

메탄올이 휘발유 엔진 성능에 미치는 영향

글 · 신 동 현 | SK주식회사 석유제품기술팀 수석연구원

1. 서론

메탄올, 에탄올, 부탄올과 같은 알코올 성분과 MTBE (Methyl Tertiary-Butyl Ether), ETBE (Ethyl Tertiary-Butyl Ether) 등의 Ether 성분은 옥탄가가 100 이상으로 보통 휘발유보다 높고, 휘발유에 배합 시 일부 배기가스 배출을 저감하는 환경 친화적인 요인이 있어, 한국을 포함하여 미국, 유럽 등 여러 선진국에서 휘발유에 산소 화합물을 일정량 배합하도록 규제하고 있다. 산소 화합물 중 가장 널리 사용되는 것은 MTBE이며, 그 다음으로 에탄올이 많이 사용되고 있다.

메탄올의 경우 70년대 이전부터 휘발유 배합 유분으로써의 적합성이 연구되었으나,^{1,2} 높은 물 용해도에 의한 상분리 문제, 증기압 상승 및 자동차 연료계통의 금속재질의 마모 및 부식과, 고분자 재질의 팽윤 현상 등, 차량 연료계통에 미치는 악영향이 다른 알코올 및 Ether 성분보다 심하여 휘발유 배합이 극히 제한되어 왔다. 참고로 일본의 휘발유 규격(JIS K2202)에는 '메탄올 미검출'이 규정되어 있으며, 세계연료현장(World Wide Fuel Charter)에도 메탄올은 휘발유의 산소화합물으로써 허락되지 않고 있다.

본 고에서는, 최근 일부 휘발유 첨가제란 이름으로 시판되고 있는 불법 석유제품에 메탄올이 함유된 사례가 있어, 메탄올 사용에 따른 휘발유 품질 및 성능에 미치는 제반 영향을 조사하여 정리하였다.

2. 산소화합물의 물리화학적 성질 비교

〈표 1〉은 Ether, Alcohol 성분의 물리화학적 성질을 비교한 것이다.³ 알코올은 Ether 성분에 비하여 휘발유에 배합 시 증기압이 더 많이 증가하게 되는데, 이는 휘발유 성분과 공비혼합물(Azeotrope)을 형성하여 증발 시 일정 비율의 탄화수소와 함께 증발되기 때문이다. 그리고 Ether 성분의 물에 대한 용해도는 5% 미만인데 반하여 알코올은 물과 완전히 혼합되는 특성이 있어 미량의 수분에 의해서도 상분리가 일어날 수 있다.

휘발유의 발열량이 높을수록 연비가 낮아 지는데, 산소화합물은 일반 탄화수소 성분에 비하여 발열량이 낮아서, 산소화합물이 배합된 휘발유는 일반 휘발유보다 연비가 높아진다. 〈표 1〉에 나타난 바와 같이 메탄올, 에탄올의 발열량은 Ether 성분보다 낮으나, 휘발유에 동일 산소함량을 배합하기 위해서는 상대적으로 적은 양만 배합하면 된다. 따라서, 동일 산소 함량 배합 시, 산소화합물의 종류에 따른 휘발유 발열량 및 연비의 차이는 거의 없다. 또한 알코올의 증발잠열이 Ether 성분보다 높아 알코올이 배합된 휘발유의 저온 시동성이 상대적으로 더 나쁘다.

이와 같이 휘발유에 배합되는 산소화합물은 그 물리화학적 특성에 의해 연료의 생성 및 성능에 영향을 미치는데, 메탄올의 영향을 다음 3절에 좀 더 상세히 살펴보고자 한다.

