

메탄올자동차 배기배출물중의 미연메탄올및 포름알데하이드 측정

Measurement of Unburned Methanol and Formaldehyde Emissions from Methanol Fueled Vehicles

명 차 리*; 황 상 순*
C. L. Myung, S. S. Hwang

ABSTRACT

In the quantitative analysis of oxygenated exhaust emissions (unburned methanol, formaldehyde) from methanol fueled vehicles, the oxygen contained in oxygenated exhaust gases lowers the FID (Flame Ionization Detector) response factor of conventional THC analyzer and leads to erroneous HC reading.

For correct measurement of various HCs including oxygenated HCs emitted from FFV (Flexible Fuel Vehicle), first of all, the measurement technique of real HC emissions should be established.

GC and HPLC-DNPH measuring methods specified by the EPA are used in this paper to analyze unburned methanol and formaldehyde components in the exhaust emissions.

In emission test of FFV, unburned methanol and formaldehyde are emitted mostly during cold transient period, and it is shown that formaldehyde emission level is proportional to engine displacements.

In view of the HC emission level, vehicle using M85 has 40% advantage over gasoline-fueled vehicle in OMHCE and has a good potential of a low emission vehicle.

Keywords : Oxygenated Hydrocarbons, Flexible Fuel Vehicle, Gas Chromatography, High Performance Liquid Chromatography, DNPH, OMHCE

1. 서 론

석유공급에 대한 불확실성과 날로 심해지는 배기가스 규제에 대비하기 위하여 자동차용 석유계 연료를 대체할 수 있는 대체연료중에

메탄올은 천연가스, 석탄, biomass 등으로부터 쉽게 공급할 수 있다는 공급적 측면과 연소시 배출되는 미연메탄올의 ozone reactivity가 매우 낮다는 청정성으로 인해 많은 주목을 받아 왔다. 메탄올은 순수 형태(85% 이상의

*현대자동차 마북리연구소

메탄올)나 소량을 혼합(총 메탄올 함량 10% 이하)하여 자동차 연료로 사용하는 방법 외에 최근에는 연료중의 메탄올 함량을 연료 센서를 이용, 감지하여 임의의 메탄올 농도에 대해서도 필요한 연료량과 점화시기등을 선택하여 주행할 수 있는 FFV(Flexible Fuel Vehicle)에 대한 개발이 활발히 수행되고 있다.^{4,5)}

그러나 메탄올 연료 연소시 발생하는 합산소 배출물(미연메탄올, 포름알데하이드등)을 기존의 THC_{FID} 분석기를 이용, 분석할 때 합산소 배출물중의 산소성분의 영향으로 인한 분석기 감도 저하가 일어나게 되어 실제의 THC 배기배출물 수준보다 적은값을 지시하는 문제점이 발생하게 된다. 그리고 FFV 개념이 도입되면서 기술된 연소에 의한 HC 성분(Gasoline Derived HC:GDHC)과 메탄올 연소에 의한 합산소 배출물 성분이 동시에 배출되므로 실제 HC 성분중 메탄올 수준을 정량하기에는 많은 어려움이 따르게 된다. 따라서 EPA(Environmental Protection Agency)에서는 미연메탄올 수준측정을 위해 deionized water를 담고 있는 impinger에 배기가스를 통과시켜 흡수된 용액을 Gas Chromatography(GC)를 이용해 분석하고, 포름알데하이드 성분은 DNPH(2,4-Dinitrophenylhydrazine) 흡수용액에 배기가스를 통과시켜 생성된 알데하이드 유도체를 HPLC(High Performance Liquid Chromatography)-UV 검출기를 이용, 분석하는 방법을 제안하였다.⁴⁻⁷⁾

본 논문은 메탄올자동차 배기배출물중의 미연메탄올과 포름알데하이드 성분분석을 위한 배기가스 sampling 장치를 EPA 규정 방법을 이용, 구성하고 GC 및 HPLC를 이용하여 FFV의 HC 성분 분석방법의 확립과 배출수준 측정을 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시험 차량

Vehicle	Scoupe 1.5ℓ N/A
Control Unit	FFV ECU
Fuel Sensor	Electrostatic Type

Fuel Injector	4 Hole Injector
Spark Plug	Cold Type
Engine Oil	Special Oil for Methanol
Fuel	M 85(Methanol 85%+ Gasoline 15% Vol.) Howell Co.

