

에탄올과 가솔린 혼합상에 대한 상분리 현상

이진휘[†] · 김미현 · 이진희 · 안문성 · 원진욱 · 한규성 · 서동호

서울산업대학교 화학공학과
(2007년 2월 2일 접수 ; 2007년 3월 3일 채택)

The Phase Separation of Mixed Solutions with Ethanol and Gasoline

Jin-Hui Lee[†] · Mi-Hyun Kim · Jin-Hee Lee
Moon-Sung Ahn · Jin-Ok Won · Geu-seong Han · Dong-ho Seo

Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology,
Seoul, 139-743, Korea

(Received Feb. 2, 2007 ; Accepted Mar. 3, 2007)

Abstract : Gasohol, which is combined solution of gasoline and ethanol, is difficult to apply to the field, because it usually brings phase separation by mingling of water. We investigated phase separation by adding different concentrations of "Ethanol", anhydrous and fermentative, to "Gasolines", gasoline, gasoline base and naphtha. Placing ethanol itself open to the air, the concentrations of water are increased in length of time. The phase separation temperatures of the gasolines-ethanol solutions have dropped in the following order : gasoline, gasoline base and naphtha. When adding water to the solutions of gasolines and anhydrous ethanol, the temperatures of phase separation is higher when the concentration of water increases more. Thus, it is obvious that the water is sensitive in phase separation.

Keywords : gasohol, gasoline, naphtha, ethanol, phase separation.

1. 서론

현재의 에너지원으로 큰 비중을 차지하고 있는 석유는 멀지 않은 장래에 고갈될 것으로 예상되고 있으며, 이를 대신할 에너지원의 필요성이 인식되어진지 오래되었다[1]. 1978년 말 부터 시작된 제2차 석유파동을 계기로 세계 각국에서는 바이오매스의 이용에 관한 연구가 활발해졌으며, 미국에서는 옥수수 등을 원료로 한 에탄올을 가솔린에 혼합하여 가소홀(gasohol) 이라

는 대체연료를 등장시켰다[2]. 1990년 대기청정법의 개정으로 대기오염을 줄이기 위한 합산소 연료에 대한 연구가 활발히 전개되어, 2003년 75개의 바이오에탄올 정유소에서 1 60억ℓ의 에탄올이 생산되었고, 2012년에는 190억ℓ의 연료용 에탄올이 생산될 것으로 추산되고 있다[3]. 우리나라에서도 1987년 대체에너지개발촉진법이 시행되면서 대체에너지에 대한 연구가 활발히 진행되어, 1991년 "대한 알코올 산업기술 연구조합"이 설립되어 1993년 1000ℓ/day 규모의 plot plant를 완공하였으며, 2002년에는 95% 발효 에탄올의 생산량이 885kℓ/day에 이르게 되었

[†]주저자 (e-mail : jinhui@snut.ac.kr)

다[4,5].

가솔린은 200종 이상의 탄화수소 혼합물로 구성되어 있으며[6], 에탄올과 혼화성은 좋으나 혼합물에 수분을 포함하고 있거나 또는 혼합물이 대기 중의 습기를 흡수할 경우, 가솔린 층과 에탄올-물 층으로 상분리를 일으키는 문제가 있다[7]. 발효에탄올을 이용하여 무수에탄올을 생산하려고 하는 경우, 에탄올 조성 96%에서 공비특성이 있기 때문에 무수에탄올을 얻기 위하여는 첨가제를 넣어 공비증류를 해야 한다. 만일 원가문제로 96% 함유 에탄올을 사용한다면 초기부터 물을 4% 함유한 에탄올을 사용하게 되므로 상분리가 일어날 가능성이 높아진다.

