

디젤기관의 배기 배출물 중 가스 크로마토그래피를 이용한 탄화수소분석에 관한 실험적 연구

An Experimental study on Analysis of Hydrocarbon of Exhaust gas Using Oxygenated Fuels by Gas Chromatography in Diesel Engine

최 승 훈 · 오 영 택

S. H. Choi and Y. T. Oh

Key Words : Gas Chromatography(가스 크로마토그래피), Oxygenated Fuel(합산소연료), Diesel Engine(디젤 기관), Exhaust Emissions(배기배출물), Hydrocarbon(탄화수소),

Abstract : Recently, our world is faced with very serious and hard problems related to the air pollution due to the exhaust emissions of the diesel engine. So, lots of researchers have studied to reduce the exhaust emissions with various methods of diesel engine that influenced the environment strong. In this paper, the quantities of the low and high hydrocarbon among the exhaust emissions in diesel engine have been investigated by the quantitative analysis of the hydrocarbon C₁~C₆ using the gas chromatography. This study carried out by comparing the chromatogram with diesel fuel and three kinds of mixed fuels. One is the diesel fuel blended DGM(diethylene glycol dimethyl ether) 5%. Another is the diesel fuel blended DEE(diethyl ether) 25% and DMC(dimethyl carbonate) 10%. The results of this study show that the hydrocarbon C₁~C₆ among the exhaust emissions of the mixed fuels are exhausted lower than those of the diesel fuel at the all load and speed.

1. 서 론

루돌프 디젤(Rudolf Diesel)이 1893년 독일제국 특허국으로부터 새로운 '내연기관의 작동 사이클과 실행방법'에 관한 특허를 받은 이후, 디젤 기관은 가솔린 기관과 더불어 동력을 얻을 수 있는 대표적인 기구로서 발전을 거듭하여 왔다.

이러한 디젤기관은 높은 열효율을 낼 수 있고, 저급연료를 포함한 여러 종류의 연료를 사용할 수 있으며, 또한 고효율을 낼 수 있어 그 수요가 증가 되는 추세에 있지만, 그 기관특성상 연소 후 배출 되는 유해 배기가스로 인해 전 지구촌적인 대기오염의 주범으로 주목받고 있다.

반면에, 가솔린기관은 삼원촉매장치를 사용하여 어느 정도 매연을 저감시키는 데에 성공을 거두었

으며, 최근에는 GDI(gasoline direct injection)등의 획기적인 방법을 강구하고 있다.

디젤기관 역시 매연 필터 트랩인 DPF(diesel particulate filter)등을 사용하는 방법들이 시도되어 지고는 있지만, 그 자체의 내구성 문제와 더불어 고가인 난점을 해결하지 못하고 있는 실정이다.

이와 같은 문제를 해결하기 위한 방안으로써는 자동차의 대수를 줄이는 극단적인 방안으로부터 고압분사에 의한 연소개선과 배출물 저감^{1,2)}, 분사 시기 및 연료공급량의 제어³⁾, 촉매에 의한 NOx의 저감⁴⁾, 연소실 형상변화로 스웰과 텀블에 의한 NOx와 매연의 동시저감^{5,6)} 등이 있으며, 최근의 커먼 레일 방식(common rail system)⁷⁾을 사용함으로써 가솔린기관처럼 디젤기관도 전자제어 방식에 의해 배기가스를 저감하기 위한 방안까지 제시되고 있다.

또 다른 방법의 하나로는 연료자체의 성상을 변화시키는 방법을 들 수가 있다. 이는 기존의 화석

접수일 : 2000년 5월 17일

최승훈 : 전북대학교 대학원

오영택 : 전북대학교 기계공학과, 자동차 신기술 연구소

연료는 연료자체속에 산소성분이 전혀 존재하지 않는 탄화수소 화합물이기 때문에 디젤기관의 특성상 저부하영역에서는 물론 고부하영역 즉, 농후한 혼합기 영역 및 연소말기에 불완전 연소가 될 가능성이 농후하므로 연료자체에 산소를 다량 함유하고 있는 합산소연료를 기존의 경유와 혼합하여 사용함으로써 배출가스의 저감을 시도하고자 하는 것이다.

