

혼합 액체연료의 화학반응차수 계측에 관한 실험적 연구

최효현* · 임준석* · 김철진* · 손채훈**†

An Experimental Study on Measurement of the Reaction Order of a Liquid Fuel with Various Components

Hyohyun Choi* · Junseok Lim* · Chuljin Kim* · Chae Hoon Sohn**†

ABSTRACT

Thermal Analyses are conducted to measure various factors of a liquid fuel required for numerical analysis. Thermal Analyses are divided into two different methods of TGA (Thermo Gravimetric Analysis) and DSC (Differential Scanning Calorimetry). Non-isothermal experimental results are analyzed using by TGA. The results are filtered by a Freeman Carroll method. At the same time, chemical parameters of unknown liquid fuel, activation temperature and reaction order are measured to 6128.2 K and 1.4, respectively. Furthermore, the parameters can be obtained by various mathematical methods. It is found that the parameters depend on the processing method.

초 록

본 연구에서는 열분석법을 이용하여 혼합 액체연료의 수치해석에 필요한 여러 가지 인자를 측정하였다. 이러한 열분석법에는 열중량 분석방법(TGA, Thermo-Gravimetric Analyzer)과 시차 주사열량 측정법(DSC, Differential Scanning Calorimetry)이 있다. 열중량 분석방법을 통한 비등온 실험(non-isothermal experimental) 결과를 토대로 Freeman Carroll의 수학적인 후처리 방법을 이용하여 미지의 액체연료의 구성 성분에 대한 동역학적 변수인 활성화 온도와 반응차수로 각각 6128.2 K와 1.4를 얻었다. 그 외 다양한 수학적 처리 방법에 따른 동역학적 변수의 값을 구해보았고, 계산 결과는 처리 방법에 따라 약간의 차이를 보였다.

Key Words: Thermogravimetric Analysis(열중량 분석법), Differential Scanning Calorimetry(시차주사열량법), Activation Temperature(활성화 온도)

1. 서 론

* 세종대학교 대학원 기계공학과

** 세종대학교 기계항공우주공학부

† 교신저자, E-mail: chsohn@sejong.ac.kr

로켓 엔진이나 가스터빈 엔진 등에 사용되는 연료는 일반적으로 탄화수소계의 액체연료로서

단일 성분이 아닌 여러 성분으로 구성된 혼합물이다. 연소실에 사용되는 연료의 화학적 특성에 따라 추진기관의 성능과 안정성이 좌우된다.

연료의 화학반응을 모사하기 위해서 상세화학 반응 기구를 사용하는 것이 권장된다. 상세화학 반응 기구에는 보통 수십에서 수천가지의 개별 화학반응 단계식이 포함되고, 각 식에 대한 화학적 인자가 알려져야 한다. 화학적 특성을 나타내는 대표적인 인자는 활성화 에너지, 빈도인자, 반응 차수이다.

상세화학반응이 알려져 있지 않은 경우에는 부득이 총체적인 일단계 반응을 사용한다. 일단계 반응은 화염 구조나 중간 생성물의 농도를 정확히 예측하기에는 적합하지 않다. 그러나, 전체적인 연소 특성을 파악하는 용도로 여전히 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 여러 성분으로 구성된 액체연료의 여러 가지 화학적 인자들의 값을 측정하고자 한다. 본 연구에서는 성분이 알려져 있지 않은 액체연료를 시험 분석하여, 혼합 액체연료의 중요한 성분들의 정체를 파악하였다. 또한 본 연구를 통하여 액체연료의 열역학적, 화학적 물성치를 측정하였다. 이를 통해 점화/연소 수치해석에 필요한 여러 가지 인자들이 파악될 수 있다.

2. 열 분석

본 연구에서 연구 대상으로 삼은 액체 연료는 구성성분이 정확히 알려지지 않은 물질로써, 미지의 혼합 액체로 그 내부 액체의 열적 특성이 명확하지 않고, 대부분 문헌에도 잘 나와 있지 않기 때문에 수치해석과 실험을 수행하는데 큰 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 혼합 액체 연료의 성분분석 및 기초 데이터를 획득하기 위하여 열중량 분석법(TGA, Thermo-Gravimetric Analyzer) 및 시차주사열량 측정법(DSC, Differential Scanning Calorimetry)을 활용하여 액체연료의 무게 변화로 인해 열에 의한 변화 상태를 분석하고, 그때의 혼합물 성분 구성 및 자연 발화 가능한 온도 및 시간을 예측하였다. 또한

열중량 분석법을 통해 활성화 온도와 반응차수를 획득하였다.

