

경유의 방향족 함량 변화가 배출가스에 미치는 영향 연구

김 신^{*,**} · 민경일^{*} · 임의순^{*} · 하종한^{*} · 나병기^{**,†}

^{*}한국석유관리원 석유기술연구소

^{**}충북대학교 화학공학과

(2014년 9월 24일 접수; 2014년 10월 24일 수정; 2014년 11월 13일 채택)

The Study on Effect of Exhaust Gas Characteristics according to Aromatic compound Content in Diesel

Shin Kim^{*,**} · Kyong-il Min^{*} · Eui-Soon Yim^{*} · Jong-Han Ha^{*} · Byung-Ki Na^{**,†}

^{*}Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea

^{**},[†]Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

12 Gaeshin-dong Heungduk-ku Cheongju Chungbuk 361-763, Korea

(Received September 24, 2014; Revised October 24, 2014; Accepted November 13, 2014)

요약 : 미국과 유럽 등지에서는 자동차용 경유의 방향족 함량이 대기 환경오염의 원인물질로 추정하고 있다. 경유의 총 방향족 및 다고리 방향족 함량 감소가 환경 유해배출가스 HC, NO_x, PM 등을 감소시키기 때문이다. 국내에서도 급변하고 있는 차량기술 및 연료품질간의 상관성 규명이 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 국내 실정에 맞는 차량과 연료간의 상호작용에 의하여 발생될 수 있는 환경적 영향평가를 진행하였으며 대상으로는 2.2L급 국내 대표 차량 2종(DPF 유·무)과 국내 정제기술로 생산된 5종의 연료를 통하여 경유의 방향족 함량에 따른 배출가스 특성을 분석하였다.

주제어 : 경유, 총 방향족, 다고리방향족, 배출가스(HC, NO_x, PM), 매연여과장치(DPF), NEDC 모드

Abstract : According to reports in EU and USA, Aromatic ingredient in diesel estimated the causative agent of air pollution. Because reduction of total aromatic and Poly-aromatic compound content are decreasing environmentally harmful emissions HC, NO_x, PM. It is necessary to investigate relationship between automotive technology and fuel quality in Korea. This study examines emission effect of two representative domestic vehicles(2.2 L for emission of Euro 4, 5) and five kinds of domestic diesel fuel (total aromatic compound content 26, 28, 30 wt% and poly-aromatic compound content 3, 5 wt%). Finally, Environmental impact assessment was studied between vehicle and diesel fuel.

Keywords : Diesel, Total Aromatic, Poly-Aromatic, Emission(HC, NO_x, PM) Diesel Particulate filter(DPF), NEDC Mode

[†]Corresponding author (E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr)

1. 서론

우리나라의 급격한 산업발전은 도시지역의 자동차 보급 확대와 더불어 대기 오염을 가속화시켰으며 정부차원의 규제가 필요하였다. 이러한 규제를 위한 환경기준으로 자동차 연료품질기준과 유사한 형태의 대기환경보전법을 추진하였으며 연료로부터 발생된 오염물질을 저감시키기 위하여 자동차용 경유의 배출가스 규제를 1991년부터 본격적으로 시행하게 되었다. 연료의 기준항목은 국내 대기오염의 추세 및 외부 환경여건 변화 등 상황에 맞게 개선되고 있으나 실질적 자동차에서 배출되는 오염물질 저감과 연계된 항목 설정은 2000년 이후부터 시작되었다. 배출가스 후처리 장치의 성능 및 효율에 크게 영향을 주는 '황 함량' 규제를 시작으로 신규 항목 설정 및 기준 강화 등 국내 자동차용 연료의 환경기준은 지속적으로 강화되고 있다. 이러한 규제는 산업화를 통한 경제적 이득보다 자연을 통한 삶의 질 개선이 더욱 효과적이라는 사회적 인식의 전환에서 시작되었으며 1990년대 초부터 시작된 대기질 개선에 대한 경제적·사회적 인식은 다양한 분야에 영향을 미치고 있다. 특히, 대기질 오염에 가장 큰 비중을 차지하는 도로오염원, 즉 자동차용 연료 및 차량에서 배출되는 환경오염 물질의 규제는 이러한 이유로 더욱 강화되고 있는 추세이다.

도로오염원에 의한 배출가스는 다양한 원인에 의하여 발생되고 있으며 특히, 연료와 차량 간의 상관관계 규명이 필요하다. 일부 선진국에서는 자국에서 생산된 연료와 차량 간의 평가를 통해 그 결과를 사회 전반에 반영하고 있으나 우리나라의 경우, 연료 및 차량 간 실증평가의 결과 보다는 일반적 외국 사례를 통하여 적용하고 있다. 특히, 자동차용 경유의 방향족 함량은 해외 연구결과에

서 나타난 것과 같이 경유의 방향족 함량이 증가할수록 PM, NO_x, HC에 영향을 미친다고 보고되고 있으나^[3-17] 급변하고 있는 차량기술 및 석유정제기술 등의 국내실정이 반영된 연구결과라고 판단할 수 없다.

따라서 본 연구에서는 국내 대표적 경유 차량 2대와 국내 정유사 생산 제품 5종을 통하여 차량과 연료 간의 영향성 및 방향족 함량 변화에 따른 배출가스 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 평가시료

경유의 방향족 함량에 따른 배출가스 특성의 명확한 평가를 위하여 기본적으로 물리·화학적 성질 및 배출가스에 영향을 미치는 모든 인자들의 인위적 조절이 가능하여야 한다. 하지만 국내 정제 기술의 한계로 인하여 이러한 관계를 인위적으로 조절할 수 없었으며 기존 연구보고서에서도 인위적 조절이 불가능하여 배출가스에 영향을 미치는 인자 중 밀도, 점도 그리고 세탄가에 대하여 최대한 동일수준으로 조절하였다.