이러한 합산소연료를 이용한 여러 가지 실험들을 살펴보면, Frank J. Liotta, Jr.등은 글리콜 에테르, 방향족 알콜, 지방족 알콜, 폴리에테르 폴리올 등을 이용한 연구⁸⁾에서 글리콜 에테르가 매연 에미션과 알데히드, 케톤, 포름알데히드 등을 저감시키는데 매우 유용함을 밝혔고, 또한, Oh등은 합산소연료와 EGR 방법을 병용하여 매연과 NOx를 동시에 저감시키는 연구⁹⁾에서 합산소연료가 매연과 NOx를 동시에 저감할 수 있는 가능성을 입증하였으며, 또한 합산소연료의 일종인 고점도의 식용유를 알콜과의 화학반응으로 연료의 고점도 성분을 감소시키는 에스테르화 방법을 이용¹⁰⁾하여 매연저감 가능성등을 보고하고 있고, 또한 본 연구의 앞 실험에서는 DMC(dimethyl carbonate)를 디젤기관에 적용한 연구¹¹⁾에서 합산소연료에 포함된 산소성분이 고부하영역에서 디젤기관의 공기이용율을 높여준 결과 매연이 현저히 저감되었음을 언급하고 있다.

한편, 디젤기관에서 배출되는 미립자는 연료성상, 특히 방향족 탄화수소 함유율과 연료의 증류성의 영향을 받고 있다고 보고되고 있지만 그 생성원인은 명확하지는 않다. 현재의 소미립자는 연료가 우선 저비등점 탄화수소로 분해되고 이중 축·중합, 탈수소반응에 따라 다환방향족 탄화수소를 지나서 미립자에 이르는 것이 주요 경로인 것으로 되어 있다.¹²⁾

또, 연료성상이 미립자의 배출량에 영향을 미치는 것은 그의 분해, 축·중합과정에 차이가 발생할 수 있다고 생각 할 수 있다. 그 연구는 각각의 혼합연료에 있어서 열분해와 SOF(soluble organic fraction)생성의 실험보고 등이 있지만 단체(單位)연료를 이용한 탄소수, 또는 분자구조 등의 성상이 미립자의 생성에 미치는 영향에 대해서는 충분하게 밝혀진 것이 없다. 탄화수소는 저급 탄화수소로 열분해되어, CO 및 수소를 경유하여 탄산가스 및 수증기로 될 때까지 산화하며, 저급 탄화수소의 일부는 중합하여 원래 탄화수소보다 고급인 탄화수소도 생성된다.

이와같이, 대부분의 배기가스 저감에 관한 연구

들은 통상적인 배기가스 분석기에 의한 THC(total hydrocarbon)나 PM(particulate matter)의 배출량 측정이어서 이들을 구성하는 성분에 대한 정확한 조성을 면밀하게 파악할 수가 없었다.

따라서, 본 연구에서는 요즈음에 정량 분석과 정성 분석에 모두 이용할 수 있는 가스 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 배기가스 성분 중에 함유되어 있는 C₁~C₆까지의 탄화수소의 분석을 통하여 이들이 매연생성에 미치는 영향을 조사하고자 하였으며, 알려진 바와 같이 탄소수가 3이하인 경우를 저비등점 탄화수소로, 4이상인 경우를 고비등점 탄화수소로 정의하였다¹²⁾.

2. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 기관은 4기통, 4행정, 간접분사식 디젤기관으로 기관 사양은 Table 1에 표시한 바와 같고, 배기가스중의 탄화수소 성분 측정을 위한 가스 크로마토그래피의 사양은 Table 2에 표시하였으며, 실험에 사용된 연료의 특성은 Table 3에 각각 나타내었다.

Table 1 Specification of test engine

Item	Specification
Engine Model	HD D4BA
Bore × Stroke	91.1 × 95 (mm)
Compression Ratio	21
Injection Timing	ATDC 4°
Coolant Temperature	80 ± 2°C

정량적인 분석을 위한 표준물질로서는 Supelco사의 표준가스를 사용하였으며, 다양한 가스의 분석에는 CAT. NO. 2-2561, 탄화수소의 표준물질로서는 CAT. NO. 330200을 각각 사용하였다.

