

휘발유 청정제에 대한 소개 및 동향

The Trend of Gasoline Detergent



김 덕 한 / SK 주식회사
Duck-han Kim / SK Corporation

1. 서론

휘발유제품에 있어서 청정성(Detergency)은 옥탄가와 더불어 소비자들에게 가장 널리 인식되어 오고 있는 대표적인 품질 항목 중의 하나이다.

특히, 한국에서는 1990년대에 들어와 각 정유사마다 휘발유제품에 대한 브랜드 도입이 본격화되면서, 품질차별화의 핵심 요소로 청정성이 더욱 부각되기 시작하였으며 각 정유사들은 경쟁사대비 좀 더 청정 성능이 우수한 첨가제를 사용하기 위하여 계속적으로 노력해 오고 있다.

물론, 청정성은 단순히 엔진부위의 청정성을 유지시켜 운전성을 좋게 하거나 차량의 노후화를 어느 정도 방지하는 차원뿐만 아니라, 실제적으로 엔진 내에서의 완전연소를 직, 간접적으로 도와서 배기 가스를 저감시키므로 환경오염 방지에도 상당히 기여하는 측면이 있어, 휘발유 차량에 있어서 매우 중요한 부분이라 할 수 있다.

따라서, 본 고에서는 자동차 엔진의 발달과정과

따라서 함께 변천되어 온 청정제의 발달과정과 최근 동향 등에 대해 전반적으로 살펴봄과 동시에 자동차 엔진부위의 Deposit 발생 및 이를 방지 또는 제거하는 청정제의 기능에 대한 인식과 휘발유 청정성이 엔진성능에 미치는 영향에 대해 함께 이해할 수 있는 계기가 되었으면 한다.

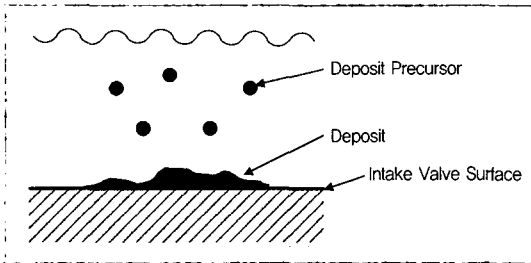
2. 청정제 원리 및 효과

가. Deposit 발생원리

엔진 구동이 시작되어 일정시간이 지나서 Warm-up이 되고 나면 엔진의 각 부위는 일정한 형태의 고온이 유지되게 되며, 이렇게 고온으로 유지되고 있는 각 부위(Intake Valve, Combustion Chamber 등)에 상온 상태의 비교적 차가운 상태로 분사된 휘발유가 접촉하게 되면, 연료 중에 용존해 있는 Gum상 물질들이 제대로 증발하지 못한 채, 고온의 금속 표면에 달라붙는 현상이 발생하며, 여기

에 붙게 되는 이물질을 Deposit이라고 표현한다.

즉, <그림 1>에서 보는 바와 같이 고온의 Intake Valve 표면에 Deposit Precursor 역할을 하는 Gum상의 물질이 달라붙게 되어 Deposit으로 형성 되게 된다.



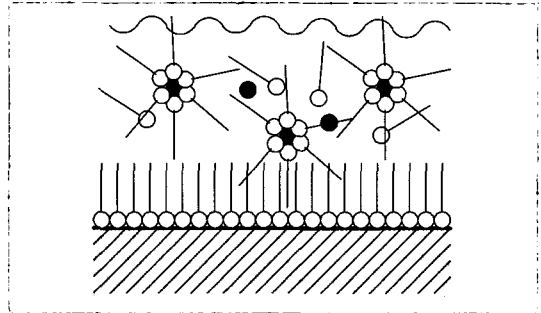
<그림 1> 청정제 미사용 시 Deposit 형성 모습

나. 청정제 작용원리

청정제에 함유되어 있는 분자 중, Amine의 극성을 이용하여 불용성 물질이 엔진 부위의 금속표면에 부착되는 것을 방지하거나 또는 Micelle을 형성, 분산시켜 Deposit 침적을 방지하며, Clean-up기능이 있는 최신 청정제들은 이미 침적된 Deposit도 제거 하게 된다.

이 때, Amine성분으로 구성된 Head Group은 Highly Polar하며 흡착력이 강해 금속표면에 달라 붙어 Coating역할을 하거나, Deposit Precursor 들을 흡착해 둘러싸으로써 Deposit끼리의 응집을 막아주는 역할을 하며, Hydrocarbon으로 구성된 꼬리부분에 해당하는 Detergent Backbone은 기름에 매우 잘 녹으며, Non-polar해서 Deposit의 접근을 막아주게 되므로 전체적으로 볼 때, Deposit Precursor의 활동성을 억제 또는 분산시키는 효과를 가져오는 기능을 하게 된다.

