

저온 디젤 연소에서 발생하는 탄화수소 종 분석

한 만 배^{*†}

* 계명대학교 기계자동차공학과

Hydrocarbon Speciation in Low Temperature Diesel Combustion

Manbae Han ^{*†}

* Dept. of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung Univ.

(Received November 19, 2009 ; Revised February 4, 2010 ; Accepted February 5, 2010)

Key Words: Low Temperature Diesel Combustion(저온 디젤 연소), Exhaust Gas Recirculation(배기 가스 재순환), Gas Chromatograph(가스 크로마토그래프), Hydrocarbon(탄화수소)

초록: 1.7L 커먼 레일 직접 연료분사 디젤엔진과 초저유황 스웨덴 디젤 연료를 이용하여 연료분사시기 8.5CA BTDC~0.5CA BTDC 와 배기가스 재순환률 37%, 43%, 48% 영역에서 실험을 수행하였다. 각각의 배기가스 재순환률에 대하여 연료분사시기가 지각됨에 따라 매연과 질소산화물이 동시에 저감되나 탄화수소와 일산화탄소는 증가하는 저온 디젤 연소영역에 있음을 확인하였다. 탄화수소를 가스크로마토그래프와 불꽃 이온 검출기를 사용하여 종 분석을 수행하였으며, 연료분사시기가 지각될수록, 그리고 배기가스 재순환률이 증가할수록 Partially burned HC, 알켄의 비율이 증가하였다. Partially burned HC 중에서 에텐이, 그리고 Unburned HC 중에서 노말 운데케인이 가장 많이 배출되었다. 이 두 개의 탄화수소 종은 촉매 연구에 사용되는 벤치 플로우 리액터 시험에서 대표적인 탄화수소 종으로 사용할 수 있다.

Abstract: Low temperature diesel combustion was achieved via a combination of late injection timing (8.5° CA BTDC to 0.5° CA BTDC) and heavy exhaust gas recirculation (37% to 48%) with ultra low sulfur Swedish diesel fuel in a 1.7L common rail direct injection diesel engine. When injection timing is retarded at a certain exhaust gas recirculation rate, the particulate matter and nitrogen oxides decrease simultaneously, while the hydrocarbon and carbon monoxide increase. Hydrocarbon speciation by gas chromatography using a flame ionization detector reveals that the ratio of partially burned hydrocarbon, i.e., mainly alkenes increase as the injection timing is retarded and exhaust gas recirculation is increased. The two most abundant hydrocarbon species are ethene which is a representative species of partially burned hydrocarbons, and n-undecane, which is a representative species of unburned hydrocarbons. They may be used as surrogate hydrocarbon species for performing a bench flow reactor test for catalyst development.

1. 서 론

지구 온난화에 따른 이산화탄소(CO₂) 감축 노력과 더불어 석유 에너지에 대한 의존성을 낮추기 위하여 저온 디젤 연소(low temperature diesel combustion)에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.⁽¹⁻⁴⁾ 저온 디젤 연소를 이루기 위하여 다량의 배기가스 재순환(exhaust gas recirculation, EGR)과 고압의 연료분사 시스템 및 분사시기 제어가 필수적이다. 이를 통하여 연료와 공기의 예혼합(premixedness)을 증가시키고 연소 온도

를 낮춰 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)과 매연 혹은 입자상 물질(smoke or particulate matter, PM)의 배출을 동시에 줄일 수 있다. 일반적으로 전통적인 디젤 연소에서는 매연을 줄이기 위하여 연료분사시기를 진각(advance)시키거나 배기가스 재순환량을 줄일 경우 질소산화물이 증가하거나, 혹은 질소산화물을 저감시키기 위하여 연료분사시기를 지각(retard)시키고 배기가스 재순환량을 증가시키면 매연이 증가하는 소위 매연-질소산화물의 트레이드오프(trade-off) 현상이 보고되어왔다. 그러나 저온 디젤 연소에서는 연료와 공기의 예혼합도를 높여서 매연-질소산화물 트레이드오프 영역에서 벗어나, 매연과 질소 산화물을 동

