

마이크로 스케일 연소기의 백금 촉매 반응 모델링과 물질 전달 특성에 대한 연구

이 광 구[†] · 鈴木雄二*

(2008년 8월 4일 접수, 2008년 8월 21일 수정, 2008년 10월 19일 심사완료)

A Study on the Modeling of Pt-Catalyzed Reaction and the Characteristics of Mass Transfer in a Micro-Scale Combustor

Gwang Goo Lee and Yuji Suzuki

Key Words : Micro Combustor(마이크로 연소기), Catalytic Reaction(촉매 반응), Numerical Analysis(수치 해석), Mass Transfer(물질 전달), Sherwood Number(Sherwood 수)

Abstract

Numerical analysis is applied to model Pt-catalyzed reaction in a micro-scale combustor fueled by butane. The reaction constants of catalytic oxidation are determined from plug flow model with the experimental data. Orders of magnitude between the chemical reaction rate and the mass transfer rate are carefully compared to reveal which mechanism plays a dominant role in the total fuel conversion rate. For various conditions of fuel flow rate and surface temperature, the profiles of Sherwood number are investigated to study the characteristics of the mass transport phenomena in the micro-tube combustor.

기호설명

A	: Pre-exponential factor
A_c	: 연소기의 단면 면적
$C_{B,b}$: 부탄의 혼합평균 몰 농도
$C_{B,s}$: 촉매 표면에서의 부탄 몰 농도
c_p	: 비열
D_B	: 부탄의 2 성분 질량 확산 계수
d	: 연소기의 수력 직경
E_a	: 활성화 에너지
Gz_m	: 물질 Graetz 수
h_i	: i 화학 종의 엔탈피
$J_{i,r}$: i 화학 종의 반경 방향 질량 유속 성분
$J_{i,z}$: i 화학 종의 축 방향 질량 유속 성분
k_c	: Specific reaction rate
$k_{m,b}$: 부탄의 물질 전달 계수
L	: 연소기의 길이
p	: 압력
Re	: 레이놀즈 수
R_u	: 유니버설 가스 상수

Sc_B	: 부탄의 Schmidt 수
Sh	: Sherwood 수
\dot{S}_B	: 부탄의 표면 반응 속도
T	: 온도
u_b	: 연소기 내부 유체의 혼합평균 속도
u_r, u_z	: r 방향과 z 방향의 속도
\bar{W}	: 혼합기 평균 분자량
W_i	: i 화학 종의 분자량
W_p	: 연소기의 단위 길이당 단면적
Y_i	: i 화학 종의 질량 분율

그리스문자

η	: 촉매 담체의 effectiveness factor
λ	: 열 전도도
ρ	: 밀도
$\tau_{zz}, \tau_{rr}, \tau_{rz}$: 뉴턴 유체의 전단력 텐서 성분

1. 서론

최근 고용량·고밀도의 초소형 에너지원을 요구하는 휴대용 전자 제품이나 소형 로봇이 빠르게 발전하고 있다. 이에 따라 리튬 이온 전지로 대표

[†] 책임저자, 회원, 경일대학교 기계자동차학부

E-mail : combggy@kiu.ac.kr

TEL : (053)850-7125 FAX : (053)850-7601

* 동경대학 기계공학과

되는 2 차 전지의 에너지 용량 한계를 극복하기 위하여 화석 연료를 이용한 소형 에너지원 개발이 주목 받고 있다. 소형 용기 형태로 휴대가 간편한 화석 연료인 프로판(C₃H₈)과 부탄(C₄H₁₀)의 에너지 밀도는 리튬 이온 전지의 약 40 배에 달한다. 만약 이러한 탄화수소 연료를 이용하여 10 % 효율을 가지는 소형 전기에너지 발생 장치를 개발한다면 현재의 리튬 이온 전지의 4 배에 이르는 고밀도의 에너지원을 확보할 수 있다. 지난 십여 년간 비약적으로 발전한 MEMS (Micro-electro-mechanical system) 기술을 이용하여 소형 전기에너지 발생 장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽¹⁻⁵⁾

화석 연료를 이용하여 휴대용 전기에너지 발생 장치를 구성하는 방법은 다양하다. 마이크로 엔진⁽²⁾, 마이크로 연료전지,⁽³⁾ thermoelectric module,⁽⁴⁾ 또는 thermo-photo-voltaic cell⁽⁵⁾ 기술 등을 이용하는 방법이 연구되고 있다. 소형 연료전지 분야에서 유망한 수소 고분자 연료전지 기술을 포함한 모든 기술 분야에서 마이크로 연소기는 필수불가결한 요소이기 때문에 최근 마이크로 연소 현상에 대한 광범위한 연구가 진행되고 있다.

마이크로 스케일에서는 연소기의 표면적 대 부피 비가 매우 크기 때문에 벽면의 열손실과 radical extinction 현상이 심각해져 소염(quenching) 문제가 심각하다. 마이크로 연소기는 소염 길이(quenching distance)보다 작은 크기가 요구되므로 연소를 안정시키기 위한 특별한 방법이 필요하다. Excess enthalpy combustion을 유지하기 위한 열 재순환 방법,⁽⁶⁾ radical extinction을 유발하는 이물질과 표면의 grain boundary를 제거하기 위한 표면 처리 방법,⁽⁷⁾ 촉매 연소 시스템 등이 사용되고 있다. 특히 촉매 연소 기술은 마이크로 스케일에서 소염 문제가 발생하지 않아 많은 종류의 마이크로 촉매 연소기가 제작, 연구되어 왔다.^(6,8-11)

