

자동차용 연료 내의 알코올성분 분석

임영관* · 김예은 · 이정민 · 한관욱 · 정총섭

한국석유관리원 석유기술연구소

Analysis of Alcohol Components in Vehicle Fuel

Young-Kwan Lim[†], Ye-Eun Kim, Jeong-Min Lee, Kwan-Wook Han and Choong-Sub Jung

Research Center, Korea Institute of Petroleum Management, Chung-buk, 363-883, Korea

(Received June 7, 2012; Revised July 10, 2012; Accepted July 12, 2012)

Abstract – Alcohol components are illegally mixed with petroleum products for tax evasion purposes, but this degrades vehicle performance. The alcohol content in petroleum fuel can be analyzed by gas chromatography. However, this technique requires a long analysis time and is expensive. CrO₃, also known as Jones reagent, changes color upon reaction with an alcohol. In this study, therefore, we analyze alcohol contents in vehicle fuel by using CrO₃ aqueous solution.

Keywords – jones reagent(존스시약), CrO₃(크롬산), alcohol(알코올), petroleum(석유), illegal mixing(불법 혼합)

1. 서 론

2011년도 1월 기준, 수송용 휘발유에는 교통에너지환경세(29%), 교육세(4.3%), 지방 주행세(7.5%), 부가세(8.6%)의 세금이 부과되어 세금이 전체 휘발유가격의 약 50%를 차지하고 있으며, 수송용 경유는 교통에너지환경세(22.7%), 교육세(3.4%), 지방 주행세(5.9%), 부가세(8.5%)가 부과되어 전체 경유가격의 약 40%를 세금이 차지하고 있다[1]. 이러한 연료가격의 높은 세금으로 인해 국가 재정의 약 20%에 달하는 세금이 정유업체가 판매하는 석유제품으로 충당하고 있으며, 이들 석유제품 중 자동차용 연료가 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 이러한 상황에서 불법 석유제품 사용으로 인한 세금 탈루는 국가 재정에 커다란 문제점을 야기시킬 수 있다[2].

한국석유관리원의 2011년도 불법석유제품 유형을 살펴 보면, 자동차용 경유에 등유를 불법 혼합한 사례가 약 75%를 차지하며, 용제류를 불법 혼합한 사례가 약 25%를 차지하고 있다[3]. 자동차용 휘발유의 경우, 알코

올을 포함한 용제류가 불법으로 혼합된 사례가 약 95%를 차지하고 있다[3]. 특히 세녹스라고 하는 불법휘발유의 경우 메탄올이 10% 내외를 함유하고 있어 차량 및 대기환경에 매우 악영향을 미쳤다[4]. 메탄올이 차량용 연료로 불법 혼합될 경우, 차량의 고무와 금속류를 부식시킬 수 있으며, 독성배출가스로서 알데하이드 배출을 증가시키는 것으로 알려져 있다[5]. 또한 정상 휘발유보다 알코올(메탄올, 에탄올)이 증기압이 높아 유해증발가스가 쉽게 발생되며 이로 인한 화재위험과 밀폐공간에서 질식의 위험을 초래하는 것으로 보고되어지고 있다[6].

석유제품 내에 불법으로 혼합되어져 있는 알코올 성분을 분석하기 위해 다양한 분석장비가 활용되어지고 있다. 하지만 이들 장비들은 대부분 고가이며, 상당한 분석시간이 요구된다.

현재 휘발유 중의 알코올성분을 정량, 정성분석하는 방법으로는 가스크로마토그래피를 이용하는 방법이 가장 많이 사용되어지고 있다. 이중 ASTM D 4815 분석방법은 TCEP (1,2,3-tris-2-cyanoethoxy propane)컬럼과 WCOT (wall coated open tubular)컬럼을 이용하여 시료를 주입시킨 뒤, 비극성 탄화수소를 먼저 통과

[†]주저자 · 책임저자 : yklim92001@yahoo.co.kr

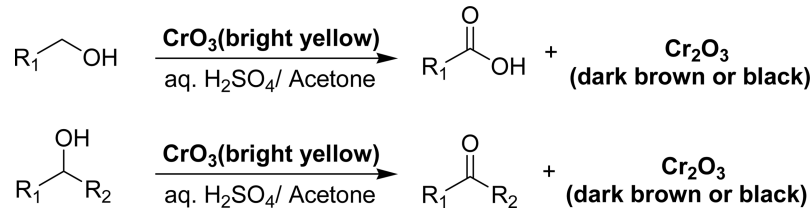


Fig. 1. Mechanism of Jones oxidation from alcohol.

