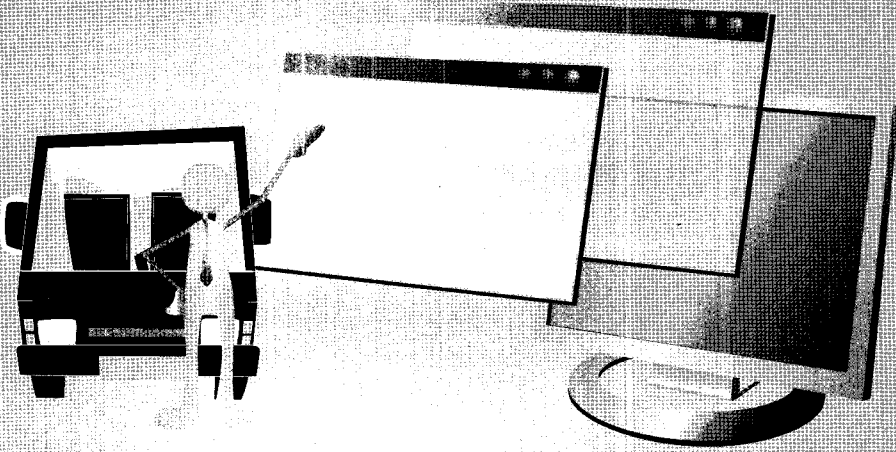


LPG 연료계통 부품의 이물질 성분분석에 관한 연구



한국석유관리원 연구센터 김재곤 박사

1. 서론

국내에서는 LPG 연료의 청정성 및 안정성 그리고 자동차 연료로서의 장점 때문에 오래전 부터 LPG 연료는 자동차연료로서 사용되어 왔으며 관련 기술의 발전 및 기술개발이 이루어져왔으며, 가솔린 엔진의 큰 개조 없이 LPG 엔진으로 대체하여 사용 가능하기 때문에 그 수요가 매년 가파르게 증가하고 있는 실정이다. 국토해양부가 집계한 유종별 자동차 등록 현황에 따르면 2009년 6월 현재 전체 자동차 등록대수는 1,700 만여대이며 이 가운데 LPG 자동차는 235만 여대로 13.8 %를 기록하고 있다. 이러한 LPG 자동차 등록대수와 자동차용 LPG 연료의 사용량은 세계 1위를 점하고 있다.1)

또한 국내 LPG 차량기술은 세계 최초 mono-fuel 고압액상분사(LPLi) 시스템 등을 개발하여 적용하고 있어 세계적 수준으로 평가받고 있다. 또한 LPG 연료는 청정성으로 인해 직접구제물질인 질소산화물(NOx), 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 등이 매우 적게 배출되며 미세입자(PM)가 거의 생성되지 않을 뿐 아니라 장기간에 나타나는 유해물질인 알데히드, 벤젠 등도 가솔린 차량이나 디젤 차량에 비해 현저히 적게 배출되고 있으며 청정연료의 대표적인 천연

가스과 대등한 저공해성을 보이고 있는 실정이다.

그러나 국내 LPG 차량 및 연료기술은 세계적 수준으로 평가되고 있으나, 최근에 실 운행단계에서 규명되지 않은 이물질에 등에 의해 LPG 차량의 엔진부조, 시동꺼짐 및 시동지연 현상이 발생한다는 문제제기가 되어오고 있다. 특히, 한국소비자원과 자동차결함신고센터가 집계한 연도별 LPG 연료 시동 꺼짐과 엔진부조화 현상 신고상황을 보면 2006년 44건, 2007년 136건, 2008년 486건으로 증가추세에 있다. 특히 액상분사시스템(LPLi) 차량의 연료계통의 연료필터와 인젝터 등에서 이물질에 의한 막힘에 따라 엔진에 공급되는 연료량 부족으로 엔진시동불량, 부조, 시동꺼짐 현상이 발생한다는 소비자의 불만신고가 있는 것으로 알려지고 있다.

LPG 잔류물질(2-4) 또는 이물질(5-6)에 의해 막힘에 따라 엔진에 공급되는 연료량 부족으로 엔진시동불량, 부조, 시동꺼짐 현상이 발생한다는 소비자의 불만신고가 있는 것으로 알려지고 있다. 이러한 현상을 초래할 수도 있는 관련 장치는 LPG 차량의 연료공급라인, 인젝터, 연료탱크, 연료펌프, 연료필터, 각종밸브와 LPG 연료의 품질 및 기타 외부 등의 요인으로 발생할 수 있을 것으로 추정되나 아직까지 명확한 원인규명이 되어있지 않는 실정이다.7-12

이러한 배경 하에서 본 연구는 LPG 이물질 원인을 파악하고자 LPG 차량 연료계통의 기화기, 인젝터, 연료필터 등에서 채취된 이물질의 성분을 분석하였다.

