

단 신

메탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화과정에 관한 충격관 실험

신권수* · 배균택 · 유상조
송실대학교 화학과
(2003. 10. 24 접수)

Shock Tube Study of Ignition of Methanol-Oxygen-Argon Mixtures

Kuan Soo Shin*, Gyun Tack Bae, and Sang Jo Yoo
Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received October 24, 2003)

주제어: 메탄올, 점화지연시간, 충격관, 연소반응

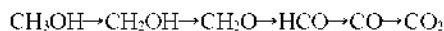
Keywords: Methanol, Ignition Delay Time, Shock tube, Combustion Reaction

최근 화석연료의 예견되는 고갈과 대기환경에 대한 우려가 증가함에 따라 자동차를 포함한 수송수단에 사용할 수 있는 대체연료에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 현재 자동차의 대체연료로 고려되고 있는 물질류로는 압축천연가스(CNG), 액화천연가스(LNG), 액화석유가스(LPG), 수소, 바이오디젤, 메탄올과 에탄올 등의 알코올이 있으며, 그밖에 수소나 메탄올 등을 이용한 연료전지 등이 활발히 연구되고 있다. 이러한 다양한 대체연료 중에서 현실적으로 가솔린과 디젤 등의 화석연료를 대체할 수 있는 가장 경제적인 후보 중에 하나가 메탄올이나 에탄올이다. 알코올 종류의 연료는 재생 가능한 에너지원인 바이오매스로부터 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 상온 상압 하에서 액체 상태로 다른 대체에너지 보다 저장 및 보관이 용이하다. 특히 자동차와 같은 내연기관에서 사용될 때 대기오염 물질들을 상당히 줄일 수 있으며 알코올 연료 자체가 높은 옥탄가를 갖고 있는 장점이 있다.²

따라서 알코올 연료의 열분해 및 산화과정에 관한 자세한 반응 메커니즘에 관한 연구는 알코올을 화석연료의 대체연료로 사용하기 위해 그리고 연료의 효율을 향상시키고 대기환경을 보전하기 위해 꼭 필요한 분야이다. 하지만 알코올 연료의 연소과정은 수많은 단일단계의 화학반응들이 참여하는 매우 복잡한 시스템이다. 이러한 복잡한 반응 메커니즘을 화학반응의 관점에서 살

펴보기 위해서는 다양한 조건에서의 실험과 메커니즘에 관한 고찰이 필요하다.

그동안 알코올 연료 중 가장 간단한 메탄올 기체의 열분해 과정 및 고온에서의 산화반응에 관한 연구가 충격관, 흐름관, 불꽃실험 등을 통하여 활발히 진행되어져 왔으며, 자세한 연소반응 메커니즘에 대한 연구도 상당히 이루어져 있다.³⁻⁷ 메탄올 산화과정의 주요 반응 경로는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



본 연구에서는 메탄올의 점화특성을 고찰하기 위해 다양한 조건 하에서 메탄올 기체의 점화지연시간을 측정하였으며, 특히 각 혼합기체의 농도 및 반응온도에 따라 점화지연시간이 얼마나 변하는지 살펴보고, 그 관계식을 구하고자 하였다. 일반적으로 메탄, 에탄, 프로판 등 탄화수소(R-H)의 경우 연료의 농도가 증가하면 점화지연시간이 길어지는 경향이 있다.^{8,9} 하지만 메탄올은 산소를 포함하는 연료로써 다른 탄화수소 연료와는 다른 점화특성을 보일 것으로 기대된다.

