

〈논문〉 SAE NO. 2000-03-0115

저온활성촉매변환기의 체적변화가 활성화 성능에 미치는 영향에 관한 수치적 연구

Numerical Study on the Effect of Volume Change of Light-Off Catalyst on Light-Off Performance

정수진*, 김우승**
Soo-Jin Jeong, Woo-Seung Kim

ABSTRACT

HC and CO emissions during the cold start contribute the majority of the total emissions in the legislated driving cycles. Therefore, in order to minimize the cold-start emissions, the fast light-off techniques have been developed and presented in the literature. One of the most encouraging strategies for reducing start-up emissions is to place the light-off catalyst, in addition to the main under-body catalyst, near the engine exhaust manifold. This study numerically considers three-dimensional, unsteady compressible reacting flow in the light-off and under body catalyst to examine the impact of a light-off catalyst on thermal response of the under body catalyst and tail pipe emission. The effects of flow distribution on the temperature distribution and emission performance have also been examined. The present results show that flow distribution has a great influence on the temperature distribution in the monolith at the early stage of warm-up process and the ultimate conversion efficiency of light-off catalyst is severely deteriorated when the space velocity is above 100,000 hr⁻¹.

주요기술용어 : Light-off catalyst(저온활성 촉매), Cold start(냉간시동), Light-off temperature (활성개시 온도), Chemical reaction(화학반응), Under-body catalyst(바닥밀 촉매)

Nomenclature

$a(x)$: 촉매의 단위 체적 중 귀금속이 점유하는 표면적($m^2_{Pt}/Rh/m^3$)

D_i : 화학종 i 의 확산계수(m^2/s)

D_h : 모노리스 채널의 수력직경

Y : 혼합물(kg/kg)

G : 난류 운동 에너지의 생성률

ΔH_i : 화학종 i 의 반응열(J/mol)

K_{ri} : 반응상수($kmol/m^2_{Pt}/Rh$)

K_{ai} : 화학종 i 의 흡착 평형 상수

$K_{m,i}$: 화학종 i 의 물질전달 계수(m/s)

k : 난류 운동 에너지(m^2/s^2)

* 회원, 한양대학교 대학원

** 회원, 한양대학교 기계공학과

k_s : 고체의 열전도 계수(W/mK)
 L : 모노리스 길이(m)
 M_i : 화학종 i의 분자량
 n : 계산셀 수
 P : 압력(Pa)
 R_i : 화학종 i의 단위체적 당 반응율(mol/m³s)
 S/V_{cat} : 기하학적 표면적(m²/m³)
 T : 온도(K)
 U, V, W : 직교좌표계에서의 평균속도 성분
 Z : 축방향 좌표
 α_T : 난류 열확산 계수(m²/s)
 ν_T : 난류 와점성 계수(m²/s)
 D_T : 난류 확산계수(m²/s)
 σ_h : 난류 Prandtl 수(=0.9, $= \frac{\nu_T}{\alpha_T}$)
 σ_f : 난류 Schmidt 수(=0.9, $= \frac{\nu_T}{D_T}$)
 σ_k, c_1, c_2 : 난류 모델 상수 (=1.0, 1.44, 1.92)
 ρ : 밀도 (Kg/m³)
 μ_{eff} : 유효 점성계수(Kgm⁻¹s⁻¹)
 γ : 유속 균일도^{18,19)}

$$\left(= 1 - \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \frac{\sqrt{(u_i - u_{mean})^2}}{u_{mean}} \right)$$
 ϵ : 난류 운동에너지 소산율(m²/s³)
 φ : 개구율
 ψ : 모노리스의 비등방성 열전도 상수

Subscripts

s : solid
 g : gas
 i : species i

Abbreviations

Pt : Platinum
 Rh : Rhodium
 CO : Carbon monoxide
 THC : total hydrocarbon(C₃H₆+CH₄)
 $cpsi$: cells per square inch
 PM : precious metal
 Nu : Nusselt number $\left(= \frac{hD_h}{k_g} \right)$

Sh : Sherwood number $\left(= \frac{k_{m,i}D_h}{D_i} \right)$
 SV : space velocity(hr-1)
 Re : Reynolds number $\left(= \frac{\rho D_h U}{\mu} \right)$
 Pr : Prandtl number $\left(= \frac{C_p \mu}{k_g} \right)$
 Sc : Schmidt number $\left(= \frac{\mu}{\rho D_i} \right)$

1. 서 론

LEV와 같은 엄격한 배기 규제를 만족시키기 위하여 최근 국, 내의 자동차 회사들은 효과적으로 CO 및 HC를 제거하기 위하여 CCC(Closed Coupled Catalyst), EHC(Electrically Heated Catalyst)¹⁾ 및 AIS(Air Assisted Injection System)²⁾ 그리고 EGI(Exhaust Gas Ignition System)²⁾과 같은 신기술들을 개발하여 왔다. 이러한 기술들은 모두 촉매변환기의 워업 특성을 향상시켜 활성화에 도달하는데 걸리는 시간을 최소화하기 위한 것으로서, 이는 FTP-75와 같은 시험모드를 주행 중 총 배출물 중 60~80%가 초기 100~200초의 냉간 운전 시 배출되기 때문이다.²⁾ 따라서 촉매변환기의 활성화 시간의 단축이 고효율 촉매변환기 개발의 주된 관심사이다.

이러한 신속한 촉매의 활성화를 얻기 위한 기술들 중에 최근 많이 사용되고 있는 것은 차체밀 촉매변환기(Under Body Catalyst) 외에 배기 매니홀드 가까이에 저온활성 촉매변환기(light-off catalytic converter)를 장착하는 방법이다.

이 방법은 최근 냉간 시동 시 차체밀 촉매변환기가 활성개시온도에 도달 할 때까지 HC의 저감을 위하여 사용되고 있다.³⁾

이 워업용 촉매변환기를 장착하기 위해서는 촉매의 장착 위치와 용량을 고려해야 한다. 그동안 많은 실험적 연구³⁻⁹⁾ 결과, 차체밀 촉매변환기와 함께 저온활성 촉매변환기를 사용하면 워업기간 동안의 CO 및 HC 저감에 유용함이 입증되었다.

또한 이러한 연구들은 저온활성 촉매변환기와 차체밀 촉매변환기의 용량의 배분관계와 귀금속 촉매의 종류 및 혼합비가 성능에 미치는 영향에 대해서 연구를 수행했다.

Ball^{4,5)}은 냉간 시동시 발생하는 배출물 억제에 가장 효과적인 저온활성 촉매변환기의 체적을 찾기 위해 2.3 l 가솔린엔진을 사용하여 실험을 수행하였다. 그는 연구 결과에서 저온활성 촉매변환기의 귀금속 촉매는 Pd의 경우가 Pt/Rh의 경우보다 변환 효율이 우수하였으며 촉매의 체적은 0.67 l 보다 커야 한다고 보고하였다. 그는 또한 저온활성 촉매변환기의 체적은 차체밀 촉매변환기의 체적의 25%가 HC 억제에 가장 효과적이라고 보고하였다. 또한 Summers⁶⁾는 배기관을 이중벽으로 하고 저 유황유를 사용하면 FTP-75의 냉간 시험 모드에서 저온활성 촉매변환기의 HC 변환효율을 높일 수 있다고 보고하였다.

