

백금 촉매에 의해 안정화된 메탄의 연소 특성

황철홍* · 정영식** · 이창언***

Catalytically Stabilized Combustion Characteristics of Methane on Platinum Catalyst

C. H. Hwang, Y. S. Jeong, C. E. Lee

Key Words: Catalytically Stabilized Combustion, Numerical Simulation, Platinum

Abstract

The catalytically stabilized combustion of CH₄-air mixture on platinum catalyst was investigated numerically using a 2-D boundary layer model with detailed heterogeneous and homogeneous chemistries. The actual surface site density of monolith coated with platinum was decided by the comparison with experimental data. The comparisons were made between results for cases where only heterogeneous chemistry was allowed and both heterogeneous and homogeneous chemistries were allowed. It was found that the homogeneous reaction in the monolith had little effect on the change of temperature profile, methane conversion rate and light off location. The contributions of each reactions related with CO formation were discussed on the surface. The effects of operation conditions such as equivalence ratio, temperature, velocity and pressure at the entrance were studied. In thermal combustor, CO and NO_x was produced less than 1 ppm at the exit and the production of N₂O was more dominant than that of NO.

1. 서 론

촉매연소는 기존의 가스연소에 비해 매우 희박한 조건과 낮은 온도에서 높은 효율을 가지는 연소방식이다. 또한, 화염 안정

화 영역이 넓고 연료의 호환성이 좋으며, 연소시 발생하는 NO_x 생성의 억제와 CO, 미연탄화수소(UHC)의 발생을 최소화하는 면에서 에너지 절약과 환경 기술 개발을 동시에 만족시키는 중요한 연소기술이라 할 수 있다. 주로 유럽, 일본, 미국에서 많은 연구가 되고 있으며, 가스터빈과 보일러 및 가정용 열기기에 사용되어 지고 있다.

이 분야의 연구는 크게 고온에서 높은 활성과 내구성을 가지는 촉매개발에 관한

* 인하대학교 기계공학과 대학원

** 인하공업전문대학교 기계과 겸임교수

*** 인하대학교 기계공학과

연구와 촉매의 비활성 및 손실을 방지하기 위하여 출구의 온도를 제한하고 높은 효율을 얻기 위한 연소기 설계에 관한 연구로 나누어지는데, 고온용 촉매개발의 한계성 때문에 주로 촉매에 의해 부분산화시킨 후 Thermal 연소기에서 고온의 배기가스를 완전 연소시키는 기술이 연구되고 있다⁽¹⁾.

촉매반응은 표면에서의 반응물의 확산, 활성점에 흡착, 반응, 탈착 및 생성물의 확산과정 등의 단계를 거치며 비균질(Heterogeneous)반응 뿐만 아니라 균질(Homogeneous)반응과 물질 및 열전달 과정에 의해 지배되어진다. 이런 복잡한 현상을 모델링하기 위해 단면의 평균값을 이용한 1차원모델이 사용되었으나, 반응개시점과 유동특성의 정확한 예측이 불가능하여, 주로 2차원모델이 사용되고 있다⁽²⁾. Deuschmann은 1차원의 Plug Flow, 2차원의 포물선형(Parabolic) 및 타원형(Elliptic) 근사 모델의 비교를 통해 포물선형 근사 모델이 상대적으로 계산시간이 적고 정확한 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다⁽³⁾.

반응기구에 관해서는 초기에는 CH₄의 일단계 총괄반응식을 이용하여 반응개시와 소염 온도를 비교적 잘 예측하였다. 그 후, 주요 화학종의 흡·탈착 반응에 관한 표면 상세 반응기구가 제시되었으며^(4, 5), Chou에 의해 저온에서 지배적인 CH₄의 흡착반응이 추가되었다⁽⁶⁾. 그러나 중간 생성물의 흡·탈착에 관한 표면반응과 가스반응의 상호작용에 관한 연구는 아직 미흡한 상태이다.

NO_x와 CO는 연소 시 발생하는 주요 오염물질인데, Schlegel은 희박한 조건에서 촉매와 무촉매 경우에 대해 NO_x 생성을 비교 검토하였고⁽⁷⁾, Dalla Betta는 연료조성 및 체류시간에 따른 CO의 발생경향에 대해 연구하였으나⁽⁸⁾, 대부분의 NO_x와 CO가

발생되는 Thermal 연소기에서 이들의 생성경향과 표면에서 CO의 자세한 산화과정에 관한 연구는 아직 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 촉매연소의 특성을 알아보기 위해 상세 반응기구를 이용하여 가스반응이 촉매반응에 미치는 영향에 대해 검토하고, 표면에서 CO의 생성·소멸반응과 Thermal 연소기에서 CO와 NO_x의 생성특성에 대해 알아보려고 한다. 또한, 촉매연소기의 설계 시 중요한 작동조건인 조성, 온도, 유속 및 압력변화의 영향에 대해 알아보려고 한다.

2. 수치해석적 방법

2.1 대상구조 및 계산조건

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 압력손실이 적고 표면적이 넓은 하니컴 형태의 Monolith에 백금을 담지한 촉매연소기를 연구대상으로 하였다.

