J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 33, No. 1. March, 2016. 118~128
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2016.33.1.118

휘발유 연료용 함산소 첨가제 종류에 따른 성능 특성 연구 Part 1. 연료물성 및 증발가스 배출 특성

이민호*,† · 김종렬* · 김기호* · 하종한*

*한국석유관리원 석유기술연구소

(2016년 2월 18일 접수; 2016년 3월 14일 수정; 2016년 3월 22일 채택)

A study on the characteristics of fuel performance according to the oxygenated additive type for gasoline fuel Part 1. Fuel properties and evaporative emission characteristics

Min-Ho Lee*,† · Jong-Ryeol Kim* · Ki-Ho Kim* · Jong-Han Ha*

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea

(Received February 18, 2015; Revised March 14, 2016; Accepted March 22, 2016)

요 약 : 대기오염에 관한 관심은 국내·외에서 점진적으로 상승하고 있으며, 자동차와 연료 연구자들은 청정(친환경 대체연료) 연료와 연료품질 향상 등을 이용하여 새로운 엔진 설계, 혁신적인 후 처리 시스템 등의 많은 접근을 통하여 차량 유해 배기가스를 감소시키려고 노력하고 있다. 이러한 연구들은 가솔린 자동차의 배출가스 및 가솔린 차량의 PM 입자 배출 등의 두 가지 이슈로 진행되고 있다. 자동차의 배출가스 및 PM(입자상 물질) 입자는 환경오염과 인체에 악영향을 주는 많은 문제를 일으키고 있다. 추가로, 함산소 첨가제로서 연료에 포함된 MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether)에 대한 환경 문제점을 연구하고 있다. 연구자들은 MTBE가 건강에 미치는 영향에 대한 많은 데이터를 가지고 있다. 이러한 데이터는 높은 MTBE 용량에서 잠재적인 발암 물질 임을 결론짓고 있다.

함산소 연료첨가제 유형 (MTBE, 바이오 ETBE, 바이오 에탄올, 바이오 부탄올)에 기초하여, 본 논문은 가솔린 연료 물성 및 증발가스 배출 특성에 대해 산소함량의 영향을 검토하였다. 또한, 연료물성에 대한 휘발유 차량의 가속 및 출력 성능을 평가하였다.

주제어 : MTBE, 바이오-ETBE, 바이오 에탄올, 바이오부탄올, 옥탄가, 증기압, 증류성상, 산화안정성, 증발가스, 가속 성능, 출력 성능

Abstract : As the interest on the air-pollution is gradually rising up at home and abroad, automotive and fuel researchers have been working on the exhaust emission reduction from vehicles through a lot of approaches, which consist of new engine design, innovative after-treatment systems, using clean (eco-friendly alternative) fuels and fuel quality improvement. This research has

†Corresponding author
(E-mail: lice92@kpetro.or.kr)

brought forward two main issues : exhaust emission and PM (particulate matter) particle emissions of gasoline vehicle. Exhaust emission and PM particle of automotive had many problem that cause of ambient pollution, health effects. In addition, researcher studied the environment problems of the MTBE contained in the fuel as oxygenate additives. The researchers have many data about the health effects of ingestion of MTBE. However, the data support the conclusion that MTBE is a potential human carcinogen at high doses.

Based on the oxygenated fuel additive types (MTBE, Bio-ETBE, Bio-ethanol, Bio-butanol), this paper discussed the influence of oxygen contents on gasoline fuel properties and evaporative emission characteristics. Also, this paper assessed the acceleration and power performance of gasoline vehicle for the fuel property.

Keywords : MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether), Bio-ETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether), Bio-ethanol, Bio-butanol, Research Octane Number, RVP (Reid Vapour pressure), Distillation Range, Oxidation stability, Evaporative emission, Acceleration performance, Power performance

1. 서 론

자동차용 휘발유의 배합기재로서 대기오염 저감과 휘발유 옥탄가 향상을 위해 사용되고 있는 MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether)는 옥탄가가 106 ~ 110인 고옥탄 기재로서 휘발유에 완전 용해되어 산화안정도가 높고, 저장안정성이 우수하여 휘발유용 옥탄가 향상 첨가제 용도로서 오랫동안 사용되어왔다. 또한 자동차 유해 배출가스를 줄이기 때문에 자동차용 휘발유 기재로 주목받아 왔다.

하지만, MTBE는 물에 대해 높은 용해도를 가지며, 휘발유 성분보다 생물 분해 저항력이 훨씬 강하고, 인체에 유해하다. 그러므로 자동차용 휘발유가 외부로 누출되면 MTBE는 연료 성분에 비해 극성성질을 지니고 있어 연료 성분으로부터 분리되는 경향이 있다. 대부분의 경우 연료의 주성분인 탄화수소보다 더 빠르고 먼 지역까지 이동하게 된다. 따라서 MTBE는 쉽게 식수원 오염을 발생시킨다. 또 다른 문제점은 토양 및 물로부터 탄화수소를 정화하는데 이용되었던 기존의 모든 기술이 MTBE 오염 방지에 그대로 이용되기 어렵다는 점이다[1~3]. 이러한 문제점들로 인하여 미국과 유럽에서는 사용을 금지하고 있으며, 이러한 MTBE의 금지에 따른 옥탄가 향상용 대체물질이 필요한 실정이다. 현재까지 국내에서는 휘발유 배합기재로 MTBE 물질을 가장 많이 사용하고 있고, 사용에 대해 규제를 하고 있지는 않지만, 향후 규제의 가능성이 크다고 할 수 있다. 이에 국내에서는 옥탄가 향상제인 MTBE를 대체할 방안으로 바이오 연료 또는 바이오 첨가제를 사용하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다[4~8]. 이러한 MTBE 및 에탄올과 같은 함산소 유기화합물은 첨가량에 따라 차량 배출가스 (배기관, 증발 등) 및 성능, 내구성에 영향을 미칠 수 있어, 다양한 종류의 연료 물성 항목에 따른 차량과 엔진, 배출가스 특성 경향이 확인되고 있다[9~12].

