

고무류 반응특성이 LPG액상공급시스템의 연료분사기 성능에 미치는 영향

김창업[†] · 박철웅^{*} · 최교남^{*} · 강건용^{*}

Reaction Characteristics of Rubbers and LPG fuels in LPLi Fuel Supply System

Changup Kim, Cheolwoong Park, Kyonam Choi and Keryong Kang

Key Words: 고무류(Rubber), 잔류물(Residue), LPG액상분사시스템(LPLi, Liquid Phase LPG Injection system), 황성분(Sulfur species), 가소제(Plasticizer)

Abstract

The liquid phase LPG injection (LPLi) system (the third generation technology) has been considered as one of the next generation fuel supply systems for LPG vehicles, since it has a very strong potential to accomplish the higher power, higher efficiency, and lower emission characteristics than the mixer type (the second generation technology) fuel supply system. To investigate the characteristics of LPG residue in liquid phase LPG injection system, various rubbers in LPG fuel system were reacted with LPG fuels during 3 months. The experimental results showed that the residue of a cover rubber in a fuel pump after test increased 10 times higher than that before test. Furthermore, the amount of sulfur, nitrogen species which are considered as main sources in deposit formation in the LPLi fuel injector were also found to be higher than that in original LPG fuel. And rubber properties of fuel pump cover were decreased after reaction test compared with those of the original rubber. Therefore, the rubber for fuel pump cover is not suitable for a proper material in LPLi fuel system. And these results can provide more information if a motor company shares the data of core rubber parts in field test LPLi vehicles.

1. 서 론

세계적으로 환경오염 중 대기오염문제는 가장 중요한 문제 중의 하나이며 각 나라별로 대기오염을 줄이기 위한 다각적인 노력을 기울이고 있다. 특히 대기오염물질의 주요 원인인 자동차 배출가스 규제를 강화하려는 움직임이 계속되고 있다. 이에 따라 고효율 및 저공해성을 목표로 하는 청정가스연료의 사용이 늘고 있으며 그 중의 하나인 LPG(액화석유가스)의 사용 또한 증가하는 추세이다.

LPG자동차의 경우, 전 세계적으로 매년 10%의 성장세를 보이며 크게 성장하고 있으며 약 1200만대의 차량이 운행 중이다. 우리나라의 경우도 마찬가지로 2007년 기준으로 200만대를 넘어서서 동유럽의 폴란드에 이어 세계 2위의 LPG자동차 보유대수를 보이고 있다.⁽¹⁾

LPG자동차는 LPG연료를 공급하는 시스템이 매우 중요하며, 이를 이용하여 세대별 기술적 구별을 하고 있다. 그중에서 가장 많은 대수의 LPG자동차는 제2세대, 믹서(Mixer)시스템을 사용하며 이는 연료탱크 내에 포화증기압 상태로 존재하는 LPG 기상연료를 벤츨리 형태의 믹서를 이용해 엔진에 공급되는 방식으로 비교적 간단한 방법이며 단가는 낮지만, 연료공급의 정확도가 떨어져 유해배출가스양이 많아짐으로 청정한 연료로서 제 역할을 다하지 못하게 된다. 이에 비해 제3세대,

(2007년 4월 13일 접수 ~ 2007년 5월 14일 심사완료)

*한국기계연구원 친환경엔진연구센터

[†]책임저자, 회원, 한국기계연구원(소속)

E-mail : cukim@kimm.re.kr

TEL : (042)868-7376 FAX : (042)868-7305

LPG액상분사(Liquid Phase LPG Injection, 이하 LPLi)기술은 기존의 믹서 LPG차량의 문제점을 해결함과 동시에 향후 배출가스 규제에 최적으로 대응할 수 있는 매우 획기적인 기술이라 할 수 있다.

