

<논문> SAE NO. 953723

# 메탄의 촉매반응에 의한 포름알데히드 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성

## Characteristics of Formaldehyde and N<sub>2</sub>O Formation from the Catalytic Reaction of Methane

최        병        철  
B.        C.        Choi

### ABSTRACT

Experiments have been conducted to investigate the characteristics of formaldehyde and nitrous oxide formation from the catalytic reaction of methane. Catalysts used in the experiment were Pd, Pd/Pt/Rh loaded on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith. In the catalytic reaction of methane, as the concentration of NO, O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> increased, the formaldehyde emission was increased. The concentration of N<sub>2</sub>O increased as NO and CO increased. It was also found that the formaldehyde emission was produced by the gas reaction of methane in high temperature above 950K.

주요기술용어 : Catalyst(촉매), Catalytic Reaction(촉매반응), Methane(메탄), Formaldehyde(포름알데히드), Nitrous oxide(아산화질소), Natural Gas(천연가스), Emission After-treatment(배기 후처리)

### 1. 서    론

천연가스 자동차는 실용의 가능성이 높은 저공해 자동차로서 인정을 받고 있지만, 이를 위해서는 배기의 후처리가 필수적이다. 천연가스 자동차의 배기성분 중 후처리가 어려운 것은 탄화수소성분의 약 80% 정도를 차지하고 있는 메탄이며, 이는 가솔린자동차에서 배출되는 탄화수소에 비해 촉매에서의 반응성이 낮다. 이러한 메탄의 촉매반응에는 귀금속촉매 중 팔라듐촉매가 백금촉매보다 유리하다<sup>1)</sup>는 것이 알려져 있다.

한편, 귀금속촉매를 천연가스 자동차용으로 사용할 경우, 연소방식에 따라 다소 차이가 있으나 촉매후방에서 포름알데히드(HCHO) 및 아산화질소(N<sub>2</sub>O)가 5~20ppm 정도 배출됨을 알았다. HCHO는 인체에 유해한 가스임과 동시에 광화학반응성이 높아 미국의 캘리포니아주 등에서는 이미 일부 자동차의 배기규제가스로 정하고 있다. 그리고 N<sub>2</sub>O는 지구온난화에 기여도가 높은 가스의 하나로 대기 중 수명이 120년이나 되며, GWP(Global Warming Potential)가 이산화탄소의 270배에 달한다. 이와 같은 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생

\* 정희원, 고등기술연구원

성억제방안을 강구하는 것은 지구규모의 환경보전의 관점에서 대단히 중요하다.

일반적으로 귀금속촉매에서 메탄이 산화반응을 할 경우 중간생성물인 HCHO는 생성되기 어렵다<sup>2)</sup>고 알려져 있으나, 최 등<sup>3)</sup>은 천연가스 자동차 배기성분 중 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 산소 및 메탄의 촉매 반응에 의해 HCHO와 동시에 N<sub>2</sub>O가 생성되는 경향을 밝혔다. Prigent 등<sup>4)</sup>은 백금 및 팔라듐계 촉매를 장착하고 있는 자동차엔진의 배기 중 탄화수소, 질소산화물의 촉매반응에 의해 N<sub>2</sub>O가 생성됨을 밝히고 있다. 그러나, 천연가스 자동차의 배출가스 중 NO<sub>x</sub> 이외의 각종 성분이 촉매에서 반응 할 때 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성에 영향을 미치는 각종 인자들에 관한 상세 연구는 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 천연가스 자동차의 촉매후방에서 배출되는 HCHO와 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 파악하여, 이들의 생성억제방안의 기초자료로 제시하는 것에 목적을 두고 있다. 사용한 촉매는 Pd, Pd/Pt/Ph 귀금속촉매로 천연가스 자동차용으로 개발한 것이다. 실험은 천연가스 자동차의 배출가스 성분을 상정한 모델가스를 이용한 촉매반응장치에서 행하였으며, 실험인자로서는 자동차의 배출가스에 함유되어 있는 각종 가스성분 및 촉매이며, 이들 실험인자가 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성에 미치는 영향에 대하여 검토를 하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에 사용한 촉매반응장치는 상압 고정층 유동형 반응장치로, 그림 1에 나타난 것과 같이 가스공급부, 예열부, 촉매반응부 및 가스분석장치로 구성되어 있다. 유통가스인 질소(N<sub>2</sub>), 산소(O<sub>2</sub>), 메탄(CH<sub>4</sub>), 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), 일산화탄소(CO) 및 일산화질소(NO)등은 임의의 농도로 고압가스봄베로부터 공급하였다.

공급가스는 질량유량조절기에 의해 유량이 조절되어 상온에서 600K까지의 범위로 임의의 온도로 가열되는 예열부를 통과한 후에 촉매반응부에 들어가, 반응후에 배출된다. 촉매반응부는 내경 19mm, 길이 300mm의 석영관으로 제작한 것이며, 그 내부는 촉매를 고정할 수 있는 구조로 되어 있다. 반응부의 촉매온도는 예열부 및 반응부의 전기적인 가열에 의해 조절하였다. 촉매온도는 촉매중심부에 직경 0.5mm의 K 시쓰(sheathe)형 열전대를 삽입하여 측정하였다. 가스성분의 측정은 촉매반응부의 입구 및 출구에서 행하였다. 이들 성분 중 메탄, 프로판 및 포름알데히드의(HCHO)의 측정에는 환원 FID가 부착된 가스크로마토그래프를 사용하고, 이 때에 HCHO의 농도는 DNPH 방법<sup>5)</sup>으로 보정하고, 2차미분 흡광분광분석장치에 의해 확인하였다. O<sub>2</sub>, CO분석에는 TCD 가스크로마토그래프를, 아산화질소(N<sub>2</sub>O)의 경우는 ECD 가스크로마토그래프를 사용하였다. 이때 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 측정정도는 반복 재현성의 변동계수로 보면, HCHO가 0.4ppm에서 5%, 1.33ppm에서 3%, 11.5ppm에서 1%이며, N<sub>2</sub>O가 0.6ppm에서 2.4%, 3.5ppm에서 0.9%, 30ppm에서 0.3%이다.

Table 1 Catalyst Specifications

	Catalyst(PM)	Washcoat	Loading (g/L)
1	Pd/Pt/Rh (=5/2/2)	λ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
2	Pd	λ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8

