

# C<sub>4</sub>-LPG의 자동차 연료화에 관한 안전성 연구

허진영 · 이광원 · 오규형 · 백재진 · 이동원\* · 정을수\*\*

호서대학교 안전공학부 · \*대전대학교 자동차공학과 · \*\*삼성중합화학(주)

## 1. 서 론

석유화학공업의 발달로 국내에서 사용되는 원유 및 Naptha 등의 물량이 증가함에 따라 프로판과 프로필렌, 부탄 등의 석유화학 산업의 부산물 발생량이 크게 증가하였으며 이들의 활용에 따른 문제점들을 보다 체계적인 연구와 기술개발을 함으로써 고부가 창출과 함께 LPG수입 대체에 일익을 담당할 수 있을 것이다.

S사에서는 Naphtha Cracking 공정에서 생산되는 LPG를 공정연료 또는 NCC Feed stock으로 활용하여 왔으나 Tar성분을 획기적으로 감소시킴으로써 자동차연료로서의 사용을 가능케 하였으며 적용안전성실험을 한 후 자동차연료로 C<sub>4</sub>-LPG를 출하하고 있다. C<sub>4</sub>-LPG는 주성분이 Butane가스로서 S-LPG의 경우 약 46%가 normal butane, 약 53%가 iso-butane으로 구성된다. 공정개선 이전의 LPG는 iso-butane을 약 30% 함유 되었었으며 C<sub>4</sub>-LPG가 생산되는 석유화학공정상 중합방지제의 잔류가능성에 대한 연구와, 시동성능 향상 및 출력증가 등이 1차연구를 통하여 C<sub>4</sub>-LPG의 자동차 연료로의 상용화 가능성이 입증되었다. 시동성 향상을 위한 프로판 첨가시 프로판과의 혼합가스에서 녹킹현상이 발생할 가능성에 대한 연구와 2차적으로 프로판 대신 프로필렌을 혼합하는 경우 자동차연료로 적합한지 등을 고찰하였다. 또한 기존 정유사와 S사의 LPG는 성분차이에 차이가 있으며 이들 LPG를 자동차 연료로 사용할 경우 어떠한 영향을 미치는지 실험을 통해 정성적, 정량적으로 분석하고, 여러 각도에서 자동차 연료로서의 안전성을 평가하였다.

## 2. LPG시장의 동향

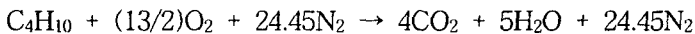
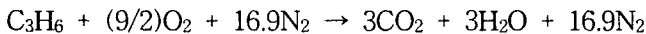
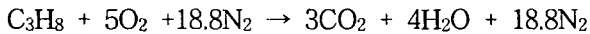
2000년도 기준으로 국내 LPG수요(7.3백만톤)의 62%는 제품수입, 38%는 정유사에서 원유정제과정에서 생산되고 있으며 석유화학공장에서의 생산은 미미한 실정이다. 국내에서는 LPG를 수송용40%, 가정상업용33%, 공업원료 등 27%로 사용하고 있으며 LPG는 국내 전체 에너지수요의 약 4%를 점유하고 있다. 또한 프로판은 가정·상업용 연료로, 부탄은 자동차용 연료로 주로 사용되고 있다. 현재 LPG의 유통구조는 수입·정유사 7개소, 충전소 726개소, 판매소 5,200 개소 등이며 LPG 자동차는 약 121만대로 전체 자동차 1,206만대 중 10%의 점유율을 보이고 있다. LPG의 수송용분야는 비약적인 성장세를 보였으며 이는 수송용 연료간의 가격구조 왜곡 때문이었다. 이를 해소하기위해 2000년 7월부터 2006년까지 단계적으로 LPG(부탄) 특소세를 인상하여 현행 휘발유 대비 35%수준

인 부탄가격을 2006년까지 60%수준 되도록 특수세액을 점진적으로 상향조정 (관련 특수세법 개정완료, 2000.12)하기로 하고, 2001년 6월부터 천연가스 시내버스(CNG)의 시범도입과 7월에는 에너지 세계개편 등의 노력을 하고 있으며 이에 따라 LPG시장이 빠르게 변화하고 있다. 자동차연료의 특성비교표는 아래에 제시했다.

