

메틸 라디칼과 산소 분자 반응에 관한 충격관 연구

申 權 秀

송실대학교 자연과학대학 화학과
(1995. 7. 1 접수)

Shock Tube Study on the Reaction of Methyl Radical with Molecular Oxygen

Kuan Soo Shin

Department of Chemistry, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea
(Received July 1, 1995)

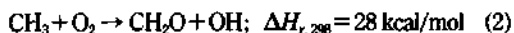
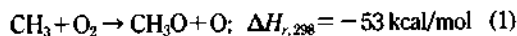
요 약. 메틸 라디칼과 산소 분자 사이의 반응 속도를 입사 충격관을 이용하여 1390부터 2250 K 온도 범위 및 1.5에서 5.3 mol/m³ 밀도 범위에서 213.9 nm 파장에서의 메틸 라디칼의 흡수 스펙트럼을 측정하여 고찰하였다. 메틸 라디칼을 생성하기 위한 원천 분자로는 azomethane이 사용되었다. 실험 결과 CH₃+O₂ → CH₂O+OH 반응의 속도상수는 $k_2 = 1.35 \times 10^{12} \exp(-5900 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 같이 표현할 수 있었다.

ABSTRACT. The reaction between CH₃ radicals and O₂ was investigated in incident shock waves at temperatures between 1390 and 2250 K and densities from 1.5 to 5.3 mol/m³ using azomethane as a source of methyl radicals by following the consumption of CH₃ radicals with time resolved UV absorption measurements at 213.9 nm. The rate constant expression $k_2 = 1.35 \times 10^{12} \exp(-5900 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for the reaction of CH₃+O₂ → CH₂O+OH was derived.

서 론

메탄, 에탄, 프로판, 등과 같은 탄화수소로 이루어진 연료의 연소 과정에서 메틸(CH₃) 라디칼의 산화 반응은 탄화수소가 CH₃를 거쳐 CH₂O로 산화되고 이것이 더 산화되어 CHO 및 CO로, 그리고 결국은 CO₂ 및 H₂O로 연소되어 가는 과정에서 중요한 역할을 하는 과정 중에 하나이다.¹ 연소 과정에서 메틸 라디칼은 주로 산소 원자 및 산소 분자에 의하여 산화되는데, 메틸 라디칼과 산소 원자의 반응, 즉 CH₃+O → CH₂O+H 반응은 상당히 속도가 빠른 라디칼-라디칼 반응으로 일반적으로 불꽃 속도를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 따라서 이 반응에 관하여 많이 연구되어져 있으며 반응 속도가 잘 알려져 있다.¹⁻⁴

메틸 라디칼과 산소 분자의 반응의 경우에는 다음과 같은 두 가지 반응 경로가 알려져 있다.



첫번째 반응 경로 (1)에서는 생성물인 CH₃O가 다시 빠르게 CH₂O 및 H 원자로 분해되어 결국 한 개의 라디칼로부터 두 개의 라디칼이 생성되는 연쇄 갈래 과정으로 탄화수소의 점화 과정에서 중요한 역할을 한다. 이 경로 (1) 반응의 속도론적 연구¹⁻⁴는 상당한 성과가 이루어져 있다. 반면에 반응 경로 (2)는 연쇄 전과 과정으로 연소 과정에서 중요한 역할을 하는 지에 관하여 오랫동안 논란의 대상이 되었다.¹ 이 반응의 속도상수에 관한 기존의 연구 결과들은 거의 두 자리숫자 이상 차이를 보임으로써 연소 과정에서 상당히 중요한 역할하거나 혹은 아무 역할을 하지 않을 수도 있는 상반된 결과를 보이고 있다. 특히 최근 다양한 실험 방법을 이용하여 메틸 라디칼과 산소 분자 사이의 반응이 연구되었으며,⁵⁻⁷ 그 중에 Yu 등⁵과 Saito 등⁶은 온도가 1500 K 이하인 경우에는 메틸 라디칼과 산소 분자의 반응에서 경로 (2)가

우세한 반응임을 보고하였다. 반면에 Fraatz는⁷ 반응 경로 (2)가 거의 무시될 수 있을 만큼 작은 값임을 보고하였다.

