

NH₃-NO-Ar 혼합기체의 점화 과정에 관한 충격관 실험 및 모델 연구

申權秀* · 裴均澤 · 沈勝輔 · 柳時沃

송실대학교 자연과학대학 화학과

영남대학교 공과대학 응용화학공학부

(2000. 11. 28 접수)

Shock Tube and Modeling Study of Ignition in NH₃-NO-Ar Mixtures

Kuan Soo Shin*, Gyun Tack Bae, Seung Bo Shim, and Si-Ok Ryu*

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

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

(Received November 28, 2000)

요 약. NH₃-NO-Ar 혼합기체의 점화 과정을 반사 충격파를 이용하여 1675-2391 K 온도 범위에서 고찰하였다. 점화지연시간은 충격관 끝에서 1.0 cm 떨어진 곳에서의 압력 변화 및 OH 라디칼의 광 방출을 측정하여 구하였으며, 점화지연시간에 대한 각 기체의 농도 및 온도 의존도에 관한 관계식을 구할 수 있었다. 그리고 NH₃-NO-Ar 혼합기체의 점화 과정에서 중요한 역할을 하는 단일단계반응들을 살펴보기 위해 기존에 제안된 다양한 반응 메커니즘들을 이용한 모의실험을 수행하였다. 또한 민감도 분석 등을 통해 NH₂·NO → NNH·OH 반응이 점화과정에서 가장 중요한 반응임을 알았다.

ABSTRACT. The ignition of NH₃-NO-Ar mixtures was examined in the temperature range of 1675-2391 K behind reflected shock waves. The ignition delay times were measured by monitoring pressure profiles and the OH emissions at 1.0 cm from the end wall. A correlation between ignition delay times and concentrations of gases could be summarized in the form of mass-action expression. To complement the experiment, computer modeling study of the ignition of NH₃-NO-Ar mixtures was carried out using various mechanisms reported previously. The sensitivity analysis shows the reaction of NH₂·NO → NNH·OH is the most important step in the ignition of NH₃-NO-Ar mixtures.

서 론

대기오염물질 중의 하나인 질소산화물(NO_x)에 관한 세계적인 관심이 점차 고조되고 있으며, 우리나라에서도 자동차, 소각로, 항공기 등에서 배출되는 질소산화물에 의한 환경오염이 점차 심화되고 있다. 질소산화물은 모든 화석연료의 연소과정에 동반되는 유해기체로서, 광화학 스모그, 산성비 및 대류권 오존의 조절 등에 중요한 역할을 한다.¹ 일반적으로 내연기관에서 배출되는 질소산화물의 대부분은 일산화질소(NO)이며, NO의 5% 미만이 이산화질소(NO₂) 형태로 배출된다.

질소산화물은 공기 중의 질소가 고온에서 산소와 반응하여 생성되거나(Thermal NO_x),² 탄화수소 라디칼과 반응하거나(Prompt NO_x),³ 혹은 화석연료에 포함된 질소로부터 생성된다(Fuel NO_x).⁴

현재 질소산화물을 제어하는 기술로는 크게 연료-공기의 연소과정 중에 배출되는 질소산화물의 제어 방법인 선택적 부촉매환원법(Selective Noncatalytic Reduction, SNR) 및 연소과정 이후에 질소산화물의 농도를 Reduction, SCR) 등으로 낮출 수 있다. 산업용 대형 보일러나 다량의 폐기물을 처리하는 소각로의 경우 다양한 환경 하에서 배출되는 NO의 양이 많기 때문에

촉매만을 사용하여 질소산화물을 줄이는 방법은 경제적인 면에서 어려움이 많다. 따라서 현재 NO의 양을 줄이기 위한 대표적 공정들은 선택적 부촉매환원법 및 촉매환원법 등을 복합적으로 채택하고 있다.