최근 들어, ⁷⁾은 1.5 l DOHC 엔진을 사용하여 저온활성 촉매변환기의 최적 용량 및 촉매 조합비율을 연구하였다. 연구 결과, 동일 체적의 촉매에서 Pt/Rh(10:1)의 촉매 조합이 FTP-75의 냉간 시동 모드에서 CO 및 HC에 대한 최고의 변환효율을 얻을 수 있었으며, 저온활성 촉매변환기의 체적은 0.58 l 에서 최고의 성능을 나타내었다.

비록 위에서 언급한 연구결과들이 저온활성 촉매변환기의 최적효율을 낼 수 있는 용량 및 귀금속 촉매의 조합비율에 대해서 귀중한 정보를 주고 있지만 그 결과들이 정량적으로 일치하거나 일반적이지 못하였다. 이것은 저온활성 촉매변환기의 효율이 엔진의 공연비 제어, 배기계의 구성, 그리고 엔진의 보정 특성에 따라 많은 영향을 받기 때문이다.⁸⁾

따라서, 어느 특정 저온활성 촉매변환기 시스템의 효율은 촉매의 체적 및 촉매의 조합방식 및 귀금속 촉매의 도포 방식 등과 같은 기하학적 요소뿐만 아니라 배기계의 구성에 따라 달라지게 된다. 따라서 저온활성 촉매변환기의 최고성능을 얻기 위한 일반적인 해법은 기대하기 어려운 실정이며 따라서 이를 위해서는 초기 설계 시 저온

활성 촉매변환기를 포함한 배기계 전체에 대한 평가 및 최적화 작업이 선행되어야 한다.

앞에서 나타낸 것과 같이, 그동안 저온활성 촉매변환기에 대한 연구는 대부분 실험에 의존하여 왔다. 그러나 실험을 통한 저온활성 촉매변환기 시스템에 대한 최적화 및 평가는 과도한 시간 및 비용을 수반하게 되며 따라서 충분한 량의 데이터를 얻기가 힘들다. 이러한 관점에서 신뢰성 있는 수치해석 방법들이 연구되기 시작하였다. 자동차용 차체밀 촉매변환기의 모노리스에 대한 열 및 화학적 거동 해석을 위한 수치적 연구는 70년대 초반부터 단일관 모델을 중심으로 이루어져 왔으며¹⁰⁻¹²⁾ 80년대 들어와 컴퓨터의 성능 향상 및 수치해석 기법의 발달에 힘입어 보다 실제적인 다차원 반응 모델¹⁵⁻¹⁷⁾이 개발되었으며, 실 형상과 동일한 3차원 유동해석 모델^{13,14)}을 이용한 해석도 가능하게 되었다.

최근 들어 유체역학적 계산과 화학반응으로 인한 열 및 물질전달에 대한 해석을 연계하는 통합적인 수치해석 방법을 이용하여 자동차용 촉매변환기에 대한 기하학적 최적화를 시도한 연구들이 나오고 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 그러나 이러한 연구들은 대부분 바닥밀 촉매변환기에 대한 것이었고 해석 모델도 단순한 원통형 촉매변환기를 촉대칭 2차원으로 해석한 것이었다.

본 연구에서는 차체밀 촉매변환기 상류에 저온활성 촉매변환기를 부착한 촉매시스템에 기존의 통합적 수치모델¹⁸⁻²⁰⁾을 적용하여 냉간 시동 시 저온활성 촉매의 체적변화에 따른 모노리스 내의 열적 거동 및 활성화 성능에 미치는 영향을 3차원으로 연구하였다.

2. 수학적 모델링

2.1 지배방정식

촉매변환기 내의 유동은 담체 상, 하류의 자유 흐름영역과 담체내의 층류영역으로 구분되어진다. 자유흐름 영역을 표현하는 압축성 비정상 난류유동에 대한 연속, 운동량, 에너지, 농도 및 난

Table 1 The detailed governing equations

ϕ	D_ϕ	s_ϕ
1	0	0
u_i , $i=1,2,3$	μ_{eff}	$-\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_{eff} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$
h	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_h}$	$u_j \frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_{eff} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right]$
f	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_f}$	0
k	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k}$	$G - \rho \epsilon$
ϵ	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_\epsilon}$	$\frac{\epsilon}{k} (c_1 G - c_2 \rho \epsilon)$

류 에너지의 생성 및 소산율(본 연구에서는 표준 $k-\epsilon$ 난류모델을 사용) 방정식은 아래와 같이 일 반형으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j \phi) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) + s_\phi \quad (1)$$

각 방정식에 대한 각 항의 표현은 Table 1에 나타내었다.

본 연구의 해석 대상인 저온활성 촉매변환기 시스템은 3개(저온활성 촉매변환기에 1개, 차체밀 촉매변환기에 2개)의 담체를 포함하고 있다. 각 담체는 수많은 사각형 단면의 채널(62 cpcc-cells/cm²) 들로 이루어져 있으며 표면은 알루미늄이나 귀금속 으로 코팅되어 있다. 코팅된 채널 표면에서의 에 너지 방정식은 아래와 같이 표현된다.

$$(1-\phi)\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} - (1-\phi) \frac{\partial}{\partial z} \left(k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \psi \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(k_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_s \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) \right] = [S/V_{cat}]h(T_f - T_s) + a(x) \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i)R_i \quad (2)$$

모노리스 채널 표면에서의 화학종 들의 질량보 존은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho_s k_{m,i} [S/V_{cat}] (Y_{g,i} - Y_{s,i}) = a(x) \sum_{i=1}^n M_i R_i \quad (3)$$

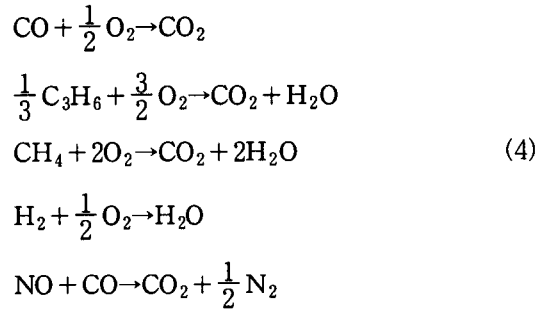
채널 표면에서의 반응이 매우 빨라 표면에서 축적되는 화학종의 량이 적으므로 식(3)에서 비 정상 항이 무시되었다.¹⁵⁾

모노리스 채널 내를 통과하는 기체의 물리적 현상을 표현하는 지배방정식들은 기존 문헌^{13-15,17,18)}에 잘 표기되어 있으므로 본 논문에서는 생략하기로 한다.

모노리스에서의 가스의 압력강하는 Lai²⁶⁾와 동 일한 방법을 사용하였다.

