

휘발유의 MTBE 함량 변화에 따른 입자개수 및 배출가스 특성

임태윤*, ** · 송호영* · 박천규* · 황인하* · 하종한* · 나병기**†

*한국석유관리원, **충북대학교 화학공학과

(2015년 8월 26일 접수, 2015년 12월 10일 수정, 2015년 12월 15일 채택)

Characteristics of Particle Number and Exhaust emission by Alteration of MTBE Contents in Gasoline

Taeyoon Lim*,**, Hoyoung Song*, Cheonkyu Park*, Inha Hwang*, Jonghan Ha*, Byungki Na**†

*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,

**Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,

(Received 26 August 2015, Revised 10 December 2015, Accepted 15 December 2015)

요 약

국내에 유통되는 자동차용휘발유의 산소함량은 2.3 wt % 이하로 규제하고 있는 반면, 유럽 및 세계연료현장(WWFC)에서는 2.7 wt % 이하로 규제하고 있다. 산소함량을 결정짓는 함산소물질은 내연기관 내에서 연료의 연소를 보조하여 옥탄가를 상승시키고, 불완전연소로 야기되는 CO, HC와 같은 배출가스 저감에 효과가 있는 것으로 보고되고 있다. 2000년대 이전 미국, 유럽 등에서 자동차용휘발유의 산소함량 변화에 따른 차량적용 평가 연구가 추진된 바 있으나, 발전하고 있는 연료품질, 자동차기술현황을 반영한 국내실정의 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 자동차용휘발유의 산소함량을 변화시킨 3종의 연료를 GDI, MPI 연료 분사 방식의 차량에 적용하여 비교 평가 하였다. 결과적으로 산소함량 변화에 따른 연비, 배출가스의 변화는 유사하였지만, GDI 엔진에서 산소함량이 증가할수록 PN은 감소하는 경향을 나타내었다.

주요어 : 휘발유, 함산소화합물, MTBE, GDI, 입자상물질, 입자개수

Abstract - While the oxygen content of gasoline for automobiles in Korea is regulated to less than 2.3 weight %, European and World-Wide Fuel Charter (WWFC) regulate it to less than 2.7 weight %. The oxygen content of oxygen-containing materials increases the octane number of the fuel due to the secondary combustion in the internal combustion engine. It has been reported to be effective in reducing emissions, such as CO, HC, which is caused by incomplete combustion. Before 2000s in the United States and Europe, there has been many researches about vehicle application of the changes in oxygen content of gasoline. However, there are not many domestic researches which reflect the improvement of the fuel quality and automotive technology.

In this study, fuels of three different oxygen contents were applied to GDI and MPI engines. As a result, the changes of fuel consumption and emission gas were very similar depends of the oxygen content changes. The PN in GDI engine was decreased as the oxygen content was increased.

Key words : Gasoline, Oxygenates, MTBE, GDI, PM, PN

†To whom corresponding should be addressed.
Department of Chemical Engineering, Chungbuk National
University
Tel : 82-43-261-2373 E-mail : nabk@chungbuk.ac.kr

1. 서론

자동차용휘발유 첨가제 중 안티노크제(Antiknock Agent)는 휘발유의 옥탄가를 향상시켜 줌으로써 노킹 현상을 방지해주는 역할을 하며, 주로 사에틸납(TEL, tetraethyl lead)이나 사메틸납(TML, tetramethyl lead)이 사용되었으나 납 성분의 인체 유해성 및 배기가스 정화용 촉매의 피독현상이 문제되어 1980년대 후반부터 사용을 금하고 있다. 현재 국내 정유사에서 생산되는 자동차용휘발유에는 옥탄가 향상제 또는 안티노크제로 합산소화합물인 MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)가 주로 사용되고 있고, 대기환경보전법과 석유 및 석유대체연료 사업법에서 합산소물질의 산소함량을 2.3 wt % 이하로 규제하고 있다.^(1,2) 이러한 합산소물질은 내연기관 내에서 연료의 연소를 보조하여 불완전 연소에 의한 자동차 배출가스를 저감시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.⁽³⁾