LPLi방식은 LPG연료탱크의 LPG연료를 전용연료펌프를 이용해 LPG의 포화증기압보다 높은(5기압 이상) 압력으로 가압, 공급하여 연료레일까지 액상상태를 유지한 후 연료인젝터에서 이를 정밀 분사하는 방식이다. 증기압 이상의 높은 압력유지를 하는 이유는 연료공급라인에서 엔진에서 발생하는 열 및 연료분사에 의한 압력강화로 인하여 발생할 수 있는 상변화에 대비한 것으로, LPG를 액상으로 공급하고 인젝터에서 정밀분사할 수 있도록 하는 최신의 연료공급방법이다. 이 방식의 장점으로는, LPG액상연료의 분사로 기상연료에 비해서 연료밀도가 증가하여 엔진출력이 믹서방식에 비해서 10~15% 상승하고, 추운 곳에서의 기화가 안 되는 기존의 냉시동성 문제와 워밍업 전 엔진의 토크 불안정성 문제가 완전히 해결되는 점이다. 또한 전자식 정밀제어로 엔진의 유해배출가스물질이 현저히 저감되며, 운전자 느끼는 가속성 및 차량의 응답성이 상승한다. 따라서 지금까지 LPG믹서차량에서 나타났었던 출력부족과 냉시동성 문제 등이 가솔린차량 수준으로 향상되며, LPG연료의 청정성을 차량에서 그대로 구현시킬 수 있는 선진기술이라 할 수 있다.⁽²⁻⁶⁾

그러나 우리나라의 LPG연료는 파라핀 계열의 연료와 올레핀 계열의 연료가 다양하게 섞여서 존재하며, 차량 외부에서 이물질이 첨가되는 등, LPG자동차용 연료품질이 일정한 레벨을 유지하지 못하는 현실에서, LPG연료가 액상으로 장기간 연료탱크, 연료펌프, 연료라인, 연료레일 등에 머무르게 됨으로써 연료시스템의 구성하는 재료와 반응을 일으키는 문제점이 발생할 수 있다. 특히 이러한 반응으로 인하여 발생하는 이물질들은 핵심부품이라 할 수 있는 연료펌프나 연료인젝터에 퇴적됨으로써 심각한 영향을 미칠 수 있는 것으로 나타났다.⁽⁷⁾

그러나 이러한 연구의 필요성에도 불구하고, 최근에 LPLi자동차를 양산하기 시작한 우리나라에서도 아직까지는 많은 검토 및 연구가 없는 것이 현실이다. 이에 본 연구에서는 LPLi연료시스템을 구성하는 대표적인 고무류와 LPG연료와의 반응성 및 이로 인해 발생하는 이물질에 대한 연구를 일정기간의 LPG연료와의 반응실험을 통하여 알아보고자 하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 실험방법 및 장치

LPLi연료시스템을 구성하는 대표적인 고무류와 LPG연료와의 반응성 및 이로 인해 발생하는 이물질에 대한 연구를 위하여, 실험용 LPG연료, 시편 및 반응기를 제작하였다.

2.1.1 실험용 LPG연료

일반 LPG충전소의 LPG연료는 조사하는 시기 및 장소에 따라서 그 성분이 모두 변하며, LPG제조사나 수입사의 대표성을 인정할 수 없는 상황이기에, 본 연구에서는 LPG연료품질규격을 참고로 실험용 LPG연료를 제작하였다. Table 1은 제조된 LPG연료의 성분 분석표이다.

2.1.2 반응장치 및 분석방법

실험용 시편은 LPLi연료시스템을 구성하는 연료펌프 커버, 연료라인, 연료레일을 선정하여 동일한 크기의 시편을 제작하였고, Fig. 1에는 LPLi시스템에서 시편으로 제작된 각 구성품의 위치, Fig. 2에는 제작된 시편의 모습, Fig. 3에는 장기간 LPG연료와 반응성 실험을 하는 반응기의 모습이 나타내었다. 반응실험은 3개월 진행하였고, 3개월 후 고무시편이 침적된 LPG연료 중 100 ml의 액상 LPG시료 일정량을 채집하여 상온에서 자연증발 시킨 후, 남은 잔류물의 무게를 측정하였다. 그리고 LPG잔류물을 일정량의 아세톤에 녹인 후, GC-MSD (GC-질량분석기), IR(적외선분석기) 등을 이용하여 성분 분석을 실시하였다.

