강화되었다. 美國의 자동차용 휘발유 규격을 <表-3>에 표시한다. 日本에서는 無鉛普通揮發油가 1975년 2월에 생산공급됐고, 1983년 9월부터는 無鉛고급휘발유공급도 병행함으로써 無鉛도입이래 10여년을 거쳐 현지점에서는 모든 자동차 수요자에게도 침투하여 휘발유하면 無鉛이 당연한 것으로 받아들여 無鉛化率は 1986년 1월 현재 99.7%에 달해 자동차용 휘발유 규격은 <表-4>와 같이 無鉛化하여 1986년 7월부터 시행하고 있다. 이 규격에는 芳香族 및 올레핀에 대한 규제는 없고 1號(高級)RON은 96以上, 2號(普通)RON은 89以上인바, 유럽보다는 낮은 수준이다. 그렇지만 日本 精油社들은 <表-5>와 같이, 社内규격으로 상향 조정 생산공급하는 실정이다. 유럽에서의 無鉛化는 비교적 늦은 감이 있는데, 1985년 3월 20일에야 EEC 無鉛SUPER(EUPR SUPER)규격이 제정되었고, 1989년부터 사용예정인 관계로 유럽각국의 휘발유규격도 1985~1986년중에 제정 공포되고 있는 실정으로 이를 표시하면 <表-6>과 같다.

우리나라에서는 1985년 9월 無鉛휘발유에 對한 案이 확정된 바 있고, 1986년 12월 韓國工業規格으로서도 공포되었는데, 이를 표시하면 <표-7>과 같고 燐化合物를 추가한게 특징이다.

## III. 자동차용 휘발유의 제조공정

### 1. 제조공정

石油정제공정에는 자동차용 휘발유 생산만을 위한 공정은 없고, 기타 연료유 및 아스팔트등이 連產品으로 동시에 생산되게 된다. 이 중에서 자동차용 휘발유가 차지하는 위

치는 각제품간의 생산비율 原油 정제장치의 구성등에 따라 다르지만, 연료유류를 주종으로 생산하는 정유공장에서는 가장 중요한 공정이 아닐 수 없다. 특히 美國 캐나다 등과 같이, 휘발유의 소비가 많은 나라에서는 휘발유의 증산과 휘발유 STOCK의 품질향상을 위하여 부속장치로서 접촉분해공정, 水素化分解工程, 알킬레이슨工程, 異性化 공정, 重縮合공정등을 겸비하고 있는게 특징이라고 말할 수 있겠고, 우리나라와 같이 휘발유 소비가 적은 국가에서는 일반적으로 原油常壓蒸溜공정에서 얻는 重質나프타를 전처리한후 개질하여 휘발유 STOCK으로 제공하기 위한 접촉개질공정등만으로 휘발유를 제조하는게 대부분이다. 石油精製工程인 정제장치에 있어서의 造作은 크게 다음 3가

<表-3> 미국의 자동차 휘발유 규격

	규 격(ASTM D439-83)				
	有鉛 휘발유			無鉛 휘발유	
안티노크성					
안티노크지수*	≥93	≥89	≥87	≥90	≥87
리서취 옥탄가	-	-	-	-	-
모타 옥탄가	-	-	-	-	-
휘발성	휘발성 등급**				
증류성상	A	B	C	D	E
초류점 ℃	-				
10%점 ℃	≤70	≤65	≤60	≤55	≤50
50%점 ℃	77-121	77-118	77-116	77-113	77-110
90%점 ℃	≤190	≤190	≤185	185	≤185
중점	≤225	≤225	≤225	≤225	≤225
잔유량, 용량 %	≤2	≤2	≤2	≤2	≤2
V/L 比					
시험온도, ℃	60	56	51	47	41
V/L 比	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20
증기압 KPa	≤62	≤69	≤79	≤93	≤103
(kg f/cm <sup>2</sup> )	(≤0.63)	(≤0.70)	(≤0.81)	(≤0.95)	(≤1.05)
연함유량 g/(ml/l)	유연 휘발유		무연 휘발유		
	≤1.1(1.04)		≤0.013(0.012)		
유황분 wt %	≤0.15		≤0.10		
동관부식(50℃ 3hr)	1 이하				
실재고무 mg/100ml	≤5				
산화안정도 min	≥240				
比重 15/4℃	-				