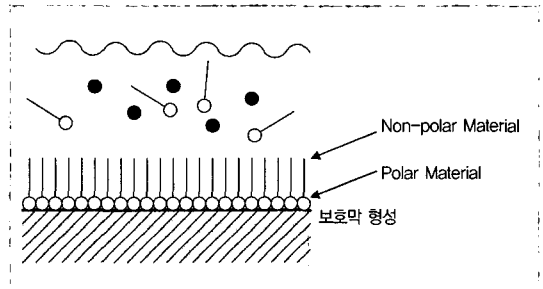
1) Keep Clean기능



<그림 3> 청정제의 분산 기능

청정제를 투입한 휘발유를 사용할 경우, <그림 2>에서 보는 바와 같이 Amine의 Polar한 부분이 금속면과 부착하여 Coating되는 효과를 가져와 Deposit의 침착을 방지하게 된다.

또한, <그림 3>과 같이 Deposit Precursor 물질을 Amine의 Polar한 부분으로 둘러 싸서 금속표면에 달라 붙는 것을 막아줄 뿐만 아니라, 각각의 Precursor들간의 뭉침도 방지함으로써, 분산효과를 가져와 Deposit의 생성을 막아주는 기능을 갖고 있다.

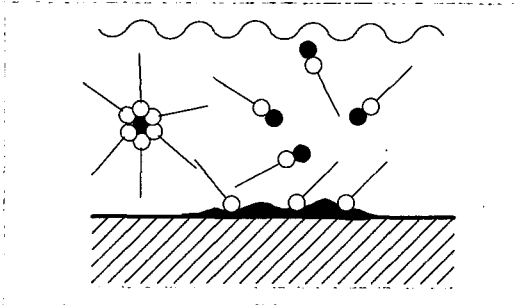


<그림 2> 청정제의 Keep Clean 기능

2) Clean-up기능

일부 기술이 앞선 제품 중에는 기 축적되어 있는 Deposit을 제거 시켜주는 기능을 하는 청정제도 사용되고 있는데, <그림 4>에서 보는 바와 같이 Amine의 Polar부분들이 축적되어 있는 Deposit들

을 탈착시키는 역할을 하고 있다.



〈그림 4〉 청정제의 Deposit 제거 효과

다. Deposit이 엔진에 미치는 영향

Carburetor Deposit은 주로 Throttle Body, Throttle Plate, Idle Port, Orifice, Jet 등에 발생하는데, 주로 차량이 출고될 때 맞추어진 Air-fuel Ratio에 변화를 가져와 운전성 및 연비를 악화시키며, 삼원촉매장치가 없는 차량의 경우 배기가스 증가현상을 유발한다.⁽¹⁾

Injector Deposit은 주로 Pintle Area에 발생하는데, 연료의 Flow Rate의 저감 및 분사형태의 악화를 가져와 냉시동을 방해하거나 가혹한 운전조건에서의 운전성 악화와 출력 손실, 연비 악화 및 삼원촉매장치가 없는 차량의 경우 배기가스 증가의 요인이 된다.⁽²⁾

그러나 다행히도 현재 삼원촉매장치가 있는 대부분의 차량들이 Oxygen Sensor를 사용하고 있어, 이러한 Deposit으로 인한 Air-fuel Ratio의 변화를 보정해 주거나 문제의 발생을 어느 정도 늦추어 줄 수는 있지만, 궁극적으로는 연료분사 자체의 불균일성을 해결해 주지는 못하게 된다.

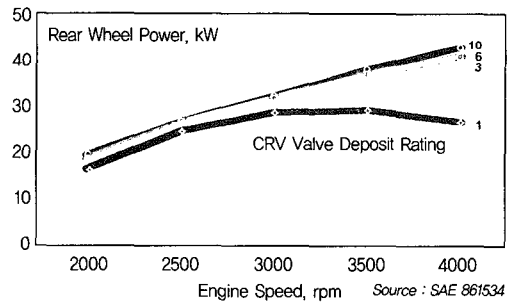
Inlet Manifold에 발생하는 Deposit은 엔진의 Warm-up시간을 증가시키고, 연비 및 운전성 악화를 가져오며, Port에 발생하는 Deposit은 특히 ORI (Octane Requirement Increase; 요구옥탄가증가)

