

Gaseous Emissions

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

본 논문에서는 규제대상 디젤 배출물인 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x), 탄화수소(hydrocarbon, HC), 그리고 일산화탄소(carbon monoxide, CO)와 비규제 배출물질의 일부인 이산화황(sulfur dioxide, SO_2), 그리고 아산화질소(nitrous oxide, N_2O)의 화학적 활성(chemical activity)과 물성치에 대한 간략한 소개를 담고 있다.

1. Nitrogen Oxides - NO_x

배기규제 법규에서 정의되는 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)에는 산화질소(nitric oxide, NO)와 이산화질소(nitrogen dioxide, NO_2)가 포함된다. 이들 두 기체의 물성치를 정리하면 다음과 같다.

Name	Nitric oxide	Nitrogen dioxide
Formula	NO	NO_2
Formula Weight	30.01	46.01
Appearance	Colorless gas	Red-brown gas
Density	1.0367 (relative to air)	-
Melting Point	-161 °C	-9.3 °C
Boiling Point	-151 °C	21.3 °C

디젤엔진의 배기가스 중 NO_x 의 농도는 약 50~1,000 ppm이다. 만일 NO_x 의 농도를 질량단위로 나타내면 NO_x 는 일반적으로 NO_2 와 상응한다.

산화질소(nitric oxide, NO)는 무색무취의 기체로서 고온고압 하에서 다음의 반응식 (1)과 같이 질소와 산소로부터 곧바로 합성될 수 있다. 즉,



윗 식에서 열량의 부호가 음(-)인 것은 흡열반응(endothermic reaction)을 나타낸다. NO는 온도와 압

력이 높은 엔진실린더에서 위의 반응식 (1)에 따라 생성된다. 저온저압에서의 화학평형(chemical equilibrium)은 반응식 (1)의 왼쪽으로 향하는 방향이다. 열역학적으로, 디젤 배기중의 산화질소는 질소와 산소로 분해되려는 경향을 갖는다. 하지만 분해율(rate of decomposition)은 실질적으로 거의 영(zero)에 가깝기 때문에 디젤엔진에서의 NO_x 제어는 아직도 미해결 과제 중의 하나이다.

연소실에서 배출되는 NO_x의 약 95%는 NO이고 나머지 5%는 NO₂이다. 한편 대기 조건(ambient condition)에서 NO는 산소와 쉽게 산화반응을 하여 이산화질소(nitrogen dioxide, NO₂)로 변환된다. 즉,



윗 반응은 배기가스가 대기로 배출된 이후 대기중의 NO/air 혼합물에서 자연적으로(spontaneously) 발생한다. 하지만 윗 반응은 순간적으로(instantaneously) 일어나지는 않는다. NO₂는 독성이 강한 적갈색(red-brown)의 기체로서 불쾌한 자극적인 냄새를 풍긴다. 한편, NO₂는 매우 반응성이 강한 기체로서 산화반응 경향이 매우 강하다. 여러 가지 형태의 배기가스 제어 촉매에서 일어나는 NO₂ 반응에는 탄화수소(hydrocarbon, HC), 일산화탄소(carbon monoxide, CO), 그리고 디젤 입자상 물질의 산화반응 등이 포함된다.

질소산화물(NO_x)은 매우 활성이 강한 오존(ozone)의 지시자(指示者, precursor)로서 스모그 반응(smog chemistry)에서 중요한 역할을 한다. 디젤 입자상물질과 함께 NO_x는 디젤배기에서 발견되는 가장 중요하면서도 치명적인 오염물질 중의 하나이다.