본 연구에서는 자동차용휘발유의 MTBE에 의한 산소함량을 1.0 wt %, 2.3 wt %, 2.7 wt %로 변화시켜 GDI(Gasoline Direct Injection, 가솔린 직분사식) 엔진 방식 및 MPI(Multi Point Injection, 다중분사방식) 엔진 방식의 국내 제작차량에 적용하여, 연비, 배출가스, PM(Particle Matter, 입자상물질), PN(Particle Number, 입자개수)을 비교 평가 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 합산소화합물

자동차용휘발유에 첨가 허용된 합산소화합물의 종류 및 대표 물성치를 Table 1에 나타내었다. 합산소화합물의 함량을 증가시키면, 자동차용휘발유의 옥탄가

Table 1. Properties of Oxygenates

Oxygenate	MTBE	TAME	ETBE	Bio-Ethanol
Structure				
Formula	C ₅ H ₁₂ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₆ H ₁₄ O	C ₂ H ₆ O
Molar mass (g/mol)	88.15	102.17	102.17	46.07
Density (g/cm ³)	0.74	0.76	0.76	0.79
RON	119	115	114	125

는 상승하고, 산소함량 증가분에 따른 탄소함량 감소로 인해 발열량은 감소할 것으로 예측할 수 있다.

2.2 GDI, MPI

자동차 엔진의 연료 분사방식에 따라 직접분사방식(Direct Injection)과 간접분사방식(Indirect Injection)으로 구분한다. 이 중 직접분사방식으로는 GDI엔진이 대표적이며, 간접분사방식으로는 MPI엔진이 대표적이다. GDI 엔진은 실린더 내에 인젝터가 장착되어 있어 실린더 내부에서 연료를 분사하고, 점화플러그에 의해 연소시킨다. 실린더 내부에 인젝터가 있어서 흡기밸브의 닫힘 시기에 영향을 받지 않고 원하는 시기에 연료를 분사할 수 있어 연료효율이 향상되는 장점을 지니고 있다.^(4,5)

2000년대부터 국내에서도 자동차 연비 향상 및 이산화탄소 저감 등을 목적으로한 GDI엔진의 보급이 급속히 확대 되고 있다.⁽⁶⁾ 하지만 실린더 내부에 연료를 직접 분사하는 GDI엔진은 촉매 가열구간에서 불균일한 기상, 저온 상태의 벽류, 엔진 냉각수온 증가 시 저온 벽류 등의 원인으로 PM이 배출되어 기존의 MPI 엔진에서 보다 PN이 증가할 수 있다는 문제가 제기되고 있다.⁽⁷⁾

이러한 이유로 EURO6 에서는 2014년부터 GDI엔진에 한하여 PM은 4.5 mg/km 이하, PN은 6 × 10¹¹ #/km 이하로 규제하고 있다.

3. 재료 및 시험조건

3.1 시험연료

시험연료는 합산소화합물로 MTBE를 사용하여 산소함량을 변화시킨 3종으로 구성하였다. MTBE의 함량이 증가 할수록 옥탄가가 증가 하는 점을 고려하여 MTBE의 자동차용휘발유 배합기재 함량을 조정하였다. 최종적으로 3종의 시험연료는 산소함량을 1.0, 2.3, 2.7 wt %로 변화시키고, 옥탄가를 92로 고정하였다. 제조한 연료 3종의 물성분석은 한국산업규격 KS M 2612:2012 ‘자동차용 휘발유’ 방법에 의거하여 분석하였다. 산소함량별 시험연료 A, B, C 3종의 연료 물성을 Table 2에 나타내었다. 독립변수로 설정한 산소함량 항목을 제외하고는 3종의 연료모두 석유 및 석유대체연료 사업법의 품질기준을 만족하였다. MTBE 및 배합기재의 종류와 함량에 따라 모든 연료 물성이 증감하는 일관성을 보였으나, 방향족함량 및 올레핀함량은

미세한 차이를 나타내었다.

