

염소계 탄화수소의 연소 억제 효과에 관한 반응속도 및 동력학 연구: C_2H_6 점화 과정에서 CH_3Cl 억제 효과

申權秀* · 姜濟敬 · 沈勝輔 · 池星培

승실대학교 화학과
(1998. 11. 4 접수)

Kinetics and Dynamics on Inhibition Effect of Chlorinated Hydrocarbon in Combustion Reaction: The Inhibition Effect of CH_3Cl on the Ignition of C_2H_6

Kuan Soo Shin*, Wee Kyung Kang, Seung Bo Shim, and Sung Bae Jee

Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received November 4, 1998)

요 약. 소량의 CH_3Cl 기체를 첨가한 $C_2H_6-O_2-Ar$ 혼합 기체의 점화 지연 시간을 반사 충격파 이후의 온도가 1270~1544 K인 범위에서 측정하였다. 실험 결과 CH_3Cl 기체가 C_2H_6 기체의 점화 과정을 지연시킴을 알 수 있었고, CH_3Cl 기체의 농도가 증가함에 따라 점화 지연 시간이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 $C_2H_6-CH_3Cl-O_2-Ar$ 혼합 기체에서 CH_3Cl 기체의 점화 억제 효과를 반응 메커니즘 시각으로 살펴보기 위하여 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하였다.

ABSTRACT. The ignition delay times behind reflected shock waves in $C_2H_6-O_2-Ar$ systems containing CH_3Cl were measured for the range of temperatures between 1270 and 1544 K. The measurements indicated that CH_3Cl inhibited the ignition of ethane ignition and the inhibition effects increased with increasing CH_3Cl concentration. To clarify the inhibition effects of CH_3Cl from the viewpoint of the reaction mechanism, computational analyses were performed in $C_2H_6-CH_3Cl-O_2-Ar$ mixtures.

서 론

최근 염소계 화합물들의 연소 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는데 그 이유로는 (1) 염소계 화합물들의 소각시 발생하는 다이옥신 등과 같은 유독성 폐기물에 대한 관심¹ (2) 할론(halon) 등을 대체할 수 있는 환경 친화적인 소화제(fire suppressants)의 개발² (3) 탄화수소 연료의 연소시 발생하는 검댕(soot)의 양에 대한 염소계 화합물의 역할³ 등을 보다 자세히 규명하고자 하기 때문이다. 특히 CFC(chlorofluorocarbons) 및 할론과 같은 할로젠 화합물들이 성층권 오존 파괴 물질로 알려지면서 환경 친화적인 대체재의 개발이 절실히 필요해졌다. $CBrF_3$ (halon1301) 및 $CBrClF_2$ (halon1211)과 같은 할로젠 화합물들은 최근까지 가장 효과적인 소화제로 사용

되어졌으나, 1994년 성층권 오존 파괴 물질들에 관한 Montreal 의정서로 더 이상의 제조가 금지되었다. 현재까지 halons을 대체할 수 있는 만족할 만한 물질을 찾지 못하고 있으며, 환경 친화적이며 효과적인 대체재를 개발하기 위해서는 연소 과정에서 할로젠 화합물들의 연소 억제 메커니즘을 정확히 규명할 필요가 있다.

할로젠 화합물들의 연소 억제 효과에 관한 많은 연구들이 주로 메탄 등의 간단한 탄화수소 기체에 다양한 할로젠 화합물들을 첨가한 층류 예혼합화염(laminar premixed)의 불꽃 속도(flame speed)를 측정하여 수행되었다.⁴ 불꽃 속도는 할로젠 화합물의 연소 억제 효과에 관한 정도를 직접 나타낼 수 있지만, 연소 억제에 관한 자세한 반응 메커니즘을 연구하기

위해서는 화염에서의 유체역학적인 면보다 연소 반응의 속도론적 연구가 강조된 실험이 필요하다. 충격관을 이용한 연소 반응에 관한 연구는 연소 과정에서의 유체역학적인 문제를 고려할 필요 없이 고온에서의 기체 반응 메카니즘 및 속도론적 연구를 위해 널리 이용되고 있다.