2. Hydrocarbons - HC

디젤 배기가스의 기체성분 중에 포함되어 있는 탄화수소(hydrocarbon, HC)는 디젤연료(diesel fuel)와 엔진윤활유(lubricating oil)에서 추출되는 많은 탄화수소 화학종들(hydrocarbon species)의 혼합물이다. 연료에서 나오는 탄화수소(fuel hydrocarbon)는 비교적 짧은 탄소고리(shorter carbon chain)를 가지고 있고, 윤활유에서 나오는 탄화수소(lube oil hydrocarbon)는 무거운 성분들이 포함되어 있다. 탄화수소의 일반적인 화학식 C_nH_m으로부터 탄화수소는 n 개의 탄소원자와 m 개의 수소원자로 이루어진 분자임을 알 수 있다. 특히, 긴 탄소고리(longer carbon chain)를 가지고 있는 탄화수소는 자극적인 냄새를 풍긴다. 벤젠(benzene)과 같은 이들 중의 일부 분자는 독성이 있거나 혹은 발암성분을 가지고 있다.

알데히드(aldehyde)와 같은 여러 탄화수소계열(hydrocarbon derivative)의 분자 역시 디젤 배기가스에 존재한다. 많은 알데히드(aldehyde) 계열의 분자들은 자극적 냄새를 낼 뿐만 아니라/혹은 독성을 가지고 있다. 포름알데히드(formaldehyde)와 같은 이들 중의 일부는 발암성분을 가지고 있는 것으로 추정되고 있다. 한편, 디젤 배기가스 중에 존재하는 기체상의 탄화수소(gaseous hydrocarbon)의 농도는 약 20~300 ppm 정도이다. 여러 가지 탄화수소와 알데히드(aldehyde) 분자의 단위 마일

(mile) 당 배출률(emission rate)을 질량단위로 아래의 Table 1에 나타내었다. (EPA, 1998) 이 데이터는 1986년부터 1991년 사이의 여러 문헌들을 기초로 하여 편집된 것이다. 소형 및 대형 디젤엔진에서의 배출률과 가솔린엔진에서의 배출률이 서로 비교되어 있다.

Table 1 Hydrocarbon and Aldehyde Emission Rates, g/mi (g/km)

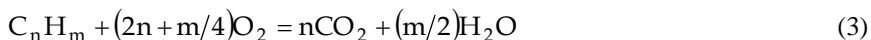
Compound	Diesel		Gasoline	
	HD	LD	Catalyst	Non-catalyst
Total HC	3.65 (2.28)	0.23 (0.14)	1.8 (1.2)	5.4 (3.4)
Methane	NA	0.01 (0.008)	0.26 (0.16)	0.27 (0.17)
Ethylene	NA	0.04 (0.03)	0.14 (0.09)	0.3 (0.2)
Acetylene	NA	NA	0.04 (0.02)	0.26 (0.16)
Propylene	NA	0.01 (0.008)	0.04 (0.03)	0.15 (0.09)
n-Pentane	NA	NA	0.03 (0.02)	0.09 (0.06)
iso-Pentane	NA	NA	0.07 (0.04)	0.27 (0.17)
n-Decane	0.01 (0.007)	NA	0.003 (0.0016)	
n-Dodecane	0.027 (0.017)	NA	0.003 (0.002)	
Benzene	0.024 (0.015)	0.02 (0.015)	0.06 (0.04)	0.31 (0.19)
Toluene	0.01 (0.007)	0.006 (0.004)	0.1 (0.07)	0.7 (0.45)
Xylenes	0.006 (0.004)	0.002 (0.001)	0.08 (0.05)	0.96 (0.6)
Ethyl benzene	0.005 (0.003)	0.001 (0.0006)	0.02 (0.01)	0.21 (0.13)
Naphthalene	0.01 (0.007)	0.003 (0.002)	NA	NA
Total aldehyde	NA	0.03(0.02)	0.04 (0.03)	NA
Formaldehyde	NA	0.02 (0.01)	0.025 (0.015)	0.06 (0.04)
Acetaldehyde	NA	0.007 (0.004)	0.01 (0.007)	NA
Acrolein	0.053 (0.033)	0.01 (0.006)	0.002 (0.001)	NA
Benzaldehyde	NA	NA	0.003 (0.002)	NA