본 논문은 가솔린류(가솔린, 가솔린 기재, 나프타)와 에탄올(무수, 함유)의 혼합계 -“가소홀(gasohol)”- 에서 가솔린류에 함유된 에탄올 농도가 변화함에 따라 상분리가 일어나는 온도를 규명하고, 혼합계에 첨가된 수분이 상분리에 미치는 영향을 조사하여, 가솔린류에 대한 대체연료로써 가소홀의 적용 가능한 범위를 첨가된 수분의 함량과 연관지어 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

본 연구에서 실험용으로 사용된 가소홀의 제조를 위하여, 가솔린(시판 SK주유소에서 구매), 가솔린 기재(시판 가솔린에서 MTBE를 제거한 시료 ; 현대 오일뱅크 정유소 제공), 나프타(GS 칼텍스 제품), 발효 에탄올(95%, Dow Chemical Co.), 무수 에탄올(99.9%, Samchun Pure Chemical Co.) 및 증류수를 사용하였다. 상분리 현상을 관찰하기 위하여, 저온 항온조(온도 범위 : 15°C ~ -40°C, Jungil Co.)를 사용하였다.

2.2. 에탄올의 수분 농도 변화 측정

에탄올을 공기 중에 노출시켰을 때, 수분 농도의 변화를 측정하기 위한 발효에탄올과 무수 에탄올의 수분 분석은 Korean industrial standards 시험법 중 KS-M 0010 (Karl Fischer 법 : 칼피셔 시약을 사용하여 물을 적정하고 그 적정량으로부터 수분의 양을 구하는 방법)으로 분석하였다[8].

2.3. 가솔린류(가솔린, 가솔린 기재, 나프타)-에탄올(무수, 발효) 혼합 용액에서의 상분리 온도 측정

에탄올과 가솔린류 혼합액의 농도변화에 따른 상분리 온도를 측정하기 위하여 100mL 비이커에 농도(1mL~70mL : E1~E70)를 달리한 에탄올을 넣고 가솔린류(99mL~30mL)를 채워서 혼합용액을 만든다. 혼합 용액을 50mL 시약병 3개에 각각을 나누어 담고, 이것을 25°C, -20°C, -40°C의 온도에서 한 달 동안 보관하면서 시간 및 온도에 따른 상분리 정도를 측정하였다.

2.4. 가솔린-무수 에탄올계의 수분 농도 변화가 상분리에 미치는 영향 측정

상기 방법에 따라 혼합한 E1~E70의 용액에 0~5%의 증류수를 각각 첨가한 후, 이 혼합 용액을 25°C, -20°C, -40°C의 온도에서 한 달 동안 보관하면서 시간 및 온도에 따른 상분리 정도를 측정하여, 가솔린-무수 에탄올계에서 수분의 농도가 상분리 온도에 미치는 영향을 조사하였다.

2.5. 상분리 온도 측정 및 방법

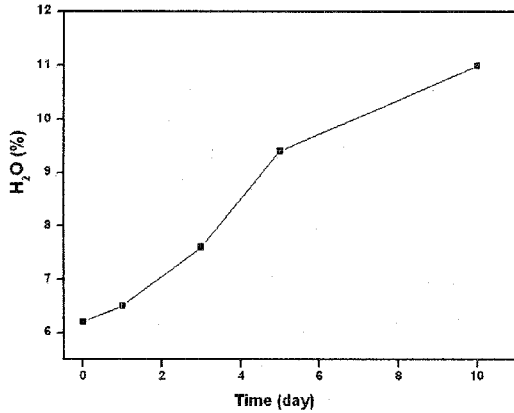
실험이 진행되는 도중 시료가 증발되는 것을 방지하기 위하여, 측정 전 밀봉하여 정해진 조건에 비치하였다. 측정온도는 25~-40°C에서 수행하였으며, 상분리 현상은 육안으로 1회/1일 관찰하여 30일 경과 후의 결과로서 상분리 여부를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

