

〈논 문〉 SAE NO. 98370012

## 기체 연료를 사용한 전기점화기관에서 운전조건이 HC 배출물 성분에 미치는 영향

### Effects of Operating Conditions on Hydrocarbon Components Emitted from SI Engine with Gaseous Fuels

박 중 범\*, 최 회 명\*, 이 형 승\*, 김 응 서\*\*  
J. B. Park, H. M. Choi, H. S. Yi, E. S. Kim

#### ABSTRACT

Using gas chromatography, the light hydrocarbon emissions were analyzed from SI engine fueled with methane and liquified petroleum gas(LPG), and the effects of fuel and engine operating condition were discussed. For this purpose, 14 species of light hydrocarbon including 1,3-butadiene were separated, calibrated with standard gas, and measured from undiluted emissions. The brake specific hydrocarbon emission(BSHC) and ozone forming potential(BSO<sub>3</sub>) were calculated and discussed with the changes of fuel, engine speed, load, fuel/air equivalence ratio, coolant temperature, and spark timing.

As a result, exhaust emission was composed of mainly fuel component and other olefin components of similar carbon number. The olefin components such as ethylene and propylene determine most of the ozone forming potential. The fraction of fuel component in total hydrocarbon emission was bigger with methane fuel than with LPG fuel. Also fuel fraction increased at high speed or high temperature of exhaust gas, and to lesser extent with high coolant temperature and retarded spark. However, the effect of equivalence ratio had different tendency according to fuels.

주요기술용어 : Gas Chromatography(기체 크로마토그래피), Hydrocarbon Emission(탄화수소 배출물), Methane Fuel(메탄 연료), LPG Fuel(LPG 연료)

#### 1. 서 론

자동차 배출물에 의한 광화학적 스모그, 온실

효과 등의 대기 오염이 심각해지면서, 세계 각국에서는 배출물에 대한 규제가 강화되고 있으며 여러 연구 기관에서는 내연 기관의 유해 배출물을 저감시키려는 노력이 활발히 진행되어 왔다.

최근 규제되는 유해 배출물에는 NMOG(Non-

\* 정회원, 서울대학교 대학원

\*\* 정회원, 서울대학교 기계공학과

Methane Organic Gas), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 등이 있으며, 이중 NMOG는 메탄을 제외한 탄화수소(HC)와 케톤, 알데히드 등의 합산소 화합물(Oxygenates)의 합으로서 여러 성분으로 이루어진다. 통상적인 배기 분석기에 의한 THC(Total Hydrocarbon) 배출량 측정은 구성 성분에 대한 정보를 주지 못하기 때문에 성분별 조성을 알기 위해서는 기체 크로마토그래피(GC)를 사용하는 방법이 최근 사용되고 있다.<sup>1)~4)</sup>

지금까지 알려진 HC 배출물의 생성구조는 다음과 같다. 연료중의 일부는 벽면에서의 소멸(Flame Quenching), 유허유층에서의 흡수 및 방출(Absorption/desorption in Oil Layer), 퇴적층에서의 흡수 및 방출, 크레비스 체적에서의 미연소, 연소과정 불량 등을 통하여 주연소 과정을 겪지 않게 된다. 팽창 과정에서의 실린더 내의 압력이 감소하면 연소실 안으로 들어가서 고온의 기연가스와 혼합되고, 팽창 행정말기와 배기과정 중에 연소실이나 배기 포트에서 2차 산화과정(Late-cycle burnup)을 겪는 것으로 알려져 있다.<sup>5), 6)</sup> 이러한 2차 산화는 CO 및 CO<sub>2</sub>로의 산화와 열합성(Thermal Synthesis), 여러 가지 크래킹 등의 열분해(Pyrolysis)의 변환 과정을 포함한다. 이러한 과정을 거쳐 배출된 HC 성분들은 공기중에서 태양광을 받아서 질소산화물(NO<sub>x</sub>)과 반응하여 오존을 생성하고 이 오존이 인체 내에 흡입되면 호흡기 수축, 점막 자극 등을 일으키게 된다.<sup>7)</sup> 따라서 PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)나 1,3-부타디엔 등 극히 유해한 일부 성분을 제외하면, 성분 자체로는 해가 적은 HC 배출물에 대한 규제는 이러한 오존의 발생 가능성에 기인한다. 그런데, 각 HC 성분마다 오존 발생의 반응성(Relative)이나 생성량(Ozone Forming Potential)이 다르다. GM에서는 HC의 종류에 따라 메탄 등 저급 알칸의 0에서 시클로올레핀의 100까지 값을 가지는 상대 반응성(relative reactivity)을 제안하였다.<sup>5)</sup> 내연 기관 배출물의 오존 발생량을 추산하기 위해서는 MIR(Maximum Incremental Reactivity)과 RAF(Reactivity Adjustment Factor)의

방법이 있다. MIR은 미국 캘리포니아주 대기보전국(California Air Resources Board)에서 결정한 HC 및 합산소 화합물 성분 각각의 단위 질량당의 오존 유발량이며, 이는 배출물의 HC 조성으로부터 계산된다. 이에 비하여 RAF는 단위 질량의 전체 NMOG 배출물이 발생시키는 오존의 질량을 의미한다. 이는 배출물의 대표적인 HC 조성에 대하여 MIR을 이용하여 평균적인 개념으로 계산한 것으로 실제로는 연료나 차량, FTP 운전 모드 등의 조건에 대하여 따라서 배출물의 조성이 바뀌므로 RAF 값도 변하게 된다.

최근 HC 배출물의 성분 분석에 대하여 많은 연구가 진행 중이다. 특히 미국 AQIRP(Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program)에서는 1989년 이후 휘발유 연료 차량의 배출물 중 HC 성분을 GC 및 LC(Liquid Chromatography)를 이용하여 160여 가지의 HC 성분을 분석할 수 있는 방법을 개발하고<sup>1), 8), 9), 10)</sup>, 이를 이용하여 휘발유의 여러 성질의 영향에 대하여 연구하였다.<sup>11), 12), 13)</sup> 또 이와 비슷한 연구를 다른 곳에서도 진행중이다.<sup>14), 15)</sup>

한편, 전기 점화 기관의 배출물 규제 방법에는 차량 동력계 상에서 FTP-75 등의 표준 모드에 따라 운전되는 차량의 배출물을 CVS(Constant Volume Sampler)를 이용하여 샘플링백에 회석·포집하고 측정하는 방법이 채택되고 있다. 기존의 연구는 대부분 이 과정을 거쳐서 분석하기 때문에 연료나 운전 조건 각각의 영향을 직접적으로 제시하지 못하며 ECU, 변속기, 촉매 변환기 등 기관 이외의 특성에 많은 영향을 받게 된다. 또한, 통상적으로 사용되는 휘발유 연료는 수백 가지 이상의 성분으로 구성되어 있으며, 정유 회사마다 배출물에 큰 영향을 미치는 증기압 특성, 올레핀 함량, 황 함량, 합산소 화합물 함량 등이 다르다. 이로 인해 운전 조건이 배출물의 특성에 미치는 영향에 대한 평가에는 많은 어려움이 있다. 따라서 기관의 HC 배출물에 대하여 이해하기 위해서는 정상 운전 조건에서 단일 성분의 연료를 사용하는 것이 바람직하다.

