

에탄올 점화 과정에 관한 충격관 실험 및 모델 연구

신권수* · 박기수 · 권은숙
숭실대학교 화학과
(2003. 10. 24 접수)

Shock Tube and Modeling Study of Ethanol Ignition

Kuan Soo Shin*, Ki Soo Park, and Eun Sook Kwon
Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received October 24, 2003)

요약. 에탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화 과정을 반사 충격파를 이용 1281-1625 K의 온도 범위 및 0.69-1.06 bar 압력 범위에서 고찰하였다. 점화지연시간은 급격한 압력변화와 광 방출 스펙트럼으로부터 측정하였으며, 에탄올 및 산소 기체의 농도 그리고 반응온도에 따른 점화지연시간의 의존관계를 나타내는 실험식을 구할 수 있었다. 실험결과 에탄올 점화 과정에서 연료인 에탄올의 농도가 커지면 점화지연시간이 길어지는 경향을 보였으며, 이는 메탄올 점화 과정에서 메탄올의 농도가 증가하면 점화 과정이 짧아지는 것과는 다른 경향이었다. 그리고 에탄올 점화 과정에 관하여 보다 자세히 고찰하기 위해 다양한 에탄올 연소반응 메커니즘을 이용하여 모델 연구를 수행하였다.

주제어: 에탄올, 점화지연시간, 충격관, 연소반응 메커니즘

ABSTRACT. The ignition of ethanol-oxygen-argon mixture was studied in reflected shock waves over the temperature range of 1281-1625 K and the pressure range of 0.69-1.06 bar. The ignition delay time was measured by the sudden increase of pressure profile and the radiation emitted by OH radicals. The relationship between the ignition delay time and the concentrations of ethanol and oxygen was determined in the form of mass-action expressions with an Arrhenius temperature dependence. In contrast to the behavior observed in methanol, ethanol acts to inhibit rather than accelerate its own ignition. Several kinetic mechanisms proposed for ethanol oxidation at high temperatures have been tested by the computer simulation.

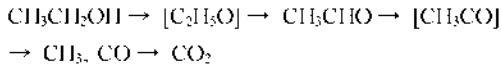
Keywords: Ethanol, Ignition Delay Time, Shock tube, Combustion Mechanism

서론

최근 화석연료의 대체연료로 메탄올과 에탄올 등의 알코올 연료에 큰 관심을 가지게 되었다. 특히 알코올 연료는 높은 옥탄가를 지니고 있으며, 자동차와 같은 내연기관에서 사용될 때 일산화탄소와 질소산화물, 그리고 매연과 같은 오염물질 배출이 화석연료보다 적다는 것이 밝혀지면서 많은 연구가 이루어졌다.¹ 알코올 연료 중 특히 에탄올은 재생 가능한 에너지원인 바이오매스로부터 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 상온 상압 하에서 액체 상태이므로 다른 대체에너지 보다 저장 및 보

관이 용이하다.² 하지만 에탄올로만 이루어진 연료를 기존 화석연료의 대체연료로 사용하기 위해서는 몇 가지 문제점을 해결하여야 한다. 우선 바이오매스 등 각종 탄수화물의 발효를 통해 얻을 수 있는 에탄올의 생성공정을 효과적으로 개발할 필요가 있으며, 연소과정에서 생성되는 알데히드와 같은 인체에 해로운 생성물들을 적절히 제어할 필요가 있다. 그러므로 에탄올 등의 열분해 및 산화과정에 관한 자세한 연소 특성 및 반응 메커니즘에 관한 연구는, 에탄올을 화석연료의 대체연료로 사용하기 위해 그리고 연료의 효율을 향상시키고 대기환경을 보전하기 위해 꼭 필요한 분야이다.