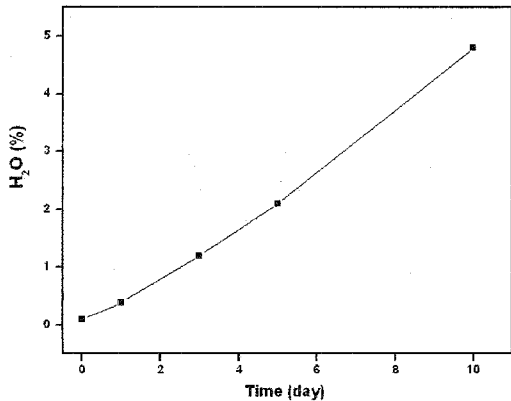
3.1. 에탄올의 수분 농도 변화 확인

Fig. 1은 에탄올을 공기 중에 노출시켰을 때, 시간 경과에 따른 에탄올 농도의 변화를 측정한 결과이다. 그림에서 함유 및 무수 에탄올 모두에서 수분함량이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이것은 에탄올의 친수기가 수분과의 친화력으로 인하여 공기 중의 수분을 흡수함과 아울러, 에탄올의 증기압이 물보다 높은 결과로 인하여 에탄올의 증발속도가 물의 증발속도보다 빠른 데에 기인하여, 에탄올 내에 수분이 농축되기 때문인 것으로 사료된다[9]. 본 실험에서는

10일만에 걸쳐서 측정하였으나, 에탄올의 흡습성과 가솔린의 높은 증기압으로 인하여 수분의 농도는 시간 경과에 따라 계속 상승할 것이다.



(A)



(B)

Fig. 1. The changes of water concentration through 10days in fermentative and anhydrous ethanol when the test solutions were opened to atmosphere [(A) Fermentative ethanol, (B) Anhydrous ethanol].

3.2. 가솔린류-에탄올계에서 에탄올 농도변화에 의한 상분리 현상

Fig. 2~5는 가솔린류 각각에, 서로 다른 농도의 에탄올을 첨가한 E1~E70의 가소홀에 대하여 상분리 온도를 측정된 결과이다.

3.2.1. 발효에탄올-가솔린류 혼합 용액에서의 상분리 확인

(1) 가솔린을 혼합한 용액

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 실험온도 범위에서 E30까지 상분리가 이루어졌으며, E30 이상에서는 상분리 현상이 나타나지 않았다. 발효에탄올의 농도가 1~5%인 경우에는 상온에서, 10~20%에서는 -20℃에서 상분리가 관찰되었다. 이것은 발효에탄올의 농도가 1~5%에서는 상분리 온도가 거의 비슷하며, 5~10%로 농도가 증가함에 따라서 상분리 온도도 비례하여 낮아지다가, 10~20%에서 다시 거의 비슷하고, 20~30%에서는 다시 비례하여 낮아지다가, 30%이상에서는 상분리가 일어나지 않음을 나타내었다.

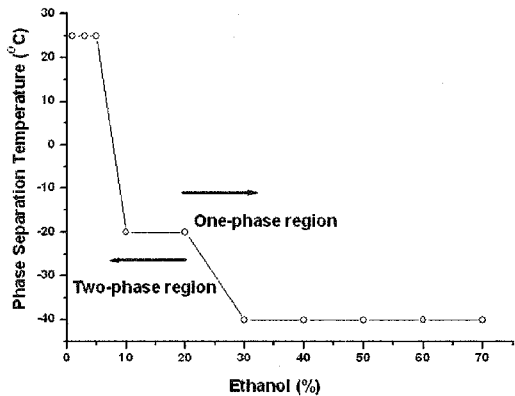


Fig. 2. The phase separation temperatures of gasoline when various concentrations of fermentative ethanol were combined.

