

냉간시동시 자동차용 저온활성촉매의 성능 향상을 위한 수치적 설계

정수진* · 김우승**
(2000년 4월 4일 접수)

Numerical Design of Light-off Auto-Catalyst for Reducing Cold-Start Emissions

Soo-Jin Jeong and Woo-Seung Kim

Key Words: Light-Off Catalyst(저온활성 촉매), Under-Body Catalyst(바닥밀 촉매), Cold-Start(냉간 시동), Conversion Efficiency(변환 효율), Space Velocity(공간 속도), Chemical Reaction(화학반응)

Abstract

Light-off catalyst has been used for minimization of cold-start emissions. Improved cold-start performance of light-off catalyst needs the optimal design in terms of flow distribution, geometric surface area, precious metal loading, cell density and space velocity. In this study, these influential factors are numerically investigated using integrated numerical technique by considering not only 3-D fluid flow but also heat and mass transfer with chemical reactions. The present results indicate that uneven catalyst loading of depositing high active catalyst at upstream of monolith is beneficial during warm-up period but its effect is severely deteriorated when the space velocity is above 100,000 hr⁻¹. To maximize light-off performance, this study suggests that 1) a light-off catalyst be designed double substrate type; 2) the substrate with high GSA and high PM loading at face be placed at the front monolith; and 3) the cell density of the rear monolith be lower to reduce the pressure drop.

기호설명

a(x)	: 촉매의 단위 체적 중 귀금속이 점유하는 표면적, m ² _{Pt/Rh} /m ³	P	: 압력, Pa
D _i	: 확산계수, m ² /s	R _i	: 화학종 i의 표면반응 속도, Kmol/m ³ s
f	: 혼합물, kg/kg	S/V _{cat}	: 기하학적 표면적, m ² /m ³
G	: 난류 운동 에너지의 생성률	T	: 온도, K
ΔH _i	: 화학종 i의 반응열, kJ/Kmol	U, V, W	: 직교좌표계에서의 속도성분, m/s
Kr _i	: 반응상수, Kmol/m ² (Pt/Rh)	Z	: 축방향, m
Ka _i	: 화학종 i의 흡착 평형 상수	σ _h	: 난류 프란틀수
k	: 난류 운동 에너지, s ² /m ²	σ _f	: 난류 슈미트수
		μ _{eff}	: 유효 점성계수, Kg m ⁻¹ s ⁻³
		ε	: 난류 운동에너지 소산율, m ² s ⁻³
		Φ	: 다공률
		Ψ	: 모노리스의 비등방성 열전도 상수

* 회원, 한양대학교 대학원 기계공학과

** 회원, 한양대학교 기계산업공학부

E-mail : wskim@email.hanyang.ac.kr

TEL : (031)400-4064 FAX : (031)416-0153

하첨자

s : solid

g : gas

약어

CO : carbon monoxide
 HC : hydrocarbon(C₃H₆)
 cpsi : cells per square inch
 SV : space velocity(hr⁻¹)

1. 서론

LEV와 같은 엄격한 배기규제를 만족시키기 위하여 최근 국내외 자동차 회사들은 효과적으로 CO 및 HC를 제거하기 위하여 CCC(Closed Coupled Catalyst), EHC(Electric Heated Catalyst) 및 AIS(Air Assist Injection System) 그리고 EGI(Exhaust Gas Ignition System)과 같은 신기술들을 개발하여 왔다.⁽¹⁾ 이러한 기술들은 모두 촉매변환기의 워업 특성을 향상시켜 활성화에 도달하는데 걸리는 시간을 최소화하기 위한 것이다. 이는 FTP-75의 시험 주행중 총 배출물중 60~80%가 초기 100~200초의 냉간 운전 시 배출되기 때문이다. 따라서 촉매변환기의 활성화 시간의 단축이 고효율 촉매변환기 개발의 주된 관심사이다.

특히 이러한 신속한 촉매의 활성화를 얻기 위한 기술들 중에 최근 많이 사용되고 있는 것은 차체 밑 촉매변환기(Under Body Catalyst) 외에 배기 매니폴드 가까이에 저온활성 촉매변환기(Light-off Catalytic Converter)를 장착하는 것으로 최근 냉간 시동시 UBC가 활성화기온도에 도달할 때까지 HC의 저감을 위하여 사용되고 있다.⁽²⁾

저온활성 촉매변환기는 모노리스 채널 표면은도가 화학 반응물에 지수함수적인 영향을 미치는 활성화 이전 기간에 효율적으로 작동해야 하므로 빠른 워업(Warm-Up)이 절실히 요구된다. 저온활성 촉매변환기의 성능은 모노리스 내의 유속 균일도, 채널 표면의 기하학적 표면적(GSA: Geometric Surface Area), 셀밀도 그리고 귀금속 촉매의 분포형상에 따라 많은 영향을 받는다. 따라서 이에 대한 활발한 연구가 진행 중에 있다.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾

귀금속 촉매의 최적 분포에 대한 연구는 80년대 초반부터 활발한 연구가 진행되어 왔다. Oh⁽³⁾는 모노리스형 촉매변환기에 대해 귀금속 촉매의 축방향 농도분포를 선형적으로 증감시켜 균일한

분포에서의 활성화 성능을 비교하여 선형적으로 감소하는 촉매분포의 경우가 냉간시동시 CO의 배출량을 현저히 감소시킬 수 있음을 보고하였다. Psyllos⁽⁴⁾ 등은 축방향 촉매농도 분포를 여러 가지 포물선 형태로 고려하여 불균일 농도분포가 균일 농도분포에 비해 높은 활성화 성능을 나타낼 수 있음을 보고하였다. Baratti^(5,6,8) 및 Stefano⁽⁷⁾ 등은 펠릿형 촉매를 대상으로 촉매분포 형상에 대한 최적화 연구를 화학 반응율을 독립변수로 하고 효율지수를 목적함수로 하여 수행한 결과 최적 촉매분포는 Dirac delta 함수의 형태로 나타남을 보고한 바 있다. 馬場直樹⁽¹⁰⁾ 등은 모노리스 입구에서 20-30mm 영역에 고농도의 촉매를 분포시킬 경우 활성화 시간을 단축시킬 수 있음을 밝혔다. 최근 Tronci⁽⁹⁾ 등도 모노리스형 촉매변환기에 대해 촉매분포에 대한 최적화 계산을 통하여 입구쪽 영역에 고농도의 촉매를 분포시킬 것을 제안하였다.