유체학적 성질을 지닌 밀도와 점도는 배출입자 또는 배출량에 관하여 분사시스템에 영향을 미치며 이로 인하여 배출가스에 많은 영향을 미친다.^[2,3] 또한 연소특성을 판단하는 세탄가의 경우, 값이 높을수록 연소성이 좋아지며 소음 및 연비, 배출가스에 영향을 미치게 된다. 하지만 세탄가의 경우, 니트로계열의 유기화합물(Ethyl Hexyl Nitrate)을 통한 인위적 조절이 가능하였다.^[3]

2.2. 실험장치 및 방법

Table 1. Specification of experimental vehicle

	Euro 4	Euro 5
Model Year	2010	2012
GVW(kg)	2,137	2,137
Engine Type	2.2 CRDi(R-Engine)	2.2 CRDi(R-Engine)
Transmission	6AT	6AT
Displacement(cc)	2,199	2,199
Max. Power(ps/rpm)	197/3,800	197/3,800
Max Torque(kg·m/rpm)	44.5/1,800~2,500	44.5/1,800~2,500
F.E(km/L)	10.9(AT)	10.9(AT)

2.2.1. 평가차량

총 방향족 함량에 따른 환경성 평가를 위하여 2.2L급 경유 엔진의 EURO4(DPF 무)와 EURO5(DPF유)를 만족하는 차량 각 1대씩 선정하여 성능을 평가하였다.

2.2.2. 분석장치

차대동력계 시스템은 자동차를 실 도로 조건과 동일하게 부하를 제어하는 차대동력계와 자동차의 배기구를 통하여 배출되는 배출가스를 분석하는 배출가스 분석기, 배출가스를 일정하게 채취하기 위한 시료채취장치, 배기가스와 ambient 가스를 적절하게 희석하는 희석터널, PM의 무게를 측정하기 위한 PM 측정 장비, 배기가스 열교환기, 보조 운전장치 (Driver aid, weather station) 등으로 구성되어 있다. 본 평가에 사용된 시스템은 국내 총중량 3.5 톤 이하의 소형, 승용 및 화물자동차에 대하여 인증하는 장비로 배출가스 및 연료소비율을 측정할 수 있도록 형식 승인된 시험 장비이다.

2.2.3. 시험절차

배출가스 및 입자 특성의 시험에 사용된 차량 운전조건(모드)은 유럽의 배출가스 및 연비시험 모드인 NEDC 모드를 사용하였다. 시험절차는

차량점검 후 시험연료로 교체하여 200 km 이상을 주행하여 차량상태를 동일하게 유지하였고, 다음으로 시험차량을 실도로 상황과 동일한 부하조건을 설정하기 위하여 차대동력계에서 coastdown을 실시하였다. coastdown을 실시한 후에는 차량의 상태를 동일한 조건으로 유지하기 위하여 EUDC 모드 운전조건으로 3회 운전하여 preconditioning을 하였다. 이 과정이후 시험차량은 실내온도가 20 ~ 30 °C로 유지되는 시험실 내에 엔진이 정지되어 있고, 모든 전기장치가 가동되지 않은 상태에서 6시간 이상 정차시킨 후 (soaking), 차량의 시동을 걸지 않은 상태 그대로 차대동력계실로 옮기고 차대동력계에 차량을 고정·설치하여 설정된 시험모드로 차량의 속도를 가감속하여 운전한다. NEDC 모드는 유럽에서 배출가스 및 연비를 측정하기 위한 시험 모드로서 시험실에서 모의로 배출가스를 측정하여 각 phase에 따라 계산하게 된다.^[1]

3. 결과 및 고찰

3.1. 연료물성

차량의 성능과 관련된 품질기준 16항목을 분석하였으며 표2에 나타내었다. 앞서 말한 바와 같

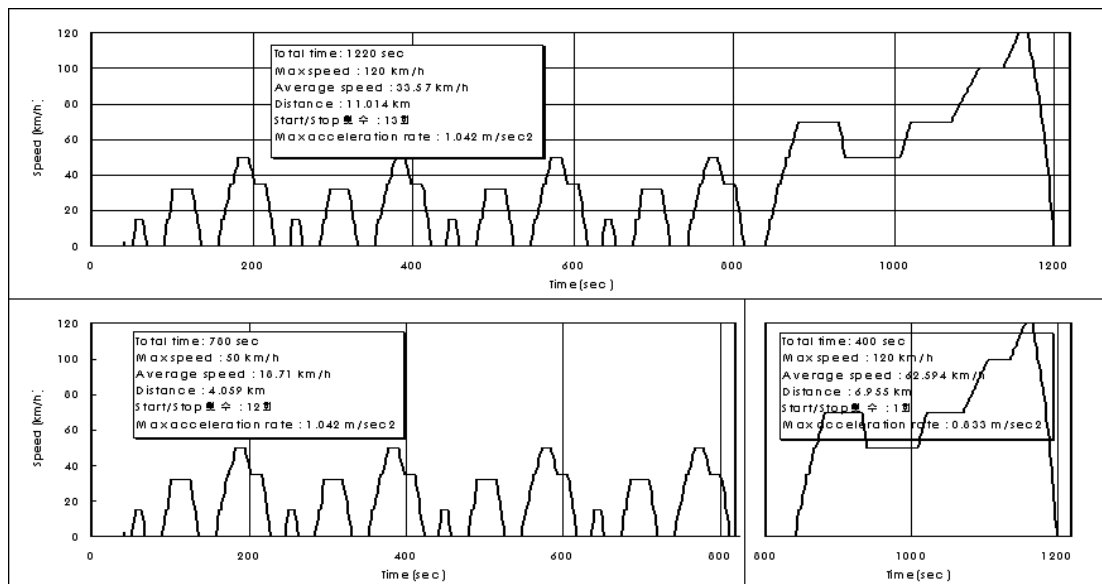


Fig. 1. Driving Patterns for NEDC Mode.