화학 반응이 존재하는 마이크로 스케일의 열·유동 현상을 실험적으로 규명하는 것은 매우 어렵기 때문에 CFD가 유용하게 사용되고 있다. 마이크로 연소 시스템 내부의 열·유동 분포 및 화학종 농도와 같은 변수들의 상세 구조에 대한 CFD 해석 연구가 보고되고 있다.⁽¹²⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 마이크로 스케일에서 안정적인 반응 유지가 가능한 초소형 촉매 연소기의 열·유동 현상을 고찰하고자 한다. 마이크로 촉매 연소기는 적용되는 MEMS 기술에 따라 촉매 층의 제작법이 변화한다. 따라서 촉매 층의 두께, porosity, tortuosity 등이 변화하고, 이에 따라 반응 상수들이 변화한다. 그러므로 마이크로 촉매 연소기를

해석할 때는 반응 상수를 간단하면서도 신뢰성 있게 결정하는 방법이 필요하다. 촉매 반응 상수를 효과적으로 결정하는 방법을 구축하고, 이를 이용하여 연소기 내부의 물질 전달 특성을 CFD 해석을 통해 상세 분석하고자 한다.

2. 수치 해석 방법

2.1 CFD 모델링

노멀 부탄을 연료로 사용하는 원통형 백금(Pt) 촉매 연소기에 대하여, 축 대칭 좌표계에서 정상 상태를 가정하면 2 차원 Navier-Stokes 방정식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \rho u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u_r) = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left[u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right] = - \frac{\partial p}{\partial z} - \left(\frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) \right) \quad (2)$$

$$\rho \left[u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} \right] = - \frac{\partial p}{\partial r} - \left(\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) \right) \quad (3)$$

$$\rho u_z \frac{\partial Y_i}{\partial z} + \rho u_r \frac{\partial Y_i}{\partial r} = - \left(\frac{\partial J_{i,z}}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r J_{i,r})}{\partial r} \right) + \dot{w}_i W_i \quad (4)$$

$$\rho c_p \left(u_z \frac{\partial T}{\partial z} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \left(u_z \frac{\partial p}{\partial z} + u_r \frac{\partial p}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_i c_{pi} \left(J_{i,z} \frac{\partial T}{\partial z} + J_{i,r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_i h_i \dot{w}_i W_i \quad (5)$$

$$p = \frac{\rho R_u T}{W} \quad (6)$$

식 (2)와 (3)에서 τ_{zz} , τ_{rr} , τ_{rz} 는 뉴턴 유체의 전단력 텐서 성분이다. 식 (4)의 $J_{i,z}$, $J_{i,r}$ 은 각각 축 방향과 반경 반향의 확산에 의한 물질 유속 성분이다. 식 (4)와 (5)의 \dot{w}_i 는 i 화학 종의 균일 반응 (homogeneous reaction) 향으로 본 연구에서 고려한 연소기의 높이가 소염 길이보다 작으므로 무시할 수 있다. Fluent 코드를 이용하여 식 (1)-(6)의 해를 구하였다.

수소⁽¹⁸⁾와 메탄^(17,19)과 같이 분자량이 작은 연료에 대한 상세 표면 반응기구(reaction mechanism)는 보고된 바 있으나 부탄과 같이 분자량이 큰 연료에 대한 상세 표면 반응기구는 알려져 있지 않다. 기존 문헌에서는 상세 반응기구의 부재 또는 계산상의 과도한 시간 등의 문제점으로 인하여 분자량이 큰 연료^(20,21)뿐만 아니라 메탄⁽¹⁶⁾과 같이 상세

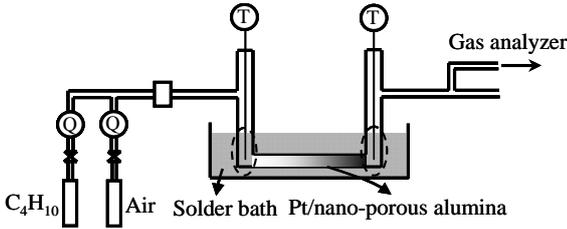


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

표면 반응기구가 알려진 연료에 대해서도 촉매 표면 반응률을 1 차 비가역 반응으로 가정한 사례가 다수 보고되었다. 따라서 본 연구는 상세 반응기구가 알려져 있지 않은 부탄의 촉매 화학 반응을 1 차 비가역 표면 반응으로 가정하였다.



문헌에 따르면 연료가 희박한 경우 Pt 촉매에서 탄화수소의 산화 반응 속도는 연료 농도에 비례하고 산소 농도에는 영향 받지 않는 것으로 보고된 바 있다.⁽²²⁾ 최근 연구에 따르면 Pd 촉매를 적용한 마이크로 촉매 연소기에서 당량비 1 조건을 포함하는 넓은 실험 범위에 대하여 부탄의 표면 반응 속도는 산소 농도와 관계 없는 것으로 보고되었다.⁽⁸⁾ 비록 Pd와 Pt의 특성은 다르지만 큰 차이를 보이지 않을 것이라고 가정하고 노멀 부탄의 표면 반응 속도(\dot{s}_B)를 다음과 같은 Arrhenius 식 형태로 가정하였다.

$$\dot{s}_B = k_c \cdot C_{B,s} = \eta \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \cdot C_{B,s} \quad (8)$$

위 식에서 k_c , $C_{B,s}$, η , A , E_a 는 각각 specific reaction rate, 촉매 표면에서의 부탄 농도, 촉매 담체의 effectiveness factor, pre-exponential factor, 그리고 활성화 에너지이다.