<註> \*1 (리서취옥탄價+모타옥탄價) / 2

\*2 계절에 따라 지역에 있어 휘발성 등급이 지정됨

〈表 - 4〉日本 자동차 無鉛揮發油의 新規格

(JISK - 2202 86. 7)

	옥탄가 (리서치법)	비중 (15/4℃)	증류성상(감실량기산)					동판부식 (50℃, 3h)	증기압 <sup>1)</sup> (37.8℃) KPa (kgf/cm <sup>2</sup> )	실재검 <sup>2)</sup> mg/100ml	산화안 정도 min	색
			10% 유출온도 ℃	50% 유출온도 ℃	90% 유출온도 ℃	중점 온도 ℃	잔유량 용량 %					
1호	96.0 이상	0.783 이하 (신규)	70 이하	125 이하	180 이하	220 이하 (97% 유출 온도 205 이하)	2.0 이하	1 이하	44~78 (0.45~0.80)	5 이하	240 이상 (신규)	오렌지 계색
2호	89.0 이상 (85이상)											

〈註〉(1) 한병용의 증기압의 상한은, 93KPa (0.95kg/cm<sup>2</sup>) 으로 한다.

(2) 단, 5~20mg/100ml의 범위에 있는 것은, 세정실재검(gum)이 5mg/100ml 이하면 좋다.

※ ( ) 내는 종전규격

참고: 납함량(ml/l): 고급(0.16), 무연(0.0037)

〈表 - 5〉日本 精油社의 社内規格例

	옥탄価 (RON)	鉛含量 g/l	蒸溜性狀					殘量 Vol%	蒸氣壓 kg/cm <sup>2</sup>	硫黃分 Wt%
			10% 溜出℃	50% 溜出℃	90% 溜出℃	97% 溜出℃	殘量 Vol%			
出光 興産	高級	98 이상	0.0028 이하	60 이하	87~110	175 이하	-	-	0.65~0.75	0.01 이하
	普通	91 이상	"	"	80~110	"	-	-	0.65~0.80	"
共同 石油	高級	98 이상	-	70 이하	120 이하	175 이하	205 이하	1.5 이하	0.45~0.75 (S. 4~30)	0.05 이하
	普通	90~92 이상	"	"	"	"	"	"	0.55~0.85 (W. 10~30)	"

□ 石油圖書案内 □

石油 및 石油産業의 入門書

**石油의 基礎知識**

—大韓石油協會 弘報室 編著—

〈表 - 6〉 유럽 各國의 無鉛揮發油 規格 및 案

	西 獨(DIN-51607)				프 랑 스(案)		英 國		EEC
	SUPER		REGULAR		(NFM-15-001-005)		(BSI 7070-B)		CEN EN 228
	SUMMER	WINTER	SUMMER	WINTER	SUPER	REGULAR	PREMIUM	REGULAR	EURO SUPER
比 重 15°C, g/ml	0.740~0.790		0.720~0.770		0.720~0.790		0.74~0.79	0.72~0.77	0.72~0.79
옥탄価 RON	95 이상		91 이상		95 이상		95 이상	90 이상	95 이상
MON	85 이상		82.5 이상		85 이상	85 이상	85 이상	80 이상	85 이상
鉛 分 (g/l)	0.013 이하		0.013 이하		0.013이하	0.013이하	0.013이하	←	0.013 이하
分 溜 70°C Vol%	15~42	20~47	15~42	20~47	10~47	10~47	10~45	←	10~47
100°C Vol%	40~65	42~70	40~65	42~70	36~70	36~70	36~70	←	36~70
180°C Vol%	85 이상	←	←	←	85 이상	85 이상	90 이상	←	85 이상
終 點 °C	215 이하	←	←	←	225 이하	225 이하	220 이하	←	225 이하
殘 油 Vol%	2 이하	←	←	←	2 이하	2 이하	2 이하	←	2 이하
R V P (kg/cm <sup>2</sup> )	0.46~0.71	0.61~0.92	0.46~0.71	0.61~0.92	0.61~☆	0.61~☆	0.61~1.27	←	1.0 이하
實 在 鉛 (mg/100ml)	5 이하	←	←	←	5 이하	5 이하	5 이하	5 이하	5 이하
벤젠 (Vol%)	5 이하	←	←	←	5 이하	5 이하	5 이하	5 이하	5 이하
硫黃分 (wt%)	0.10 이하	←	←	←	0.20 이하	0.20 이하	0.2 이하	0.2 이하	0.1 이하
銅板腐食	1 이하	←	←	←	1 이하	1 이하	1 이하	1 이하	1 이하
酸化安定性 (Min)	-	-	-	-	-	-	240	←	-

