

소형 가솔린엔진의 포름알데히드 배출특성 및 저감법에 관한 연구

Characteristics of Formaldehyde Emission from Small Gasoline Engine and Its Reduction Technology

최 병 철 · 이 남 석

B. C. Choi and N. S. Lee

Key Words : Gasoline Engine(불꽃점화 기관), Emission(배출가스), Formaldehyde(포름알데히드), Catalystr(촉매), DNPH Analysis(DNPH 분석)

Abstract : Experiments were carried out to investigate the characteristics of formaldehyde emission from the small gasoline engine and its reduction technologies. Catalytic converters used are Pt/Rh, Pd/Rh, Pd/Pt, 62cell/cm² monolith type. The measurement of formaldehyde was conducted by using the method of DNPH-GC. From the experimental results, formaldehyde emission increased in a lean mixture due to incomplete combustion of the hydrocarbons. The order of catalytic activity of formaldehyde oxidation was Pt/Rh > Pd/Rh > Pd/Pt. As the distance from the exhaust manifold to the inlet of the catalyst became far, in spite of lower catalyst temperature, formaldehyde concentration decreased because of the adsorption of formaldehyde.

1. 서 론

포름알데히드는 메탄올자동차 뿐만 아니라 가솔린자동차나 디젤자동차의 경우에도 운전조건에 따라서 일정농도가 배출된다¹⁾. 가솔린자동차에 있어서 포름알데히드는 저농도의 배출로 인식되어 지금까지 거의 무시되어 왔으며, 육상용 소형발전기나 양수펌프 등의 엔진으로 사용되는 소형엔진에 대해서는 규제도 부족할 뿐만 아니라 거의 무방비 상태에서 배기를 대기로 배출하고 있는 것이 현상이다.

포름알데히드는 저농도에서도 후각이나 시각을 자극하고 장시간 노출할 경우는 발암의 위험성이 있는 성분으로 규정되고 있다. 따라서 CARB (California air resource board)의 저공해자동차 배출가스 규제에서 NMOG(Non-methane organic gas)에 알데히드류의 MIR(Maximum incremental reactivity)¹⁾값을 다른 탄화수소에 비교하여 높게 규정하고 있으며, 일부 대체연료 자동차에서는 포름알데히드 농도를 규제대상으로 하고 있다.

포름알데히드 측정법에는 습식화학분석법으로

DNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine)법, MBTH (3-methyl-2-benzothiazolone hydrazone)법, 아세틸아세톤(Acetilacetone)법 등이 있다²⁾. DNPH법은 CARB에서 자동차 배기 중의 포름알데히드 분석법으로 제시하고 있는 것으로, 포름알데히드를 흡수액에 포집하여 추출액으로 추출 후, 고성능 액체 크로마토그래프를 사용하여 분석하는 방법이다¹⁾. 자동차 배출가스 중의 포름알데히드 분석에 이용되는 기법으로는 DNPH법으로 포름알데히드를 샘플링하고, 분석은 가스크로마토그래프를 이용하는 방법(DNPH-GC)도 있다³⁾. 그리고, 포름알데히드의 연속측정법에는 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)법⁴⁾, 2차미분분광분석법⁵⁾ 등이 있다. 이러한 연속측정방법은 저농도에서 오차범위가 크고, 기기가 고가라는 단점이 있다.

가솔린엔진 배출가스 중 포름알데히드에 관한 연구로서 자동차용 촉매에서 탄화수소의 반응 중 다른 공존성분의 영향으로 2차적으로 생성되는 포름알데히드의 경로를 밝힌 연구도 있다^{6, 7)}. 그러나, 이러한 종래의 연구에서 보면 엔진의 운전조건이나 촉매의 종류 및 반응조건에 따른 저감특성이 명확히 파악되지 않고 있다.