연료 첨가제로서 금지 규제가 확실시 되는 MTBE 물질을 대체할 수 있는 함산소 기재를 검토, 도입할 필요성이 대두하여, 본 연구에서는 MTBE를 대체할 수 있는 여러 종류의 함산소 기재 중 친환경 연료로 주목받고 있는 바이오 연료 (바이오 에탄올, 바이오 ETBE, 바이오 부탄올)에 대하여 먼저 연료물성에 대한 특성을 확인하고, 이러한 연료 특성이 휘발유 차량의 증발가스 및 가속, 출력 성능에 어떠한 영향을 주는지 알아봄으로써 향후 대체물질을 도입하는데 있어 도움이 되고자 하였다.

2. 실험장비 및 방법

2.1. 실험용 연료 및 물성 측정 방법

실험에 사용된 연료의 종류는 함산소 기재가 포함되어 있지 않은 서브옥탄 가솔린과 바이오

에탄올, 바이오 ETBE, 바이오 부탄올이며, 실험 연료의 산소 함량은 Table 1과 같다. Table 1은 MTBE 대체물질로 성능평가 실험에 사용된 함산소 기재 종류와 부피 비를 나타낸 것이고, Table 2는 물성시험용 시료로 제조한 함산소 기재 연료의 산소함량 결과이다. 여기서 각각의 연료는 서브옥탄 가솔린에 「석유제품의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」상의 휘발유 산소함량 기준을 참고하여 0.8, 1.4, 2.3, 2.7 wt %로 맞추어 시료를 제조하였다.

Table 3은 「석유제품의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」상의 휘발유 품질기준 및 실험방법을 나타낸 것이다. 국내에서는 휘발유 품질기준을 일반휘발유와 고급휘발유로 나누어 관리하고 있으며, 이는 크게 휘발유 연료의 옥탄가 기준에 의해 나누어진 것이다. 휘발유의 옥탄가는 차량과 엔진의 노킹을 유발할 수 있는 자동점화에 대해 휘발유가 가지는 저항력 척도로서, 엔진 개발 시에 적용된 옥탄가에 따른 엔진의 사양을 확인하여 적절한 연료를 사용하여야 한다.

연료 물성을 측정하는 방법은 Table 3의 방법을 사용하였으며, 옥탄가는 KS M 2039 실험방법을 적용하였으며, 실험에 사용된 장비는 단일 실린더로 4행정 사이클이며, 가변 압축비 및 기화식 정속운전 기관을 사용한 Waukesha사의 CFR / F-1 엔진을 이용하였다[13]. 엔진은 600 r/min ± 6 r/min으로 측정되어 졌으며, 이때 윤활유의 온도는 57 ± 1.5 ℃로 유지 하였다. 증기압은 KS M ISO 3007 실험방법을 적용하였고, 일정량의 시료를 증기압실험장비(ERAVAP, Eralytic)에 주입하여 시료의 증기압을 측정하였다[14]. 부피를 알고 있는 냉각된 공기 포화 시료를 자동 온도 조절이 가능한 실험 챔버에 주입하여 챔버 내 압력 상승에 의해 압력 변환기 센서와 지시계로 측정하였다. 시료 주입 전 시료는 0 ~ 1 ℃ 사이의 온도를 유지할 수 있는 냉각 장치에서 보관하였으며, 실험 전 흡수 천으로 완전하게 물기를 닦아 사용하였다.

증류성상 분석은 ASTM D 86 실험방법을 적용하였으며, 시료 100 mL를 증류하고 온도와 유출된 응축액의 부피를 측정하는 증류성상 측정기기(OptiDist, PAC)를 사용하였다[15]. 시료는 조성과 예상 휘발성을 토대로 시료를 4개 그룹 중 하나로 지정하여 각 그룹마다 장치 배열, 응축기 온도, 조작변수를 규정하였으며, 실험용 시료 100 mL를 시료가 속한 그룹에 적합한 지정 조건으로 증류하여 온도계값과 응축액 부피를 관측하여 플라스크 내의 잔류량을 측정함으로써 증류 손실을 측정하였다.

산화안정도 분석은 KS M 2043 실험방법을 이용하였으며, 시료온도를 15 ~ 25 ℃로 하고 유리 시료용기에 일정량의 시료를 넣고 산소와 함께 690 kPa의 압력으로 봄베에 압입하여 98 ~

Table 1. Volume Ratio (%) by Oxygenated Fuel Additive Type

Oxygen Weight %	MTBE	Bio-ethanol	Bio-ETBE	Bio-butanol
0.8	4.40	2.15	5.10	3.40
2.3	12.55	6.18	14.58	9.75

Table 2. Weight Ratio (%) by Oxygenated Fuel Additive Type

Fuel type		Sub-octane gasoline	MTBE	Bio-ethanol	Bio-ETBE	Bio-butanol
Oxygen Weight %	0.8 wt%	0.39	1.11	1.18	1.17	1.14
	1.4 wt%		1.69	1.76	1.75	1.67
	2.3 wt%		2.62	2.60	2.74	2.79
	2.7 wt%		3.06	3.06	3.10	2.97

