

# 유동특성을 고려한 촉매변환기의 활성화(Light-off) 성능에 관한 연구

## A Study of Light-off Performance of Catalytic Converter with the Effect of Flow Characteristics

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

### Abstract

Catalytic converters are the most fascinating and complicated chemical reactors. They are most often operated in the transient state with respect to composition, flow rate, temperature, etc. The mathematical model developed in this work accounts for simultaneous heat and mass transfer, chemical reaction, and multi dimensional flow characteristics to analyze the light-off performance of monolithic catalytic converter with comparable mass flow rate. To validate the mathematical model, comparison between experimental and numerical results has been performed. The numerical results show a good agreement with experimental data. It is found that inflow rate shows major effect on the characteristics of thermal response of catalytic converter.

주요기술용어 : Catalytic converter(촉매 변환기), Light-off(활성화), Chemical reaction(화학반응), Heat and mass transfer(열 및 물질전달)

### 1. 서론

자동차 설계에 있어서 가장 중요시되고 있는 항목은 과거와 같은 출력향상 뿐만 아니라 점차 강화되고 있는 배출물 규제를 만족시키기 위한 배출물 처리장치이다. 따라서 현재 자동차의 배

출물 처리장치로 점차 많이 쓰이고 있는 촉매변환기에 대한 연구가 국·내외적으로 활발히 진행 중에 있다. 이러한 연구의 초점은 대부분 낮은 온도에서도 빠른 활성화(light-off) 성능을 지닌 담체 및 촉매의 개발, 또는 촉매변환기의 기하학적 최적화를 통한 저온 활성화 성능의 극대화에 있다. 최근에는 이러한 저온시 촉매의 활성화 성능의 향상을 위하여 배기가스의 열에너지를 효율적으로 사용하기 위하여 촉매변환기를 배기 매니홀드 가까이 설치하는 CCC(Closed Coupled Catalyst)에 대한 활발한 연구가 진행 중이다. 또

\* 정희원, 한양대학교 대학원

\*\* 정희원, 한양대학교 기계공학과

한 촉매변환기 앞에 여분의 전기 히터장치를 부착시킨 EHC(Electric Heating Converter)에 대한 연구가 활발히 진행 중이며 UBC(Under Body Converter)장치 상류에 별도의 warm-up 촉매변환기를 부착하는 방법도 강화된 규제치를 만족시키기 위하여 많이 사용되고 있다.

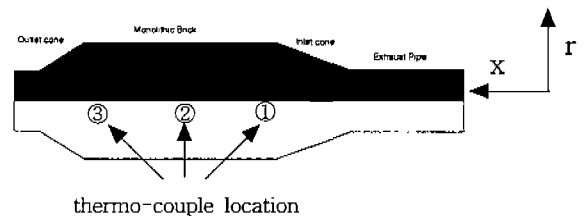
촉매변환기의 저온 활성화 성능 향상을 위하여 개발된 모든 기술들은 어떻게 하면 엔진의 시동 초기와 같은 저온 시의 촉매변환기의 성능을 향상시킬 수 있는가에 맞추어져 있다. 그 이유는 시동 후 수십 초 내에 배출물의 대부분(80%)이 정화되지 않고 배출되기 때문이다. 그러므로 시동 후 수십초 동안의 촉매 변환기 내의 유동 및 열적 거동을 정확히 예측 할 수 있어야 고효율의 촉매변환기 개발을 할 수 있다.

이러한 이유 때문에 오래 전부터 저온 시 촉매 변환기의 열적 거동 해석을 위한 많은 연구가 진행되어져 왔다. Voltz<sup>(1)</sup> 등은 Pt촉매에서의 CO의 산화 반응에 대한 연구를 수행하였고, Young<sup>(2)</sup>, Heck<sup>(3)</sup>, Ahn<sup>(4)</sup> 등은 모노리스 채널 내에서의 열 및 물질전달을 수치적으로 연구하였다. 이러한 연구들은 변환기 채널 내에서의 열 및 변환특성에 대한 많은 귀중한 정보를 제공해 주는데 성공하였지만 1차원적인 해석에 기인한 많은 제약이 따를 수밖에 없었다. 그러나 1980년 후반부터 급속히 발달하기 시작한 다차원 수치유동해석기법을 이용하여 Kim<sup>(7)</sup>, Bella<sup>(8)</sup>, Jeong<sup>(9)</sup> 등이 촉매변환기 내의 유동을 3차원적으로 해석하였다. 이러한 연구를 통하여 변환기 내를 통과하는 유속분포는 박리 및 맥동(pulsation) 그리고 실린더의 연속적인 배기로 인하여 국부적인 편중현상을 띄고 있음을 밝혀냈고 이러한 유속 불균일은 촉매의 열화 및 성능저하의 직접적인 원인이 됨을 지적하였다. 그러나 이들이 행한 해석 모두 유체역학적 해석으로 이러한 유속분포의 불균일성이 열 및 변환특성에 미치는 영향을 직접적으로 고려 할 수 없었다. 최근에 Kyriacos<sup>(10)</sup>, Oh<sup>(11)</sup>, Baba<sup>(11)</sup> 등은 모노리스를 2차원적으로 모델링하여 유입되는 유속분포에 대

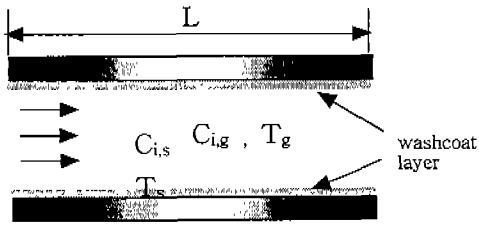
한 변환기의 활성화 특성을 연구한 바 있다. 그러나 이러한 연구는 모노리스 만을 대상으로 했기 때문에 실험을 통하여 입구유속을 입력데이터로 결정해야 하며 채널 내의 압력강하등을 고려할 수 없는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 유체역학적인 계산과 모노리스 내의 열 및 물질전달에 대한 계산을 동시에 연계하여 계산 할 수 있는 통합적인 수치해석 방법을 개발하였으며 수치해석 방법의 타당성을 검증하기 위해서 모노리스 내의 비정상적 온도 변동을 기존의 실험데이터와 비교 검증하였다. 이러한 통합적인 수치해석 방법을 이용하여 촉매 변환기로 유입되는 유량의 변화 및 이에 따른 유속 균일도의 변동을 해석하였고 결과적으로 이들이 촉매변환기의 저온 활성화 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 수학적 모델링

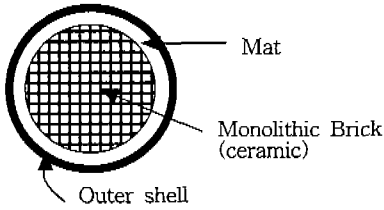
Fig.1은 본 연구에서 고려한 모노리스형 촉매 변환기의 촉매층 2차원 격자구조 및 모노리스 채널의 구조를 표시한 것이다. 본 연구의 대상 촉매 변환기는 3.6 l Jaguar AJ6엔진<sup>(19)</sup>에 장착된 것으로서 1개의 모노리스와 각각의 확대관 및 축소관, 그리고 입구 및 출구 배기관으로 구성되어져 있다. 모노리스 내를 통과하는 유체는 화학적 반응 및 물질전달을 수반하는 층류로 고려하였으며 모노리스를 제외한 영역은 비정상 압축성 난류유동으로 해석하였다.