일반적으로 할로젠 화합물들은 연소 과정을 지연시키는 경향이 있다고 알려져 있으며, 이는 $HX+H \rightarrow H_2+X$ 반응이 모든 연소 과정에서 가장 중요한 역할을 하는 연쇄 갈래 반응인 $H+O_2 \rightarrow OH+O$ 반응과 H 원자를 사이에 두고 서로 경쟁하기 때문으로 알려져 있다.⁵ 하지만 할로젠 화합물들이 항상 연소 억제 효과만 나타내는 것은 아니며, 메탄 기체의 경우에는 할로젠 화합물들이 연소 촉진제로써의 역할을 한다고 보고되어 있다.⁵ 연소 초기에 C-C 결합이 끊어져 시작되는 C_2H_6 기체의 연소 특성은 C-H 결합이 끊어져 시작되는 메탄 기체보다 일반적인 탄화수소의 연소 특성을 보다 잘 나타낼 수 있으며, 최근 같은 충격관을 이용하여 C_2H_6 기체의 연소 특성을 고찰한 결과를 바탕으로 본 연구에서는 C_2H_6 점화 과정에서의 소량의 CH_3Cl 를 첨가 효과를 고찰하고자 하였다. 현재까지 C_2H_6 점화 과정에서의 소량의 CH_3Cl 첨가 효과에 관한 연구로는 Takahashi 등⁶이 보고한 결과가 유일한 결과로써, 그들은 1.00% C_2H_6 및 3.50% O_2 기체에 0.10% CH_3Cl 첨가하고 Ar으로 희석한 혼합 기체를 사용 C_2H_6 기체의 점화 지연 시간이 소량의 CH_3Cl 첨가에 의해 약간 길어짐을 관찰하였다.

본 연구에서는 C_2H_6 의 점화 과정에 염소계 화합물로 소량의 CH_3Cl 를 첨가하여 그 연소 억제 효과 및 특성을 충격관을 이용하여 측정하고자 하였으며, 보다 정량적으로 C_2H_6 기체의 점화 지연 시간에 대한 CH_3Cl 의 농도 의존도를 살펴보고자 하였다. 또한 보다 자세한 반응 메카니즘을 세워 CH_3Cl 의 C_2H_6 기체의 연소 과정에서의 반응 메카니즘과 연소 억제 역할 등을 살펴보고자 하였다.

실 실험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용 반사 충격과 조건하에서 수행하였다. 압력변환기를 이용한 점화 지연 시간 측정에 관한 자세한 실험 과정 및 기구 설명은 다른 논문^{7,8}에 자세히 기술되어져 있으며, 본 연구를 위해 보완된 내용을 중심으로 간단히 설명하고자 한다. 실험에 사용된 충격관의 시료 기체가 채워지는 낮은 압력부분은 내경이 6.02 cm이고 길이가 514 cm이며, 추진 기체가 채워지는 높은 압력부분은 내경이 9.73 cm이고 길이가 112 cm이었다. 충격파의 속도 측정은 5개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 새로 설치된 timer/counter (FLUKE, PM6666)를 이용 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며 이로부터 입사 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 반사 충격파 이후 기체의 열역학적 상태는 입사 충격파 속도로부터 충격파의 경계면 성장에 의한 효과를 고려하여 보정한 후 구하였다.^{7,9}

시료 기체로는 C_2H_6 (99.8%), CH_3Cl (99.5%), O_2 (99.999%), He(99.9995%), Ar(99.9993%)을 그대로 사용하였으며, Table 1에서는 실험에 사용된 C_2H_6 혼합 기체 각각의 농도를 나타내었다. 혼합 기체는 MKS 압력계이지(122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며 24시간 동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용하여 실험을 수행하였다. 혼합 기체의 초기 압력(P_1)은 20~27 torr 범위에서 실험하였으며, 반사 충격파 이후의 온도(T_5)는 1270~1516 K 범위였다.

소량의 CH_3Cl 의 첨가에 의한 C_2H_6 기체의 점화 지연 시간 변화는 충격관의 끝판으로부터 5 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기를 이용 반사 충격파 이후 급격한 압력 변화 시까지의 시간을 측정하여 고찰할 수 있었으며, 동시에 역시 충격관의 끝판으로부터 5 cm 떨어진 곳에 설치된 sapphire window를 통한 적외선 및 가시광선 영역에서의 광 방출 스펙트럼의 급격한 변화로부터 측정할 수 있었다. 광 방출 스펙트럼은 압력변환기와 정확히 일치하는 지점

