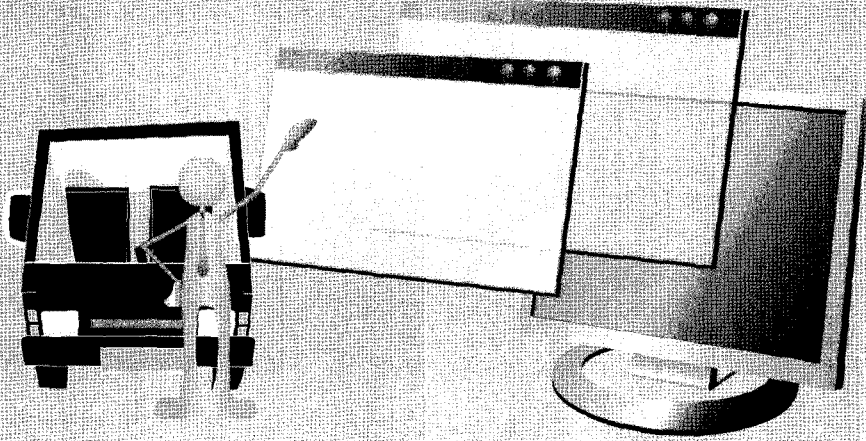


# 국내 유통단계별 자동차용 LPG 연료의 품질특성과 잔류물질 특성연구



한국석유관리원 연구센터 김재곤 박사

## 1. 서론

국내 LPG 차량기술은 세계 최초 mono-fuel 고압액상분사(LPLi) 시스템 등을 개발하여 적용하고 있어 세계적 수준으로 평가받고 있다. 또한 LPG 연료는 청정성으로 인해 직접구제 물질인 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 가스와 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 연료 필터와 인젝터 등에서 이물질에 의한 막힘에 따라 엔진에 공급되는 연료량 부족으로 엔진시동불량, 부조, 시동꺼짐 현상이 발생한다는 소비자의 불만신고가 있는 것으로 알려지고 있다.

LPG 잔류물질 또는 이물질<sup>2-6)</sup>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.<sup>3-6)</sup>

이러한 배경 하에서 본 연구는 유통단계별(공급(수입·생산)단계, 운반단계(수입 LPG 기지 → 충전소, 탱크로리 차량), 충전소단계 및 차량운행단계(일반사용자·의뢰자 차량))의 LPG에 대한 품질특성과 잔류물질 특성을 살펴보고자 한다.

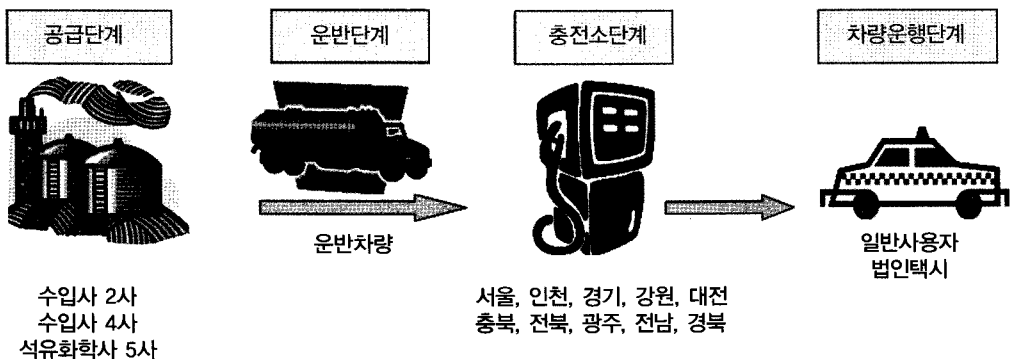
## 2. 대상시료

### 2.1 유통단계별 품질 평가 시료

그림 1에서와 같이 본 연구의 대상 시료는 자동차용 LPG 연료로서 공급단계, 운반단계, 충전소단계 및 차량운행단계 등 유통단계별로 LPG 2호(부탄, C4) 이었다. 공급단계 53개, 운반단계 9개, 충전소단계 64개 및 차량운행단계 16개 등 각 유통단계로부터 142개 시료채취를 수행 하여 액화석유가스 품질기준 전 항목(조성, 황분, 증기압, 밀도, 잔류물질, 동판부식)에 대해 품질평가를 수행하였다.