(a) Computational mesh



(b) Cross section of channel passage



(c) Cross section of catalytic converter

Fig.1 Configuration of catalytic converter

### 2.1 모노리스

촉매변환기 내를 흐르는 유동은 층류상태와 난류상태가 모두 공존하게 되는데, 이는 배기관과 입,출구 확대부에서는 압축성 난류유동인데 반하여 모노리스 채널 내에서는 마찰 및 전이손실로 말미암아 층류유동이 형성되기 때문이다.<sup>(7)</sup> 그러므로 본 논문에서는 모노리스 통과시 발생하는 압력강하를 입구부의 발달영역 (developing region)을 고려한 아래의 식으로 계산하였다.<sup>(7)(12)</sup>

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{fD_m}{D_{hc}} \frac{1}{2} \rho v_{in} U_c \quad (1 \cdot a)$$

여기서,

$$f = \frac{(fRe)_{lim}}{Re_{in}} \left(1 + \frac{0.0445}{L} Re_{in} D_{hc}\right)^{0.5} \quad (1 \cdot b)$$

식(1·b)의 오른쪽 괄호 안의 2번째 항은 채널 입구에서의 발달영역을 나타낸 것이다. 모노리스에서의 유동은 1차원이므로 반경방향으로의 유동은 무시하였다. 채널 내에서의 가스의 열전달 및 물질전달을 나타내는 지배방정식은 아래와 같다.

$$\varepsilon \frac{\partial (\rho_g C_{DG} T_g)}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_g v C_{DG} T_g)}{\partial x} + ha_v (T_s - T_g) \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial c_{i,g}}{\partial t} = - \frac{\partial (\rho_g v c_{g,i})}{\partial x} - \rho_g k_{g,i} a_v (c_{i,g} - c_{i,s}) \quad (3)$$

이때 채널 벽과 가스와의 상호 열전달 및 물질전달을 결정하는 계수  $h$ ,  $k_{g,i}$ 는 아래 식의 Nusselt수와 Sherwood 수의 관계식으로부터 얻을 수 있다.

$$Nu = 3.66 \left(1 + 0.095 Re Pr \frac{D_h}{L}\right)^{0.45} \quad (4)$$

$$Sh = 0.705 \left(Re \frac{D_h}{L}\right)^{0.43} Sc^{0.56} \quad (5)$$

식(5)에 포함되어 있는 Schmidt수를 구하기 위하여 2종 혼합물(binary mixture)의 경우 각 화학종의 확산계수  $D_{ij}$ 는 아래의 식을 이용한다.

$$D_{ij} = \frac{0.002628}{P \sigma_{ij}^2 \Omega T_{ij}} \times \frac{\sqrt{(T_m^3 (M_i + M_j) / 2 M_i M_j)}}{P \sigma_{ij}^2 \Omega T_{ij}} \quad (6)$$

여기서  $T_{ij} = k T_m / \varepsilon_{ij}$ 이며,  $M_i$ ,  $M_j$ 는 가스종  $i$ ,  $j$ 의 분자중량을,  $T_m$ 은 혼합물의 온도를 각각 나타낸다. 한편  $\sigma_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$ 은 각각 Å과 Kelvin 단위에서의 각 분자간의 상호작용을 나타내는 분자 포텐셜 에너지 변수이다. 배출가스와 같은 다종 요소 혼합물의 확산계수를 구하기 위하여 2종 혼합물의 경우에 대한 확산현상을  $n$ 개 요소의 혼합물에서 1개의 요소만 확산한다고 가정하여 Wilke<sup>(13)</sup>가 제안한 방법으로 확장하여 사용한다.

$$D_{im} = \frac{1 - y_i}{\sum_{j=2}^n (y_j / D_{ij})} \quad (7)$$

여기서  $D_{im}$ 은 다종 혼합물에서의  $i$ 번째의 가스종의 확산계수이고  $y_j$ 는  $j$ 종의 몰분율이다. 모노리스 채널 표면에서의 각 화학종의 농도는 아래의 관계식으로부터 계산되어 진다.

$$\rho_g k_{g,i} a_v (c_{i,g} - c_{i,s}) = M_i \frac{a(x)}{10^3} \times \frac{Kc_{s,i} C_{s,i} \exp(-E/T_g)}{T_g} \quad (8)$$

여기서  $J=J(C_s\text{CO}, C_s\text{C}_3\text{H}_6, C_s\text{NO}, T_s)$ 는 흡착효과를 의미한다. 모노리스를 제외한 나머지 영역은 축대칭 2차원 압축성 난류유동으로 계산하였으며 이때 난류모델은 Chen<sup>(14)</sup>이 개발한 Extended  $k-\epsilon$  모델을 사용하였다.

## 2.2 고체 영역(Solid Phase)

본 연구에서는 washcoat의 층은 매우 얇고 귀 금속의 농도는 전 표면에 걸쳐 일정하다고 가정하였다. 따라서 화학반응은 전 채널 표면에서 균일하게 일어나며 이에 따른 반응열 효과를 포함한 채널 벽면에서의 열전달은 아래의 식으로 표현된다.

$$(1 - \epsilon)\rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1 - \epsilon)k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + k_s G \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + ha_v(T_g - T_s) + a(x) \sum_{i=1}^4 (-\Delta H)_i R_i(c_{is}, T_s) \quad (9)$$

여기서  $R_i(c_{is}, T_s)$ 는 각 화학종의 반응을 (rate of reaction)이며,  $\epsilon$ 은 다공율을 나타낸다. 본 연구에서는 모노리스를 연속체로 간주하였기 때문에 gas와 고체가 공존하는 반경방향으로의 열전도의 비등방성 효과를 고려해야만 한다. 식(9)의  $G$ 항은  $k_{eff}/k_s$ 로 정의되며  $k_{eff}$ 는 gas와 고체 벽면으로 구성된 복합체의 반경방향으로의 유효 열전도 계수이다. 식(9)의 우변의 세 번째 항은 모노리스 표면과 gas와의 열전달을 나타내며 네 번째 항은 모노리스 표면에서의 화학반응으로 인한 발열현상을 표현한 것이다.

본 연구 대상 촉매변환기는 세라믹 담체로써 담체외부를 5mm의 두께를 지닌 메트와 그 주위를 1mm의 강철판이 감겨있다. 이러한 보온재 내의 열전달은 아래의 식으로 표현된다.

