

연료첨가형촉매제 적용에 따른 엔진 배출가스 및 미량유해물질 특성분석

한다혜^{1*}, 강정호¹, 오미혜¹, 김아영¹, 유영환², 조재득², 김동국³, 조봉상³
 자동차부품연구원¹, 주)크린어스², 한양대학교 응용화학과³
 (dhhan@katech.re.kr*)

Characteristics Analysis of Exhaust Emissions and Micro Hazardous pollutants for Fuel Borne Catalysts

Dahye Han^{1*}, Jeongho Kang¹, Mihye Oh¹, Ayeong Kim¹, Yeonghwan Yu², Jaedeuk Jo²,
 Dongkook Kim³, Bongsang Jo³
 Korea Automotive Technology Institute(KATECH)¹, Cleanearth²,
 Applied Chemistry of Science and Technology, Hanyang University³
 (dhhan@katech.re.kr*)

서론

화석연료의 지속적인 사용량 증가로 인한 환경오염 및 지구온난화에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히 디젤엔진에서 발생하는 배출가스에는 대표적인 환경오염물질인 일산화탄소(CO), 총탄화수소(THC : Total Hydro Carbon), 질소산화물(NOx), 입자상 물질(PM : Particulate Matter) 등이 대량으로 포함되어있다. 그중 PM은 인체에 가장 해로운 물질중의 하나로 이를 저감시키기 위해 많은 노력을 기울이고 있으며, PM 저감방법으로는 매연저감장치(DPF : Diesel particulate filter)의 기술이 가장 많이 적용되고 있다. 일반적인 DPF시스템은 엔진에서 나오는 배기온도에 의해 재생되는 자연재생 방식을 많이 사용하고 있다. 그러나 자연재생 방식은 배기온도가 낮으면 재생이 잘 되지 않는 단점이 있으며, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 연료첨가제를 사용하여 보다 낮은 온도영역에서 재생이 가능한 연구가 진행되고 있다. 연료첨가형 촉매제(FBC : Fuel Borne Catalysts)는 연소 시 매연에 나노입자형태로 코팅되며, 이 나노입자가 매연이 저온에서 연소되도록 활성화 온도를 낮추는 도와주는 촉매 역할을 하여 매연저감장치에 포집된 매연을 낮은 온도조건에서 재생 시킬 수가 있다. 그러나 이러한 첨가제 사용은 엔진배출가스 배출특성에 영향을 주기도 하며, 새로운 2차 오염물질을 생성할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 DPF시스템에 FBC적용에 따른 배출가스 저감특성 변화와 2차오염물질 배출관련 특성을 분석, 평가하고자 하였다.

시험

FBC 시제품 제조

FBC는 유기철 에스테르 화합물과 용해 반응속도를 높이는 희석제의 화합물 형태로 구성되어있다. 유기철 에스테르 화합물은 국산화한 시료를 사용하였으며, Isoparaffine계의 solvent를 희석제로 하여 12시간교반시킴으로써 FBC 시제품을 제조하였다.

시험엔진 및 장치구성

본 연구에 사용된 시험엔진은 11.1L, 직렬6기통의 디젤엔진으로 엔진제원은 Table.1과 같다. 엔진 시험 장치는 엔진동력계, 데이터처리장치, 각종 센서 류 및 엔진제어를 위한 시스템으로 구성하였다. 시험에 사용된 필터는 실리콘카바이드(SiC)재질이며 셀 밀도는 200cps이 고, 직경은 11.25inch로 내부에 촉매코팅이 없는 bare type의 필터를

Table1. Engine Specification

Fuel supply system	DI-injection(in-line)
Max power	240kW (340PS) @ 2100rpm
Max torque	1421N.m(145kg.m) @ 1260rpm
Fuel consumption	186g/kW.h (143g/PS.h)
Bore x Stroke	123(4.84) x 155(6.10)mm(in.)
Displacement	11.051 ℓ
Cylinders	6