| 연료 항목                         |                  | LPG                           |                               |                                |                                | 휘발유                                 |
|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
|                               |                  | 프로판                           | 프로필렌                          | n 부탄                           | I 부탄                           |                                     |
| 분자식                           |                  | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | C <sub>7~8</sub> H <sub>12~16</sub> |
| 비중                            | 액체<br>(물=1,20℃)  | 0.501                         | 0.514                         | 0.579                          | 0.557                          | 0.66~0.75                           |
|                               | 기체<br>(공기=1,15℃) | 1.522                         | 1.452                         | 2.006                          | 2.006                          | -                                   |
| 비점(℃)                         |                  | -42.1                         | -47.7                         | -0.50                          | -11.7                          | 25~232                              |
| 증발잠열(kcal/kg)                 |                  | 101.8                         | 104.6                         | 92.1                           | 87.6                           | -                                   |
| 증기압(kg/cm <sup>2</sup> , 20℃) |                  | 8.35                          | 10.30                         | 2.10                           | 3.10                           | -                                   |
| 발열량                           | (kcal/kg)        | 12,030                        | 11,690                        | 11,840                         | 11,810                         | 11,200                              |
|                               | (kcal/ℓ)         | 6,110                         | -                             | 6,910                          | -                              | 8,400                               |
| 연소범위(공기중,vol%)                |                  | 2.10~9.50                     | 2.00~10.0<br>0                | 1.80~8.40                      | 1.80~8.44                      | 1.5~7.6                             |
| 완전연소공기량(kg/kg)                |                  | 15.71                         | 14.80                         | 15.49                          | 15.49                          | 14.70                               |
| 옥탄가                           |                  | 125                           | 85                            | 91                             | 99                             | 92                                  |

### 3. LP가스 연소특성실험

실험에 사용된 LP가스는 1차적으로 프로판 농도가 약 15%인 HS사의 LPG와 H사의 LPG 및 S사 C<sub>4</sub>-LPG를 사용하였으며 2차적으로는 S사의 C<sub>3</sub>-LPG와 프로필렌, S-505 부탄 및 HPC를 사용하였다. 실험에 사용된 가스들의 공기들의 공기중에서의 연소반응식은 각각 다음과 같다.



따라서 공기중 각 가스들의 이론 혼합비는 프로판은 4.03%이고 프로필렌은 4.46%이고 부탄은 3.13%이다. 따라서 이들 가스의 이론 혼합비를 중심으로 공기와 혼합비(농도)를 변화시키며 폭발화염의 화염전파속도와 폭발압력을 측정하였다.

화염전파속도 측정은 가로세로 4.16cm×4.16cm, 길이 80cm인 폭발화염 전파속도 측정용 폭발통을 사용하고, 전면과 후면은 투명한 아크릴로 제작되어 화염전파현상을 육안

으로 관찰할 수 있으며 필요한 경우 고속카메라로 가시화 할 수 있게 하였다. 또한 두 개의 광센서를 이용하여 측정된 후, 발생하는 제어적 신호를 오실로스코프를 이용하여 측정하였다. 폭발특성측정은 HS-LPG와 H-LPG, S-LPG를 사용하여 폭발압력과 압력 상승속도를 측정하였으며, 폭발실험용기는 직경이 20cm, 높이가 20cm로 약 6.3ℓ의 원통형 폭발통을 사용하고 Strain형 압력센서를 이용하여 폭발압력을 측정하였다.

실험결과 공기중에서 완전연소농도와 완전연소농도보다 10%높은 농도에서 화염전파속도와 폭발압력 및 압력상승속도를 측정된 결과 다음 표와 같았다.

표에서 볼 수 있듯이 S사 C<sub>4</sub>-LPG의 화염전파속도가 가장 빠른 것을 알 수 있으며 동일한 당량농도비에서 비교할 때 폭발압력도 S사 C<sub>4</sub>-LPG가 가장 큰 값을 나타내었다. 또한 완전연소농도보다 10%높은 당량비 1.1에서의 폭발압력이 당량농도 1에서보다 높은 것은 일반적으로 탄화수소의 경우 이론적인 혼합비보다 약 10% 높은 경우에 연소반응이 가장 잘 이루어지기 때문이다. 따라서 실험결과에서 다른 연료보다 S사 C<sub>4</sub>-LPG가 우수한 연료임을 보여주고 있다.