본 연구에서는 메틸 라디칼과 산소 분자 반응 중 경로 (2), 즉 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 반응의 연소 온도에서의 속도상수를 충격관을 이용하여 측정하고자 하였다.

실 험

일반적으로 1000 K 이상의 높은 온도에서의 기체 상 반응에 관한 연구는 거의 충격관을 이용하여 수행되고 있으며, 충격관내에서 생성된 충격파는 아주 짧은 시간에 고온으로 상승시킬 수 있다.⁸ 본 실험은 7.62 cm 내경의 Monel 합금으로 만들어진 충격관을 이용하여 입사 충격파 조건에서 수행하였다. 실험에 사용된 충격관에 관한 자세한 설명은 이미 다른 논문⁹에 자세히 설명되어져 있으므로 여기서는 이 실험에 관한 특별한 내용만 간단히 서술하고자 한다. 충격파에 의한 기체의 열역학적 상태는 압전기 변환기를 이용하여 입사 충격파의 속도를 측정 한 후, JANAF¹⁰ 및 NASA¹¹의 열역학 자료들을 이용하여 잘 알려진 방법⁸을 사용하여 구하였다. 메틸 라디칼의 원천 기체로는 azomethane($\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$)을 사용하였으며, azomethane 합성은 Renaud와 Leitch¹² 방법을 따랐다. 그리고 산소(O_2 , 99.99%, Matheson) 및 아르곤(Ar , 99.999%, Matheson) 기체를 시료 기체로 사용하였다. 혼합 기체의 조성은 azomethane과 산소가 각각 0.050~4.50%, 0.100~9.00%, 0.110~5.15%로 아르곤 기체에 희석하여 48시간 지난 후에 사용하였다. 메틸 라디칼의 원천 기체인 azomethane에 비하여 과량의 산소를 사용하므로써 원하지 않는 메틸 라디칼 끼리의 자체 반응들, 즉 $\text{CH}_3 + \text{CH}_3$ 반응들을 억제하고, 메틸 라디칼과 산소 분자의 반응이 유사 일차반응이 될 수 있도록 혼합 기체의 조성을 선택하였다. 메틸 라디칼의 시간에 따른 농도 변화는 Pen-Ray Zn arc 램프(Ultra-Violet products), 9 nm (fwhm) band-pass interference 필터 및 광전자 증배관(EMI 9526B)을 이용하여 213.9 nm 파장에서 흡수스펙트럼으로 측정하였다. 광전자 증배관의 신호는 저장 디지털 오실로스코프(Nicolet Explorer II)

에 기록하여 분석하였다. 입사 충격파 조건에서 수행된 실험 온도는 1390~2250 K이었고, 밀도는 1.5~5.3 mol/m³ 범위였다.

과량의 산소를 이용 유사 일차반응 조건하에서 메틸 라디칼의 흡수 스펙트럼을 측정하고자 할 때 가능하면 원천 기체인 azomethane의 농도가 낮을수록 메틸 라디칼과 산소 분자와의 반응 이외의 부차반응들에 의한 기여를 줄일 수 있다. 본 실험에서는 Zn arc 램프의 213.9 nm 파장의 빛을 slit 등을 이용하여 빛의 크기를 제한하지 않고 약 5 mm 정도의 sapphire window를 투과한 빛을 그대로 사용하므로써 투과된 빛의 신호 대 잡음비는 약 50 정도까지 메틸 라디칼의 측정 한도는 약 200 ppm 정도까지 높일 수 있었다. 따라서 실험 자료를 분석할 때 빛의 크기에 의한 시간 분해 정도의 변화를 다음과 같은 Gaussian 함수를 사용하여 컴퓨터를 이용한 모의 실험시 고려하였다.

$$f(x/\text{cm}) = \exp\left(-\left(\frac{x}{0.18}\right)^2\right)$$

이 식은 충격관의 window를 투과한 빛을 rotating beam block 방법⁹으로 실험적으로 구하였다. 이 빛의 크기에 의한 메틸 라디칼의 흡수 스펙트럼의 변형은 초기 azomethane이 열분해되어 메틸 라디칼이 생성될 때에는 상당한 변화가 있지만 메틸 라디칼이 산소와 반응할 때에는 그 변화가 완만하여 거의 영향이 없음을 알 수 있었다.