Table 1. Components of test LPG fuels

species	Test LPG fuel	
	A	B
iso-butane	35.0	28.3
normal-butane	64.0	66.0
Propylene	0	0.2
Butylene	1.0	5.0
Butadiene	0	0.5
Total	100	100

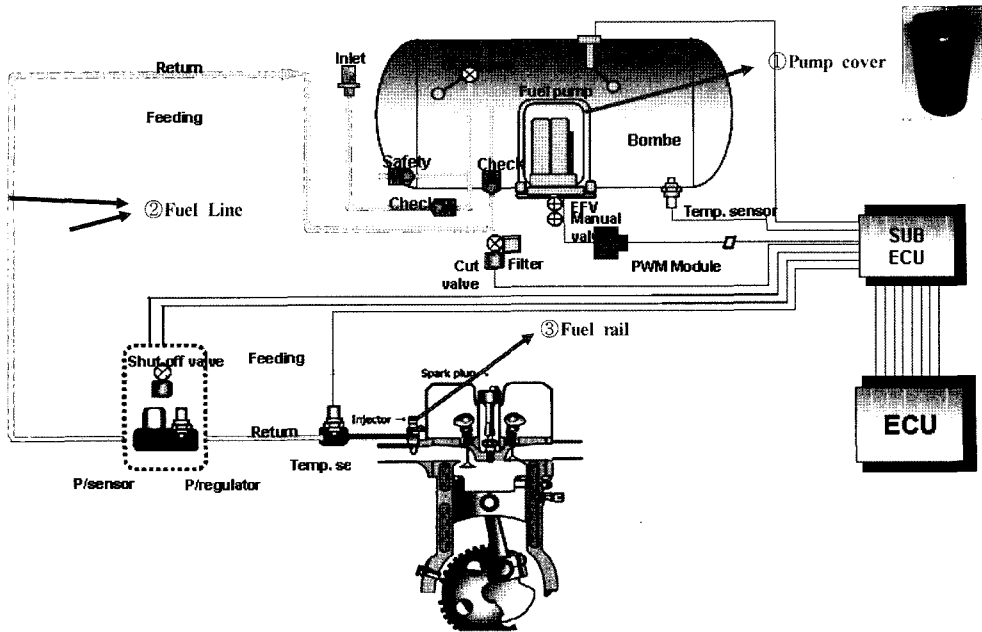


Fig. 1 Schematic diagram of test rubber parts in the LPLi system

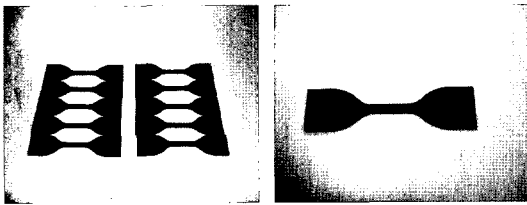


Fig. 2 Photographs of test rubbers

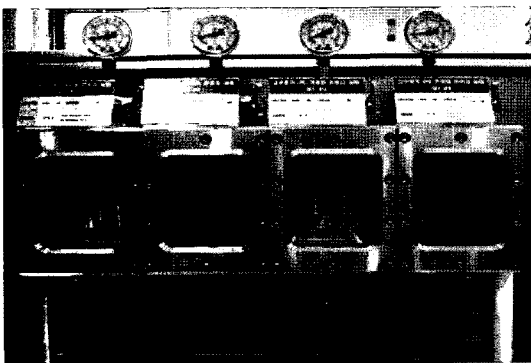


Fig. 3 Photograph of reaction test rig

3. 실험결과 및 고찰

3.1 잔류물 평가실험

고무류는 LPG A, B연료와 3개월 침식기간을 거쳐서

반응을 하였으며, 모두 동일한 크기의 6개 시편을 반응케 하였다. 이 연료에 대한 잔류물 특성분석결과가 Table 2에 나타내었다. 기존의 고무류를 넣지 않은 LPG 연료, 시편으로 반응이 된 3개의 LPG연료 및 동일 연료 부품이 4개월 이상의 실제 연료시스템에서 사용된 LPG 연료까지 5개의 LPG연료를 분석한 결과이다.