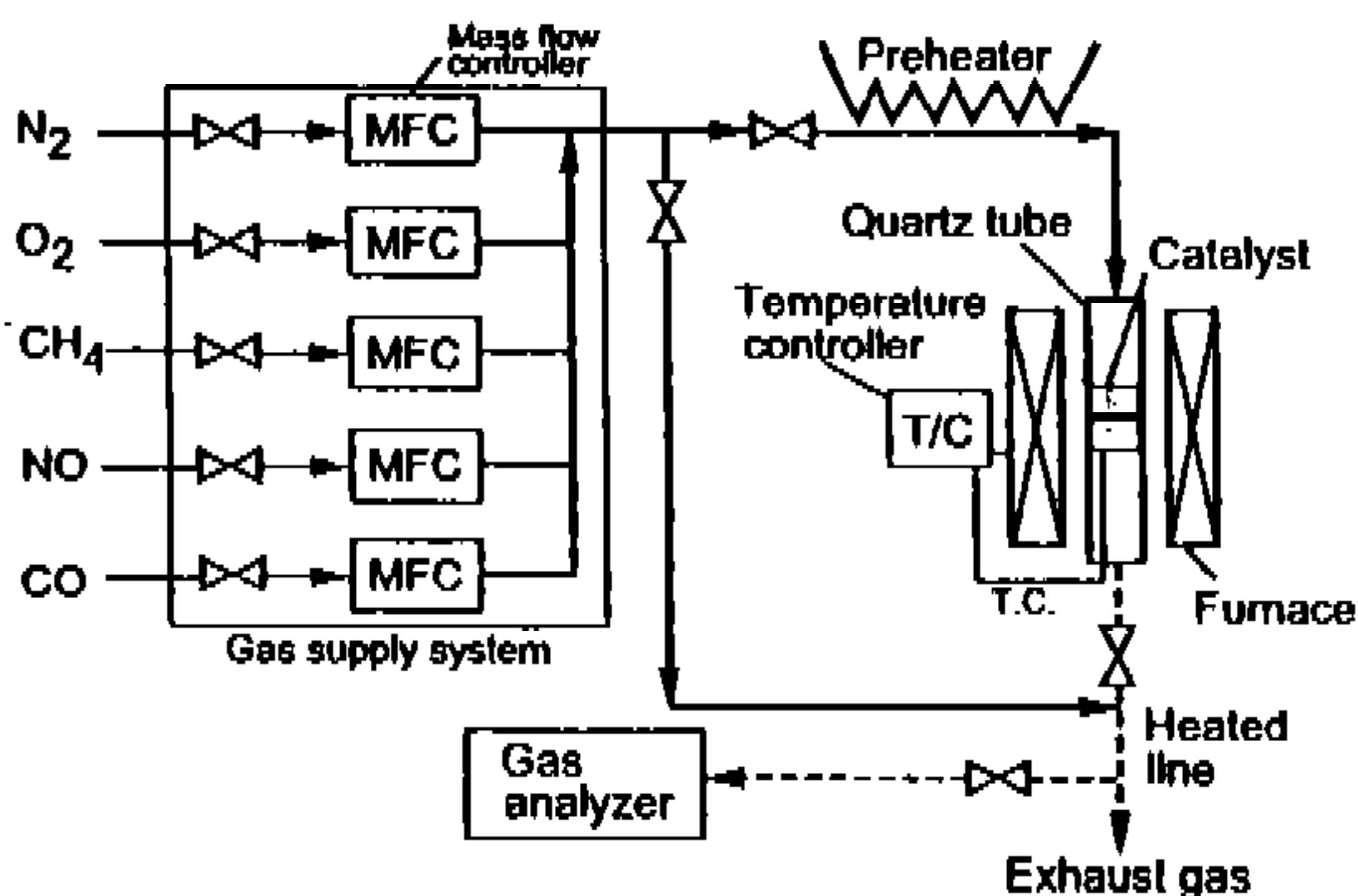


Fig.1 Experimental Apparatus

본 연구에서 사용한 촉매의 사양을 표 1에 나타내었다. 촉매는 자동차용으로 사용되고 있는 cordierite 담체에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 란탄(lanthan)을 첨가한 washcoat에 팔라듐(Pd), 팔라듐/백금/로듐(Pd-Pt-Rh)의 귀금속촉매를 코팅한 monolith형으로 셀은 400mesh/in<sup>2</sup>이다. 귀금속촉매의 loading량은 1.8g/L이며, 촉매의 외형은 직경 18.0mm, 두께 10.0mm이며, 이를 석영의 촉매반응관에 두 개를 넣어, 773K의 질소분위기에서 2시간 정도 환원처리한 후 실험에 이용하였다.

실험시 촉매의 온도상승률은 약 5K/min이다. 촉매입구에서의 반응가스 농도는, CH<sub>4</sub>가 0에서 3000ppm, O<sub>2</sub>가 0에서 5%, NO가 0에서 5000ppm, CO가 0에서 300ppm의 조건이며, 촉매를 통과하는 유량은 1.7L/min(SV(표준 온도, 압력에서 혼합기의 유량/촉매의 체적)=20000l/h)로 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 각 성분가스의 영향

최 등<sup>3)</sup>은, 천연가스 자동차의 배출가스가 촉매에서 반응할 때에 배출되는 HCHO는 CH<sub>4</sub>의 산화촉매반응시 공존하는 NO<sub>x</sub>가 주원인이며, HCHO와 동시에 N<sub>2</sub>O도 생성되는 것을 밝혔다. 이때 Pd촉매에서 생성되어 배출되는 HCHO의 최대치가 나타나는 온도영역은 600에서 650K이었다. 여기서는 자동차배기 중에 공존하는 NO<sub>x</sub> 이외의 가스성분 및 그들의 농도 변화에 따른 HCHO와 N<sub>2</sub>O의 생성특성에 대하여 알아 본다.

먼저,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Pd-Pt-Rh(=5/2/2)를 코팅한 Pd-Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 있어서, NO의 공존에 의해 생성한 HCHO의 최대치가 나타나는 615K에서, NO, O<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>의 공존하는 농도에 따른 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 검토하였다. 그림 2는 공존하는 NO농도 변화에 대한 HCHO와 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 나타낸 결과로, 공급 CH<sub>4</sub>의 농도는 900ppm, O<sub>2</sub> 농도는 1.5%의 조건이다. NO 농도의 증가와 더불어 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 농도는 증가하고 있다. 특히 HCHO는 NO가 1000ppm 정도까지 급격히 증가하고, 그 이상에서는 증가 경향이