HD - heavy duty diesel, LD - light duty diesel, NA - data not available

디젤 배기가스의 탄화수소는 기체상(gas phase)과 입자상(particulate phase)으로 나뉘어 지는데, 여기에서 입자상(particulate phase)에는 액체상(liquid phase)과 흡착된 상(adsorbed phase)가 포함된다. 한편, 휘발성(volatile)과 비휘발성(nonvolatile) 성분을 나누는 명확한 기준은 없다. 하지만 한가지 기준으로, 표준조건(20 °C, 760 mmHg)에서 증기압(vapor pressure) 0.1 mmHg 이상인 화합물(compound)을 휘발성(volatile)으로 생각할 수 있다. 이러한 휘발성 디젤 탄화수소(volatile diesel hydrocarbon)에는 분자구조상 24개 까지의 탄소원자(carbon atom)을 가지고 있는 화합물 및 지방족화합물(aliphatic)과 방향족화합물(aromatic)이 포함되어 있다. 탄화수소 배기규제는 이러한 휘발성 기체상의 탄화수소(volatile gas phase HCs)을 대상으로 한다. 입자상 탄화수소(particle phase hydrocarbon)은 SOF 로 구분되며, 본 논문 시리즈의 “Diesel Particulate Matter”에서 자세히 다루어져 있다.

아래의 반응식 (3)과 같이 탄화수소는 산소와 반응하여 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)와 수분(water, H₂O)을 내놓는다. 또한 이 반응은 오염물질 제어 촉매에서 일어나는 기본적인 반응 중

의 하나이기도 하다. 한편, 적당한 산화조건(mild oxidizing condition)에서 탄화수소는 반응식 (4)와 같이 산화반응을 거쳐 알데히드(aldehyde) 혹은 케톤(ketone)을 내놓는다.



대기 중에서 탄화수소는 NO_x와 광화학반응(photochemical reaction)을 일으켜 스모그(smog)와 지상 오존(ground level ozone)의 생성을 유발할 수 있다. 한편, 탄화수소는 종류에 따라 오존(ozone) 지시자(指示者, precursor)로서의 활성(activity)이 서로 다르다. 하지만 가장 단순한 탄화수소인 메탄(methane, CH₄)은 오존(ozone)에 대한 활성이 없기 때문에 오존 지시자(ozone precursor)로 다루어지지 않는다. 따라서 대부분의 배기규제에서 메탄(methane, CH₄)은 비메탄 탄화수소(non-methane hydrocarbon, NMHC)에 대한 기준을 설정하여 규제대상 오염물질에서 제외시키고 있다.

3. Carbon Monoxide - CO

일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 무색무취의 기체로서 독성이 매우 강하며 공기와 비슷한 밀도를 갖고 있다. 농도가 매우 높을 경우 CO는 가연성이 매우 높고(flammable), 공기와 연소반응을 일으켜 밝은 색의 푸른 화염(bright blue flame)을 띤다.

Name	Carbon monoxide
Formula	CO
Formula Weight	28.01
Appearance	Colorless, odorless, tasteless, non-corrosive gas
Density	1.250 kg/m ³ (0 °C, 1 atm), 0.968 (rel. to air)
Melting Point	-205.0 °C
Boiling Point	-191.5 °C
Flammability Limits	12.5 ~ 74.2 vol %

현재의 신형디젤엔진(new diesel engine)에서 배출되는 CO의 농도는 매우 낮아서, 디젤 배기가스 중 일산화탄소의 농도는 일반적으로 10 ~ 500 ppm 정도이다. 한편, 고온(elevated temperature)이나 산화 촉매(oxidation catalyst)에서 일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 산소와 반응하여 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)를 배출한다. 즉,



빛 반응은 많은 열량을 내는 발열반응(exothermic reaction)으로서, 배기가스 중에 CO가 충분히 많을 경우 빛 반응은 CO를 산화시키기 위하여 장착된 촉매반응기(catalytic reactor) 내의 기체온도를 상당히 높게 된다. 배기가스 중에 존재하는 CO 1%를 단열산화(adiabatic oxidation)시키면 기체의 온도는 약 100 °C 정도 상승한다.