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_m C_{vm} T_s) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( k_m \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) \quad (10)$$

이때  $m=1,2$ 이며 각각 메트와 외부 강판을 의미한다. 한편 외부와의 열손실 계산을 위하여 Rich<sup>(16)</sup>가 발표한 아래의 실험식을 통하여 열전

달계수를 구하였다.

$$k_s \frac{\partial T_{surr}}{\partial r} = h_{\infty} (T_{air} - T_{surr}) \quad \text{at } r=R \quad (11)$$

$$Nu^{0.5} = 0.60 + \frac{0.38 Ra_d^{1/6}}{[1 + (0.559 / Pr)^{9/16}]^{8/27}} \quad (12)$$

## 2.3 반응 속도식(Reaction Kinetics)

본 연구에서는 배출가스에  $\text{CO}, \text{C}_3\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2$ 의 화학종이 포함되어 있는 것으로 가정하여 이들의  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에서의 산화반응을 고려하였으며 반응을 방정식은 Oh 및 Cavendish<sup>(21)</sup>와 Voltz<sup>(4)</sup>가 제안한 Langmuir-Hinshelwood형식의 아래와 같은 반응 속도식을 사용하였다.

$$R_i(c_{is}, T_s) = \frac{k_i c_i c_{o_2}}{G} \quad (13)$$

그리고,

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

$$G = T_s (1 + K_1 C_1 + K_2 C_2)^2 (1 + K_3 c_1^2 c_2^2) (1 + K_4 c_5^{0.7}) \quad (14)$$

배출가스의 탄화수소는  $\text{C}_3\text{H}_6$ 과  $\text{CH}_4$ 의 혼합물로 고려하였고, 이때  $\text{C}_3\text{H}_6$ 은 빠른 산화 탄화수소(fast-oxidizing hydrocarbons)를,  $\text{CH}_4$ 는 느린 산화 탄화수소(slow-oxidizing hydrocarbons)를 각각 대표하는 것으로 가정하였다. 배출되는 총 탄화수소 중 90%는 빠른 산화 탄화수소가 존재하며 나머지 10%는 느린 산화 탄화수소가 차지하는 것으로 고려하였다.<sup>(20)</sup>

식(13)에 포함되어 있는 반응상수  $k_i$ 는 Voltz<sup>(11)</sup>와 Schlatter 및 Chou<sup>(17)</sup> 방정식을 활성화 에너지 및 흡착 평형 상수의 수정 없이 사용하였다.

흡착(adsorption)을 나타내는 식(14)의  $G$ 항은  $\text{CO}, \text{C}_3\text{H}_6$  뿐만아니라 비반응 화학종인  $\text{NO}$ 의 억제효과(inhibition effect)를 의미한다. 여기서  $K_1, K_2, K_3, K_4$ 는 흡착평형 상수(Adsorption Equilibrium Constant)이며<sup>(5)</sup> 아래 식들과 같이

계산되어 진다.

$$\begin{aligned} K_1 &= 65.5 \exp(961/T) \\ K_2 &= 2.08 \times 10^5 \exp(-3733/T) \\ K_3 &= 3.98 \exp(11611/T) \\ K_4 &= 4.79 \times 10^5 \exp(-3733/T) \end{aligned} \quad (15)$$

## 2.4 초기 및 경계조건

비정상 열, 유동해석을 수행하기 전 촉매변환기는 300K의 온도분포를 지니고 정상상태로 작동하고 있다고 가정한다. 따라서 초기조건은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} c_i(x, 0) &= c_i^{ss}(x) \text{ at } 0 \leq x \leq L \\ c_{s,i}(x, 0) &= c_{s,i}^{ss}(x) \text{ at } 0 \leq x \leq L \end{aligned} \quad (16)$$

여기서,  $c_i$ 는 화학종  $i$ 의 농도를 나타내며, 하첨자  $s$ 는 모노리스 채널벽을, 상첨자  $ss$ 는 정상상태를 의미한다.

모노리스 입, 출구는 아래 식과 같이 단열시켰으며 외부강판(outer shell)과 외부 공기와의 열손실은 Rich<sup>(16)</sup>의 실험식에 의하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_s}{\partial x}(0, t) &= \frac{\partial T_s}{\partial x}(L, t) = 0 \\ k_s G \frac{\partial T_{sur}}{\partial r} &= h_\infty (T_{air} - T_{sur}) \end{aligned} \quad (17)$$

at  $r = R$

입구 배기관에서는 유입유량을 10, 13.89, 26, 35, 45, 60(g/s)으로 각각 계산시간 동안 일정하게 주었으며 입구에서의 독립변수는 단면에 균일하게 분포 시켰다. 유입가스의 온도는 일정하게 유지되지만 촉매변환기 상류의 배기관의 열적 관성(thermal inertia)으로 인하여 초기의 지수 함수적 온도상승 효과가 나타난다. 본 연구에서는 Fig.2와 같이 해석 대상 엔진으로부터 실험적<sup>(19)</sup>으로 구한 데이터를 이용하여 시간에 따른 유입가스의 온도변화를 고려하였으며 이는 각 유입유량 조건에 관계없이 일정하게 유지시켰다. 입구에서의 난류강도는 입구유속의 2%로 설정하였다. 출구는 대기압인 균일 압력경계 조건으로 계산하였고 이때 출구로 빠져나가는 난류강도는 2%로 설정하였다. 벽면에서는 비점착(no-slip)

조건을 주었고 이때 난류상대량은 벽함수에 의하여 계산하였다.

작동유체는 공기로 가정하였고, 온도에 따른 동점성 계수의 변화는 아래의 실험식(18)을 사용하였다.

$$\begin{aligned} \nu &= (6.542 \times 10^{-11} T_g^2) \\ &+ (6.108 \times 10^{-8} T_g) \\ &- 0.89 \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s}) \end{aligned} \quad (18)$$

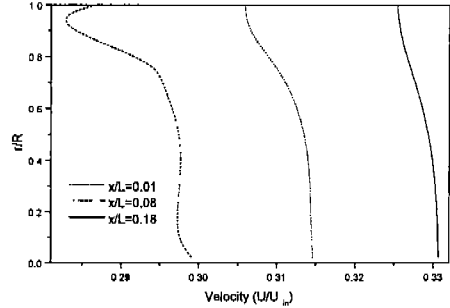


Fig.2 Experimental inlet gas temperature with time<sup>(19)</sup>

## 2.5 수치해석

촉매변환기 내의 열, 유동 현상은 모노리스 영역과 그 밖의 자유흐름 영역이 서로 상이하므로 본 연구에서의 수치계산은 모노리스 영역과 자유흐름 영역으로 분류하였다. 먼저 열 및 물질전달 그리고 화학반응이 일어나는 모노리스 영역의 계산을 위하여 지배방정식들은 유한체적법을 사용하여 차분화 하였고, 매 시간 증분마다 가스의 온도와 농도를 계산하고 식(8)으로 부터 모노리스 표면에서의 농도( $c_{s,i}$ )를 구한다. 이때 식(8)은 식(13)과 (14)의 화학 반응식을 이용하고 Newton-Raphson법을 적용하여 해를 구하게 된다. 이들의 계산결과를 이용하여 열전도 방정식인 식(9)의 오른쪽 항에 존재하는 2개의 생성항이 계산되어 진다.

3차원 난류영역인 자유흐름 영역의 지배방정식들을 계산하기 위하여 유한체적법을 사용하는 상용 프로그램인 STAR-CD<sup>(15)</sup>를 사용하였다. 대류항 및 비정상항의 차분은 상류차분법 및 완전 암시도식을 각각 사용하였고 압력장을 계산하기 위하여 PISO 알고리즘을 사용하였다. 열전도

방정식인 식(9)은 모노리스 영역에서 구해진 생성항을 이용하여 STAR-CD에서 차분화되어 계산되어지며, 구해진 모노리스 벽온도( $T_s$ )는 다시 모노리스 영역 프로그램의 입력조건으로 쓰여지게 된다. 모노리스 영역의 계산과 그 밖의 자유흐름 영역과의 연계는 사용자 프로그램을 작성하여 수행하였다. 모노리스 내의 압력강하는  $Lai^{(7)}$  등과 같이 식(1-a),(1-b)를 운동량 방정식에 여분의 생성항으로 첨가하여 처리하였다.