(2) 가솔린 기체를 혼합한 용액

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 실험온도 범위에서 E30까지 상분리가 이루어졌으며, E30 이상에서는 상분리 현상이 나타나지 않았다. 발효에탄올의 농도가 1~10%인 경우에는 25℃에서, 20%에서는 -20℃에서 상분리가 관찰되었다. 이것은 발효에탄올의 농도가 1~10%에서는 상분리 온도가 거의 비슷하며, 10~30%로 농도가 증가함에 따라서 상분리 온도도 비례하여 낮아지다가, 30%이상에서는 상분리가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

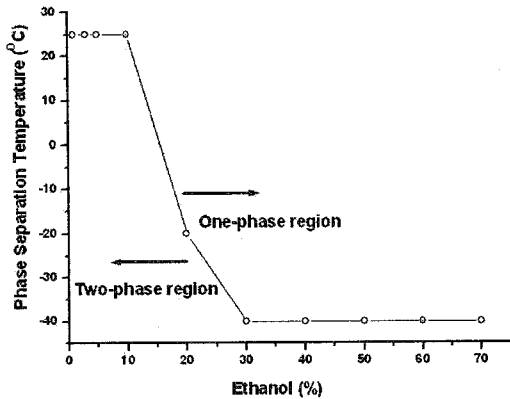


Fig. 3. The phase separation temperatures of gasoline base when various concentrations of fermentative ethanol were combined.

(3) 나프타를 혼합한 용액

Fig. 4에서 보는 바와 같이, E70까지 상분리가 이루어졌으며, E70 이상에서는 상분리 현상이 나타나지 않았다. 발효에탄올의 농도가 1~20%인 경우에는 25°C에서, 30~60%인 경우에는 -20°C에서 상분리가 관찰되었다. 이것은 발효에탄올의 농도가 1~20%에서는 상분리 온도가 거의 비슷하며, 20~30%로 농도가 증가함에 따라서 상분리 온도도 비례하여 낮아지다가, 30~60%에서 다시 거의 비슷하고, 60~70%에서는 다시 비례하여 낮아지다가, 70%이상에서는 상분리가 일어나지 않음을 확인하였다. 이것은

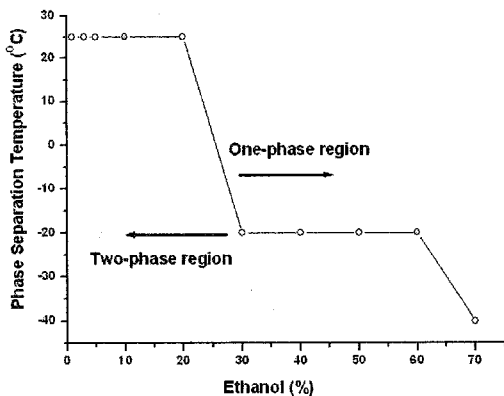


Fig. 4. The phase separation temperatures of naphtha when various concentrations of fermentative ethanol were combined.

가솔린류의 종류와 관계없이, 에탄올에 포함된 수분의 함량이 일정할 때, 가솔린류-에탄올 혼합용액에서 에탄올의 함량이 증가하면 상분리 온도가 낮아지는 경향을 보이고 있다. 가솔린과 무수에탄올의 혼합은 전혀 상분리를 보이지 않는 높은 혼화성을 보이므로(Fig. 5참조), 가솔린-에탄올의 혼합용액에서 높은 함량의 에탄올 혼합용액에서는 수분이 상분리에 미치는 영향이 상대적으로 작은 데 반하여, 낮은 함량의 에탄올 혼합용액은 수분이 상분리에 미치는 영향이 상대적으로 크다는 것을 반영하는 것이다.

3.2.2. 무수에탄올-가솔린류 혼합 용액에서 상분리 확인

Fig. 5에서 보는 바와 같이, 무수 에탄올을 3종의 가솔린류와 각각 임의의 농도로 혼합하여 제조한 가솔린은 실험 범위내의 모든 온도에서 상분리가 일어나지 않았다. 이것은 수분을 포함하지 않은 에탄올을 가솔린류와 혼합하는 경우에는, 가솔린류의 종류와 관계없이 실험 온도 범위에서 상분리 현상이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

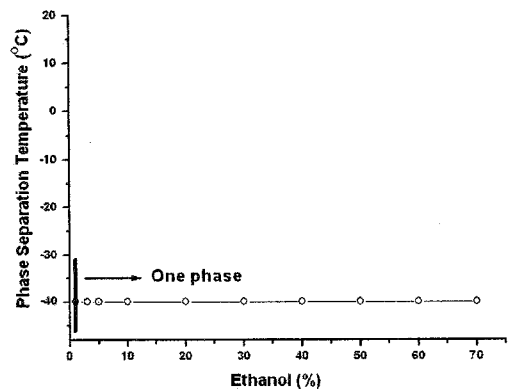


Fig. 5. The phase separation temperatures of Gasolines when various concentrations of anhydrous ethanol were combined.