질소산화물을 촉매 없이 화학적으로 환원하는 연구의 실질적인 응용은 최초로 Lyon에 의해 암모니아를 이용한 공정(Thermal DeNO_x)이 개발되었다.⁵ Thermal DeNO_x 방법은 암모니아를 충분한 산소 하에서 연소 후 과정에 더하면 질소산화물(주로 NO)을 N₂로 환원시킬 수 있다. 그 연소 과정은 화학적으로 매우 복잡하지만 다음과 같이 우선 NH₃로부터 NH₂가 생성되고, 이 NH₂는 NO와 반응하여 N₂로 환원되는 반응 메커니즘을 따른다고 생각된다. 그런데 이 Thermal DeNO_x 방법은 충분한 산소 조건 및 상당히 좁은 온도 범위(약 1100-1350 K)에서만 작용하며, 그 밖의 온도 범위에서는 NO의 양이 크게 줄지 않음도 알려져 있다. 기타 선택적 부촉매환원법으로는 기체상태의 H₂CO를 사용한 RAPRENOX(RAPID Reduction of NO_x)법⁶과 요소(NH₂CONH₂)를 사용한 NO_xOUT법⁷ 등이 알려져 있다. 특히 NO_xOUT법에서는 요소가 암모니아보다 약 100 K 정도 좀 더 낮은 온도에서 NH₃ 라디칼을 생성하므로 NO의 양을 줄이는 연소 온도를 조절할 수 있는 방법으로 연구되고 있다.

본 연구에서는 고온에서 NH₃ 기체에 의한 NO의 환원과정을 연구하기 위해 충격관을 이용하여 NH₃-NO-Ar 혼합 기체에서의 점화지연시간을 측정하였으며, 그 점화지연시간에 대한 혼합 기체의 조성 및 온도 등의 실험 조건의 영향 등을 고찰하고자 하였다. 그리고 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하여 현재까지 제안된 다양한 반응 메커니즘과 본 실험 결과와 비교 고찰하고자 하였다.

실 험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용하여 반사 충격파 조건 하에서 수행하였다. 실험에 사

용된 충격관에 관한 설명은 다른 논문에서 자세하게 기술되어져 있으며,^{8,9} 본 연구를 위해 보완된 내용을 중심으로 간단히 설명하고자 한다. 실험에 사용된 충격관의 시료 기체가 채워지는 낮은 압력 부분은 내경이 6.02 cm이고 길이가 514 cm이며, 추진 기체가 채워지는 높은 압력 부분은 내경이 9.73 cm이고 길이가 112 cm이었다. 낮은 압력 부분과 높은 압력 부분을 구분하는 막(diaphragm)은 0.1 mm의 깨끗한 알루미늄 판을 충격관 외경에 맞게 제작하여 사용하였으며, 이 알루미늄 판을 스테인레스 재질의 십자 모양의 칼날을 이용하여 파열시킴으로써 충격파를 얻을 수 있었다. 충격파의 속도 측정은 5개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 새로 설치한 timer counter(PM6666)를 이용하여 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며, 이로부터 충격파의 속도를 구할 수 있었다.⁸ 점화지연시간은 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기(PCB 113A21)를 이용하여 반사 충격파 이후 급격한 압력 변화 시점까지의 시간을 측정하여 고찰할 수 있었으며, 동시에 역시 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 sapphire window를 통하여 OH 라디칼들에 의해 방출되는 광전자를 광전자 증배관(ARC DA-781)을 사용하여 측정할 수 있었다. 광전자증배관과 sapphire window 사이에는 OH filter(Andover Co., 307 nm)와 slit을 이용 1 mm 정도에서 방출되는 광전자의 전기적 신호를 측정할 후, 신호증폭기(SRS SR445)로 증폭시켜 디지털 오실로스코프(HP45601A)로 관측하였다.

