Journal of the Korean Chemical Society
1999, *Vol. 43, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

메탄 기체의 점화 현상에 관한 충격관 실험 및 모델 연구

池星培 · 金元庚 · 申權秀*
숭실대학교 화학과
(1998. 11. 4 접수)

Shock Tube and Modeling Study of Ignition in Methane

Sung Bae Jee, Won Kyoung Kim, and Kuan Soo Shin*
Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea
(Received November 4, 1998)

요 약. 메탄-산소를 아르곤으로 희석한 혼합기체의 점화 과정을 1516-1937 K 온도 범위에서 반사 충격파를 이용하여 고찰하였다. 메탄 기체의 점화 지연 시간은 충격관 끝에서 5.0 cm 떨어진 곳에서의 압력 변화 및 광 방출을 측정하여 구하였으며, 각 혼합기체의 농도 의존도 및 온도 의존도에 관한 실험식을 구할 수 있었다. 메탄 산화 과정에 관한 실험 결과를 설명하기 위해 GRI 1.2 메카니즘을 이용한 컴퓨터 모의 실험을 수행하였다.

ABSTRACT. The ignition of methane-oxygen mixtures highly diluted with argon was examined in the temperature range of 1516-1937 K behind a reflected shock wave. The ignition delay times were measured by monitoring pressure profiles and the total emissions at 5.0 cm from the end wall. It was found that the experimental result was correlated by the temperature and the concentrations of the gases. To complement the experiment, computer modeling study of methane oxidation was carried out using a GRI 1.2 mechanism.

서 론

탄화수소 연료의 고온에서의 연소 반응에 관한 연구는 연소 과정에 동반되는 다양한 대기오염 물질들을 줄이고 연료를 보다 효율적으로 사용하기 위한 기초 연구로써 중요하다. 현재까지 많은 연구들이 다양한 탄화수소 연료들의 점화 지연 시간(ignition delay time) 및 층류 불꽃 속도(laminar flame speed) 등을 설명하기 위하여 연소 반응에 관한 자세한 반응메카니즘을 제안하였으나, 연소 과정은 상당히 복잡한 반응 메카니즘으로 이루어져 있어 아직까지 메탄과 같은 간단한 탄화수소의 연소 반응에 관하여도 다양한 실험 결과들을 만족하게 설명할 수 있는 자세한 반응 메카니즘을 세우기가 어렵다.

메탄 기체는 탄화수소 연료 중 가장 간단한 구조를 갖고 있으며, 천연 기체의 주성분으로 그 자체가 연료로써도 중요한 역할을 한다. 따라서 일반적인 탄화수소의 고온에서의 연소 현상을 이해하는데 메탄 기체의 반응성 및 그 메카니즘은 중요한 표준 모델로써 오래 전부터 메탄의 점화 현상에 관한 연구는 많은 연구자에 의해 수행되어져 왔다.[1-11] 현재까지 메탄 기체의 연소 반응에 대한 연구들은 전반적인 연소 메카니즘 등 넓은 범위에서는 어느 정도 일치하나 각 단일단계 반응들의 반응 경로 및 속도상수 등 세밀한 부분에 대해서는 아직 일치하고 있지 못하다. 현재까지 충격관을 이용한 점화 지연 측정 실험은 크게 두 가지 조건에서 수행되었는데, 공기와 비슷한 조성과 같은 혼합물 기체 시료(혼합물 중 산소 조성이 20% 내외인 경우)와 상당히 묽은 혼합물 기체 시료를 사용하여 수행된 결과들의 점화 특성이 상당히 다르다.[11]

현재 고온에서의 기체 반응에 관한 연구는 거의 충격관을 이용하여 수행되고 있으며, 많은 연구들이 충격파 이후의 고온 기체의 열역학적 상태를 이상적 충격파 이론으로부터 구하여 사용하였다. 하지만 충격파 이후의 고온 기체의 열역학적 상태는 경계면 효과 등에 의한 유체역학적인 변수들에 의해 영향을

받을 수 있음이 알려져 있다.[12] 최근 설치되어 본 실험에서 사용된 충격관은 충격파 직후의 고온 기체의 열역학적 성질들에 미치는 경계면 효과를 자세히 고찰하였으며 보다 정확한 열역학적 성질들을 구할 수 있게 되었다.[13] 따라서 본 연구에서는 보다 정확한 충격파 이후의 기체 온도 및 압력 하에서의 메탄 및 산소의 농도 그리고 온도에 대한 점화 지연 시간과의 관계를 살펴보고 점화 지연 시간에 미치는 반응속도들의 영향 등을 모의실험을 통하여 고찰하고자 하였다.

