

비단열 정체면에서 촉매 표면반응의 천이 거동에 대한 이론적 해석

이 수 룡*

(2004년 1월 28일 접수, 2004년 4월 3일 심사완료)

Theoretical Analysis on Bifurcation Behavior of Catalytic Surface Reaction on Nonadiabatic Stagnation Plane

Su Ryong Lee

Key Words: Bifurcation(분기), Catalytic Extinction(촉매소멸), Catalytic Surface Reaction(촉매 표면 반응), Catalytic Ignition(촉매점화), Stagnation-Point Flow(정체점유동)

Abstract

Bifurcation behavior of ignition and extinction of catalytic reaction is theoretically investigated in a stagnation-point flow. Considering that reaction takes place only on the catalytic surface, where conductive heat losses are allowed to occur, activation energy asymptotics with a overall one-step Arrhenius-type catalytic reaction is employed. For the cases with and without the limiting reactant consumption, the analysis provides explicit expressions, which indicate the possibility of multiple steady-state solution branches. The difference between the solutions with and without reactant consumption is in the existence of an upper solution branch, and the neglect of reactant consumption is inappropriate for determining extinction conditions. For larger values of reactant consumption, the solution response is all monotone, suggesting that multiple solutions are not possible. It is shown that bifurcation Damkohler numbers increase (decrease) with increasing of conductive heat loss (gain) on the catalytic surface, which means that smaller (larger) values of the strain rate allow the surface reaction to tolerate larger heat losses (gains). Lewis number of the limiting reactant can also significantly affect bifurcation behavior in a similar way to the effect of heat loss.

기호설명

a : 유동 스트레인을
 B : 표면반응 빈도인자
 c_p : 정압비열
 D : Damkohler 수
 E : 활성화 에너지
 f : 유선함수

G : 식 (25)로 정의된 함수
 K : $k(1-\sigma)$
 k : 촉매표면의 열전도와 관련된 무차원수, 식 (11)
 L : Lewis 수
 Q : 총 열발생량
 T : 온도
 x, y : 무차원 공간좌표
 u : 가로방향 속도
 Y : 제한 반응물의 질량분율
 y : 무차원화된 질량분율, 식 (6)

그리스문자

β : Zel'dovich 수
 γ : 제한 반응물 소비의 크기

* 회원, 서울산업대학교 자동차공학과
 E-mail : srlee@snut.ac.kr
 TEL : (02)970-6346 FAX : (02)979-6032

Δ	: 수정 Damkohler 수
$\hat{\Delta}$: Δy_s
η	: 상사변수
λ	: 열전도계수
μ	: 유체 점성계수
θ	: 무차원화된 온도, 식 (6)
θ	: 온도 섭동량, 식 (13)
ρ	: 밀도
σ	: 식 (12)
상첨자	
j	: 기하학적 인자
\sim	: 실제 물리적인 값
하첨자	
ig	: 점화조건
m	: 화학종
s	: 촉매 표면
t	: 온도
∞	: 혼합기층

1. 서 론

촉매연소는 활성화에너지가 작아서 낮은 온도에서 화학반응이 일어나기 때문에 NO_x를 크게 줄일 수 있고 초회박 연소가 가능하여 연소효율을 높일 수 있다는 점에서 많은 관심을 받아왔다.^(1,2) 촉매 반응과정을 명확하게 파악하기 위하여 촉매 연소의 점화 및 소화 등 천이(bifurcation)에 대한 기초적인 연구가 주로 진행되었다. Law와 Sivashinsky⁽³⁾는 정체점 유동장에서 표면반응(surface reaction) 및 기체반응(gaseous reaction)을 일단계 총체반응(one-step overall reaction)으로 가정하고 활성화에너지 접근법(activation energy asymptotics)을 사용하여 촉매 표면반응에 따른 예혼합화염의 소염조건을 연구하였다. Lewis 수가 1보다 작을 경우 표면의 촉매반응에 의해 예혼합화염의 소염조건이 확장될 수 있음을 밝혔다. Warnatz 등⁽⁴⁾은 표면 및 기체반응을 상세 반응메커니즘(detailed reaction mechanism)으로 모델링하여 백금 촉매면에서 수소의 연소 및 점화현상을 수치적으로 연구하였고, 실험결과와 정량적으로 매우 잘 일치함을 보

여주었다. Deutschmann 등⁽⁵⁾은 상세 반응메커니즘을 이용하여 백금과 팔라듐 촉매면에서 여러 가지 연료에 대한 점화를 연구하였다. 비정상상태 수치해석을 통하여 촉매에 의한 점화과정이 점화 전의 반응 제어계(kinetically controlled system)에서 점화 후의 물질전달 제어계(system controlled by mass transport)로 갑작스런 천이 임을 보여주었다. 또한 점화 전에 반응물 중 한 개가 촉매 표면 전체를 덮고 있는 상태에서 다른 반응물이 촉매표면에 흡착하면서 반응이 진행됨으로써 촉매 반응을 제어하는 반응물이 중요함을 보여주었다.