### 3. 기존 실험 결과와의 비교

축매변환기 내에서 일어나는 화학반응 및 유체 역학적 특성을 통합적으로 해석하는 본 통합적 모델링 기법의 신뢰도를 검증하기 위하여 기존의 실험데이터<sup>(19)</sup>와 비교하였다. 이 실험은 몇 가지 실험조건 하에서 모노리스형 축매변환기와 메탈 축매변환기의 활성화 성능을 실험적으로 분석한 것으로써 이 중 모노리스형 축매변환기 내부의 온도분포 측정데이터를 검증자료로 사용하였다.

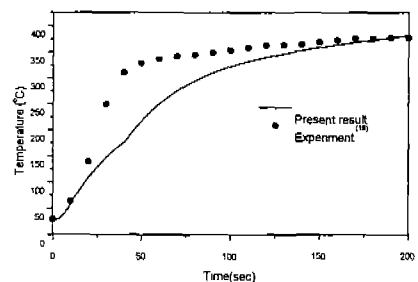
실험대상 축매변환기는 Jaguar AJ6 엔진에 장착된  $3.66 \times 6$  in 크기의 세라믹 모노리스형 축매변환기이며 열화는 시키지 않았다. 운전속도는 1250rpm으로 일정하게 고정시켰으며 이때 배출가스 유량은 13.89g/s이다. 실험 시작전 엔진은 충분히 워밍업 시켜 일정 한 유량과 배기조성이 이루어 질 때 까지 바이패스 밸브를 통하여 대기중으로 방출시켰다. 배기가스의 유량과 화학종의 농도비가 정상상태를 유지하면 이를 축매변환기로 유입시켰으며 전 실험기간 중 유입되는 유량 및 배출물의 농도를 일정하게 유지시켰다.

참고문헌<sup>[19]</sup>에서는 Fig.1(a)에 나타낸 바와 같이 모노리스 내의 온도변화를 얻기 위하여 "K"형 열전대를 사용하여 모노리스 중심축의 세곳의 위치에서 워밍업 기간 중의 온도를 측정하였다. 모노리스 내에 삽입된 열전대는 배출가스와 벽면에 동시에 노출되나, 고체 벽면간의 열전달에 비해 가스간의 열전달은 미미하므로 각 열전대에서의 온도를 벽면온도로 대표하였다.

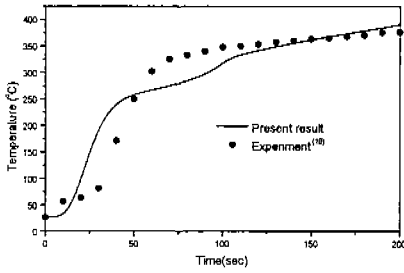
이러한 실험조건과 동일한 경계조건을 설정하여 수치해석 한 모노리스 내의 세 위치에서의 온도변화와 실험결과와의 비교를 Fig.3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 계산결과는 모노리스 내 각 위치에서의 비정상적 열적 거동특성을 비교적 잘 표현하여 주고 있다. 특히 75초 이후의 온도분포는 실험결과와 계산결과가 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig.3(a)에서 보듯이 모노리스 입구면에서 실험적 결과가 워밍업 초기에 지수 함수적인 급격한 온도상승을 나타내고 있는데 비하여 수치적 결과는 이보다 완만한 기울기를 나타내며 온도가 상승하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 실험결과와의 차이는 화학 반응 속도식에 포함되어 있는 오차에 기인한다고 생각되어지며 또한 모노리스의 물성치의 부정확성으로 인한 모노리스 벽면과 가스와의 열전달 계산 시 발생하는 오차도 한 원인이라고 생각한다.

그리고 실제 엔진에서 일어나는 배출가스의 맥동현상은 모노리스 채널 입구의 발달영역에서 열전달을 증가시킨다. 본 해석에서는 맥동현상을 무시하였으므로 워밍업 초기의 온도상승에 오차를 유발 할 수 있다. 또한 활성화 시 채널 입구의 발달영역에서 급격히 증가하는 Nu 및 Sh수의 부정확한 계산 역시 오차의 한 원인 일 수 있다. 따라서 정확한 물성치를 확보하고 비정상 맥동현상을 고려할 수 있는 화학반응 속도식이 개발되어 진다면 보다 정확한 축매변환기의 열적 특성을 예측 할 수 있을 것이다.

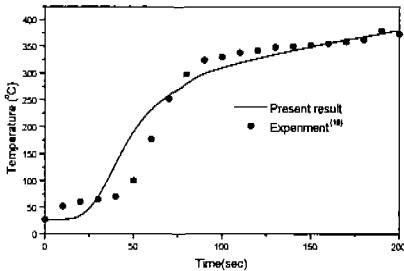
이러한 기존 실험결과와의 비교를 통하여 본 연구에서 사용한 수치적 모델링은 물리적으로 타당한 결과를 예측 할 수 있음을 알 수 있다.



(a) Temperature profile at thermocouple location ①



(b) Temperature profile at thermocouple location ②



(c) Temperature profile at thermocouple location ③

Fig.3 Comparison of transient temperature profile between the present results and experimental data<sup>(19)</sup>

#### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 워업 초기에 나타나는 촉매변환기의 열적 거동을 살펴보고 유입유량의 변동이 워업 특성에 미치는 영향을 해석하고자 한다. 본 연구 대상 촉매변환기의 주요치수 및 배출물의 농도를 Table 1에 나타내었다.

유입유량 26g/s의 경우, 입구 확대부에서 중심선을 기준으로 상하에 유선과 속도벡터를 Fig.4에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이 확대관 상하에 면적차로 인하여 박리가 일어나 재순환 영역이 형성 됨을 확인 할 수 있으며, 이로 인하여 유입속도장은 가운데로 편중된 상태로 모노리스를 통과하게 된다. 이러한 속도의 불균일성은 촉매변환기의 활성화 특성에 많은 영향을 미치며 이는 입구 배기관외 곡률, 단면적등에 따라 달라

지게 된다.<sup>(7)(12)</sup> 그러나 유속 균일도가 높은 경우라도 유입유량에 따라 활성화특성은 많은 변화를 보이는데 본 연구에서 이에 대한 연구를 위하여 유입유량을 10, 26, 35, 45, 60(g/s)으로 변화시켜가며 워업 상태에서의 촉매변환기 내의 온도특성을 분석하고자 한다.