촉매 입구부분에 모든 채널들이 동일한 조건에서 작동되고 변수들의 분포가 균일하며, 전체적으로 단열조건이라는 가정하에 단일채널 모델을 사용하였다. 일반적으로 촉매 지지체는 정사각형 모양의 셀로 구성이 되어 있는데, 제조과정에서 모서리 부분에 촉매물질과 피막제가 축적되어 원형에 가까운 단면구조를 형성하므로 2차원 원통형 축대칭 형상으로 가정하였다. 단일 채널의 직경은 1.5 mm, 길이는 8 cm로 하였으며, 초기조건으로 Bond⁽⁹⁾의 실험조건과 같이 당량비는 0.39, 온도는 867 K, 유속은 730 cm/s, 압력은 1 atm으로 하였고 작동조건인 당량비, 유속, 온도, 압력에 대한 각각의 영향을 알아보기 위해 다른 조건은 위와 동일하게 고정하고 계산을 수행하였다.

Thermal 연소기의 계산에서는 촉매 연소기 출구의 평균값을 초기조건으로 하였고,

직경은 층류영역 안에서 반응을 검토하기 위하여 1.5 mm로 하였고, 길이는 80 cm로 하였다.

2.2 지배방정식

Monolith 내의 촉매연소현상은 경계층 근사가 가능하여 정상(Steady) 2차원 포물선형 편미분 방정식으로 근사화 할 수 있으며, Von Mises의 좌표변환을 이용하여 원통좌표를 x, ϕ 좌표계로 변환한 후에 총 질량 유량을 이용하여 ϕ 좌표를 무차원 유동함수 ξ 로 변환하면 지배방정식은 식 (1)~(4)로 나타낼 수 있다⁽¹⁰⁾.

운동량보존 방정식

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\rho u}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{dp}{dx} = \frac{\rho u}{M^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho u \mu r^2 \frac{\partial u}{\partial \xi}) + g(\rho_i - \rho) \quad (1)$$

화학종보존 방정식

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial x} - \frac{\rho u}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial Y_k}{\partial \xi} = \dot{\omega}_k W_k - \frac{\rho u}{M} \frac{\partial}{\partial \xi} (r \rho Y_k V_k) \quad (k=1, \dots, K_g) \quad (2)$$

에너지보존 방정식

$$\rho u c_p \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\rho u c_p}{M} \left(\xi \frac{dM}{dx} - \frac{dM_l}{dx} \right) \frac{\partial T}{\partial \xi} = \frac{\rho u}{M^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho u \lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial \xi}) - \sum_{k=1}^{K_g} \dot{\omega}_k W_k \times h_k - \frac{\rho^2 u r}{M} \sum_{k=1}^{K_g} Y_k V_k c_{p_k} \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (3)$$

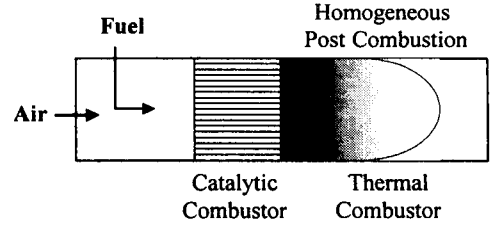


Fig. 1 A schematic of catalytically stabilized combustor

상태방정식

$$p = \frac{\rho RT}{\bar{W}} \quad (4)$$

여기서, x 는 축방향 좌표이고 ξ 는 무차원 유동함수이며, $u, Y_k, T, C_p, p, \mu, \lambda, \bar{W}, \dot{\omega}_k$ 는 각각 축방향 속도, 화학종 k 의 질량분율, 온도, 비열, 압력, 점성계수, 열전도계수, 평균분자량과 생성률을 나타낸다. 또한 M 은 총 질량유량, M_l 은 경계면에서의 질량유량을 나타내며 반경방향 확산속도 V_k 는 다음과 같다.

$$V_k = \frac{\rho u r}{X_k \bar{W} M} \sum_{j=1}^{K_g} W_j D_{kj} \frac{\partial X_j}{\partial \xi} - \frac{D_k^T}{\rho Y_k} \frac{\rho u r}{T M} \frac{\partial T}{\partial \xi}$$

여기서, D_{kj} 와 D_k^T 는 각각 다성분 확산계수와 열 확산계수를 나타낸다.

표면 Site fraction 방정식

$$\frac{\partial Z_k}{dt} = \frac{\dot{s}_k}{\Gamma} = 0 \quad (k=K_{g+1}, \dots, K_s)$$

여기서, Z_k 는 화학종 k 의 Surface coverage, Γ 는 촉매의 Site density, \dot{s}_k 는 표면 반응에 의한 생성률을 의미한다.

