

2차 공기 공급 시스템을 채택한 촉매 변환기 내 냉 시동 구간 배기가스 해석

윤 정 의*

강원대학교 삼척캠퍼스 메카트로닉스공학과

Emission Analysis in Catalytic Converter Adopted Secondary Air Injection System for Cold Start Period

Jeong-Eui Yun*

Department of Mechatronics, Kangwon National University - Samcheok Campus, Gangwon 245-711, Korea
(Received 3 November 2009 / Accepted 3 May 2010)

Abstract : In this paper, emission analysis during cold start period of CVS-75 mode in LPG vehicle was performed to find out proper operating conditions of SAI(Secondary Air Injection) system. In order to meet SULEV target, the simulated emission system had a SAI system as well as a MCC(Manifold Catalytic Converter) and a UCC(Under body Catalytic Converter). Using commercial 1-D code AMESIM, in which 7 step global surface chemical reactions of Langmuir-Hinshelwood type were adopted, transient emission analysis in the exhaust system during cold start period of CVS-75 mode were carried out to figure out the effects of flow rate, duration of supply air on HC, CO, NO emission.

Key words : Catalyst(촉매), Secondary air injection(2차공기분사), Cold start(냉 시동), Computer simulation(전산 해석)

Nomenclature

T_g, T_s : temperature of gas and solid phase [K]
 C_{pg}, C_{ps} : specific heat in gas and solid phase [J/(kg K)]
 t : time [s]
 \dot{m} : mass flow rate [kg/s]
 C_i : concentration of species i [mol/m³]
 M_i : molar mass of species i [kg/mol]
 V_{mono} : volume of monolith [m³]
 δ : open fraction
 ρ_g, ρ_s : gas and monolith density [kg/m³]
 G_a : geometric area / volume of adsorbant [m²/m³]
 R_i : rate of reaction i [-]

ΔH_i : reaction heat [J/mol]
 U : velocity magnitude [m/s]
 p : pressure [Pa]
 τ : shear stress [Pa]
 λ : thermal conductivity [W/m/K]
 e : total energy [J]
 ϕ : general scalar variable, species molar fraction

1. 서론

지난 5년 동안 국내 자동차관련 기업체, 연구소 대학교 등에서는 무저공해 자동차 개발을 위해 여러 분야에서 연구업무를 추진하여 왔다. 그 연구의 일환으로 수행된 LPG 자동차 분야에서의 SULEV 규제 만족을 위한 차량 개발을 위해 수행

*Corresponding author, E-mail: jeyun@kangwon.ac.kr

된 연구를 엔진과 차량 시스템 두 가지 분야로 나누어 살펴보면, 먼저 엔진 측면에서는 배출 배기가스의 근본적인 저감을 위한 노력으로 정밀 유량 제어를 위한 인젝트 시스템 도입과 함께 다양한 방식의 연소 개선과 제어 로직의 개발을 들 수 있다. 특히 LPG 인젝션과 관련하여서는 크게 가스분사 방식과 액체 분사방식 두 가지 방법으로 나누어 개발이 진행되었으며, 본 연구에서 채택한 차량은 가스분사방식이다. 그리고 차량 배기 시스템에서는 SULEV 규제 만족에서 가장 어려움을 겪고 있는 CVS-75 모드 초기 냉 시동 구간 배기가스의 저감 기술에 모든 역량이 모여져 있다. 이를 위해 빠른 배기 시스템의 활성화를 위해 제어 측면에서는 초기 냉시동 구간의 경우 엔진의 시동성이 허용하는 범위 내에서 최대한 희박한 영역으로 운전하도록 시도하지만 SULEV를 만족하기에는 여전히 한계가 있으며, 그 대안으로 EHC(Electrically Heated Catalyst), MCC(Manifold Catalytic Converter) 및 SAI(Secondary Air Injection) 채택 등 다양한 조합이 시도 되고 있다.¹⁻³⁾