최근 촉매연소가 각광을 받고 있는 또 다른 측면은 배터리를 대체할 수 있는 초소형 동력발생 장치의 연소기 개발에 있다.⁽⁶⁾ 초소형 연소기는 체적에 비하여 면적이 매우 크기 때문에 연소실 벽면으로 열손실이 심하여 기체반응만으로 동력을 얻기 쉽지 않다. 그러나 연소실 벽면에 촉매를 코팅을 하면 표면에서 촉매반응의 도움을 받아 열손실이 심한 초소형연소기에서도 연소가 가능할 수 있게 된다. 이 경우 연소실 벽면에서의 비단열(nonadiabaticity)의 정도가 초소형 연소기의 최소 크기를 좌우하는 중요한 인자가 된다. Margolis와 Gardiner^(7,8)는 정체점 유동장을 모델로 하여 비단열 정체면(nonadiabatic stagnation plane)에서 촉매반응이 있을 때 예혼합화염의 소염조건을 활성화에너지 접근법으로 연구하였다. 표면의 촉매반응으로 인하여 소염조건이 확장될 수 있으며, 반면에 표면에서의 열손실 및 화염 스트레치는 소염조건을 축소시킬 수 있음을 보였다.

Law와 Sivashinsky 및 Margolis와 Gardiner의 기존 연구에서는 표면의 촉매반응의 강도가 기체반응의 소염현상에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 그러나 촉매연소를 응용하는 분야에서는 주로 온도가 낮은 경우가 많으며, 특히 초소형 연소기와 같이 열손실이 심한 경우에는 혼합기의 온도가 낮아서 기체반응이 일어나기 힘들고 촉매 표면에서 촉매반응만이 일어난다. 따라서 본 연구에서는 정체점 유동을 모델로 하여 기체반응을 무시하고 표면의 촉매반응만을 고려하여 비단열 정체면에서 촉매반응의 점화 및 소염등의 천이

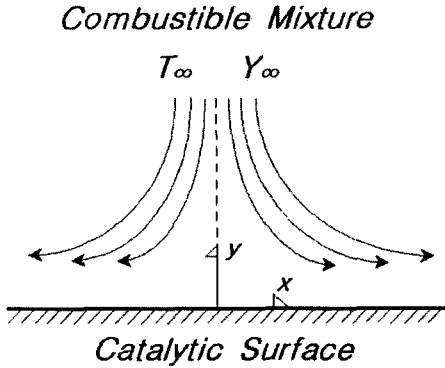


Fig. 1 Schematic diagram of stagnation point flow

거동(bifurcation behavior)을 활성화에너지 접근법을 이용하여 연구하였다.

2. 지배방정식 및 해석방법

2.1 지배방정식 및 경계조건

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 정체점유동장을 모델로 채택하였다. 예혼합기의 기체반응은 무시하였고, 정체면에서 촉매에 의한 표면반응만 고려하였다. 촉매면에서 전도에 의한 열손실을 고려하고 정상상태 해석을 하여 표면반응의 특성을 연구하였다.

해석을 용이하게 하기 위하여 밀도, 비열 및 열 및 물질 전달계수들을 일정하다고 가정하였다. 표면반응은 연료 및 산화제에 대하여 1의 반응차수를 갖는 일단계 총체 Arrhenius 반응을 채택하였다.

