

자동차용 M-90 스파크 점화기관의 배기가스 정화특성

김 재 휘* · 홍 영 표**

Exhaust gas purification characteristics of M-90 fueled SI engine for passenger car

C. H. Kim · Y. P. Hong

Key words : Aldehyde(알데히드), Emission(배출물), M-90(메탄올 90%, 시판 가솔린 10% 체적비 혼합연료), FTP(미연방 배기가스 시험규격), Catalyst(촉매)

Abstract

With the recent interest in methanol as a SI engine fuel, aldehyde emissions have become a greater concern. A M-90 fueled passenger car was operated on a chassis dynamometer using FTP 75 driving cycle to examine formaldehyde emissions.

Formation process of aldehydes and methods to reduce them are discussed in this paper for a SI-engine passenger car operating by M-90. Aldehyde emissions have been found to be 3 to 7 times higher from M-90 than from gasoline, while CO, NO_x, THC are as low or lower than gasoline. Noble metal compositions appeared to play a role in formaldehyde and unburned methanol emission performance. For example, catalyst Pd showed better reduction of both formaldehyde and methanol than catalyst Pt. However, emission rates of formaldehyde and methanol for catalyst Pt were relatively similar to catalyst Pt/Rh.

1. 서 론

최근 심각한 공해문제 때문에 자동차 배출가스 규제가 점점 강화됨에 따라 저공해 또는 무공해 에너지에 관심이 집중되고 있다. 대부분의 국가들이 배출량이 많은 일산화탄소(CO), 탄화수소(THC), 질소산화물(NO_x), 매연(soot) 등은 이미 오래 전부터 규제하고 있으나, 배출량이 적은 알데히드와 같

은 물질은 규제하지 않고 있다. 그러나 저공해 대체연료로서 알코올의 가능성이 검토되면서 배출가스 중의 알데히드에 관심을 갖기 시작하였다.¹⁻³⁾

Pefley 등⁴⁾은 알데히드는 가솔린기관 보다는 메탄올기관에서 더 많이 배출되며, 이는 미연 메탄올이 배기과정중 또는 배기 시스템에서 포름알데히드를 생성시키기 때문이라고 하였다. Ito 등⁵⁾은 튜브 리액터 실험에서 900K 이상에서 40ms 동안이

* 정회원, 동의대학교 대학원

** 정회원, 동의대학교 기계설계학과

면 미연 메탄올과 포름알데히드는 모두 완전히 산화하지만, 800K이하에서는 메탄올의 산화반응이 지연되어 포름알데히드가 장시간 증가함을 밝히고 있다. 또 Browning 등⁴⁾은 알데히드는 미연 메탄올이 저온(800~1400K) 산화할 때 즉, 배기행정이 진행되는 동안 실린더내에서 발생된 미연 메탄올이 배기포트를 지나 배기다기관을 거치는 사이에 천천히 산화반응하기 때문에 생성된다고 하였다. 그 근거로 배기포트와 배기다기관 영역의 온도 범위가 800~1400K이며, 또 벌크(bulk) 연소시 또는 실린더벽 쿨칭(quenching)에서 알데히드가 생성되는 현상을 발견할 수 없음을 언급하였다. 배기행정중 미연 메탄올이 발생하는 이유로는 불균일한 충전에 의한 불완전 연소, 실린더벽과 크레비스(crevice)에 의한 화염 말단, 흡기행정중 실린더로 흡입되는 연료의 기화지연 등을 제시하였다.

Menrad 등⁵⁾은 압축비 10인 가솔린자동차와 압축비 12.5인 메탄올자동차를 비교하여 배기가스, 출력, 연비 등 광범위한 실험을 실시하여 메탄올기관의 가능성을 제시하였다. 또 Sapre⁶⁾는 단기통 SI-기관을 메탄올-가솔린 혼합연료로 운전하여 성능과 배기가스에 대하여 실험하였다. 이들의 실험 결과는 다른 실험에서와 마찬가지로 메탄올 혼합비율이 증가함에 따라 포름알데히드도 증가함을 보이고 있다. 그리고 메탄올 연소시 공기비를 제어하면 제어하지 않을 경우에 비해 포름알데히드량이 감소함을 지적하였다.