Table 2. Diesel quality specification and test fuel results(Total Aromatic, Poly-Aromatic)

	Quality Spec	A TA 26	B TA 28	C TA 30	D PA 3	E PA 5
Pour Point (PP), ° C, max	-17.5 (w) / 0.0 (s)	-47.5	-47.5	-50.0	-40.0	-37.5
Flash Point, ° C, min	40	61	61	61	75	75
Viscosity @ 40° C, cSt	1.9 ~ 5.5	2.1	2.1	2.2	2.3	2.4
Distillation(T90, ° C, max)	360	355	356	354	353	352
Carbon residue 10%, wt%, max	0.15	0.03	0.03	0.03	0.02	0.04
Water and sediment, vol%, max	0.02	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓
Sulfur, ppm, max	10	1 ↓	1 ↓	1	2	2
Ash, wt%, max	0.02	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓	0.01 ↓
Cetane number(index), min	52	56	55	55	57	58
Copper corrosion, 3hr @ 100° C, merit (class), max	1	1	1	1	1	1
Cold Filter Plugging Point (CFPP), ° C, max	-18	-35	-37	-38	-28	0
Lubricity, HFRR wear scar diam @ 60° C, micron, max	400	267	266	273	356	297
Density @ 15° C (60° F), kg/m3	815 ~ 835	829	830	831	828	828
Polyaromatics, wt%, max	5	2	2	2	3	5
Total aromatics, vol%, max	30	26	28	30	22	21
FAME content, vol%, max	2 ~ 5	2	2	2	2	2

이 배출가스에 영향을 미치는 대표적인 항목인 동점도와 밀도 그리고 연소특성을 판단하는 세탄가, 이러한 3항목에 대해서는 동일한 특성을 가지도록 노력하였다.

평가시료 A, B, C는 총 방향족 함량 26, 28, 30무게% 및 다고리방향족 함량은 2무게%로 동일하게 조절하였으며 D, E시료는 다고리방향족 함량 3, 5 무게% 및 총 방향족 21~22무게%가 되도록 조절하였다.

3.2. 배출특성

3.2.1. 방향족 함량변화에 따른 배출특성

DPF가 미 장착된 유로4를 만족하는 차량을 통하여 방향족 함량별 시료의 배출가스를 분석한 결과, 질소산화물(NOx)은 B시료에서 가장 높게 나타났다. 일반적으로 질소산화물(NOx)은 희박

연소에서 Thermal NOx에 의해 발생되거나 EGR에 의해 재순환된 탄화수소 및 일산화탄소의 감소로 질소산화물이 증가할 가능성이 높다.^[2] 가설로는 방향족함량의 증가는 보다 불완전한 연소를 발생시킬 것이며 이를 통하여 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)를 증가시킬 것이다. 하지만 EGR에 의해 일부 탄화수소와 일산화탄소는 재순환되어 재 연소될 것이며 이러한 효과에 의하여 보다 낮은 질소산화물(NOx)을 배출할 것으로 추정하였다.

그림 2는 방향족함량 증가에 따른 배출가스의 변화를 나타낸 것으로 방향족 함량에 따라 탄화수소와 일산화탄소가 증가하는 가설과 일치되었으나 질소산화물은 증가 또는 일정해지는 것으로 보아 앞서 말한 예측결과와는 달랐다. 따라서 방향족 함량의 증가는 보다 불완전한 연소를 발생시키는 것으로 판단되며 동시에 보다 높은 연소

온도로 Thermal NOx를 발생시킨 것으로 판단된다.

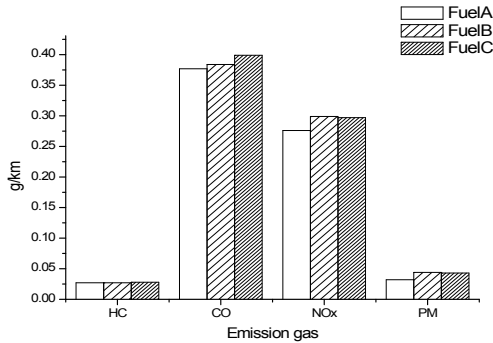


Fig. 2. Total Aromatic of emission(g/km) by NEDC-mode(Euro4, without DPF).

탄화수소(HC)는 농후한 연소에 의해 발생될 가능성이 높으나 때로는 희박연소에 의한 즉, 점화지연(착화지연)에 의해 미리 분사된 연료가 미 연소되어 탄화수소(HC)가 증가하는 경우도 있다.^[7] 하지만 대부분에 농후한 연소는 연소실 내 과량 공급된 연료로 인하여 탄화수소(HC)가 증가하게 된다.

그림 2에서는 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)가 동시에 증가한 결과로 보다 농후한 연소 분위기를 총 방향족함량 증가에 의해 만들어졌을 것으로 추정된다.

입자상물질(PM) 또한 고분자물질의 미연소과정에서 발생될 가능성이 높으며^[7] 이와 동일하게 방향족함량 증가에 따라 보다 높게 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 말한 바와 같이 총 방향족 함량 증가는 보다 높은 불완전 연소로 일산화탄소(CO), 입자상물질(PM)을 높게 배출하였으며 동시에 높은 연소 온도로 질소산화물(NOx)을 생성한 것으로 판단된다.

유로5를 만족하는 DPF 장착 차량을 통하여 방향족 함량별 시료의 배출가스를 분석한 결과, 질소산화물(NOx)은 B시료에서 높게 나타났으며 이는 DPF 미 장착차량과 동일한 결과로 판단된다. 하지만 일산화탄소(CO)의 경우, DPF 장착 유무에 따라 3배 이상의 높은 감소율을 나타내고 있으며 DPF 미 장착 결과와는 반대되는 경향을 나타냈다. 이러한 변화는 DPF와 관련된 후처리장치에 의한 변화일 것으로 추정하고 있다.

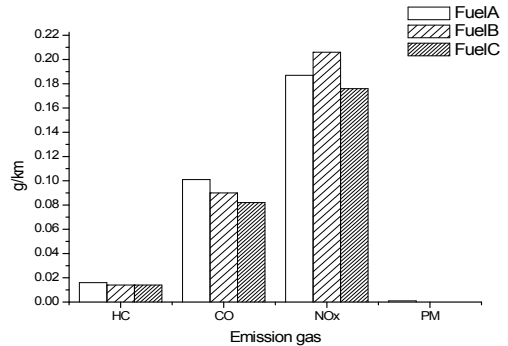


Fig. 3. Total Aromatic of emission(g/km) by NEDC-mode(Euro5, DPF).

