

## 휘발유 연료용 합산소 첨가제 종류에 따른 성능 특성 연구 Part 2. 배출가스 및 미규제 물질, 입자상 물질 특성

이민호<sup>\*,†</sup> · 김기호<sup>\*</sup> · 하중한<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국석유관리원 석유기술연구소

(2016년 2월 18일 접수; 2016년 6월 13일 수정; 2016년 6월 27일 채택)

### A study on the characteristics of fuel performance according to the oxygenated additive type for gasoline fuel Part 2. Exhaust and Non-regulated, PM emission characteristics

Min-Ho Lee<sup>\*,†</sup> · Ki-Ho Kim<sup>\*</sup> · Jong-Han Ha<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,  
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea

(Received February 18, 2016; Revised June 13, 2016; Accepted June 27, 2016)

**요약** : 대기오염에 관한 관심은 국내·외에서 점진적으로 상승하고 있으며, 자동차와 연료분야 연구자들은 청정(친환경 대체연료) 연료와 연료품질 향상 등을 이용하여 새로운 엔진 설계, 혁신적인 후 처리 시스템 등의 많은 방법으로 차량 배기가스를 감소시키려고 노력하고 있다. 이러한 연구들은 주로 배출가스 및 가솔린 차량의 PM 입자 배출 두 가지 이슈로 진행되고 있다. 자동차의 배출가스 및 미규제 물질, PM (입자상 물질) 입자는 환경오염과 인체에 악영향을 주는 많은 문제를 일으키고 있다. 자동차 배출가스의 주요 물질인 입자상 물질은 작은 입자로 구성된다. 이러한 작은 크기 때문에, 흡입된 입자는 쉽게 폐 깊숙이 침투 할 수 있다. 이 입자의 거친 표면들은 대기중에서 다른 독성 물질과 결합하기가 쉽다. 따라서 입자흡입의 위험을 증가시킨다. 합산소 연료첨가제 유형 (MTBE, 바이오 ETBE, 바이오 에탄올, 바이오 부탄올)에 기초하여, 본 논문은 가솔린 자동차 배출가스 및 미규제 물질, 나노입자 배출에 산소함량의 영향을 토론했다. 또한, 본 논문은 두 가지 시험모드를 사용하여 배출가스 특성을 평가하였다. 시험모드는 FTP-75 및 HWFET 모드이었다.

전체 측정항목에서 배출가스 규제 값보다 적게 배출되고 있는 것을 볼 수 있었고, 산소함량이 증가하면서 측정항목에 따라 증감이 다름을 알 수 있었다.

**주제어** : MTBE, 바이오-ETBE, 바이오 에탄올, 바이오부탄올, 배출가스, 미규제 물질, 입자상물질, FT-IR, 응축핵 계수기, 입자분포 측정기, 휘발성 물질

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: lice92@kpetro.or.kr)

**Abstract** : Concern about air pollution is gradually rising up in domestic and foreign, automotive and fuel researchers are trying to reduce vehicle exhaust emissions, through a lot of approaches, which consist of new engine design and innovative after-treatment systems, using clean (eco-friendly alternative) fuels and fuel quality improvement. This research is proceeding by two main issues : exhaust emissions and PM particle emissions of gasoline vehicle. Exhaust emissions, non-regulated emissions and PM (particulate matter) particles of automotive are causing many problems which ambient pollution and harmful effects on the human body. The main particulate fraction of automotive exhaust emissions consists of small particles. Because of their small size, inhaled particles can easily penetrate deep into the lungs. The rough surfaces of these particles make it easier for them to combine with other toxins in the environment. Thus, the hazards of particle inhalation are increased. Based on the oxygenated fuel additive types (MTBE, Bio-ETBE, Bio-ethanol, Bio-butanol), this paper discussed the influence of oxygen contents on gasoline vehicle exhaust emissions, non-regulated emissions and nano-particle emissions. Also, this paper assessed exhaust emission characteristics at 2 type test modes . The test modes were FTP-75 and HWFET.

All measurement items be verified less than the value of regulated emissions. It could be known difference increase and decrease by each measurement item depending on increase the oxygen contents.

*Keywords* : *MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether), Bio-ETBE (Ethyl Tertiary Butyl Ether), Bio-ethanol, Bio-butanol, Exhaust emissions, Non-regulated emissions, PM (Particulate Matter), FT-IR, Engine Exhaust Condensation Particle Counter (EECPC), Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS), Volatiles matters*

## 1. 서론

자동차용 휘발유의 배합기재로서 대기오염 저감과 휘발유 옥탄가 향상을 위해 사용되고 있는 MTBE는 옥탄가가 106~110인 고옥탄 기재로서, 휘발유에 완전히 용해되어 산화안정도가 높고, 저장안정성이 우수하여 휘발유용 옥탄가 향상 첨가제 용도로서 오랫동안 사용되어왔다. 또한 자동차 배출가스를 저감시킬 수 있어 자동차용 휘발유 기재로 각광받아 왔다.

하지만, MTBE는 물에 대해 높은 용해도를 가지며, 휘발유 성분보다 생물 분해 저항력이 훨씬 강하고, 인체에 유해하다. 그러므로 자동차용 휘발유가 외부로 누출되면 MTBE는 연료성분에 비해 극성성질을 지니고 있어 연료성분으로부터 분리되는 경향이 있고, 대부분의 경우 연료의 주성분인 탄화수소보다 더 빠르고 먼 지역까지 이동하게 된다. 따라서 MTBE는 쉽게 식수원을 오염시키게 된다. 또한 다른 문제점은 토양 및 물로부터 탄화수소를 정화하는데 이용되었던 기존의 모든 기술이 MTBE 오염 방지에 그대로 이용되