† Corresponding Author, mbhan2002@kmu.ac.kr

시에 저감시킨다. 그러나, 저온 연소로 인하여 탄화수소(hydrocarbon, HC)와 일산화탄소(carbon monoxide, CO)가 증가하므로 배기가스 저감 장치 중의 하나인 산화촉매(oxidation catalyst)의 적용이 요구된다. 산화촉매의 활성화(light-off) 특성과 전환 효율(conversion efficiency)은 배출가스의 조성 및 농도, 배출가스 온도, 공간속도(space velocity), 촉매의 기하학적 형상 및 귀금속 성분 등에 의하여 결정된다. 저온 디젤 연소에 의하여 다량으로 발생하는 탄화수소에 대한 자세한 화학 종 분석을 통하여 효율적인 디젤 산화촉매 개발이 가능하다.

탄화수소 종 분석(hydrocarbon speciation)은 가솔린 엔진 연구에서 많이 행하여졌으며, 상대적으로 디젤 엔진에 관련된 연구 결과는 적은 편이다.⁽⁵⁻⁸⁾ 가솔린 엔진 연구에서는 탄화수소를 채집하기 위하여 테들라백(Tedlar™ bag)을 이용한 방법이 주를 이룬다. 테들라백을 이용할 경우 단점은 탄소 번호가 10 이상인 탄화수소 종이 백의 표면에 응축되어 정확한 분석을 어렵게 한다. 디젤 연소의 경우 디젤 연료의 탄소수소 종의 범위가 가솔린 연료 대비 훨씬 크기 때문에 백을 이용한 채집만으로는 적당하지 않다(가솔린 연료는 C₄-C₁₀, 디젤 연료는 C₆-C₂₆의 탄소번호를 갖는다⁽⁸⁾). 이를 위하여 본 연구에서는 테들라백과 테넥스트랩(Tenax™ TA trap)을 동시에 사용하여 탄소번호가 낮은 탄화수소 종은 백을 이용하여 분석하고 (<C₈), 탄소번호가 높은 종은 트랩을 이용하여 분석하여 (>C₈) 두 결과를 합하여 최종적인 종 분석을 수행하였다.

본 연구에서는 저온 디젤 연소를 이루기 위한 주요한 변수인 연료분사시기와 배기가스 재순환이 배기가스에 미치는 영향과 이에 따른 탄화수소 종을 비교 분석하였다. 이를 통하여 저온 디젤 연소에서 발생하는 탄화수소 종 분석이 가능하였으며 디젤 산화촉매를 비롯한 배기가스 저감장치를 개발하는데 기초 자료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

본 실험을 위하여 미국 General Motors 사의 1.7L DOHC 커먼 레일 직접 연료분사 장치(common rail direct injection)를 적용한 엔진을 이용하였다. 사용한 연료는 초저유황 스웨덴 디젤 연료(ultra low sulfur Swedish diesel fuel, sulfur=12 ppm wt)를 사용하였다. 보다 상세한 연료의 탄화수소 종 분석 결과는 참고 문헌 (8)을 참고하기 바란다. 본 연구에 사용된 엔진은 직렬 4 기통으로 실린더당 4 개의 밸브를 갖는다.