2.2 분석기기

메탄올 분석을 위해 사용된 기기는 FID가 장착된 Varian 3400 GC로서 0.25cc sampling loop가 장착된 6-port Rheodyne Injector를 이용, 분석용액을 분석 column(Porapak N, 2m X1/8" SS)에 주입하게 된다. Column에서 분리된 분석가스는 검출기에서 감지되며 분석결과는 면적적분기에 기록된 chromatogram을 이용, standard 용액과의 면적적분비를 비교하여 정량분석을 하게 된다.

포름알데하이드 분석에 사용된 기기는 HPLC-UV 검출기(Varian)를 이용하였고 10 μ l sampling loop가 장착된 6-port Rheodyne injector로 분석용액을 분석 column(ODS C18)에 주입하였다. 정량분석은 메탄올 분석과 동일하며 그림 1에 분석에 사용된 HPLC 구성도를 나타낸다.

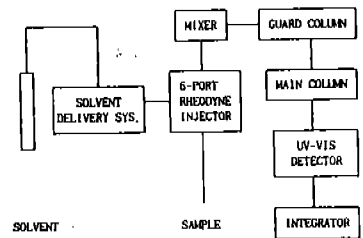


Fig. 1 Block diagram of High Performance Liquid Chromatography

2.3 배기가스 sampling 장치

메탄올 연소시 발생하는 다량의 수분에는 미연 메탄올이 무한정 녹아들게 되므로 배기가스 sampling line 내 수분응결에 의한 sample 손실을 방지하기 위하여 tail pipe와 CVS(Constant Volume Sampler) tunnel을 연결하는 flexible pipe의 가열은 절대적이므로

본 실험에서는 heating line 을 이용, 130 °C 정도로 가열하여 sampling line 내 수분응결을 방지, 실험에 정확을 기하였다.

그림 2 는 자체 제작한 배기가스 sampling system 의 구조도를 나타내고 있다. 메탄올자동차 배기가스중의 미연메탄올 성분을 sampling 하기 위해 25ml deionized water 흡수용액을 담고 있는 2개의 직렬연결 glass impinger 에 CVS를 통과한 희석 배기가스를 통과시키고, 알데하이드 성분은 25ml acetone-trile 흡수용액 (0.625g DNPH/ℓ와 HcℓO₄ 5 방울)을 이용한다.^{6,8)} Impinger 의 온도는 매 실험시의 sampling 조건을 일치시키기 위해 ice-bath 를 이용, 0~5 °C 로 유지되고 impinger 를 통과한 유량은 pump 와 flow meter 에 의해 적절한 유량을 유지하게 되고 dry gas meter 에 의해 sampling 기간동안의 impinger 통과 유량을 결정하게 된다. 유동 gas 의 온도는 dry gas meter 에 설치된 열전대에 의해 감지되고 장치에 부착된 drier 는 pump, flowmeter, dry gas meter 등의 수분에 의한 손상을 방지하기 위해 사용되었다. CVS 와 3-way solenoid valve 를 연결한 teflon line 은 수분에 의한 sample 손실을 방지하기 위해 sampling 기간동안 110 °C 정도로 일정하게 유지된다.

그림 3 은 상기의 sampling system 과 GC, HPLC 를 이용한 배기가스내 미연메탄올과 포름알데하이드 분석을 위한 분석 도표를 나타낸 것이다.