본 실험에서 사용한 가스 크로마토그래피는 보다 정확한 정량적인 측정을 위하여, 50cc의 주사기를 사용하여 배기관으로부터 직접 배기가스를 채취하였다. 또한, 배기가스 내에 포함되어 있는 수증기의 순간적인 응축을 피하기 위하여 오븐(oven)내에서 100°C 이상 가열되어 있는 주사기로 배기가스를 채취한 직후 가스 크로마토그래피의 밸브에 연결된 관을 통하여 강제 흡입시키면 적정량만 컬럼안으로 들어가고, 나머지는 밖으로 벤트(vent) 라인을 통하여 배출되는 가스채취밸브를 이용하여 시료가스를 주입하였다.

크로마토그램의 재현성을 확인하기 위하여 동일한 운전조건에서 3회이상 반복 실험하였으며, 크로마토그램상에 나타난 각 피크(peak)의 머무름 시간(retention time)을 최소화시키며 실험을 실시하였다.

또한, 실험 10시간 이전부터 가스 크로마토그래피의 운전을 시작하여 검출기와 컬럼(column)이 안정화된 상태에서 실험을 시도하였다.

Table 2 Condition of GC for C₁ ~ C₆

GC	Hewlett Packard 6890GC
Column	HP-PLOT/Al ₂ O ₃ 30m×0.53mm×15.0μm film thickness
Carrier gas	He, 3ml/min constant flow
Oven	80°C for 7.5min, Programmed at 10°C/min to 180°C
Injector	Split (15:1), Inlet 250°C
Detector	FID, 250°C

실험은 최적의 혼합비를 선택하기 위하여 경유와 합산소연료의 혼합비를 다양하게 변화시켜 가면서 기관의 각 회전속도에서 무부하, 25%, 50%, 75%, 90% 및 전부하의 경우 가스 크로마토그래피를 통하여 나타난 크로마토그램의 피크면적을 비교하여 탄화수소의 정량적인 값을 비교·검토하였다.

Fig. 1은 실험장치의 개략도를 나타낸 것이다.

다양한 합산소연료를 사용함으로써 인하여 발생할 수 있는 실험의 오차를 제거하기 위하여 실험조건이 변경될 때마다 각 연료 공히 냉각수, 윤활

Table 3 Properties of test fuels

	diesel fuel	dimethyl carbonate	diethylene glycol dimethyl ether	diethyl ether
Molecular formula	C ₁₆ H ₃₄	C ₃ H ₆ O ₃	C ₆ H ₁₄ O ₃	C ₄ H ₁₀ O ₃
Stoichiometric fuel air ratio	14.9 : 1	3.51 : 1	8.2 : 1	11.3 : 1
Molecular weight	226	90.1	134.2	74.12
Heating value [MJ/kg]	43.12	13.5	24.5	33.8
Oxygen content(%)	0	53.28	35.79	21.59

유, 연료 등의 온도를 일정하게 유지하였으며, 연료 공급계통, 연료필터 및 연료탱크 속의 모든 연료를 완전히 교체하고, 앞 실험이 다음 실험에 영향을 미치지 않도록 충분한 시간동안 기관을 운전한 후 실험을 실시하였다.

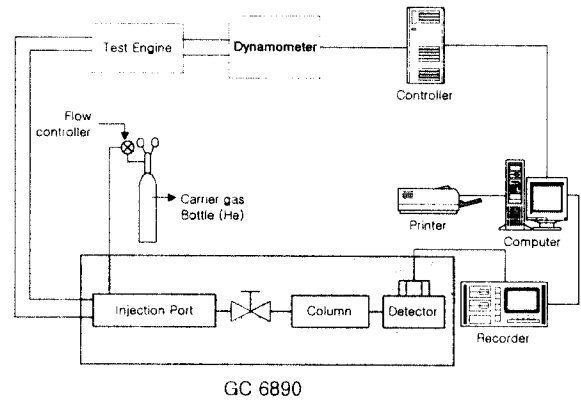


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 전부하시 기관의 회전속도가 변화할 때 각 합산소연료의 첨가량에 따른 제동토크와 기관 출력의 변화를 나타낸 그림이다.