벽면에서의 경계조건

벽면에서의 화학종보존 방정식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$(J_k + \rho \bar{v} Y_k) = \dot{s}_k W_k, \quad (k=1, \dots, K_g)$$

여기서, J_k 는 확산질량유량, \bar{v} 는 평균 스테판(Stefan) 유속을 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho} \left(\sum_{k=1}^{K_g} \dot{s}_k W_k \right)$$

벽면에서 에너지 방정식에 대한 경계조건은 다음과 같으며, 벽면의 축방향에 대한 전도와 복사 열전달의 영향은 무시되었다.

$$\left\{ \lambda \frac{\partial T}{\partial r} - \sum_{k=1}^{K_g} (J_k + \rho Y_k \bar{v}) \right\}_g = \left\{ \lambda_s \frac{\partial T}{\partial r} \right\}_s + \sum_{k=K_g+1}^{K_s+K_r} \dot{s}_k W_k h_k$$

본 연구에서는 CRESLAF Code⁽¹⁰⁾를 수정하여 계산을 수행하였으며, 가스 및 촉매 표면 화학종의 열역학 물성치와 전달 물성치는 각각 Chemkin-II⁽¹¹⁾와 Surface Chemkin(Ver. 4.0)⁽¹²⁾ 그리고 Transport Package⁽¹³⁾를 사용하였다.

2.3 표면 및 가스 상세 반응기구

표면반응을 고려하기 위하여 Table 1에 제시된 것과 같이 Chou⁽⁶⁾에 의해 제안된 상세 반응기구를 이용하였으며, 가스반응에는 49개의 화학종과 279개의 가역반응으로 구성되어 있는 GRI 2.11⁽¹⁴⁾상세 반응기구를 이용하였다.

촉매연소기에서는 표면반응만을 고려한 경우와 가스반응을 동시에 고려한 경우에 대해 계산을 수행하였으며, Thermal 연소기에서는 촉매에 의해 부분 산화된 고온의 중간생성물 반응을 해석하였다.

3. 계산결과 및 검토

Site density값은 촉매표면에서 단위면적당 촉매 활성점의 몰수를 의미하는데, 표면 반응속도에 매우 중요한 영향을 주며, 실제 담지된 촉매의 값을 알아야만 촉매 반응을 수치해석으로 정확히 예측할 수가 있다. 일반적으로 사용되어지는 Site density값은 2.707×10^{-9} moles/cm²으로⁽⁵⁾, 이 값은 순수 백금 표면에서 측정된 값이며 담지된 촉매의 값과는 상당한 차이가 있다. 담지된 촉매의 경우 제조방법과 촉매 제에 따라 다양한 값을 가지며, 복잡한 표면구조에 의한 측정의 어려움 때문에 정확한 데이터가 제공되지 않고 있다. 그러므로 본 논문에서는 Bond의 실험결과와 비교하여 실제 사용된 촉매의 Site density 값을 결정하였다. Fig. 2는 축방향에 대한 단면의 평균온도를 도시한 것이다. Site density가 1.757×10^{-10} moles/cm²일 때 평균온도가 비교적 정확히 예측되었다. 이외에 CH₄의 변환률, 반응개시의 위치 및 CO 발생도 비슷한 경향을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 3은 촉매반응 구조를 알아보기 위

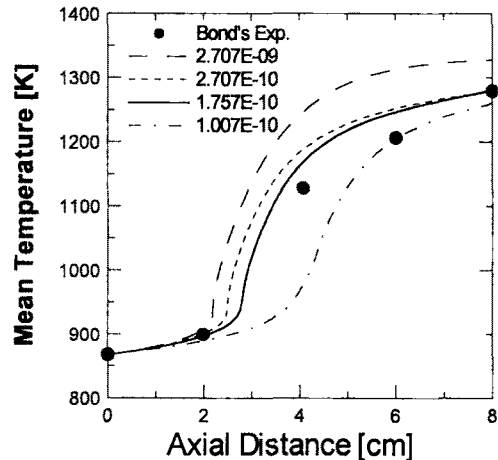


Fig. 2 Relationship between laterally averaged profiles of temperature and surface site density

해 벽면의 온도와 평균온도 및 주요 반응물과 생성물의 경향을 도시한 것이다. 약 2.7 cm 부근에서 벽면의 온도와 주요 화학종의 급격한 변화를 볼 수 있는데, 이 현상을 반응개시(Light off) 또는 표면점화(Surface ignition)라고 한다. 이 영역은 반응개시점을 기준으로 반응속도가 지배적인 영역(Kinetic control)과 반응물과 생성물의 흡·탈착을 결정하는 물질전달이 지배적인 영역(Mass transfer control)으로 구분할 수 있는데, 반응개시점의 정확한 예측은 촉매연소기의 설계 시 촉매의 활성과 Monolith의 구조를 결정하는 중요한 변수가 된다.