2.2 마이크로 촉매 연소기

본 연구에서 고려한 촉매 연소기는 원통형 알루미늄 튜브의 내벽을 양극산화(anodic oxidation) 처리하여 나노 스케일의 알루미늄 세공 담체를 구성하고, $Pt[(NO_2)(NH_3)]_2$ 용액 속에서 Pt를 함침(impregnation)시킨 후 350 °C에서 1 시간 동안 소성(calcination)하여 제작되었다.⁽⁹⁾ 나노 세공(nanopore)의 지름과 세공 사이의 간격은 각각 20~30 nm와 90 nm 수준이다.⁽⁹⁾ 알루미늄의 두께는 양극산화의 전류밀도와 시간으로 조절 가능하며, 본 연구에서는 전류밀도 50 A/m² 조건에서 12 시간 동안 산화시켜 알루미늄의 두께가 약 35 μm이다. 촉매 연소기의 내경과 외경은 각각 0.6 mm와 1.0 mm이고 연소기의 길이는 50 mm이다.

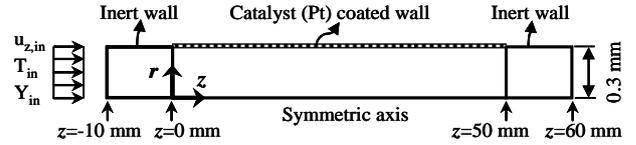


Fig. 2 Schematic diagram of computational volume

Fig. 1 은 마이크로 촉매 연소기의 실험 장치 개략도이다.⁽⁹⁾ 당량비는 1로 유지하면서 노멀 부탄의 유량($Q_{B,in}$)을 2.5, 5.0, 15 sccm으로 변화시키며 연소기 출구에서 산소 농도를 가스 분석기로 측정하여 연료의 반응률을 계산하였다. 연소기의 벽면 온도를 일정하게 유지하기 위하여 납땀 욕조(solder bath) 내부에 촉매 연소기를 설치하고, 납땀 욕조의 온도를 200 °C~400 °C 범위에서 조정하며 실험을 수행하였다.

2.3 계산 격자와 경계조건

CFD 해석을 수행한 계산영역은 연소기의 대칭축 기준 상부 절반 부분으로 Fig. 2와 같다. 연소기의 입·출구에는 가스 라인과 촉매 연소기를 연결하는 알루미늄 튜브로 만들어진 연결부가 있다. 이 영역은 Fig. 1에 점선 타원으로 표시된 것과 같이 납땀 욕조에 설치되어 있어 고온으로 유지되고, 촉매 층은 없으므로 표면 화학 반응은 일어나지 않는다. 이 효과를 고려하기 위하여 입·출구에는 촉매가 코팅되지 않은 10 mm의 영역이 존재한다고 가정하였다. 벽 근처의 큰 구배 발생을 고려하기 위하여 벽면에 격자를 조밀하게 구성하고 격자 의존성을 테스트하였다. 반경 방향으로 40개 이상의 격자를 사용하면 벽면에서 변수들의 구배 값이 거의 변화하지 않음을 확인하였다. 본 연구에서는 50(radial)×1400(axial)개의 격자 시스템을 사용하였다.

연소기 입구($z=-10$ mm)에서의 경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} u_{z,in} &= \text{constant}, \\ T_{in} &= 300 \text{ K}, \\ Y_{i,in} &= Y_i(\phi = 1) \end{aligned} \quad (9)$$

실험 장치에서 촉매 연소기 입구 앞에 90°의 회전부가 존재하므로 입구에서 실제 속도 조건은 일정 속도 조건보다 복잡할 것으로 예상된다. 하지만 $Q_{B,in}=2.5, 5.0$ sccm 조건에서는 평균 속도가 낮아 촉매가 코팅된 연소기 입구부터 유동장이 완전 발달되므로 속도의 입구 경계 조건이나 유동의 완전 발달 여부가 표면 화학 반응률에 영향을 미칠 수 없다. 반면 $Q_{B,in}=15$ sccm 조건에서는 연소기 길이의 중간 이후에 유동이 완전 발달된

다. 실제 실험에서도 입구 회전부에 의한 2 차 유동의 증가로 긴 진입길이(entry length)가 예측된다. 본 연구에서는 $Q_{B,in}=15$ sccm 조건에서 발생할 수 있는 유동 경계층의 영향을 고려하지 않았다.

출구($z=60$ mm)에서의 경계 조건은 outflow 경계 조건을 적용하였고, 촉매 벽면($r=d/2=0.3$ mm, d 는 연소기 직경)에서의 경계조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} u_z &= u_r = 0 && \text{for all } z \\ T &= T_s = \text{constant} && \text{for all } z \\ J_{i,r} &= \dot{s}_i W_i && \text{for } 0 \text{ mm} \leq z \leq 50 \text{ mm} \end{aligned} \quad (10)$$

2.4 촉매 반응 상수의 결정

식 (8)의 반응 상수를 결정하기 위하여 1-D plug flow 모델을 이용하였다. 촉매 연소기의 지름이 소염 길이보다 작으므로 균일 반응 항은 무시할 수 있고, 정상 상태를 가정하면 부탄의 물질 균형 방정식은 다음과 같다.

$$A_c \frac{du_b C_{B,b}}{dz} + W_p k_{m,B} (C_{B,b} - C_{B,s}) = 0 \quad (11)$$

정상 상태에서는 유동 중심부로부터 촉매 벽면으로 확산되는 부탄이 촉매 표면에서 모두 반응하게 되므로 다음과 같은 관계가 성립한다.⁽¹⁷⁾

$$k_{m,B} (C_{B,b} - C_{B,s}) = \eta \cdot A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \cdot C_{B,s} \quad (12)$$

