



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년08월13일
G01N 33/22 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0748740
G01N 33/28 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년08월06일

(21) 출원번호	10-2005-0112150	(65) 공개번호	10-2007-0054301
(22) 출원일자	2005년11월23일	(43) 공개일자	2007년05월29일
심사청구일자	2005년11월23일		

(73) 특허권자 현대자동차주식회사
 서울 서초구 양재동 231

(72) 발명자 송영일
 경기 안산시 상록구 본오동 872 월드아파트 125동 405호

(74) 대리인 백남훈
 이학수

(56) 선행기술조사문헌	
JP2001074727 A	KR1019970007346 A
US20020139714 A1	US6803236 B2

심사관 : 조영균

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법

(57) 요약

본 발명은 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법에 관한 것이다.

이를 위해, 본 발명은 연료중의 황함량 조절을 티오페놀을 사용하여, 기존에 이황화탄소를 사용함에 따른 황 농도의 오차 발생을 줄여줌으로써, 황 농도 조절 작업의 용이성을 제공할 수 있고, 그에 따라 황피독 시험시 연료 중의 황함량 증가에 따른 HC, CO, NOx 등의 유해 배출가스의 배출량을 정확하게 측정 시험할 수 있는 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 제공하고자 한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

가솔린 20L 당 시험할 황함량(농도)을 10ppm~900ppm으로 설정하는 단계와;

기준연료인 인돌렌 시험유의 황함량을 확인하는 단계와;

시험을 위한 가솔린 연료에 티오페놀(C_6H_6S)을 투여하되, 가솔린 연료 20L 당 원하는 황농도에 맞게 1.0~80.0cc로 첨가하는 단계와;

상기 티오페놀에 의하여 황농도가 조절된 가솔린 연료를 차량에 급유한 다음, 주행거리 10~15Km, 주행속도 80Km로 주행을 하여, 배기가스 정화 촉매에 대한 시험 전처리를 실시 단계와;

고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off)과 함께 촉매내에 린 펄스가 주입되어, 촉매에 흡착된 과도한 황 화합물이 제거되는 린 펄스에 의한 과도한 황 피독 제거 단계와;

차량을 상온에서 12시간 이상 방치한 다음, 미국의 시가지주행모드인 FTP-75 혹은 유럽 모드 기준(New European Driving Cycle;NEDC)에 따라 차량의 배기가스 측정 시험을 실시하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료중의 황 성분에 의한 피독 여부 시험 방법.

청구항 2.

청구항 1에 있어서, 상기 고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off)하는 단계는 3회 내지 8회 반복 실시되는 것을 특징으로 하는 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 연료중의 황함량 조절을 티오페놀을 사용하여, 기존에 이황화탄소를 사용함에 따른 황 농도의 오차 발생을 줄여줌으로써, 황 농도 조절 작업의 용이성을 제공할 수 있고, 그에 따라 황피독 시험시 연료 중의 황함량 증가에 따른 HC, CO, NO_x 등의 유해 배출가스의 배출량을 정확하게 측정 시험할 수 있는 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법에 관한 것이다.

통상적으로, 차량 배출시험에 있어서 결과에 많은 영향을 미치는 요소로서는 엔진 제어 시스템과 촉매 컨버터에 있으며, 그 중에서 촉매컨버터는 화학반응을 이용하여 유해성분을 무해성분으로 전환시키는 핵심요소이다.

차량의 내구 주행 동안에 촉매컨버터 내부의 중요 부품인 촉매는 초기의 높은 성능을 조금씩 상실하게 되면서 그 성능이 차차 감소하게 되는데, 이러한 촉매 열화의 요인들 중에서는 열과 화학적인 요소에 의한 피독이 대표적이다.

열에 의한 활성저하 현상은 1000도 가까이 혹은 그 이상의 온도에 촉매가 노출되어 발생하는 바, 이로 인해 촉매의 귀금속이 소결됨과 함께 담체인 알루미늄의 표면적이 감소되어 반응가스와의 접촉 면적이 줄어들고, 결국 촉매의 성능저하로 이어지게 된다.

또 하나의 중요 활성저하 요인으로서 화학적 열화가 있는데, 이는 인, 칼슘, 아연, 납과 같은 촉매독 성분들이 촉매의 담체나 귀금속에 강하게 결합함으로써, 반응가스가 촉매와 결합-분해되지 못하여 그대로 배출되어 버리는 현상을 유발시킨다.

상기의 촉매독 성분들은 대체적으로 촉매와 한번 결합하면 떨어지지 않으므로 비가역적인 활성저하 요인이라 할 수 있다.

차량 개발에 있어서, 각국의 배출가스 규제를 만족해야 차량 판매가 가능하므로, 자동차 각 사들은 5년 8만KM 혹은 10년 16만KM와 같은 장기간의 배출가스 성능 내구를 파악하여 차량의 전사용 시간에 걸쳐 성능을 발휘할 수 있는 촉매 컨버터 개발에 집중하고 있다.

