

단 신

아세틸렌 기체의 점화 과정에 관한 충격관 실험 및 모델 연구

申權秀* · 兪相朝 · 柳時沃

숭실대학교 화학과

영남대학교 응용화학공학부

(2002. 11. 1 접수)

Shock Tube and Modeling Study of Ignition of Acetylene

Kuan Soo Shin*, Sang Jo Yoo, 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 1, 2002)

주제어: 아세틸렌, 점화 지연 시간, 충격관, 연소 메커니즘

Keywords: Acetylene, Ignition Delay Time, Shock Tube, Combustion Mechanism

아세틸렌 기체는 그 자체가 중요한 연료 물질로 이용되고 있을 뿐만 아니라 다른 탄화수소 연료의 연소나 열분해 과정에서 검댕(soot)이나 다중고리 방향족 화합물(PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons), 그리고 탄소질 미립자(carbonaceous nanoparticles) 등의 생성 과정에서 중요한 역할을 하는 중간 물질로 알려져 있다.¹ 또한 아세틸렌 기체는 화학 증기 증착법(CVD: chemical vapor deposition)으로 박막 형태의 단단한 다이아몬드와 같은 물질을 만드는 과정에서 탄소를 운반하는 운반체로도 생각되고 있다.²

탄화수소 연료의 연소 과정에 동반되는 검댕이나 PAHs 등의 생성 및 제어 과정을 연구하기 위해서는 아세틸렌의 열분해 및 산화 반응에 대한 자세한 반응 메커니즘과 속도상수들이 필요하다. 그러나 연소 온도인 1000-2000 K 이상의 온도 범위에서 자세한 열분해 및 산화 반응 메커니즘과 각 단일단계 반응들의 속도상수 그리고 반응에 참여하는 화학종들의 열역학적 자료들이 아직 잘 알려져 있지 못하다.

아세틸렌의 산화 과정을 설명하기 위한 초기 개시 반응들로는 현재 크게 라디칼에 의한 연쇄사슬 메커니즘(chain mechanism)³⁻⁶과 vinylidene(H₂CC: methylene carbene)에 의한 분자 메커니즘(molecular mechanism)^{7,10}

으로 나뉘어져 있으며, 반응 메커니즘에서 중요한 역할을 하는 C₂H 라디칼의 생성열 또한 124 kcal/mol¹¹과 134 kcal/mol¹² 두 가지로 다르게 보고되어 있다. 최근 Hidaka 등¹³은 반사 충격관에 의한 아세틸렌의 열분해 및 산화 과정을 CO₂에 의한 IR-emission(4.24 μm)과 GC(gas chromatography) 그리고 질량 분석법 등을 이용하여 연구하였으며, 38개의 화학종과 103개의 단일단계 반응들로 구성된 반응 메커니즘을 이용한 모델 연구 결과, C₂H₂, CO₂ 반응들이 분자 수준에서 직접 일어나는 단일단계 반응으로 반드시 포함되어야 한다고 보고하였다. 그러나 최근 Laskin과 Wang¹⁴은 Gaussian program을 이용한 계산 결과 C₂H₂(acetylene)의 π-bond에 O₂ 분자가 직접 공격하는 것은 에너지 장벽이 상당히 커서 일어나기 어렵고, 아세틸렌이 vinylidene으로 이성질화된 후에 산소 분자와 반응하는 경로가 에너지면에서 유리하다고 보고하였다.

본 연구에서는 탄화수소 연료의 연소과정에 동반되는 검댕의 형성 과정을 연구하기 위한 기초 연구로서 초기 아세틸렌 기체의 산화 과정에 초점을 맞추어 고찰하고자 하였다. 일반적으로 연료가 점화하는데 걸리는 시간은 초기 반응들에 상당히 민감하다. 따라서 아세틸렌-산소-아르곤 혼합기체의 점화 지연 시간을 측정하면

현재 여러 가지로 제안되어 있는 아세틸렌의 초기 반응들을 살펴볼 수 있을 것이며, 지금까지 보고된 다양한 반응 메커니즘을 사용하여 실험 결과와 비교 분석함으로써 아세틸렌 산화 과정에 관한 자세한 분자 수준에서의 고찰을 수행할 수 있을 것이다.