실 험

실험은 충격관을 이용 반사 충격과 조건 하에서 수행

하였으며, 실험에 사용된 충격관은 다른 논문에서 자세하게 기술되어져 있다.^{11,12} 충격관의 낮은 압력 부분은 내경이 6.02 cm이고 길이가 478 cm인 관을 사용하여 제작되었으며, 높은 압력 부분에는 내경이 9.73 cm이고 길이가 112 cm인 관을 사용하였다. 입사 충격파의 속도는 5개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 timer/counter(PM6666)를 이용 정밀하게 측정할 수 있었다.¹¹ 점화지연시간은 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기(PCB 113A21)를 이용하여 측정하였고, 동시에 충격관의 끝판으로부터 역시 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 sapphire window를 통하여 OH 라디칼들에 의해 방출되는 빛을 광전자 증배관(ARC DA-781)을 사용하여 측정하였다. 광전자증배관과 충격관 내벽에 설치된 sapphire window 사이에는 OH filter(Andover Co., 307 nm)와 slit을 설치하였으며, 방출되는 빛의 전기적 신호를 신호증폭기(SRS SR445)로 증폭시켜 디지털 오실로스코프(HIP45601A)로 관측하였다.

시료기체는 CH₃OH(99.8%, Aldrich), O₂(99.99%, Dongmin), Ar(Donga, 99.9993%)을 사용하였으며, 추진 기체는 He(Dongmin, 99.9995%)을 사용하였다. Table 1에서 실험에 사용된 CH₃OH-O₂-Ar 혼합기체의 각각의 농도 및 실험 조건들을 나타내었다. 메탄올은 액체 질소를 이용 freeze-pump-thaw 과정을 거쳐 용존 산소를 제거한 후 사용하였고, 그 밖의 기체는 특별한 처리과정 없이 그대로 사용하였다. 혼합 기체는 MKS 압력계이지(122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며, 24시간 동안 기다린 후 실험을 수행하였다. 혼합 기체의 초기 압력(P₁)은 20 torr로 일정하게 유지하여 실험하였으며, 추진 기체로 사용한 He 기체의 압력을 변화시켜 충격파 이후의 열역학적 조건을 조절하였다. 본 실험은 반사 충격파 조건에서 실험하였으며, 반사 충격파 직후의 온도(T₃) 및 압력(P₃)은 각각 1342-1735 K 및 0.73-1.14 bar 범위이었다.

Table 1. The experimental conditions of CH₃OH-O₂-Ar mixtures

	Compositions of mixtures(%)			(μsec)	T ₃ (K)	P ₃ (bar)
	CH ₃ OH	O ₂	Ar			
Mixture 1	4.00	3.00	90.0	40-1210	1406-1670	0.82-1.14
Mixture 2	2.00	3.00	95.0	28-1213	1406-1735	0.86-1.08
Mixture 3	4.00	6.00	90.0	56-928	1349-1604	0.81-1.08
Mixture 4	2.00	1.50	96.5	54-1400	1433-1711	0.78-1.04
Mixture 5	2.00	6.00	92.0	43-1123	1342-1649	0.74-1.03
Mixture 6	1.00	3.00	96.0	80-1465	1396-1641	0.73-0.94

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 시료기체의 압력 변화와 OH 라디칼에 의한 광 방출 신호를 나타낸 것으로, 처음 입사 충격파 직후 약간의 압력 상승이 있을 후에 반사 충격파가 통과하면서 다시 압력이 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 압력이 다시 급격히 증가함을 볼 수 있다. 또한 OH 라디칼에 의한 광 방출(307 nm)은 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 점화지연시간의 측정은 광 방출 신호로부터 결정하였다.

실험 결과 Fig. 2에서와 같이 메탄올-산소-아르곤 혼합 기체의 점화지연시간은 시료기체의 온도 및 조성에 따라 달라짐을 알 수 있었다. 일반적으로 반사 충격파 직후의 시료기체의 온도(T₃)가 낮으면 점화지연시간은 모든 혼합기체에서 길어지며, 또 혼합물의 농도의 변화

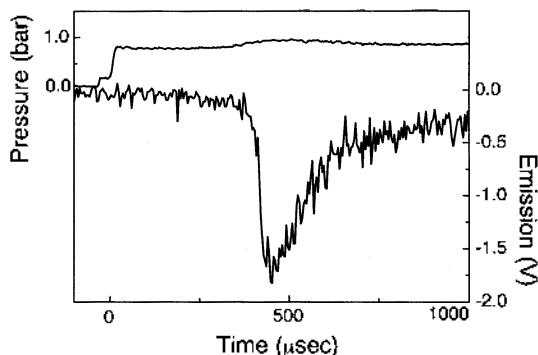


Fig. 1. Typical experimental record showing pressure (upper) and OH emission (lower). Experimental conditions were P₁-20 torr, P₃-0.92 bar, and T₃-1468 K in mixture 1.