결과 및 토론

전형적인 213.9 nm 파장에서의 CH_3 라디칼의 흡수 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 여기서 충격파에 의해 azomethane이 열분해되어 CH_3 라디칼이 생성된 후, CH_3 라디칼이 산소 분자와 반응하거나 CH_3 라디칼의 자체 반응들에 의해 소멸되는 과정을 살펴볼 수 있다. 반응이 한참 지난 후에도 약간의 흡수가 남아 있는 것은 과량으로 사용한 산소 기체가 높은 온도에서 이 파장의 빛을 약간 흡수하기 때문이며, 그 밖에 생성물로 C_2H_2 및 C_2H_4 등이 생성되어 약간의 빛을 흡수하기 때문이다.¹³ 비록 이러한 과량의 산소 및 생성물들의 흡수 정도가 작지만 컴퓨터 모

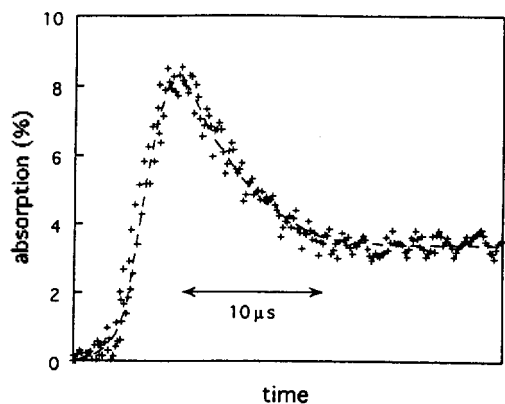


Fig. 1. Typical experimental record of 213.9 nm absorption. The dashed line was calculated using Table 1 mechanism. Shock conditions: 0.10% azomethane-9.00% O₂-90.9% Ar mixture, T₂=1840 K, ρ₂=2.75×10⁻⁶ mol/cm³.

의 실험을 수행하여 메틸 라디칼과 산소 분자 반응의 속도값을 결정할 때 그 효과를 Gardiner 등¹³이 측정한 흡광 계수들을 사용하여 고려하였다.

실험 자료를 분석하기 위하여 Table 1에서와 같이 43개의 단일 단계 반응들로 구성된 반응 메카니즘을 세웠다. 이 메카니즘은 Hwang 등¹⁴이 azomethane 열분해 과정을 설명하기 위하여 제안한 메카니즘을 기초로 하였으며, Table 1 메카니즘의 첫째 단일 단계 반응 (1)은 Bhaskaran 등¹⁵이 구한 결과를 사용하였고, 반응 (3)은 최근에 Fraatz⁷가 얻은 결과를 사용하였다. 기타 반응들의 속도값은 Warnatz⁶가 추천한 값들을 사용하여 구성하였다. 비록 43개의 단일 단계 반응들로 구성된 메카니즘이 azomethane의 산화 과정 전체를 설명하기에는 부족할지라도 본 실험에서와 같이 반응 초기의 CH₃ 농도를 묘사하기에는 충분하리라고 생각한다. 충격파에 의해 순간적으로 가열된 azomethane-산소-아르곤 혼합 기체에서 시간에 따른 CH₃ 라디칼의 농도를 구하기 위해 미분방정식의 해를 LSODE 프로그램¹⁶을 기초로 작성된 프로그램을 가지고 모의 실험을 수행하였다.⁸ Table 1에서 반응 (3), 즉 CH₃+OH → products 반응의 경우 반응 생성물을 명시하지 않았는데 그 이유는 이 반응의 생성물들이 아직 명확히 규명되어 있지 않을 뿐만 아니라, 모의 실험 결과 이 반응이 본 실험 조건에서 중요한 역할을 하지 않았기 때문

이다.