2. 대상시료

2.1 LPG 이물질 시료채취

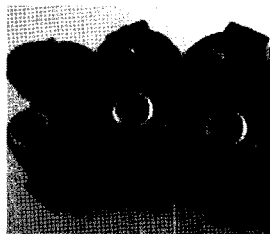
LPG 이물질은 LPG 연료시스템의 부품 인젝터(LPLi, LPGi 형), 기화기, 연료필터(LPLi, LPGi 용) 등 총 112개로부터 분석 가능한 시료 33개를 채취하여 정성정량 분석 하였다.

2.2 LPG 이물질 성분분석

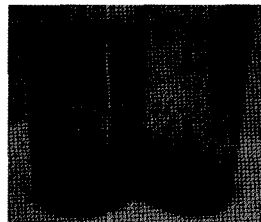
인젝터로부터 채취된 이물질은 GC-MS를 통하여 아래와 같은 조건에서 정성분석 하였다. Agilent 7890A GC/EI/MSD(Agilent 5975C)와 Hewlett Packard HP6890 GC/MSD(Agilent 5973), 칼럼은 HP 5MS(5% Phenyl methyl Siloxane 30 m×250 μm), 이동상 기체는 헬륨을 사용하고 유속은 1.5 ml/min, 분리관 온도는 40 °C(5 min), 5 °C/min, 280 °C(10 min)이었다. Agilent 7890A auto injector, 주입구 온도는 150 °C(split ratio 25:1) Interface는 Direct이고 온도는 280 °C, EM voltage 1388 V, Mass scan range 10 ~ 550, Speed: 1,31 scan/sec이었다. 또한 기화기에서 얻은 액상 이물질은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission

Spectroscopy)와 고온 모의증류시험(Simulated Distillation Analyzer) 등으로 분석하였다.

기화기에서 얻은 검은색 고체상의 이물질과 연료필터는 주사전자 현미경(Field Emission Electron Microscopy)와 EDS(Energy Dispersive Analysis)로 분석되었다. 주사전자현미경은 시료에 높은 가속전압으로 인해 표면에서 발생한 2차 전자와 반사전자를 포집하여 그 성분을 정성, 정량적 분석하는 기기이다. 본 연구에서 사용한 고분해능 주사전자현미경의 모델명은 MIRA LMH로 TESCAN Korea 제품으로 EDS는 Bruker CCD detector를 사용하며 시료는 Cr 코팅하여 분석하였으며 EDS 분석은 300배에서 20 kv, WD=25 mm로 측정하였다.



(a) 이물질 시료채취 인젝터



(b) 채취된 LPG 이물질

Fig. 1 Contaminant samples of injectors for GC-MS analysis

3. 결과 및 고찰

3.1 인젝터 LPG 이물질 분석결과

LPG 차량의 부품으로부터 LPG 이물질 분석 중에서 인젝터는 총 86개로 자동차 부품 LPG 이물질 분석의 77%를 차지하였으며, Fig. 1에서 보는 것처럼 인젝터 노즐 부분 등에서 갈색 또는 검은색의 이물질을 채취하여 GC-MS에 의해 정성분석 하였다. Fig. 1에서 인젝터의 LPG 이물질의 GC-MS 성분분석 크로마토그램을 대표적으로 보여주고 있다(Fig. 2).

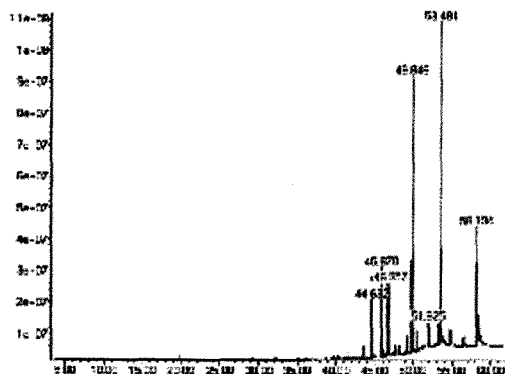


Fig. 2 GC-MS spectrum of contaminant in injector

LPG 차량 인젝터의 LPG 이물질에 대한 GC-MS 성분분석 결과를 나타낸 것이다. 인젝터의 LPG 이물질은 총 13개의 화합물이 검출되었다.