기 어렵다는 점이다. 위의 문제점들로 인하여 미국과 유럽에서는 사용을 금지하고 있으며, 이러한 MTBE의 금지에 따른 옥탄가 향상용 대체물질이 필요한 실정이다. 현재 국내에서는 옥탄가 향상제인 MTBE를 대체할 방안으로 바이오 연료 또는 바이오 첨가제를 사용하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>[1-5]</sup> 이러한 MTBE 및 에탄올과 같은 함산소 유기화합물은 첨가량에 따라 차량 배출가스(배기관, 증발 등) 및 성능, 내구성에 영향을 미칠 수 있어, 다양한 종류의 연료 물성 항목에 따른 차량 및 엔진, 배출가스 특성 경향이 연구되고 있다.<sup>[6-9]</sup> 또한 현재 고려되고 있지 않은 휘발유 자동차에서의 PM 입자 개수들은 DPF를 장착한 디젤자동차와 유사한 수준의 값을 가지고 있고, 환경적으로도 많은 문제점을 가지고 있다는 연구결과가 발표<sup>[10,11]</sup>되고 있어 깊이 있는 연구가 필요한 상태이다. 그러므로 연료품질에 따른 자동차의 환경 영향에 관한 다양한 연구를 통하여 향후 휘발유 자동차의 배출가스 및 미규제 물질, PM 입자개수 특성 확인이 필요하다.

본 연구에서는 MTBE를 대체할 수 있는 함산

소 기재 연료에 대하여 연료물성에 대한 특성을 확인하고, 기존의 휘발유 자동차에서 배출되는 배출가스 및 미규제 물질, PM 입자의 형태가 흡산소 기재의 종류 및 함량에 따라 어떠한 경향을 보이는지 알아보려고 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 실험용 차량

본 실험에 사용된 차량은 국내에서 가장 대표적인 2000 cc급 휘발유 자동차를 선정하였고, 실험에 사용된 차량의 제원은 Table 1과 같다.

### 2.2 차대동력계 및 배기가스(규제 및 미규제 물질) 분석 장치

차량 시험모드 및 환경(온도) 조건에 따른 배출가스를 측정할 수 있는 차대동력계 및 배출가스 분석 장치, FT-IR 분석기, PM 입자측정 장치 등 측정 장비의 전체적인 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

차량의 배기가스 측정은 CVS 터널 및 배기가스 분석기(MEXA-7400)로 수행하였으며, 미규제 물질은 FT-IR을 사용하여 측정하였다. 실험 차량을 일정한 온도조건에서 12시간 이상 soaking시킨 후 차대동력계에서 시험주행 모드로 차량을 운전하고 주행속도별 실시간 배기가스와 차량의 데이터를 획득하였으며, 배출가스 포집백

Table 1. Specification of experimental vehicle

Engine Type	Inlined spark-ignited 4 stroke 4 cylinder engine
Valve mechanism	DOHC - CVVT type
Fuel supply type	Gasoline Injector (MPI)
Bore × Stroke	86.0 mm × 86.0 mm
Displacement	1998 cc
Compression ratio	10.5 : 1
Max. Power	144 ps / 6000 rpm
Max. Torque	19.1 kg.m / 4250 rpm
Transmission	AT-5
Aftertreatment	3 way catalyst

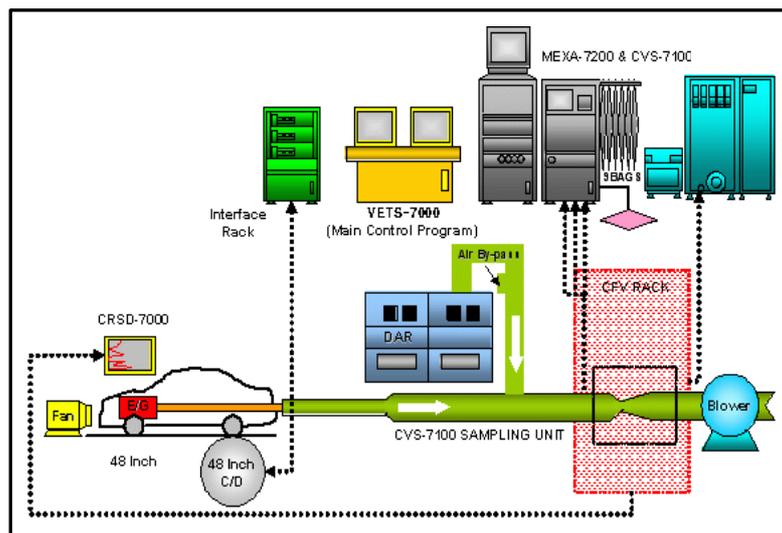


Fig. 1. Schematic diagram of gasoline and LPG vehicle emission measurement system.

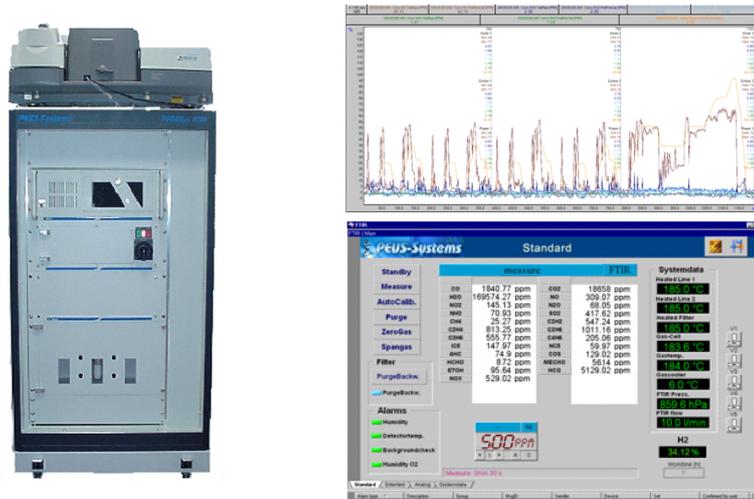


Fig. 2. FT-IR device for measuring the non-regulated emissions.

분석을 통하여 최종 결과를 분석하였다. 동시에 배출가스 및 미규제 물질, PM 입자 측정을 CVS 및 배출가스분석기(MEXA-7series), FT-IR 분석기, PM 입자측정 장치로 수행하였다. 실험에 사용된 시험모드는 국내외에서 사용하고 있는 시험모드로서, 도심모드인 FTP-75와 고속도로 모드인 HWFET 모드이다. 본 논문의 차량 배출가스 실험은 3회 이상의 실험을 통하여 정확한 결과를 얻고자 하였다.