를 가져온다.^{(3), (4)}

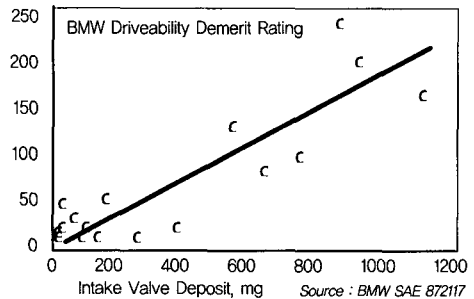
또한, Port와 Valve 부분의 Deposit이 모여서 엔진의 Leak를 발생시켜 출력 손실, 배기가스 증가, 운전성 악화를 가져오게 된다.^{(5), (6)}

Valve에 발생하는 Deposit은 부서져서 Valve의 닫힘을 방해하여 출력 손실을 유발시키기도 하며, 그 조각들이 연소실 내부로 들어가 Ring사이에 끼거나, Piston Crown 또는 Cylinder Head에 고착되어 CCD(Combustion Chamber Deposit)이 되기도 한다. 또한, Valve Stem에 부착된 Deposit은 저온상태에서 엔진시동 불량 및 엔진손상의 원인이 되기도 한다.⁽⁷⁾

따라서, Intake Valve에 Deposit이 발생하면 출력 저하, 연비 악화와 더불어 운전성이 나빠지며, 배기가스가 증가하는 것으로 조사되고 있다.



〈그림 5〉 Intake Valve Deposit이 출력에 미치는 영향



〈그림 6〉 Intake Valve Deposit이 Driveability에 미치는 영향

〈그림 5〉에서 보는 바와 같이 Deposit에 의해 Intake Valve의 Cleanliness가 악화될수록 출력이 감소하는 것으로 나타나고 있다.

〈그림 6〉에서 보는 바와 같이 Deposit이 운전성을 악화시키는데 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Combustion Chamber에 발생하는 Deposit은 주로 ORI에 영향을 미치게 될 뿐만 아니라, 배기가스 증가와 Carbon Knock도 유발시킨다. 또한, Surface Ignition이 발생하기도 하며, Spark Plug에 고착될 경우 점화불량을 유발하기도 한다.

3. 기술변천 과정

초기의 청정제는 1960년대에 제 1세대 제품이 개발되었는데, 주 성분이 $RCONH(CH_2)_nNH_2$ 와 같은 종류의 Alkyl Amine Phosphates 또는 Fatty Acid Amide들로 이루어져 있으며, 주로 Carburetor Deposit을 방지하기 위하여 사용되어 왔다.

1970년대에 들어와 새롭게 개발된 제 2세대 청정제는 주 성분은 Alkenyl Succinimides로 구성되어 있으며 마찬가지로 Carburetor Deposit을 방지하기 위하여 사용되어 왔다.

1980년대에 들어와 자동차 연료분사 기술이 발전하면서 Carburetor대신 더욱 정교한 분사를 할 수 있는 시스템인 Injector가 사용되기 시작하였고, 이에 따라 Injector Deposit 발생에 의한 Injector Fouling을 방지하기 위하여 청정제가 새롭게 개발되었는데, 바로 제 3세대 청정제라고 일컫는 Polyisobutyleneamine들이 사용되기 시작하였다.

이 시기에 들어와 Inlet Manifold와 Intake Valve 부위의 Deposit이 점차 주요 관심사항으로 부각되기 시작하였고, 이에 따라 이러한 주요 부위에 발생하는 Deposit 정도를 측정할 수 있는 각종 시험법들이 자동차사를 중심으로 개발, 사용되기 시작하였다.

그러나, 이 때 개발된 Polyisobutyleneamine은 400℃이상의 고온에서 연소되지 않음에 따라, Intake Valve Deposit을 제거한 다음 연소실내에 들어가 폭발행정 때에 연소되지 않고 잔존하게 되어, Combustion Chamber Deposit이 증가되는 문제가 발생하였다.

이러한 문제점들을 해소하고자 1990년대에 들어와 개발된 제 4세대 제품이 바로 Polyetheramine으로써, Intake Valve Deposit을 효과적으로 제거함은 물론, Combustion Chamber내에 들어가서는 400℃이상의 고온에서 대부분 연소됨으로써, 적어도 Combustion Chamber Deposit에 Neutral하거나, 오히려 저감시키는 기능을 갖추게 되었다.

4. 최근 동향

현재는 1990년대 이후 개발, 사용되기 시작한 PEA와 기존의 PIBA 제품들이 혼용되고 있는 상황이며, 아직 추가적으로 개발되어 소개되는 새로운 물질은 없는 상태이다.