3.2.2. 다고리방향족 함량변화에 따른 배출특성

유로4를 만족하는 DPF 미 장착 차량을 통하여 다고리방향족 함량별 시료의 배출가스를 분석한 결과, 질소산화물(NOx)의 증가와 함께 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 입자상물질(PM)을 감소시킨 것으로 보아 다고리방향족 함량 증가에 따라 희박연소를 유도한 것으로 판단된다. 희박연소는 연료의 비율이 낮으며 반응하는 산소가 상대적으로 높게 분포하기 때문에 탄화수소화합물 및 일산화탄소를 낮게 배출한다. 하지만 공기 중의 질소성분은 높은 열에 의하여 산소와 반응하여 질소산화물을 생성^[2]하게 되며 아래와 같은 반응에 의하여 생성된다.

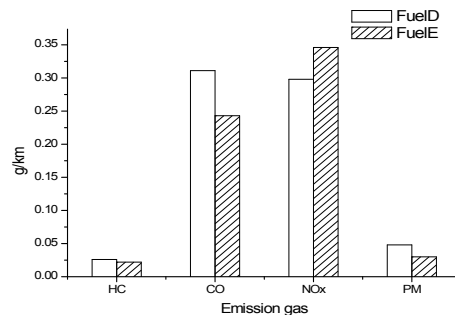
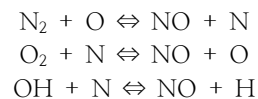


Fig. 4. Poly-Aromatic of emission(g/km) by NEDC-mode(Euro4, without DPF).

일반적으로 다고리방향족 함량 증가는 미연소 탄화수소를 증가시켜 탄화수소(HC) 및 입자상물질(PM)을 증가시키는 것으로 보고^[7]되고 있으나, 본 평가에서는 반대의 결과로 나타났다.

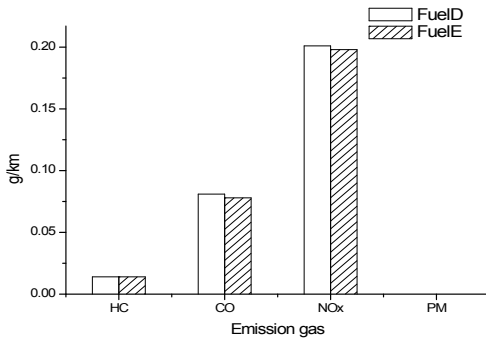


Fig. 5. Poly-Aromatic of emission(g/km) by NEDC-mode(Euro5, DPF).

유로5를 만족하는 DPF 장착 차량을 통하여 다고리방향족 함량별 시료의 배출가스를 분석한 결과, 다고리방향족 함량 증가에 따른 변화는 없었으며 단지 DPF 장착 유무에 따라서 일산화탄소(CO) 및 입자상물질(PM)은 크게 감소하는 것을 알 수 있었다.

표 3의 비교결과는 동종의 다른 차량(DPF 유무)에 의해 비교된 결과로서 명확한 수치 해석은 어렵다. 하지만 수치적 변화만을 확인하였을 경우, DPF를 통한 전반적인 감소는 높게 발생되었으며 특히, 일산화탄소(CO) 및 입자상물질(PM)의 감소율은 상당히 높은 것으로 나타났다.

3.2.3. 시간에 따른 배출가스 변화

기존의 연구결과와 다른 상관성을 분석하기 위하여 보다 세부적인 결과를 확인해 보았다. 이는 시간에 따른 배출가스 변화로 NEDC Mode 과정에 발생된 이상결과 또는 평가시료별 특이사항 등의 검증이 가능할 것으로 판단된다. 먼저, 경유의 방향족 또는 관련된 기존 연구보고서를 표3으로 나타내었다.

다양한 연구보고서와 같이 방향족 함량에 따른 배출가스 분석결과 대부분 입자상물질(PM)에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었으며 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소산화물(NOx)에서도 일부 상관성이 있는 것으로 나타났다.

앞에서 언급된 시험절차는 NEDC 모드로 1,200초의 분석시간을 가지며 이 중 800초까지 ECE15(Economic Commission for Europe)모드 4회와 1,200초까지 EUDC(Extra Urban Driving Cycle)모드 1회의 분석이 진행된다.^[1] 시간에 따른 배출가스의 분석 결과는 대부분 초기에 많은 변화가 발생되었으며 일부 결과에서 고속모드에서 배출가스가 증가하는 것으로 나타났다. 이와 관련하여 시험 초기(0~200초)와 고속구간(800~1,200초)의 그래프로 기존 연구결과와 비교해 보았다.

먼저, DPF가 미 장착된 차량에서 방향족 함량에 따른 배출가스 변화를 확인하였으며 그 중 표 4의 다양한 연구보고서에서 언급된 것과 같이 방향족 함량 감소는 질소산화물(NOx)을 감소시키는 것으로 평가되었으나 본 평가에서는 반대의 경향을 가졌다. 따라서 이러한 원인 또는 오차를 검토하기 위하여 시간에 따른 배출가스 측정결과를 확인해 보았다.

Table 3. Emission reduction rate(%) by without & with DPF

Sample	Exhaust emissions			
	HC	CO	NOx	PM
A	-41	-73	-32	-97
B	-48	-77	-31	0.044 → ≒ 0
C	-50	-79	-41	0.043 → ≒ 0
D	-46	-74	-33	0.048 → ≒ 0
E	-36	-68	-43	0.030 → ≒ 0

Table 4. The study of correlation for the emission gas(according to aromatic content)

Vehicle Type	Reports	Correlation for Aromatic
LD (Light Duty)	Weidmann report ^[7]	Unclear correlation
	Betts report ^[6]	No correlation
	Tritthart report ^[8]	No correlation
	Lange report ^[9]	Aro ↑ ⇒ PM ↑
	Den Ouden report ^[10]	Aro ↑ ⇒ PM ↑
	Concawe report ^[11]	Aro ↓ ⇒ CO ↓
	Mann report ^[12]	Aro ↓ ⇒ PM, NOx ↓
	Tsurutani report ^[13]	Aro ↓ ⇒ PM, NOx ↓
	EPEFE report ^[14]	Aro ↓ ⇒ HC, CO, PM ↓
	JCAP report ^[15]	Aro ↓ ⇒ HC, CO, PM, NOx ↓
	Nakakita ^[16] & Bielaczyc report ^[17]	Aro ↑ ⇒ PM ↑

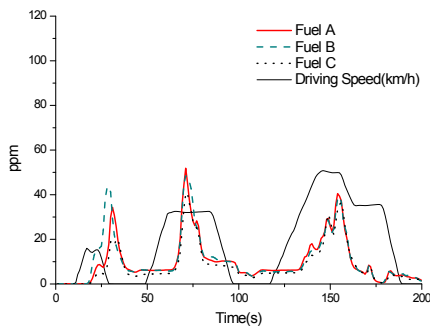


Fig. 6. Total aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(0~200s, without DPF).