본 연구에서는 엔진의 배출가스 중의 포름알데히드 분석기법으로 DNPH-GC법을 최적화하고, 이

접수일 : 1999년 6월 12일
최병철 : 전남대학교 자동차공학부
이남석 : 전남대학교 대학원

를 소형 가솔린엔진에 적용하여 엔진의 운전조건에 따른 포름알데히드의 배출특성을 조사하고, 이에 따른 촉매의 종류 및 촉매의 부착위치에 따른 포름알데히드의 배출특성을 조사하여 엔진에서의 배출특성과 비교검토하여 촉매에서의 저감특성을 조사하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 엔진실험법

가솔린 엔진의 포름알데히드 배출특성 및 저감법을 실험하기 위한 실험장치를 Fig. 1에 나타낸다. 실험장치는 엔진 동력계, 단기통 엔진, 배출가스 포집부, 배출가스 분석부로 구성되어 있다.

실험에 사용한 동력계는 와전류동력계(Eddy current dynamometer)로 최대 흡수 동력이 10마력이며 공냉식이다. 엔진은 단기통, 배기량 197cc, 최대마력 5 마력, 가솔린 4행정 기화기 연료공급 방식을 사용하고 있다. 엔진의 배기관에는 K형 열전대와 UEGO (Universal Exhaust Gas Oxygen)를 장착하였다. 엔진의 운전 공연비는 공연비 계측기를 통하여 확인하면서 기화기에 유입하는 공기량으로 조절하였다. 배기 중의 탄화수소(Hydrocarbon, HC), 일산화탄소(Carbon monoxide, CO), 이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂) 및 산소(Oxygen, O₂)는 가스분석계(Horiba, Mexa-554JK)를 이용하였고, 포름알데히드는 샘플링 장치에서 흡수액에 흡수시킨 뒤 FID(Flame ionization detector)가 부착된 가스 크로마토그래프(Gas chromatograph, HP-6890)에 의해 분석하였다.

촉매의 온도측정 위치는 촉매의 담체 중앙선 상의 입구 표면(Inlet), 중심부(Middle) 및 담체 끝부분 표면(Outlet)에서 각각 $\phi 1.6\text{mm}$ K형 열전대로 측정하였다.

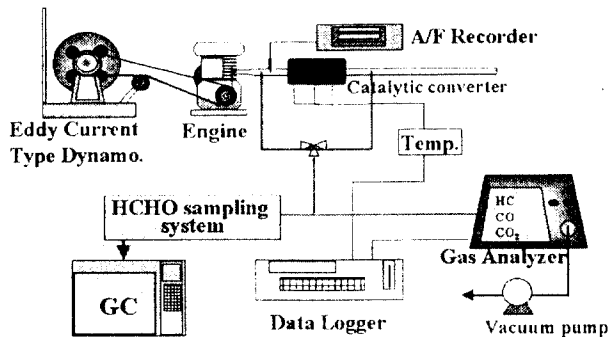


Fig. 1 Schematics diagram of experimental setup for HCHO measurement

포름알데히드 저감을 위해 사용한 촉매는 외경 75mm, 길이 75mm의 원형 62cell/cm², Pt/Rh, Pd/Rh, Pd/Pt 촉매이다. 촉매장치는 89.1mm SUS 관, 수축관 및 단열재를 사용하여 제작하였다.

2.2 포름알데히드 분석법

Fig. 2는 포름알데히드를 측정하기 위하여 구성된 샘플링 장치를 나타내고 있다. 포름알데히드 샘플링 장치는 예열부, 가스 포집부, 각종 필터와 질량유량조절기(Mass Flow Controller)로 구성되어 있다. 샘플라인은 직경 6.3mm의 SUS관으로 하고 리본히터를 이용하여 가스포집부까지 100℃로 유지시킨다. 샘플가스는 유리필터를 이용하여 각종 이물질은 여과한 다음 흡수병을 통과하며, 배출가스의 유량은 질량유량계를 이용하였다.

