

〈논문〉 SAE NO. 2000-03-0022

디젤엔진에서 DMC를 사용한 경우의 배기가스의 농도분석에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the Analysis of Exhaust Gas Concentration by Using DMC in Diesel Engine

최 승 훈* 오 영 택**
Seunghun Choi, Youngtaig Oh

ABSTRACT

Recently, Our planet is faced with very serious 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 of diesel engine that influenced the environment strong. But most researchers have mainly studied and suggested the solution of reduction on the total exhaust emissions of diesel engine.

In this study, 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 $C_1 \sim C_6$ using the gas chromatography. This study carried out by comparing the chromatograms with diesel fuel and mixed fuel which are blended the diesel and DMC(dimethyl carbonate) that includes the oxygen of about 53%.

The results of this study show that the hydrocarbon $C_1 \sim C_6$ among the exhaust emissions of the mixed fuel are exhausted lower than those of the diesel fuel at the all load.

주요기술용어 : Gas Chromatography(가스 크로마토그래피), Oxygenated Fuel(함산소연료), Exhaust Emissions(배기배출물), DMC(dimethyl carbonate)

1. 서 론

21세기를 향하는 현재의 시점에서 연소라는

화학적인 반응을 이용하여 열에너지를 기계적 에너지로 변환하여 동력을 얻는 대표적인 기구로서 다양한 내연기관은 발전을 거듭하여 왔다.

그 중에서도 디젤기관은 열효율이 높고, 여러 종류의 연료를 사용할 수 있으며, 고풍력을 낼수 있어 그 수요가 증가되는 추세에 있으나, 디젤기관에서 배출되는 유해 배기가스에 의한 대기오염이 지구촌적인 문제로 야기되고 있다.

* 회원, 전북대학교 대학원

** 회원, 전북대학교 기계공학부,
자동차 신기술 연구소

구체적으로는 산성비, 광화학 스모그 등이 주 원인인 황화합물과 질소산화물이 인구가 밀집된 도심권의 환경을 악화시킬 뿐만 아니라 인체의 호흡기계통에 매우 유해한 것으로 알려져 있는 미립자 등의 각종 유해물질과 지구온난화의 원인인 CO₂ 등이 자동차 기관의 배기가스와 관련된 것으로 밝혀짐에 따라 이들을 저감시키기 위한 연구가 전 세계적으로 확산되고 있다.

디젤기관의 배기대책으로는 고압분사에 의한 연소개선과 배출물 저감^{1,2)}, 고압분사와 분사시기 및 연료공급량의 제어³⁾, 촉매에 의한 NO_x의 저감⁴⁾, 연소실 형상변화로 스윙과 텀블에 의한 NO_x와 매연의 동시저감^{5,6)} 등이 있다. 또 다른 방법의 하나로는 연료자체의 성상을 변화시키는 방법을 들 수가 있는데 이는 연료자체에 산소를 다량 함유하고 있는 합산소연료를 기존의 경유와 혼합하여 NO_x와 매연등의 배출가스의 저감을 시도하고자 한 것이다.

이 합산소연료를 이용한 각종 실험들을 살펴보면, Frank J. Liotta, Jr. 등⁷⁾은 글리콜 에테르, 방향족 알콜, 지방족 알콜, 폴리에테르 폴리올 등을 이용한 연구에서 글리콜 에테르가 매연 에미션과 알데히드, 케톤, 포름알데히드 등을 저감시키는데 매우 유용함을 밝혔고, 또한, Oh 등⁸⁾은 합산소연료와 EGR을 병용하여 매연과 NO_x를 동시에 저감시키는 연구에서 합산소연료의 매연 생성 저감의 유용성을 입증하였다. 그러나, 대부분의 연구들을 살펴보면 통상적인 배기가스 분석기에 의한 THC(total hydrocarbon)나 PM (particulate matter)의 배출량 측정은 각 구성성분에 대한 정확한 정량적인 정보를 주지 못하기 때문에 성분 조성을 면밀하게 파악할수가 없었다.