이러한 차이를 나타낸 이유는 옥탄가를 92로 고정하기 위해 함량을 조정한 배합기재의 서로 다른 방향족 함량 및 올레핀 함량에 의한 것이며, 방향족함량 및 올레핀함량 차이에 의한 간섭영향을 판단하기 위해 선행 연구를 조사하였다.

일본의 오토오일 프로그램(JCAP II)으로 진행된 Kenichiro Saitoh의 연구결과에 의하면 방향족함량이 20 vol %, 24 vol % 감소하더라도 자동차 배출가스에 미치는 영향이 미비함을 나타내었기에⁽⁸⁾, 본 시험연료의 방향족함량 차이가 3.9 vol %임을 감안하면

Table 2. Physical properties of test fuel

		A	B	C
Blending ratio(vol %)		MTBE(5) LN(10) C5C6(30) Alkylate(40) t-LCN(15)	MTBE(15) LN(20) C5C6(35) Alkylate(30)	MTBE(17) LN(24) C5C6(29) Alkylate(30)
MTBE contents(wt %)		1.0	2.3	2.7
Research Octane Number		92.3	92.3	92.3
Distillation (°C)	10 vol %	59.8	54.6	53.9
	50 vol %	91.3	76.1	72.5
	90 vol %	127.7	118.4	115.4
	End Point	196.2	178.6	172.0
	Residue vol %	1.0	1.0	1.0
Copper Strip Corrosion		1a	1a	1a
Vapor Presser(37.8 °C, kPa)		52.2	58.0	59.1
Oxidation Stability(min)		480 ↑	480 ↑	480 ↑
Sulfur Content(mg/kg)		2	3	2
Color		yellow	yellow	yellow
Lead Content(g/L)		0.001 ↓	0.001 ↓	0.001 ↓
Phosphorus Content(g/L)		0.0001 ↓	0.0001 ↓	0.0001 ↓
Aromatic Content(vol %)		8.5	5.9	4.6
Benzene Content(vol %)		0.6	0.7	0.7
Olefin Content(vol %)		6.2	7.4	7.6
Oxygen Content(wt %)		1.18	2.35	2.78
Oxygen Content(vol %)		6.14	12.26	14.53
Methanol Content(wt %)		0.1 ↓	0.1 ↓	0.1 ↓
Net calorific value(MJ/kg)		46.263	46.012	46.004
Element Analysis	C	83.82	83.71	83.24
	H	14.94	14.95	14.99
Density(g/cm ³)		0.718	0.710	0.708

방향족함량 차이에 의한 간섭은 무시할 수 있을 것으로 판단하였다.

또한, 한국형 오토오일 프로그램으로 진행된 Cheonkyu Park의 연구결과에 의하면 올레핀함량이 12 ,16, 20 vol %로 변화하더라도 자동차 배출가스에 미치는 영향이 미비함을 나타내었기에,^(9,10) 본 시험연료의 최대 올레핀함량 차이가 1.4 vol % 임을 감안하면 올레핀함량에 의한 간섭은 무시할 수 있을 것으로 판단하였다.

3.2 시험 차량 및 시험모드

국내 휘발유 차종으로, 연료 분사방식이 다른 GDI, MPI 방식의 차량 2대를 선정하였고 시험차량의 제원을 Table 3에 나타내었다. 시험 모드는 미국의 EPA와 국내의 배출가스 인증시험모드인 FTP-75 모드를 사용하였다.