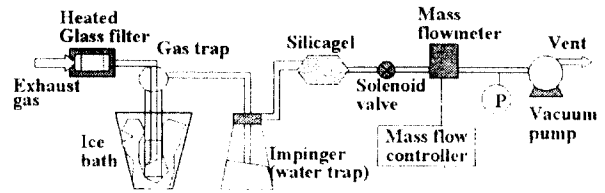


Fig. 2 Formaldehyde sampling system

포름알데히드는 샘플링 장치에서 샘플링 한 후 추출액으로 추출하여 가스 크로마토그래프에서 분석하였다. 가스 크로마토그래프의 분석조건은 Table 1과 같다.

포름알데히드나 케톤류가 DNPH 산성용액과 반응하여 하이dra존(hydrazone) 파생물을 형성한다. 형성된 파생물은 적절한 솔벤트 추출액에 의해 추출하여 가스 크로마토그래프로 분석하는 것으로 그

Table 1 GC conditions for HCHO analysis

Item	Analysis condition
GC	HP 6890
Column	OV-17 4%, 3mmID x 3m Chromosorb WAW(60/80)
Carrier	N ₂ , 50mL/min. constant flow
Oven temp.	200 to 300℃ with increasing 5℃/min.
Injector temp.	300℃
Detector/temp.	FID / 300℃

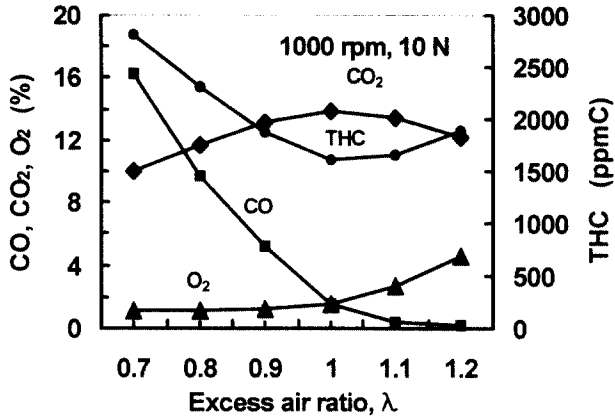


Fig. 3 Exhaust emission characteristics of small gasoline engine

절차는 다음과 같다.

- 1) 흡수액의 조제 : 포름알데히드가 산성 용액과 반응하여 하이드라존 과생물을 형성시키기 위한 산성 흡수용액의 제조기법은, 2N의 염산 500ml에 1g의 2,4-dinitrophenyl hydrazine을 용해시켜 메스플라스크에 보관하여 용달에서 24시간 동안 안정화시킨다.
- 2) 추출원액의 조제법 : 흡수액에서 포름알데히드 성분과 반응하여 생성된 하이드라존 과생물은 이에 알맞은 추출액을 통하여 추출할 수 있는데, 추출액은 안트라센 40mg을 클로로포름 100ml에 용해시켜 이것을 다시 10배 희석하여 제조한다. 안트라센을 추출원액에 첨가하는 이유는 마이크로 시린지로 샘플한 시료를 GC에 주입할 때 정확한 양이 주입되었는가를 확인할 수 있는 내부 표준 물질로 이용하기 위함이다.
- 3) 시료가스의 샘플링법 : 흡수액 20mL를 집진관에 넣고 배출가스를 1 L/min으로 10분간 버블링 시킨다. 이때 집진관은 하이드라존 형성물의 생성조건을 0°C로 일정히 유지시킨다. 샘플관은 포름알데히드의 배기 중 수분에 의한 용해를 막기 위해 100°C로 가열한다. 배기를 10L 흡수한 흡수액에 추출원액 2mL을 넣고 10분간 잘 흔들어 흡수액 내의 겔상태의 추출원액을 GC용 시료로 한다. GC에는 겔상태의 원액을 1μL 주입하여 분석한다.