상사변수 η 와 표준화된 유선함수 f 를

$$\eta = \sqrt{\frac{2^j u_\infty}{\rho_\infty \mu_\infty x}} \int_0^y \rho(x, y') dy' \quad (1)$$

$$f = \frac{\psi(x, y)}{\sqrt{\rho_\infty \mu_\infty u_\infty x / 2^j}} \quad (2)$$

와 같이 정의하면 정체점 유동에서 운동량 보존, 화학종 보존 및 에너지 보존에 대한 지배방정식들은 다음과 같은 상미분 방정식의 형태로 변환된다.⁽¹⁰⁾

$$\frac{d^3 f}{d\eta^3} + f \frac{d^2 f}{d\eta^2} + \frac{1}{2^j} \left[\left(\frac{\rho_\infty}{\rho} \right) - \left(\frac{df}{d\eta} \right)^2 \right] = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \theta}{d\eta^2} + f \frac{d\theta}{d\eta} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{1}{L} \frac{d^2 y}{d\eta^2} + f \frac{dy}{d\eta} = 0 \quad (5)$$

여기에서 온도 T 와 혼합기 중 제한 반응물(limiting reactant)의 질량분율 Y 는

$$\theta = \frac{T - T_\infty}{T_s - T_\infty}, \quad y = \frac{Y}{Y_\infty} \quad (6)$$

로 각각 무차원화 되었다. 제한 반응물(limiting reactant)이란 혼합기의 성분 중에서 표면반응을 제어하는 반응물을 의미한다. 예를 들면 메탄/공기 예혼합기의 경우에는 연료인 메탄이 제한 반응물인 반면에, 일산화탄소/공기 예혼합기의 경우에는 산소가 제한 반응물이다.⁽⁵⁾ 이러한 제한 반응물의 개념을 도입하면 메탄, 일산화탄소 및 수소등의 농도에 따른 촉매 점화온도의 상이한 특성을 일차원 총체반응을 이용하여 설명할 수 있다. 자세한 내용은 결과 및 검토에서 설명할 것이다.

지배방정식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$\eta \rightarrow 0; \quad f = f' = 0,$$

$$\frac{d\theta}{d\eta} = -D_t y_s e^{\beta(\theta-1)/T_s^{-1} + \theta(1-T_s^{-1})} + k(\theta - \sigma) \quad (7)$$

$$\frac{1}{L} \frac{dy}{d\eta} = D_m y_s e^{\beta(\theta-1)/T_s^{-1} + \theta(1-T_s^{-1})}$$

$$\eta \rightarrow \infty; \quad f' = 1, \quad \theta = 0, \quad y = 1 \quad (8)$$

여기에서

$$D_t = \frac{Y_\infty Q}{\rho c_p (T_s - T_\infty)} \frac{\rho B_s}{\sqrt{2^j a \rho_\infty \mu_\infty}} e^{-\frac{E_t}{R^* T_s}} \quad (9)$$

$$D_m = \frac{\rho B_s}{\sqrt{2^j a \rho_\infty \mu_\infty}} B_s e^{-\frac{E_t}{R^* T_s}} \quad (10)$$

이다. K 와 σ 는 촉매표면에서 열전도와 관련된 무차원 변수로서

$$k = \frac{\lambda}{c_p \sqrt{2^j a \rho_\infty \mu_\infty}} \quad (11)$$

$$\sigma = \frac{T_{sub} - T_\infty}{T_s - T_\infty} \quad (12)$$

와 같이 정의되었다.⁽⁸⁾

2.2 이론해석

Zeldovich 수 β 를 큰 매개변수로 하여 온도를 다음과 같이 전개하였다.

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_s + \beta^{-1} \theta + O(\beta^{-2}) \\ &= 1 + \beta^{-1} \theta + O(\beta^{-2}) \end{aligned} \tag{13}$$

여기에서 Zel'dovich 수 β 는 다음과 같이 정의되었다.

$$\beta = \frac{E_s}{R^o T_s} \left(1 - \frac{T_\infty}{T_s} \right) \tag{14}$$

식 (13)을 위의 지배방정식 (3)~(5) 및 경계조건 (7)~(8)에 대입하여 β^{-1} 의 첫번째 차수에 대해 정리하면 지배방정식은

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + f \frac{d\theta}{d\eta} = 0 \tag{15}$$

$$\frac{1}{L} \frac{d^2y}{d\eta^2} + f \frac{dy}{d\eta} = 0 \tag{16}$$

이 되며, 경계조건은

$$\left(\frac{d\theta}{d\eta} \right)_{\eta=0} = -\Delta_s y_s e^{\theta} + K \tag{17}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{L} \frac{dy}{d\eta} \right)_{\eta=0} &= \gamma \Delta_s y_s e^{\theta} \\ \theta(\infty) &= 0, \quad y(\infty) = 1 \end{aligned} \tag{18}$$