특히, 디젤기관에서 배출되는 미립자는 연료성상, 특히 방향족 탄화수소 함유율과 증류성 영향을 받고 있지만 그 생성 원인이 명확하지는 않다. 현재의 미립자는 연료가 우선 저비등점 탄화수소로 분해되고 이들이 축·중합, 탈수소반응에 따라 다환방향족 탄화수소를 지나서 미립자에 이르는 것이 주요 경로인 것으로 되어 있다.⁹⁾ 연료성

상이 미립자의 배출량에 영향을 미치는 것은 그의 분해, 축, 중합과정에 차이가 발생할 수 있다고 생각 할 수 있다. 그 연구는 각각의 혼합연료에 있어서 열분해와 SOF생성의 실험보고 등이 있지만 단체 연료를 이용한 탄화수소, 또는 분자구조 등의 성상이 미립자의 생성에 미치는 영향에 대해서는 충분하게 밝혀진 것이 없다.

탄화수소는 저급 탄화수소로 열 분해되어, 일산화탄소 및 수소를 경유하여 탄산가스 및 수증기로 될 때까지 산화하며, 저급 탄화수소의 일부는 중합하여 원래의 탄화수소보다 고급인 탄화수소도 생성된다. 본 논문에서는 알려진바 와 같이 탄화수소가 4이하인 경우를 저비등점 탄화수소로, 5이상인 경우를 고비등점으로 정의하였다.⁹⁾

본 연구에서는 가스 크로마토그래피(gas chromatography)를 이용하여 배기가스 성분 중에 들어있는 수소, 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 메탄 등과 C₁~C₆까지의 탄화수소의 정량적인 분석을 통하여 저비등점 탄화수소와 고비등점 탄화수소가 매연생성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 기관은 현재 널리 사용되고 있는 4기통, 4행정, 간접분사식 디젤기관으로 기관 사양은 Table 1에 표시한 바와 같고, 배기가스 성분측정을 위한 가스 크로마토그래피의 사양은 Table 2와 Table 3에 표시하였으며, 실험에 사용된 연료의 특성은 Table 4에 나타내었다.

Table 1 Specification of test engine

Item	Specification
Engine Model	HD D4BA
Bore × Stroke	91.1 × 95 (mm)
Displacement	2476 (cm ³)
Compression Ratio	21
Combustion Chamber	Pre-Combustion Chamber
Injection Timing	ATDC 4°
Coolant Temperature	80 ± 2°C

실험은 경유와 합산소연료의 혼합비를 변화시켜 가면서 기관의 각 회전속도에서 무부하, 25% 부하, 75% 부하, 90% 부하 및 전부하의 경우 가스 크로마토그래피를 통하여 나타난 크로마토그램의 피크 면적을 비교하여 탄화수소의 영향을 고려하였다.

Table 2 Condition of GC for C₁ ~ C₆

GC	Hewlett Packard 6890GC
Column	HP-PLOT/Al ₂ O ₃ 30m×0.53mm×15.0 μ m film thickness
Carrier	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

Table 3 Condition of GC for Various Gases

GC	Hewlett Packard 6890GC
Column	6FT HAYESEP 80/100 Mesh 6FT PORAPAK 80/100 Mesh 6FT MOLECULAR SIEVE 45/60
Carrier	He, 3ml/min constant flow
Oven	80°C for 7.5min, Programmed at 50°C/min to 180°C
Injector	Split (5:1), Inlet 190°C
Detector	TCD, 190°C