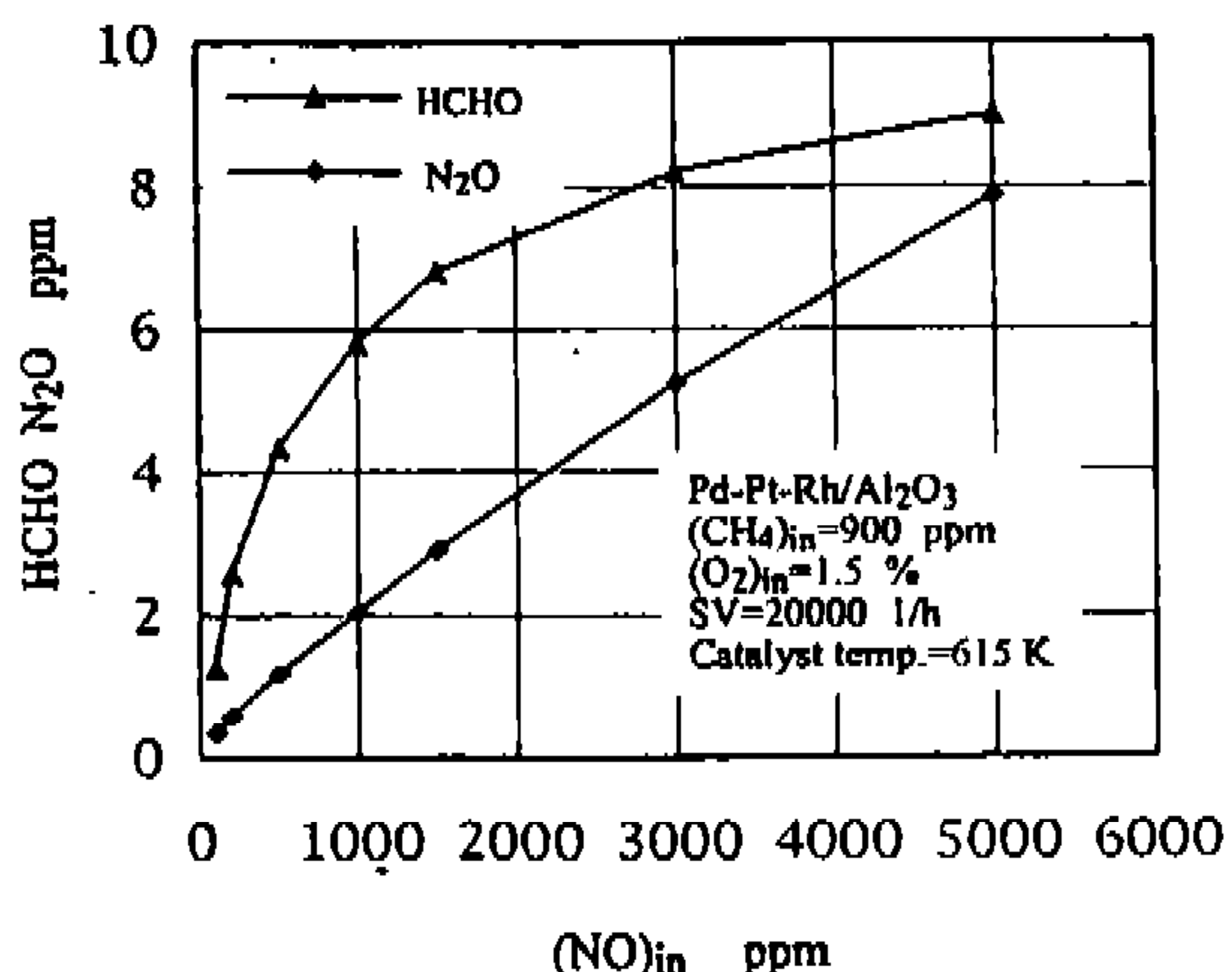


Fig.2 Characteristics of HCHO and N<sub>2</sub>O Formation with Various NO

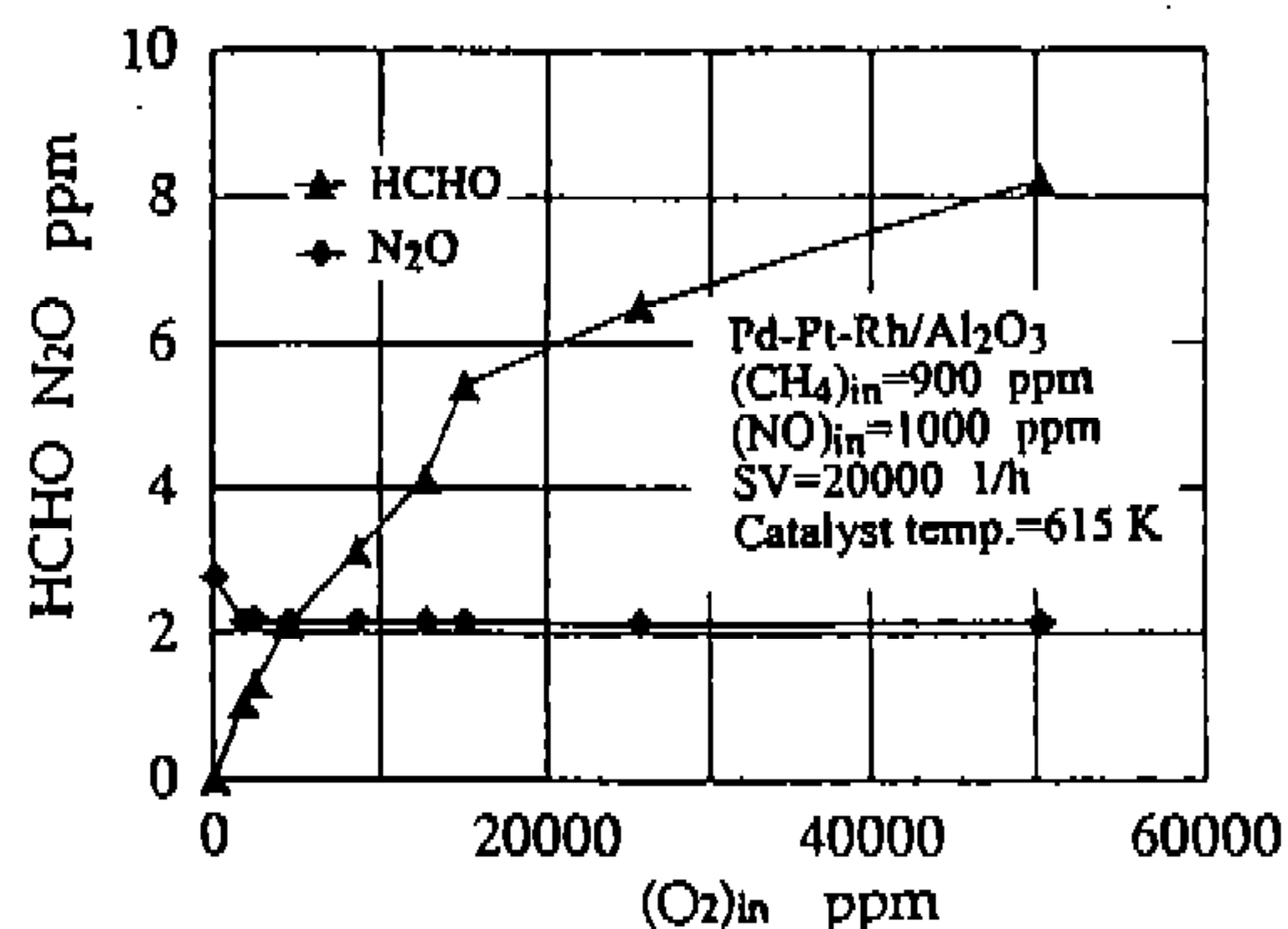


Fig.3 Characteristics of HCHO and N<sub>2</sub>O Formation with Various O<sub>2</sub>

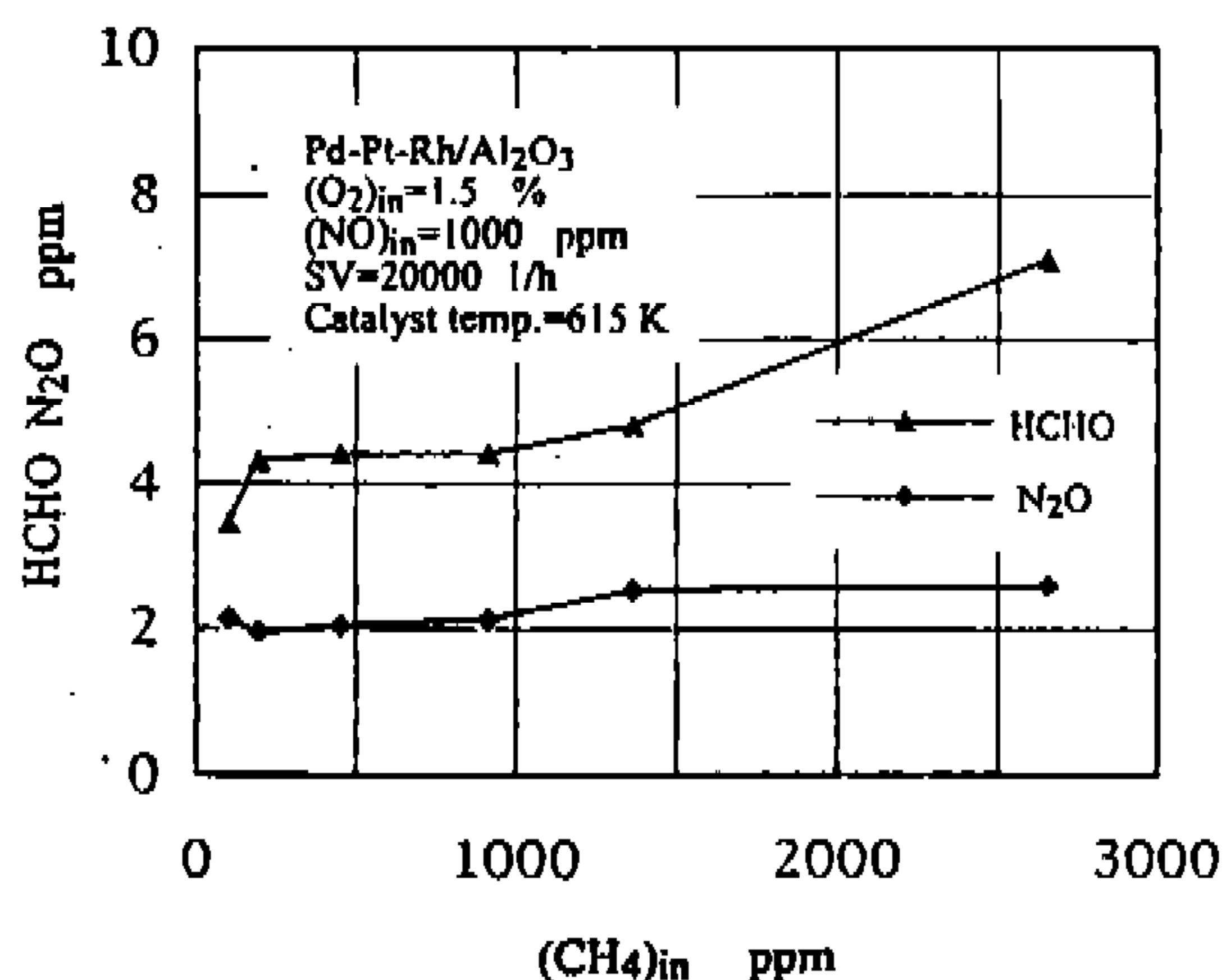


Fig.4 Characteristics of HCHO and N<sub>2</sub>O Formation with Various CH<sub>4</sub>

완만해지고 있다. 한편,  $N_2O$ 는 공존하는  $NO$ 농도에 거의 직선적으로 비례하여 증가하고 있다.

그림 3은  $CH_4$ 가 900ppm,  $NO$ 가 1000ppm일때에  $O_2$ 농도 변화에 대한  $HCHO$ 와  $N_2O$  생성특성을 나타내고 있다.  $HCHO$ 는 산소가 없는 상태에서는 생성되지 않으며, 산소농도의 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다. 동일조건에서  $N_2O$ 의 생성은 공존하는 산소의 영향을 받지 않는다. 즉, 촉매에서의  $N_2O$ 의 생성에는  $NO$ 의 상호반응 혹은  $NO$ 와 질소간의 반응등에 의해 생성된다고 생각되어 진다.

그림 4는,  $O_2$ 농도가 1.5%,  $NO$ 가 1000ppm일 때에 공존하는  $CH_4$ 의 농도변화에 따른  $HCHO$  및  $N_2O$  생성특성을 나타내고 있다.  $HCHO$ 는,  $CH_4$ 의 농도 증가에 대해 약간의 증가경향을 나타내고 있다.  $CH_4$ 가 200ppm일때에 3.5ppm이던  $HCHO$ 농도가,  $CH_4$ 가 2700ppm에서는 7ppm을 나타내고 있다. 그리고,  $N_2O$  생성은 공존하는  $CH_4$ 농도의 영향을 받지 않는다.

다음에  $CO$ 가  $HCHO$  및  $N_2O$  생성에 미치는 영향으로  $CH_4$ 의 산화촉매반응에  $CO$ 가 공존할때에는  $HCHO$ 가 생성되지 않음을 확인하였다. 그리고, 자동차배출가스 중의  $CO$ 와  $NO$ 가 삼원촉매에서 반응할 때  $N_2O$ 가 생성된다<sup>4)</sup>는 것은 알려져 있다. 그림 5에는  $\gamma-Al_2O_3$  washcoat에 란탄( $La_2O_3$ )을 첨가하여  $Pd$ 를 coating한  $Pd/Al_2O_3-La$ 촉매에 있어서  $CO$ 와  $NO$ 의 반응에 의해 생성되는  $N_2O$ 의 배출특성을 촉매온도에 대하여 나타내었다. 촉매온도 430K에서  $N_2O$ 의 최고농도 25ppm이 배출되고 있다. 이상의  $CO$ 와  $NO$ 의 촉매반응에서  $N_2O$ 는 특정온도에서 최고농도를 나타내는 영역을 가지고 있음을 알 수 있다.