이러한 내구 개발을 위해서 촉매 컨버터를 열 및 피독환경에서 인위적으로 급속 열화를 시켜서 단시일 내에 장기 내구 특성을 관찰할 수 있는 에이징 모드를 자동차 각사에서 적용중에 있으며, 인위적으로 에이징된 촉매들은 해당 주행거리에서 열화된 실차품과 동일한 열화도를 보이지는 않으나, 열화 과정의 상사성 등에서 많은 성과를 나타내고 있다.

즉, 열과 비가역적 피독 열화에 대해서 엔진의 공연비 및 피독물질의 주입등으로 실차 열화에 매우 유사한 열화 모드를 개발하여 사용중에 있다.

그러나, 가역적인 화학 열화, 즉 황피독에 대해서는 내구기준이 정확히 마련되어 있지 않고, 황에 대한 영향을 관찰할 수 있는 시험 방법이 없는 상태이다.

특히, 규제를 가장 선도하고 있는 북미 캘리포니아 규제 적용지역으로 차량을 수출하기 위해서 그 지역에서 사용되어야 하는 리포물레이티드 가솔린(reformulated gasoline)을 시험 연료로 사용하는 경우, 황에 의한 고장 여부를 사전에 전혀 감지할 수 없으며, 해당 지역에서 판매되는 리포물레이티드 가솔린에 함유된 황은 겨우 10 ~ 20PPM 수준이므로 황 영향을 관찰하기 어렵다.

따라서, 규제적으로 가장 심한 북미 캘리포니아 지역에 적용될 수 있는 촉매 컨버터를 개발하고서도, 그 사양을 황함량이 상대적으로 높은 타 지역에 적용할 경우 연료중의 황에 의해 촉매가 열화되어 규제치를 초과하는 경우가 종종 발생되고 있다.

따라서, 차량 배출수준에 미치는 연료중의 황의 영향을 파악할 수 있는 간편하고 새로운 시험 방법이 필요한 상황에 처해 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출한 것으로서, 연료중의 황함량 조절을 티오페놀을 사용하여, 기준에 이황화탄소를 사용함에 따른 황 농도의 오차 발생을 줄여줌으로써, 황 농도 조절 작업의 용이성을 제공할 수 있고, 그에 따라 황피독 시험시 연료 중의 황함량 증가에 따른 HC, CO, NO_x 등의 유해 배출가스의 배출량을 정확하게 측정 시험할 수 있는 연료 중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성

상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 가솔린 20L 당 시험할 황함량(농도)을 10ppm~900ppm으로 설정하는 단계와; 기준연료인 인돌렌 시험유의 황함량을 확인하는 단계와; 시험을 위한 가솔린 연료에 티오페놀(C₆H₆S)을 투입하되, 가솔린 연료 20L 당 원하는 황농도에 맞게 1.0~80.0cc로 첨가하는 단계와; 상기 티오페놀에 의하여 황농도가 조절된 가솔린 연료를 차량에 급유한 다음, 주행거리 10~15Km, 주행속도 80Km로 주행을 하여, 배기가스 정화 촉매에 대한 시험 전처리를 실시 단계와; 고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off)과 함께 촉매내에 린 펄스가 주입되어, 촉매에 흡착된 과도한 황 화합물이 제거되는 린 펄스에 의한 과도한 황 피독 제거 단계와; 차량을 상온에서 12시간 이상 방치한 다음, 미국의 시가지주행모드인 FTP-75 혹은 유럽 모드 기준(New European Driving Cycle;NEDC)에 따라 차량의 배기가스 측정 시험을 실시하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 제공한다.

바람직한 구현예로서, 상기 고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off)하는 단계는 3회 내지 8회 반복 실시되는 것을 특징으로 한다.

기준연료인 인돌렌 시험유의 황함량을 확인하는 단계는 인돌렌 연료라고 하더라도, 제작사 등에 따라 황함량이 달라질 수 있으므로 초기의 인돌렌 연료에 황이 어느 정도 함유되어 있는지를 파악하는 단계로서, 이 단계를 거쳐서 초기 인돌렌 연료에 포함된 황함량을 파악한 후 목표로 하는 황농도를 맞추기 위해 티오페놀을 첨가할 수 있기 때문에 초기에 인돌렌 황함량을 파악해야 한다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조로 상세하게 설명하기로 한다.

첨부한 도 1은 본 발명에 따른 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 설명하는 공정 흐름도이다.