3.3 분석 장치

차대동력계 및 배출가스 측정장치의 전체적인 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 3. Specifications of test vehicles

Fuel supply type	GDI	MPI
Model year	2012	2013
Engine type	Theta(θ) II GDI	Nu MPI
Displacement	2,359 cc	1,999 cc
Valve mechanism	DOHC	DOHC
Max. power	201/6,300[ps/rpm]	172/6,700[ps/rpm]
Max. torque	25.5/4,250 [kg·m/rpm]	20.5/4,800 [kg·m/rpm]
Mileage	56,000 km	30,000 km

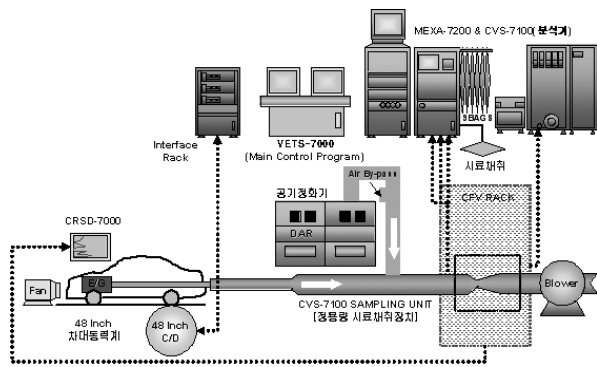


Fig. 1. Schematic diagram of gasoline vehicle emission measurement system.

3.3.1 차대동력계

차대동력계는 자동차가 실제 도로를 주행할 때 정지, 가속, 정속, 감속 등을 반복하는 과정을 대표화한 실측 주행모드를 사용하여 주행할 수 있도록 자동차에 부하를 걸어주는 장치이다. 차대동력계, 관성중량(Inertia weight), 동력흡수계(Power absorption unit), 제어기(Controller)로 구성되어 있으며, 차대동력계는 B.E.P.社 M4500 model 장비를 사용하였다.

3.3.2 배출가스 분석기

시험자동차가 차대동력계의 롤러 위에서 주행할 때 배기관으로부터 배출되는 가스를 정용량 시료채취장치(CVS, Constant volume sampler)로 일정량의 공기를 희석한 후, 채취백에 채취한 배출가스를 분석한다. 배출가스 분석기(HORIBA社 7400LE)는 자동차의 배출가스 중 CO, THC, NO_x, CO₂, CH₄를 분석할 수 있는 장치로서, CO 및 CO₂는 비분산적외선분석법(NDIR, Nondispersive Infrared), THC는 열식불꽃이온화검출기법(HFID, Heated Flame Ionization Detector), NO_x는 화학발광법(CLD, Chemiluminescence Detector), CH₄는 GC-FID(Gas chromatography-FID)을 사용하였다.

3.3.3 입자상물질(PM) 측정방법

국내 배출가스 인증시험모드인 FTP-75 모드 수행 중에 51.7 °C 이하의 공기로 희석되어 필터에 포집된 자동차 배출성분 중 응축수분을 제거하고 필터의 중량을 측정하여 산출하였다.

3.3.4 입자개수(PN) 측정장비

2.5 μm 이하의 입자직경을 갖는 PM의 개수인 PN 측정은 TSI社의 CPC 3790 model의 GPMS(Golden PM measurement system : CPC, Diluter, vacuum pump) 장비를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

GDI, MPI 연료 분사 방식의 차량 2종에 FTP-75 시험모드를 적용하여 산소함량을 변화시킨 3종의 시료 A(1.0 wt %), B(2.3 wt %), C(2.7 wt %)를 시험하였다. 시험연료 교체 시에는 연료탱크를 분리하여 새로 적용할 시험연료로 플러싱(Flushing)한 후, 30 km ~ 35 km를 주행하여 연료 계통에 남아 있을 수 있는 이전 시험연료의 간섭영향을 최소화하였다.

4.1 배출가스 및 연비 시험결과

배출가스 항목은 CO(Carbon monoxide), NMHC(Non-methane hydrocarbon), NO_x(Nitrogen oxide), CO₂(Carbon dioxide)를 분석하였고, 연비(Fuel economy)는 국토교통부, 산업통상자원부, 환경부 공동고시인 ‘자동차의 에너지소비효율, 온실가스 배출량 및 연료소비율 시험방법 등에 관한 고시’에 규정된 방법으로 측정하였다.