Table 1 Parameters for the Computations

Reaction	CO, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> oxidation
substrate	ceramic
cell density(cpsi)	400
Washcoat	Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
PM (Precious Metal)	Pt/Rh(5:1)
PM Loading	50 (g/ft <sup>3</sup> )
hydraulic dia.	1.524E-4 m
open frontal area	0.71
reactor length(L)	0.154 m
gas-solid contact area	2521 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
inlet concentration	CO:0.05%, O <sub>2</sub> :2.2%, H <sub>2</sub> :0.67%, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> :650ppm, NO:500ppm
inlet temp.	300~600K : 0 < t < 20sec 600K : t > 20 sec

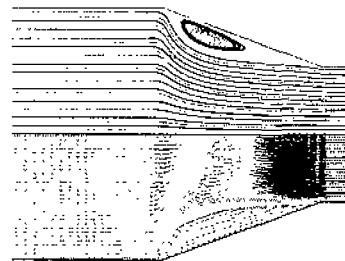


Fig.4 Flow Characteristics of Inlet Diffuser of Catalytic Converter

Fig.5는 각 유입유량의 경우에 대한 10초 후의 모노리스 중심선 상에서의 온도분포를 나타낸 것이다. 유입가스의 양이 많을 수록 모노리스 유입부의 온도는 상승하나 아직 하류는 활성화 온도에 도달하지 못하여 입구영역을 제외한 부분은 하류로 갈수록 온도가 급격히 떨어지는 것을 볼

수 있다.

이는 시동 초기에는 유입가스의 온도가 채널 벽으로 전달되기 때문에 활성화 온도에 도달되지 못하기 때문이다. 따라서 대부분의 영역이 낮은 온도로 인하여 촉매 반응이 느리고 모노리스 채널 내를 흐르는 배출가스와 모노리스 벽면의 온도 및 농도의 차이가 미소한 반응한계영역 (reaction limited zone)<sup>(23)</sup>으로 존재한다. 이러한 채널 벽면으로의 열손실로 인하여 축방향 온도구배가 워업 초기에는 크게 나타나며 따라서 모노리스 후면부가 전면부보다 활성화 전까지는 온도가 낮다. 그러므로 초기의 화학반응은 전면부에서 일어나고 모노리스를 통과하는 배출가스의 온도가 채널 벽면으로의 많은 열손실로 인하여 급격히 저하되므로 모노리스 전반적으로 반응율이 낮다. 만약 화학반응으로 인한 반응열보다 채널벽면으로의 열손실이 많으면 변환율은 축방향을 따라서 감소할 것이며, 결국 산화반응이 일어나지 않을 것이다.

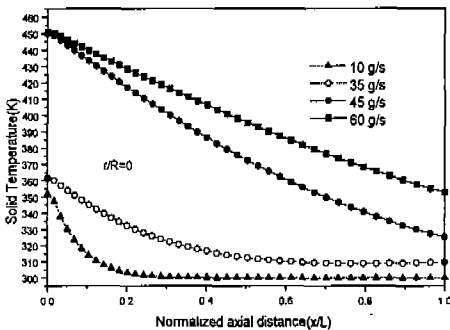


Fig.5 Effect of exhaust flow rate on solid temperature profiles along the center line at  $t=10$  sec

Fig.6은 30초 후의 모노리스 중심선 상에서의 온도분포를 나타낸 것이다. 유입유량이 45 g/s 이상인 경우는 상대적으로 많은 양의 대류 열유속이 유입되어 빠른 활성화가 이루어져 모노리스 채널 전영역에 걸쳐 비교적 완만한 온도구배를 보이고 있으나 유량이 작은 경우(10,35g/s)에서는 급격한 온도구배가 형성되어 있음을 볼 수 있

다. 이는 45g/s이상의 경우는 충분한 대류 열전달 공급이 가능하므로 열손실에 따른 온도강하를 극복하여 보다 활발한 화학반응이 일어나므로 하류에서 많은 양의 열이 발생 할 수 있으나 그 이하의 경우는, 열손실로 인한 급격한 온도구배가 모노리스 상류부분에 위치하고 있음을 볼 수 있다.

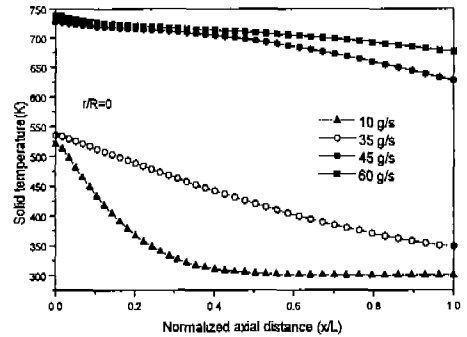


Fig.6 Effect of exhaust flow rate on solid temperature profiles along the center line at  $t=30$  sec

Fig.7 (a),(b),(c)는 각각 모노리스 중심부에서  $x/L=0.05, 0.5, 0.95$ 의 위치에서 시간에 따른 온도변화를 각각 나타낸 것이다.

채널 입구( $x/L=0.05$ )에서는 고속, 고온의 배출가스가 집중되어 유입되므로 유입유량에 따른 온도 상승 곡선에 큰 변화를 보이고 있지 않으나 채널 중간( $x/L=0.5$ ) 부분에서의 온도변화 곡선은 유입유량에 따라 큰 변화를 보이고 있다. 특히, 유량이 적은 경우(10g/s)에는 채널 벽면으로의 열전달로 인하여 상대적으로 적은 열유속이 하류로 전파되어 다른 경우보다 활성화 시간이 많이 늦어지고 있다. 그러나 35g/s 이상의 유입유량의 경우에는 유입유량이 증가할수록 하류로 전파되는 대류 열유속이 증가하여 활성화 시간이 단축되고 있으며 따라서 약 40초에서 최고온도에 도달하고 있다.

한편 채널 출구부분( $x/L=0.95$ )의 온도변화는 중간부분의 온도곡선과 유사한 결과를 나타내고 있으나 유동이 하류로 진행함에 따른 채널 벽면



으로의 열손실 증가로 인하여 각 경우에 대한 온도차가 커짐을 볼 수 있다. 이러한 계산결과로부터 촉매변환기의 활성화 특성은 유입유량의 변동에 따라 많은 영향을 받고 있으며 이는 유입 열유속의 변동을 가져와 채널벽면과의 열전달을 통하여 하류로 전달될 수 있는 열량이 달라지기 때문이다. 그 이유는 활성화 시간 전에는 전 채널영역에 걸쳐 화학 반응에 의한 온도상승 효과는 기대하기 어렵고 배출가스가 지니고 있는 열에 의한 온도상승 효과가 지배적이기 때문이다. 그러나 이는  $Oh^{(1)}$  등의 입구 유량의 변화에 대해 모노리스 내의 온도특성 변화는 미미하다고 보고한 결과와는 상이한 결과이다. 이는  $Oh^{(1)}$  등은 모노리스만을 계산대상으로 고려하여, 입구 확대부인 유동특성 변화 및 채널 벽면의 마찰효과를 고려하지 않아 결과적으로 실제보다 배출가스의 잔류시간이 짧게 계산된 결과라고 생각되어진다. Fig.8에 유입유량이 35g/s인 경우에 모노리스 내에 분포하는 반경방향 속도분포를 3가지 축방향 위치의 경우에 대해서 나타내었다. 그림에서 보듯이 모노리스 상류를 통과하는 중심부에 편중된 유속분포는 채널의 마찰저항으로 인하여 점차 완화되어 모노리스를 빠져나가고 있음을 볼 수 있다. 그러나  $Oh^{(1)(21)}$  및 Kyriacos<sup>(10)</sup> 등은 모노리스 입구를 통과하는 유속분포가 모노리스 전 영역에 걸쳐 일정하게 유지된다고 가정하여 계산하였으므로 실제보다 유속균일도의 효과가 과대 평가되어 있음을 알 수 있다.