이다. 여기에서 $K = k(1 - \sigma)$ 로 정의되었고 $K > (<) 0$ 이면 촉매표면에서 열손실(이득)에 해당한다. Δ_s 와 γ 는 각각 수정 Damkohler수와 제한 반응물 소비(limiting reactant consumption)의 크기^(11,12)를 나타내며 다음과 같이 정의되었다.

$$\Delta_s = \frac{\beta Y_\infty Q}{\rho c_P (T_s - T_\infty)} \frac{\rho_s B_s}{\sqrt{2^j a \rho_\infty \mu_\infty}} e^{-\frac{E_s}{R^o T_s}} \tag{19}$$

$$\gamma = \frac{\rho c_P (T_s - T_\infty)}{\beta Y_\infty Q} \tag{20}$$

2.2.1 반응물의 소비가 없는 경우 ($\gamma = 0$)

촉매표면에서 표면반응을 제한하는 반응물이 충분히 많아서 반응물의 소비를 무시할 수 있는 경우에는 $\gamma = 0$ 이므로 제한반응물의 질량분율은 $y = y_s$ 로 일정한 값을 갖게된다. 따라서 온도에 대한 지배방정식만 해석하면 연소특성을 알 수 있으며 관계된 지배방정식은 다음과 같다.

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + f \frac{d\theta}{d\eta} = 0 \tag{21}$$

경계조건은

$$\left(\frac{d\theta}{d\eta} \right)_{\eta=0} = -\widehat{\Delta}_s e^{\theta} + K \tag{22}$$

$$\theta(\infty) = 0 \tag{23}$$

이며, 수정 Damkohler 수는 상수 y_s 를 포함시켜

$\widehat{\Delta}_s = \Delta_s y_s$ 로 다시 정의되었다.

식 (21)~(23)의 해는 다음과 같다.

$$\theta(\eta) = \{ \widehat{\Delta}_s e^{\theta_s} - K(1 - \sigma) \} G(\eta, 1) \tag{24}$$

여기에서

$$G(\eta, L) = \int_\eta^\infty \exp \left\{ - \int_\eta^0 L f(\eta'') d\eta'' \right\} d\eta' \tag{25}$$

이며, L 값에 따른 $G(\infty, L)$ 의 근사값은 다음과 같다.⁽¹³⁾

$$G(\infty, L) = 0.570 L^{0.4} \tag{26}$$

식 (24)로부터 촉매표면에서 Damkohler 수와 시스템의 각 인자들간의 관계식은 다음과 같다.

$$\widehat{\Delta}_s = e^{-\theta_s} \left\{ \frac{\theta_s}{G(0, 1)} + K \right\} \tag{27}$$

2.2.2 반응물의 소비가 있는 경우 ($\gamma \neq 0$)

지배방정식 (15)~(16)과 경계조건 (17)~(18)을 풀면 다음과 같다.

$$\theta(\eta) = \{ \Delta_s y_s e^{\theta_s} - K \} G(\eta, 1) \tag{28}$$

$$y(\eta) = \{ 1 - L \gamma \Delta_s y_s e^{\theta_s} G(\eta, L) \} \tag{29}$$

식 (28)과 (29)에 $\eta = 0$ 을 대입하면

$$\theta_s = \{ \Delta_s y_s e^{\theta_s} - K \} G(0, 1) \tag{30}$$

$$y_s = \{ 1 - L \gamma \Delta_s y_s e^{\theta_s} G(0, L) \} \tag{31}$$

이며, 식 (31)을 식 (30)에 대입하면 촉매표면에서 Damkohler 수와 시스템의 각 인자들간의 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta_s = e^{-\theta_s} \frac{\theta_s + K G(0, 1)}{G(0, 1) - L \gamma G(0, L) \{ \theta_s + K G(0, 1) \}} \tag{32}$$

3. 결과 및 검토

3.1 제한 반응물의 소비가 없는 경우 ($\gamma = 0$)

촉매반응을 제어하는 반응물의 농도가 충분히 크면 반응물의 소비가 촉매반응에 미치는 영향이 작기 때문에 반응물의 소비를 무시할 수 있다. 식 (27)로부터 촉매 표면온도와 시스템의 여러가