본 발명은 황피독 시험시 연료 중의 황함량 증가에 따른 HC, CO, NOx 등의 유해 배출가스의 배출량을 정확하게 측정 시험할 수 있는 방법을 제공하고자, 황농도 조절 첨가제의 종류를 기존의 이황화탄소(CS_2)를 배제하고 티오펜올(C_6H_6S)을 사용한 점에 주안점이 있다.

기존에 사용되고 있는 황화합물은 이황화탄소이나, 이는 낮은 비점 및 화합물 무게당 황의 질량비가 높으므로 연료 중에 작은 양만을 넣을 경우, 오차 발생이 심하게 나타나는 단점이 있다.

즉, 가솔린 20L에 50PPM의 황농도를 맞추기 위해서 이황화탄소 0.69CC가 필요하였으나, 이 역시 투입과정에 이황화탄소의 높은 휘발성으로 인해 투입 과정에서 휘발되어 최종 혼합물의 황농도가 실제적으로는 낮아진다는 단점이 있었다.

이러한 점을 보완하기 위해서 본 발명은 티오펜올이라는 물질을 사용하는 점에 그 특징이 있다

아래의 표 1은 이황화 탄소와 티오펜올의 물성치를 비교하여 나타낸 것이다.

[표 1]

구분	첨가제	화학식	비중	비점(℃)
기존기술	이황화탄소	CS_2	1.297	46.3
본기술	티오펜올	C_6H_6S	1.074	169.5

통상, 티오펜올은 비점이 169℃ 정도로서, 46℃인 이황화탄소에 비해서 상온에서 조작하기 편하며, 비중이 낮고, 티오펜올 무게당 황 함량이 이황화탄소 대비 35%에 불과하므로, 결과적으로 동일한 연료중의 황농도를 구현하기 위해서 넣어주는 부피는 약 4배 정도 증가하게 된다.

따라서, 티오펜올은 연료중의 황농도를 구현하기 위해 넣어주는 부피가 4배 증가하므로, 측정오차를 감소시킬 수 있고, 또한 높은 비점으로 인해 상온에서 조작 동안에 불필요하게 증발되어 발생하는 오차를 최대한 줄일 수 있게 해준다.

이러한 특징으로 갖는 티오펜올로 황농도를 조절하여 이루어지는 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 순서대로 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 가솔린 20L 당 시험할 황함량(농도)을 10ppm~900ppm으로 설정하고, 기준연료인 인돌렌 시험유의 황함량을 확인한다.

이때, 시험을 위한 가솔린 연료에 티오펜올(C_6H_6S)을 투입하되, 가솔린 연료 20L 당 원하는 황농도에 맞게 1.0~80.0cc로 첨가한다.

아래의 표 2 및 표 3은 원하는 황화합물의 농도를 만들기 위해 투입되는 이황화탄소와 티오펜올양을 비교하여 나타낸 것이다.

[표 2]

목표 황 농도(ppm)	50	100	200	400	925
가솔린 20L당 CS ₂ 첨가량(g)	0.89	1.78	3.57	7.13	
가솔린 20L당 CS ₂ 첨가량(CC)	0.69	1.37	2.75	5.50	
인돌렌 기본 10ppm감안 첨가량(g)	0.71	1.60	3.39	6.95	
인돌렌 기본 10ppm감안 첨가량(cc)	0.55	1.24	2.61	5.36	12.4

[표 3]

목표 황 농도(ppm)	50	100	200	400	925
가솔린 20L당 C ₆ H ₆ S 첨가량(g)	2.58	5.15	10.30	20.61	
가솔린 20L당 C ₆ H ₆ S 첨가량(CC)	2.40	4.80	9.59	19.19	
인돌렌 기본 10ppm감안 첨가량(g)	2.06	4.64	9.79	20.09	
인돌렌 기본 10ppm감안 첨가량(cc)	1.92	4.32	9.11	18.71	12.4

다음으로, 상기 티오펜올에 의하여 황농도가 조절된 가솔린 연료를 차량에 급유한 다음, 주행거리 10~15Km, 주행속도 80Km로 주행을 하여, 배기가스 정화 촉매에 대한 시험 전처리를 실시한다.

이어서, 고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off: 연료분사가 중지되는 구간)과 함께 촉매내에 린 펄스가 주입되어, 촉매에 흡착된 과도한 황 화합물이 제거되는 린 펄스에 의한 과도한 황 피독 제거 단계가 진행된다.

이때, 상기 고속주행(>60Km)중 급제동하여, 연료 컷-오프(fuel cut-off)하는 단계는 3회 내지 8회 반복 실시된다.

연이어, 차량을 상온에서 12시간 이상 방치한 다음, 미국의 시가지주행모드인 FTP-75 혹은 유럽 모드 기준에 따라 차량의 배기가스 측정 시험을 실시하게 된다.