식 (11)와 식 (12)을 조합하면 벽면에서의 부탄 농도($C_{B,s}$)를 제거하고 부탄의 혼합평균(bulk mean) 농도($C_{B,b}$)에 대한 균형방정식을 구할 수 있다.

$$A_c \frac{du_b C_{B,b}}{dz} = -\frac{W_p k_{m,B} \eta A \exp(-E_a / R_u T)}{k_{m,B} + \eta A \exp(-E_a / R_u T)} C_{B,b} \quad (13)$$

반응 전후 총 몰수의 변화가 4.7 %로 매우 작으므로 축 방향의 혼합평균 속도(u_b) 변화를 무시하면 식 (13)은 1 차 상미분방정식으로 축약된다. 이를 적분하고 자연로그 함수를 적용하면 다음과 같다.

$$A' \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) = -\frac{u_b A_c}{W_p L} \ln\left(\frac{C_{B,b}(L)}{C_{B,b}(0)}\right) \left/ \left[1 + \frac{u_b A_c}{W_p k_{m,B} L} \ln\left(\frac{C_{B,b}(L)}{C_{B,b}(0)}\right) \right] \right. \quad (14)$$

식 (14)에서 L 은 촉매가 코팅되어 있는 길이이고 A' 은 A 와 η 의 곱이다. 부탄의 물질 전달 계수($k_{m,B}$)는 다음과 같이 Sherwood 수(Sh)를 이용하여 표현할 수 있다.

$$k_{m,B} = Sh \cdot \frac{D_B}{d} \quad (15)$$

여기에서 D_B 는 부탄의 확산계수이다. 물질 경계층이 연소기 내에서 완전 발달한다고 가정하면

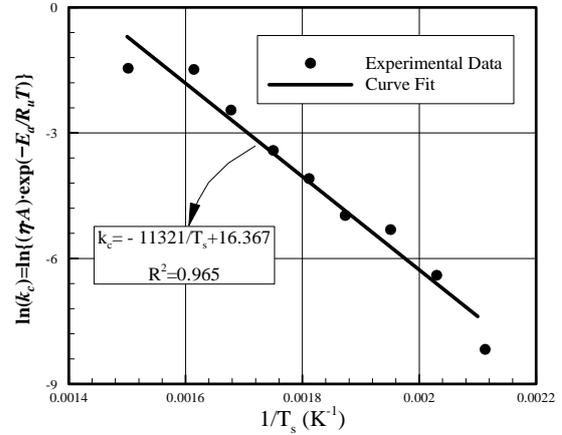


Fig. 3 Temperature dependence of the specific reaction rate ($Q_{B,in}=2.5$ sccm)

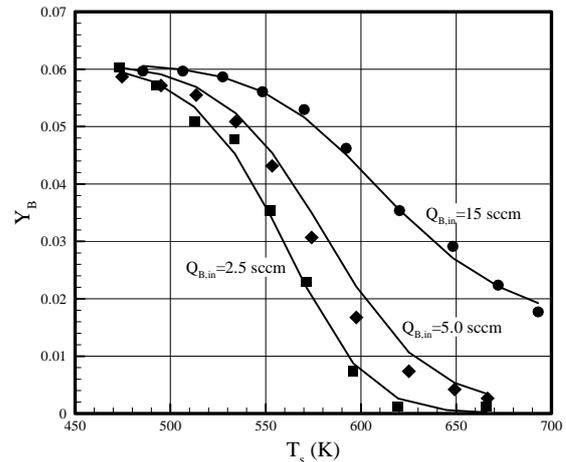


Fig. 4 Mass fraction of butane at the combustor exit (symbol: experiment,⁽⁹⁾ solid line: CFD)

$Sh=4$ 로 가정할 수 있다. 부탄 유량 $Q_{B,in}=2.5$ sccm 조건에서 측정된 연소기 출구의 부탄 농도 데이터를 식 (14)에 적용하면, Fig. 3 과 같이 우변 항의 로그 값을 $1/T_s$ 에 대해 1 차 직선으로 근사할 수 있다. 이로부터 촉매 반응 상수를 계산하면 $E_a=9.413 \times 10^7$ J/kmol이고 $A'=1.283 \times 10^7$ m/s이다. 이 반응 상수 값을 이용하여 식 (8)의 표면 반응 속도를 계산하고 CFD 해석에 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부탄의 질량 분율 및 연소기 내부 분포

CFD로 계산된 마이크로 연소기 출구의 부탄 질량 분율(mass fraction)을 실험 결과와 비교하면 Fig. 4 와 같다. 촉매 표면 온도(T_s)와 유량($Q_{B,in}$)의 넓은 운전 조건에 대하여 부탄의 질량 분율을 정밀도 높게 예측할 수 있었다.