시료 기체로는 NH₃(Aldrich, 99.99%), NO(Aldrich, 98.5%), Ar(Donga, 99.9993%)을 사용하였으며, 추진 기체로는 He(Dongmin, 99.9995%)을 사용하였다. Table 1에서는 실험에 사용된 NH₃-NO-Ar 혼합기체의 각각에 대한 농도 및 실험 조건들을 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_i)은 20 torr로 고정하여 실험하였으며, 추진 기

Table 1. Experimental conditions for NH₃-NO-Ar mixtures

	NH ₃ (%)	NO (%)	Ar (%)	P _i (torr)	T _i (K)	τ (μsec)
Mixture 1	4.0	4.0	92.0	20.0	1861-2391	21-266
Mixture 2	4.0	6.0	90.0	20.0	1675-2196	45-434
Mixture 3	6.2	4.0	89.8	20.0	1847-2128	76-408

체로 사용한 He 기체의 압력을 변화시켜 충격파 이후의 열역학적 조건을 조절하였다. 본 실험은 반사 충격파 조건 하에서 실험하였으며 온도(T₂)는 1675-2391 K이었고, 압력(P₂)은 1.07-1.76 bar 범위이었다.

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 나시 압력이 급격히 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 압력이 다시 증가함을 볼 수 있다. 또한 307 nm 파장에서의 OH 라디칼에 의한 광 방출은 본격적인 연소 반응이 일어나면 나타나기 시작하여 점화가 본격적으로 진행될 때 최고 봉우리를 나타낸다. 여기서 점화지연시간(τ)은 반사 충격파가 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하거나 OH 라디칼의 광 방출이 급격히 증가하는 시점까지이다. 실험에서 압력 변화는 일반적으로 잡음이 많이 섞여 있고 그 변화도 크지 않아 주로 점화 지연의 측정은 광 방출 신호로부터 결정하였다.

NH₃-NO-Ar 혼합 기체의 점화지연시간을 결정하는 원인으로는 여러 가지가 있다. 우선 반사 충격파 직후의 온도(T₂)가 상대적으로 낮아질 경우 점화지연시간은 모든 혼합기체에서 길어짐을 알 수 있으며, 또한 혼합물의 농도의 변화에 따라 달라짐을 알 수 있다. Fig. 2에서는 모든 점화지연시간 실험 결과들 logτ에 1/T₂로 나타내었다. 여기서 점화지연시간은 연료인 NH₃ 기체의 농도가 증가하거나 혹은 NO 기체의 농도가 증

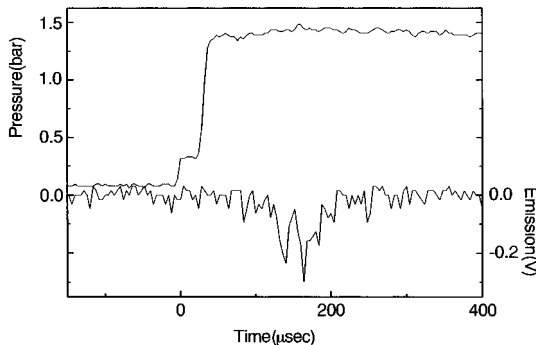


Fig. 1. Typical experimental record showing pressure (upper) and OH emission (lower). Experimental conditions were P₂ = 20.0 torr and T₂ = 1915 K in mixture 2.

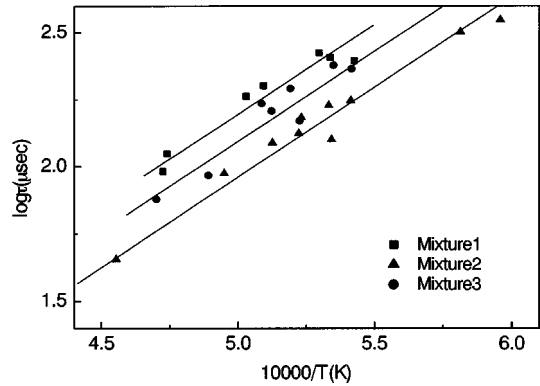


Fig. 2. Ignition delay times for the mixtures shown in Table 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation in the text.

가하면 모두 감소함을 알 수 있었다. 이는 메탄, 에탄과 같은 탄화수소가 산소 기체와 연소할 때 보이는 점화 특성과는 상당히 다른 경향이다.^{11,11} 탄화수소 기체가 산소 기체와 연소할 때에는, 일반적으로 탄화수소 농도가 증가하면 점화지연시간이 길어지며, 산소의 농도가 증가하면 점화지연시간이 짧아지는 경향을 보인다.