시키고, 극성 함산소화합물인 알코올($C_1 \sim C_4$), MTBE (methyl *tert*-butyl ether), ETBE (ethyl *tert*-butyl ether), DIPE (diisopropyl ether), TAME (*tert*-amyl methyl ether) 등을 흡착시킨 뒤, 백플러싱시켜 분석하는 방법이 있다[7]. 또한 ASTM D 6293 방법은 Reformulyzer 가스크로마토그래피를 이용하여 자동차용 휘발유의 전성분을 75분 이내에 분석할 수 있다. 하지만 이 방법은 2개의 트랩, 5개의 컬럼 및 5개의 밸브가 장착되어져 있으며, 특히 백금(Pt)촉매를 이용하여 올레핀을 환원시키는 장치가 있어, 장비의 유지관리를 하는데 비용이 많이 요구된다[8]. 휘발유 내 알코올 성분을 분석하는 새로운 방법으로는 KS M 2963방법에 따라 PONA (paraffin, olefin, naphthene, aromatics) 장비를 이용해 휘발유 내의 전성분을 분석할 수 있다. 하지만 이 장비 역시 102 m의 긴 모세관 컬럼이 필요하며, 180분 이상의 긴 분석시간이 요구되는 단점을 지니고 있다[9].

화학적 반응을 통해 가시광선 영역의 빛을 냄으로서 시각적으로 쉽게 인식할 수 있는 시약을 지시약 또는 발색시약이라 하며, 석유제품에서는 화학적 식별제로 명한다[10].

이러한 화학적 식별제는 다양한 종류들이 알려져 있으며, 이중 크롬산(CrO_3) 및 크롬산 유도체는 알코올과 화학적 반응을 함으로서 알코올을 알데하이드 또는 카르복시산으로 산화시키며 CrO_3 는 Cr_2O_3 로 환원되는데, 이를 Jones 산화라 명한다. 이때 크롬산은 수용액상에서는 오렌지색이었다가 Cr_2O_3 로 환원되면서 짙은 갈색 또는 검은색으로 변색된다. 이는 시각적으로 쉽게 인식할 수 있다[11].

크롬산의 이러한 화학적 성격 때문에 알코올 성분 유무를 판단할 수 있는 다양한 식별제 및 발색제로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 석유제품 내의 불법 혼합된 알코올 성분을 크롬산 용액을 이용하여 분석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 자동차용 휘발유는 SK에너지(주) 직영주유소에서 구매한 자동차용 휘발유(일반휘발유), 경유 및 등유를 사용하였으며, 크롬산(CrO_3)은 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며, 알코올로 사용된 methanol, ethanol, isopropanol은 삼전화학(주)에서 구매하였다.

2-1. 시료제조 및 UV-Vis 분광광도계 분석

알코올이 함유된 시료 1 mL를 1 M- CrO_3 수용액 10 mL에 첨가하여 5분간 혼합시킨 후, 발색된 혼합용액 중 1 mL를 취해 19 mL의 증류수에 희석시켜 분석 시료를 제조하였다. 크롬산 수용액과 발색반응을 한 알코올 성분을 분석하기 위해 MECASYS사의 Optizen 3220UV를 사용하였으며, 시료용기는 내경 1 cm의 석영셀을 사용해 최대흡수파장인 600 nm에서 흡광도를 측정하였다.

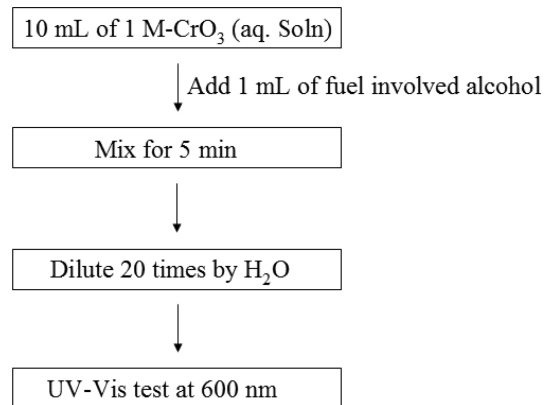


Fig. 2. Color development by Jones reagent.