3. 실험결과 및 고찰

소형 가솔엔진으로부터 배출되는 포름알데히드의 배출특성을 파악하기 위한 인자로서는, 공기과잉율(Excess air ratio, λ)과 엔진 회전수를 선정하

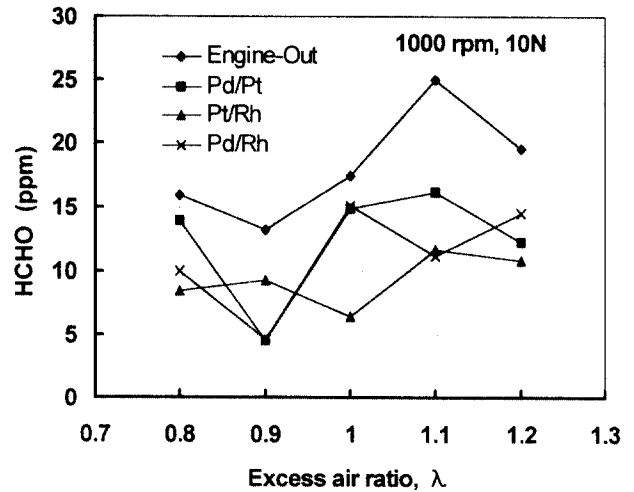


Fig. 4 Characteristics of HCHO emission and catalytic reaction as a function of the excess air ratio

였다. 그리고 포름알데히드의 촉매에서의 저감특성을 위한 인자로는 촉매의 종류, 엔진 배기관으로부터 촉매장치까지의 거리 변화를 선택하였다.

3.1 공기과잉율(λ)의 영향

Fig. 3은 엔진회전수가 1000rpm, 토크가 10Nm 일 때, 공기과잉율에 따른 배출가스 배출특성을 나타내고 있다. 전형적인 가솔린 엔진의 배출가스 특성을 보이고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 운전조건과 동일한 상태에서 공기과잉율에 따른 엔진으로부터 배출되는 포름알데히드의 농도와 엔진 배기구로부터 50cm 떨어진 위치에 촉매를 설치하여 촉매 통과 후의 촉매의 종류에 따른 포름알데히드 배출특성을 나타내고 있다. 촉매의 부하를 평가할 수 있는 공간속도(Space velocity, SV)는 4000 1/h이다. 엔진에서 배출되는 포름알데히드농도는 혼합기가 희박할수록 증가한다. 이것은 Fig. 3의 탄화수소 배출특성에서도 나타난 것과 같이 희박할수록 탄화수소의 불완전연소율이 증가하기 때문이다. 특히 엔진 배기관 직후에서의 농도는, $\lambda=1.1$ 에서 25ppm으로 가장 높은 농도로 배출되며, $\lambda=0.9$ 에서는 13ppm으로 가장 낮은 농도로 배출되었다. 공기과잉율 전 영역에서의 정화효율은 Pt/Rh 촉매가 전반적으로 우수하지만, $\lambda=0.9$ 와 1.1인 경우에는 Pd/Rh 촉매가 더 우수한 것으로 나타나고 있다.

Fig. 5는 공기과잉율에 대한 배출가스 및 Pt/Rh 촉매의 온도분포를 나타내고 있다. 엔진 운전조건

은 Fig. 3과 동일하다. 촉매 입구의 온도가 중간과 출구보다 높고, 공기과잉율에 따른 배기온도는 이론공연비에서 최고치를 보이고, 희박영역 및 농후영역으로 갈수록 온도가 저하하는 것을 볼 수 있다. 그리고 전반적으로 Pt/Rh 촉매의 온도가 다른 촉매들보다 약간 높은 특성을 가지고 있으나 그 경향을 유사하였다.