Table 1. Experimental conditions for C_2H_6 - CH_3Cl - O_2 -Ar mixtures

	CH_4 (%)	CH_3Cl (%)	O_2 (%)	Ar (%)	P_1 (torr)	T_5 (K)	τ (μ sec)
Mixture 1	2.0	-	7.0	91.0	24-27	1338-1544	36-500
Mixture 2	2.0	0.1	7.0	90.9	20-25	1334-1465	125-636
Mixture 3	2.0	0.4	7.0	90.6	20-25	1270-1516	91-1644

의 sapphire window에서 slit을 이용 1 mm 정도에서 방출되는 광전자를 광전자 증배관(ARC DA-781)을 사용 전기적 신호를 측정된 후 신호증폭기(SRS SR445)로 25배 증폭시켜 디지털 오실로스코프로 관측하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 압력 변화와 광 방출 신호의 변화를 나타낸 것으로 처음 입사 충격파 직후의 약간의 압력 상승이 있는 후에 반사 충격파가 통과하면서 다시 압력이 급격히 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 C_2H_6 기체의 연소반응에 의해 압력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 여기서 점화 지연 시간(τ)은 반사 충격파가 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하는 시점까지이다. 또한 자외선 및 가시광선 영역에서 주로 OH, CH, C_2 라디칼들에 의한 전체 광 방출은 본격적인 연소 반응이 일어나면 나타나기 시작하여 점화가 되었을 때 최고 봉우리를 나타낸다. 점화 지연의 측정은 발광 신호의 최고 봉우리까지로 측정하였다. 이것은 압력 변화로부터 구한 점화 지연 시간과 거의 일치한다. 소량의 CH_3Cl 을 첨가한 $C_2H_6-O_2-Ar$ 혼합 기체의 점화 지연 시간(τ)을 결정하는 원인으로는 반사 충격파 직후의 온도(T_5) 및 각 혼합 기체의 농도에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 최근 Shim 등⁸은 본 연구에서와 같은 충격관을 이용하여 $C_2H_6-O_2-Ar$ 혼합 기체에 점화 지연 시간에 관한 실험식이 C_2H_6 및 O_2 의 농도 의존도와 반사 충

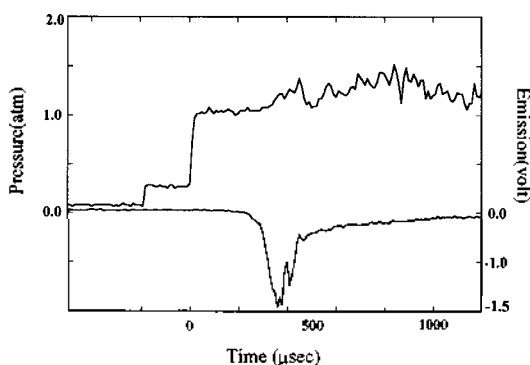


Fig. 1. Typical experimental record showing pressure (upper) and total emission (lower). Experimental conditions were $P_1=24$ torr and $T_5=1413$ K in mixture 3.

격과 이후의 온도에 대하여 다음과 같이 표현됨을 보고하였다.

$$\tau = 1.2 \times 10^{-14} \exp(206 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) [C_2H_6]^{0.71} [O_2]^{-1.20}$$

여기서 τ 단위는 sec이고, 각 기체의 농도 단위는 mol/cm^3 이다.

Fig. 2에서는 C_2H_6 대 O_2 의 당량비(equivalence ratio)가 1인 2.0% C_2H_6 및 7.0%의 수소를 Ar으로 희석한 혼합 기체를 기준으로 삼아 이 혼합 기체에 각각 0.1%, 0.4% 정도 소량의 CH_3Cl 를 첨가한 혼합 기체의 점화 지연 시간을 온도에 따라 표현한 것으로, CH_3Cl 의 농도가 증가함에 따라 혼합 기체의 점화 지연 시간이 상당히 증가함을 알 수 있었다. 즉 소량의 CH_3Cl 이 첨가됨에 따라 전반적으로 C_2H_6 점화 과정이 상당히 억제됨을 알 수 있었으며, CH_3Cl 농도가 증가함에 따라 C_2H_6 기체의 점화 과정이 더욱 억제됨을 알 수 있었다. $C_2H_6-O_2-Ar$ 혼합 기체에 관한 Shim 등⁸의 연구 결과와 $C_2H_6-CH_3Cl-O_2-Ar$ 혼합 기체의 점화 지연 시간에 관한 본 실험 결과로부터 전반적인 C_2H_6 기체의 점화 지연 시간에 대한 각 혼합 기체의 농도 및 온도 의존도에 관한 실험식은 다중 회귀법(multiple regression)을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있었다.