☆ 月平均 最高溫度(T)와 70°C에서의 Vol%(E70)으로 RVP를 구한다. MAX 1.23BAR=1.25kg/cm<sup>2</sup>

〈表 - 7〉 우리나라 자동차용揮發油의 品質기준

	옥 탄 価		분 류 성 상				물 과 침전물 (vol, %)	등 관 부 식 (50°C, 3h)	증기압 (37.8°C) (kg/cm <sup>2</sup> )
	RON	MON	10%유출 온도(°C)	50%유출 온도(°C)	90%유출 온도(°C)	잔 유 량 (vol, %)			
無 鉛 휘발유	91이상	83이상	←			下 同			→
有 鉛 휘발유	1 호 95이상 2 호 91이상 3 호 86이상	87이상 83이상 79이상	70 이하	125 이하	190 이하	2.0 이하	0.01이하	1 이하	0.45~0.85

종 류	가납된 것의색	검(mg/100mg)	TEL (ml/l)	S (wt, %)	산화안정도 (분)	인 (g/l)	올레핀 (%)	방향족 (%)
無 鉛 휘 발 유	← 下 同 →	→	g/l 0.013 이하 (0.0122ml/l)	← 下 同 →	→	0.0013 이하	-	-
有 鉛 휘 발 유								
1 호								
2 호	착 색	5.0 이하	0.3 이하	0.10 이하	480 이상	-	-	-
3 호								

〈註〉 無鉛은 85, 9. 18 동자부안으로 확정된 것임.

지로 나누어 생각할 수 있다.

(1) 물리적 분리

蒸溜장치에서 沸點差를 이용한 分溜 및 용해성을 이용한 추출등

(2) 화학적 변환

① 탄소수의 변화를 동반하는 경우

감소하는 경우: 接觸分解 水素화분해 열분해

증가하는 경우: 알키레이온 重合

② 炭化水素比의 변화를 동반하는 경우

脱水素: 接觸改質(分解·異性化도 일부 일어남).

水素化: 芳香族 올레핀의水添

③ 炭素數 및 炭化水素의 변화가 없는 경우

異性化: 輕質나프타의 異性化

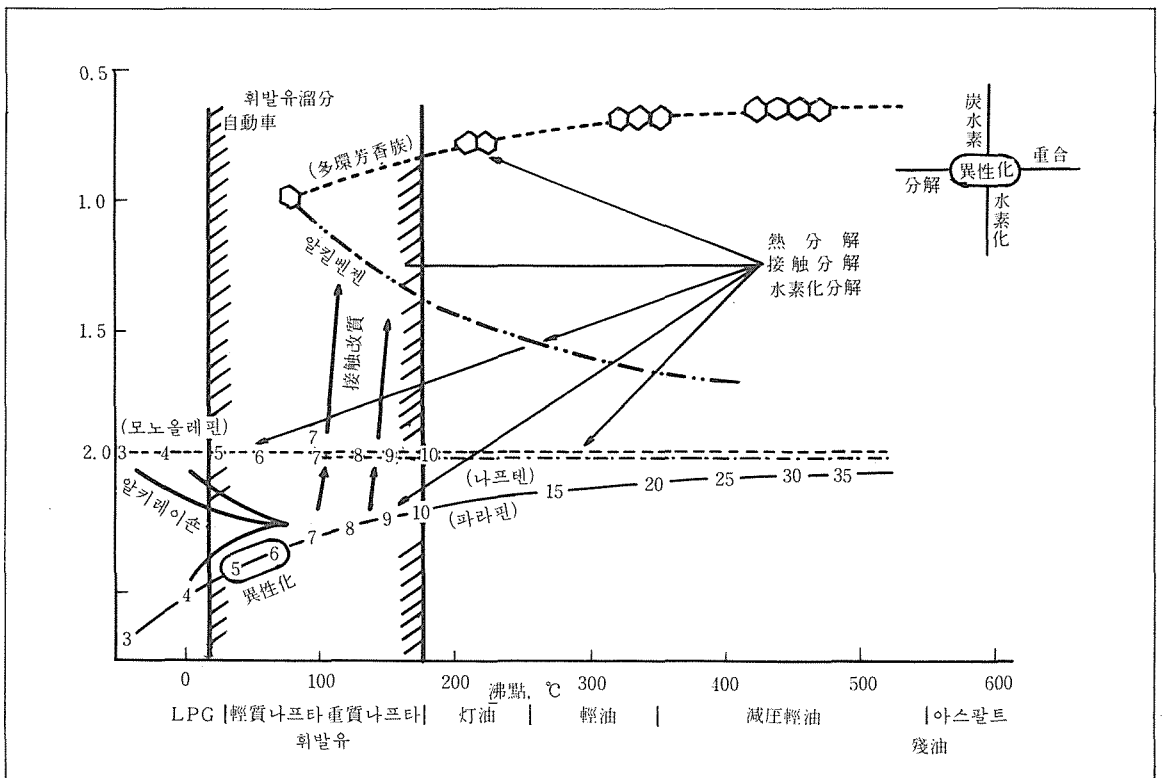
(3) 불순물의 정제 제거.