촉매변환기의 성능 향상을 위한 주요인자인 셀밀도 및 GSA에 대한 연구^(15,16)는 80년대 초반부터 연구가 수행되기 시작하였고 GSA가 클수록 빠른 활성화에 유리하다는 것을 확인하였다. 따라서 큰 GSA를 얻기 위하여 높은 셀밀도와 보다 얇은 채널 벽두께를 얻기 위한 연구가 진행중이다.⁽¹⁷⁾

본 연구에서는 V6 엔진에 장착된 저온활성 촉매변환기를 3차원 유동특성 및 모노리스 내의 화학반응을 포함한 열 및 물질전달을 고려한 수치적 기법⁽¹¹⁻¹⁴⁾을 이용한 해석을 통해 귀금속 촉매의 분포형상과 셀밀도, 그리고 촉매의 체적이 저온활성 촉매변환기의 성능에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 이러한 해석 결과를 통하여 저온활성촉매 변환기의 효율을 극대화시킬 수 있는 설계방안을 제안하였다.

2. 해석 방법

2.1 지배방정식

2.1.1 자유흐름 영역

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

류 에너지의 생성 및 소산율 방정식은 아래와 같은 일반형으로 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.

2.1.2 모노리스 영역

본 연구의 해석 대상인 저온활성 촉매변환기 시스템은 3개(저온활성 촉매변환기에 1개, 차체 밀 촉매변환기에 2개)의 담체를 포함하고 있다. 각 담체는 수많은 사각형 단면의 채널(62cpssc-cells/cm²)들로 이루어져 있으며 표면은 알루미늄이나 귀금속으로 코팅되어 있다. 코팅된 채널 표면에서의 에너지 방정식은 아래와 같이 표현된다.

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

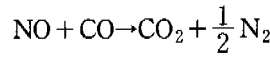
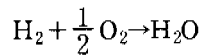
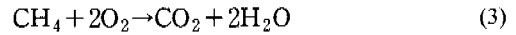
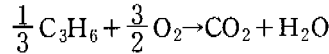
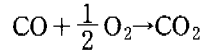
모노리스에서의 가스의 압력강하는 Lai와 Kim⁽¹⁸⁾이 적용한 동일한 방법을 사용하였으며 모노리스 채널 내를 통과하는 기체의 물리적 현상을 표현하는 지배방정식들은 기존 문헌⁽¹⁰⁻¹⁴⁾에 잘 표기되어 있으므로 본 논문에서는 생략하기로 한다.

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	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_h}$	$u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left[\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu_{eff} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right]$
f	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_f}$	0
k	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k}$	$G - \rho \varepsilon$
ε	$\frac{\mu_{eff}}{\sigma_\varepsilon}$	$\frac{\varepsilon}{k} (c_1 G - c_2 \rho \varepsilon)$

2.1.3 화학반응식

본 연구에서의 화학 반응 모델은 Voltz 및 Subramaniam에 의해서 제안된 모델을 사용하였다.⁽¹⁴⁾ 고려한 화학종은 CO, C₃H₆, CH₄, H₂, NO, O₂ 등 6개이며 아래와 같은 5개의 반응을 계산하였다.



각 화학종에 대한 채널 표면에서의 반응속도는 아래 식 (4),(5)에 의해서 계산된다.

$$r_i = \frac{A_i \cdot e^{-E_i/RT} \cdot Y_i Y_5}{R_1}, \quad (4)$$

$$i = 1, 2, 3, 4 (CO, C_3H_6, CH_4, H_2, Y_5 = O_2)$$

$$r_6 = \frac{A_6 \cdot e^{-E_6/RT} Y_1^{1.4} Y_5^{0.3} Y_6^{0.13}}{R_2}, (Y_6 = NO) \quad (5)$$

여기서, Y_i는 화학종 i의 몰분율을 의미하며, R₁ 및 R₂는 CO 및 C₃H₆의 억제효과를 나타내며 아래의 식으로 표현된다.

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

$$R_2 = T_s^{-0.17} (T_s + k_{a5} Y_6)^2$$

2.2 수치해석

2.2.1 경계조건

저온활성 촉매 시스템의 워업 시 성능평가를 해석하기 위하여 유입유량은 23.28 g/s로 일정하게 주었으며 시동 초기에 촉매 시스템은 332.8K로 충분히 예열되어 있으며 어느 순간 갑자기 일정한 속도와 하중으로 운전되고 있는 엔진으로부터 토출된 배기가스에 노출된다.

이때 유입가스의 온도 변화는 배기계의 열적

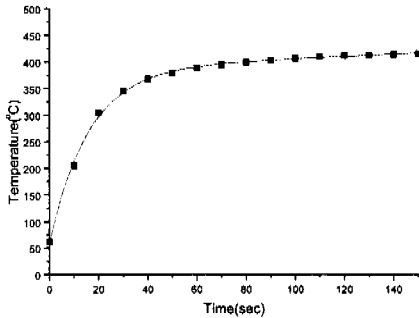


Fig. 1 Temporal variations of the inlet temperature

Table 2 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%

관성으로 인하여 Fig. 1 과 같이 상승하며 유입 유량 및 유입 배기가스의 화학적 조성비는 전 계산시간에 걸쳐 일정하게 계산하였다. Table 2에 배기가스 내의 화학종들의 농도를 나타내었다.

출구조건으로는 아래식과 같이 종속변수들의 확산항을 영으로 설정하였다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (6)$$

이때 $\phi = u_i, T, k, \epsilon$ 이다.

벽면처리는 점착조건으로 처리하였고, 벽면에서의 난류 상태량은 벽함수를 사용하여 계산하였다.

담체 내의 열전도 계산의 경계조건은 아래식과 같다.

$$k_s \frac{\partial T}{\partial n} = h_{\infty}(T - T_{\infty}) \quad (7)$$

이때 h_{∞} 는 실험식⁽¹²⁾을 이용하여 구하여 담체 외피와 외부 공기와의 자연대류에 의한 열손실을 계산하였다.

담체 앞뒤면과 가스의 전도에 의한 열교환은

미미하므로 담체의 앞뒤면은 단열처리 하였다.

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0, @z=0, L \quad (8)$$

2.2.2 계산방법

식 (1)로 표현되는 자유 흐름 영역에서의 난류 열, 유동 해석은 상용 프로그램인 STAR-CD⁽²⁰⁾를 이용하였다. 이때 대류항 차분에는 SFCD(self-filtered central differencing scheme)을 사용하였으며 비정상항은 완전 암시법을 사용하였다. 압력 및 속도의 연계는 PISO 알고리즘을 이용하였다.

본 연구에서는 식 (2)에 포함되어 있는 모노리스 영역에서의 불균질 화학적 거동에 의한 열 및 물질전달의 계산은 사용자 프로그램을 사용하여 자유흐름 영역의 계산과 연계하여 계산하였다.

채널 표면에서의 식 (3)의 화학반응에 의한 화학종의 농도 계산을 위하여 2차 정확도의 Newton-Raphson 법을 사용하여 계산하였다.⁽¹²⁻¹⁴⁾

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 계수가 필요하였다.