**< 1차시료 3종의 화염전파 속도 및 폭발특성 >**

| 시료가스             | 당량비<br>( $\phi$ ) | 화염전파속도<br>(m/s) | 폭발압력<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 폭발압력상승<br>속도(kg/cm <sup>2</sup> H) | 비고 |
|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|----|
| HS               | 1                 | 14.1            | 6.4                           | 43.8                               |    |
|                  | 1.1               |                 | 7.2                           | 66.6                               |    |
| H-LPG            | 1                 | 52.4            | 7.1                           | 59                                 |    |
|                  | 1.1               |                 | 7.7                           | 82.2                               |    |
| S사C <sub>4</sub> | 1                 | 54.1            | 7.2                           | 63.7                               |    |
|                  | 1.1               |                 | 7.9                           | 88.8                               |    |

#### 4. 자동차 실차실험

부하 및 연료소비량, 배출가스, 노킹 판별을 위한 지압선도 측정 시험, 부하 시험을 통하여 연료가 발생하는 엔진 출력을 비교하고 동일한 엔진 조건에서 연료별 연료 소비량을 측정하며 배출가스 중 발생하는 CO, HC 가스 등의 농도를 측정하였다. 엔진의 연소실 압력을 크랭크 앵글 기준으로 계측할 수 있는 시스템을 완성하여 점화시기를 변화하여 나가면서 사용 연료별 노킹이 발생하는 점화 진각 영역을 파악하였다. 이를 위해 압력센서 및 전하중폭기와 data aquisition system 및 지압선도 계산 프로그램을 이용하였다. LPG 엔진에의 S-LPG 엔진 적용성 연구를 위해 우선 엔진 다이내모메타에 장착한 엔진에 기존의 정유사 연료를 이용하여 부하 및 연료량 시험과 기초적인 배기가스 시험을 수행하였다. 엔진 다이내모에 장착하기 위한 엔진 및 전기장치를 구성하였으며 기본적인 LPG 엔진의 실험 여건 구축에 우선적인 관심을 두고 연구를 수행하였다. 소모되는 엔진의 질량 연료 유량을 연료 조성비에 따른 밀도를 계산하여 질량 유량을 측정하였으며 엔진의 부하를 엔진 다이내모메타 상에서 엔진의 스로틀 밸브를 조

정하면서 무부하 조건과 Wide Open Throttle(WOT) 조건 등에서 측정하였다. 우선 기본적인 엔진 시험으로 냉각수 온도제어를 차량의 라디에타를 장착한 상태에서 수행한 결과 송풍기 팬의 작동 유무에 따라 측정된 토오크의 변동이 있음을 확인하였다. 배출 가스 농도를 가스 분석기를 이용하여 측정하였는데 HC농도와 CO농도를 1차적으로 측정하였다. HC 가스의 농도는 전반적으로 2000ppm에서 4000ppm의 구간의 값으로 측정이 되었으며 동일 조건에 비해 부하 조건에서 많은 HC 가스의 발생을 보였다.

## 5. LPG 침지 실험

S사 겨울용 LPG(Propane 15%, iso-butane 55%), S사 여름용 LPG(P 0%, iso-b55%), S사 겨울용 LPG(P 26%, iso-b 25~30%), 프로필렌(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), 부탄(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), iso-butane과 같이 총 7개의 LPG에 관하여 실험을 행하여 KS M6782방법으로 다이아 후램의 인장강도, 절단시 신장률 및 인장 응력의 측정이 목적이나 침지 시간이 충분치 않아 1차연구의 침지실험을 보면, 시험용기를 이용하여 고무 시험체를 완전히 침지시킨 다음 1일, 7일, 30일, 90일 동안 냉암소에 보관하였다. 소정의 침지시간이 경과한 고무는 LPG를 완전히 방출시키고 뚜껑을 개방하여 대기중에서 1시간 정도 방치시켜 재질내에 흡착된 LPG를 날려보낸 다음 무게를 측정하여 침지에 따른 무게변화율을 측정하였다. 무게측정이 끝난 시험체는 인장강도 시험기(LLOYD, Model LR-30K)를 이용하여 인장 강도(Tensile strength), 탄성 모듈러스(Modulus of Elasticity), 파괴점 강도(Strength at Break)를 측정하였다. 또한 LPG와의 접촉에 따른 고무의 열화를 관찰하기 위하여 전자 현미경으로 표면조직의 crack 유무등의 변화를 살펴보았다.

다이아후램 sample은 두종류의 LPG에 대한 자동차 기화기 diaphragm rubber의 열화 평가에 이용된 재료는 Table 1과 같이 국내에서 현재 사용되고 있거나 사용예정이거나 과거에 제품으로 출하된 재질을 선택하였다. 고무의 재질은 주로 H-NBR이나 NBR 계통이었으며 1번 시험체는 국내에서 생산되지 않으나 재료의 특성이 우수하여 수입하여 사용할 계획을 갖고 있는 제품이다. 제품의 종류에 따라서는 가공하지 않은 기형체 2종류, diaphragm 2종류, O-ring 2종류를 선택하여 평가의 정확성을 기하였다.