에탄올의 연소과정은 수많은 단일단계의 화학반응들이 참여하는 매우 복잡한 시스템이다. 이러한 복잡한 반응 메커니즘을 화학반응의 관점에서 살펴보기 위해서는 다양한 조건에서의 실험과 모델 연구가 필요하다. 현재까지 에탄올의 열분해 과정 및 고온에서의 산화반응에 관한 연구가 충격관, 흐름관, 불꽃실험 등을 통하여 활발히 진행되어져 왔으며,³⁻⁵ 자세한 연소반응 메커니즘에 대한 연구도 상당히 이루어져 있다.⁶⁻⁸ 에탄올 산화과정의 주요 반응경로는 다음과 같이 나타낼 수 있다.



반응 초기에 상당한 양의 에탄올이 수소 메기 반응들에 의해 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 라디칼들로 전환된다. 여기서 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 라디칼은 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 나 CH_3CHOH 혹은 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ 등의 세 가지 이성질체를 나타내며, 각 반응경로들의 정확한 속도상수나 생성물의 분포는 아직 잘 알려져 있지 못하다. 이렇게 생성된 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 라디칼은 많은 양의 아세트알데히드(CH_3CHO)를 형성하게 되고, CH_3CHO 는 결국 CH_3 라디칼이나 CO 를 거쳐 궁극적으로 CO_2 로 전환된다고 알려져 있다.

본 연구에서는 에탄올의 점화 특성을 살펴보기 위해 다양한 실험 조건 하에서 충격관을 이용 에탄올-산소-아르곤 혼합 시료기체의 점화지연시간을 측정하고자 하였으며, 측정된 점화지연시간이 혼합기체의 조성과 온도 등에 따라 변하는 정도를 고찰하고자 하였다. 그리고 컴퓨터를 이용한 모델 연구를 수행하여 자세한 에탄올의 연소반응 메커니즘을 살펴보고, 특히 반응 초기의 수소 메기 반응들의 역할에 관해 고찰하였다.

실 험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용

반사 충격파 조건 하에서 수행하였다. 실험에 사용된 충격관에 관한 설명은 이전 논문에서 상세히 기술되어져 있다.^{9,10} 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 cm이다. 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 칸날을 이용하여 파열시킴으로써 충격파를 얻을 수 있다. 충격파의 속도 측정은 5개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 타이머 카운터(PM6666)를 이용 보다 정밀하게 측정할 수 있으며, 이로부터 충격파의 속도를 구할 수 있다.⁹ 점화지연시간은 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기(PCB 113A21)를 이용 반사 충격파 이후 급격한 압력 변화 시까지의 시간을 측정하여 고찰할 수 있으며, 동시에 충격관의 끝판으로부터 1.0 cm 떨어진 곳에 설치된 사파이어 윈도우를 통하여 OH 라디칼들에 의해 방출되는 빛을 광전자증배관(ARC DA-781)을 사용하여 측정하였다. 광전자증배관과 사파이어 윈도우 사이에는 OH 필터(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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99.9% a, Aldrich), O_2 (99.999% a, Dongmin), Ar(Donga, 99.9993% a)을 사용하였으며, 추진 기체로는 He(Dongmin, 99.9995% a)을 사용하였다. Table 1에서 실험에 사용된 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{O}_2-\text{Ar}$ 혼합기체의 각각의 농도 및 실험 조건들을 나타내었다. 에탄올은 액체 질소를 이용 freeze-pump-thaw 과정을 거쳐 용존 산소를 제거한 후 사용하였고, 그 밖의 기체는 특별한 처리과정 없이 그대로 사용하였다. 혼합 기체는 압력계

Table 1. The experimental conditions of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{O}_2-\text{Ar}$ mixtures

	Compositions(%)			equivalence ratio (Φ)	$\tau(\mu\text{sec})$	$T_g(\text{K})$	$P_g(\text{bar})$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	O_2	Ar				
Mixture 1	1.0	3.0	96.0	1	62-979	1356-1582	0.72-0.92
Mixture 2	2.0	6.0	92.0	1	62-1084	1325-1570	0.77-1.03
Mixture 3	2.0	3.0	95.0	2	66-1213	1369-1625	0.79-1.06
Mixture 4	1.0	6.0	93.0	0.5	78-1167	1299-1517	0.69-0.88
Mixture 5	2.0	4.5	93.5	1.5	74-1334	1327-1565	0.76-1.01
Mixture 6	1.4	8.4	90.2	0.5	58-976	1281-1491	0.71-0.91

