

휘발유 측정 방법간의 상관관계조사

- 한국 석유품질검사소 시험연구부 -

I. 머리말

현재 우리나라의 승용차 엔진은 대부분 스파크 점화 기관으로서 휘발유를 연료로 사용하고 있다.

1910년에 내연기관용 연료로서 사용되기 시작한 휘발유는 자동차엔진의 고효율·고출력화와 더불어 각종 품질상 개량·발전되어 지금에 이르렀다.

휘발유는 비교적 분자량이 작은(탄소수 4~12정도) 많은 종류의 탄화수소로 이루어져 있으며, 이것을 분류하면 파라핀계, 나프텐계, 올레핀계, 방향족계로 구성되어 있다.

이러한 제품 휘발유는 엔진의 요구성상에 합치되기 위해 이들의 다종 탄화수소(多種 炭化水素)의 혼합물이 정제공정에서 조정되고 있으며, 휘발유 제조 기술중 엔진의 고효율·고출력화에 가장 큰 영향을 미치는 것이 높은 옥탄가를 제조하는 기술이다.

고효율·고출력의 압축비가 높은 엔진에서는 고효율화의 최대의 장애인 녹킹이 일어나기 쉬우므로 이를 방지할 수 있는 높은 옥탄가 기술의 개발이 필수적인 것이다.

현재 국내 각 정유사에서 제조 판매되고 있는 휘발유는 이러한 옥탄가의 측정에 있어서 단지 RON(Research Octane Number)만이 통용되고 있는 실정이다.

이에 본 조사연구는 각 저유소에서 채취한 5개 정유사의 무연휘발유의 RON(Research Octane Number), MON(Motor Octane Number), FON(Front Octane Number)의 측정과 더불어 성분분석을 실시하여 서로

의 상관관계를 비교조사하여 향후 휘발유의 고품질화에 기여 코자 한다.

II. 녹킹현상과 옥탄가

휘발유 엔진에서는 열효율을 올리는 것이 절대적인 요구이며 열효율은 일반적으로 다음과 같이 표시된다.

$$E = 1 - (1/R)^v$$

여기에서 E: 열효율, v: 비열비, R: 압축비

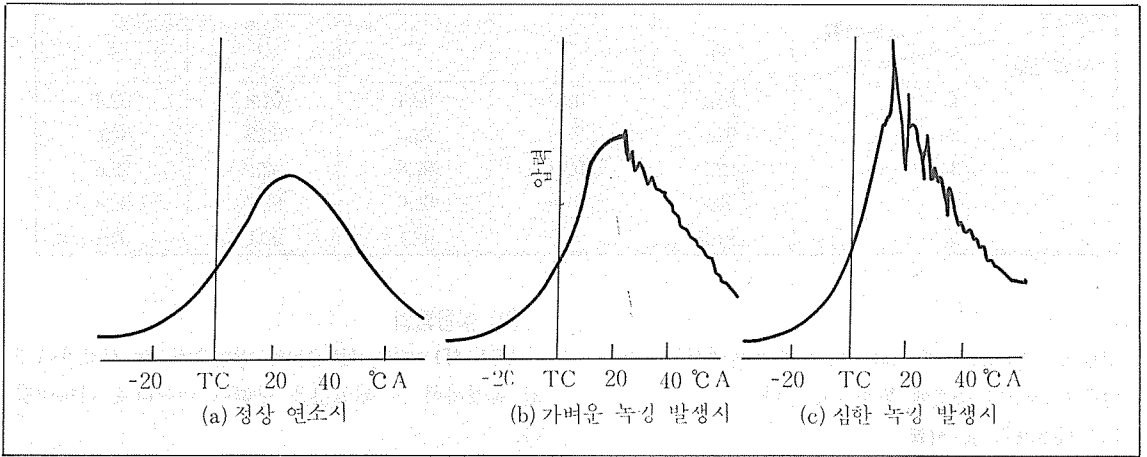
이 식에서 밝혀진 바와 같이 압축비(R)를 크게 하는 것이 열효율을 1(100%)에 가깝게 한다.