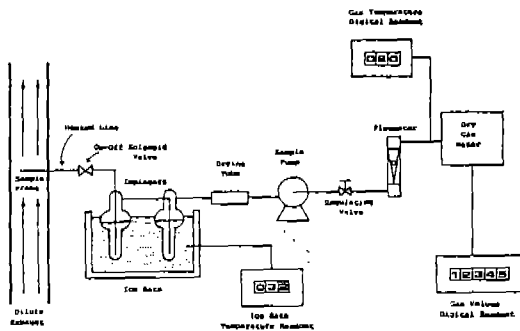


Fig.2 Schematic diagram of exhaust emission sampling system

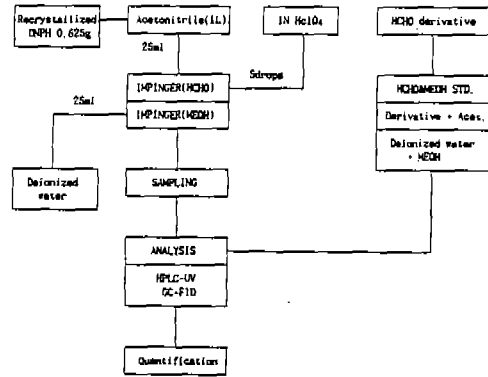


Fig.3 Block diagram of methanol and formaldehyde analysis

3. 실험결과 및 검토

3.1 엔진시험

메탄올 연소시 배출되는 각 HC 성분을 파악하기 위해 GC 를 이용, 일정 운전 조건하에서 배출되는 HC 성분 분리를 행하였다. 엔진운전조건 2400 rpm, 2.5 bar 에서 공연비 변화에 따른 M100 (neat methanol), M85 연료 배기가스중의 HC 성분을 직접 sampling 방법을 이용, 분석한 것을 그림 4, 5 에 나타내었다. 수분응결에 의한 sample 손실을 방지하기 위해 sample line 을 heating line 을 이용, 110 °C 로 유지하였고 sampling pump 로 배기가스를 GC 에 직접 유입되도록 하였다. M100 배기배출물의 경우 미연메탄올 성분이 λ (equivalence ratio) 변화에 따라 약 87~93 % 정도를 차지하지만 M85 의 경우 미연메탄올 성분이 약 65~75 % 정도로 가솔린 연소에 의한 HC 성분이 약 30 % 수준에 달하고 있음을 알 수 있다. 두 연료 모두 λ=1 근처에서 HC 배출물이 최소가 되고 lean, rich 영역으로 갈수록 증가하는 경향을 보이고 있다.

그림 5 에서와 같이 메탄올과 가솔린 혼합연료 연소시 배출되는 HC 에는 가솔린 연소에 의한 HC 성분과 분석기 감도저하에 의해 실제 보다 적은 값을 지시하는 미연메탄올 성분이 동시에 배출되므로 기존의 THC 분석기상의 값은 식(1)과 같이 표현된다.^{4,8,10)}

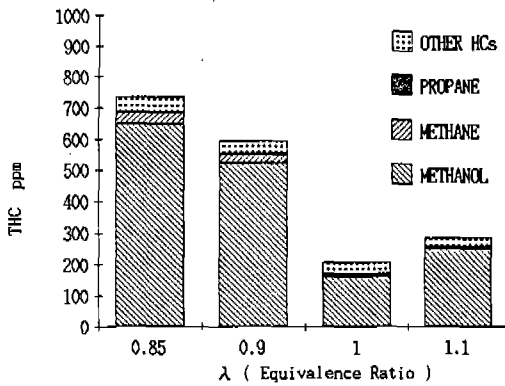


Fig.4 HC compositions of M100

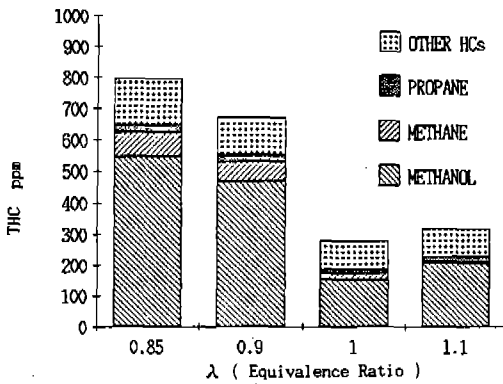


Fig.5 HC compositions of M85

$$THC_{FID}(ppm) = GDHC(ppm) + R.F_{MEOH} \times [METHANOL(ppm)] \quad (1)$$

여기서,

THC_{FID} = Propane의 FID 감도 ($R.F_{C_3H_8} = 1$)로 계산한 THC 분석기 농도

$GDHC$ = 가솔린 연소에 의한 HC 배출물 농도

$R.F_{MEOH}$ = 메탄올의 FID 분석기에 대한 감도

$METHANOL$ = 메탄올 연소에 의한 미연 메탄올 농도

식 (1)에서 실제 THC 수준을 측정하기 위해서는 메탄올의 FID에 대한 정확한 감도결정이 선행되어야 한다. 일반적으로 propane으로 교정한 THC 분석기에 대한 메탄올의

감도는 분석기에 따라 다소 차이는 있지만 약 0.73~0.85 수준에 달하는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 메탄올의 FID 분석기 감도는 농도를 알고 있는 메탄올 표준가스를 propane으로 교정한 THC 분석기에 주입하여 결정할 수 있으며 분석에 사용한 HORIBA THC 분석기 (MEXA-8120)의 경우 메탄올에 대한 FID response factor는 위의 방법을 이용하여 0.79임을 알 수 있었다. 합산소 연료의 경우 식 (1)에서와 같이 실제 THC 수준의 감소가 일어나므로 이에 대한 보상을 위해 배기가스 중의 미연메탄올과 포름알데하이드의 정확한 수준측정이 요구된다.