본 연구에서는 MTBE 대체물질로 알코올 연료를 사용하고 있으므로 일반적인 규제물질과 더불어 규제되고 있지 않은 물질들도 측정을 하였다. 실험에서 측정된 미규제 물질은 Formaldehyde와 BTX (Benzene, Toluene, Xylene)이었다. 실험에 사용된 분석장치는 Fig. 2와 같은 FT-IR (FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy)을 사용하였다.

FT-IR 장비는 푸리에 변환 적외선 분광을 이용한 장치로서 유기화합물뿐만 아니라 대기오염 물질의 분석에 많이 이용되고 있고, 정량화 분석에서 중요한 역할을 하고 있다. 적외선은 자외선이나 가시광선 만큼 에너지가 충분히 크지 않기 때문에 전자전이를 일으키지 못한다. 따라서 적외선 흡수는 여러 가지 진동과 회전상태 사이의 작은 에너지 차이에서 존재하는 분자화학 종에만 한하여 일어난다. 적외선을 흡수하기 위하여 분자는 진동이나 회전운동의 결과로 쌍극자 모멘트의 알짜변화를 일으켜야한다. 이런 상황에서만 복사선의 교류 전기장은 분자와 상호작용하고, 그 운

동 중 한 개의 진폭을 변화시킨다. 만약, 복사선의 주파수가 분자의 자연진동수와 정확하게 일치하면 에너지의 알짜전이가 일어나서 분자진동의 진폭을 변화시킨다. 따라서 복사선의 흡수가 일어난다. 마찬가지로, 질량 중심 주위에서 비대칭 분자의 회전이 일어나면 복사선과 상호 작용할 수 있는 주기적인 쌍극자 변동을 유발한다. 이러한 원리는 마이켈슨 간섭계의 원리로서 FT-IR에서 이용하고 있다. 각 Wavelength에 대응하는 Wave number값의 신호를 감지하여 간섭계를 통해 얻은 빛의 간섭모양 즉 Interferogram을 얻은 뒤 Fourier transform을 통해 IR 흡수 스펙트럼을 얻는다. 이 흡수 스펙트럼의 Intensity를 통해 각 가스의 농도를 측정할 수 있다. Fig. 3은 마이켈슨 간섭계의 원리를 이용한 FT-IR의 작동 원리를 나타낸 것이다.

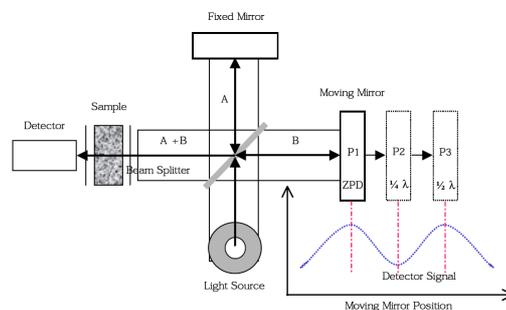


Fig. 3. Schematic diagram of Michelson interferometer.

### 2.3 PM 입자 측정 장치<sup>[12-15]</sup>

나노 입자의 측정은 UN-ECE regulation No. 83 시험방법을 사용하였다. 기존의 휘발유 CVS 터널에 입자를 포집할 수 있는 샘플링 라인과 2.5  $\mu\text{m}$  지름 이상의 입자를 제거할 수 있는 원심입자 제거 장치를 설치하였고, 입자는 원심입자 제거 장치와 1, 2차 입자회석터널을 통과하여 입자개수 측정 장비인 EECPC에서 측정이 된다. 또한, 입자의 핵형성을 없애기 위하여 회석터널의 온도는  $150 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 유지되었으며 휘발성 입자를 제거하기 위하여  $300^\circ\text{C}$ 로 유지되는 가열증발 튜브를 사용하였다. 일반적인 보통의 광학적인 방법으로는 입경 0.3  $\mu\text{m}$  크기 미만의 나노 입자는 측정이 불가능한데, 실험에 사용된 EECPC는 이러한 나노 크기의 미세한 입자를 열역학적 특성을 이용하여 광학적으로 측정할 수 있는 크기로 성장시켜 감지하는 측정 방식을 이용하여 입자개수 농도를 측정할 수 있는 장치이다.

그리고 입자의 크기에 따른 분포형태를 살펴보기 위하여 하전을 띄고 있는 입자의 전기적 이동도의 차이를 이용하여 입자가 분류되고, 전기적으로 입자가 감지되는 실시간 전기적 입경 측정장비인 EEPs를 EECPC의 샘플링 라인과 동일한 위치에 설치하였다. 실험에 사용된 EEPs는 회전형 회석장치나 가열증발튜브를 사용하지 않기 때문에 휘발성 입자도 같이 측정되도록 하여 연료의 특성에 따른 휘발성 입자 배출특성도 같이 확인하고자 하였다.

### 2.4 실험 모드 및 실험용 연료

실험에 사용된 모드는 국내와 미국 EPA에서 배출가스 및 연비를 측정하기 위해 일반적으로 사용되는 FTP-75 (도심)와 HWFET (고속도로) 시험모드를 사용하였다. Table 2는 실험에 사용된 모드를 비교한 것이다.

Table 3은 MTBE 대체물질로 성능평가 실험에 사용된 합산소 기재의 종류와 부피비를 나타낸 것이다. 실험에 사용된 연료의 종류는 합산소 기재가 포함되어 있지 않은 서브옥탄 가솔린과 바

이오 에탄올, 바이오 ETBE, 바이오 부탄올이며, 실험연료의 산소 함량은 Table 3과 같다. 여기서 각각의 연료는 서브옥탄 가솔린에 「석유제품의 품질기준과 검사방법 및 검사수수료에 관한 고시」 상의 휘발유 산소함량 기준을 참고하여 0.8, 2.3 wt %로 맞추어 시료를 제조하였다.