그림 6은 ECE15모드의 최초 단계를 나타낸 결과로 초기 시동단계에서 질소산화물(NOx)의 발생은 시료 B > 시료 A > 시료 C 순으로 나타났으며 50초의 가속구간에서 시료 A ≥ 시료 B > 시료 C 순으로, 120초 가속구간에서 시료 A ≥ 시료 B > 시료 C 순으로 배출되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 경유 엔진은 희박 연소 분위기를 가지며 연료보다는 공기비율이 높은 상태에서 완전연소를 유도한다. 이러한 과정에 공기 중에 함유된 질소는 산소와 반응하여 질소산화물(NOx)을 생성하며 희박연소는 보다 높은 질소산화물을 생성하게 된다.^[2] 따라서 엔진의 예열 및 안정화가 미처 발생되기 이전, 시료 B에서 보다 높은 연소성으로 인하여 질소산화물(NOx)

을 생성한 것으로 판단된다.

그림 7은 EUDC모드에서 시간에 따른 질소산화물(NOx) 측정결과를 나타낸 결과이며 4차레의 가속구간을 가지고 있다. 800초 구간에서는 시료 A와 시료 B가 비슷한 수준으로 높게 나타났으며 1,000초 구간에서는 시료 A가 1,100초 구간에서는 시료 C와 시료 B가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

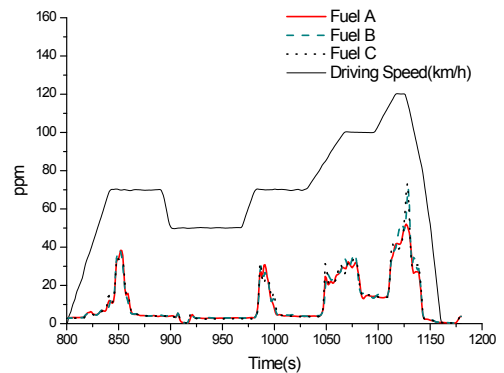


Fig. 7. Total aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(800~1,200s, without DPF).

방향족 함량에 따른 질소산화물의 배출정도를 확인한 결과, 종합적으로 시료 B에서 상대적으로 높은 질소산화물(NOx)이 생성되었으며 이는 초기 시동단계에서 발생된 질소산화물(NOx)에 의

한 결과라고 판단된다. 하지만 그림7에서와 같이 EUDC모드에서 발생된 시료 C의 질소산화물(NOx) 생성정도가 상대적으로 높아 전체적으로 시료 B > 시료 C > 시료 A 순으로 질소산화물(NOx)이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

EUDC모드 중 1,100초 구간에서의 질소산화물(NOx) 배출정도는 기존 연구결과와 동일한 경향을 가지는 것으로 확인되었으며 이는 가속 또는 안정화 구간이 지속될수록 방향족 함량 증가에 따라 높은 질소산화물(NOx)을 배출하는 것으로 나타났다.

그림 3은 유로5를 만족하는 DPF 장착 차량을 통하여 방향족 함량 증가가 배출가스에 미치는 영향을 확인한 결과이다. 앞서 말한바와 같이 방향족 함량 증가는 일산화탄소(CO)를 증가시키는 것으로 다양한 연구에서 보고되어 있으나 본 연구결과에서는 반대되는 경향으로 나타났다. 이러한 원인파악을 위하여 시간에 따른 배출가스 측정결과를 확인해 보았다.

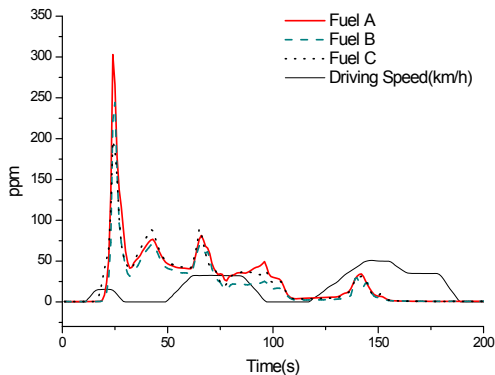


Fig. 8. Total aromatic of emission CO(ppm) by Realtime Mode(0~200s, with DPF).

그림 8은 ECE15모드의 최초 단계를 나타낸 결과로 초기 시동단계에서 일산화탄소(CO)는 시료 A > 시료 B > 시료 C의 순으로 증가하였으며 50초 가속구간에서는 시료 C > 시료 A > 시료 B 순으로 나타났다. 일반적으로 메탄의 공연비(A/F)는 17.2, 프로판의 공연비(A/F)는 15.7, 세탄은 14.9, 경유는 14.6, 벤젠은 13.3으로 고분자의 탄화수소 화합물이 증가할수록 이론공연비는 점차 감소하게 된다.^[2] 따라서 방향족 화합물 증가는 연소를 위하여 상대적으로 많은 연료의

공급이 필요하며 경유 엔진에 적용된 이론 공연비 연소조건에서는 완전연소가 발생되기 어려울 것이다. 그림3과 같이 방향족 화합물의 증가는 일산화탄소(CO)의 배출을 감소시키는 결과로 나타났다으며 이는 그림8의 초기 시동단계에서와 같이 예열 또는 안정화 단계 이전에 발생된 일산화탄소(CO)가 전체비율을 차지하기 때문이다. 200초 이후의 실시간 분석결과를 확인한 결과, 방향족 함량별 일산화탄소(CO)의 생성차이는 발생되지 않았다. 따라서 초기 시동단계에서 발생된 일산화탄소(CO)가 전체 발생 비율을 높게 만들었으며 이후 발생된 일산화탄소(CO)는 충분한 예열 및 DPF 장치를 통하여 상당량 감소된 것으로 추정할 수 있었다.