이를 위하여 Ford의 Kaiser 등은 기관 동력계 상에서 단기통 기관에 대하여 메탄 및 프로판을

포함한 7가지 단일 성분 연료를 사용하는 경우의 THC와 성분별 HC 농도를 측정하였고, 속도가 크거나 점화시기를 늦추는 경우 배출물 중 연료 성분의 증가를 확인하였으나, 운전 조건의 변화에 대한 고찰이 미흡하였다.<sup>16,17)</sup>

이를 바탕으로, 본 연구에서는 연료 기체 및 운전 조건 등 기관 상태의 영향을 독립적으로 살피기 위하여 기관 동력계 상에 연구용 단기통 기관을 설치하였고, 배기관에서 희석되지 않은 배기 가스를 흡입하여 분석 장치로 이송할 수 있는 샘플링 프로브와 라인을 구성하였으며<sup>18,19)</sup>, 연료 성분과 배출물의 성분이 비교적 단순한 기체 연료, 특히 메탄 및 상용 LPG를 사용하였다. THC 농도 및 개별 성분의 농도를 측정하고 이로부터 HC 배출량과 오존 유발량, 배출물 평균 반응성을 계산하였으며, 연료 및 기관 속도, 부하, 당량비, 점화시기, 냉각수 온도 등의 운전 조건의 영향에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 실험 장치

실험 장치는 단기통 기관, 기관 동력계, 기체 크로마토그래피(GC), THC 배기 분석 장치로

구성되어 있으며 Fig.1에 나타내었다. 배기 체적 488cm<sup>3</sup>, 압축비 8.5 및 반구형 연소실을 갖는 연구용 단기통 기관을 사용하였다. 공연비를 측정하기 위하여, 총류 유량계와 열식 질량 유량계(Thermal Type Mass Flowmeter)를 사용하여 공기와 기체 연료의 유량을 측정하였다. 연료 공급 장치로는 흡기 포트에 상용 기체 인젝터를 설치하고 정해진 시기와 기간에 맞추어 분사할 수 있는 인젝터 구동기(Driver)를 제작하였다. 분사압은 메탄 연료의 경우 1MPa, LPG 연료의 경우 상온에서의 중기압(500~600kPa)이었다. 분사 시작 시점은 흡기밸브가 열리기 시작할 때로 하였으며, 분사기간을 조절하여 필요한 연료 유량을 얻었다. 사용된 연료는 고순도 메탄과 상용 LPG 연료를 사용하였다. LPG 연료는 샘플링 백에 1/1000으로 희석하여 포집한 후 배기 분석 방법을 이용하여 조성을 측정하였다. 이를 통하여 얻은 LPG 연료의 성분은 메탄 0.34%, 에탄 4.81%, 프로판 94.1%, 이소부탄 0.52%, n-부탄 0.19% 등이었다.

배기 가스를 샘플링하기 위하여 SAE 권장 사항(Recommended Practice)을 참고하여 샘플링 프로브를 제작하였고, GC까지의 샘플링 라인은 150℃ 이상의 온도로 유지하여 배출물 성분이

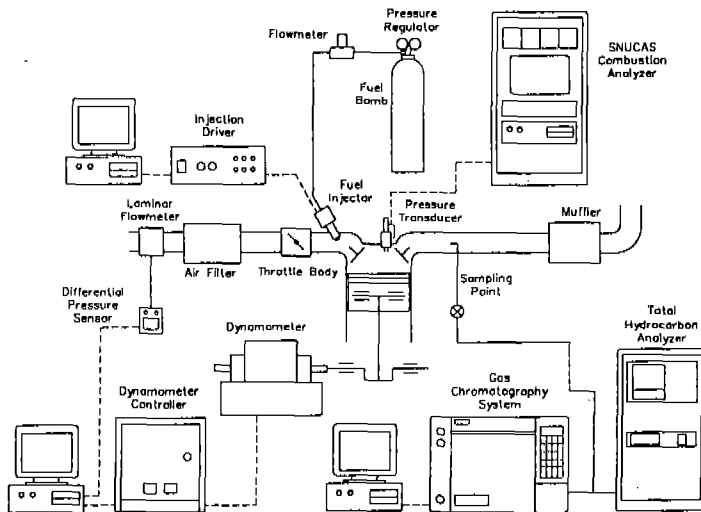


Fig.1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

내벽에 흡착되는 것을 방지하였다.<sup>15), 19)</sup> 따라서 측정된 HC의 농도는 수분을 포함한 배기 가스 내의 물농도를 나타낸다.

전체 탄화수소(THC) 분석 장치로서 FID를 내장한 배기가스 분석 장치를 사용하였으며 GC를 사용하여 배출가스 중의 HC 성분을 측정하였다. 분석 방법은 AQIRP Phase II의 저탄소수의 HC 분석용 방법(Method I)을 참고로 하였다.<sup>1), 8), 9), 10)</sup> 헬륨 운반 기체와 Al PLOT Capillary 30m×0.53mm ID 분석 칼럼, 공압으로 작동되는 10-포트 기체 샘플링 밸브를 사용하여 15분 동안의 오븐 온도 프로그래밍을 이용하여 14가지 HC 성분을 분석하였다. 샘플링 밸브에는 0.25cm<sup>3</sup>의 샘플링 루프가 있고, 진공 펌프와 바이패스 밸브를 이용하여 루프 출구의 압력을 일정하게 유지함으로써 루프 안의 시료의 양을 일정하게 하였다. 농도를 알고 있는 표준 기체를 사용하여 머무름 시간(Retention Time)과 응답 계수(Response Factor)를 보정(Calibration)하였다.

## 2.2 실험 방법

본 연구에서는 HC 배출물의 양에 영향을 미

치는 인자로서 연료 및 기관 속도, 부하, 당량비, 점화 시기, 냉각수 온도를 택하였고 이에 대하여 실험을 수행하였다. 연료로는 메탄과 LPG, 기관 속도로 1,000, 2,000rpm, 부하로는 BMEP 80kPa, 260kPa, 390kPa, 당량비로는 0.8, 1.0, 1.2, 점화 시기로는 BTDC 40, 30~25(MBT), 15, 0(TDC)에 대하여 실험하였다. 연료/기관 속도의 4가지 조합 각각의 경우에 당량비 1.0, BMEP 260kPa, 점화시기 MBT을 기본 조건으로 하였다. 이 기본 조건 4가지 경우에 대하여 각각 당량비 및 BMEP, 점화 시기를 변화시켜 실험하였다.