따라서, 그림 6에는,  $NO$ 가 200ppm 공존할 경우 촉매온도가 373, 423, 473K의 세 조건에서  $CO$ 의 농도를 변화시켰을 경우의  $N_2O$ 의 배출특성을 나타내었다. 그림 5의 결과와 마찬가지로 세 온도조건에서  $N_2O$ 의 최대농도는 423K이며,  $CO$ 가 200ppm 될 때까지는  $CO$ 농도에 비례하여  $N_2O$  생성농도도 증가하고 있다. 이와 같이  $CO$ 는  $NO$ 의 환원제로 작용하여 반응의 중간생성물  $N_2O$ 를 생성하지만,  $HCHO$ 의 생성에는 영향을 미치지

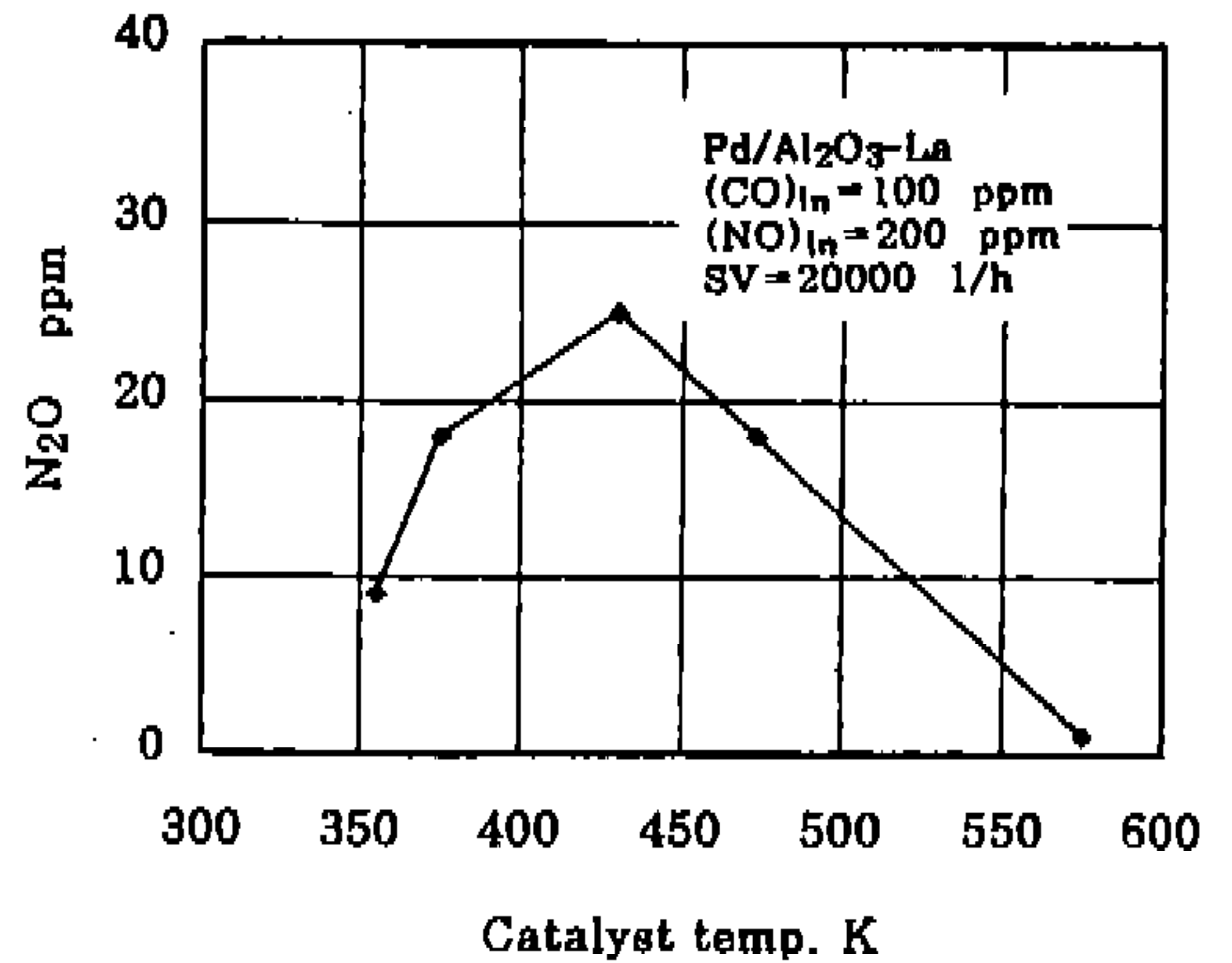


Fig.5 Characteristics of  $N_2O$  Formation by the Catalytic Reaction of  $CO$  and  $NO$

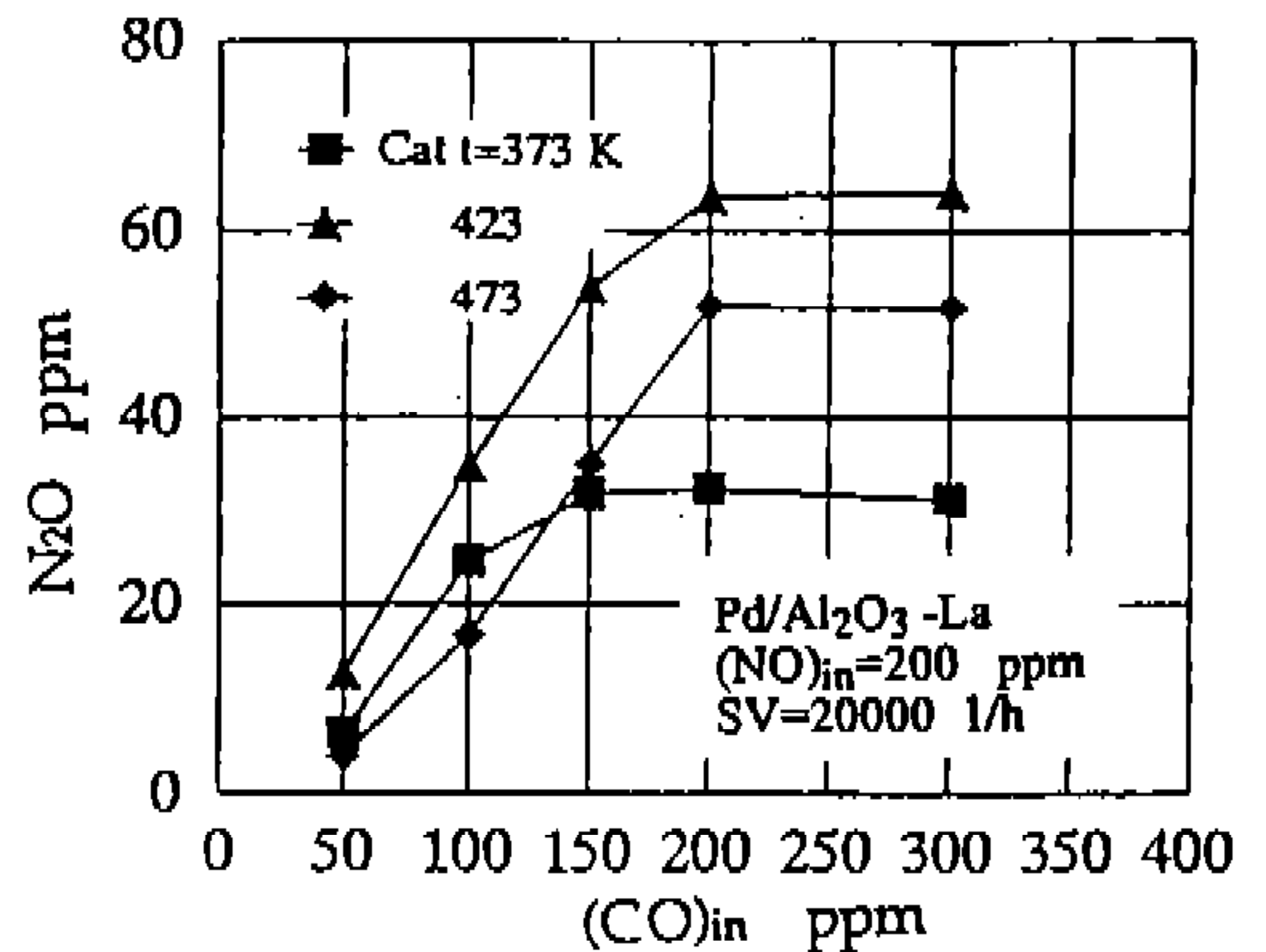


Fig.6 Characteristics of  $N_2O$  Formation by the Catalytic Reaction of  $CO$  and  $NO$