3. 차량시험

그림 6은 M85를 연료로 LA-4 C/T(cold transient 505 sec) 구간중에 배출된 알데하이드 성분을 HPLC-UV 검출기를 이용, 분석한 chromatogram을 나타낸 것으로 메탄올 연소시 배출되는 알데하이드 성분의 대부분을 포름알데하이드가 차지하고 있음을 나타내고 있다. 그리고 배기가스 흡수를 위해 설치한 2개의 직렬연결 impinger 중 #1에서 약 96% 이상의 포름알데하이드 흡수능을 보여주므로 impinger는 2개만으로도 충분하다고 사료된다.

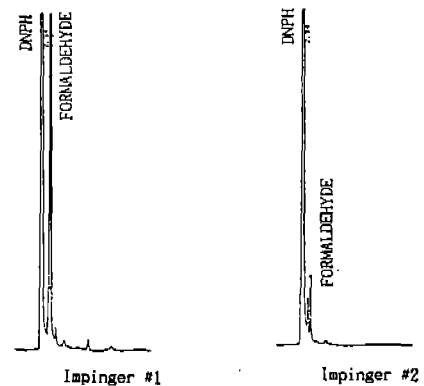


Fig.6 Chromatogram example of formaldehyde analysis of exhaust gas of M85 vehicle
 DETECTOR : HPLC-UV 350 nm,
 COLUMN : ODS-80 TM(C18), FLOW RATE : 1 ml/min, ELUENT : 70% ACETONITRILE 30% H₂O ISOCRATIC, SAMPLE LOOP : 10 μl

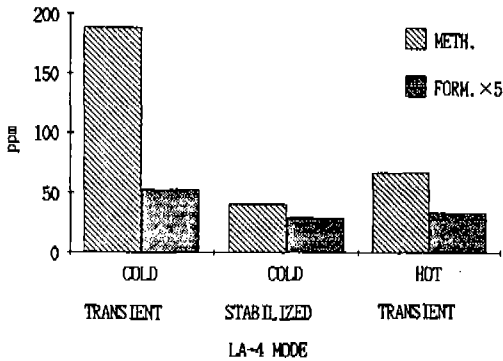


Fig.7 Unburned methanol and formaldehyde exhaust emission, Test condition: LA-4 mode

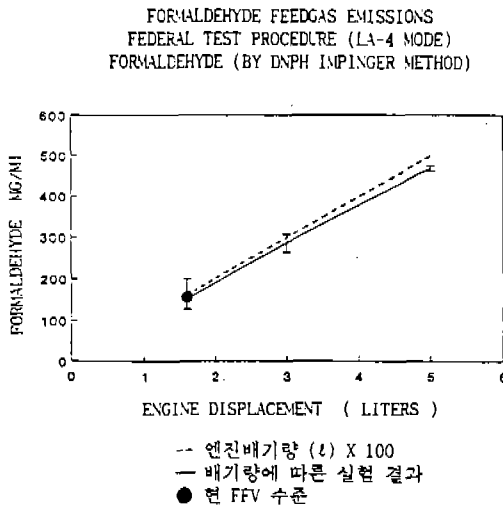


Fig.8 Engine-out FTP emission of formaldehyde as a function of engine displacement. Error bars denote range of measurements obtained in repeat test.

그림 7 은 mode 주행시 배출되는 미연메탄올 및 포름알데하이드 수준을 각 주행구간에 대해 나타낸 것으로 엔진 작동온도가 낮은 초기 단계에서 많은량이 배출되고 있음을 알 수 있다. 특히 메탄올은 가솔린에 비해 기화잠열이 크고 연소온도가 낮아 촉매 활성화시간이 가솔린에 비해 지연되므로 시동 초기단계에서의 배출물 저감에 대한 기술개발이 수행되어야 한다.

Ford 에서는 많은 실험을 통해 “엔진배기량

(l) × 100”의 경험식을 이용, 배기량에 따른 포름알데하이드 배출수준을 예측하고 있으며 이를 그림 8 에 나타내었다.” 이를 통해 현 FFV 의 포름알데하이드 배출수준 정도를 비교할 수 있다.