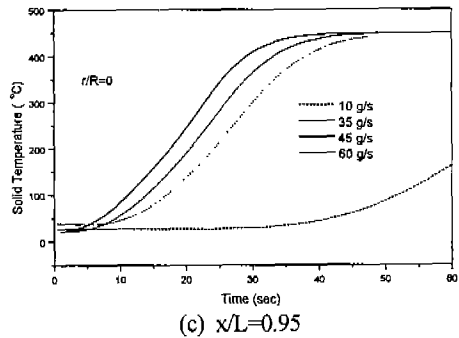
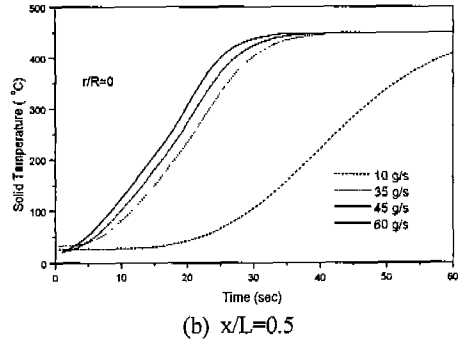
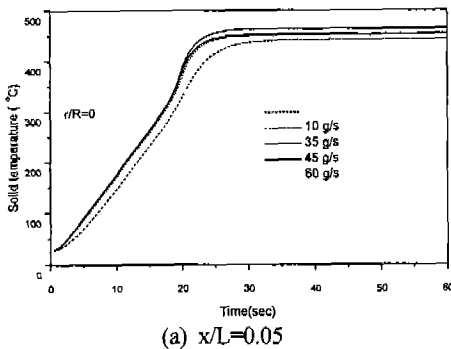


Fig.7 Effect of exhaust flow rate on the evolution of temperature at various axial locations

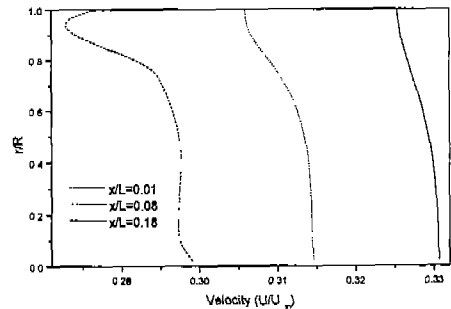


Fig.8 Flow velocity profiles for the various axial locations within the monolith with a mass flow rate of 35 g/s

Fig.9에 유입유량이 각각 10, 35g/s인 경우, 20초 일 때 반경방향( $r/R$ ) 위치가 0, 0.5, 0.9인 곳에서의 CO의 축방향 농도분포를 비교한 것이다. 10g/s의 경우, 유입되는 대류열유속이 중심부에 집중되어 공급되므로 모노리스 입구 부분에서

CO가 활발하게 산화되나, 유입 열유속이 작기 때문에 열손실에 의한 온도강하가 커지므로 하류에서의 온도가 매우 낮아 산화반응이 미약하기 때문에 하류에서의 농도분포는 점차 증가하는 추세를 보인다. 또한 외곽부분( $r/R=0.9$ )은 낮은 온도분포로 인하여 높은 농도분포를 보이고 있다.

그러나 유입유량이 35g/s인 경우는 충분한 대류 열유속의 공급으로 인하여 열손실에 의한 온도강하를 극복 할 수 있으므로 하류에서 낮은 농도분포를 확인 할 수 있다. 또한 활발한 화학반응으로 인한 높은 온도장의 형성은 반경방향으로의 농도구배 역시 완화시키고 있음을 볼 수 있다.

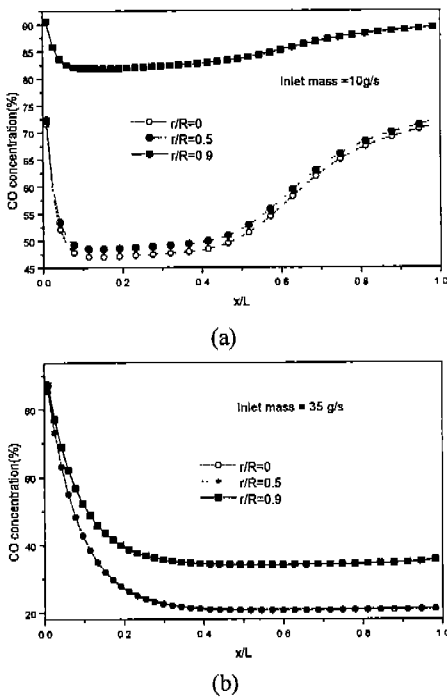


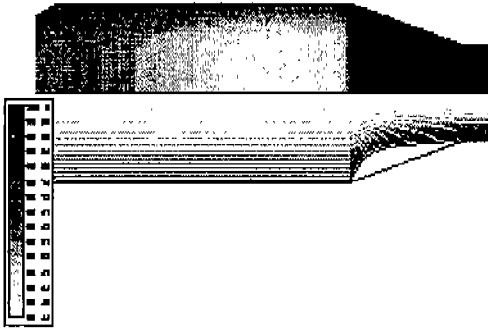
Fig.9 Axial CO concentration(%) profiles at the various radial locations at  $t=20$ sec

Fig.10은 유입유량이 10, 35, 60g/s 일 경우에 30초 후의 촉매변환기 내의 CO의 농도분포와 유선분포, 그리고 모노리스에서의 온도분포를 나타낸 것이다. 이때 모노리스의 온도분포는 대칭성을 이용하여 중심선의 윗부분만을 나타내었다.

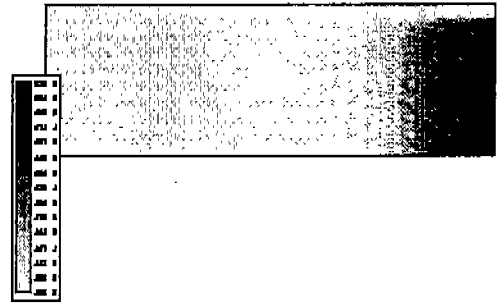
유입유량의 증감에 따라 모노리스 벽면에 전달되는 대류 열 유속이 변하므로 결국 모노리스 내의 온도분포가 달라짐을 볼 수 있다. 이로부터 결국 율업 초기에는 배출가스로부터 전달되는 대류열이송이 촉매 변환기의 활성화의 한계 인자로 작용하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 유입유량이 60g/s의 경우 활성화 영역이 다른 경우보다 상류에서 하류로 넓게 자리잡고 있음을 볼 수 있다. CO의 농도분포 역시 유입 열량이 상대적으로 작은 10g/s, 30g/s의 경우는 벽으로의 열손실로 인한 모노리스 하류의 낮은 온도분포로 인하여 농도 구배가 입구면에서 하류로 넓게 자리잡고 있음을 볼 수 있다. 그러나 충분한 열유속이 공급되는 유입유량인 60g/s의 경우는 입구부에서의 활발한 산화반응으로 인하여 급격한 반응면이 존재함을 확인할 수 있다.

