

자동차용휘발유의 산화열화특성 규명 연구

민경일*** · 임의순** · 정충섭** · 김재곤** · 나병기*†

*충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동
**한국석유관리원 석유기술연구소
363-883 충북 청원군 오창읍 양청3길 33
(2012년 10월 19일 접수, 2013년 1월 27일 채택)

Study on the Characterization of Oxidative Degradation of Automotive Gasoline

Kyong-il Min***, Eui Soon Yim**, Chung-Sub Jung**, Jae-Kon Kim** and Byung-Ki Na*†

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Gaesung-dong, Heungduk-ku, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
**Green Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management,
Yangcheong 3-gil, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea
(Received 19 October 2012; accepted 27 January 2013)

요 약

휘발유는 온도 및 햇빛 노출 등의 저장환경에 따라 산화에 의해 유기산 및 중축합 고분자 물질(검질)이 생성되어 금속재료의 부식과 고무수지 등의 열화 및 연료공급 시스템의 축적물로 남아 차량 문제를 유발시킬 수 있다. 최근에 LPG와 휘발유 겸용 차량에서 장기간 사용하지 않은 휘발유가 차량문제를 유발하거나, 옥탄가가 비이상적으로 낮은 연료들이 출현하고 있지만 명확한 원인규명이 되지 않은 상황이다. 이에, 휘발유의 산화에 대한 명확한 규명을 통해 저장환경, 품질변화 추정 등 관리방안을 제시하고자 하였다. 휘발유의 산화특성 규명을 위해 현재 유통되고 있는 자동차용 휘발유와 향후 보급가능 바이오에탄올 혼합연료(바이오에탄올 10%)에 대해 저장용기(차량 연료탱크, 폴리에틸렌(PE) 재질 및 철재 용기) 별, 저장환경(햇빛 노출(옥상), 햇빛 비노출(창고)), 대기 중 공기노출 등에 대한 산화열화 영향을 산화가 일어나기 쉬운 여름철(6월~10월)에 18주간 저장평가하여 실제 품질기준 항목에 미치는 영향을 분석하였다. 폴리에틸렌(PE) 재질 용기의 경우 마개 틈 또는 표면으로의 고옥탄가 저비점 성분의 증발로 옥탄가의 품질기준이 벗어나는 경우가 있었다. 특히 햇빛 노출의 상태에서는 휘발유 산화와 저비점 성분의 증발로 옥탄가 및 증기압이 급격히 감소하였고, 검(gum)질도 과량 생성되었다. 바이오에탄올 혼합연료도 유사한 결과를 나타내었다.

Abstract – Gasoline generates organic acid and polymer (gum) by hydrocarbon oxidation depending on the storage environment such as temperature and exposure to sunlight, which can cause metal corrosion, rubber and resin degradation and vehicle malfunction caused by accumulation in fuel supply system. The gasoline which has not been used for a long time in bi-fuel (LPG-Gasoline) vehicle causes problems, and low octane number gasoline have evaporated into the field, but the exact cause has not been studied yet. In this study, we suggest a plan of quality management by investigating the gasoline oxidation behavior. In order to investigate the oxidation behavior of gasoline, changes of gasoline properties were analyzed at various storage conditions such as storage time, storage vessel type (vehicle fuel tank, PE vessel and Fe vessel) and storage circumstances (sunlight exposure and open system, etc.). Currently distributing gasoline and bioethanol blended fuel (blended 10%) were stored for 18 weeks in summer season. The sample stored in PE vessel was out of quality standard (octane number, vapor pressure, etc.) due to the evaporation of the high octane number and low boiling point components through the vessel cap and surface. Especially, the sunlight exposure sample stored in PE vessel showed rapid decrease of vapor pressure and increase of gum. Bioethanol blended fuel showed similar results as gasoline.

Key words: Oxidative Degradation, Evaporation Degradation, Quality Specification, Storage Vessel, Bioethanol Blended Fuel

1. 서 론

자동차용휘발유는 석유제품 전체소비량의 8.7%로 나프타(44.3%), 경유(16.7%)에 이어 세 번째로 많이 사용되는 연료로서 사

용량은 꾸준한 증가 추세이다[1]. 하지만 최근 LPG 겸용 차량의 장기 미사용 휘발유의 열화에 의한 품질특성 저하 및 저장환경에 따른 품질저하 문제로 각종 민원이 발생되고 있으나, 이러한 현상에 대해 면밀한 품질규명이 이루어지지 않아 품질관리에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