또한 다만, 수분은 현행 액화석유가스 품질기준 상 LPG 2호(자동차용)에는 규정하고 있지 않지만 상업적으로 많이 사용하고 있는 이슬점(dew point)에 의한 수분 정량법을 도입하여 참고적으로 사용하였다.

그림 1 Schematic of the experimental sample.



### 2.2 잔류물질 평가 시료

유통단계별 LPG 잔류물질의 성분분석을 위해서 현행 ASTM D 2158 시험방법을 적용할 수

## 기 고

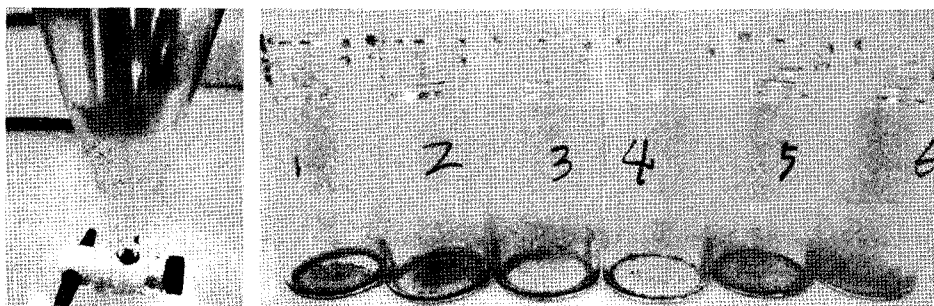
없었다. 그래서 본 연구에서 사용한 LPG 잔류물질의 성분분석은 LPG1호와 LPG 2호에 대해 기존의 시험방법(100ml) 보다 20 배 큰 용량(2L)을 사용하여 미량의 잔류물질을 채취하였다.

### 2.2.1 잔류물질 시료채취

유통단계별로 품질검사 용기에 시료채취 된 LPG 1호와 LPG 2호의 시료 2L을 분액깔때기 (2L 용량) 내부로 조심스럽게 주입하였고 이 때 시료용기의 밸브를 급작스럽게 개방하지 않도록 하여 분액깔때기 외부로 LPG 시료가 튀지 않도록 주의 하였다.

LPG 시료 주입 후, 상온에서 12시간 동안 완전히 기화시켰다. 12시간 후, 얻어진 분액깔때기 내벽의 잔류물질을  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (15 ml)로 용해시켜 vial 병에 채취하고 다시  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 을 상온에서 증발 시켜서 제거하여 최종적으로 LPG 잔류물질을 얻었다(그림 2).

그림 2 Residue samples for GC-MS analysis



(a) 기화 후 분액깔때기 내 LPG 잔류물질

(b) 채취된 LPG 잔류물질

### 2.2.2 잔류물질 성분분석

유통단계별로 2L 용량으로 시료채취 된 LPG 1호와 LPG 2호의 132개 시료에 대해 잔류물질의 성분을 파악하였다. 각각의 시료를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 희석하여 먼지, 불용성 무기물 등은 지용성 필터에 의해 제거 한 후 GC-MS에 의해 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 30m×250 $\mu$ m), 이동상 기체는 헬륨을 사용하고 유속은 1.5ml/min, 분리관 온도는 40°C(5min), 5°C/min, 280°C(10min)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.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 유통단계별 품질평가 결과

본 연구에서 수행한 공급단계, 운반단계, 충전소단계 및 차량운행단계의 LPG 2호에 대한 각 유통단계별 품질평가 결과, 전 항목(수분 제외)이 현행 액화석유가스 품질기준을 모두 만족하였다.

특히, 부식유발 인자로 추정된 황분함량은 전 유통단계 평균 12.9wt ppm이었으며, dew point법에 정량된 수분함량은 전 유통단계 평균 73.7wt ppm으로 나타났다. 또한 LPG 잔류물질 생성요인으로 추정되는 잔류물질은 현행 시험방법(ASTM D-2158)인 100 mL 증발 후 잔류량은 0.01mL이하로 모두 만족하였다(표 1).