Table 2를 분석해 보면, 베이스 연료에 비해서 연료펌프커버 시편이 반응된 연료에서 약 10배 이상의 잔류물이 검출되었고, 연료라인, 연료레일 및 4개월 반응된 연료에서는 상대적으로 거의 같거나 2배 정도의 잔류물 증가가 나타났다. 이를 Fig. 4에 나타내었다.

LPG A, B연료와의 차이는 전체적으로 LPG A보다 올레핀 성분이 많은 LPG B가 좀 더 많은 잔류물이 검출되었으나, 그 차이는 미미하였다. 잔류물의 주성분은 첨가제로 들어가는 고무가소제(Plasticizer)로서 Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP, dioctyl phthalic acid) 성분이었다.

이렇게 생성된 잔류물은 평소에는 연료성분 속에 녹아 있으나 상변화가 일어나는 구간, 즉, 연료가 분사되는 분사기 끝단에서 기화하지 못하고 퇴적하게 된다. 퇴적된 잔류물은 분사기의 니들, 노즐부분에서 장기간의 접촉으로 고착화하게 되며, 이는 분사기 니들의 편심현상이나 기밀성 유지에 문제점을 보이게 되어 연료분사기의 성능을 악화시킬 수 있다.⁽⁷⁾

Table 2. Results of residue of LPG A and B after reaction test

(unit : mg/L)

Species	RT(min)	-	cover	-	cover	line		4 months	
		LPG A (Black)	LPG B (Black)	LPG A	LPG B	LPG A	LPG B		
2-ethyl-1-hexanol	20.2		0.06		0.08				
2-(2-butoxyethoxy)-ethanol	25.3	13.46	0.51	12.36	0.81	9.28	9.15	1.57	1.06
Isothiocyanato-cyclohexane,	27.0		0.18		0.26			0.12	0.14
hexahydro-2H-Azepin-2-one	27.7						15.46		
1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl Quinoline	34.2		0.18		0.24	14.35			
Nonyl cyclopropane/ 1-Decene	34.9		0.21		0.27				
unknown	35.1	2.07		2.16		1.63	1.67		
N-phenyl-Benzeneamine	38.6		0.56		0.65			0.73	0.55
1-dodecene/ cyclododecane	39.4		0.07		0.10				
2-(1-phenylethyl)-phenol	40.3		0.10		0.13				0.12
2-Phenyl-4-tertiobutylpyridine	42.6		0.28		0.33			0.27	0.24
9,10-dihydro-9,9-dimethyl-Acridine	43.1		0.27		0.30			0.43	0.30
Eicosane	43.7		0.06	0.18	0.12	1.39	1.83		
2-methyl dodecane	44.7		0.06						
N-(1-methylethyl)-N-phenyl-1,4-benzenediamine	45.1		1.81		2.08			3.90	2.68
Docosane/ Eicosane	45.7		0.13	0.29	0.85			0.15	
4-(diisopropylamino)diphenylamine	45.9		0.08		0.09				
N,N-dimethylpalmitamide	46.2		0.30		0.39				
Eicosane	46.6	2.47	2.10	1.19	2.10			2.64	1.98
9-Octadecenamide	47.2					1.01			
Hexanedioic acid dioctyl ester	47.4		1.93		2.15				
Tetracosane	47.5		0.51	0.64	0.63				0.30
N,N-dimethylpalmitamide	48.2		0.21		0.28				
1,2-benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	48.6		0.14	5.10	0.17	2.54	2.16	68.71	
Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DOP)	49.1	3.33	79.70		75.21				
Mono-(2-ethylhexyl)phtahalate	49								75.05
Triphenyl-phosphine imide	49.4	1.48		1.68		1.28	1.29		
Triphenyl-phosphine sulfide	50.6	1.76		2.05		1.50	1.52		
? (Unknown)	52.7	68.06	2.21	62.47	3.15	49.40	53.55	9.41	7.42
3,3-bisdimethylbenzyl-diphenylamine	53.2		0.90	2.71	0.07	11.86	7.65	2.73	1.02
? (Unknown)	57.4		1.15		1.27				0.54
? (Unknown)	57.8		1.17		1.27				
기타		7.37	5.12	9.17	7.00	5.76	5.72	9.34	8.60
Residue (mg/L)		170	3930	400	4090	330	370	890	1210
Residue, S, wt. ppm		2009	3615	2514	4414	2228	1845	6478	3450
Residue, N, wt. ppm		3343	6761	4444	7514	24499	23260	10667	6074