〈표 1〉 알코올, Ether 성분의 물리화학적 성질 비교³

Property	Ether			Alcohols			Gasoline
	ETBE	MTBE	TAME ^a	MeOH ^b	EtOH ^c	TBA ^d	
Boiling Temp., °C	73	55	86	65	78	83	30 ~ 230
Density (lb/gal@60°F)	6.2	6.2	6.4	6.6	6.6	6.6	6.0 ~ 6.5
Vapor Pressure							
Neat, 100°F	4.0	7.8	2.0	4.6	2.3	1.7	8-15
Blending	4.0	8.0	2.5	31.0	17.0	9.0	
Octane: (RON ^e +MON ^f)/2	111	110	105	108	115	100	85-95
Solubility, wt%							
Water in Fuel	0.6	1.4	0.6	∞	∞	∞	Negligible
Fuel in Water	1.2	4.3	1.1	∞	∞	∞	Negligible
Lower Heating Value							
MBtu ^g /gal	96.9	93.5	100.6	56.8	76.0	94.1	109-119
MBtu/lb	15.5	15.1	15.7	8.6	11.5	14.3	18-19
Latent Heat of Vaporization (60 °F)							
MBtu/gal	0.83	0.86	0.90	3.34	2.38	1.70	~ 0.90
MBtu/lb	0.13	0.14	-	0.51	0.40	0.26	~ 0.15
Oxygen Density							
Vol.% @ 2.7wt% oxygen	17.2	15.0	16.7	5.1	7.3	11.8	0.0
Azeotropes With Hydrocarbon	No	No	No	Yes	Yes	Yes	No

a. TAME: Tertiary-Amyl Methyl Ether
e. RON: Research Octane Number

b. MeOH: Methanol
f. MON: Motor Octane Number

c. EtOH: Ethanol
g. Btu: British thermal unit

d. TBA: Tertiary-Butyl Alcohol

3. 메탄올의 휘발유 배합 영향

3.1 엔진 마모 및 부식

일반적으로 알코올은 탄화수소성분에 비하여 극성이 높고, 수소결합을 이루는 성질 때문에 용매로서의 작용이 강하고, 금속에 대한 부식성이 높은 것으로 알려져 있다.⁴

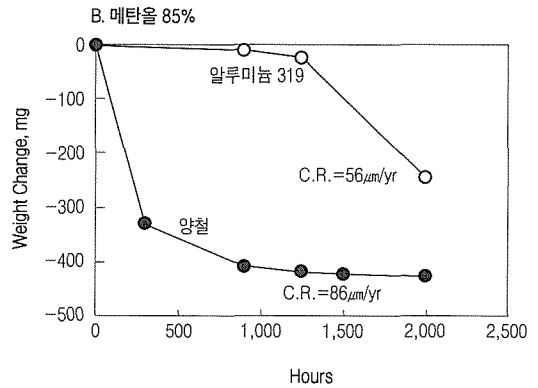
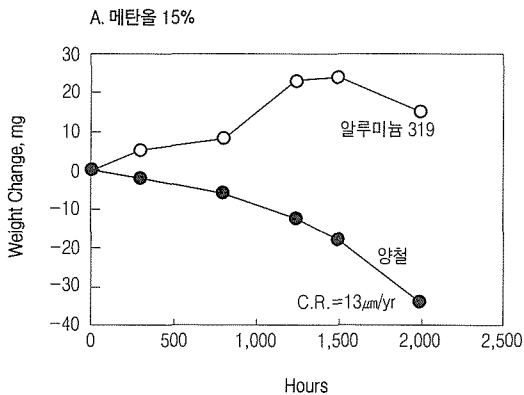
메탄올에 의한 엔진 마모 메커니즘을 연구한 자료⁵에 따르면, 메탄올을 연료로 사용한 시험차량의 엔진 오일에서 포름산이 0.17% 이상 검출된 반면, 휘발유를 사용한 경우는 포름산이 검출되지 않았다. 또한 배

출가스를 응축하여 수분함량을 측정한 결과, 휘발유에 비하여 탄소/수소 비율이 높은 메탄올은 연소 시 약 2 배의 더 많은 물이 생성되었다. 이와 같이 메탄올의 연소에 의해 생성된 포름산 및 엔진 내부에서 응축된 물은 엔진의 금속 재질 산화를 가속 시키고, 엔진오일이 실린더 내부로부터 씻기거나 산화되어 윤활성능을 떨어뜨리게 된다. 금속 산화 및 윤활성능 저하로 인하여 실린더 내벽, 크랭크 샤프트, 베어링 등의 엔진 부속품의 마모를 가속 시키게 된다. 다른 알코올 성분의 연소 잔류물에도 포름산 및 포름알데히드가 존재하나, 메탄올이 에탄올 등 탄소수가 높은 알코올에 비해 포름산

