

LPG용 비황분계 부취제의 개발

김재곤* · 임의순* · 정충섭*
한국석유관리원 연구센터*

Development of Sulfur Free Odorant for LPG

Kim Jae-Kon, Yim Eui-Soon*, Jung Choong-sub*
*Research Center, Korea Institute of Petroleum Management**

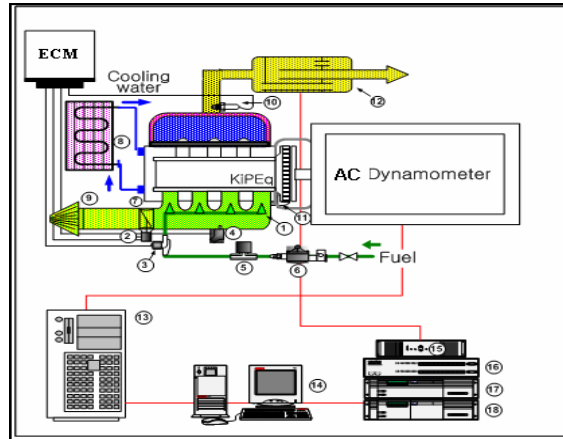
1. 서 론

2009년부터 수송용 연료의 황분에 대한 규제가 EURO IV에서 EURO V로 강화되고 최근 친환경 연료 및 신재생에너지 확대보급에 따라 국내 자동차용 휘발유, 경유 및 액화석유가스 (Liquefied Petroleum Gas, LPG) 등 수송용 연료의 법상 품질기준 내 황분 함량도 저황분화 또는 Sulfur free (10 mg/kg) 추세이다.¹⁾ LPG, 도시가스, 공업용 가스 또는 천연가스 (natural gas) 등의 연료가스는 냄새가 적기 때문에 이것들은 누설되어도 감지할 수 없고, 인화, 폭발 또는 중독 등의 재해를 일으키는 우려가 있었다. 이러한 연료가스 누출이 발생할 경우 그것을 인간의 후각으로 용이하게 감지하고 사고를 미연에 방지하기 위하여 부취제가 첨가되고 있다. 현재 국내에서 사용되고 있는 LPG 부취제는 황분계인 EM (Ethyl mercaptan), CP 630 (Methylethyl sulfide, Dimethyl sulfide, tert-Butyl Mercaptan) 및 vigileak 7030 (Dimethyl sulfide, tert-Butyl Mercaptan) 등의 비점이 높고 기화성이 낮은 황화합물들을 사용하고 있다.²⁾ 이러한 황분계 부취제는 연료가스에 첨가되어 폭넓게 사용되고 있으나, 황화합물인 부취제에서 절대적으로 기인된 황분이 대기 중으로 아황산(sulfur dioxide)로 배출되어 대기오염의 원인이 되고 있으며, 차량의 연료시스템의 금속부식을 일으킬 수 있는 주요인 중의 하나로 알려지고 있다. 또한 연료전지 등의 LPG를 사용하는 새로운 기기 등이 개발되고 있는데 종래의 황분계 부취제를 사용할 경우 부취제를 제거해야 하는 문제점을 안고 있다.²⁾ 따라서 이러한 문제점을 극복할 수 있는 황이 포함되어 있지 않은 비황분계 부취제의 개발에 대한 필요성이 대두되고 있으며 현재 유럽 및 일본 등에서 개발 중에 있다.³⁾

본 연구에서는 자동차용 LPG 연료에 첨가하여 사용할 수 있는 비황분계 부취제를 개발하여 품질특성과 아황산가스(SO₂)의 배기가스 특성을 살펴보았다.

2. 시험방법

본 연구의 배기가스 측정을 위한 실험장치의 전체적인 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.



1.Injector, 2.Throttle actuator, 3.Fuel Pressure, 4.Map sensor, 5.MFC, 6.Fuel cut-off V/V, 7.Throttle position sensor, 8.Cooling water, 9.Air cleaner, 10.O₂ sensor, 11.Start motor, 12.Muffler, 13.Dynamometer controller, 14.Data processor, 15.Intake pressure analyzer, 16. Lambda meter, 17.Exhaust gas analyzer, 18.FT-IR analyzer

Fig. 1 Schematic of the experimental test rig.