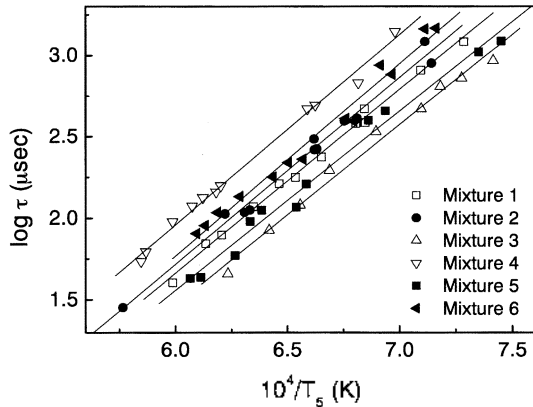


Fig. 2. Ignition delay times for the mixtures shown in Table 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation in the text.

에 따라 같은 온도에서도 점화지연시간이 약간씩 달라짐을 관찰할 수 있었다. Fig. 2에서는 모든 점화지연시간 실험 결과를 $\log \tau$ 에 $10^4/T_s$ 로 나타내었다. 여기서 점화지연시간은 연료인 메탄올기체의 농도가 증가하거나 혹은 산소기체의 농도가 증가하면 모두 감소함을 알 수 있었다. 이 실험 결과로부터 점화지연시간에 대한 각 기체의 농도와 온도에 따른 영향을 다중 회귀법을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 7.8 \times 10^{-13} \exp(50 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.12} [\text{O}_2]^{-0.70} [\text{Ar}]^{0.37}$$

여기서 점화지연시간은 단위로 나타내었으며 농도의 단위는 mol/cm^3 이다. 이 식의 타당성은 Fig. 3에서와 같이 모든 실험값을 $\log(\tau/[\text{CH}_3\text{OH}]^{-0.12}[\text{O}_2]^{-0.70}[\text{Ar}]^{0.37})$ 에 $10^4/T_s$ 로의 그래프가 일직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었으며, 직선의 기울기는 온도에 따른 점화지연시간의 의존도를 나타내는 값으로 50 kcal/mol 정도의 Arrhenius 형식의 활성화 에너지를 나타낸다. 점화지연시간에 대한 각 기체의 농도 의존도를 살펴보면 메탄올이 -0.12, 산소가 -0.70 그리고 아르곤이 -0.37이다. 산소의 경우 농도가 커지면 점화지연시간이 상당히 짧아짐을 알 수 있다. 메탄올의 경우도 농도가 증가하면 점화가 약간 빨라지는 경향이 있으며, 이는 메탄, 에탄 그리고 프로판과 같은 탄화수소가 점화할 때 보이는 점화특성과는 상당히 다른 경향이다.^{8,10} 회석기체로 사용된 아르곤 기체의 경우 역시 점화를 촉진시키는 역

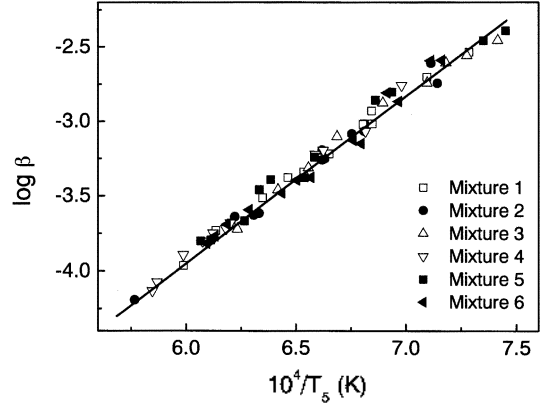


Fig. 3. A plot of $\log \beta$ vs. $10^4/T_s$ for all mixture; $\beta = \tau/[\text{CH}_3\text{OH}]^{-0.12}[\text{O}_2]^{-0.70}[\text{Ar}]^{0.37}$. The solid line represents the best fit for mixtures.