특히 Newton-Raphson 법을 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 시간중분을 계산하는데 약 526.4 hr의 CPU의 계산시간이 소요되었다.

2.2.3 해석 대상 촉매변환기 및 물성치

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

Fig. 2(a)에 해석 대상 촉매 시스템의 계산 격자를 나타내었고, 총 260,000개의 요소가 사용되었다. Fig. 2(b),(c)는 각각 저온활성 촉매변환기와 차체밀 촉매변환기의 확대된 계산 격자를 나타내 주고 있다. 그림에서 보듯이 유출입 확대부 및

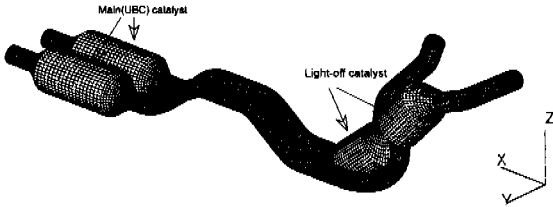


Fig. 2(a) Computational grids for warm-up catalyst

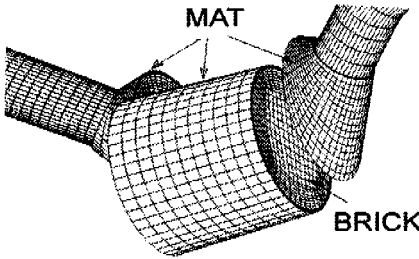


Fig. 2(b) Computational grids for warm-up catalyst

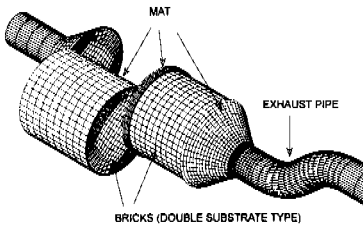


Fig. 2(c) Zoomed view of computational grids for main catalyst

담체 주위에는 단열재 매트가 싸여져 있다. 채널 표면에서의 열 및 물질전달 계수를 계산하기 위하여 Vortuba 및 Holmgren⁽¹²⁾이 제안한 Pr 수와 Re 수에 종속적인 실험적 관계식을 사용하여 Nusselt 및 Sherwood 값을 계산하였다. 또한 채널 내 가스의 밀도와 확산계수는 잔류시간 및 물질전달 한계 영역(mass-transfer-limited control mode)에서의 변환율에 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 온도 종속성에 대한 고려는 중요하다. 따라서 밀도는 이상기체 방정식으로부터 계산하였으며 확산계수의 온도 종속성을 고려하기 위하여 아래

Table 3 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($Jkg^{-1}K^{-1}$): $C_{pg} = 1009.1248 + 0.21819 T_g$ kinematic viscosity(m^2/s) $\nu = (6.542 \times 10^{-11} T_g^2) + (6.108 \times 10^{-8} T_g^2) - 0.89 \times 10^{-5}$
monolith	volume: 1.08ℓ (Light-off -variable) 1.8ℓ (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 Intercam 100)	conductivity($Wm^{-1}K^{-1}$): 0.194 heat capacity($Jkg^{-1}K^{-1}$): 1110

Table 4 Characteristics of cordierite ceramic substrates

Cell density($cell/cm^2$)	31	62	93
Wall thickness (mm)	0.15	0.15	0.10
Material porosity(%)	35		
Geometric surface area (cm^2/cm^3)	20.41	27.77	34.85
Hydraulic diameter, (mm)	1.65	1.12	0.937
Open frontal area(%)	83.99	77.44	81.60

와 같은 관계식을 사용하였다.

$$D_i = D_i(T_{ref}) \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.75} \tag{9}$$

그 밖의 물성치들을 Table 3에 정리 요약하였다. 본 연구에서는 황산화촉매변환기의 모노리스의 기하학적 물성치(셀밀도, GSA, 채널 직경) 변화에 따른 황산화 성능을 해석하기 위하여 Table 4와 같이 3가지의 경우의 모노리스를 해석하였다. 또한 기존의 귀금속 촉매의 촉매량 농도분포의 최적화 패턴⁽⁹⁾이 저온황성촉매의 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 입구로부터 전체 모노리스 체적의 15% 영역에 기준 농도의 5배를 분포시켰으며 하류 85% 영역에는 기준 농도의 1/3배