한편 압축비를 올리면 휘발유는 엔진내부의 고압이나 고온에 견디기 어려워, 점화플러그에서의 연소파(燃燒波)를 기다리지 않고 자연 발화하여 다른 파를 일으켜, 2개의 파가 서로 겹쳐 이상폭발이 유발된다.

이 경우 피스톤은 해머로 두들겨 치는 것처럼 불규칙한 압력(그림-1 참조)을 받아 금속음을 내는데 이러한 현상을 녹킹이라 하며, 이것이 지나치면 마력이 저하하여 운전이 어렵게 된다.

휘발유의 녹킹이 일어나기 어려움(Antiknock)을 통상 옥탄價로 표시한다. 옥탄가를 결정하는 기준연료로 이소옥탄(iso-Octane, C₈H₁₈)과 헵탄(Heptane, C₇H₁₆)이 사용된다. 이소옥탄은 2,2,4-trimethyl pentane이며 이는 일렬로 늘어서 있는 다섯개의 탄소원소중 2,2,4의 위치에 methyl(CH₃)기가 각각 붙어있는 포화탄화수소이다. 헵탄은 7개의 탄소원소가 일렬로 늘어서 있는 포화탄화수소로서, 이소옥탄에 비해 자연발화하기가

〈그림 - 1〉 녹킹발생시의 실린더내 압력변화



매우 쉽다.

따라서 안티녹킹성이 강한 이소옥탄과 안티녹킹성이 약한 정헵탄을 표준으로 하여 전자의 옥탄가를 100, 후자의 것을 0으로 표시한다.

실제의 휘발유 옥탄가는 그 휘발유의 녹킹의 강도와, 상기 2개의 표준시료와 같은 혼합비의 녹킹의 강도가 같은 경우에, 혼합표준연료중의 이소옥탄의 혼합%로 표시한다.

같은 휘발유에서도 안티녹킹강도(옥탄가)의 측정방법에 따라 옥탄가는 틀려진다. 옥탄가 측정법에는 다음에 표시한 것처럼 여러 방법이 있다.

- 실험실 옥탄가
 - 리서취법(F-1, RON), (ASTM D908)
 - 모타법(F-2, MON), (ASTM D357)
 - Distribution(DON), (ASTM D2886)
- 주행 옥탄가
 - 수정 Union town법(CRC Designation F-28)
 - 수정 Borderline법(CRC Designation F-27)

실험실 옥탄가는 CFR엔진이라고 하는 실험실용 특수엔진을 사용하여 定回轉數로 측정하는 것이며 석유사업법에서는 리서취법 및 모타법이 실험실 옥탄가로서 지정되고 있고, 일반적으로 휘발유 옥탄가라함은 리서취법을 가리키고 있다.

주행 옥탄가는 실제의 자동차 엔진에서 600~800 RPM의 저속에서 3,000RPM의 고속까지 가속할시에

측정하며 같은 휘발유에서 동일조건으로 측정하여도 엔진의 종류에 따라 옥탄가는 틀려지게 된다.

Ⅲ. 실험

1. RON(Research Octane Number)

비교적 원만한 운전조건에서 저속의 주행 옥탄가와 관계하는 실험 방법이다. 엔진의 회전수는 600±6rpm이며, 전형적인 Range는 90~100이다.

(1) 사용기기 및 시료

CFR엔진이 장착된 측정기로서 ASTM D2699, IP 237에 규정된 기기를 사용하였으며, 측정시료는 90년 4,5,6,9,10월의 국내 정유사에서 생산된 무연 휘발유를 각 저유소에서 매달 1회 채취하여 실험하였다.

(2) 실험방법

ASTM D2699, IP 237의 방법으로 각 시료마다 3회 측정하여 그 평균값을 구하여 데이터로 나타내었다.

(3) 실험결과

RON의 실험결과는 <表-1>과 같다.

2. MON(Motor Octane Number)

비교적 가혹한 운전조건에서 고속의 주행옥탄가와 관련된 실험방법으로서 엔진의 회전수는 900±9rpm

〈表-1〉 각정유사의 무연휘발유 RON값

시료종류 시료번호	A	B	C	D	E
1	91.5	92.0	93.4	91.8	92.4
2	92.5	92.3	92.8	92.3	92.5
3	92.5	92.3	92.8	92.3	92.8
4	92.2	91.9	90.6	92.2	92.8
5	91.0	91.9	92.1	92.1	92.2

이다.