## 3. 결과 및 검토

앞에서 언급된 방법으로 C<sub>1</sub> 이상질체를 포함하는 14가지 성분을 분석하였다. 이들 성분은 피크 순서에 따라 Methane, Ethane, Ethylene, Propane, Propylene, Isobutane, n-Butane, Acetylene, trans-2-Butene/1-Butene, Isobutylene, cis-2-Butene, 1,3-Butadiene, Propyne, 1-Butyne 등이다. 여기서 t-2-Butene과 1-Butene은 피크가 중첩되는 문제가 있으나 두 성

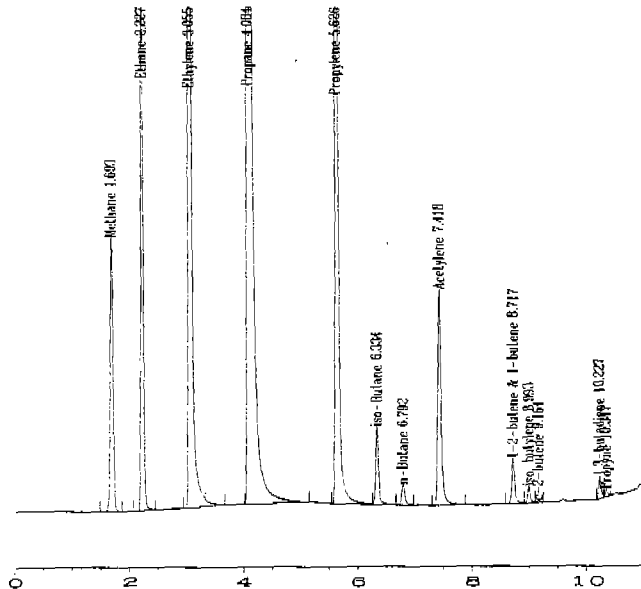


Fig.2 Example of Chromatogram from LPG Exhaust

분의 양이 적고 모두 Butene의 이성질체이므로 따로 분석하지는 않았다. CNG와 LPG 연료의 배출물의 경우 분석된 성분들은 전체 THC 양의 90% 이상을 차지하는 것으로 생각되며<sup>15)~17)</sup>, 본 분석 방법으로 분석된 14개 성분들은 배기 가스 분석기로 측정된 THC에서 차지하는 비율은 평균  $86.4 \pm 10\%$ 를 차지하고 있다. Fig.2에는 이 분석 방법을 이용하여 LPG 연료의 배출물을 분석한 크로마토그램을 나타내었다.

HC 배출량에 대한 기준으로서 THC(Total Hydrocarbon)와 BSH(Brake Specific Hydrocarbon), BSO<sub>3</sub>(Brake Specific Potential Ozone), SR(Specific Reactivity)을 이용하였다. THC는 배기관 내의 평균 전체 HC 농도를 나타내고, BSHC는 서로 다른 연료 및 운전 조건에서의 HC 배출량을 비교하기 위한 것으로서 단위 동력·시간당 배출되는 HC의 질량을 의미하며 식(1)으로써 계산되며, 현재의 배출물 규제처럼 배출되는 HC의 질량을 의미한다. 그러나 대체 연료를 사용하는 경우 등에서 배출물의 구성 성분의 차이로 인하여 배출 질량 자체로는 대기 오염에 미치는 영향을 정확히 반영하지 못하므로, 배기 규제가 오존 유발량으로 변경될 가능성이 있다. 이는 성분별 HC 질량 배출량과 MIR의 내적으로서, 단위 동력·시간당 배출된 HC가 대기 중에서 질소 산화물과 반응하여 발생시키게 되는 오존의 양을 나타내며 식(2)으로써 계산된다. BSHC와 BSO<sub>3</sub>은 모두 각 HC의 농도를 이용하여 성분별 배출량을 구하여 이를 합산한 것으로서 THC 농도뿐 아니라 배기가스의 체적 유량에 비례하고 출력에 반비례하며 BSO<sub>3</sub>은 성분별 MIR에 비례한다. 또한 배출되는 단위 질량의 HC가 유발시키는 오존의 양을 식(3)으로 계산되는 평균 반응성(SR)로 표시하였다.

$$BSHC[g/kWh] = \frac{\dot{n}_{ch}}{3,600P_b} \sum_i f_i M_i \quad (1)$$

$$BSO_3[g/kWh] = \frac{\dot{n}_{ch}}{3,600P_b} \sum_i f_i M_i MIR_i \quad (2)$$

$$SR = \frac{BSO_3}{BSHC} \quad (3)$$

여기서  $P_b$ 는 제동 출력을,  $\dot{n}_{ch}$ 은 배기가스 물 유량을 나타내며,  $f_i$ ,  $M_i$ 는 각 HC 성분의 몰분율 및 분자량을 나타낸다.

### 연료 및 기관 속도의 영향

메탄 및 LPG 연료, 기관 속도 1,000rpm 및 2,000rpm에서의 THC 농도, HC 배출량(BSHC), 오존 유발량(BSO<sub>3</sub>) 및 평균 반응성(SR)을 Table 1에 나타내었다. 연료/기관 속도의 조합에 따라 각 배출량의 경향이 서로 다를 수 있다. 두 연료 경우 모두에서, 기관속도 1,000rpm에 비하여 2,000rpm에서 TCH 농도 및 BSHC, BSO<sub>3</sub>이 작으며, LPG 연료의 경우 메탄 연료 경우보다 큰 차이를 보이고 있다. H/C비가 큰 메탄 연료를 사용하는 경우 LPG 연료 경우보다 배기 가스 평균 분자량이 작고 체적 유량이 크므로 THC 농도에 비하여 HC 배출량(BSHC)과 오존 유발량(BSO<sub>3</sub>)은 더 크게 된다.

Fig.3에는 연료/기관 속도에 따른 전체 HC 중의 성분별 구성 비율 및 HC 배출량, 오존 발생량을 나타낸다. 편의상 n-Butane과 Isobutane은 Butanes로, 1-Butylene 및 trans-2-Butene, cis-2-Butene, Isobutene은 Butenes로 합산하여 나타내었다.

HC 성분 구성 비율은, 메탄 연료 경우 전체 HC 배출물 중 메탄이 차지하는 비율은 ppmC 기준으로 87~91% 정도이고 나머지는 배출량이 많은 순서로 에틸렌, 에탄, 아세틸렌, 프로필렌,

Table 1 기본 조건에서의 HC 배출량 및 오존 발생량

	메탄 연료		LPG 연료	
	1,000rpm	2,000rpm	1,000rpm	2,000rpm
TCH(μmC)	2,000	1,400	2,800	1,050
BSHC(g/kWh)	5.12	3.98	7.68	3.07
BSO <sub>3</sub> (g/kWh)	1.24	1.21	12.16	7.29
SR(gO <sub>3</sub> /g HC)	0.243	0.306	1.58	2.38

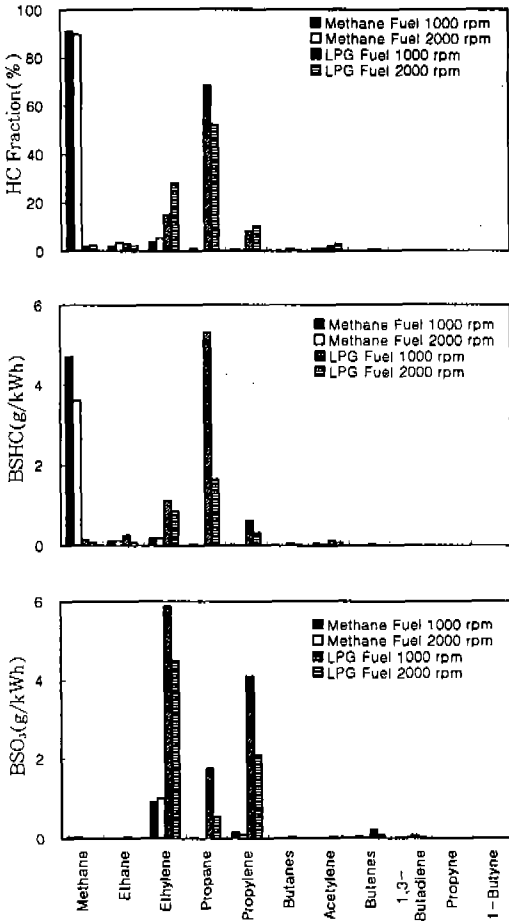


Fig.3 Hydrocarbon Fraction, Brake Specific Hydrocarbon Emission, and Brake Specific Potential Ozone of Individual Species at 4 Base Fuel/Speed Conditions

아세틸렌을 들 수 있다. 메탄 이외의 성분은 주 연소 과정을 겪지 않은 메탄이 2차 반응을 통하여 변환된 것으로 생각된다. 기관 속도가 커지면 연료인 메탄 성분이 줄고 에틸렌, 에탄 등의 성분이 커지는 것을 확인할 수 있다.