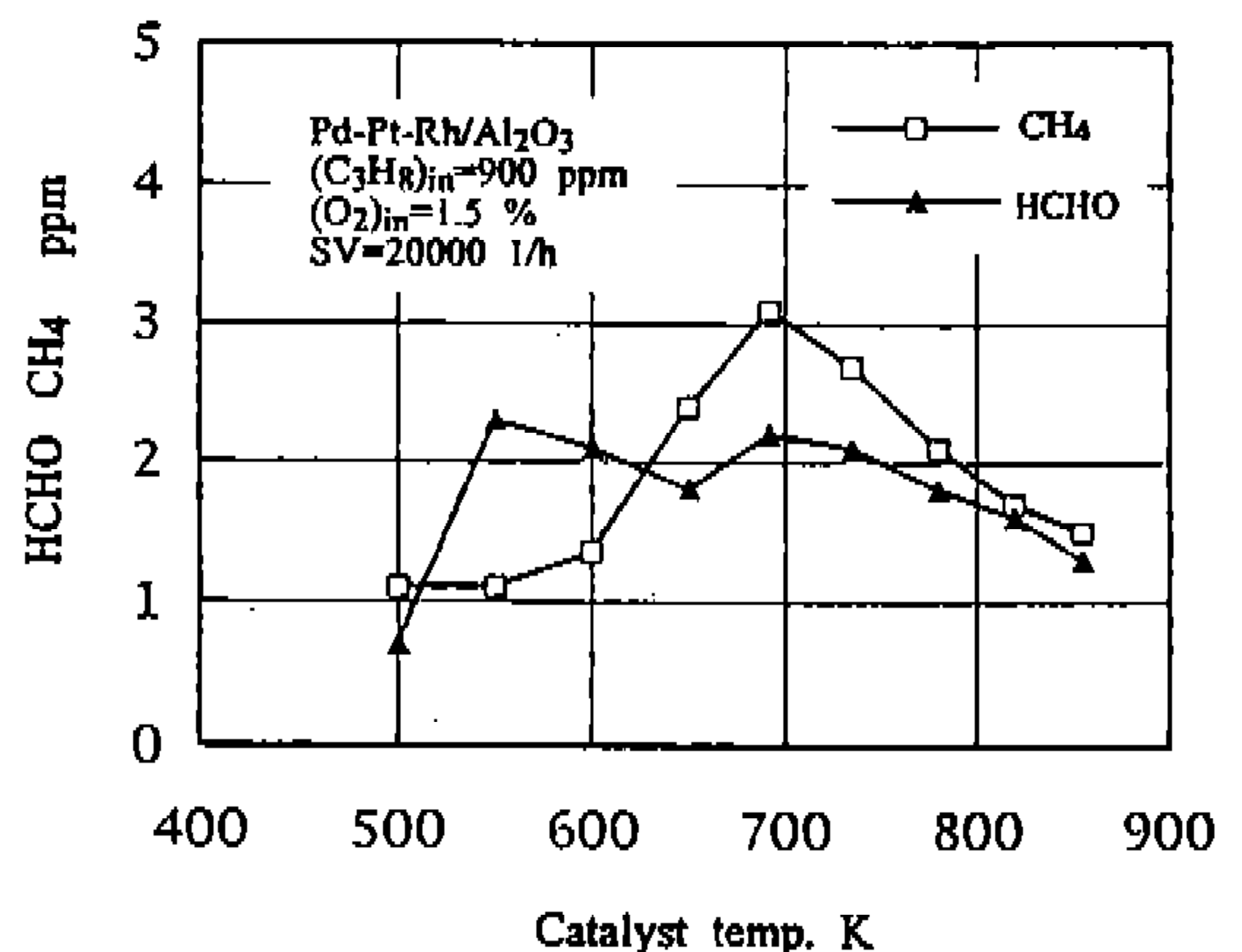


Fig.7 Characteristics of  $CH_4$  and  $HCHO$  Formation by the Catalytic Reaction of  $C_3H_8$

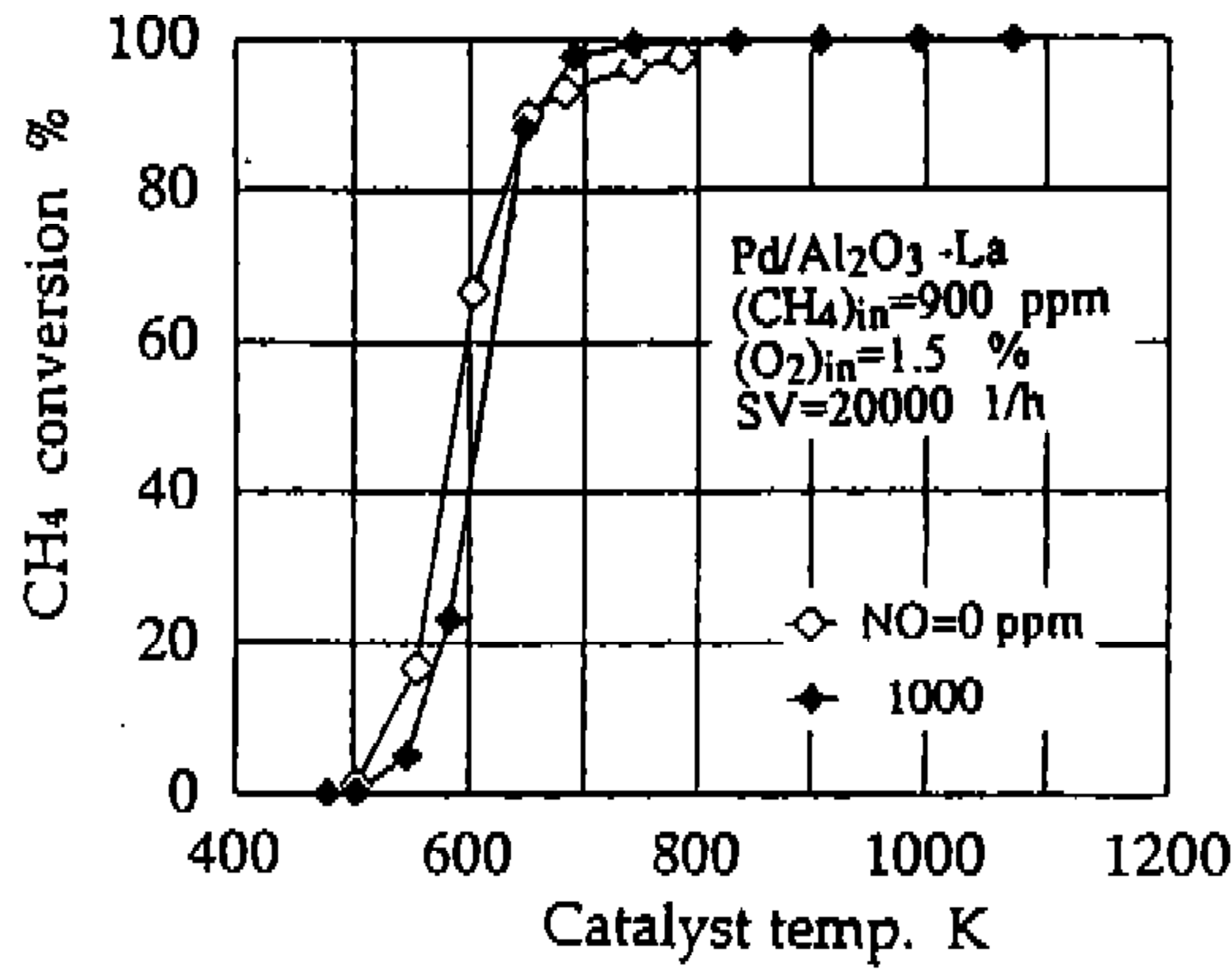


Fig. 8 CH<sub>4</sub> Conversion Ratio on the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La Catalyst