본 연구에서는 MCC, UCC(Under body Catalytic Converter)를 갖춘 LPG 차량 배기시스템에 추가적으로 SAI 시스템을 도입하였을 때 공급 공기의 조건이 배기가스에 미치는 영향을 조사하고 나아가 최적의 운전 조건을 찾아보고자 상용 프로그램인 AMESIM을 사용하여 수행하였다. 해석 시 배기시스템 내 촉매 표면에서의 화학반응은 HC, CO, NO와 관련하여 Langmuir-Hinshelwood 형태의 주요 7단계 Global Reaction Mechanism을 포함한 모델링을 사용하였으며, 이를 활용하여 2차 공기분사 시스템에서 공급되는 공기의 유량, 기간 등을 변경하면서 CVS-75 모드로 운행하는 차량의 냉 시동 구간인 초기 130sec 기간 동안의 촉매 내 배기가스의 거동에 대해 과도 해석을 수행하였다.

2. 해석 모델

Fig. 1은 MCC, UCC(Under body Catalytic Converter)를 갖춘 2000cc 4기통 LPG 차량 배기시스템의 그림이다. MCC 및 UCC는 각각 600cpi 및 400cpi 담체(monolith)를 채택하여 백금 및 로듐으로 표면

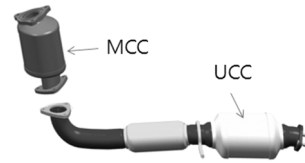


Fig. 1 Simulated exhaust system of LPG vehicle

Table 1 Specification of catalysts

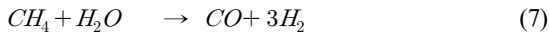
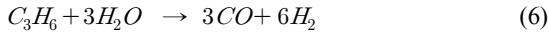
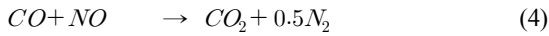
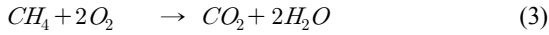
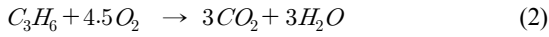
Items	MCC	UCC
Cell density [cpi]	600	400
Wall thickness [mm]	0.114	0.1398
Monolith mean diameter [mm]	118	118
Monolith length [mm]	136	136
Thermal conductivity [W/(mC°)]	0.5	0.5
Density [kg/m ³]	513	513
Specific heat [J/kgC°]	1047.2	1047.2

코팅하여 CO, HC, NO를 동시에 정화 할 수 있도록 만든 3원 촉매 시스템이다. 해석에 사용된 촉매의 상세사양은 Table 1에 표기하였다.

배기가스 해석을 위해서는 촉매 표면에서의 화학 반응에 대한 적절한 모델링이 필요하다. 배기시스템 촉매반응 해석모델은 일반적으로 촉매반응을 어떻게 수학적으로 다루는가에 따라 크게 두 가지 방식으로 나뉘어진다. 첫 번째는 Langmuir-Hinshelwood 형태의 단순화된 전체반응 단계(global reaction step)를 사용하는 방법, 그리고 두 번째는 상세 표면 반응 메커니즘(detailed catalytic surface mechanism)을 사용하는 방식이다.⁴⁻¹²⁾ 본 연구에서 사용한 상용 S/W인 AMESIM은 Langmuir - Hinshelwood 형태의 전체반응 메커니즘(global reaction mechanism)을 사용하는 방식을 채택하고 있으며, 본 연구에서는 백금/로듐(Pt/Rd)에 대한 아래 식 (1)부터 (7)까지 7단계 촉매반응을 고려한 해석을 고려하여 수행하였다. 귀금속 코팅 함량, 표면온도, 농도 등에 따른 표면에서의 각각 반응에 대한 반응 속도 식 R_1 부터 R_8 은 식 (1)부터 (7)에 표현하였으며, 식에서 A_i [J/mol], E_i [mol K/(s m⁻²)] 는 각 반응에서의 반응계수(rate factor) 및 활성화에너지(activation energy)로 실험 데이터와 모델과의 비교 과정을 통해 조절되어지는 값이다.⁸⁾