### <Sample Name and Properties of Rubber>

| Sample Name | Kinds of Rubber                  | Kinds of Products |
|-------------|----------------------------------|-------------------|
| 1           | Synthetic Rubber (New Materials) | Virgine Mat       |
| 2           | H-NBR                            | Virgine Mat       |
| 3           | NBR                              | Diaphragm         |
| 4           | H-NBR                            | Diaphragm         |
| 5           | NBR                              | O-ring            |
| 6           | NBR                              | O-ring            |

실차에서 다이아프램 고무는 기화기에 장착되기 때문에 액상의 연료와 직접 접촉되는 상황이 아님으로 본 연구에서 극한조건으로 액상에 침지시킨 열화현상과는 다를 수 있다는 점도 주의할 필요성이 있다. 침지시키지 않은 제품간의 특성을 간단히 비교하면 수입품인 1번 제품이 탄

성모듈러스나 인장강도가 타제품에 비하여 우수하나 파괴점에서의 강도도 1.397 kN/m로 지속적인 인장이 가능한 타제품과 달리 일정하게 인장된 후에는 절단되었다. 이는 육안에 의한 조직관찰에서도 섬유로 보강되어 있는 제품특성상 예견되는 물성이었다. 이러한 특성은 NBR 고무로 두께가 매우 두꺼운 2번 제품에서도 나타났으나 기 타제품들은 두께가 얇으면서 인장특성이 좋아 파괴점없이 지속적인 인장이 가능하여 파괴점에서의 강도가 0 KN/m로 나타났다. 침지에 따른 물리적인 특성의 변화는 침지 시간이 증가할수록 탄성모듈러스나 인장강도 값이 크게 떨어지고 있다. 이런 현상은 기존 LPG 나 S-LPG에서 동일하게 나타나 차이가 없었다. 1번 제품이 30일간 침지시켰을 때 인장강도 감소율이 27.5%였으며 2번 제품이 약 22%, 3번 제품이 약 33%로 나타났으며 4번 제품은 60% 이상의 인장강도 감소율을 나타내 현저한 열화현상을 나타냈다. 그러나 기존 LPG와 S-LPG에 따른 제품간의 열화현상의 비교가 본 연구의 궁극적인 목적임으로 이들 간의 열화에 따른 물성의 변화는 S-LPG보다 기존 LPG에서 크게 나타나고 있으나 제품의 성능에 영향을 미칠 정도로 크지는 않은 것으로 판단된다. 무게변화, 표면조직관찰 및 강도특성을 종합적으로 고려할 때 기존 LPG나 S-LPG에서 모두 다이아프램 고무의 열화현상은 나타나나 동종의 제품에서 기존 LPG와 S-LPG의 차이는 거의 없는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1989년 TAR성분 과다로 인한 대형 claim이후 종합화학사의 LPG는 자동차연료로 사용되지 못하였다. 그러나 본 연구를 통하여 S사의 S-LPG는 Tar성분을 크게 감소시키고 1, 2차연구를 통하여 자동차연료로서의 안전성실험을 한 후 C<sub>4</sub>-LPG를 출하하고 있다. 위와 같은 실험결과로써 LP가스 연소특성실험에서는 2차 시료로 주어진 HPC, S-505, C<sub>3</sub>-LPG 및 프로필렌 시료에 대한 연구과제가 남아있고, 자동차 실차실험에서는 동일 조건하에서 C<sub>4</sub>-LPG 연료에 대한 실험과 실린더 내부의 압력을 크랭크 앵글베이스로 측정하여 엔진의 IMEP 및 지압선도를 계산하고 이러한 실린더 내부 압력을 측정함으로써 점화 각도를 변화시키면서 노킹의 발생 구간과 한계를 측정할 계획이다. 향후 연료의 온도를 계측하여 정확한 밀도 계산을 수행할 예정이다. 침지실험에서는 중합 방지제, olefin류의 잔류에 따라 자동차 기화 등에 사용되는 고무 및 패킹류의 열화, 경화 현상을 살펴보고 큰 차이는 없었으나 S-LPG가 약간의 우수성을 나타내었다. 인장강도, 절단 시 신장률 및 인장 응력의 측정 또한 추후 실시될 것이다.

#### 참고문헌

1. KS M6782(가황 고무의 인장 시험 방법), KS A0021(수치의 땀음법), KS B5521(인장 시험기), KS M 6641(고무 용어), KS M 6781(가황 고무의 물리 시험 방법 통칙),

국제규격 ISO 37: 1997, Rubber, vulcanized-Determination of tensile stress-strain properties

2. A Feasibility Study of LPG from Samsung General Chemistry for Automobile Fuel, Research Center for Industrial Safety Technology, Hoseo University, 1999. 4.