Fig. 6은 Fig. 4의 결과를 정화율로 나타낸 결과이다. 정화율은 $(1 - (HCHO)_{out} / (HCHO)_{in}) \times 100$ 으로 나타내며, 여기서 $(HCHO)_{out}$ 및 $(HCHO)_{in}$ 은 촉매의 입구 및 출구에서의 포름알데히드 농도를 각각

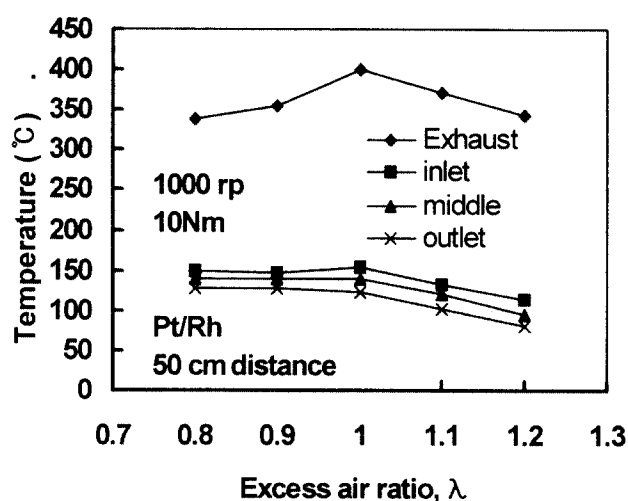


Fig. 5 Temperature profiles of exhaust gas and the center of catalyst bed

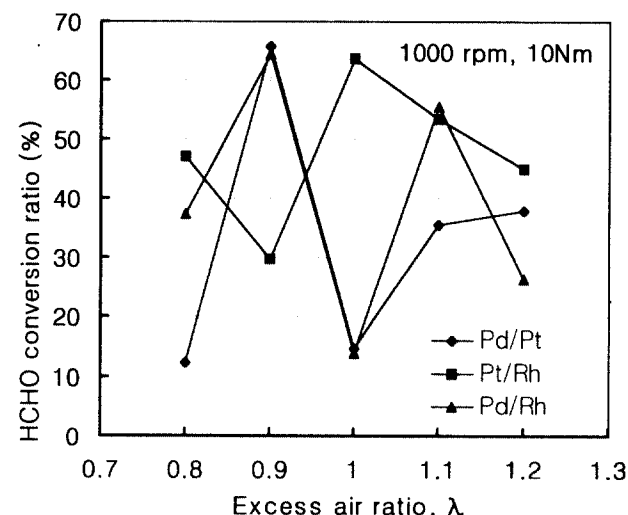


Fig. 6 Formaldehyde conversion ratio as a function of the excess air ratio

나타낸다. 포름알데히드의 정화율은, Pt/Rh 촉매는 $\lambda=1.0$ 에서 가장 높고, Pd/Pt 와 Pd/Rh 촉매는 $\lambda=0.9$ 에서 가장 높은 정화율을 보이고 있다. 포름알데히드의 정화율이 Fig. 5에서 알 수 있듯이 촉매 온도가 150°C 이하에서 일어나고 있다. 이는 촉매의 활성화에 의한 정화특성이라기보다 저온영역에서 흡착에 의한 저감이 지배적인 것으로 추측된다.

3.2 엔진 회전수의 영향

Fig. 7은 엔진의 공기과잉율 $\lambda = 0.8$, 토오크 10Nm의 조건에서 엔진 회전수에 따른 엔진 출구에서의 포름알데히드 배출농도와 각 촉매 통과 후의 배출농도를 나타내고 있다. 엔진에서 배출되는 포름알데히드의 농도는 1000rpm (SV=4000 l/h)에서 16ppm, 2000rpm (SV=8000 l/h)에서 11ppm, 3000rpm (SV=12000 l/h)에서는 9ppm으로 나타나고 있다. 이와 같이 포름알데히드는 엔진회전수가 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 엔진회전수가 증가함에 따라 소형엔진은 비교적 안정된 연소를 하기 때문에 연소과정의 중간생성물인 포름알데히드의 배출농도가 낮아지는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Pt/Pd 촉매의 엔진회전수 변화에 따른 배출가스 및 촉매의 온도 변화를 나타내고 있다. 엔진회전수가 증가할수록 배출가스의 온도가 상승하며, 이에 따라 촉매의 온도도 상승한다. 촉매입구 온도는 1000rpm에서 150°C, 2000rpm에서 240°C, 3000rpm에서 320°C를 나타낸다. 그리고 촉매의 입구, 중간 및 출구의 온도를 비교하면 엔진의 회전수가 증가할수록 촉매의 최고온도가 하류로 이동