Azomethane 산화 과정을 43개의 단일 단계 반응들로 모의 실험할 때 메틸 라디칼의 농도에 큰 영향을 미치는 반응들의 수는 그리 많지 않다. 따라서 43개의 단일 단계 반응 각각의 속도값을 약간 바꾸어 메틸 라디칼의 농도 변화를 살펴보면 어떤 반응이 메틸 라디칼의 농도에 큰 영향을 미치는지 확인할 수 있다. 이러한 분석을 민감도 분석¹⁷이라 하며, 다음과 같이 로그 민감도(ρS_{ij})를 정의할 수 있다.

$$\rho S_{ij} = \frac{\log\left[\frac{(\text{computed quantity})'_j}{(\text{computed quantity})_j}\right]}{\log\left[\frac{(\text{parameter})'_j}{(\text{parameter})_j}\right]}$$

본 연구에서 parameter는 각 단일 단계 반응들의 속도값을 나타내며, computed quantity는 모의 실험 결과 계산된 CH₃ 라디칼의 농도를 나타낸다. Table 2에서는 Fig. 1과 같은 실험 조건하에서 Table 1의 각 단일 단계 반응들의 속도상수들을 5배하였을 때 구한 ρS_{ij}를 나타내고 있다. 여기서 반응 초기에는 CH₃+O₂의 두 반응 경로가 CH₃ 라디칼의 농도 변화에 가장 민감한 반응이며, 반응이 진행됨에 따라 CH₃+O, CH₃+CH₃ 및 CH₃+CH₂O 등의 반응들이 CH₃ 라디칼의 농도에 상당한 영향을 줄 수 있었다. 또한 CH₃ 라디칼의 흡광 계수는 CH₃ 라디칼의 농도로부터 흡수 스펙트럼을 얻기 위해 알아야 하는데 전체 흡수 스펙트럼의 모양은 이 CH₃ 라디칼의 흡광 계수값에 상당히 민감하다. 그러나 본 실험에서는 과량의 산소를 사용하여 유사 일차 반응 조건을 만들어 CH₃ 라디칼의 흡광 계수를 구하지 않고 CH₃+O₂ 반응의 전체 반응 속도값(k_{tot}=k₁+k₂)을 다음과 같이 구할 수 있었다.

과량의 산소를 사용한 본 실험 조건하에서 Table 1 메카니즘을 이용한 민감도 분석 결과 CH₃ 라디칼의 소모 과정은 유사 일차 반응 조건을 따른다는 것을 확인할 수 있었다.

$$[\text{CH}_3] = [\text{CH}_3]_0 \exp(-k_{\text{eff}}t)$$

여기서 [CH₃]₀는 CH₃의 초기 농도를 의미하며, k_{eff}는 k_{eff}=k_{tot}[O₂]₀로 표현되고, [O₂]₀는 과량으로 사용한 산소의 초기농도를 의미한다. 그리고 213.9 nm 파