할을 하는데, 이는 아르곤 농도가 커지면 전체 혼합기체의 압력이 증가하며 초기 메탄올 분해 반응인 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H} + \text{M}$ 등의 반응속도가 빨라지기 때문이라고 생각한다.

일반적으로 탄화수소 기체가 연소할 때, 연료인 탄화수소 농도가 증가하면 점화지연시간이 길어지며, 산화제인 산소의 농도가 증가하면 점화지연시간이 짧아지는 경향을 보인다. 예를 들면 메탄⁸은 $[\text{CH}_4]^{0.12}$, 에탄⁹은 $[\text{C}_2\text{H}_6]^{0.71}$, 프로판¹⁰은 $[\text{C}_3\text{H}_8]^{0.22}$ 의 농도의존도를 보인다. 이는 연쇄갈래반응인 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 반응과 $\text{H}-\text{R}-\text{H} \rightarrow \text{H}_2-\text{R}$ 반응이 서로 경쟁하기 때문에 탄화수소의 농도가 증가하면 전체적으로 점화지연시간이 길어지는 경향을 보인다. 하지만 메탄올 점화과정에서는 메탄올 농도에 따라 점화지연시간이 $[\text{CH}_3\text{OH}]^{0.12}$ 의존도를 보인다. 이것은 메탄올에는 연료 자체가 산소원자를 갖고 있기 때문이다. 메탄올 농도가 증가하면 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$ 반응의 속도가 증가하며, 이 반응으로 생성된 CH_2OH 는 계속해서 $\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$ 반응으로 진행되어 다시 H 원자를 생성할 수 있게 된다. 따라서 연쇄갈래반응인 $\text{H}-\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ 반응과 크게 경쟁하지 않으며, 오히려 메탄올의 농도가 증가하면 약간 점화가 빨라지는 경향을 나타내게 된다. 보다 자세히 메탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화특성을 고찰하기 위해서는 현재까지 발표된 다양한 메탄올 연소반응 메커니즘을 비교 검토하여 컴퓨터를 이용한 모의실험을 수행하여야 한다고 생각된다.

결 론

메탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화지연시간을 반사 충격파를 이용하여 1342-1735 K의 온도 범위와 0.73-1.14 bar 압력 범위에서 관찰하였다. 점화지연시간은 시료기체의 압력 변화 및 OH 라디칼에 의한 광 방출로부터 구하였으며, 각 혼합기체의 농도 및 온도에 따라 다음 같은 실험식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 7.8 \times 10^{-13} \exp(50 \text{ kcal mol}^{-1} RT) [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.12} [\text{O}_2]^{0.20} [\text{Ar}]^{0.27} (\text{mole cm}^{-3})^{1.19} \mu\text{sec}$$

여기서 메탄올과 산소 모두 농도를 증가시키면 점화지연시간이 짧아짐을 알 수 있었으며, 이는 메탄, 에탄 그리고 프로판과 같은 탄화수소가 점화할 때 보이는 점화특성과는 상당히 다른 경향이다. 이는 메탄올이 산소원자를 포함하고 있어 탄화수소와는 다른 반응성을 보이기 때문이라고 생각한다.

본 연구는 2002년도 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Borgwardt, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3760.
2. Gordon, A. S.; Austin, T. C. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1992**, *18*, 493.
3. Gardiner, W. C., Jr. Ed. *Gas-Phase Combustion Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 2000.
4. Held, T. J.; Dryer, F. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1998**, *30*, 805.
5. Egolfopoulos, F. N.; Du, D. X.; Law, C. K. *Combust. Sci. and Tech.* **1992**, *83*, 33.
6. Bowman, C. T. *Combust. Flame* **1975**, *25*, 343.
7. Grother, H. H.; Just, T. *Combust. Sci. and Tech.* **1993**, *91*, 15.
8. Jee, S. B.; Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1999**, *43*, 156.
9. Shim, S. B.; Jeong, S. H.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 575.
10. Kim, K. Y.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 303.
11. Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
12. Jee, S. B.; Kim, K. Y.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1015.