실 험

실험은 스테인레스 스틸로 만들어진 충격관을 이용 반사 충격파 조건하에서 수행하였다. 압력변환기(PCB 113A21)를 이용한 점화 지연 시간 측정에 관한 자세한 실험 과정 및 기구 설명은 다른 논문[13,14]에 자세히 기술되어져 있으며, 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 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.[12,13] 메탄 기체의 점화 지연 시간은 충격관의 끝판으로부터 5.0 cm 떨어진 곳에 설치된 압력변환기(PCB 113A21)를 이용 반사 충격파 이후 급격한 압력 변화 시까지의 시간을 측정하여 고찰할 수 있었으며, 동시에 역시 충격관의 끝판으로부터 5.0 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 지점의 sapphire window에서 slit을 이용 1 mm 정도에서 방출되는 광전자를 광전자 증배관(ARC DA-781)을 사용 전기적 신호를 측정한 후 신호증폭기(SRS SR445)로 25배 증폭시켜 디지털 오실로스코프로 관측하였다.

Table 1. Experimental conditions for CH_4-O_2-Ar mixtures

	CH_4 (%)	O_2 (%)	Ar (%)	P_1 (torr)	T_5 (K)	τ (μsec)
Mixture 1	3.5	7.0	89.5	20.0	1638-1894	123-580
Mixture 2	2.0	10.0	88.0	20.0	1646-1937	40-434
Mixture 3	3.5	14.0	82.5	20.0	1516-1908	29-660

시료 기체로는 CH_4(99.99%), O_2(99.999%), Ar(99.9993%)을 사용하였으며, 추진 기체로는 He (99.9995%)을 사용하였다. 혼합 기체는 MKS 압력게이지(122A-01000AB)를 이용하여 만들었으며 24시간 동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용하여 실험을 수행하였다. *Table* 1에서는 실험에 사용된 혼합 기체의 각각의 농도 및 실험 조건 등을 나타내었다. 실험에 사용된 혼합 기체의 메탄 대 산소의 화학당량비(equivalence ratio)는 0.4-1.0 범위이고, 실험 조건으로는 초기 압력(P_1)이 20 torr 범위이었고, 반사 충격파 이후의 온도(T_5)는 1516-1937 K이었으며, 반사 충격파 이후의 기체 밀도는 약 1.3×10^{-4} mol/cm^3이었고, 그리고 측정된 점화 지연 시간(τ)은 29-660 μsec 범위이었다.

결과 및 고찰

일반적인 탄화수소 연료와 산소 등의 혼합 기체의 점화는 온도가 올라가면 일정한 유발시간이 지난 후에 점화하게 된다. 이때 점화하는 데 걸리는 유발 시간을 점화 지연 시간이라고 하며, 점화 지연 시간은 연료의 종류, 연료 대 산소의 비, 온도, 압력 등에 의해 영향을 받으며 연소 과정의 특징적 성질을 나타낸다. *Fig.* 1에서는 실험에서 측정된 전형적인 압력 변화와 발광 신호의 변화를 나타낸 것으로 처음 입사 충격파 직후의 약간의 압력 상승이 있은 후에 반사 충격파가 통과하면서 다시 압력이 급격히 상승하고 이후 일정한 시간 동안 압력이 어느 정도 일정하게 유지되다가 메탄 기체의 점화에 의해 압력이 급격히 증가함을 볼 수 있다. 여기서 점화 지연 시간(τ)은 반사 충격파가 지나간 직후부터 압력이 급격히

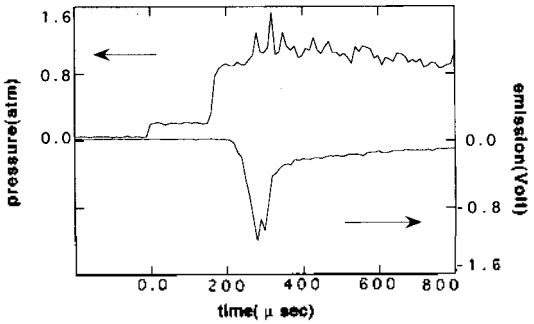

Fig. 1. Typical experimental record showing pressure (upper) and total emission (lower). Experimental conditions were P_1=20.0 torr and T_5=1894 K in mixture 1.