2.1 열중량 분석 이론 및 결과

본 연구에서 시험 의뢰에 사용된 분석방법인 TGA(Thermo-Gravimetric Analyzer)는 열분석 중 에서 온도 변화에 따른 고분자를 포함한 유기물질 및 무기 물질의 무게변화를 측정하여 분석하는 방법이다. 열에 의한 변화는 흡착과 탈착 반응, 승화, 기화, 산화, 환원, 분해 등과 같은 열 변화에 의해서만 무게 변화가 일어나기 때문에 열중량 분석법이 유용한 방법으로 적용된다. 이러한 TGA를 이용한 열 중량 실험은 우선 고정된 온도에서 수행하는 등온 실험(isothermal experimental)과 실험온도 범위를 정한 후, 승온 속도를 일정하게 유지하여 설정된 온도까지 상승시키는 비등온 실험(non-isothermal experimental) 방법으로 나눌 수 있다. 위와 같은 실험 결과 값을 미분법과 적분법이라는 수학적 후처리 방법을 통해 열분해 과정에서 일어나는 반응 상수, 전지수 인자 및 활성화에너지 값을 계산할 수 있다. 수학적 후처리 방법인 미분법에는 Freeman-Carroll[1], Chatterjee-Conrad[2], Friedman[3] 등이 제시한 방법이 있고, 적분법에는 Flynn-wall[4], Ozawa[5], Coats-Redfern[6] 등이 제시한 방법이 있다.

본 연구에서는 TGA 분석을 통해 얻은 결과를 이용하여 Freeman-Carroll이 제시한 미분법 [1]의 후처리 방법을 이용하여 동역학적 변수(활성화에너지, 반응차수, 빈도인자)값을 구하고, 또한 다양한 수학적 처리 방법에 따른 결과 값을 비교하였다. 그리고 TGA분석을 통해 액체연료의 무게 변화로 인해 열에 의한 변화 상태를 분석하고, 그때의 혼합물 성분 구성 및 자연 발화 가능한 온도 및 시간을 예측 하였다. 열 무게 측정 곡선으로부터 반응 속도를 구하는 방법은 식 (1)과 같은 속도식을 이용한다.

$$\frac{dx}{dt} = kx^n \quad (1)$$

여기에서 x 는 반응을 하는 시료의 무게, n 은 반

응차수, k 는 반응율 상수이다. 이 식은 고체의 열분해속도를 표현하고 있다. 반응율 상수 k 를 온도의 함수로 나타내면 식 (2)와 같다.

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

여기서 A 는 반응속도 상수의 빈도인자, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수이다. 무게감량 w 에 대한 반응 물질 x 는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-dx = \frac{m_0}{w_\infty} dw \quad (3)$$

여기서 m_0 는 시료의 처음 양이고, w_0 는 최고 무게 감량이다. 이 식의 왼쪽을 m_0 부터 x 까지 적분하고 오른쪽은 0으로부터 ∞ 까지 적분하면 식 (4)가 얻어진다.

$$x = \frac{m_0}{w_\infty} (w_\infty - w) \quad (4)$$

식 (2) 및 (4)를 식 (1)에 대입하고 대수로 나타낸 후 미분하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\frac{\Delta \log(dw/dt)}{\Delta \log(w_\infty - w)} = n - \frac{E}{2.3R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(w_\infty - w)} \quad (5)$$

식 (5)는 Freeman-Carroll의 방법으로 비등온 실험결과의 해석에 가장 널리 이용되는 식으로 반응차수 값 n 과 활성화 에너지 값 E 를 계산할 수 있다. 계산된 반응차수, n 은 1.4이고, 활성화 온도는 6128.2 K이다.

Table 1 Calculated Activation Energy by Various Analysis Methods

Method	E/R(K)
Freeman- carroll	6218.2
Chatterjee-Conrad	8137.1
Friedman	5150.8
Coats-Redfern	7098.2
PPM	5648.9

또한 DTG(Derivative Thermogravimetry)곡선의 최대분해 속도인 극점에서의 세 특성값인 극점

온도, 극점 높이, 극점 전화율을 이용하여 동역학적 변수를 결정하는 방법인 PPM(Peak Property Method)을 이용하였다.[7] 이 방법을 이용하여 얻은 반응차수, n 은 약 1.8, 활성화 온도는 5648.9 K이다.

그 외 다양한 수학적 후처리 방법을 통해 동역학적인 변수 값 중 활성화 에너지 값을 table 1에 나타내었다.