이상의 연구는 대부분 기화기기관 또는 실험장

치를 이용한 실험결과이며, 전자제어 연료분사장치와 공연비제어 시스템을 갖춘 자동차용 기관에서 시험한 예는 드물다. 따라서 본 연구는 메탄올과 시판 가솔린을 90 : 10 Vol%로 혼합한 연료로 전자제어 가솔린 분사기관을 장착한 승용자동차를 새시동력계상에서 모드운전하여, 각종 귀금속 촉매가 배기가스 정화특성에 미치는 영향을 조사하여 전자제어 메탄올 분사기관용 촉매기에 관한 기초자료를 제공하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

FTP 75 테스트 모드에 따른 배기가스 테스트 장치의 개략도는 Fig. 1¹⁰⁾과 같다. 그리고 실험에 사용된 자동차는 1799cc, 4기통 전자제어 가솔린 분사기관을 장착한 승용자동차로서 주요제원은 Table 1과 같다. 실험에 사용된 새시동력계는 Clayton ECE-50이므로 FTP 75모드 운전 가능한 형식이다. 배기가스중 CO, THC, NOx 분석에는 배기가스 분석기 MEXA 8120을, 포름알데히드 측정에는 LC(Liquid Chromatography) Waters LC Module 1을, 메탄올 측정에는 GC(Gas Chromatograph) Shimadzu GC-17AA를 사용하였다.

2-2. 시험연료

시험연료로는 M-90(메탄올 90%와 시판 무연

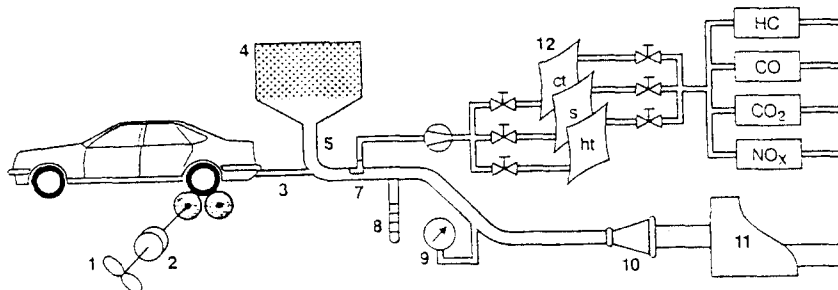


Fig. 1 Schematic diagram of FTP test setup

- | | | | |
|-----------------|------------------|------------------------|--------------------|
| 1. Brake | 2. Flywheel | 3. Exhaust | 4. Air Filter |
| 5. Dilution Air | 6. Cooler | 7. Sample Venturi Tube | 8. Gas Temperature |
| 9. Pressure | 10. Venturi tube | 11. Fan | 12. Sample Bag |

Table 1 Specifications of test vehicle

item		specification
engine	type	4 cyl. - in line - DOHC, water cooled
	bore × stroke	81.6mm × 86mm
	total displacement	1799cc
	compression ratio	9.8 : 1
	Max. power(SAE)	101kW/5800min ⁻¹
	Max. torque(SAE)	138Nm/ 4500 min ⁻¹
	mixture induction sys.	electronic controlled MPI sys.
vehicle	gross weight	1570kg
	Max. climbing performance(tan θ)	0.560
	transmission	manual 5 shift
	tire	P 195/70 R 14

Table 2 Specifications of test fuels

items		methods	result		
			M - 100	RG - 100	M - 90
Sp. Gr. 15/4℃		*	0.796	0.734	0.789
RON		D 2699	(110)	91.8	(108)
A/F ratio		*	6.47	14.56	7.72
Gross heat value [kJ/kg]		*	19930	43940	22160
Distillation [℃]	IBP	D 86		34	51
	10% BP			46.5	63
	50% BP			89.5	64.5
	90% BP			140.5	65
	EP			181.5	95
	Res [vol.%]			0.9	0.4
Pb [g/l]		D 3229	LT 0.0005		
W & S [Vol.%]		D 2709	LT 0.0005		
Rvp [bar]		D 323	0.277	0.74	0.531
Total Sulfur [wt.%]		D 130	LT 0.01		

가솔린 10%를 체적비로 혼합)과 RG-100(시판 무연가솔린)을 사용하였다. 시료의 성분분석은 GC(gas chromatograph 5880 A, Hewlet Packard)를 이용하였으며, 옥탄가(ROn)는 ASTM D-2699에 따라 CFR 기관에서 측정하였다. 증류곡선은 ASTM D-86에 따라, 리드 증기압(R_vp)은 ASTM D-323에 따라 측정하였다. 그리고 발열량은 자동발열량 측정계(AC-300, Leco cooperation - St. Joseph)를 이용하여 총발열량을 측정하였다.