본 실험에서 사용한 가스 크로마토그래피는 정확한 정량적인 측정을 위하여, 50cc의 주사기로 배기관으로부터 직접 배기가스를 채취하여, 수분의 응축을 피하기 위하여 배기가스를 채취한 직후 밸브에 연결된 관을 통하여 강제 흡입시키면 적정량만 컬럼안으로 들어가고, 나머지는 밖으로 벤트(vent) 라인을 통하여 배출되는 가스채취밸브를 이용하여 시료가스를 주입하였다. 가스 크로마토그래피에 사용된 컴퓨터는 486DX를 사용하여 가스 크로마토그래피로부터 얻어진 신호를 기록계에 그리고, 연산장치를 통하여 적분하고, 표준화 등의 과정을 거쳐 자료화 시켰다. 적분하는 과정은 유기물질인 탄화수소가 연소되어 이온화된 간극사이클 흐르는 전류의 양을 검출하는 방식이다. 검출기에서 얻어진 신호는 디지털 신

호로 전환되어 적분기로 옮겨지고, 적분기에서는 이 신호를 두 채널로 분리하여, 한 채널에서는 일정한 시간 간격으로 나눈다. 다른 채널에서는 검출기에서 오는 신호의 시간에 대한 변화 폭으로부터 피크 여부를 확인하고, 피크 밑의 면적을 일차적으로 적분한다. 탄화수소는 유기물질이므로 화염이온화검출기를 통과하며 연소되고, 연소되어 이온화된 양이 크로마토그램상의 피크 면적을 이루게 되며, 프로그램상에서 그 면적의 적분이 자동적으로 이루어지게 된다. 시료분석이 끝난 후, 자료 처리기는 최종 기준선을 결정하여, 이를 기준으로 일차적인 적분결과를 수정하고, 크로마토그램에 나타난 피크의 상태(shoulder, tail 등)를 검토하고, 너무 작은 피크는 삭제한 후 최종결과를 작성하여 화면에 나타내며, Fig. 1에 실험장치의 개략도를 나타내었다.

본 실험에서 사용한 첨가제로서 합산소연료의 하나로 사용된 DMC는 세탄가를 직접 측정하지는 않았지만, 단기통 엔진의 실험에서 구한 열발생율 선도⁸⁾로 판단해 볼 때 합산소연료 15%를 혼합한 경우에도 착화지연기간이 거의 변화가 없는 것으로 보아 합산소연료의 혼합량이 혼합연료의 착화성에는 영향이 거의 없을 것으로 생각되었다.

Table 4 Properties of Test Fuels

	Diesel fuel	Oxygenated Fuel
Molecular formula	C ₁₆ H ₃₄	C ₃ H ₆ O ₃
C: H: O by mass	5.7 : 1 : 0	6 : 1 : 8
Stoichiometric air fuel ratio	1 : 14.9	1 : 3.51
Molecular Weight	226	90
Density(kg/m ³)	0.8054	1.0706
Heating value[MJ/kg]	43.12	15.780
Flashing point(°C)	48	17
Oxygen content(%)	0	53
Cetane Number	51	-

한편, 실험 조건이 변경될 때마다 각 연료 공히 냉각수, 윤활유, 연료 등의 온도를 일정하게 유지하였으며, 연료 공급계통, 연료 필터 및 연료

탱크 속의 모든 연료를 완전히 교체하고, 전 실험이 다음 실험에 영향을 미치지 않도록 충분한 시간동안 기관을 운전한 후 실험을 실시하였다.

그리고, 가스 크로마토그래피를 이용하면서 각 피크의 머무름 시간(retention time)을 최소화시키며 실험을 실시하였다

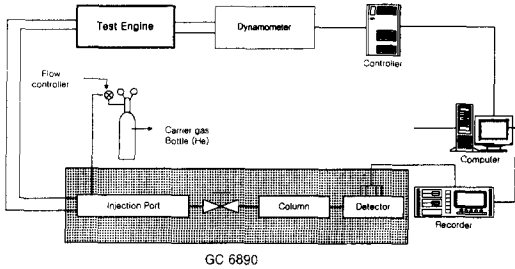


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 전부하 (load 100%)시 기관속도가 변화할 때 합산소연료의 첨가량에 따른 제동토크와 기관 출력 특성의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 경유만의 것보다 합산소연료를 첨가한 경우가 전 회전범위에 걸쳐 제동토크와 기관출력이 낮게 나타나는 것을 알 수 있고, 그 함량이 증가할수록 제동 토크 및 기관 출력 공히 낮아짐을 알 수 있으나, 그 차이는 매우 적게 나타났다.