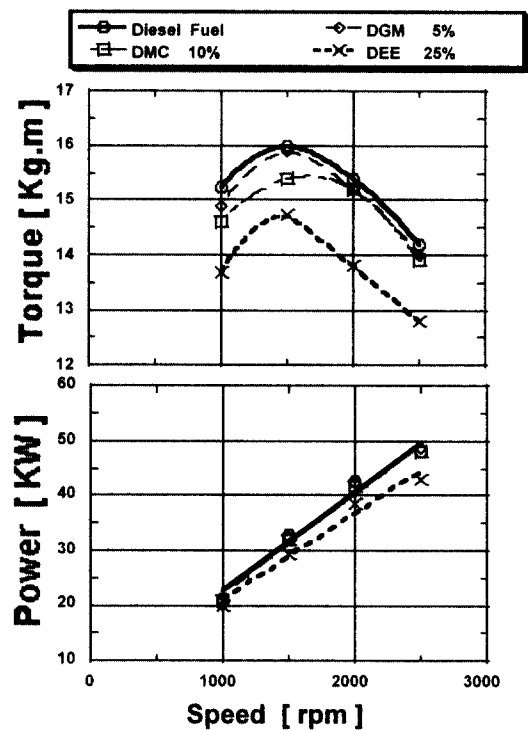


Fig. 2 Performance of torque and power varying engine speed at full load

그림에서와 같이 경유만의 것보다 합산소연료를 첨가한 것이 전 회전범위에 걸쳐 제동토크와 기관출력이 낮게 나타났으며, 합산소연료의 첨가량이 증가할수록 제동 토크 및 기관출력 공히 약간 저하됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 1000과 1500, 2000, 2500rpm의 기관 회전속도에서 경유와 합산소연료의 탄화수소분석 결

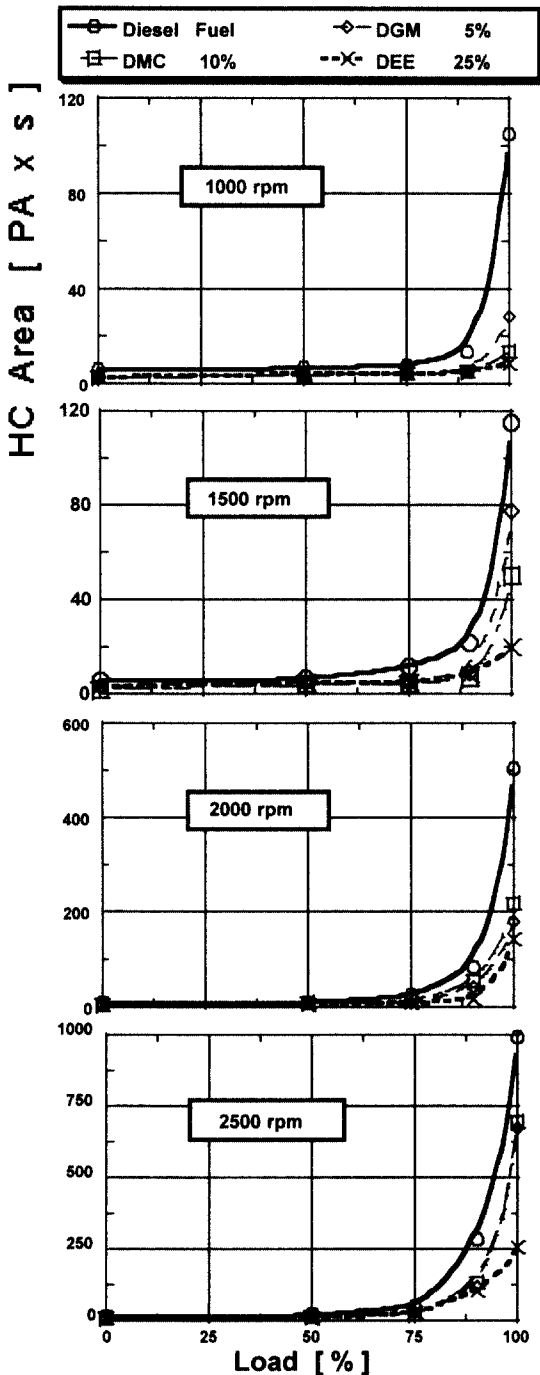


Fig. 3 Total area of hydrocarbon under varying engine load using gas chromatography analysis at each speed

과로서 크로마토그램상에 나타난 각각의 피크면적을 보여 주고 있다.