이들 조작중에서 자동차휘발유 제조방법으로서 중요한 것은 (2)에 해당하는 각종 화학적 변환이다. <그림-2>에

이들 변환공정에서 일어나는 화학변화를 模式圖로 표시한다. 그림에서 橫軸으로는 沸點을 縱軸으로는 탄화수소비를 취하고, 그림중에는 각탄화수소 TYPE이 탄소수를 연결하는 선으로 표시되어 있으며, 線上的 숫자는 탄소수이다.

<表-1>의 탄화수소 안티노킹特徵을 고려하면 자동차용 휘발유 제조방법이 原油의 各溜分을 高옥탄의 C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub> 탄화수소로 변화시키느냐에 달려 있다고 볼 수 있겠다. 이와같이 화학적 변화를 통해 얻어진 각종 자동차 揮發油 STOCK만으로 상호조합하여 無鉛휘발유를 제조하는 방법이 있지만, 이는 各정유사마다 사정에 따라 單位當 제조경비가 달라지게 된다. 최근에는 제조 및 품질면에서 새로운 옥탄가 향상제로서 ALCOHOL, ETHER, KETONE PHENOL類등의 高옥탄 含炭素化合物을 첨가하는 방법도 널리 사용되고 있다. 한편 揮發油STOCK으로는 LSR(LIGHT STRAIGHT RUN, 輕質直溜휘발유)을 비롯하여 비교적 高옥탄價를 갖는 接觸改質휘발유 Alkylate등이 사용되는데

그림 2 自動車 揮發油製造에 따른 化學變化





이들의 性狀 제조방법으로서의 경제성등에 대하여 <表- 8>에 표시한다.

<表- 8> 각종 휘발유STOCK의 제조방법과 이의 경제성

	경질지류나프타 (Light Naphtha)	접촉개질 휘발유 (Reformate)	접촉분해 휘발유 (C. C. G)	수소분해 휘발유 (Hydro-Crackate)	알킬레이트 (Alkylate)	이성화 휘발유 (Isomerizate)
제조방법						
원료유	상압증류로부	중질나프타	감압경유	감압경유	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> 올레핀 이소부탄	경질나프타
반응압력 kg/cm <sup>2</sup>	터 40~100℃ 유	10~50	0.7~2.5	100~150	10	25
반응온도	분으로 스트레	450~540	430~550	400	5 30	250
촉매	이트유분임	pt, pt-Re	알루미나 제오라이트	Hi-pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF	pt
휘발유 STOCK의 성상						
리서취 옥탄価	65-70	94-100	90-93	80-85	94-96	80-85
모타 옥탄価	63-68	84-89	78-80	78-82	90-94	79-83
H/C 조성부피% 포화	95-98	30-50	25-40	95-100	100	100
올레핀	0	0	40-50	0	0	0
방향족	2-5	50-70	20-25	0-5	0	0
휘발유 STOCK에 있어서 특징	옥탄가가 낮고 경질유분이기 때문에 제품에 의 혼합이 제한 됨	경질유분이 적다	모타 옥탄가가 낮다. 올레핀이 많이 함유	옥탄가레벨 은 그다지 높지 않다.	옥탄가는 대개 높다. 자동차휘발유중 비점유분이 주체임	옥탄레벨은 그다지 높지 않음 C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> 유분임
제조방법에 있어서의 경제성, 제품балан스 등의 문제점	석유화학용에도 사용함	옥탄가 향상의 효율이 좋다. 운 전조건에 따라 옥탄가 조절이 쉽다.	경제성은 좋다. 휘발유의 대원 유수율이 증가	수소원이 필요 C.C.G 보다 싼 제품임. 대원유 수율이 증가	어느 정도 싼제 품임.	옥탄価 향상의 효율은 접촉개 질에 비하여 나 쁘다