2.2 화학 반응식

본 연구에서의 화학 반응 모델은 Voltz²⁴⁾ 및 Subramaniam²³⁾에 의해서 제안된 모델을 사용 하였다. 고려한 화학종은 CO, C₃H₆, CH₄, H₂, NO, O₂ 등 6개이며 아래와 같은 5개의 반응을 계산하였다.



각 화학종에 대한 채널 표면에서의 반응속도는 아래 식 (5),(6)에 의해서 계산되어 진다.

$$r_i = \frac{A_i \cdot e^{-E_i/RT} \cdot Y_i Y_5}{R_1}, \quad (5)$$

$$i = 1, 2, 3, 4 (\text{CO}, \text{C}_3\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2, Y_5 = \text{O}_2)$$

$$r_6 = \frac{A_6 \cdot e^{-E_6/RT} Y_1^{1.4} Y_5^{0.3} Y_6^{0.13}}{R_2}, \quad (Y_6 = \text{NO}) \quad (6)$$

여기서, Y_i는 화학종 i의 몰분율을 의미하며, R₁ 및 R₂은 CO 및 C₃H₆의 억제효과를 나타내며 아래의 식으로 표현되어 진다.

$$R_1 = \frac{T_s [1 + k_{a1} Y_1 + k_{a2} Y_2]^2 [1 + k_{a3} Y_1^2 Y_2^2]}{\times [1 + k_{a4} Y_6^{0.7}]}$$

$$R_2 = T_s^{-0.17} (T_s + k_{as} Y_6)^2$$

여기서, k_{ai} 는 흡착상수이며 Voltz²⁴⁾ 및 Subramaniam²³⁾이 제안한 값을 사용하였다.

2.3 물성치

식(2),(3)에 포함된 채널 표면에서의 열 및 물질전달 계수를 계산하기 위하여 Vortuba 및 Holmgren¹²⁾이 제안한 Pr수와 Re수에 종속적인 실험적 관계식을 사용하여 Nusselt 및 Sherwood 값을 계산하였다.

$$Nu = 3.66 \left(1 + 0.095 Re Pr \frac{D_h}{L} \right)^{0.45} \quad (7)$$

$$Sh = 3.53 \exp \left(0.0298 Re \frac{D_h}{L} Sc \right) \quad (8)$$

대부분의 모노리스의 다차원적 연구^{15,16,18)}들은 모노리스 관련 물성치들의 온도 종속성을 무시하였다. 그러나 채널 내 가스의 밀도와 확산계수는 잔류시간 및 물질전달 한계 영역(mass transfer limited control mode)에서의 변환율에 영향을 줄 수 있으므로²¹⁾ 이에 대한 온도 종속성에 대한 고려는 중요하다.

본 연구에서는 확산계수의 온도 종속성을 아래 식과 같이 고려하여 계산하였으며 밀도의 계산은 이상기체 방정식을 사용하였다.

$$D_i = D_i(T_{ref}) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.75}, T_{ref} = 300K \quad (9)$$

그 밖의 물성치들을 Table 2에 정리 요약하였다.

3. 해석 모델 및 경계조건

3.1 해석 모델

본 연구의 해석 대상은 3.2 l V6 엔진에 장착된 촉매 시스템으로 각각 1개의 저온활성 촉매변환기와 차체밀 촉매변환기를 장착한 한 쌍의 촉매 시스템으로 이루어져 있다.

Table 2 Physical properties involved in the model

gas properties	density: ideal gas law conductivity(Wm ⁻¹ K ⁻¹): $k_g = 2.269 \times 10^{-4} T_g^{0.832}$ heat capacity(Jkg ⁻¹ K ⁻¹): $C_{pg} = 1009.1248 + 0.21819 T_g$
monolith	porosity: 0.76 cell density: 62 cpcc hydraulic channel dia.: 1.1×10^{-3} m wall thickness : 0.12×10^{-3} m washcoat thickness: 25×10^{-6} m geometric surface area: $27.2 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ volume: 1.08 l (Light-off -variable) 1.8 l (UBC) PM loading: WCC: 30 g/ft ³ UBC: 10.1g/ft ³ heat capacity(Jkg ⁻¹ K ⁻¹): $C_{ps} = 1071 + 0.156 T_s - 3435 \times 10^4 / T_s^2$
Mat (3M Interam 100)	conductivity(Wm ⁻¹ K ⁻¹): 0.194 heat capacity(Jkg ⁻¹ K ⁻¹): 1110

Fig.1(a)에 해석 대상 촉매 시스템의 계산 격자를 나타내었고, 총 260,000개의 요소가 사용되었다. Fig.1(b),(c)는 각각 저온활성 촉매변환기와 차체밀 촉매변환기의 확대된 계산 격자를 나타내 주고 있다. 그림에서 보듯이 유, 출입 확대부 및 담체 주위에는 단열재 매트가 싸여져 있다.

3.2 경계 조건

유입면에서의 유속분포는 균일하게 주었으며 k 와 ϵ 은 아래와 같이 계산하였다.

$$k = a(U^2 + V^2 + W^2) \quad (10)$$

$$\epsilon = \frac{C_\mu \rho k^2}{b\mu} \quad (11)$$

여기서 a 는 상수이며, b 는 μ_l/μ , $C_\mu = 0.09$ 이다.

시동 초기에 촉매 시스템은 332.8K로 충분히 예열되어 있으며 어느 순간 갑자기 일정한 속도와 부하로 운전되고 있는 엔진으로부터 토출된

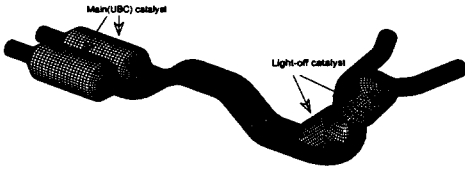


Fig. 1(a) Computational grids for light-off catalyst

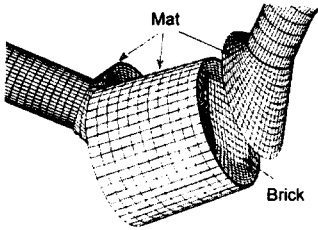


Fig. 1(b) Zoomed view of computational grids for light-off catalyst

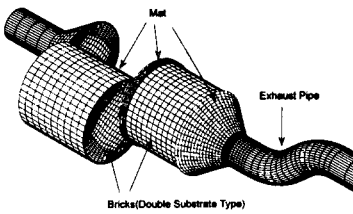


Fig. 1(c) Zoomed view of computational grids for main catalyst

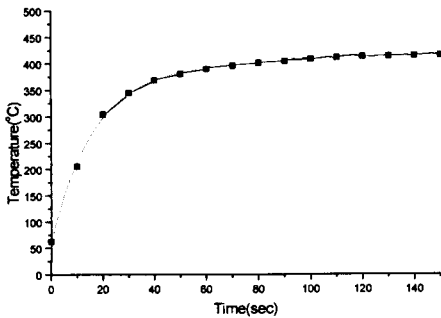


Fig. 2 Temporal variations of the inlet temperature

Table 3 Concentrations of species in inlet gas

CO	1.52%
C ₃ H ₆	1900ppm
CH ₄	307ppm
H ₂	0.39%
NO	825ppm
O ₂	2.06%

배출가스에 노출된다.