Table 3. Fuel Specifications and Test Method of Petroleum Motor Gasoline

Fuel type		NO.1 (Regular)	NO.2 (Premium)	Test Method
Octane number (RON)		91↑ ~ 94↓	94↑	KS M 2039
Distillation (℃)	10 vol%, max.	70↓		ASTM D 86
	50 vol%, max.	125↓		
	90 vol%, max.	175↓		
	End Point, max.	225↓		
	Residue, vol%, max	2.0↓		
Water & Sediment, vol%, max.		0.01↓		KS M 2115
Copper Strip Corrosion (50℃, 3h)		1↓		KS M ISO 2160
Vapor Pressure (37.8℃, kPa)		44 ~ 82 (Summer : 44 ~ 65, Winter : 44 ~ 96)		KS M ISO 3007
Oxidation Stability (min)		480↑		KS M 2043
Washed Existent Gum (㎎/100mL)		5↓		KS M ISO 6246
Sulfur Content (Mass ㎎/㎏)		50↓		KS M 2027
Color (Recognizable Color)		Yellow		Recognizable Color
Lead Content (g/L)		0.013↓		KS M 2402
Phosphorus Content (g/L)		0.0013↓		KS M 2403
Aromatics Content (Volume %)		30 (27)↓		KS M 2407 ASTM D 5580
Benzene Content (Volume %)		1.0↓		
Olefin Content (Volume %)		18 (21)↓		ADTM D 6296
Oxygen Content (Weight %)		0.5↑ ~ 2.3↓ (Winter : 1.0↑ ~ 2.3↓)		KS M 2408/ASTM D 4815
Methanol Content (Weight %)		0.1↓		KS M 2408 / ASTM D 4815

102 ℃ 의 온도를 가열한 후, 압력 강하점에 도달할 때 까지 일정한 간격으로 측정하였다[16]. 시료가 압력 강하점에 도달할 때까지 소요되는 시간을 실험 온도에서 관찰된 유도기간으로 사용하며, 이로부터 100 ℃에서의 유도기간을 계산하여 산화안정도를 평가하였다.

2.2. 증발가스 측정 장비 (VVVT SHED) 및 실험 방법

휘발유 및 가스연료를 사용하는 자동차에서 배출되는 증발가스를 측정하기 위한 실험으로서 실험 장치는 자동차를 넣을 수 있는 밀폐실과 밀폐실 내의 탄화수소를 측정하기 위한 측정 장치를 구성하여 실험하였다.

증발손실 실험은 환경부 고시「제작자동차 시험검사 및 절차에 관한 규정」[별표 1] FTP-75 모드 측정방법을 사용하여 측정하였다. 실험은 먼저 캐니스터 충전을 위하여 부탄 및 질소 혼합가스(50 : 50) 충전방법을 사용하였으며, 충전속도는 40 ± 2 부탄 g/h, 충전종료시점은 2nd 캐니스터가 2 g을 초과하였을 경우 또는 충전한계를 초과한 경우이다. 실험차량을 준비하고 연료탱크에 있는 연료를 제거하고, 해당 실험연료를 주입(연료탱크 용량의 40 %) 주유하였다. 차대동력계로 실험차량을 옮겨 해당 실험모드 (FTP-75모드)로 일정거리를 주행한 후 밀폐실로 차량을 옮겨 연료탱크 가열장치, 탄화수소 분석 장치, 온도 측정 장치를 설치하였다. 실험은 주간가열 조건에서 가열하여 차량으로부터 배출되는 증발가스를 분석기로 측정하고, 최종적으로 증발가스 량(g)을 계산하였

다.

SHED 내부에서 주간가열을 시작하고, 온도는 24 ± 1.0 ℃, 측정시간은 60 ± 2 분으로 하였다. 실험 전·후로 THC분석기의 교정을 실시하였으며 측정은 실시간으로 이루어 졌다. 실험이 완료되면 실험 장치에 수집된 정보를 이용하여 다음과 같은 식에 의해 증발가스를 계산하였다.

$$M_{HC} = KV_n \times 10^{-4} \left[\frac{C_{HCf}\ P_{Bf}}{T_f} - \frac{C_{HCi}\ P_{Bi}}{T_i} \right]$$

2.3. 차량 가속 및 출력 성능 측정 방법

80년대 후반 대기환경 개선과 인체 유해성 때문에 사에틸납 사용이 금지되면서 대체물질로서 옥탄가 향상 및 유해 배기가스 저감을 위해 MTBE의 혼합사용을 허용했다. 이러한 MTBE 물질은 휘발유의 옥탄가를 향상하면서 차량의 저속 및 고속 시의 운전성을 개선하는 효과를 나타내었다. 그러므로 MTBE 대체 물질로 함산소 기재 연료를 실험하면서 차량의 운전성 (가속성 및 출력)을 파악하는 것이 필요하다.

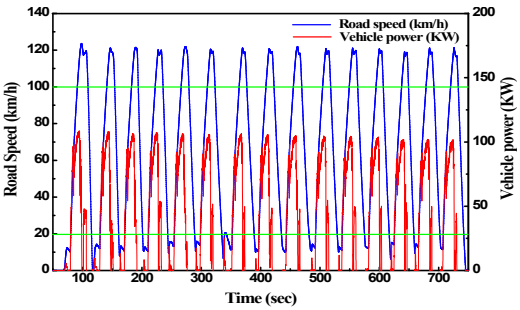


Fig. 1. Experimental Data at Vehicle Acceleration and Power Performance Test.