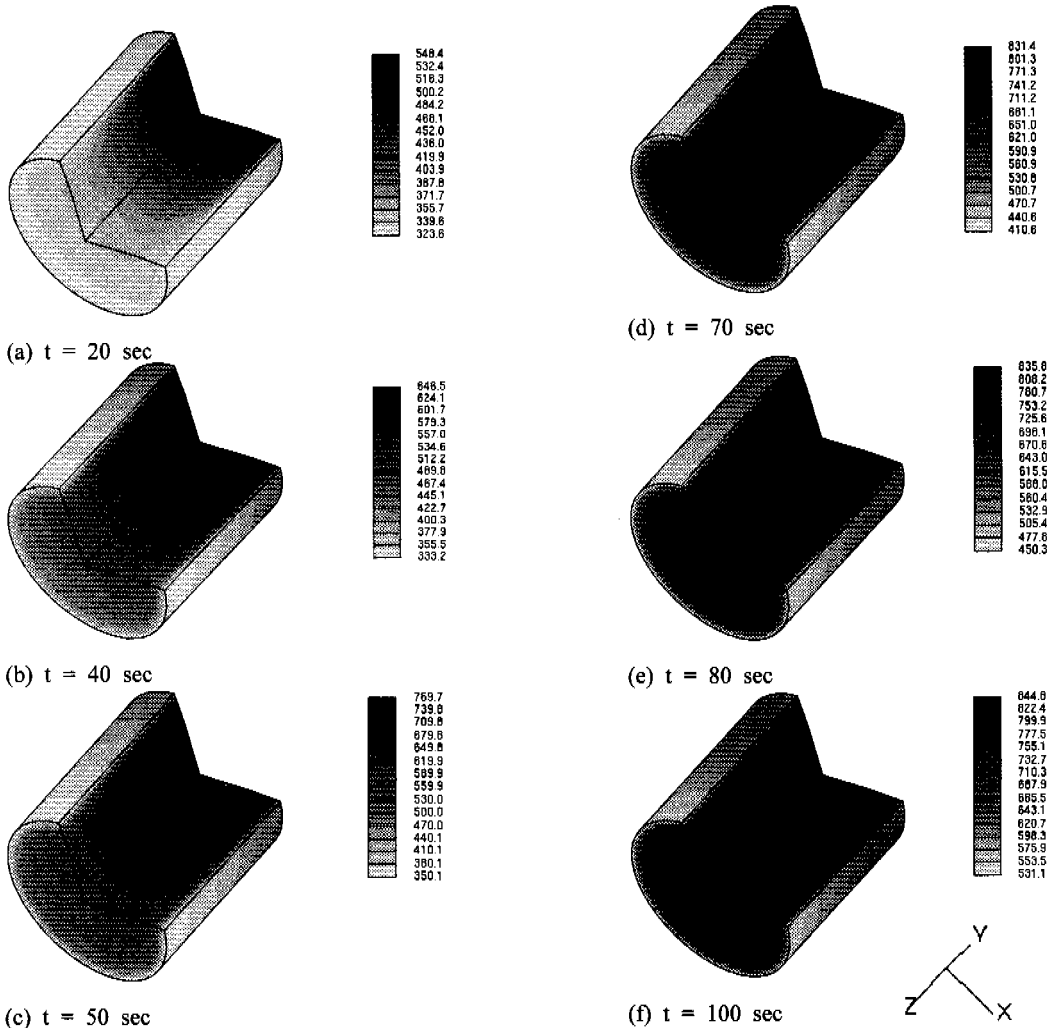


Fig. 3 Temporal evolution of the wall temperature(K) in a monolith with the cell density of 62 cpsc

를 분포시켰다. 그리고 이러한 불균일한 농도분포가 활성화 성능에 미치는 영향이 촉매 변환기의 체적변동에 따라 어떻게 변화하는지를 관찰하기 위하여 촉매변환기의 축방향 길이를 변화시켜 4가지의 체적에 대해서 활성화 온도 및 정상상태 변환효율을 수치해석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 축방향 촉매농도 변화

저온활성 촉매의 축방향 농도의 불균일 분포가 열적 거동 및 활성화 성능에 미치는 영향을 고찰

하기 위하여 Table 4에 표시된 62cpsc(400cps)의 모노리스에 균일한 귀금속 촉매를 도포한 경우를 기준 모델로 설정하였다. 이 모델을 대상으로 전술된 초기 및 경계조건에 의해서 워업 시 저온활성촉매변환기의 모노리스 내의 온도분포를 시간대 별로 Fig. 3에 나타내었다. 워업 초기인 $t=20s$ 에서는 유입가스의 대류열유속에 의하여 입구부터 가열되기 시작하며 이때 입구에서 일어나는 화학반응열은 하루로 점차 전파되기 시작한다 ($t=40s$). 모노리스 입구영역에서 유입가스에 의한 냉각과 화학반응에 의한 발열량이 평형을 이루면 CO의 자발화 촉매반응(auto-catalytic reaction) 및 Langmuir-Hinshelwood 반응속도식의 특성으로 인

하여 반응물 농도가 상대적으로 낮은 모노리스 내부에 최고온도점이 분포하고 이는 점차 열전도에 의해 상류로 이동한다($t=50s$). 최고 온도점이 입구에 도달한 후에는 입구에서 활발한 화학반응과 이로 인한 발열량이 배기 가스에 의하여 하류로 대류 이송되며 이때부터($t=70s$) 모노리스는 상류에서 하류로 빠르게 워업된다($t=80,100s$).

Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 대부분의 주요 화학반응은 모노리스 입구영역에서 일어나며 이 부분에서의 활발한 화학반응을 통한 충분한 화학반응열량의 하류로의 대류이송이 빠른 활성화를 얻을 수 있는 주된 요인이다. 따라서 높은 농도의 귀금속 촉매를 모노리스의 상류부분에 도포함으로써 냉간시동시 활성화 성능을 향상시킬 수 있는 것이다.

본 연구에서는 기준 모델과 같은 기하학적 형상을 지니는 모노리스 상류(15%)에 기본 모델보다 5배 높은 농도의 귀금속 촉매를 분포시켰으며 나머지 하류영역에는 기본 모델의 1/3배 농도의 귀금속 촉매를 분포시켜서 전체 귀금속량은 일정하게 유지시킨 상태에서 기본 모델의 경우와 활성화 성능을 비교하였다. Fig. 4는 이 두 가지 모델에 대해서 워업시의 CO 및 NMHC (Non-Methane Hydrocarbon)의 변환효율을 나타낸 것이다. 결과로부터 알 수 있듯이 워업초기($t < 40s$)에는 비균일 농도분포의 경우가 균일한 경우에 비해 변환효율이 향상되어 있음을 확인할 수 있으며 이는 모노리스 입구영역에 높은 촉매표면적으로 인한 빠르고 넓은 반응영역이 형성되어 있기 때문이며 더 이상 온도분포에 영향을 받지 않는다.

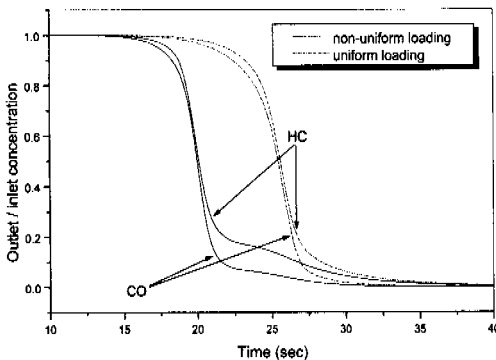


Fig. 4 Comparison of the conversion performance as a function of time for both uniform and non-uniform loading patterns

모노리스 입구영역의 높은 농도를 도포한 귀금속 촉매 분포가 비정상 열적거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 고농도 영역(Part A)과 저농도 영역(Part B)에서의 체적 평균한 온도의 시간에 따른 변농추이를 같은 영역에서의 균일한 농도분포의 경우와 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 비균일 농도분포의 경우는 입구영역에서 높은 반응열을 보장할 수 있기 때문에 활발한 화학반응으로 인하여 열 발생량이 대류 냉각량보다 우세하므로 입구에서의 온도는 계속 상승하여 빠르게 정상상태에 도달한다. 모노리스 하류영역의 온도 상승 패턴도 비균일 농도분포의 경우 역시 균일농도 분포의 경우보다 낮은 농도가 분포되어 있음에도 불구하고 균일한 경우에 비해 빠른 온도상승을 확인할 수 있는데 이는 상류에서 보다 많은 열량이 하류로 대류 이송되기 때문이다.