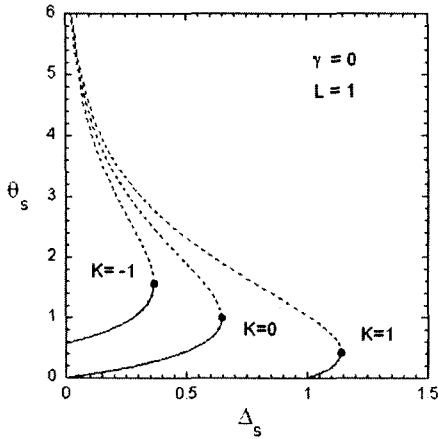


Fig. 2 Surface temperature dependence on the reduced surface Damkohler number for various values of K with $\gamma=0$ and $L=1$

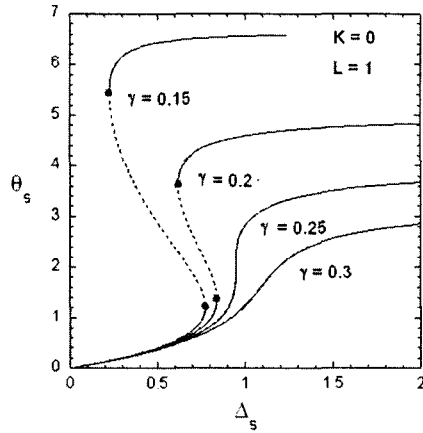


Fig. 3 Surface temperature dependence on the reduced Damkohler number for various values of γ with $K=0$ and $L=1$

지 인자들간의 관계를 알 수 있으며, Fig. 2에 열손실에 따른 그 관계를 도시하였다. 촉매 표면온도는 표면 Damkohler 수에 대하여 두개의 정상상태의 해를 가지며, 정상상태의 해가 더이상 존재하지 않는 임계 Damkohler 수가 존재한다. 두개의 정상상태의 해를 물리적으로 분석하면 실선으로 표시된 부분이 표면에서 실제로 화학반응이 약하게 일어날 수 있는 영역이며, 반면에 점선으로 표시된 부분은 화학반응이 일어날 수 없는 불안정한 영역이다. 따라서 굵은 점으로 표시된 임계점은 촉매점화조건(catalytic ignition criterion)이 된다. 이러한 촉매점화조건은 식 (27)의 극값으로부터 구할 수 있는데, 극값에서의 조건은

$$\left. \frac{d\hat{\Delta}_s}{d\theta_s} \right|_{ig} = 0 \rightarrow \theta_{s,ig} = 1 - G(0,1)K \quad (33)$$

와 같다. 식 (33)를 식 (27)에 대입하면 촉매점화 Damkohler 수는 다음과 같다.

$$\hat{\Delta}_{s,ig} = \frac{e^{-1+G(0,1)K}}{G(0,1)} \quad (34)$$

촉매 표면의 열손실이 촉매점화에 미치는 영향은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 매우 크다. 촉매 표면에서 열손실이 있을 경우($K > 0$), 열손실이 증가할수록 촉매점화 Damkohler 수가 커져서 점화되기 어렵고 표면 점화온도는 감소한다. 반면에 촉매 표면에서 열이득($K < 0$)이 증가할수록 촉매점화 Damkohler 수가 작아져서 점화되기 쉽

고 표면 점화온도는 증가한다.

위의 촉매점화조건 식 (34)는, 일단계 총체 화학반응의 가정으로 부터 유도하였지만, CH_4/O_2 와 CO/O_2 의 표면화학반응에서 농도에 따른 촉매점화온도의 상이한 경향,⁽⁵⁾ 즉 CH_4 의 경우 농도가 증가함에 따라 촉매점화온도가 감소하는 반면에 CO 의 경우에는 농도가 증가함에 따라 촉매점화온도가 증가하는 경향을 설명할 수 있다. 계산을 간단하게 하기 위하여, 열손실이 없는 경우 촉매점화조건식 (34)에 식 (19)를 대입하여 다른 시스템의 물리적 인자들은 일정하게 두고 제한반응물의 농도와 표면온도로 표현하면 다음과 같다.

$$Y_\infty = C (T_{s,ig} - T_\infty) \exp\left(\frac{E_s}{R T_{s,ig}}\right) \quad (35)$$

여기에서 C 는 상수이며, Y_∞ 는 제한 반응물의 농도이다. CH_4/O_2 의 경우 표면화학반응을 제한하는 반응물은 CH_4 ⁽⁵⁾이므로 식 (35)에서 CH_4 의 농도가 증가함에 따라 촉매점화온도는 감소한다. 반면에 CO/O_2 의 경우 제한 반응물은 O_2 이므로 CO 의 농도가 증가함에 따라 제한 반응물인 O_2 의 농도가 감소하므로 촉매점화온도는 오히려 증가하게 된다. 따라서 일단계 총체 화학반응을 가정하여 표면화학반응을 해석할 경우에는 제한 반응물의 화학종 방정식을 고려함으로써 보

다 정확한 경향을 파악할 수 있음을 알 수 있다.