이에 본 연구에서는 자체적으로 가속성 실험방법을 만들어서 사용하였다. 먼저, 차대동력계의 차량실험 설정은 Road-load simulation (차량 주행모드)으로 설정하고 차량의 기어변속은 AT이기 때문에 자동으로 변속이 되었다. 처음에는 차량을 10 km/h의 일정속도로 주행하다가 가속페달 (스로틀)을 W.O.T(Wide open throttle) 조건으로 조작하여 차량을 가속하고, 120 km/h에 도달한 후 일정시간 후에 브레이크를 조작하여 감속함으로써 10 km/h의 속도를 유지하였다. 이러한 진행 순으로 전체 실험횟수를 총 12회 반복 수행한 후 측정된 데이터 중 20 km/h에서 100 km/h의 속도구간에서 중간 데이터인 10회 데이터를 가지고 평균을 하여 결과를 구하였다. Fig. 1은 차량의 가속성과 출력 측정 시에 기록된 결과데이터를 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료 물성 특성

(1) 옥탄가 (Octane number)

Fig. 2는 자동차용 휘발유의 중요한 품질 척도인 옥탄가(RON)를 MTBE 및 MTBE 대체물질 혼합 휘발유를 대상으로 평가한 결과이다. 실험결과를 살펴보면, 산소함량 1.4 wt % 까지는 모든 실험연료가 일반휘발유 품질기준에 적합하였으나, 산소함량 2.3 wt %부터는 MTBE와 바이오ETBE에 있어 고급휘발유 품질기준인 옥탄가 (RON) 94이상으로 측정되고 있음을 알 수 있다. 바이오부탄올의 경우에서는 혼합량 증가가 옥탄가에 미치는 영향은 크지 않음을 알 수 있다.

함산소 물질 혼합비율에 따라 MTBE와 바이오ETBE는 같은 상승폭으로 선형적 증가를 하며, 산소함량 2.3 무게% 혼합에 약 3.4 상승하였으며, 바이오에탄올도 MTBE나 바이오ETBE에 비해 상승폭은 적지만 선형적으로 증가하여 산소함량 2.3 무게% 혼합에 약 2.2 상승하였다. 하지만 바이오부탄올은 옥탄가 향상이 미미한 것으로 나타났다.

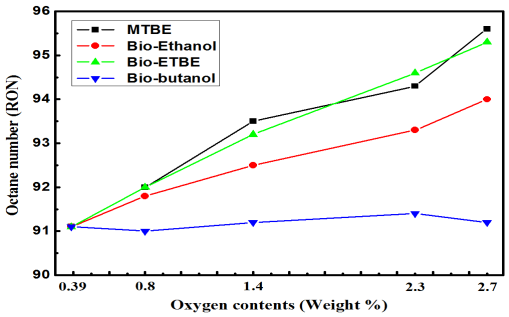


Fig. 2. Octane Number (RON) of Oxygenated Additive Fuel

(2) 증기압 (Vapor pressure)

휘발유의 증기압이 낮으면 휘발되는 연료의 양이 적어 엔진 내 공기와 혼합기의 비율이 적합하지 않게 되어 시동이 불량하게 된다. 또한, 증기압이 높을 경우는 고온 시동성에 악영향을 미치며, 증발가스의 증가로 대기 중의 오존 생성을 촉진하여 광화학 스모그 발생의 원인이 된다. 우리나라는 물론 각국에서 대기환경 정책상 여름철 증발가스(VOCs) 발생을 감소시키기 위하여 자동차용 가솔린 증기압을 보다 낮게 하려는 방향으로 규제하고 있다. 따라서 정유사에서 자동차용 휘발유를 제조할 때, 증기압이 상승하는 하절기의 경우 증기압이 높은 경질 유분의 혼입 양을 억제하여야 하는 등의 제조공정상에 어려움을 줄 수 있다.

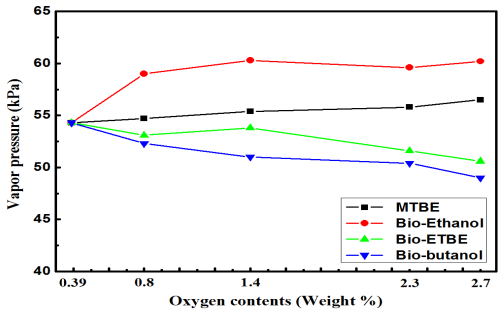


Fig. 3. Vapor Pressure (kPa) of Oxygenated Additive Fuel.
(Fuel specification : 44 ~ 82 kPa (Winter 44 ~ 96 kPa, summer 44 ~ 65 kPa)

Fig. 3은 함산소 물질의 종류 및 혼합 함량에 따른 증기압의 특성을 나타낸 것이다. 모든 실험연료에 있어서 여름철 연료 품질기준인 44 ~ 65 kPa를 만족하고 있음을 볼 수 있으며, 또한 산소함량 품질기준 이내의 변화량에서는 증기압의 변화 특징이 크지 않음을 볼 수 있다. 바이오에탄올 연료 자체의 증기압은 서브옥탄 가솔린에 비해 약 15 kPa 정도 낮지만, 휘발유에 혼합되면 산소함량 1.4 무게%까지 약 6 kPa 증가하다가 혼합량이 증가함에 따라 포화하여 일정하게 유지되는 경향을 나타내고 있으며, 바이오ETBE와 바이오부탄올은 혼합 비율에 따라 산소함량 2.3 무게% 혼입에 3 ~ 4 kPa 까지 선형적으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 MTBE는 초기 서브옥탄 가솔린 증기압과 동일한 수준을 유지하였다. 바이오에탄올의 증기압 상승은 공비현상으로 인한 것으로 판단된다. 따라서 바이오에탄올의 경우처럼 증기압의 품질을 유지하기 위해서는 적절한 휘발유 기재의 선택이 요구된다고 할 수 있다.

(3) 증류성상 (Distillation)

증류성상은 MTBE 대체물질의 혼입에 따라 50 % 유출온도가 가장 큰 폭으로 변화가 있으며, 50% 유출온도가 높으면 동절기 워밍업 시간이 오래 걸리고 반대로 50 % 유출온도가 낮으면 하절기에 과량의 연료공급으로 시동성이 좋지 않게 된다.