이 시험 결과로부터 점화지연시간에 대한 각 기체의 농도와 온도에 따른 영향을 다중 회귀법을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 2.75 \times 10^{-10} \exp(28 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) [\text{NH}_3]^{0.27} [\text{NO}]^{1.21} (\text{mole/cm}^3)^{-1.58} \mu\text{sec}$$

여기서 점화지연시간은 μsec 단위로 나타내었으며 농도의 단위는 mol/cm³이다. 이 식에 대한 타당성은 Fig. 3에서와 같이 모든 실험 값을 log(τ/[NH₃]^{0.27}[NO]^{1.21})

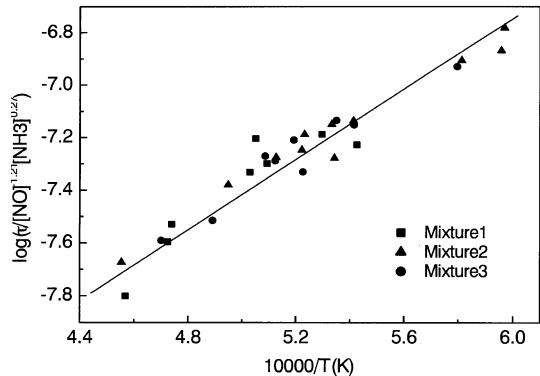


Fig. 3. A plot of log {τ/[NH₃]^{0.27}[NO]^{1.21}} versus 1/T₂. The solid line represents the best fit for the mixtures.

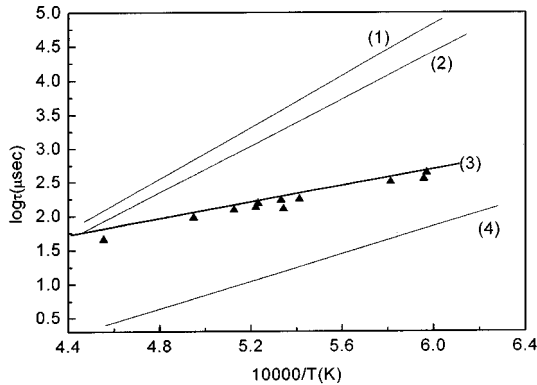


Fig. 4. Comparison of observed ignition delay times of mixture 2 (symbols) with calculated ones (lines). Lines are for: (1) Dean and Bozzelli¹²; (2) Glassman¹²; (3) Lindstedt *et al.*¹²; (4) Miller *et al.*¹²

데 $1/T_3$ 로 그래프를 도식하였을 때, 실험으로부터 얻은 데이터가 직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었으며, 직선의 기울기는 온도 의존도를 나타내는 값으로 28 kcal/mol 정도의 Arrhenius 형식의 활성화 에너지를 구할 수 있었다.

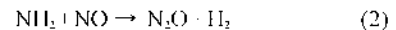
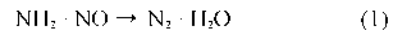
$\text{NH}_2\text{-NO-Ar}$ 혼합기체의 점화 과정에 관한 모델 연구를 위하여 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하였다. 모의 실험에 사용한 메커니즘 모델은 Dean과 Bozzelli 메커니즘,¹² Glassman 메커니즘,¹³ Lindstedt 등의 메커니즘,¹⁴ Miller 등의 메커니즘¹⁵ 등이며, 이들 모델을 사용하여 실험 결과와 비교하였다. 모의 실험을 하기 위해 Chemkin III 프로그램¹⁶을 이용하였다. 실험에서 측정된 각 혼합 기체의 점화 지연시간과 모의 실험 결과를 Fig. 4에서 비교하였다. 모의 실험결과 Lindstedt 등의 메커니즘이 본 실험 결과를 가장 잘 설명하고 있음을 알 수 있었으며, 그들의 메커니즘은 총 22개의