및 포름알데히드 생성량이 많고, 엔진 마모 및 부식성이 더 강하다.⁴

메탄올이 10~15% 함유된 휘발유에 의해, 연료탱크에 사용되는 양철, 카뷰레터와 연료펌프에 사용되는 알루미늄 등 다양한 금속 성분의 부식성이 확인된 바 있고,⁴ 1993년 크라이슬러사에서 발표한 논문에서도⁶, 메탄올 15%, 85%가 함유된 휘발유의 다양한 금속성분에 대한 부식성을 실험한 결과, 마그네슘, 양철, 알루미늄, 청동, 아연, 카드뮴 등의 금속은 메탄올에 의한 부식성이 높아, 메탄올이 함유된 휘발유용 엔진 재질로는 적합하지 않은 것으로 발표되었다. [그림 1]은 그 예시로, 면적이 52cm²인 알루미늄 합금 319 및 양철 시편을 휘발유에 담근 후 40℃로 유지하면서 시간 경과에 따른 금속시편의 무게변화 및 Corrosion Rate를 나타낸 것이다. 메탄올 15%에 담근 알루미늄 합금 319 시편은 표면에 흰색의 부식물이 침적되어 무게가 증가하였고, 나머지 시편은 시간경과에 따라 부식으로 인해 무게감소가 일어나며 메탄올 함량이 높을수록 Corrosion Rate가 높음을 알 수 있다. Corrosion Rate는 시편의 무게변화를 시간, 부식면적, 밀도로 나눈 값이다.

(그림 1) 메탄올이 혼합된 휘발유의 금속 부식성 시험결과 (참고자료⁶에서 재생)



3.2 고무재질 팽윤 및 열화현상

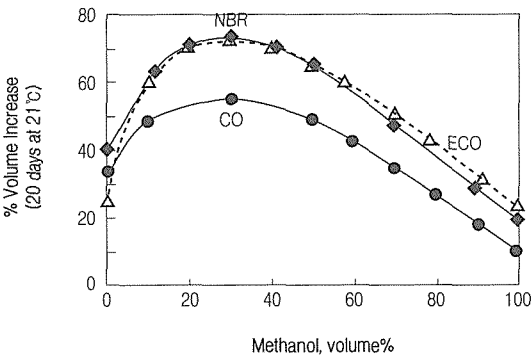
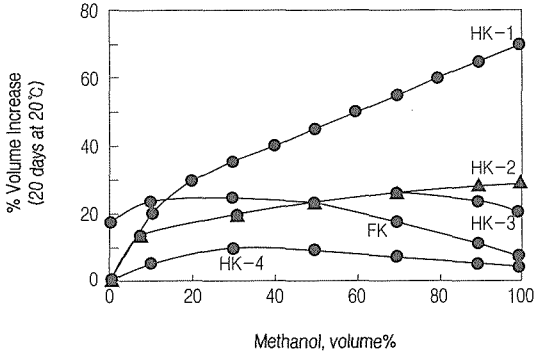
메탄올/휘발유 혼합 연료는 연료펌프, Gasket, O-ring Seal, 호스 등에 사용된 다양한 고무재질을 팽윤시키고, 신장강도를 떨어뜨림으로써 차량에 문제가 발생할 수 있다.¹⁷ [그림 2]는, <표 2>에 정리된 9 가지의 자동차용으로 사용되는 고무를 방향족 함량이 42%인 휘발유에 메탄올 농도를 변화시켜 가면서, 21℃에서 20 일 동안 담근 후 고무의 부피팽창을 나타낸 것이다.⁸ 9 가지 고무재질 모두 0%에서 40%까지는 메탄올 함량이 증가할수록 부피팽창이 증가하는 경향을 보이며, 메탄올 함량 40% 이상에서는 고무재질에 따라 부피팽창이 계속 증가하거나, 다시 감소하는 것으로 나