Fig. 4는 증류성상 중 MTBE 대체물질의 혼입에 따른 결과 중에서 가장 큰 폭으로 변화가 있는 50 % 유출온도에 관한 결과이고, Table 4는 증류성상 전체를 나타낸 결과이다. 모든 실험연료에 있어 연료 품질기준인 증류성상 기준을 모두 만족하고 있으며, 특히 50 % 유출온도에서 품질기준보다 낮게 측정되고 있지만, 차량 성능에 미치는 영향은 모든 연료에 있어 비슷할 것으로 생각된다.

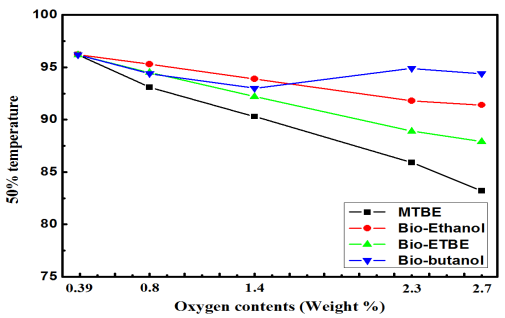


Fig. 4. Distillation 50 % Temperature (℃) of Oxygenated Additive Fuel.
(Boiling point : MTBE 55 ℃, Bio-ETBE 73 ℃, Bio-ethanol 78 ℃, Bio-buthanol 118 ℃)

MTBE, 바이오ETBE, 바이오에탄올은 고유 물질의 비점 분포에 따라 선형적인 감소폭을 나타내고 있으며, 부탄올은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 부탄올이 휘발유에 혼입됨에 따른 공비현상에 의한 것으로 판단된다. 기존 연구에 의하면 바이오에탄올은 휘발유에 혼합될 경우 공비현상으로 인해 50 % 유출온도의 하강으로 시동성이 문제가 된다고 발표하고 있으나, 기존 연료첨가제인 MTBE에 비해 50 % 유출

Table 4. Distillation Range by Oxygenated Fuel Additive Type

Fuel type		Sub-octane	Oxygen content (0.8 wt%)				Oxygen content (1.4 wt%)			
			MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol	MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol
10% evaporated (℃)	70↓	58.6	58.7	53.7	61.5	60.5	59.1	52.8	61.2	60.3
50% evaporated (℃)	125↓	96.2	93.1	95.3	94.5	94.4	90.3	93.9	92.2	93.0
90% evaporated (℃)	175↓	162.7	161.9	163.5	162.2	163.1	163.1	162.6	162.5	161.1
Final point (℃)	225↓	197.1	197.4	197.4	197.7	197.8	196.7	196.8	195.2	196.2
Fuel type		Sub-octane	Oxygen content (2.3 wt%)				Oxygen content (2.7 wt%)			
			MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol	MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol
10% evaporated (℃)	70↓	58.6	57.7	53.7	61.4	62.8	56.9	54.5	61.3	61.8
50% evaporated (℃)	125↓	96.2	85.9	91.8	88.9	94.9	83.2	91.4	87.9	94.4
90% evaporated (℃)	175↓	162.7	162.1	162.8	161.8	163.2	161.6	163.2	161.0	162.6
Final point (℃)	225↓	197.1	195.6	197.5	195.4	195.7	193.4	195.3	195.0	196.6

온도가 낮은 감소폭을 나타내고 있어 특별한 문제가 발생하지 않을 것으로 판단된다[17, 18].

(4) 산화안정성

바이오부탄올, 에탄올의 수산기(-OH)에 의한 연료부식성 영향에 대해 평가하기 위해 휘발유 산화안정성 실험을 적용하여 평가하였다.

Fig. 5는 산화안정성에 대해 MTBE 대체물질의 혼입에 따른 결과를 나타낸 것이다. 모든 연료가 「석유 및 석유대체연료사업법」 자동차용 휘발유 품질기준인 480 분 이상을 월등히 초과하는 결과를 나타내어 연료의 산화에 대한 안정성은 모든 연료에 문제가 없는 것으로 나타났다.

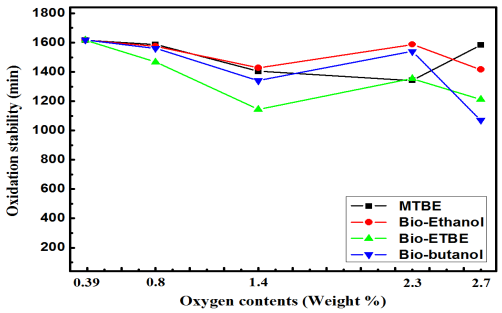


Fig. 5. Oxidation Stability of Oxygenated Additive Fuel.

(5) 황분, 방향족 함량, 벤젠 함량, 올레핀 함량

대기환경 문제와 관련이 있는 연료 물성 중 황분, 방향족 함량, 벤젠 함량, 올레핀 함량 등을 나타내었다. 여기서 황분은 산화촉매의 효율을 저하시켜 차량 배출가스에 심각한 영향을 미치고, 방향족 화합물은 엔진 퇴적물을 증가시키고 CO_2를 포함한 배기관 배출가스를 증가시킬 수 있다. 또한, 올레핀 함량은 휘발유 내의 퇴적물 형성과 활성 탄화수소와 독성 화합물의 배출 증가를 초래하고, 벤진은 발암물질로 알려졌다.