Table 1. Reaction mechanism of azomethane oxidation

No.	Reaction	A (mol cm ⁻³ s ⁻¹)	n	E (cal mol ⁻¹)
1	CH ₃ +O ₂ =CH ₃ O+O	7.00×10 ¹²		25590
2	CH ₃ +O ₂ =CH ₂ O+OH	9.83×10 ¹¹		10910
3*	CH ₃ +OH→Products	1.00×10 ¹³		0
4	CH ₃ O+O=CH ₂ O+H	7.00×10 ¹³		0
5	CH ₃ O+M=CH ₂ O+H+M	1.00×10 ¹⁴		25120
6	CH ₂ O+O ₂ =CH ₂ O+H ₂ O	1.00×10 ¹³		7177
7	CH ₂ O+O=COH+OH	3.30×10 ⁷	1.94	1037
8	CH ₂ O+H=COH+H ₂	2.19×10 ⁶	1.77	3000
9	CH ₂ O+M=COH+H+M	5.00×10 ¹⁶		76555
10	CH ₂ O+CH ₃ =COH+CH ₄	5.54×10 ⁹	2.81	5862
11	CH ₂ O+OH=COH+H ₂ O	3.00×10 ¹³		1196
12	COH+M=CO+H+M	2.50×10 ¹⁴		16820
13	C ₂ H ₆ +OH=C ₂ H ₅ +H ₂ O	6.30×10 ⁶	2.00	646
14	C ₂ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +OH	3.00×10 ⁷	2.00	5120
15	C ₂ H ₅ +O=C ₂ H ₄ +OH	5.00×10 ¹³		0
16	C ₂ H ₅ +OH=C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.41×10 ¹³		0
17	C ₂ H ₅ +O ₂ =C ₂ H ₄ +HO ₂	2.00×10 ¹²		5000
18	O+OH=H+O ₂	1.80×10 ¹³		0
19	OH+OH=H ₂ O+O	5.36×10 ¹²		2098
20	H+O ₂ =OH+O	1.20×10 ¹⁷	-0.91	16530
21	H+O ₂ +M=HO ₂ +M	7.00×10 ¹⁷	-0.80	0
22	C ₂ H ₆ N ₂ =CH ₃ +CH ₃ +N ₂	1.20×10 ⁹		28470
23	C ₂ H ₆ =CH ₃ +CH ₃	1.81×10 ²⁶	-10.61	98660
	Falloff parameters: 1.06×10 ²⁶ ,	-2.76, 93206,	0.31, 518, 445	
24	CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₆ +H	2.80×10 ¹²		0
25	CH ₃ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H ₂	6.00×10 ¹²		16507
26	CH ₃ +C ₂ H ₆ =CH ₄ +C ₂ H ₅	9.00×10 ⁻¹	4.00	8300
27	CH ₃ +C ₂ H ₄ =C ₂ H ₃ +CH ₄	4.20×10 ¹¹		111000
28	CH ₃ +C ₂ H ₅ =C ₂ H ₄ +CH ₄	4.37×10 ⁻⁴	5.00	8301
29	C ₂ H ₆ +H=C ₂ H ₅ +H ₂	1.32×10 ¹⁴		9330
30	C ₂ H ₅ =C ₂ H ₄ +H	4.68×10 ²⁰	-7.04	43540
	Falloff parameters: 4.97×10 ¹⁰ ,	0.732, 36890,	0.278, 1.03×10 ⁵ , 754	
31	C ₂ H ₅ +H=C ₂ H ₄ +H ₂	4.70×10 ¹²		0
32	CH ₃ +M=CH ₂ +H+M	1.00×10 ¹⁶		90191
33	CH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	2.00×10 ¹³		0
34	CH ₄ =CH ₃ +H	6.31×10 ²⁶	-5.25	107890
	Falloff parameters: 3.71×10 ¹⁷ ,	-0.56, 104980,	0.48, 4093, 341.3	
35	CH ₄ +H=CH ₃ +H ₂	9.64×10 ⁴	2.57	6644
36	C ₂ H ₅ +M=C ₂ H ₂ +H ₂ +M	2.60×10 ¹⁷		794226
37	C ₂ H ₄ +M=C ₂ H ₂ +H+M	2.60×10 ¹⁷		96650
38	C ₂ H ₄ +H=C ₂ H ₃ +H ₂	3.16×10 ¹¹	0.70	8014
39	CH ₃ +C ₂ H ₃ =C ₂ H ₂ +CH ₄	4.37×10 ⁻⁴	5.00	8301
40	C ₂ H ₃ +M=C ₂ H ₂ +H+M	1.20×10 ²⁹	-7.17	50717
41	C ₂ H ₃ +H=C ₂ H ₂ +H ₂	2.00×10 ¹³		0
42	H ₂ +M=H+H+M	2.23×10 ¹²	0.50	92583
43	CH ₃ +CH ₃ =CH ₄ +CH ₂	1.70×10 ⁹	0.56	12584

Notes: Rate constant expression is $k=A T^n \exp(-E/RT)$. For reaction 23, 30 and 34 the tabulated parameters refer to the low pressure limit rate coefficient; the first three of the falloff parameters listed for this reaction are A , n , and E for their high pressure limit rate coefficient, and the remaining falloff parameters are the a , b and c values that define the temperature dependence of the broadening factor.¹⁹ *Sign → means that reaction is irreversible (see text).