배기관에는 배기가스 배출물의 농도를 측정할 수 있는 배기가스 분석기(FID, ND-IR, CLD 방법)와 FT-IR 분석기를 사용하여 규제물질과 미규제 물질의 배기가스 농도를 동시에 계측하였다. 실험에 사용된 LPG 연료는 LPG 2호 (자동차용)로 여름용 및 겨울용 조성으로 제조되었으며 그 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Composition of test fuels

Compositions (mol %)	Base LPG for summer	Base LPG for winter
Ethane		0.42
Propane	1.3	23.17
iso-Butane	49.5	27.14
n-butane	49.2	48.44
iso-butene		0.26
iso-Pentane		0.57

Table 1의 조성으로 제조된 여름용 및 겨울용 바탕 LPG 연료에 황분계 부취제인 EM과 새로운 비황분계 부취제인 KiPeQ S-Free를 각각 40 wt ppm씩 첨

가 하였으며 본 연구에서 사용된 LPG 연료를 Table 2에 나타내었다.

Table 2 List of Tested LPG fuels

No.	Odorant type	Summer LPG	Winter LPG	Addition amounts of odorant
1		Base LPG ^a	Base LPG ^a	
2	Sulfur	EM ^b +Base LPG	EM +Base LPG	40 wt ppm
3	Sulfur free	K-Petro S-Free ^c + Base LPG	K-Petro S-Free + Base LPG	40 wt ppm

^aNo addition odorant, ^bEM : Ethyl mercaptan, ^cKiPEq S-Free : mixtures of 3 odorants as non-containing sulfur compound

3. 결과 및 고찰

3.1 품질평가 시험결과

Table 3에서 보는 바와 같이 바탕(base) LPG 연료의 여름용 및 겨울용에 황분계 부취제 (EM)와 새로운 비황분계 부취제 (KiPEq S-Free)를 각각 40 wt ppm 넣고 품질평가를 실시한 결과, 「액화석유가스의 안전관리 및 사업법」의 액화석유가스 품질기준을 모두 만족하였다.

Table 3 Properties of winter LPG with Odorants of EM and K-Petro S-Free

분 시험항목	구	품질기준 (LPG 2호)		Base LPG	EM ^a + LPG	K-Petro S-Free ^b + LPG
		여름용	겨울용			
조성 (mol %)	C3 탄화수소	10이하	15이상 35이하	23.2	23.2	23.2
	C4 탄화수소	85이상	60이상	76.8	76.8	76.8
	부타디엔	0.5이하		-	-	-
황분 (mg/kg)		100이하		5 ^c	24	5
증기압 (40 °C, kPa)		1.27이하		0.57	0.55	0.59
밀도 (15 °C, kg/m ³)		500 ~ 620		562	563	565
잔류물질 (mℓ)		0.05이하		0.05 이하	0.05 이하	0.05 이하
동판부식(40 °C, 1h)		1이하		1이하	1이하	1이하

^{a, b} 부취제 첨가량은 각각 40 wt ppm 임

^c부취제 미첨가 바탕(base) LPG의 황분은 5 mg/kg 임

3.2 배출가스 시험결과

SO₂는 FT-IR 분석법에 의한 결과이다. 특히 황 성분을 함유하지 않은 비황분계 부취제 첨가 LPG 연료의 SO₂ 배기가스는 황을 함유한 황분계 부취제 첨가 LPG 연료에 비해 이론적으로 저감효과를 주며, 대기 환경적 측면에서 중요한 결

과가 될 수 있다.

또한 본 연구에서 비황분계 부취제를 첨가한 LPG 연료의 SO₂ 배기가스 저감효과를 알아보기 위한 시험은 1000 rpm부터 6000 rpm까지 전부하(full load) 조건에서 FT-IR로 분석하였으며 시험결과는 Fig. 2과 Fig. 3에 나타내었다. SO₂ 배기가스 시험결과, 전부하(full load) 조건에서 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG 연료가 황분계 부취제를 첨가한 LPG 연료에 비해 SO₂ 배기가스가 각각 59% (여름용), 66% (겨울용) 저감되었다. 이러한 결과는 황이 포함되지 않은 비황분계 부취제에 대한 효과로 실제 차량에 적용될 경우 대기 중 SO₂ 배기가스 저감에 기여할 것으로 판단된다.