Fig. 6은 위와 같이 대기환경 문제에 영향을 줄 수 있는 물질들에 대해 MTBE 대체물질의 혼입에 따른 결과를 나타낸 것이다. MTBE 및 MTBE 대체물질 혼합량 증가에 따라 모두 선형적으로 감소하는 경향을 보여, MTBE나 MTBE 대체물질 혼합량 증가에 따라서는 연료 품질기준 내에서는 대기오염에 기인하는 특성은 없을 것으로 생각된다.

3.2. 증발가스 배출 특성

Fig. 7과 Fig. 8은 대상 실험 차량에 대하여 함산소 물질의 종류 및 산소 함량 증가에 따른 증발가스 배출특성 결과를 나타낸 것이다. SHED 내부온도는 24 ± 1 ℃ 이내로 일정하게 유지되고 있고, 탱크 가열온도에서도 요구온도와 실제 측정온도가 유사한 것으로 볼 때 증발가스 실험은 동

일한 조건에서 측정되었다.

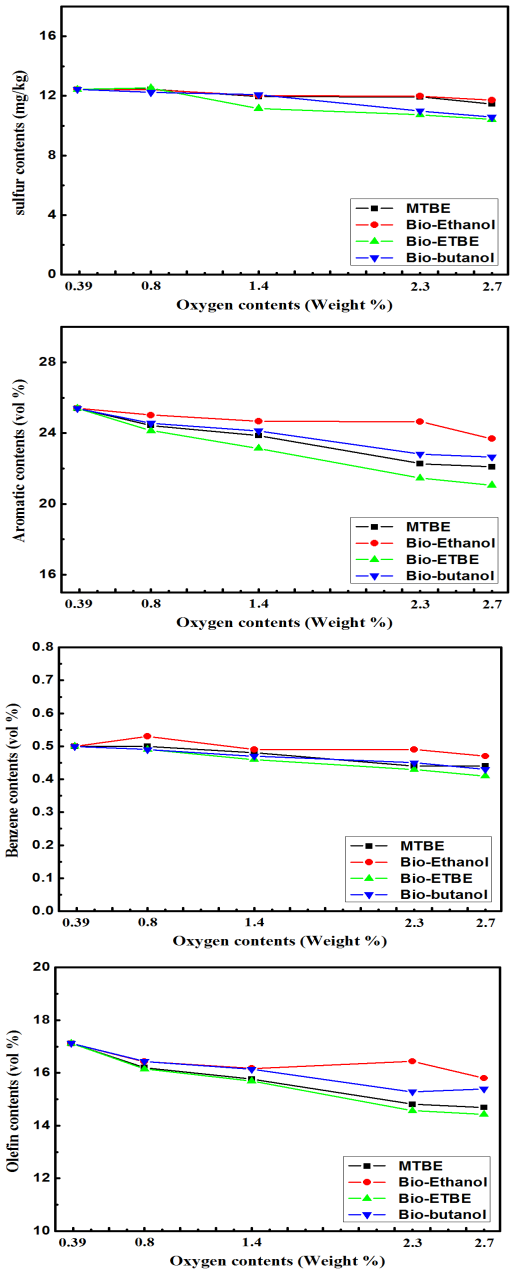


Fig. 6. Sulfur, Aromatic, Benzene, Olefin Contents of Oxygenated Additive Fuel.

함산소 함량에 따른 실험연료를 차량에 주유하여 증발가스 측정시험결과, 모든 시험연료에 대해서 국내 휘발유 차량의 배출가스 허용기준(2 g / test)을 만족하였다. 이는 「석유제품의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」상의 휘발유 산소함량 기준 범위내의 연료에서는 실험차량의 증발가스가 국내 휘발유 차량의 배출가스 허용기준을 만족함을 확인하였다. 연료별로는 바이오에탄올 혼합연료가 가장 많은 증발가스를 보였으며, MTBE와 바이오ETBE, 바이오부탄올의 증발가스는 거의 유사한 증발가스 결과를 확인하였다.

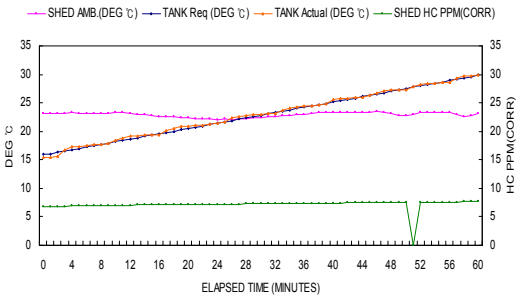


Fig. 7. Evaporative Emission Characteristics using VVVT SHED

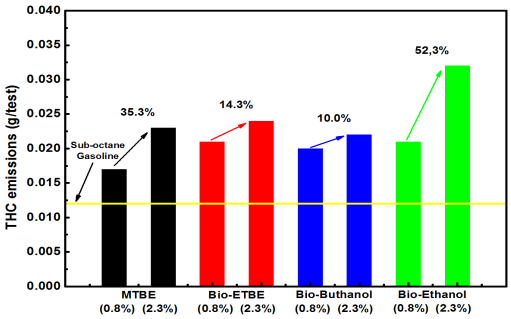


Fig. 8. Evaporative Emission (THC) Characteristics of Oxygenated Additive Fuel.