이때 유입가스의 온도 변화는 배기계의 열적 관성으로 인하여 Fig.2와 같이 상승한다. 이때 유입유량은 25 g/s 이며, 유입가스의 공연비는 15.0 이다. 유입 유량 및 유입 배출가스의 화학적 조성비는 전 계산시간에 걸쳐 일정하게 계산하였다. Table 3에 배출가스 내의 화학종 들의 농도를 나타내었다.

출구조건으로는 아래식과 같이 종속변수들의 확산항을 영으로 설정하였다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (12)$$

여기서 ϕ 는 u_i, T, k, ϵ 을 의미한다.

벽면처리는 점착조건으로 처리하였고, 벽면에서의 난류 상태량은 벽함수를 사용하여 계산하였다.

담체 내의 열전도 계산의 경계조건은 아래식과 같다.

$$k_s \frac{\partial T}{\partial n} = h_\infty (T - T_\infty) \quad (13)$$

이때 h_∞ 는 Rich²⁵⁾의 실험식을 이용하여 구하여 담체 외피와 외부 공기와의 자연대류에 의한 열손실을 계산하였다.

담체 앞, 뒤면과 가스의 전도에 의한 열교환은 미미하므로 담체의 앞, 뒤 면은 단열처리 하였다.

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0, @z = 0, L \quad (14)$$

3.3. 수치해석

식(1)로 표현되는 자유 흐름 영역에서의 난류 열, 유동 해석은 상용 프로그램인 STAR-CD²⁸⁾를 이용하였다. 이때 대류항 차분에는 2차 상류도식을 사용하였으며 비정상항은 완전 암시법을 사용하였다. 압력 및 속도의 연계는 PISO(Pressure Implicit with Splitting of Operators)²⁸⁾ 알고리즘을 이용하였다.

본 연구에서는 모노리스를 연속체로 가정하여 모노리스 내의 입의 위치에서 유체와 고체에서의 방정식을 동시에 계산하였다. 이를 위하여 식(2)-(4)로 표현되는 모노리스 영역에서의 불균질 화학적 거동에 의한 열 및 물질전달의 계산을 사용자 프로그램을 사용하여 자유흐름 영역의 계산과 연계하여 계산하였다.^{19,20)} 자유흐름 영역과 모노리스 내의 연계는 와쉬코트 표면에서 일어나는 화학적 열발생 및 물질전달을 표현하기 위해 첨가되는 생성항을 이용하여 처리하였다.

채널 표면에서의 식(4)의 화학반응에 의한 화학종의 농도 계산을 위하여 식(3)을 2차 Newton-Raphson 법을 사용하여 계산하였다.

본 연구는 에너지 방정식과 농도방정식이 연계되어 있고, 물성치들이 온도에 따라 변화할 뿐만 아니라 모노리스 영역에서의 농도, 운동량 및 에너지 방정식에 비선형 생성항을 포함하고 있으므로 수렴된 해를 얻기 위해서는 0.1~0.5 정도의 작은 하향이완 계수(under-relaxation factor)가 필요하였다. 특히 식(3)을 Newton-Raphson법을 이용하여 계산할 경우, 유입가스의 조성비가 이론 공연비에 가까우므로 산소 및 여타 배출물들의 농도가 동시에 0 이하로 떨어질 경우, 수치적 수렴에 많은 문제를 야기 시킴으로 각 화학종에 대해서 작은 수(0.1~0.3)의 하향이완 계수를 사용하였다.

계산은 SGI Indigo 2(R4400)를 사용하였으며 1000개의 시간증분을 계산하는데 약 526.4 hr의 계산시간이 소요되었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 저온활성화 촉매의 열, 유동 해석

Fig.3(a)은 저온활성화 촉매변환기의 모노리스 및 유,출입확대관에서의 속도벡터를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 유입 확대관 양쪽 벽근처에 비대칭인 한쌍의 와류가 형성되어 있음을 볼 수 있는데 이로 인하여 모노리스 위쪽으로 빠른 유속이 통과하고 있음을 볼 수 있다. 이는 저온활성 촉매의 유입 배기관이 차체 하부의 공간상의 제약으로 인하여 촉매의 중심축에 대해서 30-40° 정도 오프-셋되어 있기 때문이다.

이에 비해서 차체밑 촉매는 유입 확대부에서 박리로 인한 한쌍의 대칭적인 와류를 볼 수 있는데 이는 Fig.1(c)에서 볼 수 있듯이 유입 배기관이 모노리스와 수평을 이루고 있기 때문이다.

Fig.4는 각 모노리스에서의 유속 균일도⁽³⁰⁾와 압력강하를 나타낸 것이다. 유속 균일도(γ)는 모노리스 유입면으로부터 5mm 떨어진 단면에서

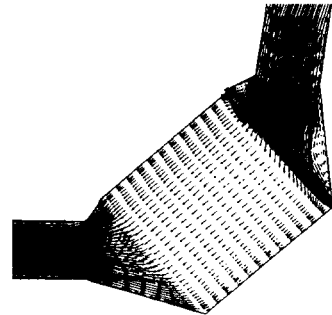


Fig. 3(a) Velocity vector plot of light-off catalyst at cross-section at centerline

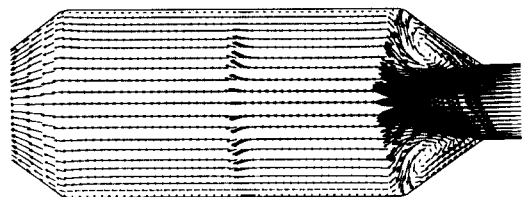


Fig. 3(b) Velocity vector plot of the main catalyst at the cross-section at centerline

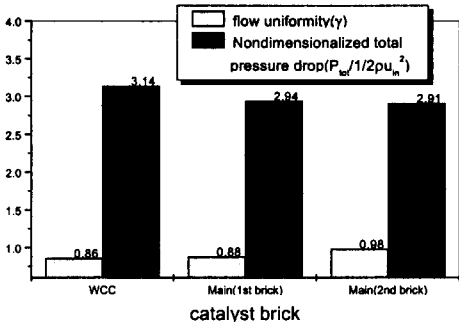


Fig. 4 Flow uniformity and non-dimensionalized total pressure drop at three monolith brick

계산되었으며, 압력강하는 $\rho u_{in}^2/2$ 으로 무차원시켰다. 이 결과로부터 엔진과 가까운 저온활성 촉매 변환기에 가장 낮은 유속 균일도와 큰 압력강하가 형성되어 있음을 알 수 있다. 유속 균일도의 경우 엔진으로부터 거리가 멀어질수록 높게 형성되어 있다. 차체밀 촉매의 경우 두 번째 모노리스에서의 유속 균일도가 첫 번째의 경우 보다 상당히 높게 나타나고 있음을 볼 수 있는데 이는 모노리스 사이의 공기 간극이 완충작용을 하여 반경방향으로의 속도구배를 보다 완화시키기 때문이다.