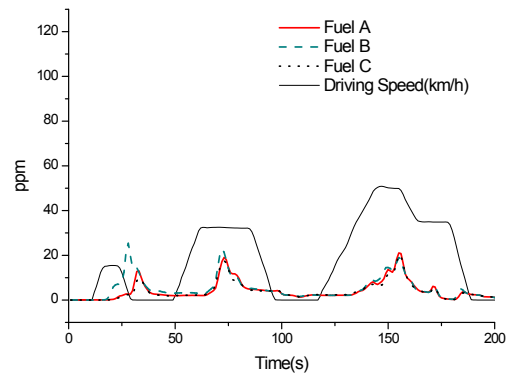


Fig. 9. Total aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(0~200s, with DPF).

또한 방향족 함량 증가는 질소산화물(NOx)을 증가시키는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 일부 다른 결과를 가졌다. 그림 9는 유로5를 만족하는 DPF 장착 차량을 통하여 방향족 함량 증가가 질소산화물(NOx)에 미치는 영향을 확인한 결과이다. 초기에는 시료 B > 시료 A > 시료 C 순으로 나타났으며 50초의 가속구간에서 시료 B > 시료 A ≥ 시료 C의 순으로, 120초 가속구간에서 시료 B > 시료 A > 시료 C 순으로 질소산화물(NOx)이 높게 배출되었다.

고속주행 구간에서는 총 방향족 함량에 따라 거의 동일한 수준으로 나타났으며 전반적으로 시료 A에서 미세하게 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

시료 C의 경우, 특정구간과 상관없이 지속적으로 높게 배출된 것을 확인할 수 있었으나 초기에

발생된 질소산화물(NOx)이 낮아 전체 발생 비중은 가장 낮은 것으로 나타났다. 앞에서 언급된 일산화탄소(CO)와 같이 초기 시동단계에서 발생된 질소산화물(NOx)이 전체 발생비율을 차지하고 있으며 시간에 따른 안정화에 의하여 방향족 함량과 상관없이 동일한 수준의 질소산화물(NOx)이 배출되었기 때문으로 판단된다.

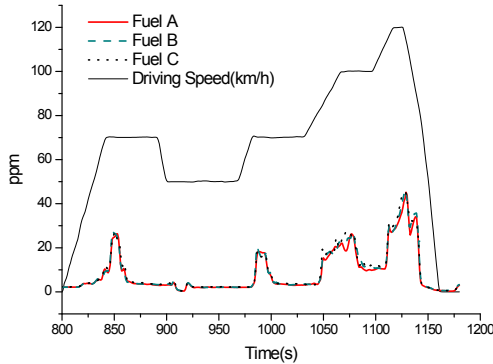


Fig. 10. Total aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(800~1,200s, with DPF).

다음으로는 DPF가 미 장착된 차량에서의 다고리방향족 함량 증가가 일산화탄소(CO)에 미치는 영향을 확인해 보았다. 특히 방향족 중 다고리방향족의 경우, 두 개 이상의 벤젠고리를 가지는 성분으로 연소과정에 불완전 연소를 유도하여 높은 배출가스를 나타내는 것으로 알려져 있다. 하지만 일산화탄소(CO)의 경우, 이와는 반대의 결과로 나타났으며 이러한 원인을 파악하기 위하여 실시간 측정결과를 확인해 보았다.

초기 시동단계에서부터 1,200초까지 시료 D는 시료 E 보다 일산화탄소(CO)를 높게 배출하였다. 이는 앞에서도 언급된 바와 같이 방향족 또는 다고리방향족 함량이 높을 경우, 불완전 연소를 증가시킬 것이며 특히, 연소과정에 충분한 예열에 도달되지 못한다면 더 높은 불완전 연소를 발생시킬 것으로 예측하였으나 이와는 반대로 다고리방향족 함량이 낮은 시료에서 높은 일산화탄소(CO)를 배출하는 결과로 나타났다.

이러한 결과는 평가시료 E의 물성과 관련이 있는 것으로 추정된다. 먼저, 다고리방향족 시료는 모노, 디, 트리+의 인위적 함량조절을 통해 무게%를 맞췄으며 이러한 과정에 함량의 차이가 발생되었다. 시료 D는 모노, 디, 트리+(18.8, 3.0,

0.3)무게%로 조절된 반면 시료 E는 모노, 디, 트리+(15.9, 4.5, 0.4)무게%로 조절되었다. 시료 D의 다고리방향족 함량은 3.3무게%이며 시료 E의 다고리방향족 함량은 4.9무게%에 해당된다. 하지만 전체적인 총 방향족함량의 경우, 오히려 시료 D(22 무게%)가 시료 E(21 무게%) 보다 약 1무게% 더 높은 것으로 나타났다.

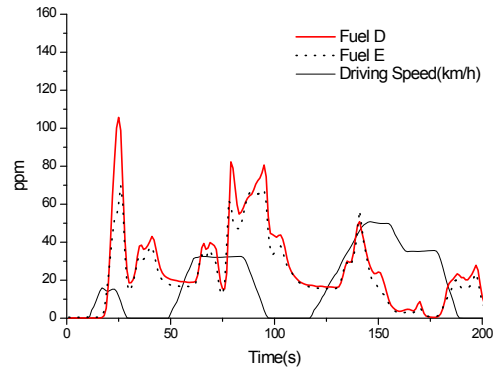


Fig. 11. Poly-aromatic of emission CO(ppm) by Realtime Mode(0~200s, without DPF).

또한 인위적인 시료의 제조과정을 통해 평가시료를 만들다 보니 필터막힘점(시료 D -28 °C, 시료 E 0 °C), 윤회성(시료 D 356µm, 시료 E 297µm)의 차이를 보이고 있다. 연료펌프를 통해 노즐로 분사하는 안정적 과정을 만들어주는 필터막힘점이 0°C로 나타날 경우, 최초 시동단계에서 일부 고분자물질이 필터를 통과하지 못하고 연소성이 뛰어난 성분만이 연소에 참여할 것으로 추정된다. 이후 충분한 예열을 통해 조금씩 방향족 물질들이 필터를 통해 연소과정에 참여할 것이며 불완전연소로 인해 배출량은 서서히 역전하게 될 것이다. 하지만 총 방향족함량 함량 및 시료의 원활한 공급을 유지시켜 주는 윤회성의 차이 등 제조과정에 의해 발생된 물리적 성질의 차이로 인하여 배출가스의 역전현상은 나타나지 않은 것으로 판단된다.