전형적인 Range는 85~90이며, 특히 유럽에서는 무연 휘발유의 옥탄가 측정에 통용되고 있다.

(1) 사용기기 및 시료

CFR엔진이 장착된 옥탄가 측정기로서 ASTM D 2623, IP 238에 규정된 기기를 사용하였으며 측정대상 시료는 리서취법과 동일하다.

(2) 실험방법

ASTM D 2623, IP 238의 방법으로 각 시료마다 3회 측정하여 그 평균값을 구하여 데이터로 나타내었다.

(3) 실험결과

MON 실험결과는 〈表-2〉와 같다.

〈表-2〉 각정유사의 무연휘발유 MON값

시료종류 시료번호	A	B	C	D	E
1	84.7	84.5	85.7	84.9	84.9
2	85.1	84.7	85.6	84.9	85.1
3	85.3	84.5	85.6	84.9	84.7
4	85.1	84.3	83.6	84.9	84.9
5	84.0	84.5	84.9	84.8	84.7

3. FON(Front end Octane Number)

정상적인 주행에서 순간적인 변화나 낮은 속도에서 가속할때에 관련된 시험 방법으로서 Light fractions

를 분리회수하여 RON과 동일한 방법으로 측정한다. 전형적인 Range는 85~90이다.

(1) 사용기기 및 시료

사용기기는 RON측정기와 동일하며 시료는 100

〈表-3〉 각정유사의 무연휘발유 FON값

시료종류 시료번호	A	B	C	D	E
1	82.7	82.0	81.7	81.4	81.7
2	82.7	82.3	81.5	81.7	81.7
3	82.7	82.0	81.5	81.7	81.9
4	82.4	82.0	81.0	81.7	82.0
5	81.7	81.9	81.3	81.5	81.7

℃까지 가열하여 회수된 Light fraction을 사용한다.

(2) 실험방법

IP 325에 규정된 방법으로 각 시료마다 3회 측정하여 그 평균값을 구하여 데이터로 나타내었다.

(3) 실험결과

FON 실험결과는 <表-3>과 같다.

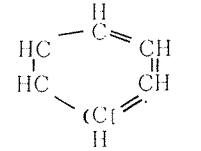
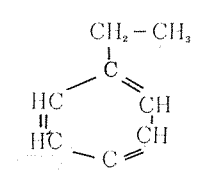
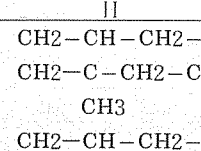
4. 성분분석

휘발유를 구성하는 탄화수소의 분자구조와 옥탄가 사이에는 밀접한 관계가 있으며, 다음과 같은 경향이 있다.

① 같은 탄소수소의 탄화수소에서는 구조가 복잡하고 側鎖가 많을수록 옥탄가는 높다.(이소탄화수소는 같은 탄소수의 정 탄화수소보다 옥탄가가 높다.)

② 방향족계 탄화수소는 옥탄가가 굉장히 높아 일반적으로 100이상이다.

<表-4> 탄화수소의 실험실 옥탄가

구분	명 칭	옥 탄 가		분 자 식	구 조 식
		리서취법	모 터 법		
파 라 핀 계 탄 화 수 소	정헵탄	61.7	61.9	nC ₅ H ₁₂	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	이소헵탄	92.2	90.3	iC ₅ H ₁₂	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃
	정헥산	24.8	26.0	nC ₆ H ₁₄	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	이소헥산	73.4	73.5	iC ₆ H ₁₄	CH ₃ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃
	이소헥산	(+0.32)	94.5	iC ₆ H ₁₄	CH ₃ -CH-CH-CH ₃ CH ₃ CH ₃
	정헵탄	0	0	nC ₇ H ₁₆	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
수 소	이소헵탄	92.8	95.6	iC ₇ H ₁₆	CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ CH ₃ CH ₃
	정옥탄	-	-17	nC ₈ H ₁₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	이소옥탄	100	100	iC ₈ H ₁₈	CH ₃ -C-CH ₂ -CH-CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃
방 향 족 계 탄 화 수 소	벤젠	-	(2.75)	C ₆ H ₆	
	톨루엔	(+5.82)	(+0.27)	C ₇ H ₈	
	에틸벤젠	(+0.8)	97.9		
탄 화 수 소 계	정펜텐	90.9	77.1	nC ₅ H ₁₀	CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
	이소펜텐	(+0.23)	81.9	iC ₅ H ₁₀	CH ₂ -C-CH ₂ -CH ₂ CH ₃
	헥센	76.4	63.4	nC ₆ H ₁₂	CH ₂ -CH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃

※ ()의 수치는 이소옥탄(옥탄가=100)에 4에틸납을 첨가한 양(cc/gal)을 나타낸다. 옥탄가 100이상의 경우는 이와 같이 표시하는 경우가 있다.

③ 直鎖만의 파라핀계 탄화수소는 옥탄가가 더욱 낮다.

〈表-4〉에 탄화수소의 실험실 옥탄가를 나타내었다.

(1) 사용기기 및 시료

사용기기는 Gas Chromatography를 이용하였으며 성분예 따라 분석기기를 다음과 같이 사용하였다.

① PNA(파라핀, 나프텐, 아로마틱)분석

FID가 장착된 H/P 5880 GC를 사용하였으며, Column 은 Cross-linked Methyl Silicone Filim WCOT 0.5 microns, 0.2mm ID, 50m를 이용하였다.

② MTBE(Methyl tert-Buthyl Ether)분석

TCD가 장착된 H/P 5890 GC를 사용하였으며, Column은 Precolumn과 Analytical Column이 있는데 Precolumn은 Stainless Steel Tube 80/100 mesh Chromosorb PAW에 TCEP[(1,2,3-tris-(2-Cyano Ethoxy)Propan)]을 흡착시켜 충전하였으며, Analytical Column은 H/P 530 Series Methyl-Silicone Column 30M 크기를 사용하였다.

측정 대상 시료는 RON(Research Octane Number) 측정 시료와 동일하다.

(2) 실험 조건

① PNA분석

OVEN TEMP PROFILE
INITIAL VALUE=35℃
INITIAL TIME= 15.00MIN
LEVEL 1
PRGM RATE=1.50℃ / MIN
FINAL VALUE=70℃
FINAL TIME=0.00MIN
LEVEL 2

PRGM RATE=3.00℃ / MIN

FINAL VALUE=130℃

FINAL TIME=70.00MIN

DET TEMP=300℃ SETPT=300℃

INJ 1 TEMP=250℃ SETPT=250℃

CHART SPEED=1.00 CM / MIN

ATTN=2 ↑²

% OFFSET=10

ZERO=10.33

THRESHOLD=-3

PEAK WIDTH=0.02

② MTBE(Methyl tert-Buthyl Ether)분석

COLUMN OVEN

INITIAL TEMP=60℃

INITIAL TIME=7.5MIN

PRGM RATE=6℃ / MIN

FINAL TEMP=120℃

FINAL TIME=30 MIN

INJECTOR TEMP=120℃

DETECTOR TEMP=200℃

CARRIER GAS HELIUM

INJECTOR=5.3 ML / MIN

COLUMN=3.2 ML / MIN

MAKE UP=3.5 ML / MIN

BACKFLUSH=0.42 MIN

TOTAL ANALYSIS TIME=25 MIN

ZERO 10 ATT2 ↑⁵ AR REJ 100000 THRS

3 PK WD 0.1

(3) 실험결과

분석결과는 〈表-5〉와 같다.