Fig.5에 각 시간($t=20, 30, 40, 60\text{sec}$)에 대한 WCC 내의 CO의 농도분포를 3차원적으로 나타내었다. 20, 30초의 경우, 모노리스 입구 영역을 제외한 나머지 영역에서의 벽면도가 활성화 온도 이하이므로 모노리스 입구에서 하류로의 완만한 농도구배가 형성되어 있음을 확인 할 수 있으며, 외부와의 열손실이 큰 모노리스 외곽 영역에서는 촉매반응이 거의 일어나지 않아 높은 농도가 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 계속적인 유입가스의 열유속에 의해 모노리스 중,상류 중앙부분이 활성화 온도에 도달한 40초의 경우에는 입구영역 가까이 급격한 농도구배가 형성되어 있음을 확인할 수 있으며 이로부터 활발한 화학반응이 입구에서 일어나기 시작하고 있음을 알 수 있다. 그러나 모노리스 내에서의 가스 유속의 불균일과

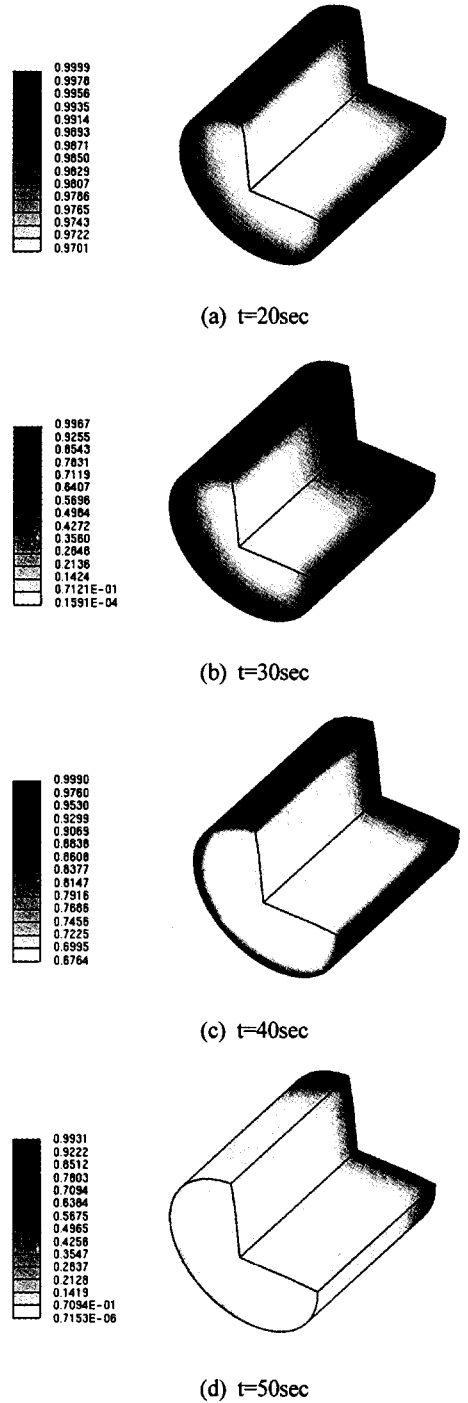


Fig. 5 Temporal evolution of three dimensional CO concentration distribution in light-off catalyst

외부와의 열손실로 인하여 외곽 영역에서는 촉매 반응이 일어나지 못하고 있음을 알 수 있다. 이후 지속적인 상류에서 하류로의 화학반응열의 이송 및 중심부에서 외곽으로의 열전달로 인하여 60초의 경우, 반경방향으로의 농도구배는 사라졌으며 입구주위에 조밀한 농도장이 형성되어져 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 유입가스 및 저온활성 촉매와 차체밀 촉매를 통과한 가스의 온도, 그리고 차체밀 촉매를 통과한 CO 및 HC의 농도를 시간에 대해서 나타낸 것이다. 저온활성화 촉매가 차체밀 촉매에 비해서 훨씬 빨리 활성개시온도에 도달하고 있으며 두 촉매변환기 사이에 약 40초 정도의 지연기간이 존재함을 확인할 수 있다. 이것은 차체밀 촉매로 유입되는 가스의 온도상승의 지연 및 큰 열용량 때문이다. 그리고 활성화 말기 이후($t > 100\text{sec}$)에도 차체밀 촉매의 배출가스 온도가 저온활성촉매의 경우보다 낮은 것은 차체밀 촉매변환기로의 유입 배출가스 중 산소의 농도 및 이와 반응할 화학종들의 농도가 희박하기 때문이다.

4.2 저온활성 촉매의 체적 변화

저온활성 촉매의 체적변화가 활성화 성능 및 열적 거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각기 다른 4가지의 체적에 대해서 계산을 수행하였다. 각각의 경우는 Fig.7에서 나타냈듯이 기본 체

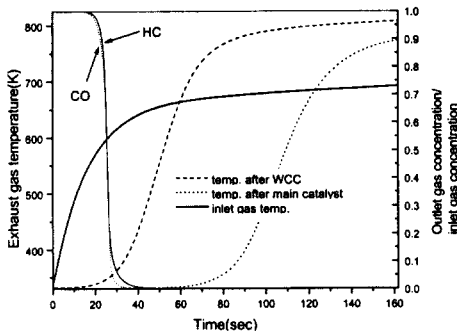
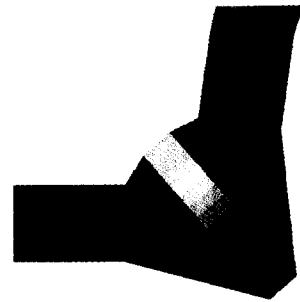
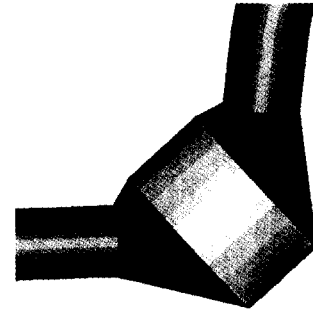


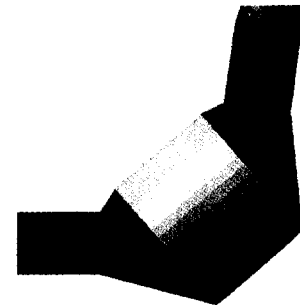
Fig. 6 Temporal variations of CO and HC concentrations and outlet temperatures for light-off and main catalyst