Fig. 4와 Fig. 5는 가스반응이 촉매연소에 미치는 영향을 검토하기 위하여 표면 반응만을 고려한 경우(Surf)와 가스반응을 동시에 같이 고려한 경우(Both)에 대해 온도분포와 OH 생성경향을 각 축길이에 대한 단면의 값으로 나타낸 것이다. Fig. 4에서 반응기구의 차이에도 불구하고 온도의 큰 차이가 없으며, 이 외에도 CH₄ 및 반응개시점의 차이를 관측할 수 없었다. 그러나 Fig. 5에서 가스 반응개시를 예측하는데 중요한 화학종인 OH는 7.0 cm 이전에서는 가스반응에 의해 오히려 소멸되지

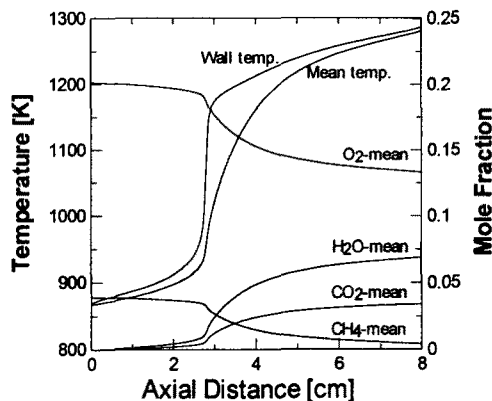


Fig. 3 The structure of catalytic reaction in the monolith

만, 7.8 cm 이후에서는 급격히 생성되어 가스반응이 촉진됨을 짐작할 수 있다. 이 외에도 O와 H는 비록 매우 작은 양이지만, 비교적 유사한 경향을 보이고 있다. 즉, 중간생성물의 생성이 온도에 미치는 영향이 적으므로 CH₄의 일단계 흡착반응만을 고려해도 온도와 반응개시점을 비교적 잘 예측할 수 있음을 짐작할 수 있다. 그러나 중간생성물의 생성이 촉매출구와 Thermal 연소기에서 가스반응촉진에 미치는 영향을 해석하기 위해서는 가스와 표면의 상재 반응이 동시에 고려되어야 할 것이다.

Fig. 6은 Surf와 Both의 경우에 대해 벽면과 평균 CO의 몰분율을 도시한 것이다. 출구 근처에서 Both일 때 Surf에 비해 평균 CO의 생성이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 출구근처에서 가스반응의 영향을 잘 설명해 주고 있다. 벽면에서의 CO는 반응개시점에서 급격히 생성되나, 반경방향으로 확산되지 못하고 표면에서의 빠른 산화반응에 의해 소멸됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 벽면에서의 CO의 생성·소멸에 관해 자세히 알아보기 위해 벽면에서 CO와 관련된 표면반응들의 반응속도를 도

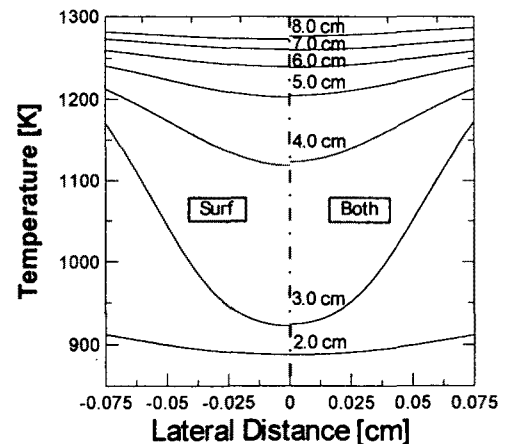


Fig. 4 Lateral profiles of temperature at selected axial distance

시한 것이다. 흡착된 CH_4 는 $\text{CH}_x(*)$ 로 분해된 후 표면반응에 의해 주로 $\text{C}(*)$ 와 $\text{H}(*)$ 로 분해되고 $\text{O}(*)$ 와 반응하여 $\text{OH}(*)$ 와 $\text{CO}(*)$ 를 생성한다. 각 반응속도를 비교하면 S10 반응에 의해 다시 $\text{C}(*)$ 와 $\text{O}(*)$ 로 소멸되는 반응과 S11, D02반응에 의해 CO_2 와 CO 로 탈착되는 주요 반응 경로를 알 수 있다.

Fig. 8은 Thermal 연소기에서 평균온도와 OH, O, H 라디칼의 발생 경향을 축방

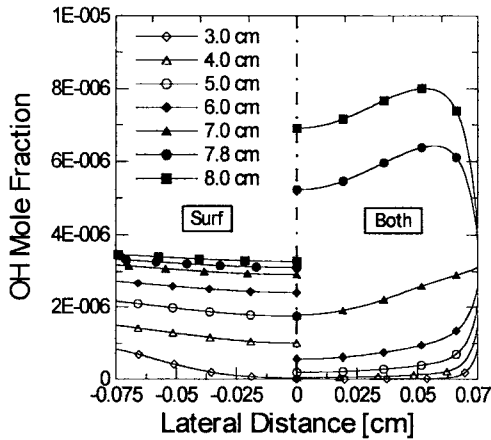


Fig. 5 Lateral profiles of OH mole fraction at selected axial distance

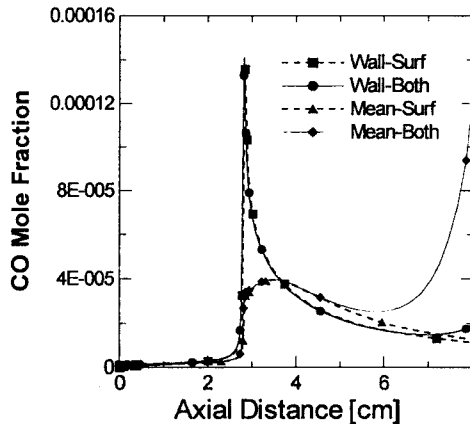


Fig. 6 Streamwise wall and laterally averaged profiles of CO mole fraction for the cases of Surf and Both