휘발유의 열화는 내부요인과 외부요인으로 구분될 수 있다. 내부

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

요인은 휘발유 자체 구성성분의 산화에 의한 열화이고, 외부요인은 오염물질 혼합 및 자체증발 등에 의한 열화가 대표적인데, 휘발유는 휘발성이 높아 저비점 성분의 증발에 의한 열화가 중요하다. 내부요인인 산화열화는 휘발유 중의 올레핀 성분함량 및 산소접촉, 온도상승, 햇빛노출, 금속재질 접촉 등의 저장환경에 따라 촉진된다[2-7]. 산화의 기본 메커니즘을 보면 먼저 열이나 빛에 의해 탄화수소의 일부가 활성화되어 자유라디칼(R·)이 생성되는데 특히 이중결합에 인접한 메틸렌기가 라디칼 형성이 쉽다. 생성된 자유라디칼(R·)은 산소와 반응하여 ROO·로 되고, 이는 다른 탄화수소를 공격하여 새로운 R·을 만들고 자신은 과산화물(hydroperoxide, ROOH)로 된다. 결국 1사이클의 성장 반응을 통해 산소 1분자가 소비되면서 탄화수소 1분자가 과산화물로 전환되고 이 과산화물은 분해되어 많은 자유라디칼을 형성시키게 된다. 또한, 이러한 과산화물은 매우 불안정하여 쉽게 분해되어 다른 개시반응보다 반응 속도가 빠르게 일어나 개시반응에 중요한 역할을 한다. 오일의 산화는 이와 같은 과정을 거쳐 1차 산화생성물로 과산화물을 생성하고, 2차 산화생성물로는 과산화물의 분해에 의한 알코올, 케톤, 알데히드 등을 생성하게 된다. 이들은 산화가 더 진행되어 결국 카르복실산 등 유기산이나 옥시산(oxy acid), 에스테르, 고분자 중축합물 등으로 되어 중결된다[2-7].

외부요인은 휘발유 자체의 증기압이 높아 기대하지 않은 저비점 성분의 증발에 의한 열화가 대표적이다. 이러한 내·외부 요인에 의한 산화생성물과 저비점 성분의 증발은 휘발유의 물성변화를 초래하는데, 고분자 중축합물에 의해 검(gum)질이 증가하고, 올레핀의 산화로 인해 올레핀 함량 감소, 저비점 성분의 증발에 의한 증기압 감소 및 구성성분의 조성변화 그리고 옥탄가의 감소 등을 초래하게 된다. 이러한 연료를 차량에 사용할 경우 검질이 연료공급 시스템의 침적물로 남아 차량 문제를 유발시킬 수 있고, 증기압 저하로 겨울철 시동성 문제 및 옥탄가의 감소로 연료의 연소성능 저하를 유발할 수 있다[8-11].

따라서 본 연구에서 현재 유통되고 있는 자동차용휘발유와 향후 보급이 가능한 바이오에탄올 혼합연료(바이오에탄올 10%, 이하 E10으로 한다.)를 제조하여 저장용기(차량 연료탱크, 폴리에틸렌(PE) 재질 및 철(Fe)재 용기) 별, 저장환경(일광노출 옥상, 일광 비노출 창고, 대기증발) 별로 산화가 일어나기 쉬운 계절인 여름철(6

월~10월(18주))에 저장하며 실제 품질기준 항목에 미치는 영향과 품질관리 방안에 대해 검토하였다.

2. 실험

2-1. 평가시료

시험시료는 국내에 실제 유통되고 있는 자동차용휘발유를 직영 주유소에서 확보하였고, E10은 국내 유일하게 바이오에탄올 무수 설비를 갖춘 창해에탄올을 통해 무수바이오에탄올[12]을 확보하고, 합산소기재(MTBE)가 포함되지 않은 휘발유 기재 혼합물인 서브옥탄가솔린을 국내 정유사의 연구소로부터 공급받아 제조하였다.

2-2. 시험장비 및 절차

산화되기 쉬운 계절인 여름철 위주의 평가를 위해 저장기간을 6월부터 10월까지 약 18주로 하였고, 2주 간격으로 시료 약 200 mL를 채취하여 옥탄가, 증기압, 검질 및 전 성분분석 등 물성값을 측정하였다. 저장기간 중의 외부환경은 기상청 통계자료를 참고하였는데 평균온도는 13.6(10월)~26.1 °C(7,8월) 수준이었고, 최고 온도는 35 °C이었으며, 이때 상대습도는 67~82%이었다.

평가를 위한 용기는 금속재질의 실제 차량 페 연료탱크 및 일상적으로 석유제품 저장에 많이 사용되고 있는 철(Fe)재 캔(18L)과 플라스틱 용기(PE 재질, 20L) 등을 이용하였으며, 평가조건은 휘발유 열화의 주요 요인으로 알려져 있는 일광노출 정도 및 접촉 공기량(대기 증발)에 대한 실제 환경을 모사하여 평가하였다. 일광노출 평가는 철재 및 PE 재질 용기를 직접적인 일광노출이 되는 옥상과 일광에 직접 노출이 없는 창고에 저장하며 평가하였고, 접촉 공기량(대기증발)에 대한 평가는 일광노출이 없는 장소에 PE 재질 용기의 마개를 개봉하여 평가하였다.