〈表-5〉 각 정유사의 무연 휘발유 성분 분석

(vol %)

시료	성분	P	N	A	BZ	TOL	XYL	MTBE	비 고
A	1	54.6	5.4	40.0	5.1	14.6	11.7	4.4	PNA 함량은 MTBE 함량을 계산치 않은 백분율임
	2	54.4	6.9	38.9	5.0	13.8	12.0	4.5	
	3	60.5	1.7	37.8	4.7	13.2	10.7	4.5	
	4	55.6	6.6	37.8	3.1	10.4	10.4	4.5	
	5	61.4	8.9	29.7	2.1	7.6	7.9	4.8	

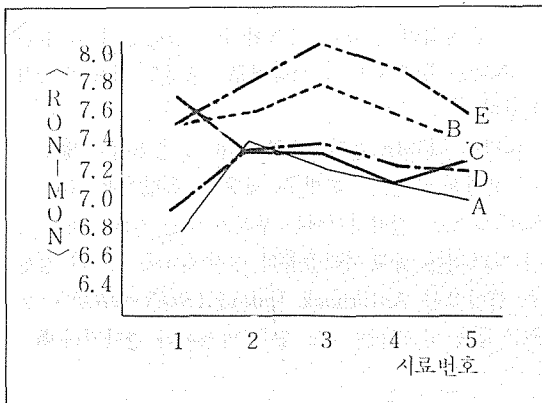
(vol %)

시료	성분	P	N	A	BZ	TOL	XYL	MTBE	비 고
B	1	53.1	6.4	40.5	3.6	14.3	14.7	-	
	2	53.1	4.3	42.6	3.6	14.5	15.8	-	
	3	52.7	7.6	39.7	2.3	8.3	17.0	-	
	4	52.2	7.2	40.7	2.9	7.8	12.1	-	
	5	57.0	9.5	33.5	1.6	4.4	5.2	-	
C	1	52.8	2.4	44.8	3.0	10.0	15.5	-	
	2	53.1	2.6	44.3	2.9	9.9	15.5	-	
	3	51.9	2.5	45.6	3.1	11.9	15.4	-	
	4	54.6	3.0	42.4	2.1	8.8	14.2	-	
	5	54.8	1.9	43.3	4.7	16.7	13.2	-	
D	1	54.2	2.3	43.5	4.5	17.6	13.8	-	
	2	51.6	4.7	43.7	3.7	14.1	16.3	-	
	3	53.9	1.9	44.2	4.0	15.2	14.3	-	
	4	54.9	2.7	42.4	5.0	15.6	13.5	-	
	5	55.5	2.3	42.2	4.9	15.1	13.5	-	
E	1	50.4	3.5	46.1	2.1	13.1	18.7	-	
	2	46.8	6.4	46.8	1.2	12.2	16.8	-	
	3	46.1	6.8	47.1	1.2	12.5	16.7	-	
	4	47.5	6.4	46.1	1.5	13.3	17.1	-	
	5	47.7	5.6	46.7	1.2	13.5	16.6	-	

IV. 결과 및 고찰

이 실험을 통하여 RON, MON, FON을 구함으로서 다음과 같은 경향을 알 수 있다.

〈그림-2〉 각 정유사의 RON - MON 값



1. Sensitivity(RON-MON)

혼화열의 노킹 경향으로 특히 무연 휘발유 옥탄가의 Sensitivity로서 그 결과를 비교하여 보았다.

〈그림-2〉에서 보듯이 A와 D사이의 옥탄가의 Sensitivity가 가장 양호한 것으로 나타났다.

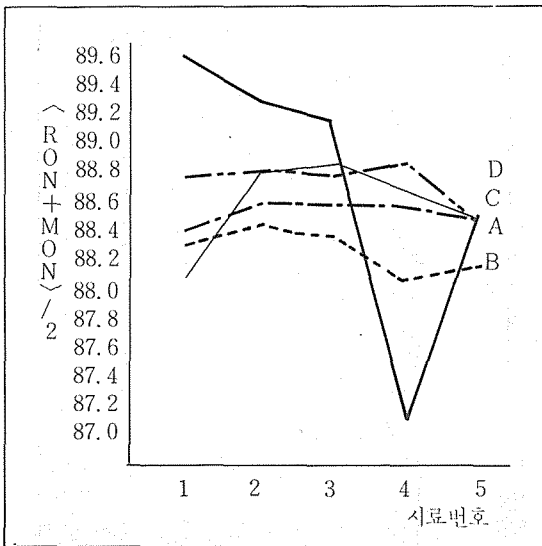
2. Antiknock Index[(RON+MON) / 2]

Antiknock Index는 특히 美國에서 옥탄가의 기준으로 사용하고 있으며 각기 다른 상황, 여러 종류의 엔진에서 노킹의 경향을 알아 보는 것으로서 각 사의 제품을 비교하여 보면 월별, 제품별로 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다.