사용하였다. 시험은 배출가스 저감장치 및 저공해 엔진의 인증시험 방법의 하나인 ND-13모드로 수행하였으며, 앞서 제조된 FBC를 체적기준으로 600ppm의 농도로 첨가하여 혼합된 상태로 연소실내로 분사되는 상황에서 디젤엔진을 작동하여 필터 내 매연을 포집하였다. 본 연구에서 사용한 시험엔진을 Fig.1에 나타내었고 적용된 시험 장치는 디젤엔진 및 부하장치, 배출가스 농도분석기 등으로 구성되었다. 또한 반응물의 분석은 가스분석기 (HORIBA사의 MEXA - 9100DEGR)를 사용하였고, PM측정은 일정유량으로 PM 포집필터(PALLFLEX, T60A20)를 통과 하도록 하여 PM을 포집, 포집된 PM의 중량을 질량측정기로 분석하였다.

미량유해물질 분석

배기가스에 포함된 미량유해물질의 분석용 sample은 측정된 PM포집필터에 포집된 PM을 용해, 추출시켜 성분을 분석하였다. PM포집필터는 머플러장착, DPF장착, DPF시스템에 FBC적용의 각 조건에서 sample을 선정해 분석하였다. 선정된 포집필터는 Fig.2에 나타내었다. SOF(soluble organic fraction)분석을 위해서 PM포집필터를 DCM(Di-chloromethane)을 Solvent로 하여 50℃, 15hr의 조건으로 Soxhlet Extraction 하였으며, PAHs (polynuclear aromatic hydrocarbons) 분석을 위하여 GC/MS(Agilent Technologies사의 7890A)를 사용하였으며, column은 HPDB624을 사용하였다. 30℃에서 10min, 120℃에서 40min간 holding하는 조건으로 측정 하였고, Carrier gas로는 He를 사용하였다.

시험결과 및 고찰

배기배출가스비교

ND-13모드에서 각 시험조건에 대한 CO배출량을 비교하였으며, 결과를 Fig.3에 나타내었다. DPF를 장착했을 때와 DPF시스템에 FBC를 적용했을 때 머플러만 장착한 경우에 비해 CO의 양이 확연히 감소한 것을 확인할 수 있으며, CO의 감소율은 각각 97.79%, 98.63%로 나타났다. 각 조건별 THC값의 비교결과를 Fig.4에 나타내었다. THC역시 DPF의 영향으로 인해 그 수치가 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있다. 머플러