LPG 연료의 경우에는 사용된 LPG 연료의 94.1%가 프로판으로서, 프로판을 연료 성분으로 편의상 간주하였다. 전체 HC에서 프로판 성분은 1,000rpm에서 66~68%, 2,000rpm에서 50~53% 정도를 차지하고 있다. 프로판 이외의 기타 성분으로는 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 메탄, 에탄, 부탄류, 부틸렌류등이 있다. LPG 연

료의 경우 메탄 연료에 비하여 HC 배출물 중의 연료 성분 비율이 낮으며, 이는 2차 반응에 의하여 산화되거나 다른 성분으로 변환되는 성분이 많음을 알 수 있다. 기관 속도가 높은 경우 연료인 프로판의 성분 비율이 줄고 다른 성분의 비율이 커짐을 볼 수 있다.

메탄과 LPG 연료를 사용한 경우의 HC 배출물에서 연료 성분의 양이 제일 크며, 다음으로 연료 성분과 비슷한 탄소수의 불포화 탄화수소(Alkene 혹은 Olefin)의 양이 많이 검출되었다. 이러한 성분들은 2차 산화 및 열합성, 열분해 등의 과정을 통하여 생성되는 것으로 생각된다. 이러한 반응이 일어날 수 있는 팽창 말기의 연소실과 배기 포트의 온도와 머무르는 시간에 연료 이외의 성분이 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 이러한 반응의 명확한 구조나 반응물에 대한 정밀한 예측은 아직 이루어지고 있지 않다. 다만 연소실 및 배기 포트의 온도가 높은 때, 2차 산화 및 열분해, 열 합성 반응이 상대적으로 활발히 일어나기 때문에 연료 성분이 다른 성분으로 변환되는 것으로 생각된다. 특히, 알칸 연료에서는 탄소 결합의 β절단 반응이나 알킬 라디칼에서의 탈 수소 반응을 통하여 올레핀이 생성되며, 농후한 당량비에서 산소 부족으로 인하여 연료가 CO<sub>2</sub>나 CO로 변환되지 못하여 중간 생성물로 추정되는 메탄 및 아세틸렌의 배출량이 많아지는 것으로 보고된 바 있다.<sup>16), 17)</sup>

Fig.3에서 BSHC와 BSO<sub>3</sub>의 성분별 구성 비율을 살펴볼 수 있다. BSHC는 속도가 높은 경우 배출량 중 연료 이외의 성분의 비율은 증가하나 배출량 자체는 감소함을 확인할 수 있다. 성분별 오존 유발량에서, 메탄, 프로판 등 알칸족 성분은 MIR이 작기 때문에 오존 유발량에서 차지하는 비율은 작으며 에틸렌과 프로필렌 등에 의한 유발량이 크다. 이로 인하여 Table 1에서, 메탄 연료의 경우 LPG 연료의 경우에 비하여 오존 유발량이 작다.

Fig.4는 4가지 연료/기관 속도에 대하여 HC 배출물 중 연료 이외 성분의 비율을 배기밸브에서 10cm 떨어진 곳에서 측정된 배기 온도에 대하여 나타낸 것이다. 이는 부하, 냉각수 온도 및

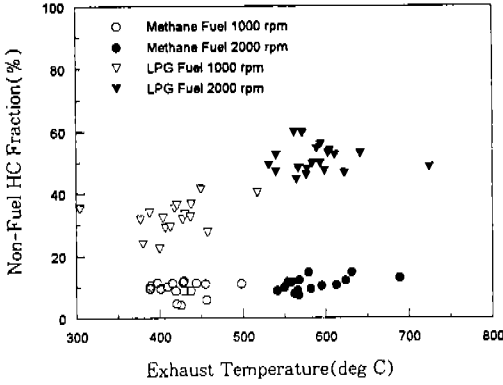
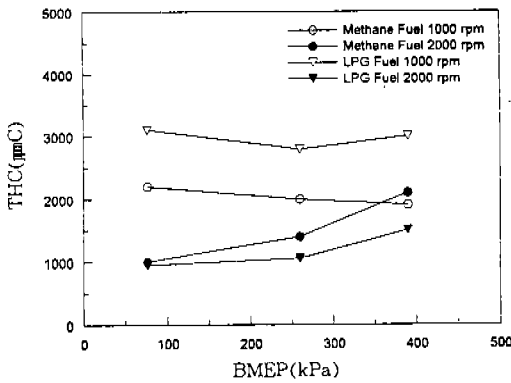


Fig.4 Hydrocarbon Fraction of Non-Fuel Components in Exhaust Plotted by Exhaust Temperature

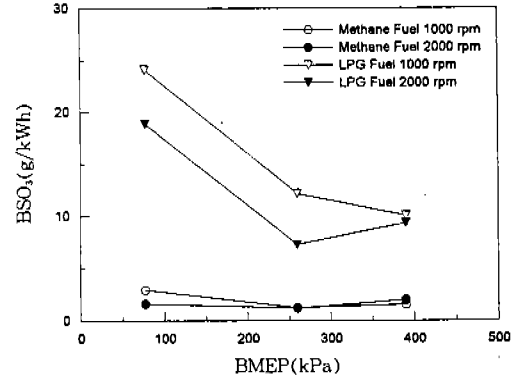
점화시기를 변화시켜서 얻은 결과를 나타내고 있다. 배기 온도가 높을수록 연료이외의 성분의 비율이 커지는 것을 볼 수 있으며, 이의 증가율은 메탄 연료의 경우보다 LPG 연료의 경우가 더 큰 것을 볼 수 있다. 이로부터 메탄 성분의 2차 산화 반응이 프로판 성분의 경우보다 어려운 것으로 추정할 수 있다.