Table 2. Comparison of test mode.

Mode name	FTP-75	HWFET
Test time	1875 sec	765 sec
Total distance	17.84 km	16.45 km
Average speed	34.1 km/h	77.7 km/h
Phase	3	1

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 배출가스 및 연비, 온실가스 (CO<sub>2</sub>) 배출 특성

실험에 사용된 합산소 연료는 옥탄가가 높아 SI 엔진에서 안티노크성을 우수하게 하며, 압축비를 증가시켜 열효율을 높일 수 있고, 높은 증발잠열로 인하여 흡입과정 중 흡입공기의 냉각 효과로 엔진의 충전 효율을 향상할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 가솔린 보다 발열량이 낮기 때문에 가솔린 연료를 사용하였을 때와 동일한 성능을 유지하려면 연료 분사량을 제어하여 다량의 연료를 공급하여 주어야 하며, 변화하는 공연비에 맞추어 공기와 연료의 혼합 상태를 결정하여 연소 특성 및 배기 특성을 고려하여 주어야 한다. 하지만, 본 연구에서는 운행차에서의 문제점을 확인하기 위한 것으로 차량과 엔진 제어를 진행하지 않고, 차량 출시 상태에서 실험을 진행하였다.

Fig. 4와 Fig. 5는 합산소 연료의 종류에 따른 규제물질의 배출가스 특성을 확인하기 위하여 시험모드 (FTP-75, HWFET 모드)에 따라 차량을 실험한 결과를 나타낸 것이다. 측정항목은 국내

Table 3. Volume ratio (%) by oxygenated fuel additive type

Oxygen Weight %	MTBE	Bio-ethanol	Bio-ETBE	Bio-butanol
0.8	4.40	2.15	5.10	3.40
2.3	12.55	6.18	14.58	9.75

배출가스 규제 항목으로 가장 환경적으로 문제가 되는 CO, NMHC, NOx를 나타내었다.

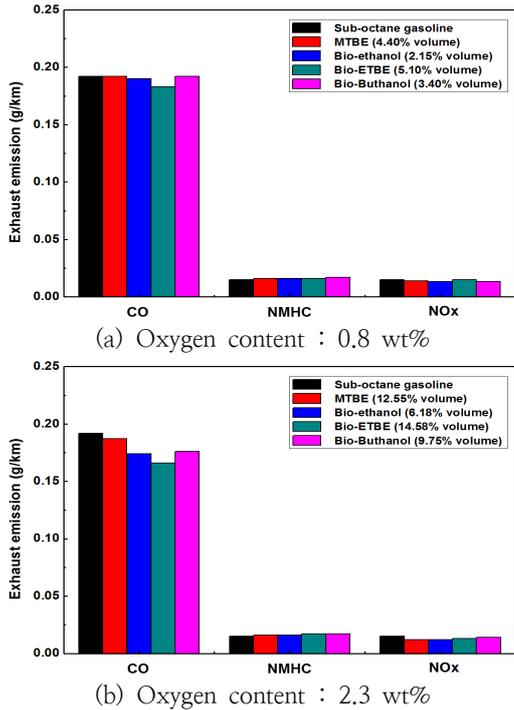


Fig. 4. Exhaust emissions of oxygenated additive fuel at FTP-75 mode test.

실험결과에서 볼 수 있듯이, 함산소 기재의 종류와 서브옥탄가솔린을 비교하여 보면 종류에 따른 배출가스의 증감은 동일한 경향으로 증가와 감소를 나타내고 있다. 먼저, 함산소 기재의 특징을 잘 보여주는 배출가스 CO의 결과를 살펴보면 0.8 무게%의 부탄올(옥탄가가 서브옥탄가솔린에 비하여 감소)을 제외하고는 전체적으로 감소하는 경향의 결과를 가진다. 이것은 함산소 기재의 산소함량이 증가하면서 연료의 옥탄가가 향상되고, 이러한 옥탄가의 향상은 연소실내의 연소효과를 증대시키기 때문이며, 연소효율의 향상은 연료의 연소를 완전연소에 가까운 방향으로 연소가 이루어지게 한다. 그러나 NMHC, NOx의 결과를 살펴보면 CO의 뚜렷한 감소경향에 비하여 실험분석 오차이내에서 동일한 경향을 보이고 있다. 함산소 기재의 다른 연구결과와 비교하여 보면 CO의 감소 경향은 동일하나, NOx 값의 증가는 본 연구에서는 보이지 않았다. 기존의 연구에서는 옥

탄가 향상에 의한 연소실내 연소 촉진은 연소효율과 연소온도, 압력상승을 높여 주게 되고, "Thermal NOx"가 증가할 수 있는 환경을 만들어줌으로 인하여 NOx가 증가한다고 발표하고 있기도 하고, 또 다른 에탄올에 관한 연구에서는 NOx 배출량이 공기 과잉률 전 영역에서 가솔린보다 에탄올이 적게 배출되고 있고, 이러한 원인은 에탄올의 높은 증발 잠열로 인해 흡입 행정 말기에 혼합기 온도가 낮아져서 연소온도가 감소했기 때문으로 해석하였다. 위의 연구들에 대하여 종합하여 보면, 본 연구에서 NOx의 결과가 동일한 것은 연소효율의 증대에 의한 연소온도 상승보다는 연료의 높은 증발 잠열과 저위 발열량의 감소로 인한 영향이 더 많은 것으로 사료된다.