Fig.1 Photograph of engine setup

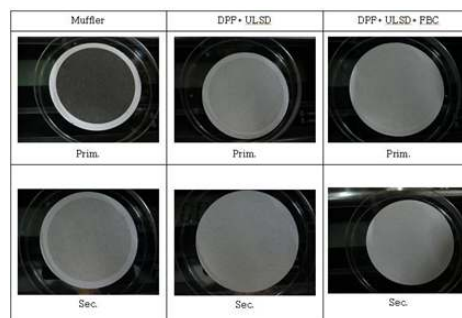


Fig.2 The photograph of PM sampling filter

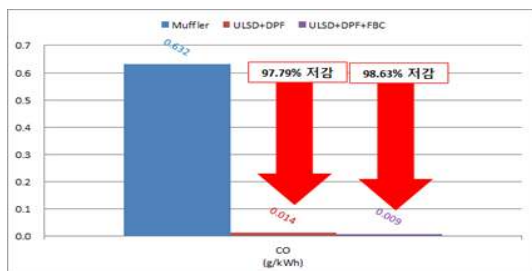


Fig.3 Comparison of CO emission at different condition

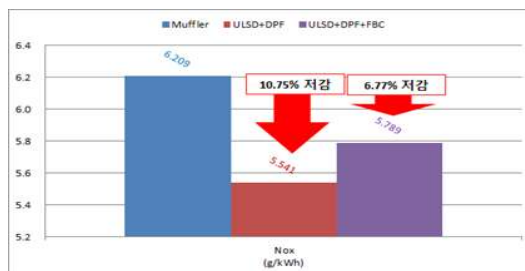


Fig.5 Comparison of NOx emission at different condition



Fig.4 Comparison of THC emission at different condition

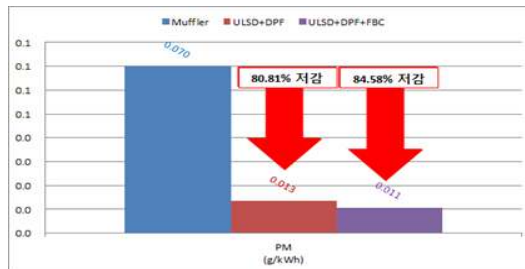


Fig.6 Comparison of PM emission at different condition

단독장착에 비해 DPF시스템에서는 86.23%, 시스템에 FBC적용 시 82.28%의 THC 감소율을 보이며, FBC를 첨가함에 따라 약 4%정도 저감율이 감소하는 경향을 보이나, 실제 엔진구동에 있어서 큰 편차가 없다고 판단한다. Fig.5는 각 조건에서 NOx 배기배출량을 비교한 그래프이다. DPF를 장착했을 시 머플러 단독 장착한 경우에 비해 NOx는 10.75% 감소하였으며, DPF시스템에 FBC를 적용했을 시 6.77% 감소함을 보였다. Fig.6에 각 조건에 대한 PM배출량 비교 결과를 나타내었다. DPF를 장착한 경우 머플러 단독 장착 대비 80.81%의 PM저감율을 보였으며, FBC를 적용했을 때 84.58%의 저감율을 보였다. THC, CO, NOx 및 PM은 DPF시스템으로 인해 높은 저감효율을 가지는 것으로 나타났으며, FBC적용 유무에 따른 배출가스 저감효율 및 특성의 큰 차이는 없는 것으로 판단된다.

미량유해물질

Fig.7은 용해된 SOF량을 그래프로 나타낸 것이다. 머플러만 장착한 경우에는 용해된 SOF의 질량이 0.025g, DPF단독 장착은 0.007g, FBC적용의 경우 0.0055g의 SOF량을 확인 할 수 있다. Fig.8은 PM포집필터를 용해시켜 성분을 GC/MS로 분석한 그래프이다. 각 peak에서의 정성분석 결과 Cyclopropane(C₃H₆), Imidazole(C₃H₄N₂), 2-Propen-1-amine,2-methyl등의 peak를 확인할 수 있다. 하지만 각각의 peak들은 Solvent peak에 비해 매우 낮은 peak 이며, 우려했던 PAHs 성분은 분석되지 않았다. 주요 PAHs 의 종류와 성상은 Table.2에 나타내었다.