비중은 ASTM D-1298에 따라 먼저 API 비중을 측정한 다음, 식(1)에 의거, 일반 비중으로 환산하였다.

$$Sp. Gr. 15/4℃ = \frac{141.5}{API + 131.5} \quad (1)$$

시험연료의 성분조성은 Table 2와 같다.

2-3 시험 촉매기

M-90과 RG-100의 비교실험에는 자동차에

Table 3 Specification of catalytic converter

Cell density[cell/in ²]	400
Wall thickness[mm]	0.15
Volume[l]	1.8
Shape	oval type
Size[mm]	145×81×91(L)
Noble metal	Pt/Rh=(5/1)

장착되어 있던 Table 3에 나타낸 사양과 같은 촉매(56000km mileage)를 사용하고, M-90으로 촉매의 정화성을 비교할 때는 Table 3과 같은 제원에서 귀금속의 성분만 Pd, Pt, Pd/Rh, Pt/Rh의 4가지로 하였다. 이때 담지 귀금속의 총량은 1.5g/l cat. vol.이며, Pd/Rh 및 Pt/Rh의 성분비율은 각각 5/1이다. 촉매기 설치위치는 메탄올 산화반응의 중간생성물질인 포름알데히드의 생성온도를 고려하여 촉매기로 유입되는 배기가스의 온도를 가능한 높게 유지하기 위하여 배기다기관 출구로부터 300mm 떨어진 곳으로 수정하였다.

2-4. 실험방법

연료(M-90과 RG-100)의 배기가스 배출특성 비교시험에는 주행거리 56000km인 승용자동차를 구조변경하지 않고 연료만 바꾸어 모드운전하였다. 그리고 M-90에 있어서 각 촉매의 배기정화 특성 비교시험에는 table 3의 제원에서 귀금속의

성분을 달리한 신품 촉매기를 장착하고 모드운전하였다.

이들 실험은 자동차를 새시동력계상에서 FTP 75모드(Fig. 2)¹⁰⁾로 운전하면서, CVS(constant volume sample)법에 따라 배기가스를 채취, 분석하였다.

CO, NO_x, THC는 CVS법으로 채취하여, 배기가스 분석기(MEXA 8120, HORIBA)로 분석하였다. 메탄올은 Smith 등¹¹⁾이 제안한 방법으로 측정하였다. CVS 회석 터널로부터 회석된 배기가스량에 비례하여 배기가스를 채취하고, 이를 가열식(113℃) 테프론 채취라인을 통해 포집기(glass impinger)에 공급한다. 포집기에는 온도 0℃ 부근의 탈이온 증류수가 들어 있어, 배기가스는 거품을 일으키며 통과한다. 이 때 배기가스 중 메탄올 성분은 증류수에 용해하게 되며, 이 증류수에 용해된 미연메탄올 성분을 FID(flame ionization detector)가 부착된 GC로 분석한다.

포름알데히드는 Lipair 등¹²⁾이 제안한 방법으로 측정하였다. CVS 장치로부터 가열식(113℃) 테프론 채취라인을 통해 배기가스를 채취한 다음, 이를 포집기에 공급한다. 포집기에는 온도 0℃ 부근의 DNPH(2,4-Dinitrophenylhydrazine)와 과염소산(perchloric acid)의 용액이 들어 있어, 배기가스가 이 용액을 통과하면, 배기가스 중의 포름알데히드는 이 용액에 용해되며, 이 용액을 LC로 분석한

Cycle length : 11.115 miles (approx. 17.8km)
 Cycle duration : 1877s + 600s pause
 Average speed : 34.1km/h, Max. speed : 91.2km/h