2-3. 평가시료 분석

평가시료의 품질분석은 무수바이오에탄올의 경우 Table 1에 나타난 바와 같이 2009년 한국석유관리원에서 제안된 품질기준(안)에 준하여 분석하였고, 서브옥탄가솔린, E10 연료 및 자동차용휘발유는 「석유 및 석유대체연료사업법」 지식경제부고시 제2011-302호 별표 1. 자동차용휘발유의 품질기준 항목에 수분 및 밀도항목을 추

Table 1. Quality test results of anhydrous bioethanol

Properties	Anhydrous bioethanol spec. (Suggested by K-Petro)	Results	Test method
Sulfur content (mg/kg)	10 max	0.84	KS M ISO 20846
Washed gum (mg/100 mL)	5.0 max	1↓	ASTM D381
Appearance	Clear and Bright	Clear and Bright	Visual
Methanol content (% v/v)	0.1 max	N.D	ASTM D 5501
Phosphorous content (mg/L)	0.50 max	N.D	ASTM D3231
Water content (% v/v)	0.30 wt% max	0.059	KS M ISO 10336
Density@15 °C (g/cm ³)	—	0.795	ASTM D 4052
Inorganic chloride (mg/L)	10 max	1↓	ASTM D7319
pHe	6.5-9.0	7.44	ASTM D6423
Acidity(as acetic acid)(% m/m)	0.0070 max	0.0018	KS M ISO 1388
Ethanol+C3-C5 sat. alcohol (% m/m)	99.6 min	99.91	JIS K 2536-2
C3-C5 sat. alcohol (% m/m)	2 max	0	JIS K 2536-2
Sulfate content (mg/kg)	4 max	1↓	ASTM D7318
Copper content (mg/kg)	0.1 max	N.D	KS I ISO 8288
Electrical conductivity (uS/m)	500 max	124	KS I ISO 7888

Table 2. Quality test results of gasoline and bioethanol blend fuel

Properties	Gasoline spec.	Results			Test method
		Suboctane	Gasoline	E10	
Octane number (RON)	91-94	89.7	91.6	94.9	ASTM D 2699
T10 (°C)	70 max	53.2	55.0	50.9	
T50 (°C)	125 max	90.9	83.2	68.3	
Distillation	T90 (°C)	155.7	162.4	150.7	KS M ISO 3405
	EP (°C)	193.2	192.5	190.1	
	Residue (% v/v)	1.0	1.0	1.0	
Water and sediment (% v/v)	0.01 max	0.005↓	0.005↓	0.005↓	ASTM D 5452
Copper corrosion (50 °C, 3 h)	1 max	1a	1a	1a	ASTM D 130
Vapor pressure (37.8 °C, kPa)	44-82 {Summer:44-60, Winter:44-96}	62.2	59.6	67.6	KS M ISO 3007
Oxidation stability (minutes)	480 min	480↑	480↑	480↑	ASTM D 525
Washed gums (mg/100 mL)	5 max	0.0078	0.0124	0.0087	ASTM D 381
Sulfur content (mg/kg)	10 max	6.99	5.24	6.85	KS M ISO 8754
Color	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	—
Lead content (g/L)	0.013 max	0.001↓	0.001↓	0.001↓	ASTM D 3237
Phosphorous content (g/L)	0.0013 max	0.0001↓	0.0001↓	0.0001↓	ASTM D 3231
Aromatics content (% v/v)	24(21) max	20.79	16.12	13.61	JIS K 2536-2
Benzene content (% v/v)	0.7 max	0.44	0.53	0.61	JIS K 2536-2
Olefins content (% v/v)	16(19) max	12.94	12.34	12.83	JIS K 2536-2
Oxygen content (% m/m)	2.3 max	0.00	2.09	3.87	JIS K 2536-2
Methanol content (% m/m)	0.1 max	0.00	0.00	0.00	JIS K 2536-2
Water content (mg/kg)	—	42	68	118	KS M ISO 10336
Density @ 15 °C (kg/m³)	—	716.0	723.2	723.6	ASTM D 4052

가로 분석하였으며, Table 2에 품질평가 항목 및 시험방법을 나타내었다.

저장간 열화에 의한 물성변화 평가항목은 휘발유의 산화에 관련된 주요 품질기준 항목인 옥탄가, 증기압, 검질 및 전성분 분석 등에 대하여 평가하였다. 옥탄가 시험은 ASTM D 2699(KS M 2039) 시험방법에 따라 Waukesha사의 CFR/F-1 모델 장비를 이용하여 리서치옥탄값(ROD)을 측정하였고, 증기압(37 °C)은 KS M ISO 3007 시험방법에 따라 SETA사의 8000 모델을 이용하였다. 검질은 ASTM D 381(KS M 2041) 시험방법에 따라 Yoshida사의 GUM-5JS 모델장비를 이용하여 세척현존검을 분석하였고, 전성분 분석은 일본공업표준규격인 JIS K 2536-2의 가스크로마토그래피(GC) 시험방법에 따라 Agilent사의 7890 모델 GC 장비에 COSMO사의 GPI 소프트웨어를 적용한 시험장비를 이용하여 분석하였다[13]. 또한 산화생성물의 추정 및 산화정도를 평가하기 위하여 Thermo사 Nicolet 6700 모델의 FT-IR을 이용하여 스펙트럼 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 평가시료 분석결과

Table 1은 바이오에탄올 10%가 혼합된 자동차용휘발유인 E10 연료의 제조를 위한 무수바이오에탄올의 품질을 평가한 결과인데, 에탄올 순도가 99.9% 이상의 고순도이며, 한국석유관리원 도출 품질기준(안)을 모두 만족하였다. Table 2에는 산화열화 평가를 위한 자동차용휘발유와 E10 연료의 제조를 위한 서브옥탄가솔린(함산소기체인 MTBE가 혼합되지 않은 휘발유 기재 혼합물), 그리고 바이오에탄올 혼합연료인 E10 연료의 품질평가 결과를 나타내었다. 자동차용휘발유의 품질분석 결과에 따르면 옥탄가가 91.6, 증기압 59.6 kPa,