표 1 Properties of LPG for autogas in distribution

시험항목	구분	품질기준 (LPG 2호)		유통단계별 평균				유통단계 평균
		여름용	겨울용	공급	운반 <sup>a</sup>	충전소	차량운행	
조성 (mol%)	C3 탄화수소	10 이하	15 이상 - 35 이하	1.1	10.3	14.1	6.8	8.7
	C4 탄화수소	85 이상	60 이상	98.4	91.2	85.3	92.1	91.1
	1,3-부타디엔	0.5 이하		0.04	-	-	0.06	0.02
황분(mg/kg)		100 이하		8.1	14.7	16.4	10.0	12.9
증기압(40°C, kPa)		1.27 이하		0.45	0.58	0.57	0.42	0.52
밀도(15°C, kg/m³)		500 ~ 620		578	570	569	574	572
잔류물질(ml)		0.05 이하		0.05 이하	0.05 이하	0.05 이하	0.05 이하	0.05 이하
동판부식(40°C, 1h)		1 이하		1 이하	1 이하	1 이하	1 이하	1 이하
수분(wt ppm)		-		79.5	72.9	75.4	50.8	73.7

<sup>a</sup> 수입 LPG 기지에서 운반된 탱크 크로리 차량만의 LPG

또한 총올레핀은 전 유통단계 평균은 3.20 mol% 이었으나, 공급단계(3.29 mol%)에서 차량운행단계(7.31 mol%)로 갈수록 증가는 경향을 보여주고 있다(표 2).

표2 Total olefin comparison in distribution

유통단계별 평균(mol%)				유통단계 평균
공급단계	운반단계 <sup>a</sup>	충전소단계	차량운행	
3.29	0.28	3.57	7.31	3.20

<sup>a</sup> 수입 LPG 기지에서 운반된 탱크 크로리 차량만의 LPG

# 기 고

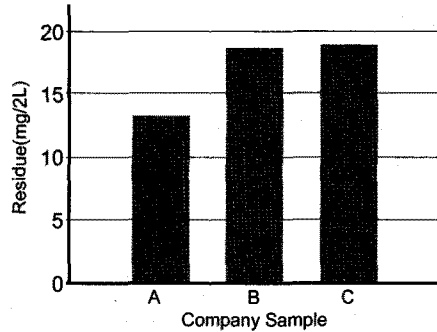
## 3.2 잔류물질 평가

### 3.2.1 유통단계별 잔류물질 비교

유통단계별 LPG 2호에 대한 2 L 용량 잔류물질 평균량은 19.58 mg/2 L 이었으며, 공급단계(16.91 mg/ 2L)에서 차량운행단계(45.63 mg/2 L)로 갈수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 유통단계를 걸치면서 외부로부터 잔류물질 혼입에 따른 증가로 추정되어진다(표 3).

또한 그림 3에서 보는 바와 같이 공급단계에서의 2 L 용량 잔류물질은 수입사 LPG(12.81 mg/2 L)가 정유사 LPG(17.37 mg/2 L), 석유화학사(18.33 mg/2 L) 보다 다소 낮은 경향을 보여 주었다. 이는 수입 LPG와 국내 생산 LPG의 생산공정에 따른 결과로 파악 될 수도 있다.

그림3 Residues comparison in 2 L scale of residue test (A : import LPG, B : refinery LPG, C : petrochemical LPG)



그 밖에 LPG 생산과정의 아민류(MDEA 등), 소포제(실록산 및 미제거 물질(sulfide, C6 이상 탄화수소), 충전소단계에서 사용하는 그리스 성분(고비점 탄화수소, 아민류 등) 등이 분석되었다.

표 3 Residues comparison in distribution

유통단계별 평균(mg/2 L)				유통 단계 평균
공급 단계	운반 단계	충전소 단계	차량 운행	
16.91	13.33	19.89	45.63	19.58