2-2. 가스크로마토그래피를 이용한 알코올성분 분석 일반 휘발유와 에탄올이 혼합된 휘발유 시료를 가스

크로마토그래피를 이용해 조성분석하였다. Agilent Technologies사의 7890A GC System과 GPI software (AC/COSMO)를 이용하여 알코올 유무를 판단하였다. 컬럼은 Agilent 190s-004 (HP-DHA1, 102 m×0.25 mm×0.50 micron)을 이용했으며, 오븐온도는 초기온도 5°C에서 10분간 유지시킨 후, 5°C/min 속도로 50°C까지 승온하여 43분간 유지시킨 후, 1.6°C/min로 100°C까지 승온, 1°C/min 속도로 180°C까지 승온시킴으로 총 분석시간 173분 동안 분석하였다. 검출기는 FID를 이용하였으며, 이동기체는 He (50 mL/min)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연료 내 알코올 발색

기존 가스크로마토그래피를 이용한 알코올성분 분석은 긴 분석시간이 필요하기 때문에 이러한 단점을 보완하기 위해 자동차용 휘발유에 알코올을 일정비율로 혼합한 뒤, 1 N-CrO₃(aq)과 1:1 비율로 혼합하여, 발색정도를 확인하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 알코올함량이 높을수록 발색정도가 강한 것을 보였다. 이는 현장에서 알코올이 함유된 석유제품을 쉽게 분석장비 없이 육안확인 가능함으로서 알코올이 함유된 불법 석유제품 검사에 유용하게 사용될 수 있을 것이라 판단된다.

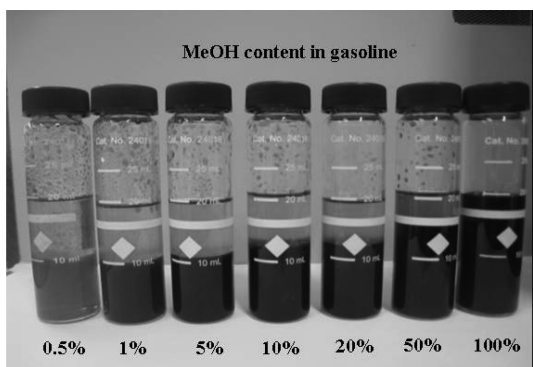


Fig. 3. Color development of CrO₃ by alcohol.

3-2. 휘발유 내의 알코올 성분 분석

현장에서 크롬산수용액을 이용하여 알코올이 혼합된 석유제품을 발색시킴으로서 석유제품 내의 알코올 성분 유무를 쉽게 육안으로 판단할 수 있었다. 여기에 비교적 가격이 저렴하며, 이동 가능한 분광광도계를 이용하면 석유제품 내의 알코올 함량까지 분석 가능하리라 판단하였다. 이를 위해 자동차용 휘발유에

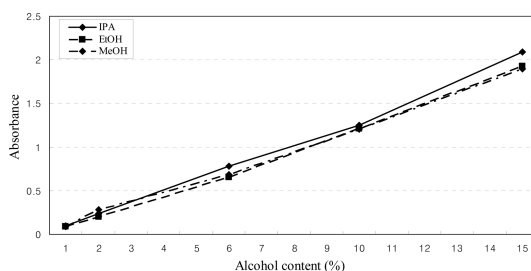


Fig. 4. Calibration of alcohol components in gasoline fuel.

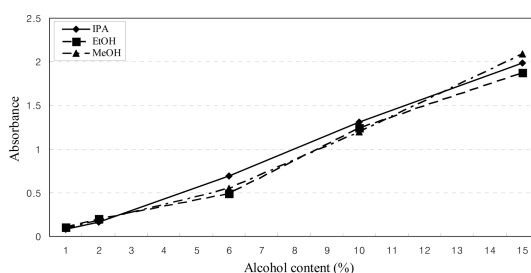


Fig. 5. Calibration of alcohol components in kerosene fuel.