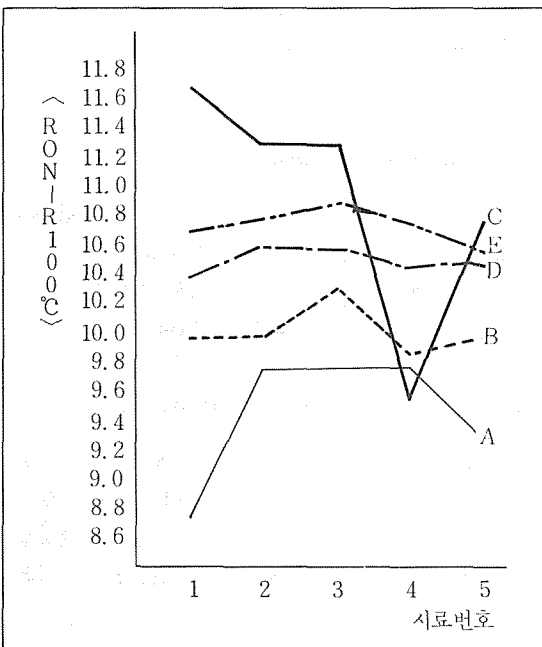
3. ΔR(RON-R100°C)

여기에서 R100°C는 FON값이며, ΔR는 낮은 속도에서 급가속하는 사이의 노킹경향을 알아보는 것으로서,

〈그림-3〉 각 정유사의 (RON+MON)/2값



〈그림-4〉 각 정유사의 RON-MON 값



그 결과는 〈그림-4〉에 나타냈으며 A사 제품이 가장 양호한 것으로 나타났다.

4. 성분분석

휘발유 옥탄가를 높이기 위해 석유 정제에서는 高 옥탄가 휘발유 제조를 위한 여러 종류의 장치가 개발되어 널리 실용화 되어 있는 것 외에 첨가제(안티노크제)를 가해서 옥탄가를 올리는 방법도 있다.

그 대표적인 것이 4에틸납(Tetraethyl Lead), 4메틸납(Tetramethyl Lead) 등의 알킬납류이다. 알킬납의 옥탄가 향상효과는 극히 우수하나, 이 물질은 화학적으로 불안정하여 엔진내에서 열분해해서 산화납(PbO)으로 침전하며 대기를 오염시키기도 한다.

이 실험에 사용된 휘발유는 납을 첨가하지 않은 옥탄가가 높은 방향족 물질(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등)이 다량 함유된 무연휘발유이다. 그러나 방향족 물질은 발암물질인 벤조피렌을 생성시키는 주범이므로 선진국에서는 이를 규제하고 있는 실정이다.

성분분석 자료를 보면 방향족 함량을 낮추고 인체에 해가 없는 MTBE를 옥탄가 향상제로 사용하고 있는 A사의 제품이 바람직하지만, MTBE함량에 따른 제품의 성능연구는 각국에서 계속 진행되고 있다.

V. 맺는말

이 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 국내 각 정유사의 무연 휘발유를 RON(Research Octane Number)만으로 비교하여 보면 92에서 93으로 거의 평준화 되고 있다.

② Octane Number의 Sensitivity인 RON-MON 값은 각 제품별로 다소 차이가 있었다.

③ 순간적인 변화나 가속할시에 관련된 FON값은 RON과는 무관하게 각 제품별로 1포인트 정도 편차가 있었다.

따라서 MTBE 혼입등으로 인한 고 품질화의 방향으로 진행하고 있는 휘발유 제품의 옥탄가를 단순히 RON만으로 결정짓기에는 무리가 따를 것으로 판단되며 각기 다른 상황 여러종류의 엔진에서의 노킹의 경향을 알아보는 Antiknock Index인 (RON+MON)/2, FON등을 참조하는 것도 좋은 방법이라 판단된다.♣