본 실험에서 합산소 연료의 비율은 기관 실험결과 diethylene glycol dimethyl ether(이하 DGM) 5%, dimethyl carbonate(이하 DMC) 10%, diethyl ether(이하 DEE) 25%의 경우를 최적의 혼합량으로 선택한 후 적용하였다.

각각의 경우를 분석한 결과 배출되는 탄화수소의 양은 모든 회전범위에 걸쳐 합산소연료를 첨가한 경우가 경유의 경우보다 낮게 나타나고 있으며, 고부하와 고회전수로 갈수록 그 차이가 현저해지는 것을 보여주고 있다.

또한, 합산소연료의 산소함량이 증가함에 따라 탄화수소의 면적이 저감하는 것을 볼 수 있다.

그 이유는 고부하·고회전수로 갈수록 합산소연료내에 포함되어 있는 산소가 디젤기관의 공기이용율을 높여주어, 합산소연료의 공기이용율이 경유의 경우와 큰 차이를 보여 매연생성에 큰 영향을 미치는 탄화수소의 전체적인 양이 저감되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 경유와 각기 다른 산소함량을 포함한 합산소연료를 일정 비율로 첨가한 경우에 각각 50, 75, 90 및 100%의 기관 부하를 주었을 때 회전속도 변화에 따른 탄화수소의 배출특성을 나타내고 있다. 모든 회전범위에 걸쳐서 경유의 경우보다 합산소연료를 첨가한 경우가 탄화수소의 면적비가 현저하게 작게 나타나고 있으며, 특히 고부하로 갈수록 그 차이가 확실히 나타난다.

무부하나 저부하인 경우에 있어서는 경유를 연료로 사용한 경우에도 기관의 특성상 디젤기관의 공기이용율이 충분하기 때문에 큰 영향을 보이지는 않았다.

특히, 고부하에서도 전체적인 탄화수소의 피크면적이 합산소연료를 사용한 경우가 훨씬 저감하는 이유는 합산소연료에 포함된 산소가 특히 연소 후반부에 공기이용율을 높여 주어 매연의 산화를 촉진시키기 때문으로 생각된다.

이를 좀더 고찰해보면 디젤기관에서 배출되는 탄소상 미립자 즉 매연은 Kittleson¹³⁾ 등의 연구에 의하면 연소가 시작되는 즉시 매연이 발생되는 것이 아니고 확산연소 개시 때부터 매연이 생성되기 시작하며, 실린더내의 매연의 생성속도는 운전 조건에는 별 영향이 없고, 피크 농도에도 크게 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있어 연소 후반부에 디젤기관의 공기이용율이 매연생성에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