알코올로서 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 각각 1%, 2%, 6%, 10%, 15%로 혼합한 시료를 각각 1 mL씩 취한 뒤, 10 mL의 1.0 M-CrO₃(aq)와 발색시킨 뒤, 증류수로 20배 묽힌 발색된 수용액층을 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 Fig. 4와 같이 검량곡선을 작성하였다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 알코올 함량이 증가될수록 흡광도의 뚜렷한 증가가 관찰되었으며, 모든 알코올 검량곡선에서 r²값이 0.99 이상을 보임으로서 정량 분석이 가능한 것을 알 수 있었다.

3-3. 등유 내의 알코올 분석

자동차용 휘발유 외 다른 석유제품에 혼합된 알코올 성분을 크롬산수용액으로 발색여부를 알아보기 위해 알코올이 혼합된 등유와 발색반응을 시킨 결과, 휘발유와 같이 쉽게 육안으로 알코올 함유여부를 확인할 수 있었다. 앞선 휘발유 내 알코올 검량곡선 작성과 같은 방법으로 등유에 알코올을 혼합한 뒤, UV-Vis 분광광도계를 이용하여 Fig. 5와 같이 검량곡선을 작성하였다. 등유연료에서도 모든 알코올 검량곡선에서 r²값이 0.99 이상을 보임으로서 정량분석이 가능한 것을 알 수 있었다.

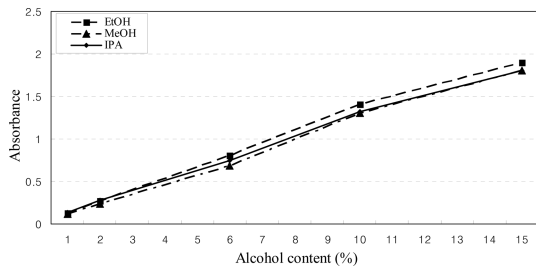


Fig. 6. Calibration of isopropanol in diesel fuel.

3-4. 경유 내의 알코올 분석

경유에 알코올로서 이소프로판올을 1%, 2%, 6%, 10%, 15%로 혼합한 시료를 각각 1 mL씩 취한 뒤, 10 mL의 1.0 M-CrO₃(aq)와 발색시킨 뒤, 증류수로 20 배 묕힌 발색된 수용액층을 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 검량곡선을 작성하였다. 경유에 이소프로판올을 혼합시켰을 경우, 자동차용 휘발유나 등유와 같이 알코올성분이 균일하게 혼합되었다.

하지만 경유는 휘발유와 등유에 비해 구성하고 있는 탄화수소가 길며, 알코올성분과 극성차이를 보여 이소프로판올 외의 메탄올과 에탄올은 혼합이 균질하게 되지 않았다. 이들 알코올은 6%까지는 균질하게 혼합되었지만 이보다 높은 비율의 알코올을 혼합하였을 경우, 극성차이로 인한 알코올과 경유의 층분리가 관찰되었다. 이를 해결하기 위해 경유에 높은 비율의 알코올이 혼합되어 층분리가 된 시료에 일정비율(경유부피의 4 배)의 휘발유를 넣었을 경우, 불균일한 알코올이 균일하게 변환됨으로서 검량곡선 작성이 가능하였다. Fig. 6는 에탄올과 메탄올이 혼합된 불균일한 경유시료에 휘발유를 혼합시킴으로 균일한 시료로 전환시킨 후, 수용액층을 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 검량곡선을 작성한 것을 보여주고 있다.

3-5. 가스크로마토그래피를 이용한 휘발유 내의 알코올 분석

불법석유제품으로 적출된 자동차용 휘발유의 성분을 분석하기 위해 기존 가스크로마토그래피법인 PONA GC를 이용하여 분석한 결과 11.6분에서 에탄올이 분석됨으로서 에탄올이 불법혼합된 불법석유제품이란 것을 확인하였다(Fig. 7). 하지만 PONA장비를 이용할 경우 180분이라는 긴 분석시간이 필요하다는 단점을 지니고 있다.