이지(MKS, 122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며, 기체가 완전히 섞이도록 24시간 동안 기다린 후에 실험을 수행하였다. 혼합 기체의 초기 압력(P_1)은 20 torr 로 고정하여 실험하였으며, 추진 기체로 사용한 He 기체의 압력을 변화시켜 충격파 이후의 열역학적 조건을 조절하였다. 본 실험은 반사 충격파 조건에서 실험하였으며 온도(T_5)는 1281-1625 K 이었고, 압력(P_5)은 0.71-1.06 bar 이었다. 여기서 충격파 내의 기체 상태는 일반적으로 초기 시료의 경우 아래첨자 1로 표시하며, 입사 충격파 직후의 기체 상태는 아래첨자 2로, 그리고 반사 충격파 직후의 기체 상태를 아래첨자 5로 구별한다. 따라서 반사 충격파를 이용한 실험에서 얻은 기체의 온도와 압력은 각각 T_5 및 P_5 등으로 표시한다.

결과 및 고찰

Fig. 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 압력 변화와 광 방출 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로 처음 입사 충격파 직후의 약간의 압력 상승이 있을 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 최고 봉우리를 나타낸다. 여기서 점화 지연시간(τ)은 반사 충격파가 지나간 직후부터 압력이 급격히 변화하거나 OH 라디칼의 광 방출이 급격히 증가하는 시점까지이다. 본 실험에서는 압력 변화가 작음이 많이 섞여 있고 그 변화도 크지 않아 주로 점화 지연 시간을 OH 라디칼의 광 방출로부터 결정하였다.

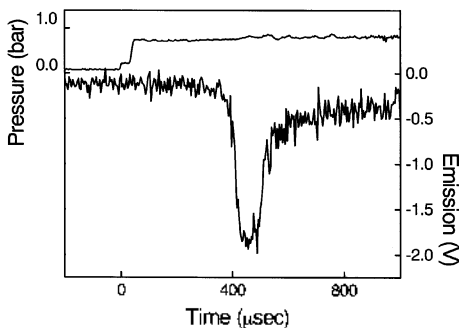


Fig. 1. Typical experimental record showing pressure (upper) and OH emission (lower). Experimental conditions were $P_1=20$ torr, $P_5=0.82$ bar, and $T_5=1367$ K in mixture 2.

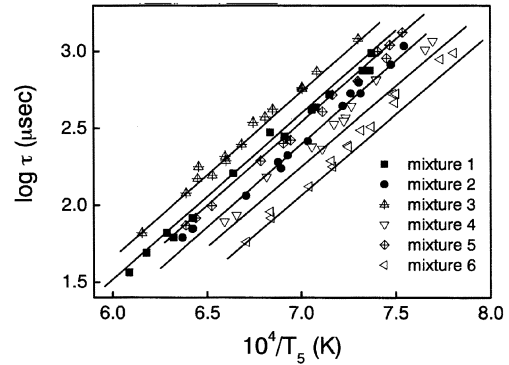


Fig. 2. Ignition delay times for the mixtures shown in Table 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation in the text.

에탄올-산소-아르곤 혼합 기체의 점화지연시간을 결정하는 원인은 온도와 각 시료기체의 농도 등이 있다. 우선 반사 충격파 직후의 온도(T_5)가 상대적으로 낮아질 경우 점화지연시간은 모든 혼합기체에서 길어지며, 성분 기체의 농도의 변화에 따라 달라짐을 알 수 있다. Fig. 2에서는 모든 점화지연시간 실험 결과를 $\log \tau$ 내 $10^4/T_5$ 로 나타내었다. 실험결과 점화지연시간에 대한 각 시료기체의 농도와 반응 온도에 따른 영향을 나중 회귀법을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 4.96 \times 10^{-9} \exp(48.28 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{0.54} [\text{O}_2]^{-1.1}$$