실 험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용하여 반사 충격파 조건 하에서 수행하였다. 실험에 사용된 충격관에 관한 설명은 다른 논문에 자세히 기술되어져 있다.^{15,16} 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 압력 변환기(PCB 113A21) 및 timer-counter(PM6666)를 이용하여 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며, 이로부터 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 점화 지연 시간은 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 압력 변환기(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. 광전자 증배관과 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 증폭시키 디지털 오실로스코프(HP45601A)로 관측하였다.

시료기체로는 C₂H₂(Dongmin, 99.5%), O₂(Dongmin, 99.999%), Ar(Dongmin, 99.9993%)을 사용하였으며, 추진기체로는 He(Dongmin, 99.9995%)을 사용하였다. Table 1에서는 실험에 사용된 혼합기체의 각각에 대한 농도 및 실험 조건들을 나타내었다. 일반적으로 아세틸렌에는 기체의 안전을 위해 소량의 아세톤이 첨가되어 있으며, 본 연구에 사용된 아세틸렌 기체도 약 0.5% 미만의 아세톤이 포함되어 있다고 생각된다. 실험에서는 아세틸렌 기체를 freeze-pump-thaw 과정을 거쳐 아세톤을 제거한 후 사용하였으며, 그 밤의 기체는 특별한 처리과정 없이 그대로 사용하였다. 혼합기체는 MKS 압력계이지(122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며, 24 시간 동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용하여 실험을 수행하였다. 혼합기체의 초기 압력(P_i)은 20 torr로 고정하여 실험하였으며, 추진기체로 사용한 He 기체의 압력을 변화시키 충격파 이후의 열역학적 조건을 조절하였다. 본 실험은 반사 충격파 조건 하에서 실험하였으며 온도(T_i)는 980-1611 K이었고, 압력(P_i)은 0.43-0.93 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 다시 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 최고점을 나타낸다. 여기서 점화 지연 시간

Table 1. The experimental conditions for C₂H₂-O₂-Ar mixtures

Mixture	% C ₂ H ₂	% O ₂	% Ar	Eq. ratio	P _i (bar)	T _i (K)
Mixture 1	1.0	2.5	96.5	1.0	0.60-0.92	1234-1611
Mixture 2	2.0	2.5	95.5	2.0	0.61-0.93	1219-1580
Mixture 3	1.0	5.0	94.0	0.5	0.51-0.73	1093-1347
Mixture 4	1.9	4.7	93.4	1.0	0.45-0.81	1023-1448
Mixture 5	2.0	10.0	88.0	0.5	0.43-0.70	980-1265
Mixture 6	4.0	5.0	91.0	2.0	0.48-0.90	1014-1476

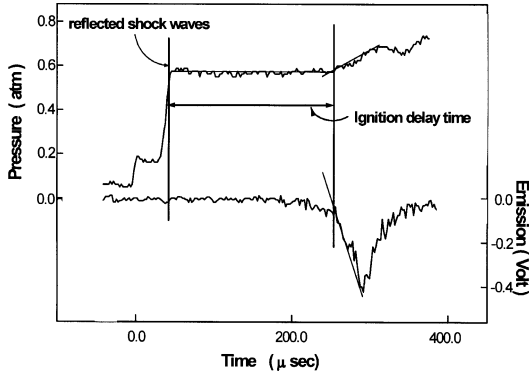


Fig. 1. Typical Experimental Record showing OH emission (lower) and pressure(upper) profile for mixture 4 at $T_s=1230$ K and $P_s=0.63$ bar.

(τ)은 반사 충격과 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하거나 OH 라디칼의 광 방출이 급격히 증가하는 시점까지이다. 실험에서 압력 변화는 일반적으로 잠음이 많이 섞여 있고 그 변화도 크지 않아 주로 점화 지연의 측정은 발광 신호로부터 결정하였다.