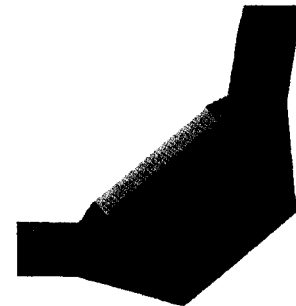
(a) 25% volume



(b) 50% volume



(c) 75% volume



(d) 100% volume

Fig. 7 Various volume of light-off catalyst based on axial length change

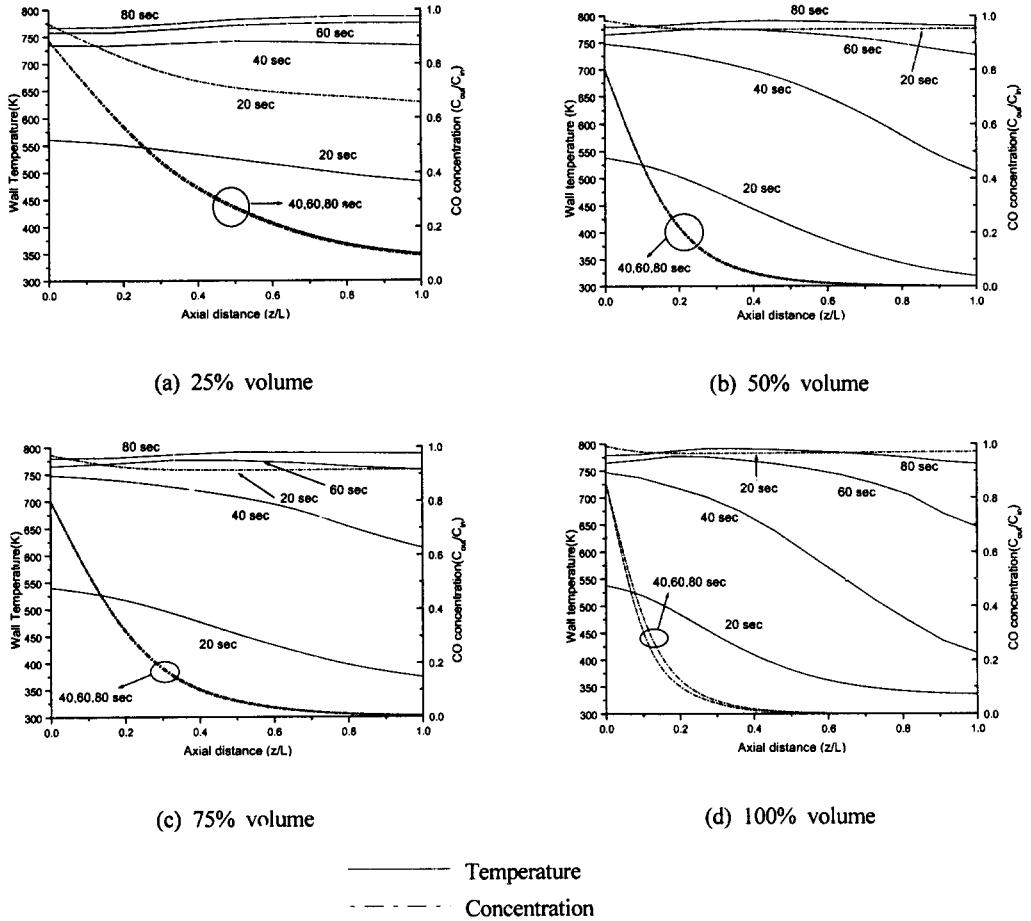


Fig. 8 Temporal evolution of temperature and CO concentration averaged over the cross section with respect to the axial distance for each volume

적(1.08L)과 기본 체적의 25%, 50%, 75%의 경우에 대해서 계산을 수행하였으며 촉매의 촉방향 길이를 변화시킴으로써 각각의 경우의 체적을 변화 시켰다. 모든 경우에 대해서 같은 경계조건을 사용하였으며 각 경우의 귀금속 촉매량은 일정하게 고정시켰다.

Fig.8은 촉매의 촉방향에 대해서 단면 평균된 CO의 농도 및 채널 벽면 온도를 시간에 대해서 나타내었다.

유펜 초기인 20초인 경우를 살펴보면 25%와 50% 체적의 경우 모노리스 입구에서 CO의 농도 구배가 완만하게 분포되어 있다. 그러나 다른 경

우(75%, 100%)들은 촉방향의 농도분포의 변화가 미미하다. 이는 용량이 큰 촉매변환기의 경우, 이 기간 중에 배기 가스로부터 채널 벽으로의 열 손실이 크므로 대부분의 하류 영역이 활성화개시 온도에 도달하지 못하기 때문에 대부분의 CO는 반응하지 않은 채 촉매변환기를 통과하고 있음을 알 수 있다.

반면에 촉매의 용량이 작을수록 열용량이 작아 상대적으로 충분한 열유속을 공급받을 수 있기 때문에 모노리스 입구부부터 하류로 점진적인 화학반응이 일어나고 있다. 이것은 이 기간의 각 경우의 촉방향 온도분포에서 더욱 잘 이해될 수 있

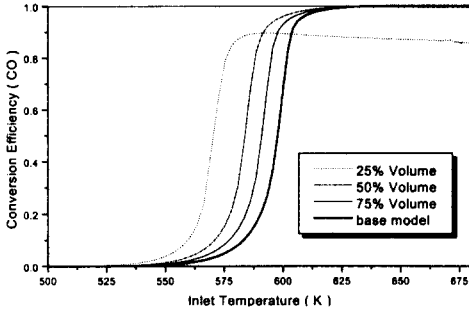


Fig. 9 Conversion efficiency of CO at the outlet of the main catalyst as a function of inlet gas temperature at four different LOC volumes

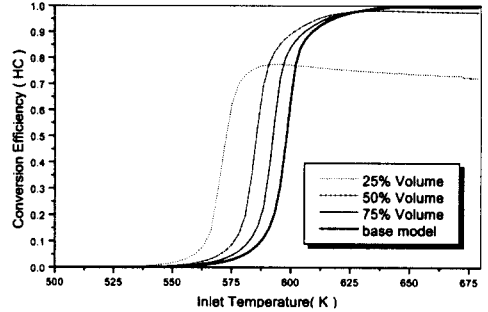


Fig. 10 Conversion efficiency of HC at the outlet of the main catalyst as a function of inlet gas temperature at four different LOC volumes

다. 즉 촉매의 체적이 감소할수록 상류에서의 CO의 농도는 감소하고 하류에서의 채널벽 온도는 상승하고 있다. 이는 20초 이내의 기간은 모든 경우에서 모노리스 하류 영역은 아직 활성화개시온도에 도달되지 않았으므로 변환율은 반응속도론적 지배 하에 있기 때문이다. 따라서 반응율은 모노리스 내의 귀금속 촉매의 표면적에 좌우된다. 단위 체적 당 귀금속이 차지하는 표면적이 클수록 변환율이 높아지므로 동일 귀금속 촉매량을 적용하였을 때 워업 기간 중 체적이 작은 촉매 변환기 일수록 높은 변환율을 기대할 수 있다.

시간이 경과하여 40초에 도달하면 25% 체적의 경우를 제외하고 모노리스 입구에 고온의 온도장이 형성되어 있음을 볼 수 있으며 벽 온도가 유입가스의 온도보다도 높은 입구쪽에서 활발한 화학반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 입구영역에 급격한 농도 구배가 형성되어 있으며 하류에는 낮은 CO의 농도가 분포되어 있다. 이 경우 25% 체적의 경우만이 상류보다 하류의 온도가 높게 분포되어 있음을 알 수 있는데 이는 타 경우에 비해 넓은 귀금속 촉매의 표면적과 높은 공간속도로 인하여 상류에서 보다 활발한 반응열이 생성되어 하류로 대류 전송되기 때문이다.