화학종과 총 97개의 단일단계 반응들로 구성되어 있다. $\text{NH}_2\text{-NO-Ar}$ 혼합기체의 점화 과정에 대한 보다 자세한 반응 경로 및 중요한 단일단계 반응들을 알아보기 위해 Lindstedt 등의 메커니즘을 이용하여 민감도 분석(sensitivity analysis)¹⁷을 수행하였다. 민감도 분석은 모델 메커니즘을 구성하는 총 97개의 단일단계 반응들 중에서 점화지연시간에 민감하게 영향을 주는 반응들을 알아보기 위하여 수행하였으며, 각 반응의 속도상수를 각각 2배 증가시켰을 때 점화지연시간이 얼마나 변하는가를 다음 식으로부터 확인하였다.

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

여기서 τ_i 는 i 조건 하에서의 점화지연시간을, k_j 는 j 번째 단일단계 반응의 속도상수를 의미하며, S_{ij} 는 logarithmic sensitivity를 의미한다. Table 2에서는 민감도 분석결과 S_{ij} 의 절대값이 0.03이상인 반응들을 나타낸 것이다. S_{ij} 값이 양인 경우에는 속도상수를 2배 증가시켰을 경우 계산 결과 얻어진 점화지연시간이 길어짐을 나타내며, S_{ij} 값이 음인 경우에는 점화지연시간이 짧아짐을 의미한다.

Table 2에 나타낸 것과 같이 민감도 분석 결과, 전체 반응 메커니즘에서 가장 크게 점화지연시간에 영향을 미치는 반응은 $\text{NH}_2\text{-NO} \rightarrow \text{NNH} + \text{OH}$ 반응임을 알 수 있었다. $\text{NH}_2\text{-NO}$ 반응의 경우 중요한 반응 경로로는 현재 다음과 같은 경로들이 알려져 있다.¹³⁻¹⁵



여기서 반응 경로 (1) 및 (2)는 $\text{NH}_2\text{-NO}$ 반응이 N_2

Table 2. Logarithmic sensitivity values¹⁷ of the ignition delay time for mixture 2 with $P_3=20.0$ torr and $T_3=1721$ K

Reaction	Sensitivity (S_{ij})	Reaction	Sensitivity (S_{ij})
$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	-0.09	$\text{NNH} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{NH}_3$	0.27
$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.15	$\text{INO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{NO} + \text{M}$	-1.20
$\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$	-0.31	$\text{INO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NO}$	0.09
$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.07	$\text{INO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	0.40
$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NNH} + \text{OH}$	-1.64	$\text{INO} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NO}$	0.26
$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	0.09	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	-0.04
$\text{NH} + \text{OH} \rightarrow \text{HNO} + \text{H}$	-0.07	$\text{NO} + \text{NNH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{INO}$	0.07
$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NNH} + \text{H}_2$	-0.04	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	0.06
$\text{NNH} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	-0.09	$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	0.08
$\text{NNH} + \text{OH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.20	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	0.04

H₂O 혹은 N₂O, H₂와 같은 보다 안정한 화학종을 생성하는 경로이며, 반응 경로 (3)는 NNH 및 OH와 같은 반응성이 큰 라디칼들을 생성하는 경로이다. 특히 반응 경로 (3)의 생성물인 NNH는 쉽게 분해되어 H 원자를 생성할 수 있으므로, 반응 경로 (3)는 결국 NH₂, NO 반응이 N₂, OH, 및 H를 생성하는 일종의 축퇴 연쇄 갈래 반응(degenerated chain-branching reaction)으로 작용할 수 있다. 따라서 NH₃-NO-Ar 혼합기체의 점화지연시간을 결정하는 가장 중요한 인자가 반응의 경로 (3)의 속도상수이다. 모델연구 결과 본 실험 조건 하에서 NH₃-NO→NNH-OH 반응의 속도상수로 $k=1.39 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 를 사용할 경우 실험 값들과 잘 일치함을 알았다.