Fig. 2는 시료 3종을 GDI, MPI 차량에 적용한 배출가스, 연비 시험결과로, GDI 차량에서는 B 시료가 가장 낮은 배출가스 배출량을 나타내었으며, 연비는 가장 우수한 결과를 나타내었다. MPI 차량에서는 CO를 제외한 배출가스 및 연비 시험결과 B 시료가 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 이는 6~7회의 시험결과 평균값에 의한 비교결과로, 동일 시료의 반복 측정에 의한 최대값, 최소값의 오차범위 내에 있는 작은 차이에 해당된다. MPI 차량에 적용한 시험결과 역시 GDI 차량에서의 결과와 마찬가지로 오차범위 내에 있는 작은 차이를 나타내었다. 이로 인해 GDI, MPI 차량에 적용한 휘발유의 산소함량 변화에 따른

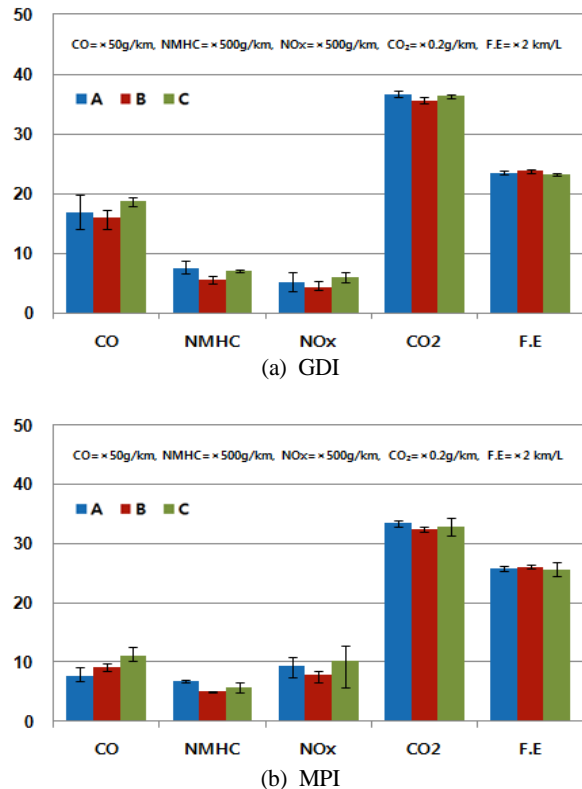


Fig. 2. Effect of Emissions and Fuel Economy by MTBE contents ratio.

배출가스 및 연비에서는 유의미한 경향성을 확인할 수 없었다.

4.2 GDI, MPI 차량 종류에 따른 PM, PN 시험결과

GDI 및 MPI 차량 종류에 따른 PM 및 PN 시험결과를 Fig. 3에 나타내었다. PM은 GDI 차량이 MPI 차량보다 많은 배출량을 나타내었고, 산소함량 변화와 PM과의 상관성은 찾을 수 없었다.

Fig. 4에는 FTP-75 mode 수행과정의 PN 발생량을 실시간으로 측정할 결과이다. PN의 발생은 FTP-75 mode의 Phase 1(0~505 s) 구간과 Phase 3(1370 ~ 1875 s)의 초기 구간에 많이 발생 되었다. 이는 Phase 1의 저온시동상태 및 약 10분간 엔진정지 후 주행을 다시 시작하는 Phase 3의 구간으로 낮은 온도에서 엔진 구동 시 PN이 많이 발생함을 알 수 있다.