본 발명에 따른 공정 중에서 주목할 점은 과도한 황 피독현상을 막기 위하여, 전처리 과정 중에 연료 컷-오프에 의한 촉매에서의 과다 황성분 제거 과정이라고 할 수 있으며, 이는 연료 중의 황성분이 서로 다르므로 시험에 들어가기 전에 전처리 과정에서 황성분의 축적량도 다르게 되므로, 과다 황성분을 제거하여 시험결과와 왜곡을 막기 위함이다.

이와 같이, 본 발명에 따른 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법에 의거 황함량이 조절된 연료를 이용하여 배기시험을 실시하였는 바, 첨부한 도 2a, 2b, 2c의 그래프에서 보는 바와 같이, 연료 중의 황함량 증가에 따라, HC, CO, NO_x 등의 유해 배출가스의 배출량이 증가됨을 잘 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 본 바와 같이, 본 발명에 따른 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법에 의하면, 연료중의 황함량 조절을 티오펜올을 사용하여, 기존에 이황화탄소를 사용함에 따른 황 농도의 오차 발생을 줄여줌으로써, 황 농도 조절 작업의 용이성을 제공할 수 있고, 그에 따라 황피독 시험시 연료 중의 황함량 증가에 따른 HC, CO, NO_x 등의 유해 배출가스의 배출량을 정확하게 측정 시험할 수 있는 장점이 있다.

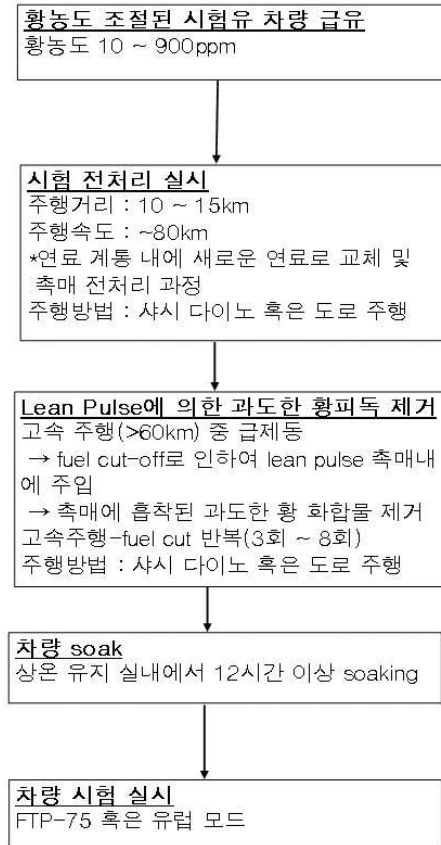
도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 연료중의 황성분에 의한 피독 여부 시험 방법을 설명하는 공정 흐름도,

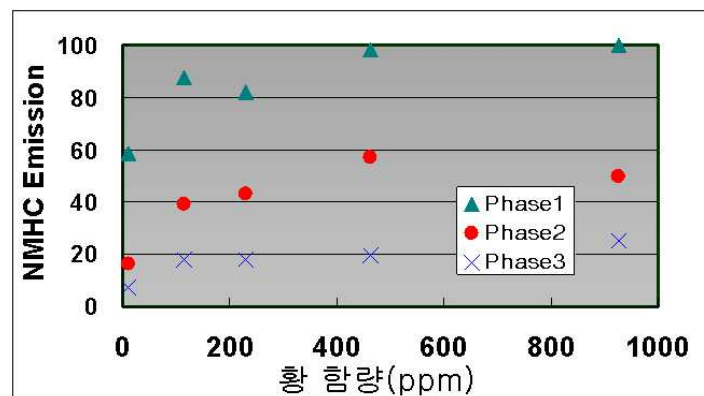
도 2a, 2b, 2c는 황함량이 변경된 연료를 활용한 차량의 배기시험을 실시한 예의 그래프.

도면

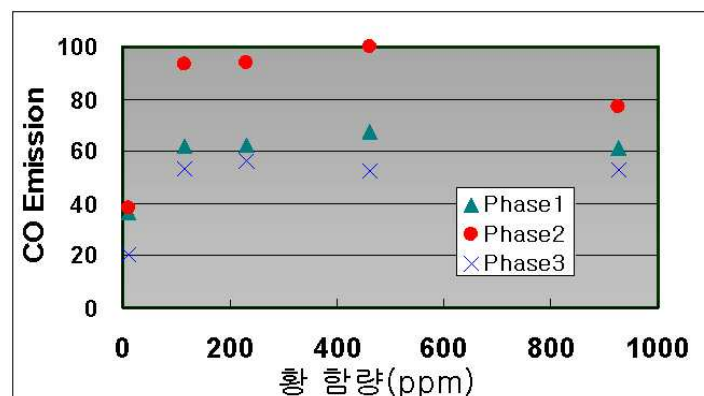
도면1



도면2a



도면2b



도면2c