부하의 영향

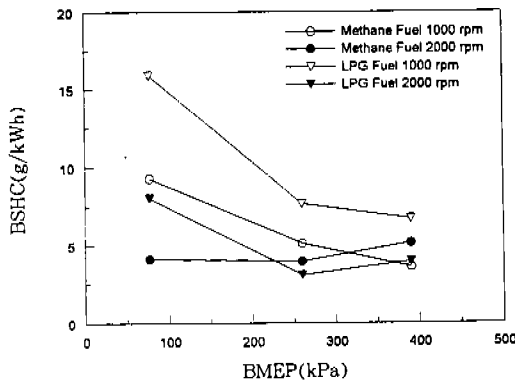
연료/기관 속도 조합 4가지 경우에 대하여 부하를 변화시킨 경우의 THC 농도, BSHC, 오존 유발량을 Fig.5에 나타내었다. 부하의 증가가 HC 배출률에 미치는 영향은 두 가지로 생각된다. 하나는, 흡기 압력의 증가로 인한 화염 전파



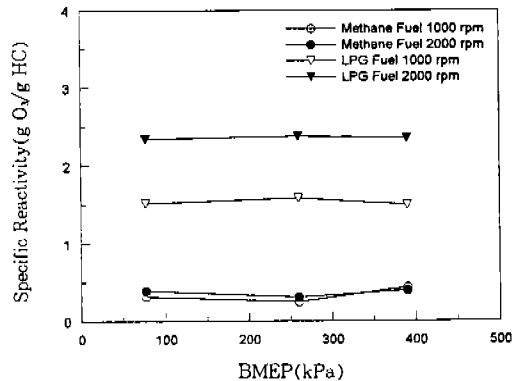
(a) Total Hydrocarbon Concentration



(c) Brake Specific Potential Ozone



(b) Brake Specific Hydrocarbon Emission



(d) Specific Reactivity

Fig.5 Effect of Mean Effective Pressure

속도 및 연소 안정성이 향상되며, 또한 연소실 및 배기 포트에서의 유동 및 혼합이 개선되고 열 발생량이 증가하여 미연 연료의 2차 산화 과정이 활발해진다. 또 하나는 연소실 내의 압력 증가로 인하여 크레비스 체적 등에서 주 연소를 겪지 않는 HC의 양이 증가한다. 이는 Fig.5(a)에서 속도에 따라 부하의 영향이 다르게 나타나는 원인으로 생각된다. 그러나 Fig.5(b), (c)에서의 BSHC 및 BSO<sub>3</sub>의 경향은 THC의 변화와 단위 출력당 배기 유량의 감소에 기인한다. Fig.5(d)는 평균반응성을 나타내며 SR값이 거의 일정함을 알 수 있다. 이는 Fig.6(a), (b)에서 나타난 성분의 비율이 일정함에 기인한다. 즉 부하의 증가에 따라서, THC는 변하지만 그 구성 성분의 변화는 다른 운전 조건의 영향에 비하여 상대적으로 작음을 나타내고 있다.

**당량비의 영향**

연료/기관속도의 각 경우에 대하여 당량비가 변화할 때, 배기관 내의 THC, BSHC, BSO<sub>3</sub>을 Fig.7에 나타내었다. 예상대로 당량비 1.2에서 가장 THC 농도가 높은 것을 볼 수 있다.

BSHC는 이미 기술한 바와 같이 THC 농도와 배기가스 체적 유량에 비례하는데, 당량비가 커지면 배기가스의 체적 유량이 감소하므로 THC의 증가에 의한 영향을 둔화시킨다. 이 경향은 연료의 평균 분자량이 큰 LPG 연료의 경우 분명하며, 이에 따라 Fig.7(a), (b)에서 LPG 연료, 당량비 1.2의 경우 THC와 BSHC의 경향의 차이가 나타난다. Fig.8(a)는 메탄 연료의 경우로서 1,000rpm, 2,000rpm 모두에서 당량비가 커짐에 따라 배출물 중 연료성분의 비율이 작아지고 에틸렌, 아세틸렌 등의 기타 성분의 비율이 커진다. 이에 반하여 Fig.8(b)의 LPG 연료의 경우에는 당량비가 커짐에 따라 연료 성분인 프로판의 비율이 커지고 에틸렌, 프로필렌의 비율은 작아지고 메탄, 아세틸렌의 비율이 커지는 것을 볼 수 있다. 두 연료 모두에서 당량비 1.2의 경우 아세틸렌의 성분 비율이 높게 나왔으며 이러한 경향은 이미 보고된 바와 같다.<sup>16), 17)</sup>

Fig.7(c)에서 전체 오존 유발량은 대부분 에틸렌이나 프로필렌, 부텐류 등에 의한 것이다. 특히 LPG 연료 1,000rpm에서는 당량비 증가로 인하여 오존 유발량이 오히려 감소하는 것을 볼

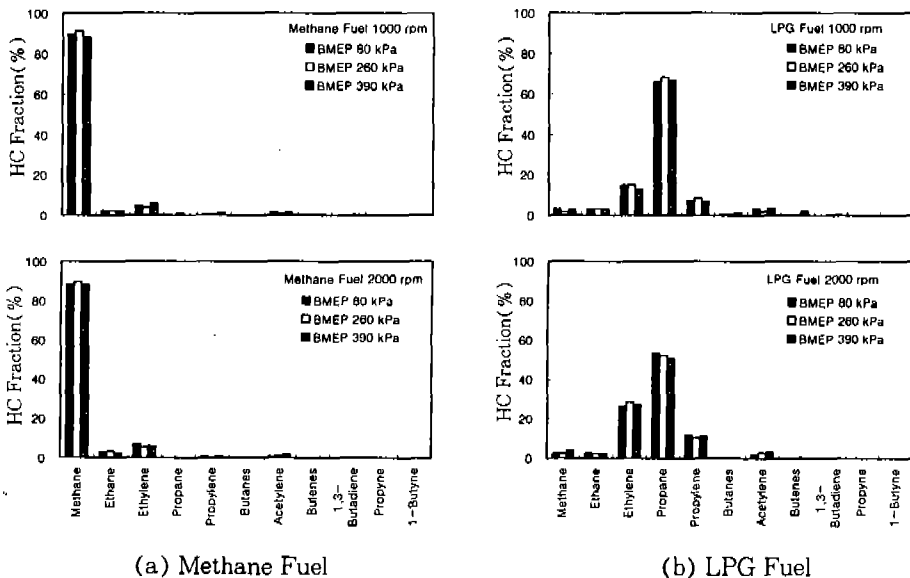
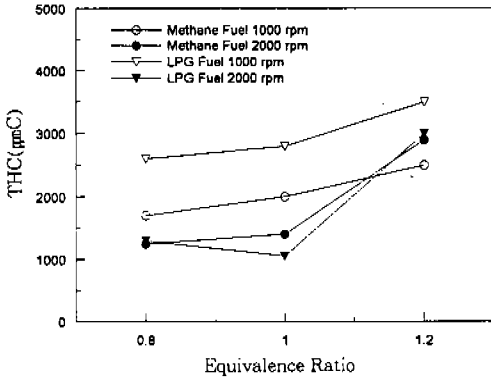
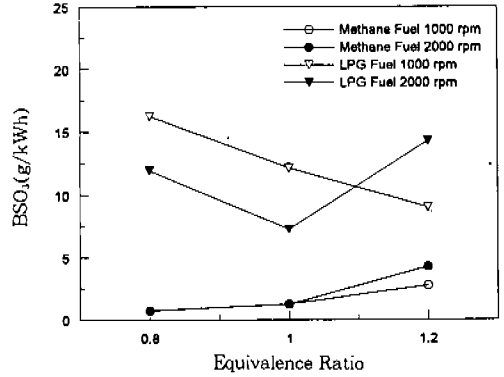


Fig.6 Hydrocarbon Fractions of Individual Species with Brake Mean Effective Pressures