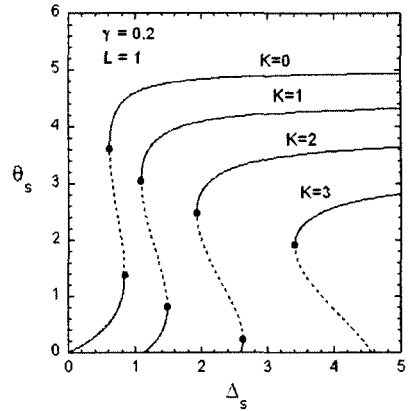
3.2 제한 반응물의 소비가 있는 경우 ($\gamma \neq 0$)

Damkohler 수에 따른 촉매 표면온도는, 제한 반응물의 소비가 없는 경우에 비하여 소비가 있는 경우, 매우 다른 거동을 보여준다. Fig. 3에 $K=0$, $L=1$ 일 때 여러가지 제한 반응물의 소비값 γ 에 대하여 Damkohler 수에 따른 표면온도의 거동을 도시하였다. $\gamma < 0.25$ 일 경우 표면온도는 Damkohler 수에 대하여 세계의 정상상태의 해를 갖는다. 세계의 해 중 점선으로 표시된 중간 가지(branch)는 물리적으로 화학반응이 일어날 수 없는 영역이며, 실선으로 표시된 아래가지는 약한 표면반응이 일어나는 영역이며 윗 가지는 강한 표면반응이 일어나는 영역이다. 따라서 아래의 굵은 점은 촉매점화조건 그리고 위의 굵은 점은 촉매소염을 나타낸다. 그러나 γ 가 증가하여 $\gamma > 0.25$ 이되면 Damkohler 수가 증가함에 따라 표면온도는 단조 증가하여 더이상 촉매점화 및 촉매소염과 같은 천이현상이 일어나지 않는다. Fernandes 등⁽¹⁴⁾은 백금을 촉매로 하는 표면 반응에서 매우 과농한 H_2/O_2 혼합기의 경우에는 촉매 점화 및 소염과 같은 천이현상이 일어나지 않음을 실험 및 수치해석을 통하여 보여주었는데, 이는 본 연구의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 즉, 과농한 H_2/O_2 혼합기의 경우에는 제한 반응물이 O_2 이며 과농할 수록 O_2 의 농도가 작아져서 제한 반응물의 소비값 γ 가 커지므로 촉매점화 및 소염 현상이 없어지게 된다. 천이현상이 없어지는 임계 γ 은 식 (32)에서 극값이 존재하지않는 조건으로부터 구할 수 있으며 다음과 같다.

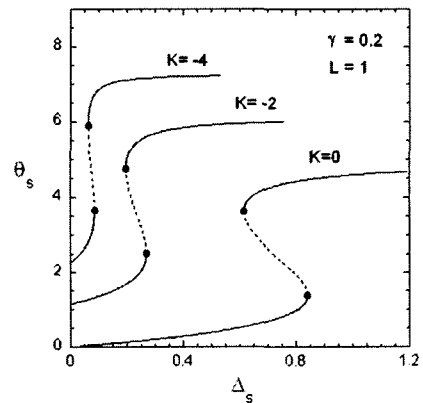
$$\gamma_{cr} = \frac{K\{1-G(0,1)\} + 1}{4LG(0,L)} G(0,1) \quad (36)$$

$K=0$, $L=1$ 일 때 $\gamma_{cr}=0.25$ 이며, 열손실 및 Lewis 수가 γ_{cr} 에 미치는 영향도 손쉽게 계산할 수 있다.