GC-MS에 의한 인젝터의 LPG 이물질의 주요 성분은 phthalic acid($C_8H_6O_4$), (2-ethylhexyl) phthalate($C_{18}H_{32}O_4$), di(butoxyethyl)adipate($C_{18}H_{32}O_6$), bis(2-ethylhexyl)adipate($C_{27}H_{38}O_4$), di-n-octyl phthalate($C_{24}H_{38}O_4$), bis(2-ethylethylhexxy)phthalate($C_{24}H_{38}O_4$) 등과 같은 고비점 화합물의 가소제 6종으로 분석되었다 (Fig. 3). 또한 아민류는 3종 등이 검출되었으며 이 중 methyldiethanolamine(MDEA)는 LPG 생산 Merox 공정에서 사용되어지고 있다. LPG 생산 공정에서 소포제로 사용하고 있는 실록산계 화합물도 검출되기도 하였다(Table 1).

Table 1 The main ingredients of contaminant in injector

종류	성분명
가소제류	Phthalic acid
	(2-Ethylhexyl) phthalate
	Di(butoxyethyl)adipate
	Bis(2-ethylhexyl)adipate
	Di-n-octyl phthalate
	Bis(2-ethylhexyl)phthalate
아민류	1-Naphthalenamine
	Diphenylamine
	Methyldiethanolamine(MDEA)
실록산류	Silanamine
	Cyclohexasiloxane
기타	Triphenylphosphine oxide
	1-Dimethoxymethylnaphthalene

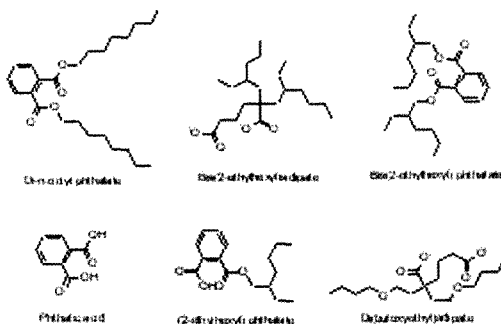


Fig. 3 The chemical structure of plasticizers of contaminant in injector

3.2 기화기 LPG 이물질 분석결과

기화기는 최고 550,000 km에서 최저 24,000 km 주행한 주로 법인택시에서 수거되어 제공되었으며, 총 11개로 자동차 부품 LPG 이물질 분석의 10%를 차지하며 이 중에서 분석 가능한 시료는 7개 이었다. Fig. 4에서 보는 것처럼 기화기 내벽에 있는 갈색 오일 이물질을 채취하여 ICP-AES, 고온 모의증류시험에 의해 정량정성분석 되었다. 또한 기화기에서 검은색 고체 이물질을 채취하여 주사전자 현미경과 EDS로 금속 함량을 정량정성 분석 하였다. 국내 충전소에서 LPG 충전 시 기밀유지로 가장 많이 사용하고 있는 그리스를 함께 분석하여 비교하였다.

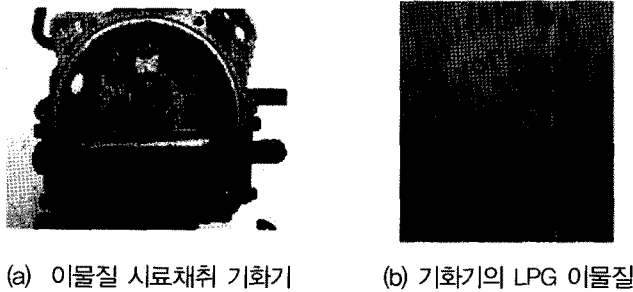


Fig. 4 Contaminant samples of vaporizer for GC-MS analysis

기화기로부터 채취된 갈색오일 이물질을 ICP-AES에 의해 금속성분을 분석한 결과, Fe, Zn, Si, Al, Cu, Ca, Pb 등 총8종의 금속물질이 검출되었으며 이 중에서 Si 성분이 11,250 ppm ~ 3781 ppm까지 검출되었다(Table 2). 또한 충전소 수거 그리스도 ICP-AES에 의해 금속성분을 분석한 결과, Fe, Ca, Si 등 6종의 금속이 검출되었으며, 특히 Si 성분이 564 ppm ~ 1520 ppm으로 가장 많이 함유하고 있었다. 이는 충전소 사용 그리스는 대부분 Si계 그리스를 사용하고 있으며 이러한 그리스가 기화기로 혼입될 가능성이 높은 것으로 판단된다.