4. Sulfur Dioxide – SO₂

이산화황(sulfur dioxide, SO₂)은 연료 및 엔진유탄유 중의 유황(sulfur) 성분에 기인한 것으로서, 규제 대상 배출물질은 아니다. SO₂는 무색의 기체인데, 독특한 자극적인 냄새가 난다. SO₂는 산화하여 SO₃(sulfur trioxide)을 생성하는데, 이 SO₃는 황산염 입자상물질(sulfate particulate)의 배출의 근원이 되는 황산(sulfuric acid)의 지시자(指示者, precursor)이다. 한편, 처리되지 않은 디젤 배기가스(raw diesel exhaust)에 존재하는 유황(sulfur)의 대부분은 SO₂이다. 단지 연료중 유황성분(fuel sulfur)의 약 2~4%만이 엔진에서 SO₃로 배출된다. 아래의 표는 SO₂의 물성치이다.

Name	Sulfur dioxide
Formula	SO ₂
Formula Weight	64.06
Appearance	Colorless gas
Density	2.264 (rel. to air)
Melting Point	-75.5 °C
Boiling Point	-10.0 °C

배기가스 중에 존재하는 이산화황(sulfur dioxide, SO₂)의 농도는 연료중 유황함유량(fuel sulfur level)과 비례한다. 사실, SO₂의 농도는 연료소모량(fuel consumption)과 연료중 유황함유량(sulfur content)으로부터 비교적 정확하게 계산될 수 있다. 이러한 계산의 한 예가 아래의 Figure 1에 나와 있다. 여기에서 공연비(air to fuel ratio)는 20 으로서 전부하에서 운전되는 디젤엔진에서의 전형적인 수치이다. 그림에서 알 수 있듯이, 유황함유량이 500 ppm S 인 연료를 사용하면 배기가스 중의 SO₂의 농도는 약 20 ppm이다.

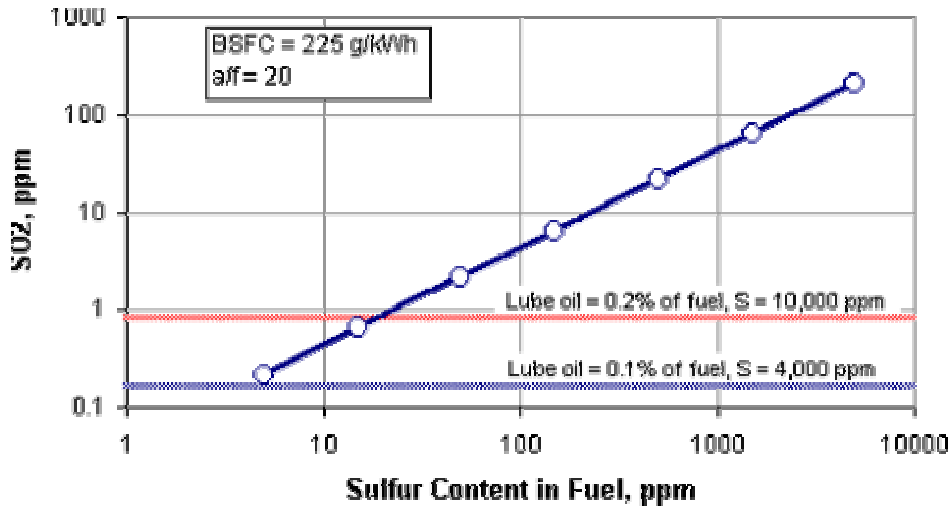


Figure 1 Exhaust SO₂ as a Function of Fuel Sulfur Content

연료중에 함유된 유황성분이 감소할수록 엔진유회유는 디젤배기에 존재하는 SO₂의 중요한 원천(source)이 된다. 일반적으로 디젤의 유회유는 4,000~10,000 ppm의 유황을 함유하고 있는데, 이들 중 대부분은 유회유첨가제(additive)의 형태로 함유된다. 내마모 첨가제(anti-wear additive)에는 일반적으로 아연-2티온인산염(zinc dithiophosphate)의 형태로서 아연(zinc, Zn), 유황(sulfur, S), 그리고 인(phosphorus, P)이 포함된다. 또한 여러 종류의 세척첨가제(detergent additive)는 알킬-설폰산염(alkyl sulfonate)을 포함하고 있다. (DECSE, 1999)