각 실험연료에 대한 산소 함량별 증가량은 연료마다 차이를 보이며, 가장 많은 증가량을 가지는 연료는 바이오에탄올 연료이고, 다음으로 MTBE, 바이오ETBE, 바이오부탄올 순으로 증발가스가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 연료별 물성시험 결과 중 증기압 변화 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다. 연료의 증기압이 증가할수록 증발가스가 증가하는 것을 알 수 있다. 전체적으로 산소함량에 따라 증발가스도 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 기존 연구

Table 5. Weight Ratio (%) by Oxygenated Fuel Additive Type

Fuel type	MTBE 0.8 wt %			MTBE 2.3 wt %		
	Bio-ETBE (0.8 wt %)	Bio-butanol (0.8 wt %)	Bio-ethanol (0.8 wt %)	Bio-ETBE (2.3 wt %)	Bio-butanol (2.3 wt %)	Bio-ethanol (2.3 wt %)
Ratio (%)	23.5	17.7	23.5	4.4	△4.4	39.13

Table 6. Acceleration and Power Performance by Oxygenated Fuel Additive Type

Fuel type	Sub-octane	Oxygen content (0.8 wt%)				Oxygen content (2.3 wt%)			
		MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol	MTBE	Ethanol	ETBE	Buthanol
Acceleration (sec)	10.58	10.48	10.49	10.36	10.37	10.23	10.15	10.22	10.21
Power (kW)	80.779	81.684	82.345	82.265	82.341	84.136	84.156	83.616	83.188

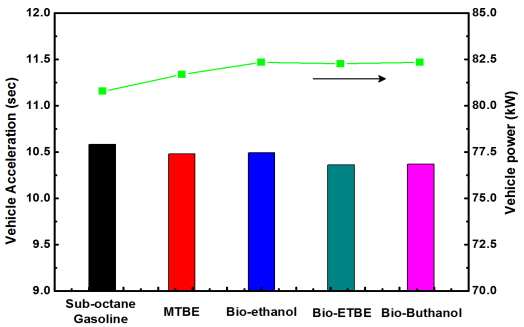
결과와 동일함을 알 수 있다[19].

Table 5는 MTBE 물질 대비 대체물질별 증발가스 배출 증가율을 나타낸 것이다. MTBE 물질을 대체할 수 있는 물질별 증발가스 결과를 보면, 바이오부탄올이 산소 함량별로 가장 적게 배출되고 있는 것을 볼 수 있고, 가장 큰 결과는 바이오에탄올 임을 알 수 있다. 다른 배출가스나 성능 평가 결과, 경제성 분석 등 다양한 비교를 해보아야 하지만, 증발가스 결과만을 볼 경우에는 바이오에탄올 보다는 바이오부탄올이 대체물질로서 적당하다고 할 수 있다.

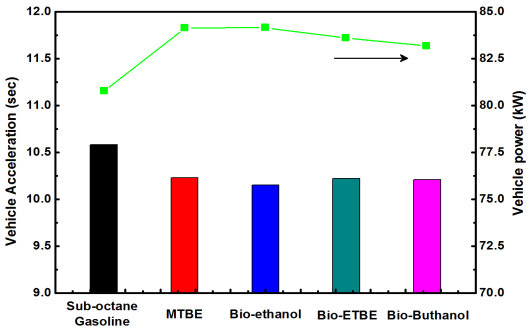
3.3. 차량 가속 및 출력 성능 특성

Table 6과 Fig. 9는 대상 실험 차량에 대하여 함산소 물질의 종류 및 산소 함량 증가에 따른 영향을 살펴보기 위하여 실험한 가속 성능 및 출력 성능을 나타낸 것이다.

함산소 물질의 종류에 대해서는 가속 성능 및 출력 성능 결과는 약간의 차이를 가지지만, 거의 유사한 결과를 보이는 것을 알 수 있다. 그렇지만, 서브옥탄 가솔린과 비교하여 보면 가속 성능과 출력 성능이 상당히 개선되어 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 산소함량이 증가할수록 가속 성능이 개선되어 소요되는 시간은 감소하고 있고, 출력 성능도 크게 향상이 되었다. 이러한 결과는 함산소 물질 연료가 휘발유에 혼합되면서 연료의 옥탄가가 향상되고, 산소함량의 증가에 의한 것임을 알 수 있다. 옥탄가 및 산소함량 증가로 인하여 엔진 연소실내에서 발생할 수 있는 노킹의 가능성이 적아지고, 연소 환경이 좋아지게 되어서 최종적으로 차량 가속 성능과 출력 성능이 향상한다고 볼 수 있다.



(a) Oxygen Content : 0.8 wt%



(b) Oxygen Content : 2.3 wt%

Fig. 9. Acceleration(sec) and Power(kW) Performance of Oxygenated Additive Fuel.

4. 결 론

MTBE를 대체할 수 있는 함산소 기재 연료에 대하여 연료물성에 대한 특성을 확인하고, 이러한 연료가 휘발유 차량의 증발가스 및 가속, 출력 성능에 어떠한 영향을 주는지 알아보고자 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 연료 옥탄가는 함산소 물질 혼합비율에 따라 MTBE와 바이오 ETBE는 동일한 상승폭으로 선형적 증가를 하며, 산소함량 2.3 무게% 혼합에 약 3.4 상승하였다. 바이오에탄올도 MTBE나 바이오ETBE에 비해 상승폭은 적지만 선형적으로 증가하여 산소함량 2.3 무게% 혼합에 약 2.2 상승하였으나, 바이오부탄올은 옥탄가 향상이 미미한 것으로 나타났다.

2. 연료 증기압에서 바이오에탄올 증기압은 낮지만, 휘발유에 혼합되면 산소함량 1.4 무게%까지 약 6 kPa 증가하다가 혼합이 증가함에 따라 포화하여 일정하게 유지되는 경향을 나타내고 있으며, 바이오ETBE와 바이오부탄올은 혼합 비율에 따라 산소함량 2.3 무게% 혼합에 3 ~ 4 kPa까지 선형적으로 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 MTBE는 초기 서브옥탄 가솔린 증기압과 동일한 수준을 유지하였다.