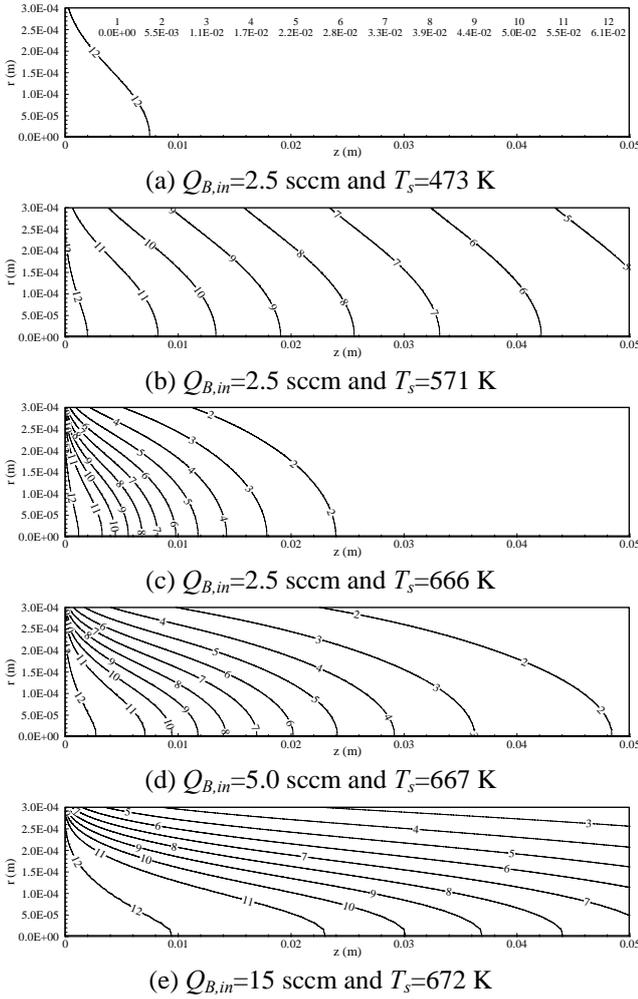


Fig. 5 Contours of butane mass fraction (Y_B) in the longitudinal plane

연소기 내부의 부탄 질량 분율의 등고선은 Fig. 5 와 같다. Fig. 5 의 (a)-(c)는 $Q_{B,in} = 2.5$ sccm 조건에서 촉매의 표면 온도 변화에 따른 질량 분율의 분포이다. 낮은 온도에서는 표면 반응 속도가 낮아 벽 근처에서 부탄의 농도 구배가 크지 않고, 대부분의 연료가 반응하지 않은 상태로 연소기를 빠져 나간다. 반면 높은 촉매 표면 온도에서는 활발한 표면 반응으로 인하여 반경 방향의 부탄 농도 구배가 증가한다. Fig. 5 의 (c)-(e)는 촉매의 표면 온도가 거의 같은 조건에서 유량 변화에 따른 부탄 질량 분율 분포이다. 높은 촉매 표면 온도로 인해 마이크로 연소기의 전체 벽면에서 큰 반응율을 유지하기 때문에 유량이 증가할수록 연소기 전체 영역에서 반경 방향 농도 구배가 증가한다. 유량이 가장 큰 조건인 (e)의 경우($Q_{B,in} = 15$ sccm) 일부 부탄은 촉매 표면으로 확산될 시간이 충분하지 않아 연소기 내부에서 반응하지 못한 채 출구로 배출된다.

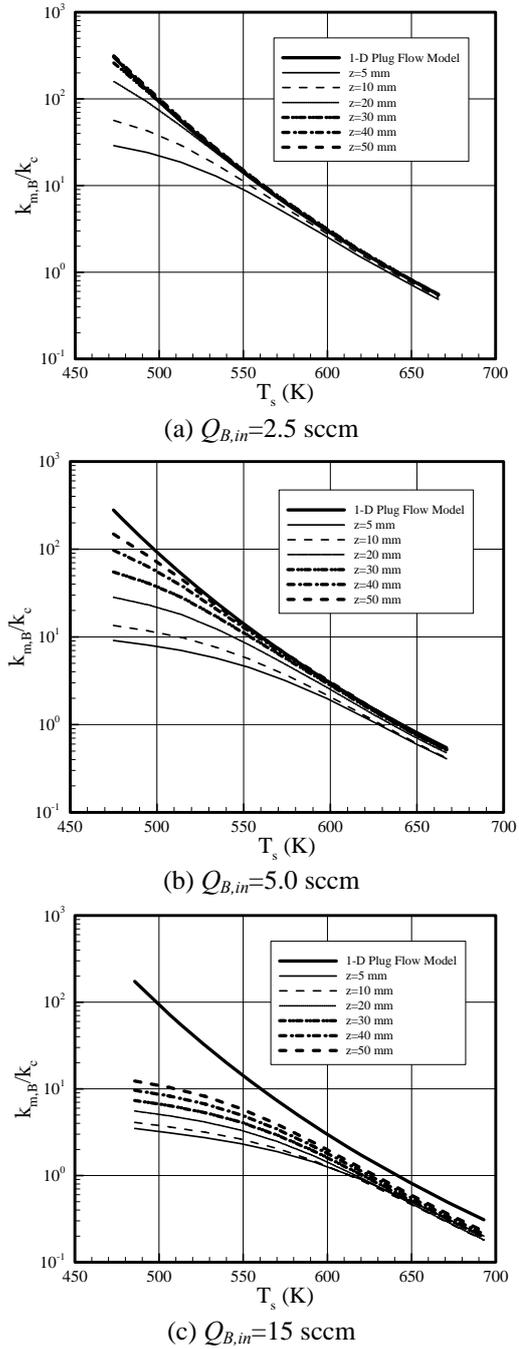


Fig. 6 The ratio of the mass transfer rate to the specific reaction rate

3.2 물질 전달 속도와 화학 반응 속도 비교

본 연구의 유량 조건으로 계산한 레이놀즈수는 $Re=215\sim 1330$ 으로 층류 영역에 속한다. 따라서 연료의 전체 변환 속도를 결정하는 요인은 (i)부탄이 촉매 벽 면까지 이동하는 물질 전달 속도($k_{m,B}$)와 (ii)촉매 표면에서의 화학 반응 속도(k_c)이다. 효율 높은 마이크로 촉매 연소기를 개발하기 위해서는 운전 온도와 유량