Table. 4에서 알 수 있듯이 합산소연료의 발열량이 경유의 것에 비해 약 36.6%에 정도 이어서 그 첨가량이 작기 때문에 제동 토크와 출력 특성에 미치는 영향이 작은 것으로 생각된다. 실제로 합산소연료를 혼합하였을 때 발열량이 감소하지만 무게 단위(BSFC[g/PS. h])로 되어 있는 연료 소비율을 열량 단위(BSEC[MJ/PS. h])로 환산해보면 그 차이가 거의 없다.

Fig. 3은 본 실험을 시작하기 전에 수소, 일산화탄소, 산소, 질소, 이산화탄소, 메탄의 정량적인 표준을 설정한 것이고, Fig. 4는 탄소수에 따른 정량적인 분석을 위하여 표준을 설정한 것으로 각 성분 공히 확실히 구분되었으며 피크값도 확

실하며 정량적인 분석이 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 1000rpm, 1500rpm, 2000rpm 및 2500rpm의 각 기관회전속도에서 경유와 합산소연료의 배기가스분석 결과로서 크로마토그램상 나타난 각각의 피크면적을 보여 주고 있다.

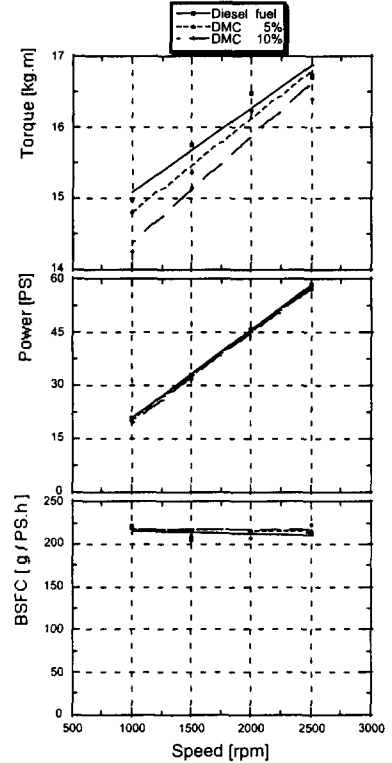


Fig. 2 Performance of torque and power varying engine speed at full load

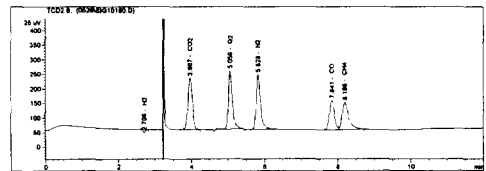


Fig. 3 Chromatogram for TCD

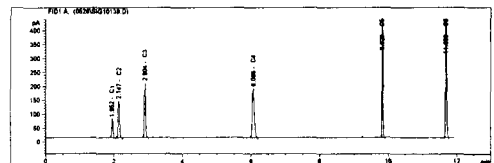


Fig. 4 Chromatogram for FID

가스 크로마토그래피를 이용하여 각각의 경우를 실험한 결과 배출되는 탄화수소의 양이 모든 회전범위에 걸쳐 경유의 경우가 합산소연료 10%를 첨가한 경우보다 높게 나타나고 있으며, 고부하와 고회전수로 갈수록 그 차이가 현저해지는 것을 보여주고 있다.