시간이 더 경과하여 60초에 도달하면 모노리스 내의 최고 온도 영역은 점차 하류로 이동하기 시작한다. 이것은 배출가스에 의한 모노리스 입

구에서 하류로의 화학반응열의 대류전송 때문이다. 즉 입구영역에서의 배출가스에 의한 지속적인 냉각으로 인하여 열생성량보다 대류 열전달량이 많아 고온영역이 모노리스 하류로 이동하는 것이다. 한편 CO의 산화반응이 본질적으로 자체 촉매반응(autocatalytic reaction)²⁹⁾이고 사용한 반응속도식이 Langmuir-Hinshelwood 형식²⁹⁾이라는 점도 또 다른 이유라고 할 수 있다.

워업 말기(60,80sec)의 촉방향 농도분포는 20초의 경우에 비해서 큰 변화를 보이고 있지 않은데 이는 대부분의 화학반응이 촉매입구에서 일어나기 때문에 하류영역에서는 산화반응을 일으킬 화학종이 남아있지 않기 때문이다.

Fig.9과 Fig.10에서는 각 경우의 투여한 귀금속을 일정하게 고정시킨 후, 저온활성촉매의 체적 변화에 따른 CO 및 HC의 변환효율을 차체밀 촉매의 출구에서 계산하여 나타내었다. 촉매의 체적이 감소할수록 열용량이 감소하며 단위 체적 당 촉매의 표면적이 증가하므로 낮은 활성화개시온도를 보이고 있다. 한가지 주목해야 할 것은 25% 체적의 경우, 가장 낮은 활성화개시온도를 나타내고 있음에도 불구하고 가장 낮은 최종변환 효율(ultimate conversion efficiency)를 보이고 있는 것이다. 이것은 25% 체적의 경우, 높은 공간속도로 인한 가스와 채널 벽면간의 짧은 접촉 시간으로 인하여 물질전달 한계 영역

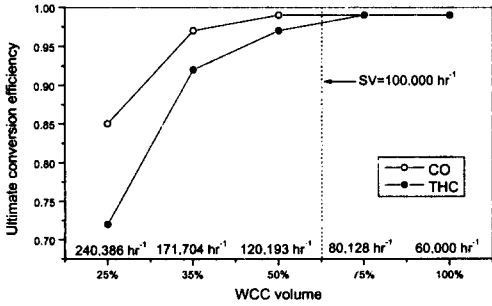


Fig. 11 Comparison of space velocities and ultimate conversion efficiencies as a function of LOC volume

(mass-transfer-limited control mode)에서 불완전한 변환이 일어나고 있음을 의미하는 것이다. 또한 25% 체적의 경우 활성화 이후의 변환 효율이 미소하게 감소하는 경향을 보이는 것은 배기가스에 의한 과도한 냉각과 가스의 짧은 잔류시간 때문이다.

기존의 연구⁵⁾ 결과는 WCC 체적의 과잉 감소는 LA-4 시험의 워업 모드 기간에서 HC의 변환 효율을 저하시킨다고 보고하였다. 따라서 WCC의 체적과 CO 및 HC의 최종 변환효율과의 관계를 알아보기 위하여 CO 및 HC의 최종 변환효율을 5가지의 각기 다른 WCC의 체적(25%, 35%, 50%, 75%, 100%)에 대해서 계산하여 Fig.11에 나타내었다. 이 결과로부터 WCC의 체적이 감소함에 따라 공간속도가 증가하며 최종 변환 효율은 공간속도가 증가함에 따라 저하되고 있음을 볼 수 있다. 따라서 저온활성촉매의 설계 시 공간속도에 관련된 셀밀도 및 모노리스 채널형상 등과 같은 인자들을 충분히 고려해야 할 필요가 있다. 저온활성촉매 변환기의 최종변환효율은 대략적으로 공간속도 100,000 hr⁻¹ 이상에서 급격히 저하되기 시작하며 이 결과는 Takada³⁾의 FTP-75 주행모드에 의한 실차테스트 결과와 일치하는 것이다. 이러한 결과는 높은 공간속도의 경우, 가스와 채널표면과의 접촉시간이 너무 짧아 화학반응이 촉매표면에서 충분히 이루어지지 못하기 때문으로 생각되어 진다. 따라서 저온활

성화 촉매변환기의 용량 및 위치를 선정 시 공간속도가 100,000 hr⁻¹ 이하로 설계되어야 한다.

또 다른 중요한 사실은 Fig.9,10의 경우에서 볼 수 있듯이, 워업기간 중 차체밀 촉매는 배출물을 변환하는데 아무런 역할을 하지 못한다는 사실이다. 이는 차체밀 촉매가 있음에도 불구하고 25% 체적의 경우는 최종변환 효율이 낮게 나타나는 결과로부터 확인할 수 있다. 그리고 워업속도가 저온활성화촉매에 비해 너무느려 워업기간 중 반응온도에 도달하지 못하고 있기 때문이다. 따라서 저온활성화촉매를 적용한 촉매시스템의 경우, 시동초기의 성능은 저온활성화촉매에 달려 있음을 알 수 있다.

Fig.12은 각 촉매의 체적에 따른 시간에 대한 각 단면에 대해서 평균된 축방향에서의 CO의 농도분포를 t=20 및 40초의 경우에 대해서 나타내었다. 워업 초기인 t=20초인 경우에는 촉매체적이 작을수록 넓은 촉매표면적 및 적은 열용량으로 인하여 모노리스 내의 온도상승이 빠르고 높은 변환효율을 나타내고 있다. t=40초의 경우, 이러한 CO의 농도분포는 반대로 나타나는데 그 이유는 대부분의 화학적 변환이 일어나는 모노리스 입구영역이 활성화 온도 이상으로 충분히 가열되어 WCC의 성능은 가스와 채널 벽면 사이의 물질전달 및 접촉시간에 의해서 좌우되기 때문이다. 결국 체적이 작은 촉매일수록 공간속도가 빨라져 접촉시간이 작아지므로 높은 농도의 CO가 촉매하류로 이송되는 것이다.

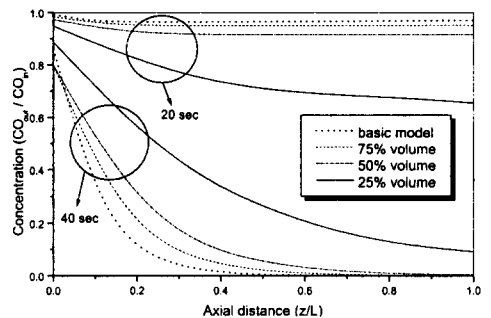


Fig. 12 Comparison of CO concentration with respect to axial distance at t=20s and 40s

5. 결론

본 연구에서는 냉간시동 시 배출물 억제를 위해 고안된 저온활성화촉매의 용량 최적화를 위하여 체적변화에 따른 모노리스의 화학 및 열적 거동 특성 및 활성화 성능 변동을 3차원적으로 수치해석 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 저온활성화촉매는 엔진과의 근접한 위치와 유입배기관의 큰 곡률로 인하여 차체밀 촉매 보다 큰 압력강하와 낮은 유속균일도를 나타내었다.