<표 2> 부피팽창 실험(ASTM-D471)에 사용된 고무 재질⁸

Rubber	Code	Comment
Viton A-HV	HK-1	Fluorohydrocarbon rubber, Du Pont
Viton GH	HK-2	
Viton B	HK-3	
Viton VT-R-4590	HK-4	
Viton E-60	HK-5	
LS-63U	FK	Fluorosilicone rubber, Dow
Hycar 1041	NBR	Acrylonitrile(41%)/butadiene copolymer, Goodrich
Hydrin 100	CO	Epichlorohydrin homopolymer, Goodrich
Hydrin 200	ECO	Epichlorohydrin/ethylene oxide copolymer, Goodrich,

타났다. 그리고 동일 자료에 의하면, 에탄올, 부탄올 등의 탄소수가 더 많은 알코올에서보다 메탄올에서 고무의 팽윤현상이 고무재질에 따라 그 정도는 다르나 수 배에서 수십 배 더 큰 것이 확인되었다.

(그림 2) 휘발유 중 메탄올 함량에 따른 고무의 부피팽창 (참고자료⁸에서 재생)



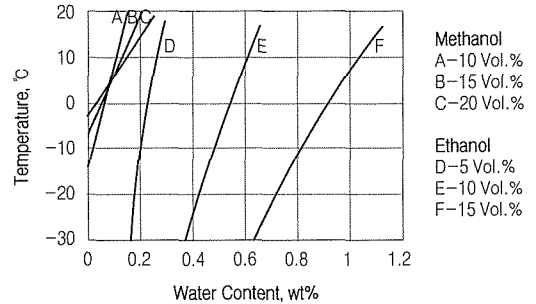
3.3 수분에 의한 상분리 현상

메탄올, 에탄올과 같은 알코올은 물과 완전히 혼합되는 특성이 있어 일정량의 수분이 존재하면 연료중의 알코올 성분이 수분과 함께 연료로부터 분리되어 두 층으로 상분리된다.

[그림 3]은 에탄올, 메탄올이 휘발유에 10~20% 혼합된 경우의 상분리 조건을 나타낸 것으로, 곡선을 경계로 오른쪽 영역이 상분리가 일어나는 조건에 해당한다. 온도 및 알코올 성분의 함량에 따라 에탄올의 경우

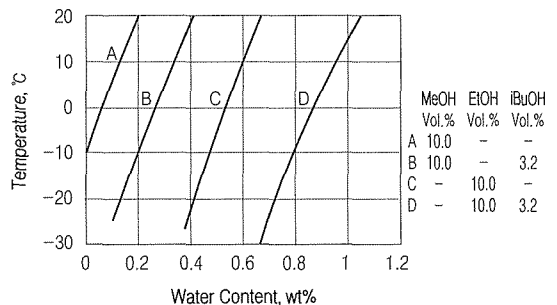
0.2~1.2wt.%, 메탄올은 0.01~0.2% 이상의 소량의 수분에 의해서도 휘발유로부터 분리될 수 있다.¹⁷ 분리된 알코올과 물의 혼합층이 엔진으로 유입되면 엔진정지 등의 운전성 결함이 발생할 수 있다.¹

(그림 3) 에탄올, 메탄올혼합 휘발유의 물에 의한 상분리 조건 (참고자료⁸에서 재생)



메탄올, 에탄올이 함유된 휘발유의 수분에 의한 상분리 조건을 완화하기 위해 부탄올과 같은 조용매를 사용하기도 하나, 그 경우에도 조용매의 사용으로 상분리 문제가 완전히 해결되는 것은 아니다. 예를 들어 [그림 4]에서와 같이, 이소부탄올(iBuOH)을 조용매로 3.2 vol.% 첨가하는 경우, 메탄올과 에탄올이 각각 10 vol.% 함유된 휘발유의 상분리가 일어나는 최소 수분 농도가 증가하는 경향을 보이지만, 그 절대값 차이는 크지 않다.