향에 대해 도시한 것이다. 약 4 cm 부분에서 최종온도가 단열온도에 가까운 1400 K에 도달하며 OH, O 및 H가 급격히 생성되는 것을 알 수 있다. 실제 이 부분에서 완전연소가 가능한 촉매출구의 온도를 유지시키기 위해 촉매의 활성과 단일채널의 부피에 대한 표면적 및 촉매연소기의 길이 등을 고려하여 설계해야 할 것이다.

Fig. 9는 Thermal 연소기의 고온영역에서 주로 발생하는 CO와 NO_x 를 축방향에 대해 도시한 것이다. 촉매연소기에서는 희박조건과 비교적 낮은 온도에 의해 적은 양의 CO가 발생되지만, Thermal 연소기에서는 급격히 생성되며 빠른 반응에 의해 CO_2 로 산화되었음을 짐작할 수 있다. NO_x 에 대해서, NO_2 는 거의 발생하지 않으며 NO에 비해 N_2O 가 약 8배 이상 발생함을 알 수 있다. 이는 희박한 조건에서 N_2 와 O의 반응이 지배적이기 때문이다. 일반적으로 N_2O 는 높은 화염온도에서 빠른 산화반응에 의해 소멸되는 중간생성물로 알려져 있는데, 1400 K 이하의 온도에서 매우

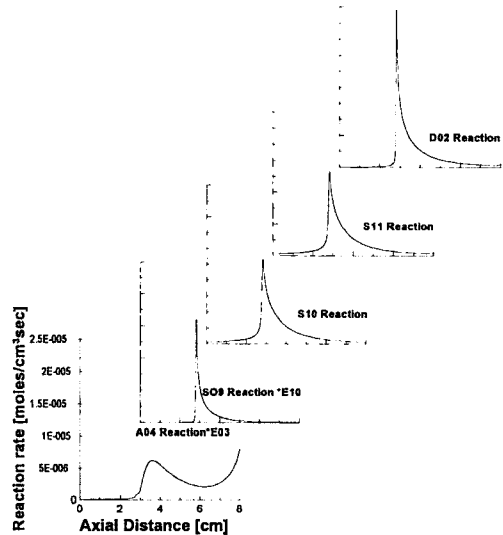


Fig. 7 The reaction rates about CO reactions

느리게 감소하고 있음을 볼 수 있다. N_2O 의 소멸 반응 경로에는 H와의 결합에 의해 N_2 를 생성하는 반응과, O와 Third body의 반응에 의해 NO를 생성하는 반응 등이 있다. 주 소멸 반응경로인 H와의 반응 속도상수는 800 K에서 2000 K의 온도영역에서 온도가 감소할수록 지수적으로 감소하며⁽¹⁵⁾, O와 H가 4 cm 이후 급격히 감소하여 N_2O 의 소멸에 관련된 반응속도가 매우 느림을 짐작할 수 있다. Thermal 연소기의 출구에서 최종 CO와 NO_x 의 양은 각각 0.38 ppm과 0.36 ppm으로 촉매연소의 특성을 매우 잘 보여주고 있다. 그러나, Thermal 연소기에서 높은 출구의 온도

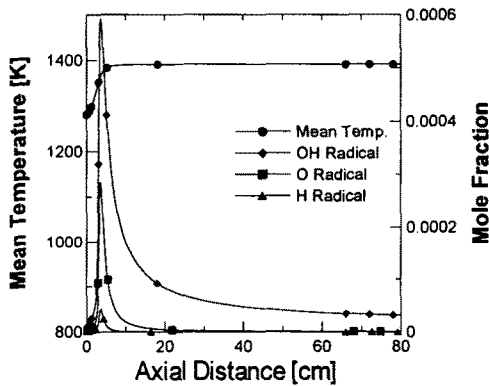


Fig. 8 Laterally averaged profiles of temperature and radicals at thermal combustor

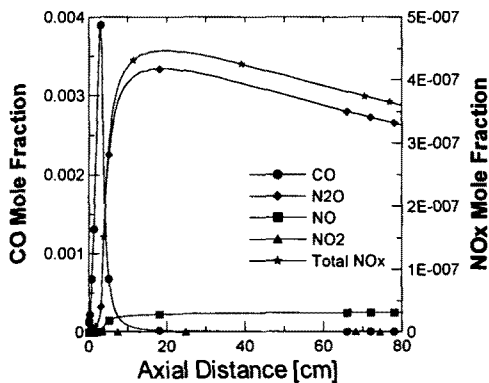


Fig. 9 Laterally averaged profiles of CO and NO_x at thermal combustor

를 얻기 위해 추가적으로 연료를 분사하는 Hybrid 연소기의 경우 출구가 1600 K에 가까운 고온영역이므로 상대적으로 NO의 발생이 중요시될 것으로 기대된다.