그리고 위에서 언급한 CH₄-O₂ 혼합기체와 NH₃와 NO 혼합기체의 점화특성이 다르게 관찰된 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Jee 등¹⁰⁾의 연구에 의하면 CH₄ 기체가 O₂ 기체 하에서 연소하는 경우에는 대표적인 연쇄 갈래 반응인 O₂H→OH+O 반응과 CH₄ H→CH₃+H₂ 반응이 서로 반응성이 큰 H 라디칼과 경쟁하기 때문에 CH₄의 농도가 증가함에 따라 연소 과정에서 사슬 운반체인 OH, H, O 등의 농도가 감소하고, 따라서 점화 지연 시간이 길어짐이 알려져 있다. 반면에 NH₃와 NO 혼합기체의 경우에는 NH₃와 NO 모두 농도를 증가시키면 모두 점화지연시간이 짧아짐이 관측되었는데, 이는 NH₃(NO)→NNH(OH) 때문임을 알 수 있었다. 연료인 NH₃ 기체의 농도가 증가하거나 혹은 NO 기체의 농도가 증가하면 NH₃-NO→NNH+OH 반응에 의해 사슬 운반체인 OH, H 등의 농도가 증가하게 되고, 이는 점화지연시간을 단축시키는 역할을 하게 된다.

결 론

NH₃-NO-Ar 혼합기체의 점화지연 시간을 1675-2391 K의 온도 범위와 1.07-1.76 bar 압력 범위에서 측정된 결과 다음 실험식과 같이 나타낼 수 있었다.

$$\tau = 2.75 \times 10^{-11} \exp(28 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) [\text{NH}_3]^{0.27} [\text{NO}]^{1.21} (\text{mole/cm}^3)^{-1.38}$$

여기서 NH₃와 NO 모두 농도를 증가시키면 점화지연시간이 짧아짐을 알 수 있었으며, 이러한 농도 의존성은 NH₃+NO→NNH-OH 반응으로 설명할 수 있었

다. 그리고 본 실험에서 측정된 점화지연시간이 Lindstedt 등의 메커니즘을 이용하여 계산된 값들과 잘 일치함을 확인하였으며, 민감도 분석 결과 NH₃-NO→NNH-OH 반응이 NH₃-NO-Ar 혼합기체 점화과정에서 점화지연시간을 결정하는 가장 중요한 반응임을 알았다.

본 연구는 에너지관리공단의 '97 에너지기술학술진흥사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Wayne, R. P. in *Chemistry of Atmospheres*, 2nd Ed.; Clarendon Press: London, 1991.
- Zeldovich Y. B. *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **1946**, *21*, 577.
- Fenimore C. P. *13th Symp. (Int.) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1971; p 373.
- Pershing, D. W.; Wendt, J. O. L. *16th Symp. (Int.) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1977; p 389.
- Lyon, R. K. *Method for the Reduction of the Concentration of NO in Combustion Effluents Using Ammonia*, U.S. Patent 3,900,554, 1975.
- Perry, R. A.; Siebers, D. I. *Nature*, **1986**, *324*, 657.
- Arand, J. K. *Urea Reduction of NOx in Combustion Effluents*, U.S. Patent 4,325,924, 1982.
- Kim, W. K.; Shin, K. S., *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
- Jee, S. B.; Kim, K.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1015.
- Jee, S. B.; Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1999**, *43*, 156.
- Shim, S. B.; Jeong, S. H.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 575.
- Dean, A. M.; Bozzelli, J. W. in *Gas-Phase Combustion Chemistry*; Gardiner, W. C., Jr., Ed.; Springer-Verlag: New York, 2000; p 125.
- Glassman, I. in *Combustion*, 3rd Ed.; Academic Press: San Diego, 1996; p 547.
- Lindstedt, R. P.; Lockwood, F. C.; Selim, M. A. *Combust. Sci. Tech.* **1994**, *99*, 253.
- Miller, J. A.; Smooke, M. D.; Green R. M.; Kee, R. J. *Combust. Sci. Tech.* **1983**, *34*, 149.
- 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.
- Gardiner, W. C. Jr. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2367.