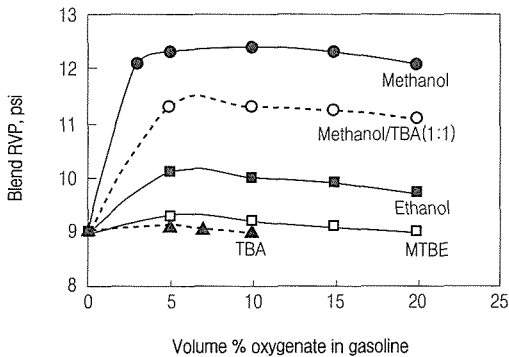
(그림 4) 알코올 혼합 휘발유의 수분에 의한 상분리조건-조용매 효과 (참고자료⁸에서 재생)



3.4 증기압 상승 및 증류성상 변화

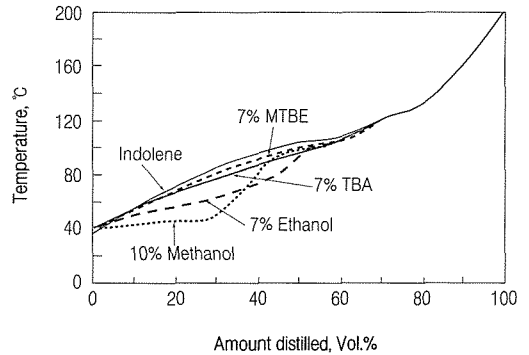
[그림 5]에 나타난 바와 같이, 메탄올을 5vol.% 배합 시 9 psi의 Base 휘발유의 증기압(RVP, Reid Vapor Pressure)이 12psi로, 3psi 상승하며, 증기압의 증가 정도가 다른 알코올(에탄올의 3배) 또는 Ether(MTBE의 8.2배) 성분 에 비해 월등히 크다. 메탄올과 TBA를 1:1로 혼합한 경우는 증기압 상승이 일부 감소하는 효과가 있다. 이와 같이 휘발유에 산소화합물을 배합하면 휘발유의 증발성이 높아지는 경향이 있으나, 메탄올은 다른 산소성분에 비해 그 영향이 심하여 휘발유 배합 시 부탄, 펜탄 등의 경질 유분의 배합 제약이 발생하고, 증기압을 고려하지 않고 메탄올을 혼합하게 되는 경우, Vapor Lock 현상이 발생하여 엔진의 연료 공급에 문제가 발생할 수 있다.

(그림 5) 산소성분에 의한 휘발유 증기압 변화 (참고자료⁷에서 재생)



또한, [그림 6]에서와 같이 알코올이 휘발유에 혼합된 경우, 휘발유의 50% 이하 증류온도가 낮아지며, 메탄올의 경우 변화 정도가 가장 크고, 알코올 성분의 탄소수가 증가할수록 그 영향은 감소한다. 50% 증류온도가 낮아지면 증발손실이 증가하고, 운전성(Driveability) 저하, Vapor Lock 발생을 가중시킨다.

(그림 6) 산소화합물 배합에 따른 휘발유(Indolene)의 증류성상 변화 (참고자료⁹에서 재생)



3.5 기타

시험 차량에 따라 차이는 있을 수 있으나, 일반적으로 알코올 성분의 연소에 의해 알데히드의 배출이 증가하며, 특히 메탄올은 미국 환경청(EPA) 분류기준 Group BI(발암 가능 물질)인 포름알데히드¹⁰의 배출을 증가시킨다. 한 논문에 의하면¹¹ 메탄올을 함유한 휘발유의 경우 메탄올을 함유하지 않은 휘발유보다 2~3배의 포름알데히드 배출이 증가하였고, 연소되지 않은 메탄올의 배출도 증가하였다. 메탄올은 독성이 있는 무색의 휘발성 액체로, 체내에서 독성이 강한, 포름알데히드, 포름산으로 산화되며, 과량 흡입 시 혼수상태, 사망에 이를 수 있는 물질이다.¹²

그 외에, 메탄올은 증발잠열이 높아 저온 시동성을 떨어뜨린다. 한 논문에 의하면,¹ 메탄올을 10% 함유한 휘발유의 저온 시동성 결함(Cold Weather Driveability Demerit)이 메탄올을 함유하지 않은, Base 휘발유 대비 평균 3배 증가하였고, 3대의 시험 차량 모두 저온 시동성 결함 수치가 최고 허용 기준을 벗어났다.