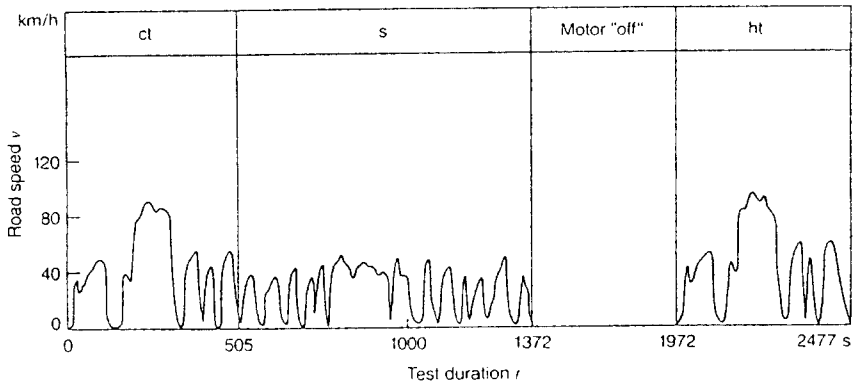


Fig. 2 FTP 75 mode test cycle

다. 각각의 배기가스 측정값은 FTP 테스트 모드로 3회씩 반복/측정하여, 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

주행거리 56000km인 승용자동차를 M-90과 RG-100으로 모드운전하여, 두 연료를 사용한 자동차의 배기가스 비교시험결과는 Table 4에 나타내었다.

두 연료를 비교하면 포름알데히드 배출량은 M-90에서 약 3~7배 정도 더 많이 배출되는 반면에, CO, THC, NOx는 각각 RG-100의 약 49%, 30%, 60%의 수준으로 낮게 배출되고 있다. 이는 기관의 연소과정에서 메탄올의 연소반응 중간생성물인 포름알데히드의 배출이 많은 것이 한 원인이 될 수 있으며, 다음으로는 메탄올 자동차의 전용촉매가 아닌 기존의 가솔린자동차용 촉매에서 미연 메탄올이 반응하여 포름알데히드가 생성되는 특성을 들 수 있다.¹³⁾ 이와 같이 M-90을 사용한 기관이 포름알데히드 배출농도가 높은 것은 기관으로부터 배출된 포름알데히드가 반응하지 않고 배출되는 특성과, 촉매에서 미연 메탄올이 포름알데히드를 생성하는 특성 때문인 것으로 추측할 수 있다.

신품 촉매기를 장착한 자동차를 M-90으로 FTP 75 모드운전하면서 각 촉매의 CO, NOx, THC, 포름알데히드 및 미연 메탄올에 대한 정화특성을 측정된 결과는 Fig. 3~Fig. 7에 도시하였다. Fig. 3은 CO의 정화특성을 나타낸 것으로, 촉매 Pt가 약 5.0g/km로 가장 높게 나타나고, 그외의 귀금속 촉매에서는 Pt의 절반 이하로 낮은 배출특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. Pd, Pd/Rh, Pt/Rh 촉매에서의 배출수준은 LEV(Low Emission Vehicle) 규정값 정도를 보이고 있다. 이와 같

이 가솔린기관을 메탄올 전용 기관으로 변경하지 않고도 낮은 배출특성을 유지하는 것은 일반적으로 CO의 촉매에서의 산화반응 정도가 높기 때문이라 생각된다. CO에 대한 촉매의 정화효과는 Pd/Rh, Pt/Rh, Pd, Pt의 순이다.

Fig. 4에는 NOx의 배출특성을 나타내고 있다. Pd 촉매에서 TLEV(Transitional Low Emission Vehicle)의 규정값 정도인 약 0.26g/km가 배출되고 있으며, 그의 촉매에서는 약 0.3g/km 정도이다. Pd 촉매가 다른 촉매보다 약간 유리한 경향성을 보이고 있으나, 이는 Pd 촉매의 NOx에 대한 특별한 반응특성 때문인지, 기관의 운전조건으로 인한 원인인지의 여부는 명확하지 않다.