세척현존검은 0.1 이하이며 에탄올이 혼합되지 않은 휘발유 품질기준을 모두 만족하는 연료로 분석되었고, 서브옥탄가솔린은 옥탄가 89.7, 증기압 62.2 kPa, 세척현존검은 0.1 이하이며 함산소기체인 MTBE와 에탄올이 혼합되지 않은 연료로 분석되었다. 또한 무수바이오에탄올과 서브옥탄가솔린으로 제조한 E10 연료의 품질분석 결과는 바이오에탄올 함량이 10.45 부피%(산소함량 기준 3.87 무게%)로 산소함량 품질기준인 2.3 이하를 벗어났고, 옥탄가 또한 94.9로 품질기준(94 미만)을 다소 벗어났으나, 기타 품질은 증기압 67.6 kPa, 세척현존검 0.1 이하 등 자동차용휘발유의 품질기준을 모두 만족하였다.

3-2. 저장용기에 따른 영향

저장용기에 따른 저장기간별 물성변화를 Fig. 1에 도식화하였다. 금속재질 실제 자동차용 연료탱크를 대상으로 여름철 약 18주간 산화열화를 평가한 결과 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 검질의 증가는 없었으며, 증기압(Fig. 1(b)), 저비점(C5 이하 파라핀) 유분 및 올레핀 유분 함량이 다소 감소하였고 옥탄값이 품질기준(91 이상~94 미만) 하한치(91.6→90.5)까지 내려갔다(Fig. 1(a)). 즉, 산화생성물인 고분자 중·축합물에 기인하는 검질의 증가가 없으면서 증기압, 저비점(C5 이하 파라핀) 유분, 올레핀 유분 및 옥탄값이 다소 감소한 것으로 보아 미미한 산화와 함께 연료탱크의 임의로 밀봉한 부분으로 고옥탄가의 저비점 성분이 일부 증발된 것으로 판단된다. 일광 노출이 없는 창고에서 약 18주간 PE 재질 용기에 저장하며 산화열화를 평가한 결과에서는 Fig. 1(c)에서와 같이 검질의 증가는 없었으며 증기압(Fig. 1(b)), 저비점(C5 이하 파라핀) 유분 및 올레핀 유분 함량이 다소 감소하고 옥탄값이 Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 4주 만에 89.9로 감소하여 품질기준(91 이상~94 미만)을 벗어났다.

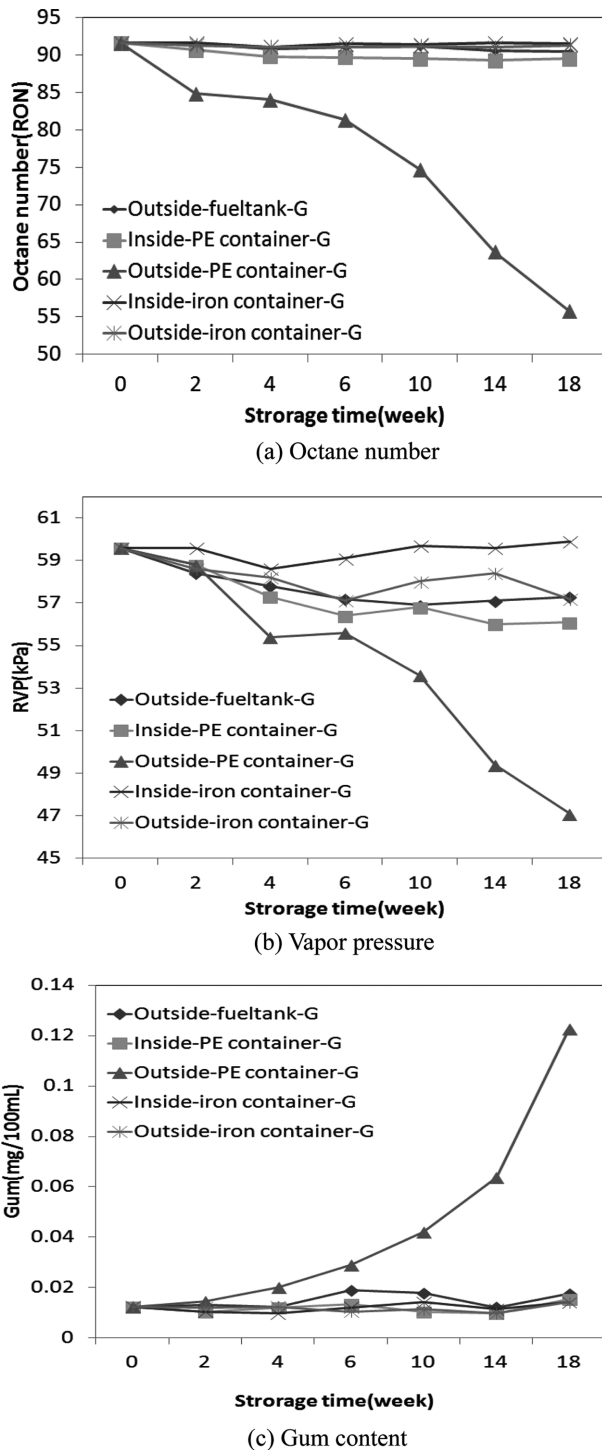


Fig. 1. Test results of (a) octane number, (b) vapor pressure, and (c) gum content as the storage containers during 18 weeks storage time.