여기서 점화지연시간은 μsec 단위로 나타내었으며 농도의 단위는 mol/cm^3 이다. 이 식의 타당성은 Fig. 3

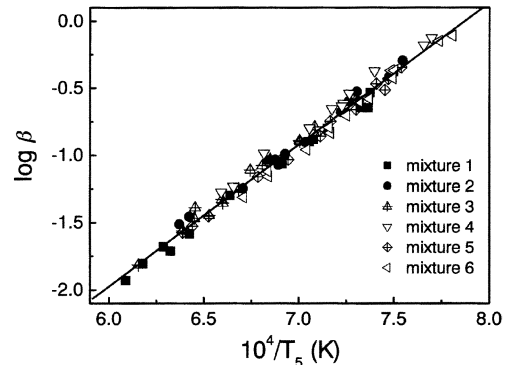


Fig. 3. A plot of $\log \beta$ vs. $10^4/T_5$ for all mixtures: $\beta = \tau / [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{0.54} [\text{O}_2]^{-1.1}$. The solid line represents the best fit for mixtures.

에서와 같이 모든 실험값을 $\log(\tau/[C_2H_5OH]^{0.51}[O_2]^{-1.1})$ 데 $10^4/T_5$ 의 그래프로 나타내었을 때, 값들이 일직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었다. 직선의 기울기는 온도에 따른 점화지연시간의 의존도를 나타내는 값으로 48.28 kcal/mol 정도의 Arrhenius 형식의 활성화 에너지를 구할 수 있었다. 점화지연시간의 온도 의존도는: 에탄올이 0.54, 산소가 -1.1이었으며, 에탄올의 농도가 커지면 약간 점화가 늦어지고, 산소의 농도가 커지면 점화가 상당히 빨라지는 경향을 보인다. 이는 메탄올의 점화지연시간 측정에서 관찰된 점화 특성과는 상당히 다른 경향이다. 메탄올 점화 과정에서는 연료인 메탄올의 농도가 증가하면 에탄올의 경우와는 달리 점화가 빨라지는 경향을 보인다.¹¹

일반적으로 탄화수소 기체가 연소할 때, 연료인 탄화수소 농도가 증가하면 점화지연시간이 길어지며, 산화제인 산소의 농도가 증가하면 점화지연시간이 짧아지는 경향을 보인다. 예를 들면 메탄, 에탄, 프로판은 모두 점화를 지연시키는 경향을 보인다.¹²⁻¹⁴ 이는 연쇄갈래반응인 $H+O_2 \rightarrow OH+O$ 반응과 $H+R-H \rightarrow H_2+R$ 반응이 서로 경쟁하기 때문이며 탄화수소의 농도가 증가하면

전체적으로 점화지연시간이 길어진다고 알려져 있다. 본 실험에서는 에탄올의 점화특성이 메탄올과는 달리 일반적인 탄화수소의 점화특성을 보임을 알 수 있었다.

에탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화과정을 연소반응 메커니즘을 사용하여 보다 자세히 고찰하기 위해 컴퓨터를 이용한 모의실험을 수행하였다. 모의실험을 위해 Chemkin III 프로그램¹⁵을 이용하였으며, 비교적 최근에 발표된 Borisov 등의 메커니즘,⁶ Norton과 Dryer 메커니즘,⁷ 그리고 Marinov 메커니즘⁸ 등을 사용하였다. 또 모의실험에 필요한 각 화학종들에 관한 열역학적 데이터는 Chemkin 열역학자료,¹⁶ 및 Burecat과 McBride¹⁷의 열역학자료로부터 얻었다. 본 충격관 실험에서 측정된 점화지연시간과 모의실험 결과들 Fig. 4에서 비교하여 보았다. 비교 결과 모든 혼합기체에서 Marinov 메커니즘⁸이 본 실험결과를 가장 잘 설명하였다.