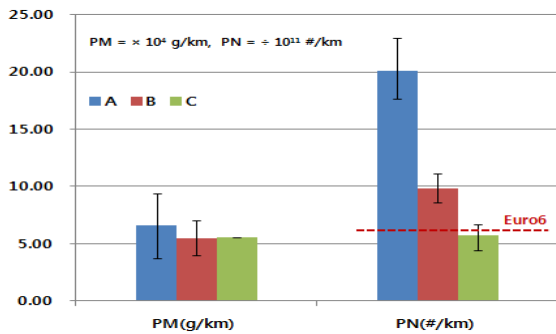
PN의 경우에는 GDI 차량의 PN이 약 5배 높게 측정되었다. 이는 실린더 내부로 차가운 연료를 직접 분사하는 GDI 차량이 MPI 차량 보다 실린더 온도에 대한 영향이 크며, 연료미립화가 원활치 않아 불완전연소가 증가하여 초미세입자의 수가 증가한다는 Jongtae Lee의 연구결과⁽¹¹⁾와 일치하였다.

4.3 산소함량 변화에 따른 PN 감소효과

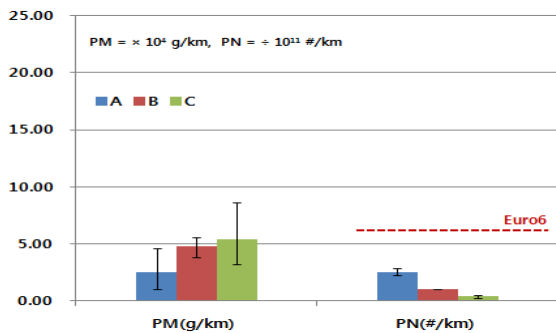
GDI 차량에 산소함량을 변화시킨 3종의 연료를 적용하여 PN을 측정된 결과, 산소함량이 증가할수록 PN은 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 산소함량이 1.0 wt %에서 2.3 wt %로 증가하였을 때(연료 A→B), PN은 약 2배 감소하였고, 산소함량이 2.3 wt %에서 2.7 wt %로 증가하였을 때(연료 B→C), PN은 약 1.7배 감소하였다.

최근 2년간 국내 유통 중인 자동차용휘발유의 산소함량 범위는 1.0~2.3 wt %에 해당되며, 연료 A, B가 국내의 유통유 수준에 해당된다.

현재의 대기환경보전법상 PN은 국내 규제대상 항목은 아니지만, 향후 EURO-6에 상응하는 PN 규제가 도입된다면, 휘발유 차량의 50 % 이상 보급률을 나타내는 GDI 차량에 국내 휘발유를 사용했을 경우, EURO-6의 PN 규제치(6×10^{11} #/km)를 만족시키지 못하는 결과가 발생할 수 있다고 생각된다.

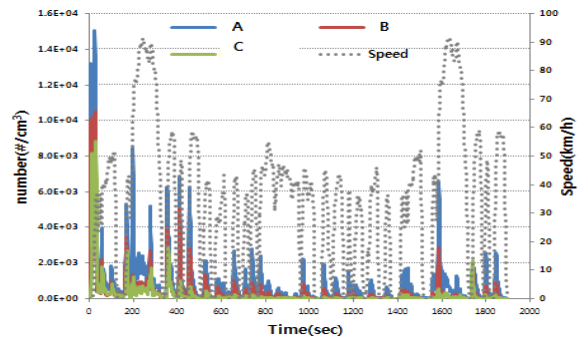


(a) GDI

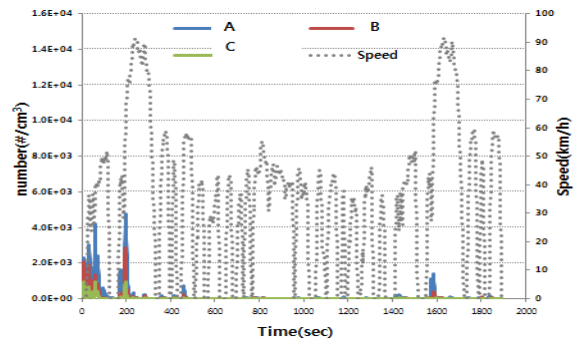


(b) MPI

Fig. 3. Effect of PM and PN by MTBE contents ratio.