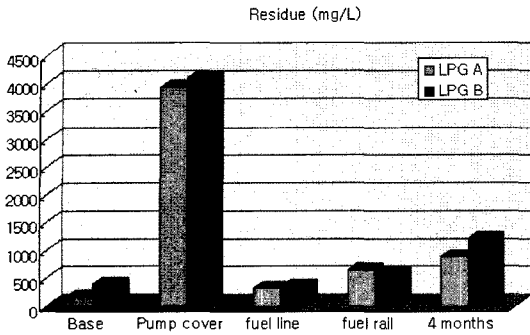


Fig. 4 Reaction characteristics of LPG residue

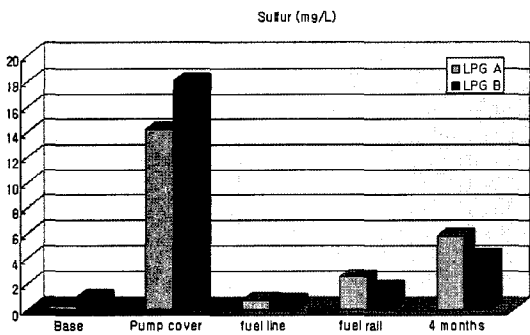


Fig. 5 Amount of Sulfur species after reaction test

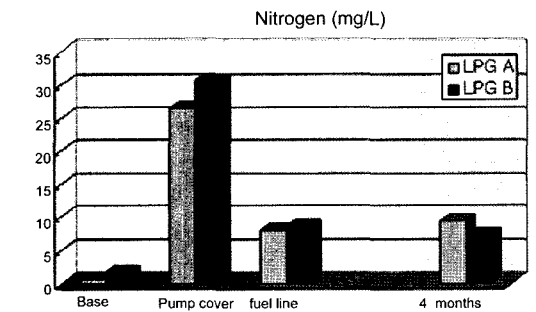
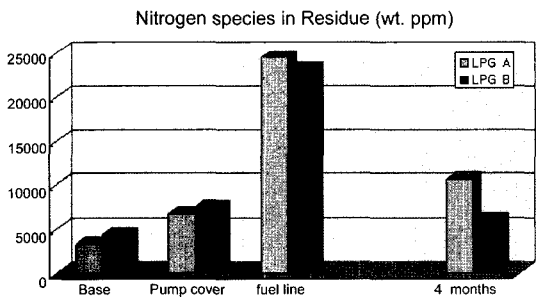


Fig. 6 Nitrogen species of LPG residue after reaction

3.2 잔류물 성분분석실험

황성분은 주로 연료 내에 존재하는 고분자물질과 반응하여 연료시스템에 퇴적물로 남음으로써 연료시스템

을 기능 이상을 일으키는 물질로 알려져 있다. 채집된 잔류물에서 황성분만을 분석하여 이를 Fig. 5에 나타내었다. 전체적으로 잔류물과의 높은 상관관계를 보이며 베이스에 비해서 20배 이상의 많은 황성분이 연료펌프 커버 고무에서 발견되었다. 4개월 이상 반응된 LPG연료에서도 많은 양의 황이 검출되는 것으로 보아, 이 시스템에서의 지속적인 고무류와 LPG연료와의 반응은 많은 황의 생성을 일으킬 것으로 판단된다.