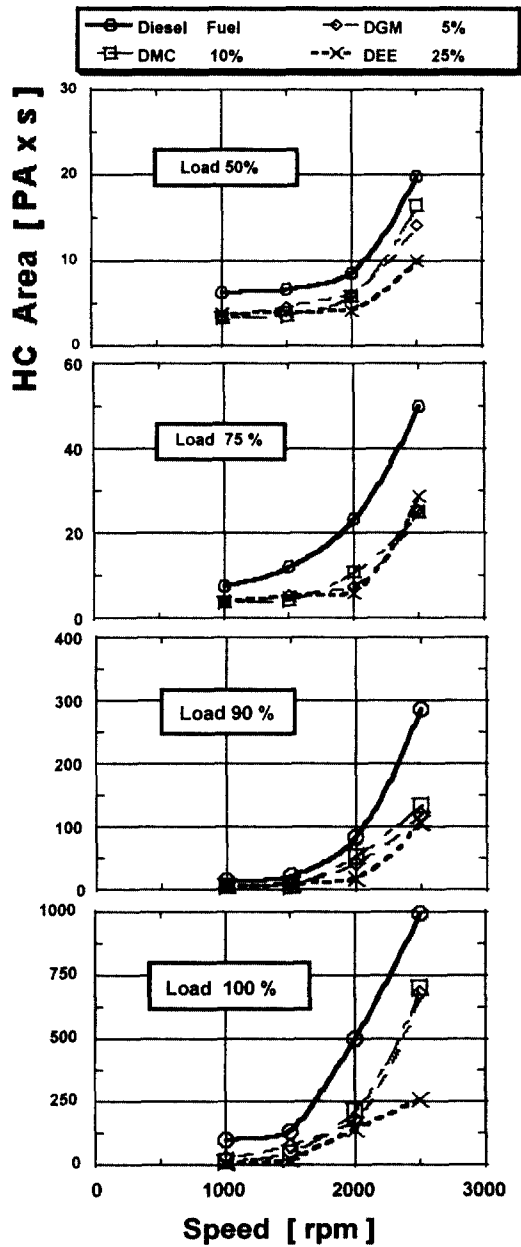


Fig. 4 Total area of hydrocarbon under varying engine speed using gas chromatography analysis at each load

Fig. 5와 6은 각각 50%와 100%의 기관부하에서 회전속도를 변화시켰을 때 각 탄소수에 따라서 기관 회전수의 변화에 따른 탄화수소의 배출량을 나타내고 있다.

그림에서 알 수 있듯이 저비등점 탄화수소는 합산소연료의 경우와 경유의 경우가 큰 차이가 없었고, 고비등점 탄화수소는 합산소연료의 경우가 탄화수소의 배출량이 상당히 저감되고 있음을 나타내고 있다.