그림 12는 고속주행 구간에서 다고리방향족 함량에 따른 일산화탄소(CO)의 배출정도를 나타낸 실시간 측정결과이다. 앞에서와 같이 시료 D에서 보다 높은 일산화탄소(CO)를 배출하였으며 특히, 1,050초의 가속구간에 발생된 일산화탄소(CO)는 시료 E에서는 발생되지 않는 것으로 확인되었다.

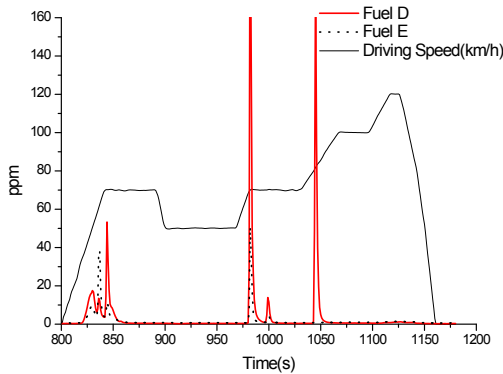


Fig. 12. Poly-aromatic of emission CO(ppm) by Realtime Mode(800~1,200s, without DPF).

본 연구에서는 기존 연구보고서와 반대되는 결과를 얻었으며 이와 관련된 질소산화물(NOx)의 결과를 확인해 보았다.

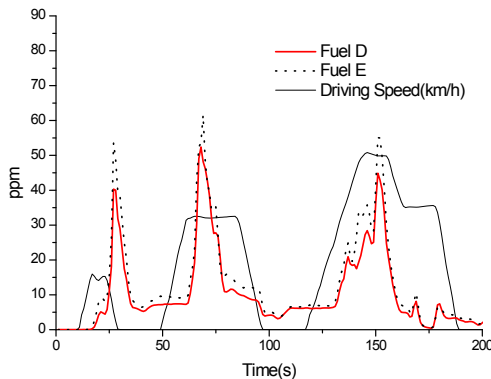


Fig. 13. Poly-aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(0~200s, without DPF).

질소산화물(NOx)은 일산화탄소(CO)와 반대의 결과를 가졌으며 이는 동일조건으로 다고리방향족 함량 증가에 의해 높은 연소성이 나타난 결과라고 판단된다. 앞서 말한 바와 같이 질소산화물(NOx)은 열에 의해 발생할 가능성이 높으며 보다 높은 연소로 인하여 Thermal NOx가 생성된 것으로 판단된다.^[2]

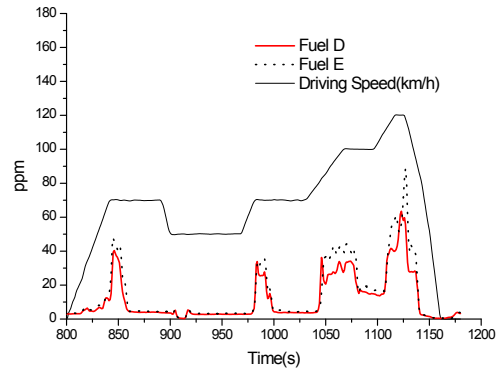


Fig. 14. Poly-aromatic of emission NOx(ppm) by Realtime Mode(800~1,200s, without DPF).

고속주행 구간에서도 시료 E에서 보다 높은 질소산화물(NOx)을 배출하고 있으며 시료 E의 다고리방향족 함량차이뿐만 아니라 물리적 성질에 의하여 보다 완전한 연소가 발생된 결과라고 판단된다.

3.3. 배출가스의 상관성

“CRC Report NO E-84”에서는 1980년 이후부터 수행된 다양한 연구결과를 나타내고 있다. 특히, 경유의 방향족 또는 다고리방향족 함량에 따른 배출가스(HC, NOx, CO, PM)의 영향성 평가는 모두 동일한 결과로 나타나고 있지 않으며 본 평가와 같이 기존연구결과와 다른 상관성을 보이기도 한다.^[3~17] 엔진형식, 후처리장치 개발, 효율향상을 위한 구조변경, 연료성분의 변화, 배출가스 평가방법 등 분석조건이 일정하지 않기 때문일 것이다.

3.3.1. 방향족 함량에 따른 배출가스의 상관성

표 5는 방향족 함량 감소에 따른 배출가스 변화를 백분율로 나타내었다. DPF 존재 유무에 따라 전반적으로 상반된 배출가스 경향을 나타내고 있으나 일부 배출가스에서는 다른 결과로 나타났다. 먼저, DPF가 미 장착된 차량에서의 일산화탄소(CO) 배출정도를 확인한 결과, 방향족함량 -2무게% 보다 -4무게%에서 보다 높은 감소율로 나타났으며 -4무게% 변화에서도 질소산화물(NOx)과 입자상물질(PM)을 상당량 감소시켰다. 하지만 -2무게%에서는 오히려 증가한 경향성 없

는 결과가 나타났다. DPF 장착된 차량에서의 배출가스 변화는 전반적으로 증가한 경향을 띄고 있으며 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO) 배출정도는 방향족함량 감소(-2무게% → -4무게%)에 따라서 약 2배 이상의 배출가스 증가율을 가졌다.

따라서 표5의 증가율 변화를 확인해 본 결과, DPF 미 장착 차량에서는 방향족함량 감소(-2무게% → -4무게%)에 의해 일산화탄소(CO, -3.8 → -5.5), 질소산화물(NOx, 0.7 → 7.1), 입자상물질(PM, 2.3 → 25.6)은 감소하는 경향으로 나타났으며 DPF 장착 차량에서는 방향족함량 감소(-2무게% → -4무게%)에 의해 탄화수소(HC, 0.0 → 14.3), 일산화탄소(CO, 9.8 → 23.2)는 증가하나, 질소산화물(NOx, 17.0 → 6.3)은 감소하는 경향임을 알 수 있었다.