여기서 현재 대표적인 청정제 성분 물질인 PIBA와 PEA의 특성을 살펴보면, Warm-up이 충분해진 엔진의 주요 부위인 Intake Valve의 온도는 230~250℃, Combustion Chamber는 350~450℃를 유지하게 되는데, PEA는 상대적으로 분자량이 적어서 Combustion Chamber 온도대에서는 연소되어 배기가스와 함께 배출되지만, PIBA는 충분히 연소되지 않아 일부분이 Combustion Chamber내

〈표 1〉 PIBA & PEA 특성

구분	PIBA	PEA
물질명	Poly Iso-Butylene Amine	Poly Ether Amine
분자량	2,000	1,000~2,000
특성	열분해 잘 안됨. CCD 증가 경향.	열분해 용이. CCD Neutral.

에 잔류함으로써 CCD를 증가시키는 요인으로 작용하게 된다.

최근 들어와 휘발유차량의 연료 공급시스템과 엔진계통의 주요 부품들인 Injector, Inlet Port 등이 더욱 정교해지고, 기능이 향상됨은 물론, 전자제어를 통한 첨단화된 미세한 Control을 하게 됨에 따라, 이러한 정밀 부품들에 미치는 Deposit의 영향이 점차 커지고 있다.

이에 따라 2004년 들어와 미국을 중심으로 정유사들의 첨가제 사용 최소화에 의한 청정성 악화를 방지하여 자동차사의 Warranty Cost 증가를 최소화하기 위하여, GM사와 SwRI의 주도하에 Honda와 Toyota가 참여하여 Top Tier Detergent Gasoline Program을 시행하기 시작했으며, 최근까지 총 6개사가 이 Mark를 획득하고 있다.

이 Top Tier Detergent Gasoline Program은 청정성에 해당하는 주요 4개 항목인 Intake Valve Deposit, Combustion Chamber Deposit, Injector Fouling, Intake Valve Sticking에 대한 일정 수준 이상의 높은 품질을 요구하고 있으며, 이를 만족시킬 경우 그 휘발유제품에 대하여 위 4개사가 인증해주는 Top Tier Detergent Gasoline 제품이라는 것을 공식적으로 사용할 수 있게 해 준다.

이 프로그램은 아직은 시행 초기단계이므로, 미국과 캐나다를 중심으로 전개되고 있지만, 점차 적용 범위를 확대시켜 나갈 것으로 예상된다.

5. 결론

자동차 엔진 및 연소 제어 기술이 계속 발전해감에 따라, 이에 적합한 청정제도 계속 Upgrade되어 갈 것으로 예상된다.

예를 들면, GDI(Gasoline Direct Injection) 기술이 상용화됨에 따라, 구조상 대두될 수 있는 Combustion Chamber Deposit 증가 또는 Injector Fouling 등의 문제를 방지할 수 있는 청정제의 개발이 자연스럽게 진행될 것으로 본다.

다만, 자동차 엔진의 발전 속도가 전자산업과는 달리 수십 년에 걸쳐 서서히 진행되므로, 이에 필요한 첨가제를 개발하는 Chemical 분야 산업의 발전도 이러한 Cycle을 가지게 될 것이므로, 당분간 급격한 형태의 변화는 없을 것으로 예상할 수 있겠다.

따라서, 이 글이 본 오토저널 독자들에게 휘발유 청정제의 기능에서부터 최근 동향까지에 대하여 전반적인 이해를 높이는 데 도움이 되기를 바라며 글을 맺고자 한다.

(김덕한 수석연구원 : Dhkwin@skcorp.com)



참고문헌

1. E.L. Tandrup, "Evaluating Carburetor Detergent Performance" SAE Paper No. 660782, 1966.
2. A. Shiratori and K. Saitoh, "Fuel Property Requirements for Multiport Injector Deposit Cleanliness," SAE Paper No. 912380, 1991.
3. H.E. Alquist, G.E. Holman and D.B. Wimmer, "Some Observations of Factors Affecting ORI," SAE Paper No. 750932, 1975.
4. L.B. Graiff, "Some New Aspects of Deposit Effects on Engine Octane Requirement Increase and Fuel Economy," SAE Paper No. 790938, 1979.
5. B. Bitting, et al., "Intake Valve Deposits - Fuel Detergency Requirements Revisited," SAE Paper No. 872117, 1987.
6. J.P. Graham and B. Evans, "Effects of Intake Valve Deposits on Driveability," SAE Paper No. 922220, 1992.
7. S. Mikkonen, R. Karisson and J. Kivi, "Intake Valve Sticking in Some Carburetor Engines," SAE Paper No. 881643, 1988.
8. J.H. Udelhofen and T.L. Zahalka, "Gasoline Additive Requirements for Today's Smaller Engines." SAE Paper 881644, 1988.
9. Keith Owen and Trevor Coley, "Automotive Fuels Reference Book" Second Edition, 1995.