3.3. 가솔린류-무수 에탄올계에서 증류수 첨가에 의한 상분리 현상

Fig. 6~8은 E1~E70에 증류수 0~5%를 각각 첨가했을 때, 상분리 온도를 나타낸 결과이다. 이 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이, 첨가된 수분 함량이 증가함에 따라서 상분리 온도는 항상 높아지므로, 수분이 상분리에 매우 민감

감하게 작용함을 알 수 있었다.

3.3.1. 가솔린을 혼합한 용액

Fig. 6에서 보는 바와 같이, 가솔린에 수분이 0~2% 첨가된 가솔린 용액은 전 온도범위에서 상분리가 일어나지 않았다. 3% 용액은 E1~E5의 경우 -20℃에서 상분리 되었으며, E10이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 4% 용액은 E1~E3의 경우 상온에서, E5~E20의 경우 -20℃에서 그리고 E30이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 5% 용액은 E1~E5의 경우 상온에서, E10~E20의 경우 -20℃에서 그리고 E30이상에서는 상분리가 일어나지 않음을 알았다.

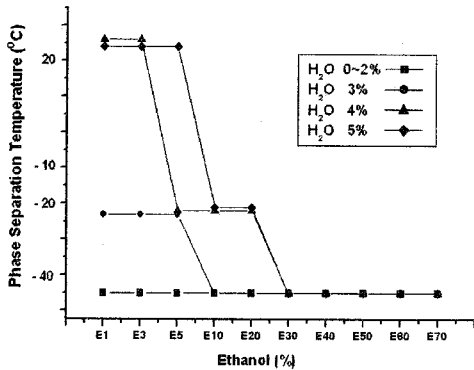


Fig. 6. The phase separation temperatures of gasoline with fermentative ethanol when various concentrations of distilled water were added.

3.3.2. 가솔린 기체를 혼합한 용액

Fig. 7에서 보는 바와 같이, 가솔린에 수분이 0~2% 첨가된 가솔린 용액은 전 온도범위에서 상분리가 일어나지 않았다. 3% 용액은 E1~E5의 경우 -25℃에서 상분리 되었으며, E10이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 4% 용액은 E1~E3의 경우 상온에서, E5의 경우 -10℃에서, E10~E20의 경우 -20℃에서 그리고 E30이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 5% 용액은 E1~E10의 경우 상온에서, E20의 경우 -20℃에서 그리고 E30이상에서는 상분리가 일어나지 않았다.

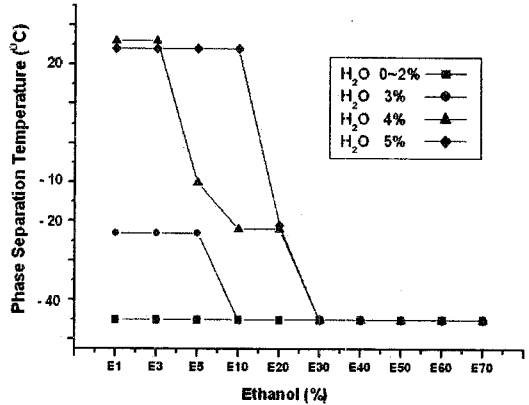


Fig. 7. The phase separation temperatures of gasoline base with fermentative ethanol when various concentrations of distilled water were added.