Table 1 Engine operating conditions of injection timing and EGR rate for HC speciation

Speed [rpm]	1500	1500	1500	1500	1500	1500
BMEP [bar]	4.08	4.00	3.67	4.01	4.00	3.76
Injection timing [CA BTDC]	8.5	4.0	2.5	4.5	4.5	4.5
Fuel quantity [mg/stroke]	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1	12.1
Rail pressure [bar]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Combustion A/F ratio [-]	21.1	21.6	21.6	23.8	21.6	20.3

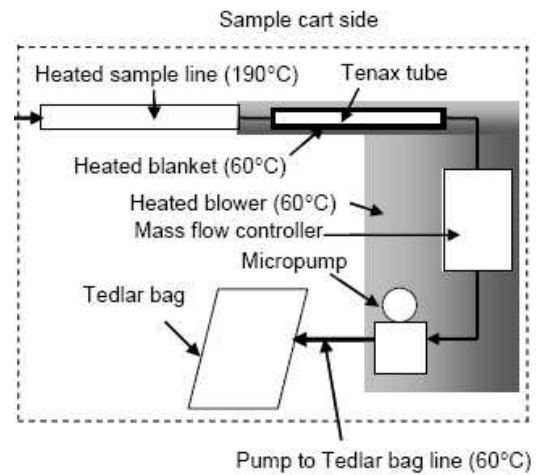


Fig. 1 Experimental setup to sample exhaust hydrocarbon in Tedlar bag and Tenax trap.

인젝터 노즐 수는 6 개이고, 스프레이 각은 150 도이다. 피스톤은 보울인(bowl-in) 형상이다. 가변 형상 터보 과급기(variable geometry turbo-charger)와 흡기 스토틀 밸브(intake throttle valve)를 이용하여 배기가스 재순환량을 제어하였다.

엔진의 운전 영역은 1500rpm, 레일 압력 1000 bar, 연료 분사량은 12.1 mg/stroke 로 일정하게 유지하였으며, 연료분사시기는 8.5CA BTDC 에서 0.5CA BTDC 까지, 배기가스 재순환량은 37%, 43%, 48%에 대하여 실험을 수행하였다. 실험 조건들 중에서 5 개의 조건에 대하여 탄화수소 종 분석을 실시하였다(Table 1). 배기가스 재순환량은 흡기관과 배기관에서 측정된 CO₂ 농도의 비로부터 계산하였다.

터보 과급기에서 약 1m 정도 떨어진 위치에서 매연필터를 통과한 배기가스의 탄화수소를 테넥스트랩과 테들라백을 이용하여 샘플카트 (sample cart)를 이용하여 채집하였다(Fig. 1). 탄화수소의

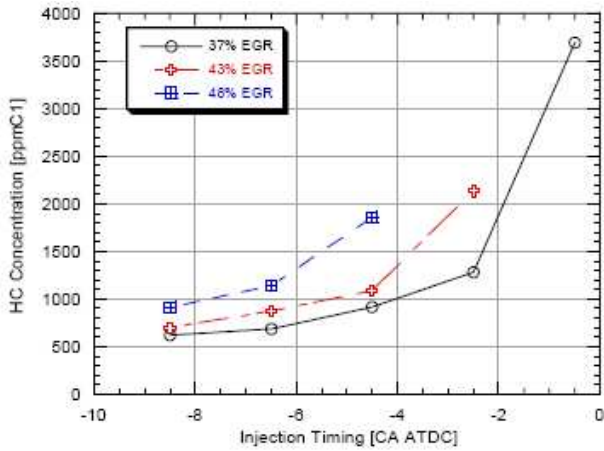


Fig. 2 (a) HC concentrations with injection timings at different levels of EGR rate

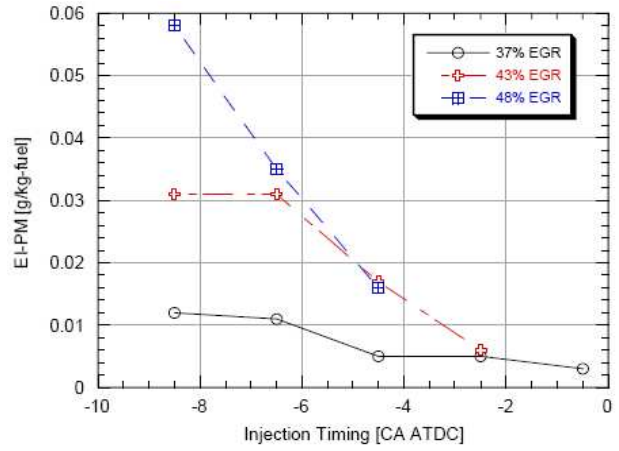


Fig. 2 (c) EI-PM (Fuel-normalized PM, i.e. PM mass per unit fuel mass) with injection timings at different levels of EGR rate