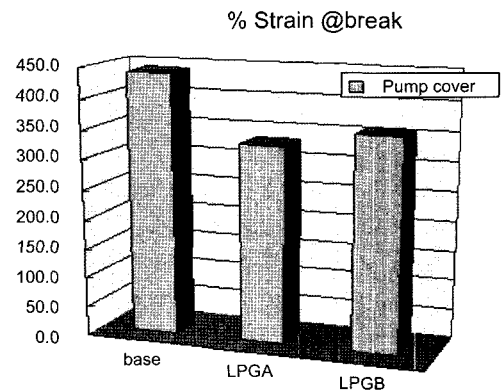
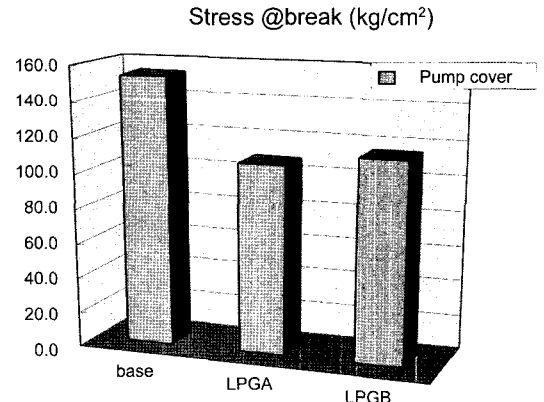
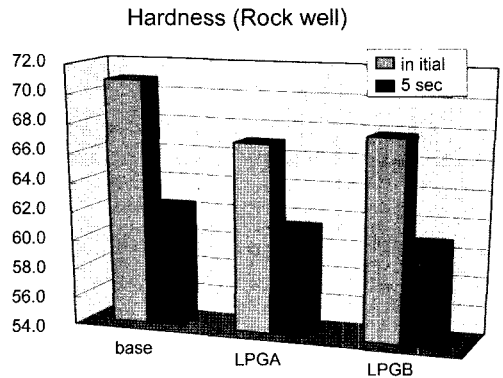


Fig. 7 Properties of cover rubber in a fuel pump

연료라인 및 레일에 사용되는 고무류는 잔류물이나 황성분이 비교적 적었으나, Fig. 6처럼 연료라인의 고무류에서의 질소화합물이 다량 발견되었다. 질소성분 또한 고분자 물질과의 반응으로 연료시스템 상의 퇴적물 생성에 큰 영향을 미치는 성분이며, 주로 PE(폴리에틸렌)/PP(폴리프로필렌) 재질의 첨가제에서 기인된다.

그러나 전체적으로, 연료펌프커버부에서의 절대적인 잔류물 양이 많기 때문에 이에 대한 대책이 필요한 것으로 판단된다.

3.3 고무류 물성특성

LPG반응실험 전후의 고무류에 대한 물성치(경도, 인장강도 및 신율)를 측정하여 LPG연료와의 접촉으로 인한 물성치를 변화를 알아보았다. 다른 고무류에 비해서 잔류물 생성이 많은 연료펌프 커버류에 대한 실험결과를 대표적으로 Fig. 7에 나타내었다.