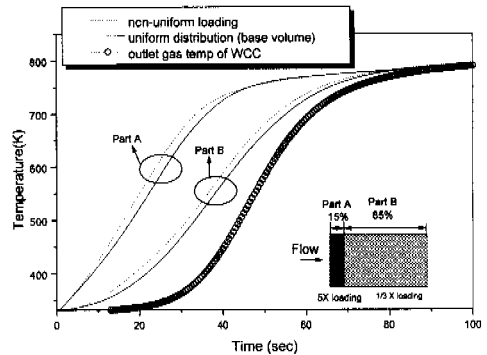


Fig. 5 Solid temperature of the front and rear portion of the monolith as a function of time

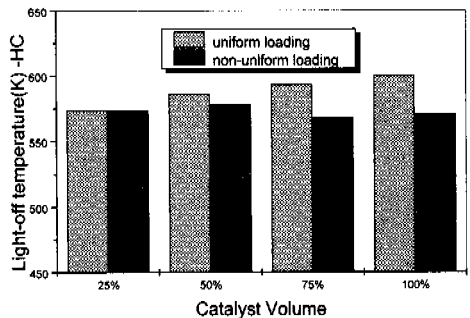


Fig. 6 Light-off temperature of HC for various catalyst volumes with respect to loading pattern

그러나 정상상태에 도달한 80초 이후는 두 경우 모두 온도차이가 존재하지 않는데 이는 모노리스 채널이 충분히 활성화되어 있어 물질전달에 화학반응속도가 좌우되기 때문이다.

점차 복잡해지는 차체 하부에 저온활성촉매변환기를 장착하기 위해서는 많은 공간상의 제약을 받으므로 변환기의 체적 또한 매우 가변적이다. 따라서 촉매변환기의 체적 변화에 따른 귀금속 촉매의 분포특성이 받는 영향을 고찰하기 위하여 모노리스의 촉방향 길이를 변화시킨 4가지의 체적의 경우에 대해서 균일농도분포와 불균일농도분포의 경우의 HC의 저온활성 온도를 각각 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 본 연구의 경우 불균일농도분포로 인한 CO 및 HC의 최대 저감 효과는 각각 4.75%, 4.9% 이다. 이 결과에서 주목해야 할 사실은 촉매의 체적이 감소할수록 불균일농도분포에 의한 효과는 감소한다는 사실이다.

실제 운전조건 하에서 공간속도는 하중과 노화 정도를 나타내는 중요한 인자이다. 특히 최근 촉매변환기의 위치를 빠른 활성화를 위하여 엔진 가까이 위치시키는 추세이므로 높은 공간속도에 대한 촉매변환기의 성능예측은 중요한 설계자료이다. 따라서 공간속도가 불균일농도분포의 촉매의 변환효율에 미치는 영향을 연구하기 위하여 Fig.7에 3개의 다른 공간속도에 대한 CO 및 HC의 시간에 따른 변환효율을 나타내었다. 그림에서 보듯이, 공간속도 112,000 hr⁻¹ 이상일 경우에는 농도분포 변화에 따른 촉매의 성능향상 효과가 현저히 감소한다. 이것은 높은 공간속도(SV ≥ 112,000 hr⁻¹)의 경우, 높은 농도의 귀금속 촉매가 분포되어 있는 모노리스 입구영역에서의 가스

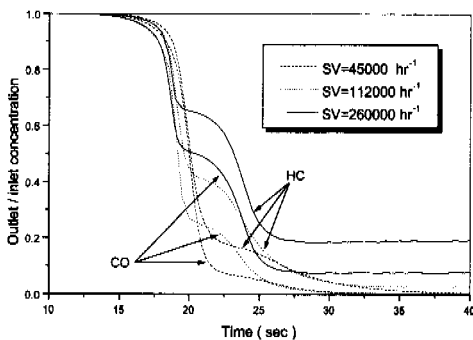


Fig. 7 Temporal variations of CO and HC concentrations(C_{out}/C_{in}) as a function of time

와 와쉬코트 표면과의 짧은 접촉시간으로 인하여 입구영역의 넓은 촉매표면을 충분히 이용하지 못하기 때문이다. 따라서 불균일 농도분포에 의한 성능상승 효과를 기대하려면, 촉매변환기의 위치 및 운전조건에 따른 최대 공간속도를 고려하여 높은 촉매농도분포 영역을 설정해야 함을 알 수 있다.

Fig. 8은 $t=30s$ 에서 불균일 농도분포를 지닌 저온활성촉매의 3가지의 공간속도에 대한 중앙단면

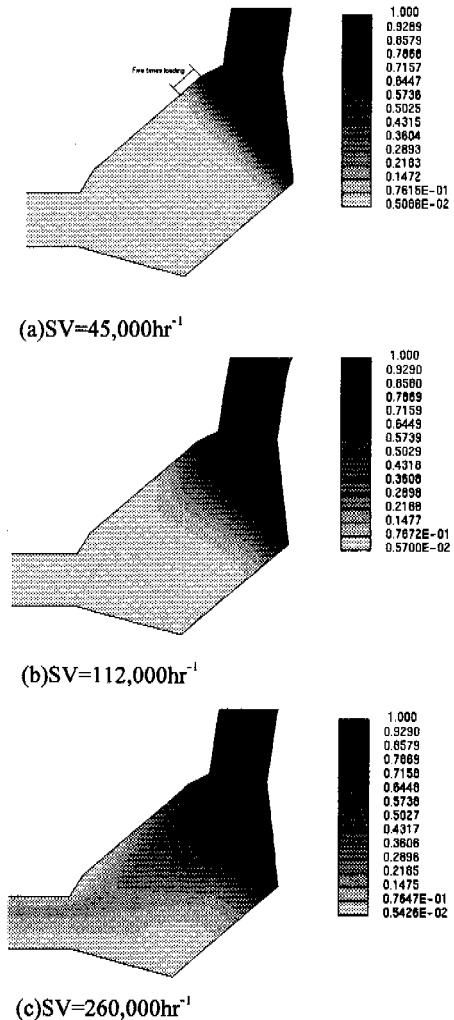


Fig. 8 Cross-sectional plots of CO concentration (divided by inlet concentration) contours at three different space velocities at $t=30s$

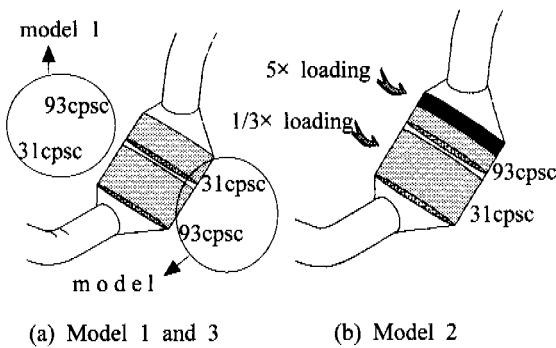


Fig. 9 Schematic diagram for various light-off catalyst models

에서의 CO의 농도분포 (Fig. 8 (a)-(c))를 나타낸 것이다. $SV=45000hr^{-1}$ 의 경우는 높은 귀금속 촉매가 분포되어있는 입구영역에서 급격한 농도구배가 형성되어 있음을 확인할 수 있으며 이는 이 영역에서 활발한 화학반응이 일어나고 있음을 의미하는 것이며 불균일농도분포의 효과를 기대할 수 있다. $SV=112,000hr^{-1}$ 의 경우는 입구영역에 고농도 촉매영역 보다 넓은 반응면을 형성하고 있으며 이는 고농도 촉매영역에서 화학반응이 완료되지 않고 있음을 의미하며 따라서 불균일농도분포의 효과가 감쇄됨을 알 수 있다. $SV=260,000hr^{-1}$ 의 경우는 빠른 유속이 통과하는 영역에 높은 배출물 농도가 형성되어 있음을 볼 수 있으며 결국 불완전하게 변환된 CO가 촉매변환기를 빠져나가고 있음을 볼 수 있다. 이는 이 영역에는 너무 짧은 접촉시간으로 인하여 화학반응이 불완전하게 일어나기 때문이다. 따라서 높은 공간속도 ($SV > \text{약 } 100,000hr^{-1}$)의 경우에는 불균일 농도분포의 효과를 거의 기대할 수 없음을 알 수 있다.