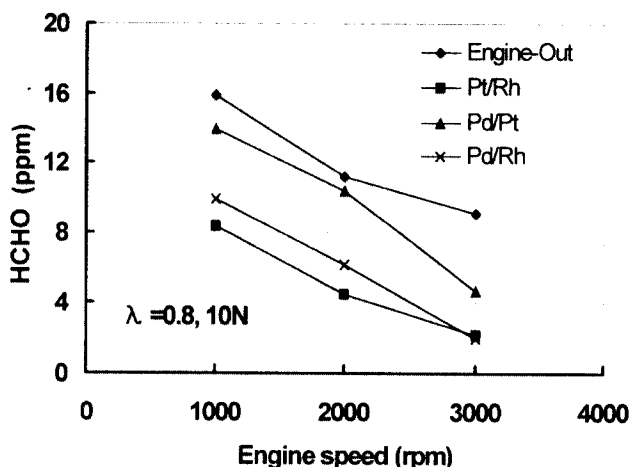


Fig. 7 Characteristics of HCHO emission as a function of engine speed with various catalysts

하고 있다. 이것은 엔진회전수가 증가할수록 배기 유량이 증가하기 때문이다. 이러한 온도변화 경향은 Pt/Rh 촉매가 다른 촉매에 비교하여 2000rpm에서 약 30-70°C 정도 높지만 온도분포의 경향은 유사하였다.

Fig. 9는 엔진회전수 변화에 있어서 각 촉매의 포름알데히드 정화효율을 나타내고 있다. 정화효율은 전 회전수 범위에서 Pt/Rh > Pd/Rh > Pd/Pt 순으로 되고 있다. 이것은 엔진회전수가 증가할수록 배출가스의 온도가 증가하므로 촉매의 온도가 상승하여 촉매의 활성도가 높아지기 때문이다. 3000rpm에서 Pt/Rh, Pd/Rh 촉매의 정화효율은 약 77%로 높다. 이 때의 촉매 온도가 Pt/Rh의 경우 약 330°C로 포름알데히드의 촉매반응을 고려하면

비교적 높은 온도이지만, 정화율이 80%를 넘지 못하는 것은 탄화수소성분의 촉매에서의 산화반응과정 중 포름알데히드가 일부 생성되어 배출되기 때문인 것으로 추측할 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 9의 결과로부터, 본 실험에 사용한 세 가지 촉매의 정화효율은 Pt/Rh > Pd/Rh > Pd/Pt 순서의 경향을 보였다. 따라서, Pt 촉매가 Pd 촉매보다 포름알데히드 정화에 유리하며, Pt, Pd에 Rh 촉매의 함유가 포름알데히드 정화를 촉진시키는 경향을 나타내고 있다.