동일한 불법석유제품을 CrO₃ 수용액을 이용하여 앞

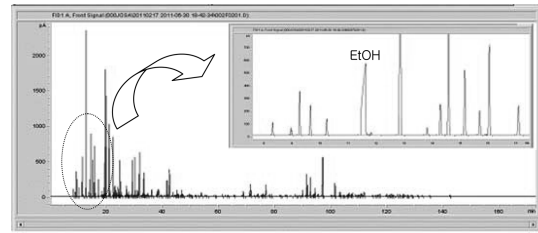


Fig. 7. Determination of EtOH in gasoline by PONA GC.

선 방법을 이용하여 발색시킨 후, UV-Vis 분광광도계를 통해 분석한 결과 5%의 에탄올이 혼합된 것을 짧은 시간에 쉽게 확인할 수 있었다.

4. 결 론

자동차용 연료에 알코올 성분을 불법으로 혼합한 형태의 불법석유제품은 탈세 및 자동차 성능을 저하시키는 문제를 야기시킬 수 있다.

본 연구에서는 자동차용 연료뿐만 아니라 등유제품에 알코올성분으로서 메탄올, 에탄올, 이소프로판올을 혼합한 뒤, Jones 시약인 CrO₃ 용액을 이용하여 발색 여부를 확인함으로써 알코올 유무를 판단하였다. 이는 현장에서 쉽게 알코올 성분이 혼합된 불법석유제품을 단속하는데 효과적으로 활용할 수 있을 것이라 판단된다. 또한 발색을 통해 알코올성분 유무판단뿐만 아니라 UV-Vis 분광광도계를 이용해 검량곡선을 작성함으로써, 석유제품 내의 알코올 성분 함량까지 손쉽게 판단할 수 있었다. 이는 기존 가스크로마토그래피를 이용한 알코올성분 분석방법에 비해 시험실 외에서도 빠른 시간 내에 손쉽게 분석 가능하며, 이를 통해 알코올이 혼합된 불법석유제품 적출 향상을 통해 탈세, 환경오염 및 자동차 성능저하를 방지하는데 기여할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. The major statistics of energy industry, Ministry of Knowledge Economy 2011.6.
2. Lim, Y. K., Kim, D. K., Yim, E. S. and Shin, S. C., "Determination of Unimark 1494DB in Petroleum using HPLC", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, No. 5, pp. 593-598, 2009.
3. <http://www.kpetro.or.kr>

4. C. H. Shin, MS Dissertation, Pukyong National University, Busan, Korea (2005)
5. Wei, Y., Liu, S., Liu, F., Liu, J., Zhu, Z. and Li, G., "Formaldehyde and Methanol Emissions from a Methanol/Gasoline-Fueled Spark-Ignition (SI) Engine", *Energy Fuels*, **23**, 3313 (2009).
6. Magnusson, R. and Nilsson, C., "The Influence of Oxygenated Fuels on Emissions of Aldehydes and Ketones from a Two-Stroke Spark Ignition Engine", *Fuel*, Vol. 90, No. 3, pp. 1145-1154, 2011.
7. "Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Tertiary-Amyl Alcohol and C1 to C4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography", American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D4815-09, Philadelphia, 2009.
8. "Standard Test Method for Oxygenates and Paraffin, Olefin, Naphthene, Aromatic(O-PONA) Hydrocarbon Types in Low-Olefin Spark Ignition Engine Fuels by Gas Chromatography", American Society for Testing and Materials, ASTM designation, D6293-98, Philadelphia, 2003.
9. Korean Agency for Technology and Standards, KS M 2963 : 2008.
10. Lim, Y. K., Kim, D. K., Yim, E. S. and Shin, S. C., "Determination of Visible Marker in Petroleum using HPLC", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 21, No. 3, pp. 306-310, 2010.
11. Zhao, M., Li, J., Song, Z., Desmond, R., Tschaen, D. M., Grabowski, E. J. J., and Reider, P. J., "A Novel Chromium Trioxide Catalyzed Oxidation of Primary Alcohols to the Carboxylic Acids", *Tetrahedron Letters*, Vol. 39, No. 30, pp. 523-5326, 1998.