$$\tau = 4.56 \times 10^{-13} \exp(205 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) [C_2H_6]^{0.71} [O_2]^{-1.20} [CH_3Cl]^{0.19}$$

역시 여기서도 τ 단위는 sec이고, 각 기체의 농도 단위

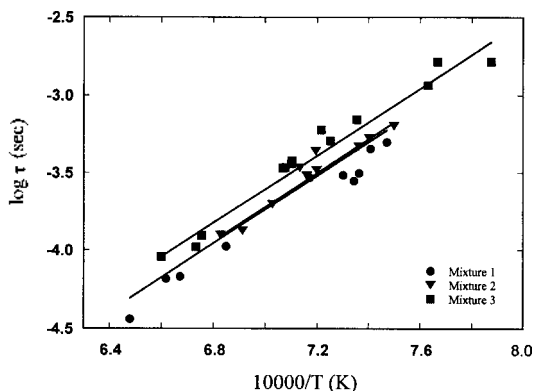


Fig. 2. Ignition delay times for the mixtures shown in Table 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation in the text.

는 mol/cm³이다. 이 실험식은 반사 충격과 이후의 온도 (T₅)가 1302~1571 K 범위에서 얻은 실험식으로써 C₂H₆-O₂-Ar 혼합 기체의 실험에서 얻은 에탄 및 산소의 농도 의존도를 그대로 사용하여 얻은 식이다.⁸ 이 실험식의 타당성은 $\log\left\{\frac{\tau}{[C_2H_6]^{0.71}[O_2]^{-1.20}[CH_3Cl]^{0.19}}\right\}$ 대 1/T₅로 나타내어진 Fig. 3에서 모든 혼합 기체가 일직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었다. 이 결과는 Takahashi 등⁶이 1.00% C₂H₆ 및 3.50% O₂ 기체에 0.10% CH₃Cl 첨가하고 Ar으로 희석한 혼합 기체를 사용하여 1200~1900 K 온도 범위에서 측정된 결과와 잘 일치하였다. 다만 Takahashi 등⁶은 CH₃Cl 첨가 효과가 온도가 낮은 경우 보다 크게 나타나 점화 지연 시간이 길어짐을 관찰하였으나, 본 실험의 경우에는 1270~1544 K 온도 범위에서 온도에 따른 점화 억제 효과의 차이가 뚜렷이 관찰되지는 않았다.

C₂H₆ 점화 과정에서의 CH₃Cl 기체의 점화 억제 효과를 반응 메카니즘 시각으로 살펴보기 위하여 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하였다. 사용한 모델은 C₂H₆ 연소 과정을 설명하기 위한 GRI-Mech 1.2 메카니즘¹⁰ 및 첨가한 CH₃Cl 연소 과정을 설명하기 위한 Leylegain 등의 메카니즘⁴을 더하여 구성하였다. 컴퓨터를 이용한 모델 연구를 수행하기 위해서는 stiff-differential equations을 풀어야 하며, 본 연구에서는 Chemkin III 프로그램¹¹을 이용하여 수행하였다. 실험에서 측정된 각 혼합 기체의 점화 지연 시간과 모의 실험 결과를 Fig. 4에서 비교하였다. 모의

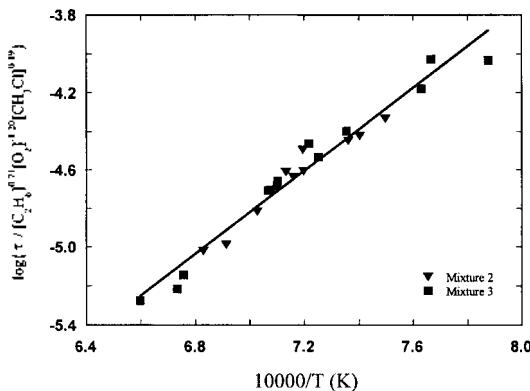


Fig. 3. A plot of $\log\left\{\frac{\tau}{[C_2H_6]^{0.71}[O_2]^{1.20}[CH_3Cl]^{0.19}}\right\}$ versus 1/T₅. The solid line represents the best fit for the mixtures.