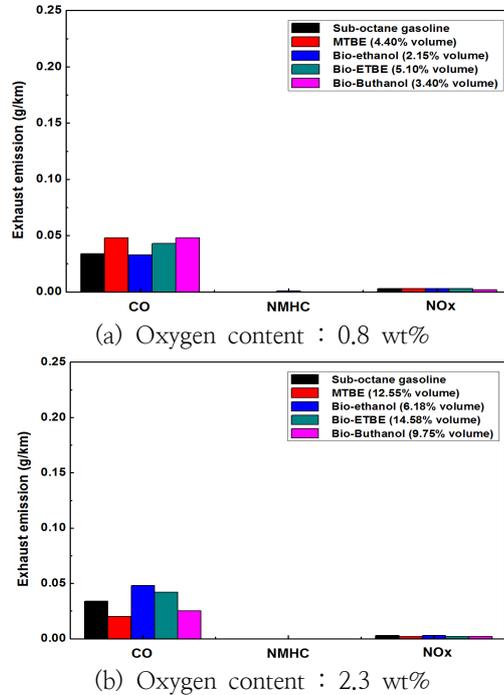


Fig. 5. Exhaust emissions of oxygenated additive fuel at HWFET mode test.

Fig. 6은 함산소 연료의 종류에 따른 실험차량의 연비와 온실가스인 CO<sub>2</sub> 배출특성을 확인하기 위하여 시험모드(FTP-75 모드)에 따라 실험한 결과를 나타낸 것이다. 함산소 기재가 서브옥탄가솔린에 비하여 연비는 감소하고 있고 CO<sub>2</sub>는 증가하고 있다. 이러한 결과는 함산소 기재 연료가 완전 연소에 가까워져 연소함으로 인하여 CO<sub>2</sub>가

증가하는 영향도 어느 정도 있을 수 있지만, 함산소 기재 연료 자체의 저위 발열량 감소로 인하여 가솔린과 동일한 연소성능을 유지하기 위해 함산소 기재가 혼합된 연료가 더 많이 공급되어 연소하기 때문에 CO<sub>2</sub>가 증가하고 이에 따른 연비는 감소하고 있는 것으로 보인다.

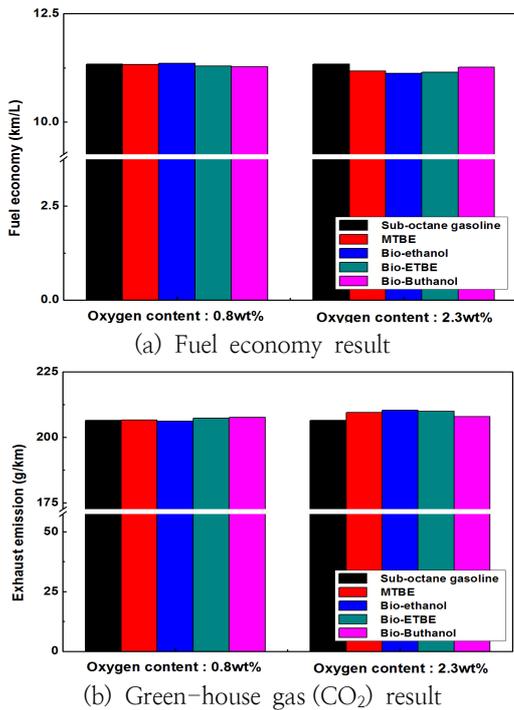


Fig. 6. Fuel economy and CO<sub>2</sub> results of oxygenated additive fuel at FTP-75 mode test.

Table 4는 함산소 기재의 종류 및 함량에 따라 FTP-75 모드로 실험하여 측정된 배출가스와 연비, CO<sub>2</sub>를 나타낸 결과로서, 경향을 살펴보기 위하여 기준연료인 서브옥탄가솔린에 비해 얼마나 증감되었는지 증감량을 나타낸 것이다. 산소함량이 증가함에 따라 CO는 감소하는 경향을 보인다. 바이오에탄올의 경우 산소함량이 낮은 경우에는 1.04 % 감소하지만, 산소함량이 증가하면 9.64 % 감소한다. 특히 이러한 경향은 바이오 ETBE의 경우에는 더 많은 감소특성(4.68 %, 13.80 %)을 가진다. 하지만, MTBE의 경우는 감소폭이 가장 적은 결과를 보인다. 이러한 CO의 감소는 함산소 기재의 산소함량이 증가하면서 연료의 옥탄가가 향상되고, 옥탄가 향상이 연소실내의 연소효과를 증대시키기 때문이다. 연소효율의 향상은 연료 연소를 완전연소에 가까운 방향으로 연소가 이루어지게 한다. NO<sub>x</sub>의 경우 낮은 함량에서의 ETBE를 제외하고 모든 물질에서 감소효과를 가진다.

연비와 CO<sub>2</sub>의 결과를 살펴보면, CO의 결과와 마찬가지로 함산소 기재 연료가 완전연소에 가까게 연소함으로 인하여 CO<sub>2</sub>가 증가하는 영향도 어느 정도 있지만, 함산소 기재 연료 자체의 저위발열량 감소로 인하여 CO<sub>2</sub>가 증가하고 이에 따른 연비는 감소하는 결과를 보인다.

본 연구의 결과를 정리해 보면, 함산소 기재 종류에 따른 배출가스 경향은 대체로 유사하게 나타나고 있고, 배출가스 CO는 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 NO<sub>x</sub>에 관한 결과는 조금 다양한 연구가 필요할 것으로 보인다. 그리고 함산소 기재의 종류와 산소함량별 차량의 배출가스 규제물질 결과는 국내 휘발유차 배출가스 규제기준을 보다 전체적으로 낮게 배출되어 기준

Table 4. Results of vehicle emissions by oxygenated fuel type

Item	Oxygen content (0.8 wt%)				Oxygen content (2.3 wt%)			
	MTBE 4.40 %	Ethanol 2.15 %	ETBE 5.10 %	Buthanol 3.40 %	MTBE 12.55 %	Ethanol 6.18 %	ETBE 14.58 %	Buthanol 9.75 %
CO	-0.26	-1.04	-4.69	0.00	-2.86	-9.64	-13.80	-8.33
THC	6.06	9.09	0.00	12.12	3.03	6.06	12.12	12.12
NO <sub>x</sub>	-6.90	-13.79	3.45	-13.79	-17.24	-17.24	-13.79	-6.90
CO <sub>2</sub>	0.14	-0.10	0.42	0.62	1.47	1.90	1.72	0.71
Fuel economy	-0.09	0.18	-0.40	-0.57	-1.41	-1.85	-1.63	-0.66

을 만족하고 있음을 알 수 있고, 특히 CO와 NOx는 상당히 좋은 결과를 보임을 알 수 있었다.