(a) GDI



(b) MPI

Fig. 4. Realtime data of PN.

이에 따라, EURO-6의 PN을 규제치 만족을 위해서는 차량기술 측면에서 연구되고 있는 GPF, GDI+MPI 도입과 더불어, 연료기술 측면에서는 자동차용휘발유의 산소함량 증가 등이 방안이 될 수 있다고 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 자동차용휘발유의 산소함량을 1.0 wt %, 2.3 wt %, 2.7 wt %로 변화시켜 GDI 및 MPI 차량에 적용하여, 연비, 배출가스, PM, PN을 비교 평가 하였다.

- 1) GDI, MPI 차량에 적용한 휘발유의 산소함량 변화에 따른 배출가스 및 연비에서는 유의미한 경향성을 확인할 수 없었다.
- 2) GDI 차량이 MPI 차량보다 많은 PM을 배출하였고, 산소함량 변화와 PM과의 상관성은 찾을 수 없었다. PN의 경우에는 GDI 차량의 PN이 MPI 차량보다 약 5배 높게 측정되었다.
- 3) GDI 차량에 산소함량을 변화시킨 3종의 연료를 적용하여 PN을 측정한 결과, 산소함량이 1.0 wt %에서 2.3 wt %로 증가하였을 때, PN은 약 2배 감소하였고, 산소함량이 2.3 wt %에서 2.7 wt %로 증가하였을 때, PN은 약 1.7배 감소하였다.
- 4) EURO-6의 PN 규제치 만족을 위해서 연료기술 측면에서는 자동차용휘발유의 산소함량 증가 등이 방안이 될 수 있다고 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부와 오토오일위원회의 ‘4차년도 한국형 오토오일 연구사업’으로 수행되었으며, 관련기관의 연구과제 지원에 감사의 뜻을 표합니다.

References

1. Clean Air Conservation Act, Ministry of Environment, 2014.
2. Petroleum and Petroleum Substitute Fuel Business Act, Ministry of Trade, Industry and Energy, 2014
3. Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, “A Study on Environmental Assessment about the Substances for Alternative of MTBE”, Ministry

of Environment, 2008

4. Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, “Characterization of Fuel Economy and Exhaust Emissions and Cost Benefit by the Variation of Oxygen Contents of Gasoline Fuels, Korea Automobile Environmental Association, 2015
5. Anthanasios Mamakos, “Feasibility of Introducing Particulate Filters on Gasoline Direct Injection Vehicles”, JRC Scientific and Policy Reports, 2011
6. C. Oh, G. Cha, “Influence of Oxygenate Content on Particulate Matter Emission in Gasoline Direct Injection Engine”, International Journal of Automotive Technology, 2013
7. Chulho Yu, Yoonho Cho, Jinnam Kim, Ingoo Hwang, Daeyoon Oh, “Study on the reduction and source of particulate number in GDI engine for meeting EURO6 PN regulation”, The Korean Society of Automotive Engineers, 2012
8. Kenichiro Saitoh, Minoru Hamasaki, “Effect of Sulfur, Aromatics, T50, T90, and MTBE on Mass Exhaust Emissions from Vehicles with Advanced Technology - JCAP Gasoline WG STEP II Report”, SAE Technical Paper, 2003-01-1905, 2003
9. Cheonkyu Park, Choongsub Jung, Byungki Na, “The Effect of Olefin Contents on Exhaust Emissions from Gasoline Vehicles”, The Korean Society of Automotive Engineers, 2014
10. Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, “A Study on the Vehicle Environmental Assessment by the Change of the Olefin and Vapor Pressure in Automobile Gasoline”, Korea Automobile Environmental Association, 2012
11. Jongtae Lee, Kijoon Kim, Jeongsoo Kim, Jihwan Jang, Sungwook Park, “Comparisons of the Particle Emission Characteristics Between GDI and MPI Vehicles”, The Institute for Liquid Atomization and Spray Systems, 2014