Table 2 Result of ICP-AES analysis in contaminant of vaporizers

금속 시료	Fe	Zn	Si	Al	Cu	Ca	Pb	P
1	10.9	2.0	8462.9			5.4		
2		10.5	9002.6	2.9		7.8		
3	3.5	15.6	7850.3	6.5		5.5		6.9
4		35.9	1,1250.7	3.2	1.5	7.9	1.8	1.5
5	14.2	26.5	6205.2	5.4		10.8		8.7
6		7.5	3781.5	5.6	3.7	17.4	6.8	2.7
7	8.7	1.4	6540.3			9.7		
충전소 그리스-1	4.5	10.2	564.2	2.4		50.6		
충전소 그리스-2	13.1	34.6	1520.3		2.4	84.5		

주) 1 ppm 이하의 금속분은 제외

또한 이러한 기화기의 갈색 이물질은 고온 모의증류시험(Simulated Distillation Analyzer)을 이용하여 크로마토그램 상의 분석 시간에 대한 증류온도 값을 측정하여 이물질의 탄화수소 화합물 분포를 추정하였다. 시료1의 기화기 갈색오일 이물질의 각 증류온도에 따른 탄화수소 화합물 분포 증류온도 330 °C ~ 510 °C에서 C22 ~ C39까지 나타내고 있으며, 특히 고비점 증류온도 420 °C ~ 450 °C에서 C30가 26.2%로 가장 많이 분포하고 있다(Fig. 5, Fig. 6). 한편 충전소에서 LPG 충전 시 노즐의 기밀유지용으로 사용하는 그리스를 각 증류온도에 따른 탄화수소 화합물 분포 증류온도는 270 °C ~ 540 °C에서 C16 ~ C44까지 주로 나타내고 있으며, 특히 고비점 증류온도 480 °C ~ 510 °C에서 C38이 27.5%로 가장 많이 분포하였다.

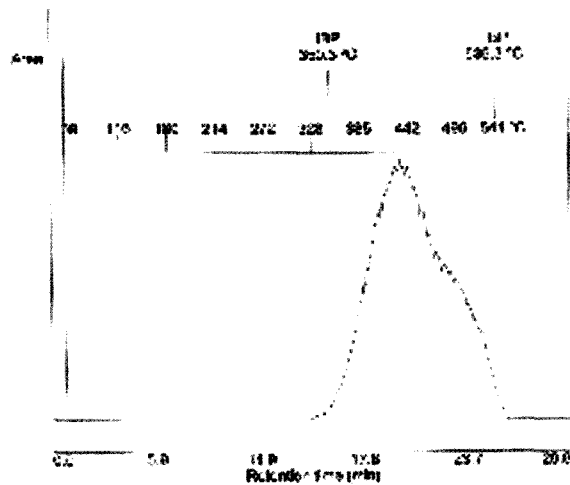


Fig. 5 GC chromatogram of SIMDIS analysis in contaminant of vaporizer

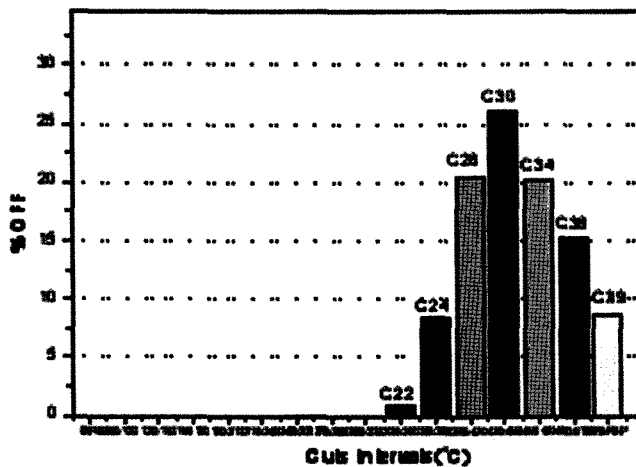


Fig. 6 Hydrocarbon distribution of contaminant of vaporizer in SIMDIS analysis

연구용역

따라서 기화기의 이물질의 모든 시료에 대한 모의증류시험 결과, 기화기의 이물질은 고비점(200 ℃ ~ 540 ℃)의 탄화수소 화합물(C12 ~ C44)로 추정되며 그리스의 형태와 비슷한 경향을 보여주고 있는데 이는 일반 충전소에서 LPG 충전 시 사용하고 있는 그리스가 혼입되어 잔류할 가능성이 높다고 할 수 있다.