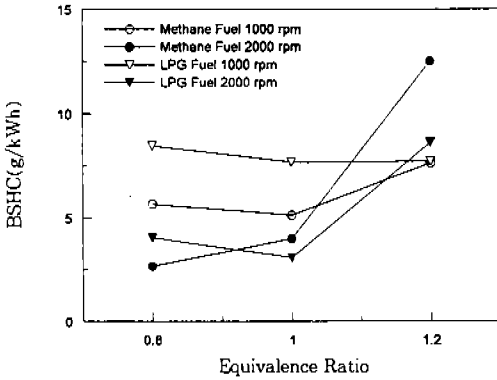




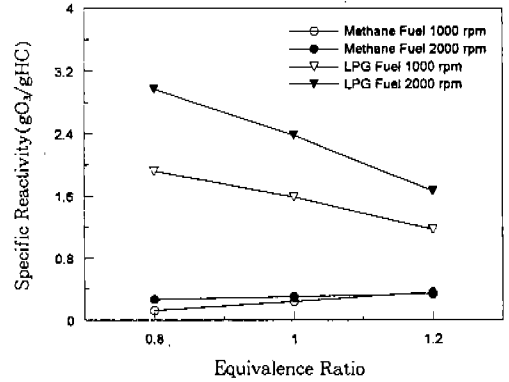
(a) Total Hydrocarbon Concentration



(c) Brake Specific Potential Ozone

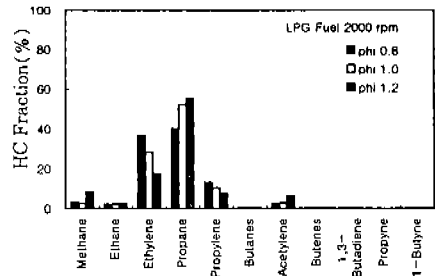
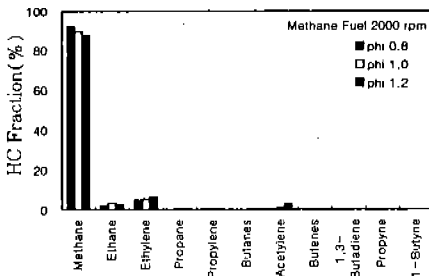
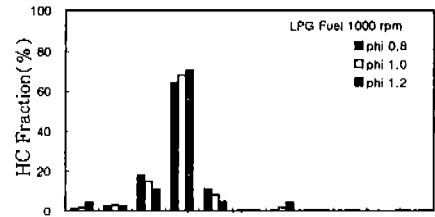
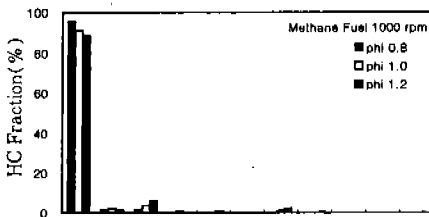


(b) Brake Specific Hydrocarbon Emission



(d) Specific Reactivity

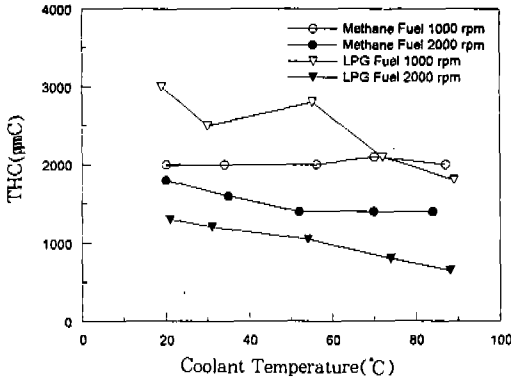
Fig.7 Effect of Equivalence Ratio



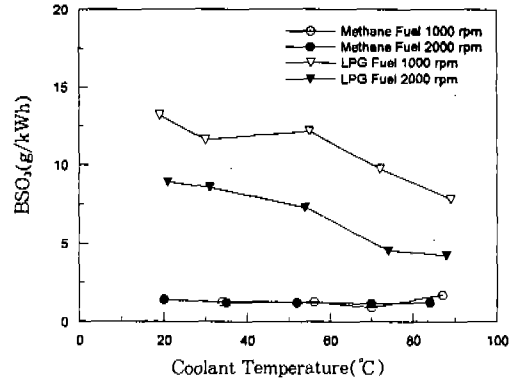
(a) Methane Fuel

(b) LPG Fuel

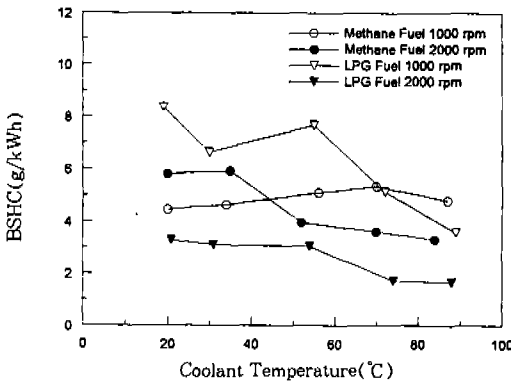
Fig.8 Hydrocarbon Fractions of Individual Species with Equivalence Ratios



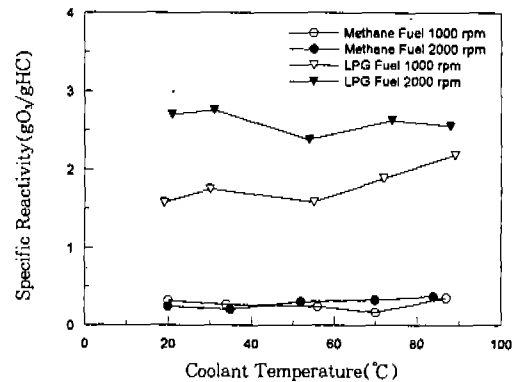
(a) Total Hydrocarbon Concentration



(c) Brake Specific Potential Ozone



(b) Brake Specific Hydrocarbon Emission



(d) Specific Reactivity

Fig.9 Effect of Coolant Temperature

수 있다. 이는 당량비의 증가에 따라 연료 성분의 증가 및 배기 유량의 감소에 의한 영향이 THC 농도의 증가보다 크기 때문이다. Fig.7(d)의 SR은 약간 증가하는데 비하여 LPG 연료에서는 감소하는 경향을 보인다. 이는 MIR이 작은 연료 성분 비율이 연료에 따라 다르게 나타나는 것에 기인한다.

#### 냉각수 온도의 영향

Fig.9는 각 연료/기관 속도의 경우에 대하여 냉각수 온도에 따른 THC, BSHC, BSO<sub>3</sub> 및 SR을 나타낸 것이다. 대체적으로 냉각수 온도가 높아지면 전체 HC 배출량은 감소하며 이는 소염거리의 감소와 이로 인한 크레비스 체적의 감소, 유효활용에의 용해도 감소, 배기온도의 상승으로 인한 배기 포트 내에서의 산화량 증가 등에 의한

것으로 생각된다. 온도에 따른 THC 배출량 감소의 정도는 연료/기관 속도 조합에 따라 다르게 나타나고 있으며, LPG 연료의 경우 메탄 연료보다 감소 정도가 큰 것을 볼 수 있다. 냉각수 온도의 상승이 크레비스 체적의 감소에 미치는 영향이 모든 연료에 대하여 비슷하다면, 이로부터 THC 농도의 감소가 크레비스 체적의 감소로 인한 영향보다 2차 산화량의 증가에 의한 영향이 큰 것을 간접적으로 알 수 있다.