3.3.2. 다고리방향족 함량에 따른 배출가스의 상관성

다고리방향족 함량 감소에 따른 배출가스의 변화는 대부분 증가한 경향으로 나타났으며 특히 입자상물질(PM)의 경우, 상당량 증가한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 DPF 장착을 통해 입자상물질(PM)을 포함하여 모든 성분의 증가율이 현저히 감소되었으며 질소산화물만이 증가한 경

향으로 나타났다.

4. 결론

국내 대표적 차량 2대(2.2L급, Euro4, 5을 만족하는 차량)와 국내 정제기술로 생산된 연료 5종(방향족 30, 28, 26무게% 및 다고리방향족 5, 3무게%)을 통해 경유의 총 방향족 함량에 따른 배출가스 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 기존 연구보고서에 의하면 총 방향족 함량 감소는 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NOx) 및 입자상물질(PM)을 감소시키는 것으로 보고되고 있으나^[3-17] 본 연구에서는 표6과 같은 경향을 나타냈다. 하지만, 다고리방향족 함량 감소에 따른 경향성 결과는 앞서 본문에서 나타낸 것과 같이 다양한 원인으로 표현할 수 없었다.
- 2) 연료와 배출가스의 상관성을 보다 세부적으로 검토하기 위하여 시간에 따른 배출가스를 확인한 결과, 전반적으로 초기 시동단계에

Table 5. Emission rate(%) of reducing aromatic contents

	Total Aromatic reduction (30 → 28, -2 wt%)		Total Aromatic reduction (30 → 26, -4 wt%)		Poly-Aromatic reduction (5 → 3, -2 wt%)	
	without DPF	with DPF	without DPF	with DPF	without DPF	with DPF
HC	-3.6	0.0	-3.6	14.3	18.2	0.0
CO	-3.8	9.8	-5.5	23.2	27.9	3.8
NOx	0.7	17.0	-7.1	6.3	-13.9	1.5
PM	2.3	0.0	-25.6	0.0	60.0	0.0

Table 6. Emission tendency according to reducing aromatic contents

	Total Aromatic reduction	
	without DPF	with DPF
HC	-	↑
CO	↓	↑
NOx	↓	↓
PM	↓	-

발생된 배출가스가 전체 평가결과에 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

- 3) 국내 보급용 차량을 통해 방향족 함량 변화에 따른 배출가스 측정 결과, 방향족 함량 감소를 통한 환경개선 효과는 미미할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2013년 한국형 오토-오일 연구사업의 일환으로 “경유의 총 방향족 및 다고리 방향족 함량 변화에 따른 디젤 차량의 환경성 평가연구” (과제번호 13-02-06)으로 수행되었으며, 오토오일위원회 관계자분들께 깊이 감사드립니다.

References

1. “ECE15+EUDC 모드 측정방법”, 제작자동차 시험검사 및 절차에 관한 규정 제3조제4호 관련
2. “자동차 환경공학 특론”, 자동차와 환경, www.autoenv.org, (2010)
3. “Review of prior studies of fuel effects on vehicle emissions”, *CRC Report NO. E-84*, (2008)
4. EPA420-P-02-001, “A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust emissions”, *US Environmental protection agency office of transportation and air quality*, (2002)
5. Hublin, M., P.G.Gadd, D.E.Hall, K.P.Schindler, “European programs on emissions, fuels and Engine Technologies (EPEFE) light duty diesel study”, *SAE Paper 961073*, (1995)
6. Betts, W.E., S.A.Floysand, F.Kvinge, “The influence of diesel fuel properties on particulate emission in european cars”, *SAE Paper 922190*, (1992)
7. Weidmann K. H.M., K. Reders, R.C.Hutcheson, “Diesel Fuel Quality Effects on Exhaust Emissions”, *SAE Paper 881649*, (1998)
8. Titthart, P., R.Cichocki, W.Cartellieri, “Fuel effects on emissions in various test cycles in advanced passenger car diesel vehicle”, *SAE Paper 932684*, (1993)
9. Lange, W.W., A.Schafer, A.Le Jeune, D.Naber, A.A. Reglitzky, M.Gairing, “The influence of fuel properties on exhaust emissions from advanced mercedes benz diesel engines” *SAE Paper 932685*, (1993)
10. Den Ouden, C.J.J., R.H.Clark, L.T.Cowley, R.J.Stradling, W.W.Lange, C.Maillard, “Fuel quality effects on particulate matter emissions from light- and heavy-duty diesel engines”, *SAE Paper 942022*, (1994)
11. CONCAWE Reports 94/56, “The effect of diesel fuel properties on exhaust emissions from catalyst equipped diesel passenger vehicles-part2”, *Brussels*, www.concawe.be, (1994)
12. Mann, N., F.Fvinge, G.Wilson, “Diesel fuel effects on emissions - towards a better understanding” *SAE Paper 982486*, (1998)
13. Tsurutani, K., Y.Takei, Y.Fujimoto, J.matsudaira, M.Kumamoto, “The effects of fuel properties and oxygenates on diesel exhaust emissions”, *SAE Paper 952349*, (1995)
14. Hublin, M., P.G.Gadd, D.E.Hall, K.P.Schindler, “European Programs on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) Light Duty Diesel Study”, *SAE Paper 961073*, (1995)
15. Oyama, K., T.Kakegawa, “Evaluation of diesel exhaust emission of advanced emission control technologies using various diesel fuels, and sulfur effect on performance after mileage accumulation - JCAP Diesel WG(Fuel) Report for step II study”, *JSAE Technical Paper NO. 20030095*, (2003)
16. Nakakita, K., H.Ban, S.Takasu, Y.Hotta, K.Inagaki, W.Weissman, J.T.Farrell, “Effect of Hydrocarbon Molecular Structure in Diesel Fuel on In-Cylinder Soot Formation and Exhaust Emissions”, *SAE paper 2003-01-1914*, (2003)

17. Bielaczyc, P., M. Kozak, J. Merkisz, "Effect of fuel properties on exhaust emissions from the latest light duty DI diesel engine", *JSAE Technical Paper NO. 20030355*, (2003)