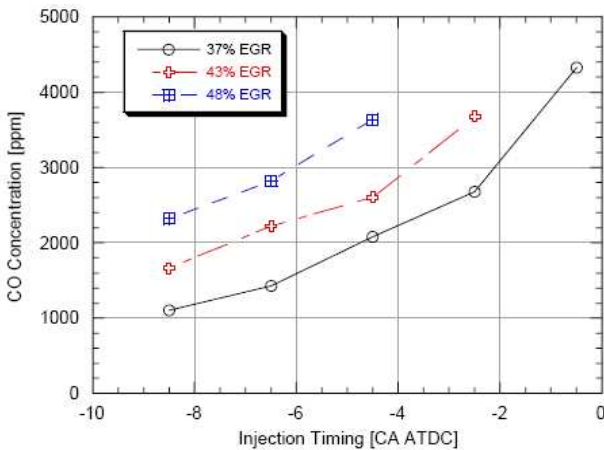


Fig. 2 (b) CO concentrations with injection timings at different levels of EGR rate

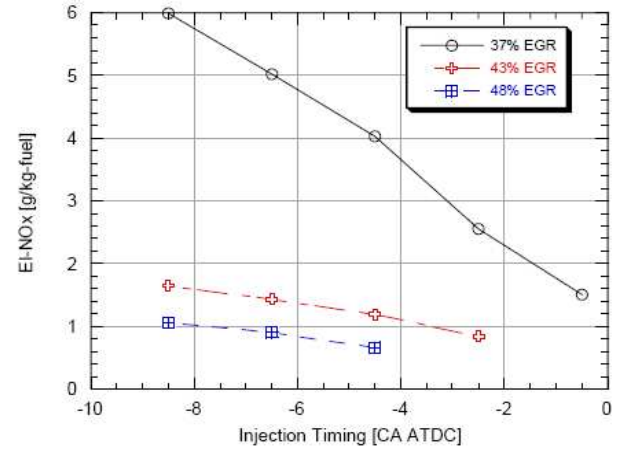


Fig. 2 (d) EI-NO_x (Fuel-normalized NO_x, i.e. NO_x mass per unit fuel mass) with injection timings at different levels of EGR rate

응축을 막기 위하여 각 부위는 190℃ 와 60℃ 의 온도로 제어하였다. 테들라백을 이용하여 탄소 번호 8 보다 작은 탄화수소를 채집할 수 있었으며, 테넥스트랩을 이용하여 탄소 번호 8 보다 큰 탄화수소를 채집할 수 있었다. 두 채집 방법에서 서로 겹치는 탄화수소가 존재하였으며, 두 분석 결과를 합하여 최종 결과를 얻었다.

탄화수소 종을 분석하기 위하여 두 개의 가스 크로마토그래프(gas chromatograph)와 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector)를 사용하였다. 하나는 테들라백에서 채집된 탄화수소를 분석하였고, 다른 하나는 테넥스트랩에서 채집된 탄화수소를 분석하기 위하여 이용하였다. 가스 크로마토그래프는 둘 다 캐리어가스(carrier gas)로 순도 99.999%의 헬륨(He)을 사용하였다. 탄화수소의 분리의 위하여 사용한 컬럼(column)은 2m×0.3mm 프리컬럼(pre-column)과 1μm 깊이의 다이메틸폴릴실로세인