Fig. 10은 당량비 변화에 따른 평균온도와 CH_4 의 몰분율을 도시한 것이다. 당량비가 높을수록 반응개시점이 입구쪽으로 이동하며, 당량비 0.39의 경우 출구의 온도가 약 1300 K 정도로 촉매의 열적 안정성을 충족하고 CH_4 의 변환률도 약 90% 이상이 됨을 알 수 있다. 그리고 주어진 길이의 촉매연소기 안에서 반응개시를 통해 높은 효율을 얻고 Thermal 연소기에서 완전산화를 위해 당량비가 0.375 이상 되어야 함을 짐작할 수 있다.

작동온도는 촉매의 열적 안정성, 반응개시온도 및 예열 에너지 면에서 중요하게 고려되어진다. Fig. 11은 예열온도에 따른 촉매출구의 온도와 CH_4 의 변환률을 벽면에서의 값과 단면의 평균값으로 도시한 것이다. 850 K으로 예열했을 경우, 촉매출구의 온도가 1200 K으로 증가함을 알 수 있다. 즉, 예열온도가 850 K 이상이 되어야 연소기 내에서 표면반응을 개시할 수 있음을 짐작할 수 있으며, Griffin⁽¹⁶⁾에 의

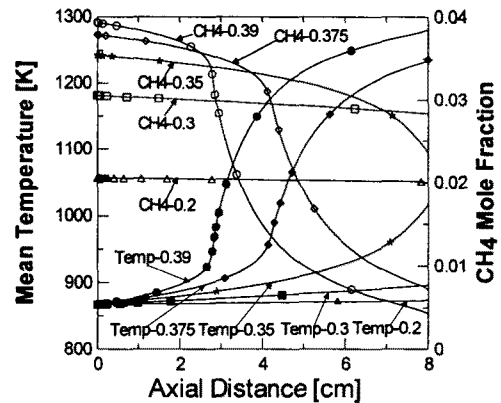


Fig. 10 Laterally averaged profiles of temperature and CH_4 mole fraction for varying equivalence ratio

해 측정된 순수 백금표면에서 반응개시 온도는 당량비가 0.4일 때 857 K으로 비교적 계산결과와 근접함을 알 수 있다. 그리고 CH₄의 변환률도 온도와 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 12는 입구에서 속도 변화에 따른 출구온도와 CH₄의 변환률을 도시한 것이다. 유속은 물질의 전달속도뿐만 아니라 반응대의 체류시간(Residence time)과 밀접한 관계를 가지고 있는데, 입구의 속도가 높을수록 온도와 변환률이 낮아지며, 벽면

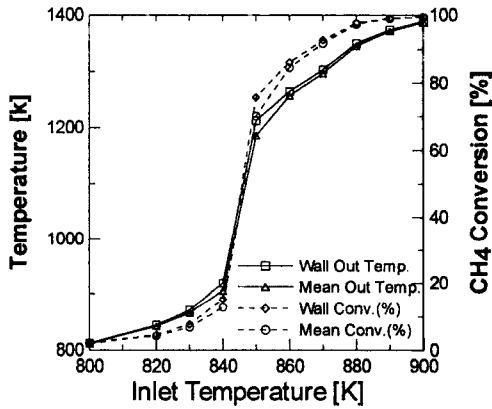


Fig. 11 Streamwise wall and laterally averaged temperature and CH₄ conversion rate at exit for varying inlet temperature

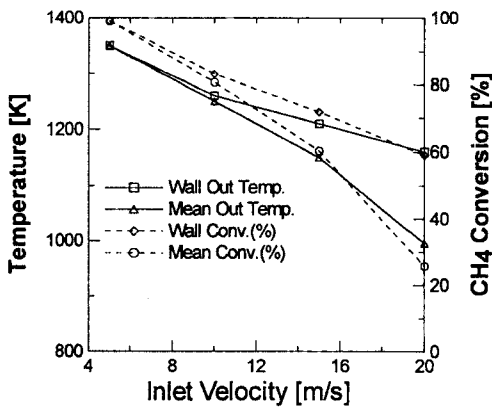


Fig. 12 Streamwise wall and laterally averaged temperature and CH₄ conversion rate at exit for varying inlet velocity

과 평균값의 차이가 커지는 것을 알 수 있다. 즉 상대적으로 작은 체류시간에 의해 벽면에서 충분한 반응이 이루어지지 못하며, 반경반향으로의 열전달 감소로 평균온도가 낮아 결국 변환률이 낮아짐을 확인할 수 있다.