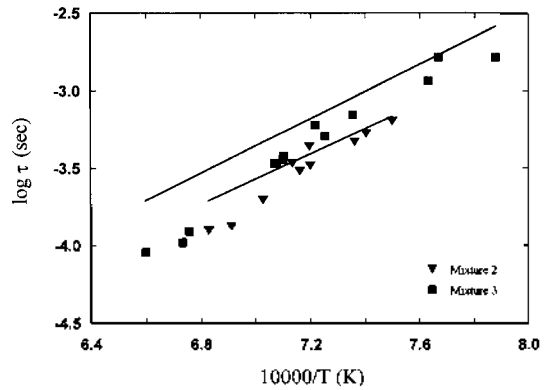


Fig. 4. Comparison of calculated and observed ignition delay times.

실험에서도 소량의 CH₃Cl 기체가 C₂H₆ 기체의 점화 억제 효과를 보임을 확인할 수 있었으며, CH₃Cl 농도가 증가하면 그 점화 억제 효과도 따라서 증가함을 사용한 모델 메카니즘이 잘 설명할 수 있음을 알았다. 하지만 온도가 1500 K 근처에서의 모의 실험 결과는 측정된 점화 지연 시간 보다 약간 길었으며, 본 연구에서는 이러한 실험 결과를 맞추기 위해 모델 메카니즘을 수정하려는 노력은 하지는 않았다. C₂H₆ 점화 과정에서의 CH₃Cl 기체의 점화 억제 효과를 보다 자세히 고찰하기 위해 민감도 분석(sensitivity analysis) 및 흐름 분석(flow analysis)을 수행하였다.¹² 민감도 분석은 사용한 모델 메카니즘을 구성하는 많은 단일단계 반응들 중에서 중요한 역할을 하는 단일단계 반응들의 점화 지연 시간에 대한 기여도를 알아보기 위하여 수행하였으며, 전 반응의 속도 상수를 각각 2배로 증가시켰을 때 점화 지연 시간이 얼마나 변하는 가를 확인하였다.

$$S_{ij} = \frac{\Delta \log \tau_i}{\Delta \log k_j}$$

여기서 τ_i 는 i 조건에서의 점화 지연 시간을, k_j 는 j번째 단일단계 반응의 속도상수를 의미하며, S_{ij} 는 logarithmic sensitivity를 의미한다. Fig. 5에서는 민감도 분석 결과 S_{ij} 의 절대값이 0.02 이상인 반응들을 나타낸 것이며, 모의 실험을 수행한 조건으로는 3번 혼합 기체를 이용하여 온도(T₅)가 1379 K이고 시료기체의 초기압력(P₁)이 24 torr인 경우이었다. 흐름 분석은 각 단일 단계 반응들의 순 반응 속도(net reaction

- burgh, 1976; p 1111.
3. Sekan, S. M. *Chem. Eng. Prog.* **1987**, *83*, 58.
 4. Leylegain, J. C.; Zhu, D. L.; Law, C. K.; Wang, H. *Combust. Flame* **1998**, *114*, 285.
 5. Babusok, V.; Noto, T.; Burgess, D. R.; Hamins, A.; Tsang, W. *Combust. Flame* **1996**, *107*, 351.
 6. Takahashi, K.; Inomata, T.; Moriwaki, T.; Okazaki, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2138.
 7. Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
 8. Shim, S. B.; Jeong, S. H.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 575.
 9. Michael, J. V.; Sutherland, J. W. *Int. J. Chem. Kinet.* **1986**, *18*, 409.
 10. Frenklach, M.; Wang, H.; Bowman, C. T.; Hanson, R. K.; Smith, G. P.; Golden, D. M.; Gardiner, W. C.; Lissianski, V. *25th Symp.(int.) on Combustion; Abstracts of Work-in-Progress Poster Session Presentations; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1994; p 212. GRI-Mech 1.2 is Available by Anonymous ftp to CRVAX.SRI.COM or by World Wide Web Using the URL Locator <http://www.gri.org> and navigating to Basic Research.*
 11. Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Meeks, E.; Miller, J. A. *Chemkin-III: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical and Plasma Kinetics* Sandia National Laboratories Report SAND96-8216, 1996.
 12. Gardiner, W. C. Jr. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2367.
-