3.2 활성화 성능 향상을 위한 설계방안

냉간 시동 시 보다 빠른 활성화를 기대하고자 설치한 저온활성 촉매변환기의 성능은 워업 초기의 배출가스에서 채널벽으로의 빠른 대류열전달과 화학반응열의 신속한 하류로의 열이송에 의해 좌우된다. 따라서 귀금속 촉매 분포의 최적화 뿐만 아니라 가스와 채널벽면간의 보다 넓은 접촉면적을 얻기 위하여 점차 높은 셀밀도의 담체가 개발되고 있고 이에 따른 압력강하 및 열용량 증가를 억제하기 위하여 채널벽의 두께를 감소시키고

있는 추세이다. 또한 높은 열전달 계수를 얻기 위하여 여러 가지 채널 형상들이 개발되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 저온활성 촉매변환기의 효율을 극대화하기 위하여 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 기본 모델과 동일한 체적의 변환기에 2가지의 각기 다른 셀밀도 및 GSA를 지닌 담체를 조합한 3가지의 이중 담체형 촉매변환기(double substrate catalyst)를 제안하여 동일 운전조건에 대한 각각의 모델의 활성화 성능을 비교하고자 한다. Fig. 9에 보인 것과 같이 첫 번째 담체와 두 번째 담체의 체적비(%)는 32:68이며 두 담체 사이에는 총 담체 체적의 8%에 해당하는 공기 간극을 두었다. 우선 모델 1은 대부분의 화학반응이 모노리스 입구영역에서 발생함을 고려하여 첫 번째 담체에는 93cpsc의 셀밀도의 높은 GSA를 지니는 담체를 설치하여 워업 초기에 입구영역의 빠른 온도상승을 기대하였으며 두 번째 모노리스에서는 상류에서의 과도한 압력강하를 보상하기 위하여 낮은 열용량을 지닌 31cpsc의 셀밀도를 지닌 담체를 설치하였다.

모델 2는 모델 1과 동일한 치수의 담체의 경우에 첫 번째 담체 상류부분(15%)에 기본 모델의 5배 농도의 귀금속 촉매를 도포하고 나머지 부분에 1/3 배 농도의 촉매를 도포하여 모노리스 상류영역에 넓은 촉매 표면적과 기하학적 표면적을 보장함으로써 상류영역의 빠른 활성화 및 하류로의 빠른 열이송을 기대하였다.

모델 3은 입구영역에서 31cpsc의 낮은 열적관성을 지닌 담체를 설치함으로써 빠른 온도상승과 이에 따른 활성화 시간 단축을 꾀하였고 하류의 두 번째 담체에서는 93cpsc의 담체를 설치하였다.

2.2.1절에 표시한 것과 같은 경계조건을 사용하여 각 모델에 대한 CO의 시간에 따른 배출농도의 변화를 $SV=45,000hr^{-1}$ 의 경우에 대하여 계산하여 Fig. 10에 나타내었다. 해석결과 본 연구에서 제안한 3가지 모델은 기본 모델 보다 향상된 활성화 성능을 나타내고 있으며, 입구 영역에 가장 낮은 열적 관성을 지닌 담체를 설치한 모델 3보다 넓은 GSA를 지닌 담체를 설치한 모델 2가 보다 향상된 활성화 성능을 나타내고 있으며 이는 31cpsc의 담체의 개구율이 93cpsc의 경우보다 2.85% 높는데 비해서 GSA는 무려 41.4% 낮기 때문에 나타난 결과이다. 결국 GSA가 높은 첫 번째 모노리스에서 높은 GSA로 인하여 유입가스의

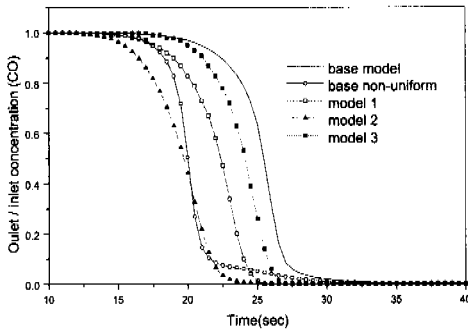


Fig. 10 Comparison of conversion performance as a function of time for various light-off catalyst models ($SV=45,000hr^{-1}$)

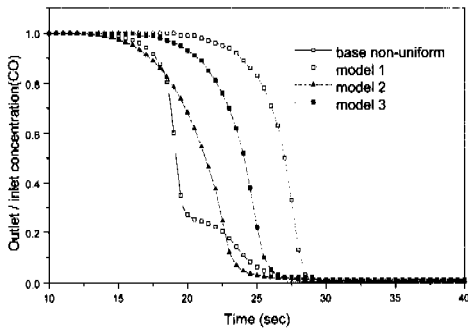


Fig. 11 Comparison of conversion performances as a function of time for various light-off catalyst models ($SV=112,000hr^{-1}$)

열을 보다 효율적으로 채널 벽 온도상승에 사용할 수 있어 모델 2가 모델 3보다 활성화 시간을 단축시킬 수 있는 것이다.