Fig.11에 유입유량이 45g/s일 경우의 시간에 따른 CO 및  $C_3H_6$ 의 농도분포를 나타내었다. 두 화학종 모두 유사한 농도분포를 보이고 있으며 초기 20초의 경우 많은 열손실로 인하여 낮은 온도가 분포되어 있는 모노리스 외곽부위에 높은 농도가 분포되어 있음을 볼 수 있고, 이는 시간이 지남에 따라 반경방향으로 온도가 상승함에 따라 점차 완화되어 진다. 이는 식(13)-(15)에서 알 수 있듯이 두 화학종의 농도는 온도에 종속적이기 때문이다. 60초의 경우에는 상류에서 유입되는 대류 열유속과 화학반응열로 인하여 하류 영역에 높은 온도가 유지되므로 모노리스 입구면에 급격한 농도구배를 형성하는 반응면이 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

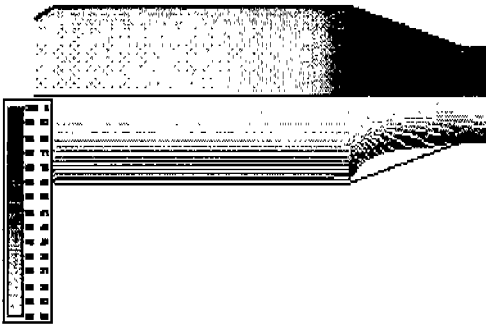
유입유량의 변동에 따른 모노리스 내의 열적거동 특성을 파악하기 위하여 Fig.12에 유입유량이 10,35g/s일 경우의 시간에 따른 온도변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 유입유량이 큰 35g/s의 경우가 빠르게 율업되어짐을 알 수 있다. 특히 40초의 경우 활성화에 필요한 충분한 대류 열유속이 공급되는 35g/s의 경우는 상류에서 활발한 화학반응으로 인한 많은 발열량이 하류로 대류이송됨에 따라 모노리스의 4/5 영역이 활성화 온도에



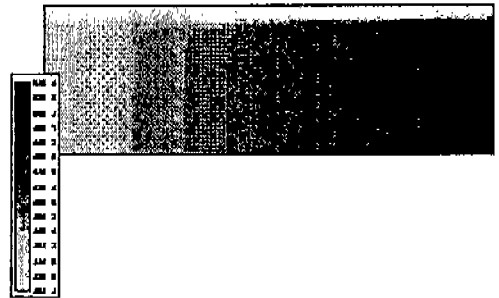
(a) CO(%) concentration and streamline (10g/s)



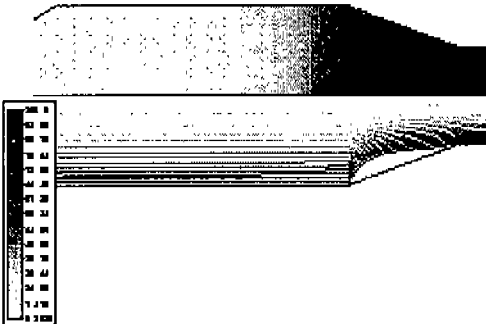
(d) Wall temperature (10g/s)



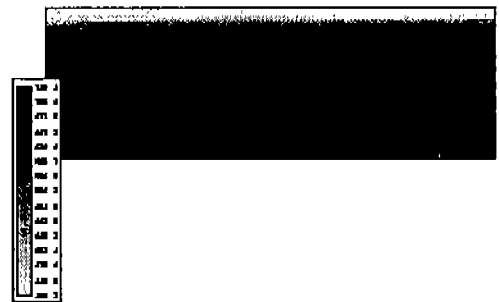
(b) CO(%) concentration and streamline(35g/s)



(e) Wall temperature (35g/s)



(c) CO(%) concentration and streamline(60g/s)



(f) Wall temperature (60g/s)

Fig.10 Distribution of CO(%) concentration and stream line, and temperature(K) of monolith wall(t=30sec)

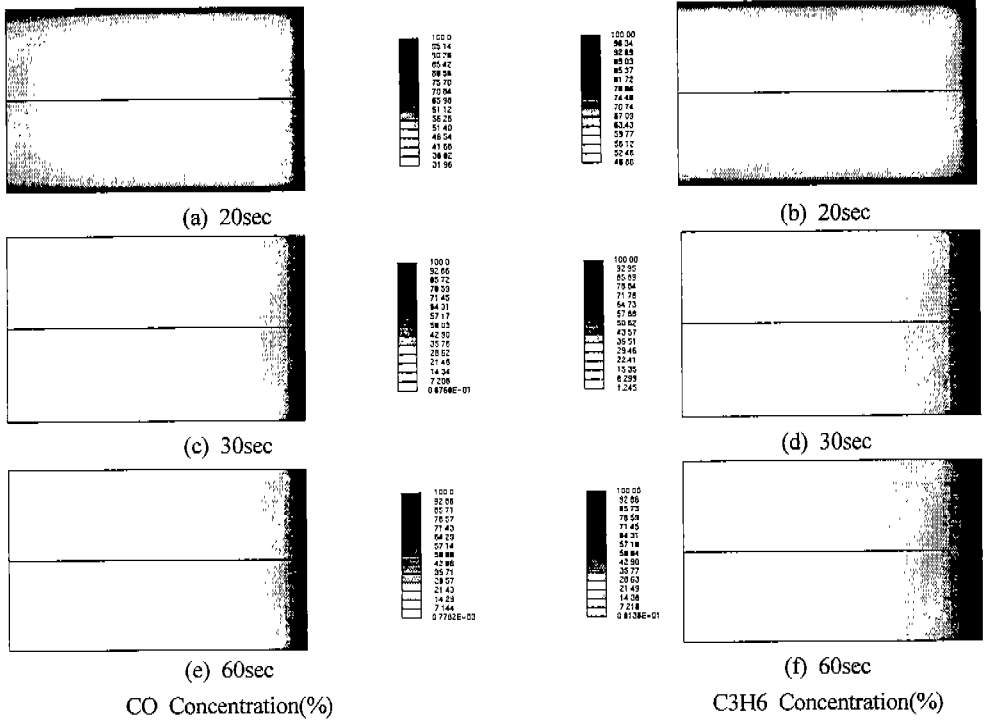


Fig.11 Temporal evolution of CO & C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> concentration(%) within monolith wall (Inlet mass=45 g/s)