Table 2. Logarithmic sensitivities for computed concentration of methyl radical to rate constants in Table 1 mechanism (see text)

Time (μs)	CH ₃ +O ₂	CH ₃ +O	CH ₃ +CH ₃	CH ₃ +CH ₂ O
1	0	0	0	0
3	0	0	0	0
5	-0.023	0	0	0
7	-0.184	-0.001	0	0
9	-0.183	-0.026	-0.002	0
11	-0.153	-0.090	-0.018	-0.010
13	-0.130	-0.148	-0.027	-0.021
15	-0.101	-0.109	-0.021	-0.029
17	-0.068	-0.068	-0.002	-0.010
19	-0.020	-0.021	0	0

장에서의 흡수는 주로 CH₃ 및 O₂에 의하여 이루어진다.

$$\log(I_0/I) = (\epsilon_{\text{CH}_3}[\text{CH}_3] + \epsilon_{\text{O}_2}[\text{O}_2]) d$$

여기서 ϵ_{CH_3} 및 ϵ_{O_2} 는 각각 CH₃ 및 O₂의 흡광도 계수를 말하며, d 는 경로 길이, I 는 투과된 빛의 세기를 의미한다. Fig. 1에서 반응이 한참 지난 후에도 약간의 흡수가 남아 있는 것은 과량으로 사용한 산소 기체가 높은 온도에서 이 파장의 빛을 약간 흡수하기 때문이다. 이 끝부분의 흡수로부터 ϵ_{O_2} 의 온도에 관한 의존식을 $\epsilon_{\text{O}_2} = 3.44 \times 10^5 \exp(-7370 \text{ K}/T)$ 로 표현할 수 있었다. 이 결과는 Gardiner 등¹³이 구한 $\epsilon_{\text{O}_2} = 3.98 \times 10^5 \exp(-7750 \text{ K}/T)$ 결과와 상당히 잘 일치하며, 2000 K 온도에서 본 실험 결과가 약 5% 정도 큰 값임을 알았다.

$$\log(I_0/I_\infty) = \epsilon_{\text{O}_2}[\text{O}_2] d$$

여기서 I_∞ 는 반응이 한참 지난 후의 투과된 빛의 세기를 의미한다. 그리고 CH₃ 라디칼의 농도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$[\text{CH}_3] = \frac{\log(I_\infty/I)}{\epsilon_{\text{CH}_3} d}$$

또한 CH₃ 라디칼의 농도는 다음과 같이 변한다.

$$\frac{[\text{CH}_3]_0}{[\text{CH}_3]} = \frac{\log(I_\infty/I_{\text{max}})}{\log(I_\infty/I)}$$

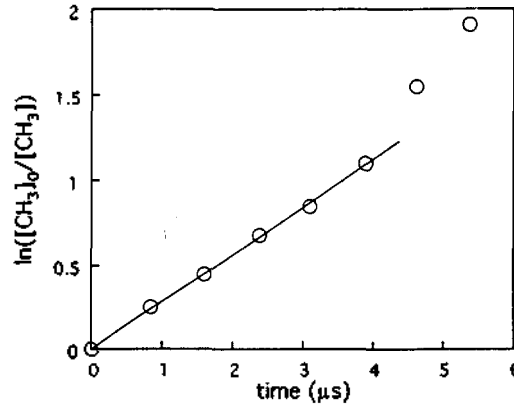


Fig. 2. Pseudo-first-order plot of CH₃ concentration for the experiment in Fig. 1. See the discussion in the text.