2000 rpm에서 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG에 대한 부하별 SO₂ 배기가스는 황분계 부취제와 비교하여 Fig. 13에 나타내었다. 전 부하별 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG 연료는 황분계 부취제에 비해 SO₂ 배기가스는 각각 83%, 43% 저감되었다. 비황분계 부취제는 겨울용 LPG 연료보다 부탄 주성분인 여름용 LPG 연료에서 SO₂ 배기가스 저감효과가 더 컸다.

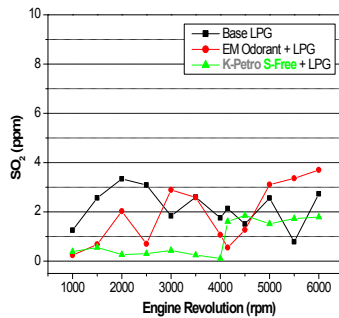


Fig. 2 SO₂ emission for summer LPG with odorants of EM and KiPEq S-Free in full load

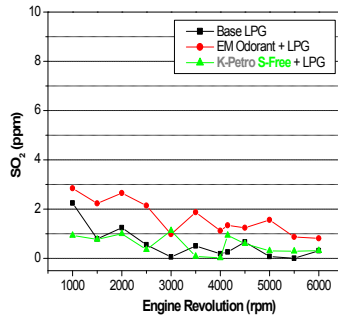


Fig. 3 SO₂ emission for winter LPG with odorants of EM and KiPEq S-Free in full load

2000 rpm에서 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG에 대한 부하별 SO₂ 배기가스는 황분계 부취제와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 전 부하별 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG 연료는 황분계 부취제에 비해 SO₂ 배기가스는 각각 83%, 43% 저감되었다. 비황분계 부취제는 겨울용 LPG 연료보다 부탄 주성분인 여름용 LPG 연료에서 SO₂ 배기가스 저감효과가 더 컸다.

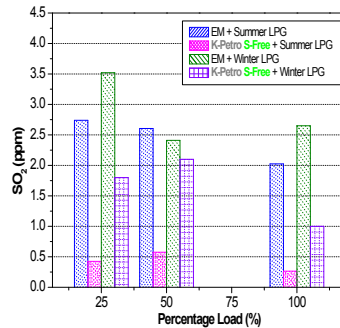


Fig. 4 Variation of SO₂ emission with engine load at 2000 rpm

4. 결 론

새로운 비황분계 부취제(K-Petro S-Free)를 첨가한 LPG 연료에 대한 품질평가와 아황산가스의 배기가스 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) LPG 연료의 여름용 및 겨울용에 황분계 부취제 (EM)와 새로운 비황분계 부취제 (KiPEq S-Free)를 각각 40 wt ppm 넣고 품질평가를 실시한 결과,

「액화석유가스의 안전관리 및 사업법」의 액화석유가스 품질기준을 모두 만족하였다

- 1) SO₂ 배기가스 시험결과, 전부하(full load) 조건에서 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG 연료가 황분계 부취제를 첨가한 LPG 연료에 비해 SO₂ 배기가스가 각각 59% (여름용), 66% (겨울용) 저감되었다.
- 2) 2000 rpm에서 전 부하별 비황분계 부취제를 첨가한 여름용 및 겨울용 LPG 연료는 황분계 부취제에 비해 SO₂ 배기가스는 각각 83%, 43% 저감되었다. 비황분계 부취제는 겨울용 LPG보다 부탄 주성분인 여름용 LPG에서 SO₂ 배기가스 저감효과가 더 컸다.
- 3) 비황분계 부취제 (KiPEq S-Free)를 첨가한 LPG 연료의 SO₂ 배기가스 저감은 황을 함유하지 않은 부취제의 효과로 설명될 수 있다.

참고문헌

- 1) Thérèse Steenberghen, Elena, López, "Overcoming barriers to the implementation of alternative fuels for road transport in Europe", Journal of Cleaner Production, 16, pp. 577-590, 2008.
- 2) P. J. de Wild, R. G. Nyqvist, F. A. de Bruijn, E. R. Stobbe, "Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications", Journal of Power Sources, 159, pp. 995-1004, 2006.
- 3) Frank Graf, Kerstin Kröger, Rainer Reimert, "Sulfur-Free Odorization with Gasodor S-Free : A review of the accompanying research and development activities, Energy & Fuels, 21, pp. 3322-3333