(dimethylpolylsiloxane)으로 코팅된 60m×0.32mm 의 메인컬럼(main column)으로 이루어졌다. 각 각의 가스 크로마토그래프는 1 시간 이내에 분석을 완료하기 위하여 오븐(oven) 온도와 인젝션포트(injection port)의 압력을 프로그램하여 제어하였다. 보다 자세한 가스 크로마토그래프를 이용한 탄화수소 종 분석법은 참고문헌(8)을 참고하기 바란다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 엔진 실험 결과

1500rpm 의 엔진 운전속도 및 레일압력 1000bar 에서 연료 분사량을 12.1mg/stroke 으로 일정하게 유지하고, 배기가스 재순환량을 37%, 43%, 48%의 세가지 각각에 대하여 연료분사시기를 8.5CA BTDC 부터 0.5CA BTDC 까지 변화시켜 시험을 수행하였다. 배기가스

재순환량이 많을수록 연료분사시기를 지각시키면 연소 불안정성이 증가하므로 37%의 경우 연료분사시기를 0.5CA BTDC, 43%는 2.5CA BTDC, 그리고 48%는 4.5CA BTDC 까지 지각시켰다.

Fig. 2(a)~(d)에서 보여지듯이 상기 실험 조건들에 대하여 연료분사시기가 지각될수록 배기가스 재순환량에 상관없이 탄화수소와 일산화탄소의 배출량이 증가하였고, 매연과 질소산화물은 저감되었다. 전통적인 디젤 연소에서는 매연-질소산화물의 트레이드오프 현상(매연을 줄일 경우 질소산화물이 증가하거나 반대의 결과가 얻어지는 현상)이 발견되나 각각의 배기가스 재순환량에 대하여 연료분사시기에 따른 트레이드오프현상은 발견되지 않고 분사시기가 지각될수록 매연-질소산화물이 동시에 저감됨을 확인하였다. 또한 배기가스 재순환량이 증가함에 따라서 탄화수소, 일산화탄소가 증가하고, 매연과 질소산화물이 저감됨을 확인 하였다. 위의 시험 결과로부터 주어진 시험 조건에 대하여 매연-질소산화물의 트레이드오프 현상이 존재하지 않는 저온 디젤 연소 영역에 있음을 확인할 수 있었다.

3.2 탄화수소 중 분석 결과

저온 디젤 연소 영역에서 Table 1 에서와 같이 5 개의 조건을 선택하여 연료분사시기와 배기가스 재순환에 대하여 탄화수소 중 분석을 수행하였다. 여기서 Partially burned HC 는 연료가 연소과정을 통하여 열분해와 알킬라디칼(alkyl radical)에 의하여 연료의 수소원자 추출(H-atom abstraction)을 거치면서 작은 사슬(chain)의 탄화수소 중으로 쪼개지며 또한 동시에 이성질화(isomerization) 과정을 거치게 된다. 이렇게 연료에서는 발견되지 않은 탄화수소를 본 논문에서

Partially burned HC 라 이름하였고, 그 외에 연료에서도 발견되는 탄화수소를 Unburned HC 라 칭하였다. Partially burned HC 와 Unburned HC 로 나누어서 비교 분석한 결과, 43%의 배기가스 재순환률에 대하여 연료분사시기가 지각될수록 Partially burned HC 의 비율이 상대적으로 증가하였다(Fig. 3). Partially burned HC 의 비율의 증가로 인하여 Unburned HC 의 비율은 각각의 경우에 대하여 감소한다(두 비율의 합은 100%임).

또한 연료분사시기가 4.5CA BTDC 에 대하여 배기가스 재순환률이 변화시킬 때, 배기가스 재순환률이 증가할수록 역시 Partially burned HC 의 비율이 증가하였다. 이는 일정량의 배기가스 재순환률 (43% EGR)에 대하여 분사시기가 지각될수록, 그리고 일정한 연료 분사시기가(4.5CA BTDC)에 대하여 배기가스 재순환률이 증가할수록 연소 온도가 낮아지므로 Partially burned HC 의 비율이 증가하는 것으로 판단된다(Unburned HC 의 비율은 감소함).