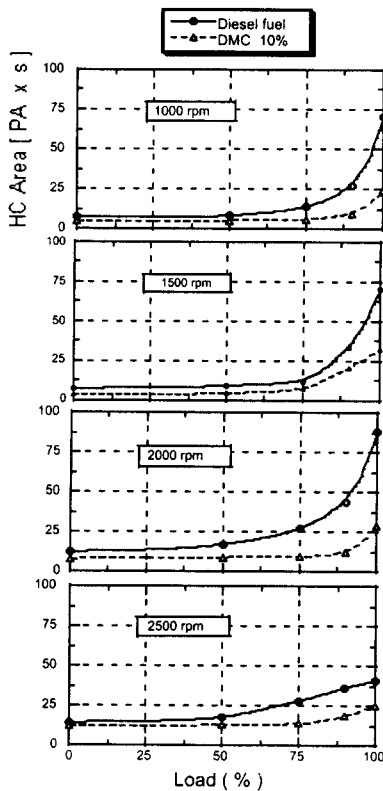


Fig. 5 Total area of hydrocarbon using gas chromatography analysis under varying engine speed

그 이유는 고부하·고회전수로 갈수록 연료자체속의 합산소성분 때문에 연료의 공기이용률이 경유의 경우와 큰 차이를 보여 매연생성에 큰 영향을 미치는 탄화수소의 전체적인 양이 크게 저감되었기 때문으로 생각된다.

2500 rpm의 경우에서 2000 rpm의 경우보다 고부하에서 경유의 탄화수소 면적이 줄어드는 이유는 연소실내의 온도가 증가해감에 따라 상대적

으로 고비등점 탄화수소가 저비등점 탄화수소로 분해되는 현상이 발생하기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 경유와 합산소연료 10%를 첨가한 경우 기관부하를 각각 50, 75, 90 및 100%의 부하를 주었을 때 회전속도 변화에 따른 탄화수소의 배출특성을 나타내고 있다.

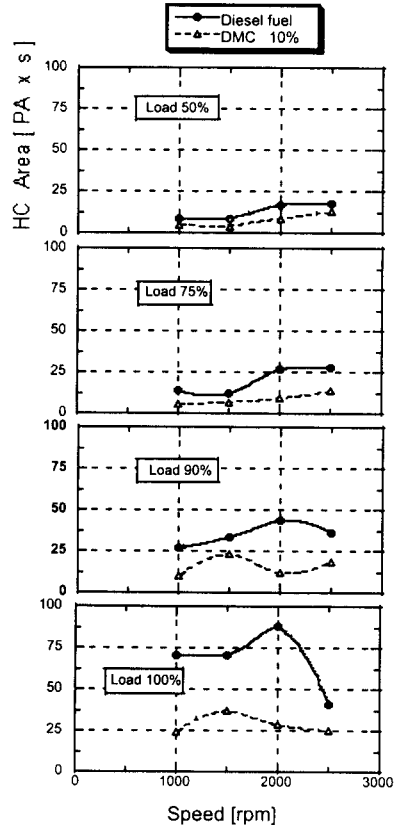


Fig. 6 Total area of hydrocarbon using gas chromatography analysis under varying load

모든 회전 범위에 걸쳐서 경유의 경우보다 합산소연료의 경우에 탄화수소의 면적비가 현저하게 작게 나타나고 있으며, 특히 고부하일수록 그 차이가 확실히 나타남을 알수있다.

무부하나 저부하인 경우에는 경유를 연료로 사용한 경우에도 디젤기관의 공기이용률이 충분하기 때문에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였으며, 그림에서와 같이 경유의 경우는 부하변화에

따른 HC배출특성이 현저하게 나타나고 있지만, 합산소연료의 경우에는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