에 따라 어떤 요인이 연료의 반응 속도를 결정짓는지 이해할 필요가 있다. 식 (8)과 (12)으로부터 두 요인의 상대 비($k_{m,B}/k_c$)를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{k_{m,B}}{k_c} = \frac{C_{B,s}}{C_{B,b} - C_{B,s}} \quad (16)$$

Fig. 6 은 연소기 길이 방향의 다양한 위치에서 촉매 표면 온도에 대한 $k_{m,B}/k_c$ 의 값을 보여주고 있다. 촉매 표면 온도가 증가함에 따라 표면 화학 반응 속도가 증가하므로 부탄의 물질 전달 속도가 전체 연료 변환 속도를 결정하는 것을 알 수 있다($k_{m,B} < k_c$). 같은 촉매 온도에서는 유량이 증가함에 따라 $k_{m,B}/k_c$ 의 값이 감소한다. 이는 혼합평균 속도가 증가하면서 부탄이 연소기 내부에 체류하는 시간이 짧아지고 촉매 표면으로 전달될 시간이 충분하지 않기 때문에 전체 연료 변환 속도 결정에 부탄의 물질 전달 속도 영향이 상대적으로 커지게 된 것이다.

부탄의 유량이 적은 경우($Q_{B,in}=2.5$ sccm), 연소기 입구 부근을 제외하면 CFD 해석 결과는 전체적으로 1-D plug flow 모델과 잘 일치함을 Fig. 6 (a)에서 확인할 수 있다. 하지만 유량이 증가하면서 CFD 결과가 1-D plug flow 모델과 많은 차이를 보인다. 이는 모델 가정의 한계 때문으로 Raja 등에 의하면 1-D plug flow의 유효 구간은 다음과 같다.⁽¹⁷⁾

$$\frac{d}{L} \ll \text{Re} \cdot \text{Sc}_B \ll 4 \frac{L}{d} \quad (17)$$

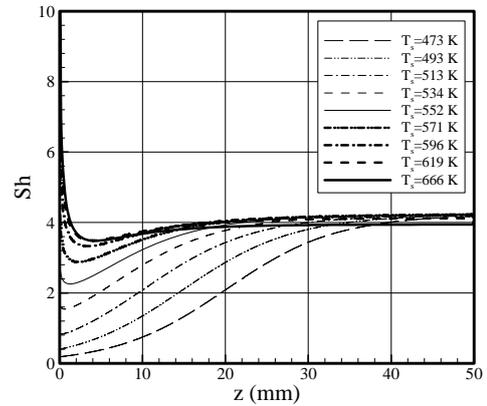
식 (17)에서 Sc_B 는 부탄의 Schmidt 수로 1로 가정하면, 본 연구의 연소기 치수에 따른 모델 유효 구간은 $0.012 \ll \text{Re} \ll 333$ 이다. 부탄의 유량 조건 $Q_{B,in}=2.5, 5.0, 15$ sccm에 대한 혼합평균 레이놀즈 수는 각각 215, 430, 1330으로 $Q_{B,in}=5.0, 15$ sccm 조건에서의 CFD 결과는 상대적으로 1-D plug flow 모델과 차이를 많이 보일 수 밖에 없다. 이러한 이유로 2.4장에서 1-D plug flow 모델을 이용하여 표면 반응 상수를 결정할 때 $Q_{B,in}=2.5$ sccm 조건을 이용하였다.

3.3 경계층의 물질 전달 특성

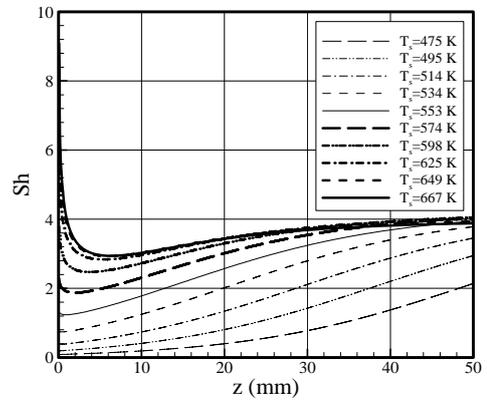
경계층 내부의 물질 전달 특성을 파악하기 위하여 Sherwood 수의 분포를 고려하였다. Sherwood 수의 물리적인 의미는 벽면 부근에서 물질 농도의 무차원 구배이다. 식 (15)와 (16)으로부터 Sherwood 수를 표현하면 다음과 같다.

$$\text{Sh} = \frac{C_{B,s}}{C_{B,b} - C_{B,s}} \cdot \frac{k_c}{(D_B/d)} \quad (18)$$

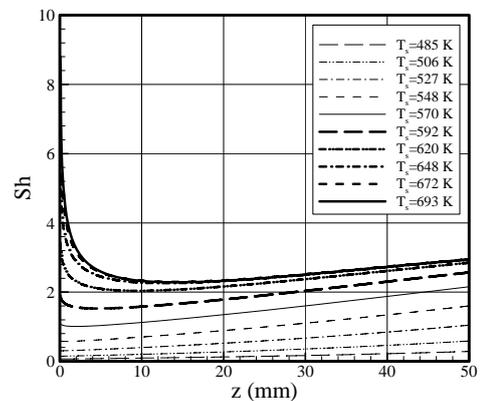
Sherwood 수의 축 방향 분포는 Fig. 7 과 같다. 촉매 온도가 높은 경우, 연료가 연소기 입구부터 빠



(a) $Q_{B,in}=2.5$ sccm



(b) $Q_{B,in}=5.0$ sccm



(c) $Q_{B,in}=15$ sccm

Fig. 7 Profiles of the Sherwood number along the axial direction

르게 반응하면서 반경 방향의 농도 구배가 크기 때문에 연소기 입구에서 Sherwood 수의 값이 매우 크다. 반면 촉매 온도가 낮은 경우, 느린 반응 속도로 인해 반경 방향의 농도 구배가 크지 않으므로 Sherwood 수는 작은 값을 가진다.