그리고 CVS-75 모드 운행 중 측정된 CO, HC,

NOx로부터 촉매변환기 내의 표면 화학 반응식을 계산하는 과정에서 몇 가지 가정을 사용하였다. 먼저 발생하는 주요 산화 반응으로 일산화 탄소(CO, carbon monoxide)와 미연탄화수소(HC, unburned hydrocarbon)를 고려하였으며, 미연탄화수소(HC)의 경우 메탄(CH₄) 14%, 프로필렌(C₃H₆) 86%로 구성된 것으로 보았다. 그리고 상당한 반응열을 발생시켜 Light-off 시간에 큰 영향을 주는 수소(H₂, hydrogen)의 산화 반응을 고려하였으며, 이때 배기가스 내 수소의 농도는 CO농도의 70%로 가정하였다. 그리고 NOx에 대한 환원반응은 CO에 의해 발생하는 것을 근간으로 측정된 NOx의 값은 전부 NO인 것으로 가정하였다.^{8,13)}



$$R_1 = \frac{A_1 e^{-E_1/RT_s} x_{CO} x_{O_2}}{F} \quad (1')$$

$$R_2 = \frac{A_2 e^{-E_2/RT_s} x_{C_3H_6} x_{O_2}}{F} \quad (2')$$

$$R_3 = \frac{A_3 e^{-E_3/RT_s} x_{CH_4} x_{O_2}}{F} \quad (3')$$

$$R_4 = \frac{A_4 e^{-E_4/RT_s} x_{CO} x_{NO}}{\left(1 + 53 e^{\frac{1200}{T_s} x_{CO}}\right)^2 \left(1 + 53 e^{\frac{1500}{T_s} x_{NO}}\right)^2} \quad (4')$$

$$R_5 = \frac{A_5 e^{-E_5/RT_s} x_{H_2} x_{O_2}}{F} \quad (5')$$

$$R_6 = \frac{A_6 e^{-E_6/RT_s} x_{C_3H_6} x_{H_2O}}{F} \quad (6')$$

$$R_7 = \frac{A_7 e^{-E_7/RT_s} x_{CH_4} x_{H_2O}}{F} \quad (7')$$

Where , (8)

$$F = T_s (1 + K_0 x_{CO} + K_1 x_{C_3H_6})^2 (1 + K_2 x_{CO}^2 x_{C_3H_6}^2) (1 + K_3 x_{NO}^{0.7})$$

$$K_i = k_{ai} e^{\frac{-\Delta H_{ai}}{RT_s}}$$

Table 2 Constant values in equation (8)

K_i	Adsorption factor k_{ai} [-]	Adsorption heat ΔH_{ai} [J/mol]
K_0	65.5	-7990
K_1	2.08×10^3	-3×10^5
K_2	3.98	-9.65×10^4
K_3	4.79×10^5	3.1×10^4

이와 함께 촉매 채널 벽면과 배기가스의 열 및 물질 전달을 풀기 위해 아래의 식 (9), (10), (11) 식이 (1)~(7)식과 함께 풀어진다.

배기가스에 대한 에너지 방정식 :

$$\delta \rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = h_g G_a (T_s - T_g) + (\dot{m} C_{pg} T_g)_{inlet} - (\dot{m} C_{pg} T_g)_{outlet} \quad (9)$$

담체에 대한 에너지 방정식 :

$$(1 - \delta) \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -h_g G_a (T_s - T_g) + G_a \sum_i^7 (-\Delta H_i) R_i \quad (10)$$

질량 보존법칙 :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -G_a R_i + \left(\frac{\dot{m}}{M_i V_{mono}} \right)_{inlet} - \left(\frac{\dot{m}}{M_i V_{mono}} \right)_{outlet} \quad (11)$$