3.3 촉매 위치의 영향

엔진의 운전조건에 따른 포름알데히드 배출특성

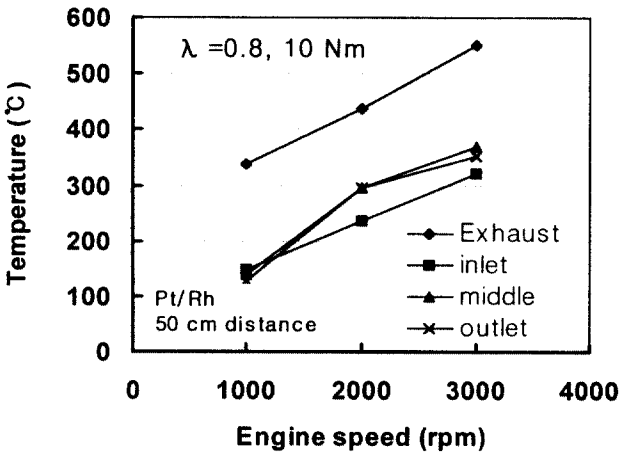


Fig. 8 Temperature profiles of exhaust gas and the center of the catalyst bed

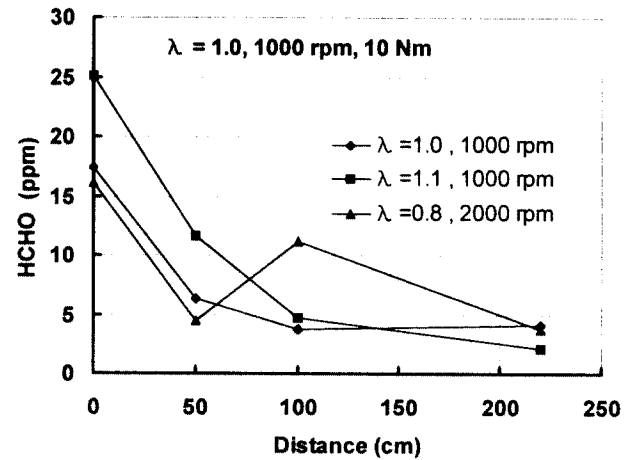


Fig. 10 Characteristics of HCHO emission with various distance from exhaust manifold to catalyst inlet

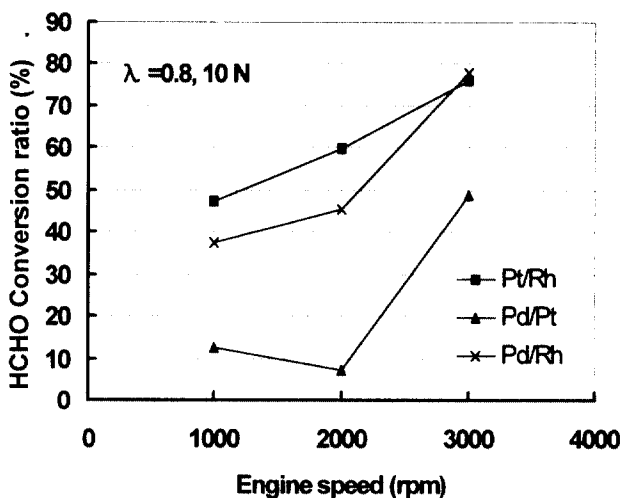


Fig. 9 Characteristics of HCHO conversion ratio as a function of engine speed

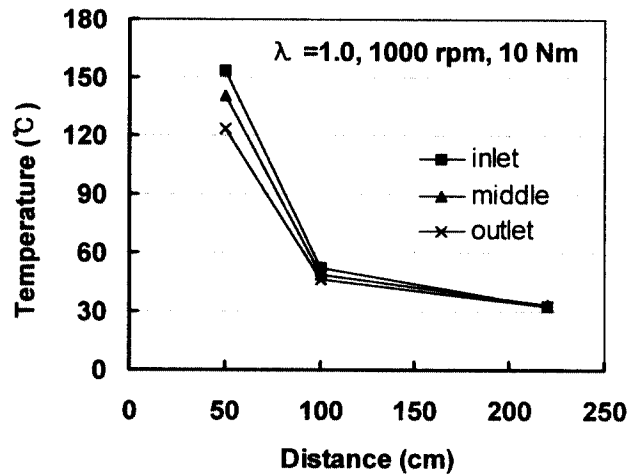


Fig. 11 Temperature profiles of Pt/Rh catalyst as a function of distance from exhaust manifold

과 촉매에 의한 저감특성을 파악한 후, 저감특성이 가장 우수한 Pt/Rh 촉매를 선정하여 엔진 배기구로부터 촉매장치까지의 거리에 따른 촉매 통과 후의 포름알데히드의 배출특성을 관찰하였다.