유량이 적은 경우(Fig. 7(a) $Q_{B,in}=2.5$ sccm), 물질 전달 경계층이 연소기 내부에서 완전 발달하여 Sherwood 수가 점근 값(asymptotic value)으로 접근

하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 나타난 접근 값인 4는 촉매 표면에서 일정 반응률 경계 조건과 일정 농도 경계 조건에 해당하는 Sherwood 수의 중간에 해당하며 이전 연구 결과와 부합된다.^(16,17) 반면 유량이 증가할수록(Fig. 7(b) $Q_{B,in}=5.0$ sccm, (c) $Q_{B,in}=15$ sccm) Sherwood 수는 접근 값에 수렴하지 못 하게 된다. 특히 $Q_{B,in}=15$ sccm의 경우, 물질 경계층의 진입 길이가 약 57 mm로 계산되므로 연소기의 길이 범위 내에서는 물질 경계층이 완전 발달할 수 없다. 이는 축 방향의 Sherwood 수 분포에 잘 반영되어 있다.

유동 속도 크기에 대해 표준화된 물질 전달 특성을 파악하고자 Sherwood 수와 Graetz 수의 관계를 Fig. 8에 표현하였다. Graetz 수는 다음과 같다.

$$Gz_m^{-1} = \frac{z/d}{Re \cdot Sc_B} \quad (19)$$

Sherwood 수와 물질 Graetz 수의 관계가 Fig. 8과 같이 일정한 곡선 형태를 갖지 않는 이유는 본 연구에서 고려한 마이크로 연소기의 촉매 벽면 경계 조건을 식 (8)와 같이 정상상태에서 온도의 함수로 표현되는 반응률로 가정했기 때문이다. 과거 일부 문헌에서는 다양한 해석 조건에서 Sherwood 수와 물질 Graetz 수의 관계가 거의 일정한 형태를 보이기도 한다.^(16,23) 하지만 이러한 결과는 물질 전달을 열 전달과의 유사 관계(analogy)로부터 해석했기 때문이다. 이는 일정 온도 또는 일정 열유속을 가정한 열전달 해석 때문에 결국 반응이 있는 표면을 일정 농도 또는 일정 반응률 조건으로 가정한 것과 동일하다. 실제 촉매 연소기에서는 일정 농도나 일정 반응률 조건이 아니기 때문에 Fig. 8과 같이 실험 조건에 따라 Sherwood 수와 물질 Graetz 수가 변화하게 된다.

4. 결론

수치해석을 이용하여 마이크로 촉매 연소기 내부의 표면 화학 반응이 포함된 유동 현상을 해석하였다. 이를 통하여 얻는 결론은 다음과 같다.

(1) 부탄의 Pt 촉매 반응을 1차 비가역 화학 반응으로 가정하고 1-D plug flow 모델을 이용하여 반응 상수를 결정하였다. 이를 이용하여 CFD 해석을 수행한 결과 마이크로 연소기 출구에서 측정된 부탄 농도의 실험치를 넓은 범위의 운전 조건에서 비교적 정확하게 재현할 수 있었다.

(2) 부탄의 물질 전달 속도와 표면 반응 속도를 상대 비교하여 연료의 전체 변환 속도를 결정짓는 요인을 분석하였다. 촉매 표면의 온도가 증가

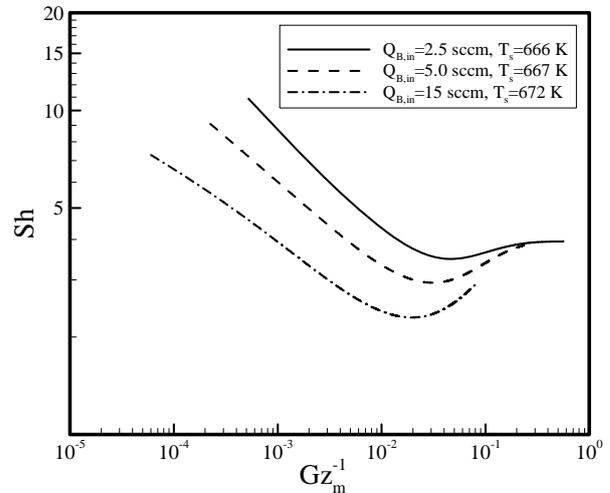


Fig. 8 Sherwood number versus species Graetz number for different flow rates

하거나 혼합평균 유량이 증가할수록 부탄의 물질 전달 속도 영향이 커진다.

(3) 유량이 적은 조건($Q_{B,in}=2.5$ sccm)에서는 물질 경계층이 연소기 내부에서 완전 발달하여 물질 전달 특성을 대표하는 Sherwood 수가 접근 값인 4에 접근한다. 반면 큰 유량 조건에서는 물질 경계층의 진입 길이가 길어져 Sherwood 수가 접근 값에 수렴하지 못 한다.

(4) 연소기의 촉매 표면에서 반응률이나 농도가 일정하지 않기 때문에 Sherwood 수와 물질 Graetz 수 사이에는 일정한 관계가 존재하지 않는다.