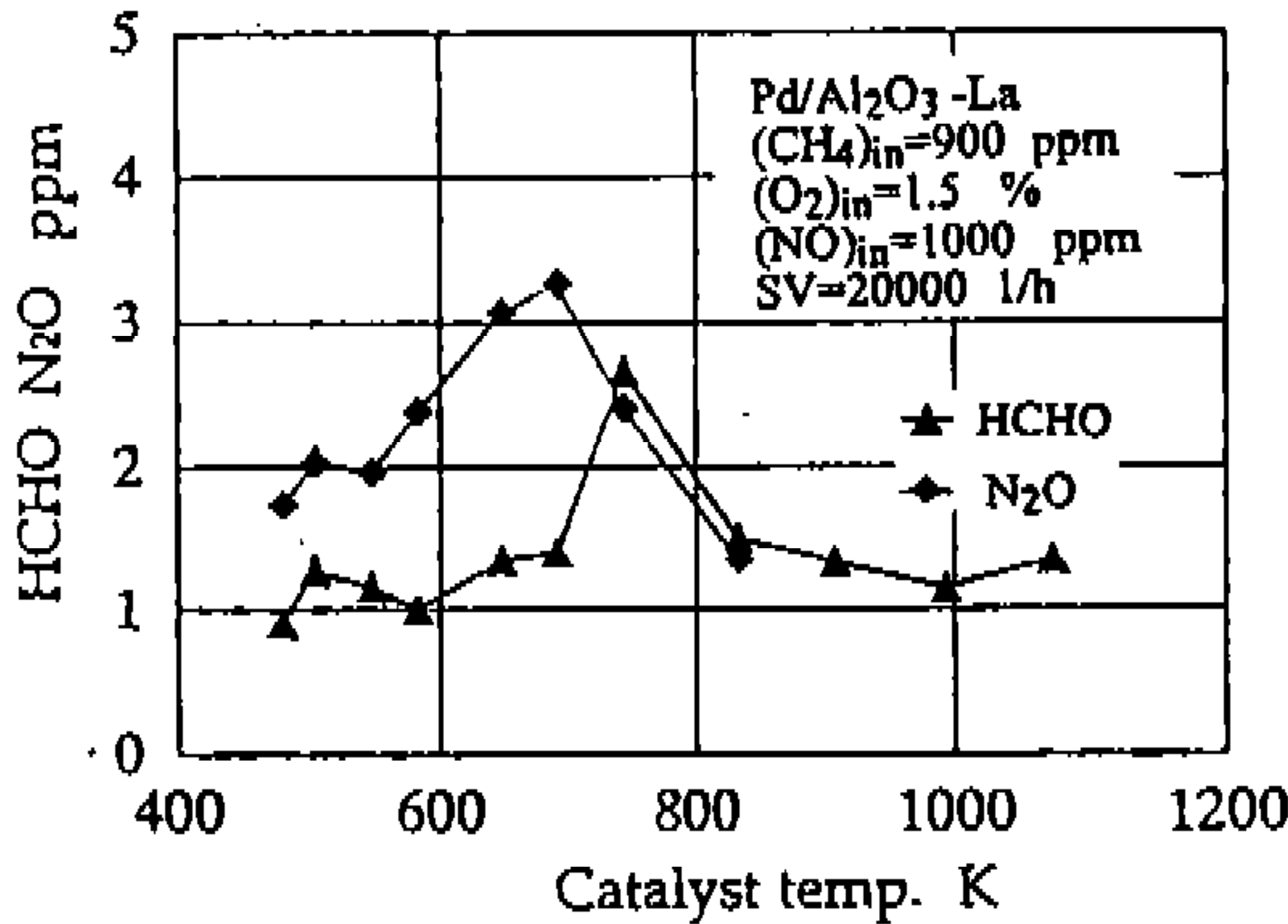


Fig. 9 Characteristics of HCHO and N<sub>2</sub>O Formation on the Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La Catalyst

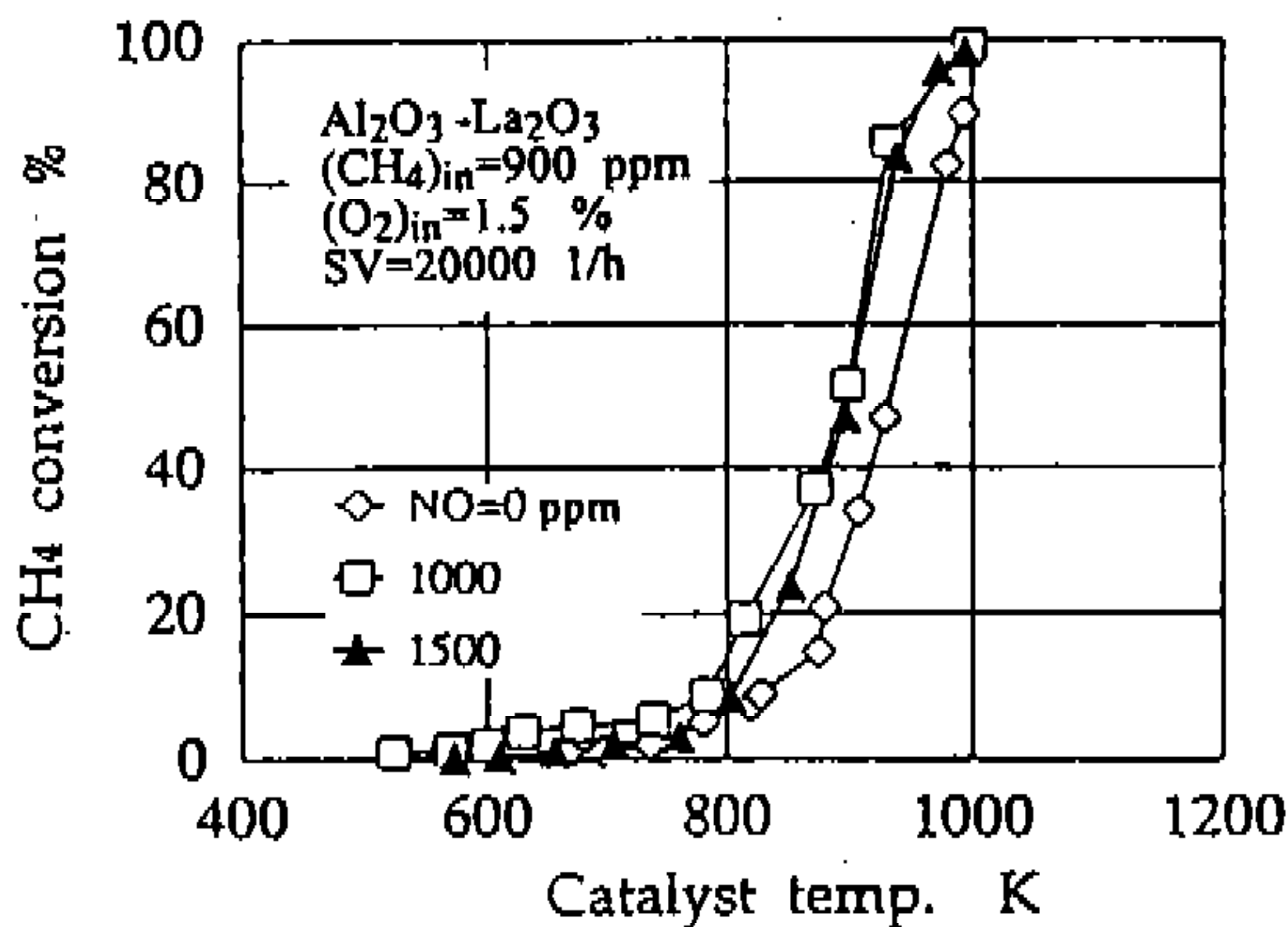


Fig. 10 CH<sub>4</sub> Conversion Ratio on the Washcoat in the Presence of NO

않는다.

천연가스의 성분은 생산지에 따라 다소 성분 함유율이 다르지만, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>의 함유율이 2~6% 정도 이어서 천연가스를 연료로 하는 자동차로부터 미연의 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>이 배출될 가능성이 있다. 따라서 CH<sub>4</sub> 이외에도 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>과 같은 탄화수소가 산화촉매반응을 할 경우 NO의 공존에 의한 HCHO 생성특성을 검토할 필요가 있다. 그림 7은, Pd-Pt-Ph/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>이 630ppm, O<sub>2</sub>가 1.5%, NO가 620 ppm 공존할 경우의 HCHO 생성특성을 촉매온도에 따라 나타내었다. HCHO는, CH<sub>4</sub>의 촉매반응에 의해 생성되는 특성과는 달리 550~800K의 넓은 범위에서 약 2ppm정도가 배출되고 있다. 그리고 반응의 중간생성물로 CH<sub>4</sub>가 생성되고 있다. 이와 같이 프로판이 직접 HCHO 생성에 관여하는 것보다 프로판이 CH<sub>4</sub> 혹은 다른 종의 탄화수소생성물을 생성하여 NO 혹은 질소산화물의 생성물과 반응하여 HCHO를 생성한다고 생각된다. 이와 같이 NO가 공존할 때에 생성되는 HCHO는 CH<sub>4</sub>뿐만아니라 다른 종류의 탄화수소도 일부 기여하고 있음을 알 수 있다.

### 3.2 촉매의 영향

Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La촉매에 있어서 CH<sub>4</sub>의 정화성능 및 HCHO 생성특성을 알아 본다. 그림 8은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La 촉매 있어서 NO가 공존하지 않을 경우와 1000ppm 공존할 경우 CH<sub>4</sub>의 정화율을 촉매온도의 변화에 대하여 나타내었다. 정화율은  $(1 - (CH_4)_{out} / (CH_4)_{in}) \times 100\%$ 로 나타내며, 여기서 (CH<sub>4</sub>)<sub>in</sub>, (CH<sub>4</sub>)<sub>out</sub>는 촉매입구 및 출구에서의 CH<sub>4</sub>농도이다. 정화율을 종래의 Pd촉매의 결과<sup>3)</sup>와 비교하면 600 K일 때 Pd촉매에서 10%이던 것이 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La 촉매에서는 70%에 달하고 있다. 그리고 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La촉매는 정화율이 700K에서 거의 100%에 달하는 우수한 성능을 보이고 있으며, NO의 공존에 의해 정화율이 낮아지는 경향도 적다.

이러한 특성을 가지고 있는 촉매에 대하여 NO가 1000ppm 공존할 경우 촉매온도 변화에 따른 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 그림 9에 나타내었다. HCHO의 배출농도의 최대치를 나타내는 온도는 약간 고온영역으로 이동하여 750K

에서 2.7ppm을 나타내고 있다. N<sub>2</sub>O의 배출은 HCHO와 유사한 배출특성을 나타내고 있으며, N<sub>2</sub>O의 최대치는 700K 부근에서 3.3ppm을 나타내고 있다. 이 최대치의 온도영역은 종래의 Pd 촉매와 같은 경향이다.