### 3.2. 미규제 물질 배출 특성

본 연구에서 미규제 물질로 정한 분석대상 물질은 미국 EPA에서 규정한 주요 유해대기오염물질 중 VOCs 1종(인체위해도 및 오존 생성력이 큰 BTX)과 알데히드 1종(Formaldehyde)이었다. Fig. 7은 미규제 분석대상 물질에 대해 산소 함량 별로 시험모드 FTP-75 모드에 대해 실험한 결과를 나타낸 것이다.

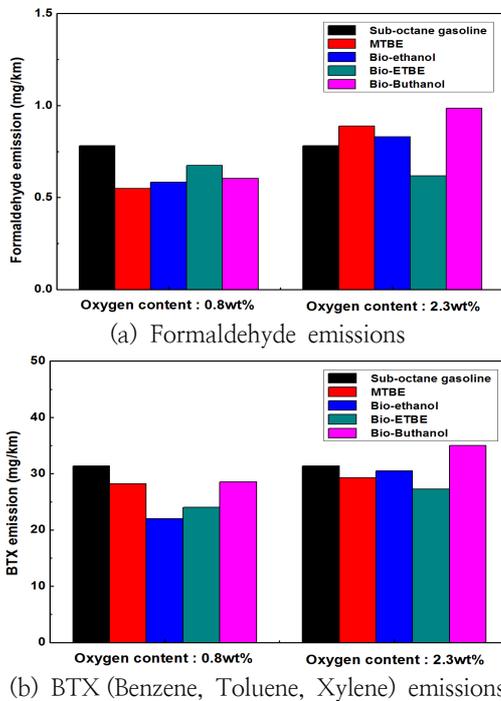


Fig. 7. Non-regulated emissions of oxygenated additive fuel at FTP-75 mode test.

Fig. 7에서 BTX (Benzene, Toluene, Xylene)의 결과를 살펴보면, 함산소 기재의 종류에 따라 약간의 결과차이를 보이지만, 적은 산소함량인 0.8 무게%에서는 바이오에탄올이 가장 적게 배출되고, 바이오ETBE, MTBE, 부탄올, 서브옥탄가솔린의 순으로 증가하였으나, 산소함량 2.3 무게%에서는 바이오ETBE가 가장 적게 배출되고, MTBE, 바이오에탄올, 서브옥탄가솔린, 부탄올 순으로 증가하였다. 특히, 부탄올은 산소함량이

증가하면서 서브옥탄가솔린보다 많이 배출되고 있다. 산소함량에 따른 BTX의 결과를 정리하면, 서브옥탄가솔린보다 산소함량이 0.8 무게%로 증가하면서 전체적으로 감소하고 있으나, 산소함량이 2.3 무게%로 증가하면서 약간씩 증가하는 경향을 가진다. 이러한 결과에 대한 자세한 분석은 연료 자체의 Benzene, Toluene, Xylene의 함량과 비교하여 좀 더 정확한 결과를 산출해야 할 것으로 보인다.

포름알데히드는 자극성 냄새가 있는 무색기체로 수용성이며, 호흡을 통해서 뿐만 아니라 피부를 통해서도 침투되며 눈, 코, 목의 자극증상을 초래하고, 유전적 변이, 호흡기성 질환, 알레르기 질환, 중추신경 질환 등을 일으키는 환경유해물질이다. 이러한 포름알데히드에 대한 결과를 살펴보면 다음과 같다. 함산소 기재의 종류 및 산소함량에 따라 약간 다른 경향을 보이고 있으나, 배출되는 값의 편차는 크지 않음을 볼 수 있다. 포름알데히드는 산소함량이 증가할수록 MTBE, 바이오에탄올, 부탄올 등에서는 증가의 경향을 보이나, 바이오ETBE는 약간의 감소 결과를 보였다. 또한 산소함량 증가에 따라 바이오ETBE를 제외하고는 서브옥탄가솔린보다 증가되어 배출되고 있다. 산소함량 2.3 무게%에서 MTBE의 포름알데히드 결과와 비교하여 보면 바이오ETBE가 30.4%, 바이오에탄올이 6.5% 감소하고 있고, 오히려 부탄올은 11.0% 증가하여서 나타나고 있다.

연료에 따라 자동차에서 배출되는 알데히드에 관한 연구를 할 때 보통 포름알데히드와 아세트알데히드 두 가지에 대한 영향을 고려하여야 하나, 본 연구에서는 아세트알데히드 분석 장치의 미비로 인하여 측정을 하지 못하였다. 이러한 부분에 대해서는 추후에 좀 더 많은 실험과정과 분석을 통하여 고려해야만 한다.

### 3.3. PM 입자 개수 측정 결과

Fig. 8은 함산소 기재 연료 종류에 따른 가솔린 차량의 CO<sub>2</sub> 배출가스 및 극미세 입자 배출특성을 시험모드의 시간순서로 배출되는 결과를 나타낸 것이다. 전체적인 배출 경향은 차량이 냉각 상태로 운전되는 1 phase에서 CO<sub>2</sub> 배출가스와 극미세 입자 배출이 두드러지게 나타나고 있으며, 차량이 예열된 상태인 2 phase에서 차량 속도와 유사하게 낮은 값으로 배출되고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 1 phase에서 차량속도가 92

km/h까지 상승하는 부분에서는 가장 많이 배출되는 것과 동일하다고 할 수 있다. 또한 차량이 가장 낮은 온도로 운전되는 1 phase의 첫 사이클에서도 높게 배출되고 있어, 시험차량을 빠르게 예열할 수 있는 엔진제어 기술이 필요함을 확인할 수 있었다.