후 기

본 연구는 경일대학교 교내학술연구비 지원과 지식경제부 지정 경일대학교 자동차부품시험지역 혁신센터 지원으로 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Spadaccini, C. M., Zhang, X., Cadou, C. P., Miki, N. and Waitz, I. A., 2003, "Preliminary Development of a Hydrocarbon-fueled Catalytic Micro-Combustor," *Sensors and Actuators A*, Vol. 103, pp. 219~224.
- (2) Fernandez-Pello, A. C., Pisano, A. P., Fu, K., Walther, D., Knobloch, A., Martinez, F., Senesky, M., Jones, D., Stoldt, C. and Heppner, J., 2002, "MEMS Rotary Engine Power System," *Proceedings of International Workshop on Power MEMS 2002*, Tsukuba, Japan, pp. 28~31.
- (3) Tanaka, S., Chang, K., Min, K., Satoh, D., Yoshida, K.

- and Esashi, M., 2004, "MEMS-Based Components of a Miniature Fuel Cell/Fuel Reformer System," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101, pp. 143~149.
- (4) Schaevitz, S., Franz, A. J., Jensen, K. F. and Schmidt, M. A., 2001, "A Combustion-Based MEMS Thermoelectric Power Generator," *Proceedings of the 11th International Conference on Solid-State Sensor and Actuators*, Munich, Germany, pp. 30~33.
- (5) Yang, W. M., Chou, S. K., Shu, C., Li, Z. W. and Xue, H., 2002, "Development of Microthermophotovoltaic System," *Applied Physics Letters*, Vol. 81, pp. 5255~5257.
- (6) Vican, J., Gajdeczko, B. F., Dryer, F. L., Milius, D. L., Aksay, I. A. and Yetter, R. A., 2002, "Development of a Microreactor as a Thermal Source for Microelectromechanical Systems Power Generation," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 29, pp. 909~916.
- (7) Miesse, C., Masel, R. I., Short, M. and Shannon, M. A., 2005, "Diffusion Flame Instabilities in a 0.75 mm Non-Premixed Microburner," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30, pp. 2499~2507.
- (8) Wang, X., Zhu, J., Bau, H. and Gorte, R. J., 2001, "Fabrication of Micro-Reactors Using Tape-Casting Methods," *Catalysis Letters*, Vol. 77, pp. 173~177.
- (9) Suzuki, Y., Saito, J. and Kasagi, N., 2004, "Development of Micro Catalytic Combustor with Pt/Al₂O₃ Thin Films," *JSME International Journal B*, Vol. 47, pp. 522~527.
- (10) Okamasa, T., LEE, G. G., Suzuki, Y., Kasagi, N. and Matsuda, S., 2006, "Micro Catalytic Combustor Using High-Precision Ceramic Tape Casting," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 16, No. 9, pp. S198~S205.
- (11) Boyarko, G. A., Sung, C. J. and Schneider, S. J., 2005, "Catalyzed Combustion of Hydrogen-Oxygen in Platinum Tubes for Micro-Propulsion Applications," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30, pp. 2481~2488.
- (12) Norton, D. G. and Vlachos, D. G., 2003, "Combustion Characteristics and Flame Stability at the Microscale: a CFD Study of Premixed Methane/Air Mixtures," *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, pp. 4871~4882.
- (13) Chen, M. and Buckmaster, J., 2004, "Modeling of Combustion and Heat Transfer in 'Swiss Roll' Micro Scale Combustors," *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 8, pp. 701~720.
- (14) Li, Z. W., Chou, S. K., Shu, C., Yang, W. M. and Xue, H., 2004, "Predicting the Temperature of a Premixed Flame in a Microcombustor," *Journal of Applied Physics*, Vol. 96, pp. 3524~3530.
- (15) Deutschmann, O. and Schmidt, L. D., 1998, "Modeling of Partial Oxidation of Methane in a Short-Contact-Time Reactor," *AIChE Journal*, Vol. 44, pp. 2465~2477.
- (16) Hayes, R. E. and Kolaczowski, S. T., 1999, "A Study of Nusselt and Sherwood Numbers in a Monolith Reactor," *Catalysis Today*, Vol. 47, pp. 295~303.
- (17) Raja, L. L., Kee, R. J., Deutschmann, O., Warnatz, J. and Schmidt, L. D., 2000, "A Critical Evaluation of Navier-Stokes, Boundary-Layer, and Plug-Flow Models of the Flow and Chemistry in a Catalytic-Combustion Monolith," *Catalysis Today*, Vol. 59 pp. 47~60.
- (18) Seyed-Reihani, S. A. and Jackson, G. S., 2004, "Effectiveness in Catalytic Washcoats with Multi-Step Mechanisms for Catalytic Combustion of Hydrogen," *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 5937~5948.
- (19) Deutschmann, O., Maier, L. I., Reidel, U., Stroemman, A. H. and Dibble, R. W., 2000, "Hydrogen Assisted Catalytic Combustion of Methane on Platinum," *Catalysis Today*, Vol. 59, pp. 141~150.
- (20) Hays, R. E., Lui, B., Moxom, R. and Votsmeier, M., 2004, "The Effect of Washcoat Geometry on Mass Transfer in Monolith Reactors," *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, pp. 3169~3181.
- (21) Hays, R. E., Lui, B. and Votsmeier, M., 2005, "Calculating Effectiveness Factors in Non-Uniform Washcoat Shapes," *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, pp. 2037~2050.
- (22) Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, E., 1984, "Catalytic Combustion," *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, Vol. 26, pp. 1~58.
- (23) Male, P., Croon, M. H. J. M., Triggelaar, R. M., Berg, A. and Schouten, J. C., 2004, "Heat and Mass Transfer in a Square Microchannel with Asymmetric Heating," *International Journal of Heat & Mass Transfer*, Vol. 47, pp. 87~99.