실제 가스터빈에서 촉매연소의 작동압력은 10기압 이상에서 작동되지만, 대부분의 실험이 대기압 상태에서 이루어지므로 수치해석을 통해 압력에 대한 영향을 예측하는 것은 매우 중요하다. Fig. 13은 압력의 변화에 따른 출구온도와 CH₄의 변환률을 벽면에서의 값과 단면의 평균값으로 도시한 것이다. 10 기압까지는 압력이 증가할수록 벽면의 온도와 CH₄의 변환률이 약간 증가함을 볼 수가 있는데, 이는 압력이 증가할수록 CH₄의 확산속도가 낮아져 표면에 접촉시간이 늘어나 표면반응이 더욱 활성화되기 때문일 것이다. 그러나 체류시간의 증가에도 불구하고 10기압 이상에서는 물질 전달의 제한 때문에 주 반응물인 CH₄의 부족으로 표면반응에 의한 벽면의 온도상승효과가 감소함을 짐작할 수 있다. 입구의 유속과 온도가 일정한 조건에서 압력이 증가에 따른 유량의 증가로

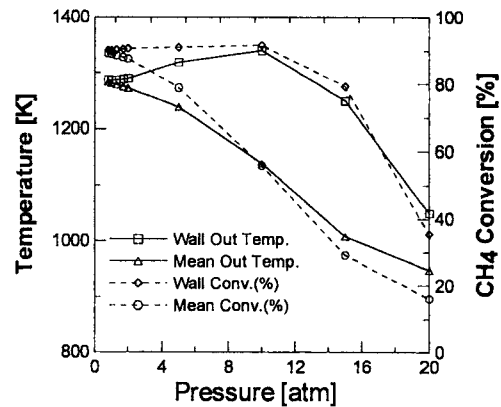


Fig. 13 Streamwise wall and laterally averaged temperature and CH₄ conversion rate at exit for varying inlet pressure

인하여 벽면과 평균온도의 차이가 커지게 되며 결국 출구에서 CH₄의 변환률이 감소하게 됨을 알 수 있다. 또, 대부분의 가스 반응속도는 압력의 제곱에 비례하지만, 이 경우 낮은 온도로 인해 압력이 증가할수록 가스반응이 미치는 영향이 적음을 알 수 있다. 물론 압력의 영향을 더욱 정확히 해석하기 위해서는 압력 변화에 따른 벽면에서의 확산속도, 체류시간, 열전달 및 표면반응속도 등이 동시에 고려되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 배금 촉매에 의해 안정화되는 연소 시스템을 대상으로 상세 반응기구를 이용하여 표면과 가스반응이 미치는 영향과 작동조건의 변화에 따른 영향, CO와 NO_x의 생성 경향에 대해 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 촉매연소에서 가스반응이 온도와 반응개시점, CH₄의 변환률에 미치는 영향은 매우 작지만, Thermal 연소기에서 CO와 NO_x 생성을 해석하기 위하여 가스반응을 촉진하는 OH 등과 같은 중간생성물의 발생을 예측하는데 매우 중요하다.
- (2) 표면에서 CO의 주요 생성·소멸 반응은 다음과 같다.

$$\text{CH}_4 \text{흡착} \rightarrow \text{CH}_x(*) \rightarrow \text{C}(*) + \text{H}(*)$$

$$\begin{matrix} \xrightarrow{\text{OH}(*)} \text{CO}(*) \rightarrow \text{CO 탈착} \\ \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \text{탈착} \xrightarrow{\text{OH}(*)} \end{matrix}$$
- (3) Thermal 연소기에서 NO_x는 NO에 비해 N₂O의 발생이 지배적이다. 그리고 CO의 경우 높은 화염온도에 의해 급격히 생성되다가 다시 빠른 산화반응에 의해 소멸됨을 알 수 있다.
- (4) 작동조건에 관한 연구에서, 당량비, 온도 및 유속의 변화에 따른 촉매연소의

특성을 파악하여 반응개시발생 및 촉매출구의 온도를 제어하기 위한 조건을 예측할 수 있었다.

- (5) 압력증가에 따른 촉매반응은 물질의 확산속도와 체류시간에 의해 영향을 받으며, 보다 정확한 예측을 위해서는 압력에 따른 열전달 및 표면반응속도의 영향도 고려되어야 할 것이다.

참고 문헌

- (1) G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti, 1999, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 42, No. 2, pp. 227~254
- (2) G. Groppi, A. Belloli, E. Tronconi, P. Forzatti, 1995, *Chem. Eng. Sci.* Vol. 50, No. 17, pp. 2705 ~ 2715
- (3) O. Deutschmann, C. T. Goralski, Jr., L. D. Schmidt, 1998, *27th Symp. (Int.) on Combustion*, 896, pp. 1~14
- (4) D. A. Hickman, L. D. Schmidt, 1993, *AIChE Journal* Vol. 39, No. 7, pp. 1164 ~1177
- (5) O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Wanatz, 1994, *Catal. Today*, Vol. 21, pp. 461 ~470
- (6) C. P. Chou, J. Y. Chen, G. H. Evans, W. S. Winters, 1999, *Comb. Sci. Tech.* Vol. 00, pp. 1~31
- (7) A. Schlegel, P. Benz, T. Griffin, W. Weisenstein, H. Bockhorn, 1996, *Combust. Flame*, Vol. 105, pp. 332~340
- (8) R. A. Dalla Betta, D. G. Loffler, 1996, *ACS Symp. Series 638*, pp. 36~47
- (9) T. C. Bond, R. A. Noguchi, C. Chou, R. K. Mongia, J. Chen, R. W. Dibble, 1996, *26th Symp. (Int.) on Combustion*, pp. 1771~1778
- (10) M. E. Coltrin, H. K. Moffat, R. J.