한편, 문헌상에 발표된 오일소모량의 가장 낮은 수치는 연료의 약 0.075%에 이른다. 실제 사용되는 오일소모량 및 산업표준에서 제시하는 오일소모량은 연료의 0.1~0.2% 정도이다. (Andrews, 2000; ACEA, 1999) 유회유가 배기 중의 SO₂ 함유량에 미치는 영향에 대한 두가지 경우가 위의 Figure 1에서 수평선으로 나타나 있다. 아래의 선은 4,000 ppm S을 함유하고 있으며 연료의 0.1%의 비율로 소모되는 유회유에 해당한다. 이 경우 발생한 SO₂는 연료중 유황함유량이 5 ppm S일 경우와 비슷하다. 한편, 윗 선은 가장 최악의 상황을 묘사한 것으로서 10,000 ppm S의 유회유가 연료의 0.2%의 비율로 소모되는 상황을 나타낸 것이다. 이 경우, 유회유로 인한 SO₂의 발생량은 15 ppm S의 유황을 함유한 연료에서 배출되는 것보다 더 많아진다.

유황염 입자상물질(sulfate particulate)의 배출 역시 연료중 유황함유량의 영향을 받는다. 0.25% S의 고유황연료(high sulfur fuel)를 사용하는 경우 약 0.050 g/bhp-hr의 유황염 입자상물질(sulfate particulate)이 배출되는데, 연료중 유황함유량을 500 ppm S로 낮추면 0.01 g/bhp-hr의 유황염 입자상물질(sulfate particulate)이 배출된다. 한편, 산화촉매(oxidation catalyst) 혹은 촉매화 매연여과장치(catalyzed particulate filter)와 같은 촉매장치에서 상당한 양의 SO₂가 SO₃로 변환되어 결국 유황염 입자상물질(sulfate particulate)의 배출을 급격히 증가시킨다. 이에 대한 보다 자세한 내용은 본 논문 시리즈 중의 하나인 “Diesel Oxidation Catalyst”를 참고하기 바란다.

5. Nitrous Oxide – N₂O

아산화질소(nitrous oxide, N₂O)는 “laughing gas”로 알려져 있다. N₂O는 무색의 기체로서 인간을 마취시킬 수 있는 성질을 가지고 있으며 향긋한 냄새를 풍긴다. N₂O는 지구온난화(greenhouse gas property) 성질 뿐만 아니라 성층권의 오존(stratospheric ozone)을 파괴하기 때문에 잠재적으로 환경에 영향을 미치는 물질이다. 다음은 N₂O의 물성치를 간략히 나타낸 것이다.

Name	Nitrous Oxide
Formula	N ₂ O
Formula Weight	44.02
Appearance	Colorless gas of a sweet smell
Density	1.530 (rel. to air)
Melting Point	-102.3 °C
Boiling Point	-90.7 °C

아산화질소(nitrous oxide, N₂O)는 아직 규제대상 배출물질이 아니다. 비록 화학적으로 N₂O는 질소산화물(oxide of nitrogen)이지만, N₂O는 규제대상인 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)에서 제외된다. 대형디젤엔진의 엔진배출(engine-out) N₂O의 양은 일반적으로 3 ppm 정도로 매우 낮다. (Havenith, 1997) 이 수치는 과도(transient)엔진테스트 사이클(FIGE)에서 측정된 0.03 g/kWh에 해당한다. 참고로, 삼원촉매가 장착된 가솔린엔진에서 배출되는 N₂O는 약 12~35 ppm 정도이다.