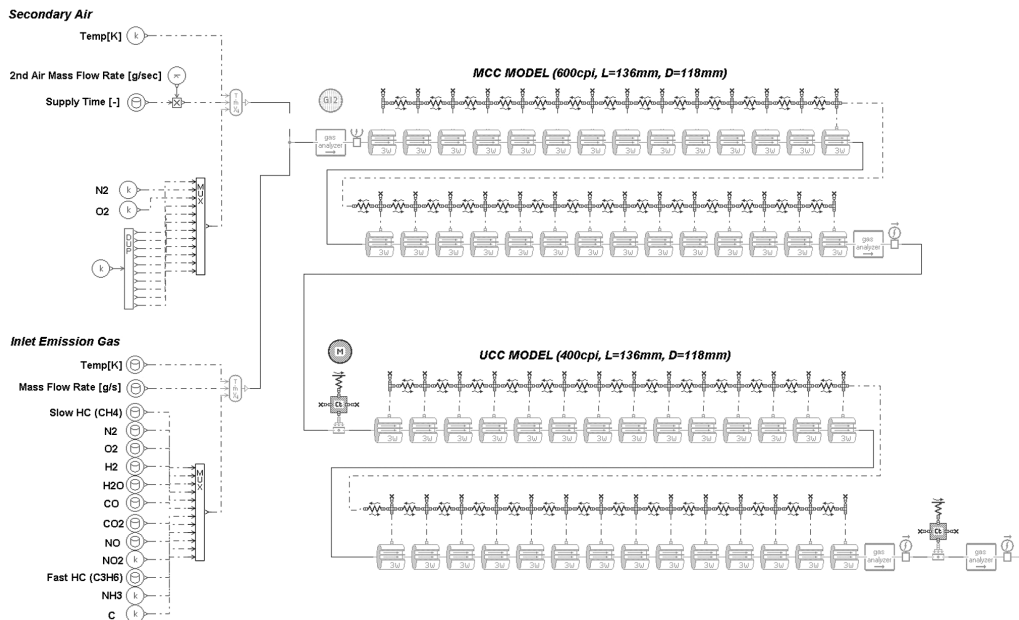


Fig. 2 1-D modeling of exhaust system with SAI system

Fig. 2는 이상의 수학적 모델을 사용하여 CVS-75 모드로 운행하는 LPG 차량의 냉 시동 구간인 초기 130sec 기간 동안의 촉매 내 배기가스의 거동에 대해 과도 해석을 수행하기 위해 구성된 최종적인 해석 모델이다.

해석에서는 촉매 반응에 민감한 전단부위는 2.5mm로 격자를 구성하였으며, 그 뒷단부터는 5mm로 배치하였다. 또한 SAI에서 공급되는 신기(fresh air)는 완전하게 배기가스와 섞인다는 가정 하에 SAI 시스템을 구현하여 함께 모델링 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 냉 시동 기간 130sec 동안 측정된 배기시스템 전단 및 후단에서의 CO, HC, NO의 측정값과 함께 Fig. 2의 모델을 사용하여 계산한 결과 값을 비교한 그림이다. 그림을 비교해보면 해석 결과의 경우 전반적인 형태 및 크기가 실험 결과 값과 유사함을 알 수 있다. 전체적으로 약간의 위상 차이를 보이는데 이는 전체 시스템을 해석할 때 소음기(muffler) 등에서 발생하는 유동의 웨이브 효과가 해석에서 충분히 고려되어지지 않았기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 Fig. 3의 결과에 대한 누적 값을 그려 놓

은 그림이다. 전반적으로 실험결과 값과 모델 값 사이에 좋은 상관관계를 보여주고 있음을 알 수 있다. 그리고 HC의 경우 시동 후 60sec 정도가 지나면 완전하게 정화가 됨을 알 수 있으며, CO의 경우는 이보다 더 빠른 30sec 정도를 지나면 완전하게 정화가 됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 1g/sec의 유량을 공급하는 SAI 시스템에서 공급시간을 70sec까지 증가시켰을 때 CVS-75 mode 130sec 후 배기시스템 끝단에서 누적된 HC, CO, NO의 값을 상대적으로 계산한 값이다. 그림을 통해 알 수 있듯이 20sec까지는 변화가 거의 없지만 30sec 지날 때 급격하게 CO와 HC는 감소하는 경향을 보여준다. 이는 30sec를 전후로 촉매가 활성화되기 때문에 나타나는 현상으로 1g/sec의 유량을 공급하는 대상 시스템의 경우 적절한 공급시간이 30sec임을 알 수 있다.