4. 결론

본 논문에서는, 최근 시판되고 있는 일부 불법 석유 제품에서 메탄올이 검출되는 사례가 있어, 메탄올이 휘발유에 혼합되는 경우 휘발유 품질 및 엔진 성능에 미치는 제반 영향을 조사하였다. 메탄올이 휘발유에 배합되면, 휘발유의 옥탄가가 향상되고, 엔진 출력이 일부 증가하는 장점이 있으나, 여러 가지 단점으로 인하여 차량에 문제를 일으킨다. 메탄올이 휘발유 및 엔진 성능에 미치는 악영향은 다음과 같이 요약할 수 있다.

가. 엔진마모 증가

엔진 내부에서 메탄올의 연소에 의해 생성된 포름산과 다량의 물에 의해 엔진 금속재질의 산화가 증가하고, 엔진오일이 엔진내부로부터 씻겨 나가거나 산화됨에 따라 엔진오일의 윤활성능이 저하되어, 엔진 마모가 증가한다.

나. 금속 재질 부식 및 고분자 재질 열화

메탄올에 의해 자동차 엔진계통의 알루미늄, 양철, 아연 등의 금속 재질 부식과, 자동차 연료펌프, Gasket, O-ring Seal 등에 사용되는 고무부품의 팽윤 및 열화가 심하여 차량 결함이 발생할 수 있다. 이와 같이, 메탄올이 함유된 휘발유는 일반 차량에 사용되는 재질과의 적합성에 문제가 있다.

다. 수분에 의한 상분리

메탄올이 휘발유에 배합된 경우, 0.01~0.2vol.% 정도의, 미량의 수분에 의해서도 휘발유로부터 상 분리될 수 있고, 분리된 메탄올과 물이 엔진에 유입되면 엔진정지 등의 문제가 발생할 수 있다.

라. 운전성 저하

메탄올 5vol.% 배합 시 Base 휘발유의 증기압이 9psi에서 12psi로 증가된다. Base 휘발유의 증기압 상승 정도와 50% 이하 증류 온도를 낮추는 정도가 다른 알코올, Ether 성분보다 심하여 증발손실, Vapor lock 현상, 운전성 저하를 가중 시킨다.

마. 기타

메탄올이 휘발유에 배합되면, Base 휘발유 대비 포름알데히드 배출을 증가시키고, 저온 시동성을 떨어뜨린다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 메탄올은 일본 휘발유 규격 및 세계연료현장에 사용금지로 규정되어 있을 뿐만 아니라, 다른 산소화합물에 비하여 휘발유 연료 성분 및 엔진 계통에 미치는 악영향으로 인한 문제발생 소지가 높으므로, 일반 휘발유 차량 연료에 메탄올이 사용되어서는 안 된다. ☹

[참고문헌]

1. Ingamells, J.C., Methanol as a Motor Fuel or Gasoline Blending Component, SAE Paper 750123, 1975.
2. J.R.Allsup, Methanol/Gasoline Blends as Automotive Fuel, SAE Paper 750763, 1975.
3. Fuel and Transportation Division of Meridian Corporation, Properties of Alcohol Transportation Fuels, Section 9, 1991.
4. Fuel and Transportation Division of Meridian Corporation, Properties of Alcohol Transportation Fuels, Section 7, 1991.
5. Touru Ichimiya, et al., Wear Mechanisms of Methanol Fueled Engine, SAE Paper 852199, 1985.
6. The Corrosion Behavior of Metals, Plated Metals and Metal Coatings in Methanol / Gasoline Fuel Mixtures, SAE Paper 932341, 1993.
7. Keith Owen, Automotive Fuels Reference Book, 2nd Edition, Chapter 11, 1995.
8. A. Nersasian, The Volume Increase of Fuel Handling Rubbers in Gasoline/Alcohol Blends, SAE Paper 800789, 1980.
9. R.L. Furey, Volatility Characteristics of Gasoline-Alcohol and Gasoline-Ether Blends, SAE Paper No. 852116, 1985.
10. <http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/formalde.html>, Formaldehyde Health Effect Fact Sheet of US EPA, Air Toxics Website.
11. Eric E. Wigg, et al., Methanol as a Gasoline Extender-Fuel Economy, Emission, and High Temperature Driveability, SAE Paper 741008, 1974.
12. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A16, VCH, 1990.