Fig.10은 각 연료/기관 속도에 대하여 냉각수 온도의 변화가 성분별 HC 배출량에 미치는 영향을 나타내고 있다. 메탄 연료의 경우 각 HC 성분들은 냉각수 온도가 변화해도 큰 변화가 없으나, 반면에 LPG 연료의 경우 1,000rpm에서는 냉각수 온도가 상승함에 따라 프로판 성분이 감소하고 기타 성분이 증가하는 경향을 나타내며

이는 2차 산화의 촉진에 의한 영향과 비슷한 경향을 보인다. 성분별 오존 유발량은 LPG 연료의 경우 냉각수 온도의 상승에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 THC 농도의 감소에 의한 것이다. 메탄 연료의 경우의 BSO<sub>3</sub>과 SR은 Fig.9(c), (d)에 나타나 있다.

점화 시기의 영향

Fig.11은 각 연료/속도 조합에서 점화 시기를 변화시킨 경우 THC, BSHC, BSO<sub>3</sub> 배출량과 SR을 나타낸 것이다. 여기서 MBT는 메탄 연료의 1,000rpm과 LPG 연료의 경우는 BTDC 25°, 메탄 연료 2,000rpm에서는 BTDC 30°이다. 점화시기의 변화는 연소실 내 압력과 열 발생량 및 그 시점을 변화시켜 미연 HC의 생성량과 이들이 겪는 2차 산화 과정 모두를 변화시킨다. 그리하여 점화시기가 늦어지면 크레비스 체적 등의 미연 연료 성분을 증가시키려는 영향과 배기관 온도의 상승에 의한 2차 산화를 증가시키려는 영향을 모두 갖게 된다. Fig.14(a)에서 점화 시기를 늦추면 THC 농도가 전체적으로 감소하지만, 메탄 연료 2,000rpm에서 점화시기 30° BTDC 이후 약간 증가하는 것을 볼 수 있

다. 특히 LPG 연료에서 점화 시기의 지연에 따라 THC 농도의 감소가 뚜렷하나 메탄 연료의 경우는 감소가 완만함을 보이고 있다. 점화시기에 의한 THC의 감소는 배기가스 온도의 상승에 의한 2차산화의 활성화에 의한 것으로 생각할 수 있으며, Fig.4에서 나타난 바와 같이 2차 산화는 메탄 연료보다 LPG 연료의 경우에 배기 온도 증가에 영향을 많이 받는다. Fig.11(b),(c)에서 동일한 BMEP에서 점화 시기를 늦추게 되면 배기 유량이 증가하며 이에 의하여 BSHC와 BSO<sub>3</sub>이 상대적으로 증가하게 되므로 메탄 연료 1,000rpm에서 BSHC와 BSO<sub>3</sub>이 오히려 증가하는 경향을 보인다.

Fig.12는 점화시기에 따른 각 HC의 성분 비율의 변화를 나타낸다. 점화 시기의 지연에 따라서 배기 온도가 상승하므로 연료 성분이 감소하고 2차 산화에 의한 성분이 증가할 것으로 예상할 수 있다. 메탄 연료의 경우 그 감소는 작으나, 에틸렌과 아세틸렌의 성분이 약간 증가하는 것을 확인할 수 있으며 LPG 연료의 경우 1,000 rpm에서는 그 경향이 뚜렷하나 2,000rpm에서는 뚜렷하지 않다.

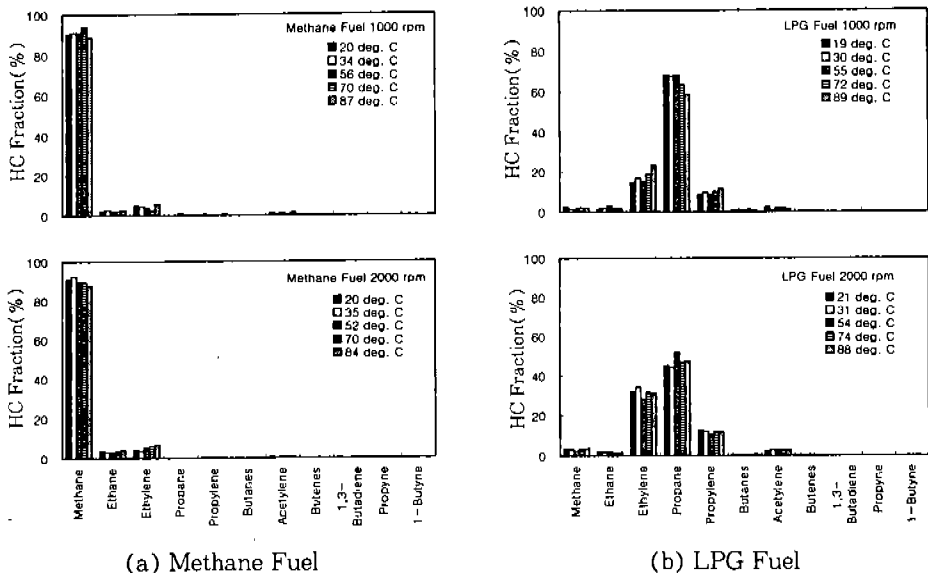
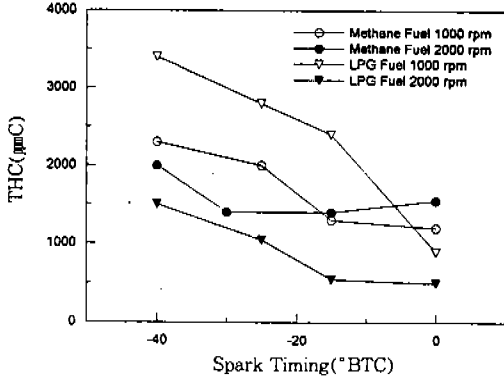
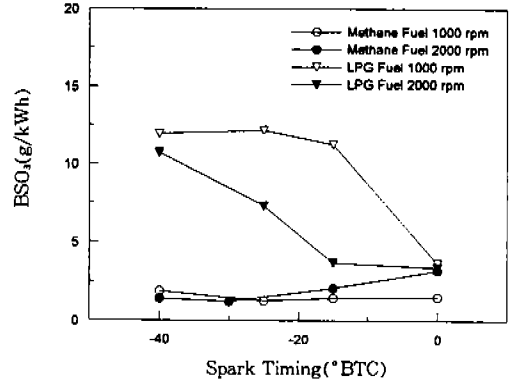


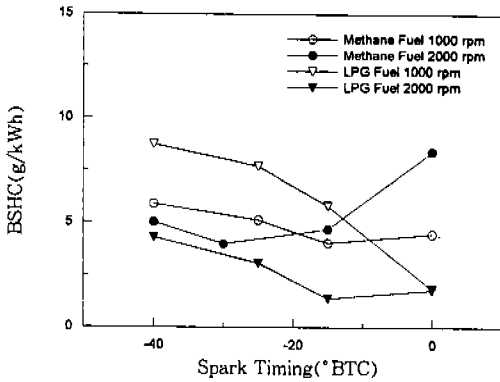
Fig.10 Hydrocarbon Fractions of Individual Species with Coolant Temperatures