한편, 백금계(Pt-based) lean NO_x 촉매 혹은 SCR 촉매시스템과 같은 일부 디젤엔진 배출물질 제어장치에서 N₂O의 배출이 증가할 수도 있다. 이에 따라 배기물 저감장치 제조업체들 사이에서는, 비록 N₂O가 규제대상 물질은 아니지만, 배기저감 기술로 인하여 N₂O의 배출을 증가시켜서는 안된다는 합의가 이루어져 있다. 따라서 N₂O의 배출은 촉매시스템의 개발에 있어서 중요한 인자이다.

6. Hydrogen – H₂

수소(hydrogen, H₂)는 무색의 기체로서 환경이나 인간의 건강에 직접적인 영향을 미치지 않지만 일부 디젤촉매와 같은 배기물질 저감 촉매장치의 많은 반응에서 중요한 역할을 할 수 있다. 일반적으로 희박조건(lean condition)일 때 디젤의 배기가스에 수소는 존재하지 않는다. 가솔린 배기가스에는 단위 mole의 CO가 배출될 때 약 0.3 moles의 H₂가 배출된다. (Heck, 1995)

Name	Hydrogen
Formula	H ₂

Formula Weight	2.016
Appearance	Colorless, odorless gas
Density	0.06948 (rel. to air, 20 °C)
Melting Point	-259.1 °C
Boiling Point	-252.7 °C

대기 온도에서 수소의 활성(activity)는 상대적으로 매우 낮다. 하지만 온도의 상승 그리고/혹은 촉매가 존재할 경우 수소는 매우 강한 저감되려는 성질(reducing property)을 갖고 있다. 아래의 반응식 (6)에 나타난 바와 같이 수소는 산소와 반응하여 수분(water)을 생성한다. 이 반응은, 비록 표준 온도(room temperature)에서는 매우 낮지만, 수소기체의 온도가 180 °C 로 가열되면 이 반응의 반응율은 매우 높아진다. 이 혼합물을 좀 더 가열시켜 450 °C 가 되면 폭발이 일어난다.

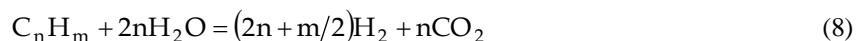


수소(hydrogen, H₂)는 배출물 제어 촉매장치의 수분이동반응(water shift reaction)과 증기개질반응(steam reforming reaction)을 통하여 수증기(water vapor)와 다른 배기가스 성분으로부터 생성된다. 이러한 반응은 잘 알려져 있어서 석탄기화기술(coal gasification technology)에서는 상용화되어 있다.

수분이동반응(water shift reaction)인 아래의 반응식 (7)에서 일산화탄소(carbon monoxide, CO)는 수증기(water vapor)와 반응하여 이산화탄소(carbon dioxide, CO₂)와 수소를 발생한다.



한편 아래의 증기개질반응(steam reforming reaction)에서 수증기(water vapor)는 탄화수소(hydrocarbon)와 반응하여 수소와 이산화탄소를 발생한다. 즉,



참 고 문 헌

1. ACEA, 1999, "ACEA European Oil Sequences," September 1999, <http://www.acea.be/acea/details.htm>.
2. Andrews, G. E., et al., 2000, "The Influence of an Oil Recycler on Lubricating Oil Quality with Oil Age for a Bus Using in Service Testing," SAE 2000-01-0234.
3. DECSE, 1999, "Diesel Emission Control Sulfur Effects Program, Phase I Interim Report No. 1," U.S. DOE, August, 1999, <http://www.ott.doe.gov/decse/pdfs/interim.pdf>.
4. EPA, 1998, "Health Assessment Document for Diesel Emissions," EPA/600/8-90/057C, U.S. Environmental

Protection Agency, Washington, DC, February 1998, <http://www.epa.gov/ncea/diesel.htm>.

5. Havenith, C., and Verbeek, R. P., 1997, "Transient Performance of a Urea DeNOx Catalyst for Low Emissions Heavy-Duty Diesel Engines," SAE 970185.
6. Heck, R. M., and Farrauto, R. J., 1995, "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology," Van Nostrand Reinhold, New York.
7. Perry, 1984, "Perry Chemical Engineers Handbook, 6th edition," McGraw-Hill.