여기서 I_{max} 는 실험에서 최대 흡수일 때의 투과된 빛의 세기를 의미한다. 그러므로 k_{eff} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_{\text{eff}} = \frac{d}{dt} \ln \left[\frac{\log(I_\infty/I_{\text{max}})}{\log(I_\infty/I)} \right]$$

Fig. 2에서는 Fig. 1에서 보인 실험에 관해 시간에 따른 $\ln([\text{CH}_3]_0/[\text{CH}_3])$ 그림을 보여주고 있으며, CH₃ 라디칼의 소멸이 상당히 잘 일치 반응에 따름을 알 수 있었다. Fig. 1에 의하면 약 7 μs 정도에서 CH₃ 라디칼의 흡수가 최대가 되고, 그 후 CH₃ 라디칼이 소모되는데 약 10 μs 정도 걸림을 알 수 있다. Fig. 2에서는 직선 관계가 최대 흡수(I_{max}) 후 약 4 μs 정도까지 성립하는데 그 이유는 Table 2의 민감도 분석에서 알 수 있듯이 약 4 μs 이후부터는 CH₃+O₂ 반응 뿐 아니라 기타 CH₃+CH₃, CH₃+O, CH₃+CH₂O 반응들이 CH₃ 라디칼의 소모에 상당한 영향을 주기 때문이다. 이렇게 구한 k_{eff} 로부터 k_{all} 을 구하면 다음과 같다.

$$k_{\text{all}} = 1.53 \times 10^{12} \exp(-6080 \text{ K}/T) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

물론 실제 반응은 위 분석보다는 더 복잡한 과정을 거치게 될 것이며, Table 1의 반응 메커니즘 및 Gardiner 등¹³이 발표한 219.3 nm에서의 흡광 계수를 이용하여 실제 과정에서의 CH₃ 라디칼 농도 변화에 관한 모의 실험을 수행할 수 있었다. 본 실험 조건에서는 CH₃+O₂ 반응 두 경로 반응의 속도값들이

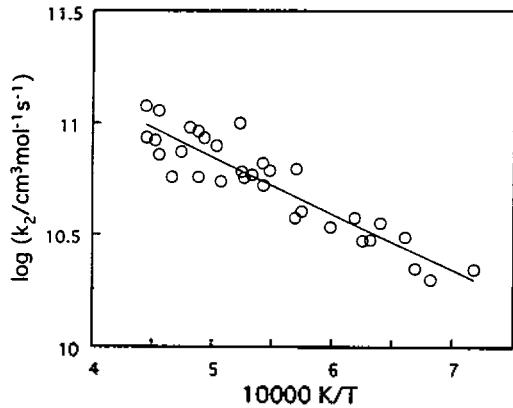


Fig. 3. Rate constant of the $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ reaction. Circles—present experimental data, solid line—least-squares fit to them.

가장 민감하게 CH_3 농도 변화에 작용하며, 특히 $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ 반응의 두 가지 경로중 첫번째 반응 경로인 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$ 반응의 속도값은 이미 잘 알려져 있으므로¹⁵ 두번째 반응 경로인 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 반응의 속도값은 CH_3 흡수스펙트럼의 실험 자료를 가장 잘 만족시키는 속도상수를 모의 실험 결과와 비교하여 구하였다. Fig. 3에서는 이렇게 구한 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 반응의 속도상수들을 나타내고 있으며, 그 결과를 Arrhenius 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$k_2 = 1.35 \times 10^{12} \exp(-5900 \text{ K/T}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Fig. 4에서는 기존의 다양한 실험 방법들로부터 구한 결과들^{4,6,7}과 본 실험의 결과를 비교하였다. 여기서 본 연구 결과는 1390 K부터 2250 K 온도 범위에서는 메틸 라디칼과 산소 분자 사이의 두 가지 반응 경로중에서 경로(2)의 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 반응이 우세한 반응임을 알았고, 이 결과는 최근에 수행된 Saito 등⁶의 결과와 잘 일치한다. 반면에 Fraatz⁷의 결과와는 일치하지 않는데 그것은 Fraatz가 위 반응의 속도값을 OH 라디칼의 흡수 스펙트럼을 측정하여 결정하였다. 일반적으로 탄화수소의 연소 과정에서 OH 라디칼의 농도는 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 반응에 의하여 상당한 영향을 받는다고 알려져 있다.^{1,16} 따라서 OH 라디칼의 농도 변화에 의한 $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ 반응 속도의 측정은 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 및 기타 OH 라디칼이 동반되는 반응 등에 상당히