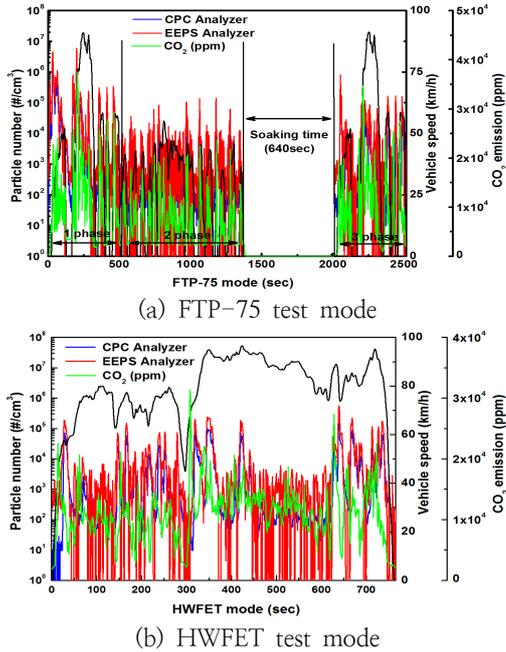


Fig. 8. Comparison of PM particle and CO<sub>2</sub> emission according to the test mode.

PM 입자 개수와 CO<sub>2</sub>의 배출이 차량속도에 따라 동일한 경향으로 배출되고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 가솔린 자동차인 경우에 PM 입자가 차량에서의 연료소비에 따라 동일하게 배출되고 있고, CO<sub>2</sub>와 PM 입자를 동시에 저감하기 위해서는 연료의 소비를 줄이는 방법을 고려하여야 함을 확인할 수 있다. 그리고 EEPS가 CPC의 결과보다 크게는 2배 이상 많이 측정되는데, 이 결과는 실험연료의 연소에 의한 휘발성 입자농도의 차이에 의한 것이라고 할 수 있다. 이러한 결과는 함산소 기체의 종류와 함량에 따라 서로 전체적으로 2배 이상 많이 배출되고 있다. 이러한 휘발성 입자들은 인체에 노출되게 되면 극미세 입자와 마찬가지로 문제점을 일으키게 된다.

Fig. 9, 10 결과는 각각의 시험모드에서 극미세

입자 배출결과를 함산소 기체 종류에 따라 나타낸 것이다. 전체적으로 산소함량이 증가할수록 극미세 입자 개수도 증가되어 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 함산소 기체의 종류에 따른 결과를 보면, MTBE, 바이오에탄올, 바이오ETBE, 부탄올 순으로 입자 개수가 증가되고 있으나, 값의 편차는 크게 나타나지 않음을 알 수 있다. 산소함량 2.3 무게%에서 입자개수를 MTBE에 대하여 비교하여 보면, 바이오에탄올은 1.2% 정도의 입자 개수가 감소하였다. 이에 반해 바이오ETBE는 8.2%, 부탄올은 31.3%가 증가하였다.

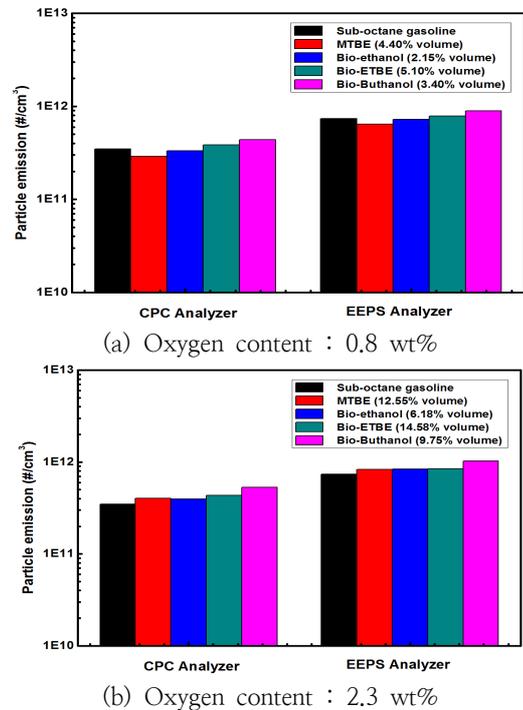


Fig. 9. PM particle characteristics by oxygen content at FTP-75 test mode.

전체 극미세 입자개수 배출 결과는 유럽 배출가스 규제 값인  $6 \times 10^{11}$  보다는 적게 배출되고 있는 것을 볼 수 있으나, 산소함량이 증가할수록 점차 규제 값에 가깝게 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 추후 휘발유 연료에 대한 산소함량 품질기준 설정, MTBE 대체물질로 다른 함산소 기체 연료를 고려할 경우, 가솔린 대체연료로 바이오에탄올을 함량을 증가할 경우 등에는 기존 시험항목뿐만 아니라 반드시

극미세 입자에 대한 특성, 영향 연구도 추가되어야 할 것으로 판단된다.

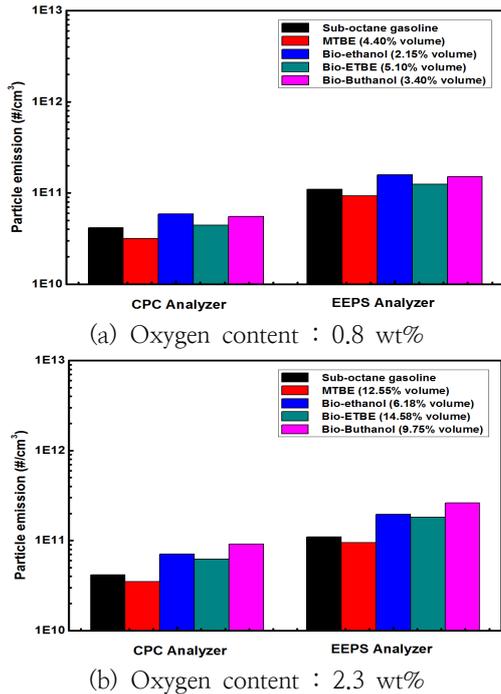


Fig. 10. PM particle characteristics by oxygen content at HWFET test mode.