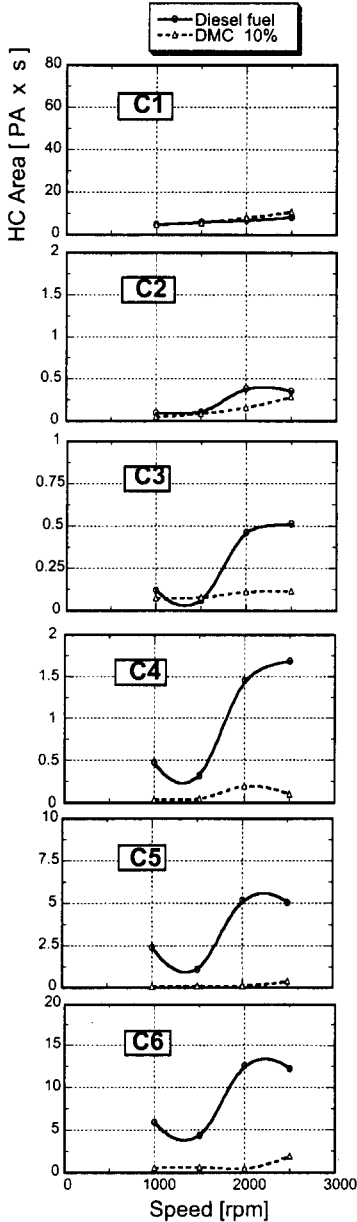


Fig. 7 Area of each hydrocarbon using gas chromatography analysis under varying engine speed at load 75%

저부하에서 뿐만 아니라 고부하에서도 전체적

인 탄화수소의 피크 면적이 합산소연료를 사용한 경우가 훨씬 저감하는 이유는 합산소연료에 포함된 다량의 산소가 디젤기관의 공기이용률을 높게 하여 매연의 산화를 촉진시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 7과 8은 비교적 고부하인 75%와 90%의 기관부하에서 기관회전속도를 변화시켰을 때 각각의 탄소수에 따른 탄화수소의 배출량을 나타내고 있다.

그림에서 C₁~C₃까지의 저비등점 탄화수소는 합산소연료와 경유의 경우가 큰 차이를 나타내지 않았지만, C₄~C₆까지의 고비등점 탄화수소는 합산소연료의 경우가 상당량 저감되고 있음을 보여주고 있다. 즉, 저비등점 탄화수소의 양에서는 합산소연료와 경유의 경우가 큰 차이를 보이지 않았지만, 고비등점 탄화수소의 경우에는 현격한 차이를 보이고 있고, 특히 고부하 및 고회전 영역으로 갈수록 큰 차이를 보이고 있어 합산소연료의 경우가 현저한 매연저감이 이루어진 것으로 생각한다.

합산소연료의 경우가 전체적인 탄화수소의 양이 경유의 경우보다 훨씬 적게 나타남에도 불구하고, 크로마토그램상에 나타난 각 탄소수의 피크면적 분석결과 저비등점 탄화수소의 양이 두 가지 연료의 경우에 있어 거의 비슷한 이유는 연소실내의 온도가 증가함에 따라서 상대적으로 고탄소수의 탄화수소가 저탄소수의 탄화수소로 분해되는 현상이 발생하여, 저비등점 탄화수소인 C₁과 C₂의 배출량은 경유와 비슷한 정도까지 증가하고, 고비등점 탄화수소로 갈수록 탄화수소의 양이 크게 저감하는 것으로 생각한다.

이를 좀더 고찰해보면 디젤기관에서 배출되는 탄소상 미립자 즉, 매연은 Kittleson¹⁰⁾ 등의 연구에 의하면 연소가 시작되는 즉시 매연이 발생하는 것이 아니고 확산 연소 개시 때부터 매연이 생성되기 시작하며, 실린더내의 매연의 생성속도는 운전 조건에는 별 영향이 없고, 피크 농도에도 크게 영향을 미치지 않는다고 보고하고 있다. 저부하시에 생성된 매연은 85%이상이 산화 소멸되

지만, 고부하시에는 20~40% 밖에 산화, 소멸되지 않으며, 고부하시에는 매연의 생성이 늦게 일어나고 산소 농도가 낮기 때문에 충분한 산화속도에 도달하지 못하여 매연의 배출량이 많은 것으로 생각된다.