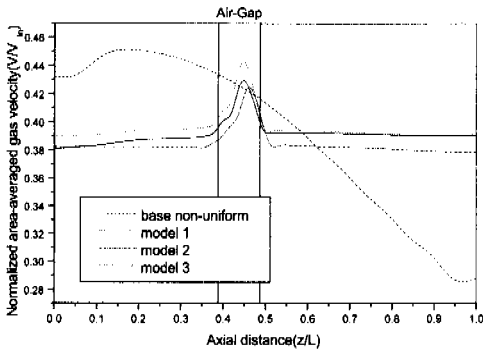
가장 활성화 성능이 뛰어난 모델 2는 넓은 촉매 면적과 넓은 GSA로 인하여 활성화 이전 기간 동안에 타 모델보다 입구영역에서 보다 빠른 온도상승과 더불어 활발한 화학반응이 서로 상승작용을 하여 기본 모델에 동일한 방법으로 귀금속 촉매를 도포한 경우보다 향상된 성능을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11에 $SV=11,200 hr^{-1}$ 의 경우에 대한 배출물의 농도변화를 나타내었는데, 이 경우에는는 담체의 개구율이 낮은 모델 1이 모델 3 보다 낮은 활성화 성능을 보이고 있다. 이는 모델 1의 경우가 낮은 개구율로 인한 각 채널에서의 빠른

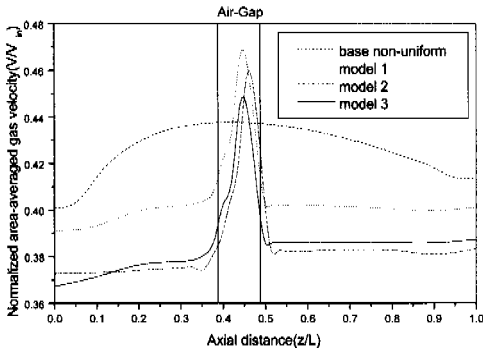
유속으로 인하여 충분하지 못한 접촉시간을 가지게 된다. 이로 인하여 반응물이 저하되게 되며 따라서 모델 3 보다 낮은 활성화 성능을 나타내고 있는 것이다. 이로부터 높은 공간속도의 경우는 GSA나 열적관성의 영향보다도 접촉시간을 좌우하는 각 채널내로의 가스의 유속이 활성화 성능을 결정하는 주요 인자임을 확인 할 수 있다. 이는 높은 공간속도의 경우, 많은 양의 대류 열 유속이 채널내로 유입되므로 높은 GSA에 의한 채널면으로의 효과적인 열전달의 영향보다도 와시코트 층 내부의 다공질과 배출가스와의 접촉시간이 반응물에 결정적인 역할을 하기 때문이다. 이 경우 기본 모델이 가장 좋은 활성화 성능을 나타내는 이유도 담체 길이가 가장 길어 유동저항이 증가하여 담체 표면에서의 유속 재분배 기간이 길어져 유속 균일도가 향상되며 또한 가스의 잔류시간이 증가하기 때문이다.

Fig. 12는 각 모델에 대해서 모노리스 내의 가스의 무차원 속도를 단면평균하여 2가지의 공간속도에 대해서 나타내었다. $SV=45,000 hr^{-1}$ 의 경우, 62cps의 균일한 셀밀도를 지니는 기본 불균일 촉매분포(base non-uniform) 모델의 경우는 활발한 화학반응이 일어나는 모노리스 입구 영역에서 가스의 속도가 타 경우에 비하여 높게 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 이 모델의 개구율이 타 경우에 비하여 낮아 각 채널로 유입되는 가스의 유속이 상승하기 때문이다. 그러므로 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 기본 불균일 촉매분포 모델의 경우, 배출가스의 잔류시간이 짧아져 활성화 말기의 변환효율이 급격히 저하되고 정상상태에 도달하는 시간이 지연되고 있음을 알 수 있다. 그러나 이중 담체형 촉매변환기의 경우, 개구율이 높은 모노리스를 첫 번째 담체로 설치하여 가스의 잔류시간을 보다 충분히 확보할 수 있으므로 기본 불균일 모델보다 빠르게 정상상태에 도달할 수 있으며 활성화 말기의 물질 전달 한계영역(mass transfer controlled mode)에서의 변환효율도 높게 형성되어져 있음을 확인할 수 있다.

$SV=112,000 hr^{-1}$ 의 경우, 기본 불균일 촉매분포 모델의 경우, 입구영역을 제외한 전 영역에서 타 경우보다 높은 가스유속이 형성되어져 있음을 볼 수 있다. 이러한 채널 내의 빠른 유속분포로 인한 가스의 짧은 잔류시간 때문에 Fig. 8(b)에서 보듯이 입구면에 형성된 반응면이 하류로 확대되



(a) SV=45,000hr⁻¹



(b) SV=112,000hr⁻¹

Fig. 12 Normalized area-averaged gas velocity in a monolith for various catalyst models

며 또한 Fig. 11에서 보듯이 활성화 말기 영역에서의 변환효율이 현저히 저하되고 정상상태에 도달하는 시간이 지연되는 것이다. 그러나 이중 담체형 촉매변환기형 모델들은 상대적으로 낮은 가스 유속이 형성되어져 있음을 볼 수 있다. 모델 1의 경우, 모노리스 전 영역에서 모델 3의 경우보다 높은 유속분포를 보이고 있는데 이는 모델 1의 첫 번째 담체의 개구율이 모델 3의 경우보다 작아, 각 채널로 빠른 유속의 가스가 유입되기 때문이다. 또 한가지 주목해야 할 사실은 모델 1과 모델 2는 모노리스의 개구율 및 셀밀도가 동일하게 배열되어 있음에도 불구하고 모델 2의 유속이 낮게 분포되어 있다는 사실이다. 이는 모델 2의 경우, 입구영역에 높은 촉매 농도가 분포되어져 있기 때문에 채널 내에 상대적으로 높은 가

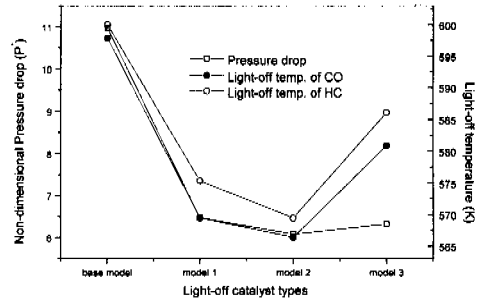


Fig. 13 Comparison of performances of various light-off catalysts in terms of pressure drop and light-off temperature

스온도가 분포되므로 가스의 동점성 계수가 증가하여 결과적으로 유동저항이 증가하기 때문이다. 또한 그림에서 볼 수 있듯이 이중 담체형 촉매변환기의 담체 간의 공기간극에서는 속도의 최대값이 나타나고 있음을 볼 수 있으며 이는 공기간극에서 유체가 가속되며 횡방향 유동의 활발한 변화가 일어나고 있음을 나타내 주는 것으로 두 번째 모노리스의 유속 균일도가 상승하는 원인이 된다.⁽²¹⁾

Fig. 13은 각 모델에 대한 $t=100s$ 에서의 저온활성 촉매변환기의 무차원 압력강하($P^*=(P_{in}-P_{out})/\frac{1}{2} \rho u_{in}^2$)와 CO 및 HC의 활성화 온도를 SV=45,000hr⁻¹의 경우에 대해서 나타내었다. 모델 1,2의 평균 셀밀도는 50.84 cpsc, 모델 3은 52.08 cpsc로 기본 모델의 62cpsc보다 낮으므로 기본 모델보다 압력강하를 최소화 할 수 있다. 특히 모노리스 입구 영역에 높은 GSA와 귀금속 촉매의 농도가 분포된 모델 2의 경우는 압력강하를 최소화 할 수 있으면서 가장 낮은 배출물의 활성화 온도를 얻을 수 있음을 확인 할 수 있다.