표 1 은 mode 주행시의 raw emission 수준을 나타낸 것이다. HC 배출물 구성을 보면 미연메탄올 71.2%, GDHC 22.3%, 포름알데하이드 6.5%로 ozone reactivity 가 낮은 미연메탄올이 HC 성분의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 합산소 연료의 경우 HC 규제치는 ozone reactivity 를 고려한 OMHCE (Organic Material Hydrocarbon Equivalent)⁴⁾를 이용하며 이를 식 (2)에 나타내었고, 본 시험차량은 가솔린에 비해 M85의 경우 약 60% OMHCE 수준을 나타내고 있어 저공해차량으로서의 가능성을 확인할 수 있다.

Table 1 HC emissions of methanol fueled engine Test condition: LA-4 MODE

FUELS	EMISSIONS g/mile				
	THC _{FD}	GDHC	CH ₃ OH	HCHO	OMHCE
M85	1.20	0.56	1.79	0.163	1.406
GASOLINE	2.20	2.20	N/A	N/A	2.20

N/A: not available

$$\begin{aligned}
 OMHCE = & GDHC_{mass} + \frac{13.8756}{32.0420} \\
 & (CH_3OH_{mass}) \\
 & + \frac{13.8756}{30.0262} (HCHO_{mass}) \quad (2)
 \end{aligned}$$

여기서,

13.8756 = CH_{3.86}로 계산한 GASOLINE의 분자량

32.0420 = METHANOL의 분자량

30.0262 = FORMALDEHYDE의 분자량

4. 결 론

메탄올자동차 배기배출물중의 미연메탄올 및

포름알데하이드 성분의 배출수준을 측정하기 위한 sampling system 을 EPA 규정방법을 이용, 구성하였고 GC 와 HPLC 를 이용, 그 수준을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EPA에서 규정한 측정방법에 따라 자체 제작한 sampling system 을 이용하여 mode 주행시 배출되는 배기가스중의 미연메탄올 및 포름알데하이드 성분을 deionized water 와 DNPH 용액을 이용, sampling 하고 각각의 흡수용액을 GC 와 HPLC 에 주입하여 신뢰성 있는 미연메탄올과 포름알데하이드 수준을 정량화 할 수 있었다.

2) 미연메탄올과 포름알데하이드는 북미 배기가스 측정 mode 인 LA-4 mode 의 cold transient 구간에서 대부분이 배출됨을 확인하였다.

3) 메탄올 연소시 발생하는 알데하이드 성분의 대부분은 포름알데하이드가 차지하며 그 배출량은 엔진 배기량에 비례하는 일반적인 수준을 보여주고 있다.

4) 저공해 자동차의 기준이 되는 탄화수소(HC)의 배출수준은 가솔린 자동차에 비해 M85 연료 자동차의 경우 약 60% 정도의 배출수준을 보이므로 저공해 자동차로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Kunihiko Sugihara, et al., "Research and Development of Flexible Fuel Vehicles at Nissan", SAE Paper No. 902159, 1990.
2. Muneyoshi Namba and Takaneo Yokoyama, et al., "Development of Mitsubishi Methanol Fuel Vehicle", SAE Paper No. 910861, 1991.

3. Shin Y., Hwang S. and Lee H., "A Feasibility Study for a Flexible Fuel Vehicle", IX. International Symposium on Alcohol Fuels", 1991 Accepted.
4. The Code of Federal Regulations, "Emission Standards for Methanol-Fueled Motor Vehicles and Engines", EPA 40 CFR Part 86, July 1990.
5. Smith, L.R., "Characteristic of Exhaust Emission from Alcohol-Fueled Vehicles", Final Report CAPE-30-81, May 1985.
6. Urban, C.M., "Calculation of Emissions and Fuel Economy When Using Alternate Fuels", Report EPA 460/3-83-009, March 1983.
7. Changho Kim and David E. Foster, "Aldehyde and Unburned Fuel Emission Measurement from a Methanol-Fueled Texaco Stratified Charge Engine", SAE Paper No. 852120, 1985.
8. CARB, "Procedure for the Analysis of Automotive Exhaust for Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds", SOP No. MLD 104, November 1989.
9. N. Keiichi, et al. "The Behaviour of Hydrocarbon and Oxygenates Emission from Otto-type Methanol Fueled (M85) Vehicles", 自動車研究, 第12卷 第11號, 1990.
10. Michael D. Gold, et al., "Emission Factor Data Base for Prototype Light-Duty Methanol Vehicles", SAE Paper No. 872055, 1987.
11. R.W. McCabe, E.T. Kim and W.L.H. Watkins, "Laboratory and Vehicle Studies of Aldehyde Emissions from Alcohol Fuels", SAE Paper No. 900708, 1990.