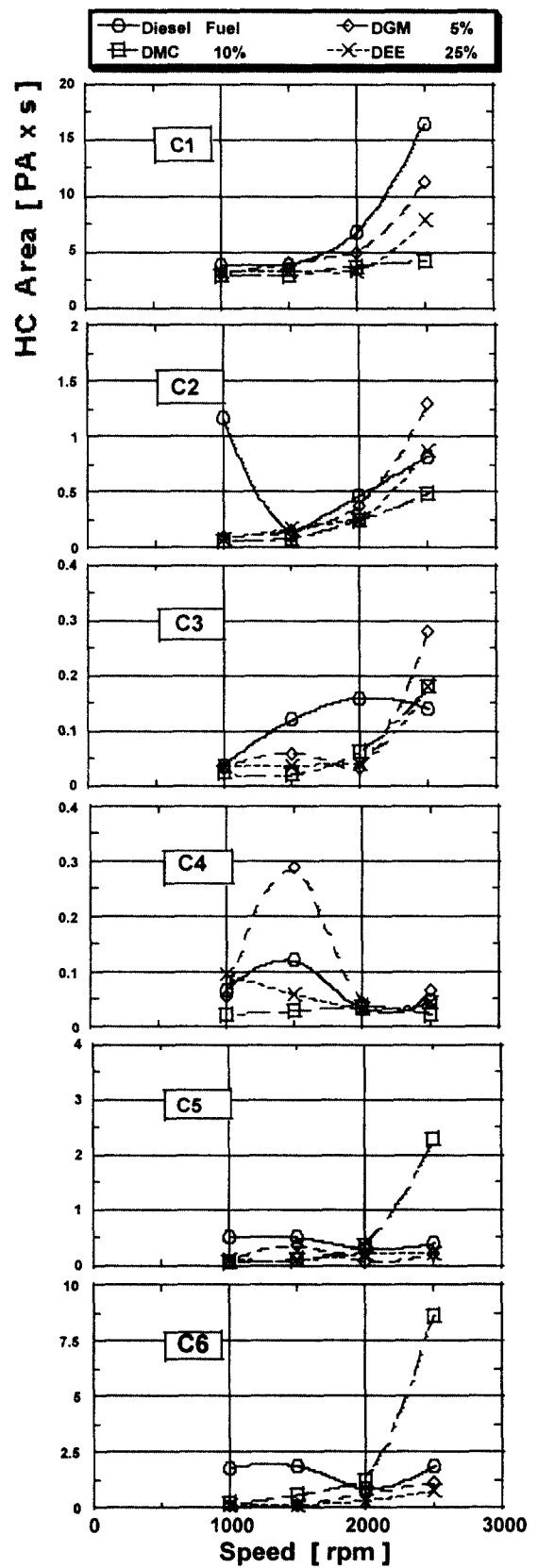


Fig. 5 Area of hydrocarbon analysis under varying engine speed at load 50%

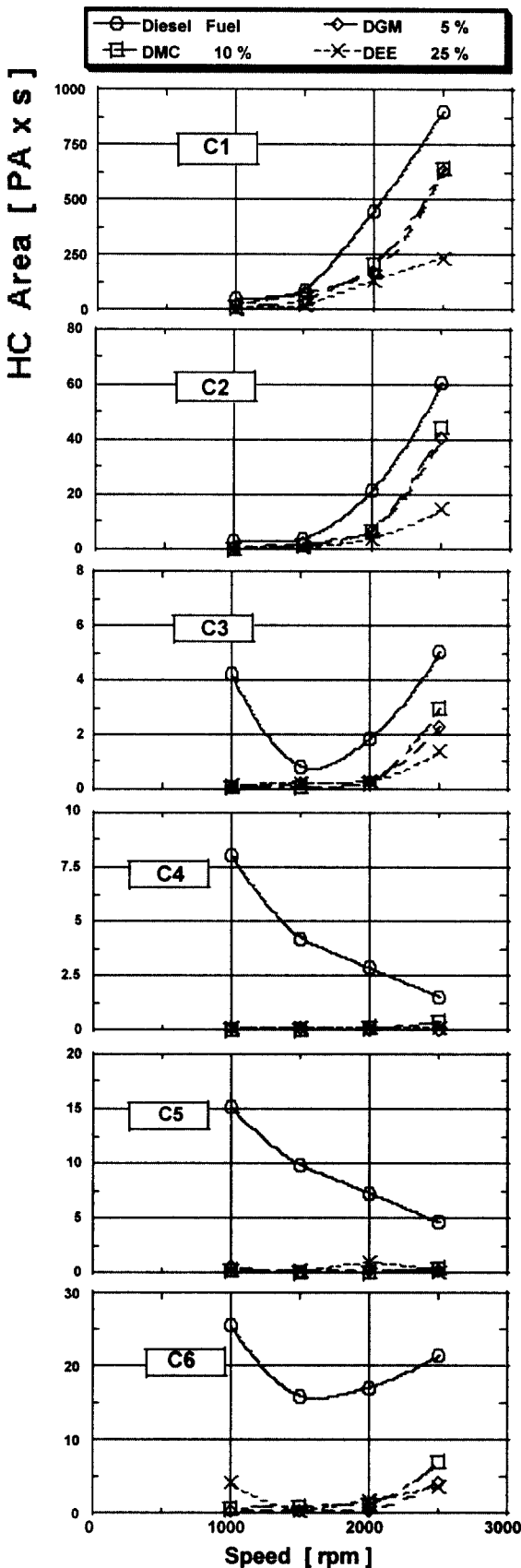


Fig. 6 Area of hydrocarbon analysis under varying engine speed at load 100%

전부하, 2500 rpm의 회전속도에서 경유의 경우와 DEE 25%를 첨가한 경우를 비교해보면, C₁은 73.6%, C₂는 76%, C₃는 73% 저감되었고, 고비등점 탄화수소인 C₄는 99.5%, C₅는 99.6%, C₆는 82.9%의 저감효과를 보였다.

또한, 디젤기관의 특성상 공기이용율이 절대적으로 부족한 전부하 상태에서는 경유를 연료로 사용한 경우에 전 범위에 걸쳐 탄화수소가 산화되지 못하고 그대로 배출되어 합산소연료를 사용한 경우보다 훨씬 더 많은 매연을 생성하는 것으로 생각된다.