2.2 시차주사열량 측정 이론 및 결과

본 연구에서는 열중량 분석법과 함께 시차주사열량 측정법(DSC, Differential scanning calorimetry)을 이용하여 시료를 분석하고 두 결과를 비교 분석하였다. DSC는 시차열분석(DTA, Differential Thermal Analysis) 방법을 응용한 것이다. DTA는 시료와 열적으로 안정한 표준물질을 동시에 가열하여 양쪽의 온도차를 측정하는 원리이다.[8] 이를 응용하여 DSC는 시료와 표준물질을 동시에 가열해서 온도차가 생긴 경우, 그 온도차를 없애기 위해 필요한 에너지를 측정하는 방법이다. DSC는 분석결과 그래프로부터 피크면적의 발열량(또는 흡열량)에 비례하므로 아래 식에 따라 반응열의 정량을 할 수 있다.

$$M \cdot \Delta H = K \cdot A \quad (6)$$

여기서 M 은 시료의 질량, ΔH 는 시료의 단위 질량당의 에너지변화량, K 는 장치상수, A 는 피크면적을 의미한다. 먼저 ΔH 는 알고 있는 시료의 피크면적을 측정해서 장치상수 K 를 결정한 후 미지시료의 피크 면적을 측정해서 위 (6)식에 대입하여 ΔH 를 구하게 된다. DSC 분석은 Power compensated DSC와 Heat flux DSC법의 두 가지 방법을 이용하여 데이터를 얻을 수 있다.[9] Fig. 1은 TGA, DSC 분석 결과로써 온도에 따른 heat flow 곡선을 나타낸 그래프이다. 각 peak 점에서 온도가 각각 71 °C, 233 °C, 302 °C, 328 °C, 388 °C이다. Fig. 1에서 1 ~ 5는 흡열반응이다.

3. 열 분석 결과 고찰

DSC로 분석한 결과로써 본 연구 대상의 혼합 액체 연료는 총 5가지 성분(peak의 개수)으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 액체연료의 온도 변화에 대한 중량변화, 기체연료의 산화반응으로 인한 열유속(heat flow), 액체연료의 온도 변화를 알 수 있다.

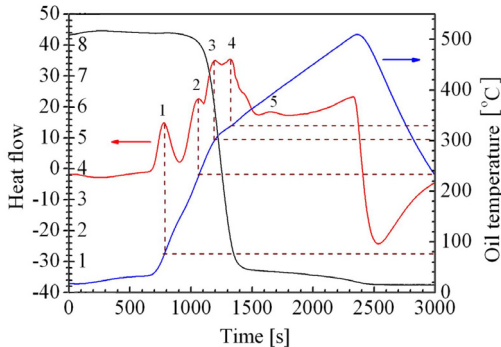


Fig. 1 TGA와 DSC 분석 결과

또한 TGA 분석 결과를 통해 여러 가지 동역학적 특성 중 활성화 에너지 값은 Chatterjee-Conrad법과 Coats-Redfern법을 제외하고는 유사한 값을 얻었다. 그리고 수학적인 후처리 방법을 통해 얻은 동역학적인 값은 특징에 따라 활성화 에너지, 반응차수, 빈도인자 값을 모두 도출 할 수 있는 방법도 있으나 그렇지 않은 방법도 있다.

4. 결 론

본 연구는 연소기에 사용되는 탄화수소계열의 미지의 혼합 액체 연료의 화학적 인자를 계측하기 위한 연구로서 이를 바탕으로 향후 수치 해석 및 실험적 연구를 수행하기 위한 선행 연구이다. 열중량 분석법을 통해 수치해석을 위한 여러 가지 인자값을 도출하였고, 수학적인 후처리 방법을 통해 이러한 값들을 비교하였다. 수학적인 후처리 방법에 따라 값의 차이를 보이나, 수치해석시 화학적 인자를 알 수 없는 미지의 연료에 대한 대략적인 값의 획득을 통해 향후 수

치해석시 필요한 정보를 제공할 수 있을 것이다. 또한 시차주사 열량 측정방법을 통해 혼합 연료의 각 성분을 파악할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Freeman, E. S. and Carroll, B(1950), "The application of thermo-analytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate", *Journal of Physical Chemistry*, 62, 394 ~ 397.
2. Chatterjee, P. K. and Conrad, C. M., J(1950), *Polym. Sci. Part 1*, 6, p. 317.
3. Friedman, H. L(1963), Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci. Part C*, 6, pp. 183 ~ 195.
4. Flynn, J. H. and Wall, L. A(1966), "A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Polym. Letter*, 4, 323 ~ 328.
5. Ozawa, T.(1965), "A new method of analyzing thermogravimetric data", *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 38(11), pp. 1881~1886.
6. Coats, A. W. and Redfern, J. P.(1965), "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *J. Polym. Sci.*, 3, 917 ~ 920.
7. 장은석, 김승도, 신대현, 이경환, "미분중량곡선의 극점 특성치를 이용한 HDPE 열분해 동역학 변수 결정에 대한 연구" *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 42, No. 3, June, 2004, pp. 280 ~ 287.
8. 신세건, 정의덕, 정영언, "기기분석화학", 형설출판사, 2000.
9. Skoog, D. A., James Holler, F., Nieman, T. A., "Principle of Instrumental Analysis", 5th ed, Thomson Learning, USA, 1998.