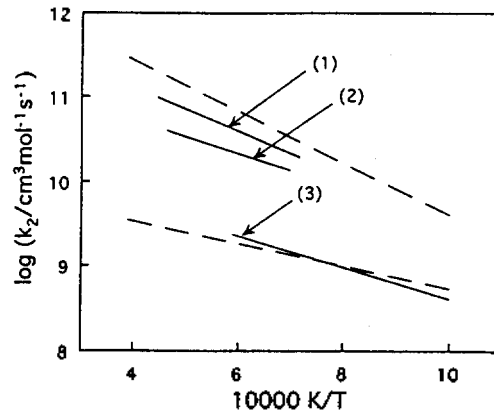


Fig. 4. Comparison of k_2 obtained in this work with literature data. The dotted lines bound the area where literature data for k_2 are situated (see the NIST Kinetic Database⁴). 1—present result, 2—Saito *et al.*⁶, 3—Fraatz.⁷

영향을 받았을 것으로 생각된다.

본 연구는 숭실대학교의 교내 연구비(1995년) 지원으로 이루어졌으며, 실험을 수행할 수 있도록 도움을 준 The University of Texas at Austin(USA)의 Gardiner 교수에게 감사사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Warnatz, J. In *Combustion Chemistry*; Gardiner, W. C., Jr., Ed.; Springer-Verlag: New York, 1984; and references are therein.
- Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 967.
- Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1087.
- Westley, F.; Herron, J. T.; Hampson, R. F.; Mallard, W. G. *NIST Chemical Kinetics Database; Version 4.0*; Department of Commerce: National Institute of Standards and Technology, U. S. A., 1992.
- Yu, C. L.; Wang, C.; Frenklach, M. *Central and Eastern States Sections/Combustion Institute Meeting*; The Combustion Institute: New Orleans, U. S. A., March, 1993.
- Saito, K.; Ito, R.; Kakumoto, T.; Imamura, A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1422.
- Fraatz, W. *Untersuchung der Reaction $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ Produkte in Stosswellen mit Hilfe der UV-Absorption*; Dissertation, Universität Göttingen: Germany,

- 1990.
8. Gardiner, W. C., Jr.; Walker, B. F.; Wakefield, C. B., In *Shock Waves in Chemistry*; Lifshitz, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1981; p 319.
 9. Yang, H.; Lissianski, V.; Okoroanyanwu, J. U.; Gardiner, W. C., Jr.; Shin, K. S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10042.
 10. Stull, D. R.; Prophet, H. *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed.; NSRDS-NBS, Circular No. 37; US GPO, Washington, D. C., 1971.
 11. Gordon, S.; McBride, B. J. *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shock Waves, and Chapman-Juguet Detonations*; NASA SP-273, NASA: Washington, D. C., 1976.
 12. Renaud, R.; Leitch, L. *Can. J. Chem.* **1954**, *32*, 545.
 13. Gardiner, W. C. Jr.; Hwang, S. M.; Rabinowitz, M. J. *Energy Fuels* **1987**, *1*, 545.
 14. Hwang, S. M.; Rabinowitz, M. J.; Gardiner, W. C., Jr. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 157.
 15. Bhaskaran, K. A.; Frank, P.; Just, Th. *Proceedings of the 12th International Symposium on Shock Tubes and Waves*; Lifshitz, A., Rom J., Eds.; Magnes Press: Jerusalem, 1980; p 503.
 16. Hindmarsh, A. C. *GEAR: Ordinary Differential Equation System Solver*; Technical Report No. UCID-30001, Rev. 2; Lawrence Livermore Laboratory, U. S. A., 1972.
 17. Gardiner, W. C. Jr. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2367.
 18. Yang, H.; Gardiner, W. C. Jr.; Shin, K. S.; Fujii, N. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 449.
 19. Stewart, P. H.; Larson, C. W.; Golden, D. M. *Combust. Flame* **1986**, *75*, 25.