$C_2H_2-O_2-Ar$ 혼합기체의 점화 지연 시간을 결정하는 원인으로서는 여러 가지가 있다. 우선 반사 충격과 직후의 온도(T_s)가 상대적으로 낮아질 경우 점화 지연 시간은 모든 혼합기체에서 길어짐을 알 수 있으며, 또한 혼합물의 농도의 변화에 따라 달라짐을 알 수 있다. Fig. 2에서는 모든 점화 지연 시간 실험 결과를 $\log \tau$ 대 $1/T_s$ 로 나타내었다. 여기서 점화 지연 시간은 연료인 C_2H_2 기체의 농도에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있

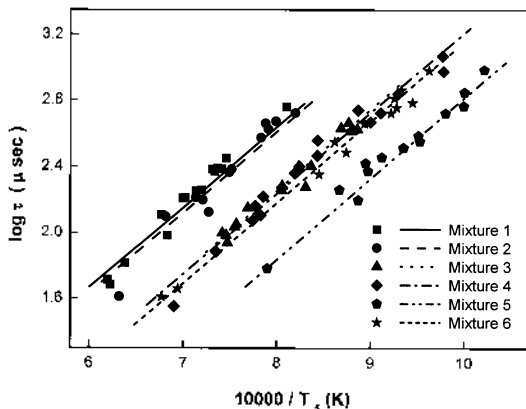


Fig. 2. The relation between ignition delay time and temperature(T_s) behind the reflected shock waves: lines are calculated ignition delay times and symbols are measured ones.

었다. 반면에 O_2 기체의 농도가 증가하면 점화 지연 시간이 상당히 감소함을 알 수 있었다. 이는 메탄, 에탄과 같은 포화탄화수소가 산소 기체와 연소할 때 보이는 점화 특성과는 상당히 다른 경향이다.^{17,18} 메탄, 에탄 등의 기체가 산소 기체와 연소할 때에는, 일반적으로 포화탄화수소의 농도가 증가하면 점화 지연 시간이 길어지며, 산소의 농도가 증가하면 점화 지연 시간이 짧아지는 경향을 보인다. 그 이유는: $CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$ 반응 속도에 비해 $C_2H_2+H \rightarrow C_2H+H_2$ 속도가 상당히 작아, 연소 과정에서 연쇄각래 반응으로 중요한 역할을 하는 $H-O_2 \rightarrow OH+O$ 반응과 거의 경쟁하지 못하기 때문이라고 생각된다. Fig. 3에서 온도에 따른 $CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$, $C_2H_2+H \rightarrow C_2H+H_2$ 와 $H-O_2 \rightarrow OH+O$ 의 속도 상수를 비교하였다.

실험 결과로부터 점화 지연 시간에 대한 각 기체들의 농도와 온도에 따른 영향을 다중 최귀법을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 3.3 \times 10^{-10} \exp(20 \text{ kcal mol}^{-1} / RT) [C_2H_2]^{-0.65} [O_2]^{1.2} \text{ (mole/cm}^3)^{2.5} \mu\text{sec}$$

여기서 점화 지연 시간은 단위로 나타내었으며 농도의 단위는 mol/cm^3 이다.

아세틸렌 기체의 연소과정을 보다 자세히 고찰하기 위해 $C_2H_2-O_2-Ar$ 혼합기체의 점화과정에 관한 연소반응 메커니즘을 세워 컴퓨터를 이용한 모의 실험을 수행하였다. 모의 실험을 위해 현재까지 발표된 아세틸렌 연소반응 메커니즘으로 대표적인 모델인 Hidaka 등의 메커니즘,¹³ Law 등의 메커니즘¹⁹과 Westbrook 등의 메

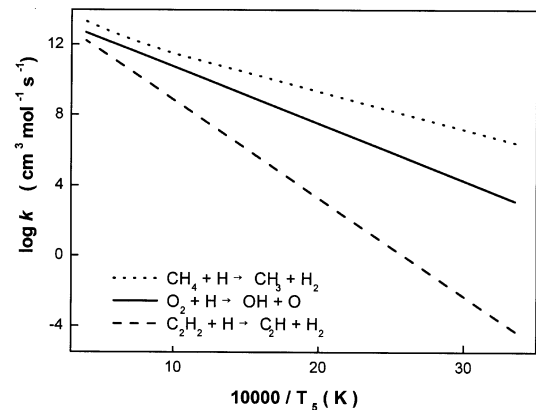


Fig. 3. Comparison of the Rate Constants for $H \cdot R \rightarrow \text{Products}$ ($R=O_2, C_2H_2, CH_4$).