따라서 본 연구에서 제안한 저온활성 촉매변환기의 설계방법은 기존의 모노리스를 그대로 활용할 수 있으므로 설계 및 제작단가를 높이지 않으면서 저온활성 성능을 극대화 할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온활성촉매변환기의 성능향상을 위하여 물질 및 화학적 해석과 3차원 열, 유

동 해석을 통합적으로 수행하여 귀금속 촉매의 촉방향 분포 패턴이 활성화 성능에 미치는 영향에 대해서 연구하였으며 셀밀도 및 GSA와 같은 기하학적 특성이 다른 3가지의 모노리스를 조합하여 활성화 성능을 극대화 할 수 있는 설계방법을 제안하였다. 본 연구에서 얻은 결론은 아래와 같다.

(1) 저온활성촉매변환기의 모노리스 입구영역에 고농도의 귀금속촉매를 도포 시킴으로써 빠른 활성화 성능을 얻을 수 있었으나 이 효과는 촉매변환기의 체적이 감소할수록 감소하였다.

(2) 불균일 촉매분포 효과는 대략적으로 공간속도 $100,000 \text{ hr}^{-1}$ 이상에서는 가스와 채널벽 간의 짧은 접촉시간으로 인하여 그 효과가 상당부분 감소하였다. 따라서 저온활성 촉매변환기를 장착시킬 경우, 운전 시 최고 공간속도가 $100,000 \text{ hr}^{-1}$ 이하가 될 수 있도록 선정되어야 한다.

(3) 저온활성촉매변환기를 이중 담체형으로 설계할 경우 앞쪽 담체는 높은 GSA를 가지면서 높은 개구율을 확보하며 또한 입구영역에 고농도의 귀금속 촉매를 도포하고 하류에 낮은 셀밀도의 담체를 설치하면 압력강하를 최소화시킬 수 있으면서 가스의 충분한 잔류시간을 확보할 수 있으므로 저온 시 활성화 성능을 극대화시킬 수 있다.

참고문헌

- (1) 井上 恵太, 近村 銅司, 1997, "自動車原動機の環境對應技術," 朝倉書店, pp. 50~63.
- (2) 崔炳喆, 金大中, 孫建奭, 李貴榮, 1998, "低公害自動車のためのCCC(Close-Coupled Catalyst) 시스템의評價," 自動車技術會論文集, Vol. 29, No. 3, pp. 25~30.
- (3) Oh, S. H., 1982, "Transients of Monolithic Catalytic Converters: Response on Step Changes in Feed Stream Temperature as related to Controlling Automobile Emissions," *Industrial & Engineering Chemistry Production Development*, Vol. 21, No. 29, pp. 29~37.
- (4) Psyllos, A. and Philippopoulos, C., 1993, "Performance of a Monolithic Catalytic Converter Used in Automotive Emission Control: The Effect of a Longitudinal Parabolic Active Metal Distribution," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 32, pp. 1555~1559.
- (5) Baratti, R., 1990, "Optimal Activity Distribution in Nonuniformly Impregnated Catalyst Particles: Numerical Analysis," *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 6, pp. 1643~1646.
- (6) Baratti, R., Hua Wu, Massimo Morbidelli and Arvind Varma, 1993, "Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets- X. The Role of Catalyst Loading," *Chemical Engineering Science*, Vol. 48, No. 10, pp. 1869~1881.
- (7) Stefano Melis and Arvind Varma, 1997, "Optimal Distribution of Catalyst for a Case involving Heterogeneous and Homogeneous Reactions," *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, No. 2, pp. 165~169.
- (8) Baratti, R. and Feckova, V., 1997, "Optimal Catalyst Activity Profiles in Pellets. II. The Case of Multiple-Step Distributions," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 36, pp. 3416~3420.
- (9) Tronci, S., Baratti, R. and Gavriilidis, A., 1999, "Catalytic Converter Design for Minimisation of Cold-Start Emissions," *Chemical Engineering Communications*, Vol. 173, pp. 53~77.
- (10) 馬場直樹, 大澤克幸, 1996, "觸媒暖機過程における昇温及び浄化舉動の解析," 自動車技術會論文集, Vol. 27, No. 3, pp. 59~65.
- (11) Jeong, S-J and Kim, W. S., 1998, "A Numerical Approach to Investigate Transient Thermal and Conversion Characteristics of Automotive Catalytic Converter," *SAE Paper* 980881.
- (12) 정수진, 김우승, 1999, "자동차용 촉매변환기의 최적설계를 위한 열 및 유동특성에 대한 수치적 연구," 대한기계학회논문집 B권, 제23권, 제7호, pp. 841~855.
- (13) 정수진, 김우승, 1999, "유동특성을 고려한 촉매변환기의 활성화(Light-Off) 성능에 관한 연구," 자동차공학회논문집, 제7권 제5호, pp. 107~120.
- (14) Jeong, S-J and Kim, W. S., 2000, "Three-Dimensional Numerical Study on the Use of Warm-Up Catalyst to Improve Light-Off

- Performance," *SAE Paper* 2000-01-0207.
- (15) Paul Day J. and Socha, L. S., 1988, "Impact of Catalyst Support Design Parameters on Automotive Emissions," *SAE Paper* 881590.
- (16) Paul Day J. and Socha, L. S., 1991, "The Design of Automotive Catalyst Supports for Improved Pressure Drop and Conversion Efficiency," *SAE Paper* 910371.
- (17) Khalfi, A., Marcuccilli, F., Brillhac, J. F., Brillard, A. and Gilot, P., 1996, "Behaviour of Three-Way Catalysts : Comparison between High-Cell Density Catalytic Converters and Conventional Ones," *Bull. Soc. Belg.* Vol. 105, No. 9, pp. 519~526.
- (18) Lai, M. C. and Kim, J. Y., 1991, "Three-dimensional Simulation of Automotive Catalytic Converter Internal Flow," *SAE Paper* 912372.
- (19) Vortuba, J., Mikus, O., Khue Nguen, Hlavacek, V. and Skrivanek, J., 1975, "Heat and Mass Transfer in Honeycomb Catalysts-II," *Chemical Engineering Science*, Vol. 30, pp. 201~206.
- (20) STAR-CD Version 3.0 Manual, 1997, Computational Fluid Dynamics Ltd.
- (21) Kim, Jeong-Yeol, 1993, "Flow Distribution and Pressure Drop in Diffuser-Monolith Flows: Implications to the Automotive Catalytic Converter Design," Ph.D Thesis, Wayne State University, pp. 52~57.