Fig. 10은 Pt/Rh 촉매를 사용하여 1000rpm, $\lambda = 1.0, 1.1$ 일 때와 2000rpm, $\lambda = 0.8$ 의 운전조건에서 엔진 배기구로부터 촉매장치까지의 거리에 따른 배출특성을 나타내고 있다. $\lambda = 1.0, 1.1$ (1000rpm) 인 경우는 거리가 멀어짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 이렇게 배기구로부터 촉매장치까지의 거리가 멀어짐에 따라 포름알데히드 농도가 감소하는 경향은, 본 실험에서 사용한 촉매의 용량이 엔진 배기량보다는 큰 촉매이기 때문에 활성화되어 저감되는 것보다 흡착에 의한 저감이 지배적이기 때문이다.

Fig. 11은 배기구로부터 Pt/Rh 촉매장치까지의 거리에 따른 촉매온도 분포를 나타내고 있다. 엔진의 운전조건은 이론공연비 운전, 1000rpm, 토오크 10Nm이다. 촉매의 온도는 엔진 배기구에서 멀어질수록 낮아지고, 입구의 온도가 가장 높다. 거리가 50cm 일 경우를 보면 촉매의 입구온도가 135°C에 불과하며, 100cm에서는 65°C, 225cm에서는 35°C까지 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 이러한 온도에서 포름알데히드는 충분한 산화반응을 일으키지 못할 것이다. 따라서, Fig. 10의 결과에서 거리가 멀어질수록 포름알데히드 농도가 저감되는 현상은 촉매에서의 흡착현상으로 인하여, 촉매가 활성온도에 미치지 못하는 온도 영역에서, 촉매 표면에 포름알데히드가 흡착하여 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

소형 가솔린엔진으로부터의 포름알데히드 배출 특성 파악 및 그 저감에 관한 실험연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가솔린 엔진에서 배출되는 포름알데히드의 농도는, 공연비가 희박할수록 탄화수소의 불완전연소율이 증가하여 증가하고, 저속의 운전조건 일수록 배출농도는 높아진다.
- 2) 엔진 운전조건에 따른 촉매의 포름알데히드 정화효율은 Pt/Rh > Pd/Rh > Pd/Pt 의 순이고, Pt 촉매가 Pd 촉매보다 포름알데히드 정화에 유리하며, Rh 촉매의 첨가가 정화효율을 촉진시키는 경향을 보였다.
- 3) 엔진의 배기구로부터 촉매장치까지의 거리에 따른 포름알데히드 정화율 특성은 거리가 멀어짐에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 이는 저온

에서 촉매에 흡착되는 현상으로 인한 것으로 추측된다.

참고문헌

1. CARB, "Proposed California Non-methane Organic Gas Test Procedures", 1993, Sep.
2. P. Degobert, "Automobiles and Pollution", SAE(1995), ISBN 2-7108-0628-2
3. H. Kachi, K. Akiyama and F. Tsuruga, "Analytical Method for Aldehyde Emissions from Methanol Engines in 2,4-Dinitrophenylhydrazones from using a Glass Capillary Column", JSAE Review Vol. 9, No. 2, 1988
4. S. R. Lowry and J. Robert, "The Measurement of Exhaust Emissions from Oxygenated Fuel Blends by Fourier Transform Infrared Spectroscopy", SAE No. 950220
5. T. Sakai, B. C. Choi, R. Osuga, Y. Ko and E. Kim, "Unburned Fuel Formaldehyde Purification Characteristics of Catalytic Converters for Natural Gas Fueled Automotive Engine", SAE No. 920596
6. 최병철, "메탄의 촉매반응에 의한 포름알데히드 및 N₂O의 생성특성", 한국자동차공학회 논문집, Vol. 3, No. 2, 1995
7. B. C. Choi, T. Sakai, "Characteristics of Formaldehyde Formation from the Catalytic Reaction of Methane in the Presence of NO", SAE No. 942008