#### 4. 결론

MTBE를 대체할 수 있는 함산소 기재 연료에 대하여 함산소 기재 종류 및 산소함량에 따른 휘발유 자동차의 배출가스, 미규제 물질, PM 입자 개수 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 함산소 기재 종류에 따라 배출가스 경향은 대체로 유사하게 나타나고 있고, 배출가스 CO는 감소하고, CO<sub>2</sub>는 증가하였다. 이러한 이유는 연료 옥탄가 향상에 의한 것과 연료 자체의 저위발열량 감소로 인하여 것으로 파악된다. 전체적인 배출가스 결과는 국내 휘발유차 배출가스 규제기준보다 낮게 배출되고 있음을 확인할 수 있었으며, 특히 CO와 NOx는 상당히 좋은 결과를 보인다.

2. 미규제 물질 중 미국 EPA에서 규정한 주요 유해대기오염물질 중 VOCs 1종 (인체위해도 및 오존 생성력이 큰 BTX)과 알데히드 1종 (Formaldehyde)을 분석한 결과, BTX의 결과를 정리하면, 서브옥탄가솔린보다 산소함량이 0.8 무계%로 증가하면서 전체적으로 감소하고 있으나, 산소함량이 2.3 무계%로 증가하면서 약간씩 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과에 대한 자세한 분석은 연료 자체의 Benzene, Toluene, Xylene의 함량과 비교하여 좀 더 정확한 결과를 산출해야 할 것으로 보인다.

포름알데히드는 산소함량이 증가할수록 MTBE, 바이오에탄올, 부탄올 등에서는 증가의 경향을 보이나, 바이오ETBE는 약간의 감소 결과를 보였다. 또한 산소함량 증가에 따라 바이오ETBE를 제외하고는 서브옥탄가솔린보다 증가되어 배출되고 있다. 산소함량 2.3 무계%에서 MTBE의 포름알데히드 결과와 비교하여 보면 바이오ETBE가 30.4%, 바이오에탄올이 6.5% 감소되고 있고, 오히려 부탄올은 11.0% 증가하여서 나타나고 있다.

3. PM 입자 개수와 CO<sub>2</sub> 배출이 차량속도에 따라 동일한 경향으로 배출되고 있는데, 이러한 결과는 PM 입자가 소비되는 연료에 영향을 받고 있기 때문이다. 또한 산소함량이 증가할수록 극미세 입자개수도 증가하고 있고, MTBE, 바이오에탄올, 바이오ETBE, 바이오부탄올 순으로 입자 개수가 증가하고 있으나, 값의 편차는 크게 나타나지 않음을 알 수 있었다. 전체적으로 배출가스 규제 값인  $6 \times 10^{11}$  보다는 적게 배출되고 있는 것을 볼 수 있으나, 산소함량이 증가하면서 점차 규제 값에 가깝게 증가하고 있음을 알 수 있었다.
4. 휘발유 연료에 대한 산소함량 품질기준 설정, MTBE 대체물질로 다른 함산소 기재 연료를 고려할 경우, 가솔린 대체연료로 바이오에탄올을 차량에 적용할 경우 등에는 반드시 배출가스 물질 뿐만 아니라 미규제 물질, 극미세 입자에 대한 특성 등의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## References

1. M. Osman, M. Matar and S. Koreish, Effect of methyl tertiary butyl ether as a gasoline additive on engine performance and exhaust emissions, *Fuel Science and Technology*, 11 (10), 1331-1343 (1993)
2. Haruya Tanaka, et al., Effects of ethanol or ETBE blending in gasoline on evaporative emissions for Japanese in-use passenger vehicles", *SAE Paper* No. 2007-01-4005 (2007)
3. Dimitrios karonis, et al., Impact of simultaneous ETBE and ethanol additive on motor gasoline properties", *SAE Paper* No. 2008-01-2503 (2008)
4. Gysob Cha, Changhoon Oh, Impact of oxygen content on particulates emission in gasoline direct injection engine", *KSAE 2012 Annual conference*, KSAE12-A0094 (2012)
5. S. Pouloupulos and C. Philippopoulos, Influence of MTBE addition into gasoline on automotive exhaust emissions, *Atmospheric Environment* 34., 4781-4786 (2000)
6. Worldwide Fuel Charter, Fifth edition, *ACEA, Alliance, EMA or JAMA* (2013)
7. A study on environmental characteristics of environmentally-friendly automotive fuel (1), *NIER Research report*, No.2007-42-898 (2007)
8. R. Reuter, J. Benson, V. Burns, R. Gorse et al., Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions - Auto / Oil air quality improvement program, *SAE Technical Paper* No.920326 (1992)
9. R. Gorse, J. Benson, V. Burns, A. Hochhauser et al., Toxic air pollutant vehicle exhaust emissions with reformulated gasolines, *SAE Technical Paper* No.912324 (1991)
10. T. A. Fauzi Soelaiman, et al., Use of LPG to obtain cleaner fuel for the environment and to control knock in SI engine", *The 13th International Pacific Conference on Automotive Engineering*, 56-61 (2005)
11. Hokil Lee, et al. The correlation analysis of CO<sub>2</sub> emission and fuel economy for LPG vehicles", *KSAE08-S0101, KSAE spring conference* (2008)
12. M. Kasper, The number concentration of nonvolatile particles design study for an instrument according to the PMP recommendation, *SAE Paper* No. 2004-01-0960 (2004)
13. Kim, H. S. et al, Measurement of size distribution of diesel particles : effects of instruments, dilution methods and measuring positions, *International Journal of Automotive Technology*, Vol. 6, No. 2, 119-124 (2005)
14. Leonidas Ntziachristos et al., Particle emissions characteristics of different on-road vehicles, *SAE Paper* No. 2003-01-1888 (2003)
15. W. W. Jang, C. L. Myung, J. H. Lee, S. S. Park et al., Study on reduction profit of particle number emission via high-pressure direct injection system in gasoline engine, *KSAE 2015 Annual conference*, KSAE15-B0008 (2015)