## 2. 揮發油의 제조면의 제약

휘발유의 제조방법에 대해서는 오래전부터 선진국에서 연구개발되어 왔지만, 앞에서 말한 이상적인 자동차휘발유를 만드는 데는 다음 몇가지의 제약이 있다.

### (1) 化學平衡

제조장치의 운전에서 反應系의 화학평형을 갖추어도 가장 옥탄價가 높은 炭化水素의 생성에는 유리하게 되지 않는 경우가 많다.

### (2) 連產品으로서의 量的밸런스와 품질.

石油製品은 原油로부터 連產品으로 제조되기 때문에 제품의 수요비율이 적은 경우에는 그 성상을 개선할 수 있는 自由度가 작다. 예를 들어 우리나라와 같이 STOCK으

로서 輕質나프타와 接觸改質 Reformate가 주일 경우에는 옥탄價 조절은 自然Reformate가 대부분을 차지하여 芳香族含量이 많게 되고 LSR의 혼합비가 낮아진다.

### (3) 製造코스트의 상승

개질능력을 향상시키기 위한 촉매의 交替費 개질장치의 개질도를 올리기 위한 운전비의 상승 餘分의 LSR을 異性化 하기위한 異性化장치의 건설비, 有鉛, 無鉛 出荷설비의 二元化, 새로운 含酸素添加劑 사용에 대한 제반 비용등이 제조 코스트를 상승시키는 요소로 작용한다고 생각되고 高옥탄 STOCK 생산을 위한 接觸分解장치, 水素化分解裝置, 알킬레이숀등 전환장치의 건설과 운전에도 많은 추가 비용이 소요되므로 손쉬운 일이 아니다. 참고로 그 一例를 <表-9>에 表示한다.

〈表-9〉 石油 정제장치의 건설비와 운전비용의 비교

	건설비	운전비용
常壓蒸溜 장치	1.0	1.0
接觸改質 장치	3.5	4.5
異性化 장치	2.5	5.5
接觸分解 장치	5.0	4.0
水素化分解 장치	8.0	10.0
ALKYLATION 장치	8.0	11.0

〈註〉 製品 1 Kℓ를 생산하는 비용을 常壓蒸溜裝置를 1로 표시

### 3. 새로운 옥탄價향상제 含酸素化合物

含酸素化合物은 그 분자내에 산소를 함유하는 화합물을 성분으로 하는 것으로 ALCOHOL, ETHER, ESTER, KETONE, PHENOL類가 해당되지만, 현재 휘발유 옥탄價 향상제로 사용되는 含산소化合物은 메타놀, 에타놀, 이소프로필알콜(IPA), TBA(TERT-BUTYL ALCOHOL), SBA(SEC-BUTYL ALCOHOL), MTBE(METHYL-TERT-BUTYL ETHER)등인데 IPA, SBA는 주로 메타놀휘발유(가소홀) 등의 相溶劑로 사용되고 있다.

이들 含酸素化合物의 특성은 〈表-10〉과 같다.