에탄올 연소과정 초기에 상당한 양의 에탄올이 수소 폐기 반응들($C_2H_5OH+R \rightarrow C_2H_5O+RH$)에 의해 CH_3CH_2OH 나 CH_3CHOH 혹은 CH_3CH_2O 등의 세 가지 형태의 C_2H_5O 라디칼을 생성한다고 알려져 있다. 이러한 수소 폐기 반응들의 자세한 반응경로 및 생성물 분포를 알아보기 위해 Marinov 메커니즘⁸을 이용하여 반응경로 흐름분석¹⁸을 수행하였다. 흐름분석은 각 단위 단계 반응

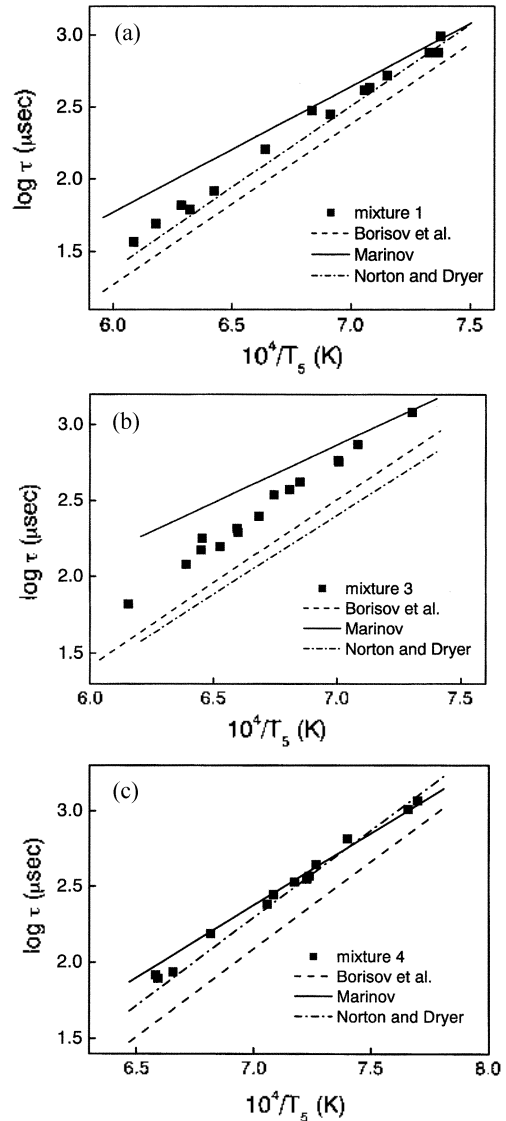


Fig. 4. Comparison of observed ignition delay times (symbols) with calculated ones (lines) using the ethanol oxidation mechanism for (a) mixture 1 (stoichiometric), (b) mixture 3 (fuel rich), (c) mixture 4 (fuel lean).

들의 순 반응속도를 시간에 따라 살펴보는 것으로 $A+B \rightarrow C+D$ 반응인 경우 다음과 같이 구하였다.

여기서 k_f 는 정반응 속도상수, k_b 는 역반응 속도상수를 의미하며, $[X]$ 는 시간에 따른 X 화학종의 농도(mol/cm^3)를 의미한다. Fig. 5는 에탄올로부터 수소 폐기 반응들에 의해 C_2H_5O 라디칼이 생성되는 과정에서 중요한 역할을 하는 반응들의 순 반응속도를 나타낸 것이다.

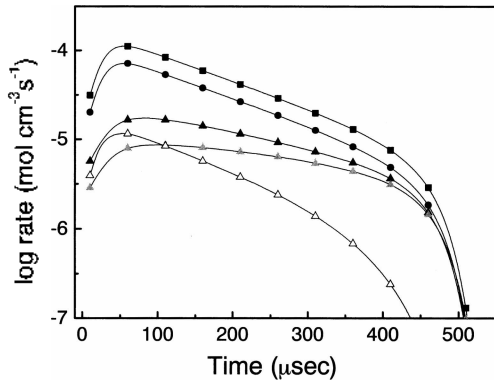


Fig. 5. Logarithmic representation for net reaction rates of the H-abstraction reactions from ethanol in mixture 1 at $T_5 = 1413$ K (■: $C_2H_5OH-OH \rightarrow CH_2CH_2OH+H_2O$, ●: $C_2H_5OH-OH \rightarrow C_2H_5O+H_2O$, ▲: $C_2H_5OH+H \rightarrow CH_3CHOH+H_2$, △: $C_2H_5OH-CH_2-CH_2CHOH-CH_2$, ▲: $C_2H_5OH-O \rightarrow CH_3CHOH-OH$).