자동차용 연료탱크의 평가와 마찬가지로 미미한 산화와 고옥탄가의 저비점 성분이 PE 용기 표면 및 마개의 틈새를 통해 일부 증발된 것으로 판단된다. 일광에 직접 노출이 되는 옥상에서 PE 재질 용기에 약 18주간 저장하며 열화평가를 수행했을 경우에는 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같이 다른 저장조건에 비해 검질이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Table 3에 의하면 초기 검 함량 0.0124

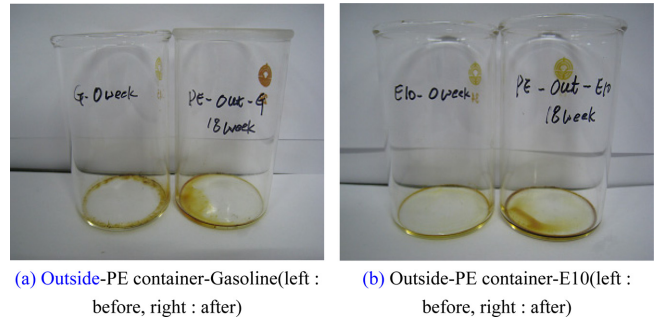


Fig. 2. Gum content change of before (left) and after (right) 18 week storage of gasoline (a) and E10 (b).

mg/100 mL에서 0.1227 mg/100 mL로 약 890%나 증가한 것을 확인할 수 있다. Fig. 2에는 검 시험 후의 검 생성량을 사진으로 비교하였다. 또한 Fig. 1(b)에서의 결과를 보면 증기압이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있고, Fig. 1(a)에 의하면 심지어 옥탄값이 2주 만에 84.9로 감소하여 품질기준(91 이상~94 미만)을 벗어났고, 18주 저장 후에는 옥탄값이 91.6에서 55.8까지 급격히 내려간 것을 확인할 수 있다. Table 3의 주요 조성변화를 보면 저비점(C5 이하 파라핀) 유분 및 올레핀유분 함량이 과량 감소한 것을 확인할 수 있으며, 색상은 노란색이 탈색되어 맑은 노란색으로 되었다. 옥탄값이 급격히 감소한 원인은 용기 표면 및 마개 틈을 통한 고옥탄가 저비점 유분의 증발[11,14-15]과 광산화에 의한 고옥탄가 올레핀 유분 감소 및 산화 최종산물인 고비점 중·축합 물질인 검질의 증가로 인한 것으로 판단된다[9-11]. 일광 노출이 되지 않는 철재(Fe) 캔에 저장한 시료는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 18주간의 일광노출에도 큰 물성변화를 나타내지 않았다. 따라서 일광에 직접 노출이 없을 경우에는 일반 철(Fe)재 용기의 접촉에 의한 금속촉매 산화와 여름철 고온(최대 35 °C)에 의한 산화가 우려할 만큼은 일어나지 않는 것으로 판단되었다[16-18].

3-2. 공기접촉(대기증발) 영향

1차 산화생성물인 유기과산화수소 화합물의 생성을 촉진시키는 것으로 알려진 산소와의 접촉에 의한 산화안정성 평가 및 대기증발에 따른 물성변화 현상 등을 평가하기 위해 PE 재질 용기의 마개를 개봉하여 18주간 방치하며 산화열화를 평가하였다. 그 결과 일광노출에 의해 광산화가 일어난 현상과 달리 Fig. 3와 Table 3의 분석결과를 보면 검질의 증가가 거의 없고, 증기압이 급격하게 감소하여 18주 저장 후 59.6 kPa에서 37.1 kPa까지 내려갔다. 또한 저비점(C5 이하 파라핀) 유분 및 올레핀 유분 함량이 과량 감소하였으며, 상대적으로 비점이 높은 방향족 함량이 증가하였다. 옥탄값은 초기 91.6에서 2주 만에 품질기준(91 이상~94 미만) 하한값(90.6)까지 내려갔고 4주째에는 품질기준 이하(89.7)로 되었다. 검질의 증가가 미미하면서 증기압 및 저비점 유분의 급격한 감소, 상대적으로 비점이 높은 방향족화합물의 증가와 옥탄값의 감소로 보아 산화에 의한 영향보다 시료의 대기 중 증발로 인해 고옥탄가의 저비점 성분이 과량 증발되어 물성변화가 일어난 것으로 판단된다. 즉 온도 상승 및 햇빛에 직접 노출이 없이 단지 상온에서 대기에 개방된 상태에서는 산화에 의한 물성변화 보다 휘발유의 대기 중 증발에 의한 변화가 크다는 것을 알 수 있다.