2) 큰 열용량과 유입가스 중의 희박한 배출물 농도로 인한 느린 온도상승으로 인하여 워업기간 중 차체밀 촉매변환기는 배출물 저감에 기여할 수 없을 알 수 있었다.

3) 공간속도는 물질전달 한계영역에서 최종 변환효율과 반비례 관계가 성립됨을 확인 할 수 있었으며 따라서 저온활성화촉매변환기의 용량 결정 시 고려되어야 할 주요인자는 공간속도이다. 높은 공간속도의 경우 하류로의 빠른 대류 열 이송 및 적은 열용량으로 인하여 낮은 활성화개시 온도를 얻을 수 있었지만 물질전달 한계 영역에서는 채널 표면과 가스와의 짧은 접촉시간으로 인하여 최종변환효율이 저하됨을 알 수 있었다.

4) 5가지 체적의 저온활성 촉매변환기들의 CO 및 HC의 최종 변환효율을 계산한 결과, 본 연구에서 고려된 운전조건 하에서 공간속도 $100,000\text{hr}^{-1}$ 이상에서 효율이 급격히 저하됨을 확인할 수 있었다. 따라서 저온활성 촉매변환기를 설계 시 고려된 운전조건 중 최대 공간속도가 $100,000\text{hr}^{-1}$ 이하가 되도록 설계되어야 한다.

참 고 문 헌

- 1) Grigoris C. Koltsakis and Anastasios M. Stamatelos, Catalytic Automotive Exhaust After treatment, Prog. Energy Combust. Sci. Vol.23, pp.1-39, 1997.
- 2) 井上憲太, 近村銅司, “自動車原動機の環境對應技術”, 朝倉書店, pp.50-63, 1997.
- 3) Toshihiro Takada et al., Study of Divided Converter Catalytic System Satisfying Quick Warm-up and High Heat Resistance, SAE Paper 960797, 1996.
- 4) Douglas J. Ball, Distribution of Warm-up and Underfloor Catalyst Volumes, SAE Paper 922338, 1992.
- 5) Douglas J. Ball, A Warm-up and Underfloor Converter Parametric Study, SAE Paper 932765, 1993.
- 6) J.C. Summers et al., Use of Light-Off Catalysts to Meet the California LEV/ULEV Standards, SAE Paper 930386, 1993.
- 7) 崔炳喆, 金大中, 孫建奭, 李貴榮, “低公害自動車のためのCCC(Close-Coupled Catalyst)システムの評價,” 自動車技術會論文集, Vol.29, No.3, pp.25-30, 1998.
- 8) Douglas J. Ball, A Warm-Up-Underfloor Converter Parametric Study: Effects of Catalyst Technology on Emission Performance, SAE Paper 961905, 1996.
- 9) 山田貞, “自動車用三元系觸媒における老化機構とその對策,” 實用觸媒の學理的基礎研究會 第9回 세미나要旨集, pp.28-32, 1993.
- 10) Kuo, J.C. et al., Mathematical Modeling of CO and HC Catalytic Converter Systems, SAE Paper 710289, 1971.
- 11) S. H. Oh and J.C. Cavendish, Transients of Monolithic Catalytic Converters : Response to Step Changes in Freestream Temperature as Related to Controlling Automobile Emissions, Ind. Eng. Chem. Production, Research and Development , vol.21, pp.29-37, 1982.
- 12) Anna Holmgren and Bengt Andersson, "Mass Transfer in Monolith Catalysts-CO Oxidation Experiments and Simulations," Chemical Engineering Science, Vol.53,

- No.13, pp.2285-2298, 1998.
- 13) G. Bella et al., A Study of Inlet Flow Distortion Effects on Automotive Catalytic Converters, *J. of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol.113, pp.419-426, 1991.
 - 14) S-J Jeong and T-H Kim, CFD Investigation of the 3-Dimensional Unsteady Flow in the Catalytic Converter, SAE Paper 971025, 1997.
 - 15) 馬場直樹, 大澤克幸, "觸媒暖機科程における昇温及び浄化挙動の解析," *自動車技術會論文集*, Vol.27, No.3, pp.59-65, 1996.
 - 16) K. Zygourakis, "Transient Operation of Monolith Catalytic Converters, A Two-Dimensional Reactor Model and the Effects of Radially Non-uniform Flow Distributions," *Chem. Eng. Sci.* Vol,44, No.9 pp.2075-2086, 1989.
 - 17) D.K.S., Chen, S.H. Oh, E.J. Bissett and D. L. Van Ostram, "A Three-Dimensional Model for the Analysis of Transient Thermal and Conversion Characteristics of Monolithic Catalytic Converters," SAE Paper 880282, 1988.
 - 18) S-J Jeong and W. S. Kim, "A Numerical Approach to Investigate Transient Thermal and Conversion Characteristics of Automotive Catalytic Converter," SAE Paper 980881, 1998.
 - 19) 정수진, 김우승, "자동차용 촉매변환기의 최적설계를 위한 열 및 유동특성에 대한 수치적 연구," *대한기계학회논문집 B 권, 제 23권, 제7호*, pp.841~855, 1999.
 - 20) 정수진, 김우승, 1999, "유동특성을 고려한 촉매변환기의 활성화(Light-Off) 성능에 관한 연구," *자동차공학회논문집, 제7권 제 5호*, pp.107~120, 1999.
 - 21) Paul Victor Keller, "Modeling and Simulation of Monolith Reactors," Ph.D Thesis, Rice University, Houston, Texas, 1991.
 - 22) Reid, R.C. et al., "The Properties of Gases and Liquids," 4th Ed. McGraw-Hill, New York, 1989.
 - 23) B. Subramaniam and A. Varama, "Reaction Kinetics on a Commercial Three-Way Catalyst: The CO-NO-O₂-H₂O System," *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, Vol.24, pp.512-516, 1985.
 - 24) Voltz S. E., Morgan C. R., Lieberman D. and Jacob S. M., "Kinetic Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol.12, No.4, pp.294~301, 1973.
 - 25) B. R. Rich, "An Investigation of Heat Transfer from an Inclined Flat Plate in Free Convection," *Trans. ASME*, Vol.75, pp.489-499, 1953.
 - 26) M. C. Lai and J. Y. Kim, "Three-dimensional Simulation of Automotive Catalytic Converter Internal Flow," SAE Paper 912372, 1991.
 - 27) H. Welten, H. Bresseler, F. Terres, H. Neumaier and D. Rammoser, "Optimization of Catalytic Converter Gas Flow Distribution by CFD Prediction," SAE Paper 9300780, 1993.
 - 28) STAR - CD Ver. 3.0 Manual, Computational Fluid Dynamics Ltd., 1997.
 - 29) M. Orhan Tarhan, "Catalytic Reactor Design", McGraw-Hill, pp.55-58, 1982.
 - 30) S-J Jeong, W. S. Kim, "Numerical Analysis of Light-off Performance and Thermo-Fluid Characteristics in a Three-Way Monolithic Catalytic Converter," Paper No. F2000H206, '2000 FISITA World Automotive Congress, Seoul, Korea, 2000.