탄화수소 중을 다시 알케인(alkanes), 알켄(alkenes)과 알킨(alkynes), 그리고 방향족(aromatics) 성분으로 나누어 분석을 하였다(Fig. 4). 그림에서 알 수 있듯이 연료 분사 시기가 지각될수록, 그리고 배기가스 재순환률이 증가할수록 알케인의 비율은 감소하는 반면에 알켄과 알킨의 비율은 증가하였으며, 방향족은 별다른 경향을 보이지 않았다. 앞에서 두 개의 그룹으로 나누어 분석했을 때, Unburned HC 는 연료 성분으로 연료에 대한 화학 중 분석 결과 알케인이 주를 이루었으며,⁹⁾ Partially burned HC 의 주성분은 알켄으로 세 개의 그룹으로 나눈 결과와 두 개의 그룹으로 나눈 결과가 동일한 경향을 보임을 이해할 수 있다.

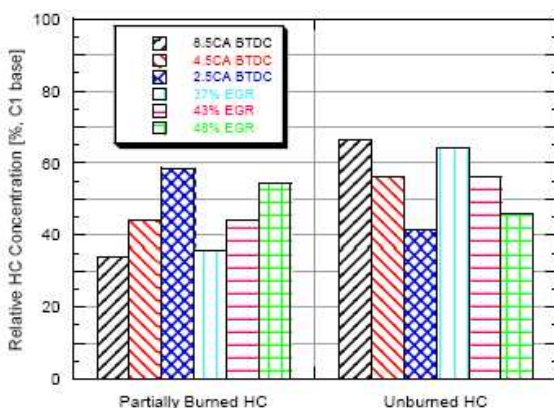


Fig. 3 Variation of injection timing with fixed EGR rate of 43%, and variation of EGR rate with fixed injection timing of 4.5CA BTDC: their effects on HC compositions grouped into partially burned and unburned HC

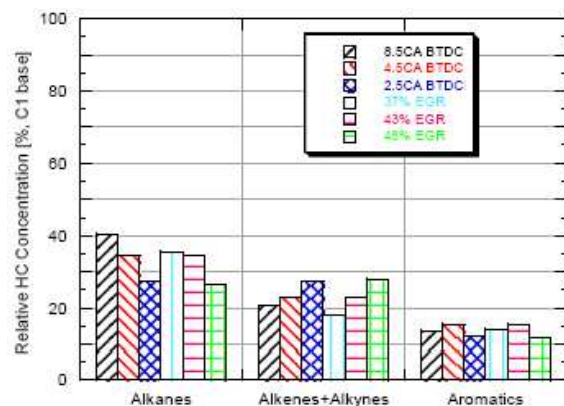


Fig. 4 Variation of injection timing with fixed EGR rate of 43%, and variation of EGR rate with fixed injection timing of 4.5CA BTDC: their effect on HC compositions grouped into alkanes, alkenes and alkynes, and aromatics

다음의 Fig. 5 와 Fig. 6 는 대표적인 탄화수소 종에 대한 결과를 보여준다. 연료분사시기와 배기가스 재순환률에 관계없이 가장 많이 배출되는 탄화수소 종은 노말 운데케인(n-undecane)이며, 그 다음은 노말 도데케인(n-dodecane)이다. 연료분사시기가 지각될수록 배기가스 재순환률이 많아질수록 두 탄화수소 종은 증가하였다. 또한 두 탄화수소 종은 연료 화학 종 분석에서도 가장 많이 발견된 종으로써, 앞서 분석한 Unburned HC 와 알케인의 계산에 포함되었다. Partially burned HC 중에서는 연료분사시기와 배기가스 재순환