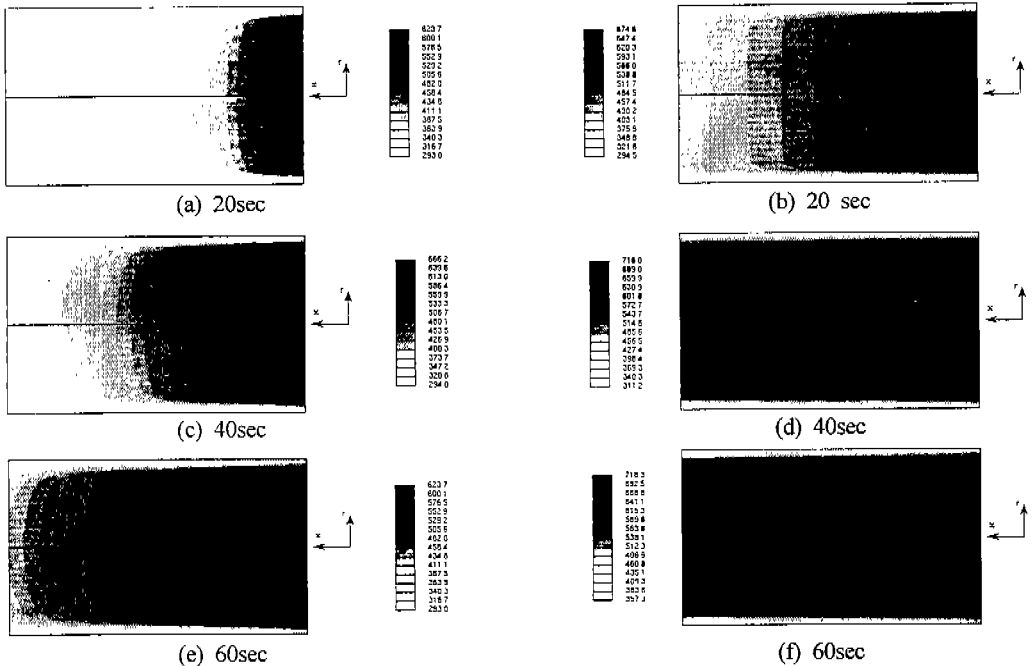


Fig.12 Temporal evolution of temperature(K) within monolith wall

도달하는 반면 10g/s의 경우는 유입되는 열량이 작아 하류에 충분한 열량이 공급되지 못하고 벽면으로의 열손실이 커서 하류에서 급격한 온도구배가 형성되어지며 활성화되는 영역이 미소함을 확인할 수 있다. 60초의 경우 35g/s의 경우 이미 모노리스 전 영역에 걸쳐 활성화가 이루어져 있는데 비하여 10g/s의 경우 아직 활성화가 50% 정도밖에 이루어지지 않았음을 확인 할 수 있다.

## 5. 결론

본 연구에서는 촉매변환기 내에서 발생하는 유체유동, 화학반응, 물질전달, 열전달 현상을 통합적으로 고려하여 변환기로 유입되는 유량의 변화가 담체 내의 온도분포 및 활성화 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 수치해석 기법의 타당성을 입증하기 위하여 기존의 실험데이터와 비교검증을 수행하였으며, 그 결과 본 해석 방법은 원업 동안의 모노리스 내의 온도분포를 물리적으로 타당하게 예측할 수 있음을 확인하였다.

한편, 기존의 연구 결과와는 달리 유입유량의 증가는 결국 대류 열유속의 증대를 가져와 활성화 시간을 단축시키며 활성화 영역을 하류로 확장시켜 넓은 영역에서 배출물을 변환시킬 수 있음을 알 수 있었다. 결국 활성화 전 단계에서의 온도상승은 배출가스의 열량에 의존하므로 시동 초기에 촉매 변환기의 용량에 알맞은 배출가스 유량이 균일하게 공급되어야 한다. 이러한 해석 기법은 시동초기, 아이들링 시 빠른 시간에 모노리스 벽 온도를 활성화시키고 하류로 전파될 수 있는 촉매변환기의 최적의 용량을 결정하는데 적용 될 수 있다.

## 참고문헌

1. Voltz, S. E., "Kinetic Study of Carbon monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 12, p.294, 1973.
2. Young, L. C, and Finlayson, B. A.

- "Mathematical Models of the Monolith Catalytic Converters: Part I. Development of Model and Application of Orthogonal Collocation", AIChE, J., Vol.22, p331, 1976.
3. Heck, R. H., "Mathematical Modeling of Monolith Catalysts", AIChE J. 22, p.477, 1976.
4. Ahn T. et al., "Transient Performance of Catalytic Combustors for Gas Turbine Applications", Chem. Eng. Sci., 41, p.55, 1986.
5. Se, H, Oh et al, "A Three Dimensional Model for the Analysis of Transient Thermal and Conversion Characteristics of Monolithic Catalytic Converters", SAE Paper 880282, 1988.
6. 정수진, 김우승, "자동차 촉매변환기 내의 열 및 변환특성에 관한 수치해석적 연구", 한국 자동차 공학회 추계 학술 대회 논문집(I), p106-111, 1997.
7. Kim J. Y. et al, "Modeling Diffuser-monolith Flows and its Applications to Automotive Catalyst Converter Design", SAE Paper 922340, 1992.
8. Bella G. et al., "A Study of Inlet Flow Distortion Effects on Automotive Catalytic Converters", J. of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.113, p.419, 1991.
9. Jeong, S-J, Kim T.H, "CFD Investigation of the 3-Dimensional Unsteady Flow in the Catalytic Converter", SAE Paper 971025, 1997.
10. Kyriacos, K., "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, pp.2075-2086, 1989.
11. Naoki Baba et al., "Numerical Approach for Improving the Conversion Characteristics of Exhaust Catalysts under Warming-up Condition", SAE Paper 962076, 1996.
  12. Jeong S-J and Kim W. S, "A Numerical Approach to Investigate Transient Thermal and Conversion Characteristics of Automotive Catalytic Converter", SAE Paper 980881, 1998.
  13. Wilke, C. R., Chem. Eng. Progrss, Vol.46, 1950.
  14. Chen Y. S. and Kim, S. W., "Computation of Turbulent Flows Using an Extended k- $\epsilon$  Turbulence Closure Model", NASA CR-179204, 1987.
  15. STAR-CD User's Manual, ver.3.0 1996.
  16. Rich, B. R., "An Investigation of Heat Transfer from an Inclined Flat Plate in Free Convection", ASME, Vol.75, p.489, 1953.
  17. Schlatter, J. C. and Chou, T. S., "Measuring Oxidation Rates in a Recycle Reactor", AIChE 71st Annual Meeting, Miami Beach, Fla., Paper 66f., 1978.
  18. Rogers, G. F. C. and Mayhew, Y. R, "Thermodynamic and Transport Properties fo Fluids", 3rd Ed.,Basil Blackwell, 1980.
  19. Jasper, T. S., Robinson, K. and Anderson, D. "Assessment of Automotive catalyst light-off performance", Southampton University ISVR,Contract Report No.89/10, 1989.
  20. E. R. Becker, "Computer-Aided Design of Catalysts",Marcel Decker,Inc, pp.259-295, 1993.
  21. Oh, S. H., Cavendish, J. C. and Hegedus, L. L., "Mathematical Modeling of Catalytic Converter Lightoff : Single-Pellet Studies", AIChE J., Vol.26, No.6, pp.935-943, 1980.
  22. 정수진, 김우승, "유동특성을 고려한 촉매변환기의 활성화(Light-off)성능에 관한 수치해석적 연구", 자동차 공학회 춘계학술대회 논문집(I), pp.215-221, 1998.
  23. M. J. Ryan et al., "Light-Off Performance of Catalytic Converters: The Effect of Heat/Mass Transfer Characteristics", SAE Paper 910610, 1991.