촉매 표면에서 열손실이 촉매 점화 및 소염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 $\gamma=0.2$, $L=1$ 일 때 Damkohler 수의 변화에 따른 표면온도를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4(a)에서 열손실 ($K > 0$)이 커짐에 따라 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수는 증가함을 알 수 있는데, 이는 열손실이 커지면 표면에서 촉매점화는 잘 일어나지



(a)



(b)

Fig. 4 Surface temperature dependence on the reduced Damkohler number for various values of K with $\gamma=0.2$ and $L=1$

않고 촉매소염은 쉽게 일어날 수 있음을 의미한다. 특히 열손실이 매우 커지면, Fig. 4(a)에서 $K=3$ 의 경우와 같이, 표면에서 더이상 촉매점화가 일어날 수 없는 현상도 발생하게 된다. 반대로 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 열이득 ($K < 0$)이 커지면 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수가 작아지게 되고, 열이득이 더욱 커지면 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수가 거의 같은 값으로 수렴하게 된다. 본 연구의 결과로부터 초소형 연소기의 벽면에서의 열손실이 표면 반응에 큰 영향을 미칠 수 있음을 알 수 있다. 따라서 안정

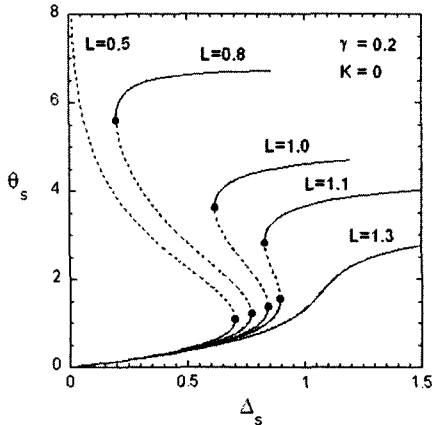


Fig. 5 Surface temperature dependence on the reduced Damkohler number for various Lewis number with $\nu=0.2$ and $K=0$

된 동력을 얻기 위해서는 열손실을 줄이거나 가능하다면 열이득을 얻을 수 있는 방법이 필요할 것으로 사료된다.

식 (34)에서 보는 바와 같이 제한 반응물의 소비가 없는 경우에는 Lewis 수가 촉매점화조건에 미치는 영향은 거의 없다. 그러나 제한 반응물의 소비가 있을 경우에는 Lewis 수에 따라 표면에서 반응에 관계하는 제한 반응물의 농도가 다르기 때문에 천이현상에 큰 영향을 줄 수 있다. Fig. 5에 $\gamma=0.2, K=0$ 일 때 여러가지 Lewis 수에 따른 촉매 점화 및 소염조건을 도시하였다. Lewis 수가 클수록 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수는 커지다가, 임계값 이상으로 커지면 촉매 점화 및 소염현상이 없어진다. 반면에 Lewis 수가 작을수록 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수는 작아지다가 임계값이하로 작아지면 촉매점화 현상만 존재하고 촉매소염 현상은 없어진다. 이는 Lewis 수에 따라 일정한 발열량에 대한 표면에서의 제한 반응물의 농도로 설명될 수 있다. Lewis 수는 물질확산에 대한 열확산의 비이므로, Lewis 수가 크면 상대적으로 물질확산이 작아서 표면에 제한 반응물의 농도가 작고, Lewis 수가 작으면 물질확산이 크므로 제한 반응물의 농도가 크다. 따라서 Lewis 수가 크면 제한 반응물의 농도가 작기 때문에 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수가 커지게 되며, Lewis 수가 더욱 커지면 제한 반응물의 소비값이 임계값을

넘게 되어 천이현상이 일어나지 않게 된다. 마찬가지로 Lewis 수가 작아지면 제한 반응물의 농도가 커지게 되므로 촉매 점화 및 소염 Damkohler 수는 감소하며, Lewis 수가 더욱 작아지면 표면에 제한 반응물의 농도가 충분히 커서 제한 반응물의 소비를 무시할 수 있게 되어 촉매소염은 존재할 수 없게 된다.

4. 결론

정체점 유동장을 모델로 하여 비단열 정체면에서 촉매반응의 천이에 관하여 연구하였다. 기체반응을 무시하고 표면반응만 일어난다고 가정하였고, 일단계 총체반응을 이용하여 활성화에너지 점근법으로 촉매 점화 및 소염조건에 관한 식을 유도하였다.