Table 3 Result of EDS analysis in solid contaminant of vaporizers

금속시료	C	O	S	N	Fe	Cu	Zn	Si	Al	전체(%)
1	30,61	36,54	15,14	12,20	3,75	1,23			0,54	100
2	29,22	36,35	14,19	11,54	3,19	2,95	1,37		1,19	100
3	29,30	38,52	16,51	11,16	3,98			0,54		100
평균	29,71	37,14	15,28	11,63	3,64	2,09	1,37	0,54	0,87	

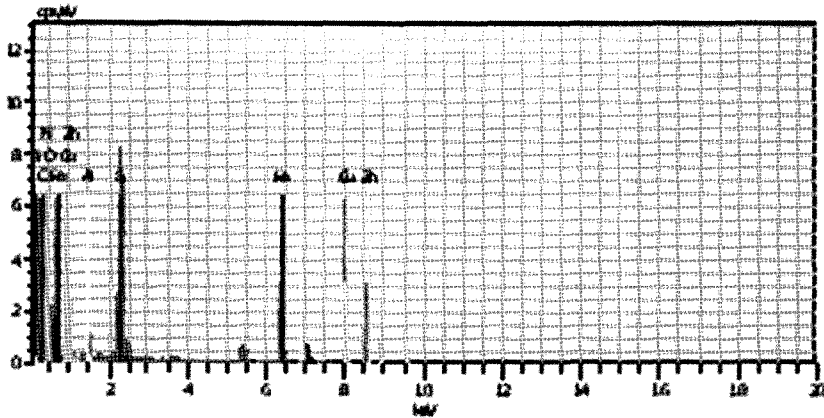


Fig. 7 Chromatogram of EDS analysis in contaminant solid contaminant of vaporizer(sample 2)

기화기에서 채취된 검은색 고체상의 이물질에 대한 주사전자 현미경과 EDS에 의해 금속성분을 정량정성 분석하였다. 그 결과, 기화기의 검은색 C, O이 포함된 LPG 이물질의 공통 주요 금속성분은 S, N, Fe, Cu, Zn, Al, Si, 등 9종이 검출되었으며 특히 C, O를 제외하면 S, N 금속분이 많이 검출되었다(Table 3). 기화기의 검은색 고체 이물질의 C, O의 성분은 평균 66.9%로 나타나고 있는데 이것은 고비점 탄화수소화합물 산화물로 판단되어진다. 또한 황화합물류와 아민류의 화합물도 각각 15.3%, 11.6% 포함 되었다.

Fig. 7은 기화기의 검은색 고체 LPG 이물질(Table 3, 시료 2)을 EDS에 의해 분석된 스펙트럼을 보

여주고 있다.

3.3 연료필터 채취 LPG 이물질 분석결과

연료필터는 주로 충전소 거래 법인택시 또는 개인택시에서 운전자의 문제제기가 있음에 따라 14개를 수거해 왔으며 자동차부품 이물질 분석의 12%를 차지하였다. 이 중에서 LPG 이물질을 채취한 것은 7개 이었으며 그 밖의 연료필터에서는 이물질을 채취 할 수 없었다. Fig. 8에서 보는 것처럼 연료필터에서 채취된 이물질은 갈색의 작은 운상형 가루형태와 옅은 회색의 큰 운상형으로 0.2 g ~ 0.7 g를 채취하여 EDS에 의해 정성 및 정량분석 하였다(Fig. 9). 연료필터이물질의 EDS의 분석결과, 주요 구성성분은 C, O, S, Cl, Fe, Mn, Na, Zn, K, Si, Ca, Cr, Al, Cu 등 14종이 검출되었다(Table 4). 특히 공통적으로 다량 검출된 금속성분은 Fe이었으며 평균 87.5%까지 검출되었으며 이는 부식에 의한 철산화물 생성에 따른 것으로 추정되어진다.