이러한 흐름분석을 통해 C_2H_5O 라디칼의 생성과정에서 중요한 역할을 하는 반응이 $C_2H_5OH+OH \rightarrow CH_2CH_2OH+H_2O$, $C_2H_5OH+OH \rightarrow C_2H_5O+H_2O$ 및 $C_2H_5OH+H \rightarrow CH_3CHOH+H_2$ 반응들임을 알 수 있었다.

결론

에탄올-산소-아르곤 혼합기체의 점화지연시간을 반사 충격파 조건하에서 1281-1625 K의 온도범위와 0.69-1.06 bar 압력범위에서 고찰하였다. 점화지연시간은 충격각 끝에서 1.0 cm 떨어진 곳에서의 압력 변화 및 OH 라디칼에 의한 광 방출로부터 구하였으며, 각 혼합기체의 농도 의존도 및 온도 의존도에 관한 다음과 같은 실험식을 구할 수 있었다.

$$\tau = 4.96 \times 10^{-9} \exp(48.28 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) [C_2H_5OH]^{0.54} [O_2]^{-1.1}$$

여기서 점화지연시간은 단위로 나타내었으며 농도의 단위는 mol/cm^3 이다. 실험결과 에탄올의 농도가 커지면 약간 점화가 느려지고, 산소의 농도가 커지면 점화가 상당히 빨라지는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 메탄올이 점화할 때 보이는 점화특성과는 다른 경향이었다. 그리고 에탄올의 점화특성을 보다 자세히 살펴보기 위해 컴퓨터를 이용한 모델 연구를 수행하였으며, Marinov 메카니즘⁸⁾이 본 실험 결과를 가장 잘 일치함을 확인하였다. 또한 초기 에탄올의 산화 과정에서

C_2H_5O 라디칼들의 생성에 중요한 역할을 하는 수소 떼기 반응들의 순 반응속도를 흐름분석을 통해 고찰하고 비교할 수 있었다.

본 연구는 2003년도 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

인용문헌

- Gordon, A. S.; Austin, T. C. *Prog. Energy Combust. Sci.* **1992**, *18*, 493.
- Lynd, L. R. *Annu. Rev. Energy Environ.* **1996**, *21*, 403.
- Dunphy, M. P.; Simmie, J. M. *Combust. Flame* **1991**, *85*, 498.
- Egolfopolous, F. N.; Du, D. X.; Law, C. K. *24th symp. (int.) on Combustion*. The Combustion Institute: Pittsburgh, 1992; p 833.
- Dagaut, P.; Cathomet, M.; Boettner, J. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *89*, 867.
- Borisov, A. A.; Zamanskii, V. M.; Konnov, A. A.; Lisianski, V. V.; Rusakov, S. A.; Skachov, G. I. *Sov. J. Chem. Phys.* **1991**, *8*, 121.
- Norton, T. S.; Dryer, F. L. *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 319.
- Marinov, N. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 183.
- Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
- Jee, S. B.; Kim, K. Y.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 1015.
- Shin, K. S.; Bae, G. T.; Yoo, S. J. submitted in *J. Korean Chem. Soc.*
- 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.
- Kim, K. Y.; Shin, K. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 303.
- 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 SAND 96-8216, 1996.
- Kee, R. J.; Rupley, F. M.; Miller, J. A. "The Chemkin Thermodynamic Database" Sandia National Laboratories Report SAND87-8215B, 1987.
- Burcat, A.; McBride, B. "Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air Pollution Use" TAF Report No. 804, 1997.
- Gardiner, W. C., Jr. *Ed. Gas-Phase Combustion Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 2000.