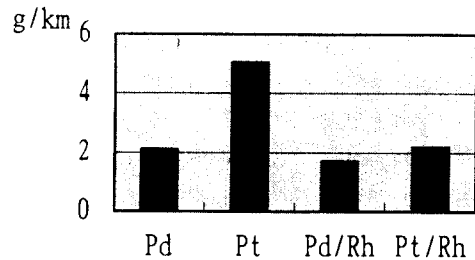


Fig. 3 Test result of FTP CO Emissions

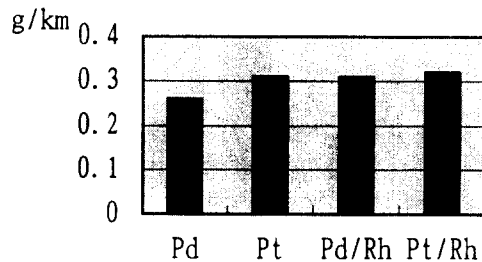


Fig. 4 Test result of FTP oxides of Nitrogen Emissions

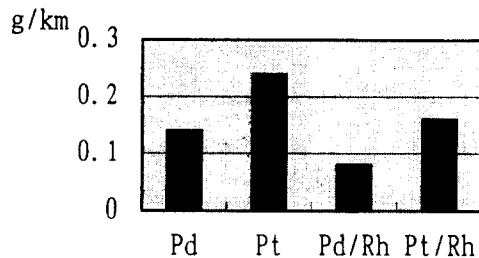


Fig. 5 Test result of FTP THC Emissions

Table 4 Emission test results of RG-100 and M-90

emission \ fuel	M-90	RG-100
CO [g/km]	2.11	4.35
THC [g/km]	0.08	0.26
NOx [g/km]	0.27	0.44
Formaldehyde [g/km]	0.023/0.036	0.003/0.01
unburned Methanol [g/km]	0.06	-

Fig. 5는 THC의 배출특성을 나타내고 있다. THC는 Pd/Rh 촉매가 0.08g/km를 나타내고 있고, Pd 촉매에서는 0.14g/km, Pt/Rh 촉매에서는 0.16g/km, Pt 촉매에서는 0.24g/km를 각각 나타내고 있다. 이 결과로 보면 Pd계열 촉매가 Pt계열 촉매보다 메탄올 자동차의 THC 정화에 더욱 유리하다는 것을 알 수 있다. 이들 THC의 배출농도는 NMOG(Non - Methane Organic Gas)의 RAF (Reactivity Adjustment Factors) 0.41로 환산하면¹⁴⁾ Pd/Rh 촉매가 LEV 규제값 내에 들어 감을 알 수 있다.

Fig. 6은 포름알데히드의 배출특성을 나타내고 있다. 메탄올 자동차에 있어서 포름알데히드 배출 특성은 대단히 중요한 성질을 가진다. 포름알데히드는 유독성이며 자극성의 물질이기도 하지만, 지구환경 측면에서 NMOG 성분 중에서 높은 오존생성 인자를 가지고 있기 때문에 미국 LEV 프로그램도 규제대상으로 하고 있다. Pd, Pd/Rh, Pt/Rh 촉매가 거의 유사하게 2.1mg/km를 배출하고 있는 반면에, Pt 촉매에서는 4.8mg/km으로 거의 2배 이상이 배출되고 있다. 전 촉매에서의 포름알데히드 배출농도는 ULEV 규제값 5mg/km보다 낮은

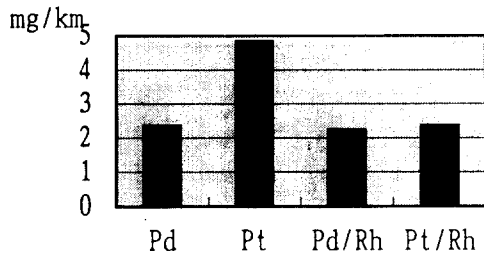


Fig. 6 Test result of FTP Formaldehyde Emissions

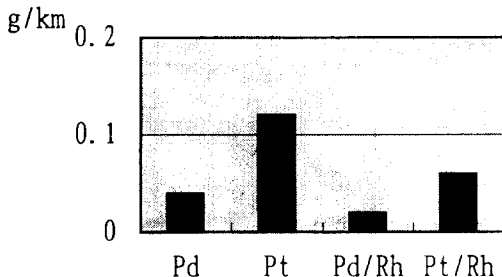


Fig. 7 Test result of FTP methanol Emissions

수준임을 알 수 있다. 촉매의 포름알데히드 정화특성을 보면 Pd계열 촉매가 Pt계열 촉매보다 우수한 특성은 앞서의 THC 정화특성과 유사함을 알 수 있다.

Fig. 7은 미연 메탄올의 배출특성을 나타낸 것으로 Pd/Rh, Pd, Pt/Rh 촉매에서 약 0.06g/km이하를 보이고 있고, Pt 촉매는 이들 촉매보다 높은 0.12g/km를 나타내고 있다. 미연 메탄올에 대한 촉매의 정화효과는 앞서 Fig. 5, Fig. 6의 THC 및 포름알데히드와 마찬가지로 Pd/Rh, Pd, Pt/Rh 촉매가 Pt 촉매보다 우수하다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 메탄올 자동차용 촉매로서 Pd 계열 촉매가 Pt 계열 촉매에 비해 THC, 포름알데히드 및 미연 메탄올의 정화효과가 크며, 전반적인 배출수준은 미국 캘리포니아 LEV 수준임을 알 수 있다.