3.3.3. 나프타를 혼합한 용액

Fig. 8에서 보는 바와 같이, 가솔린에 수분이 0~1% 첨가된 가솔린 용액은 전 온도범위에서 상분리가 일어나지 않았다. 2% 용액은 E1~E5의 경우 -23℃에서 상분리 되었으며, E20이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 3% 용액은 E1~E3의 경우 상온에서 상분리 되었으며, E5~E20에서는 -15℃에서, 그리고 E60이상에서는 상분리가 일어나지 않았다. 4% 용액은 E1~E10의 경우 상온에서, E20~E40의 경우 -13℃에서 그리고 E70이상에서는 상분리가 일어나지

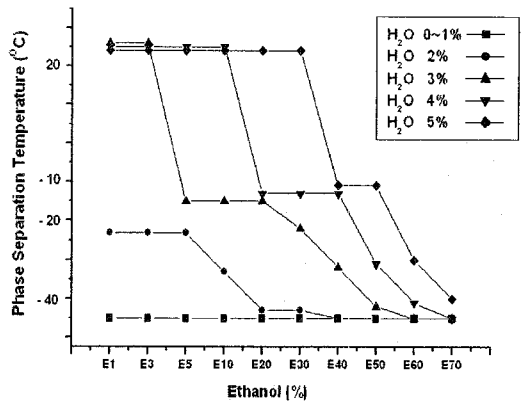


Fig. 8. The phase separation temperatures of naphtha with fermentative ethanol when various concentrations of distilled water were added.

않았다. 5% 용액은 E1~E30의 경우 상온에서, E40~E50의 경우 -10°C 에서 그리고 E70의 경우 -37°C 에서 상분리가 일어났다. 이와 같은 현상도 3.2.1.(3)에서 설명한 내용과 동일한 방법으로 설명될 수 있다.

4. 결론

가솔린-에탄올 혼합계에서 에탄올 농도변화에 따른 상분리 온도를 측정 한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에탄올을 공기 중에 노출시켰을 때, 시간 경과에 따른 에탄올 농도의 변화를 측정 한 결과, 함수 및 무수 에탄올 모두, 수분의 함량이 시간 경과에 따라 계속 증가하였다.
2. 가솔린류 각각에, 서로 다른 농도의 에탄올을 첨가한 E1~E70의 가소홀에 대하여 상분리 온도를 측정 한 결과, 에탄올 농도별 가솔린류의 상분리 온도가 낮아지는 순서는 가솔린, 가솔린 기재, 나프타의 순이었다.
3. 무수 에탄올을 3종의 가솔린류와 각각 임의의 농도로 혼합하여 제조한 가소홀은 실험 범위내의 모든 온도에서 상분리가 일어나지 않았다.
4. E1~E70에 증류수 0~5%를 각각 첨가했을 때의 상분리 온도를 측정 한 결과, 첨가된 수분 함량이 증가함에 따라서 상분리 온도는 항상 높아지므로, 수분이 상분리에 매우 민감하게 작용함을 알 수 있었다.
5. 실험온도 범위 내($25\sim-40^{\circ}\text{C}$)에서, 무수에탄올에 포함된 수분의 양을 1%이내의 농도로 유지하면 상분리를 억제할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 산업자원부에서 시행한 에너지 자원 기술개발 사업 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Fikret Yüksel and Bedri Yüksel, "Renewable Energy", **29**, p. 1181 (2004).
2. The Control of Emission From Alternative Fueled Motor Vehicles, Colorado Air Quality Control Commission (1993).
3. Mediakhan, The Market of the gasoline and other fuel additives in U.S.A. (2005).
4. Korea Environment Institute, The situation of overseas and current point of view (2005).
5. Ministry of Commerce. Industry and Energy, The statistics of renewable energy supply (2002).
6. Robert A. Harley, Shannon C. Coulter-Burke, and T. S. Yeung, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4088 (2000).
7. Raymond French and Patrick Malone, *Fluid Phase Equilibria*, **228-229**, 27 (2005).
8. Korean Standards Information Center, Korean industrial standards KS-M-0010 (2005).
9. Charles H. Corwin, "Introductory Chemistry", 3rd ed., p. 460, Prentice Hall (2003).