Table 3. Constituent and property change by oxidation and evaporation degradation

Components	RON	B.P (°C)	Oxidation Degradation (Outside-PE container)			Evaporation degradation (Inside-open-PE container)		
			0 week	18 week	Change	18 week	Change	
High RON (C6↓)	n-Butane	94	−0.5	1.04	0.34	−0.70	0.01	−1.03
	2,2-Dimethylpropane	86	9.5	0.01	0.01	−0.01	0.00	−0.01
	iso-pentane	92	27.8	10.04	7.32	−2.71	1.44	−8.60
	1-Pentene	91	30	0.21	0.14	−0.07	0.04	−0.17
	2-Methyl-1-butene	103	31.2	0.93	0.62	−0.31	0.19	−0.74
	n-Pentane	62	36.1	4.68	3.50	−1.18	1.22	−3.45
	trans-2-Pentene	105	36.3	1.50	0.93	−0.57	0.42	−1.08
	cis-2-Pentene	108	36.9	0.59	0.37	−0.22	0.17	−0.42
	2-Methyl-2-butene	97	38.6	2.56	1.43	−1.13	0.86	−1.70
Total	—	—	21.55	14.65	−6.90	4.34	−17.21	
Aromatic content (% v/v)	—	—	16.12	18.17	2.05	26.67	10.47	
Oxygen content (% m/m)	—	—	2.09	2.04	−0.05	1.33	−0.76	
Octane number (RON)	—	—	91.6	55.8	−35.8	86.9	−4.7	
Gum content (mg/100 mL)	—	—	0.012	0.123	0.110	0.017	0.004	
Olefin content (%v/v)	—	—	12.34	8.38	−3.96	8.31	−4.03	
FT-IR Absorbance (1,715 cm ^{−1})	—	—	0.020	0.062	0.042	0.020	0	

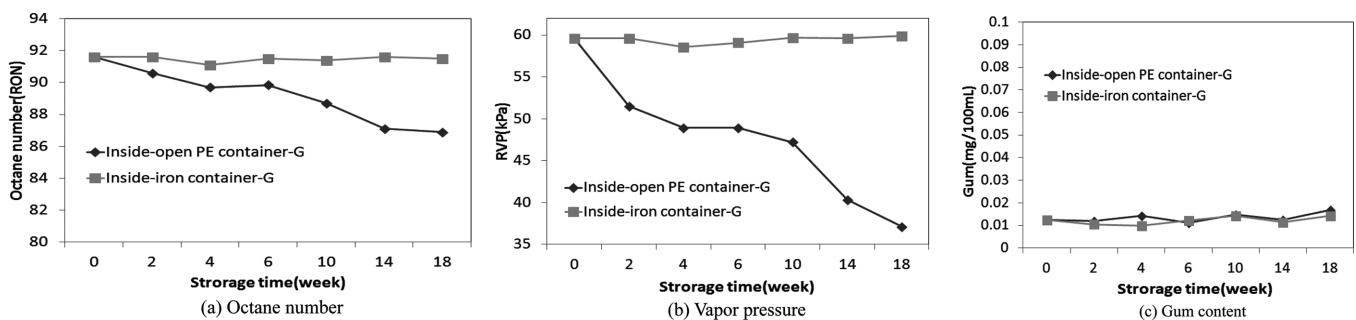


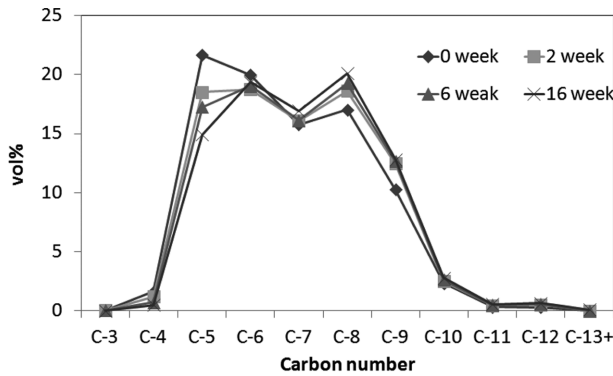
Fig. 3. Test results of (a) octane number, (b) vapor pressure, and (c) gum content of cap opened PE container during 18 weeks storage time.

3-3. 휘발유의 산화열화와 증발열화 비교

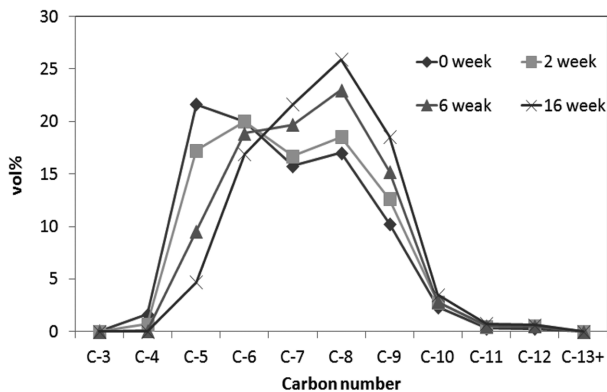
자동차용휘발유의 일광노출에 의한 광산화 현상과 시료의 대기 중 증발에 의한 물성변화의 비교를 위해 급격한 광산화가 일어난 일광에 노출된 PE 재질용기의 시료와 주로 대기증발에 의해 물성변화가 일어난 일광에 노출되지 않은 상태에서 마개만 개봉하여 PE 재질용기에 보관한 시료의 주요 평가결과를 비교검토 하였다. Table 3의 분석결과를 보면 우선 광산화가 일어난 경우 고옥탄가 저비점 성분의 증발도 있었지만 주로 산화에 의해 검질이 상당량 검출되면서 옥탄가가 현저히 낮아지는 등의 주요 물성 저하를 나타내는 것을 볼 수 있다. 하지만 단지 대기 중 증발에 의한 물성변화는 광산화 현상과 달리 검질이 미미하게 증가하였고 광산화에 비해 저비점 유분(대부분 고옥탄가) 및 증기압이 현저히 감소하였으며, 방향족함량이 증가한 것을 확인할 수 있다. 옥탄가는 고옥탄가의 저비점 유분의 과량증발에도 불구하고 일광노출에 비해 감소경향이 적었는데, 이는 저비점 성분의 증발로 인해 상대적으로 비점이 높고 고옥탄가의 방향족 함량이 증가된 것과, 옥탄가를 감소시킬 수 있는 검질이 일광노출에 비해 적게 생성된 것에 기인한 것으로 판단된다[11].