Fig. 6은 SAI에서 30초 동안 공급되는 공기의 유량을 0에서부터 2.0g/s 까지 0.2g/s씩 증가시켰을 때 배기관 내에서의 당량비 변화와 130초 후 배기시스템 끝단에서 계산한 누적 배기 가스량의 변화율을 계산한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 공급 공기량을 증가하면 시동성 문제로 과소 공기량(fuel rich)

평정의

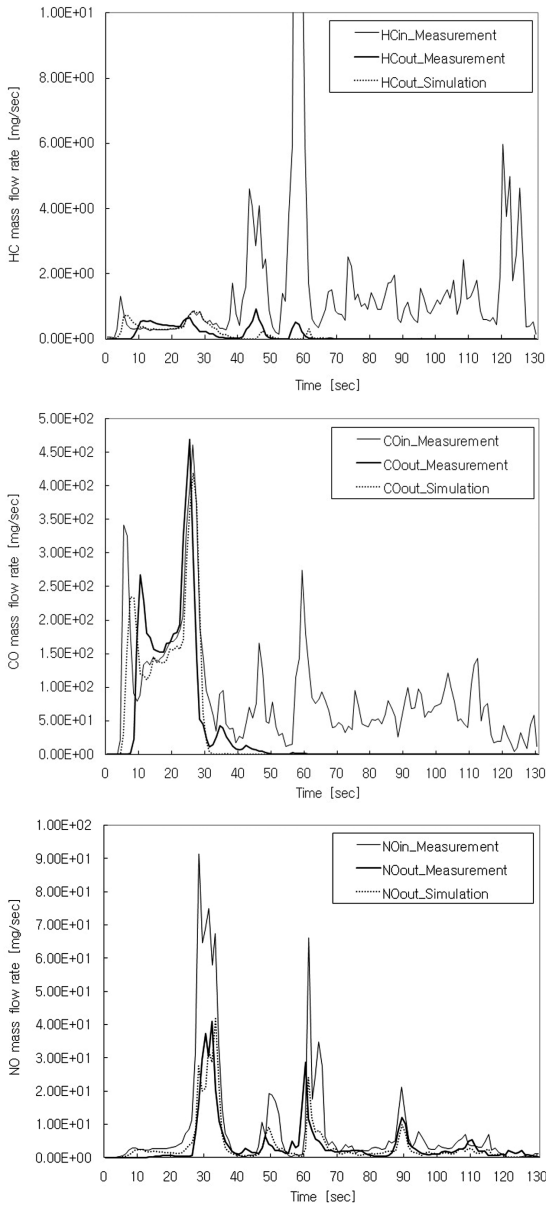


Fig. 3 Comparison between measurement and simulation results of HC, CO and NO at tail out during CVS-75 mode

으로 운전하던 배기관 내 산소가 증가하면서 전 영역에서 충분한 산소가 공급되어 촉매의 반응을 촉진 시킨다는 것을 보여준다. 이러한 결과로 SAI에서 공급한 공기 유량이 0.6g/s될 때까지는 NO의 증가 없이 CO, HC를 줄일 수 있는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 공급 유량을 계속 증가시키면