다음에는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 washcoat상에서 CH<sub>4</sub>의 정화율과 HCHO의 생성특성을 검토하였다. 그림 10은 NO가 공존하지 않는 경우와 1000, 1500ppm 공존하는 경우의 CH<sub>4</sub>의 산화반응특성을 나타내고 있다. Pd촉매에서의 반응결과인 그림 8과 비교해 보면, CH<sub>4</sub>의 촉매반응 개시온도는 약 750K으로 매우 높으며, 완전산화에 도달하는 온도도 약 1000K으로 대단히 높다. 공존하는 NO 농도에 의한 CH<sub>4</sub>의 정화율은, 800K 이상의 고온영역에서 NO가 공존하는 경우가 공존하지 않는 경우보다 높은 정화율을 보이고 있다. 이것은 고온영역에서는 NO의 공존이 washcoat촉매의 지원하에서 CH<sub>4</sub>의 기상반응을 촉진시켜주기 때문이라고 생각되어진다.

그림 11은 그림 10의 조건에서 HCHO의 배출특성을 촉매온도 변화에 대하여 나타내고 있다. 그림 9의 Pd촉매의 결과와 비교하면, 850K 이하의 온도영역에서는 CH<sub>4</sub>의 정화율도 낮고, HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성 최대치도 나타나지 않고 있다. 즉, 이 영역에서 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성에는 Pd촉매가 큰 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다. NO가 공존하지 않을 경우에 HCHO는 950K 부근에서 1ppm의 배출을 제외하면 생성되지 않고 있다. NO가 1000, 1500ppm 공존하는 경우는 CH<sub>4</sub>의 반응개시 온도에서 부터 HCHO의 생성농도가 증가하기 시작하여 950K에서 최대치 3.5~4.5 ppm을 배출하고 있다.

이상의 결과와 같이 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La촉매 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat에 있어서 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 배출농도 최대치는 CH<sub>4</sub>의 활성이 높은 온도영역에서 나타나고 있다. 850K이하의 온도영역에서는 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성에 Pd촉매가 큰 영향을 미치고 있다. 즉, CH<sub>4</sub>의 활성이 활발한 영역에서 CH<sub>4</sub>의 부분산화에 의해 생성된 탄화수소 생성물과 질소산화물 생성물등의 반응에 의해 HCHO와 N<sub>2</sub>O가 생성되는 것으로 생각된다.