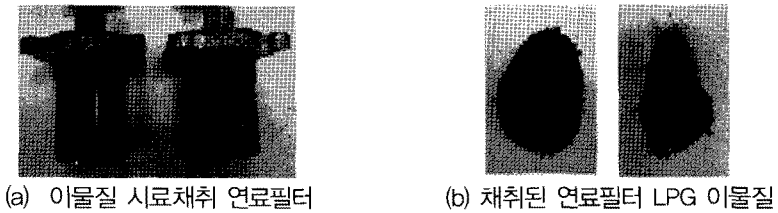


Fig. 8 Contaminant samples of fuel filter for EDS analysis

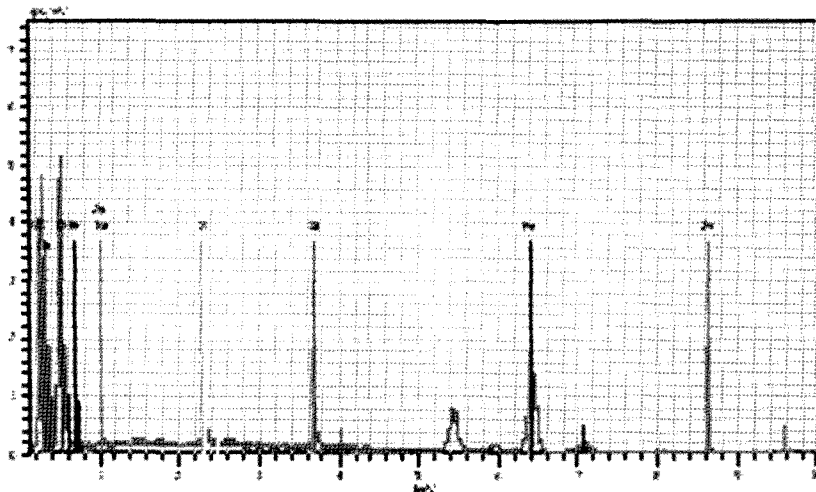


Fig. 9 Chromatogram of EDS analysis in contaminant solid contaminant of fuel (sample 1)

연구용역

Table 4 Result of EDS analysis in solid contaminant of fuel filters

금속 시료	C	O	S	Cl	Fe	Mn	Na	Zn	K	Si	Ca	Cr	Al	Cu	전체 (%)
1	26.50	58.61	0.60		12.46		0.05	0.98			0.89				100
2	1.35	34.10		0.13	61.38	0.40		1.61	0.31	0.21	0.50				100
3	14.74	53.16	0.70	0.38	24.34		0.77				1.96	3.95			100
4	23.64	55.31	0.50		18.93		0.57				1.06				100
5	9.20	40.60	0.62		47.00			1.86			0.71				100
6	22.65	32.57	1.31		41.01			1.00		0.56	0.33		0.57		100
7	6.63	20.18	3.59		42.06	0.62		6.85			0.71			7.34	100
8	10.44	31.93	1.34	0.26	40.10			1.72		0.26	0.65				100
9	11.99	35.37	1.41		48.53	0.52		1.29		0.43	0.45				100
평균	14.13	40.20	1.26	0.26	37.31	0.51	0.46	2.19	0.31	0.36	0.81	3.95	0.57	7.34	100

4. 결론

LPG 차량 연료계통의 기화기, 인젝터, 연료필터 등에서 채취된 LPG 이물질의 성분분석을 통하여 LPG 이물질 생성원인을 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 인젝터로부터 채취된 오일형의 LPG 이물질은 총 13개의 화합물이 검출되었으며, Di-octyl phthalate, di(butoxyethyl)adipate 등의 가스제가 주성분 이었으며, n-Methyldiethanol amine(MDEA), 소포제(실록산) 등도 검출되었다.

2) 기화기로부터 채취된 갈색오일 이물질을 Fe, Zn, Si, Al, Cu, Ca, Pb 등 총8종의 금속물질이 검출되었으며 이 중에서 Si 성분이 주성분 이었으며, 고비점(200 ℃ ~ 540 ℃)의 탄화수소 화합물(C12 ~ C44)로 추정되며 그리스의 형태와 비슷한 경향을 보여주고 있는데 이는 일반 충전소에서 LPG 충전 시 사용하고 있는 그리스가 혼입되어 잔류할 가능성이 높다고 할 수 있다.

3) 연료필터로부터 채취된 고체 LPG 이물질의 주요 구성성분은 C, O, S, Cl, Fe, Mn, Na, Zn, K, Si, Ca, Cr, Al, Cu 등 14종 이었으며, 공통적으로 다량 검출된 금속성분은 Fe으로 평균 87.5%까지 검출되었으며 이는 부식에 의한 철산화물 생성에 따른 것으로 추정되어진다.