4. 결 론

M-90과 RG-100으로 가솔린분사기관을 장착한 승용자동차를 새시동력계상에서 모드운전하여 배기가스 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. M-90은 RG-100에 비해 포름알데히드의 배출량이 3~7배 많았다.
2. CO, THC, NOx는 M-90이 RG-100의 약 49%, 30%, 60%의 수준으로 낮게 배출된다.
3. M-90을 사용한 자동차에 있어서 CO의 정화효과는 Pd/Rh, Pt/Rh, Pd, Pt 촉매 순이다.
4. Pd 계열 촉매가 Pt 계열 촉매보다 메탄올 자동차의 THC 정화에 유리하다.
5. Pd 계열 촉매가 Pt 계열 촉매에 비해 포름알데히드 및 미연 메탄올 정화효과가 크다.
6. 실험에 사용한 촉매 중에서는 Pd/Rh 촉매가 메탄올기관에 가장 적합한 촉매이다.

참고문헌

- 1) Richard D. Lawrence, "Emission from Gasohol fueled Vehicles", Proceedings of the 3rd International Symposium on AFT, Vol. 2, pp. 176 - 185,

- 1979.
- 2) Holger Menrad, "Äthanol als Kraftstoff für Ottomotoren", ATZ 81 - 6, pp. 279 - 282, 1979.
 - 3) D. G. Ferry, W. A. Temple and E. G. McQueen, "Toxicity of Methanol/Petrol Mixture", Proceedings of the 3rd International Symposium on AFT, Vol. 3, pp. 603 - 612, 1979.
 - 4) R. K. Pefley, L. H. Browning, L. E. Hornberger, W. E. Likos, M. C. McCormack and J. B. Pullman, "Characterization and Research Investigations of Methanol and Methyl Fuels", ERDA Contract No. EY - 76 - s - 02 - 1258, University of Santa Clara Report No. Me - 77 - 2, 1977.
 - 5) Kenichi Ito and Toshiaki Yano, "Formaldehyde Emissions from a SI - engine using Methanol", Proceeding of the third International Symposium on AFT, Vol. 3, pp. 613 - 624, 1979.
 - 6) L. H. Browning and R. K. Pefley, "Predicted Methanol - water Fueled SI engine Performance and Emissions", presented at the 2nd International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Wolfsburg, Germany, Nov. 1979.
 - 7) L. H. Browning, and R. K. Pefley, "Kinetic Wall - Quenching of Methanol Flames with Applications to Spark Ignition Engines", SAE Paper No. 790676, 1979.
 - 8) Holger Menrad, Winfried Bernhardt, and Gerd Decker, "Methanol Vehicles of Volkswagen - A Contribution to Better Air Quality", SAE paper No. 881196, 1988.
 - 9) Alex R. Sapre, "Properties, Performance and Emissions of Concentration Methanol - Gasoline Blends in a Single - Cylinder, Spark - Ignition Engine", SAE paper No. 881679, 1988.
 - 10) Automotive Electric/Electronic System, Robert Bosch GmbH, pp. 28 - 30, 1995.
 - 11) Smith, L.R. and Urban, C.M., "Characterization of Exhaust Emission from Methanol - and gasoline - fueled Automobiles", Report EPA 460/3 - 82 - 004, 1982.
 - 12) Lipair, F. and Swarin, S.J., "Determination of Formaldehyde and other Aldehydes in Automobile Exhaust with an improved 2,4 - Dinitrophenylhydrazine method", Journal of Chromatograph, 247, pp. 292 - 306, 1982.
 - 13) O. Fujita, K. Ito, Y. Sakamoto and T. Yoshii, "The effect of catalyst arrangement on the oxidation of unburned emission from methanol fueled engines", Ⅷ International Symposium on Alcohol Fuels, Vol.2, pp. 689 - 694, 1991
 - 14) CARB, "Proposed Amendments to Low - Emission Vehicle Regulation", pp. 1 - 48, 1995.