Fig. 4에는 저장기간에 따른 탄소수 별 구성성분 함량변화를 나타내었는데, 탄소 수 6개를 기준으로 함량이 좌우로 감소 및 증가

를 보이는 것을 확인할 수 있었고, Fig. 4(b)와 같이 대기 중 증발에 의한 경우가 훨씬 큰 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 또한 산화의 주요 생성물인 과산화수소 화합물(ROOH)과 카르복실산, 알데하이드, 알코올, 중·축합 고분자물질 등의 물질에 의한 FT-IR 스펙트럼 변화로 광산화 열화와 대기 중 증발열화에 의한 변화를 구분할 수 있었다[5]. 광산화가 진행된 시료와 단지 대기 중 증발시료의 FT-IR 피크를 비교한 결과 광산화가 진행된 시료의 경우 Fig. 5에서 보는 바와 같이 산화생성물로 추정되는 물질인 과산화수소화합물, 카르복실산, 알코올 등의 -OH에 의한 것으로 판단되는 3,300 cm⁻¹ 주파수 영역대의 -OH 진동, 1,715 cm⁻¹ 주파수의 카르복실산 C=O 진동, 그리고 산화생성물들의 C-O 진동 주파수 영역인 1,000~1,300 cm⁻¹에서 피크의 변화가 주로 관찰되었다. 특히 1,715 cm⁻¹ 주파수 영역에서 큰 변화를 나타내고 있는 것으로 보아 산화에 의한 주요 생성물은 카르복실산으로 추정할 수 있었으며, NREL[3]의 보고서와도 일치하는 결과이다. 하지만 단지 대기 중 증발시료는 이러한 특성피크의 변화 정도가 산화가 일어난 경우의 흡광도 0.062에 비해 0.02로 피크변화가 미미하였다(Table 3). 따라서 산화에 의한 물성변화와 대기 중 증발에 의한 물성변화의 차이는 검질의 증가뿐만 아니라 FT-IR 피크 변화로 좀 더 명백히 알 수 있었다.



(a) Oxidation degradation



(b) Evaporation degradation

Fig. 4. The change of carbon number content according to storage period.

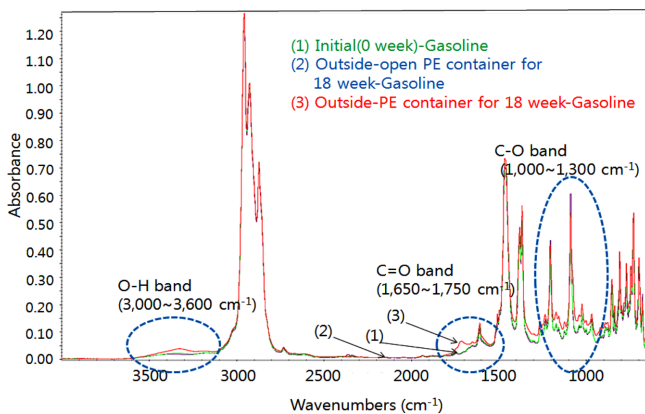


Fig. 5. FT-IR spectrum of oxidized samples.

3-5. 바이오에탄올 영향

Fig. 6에 휘발유와 E10 연료의 광산화와 대기증발에 의한 물성변화 비교 결과를 나타내었는데, E10 연료의 경우 자동차용휘발유의 열화 경향과 전반적으로 유사하게 나타났으며 이는 Pereira, Pasa [18]의 연구결과와 마찬가지로 바이오에탄올이 휘발유의 산화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 말해주는 것이다. 하지만 일정량의 수분이 혼합될 경우에는 바이오에탄올과 수분의 친화력으로 인해 휘발유의 상층과 바이오에탄올 및 수분의 하층으로 상분리가 일어나서 연료로서의 기능을 상실할 수 있으므로 수분관리에 각별한 주의가 필요하다[19].

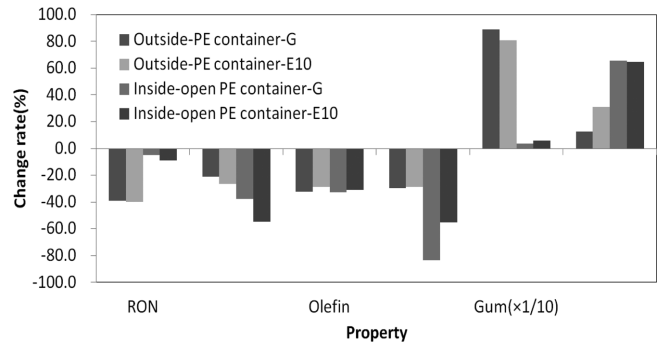


Fig. 6. Compare between gasoline and E10 oxidation degradation (after 18 week).