3. 연료 증류성상은 MTBE, 바이오ETBE, 바이오에탄올은 고유 물질의 비점 분포에 따라 선형적인 감소폭을 나타내고 있으나, 부탄올은 감소하다가 다시 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 기존 연구에 의하면 바이오에탄올이 휘발유에 혼합될 경우 공비현상으로 인해 50 % 유출온도의 하강으로 시동성이 문제가 된다고 발표하고 있으나, 기존 연료첨가제인 MTBE에 비해 50 % 유출온도가 낮은 감소폭을 나타내고 있어 차량에의 문제는 발생하지 않을 것으로 판단된다.

4. 함산소 함량에 따른 증발가스 시험결과, 모든 시험연료에 대해서 국내 휘발유 차량의 배출가스 허용기준 (2g/test)을 만족하였다. 연료별로는 바이오에탄올 혼합연료가 가장 많은 증발가스를 보였으며, MTBE와 바이오ETBE, 바이오부탄올의 증발가스는 거의 유사한 증발가스 결과를 확인하였다. 산소 함량별 증가량은 연료마다 차이를 보이며, 가장 많은 증가량을 가지는 연료는 바이오에탄올 연료이고, 다음으로 MTBE, 바이오ETBE, 바이오부탄올 순으로 증발가스가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 연료별 물성시험 결과 중 증기압 변화 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다.

5. 함산소 물질 및 산소 함량별에 따라서는 유사한 가속 성능과 출력을 보이는 있는 것을 알 수 있다. 그렇지만, 서브옥탄 가솔린과 비교하여 보면 가속 성능과 출력 성능이 상당히 개선되어 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 산소함량이 증가할수록 가속 성능이 개선되어 소요되는 시간은 감소하고 있고, 출력 성능도 크게 향상이 되었다. 이러한 이유는 옥탄가 및 산소함량 증가로 인한 것으로 엔진 연소실내에서 발생할 수 있는 노킹의 가능성이 적어, 연소 환경이 좋아지게 되면서 최종적으로 차량 가속 성능과 출력 성능이 증가하였다고 볼 수 있다.

위의 결론을 통하여 MTBE를 대체할 수 있는 바이오 연료 (바이오 에탄올, 바이오 ETBE, 바이오 부탄올)의 가능성을 확인하였고, 환경적인 측면(배출가스 및 미규제 물질 등)의 검토를 더 추가하게 된다면 향후 대체물질을 도입하는 것이 가능할 것으로 보인다.

References

1. Jeong-gue Park, Environmental Risk Assessment of MTBE, Journal of environmental policy, Vol.1, No.1, pp.75~90 (2002).
2. J. B. Park et al., Problems and countermeasure of soil contamination by MTBE (methyl tertiary butyl ether), *Geotechnical Engineering*, Vol.21, No.12, pp.45~56 (2005).
3. H. M, Lee et al., Occupational exposure aspect of gasoline vapor according to the use of gasoline vapor recovery system, *Journal of Korean society of occupational and environmental hygiene*, Vol.25, No.2, pp.156~165 (2015).
4. Osman, M., Matar, M. and Koreish, S., Effect of methyl tertiary butyl ether as a gasoline additive on engine performance and exhaust emissions, *Fuel Science and Technology*, 11, 10, 1331-1343 (1993).

5. Haruya Tanaka, et al., Effects of Ethanol or ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions for Japanese In-Use Passenger Vehicles, *SAE* Paper No. 2007-01-4005 (2007).
6. Dimitrios karonis, et al., Impact of simultaneous ETBE and Ethanol Additive on Motor Gasoline Properties, *SAE* Paper No. 2008-01-2503 (2008).
7. Gyusob Cha, Changhoon Oh, Impact of oxygen content on particulates emission in Gasoline Direct Injection Engine, *KSAE 2012 Annual conference*, KSAE12-A0094 (2012).
8. Poulopulos, S. and Philippopoulos, C., Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions, *Atmospheric Environment 34.*, 4781-4786 (2000).
9. "Worldwide Fuel Charter", Fifth edition, *ACEA, Alliance, EMA or JAMA* (2013).
10. "A study on environmental characteristics of environmentally-friendly automotive fuel(1), *NIER Research report,* No.2007-42-898 (2007).
11. Reuter, R., Benson, J., Burns, V., Gorse, R. et al., Effects of Oxygenated Fuels and RVP on Automotive Emissions - Auto/Oil Air Quality Improvement Program, *SAE* Technical Paper No.920326 (1992).
12. Gorse, R., Benson, J., Burns, V., Hochhauser, A. et al., Toxic Air Pollutant Vehicle Exhaust Emissions with Reformulated Gasolines, *SAE* Technical Paper No.912324 (1991).
13. "Petroleum products - Determination of knock characteristics of motor fuels (Research method)", *KS M 2039* (2011.12.16.).
14. "Standard test method for vapor pressure of petroleum products (Mini method)", *KS M ISO 3007* (2008.07.15.).
15. "Petroleum products - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure", *ASTM D 86* (2014.12.01.).
16. "Petroleum products - Determination of oxidation stability of gasoline (Induction period method)", *KS M 2043* (2001.11.27)
17. Choongsub Jung, Quality property of bioethanol blends & counterplan of infrastructure, *New & Renewable Energy*, Vol.2, No.4, 2006-12-BM-014 (2006).
18. Kar, K., Last, T., Haywood, C., and Raine, R., Measurement of Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Gasoline and Ethanol Blends and Their Effects on Mixture Preparation in an SI Engine, *SAE Int. J. Fuels Lubr.*, Paper No.2008-01-0317 (2008).
19. Tanaka, H., Kaneko, T., Matsumoto, T., Kato, T. et al., Effects of Ethanol and ETBE Blending in Gasoline on Evaporative Emissions, *SAE* Technical Paper No.2006-01-3382 (2006).