이는 저부하시에 생성된 매연은 85%이상이 산화 소멸되지만, 고부하시에는 20~40% 밖에 산화, 소멸되지 않으며, 고부하시에 매연의 생성이 늦게 일어나고 산소 농도가 낮기 때문에 충분한 산화속도에 도달하지 못하여 매연의 배출량이 많게 된다.

따라서, 연료 조성에 변화를 주어 연료 내에 산소를 공급해주면, 저부하시에는 그리 큰 효과를 나타내지 못하지만, 고부하로 갈수록 연소실내에 산소가 다량 공급됨으로써 매연의 배출량을 크게 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

디젤기관의 연료로 다양한 합산소연료를 사용할 때 발생하는 배기배출물을 일반적인 양적 측정보다 각 성분을 더욱 세분할 수 있는 가스 크로마토그래피를 이용하여 탄소수에 따른 각 탄화수소의 양이 매연에 미치는 영향에 대해 중점을 두어 분석한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

- 1) 가스 크로마토그래피를 이용하여 배출되는 각각의 탄화수소의 농도를 정성적 개념뿐만이 아닌 정량적으로 성분분석이 가능하게 되었다.
- 2) 각각의 탄화수소 분석 결과, 경유의 경우보다 합산소연료의 경우가, 저회전 영역보다 고회전 영역의 경우, 또는 저부하 영역보다 고부하 영역일수록 저비등점과 고비등점 탄화수소의 전 범위에 걸쳐서 피크면적이 현저히 낮아지는 것을 볼 수 있었으며, 특히 고비등점 탄화수소의 피크면적이 현저히 작아지는 것을 확인하였다.
- 3) 합산소연료를 사용한 경우, 고비등점 탄화수소가 현저히 저감된 것은 연료속의 산소성분이 디젤기관의 후연소를 촉진시켰기 때문이며, 그 결과 매연이 저감되었음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 小森正憲, 辻村欽司, “高壓燃料噴射によるディーゼルの機關の燃焼改善, 排出物の低減”, 日本自動車技術會 Symposium, No. 8, 1990
2. 渡部哲, “高壓噴射による直噴ディーゼルの燃焼改善, 日本自動車技術會 Symposium, No. 8, 1990
3. 石渡宏, “高壓噴射のタイミング, 送油率の制御”, 日本自動車技術會 Symposium, No. 8, 1990
4. 岩本正和, “觸媒による含酸素化物の低減”, 日本自動車技術會 Symposium, No. 8, 1990
5. 吉田清英, “觸媒によるNOx, 吐煙の同時低減”, 日本自動車技術會 Symposium, No. 8, 1990
6. Mitsuru Konno, Takemi Chikahisa, and T adashi Murayama, “An Investigation on the Simultaneous Reduction of Particulate & NOx by Controlling Both the Turbulence & the Mixture Formation in DI Diesel Engine”, SAE paper 932797, 1993
7. 이경환, “디젤엔진의 배기가스 저감기술 동향”, 한국자동차공학회지, Vol. 19, No. 5, 1997
8. Frank J. Liotta, Jr., Daniel M, Montalvo, “The Effect of Oxygenated Fuels on Emissions from a Modern Heavy-Duty Diesel Engine”, SAE paper 932734, 1993
9. Tadashi Murayama, Young-Taig Oh, et al. “Simultaneous Reductions of Smoke and NOx from a DI Diesel Engine with EGR and Dimethyl Carbonate”, SAE paper 952518, 1995
10. 오영택 외 3인, “ディーゼル機關における植物油利用に関する研究”, 日本自動車技術會 學術講演會 論文集, 842071, 1984
11. 오영택 외 1인, “디젤엔진에서 DMC를 사용한 경우의 배기가스의 농도분석에 관한 실험적 연구”, 한국자동차공학회 논문집, Vol. 8, No. 2, pp. 1~8, 2000
12. 登坂 茂, 藤原康博, “ディーゼル機關排出微粒子の生成に及ぼす燃料性状の影響”, 日本機械學會論文集, 55卷 509号, 1989
13. D. V. Kittleson et. al. “In-cylinder Measurement of Soot Production in a Direct- Injection Diesel Engine”, SAE Paper 880344, 1988