4. 결 론

다양한 저장조건으로 자동차용휘발유와 바이오에탄올을 혼합연료 유(E10)을 대상으로 여름철(6~10월) 18주 동안 산화영향을 평가하여 아래와 같은 결과를 도출하였다.

- (1) 저장용기별 산화영향을 평가한 결과 투명재질인 PE 용기는 일광노출 시 급격한 물성변화로 약 2주 만에 연료로서의 기능을 상실하였으며, 실재 연료탱크 및 폴리에틸렌(PE) 재질 용기 등도 직접적인 일광노출과 대기증발이 없어도 저비점 성분의 점진적 증발로 품질기준을 벗어났다. 따라서 휘발유의 장기보관 시에는 일광노출과 밀봉이 중요하며, 특히 투명용기는 사용을 자제해야 한다.
- (2) 산화와 대기증발에 의한 열화의 구분은 산화에 의한 검질의 급격한 증가와 산화 생성물에 의한 FT-IR의 $1,715\text{ cm}^{-1}$ 주파수 영역의 흡광도 증가로 확인이 가능하였다.
- (3) 바이오에탄올은 산화에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

참고문헌

1. Ministry of Knowledge and Economy report, "Statistics of Energy Industry in Korea," (2012).
2. Jeong, K. T., "Lubricant and Lubrication Control," Korea Testing Certification report (1991).
3. Waynick, J. A., "Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products," NREL Publishers, CRC Project No. AVFL-2b (2005).
4. Kivevele, T. T., Mbarawa, M. M., Bereczky, Á. and Zöldy, M., "Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Moringa Oleifera Oil," *Energ. Fuel.*, **25**, 5416-5421(2011).
5. Conceiao, M. M., Fernandes, V. J., Araujo, A. S., Farias, M. F., Santos, I. M. G. and Souza, A. G., "Thermal and Oxidative Degradation of Castor Oil Biodiesel," *Energ. Fuel.*, **21**, 1522-1527 (2007).
6. Abe, Y., Toba, M., Mochizuki, T. and Yoshimura, Y., "Oxidative Degradation Behavior of Fatty Acid Methyl Ester in Fish Oil Biodiesel and Improvement of Oxidation Stability by Partial Hydrogenation," *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52**(6), 307-315(2009).
7. Jung, C. S., Lee, Y. J. and Dong, J. I., "Life Time Estimation of Biodiesel and Biodiesel Blend Fuel from the Oxidation Stability

- Analysis," *New & Renewable Energy*, **3**(2), 17-23(2007).
8. Walters, E. L., Yabroff, D. L. and Minor, H. B., "Correlation of Predicted and Observed Storage Stability of Cracked Gasoline," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(3), 423-428(1948).
 9. Walters, E. L., Minor, H. B. and Yabroff, D. L., "Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(8), 1723-1729(1948).
 10. Pereira, R. C. C. and Pasa, V. M. D., "Effect of Mono-Olefins and Diolefins on the Stability of Automotive Gasoline," *Fuel*, **85**, 1860-1865(2006).
 11. Yim, E. S. and Kim, J. G., "A Study on Gasoline Properties According to the Storage Vessel," K-PETRO Publishers(2008).
 12. Jeong, J. S., Jang, B. U., Kim, Y. R., Chung, B. W. and Choi, G. W., "Production of Dehydrated Fuel Ethanol by Pressure Swing Adsorption Process in the Pilot Plant," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1308-1312(2009).
 13. Lee, M. D., Lee, I. C. and Chun, H. D., "Analysis of Domestic Gasolines by Gas Chromatography-Mass Spectrometer," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **20**, 401-414(1982).
 14. Yeh, J. T., Jou, W. S. and Su, Y. S., "Permeation Barrier Properties of Polyethylene/Modified Blends of Polyamide and Polyvinylalcohol Containers Against Methanol/Gasoline Fuels," *J. App. Polym. Sci.*, **74**, 2158-2169(1999).
 15. Yeh, J. T., Huang, S. S. and Yao, W. H., "Gasoline Permeation Resistance of Containers of Polyethylene, Polyethylene/Modified Polyamide and Polyethylene/Blends of Modified Polyamide and Ethylene Vinyl Alcohol," *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 532-538 (2002).
 16. Jain, S. and Sharma, M. P., "Correlation Development for the Effect of Metal Contaminants on the Thermal Stability of Jatropha Curcas Biodiesel," *Energ. Fuel*, **25**, 1276-1283 (2001).
 17. Santos, N. A., Damasceno, S. S., deAraújo, P. H. M., Marques, V. C., Rosehaim, R., Fernandes, V. J., Queiroz, N., Santos, I. M. G., Maia, A. S. and Souza, A. G., "Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals," *Energ. Fuel*, **25**, 4190-4194(2011).
 18. Pereira, R. C. C. and Pasa, V. M. D. "Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline," *Energ. Fuel*, **19**, 426-432(2005).
 19. Yim, E. S. and Min, K. I., "Actual Assessment to Introduce Bio-Ethanol Blended Fuel," MKE Publishers(2008).