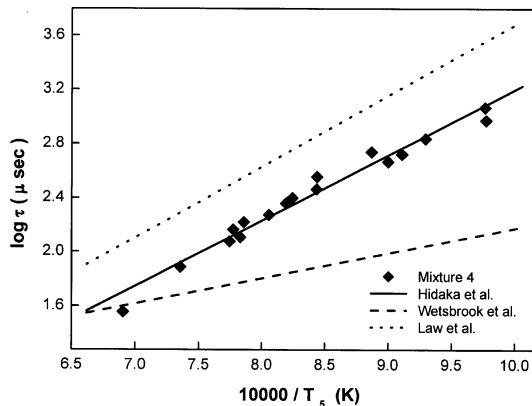


Fig. 4. Comparison of observed ignition delay times of mixture 4 (symbols) with calculated ones (lines) using the acetylene oxidation mechanism.

카니즘²⁰을 사용하였으며, 본 실험결과와 비교하였다. 모의 실험은 Chemkin III 프로그램²¹을 이용하여 수행하였으며, 실험에서 측정된 각 혼합기체의 점화 지연 시간과 모의 실험결과를 Fig. 4에서 비교하였다. 모의 실험결과 Hidaka 등의 메카니즘¹³이 본 실험 결과보다 가장 잘 설명하고 있음을 알 수 있었다.

결론적으로 본 연구에서는 이세틸렌-산소-아르곤 혼합기체의 초기 연소 과정에 초점을 맞추어 980-1611 K의 온도 범위와 0.43-0.93 bar의 압력 범위에서 충격관을 이용하여 점화 지연 시간을 측정하였으며, 점화 지연 시간에 대한 각 기체의 농도 및 온도 의존도에 관한 관계식을 구할 수 있었다. 그리고 이세틸렌 산화 과정에서 중요한 역할을 하는 단일단계 반응들을 살펴보기 위해 기존에 제안된 다양한 반응 메카니즘^{13,19,20}을 이용한 모의실험을 수행한 결과 Hidaka 등이 제안한 메카니즘¹³이 본 실험 결과와 가장 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

본 연구는 산업자원부에서 시행한 에너지·자원 기술개발 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Flenklach, M.; Clay, D. W.; Gardiner, W. C. Jr.; Stein, S. E. *20th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984; p 887.

2. Flenklach M.; Spear, K. E. *J. Mater. Res.* **1988**, *3*, 133.
 3. Gay, I. D.; Kistiakowsky, G. B.; Michael, J. V.; Niki, H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *91*, 5160.
 4. Ogura, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1044.
 5. Tazawa, T.; Gardiner, W. C. Jr. *17th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1979; p 563.
 6. Tazawa, T.; Gardiner, W. C. Jr. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 236.
 7. Duran, R. P.; Amorevieta, V. T.; Colussi, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3154.
 8. Duran, R. P.; Amorevieta, V. T.; Colussi, A. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 636.
 9. Kiefer, J. H.; Mitchell, K. L.; Kern, R. D.; Yong, J. N. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 677.
 10. Kiefer, J. H.; Von Drasek, W. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 747.
 11. Okabe H.; Diebler, V. H. *J. Phys. Chem.* **1973**, *59*, 2430.
 12. Wodtke A. M.; Lee, Y. T. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4744.
 13. Hidaka, Y.; Hattori, K.; Okuno, T.; Inami, K.; Abe, T.; Koike, T. *Combust. Flame*, **1996**, *107*, 401.
 14. Iaskin A.; Wang, H. *Chem. Phys. Letters*, **1999**, *303*, 43.
 15. Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
 16. Jee, S. B.; Kim, W. K.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1015.
 17. Jee, S. B.; Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1999**, *43*, 156.
 18. Shim, S. B.; Jeong, S. H.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 575.
 19. Law, C. K.; Sung, C. J.; Li, B.; Wang, H. *27th Symp. (Int.) on Combustion*, The Combustion Institute, 1998; p 1523.
 20. Westbrook C. K.; Pitz, W. J.; Urtiew, P. A. *Lawrence Livermore National Laboratory*, UCRL-88943, U.S.A., 1983.
 21. 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, U.S.A., 1996.