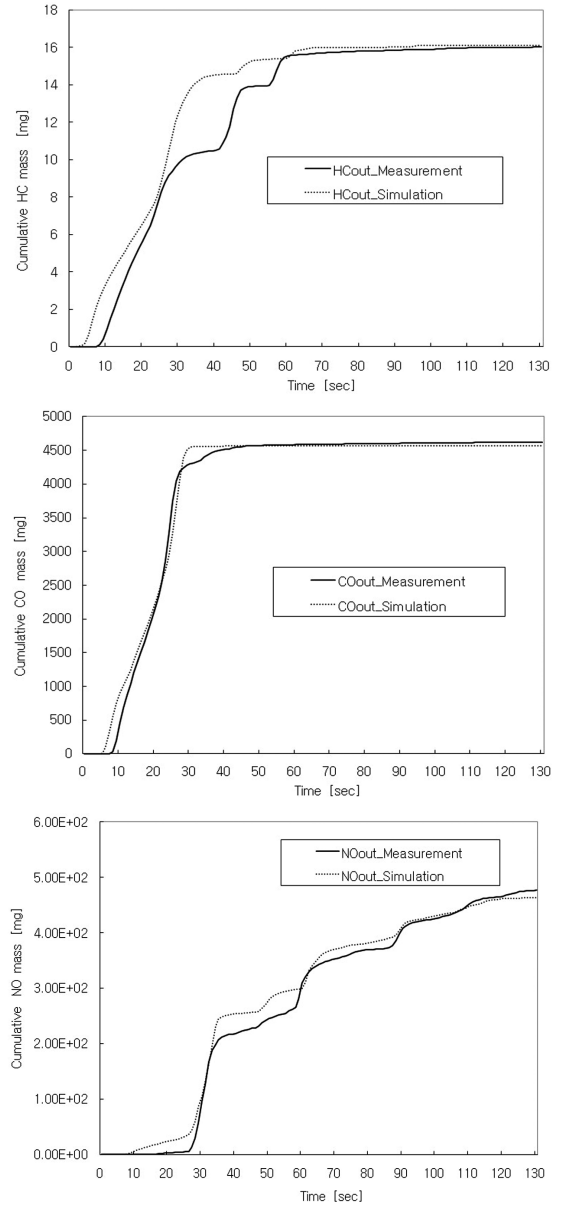


Fig. 4 Comparison between measurement and simulation results of cumulative HC, CO and NO at tail out during CVS-75 mode

지나친 산소로 인해 NO가 증가하게 되며 HC와 CO 또한 포화 상태에 도달하게 된다는 것을 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 가스분사 방식 LPG 엔진을 탑재한 차량의 SULEV 배기가스 규제 만족을 위해 SAI

2차 공기 공급 시스템을 채택한 촉매 변환기 내 냉 시동 구간 배기가스 해석

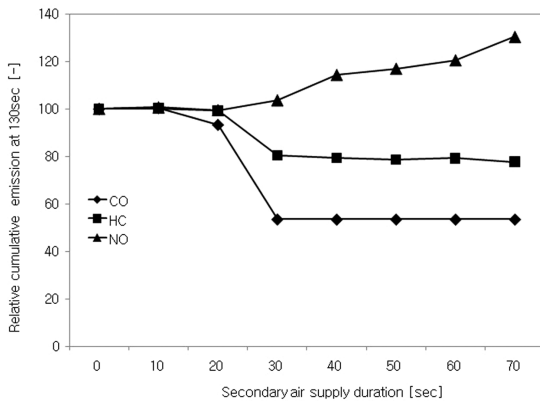


Fig. 5 Secondary air supply duration effect on reduction of HC, CO and NO emission at tail out during CVS-75 mode

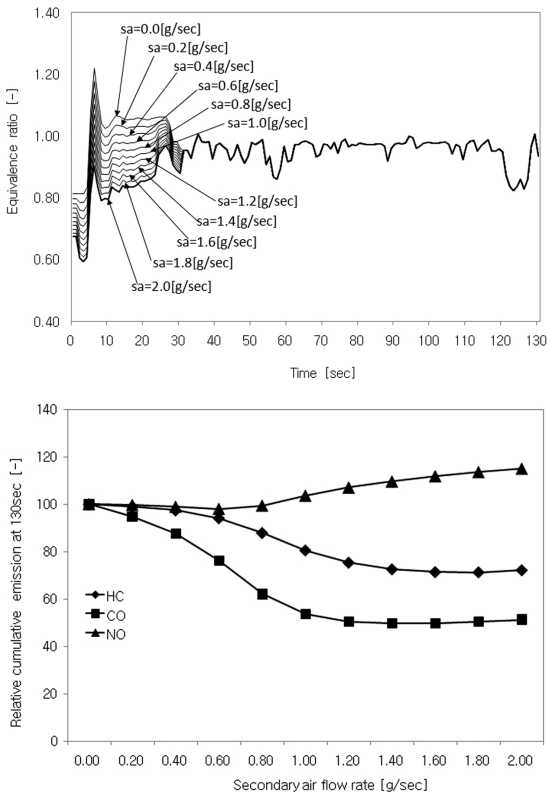


Fig. 6 Secondary air flow rate effect on reduction of HC, CO and NO emission at tail out during CVS-75 mode

의 최적의 효과를 얻기 위한 운전조건을 찾아보고자 CVS-75시험 초기 130 구간에서 대해 배기시스템의 과도 유동해석을 수행하였다. 이러한 일련의 해

석과정을 통해 아래와 같은 결론을 도출하였다.