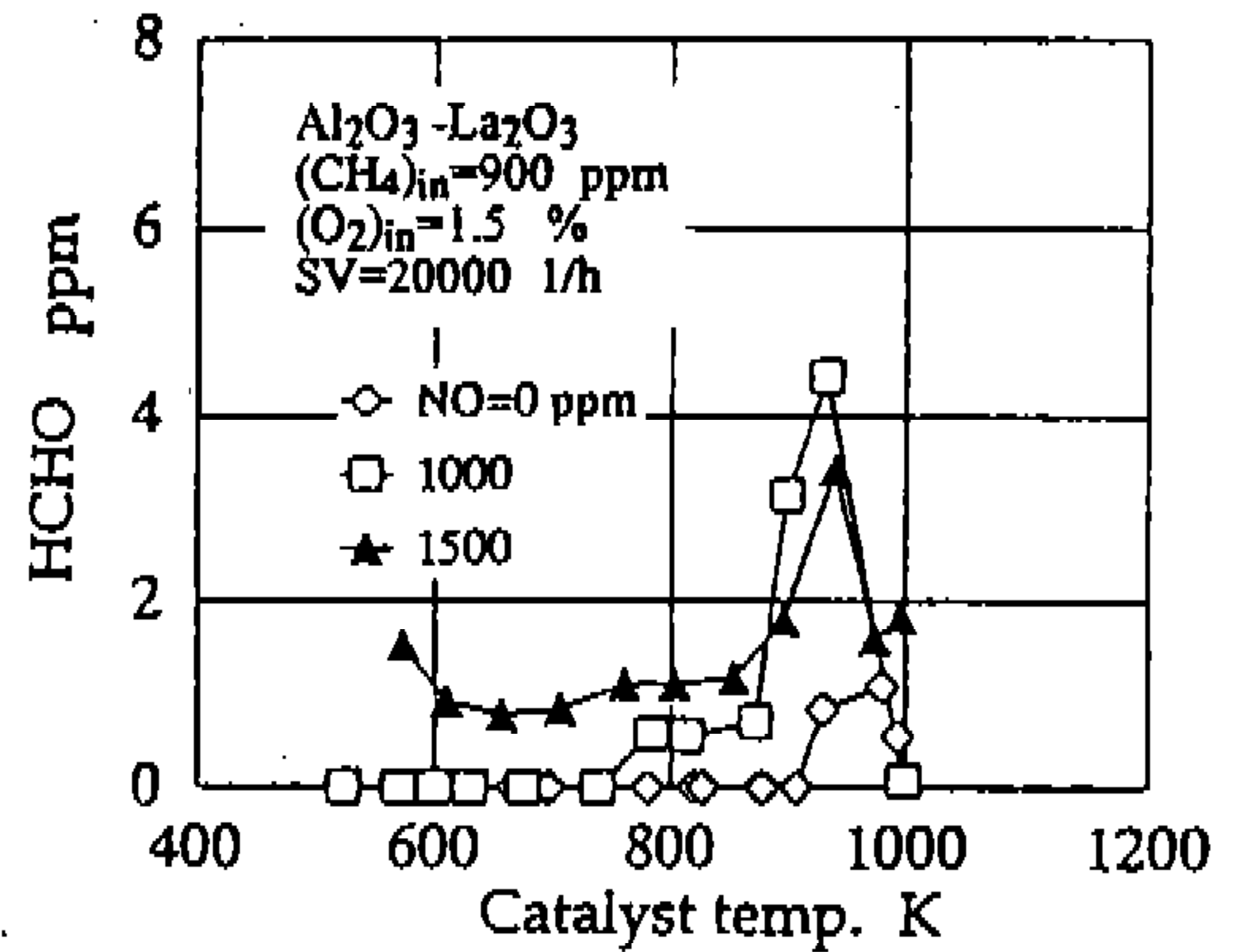


Fig.11 Characteristics of HCHO Formation on the Washcoat

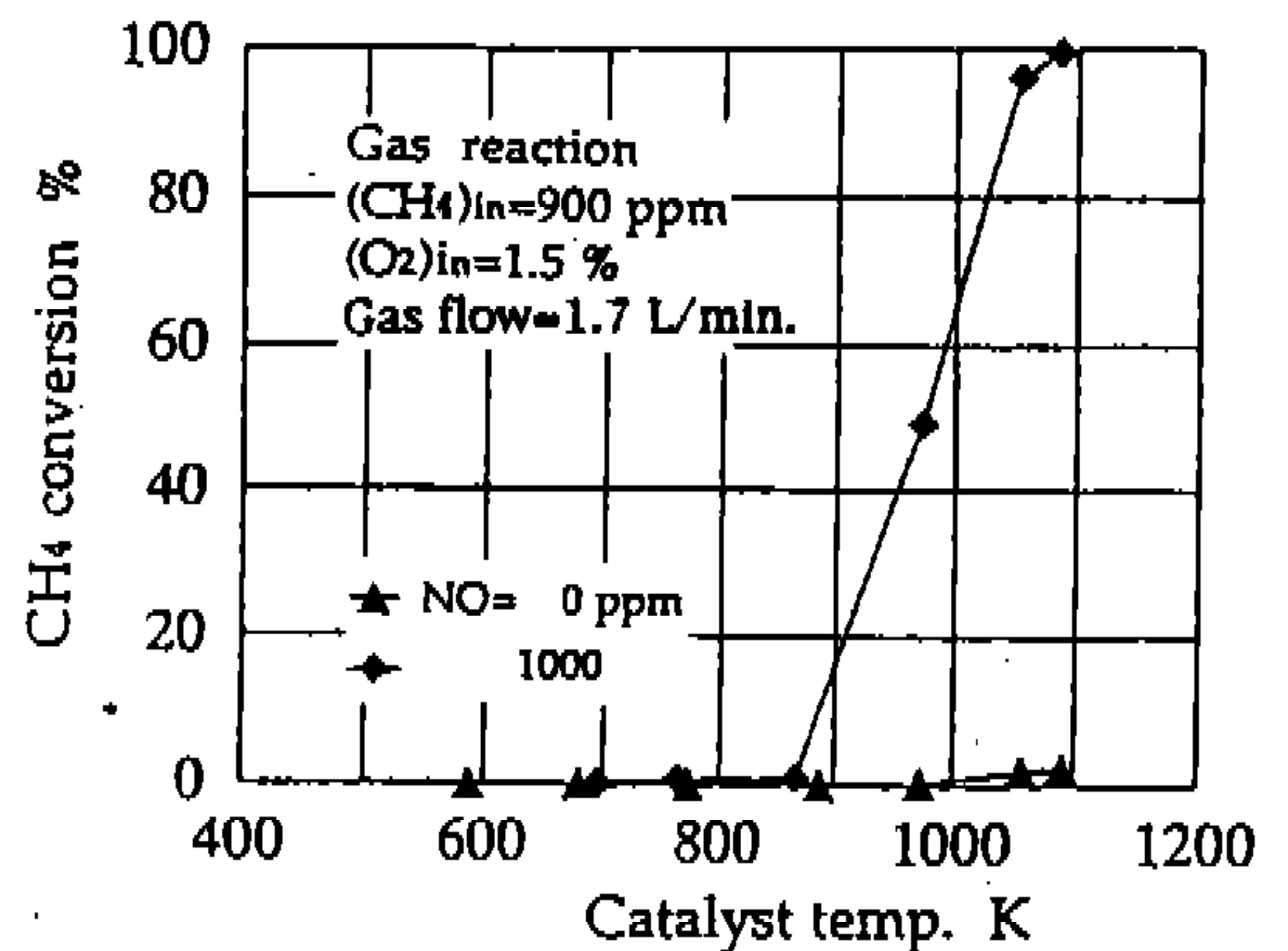


Fig.12 CH<sub>4</sub> Conversion Ratio by Gas Reaction in the Presence of NO

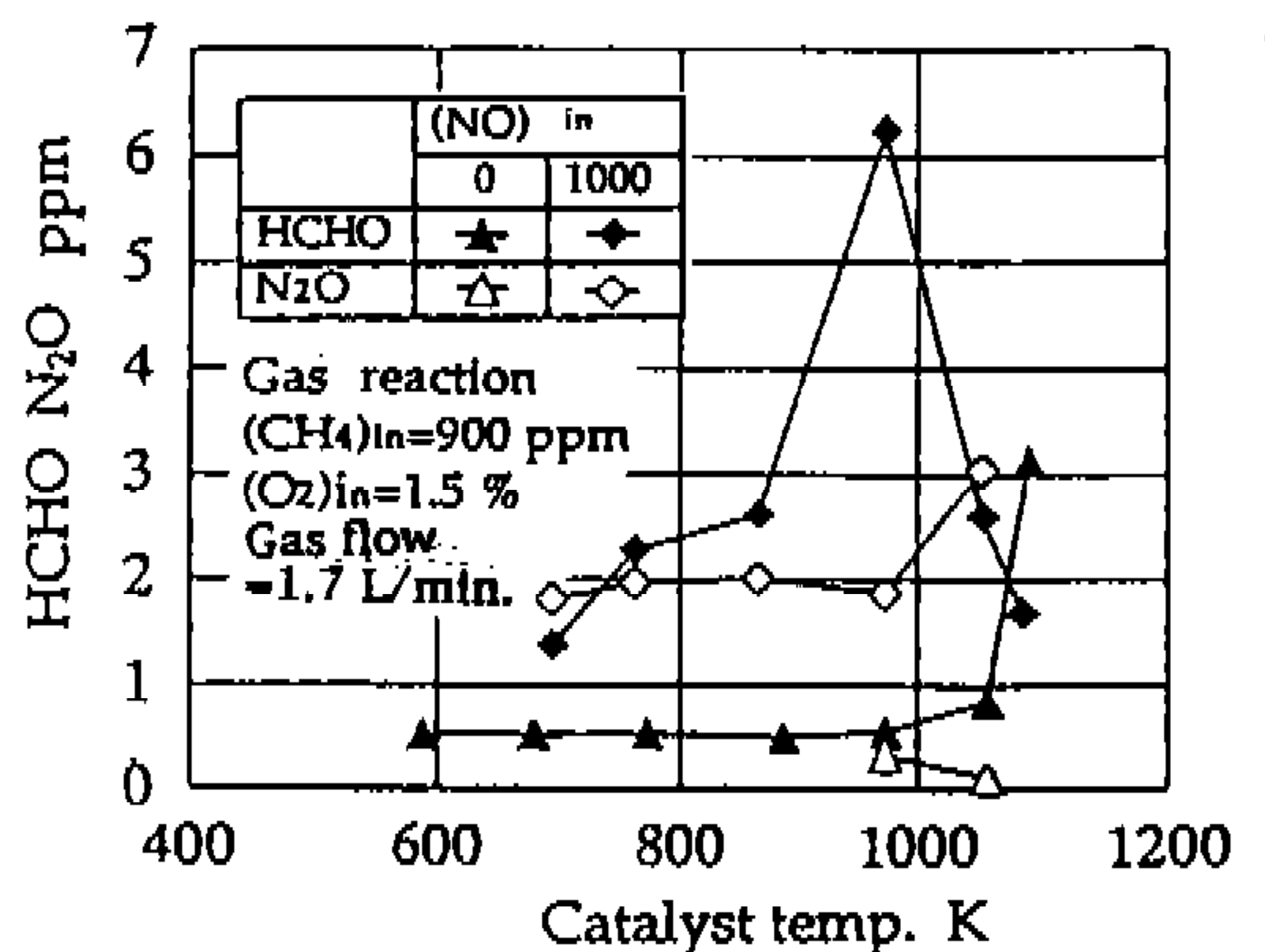


Fig.13 Characteristics of HCHO and N<sub>2</sub>O Formation from the Gas Reaction in the Presence of NO

### 3.3 기상반응의 영향

위에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> washcoat에 있어서 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 알아 보았다. 여기서는 washcoat도 없는 기상상태에서 CH<sub>4</sub>의 산화반응 중 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 생성특성을 알아본다. 기상반응실험은 석영반응관에 촉매와 같은 용량의 석영wool(표면반응이 거의 없음)을 넣어 행하였다. 특히 이 실험은 1000K 부근의 고온영역에서 CH<sub>4</sub>의 기상반응 특성을 확인하기 위한 것이다. 그림 12는 NO가 공존하지 않는 경우와 NO가 1000ppm 공존할 경우의 CH<sub>4</sub>의 기상반응특성을 나타내고 있다. NO가 공존하지 않는 경우는 CH<sub>4</sub>의 기상반응이 거의 일어나지 않고 있으며, NO가 1000 ppm 공존하는 경우에는 900K 부근에서 기상반응이 일어나, CH<sub>4</sub>의 산화반응이 촉진되어 1100K에서 정화율이 100%에 가까워 지고 있다. 이 현상은 앞 절의 washcoat 위에서 NO가 공존할 때 CH<sub>4</sub>의 산화반응특성(그림 10) 중 기상반응이 일어나고 있음을 설명하고 있다.

이 때 기상반응에서 생성되는 HCHO 및 N<sub>2</sub>O의 배출특성을 그림 13에 나타내었다. HCHO는, NO가 공존하지 않을 경우, 촉매온도가 1000K 이상의 고온영역에서 약간 배출되고 있다. 한편, NO가 1000ppm 공존하는 경우에는 CH<sub>4</sub>의 활성이 높아지는 950K에서 최고 6.5ppm의 HCHO가 배출되고 있다. 이와 같이 NO가 공존할 경우 CH<sub>4</sub>의 기상반응에서도 HCHO가 생성되는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

천연가스 자동차의 배기성분이 촉매에서 반응할 때를 상정하여, 메탄의 촉매반응에 의해 배출되는 HCHO와 N<sub>2</sub>O의 생성특성에 영향을 미치는 각종 인자의 특성을 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) CH<sub>4</sub>의 산화촉매반응에서 HCHO의 생성농도는 공존하는 NO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 농도증가에 따라 증가한다.
- 2) CH<sub>4</sub>의 산화촉매반응에서 N<sub>2</sub>O의 생성농도는 공존하는 NO, CO 농도증가에 따라 증가한다.
- 3) 란탄을 첨가한 Pd촉매에서의 CH<sub>4</sub> 정화율은 종래의 팔라듐촉매에 비교하여 우수한 정화성능을 나타낸다.
- 4) 950K 이상의 고온영역에서 NO가 공존하면 CH<sub>4</sub>의 산화반응을 촉진시킴과 동시에 기상반응에 의해 HCHO가 생성된다.

## 참 고 문 헌

1. SAKAI, T., CHOI, B.C., OSUGA, R., KO, Y. and KIM, E., Unburned Fuel and Formaldehyde Purification Characteristics of Catalytic Converters for Natural Gas Fueled Automotive Engine, SAE Paper No.920596.
2. OHTSUKA, K., Activation and Partial Oxidation of CH<sub>4</sub>, J. of Catalyst(Japan), Vol.30, No.3, pp. 248-254, 1988.
3. 崔炳喆, 酒井孝之, KO, Y., NO共存下でのメタンによるホルムアルデヒド生成特性, 日本機械學會論文集(B編), 59卷 562號, pp.2078-2083, 1993.
4. PRIGENT, M. and SOETE, G. De, Nitrous Oxide N<sub>2</sub>O in Engine Exhaust Gases - A Frist Appraisal of Catalyst Impact, SAE Paper No. 890492.
5. KACHI, H., AKIYAMA, K. and TSURUGA, F., Analytical Method for Aldehyde Emissions from Methanol Engines in 2, 4-Dinitrophenylhydrazones Form Using a Glass Capillary Column, JSAE Review, 9-2, pp.97-100, 1988.