촉매반응을 제어하는 반응물의 소비가 없을 경우, 촉매 표면의 열손실이 증가할수록 촉매 점화 Damkohler 수가 증가하고 촉매점화온도는 감소하는 반면에, 열이득이 증가할수록 촉매 점화 Damkohler 수가 작아지고 촉매점화온도가 증가하였다. 또한 표면반응에 의해 소비되는 제한 반응물이 거의 없기 때문에 강한 화학반응이 존재하는 정상상태의 해가 존재하지 않는다.

제한 반응물의 소비가 있을 경우 반응물의 소비 크기 γ 에 따라 다른 경향을 보여주었다. γ 가 임계값보다 작을 경우에는 여러 개의 정상상태의 해가 존재하여 촉매 점화 및 소염과 같은 천이가 나타났지만, γ 가 임계값보다 클 경우에는 항상 한 개의 정상상태 해가 존재하여 더 이상 촉매 점화와 소염을 볼 수 없었다. 이러한 촉매 점화 및 소염은 열손실(이득)이 증가할수록 Damkohler 수가 증가(감소)하여 쉽게 일어날 수 있다.

후 기

본 연구는 서울산업대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Seo, Y. S., Shin, H. D. and Kang, S. K., 1998,

- "Combustion Characteristics of Lean Premixed Mixture in Catalytic Combustors," *Transactions of the KSME*, Vol. 22, No. 12, pp. 1681~1690.
- (2) Hwang, C. H., Lee, C. E. and Jeong, Y. S., 2001, "Numerical Studies on Combustion Characteristics of a Hybrid Catalytic Combustor," *Transactions of the KSME*, Vol. 25, No. 4, pp. 583~592.
- (3) Law, C. K. and Sivashinsky, G. I., 1982, "Catalytic Extension of Extinction Limits of Stretched Premixed Flames," *Combust. Sci. Technol.* Vol. 29, pp. 277~286.
- (4) Warnatz, J., Allendore, M. D., Kee, R. J. and Coltrin, M. E., 1994, "A Model of Elementary Chemistry and Fluid Mechanics in the Combustion of Hydrogen on Platinum Surfaces," *Combust. Flame*, Vol. 96, pp. 393~406.
- (5) Deutschmann, D., Schmidt, R., Behrendt, F. and Warnatz, J., 1996, "Numerical Modeling of Catalytic Ignition," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 26, pp. 1747~1754.
- (6) Maruta, K., Takeda, K., Ahn, J., Borer, K., Sitzki, L., Ronney, P. D. and Deutschmann, O., 2002, "Extinction Limits of Catalytic Combustion in Microchannels," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, pp. 957~963.
- (7) Margolis, S. B. and Gardner, T. J., 2002, "Extinction Limits of Nonadiabatic, Catalyst-Assisted Flames in Stagnation-Point Flow," *Combust. Theory Modelling*, Vol. 6, pp. 19~34.
- (8) Margolis, S. B. and Gardner, T. J., 2003, "An Asymptotic Model of Nonadiabatic Catalytic Flames in Stagnation-Point Flow," *SIAM J. of Appl. Math.*, Vol. 63, No. 3, pp. 1083~1103.
- (9) Song, X., Williams, W. R., Schmidt, L. D. and Aris, R., 1991, "Bifurcation Behavior in Homogeneous-Heterogeneous Combustion : II. Computations for Stagnation-Point Flow," *Combust. Flame*, Vol. 84, pp. 292~311.
- (10) Schlichting, H. and Gersten, K., 1999, *Boundary Layer Theory*, Springer.
- (11) Linan, A. and Williams, F. A., 1979, "Ignition of a Reactive Solid Exposed to a Step in Surface Temperature," *SIAM J. of Appl. Math.*, Vol. 36, No. 3, pp. 587~603.
- (12) Chaudhary, M. A. and Merkin, J. H., 1994, "Free-Convection Stagnation-Point Boundary Layers Driven by Catalytic Surface Reactions : I. the Steady States," *J. of Engineering Math.*, Vol. 28, pp. 145~171.
- (13) Ablow, C. M., Schechter, S. and Wise, H., 1980, "Catalytic Combustion in a Stagnation Point Boundary Layer," *Combust. Sci. Technol.* Vol. 12, pp. 107~117.
- (14) Fernandes, N. E., Park, Y. K. and Vlachos, D. G., 1999, "The Autothermal Behavior of Platinum Catalyzed Hydrogen Oxidation : Experiments and Modeling," *Combust. Flame*, Vol. 118, pp. 164~178.