- 1) SAI의 운전에 있어서 적절한 유량과 공급시간은 매우 중요하며, 최적 시간과 최적량 이상으로 공급할 경우 HC, CO의 감소 없이 오히려 NO의 증가를 수반하게 된다.
- 2) 본 연구에서 채택한 SAI 시스템의 경우 30sec 동안 유량을 공급하는 것이 최적의 공급시간이었으며, 1g/sec의 공기를 30초 동안 공급할 경우 NO의 경우 약 3.6% 증가하지만 HC 20%, CO의 경우 46% 감소하는 효과를 얻을 수 있다.

References

- 1) S. H. Kim, J. H. Kim, S. H. Ji and J. R. Park, "Development of SULEV Emission of LPG Gaseous Injection System with SAI," KSAE09-B0061, KSAE Conference, 2009.
- 2) D. C. Hong, H.-C. Kwak, C.-L. Myung and S. Park, "THC Oxidation Rate in Exhaust Manifold with Synchronized Secondary Air Injection Using High Speed THC Analyzer," Fall Conference Proceedings, KSAE, KSAE04-F0008, 2004.
- 3) S. J. Lee, Y. Y. Ham and K. M. Chun, "Experimental Study of the Effect of Secondary Air Injection on the Cold Start Total Hydrocarbon Emissions in a Spark Ignition Engine," Transactions of KSAE, Vol.11, No.1, pp.1-6, 2003.
- 4) M. Borland and F. Zhao, "Application of Secondary Air Injection for Simultaneously Reducing Converter-In Emissions and Improving Catalyst Light-Off Performance," SAE 2002-01-2803, 2002.
- 5) A. Onorari, G. Ferrari and G. D'Errico, "Secondary Air Injection in the Exhaust After-Treatment System of S.I Engines : 1D Fluid Dynamic Modeling and Experimental Investigation," SAE 2003-01-0366, 2003.
- 6) Y.-D. Kim, S.-J. Jeong and W.-S. Kim, "Optimization of Geometric Shape and Axial Nobel Metal Distribution in a Dual Monolith Catalytic Converter for Emissions Reduction of Gasoline Engine," Fall Conference Proceedings, KSAE, KSAE08-S0001, 2008.

- 7) S. Salomons, R. E. Hayes and M. Votsmeier, "The Promotpn of Carbon Monoxide Oxidation by Hydrogen on Supported Platinum Catalyst," *Applied Catalysis A : General* 352, pp.27-34, 2009.
- 8) G. N. Pontikakis and A. M. Stamatelos, "Identification of Catalytic Converter Kinetic Model Using a Genetic Algorithm Approach," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, Vol.218, No.12, pp.1455-1472 , 2004.
- 9) E. Massing, J. F. Brillhac, A. Brillard, P. Gilot and G. Prado, "Modelling of the Behaviour of a Three Way Catalytic Converter at Steady State Influence of the Propene Diffusion Inside the Catalytic Layer," *Chemical Engineering Science*, Vol.55, pp.1707-1716, 2000.
- 10) C. Dubien, D. Schweich, G. Mabilon, B. Martin and M. Prigent, "Three-way Catalytic Converter Modeling : Fast- and Slow-oxidizing Hydrocarbons, Inhibiting Species, and Steam-reforming Reaction," *Chemical Engineering Science*, Vol.53, No.3, pp.471-481, 1998.
- 11) G. C. Koltsakis, I. P. Kandyas and A. M. Stamatelos, "Three-way Catalytic Converter Modeling and Application," *Chem. Eng. Comm*, Vol.164, pp.153-189, 1998.
- 12) D. Chatterjee, O. Deutschmann and J. Warnatz, "Detailed Surface Reaction Mechanism in a Three-way Catalyst," *The Royal Society of Chemistry*, Vol.119, pp.371-384, 2001.
- 13) J. B. Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, McGraw-Hill, New York, 1988.