a수입 LPG 기지에서 운반된 탱크로리 차량만의 LPG

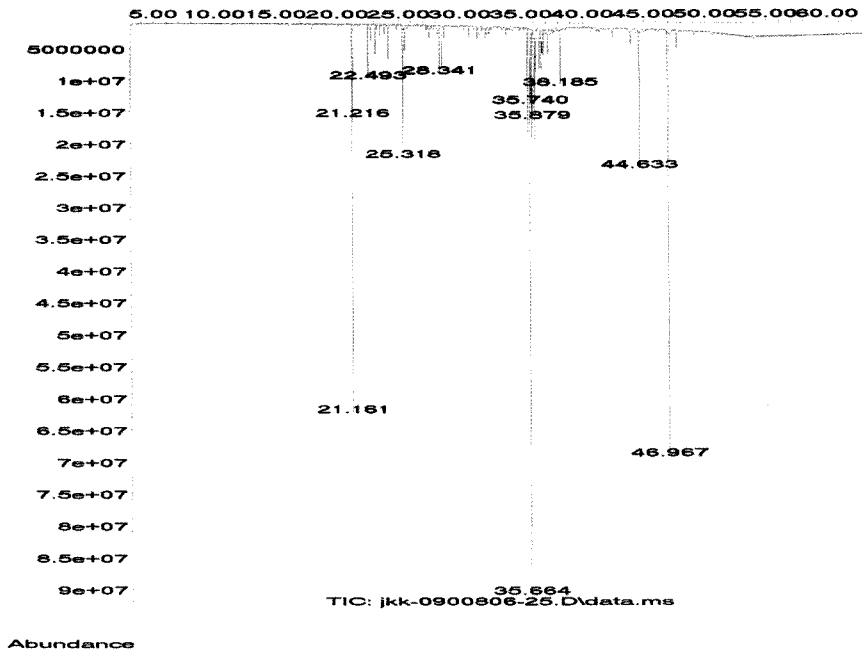
### 3.2.2 유통단계별 잔류물질 성분분석

유통단계별 LPG에 대한 2 L 용량 잔류물질을 GC-MS에 의해 정성 분석한 결과, 전 유통 단계에서 검출된 성분은 62개의 화합물로 밝혀졌다. 특히 유통단계에서 검출된 주요 성분 중 가소제의 종류를 Table 4에 나타냈다. Fig. 4에는 충전소단계의 전형적인 잔류물질의 GC-MS 결과 스펙트럼을 보여주고 있다.

표4 The main ingredients of Residues in distribution

성분명	분자식	검출 유통단계
Phthalic acid	C8H6O4	공급, 운반, 차량운행
Bis(2-ethylhexyl) adipate	C22H40O4	공급, 운반, 충전소, 차량운행
Diisooctyl alipate	C22H42O4	공급, 차량운행
Bis(isodecyl) phthalate	C28H44O4	충전소
Biheptyl phthalate	C22H34O4	충전소
Bis(n-octyl) phthalate	C24H36O4	충전소, 운반
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C24H38O4	공급, 운반, 충전소
Dinonyl phthalate	C26H42O4	충전소
Bis(7-methyloctyl) phthalate	C26H40O4	충전소

그림4 GC-MS spectrum of residue in gas station step



#### 4. 결론

유통단계별(공급(수입·생산)단계, 운반단계(수입 LPG 기지 → 충전소, 탱크로리 차량), 충전소단계 및 차량운행단계(일반사용자·의뢰자 차량)의 LPG에 대한 품질특성과 잔류물질 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 공급단계, 운반단계, 충전소단계 및 차량운행단계의 LPG 2호에 대한 각 유통단계별 품질평가 결과, 전 항목(수분 제외)이 현행 액화석유가스 품질기준을 모두 만족하였다.
- 2) 부식유발 인자로 추정된 황분함량은 전 유통단계 평균 12.9wt ppm이었으며, dew point법에 정량된 수분함량은 전 유통단계 평균 73.7wt ppm으로 나타났다. 또한 LPG 잔류물질 생성요인으로 추정되는 잔류물질은 현행 시험방법(ASTM D-2158)인 100mL 증발 후 잔류량은 0.01 mL이하로 모두 만족하였다.
- 3) 유통단계별 LPG 2호에 대한 2 L 용량 잔류물질 평균양은 19.58mg/2L 이었으며, 공급단계(16.91 mg/ 2L)에서 차량운행단계(45.63mg/2L)로 갈수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 유통단계를 걸치면서 외부로부터 잔류물질 혼입에 따른 증가로 추정되어진다.
- 4) 유통단계별 LPG에 대한 2L 용량 잔류물질을 GC-MS에 의해 정성 분석한 결과, 전 유통단계에서 검출된 주요성분은 가스제로 나타났으며, 그 밖에 LPG 생산과정의 아민류(MDEA 등), 소포제(실록산 및 미세겨 물질(sulfide, C6 이상 탄화수소), 충전소단계에서 사용하는 그리스 성분(고비점 탄화수소, 아민류 등) 등이 분석되었다.