- Kee, F. M. Rupley, 1993, *Sandia Report, SA-ND93-0478*
- (11) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, 1989, *Sandia Report, SAND89-8009B*
- (12) M. E. Coltrin, R. J. Kee, F. M. Rupley, 1994, *Sandia Report, SAND90-8003C*
- (13) R. J. Kee, G. Dixon-Lewis, J. Wanatz, M. E. Coltrin, J. A. Miller, 1994, *Sandia Report, SAND86-8246*
- (14) GRI Mech. Ver. 2.11, Web address: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- (15) J. A. Miller, C. T. Bowman, 1989, *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol 15, pp. 287~338
- (16) T. A. Griffin, L. D. Pfefferle, 1990, *AIChE Journal*, Vol. 36, No. 6, pp. 861~870

TABLE 1

Surface reaction mechanism of CH₄ oxidation on platinum taken from C. P. Chou

| REACTION | A [cm,mole,sec] | S | β | E _a [kJ/mole] |
|--|--------------------|-------|---------|-----------------------------|
| ADSORPTION | | | | |
| A01 : O ₂ +2PT(*) => 2O(*)+2PT(B) | | 0.003 | 0.0 | 0.00 |
| A02 : CH ₄ +2PT(*) => CH ₃ (*)+H(*)+2PT(B) | | 0.150 | 0.0 | 27.00 |
| A03 : CH ₄ +O(*)+PT(*) => CH ₃ (*)+OH(*)+PT(B) | | 0.430 | 0.0 | 59.20 |
| A04 : CO+PT(*) => CO(*)+PT(B) | | 0.840 | 0.0 | 0.00 |
| A05 : H ₂ +2PT(*) => H(*)+H(*)+2PT(B) | | 0.046 | 0.0 | 0.00 |
| A06 : OH+PT(*) => OH(*)+PT(B) | | 1.000 | 0.0 | 0.00 |
| A07 : H ₂ O+PT(*) => H ₂ O(*)+PT(B) | | 0.500 | 0.0 | 0.00 |
| SURFACE REACTION | | | | |
| S01 : CH ₃ (*)+PT(*) => CH ₂ (*)+H(*)+PT(B) | 1.0E+21 | | 0.0 | 20.00 |
| S02 : CH ₂ (*)+PT(*) => CH(*)+H(*)+PT(B) | 1.0E+21 | | 0.0 | 20.00 |
| S03 : CH(*)+PT(*) => C(*)+H(*)+PT(B) | 1.0E+21 | | 0.0 | 20.00 |
| S04 : H(*)+O(*)+PT(B) => OH(*)+PT(*) | 1.0E+20 | | 0.0 | 10.50 |
| S05 : OH(*)+PT(*) => H(*)+O(*)+PT(B) | 1.0E+12 | | 0.0 | 20.80 |
| S06 : H(*)+OH(*)+PT(B) => H ₂ O(*)+PT(*) | 1.0E+21 | | 0.0 | 62.50 |
| S07 : 2OH(*) => H ₂ O(*)+O(*) | 1.0E+20 | | 0.0 | 51.25 |
| S08 : H ₂ O(*)+PT(*) => OH(*)+H(*)+PT(B) | 1.8E+13 | | 0.0 | 54.20 |
| S09 : C(*)+O(*)+PT(B) => CO(*)+PT(*) | 5.0E+20 | | 0.0 | 62.50 |
| S10 : CO(*)+PT(*) => C(*)+O(*)+PT(B) | 1.0E+13 | | 0.0 | 156.50 |
| S11 : CO(*)+O(*)+2PT(B) => CO ₂ +2PT(*) | 4.0E+20 | | 0.0 | 49.14 |
| DESORPTION | | | | |
| D01 : 2O(*)+2PT(B) => O ₂ +2PT(*) | 1.0E+21 | | 0.0 | 216.00 |
| D02 : CO(*)+PT(B) => CO+PT(*) | 8.5E+12 | | 0.0 | 152.50 |
| D03 : 2H(*)+2PT(B) => H ₂ +2PT(*) | 5.0E+20 | | 0.0 | 67.40 |
| D04 : OH(*)+PT(B) => OH+PT(*) | 1.5E+13 | | 0.0 | 192.80 |
| D05 : H ₂ O(*)+PT(B) => H ₂ O+PT(*) | 1.0E+13 | | 0.0 | 45.00 |

S: Stick coefficient, (*): surface species, PT(*): Free surface site, PT(B): Bulk species site

The kinetic constant of the *i*th reaction is expressed as $k_f = A \cdot T^\beta \exp\left(\frac{-E_a}{Ru \cdot T}\right)$

Case of adsorption process, $k_f = \left(\frac{S}{1-S/2}\right) \frac{1}{\Gamma^m} \sqrt{\frac{RT}{2\pi W}}$