률에 관계없이 에텐(ethene)이 가장 많이 검출되었다. 연료분사시기가 지각될수록 배기가스 재순환률이 많아질수록 에텐은 증가하는 경향을 보였다. 디젤 산화 촉매의 연구를 위하여 많이 사용하는 벤치 플로 리액터 시험시 탄화수소 종으로써 Partially burned HC 의 경우 에텐을 Unburned HC 의 경우 노말 운데케인이나 노말 도데케인을 저온 디젤 연소에서 발생하는 대표적인 탄화수소로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

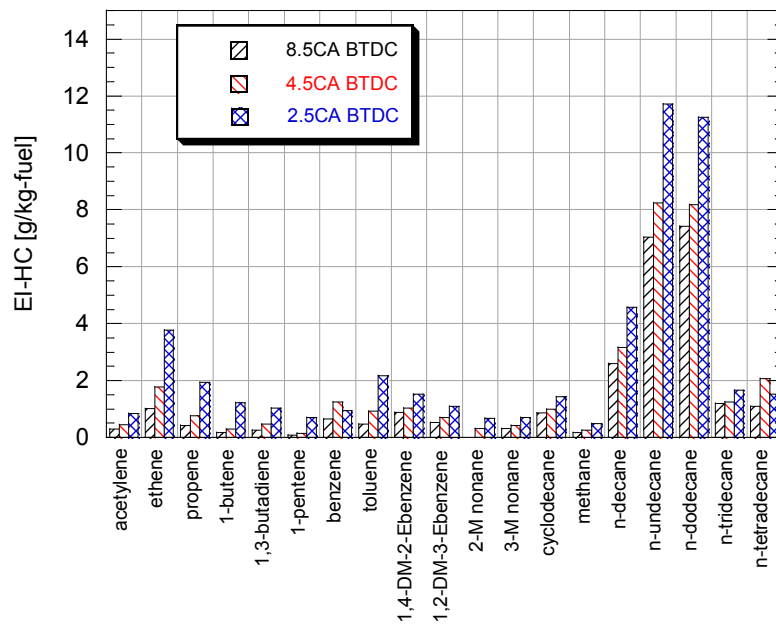


Fig. 5 Fuel-normalized individual HC species comparison with injection timing

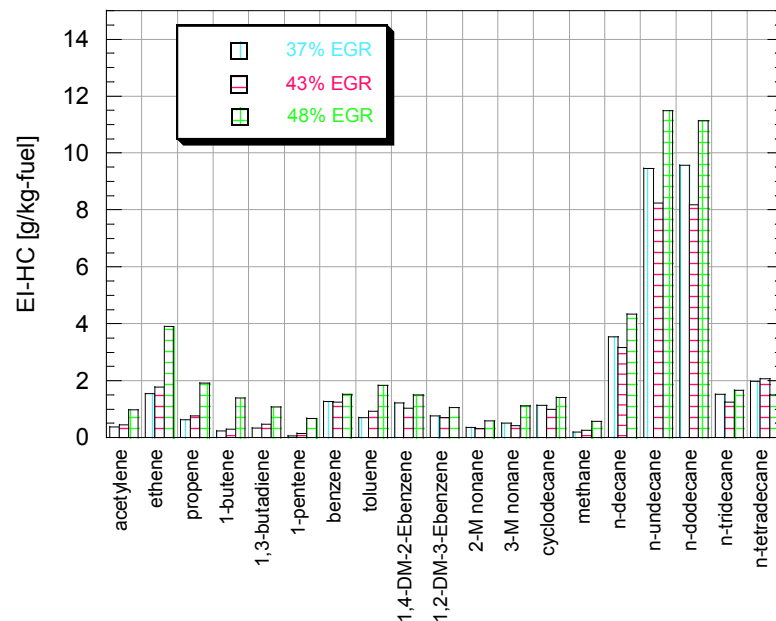


Fig. 6 Fuel-normalized individual HC species comparison with EGR rate

4. 결 론

본 논문은 1.7L 커먼 레일 직접 연료분사 디젤 엔진을 이용하여 연료분사시기 8.5CA BTDC ~ 0.5CA BTDC 와 배기가스 재순환률 37%, 43%, 48% 영역에서 연료분사량을 일정하게 고정하여 실험을 수행하였다. 각각의 배기가스 재순환률에 대하여 연료분사시기가 지각됨에 따라 매연과 질소산화물이 동시에 저감되나 탄화수소와 일산화탄소는 증가하는 저온 디젤 연소영역에 있음을 확인하였다. 탄화수소를 가스크로마토그래프와 불꽃 이온 검출기를 사용하여 종 분석을 수행하였으며, 연료분사시기가 지각될수록, 그리고 배기가스 재순환률이 증가할수록 Partially burned HC, 알켄과 알킨의 비율이 증가하였다. 특히 Partially burned HC 중에서 에텐이, 그리고 Unburned HC 중에서 노말 운데케인이 가장 많이 배출되었다. 이 두 개의 탄화수소 종은 디젤 산화촉매 연구에 있어서 많이 사용되는 벤치 플로우 리액터 시험시 대표적인 저온 디젤 연소에서 발생하는 탄화수소 종으로 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구내용은 미국 미시간 대학교(University of Michigan)의 General Motors Collaborative Research Laboratory 에 의하여 연구비를 지원 받았으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) Akagawa, H., Miyamoto, T., Harada, A., Sasaki, S., Shimazaki, N., Hashizume, T., Tsujimura, K., 1999, "Approaches to Solve Problems of the Premixed Lean Diesel Combustion," *SAE Transactions – Journal of Engines*, Vol. 109, Paper Number 1999-01-0183.
- (2) Akihama, K., Takatori, Y., Inagaki, K., Sasaki, S., and Dean, A., 2001, "Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature," *SAE Transactions – Journal of Engines*, Vol. 110, Paper Number 2001-01-0655.