고무의 LPG 접촉에 따라 경도, 인장강도, 신율이 감소하는 경향을 나타나고 있다. 경도는 큰 폭은 아니지만 경미하게 감소하였고, 인장강도는 약 30%, 신율은 23% 감소하였다. LPG A, B 연료간의 고무 물성변화는 시험반복성 감안 시 거의 동일한 수준으로 차이가 없는 것으로 나타났다. 위의 사실은 종합해 보면, 연료펌프커버에 사용되는 NBR고무류는 제조상의 결함이 있는 것으로 보이며, LPG연료시스템에 적합하지 않은 고무류로 판단된다.

그러나 본 실험이 벤치리크를 이용한 장기간의 LPG 연료와의 접촉실험이기 때문에 차량에서처럼 단기간에 연료가 계속적으로 교환되는 시스템에서 동일한 결과가 나온다고는 판정할 수 없다. 이에 대해서는 자동차사와의 협력으로 시장에 운행 중인 차량에 대한 모니터링을 통해서 연료시스템에 문제가 발생하는 경우, 핵심부품 및 고무류에 대한 원인파악 조사를 통하여 연료의 잔류물과의 상관관계를 밝히는 연구가 필요한 것으로 보인다.

4. 결 론

LPLI연료시스템을 구성하는 고무류와 LPG연료와의 장기간 반응성 실험을 통하여 발생하는 잔류물의 원인 및 특성파악을 하고자 하였으며 이에 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LPG연료와의 장기간 접촉으로 인하여 LPLI연료시스템을 구성하는 고무류에서 고무류 제조시, 첨가되는 성분들이 녹아나오는 것으로 확인되었으며, 연료펌프커

버, 연료라인, 연료레일 등의 고무류를 반응시킨 결과 연료펌프커버 고무류에서 베이스 대비 10배 이상의 잔류물이 검출되었다.

2. 연료시스템에 퇴적물을 생성케 하는 황 및 질소성분 분석실험에서도 연료펌프커버 고무에서 많은 양의 황성분 및 질소화합물이 검출되었다.

3. 국내 LPG연료품질을 만족하는 올레핀 함량에서는 잔류물 생성에 있어서 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

4. 이러한 잔류물에 대한 특성조사결과는 운행 중인 LPLI 차량과의 연관성을 찾을 때 비로소 의미를 둘 수 있으므로, 이에 대한 추가 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 환경부 ECO_STAR사업의 지원 아래 이루어 졌습니다.

참고문헌

- (1) WORLD LP GAS ASSOCIATION, "Automotive LP Gas, Today's Fuel for a Cleaner Tomorrow", 2006.
- (2) Bas Hollemans, L. Conti and P. de Kok, "Propane the 'Clean' Fuel as the Next Century for Light and Heavy Duty Vehicles", TNO-Paper VM9504, 1995
- (3) Changup Kim, Daeyup Lee, Seungmook Oh, Kemyong Kang, Hoimyoung Choi and Kyoungdoug Min, "Enhancing Performance and Combustion of an LPG MPI Engine for Heavy Duty Vehicles", SAE 2002 International Congress and Exposition, 2002-01-0449, 2002.
- (4) Seungmook Oh, Seungyu Kim, Choongsik Bae, Changup Kim, Kemyong Kang "Flame Propagation Characteristics in a Heavy-Duty LPG Engine with Liquid Phase Port Injection", SAE International 2002 Spring Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, 2002-01-1736, 2002.
- (5) Wooseok Kim, Jungcheol Park, Simsoo Park, Jaisuk Yoo, Jonghwa Lee, "A Study on the Development of Icing by Injection of LPG in the Liquid Phase around Injector (I)", Transaction of KSAE, Vol. 11, No. 1, pp.87~94, 2003.
- (6) Kemyong Kang, Daeyup Lee, Seungmook Oh, Changup Kim, "A Fundamental Study on a MPI LPG Engine

for Heavy Duty Vehicles”, SAE 2001-02-1958, 2001.

(7) Changup Kim, Seungmook Oh, Keryong Kang, “Durability Properties of Liquid Phase LPG Injection Sys-

tem with Various Qualities of LPG Fuels”, KSAE Vol.12, No.5, 2004.