〈表-10〉 含酸素化合物 물성

	메탄올	에탄올	이소프로필알콜	TBA	SBA	MTBE	시판 휘발유 (일본)
化學式	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>3</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> ~C <sub>12</sub> 炭化水素混合物
分子量	32.04	46.07	60.09	74.12	74.12	88.1	100~105(平均)
組成(wt%) 炭素	37.5	52.2	59.9	64.8	64.8	68.1	85~88
水素	12.6	13.1	13.4	13.6	13.6	13.7	12~15
酸素	49.9	34.7	26.6	21.6	21.6	18.2	0
比重(20/4℃)	0.793	0.789	0.786	0.789	0.808	0.740	0.72~0.78
沸點(℃)	64.4	78.5	82.2	82.8	99.5	55.2	30~210
引火點(℃)	11.1	12.8	11.7	11.1	24.4	-28	約 -40
自動着火溫度(℃)	464	423	399	478	406	460	約 260
融點(℃)	-97.8	-111.3	-89.4	25.5	-114.7	-108.6	-60 以下
低發熱量(kcal/kg)	4,650	6,380	7,240	7,810	7,900	8,400	約 10,500
蒸發潛熱(kcal/kg)	263	200	161	128	134	77	約 80
理論空燃比(kg/kg)	6.4	9.0	10.3	11.1	11.1	11.7	約 15
RON*	(112)	(111)	(106)	(113)	(110)	(117)	R 90~91 P 97~98
MON*	(91)	(92)	(99)	(110)	(32)	(101)	R 81~82 P 87~88

〈註〉 ★ 대표적인 값

자동차연료의 첨가제로서 含酸素化合物을 사용할때 長短點은 옥탄價는 높아지지만 비교적 低分子量의 분자내에 산소를 함유하고 있기 때문에 휘발유와 비교해서 연소시의 이론공기비와 발열량이 작고 증발잠열이 크다. 또한 휘발유와 달라서 水溶性, 휘발성이 크고 물을 함유하는等 炭化水素類와의 용해성이 나쁘게 되는 물질도 적지 않다. 따라서 이들을 자동차휘발유에 혼합사용하는 경우 既存車에

서는 低溫, 高溫時의운전성이 나쁜 등 엔진성능상의 문제 및 배출가스의 영향, 나아가서는 수분의 혼입에 의한 相分離 및 材質上 문제등이 있어 실용상 含酸素化合物의 혼합량은 꽤 적은 비율로 제한되고 있는데, 美國에서 MTBE는 최고 11%(Vol), 유럽에서의 1985년 새로 指導案으로 발표된 내용에는 메타놀(相溶劑첨가) 3%, 에타놀 5%, TBA 7%, MTBE 10%등으로 되어있다.

#### IV. 맺는말

이상과 같이 자동차용휘발유에 대하여 주로 품질면과 제조면을 간략하게 개술하였지만, 향후 우리나라에서의 특히 無鉛휘발유의 품질과 제조는 다음과 같은 방향에서 계속 검토되어야 할 것이다.

① 우리나라의 自動車用휘발유는 4種으로 구분되어 있고, 특히 무연은 잠정적이긴 하지만, 유연휘발유 RON 88이상인 보통급과 RON 95이상인 고급의 중간급인 91의 단일 품목이지만, 무연휘발유도 RON 96이상의 고급과 RON 90이상의 보통급으로 품종화, 단일화 되어져야 할 것이다.

② 현재는 비규제로 되어 있는 芳香族含量은 환경당국의 입장에서는 EMISSION규제를 대폭 강화할 것이므로 방향족성분의 항목도 규제대상으로 채택되어져야 할 것으로

사료된다.

③ 上記 ①, ②를 만족하는 無鉛휘발유를 제조·공급하기 위해서는 현재의 방법으로는 애로가 있어 새로운 추가 시설의 설치가 필요하리라 보이며, 이에 수반되는 막대한 건설비에 대하여 세계상의 고려와 새로운 옥탄가向上劑인 含酸素化合物(例 MTBE)의 수입에 대하여도 관세상의 배려가 되었으면 한다.

④ 價格政策面에서 수요창출 또는 誘導단계로 RON 91 이상인 無鉛휘발유의 가격을 加鉛普通보다 값싸거나 또는 같거나 할 경우 무연 RON 91 이상짜리가 基本油가 되어 RON 88 이상인 보통급으로 하향 配合하는 유사휘발유가 유통질서를 문란케 할 것으로 예상되는바, 이 점도 銳意 검토가 필요하리라 사료된다. □