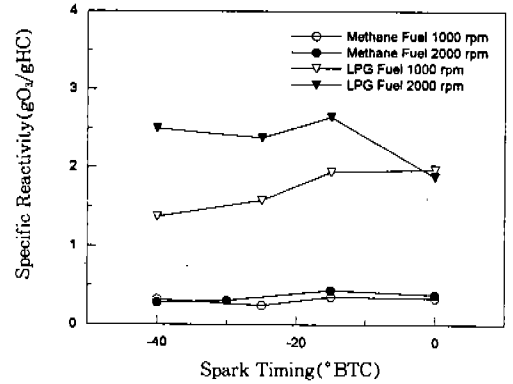
(a) Total Hydrocarbon Concentration



(c) Brake Specific Potential Ozone

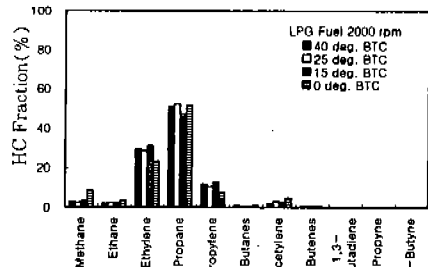
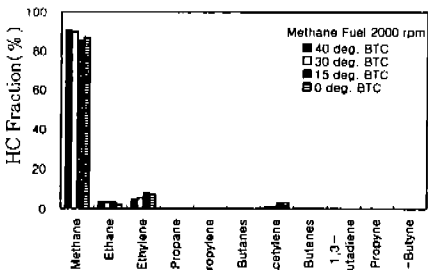
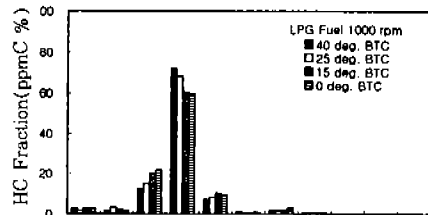
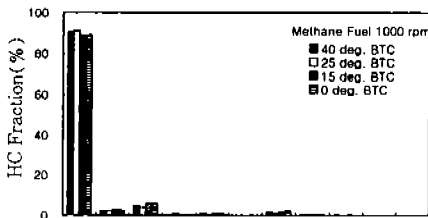


(b) Brake Specific Hydrocarbon Emission



(d) Specific Reactivity

Fig.11 Effect of Spark Timing



(a) Methane Fuel

(b) LPG Fuel

Fig.12 Hydrocarbon Fractions of Individual Species with Spark Timings

#### 4. 결 론

메탄 및 LPG 연료를 사용하는 전기 점화 기관에 대하여 HC 배출물을 성분별로 분석하였고 이로부터 배출 농도, 오존 유발량 등을 계산하였다. 연료 및 기관 속도, 부하, 당량비, 냉각수 온도, 점화 시기 등의 운전 조건의 영향에 대하여 실험하였으며, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메탄 연료의 경우 HC 배출물의 대부분은 메탄이며 기타 성분으로 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등이 있고, LPG 연료의 경우에는 프로판, 에틸렌, 프로필렌이 대부분을 차지하며 기타 성분으로 메탄, 에탄, 아세틸렌 등이 있다. 각 연료의 HC 배출물 중 가장 많은 성분은 연료성분이다.
- 2) 기관 속도가 높거나 냉각수 온도가 높은 경우, 점화시기를 지연시킨 경우 및 배기가스의 온도가 높은 경우 배출물 중 연료 성분의 비율이 감소하고 에틸렌 및 프로필렌 등이 기타 올레핀 성분이 증가하며, 그 경향은 메탄 연료의 경우보다 LPG 연료의 경우 더 뚜렷하다.
- 3) 당량비가 커지면, 메탄 연료의 경우 배출물 중 연료 성분이 감소하지만 LPG 연료의 경우에는 반대의 경향을 보인다.
- 4) 부하가 배출물 성분 비율의 변화에 미치는 영향은 상대적으로 작다.
- 5) 오존 유발량은 주로 에틸렌과 프로필렌 등 알켄족 성분에 의한 것으로 메탄 연료의 경우 LPG 연료의 경우보다 작은 값을 가진다.

#### 참 고 문 헌

1. Dennis Schuetzle et al., "Analytical Chemistry and Auto Emissions", Analytical Chemistry, Vol. 63, 23, December 1, 1991.
2. Vaughn R. Burns et al, "Description of Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Paper No. 912320, 1991.

3. State of California Air Resources Board, California Non-Methane Organic Gas Test Procedure, 1993.
4. Society of Automotive Engineers, "Methane Measurement Using Gas Chromatography", Surface Vehicle Information Report J1151, 1991.
5. John B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, pp. 596~619, 1988.
6. J. I. Ramos, *Internal Combustion Engine Modeling*, Hemisphere Publishing Corporation, pp. 290~304, 1989.
7. Paul Degobert, *Automobiles and Pollution*, Society of Automotive Engineers Inc, pp. 69~75, 1995.
8. Trescott E. Jensen et al., "Advanced Emission Speciation Methodologies for the Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program- I. Hydrocarbons and Ethers", SAE Paper No. 920320, 1992.
9. Stephen J. Swarin et al., "Advanced Emission Speciation Methodologies for the Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program-II. Aldehydes, Ketones, and Alcohols", SAE Paper No. 920321, 1992.
10. Walter O. Siegl et al., "Improved Emissions Speciation Methodology for Phase II of the Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program-Hydrocarbon and Oxygenates", SAE Paper No. 930142, 1993.
11. Albert M. Hochhauser et al., "Speciation and Calculated Reactivity of Automotive Exhaust Emissions and Their Relation to Fuel Properties-Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program", SAE Paper No. 920325, 1992.
12. William R. Leppard et al., "Effects of Gasoline Composition on Vehicle Engine-Out and Tailpipe Hydrocarbon Emissions-The Auto/Oil air Quality Improvement Research Pro-

- gram”, SAE Paper No. 920329, 1992.
13. William J. Koehl et al., “Effects of Gasoline Sulfur Level on Exhaust Mass and Speciated Emissions: The Question of Linearity-Auto/Oil Air Quality Improvement Program”, SAE Paper No. 932727, 1993.
  14. Mathew S. Newkirk et al., “Reactivity and Exhaust Emissions from an EHC-Equipped LPG Conversion Vehicle Operating on Butane/Propane Fuel Blends”, SAE Paper No. 961991, 1996.
  15. Kevin A. Whitney and Brent K. Bailey, “Determination of Combustion Products from Alternative Fuels-Part I: LPG and CNG Products”, SAE Paper 941903, 1994.
  16. E. W. Kaiser et al., “Fuel Structure and the Nature of Engine-Out Emissions”, SAE Paper No. 941960, 1996.
  17. E. W. Kaiser et al., “Effect of Fuel Structure on Emissions from a Spark-Ignited Engine”, Environ. Sci. Technol., Vol. 25, No. 12, pp. 2005~2012, 1991.
  18. Society of Automotive Engineers, “Constant Volume Sampler System for Exhaust Emissions Measurement”, Surface Vehicle Information Report J1094, 1992.
  19. Society of Automotive Engineers, “Instrumentation and Techniques for Exhaust Gas Emissions Measurement”, SAE Recommended Practice J254 AUG84, 1984.