- (3) Kimura, S., Aoki, O., Kitahara, Y., and Aiyoshizawa, E., 2001, "Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standard," *SAE Transactions – Journal of Fuels & Lubricants*, Vol. 110, Paper Number 2001-01-0200.
- (4) Musculus, M. P. B., Lachaux, T., Pickett, L. M., and Idicheria, C. A., 2007, "End-of-Injection Over-Mixing and Unburned Hydrocarbon Emissions in Low-Temperature-Combustion Diesel Engines," *SAE Transactions – Journal of Passenger Cars: Mechanical Systems*, Vol. 116, Paper Number 2007-01-0907.
- (5) Jackson, M., 1978, "Effect of Catalytic Emission Control on Exhaust Hydrocarbon Composition and Reactivity," *SAE Transactions*, Vol. 87, Paper Number 780624.
- (6) Kaiser, E. and Siegl, W., 1994, "High Resolution Gas Chromatographic Determination of the Atmospheric Reactivity of Engine-Out Hydrocarbon Emissions from a Spark-Ignited Engine," *J. High Resolution Chromatography*, Vol. 17, pp. 264~270.
- (7) Bohac, S., Assanis, D., and Holmes, H., 2004, "Speciated Hydrocarbon Emissions and the Associated Local Ozone Production from an Automotive Gasoline Engine," *Int. J. Eng. Res.*, Vol. 5, No. 1, pp. 53~70.
- (8) Han, M., Assanis, D. N., Jacobs, T. J., and Bohac, S. V., 2008, "Method and Detailed Analysis of Individual Hydrocarbon Species From Diesel Combustion Modes and Diesel Oxidation Catalyst," *ASME Transactions – J. Eng. Gas Turbines and Power*, Vol. 130, pp. 042803-1 – 042803-10.
- (9) Han, M., Assanis, D. N., Bohac, S. V., 2009, "Sources of Hydrocarbon Emissions from Low-temperature Premixed Compression Ignition Combustion from a Common Rail Direct Injection Diesel Engine," *Comb. Sci. Tech.*, Vol. 181, pp. 496~517.