따라서, 연료 조성에 변화를 주어 연료 내에 산소를 공급함으로써, 저부하시에는 그리 큰 효과를 나타내지 못하지만, 함산소연료가 고부하로 갈수록 연소실내로 산소를 다량 공급해 줌으로서 매연의 배출량을 크게 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

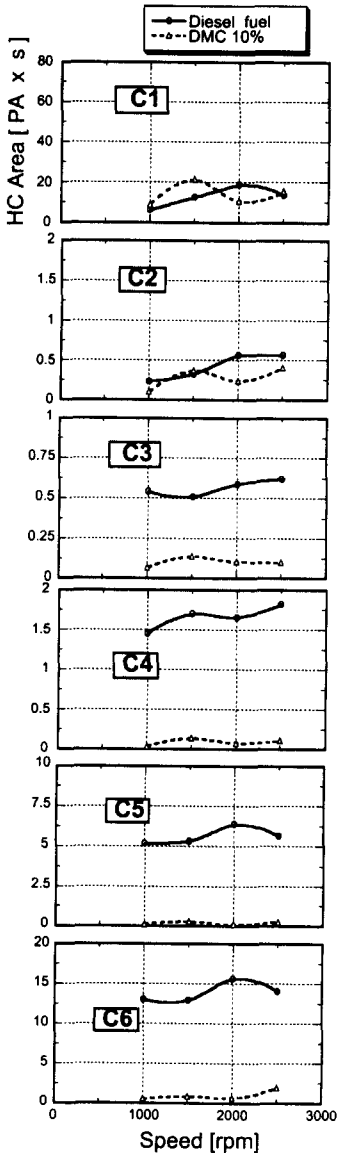


Fig. 8 Area of each hydrocarbon using gas chromatography analysis under varying engine speed at load 90%

4. 결 론

디젤기관의 상용연료로 사용되고 있는 경유의 대체연료로서 함산소연료를 이용하여, 디젤기관에 대한 함산소연료의 유용성을 입증하고자 현재 사용하고 있는 4기통 디젤기관에 적용하여 기관 실험을 하여, 각종 부하와 회전속도에서 포집한 배기배출물을 가스 크로마토그래피를 이용하여 탄화수소의 양에 중점을 두어 분석한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

1) 가스 크로마토그래피를 이용하여 다양한 종류의 배기가스 농도를 정성적 개념이 아닌 정량적으로 각각의 구성성분의 분석 조건을 설정할 수 있었으며, 각종 연료의 연소시 배출된 가스의 탄소수에 따라 정량적인 성분 분석이 가능하게 되었다.

2) 경유의 경우보다 함산소연료의 경우가, 저회전 영역보다 고회전 영역의 경우, 또는 저부하 영역보다 고부하 영역일수록 저비등점과 고비등점 탄화수소의 전 범위에 걸쳐서 피크 면적이 현저히 낮아지는 것을 볼 수 있었으며, 특히 고비등점 탄화수소의 피크 면적이 현저히 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 분석결과, 디젤기관에서 매연 생성에 큰 영향을 미치는 탄화수소의 양이 확실하게 저감된 함산소연료를 사용한 경우가 경유의 경우보다 현저한 매연저감이 이루어진 것을 알 수 있다.

3) 함산소연료가 함유하고 있는 50%이상의 산소는 디젤기관의 연소를 촉진시켜 매연이 현저히 감소하였으며, 이는 저비등점 탄화수소(C1~C3)의 저감보다는 고비등점 탄화수소(C4~C6)의 양이 저감된 것에 기인한 것으로 생각된다. 따라서

전체적으로 매연의 현저한 저감효과로 보아 합산 소연료인 DMC의 대체연료로서의 가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

- 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 Tadashi 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) 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.
- 8) 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.
- 9) 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狀の影響”, 日本技術學會論文集, 55卷 509号, 1989.
- 10) D. V. Kittleson et. al. "In-cylinder Measurement of Soot Production in a Direct- Injection Diesel Engine", SAE Paper 880344, 1988.