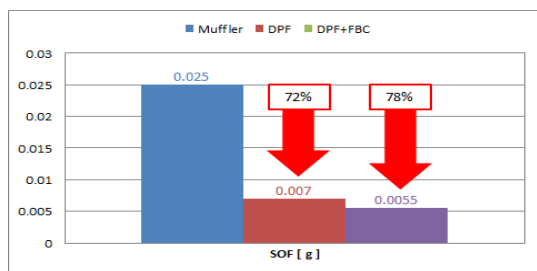


Fig.7 Comparison of SOF

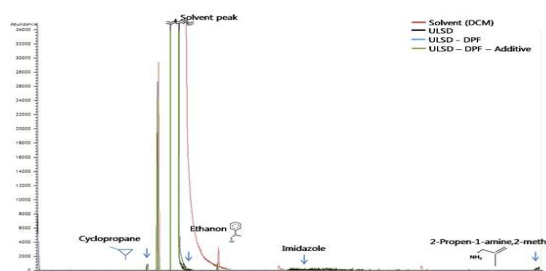


Fig.8 PAHs chromatogram by GC-MS

Table.2 Physical properties of PAHs

Name	Chemical formula	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Solubility		Vapor pressure (mmHg)
				Water	Organic solvent	
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	95.0	278.0	3.93g/m ³	Methanol: 18mg/mg	3.97×10 ⁻¹
Anthracene	C ₁₄ H ₁₀	217.0	339.9	0.073ppm	Ethanol:1420ppm THF:34640ppm	-
Benz(a)anthracene	C ₁₈ H ₁₂	156	-	14ppb	-	5×10 ⁻⁹
Benzo(a)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	179.0	311.0	0.0038g/m ³ (20°C)	Methanol, Benzene, Toluene	5×10 ⁻⁹
Benzo(e)pyrene	C ₂₀ H ₁₂	178	-	1.82×10 ⁻⁸ mol/l(20°C)	-	-
Benzo(g,h,i)perylene	C ₂₂ H ₁₂	222.0	-	0.00026mg/l (25°C)	-	-
Chrysene	C ₁₈ H ₁₂	255	448	0.002mg/l (25°C)	Alcohol, Ether	10 ⁻⁶ ~10 ⁻¹¹
Fluoranthene	C ₁₆ H ₁₀	110	382	0.26ppm (25°C)	Ethanol, Ether, Benzene	1.3×10 ⁻² mbar
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	116	295	1.98mg/l	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	C ₂₂ H ₁₂	162.5	536	-	-	10 ⁻¹⁰
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	80.287	217.96	31.7ppm (25°C)	Benzene, Ether	0.23(25°C)
Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	100	340	1.29g/m ³ (25°C)	Pyridine	193.7
Pyrene	C ₁₆ H ₁₀	156	404	0.135mg/l (25°C)	Organic solvent	-

결론

DPF시스템에 FBC의 적용에 따른 엔진 배출가스 및 미량유해물질의 특성을 분석, 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. (1) 머플러와 DPF단독, DPF시스템에 FBC를 적용한 경우를 비교했을 때 CO는 각각 97.79, 98.63%의 저감율을 보였다. (2) THC 배출량의 경우 DPF의 영향으로 인해 배출량이 줄어든 것을 확인할 수 있었으며, FBC를 적용한 경우에 큰 차이가 없음을 확인했다. (3) NO_x배출물의 경우 DPF를 장착했을 시 10.75% 감소하였으며, FBC를 적용했을 시 6.77% 감소함을 보였다. (4) DPF 및 FBC 적용을 통해, PM이 머플러장착대비 약 80%이상 감소하는 결과를 얻었다. (5) ND13 모드에서 측정된 PM 포집필터의 무게를 측정된 후 Solvent에 용해시켜 분석한 결과 DPF 단독장착은 0.007g, DPF시스템에 FBC를 적용한 경우 0.0055g의 SOF량을 구할 수 있었다. (6) 각각의 성분을 GC-MS로 분석한 결과 미량의 화합물을 확인할 수 있었으나, PAHs성분은 분석되지 않았다.

사사

본 연구는 환경부 Global-Top Project 친환경자동차기술개발사업단의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Han, S.-B., Kim, Y.-T., Lee, H.-K., Kang, J.-H., Jung, J.-W., Chung, Y.-J., *Journal of Energy Engineering*, Vol. 18, No. 1, pp. 69~73(2009)
- [2] Park, H.-K., *Journal of CLEAN TECHNOLOGY*, Vol. 16, No. 4, pp. 265~271(2010)
- [3] Yoon, Y.-H., Jo, J.-D., Jung, Y.-H., You, Y.-H., Kang, J.-H., Jeong, G.-W., *J. KASE* Vol 5, pp. 685~690(2011)
- [4] H. K. Lee, J. H. Kang, C. H. Lee, B. S. Kim, M. S. Lyu, K. K. Lier, J. I. Lyu, *J. KASE* Vol 2, pp. 338-343(2000)