변화하는 시점까지이다. 또한 자외선 및 가시광선 영역에서의 주로 OH, CH, C_2 라디칼들에 의한 전체 발광(emission)은 본격적인 연소 반응이 일어나면 나타나기 시작하여 점화가 되었을 때 최고 봉우리를 나타낸다. 점화 지연의 측정은 발광 신호의 최고 봉우리 직전까지 걸린 시간으로 측정하였다. 이것은 압력 변화로부터 구한 점화 지연 시간과 거의 일치한다. 메탄-산소-아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간을 결정하는 원인으로는 여러 가지가 있다. 우선 반사 충격파 직후의 온도(T_5)가 상대적으로 낮아질 경우 점화 지연 시간은 모든 혼합기체에서 증가함을 알 수 있으며, 또한 혼합물의 농도의 변화에 따라 달라짐을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 혼합 시료 기체들의 실험 결과를 logτ대 $1/T_5$로 나타내었다. 여기서 점화 지연 시간은 연료인 메탄 기체의 양이 증가함에 따라 길어지는 것을 알 수 있었으며 산소의 양이 증가하면 감소함

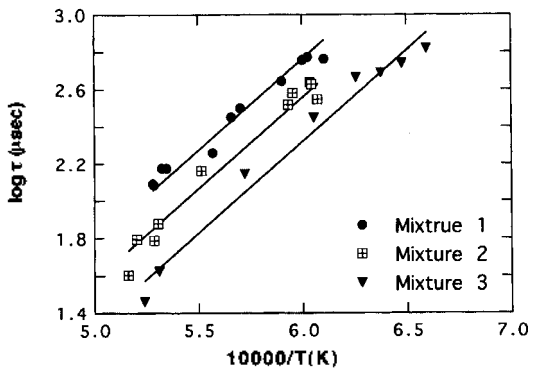

Fig. 2. Ignition delay times for the mixtures shown in *Table* 1. Lines indicate the ignition delays for each mixtures calculated using the equation in the text.

을 알 수 있었다. 이 시험 결과로부터 메탄, 산소, 아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간에 관한 실험식을 다중 회귀법(multiple regression) 을 이용하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있었다.

$$\tau = 1.07 \times 10^{-11} \exp(181.5\, kJmol^{-1}/RT)$$
$$[CH_4]^{0.12}[O_2]^{-1.42}$$

여기서 τ 단위는 sec이고, 각 기체의 농도 단위는 mol/cm^{3}이다. 본 실험 조건에서는 아르곤 농도의 변화가 최대 5% 이내로 거의 일정한 경우였으며, 따라서 아르곤 농도에 관한 의존도를 살펴볼 수 없었다. 그리고 Lifshitz 등[4]은 메탄 기체의 점화 과정에서 아르곤 희석 기체의 농도 의존도는 거의 없음을 보고하였다. 그리고 위 실험식으로 메탄 대 산소의 당량비가 0.4-1.0 범위이며 반사 충격파 이후의 반응 온도(T_5)가 1516-1937 K 범위에서 얻은 실험 결과들을 잘 표현할 수 있었으며, 이 실험식의 타당성은 log $\{\tau/[CH_4]^{0.12}[O_2]^{-1.42}\}$대 $1/T_5$로 나타낸 *Fig.* 3에서 모든 혼합 기체가 일직선상에 위치함을 보고 확인할 수 있었다.

위 실험식에서 얻은 메탄 기체의 점화 지연 시간에 대한 온도 및 각 기체의 농도 의존도는 본 실험 조건에서만 만족하는 실험식으로써 실험 조건이 다른 연구들과 직접 비교할 수 없지만, 일반적인 경향은 일치하고 있다. 즉 점화 지연 시간은 연료인 메탄 기체의 양이 증가함에 따라 길어지는 것을 알 수 있었고, 산소의 양이 증가하면 크게 점화 지연 시간이 단축되며, 아르곤 기체의 양에는 크게 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다. 지금까지 메탄 기체의 점화 지연 시간에 대한 메탄 기체의 의존도는 각 실험

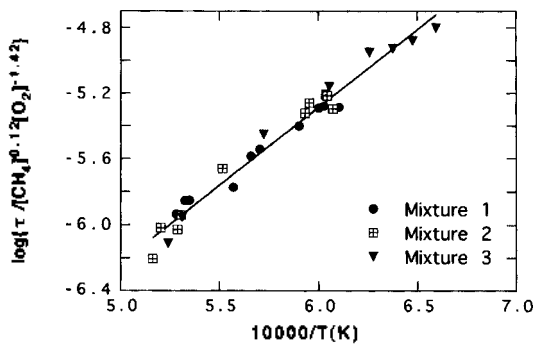

Fig. 3. A plot of log$\{\tau/[CH_4]^{0.12}[O_2]^{-1.42}\}$ versus $1/T_5$. The solid line represents the best fit for the mixtures.

조건에 따라 -1^{1} 부터 0.4^{2} 까지의 범위에 걸쳐 있고, 산소 기체의 의존도는 -0.5^{3} 부터 -1.6^{2} 범위에 걸쳐 있으며, 활성화 에너지는 상당히 넓은 범위에 걸쳐 보고되었다. 현재까지 메탄 기체의 점화 지연 시간에 관한 연구가 다양한 실험 방법 및 조건하에서 수행되었지만, 대부분의 실험들은 충격파의 경계면 성장에 의한 비이상성을 고려하지 않고 수행되었다. 그리고 산소의 농도가 공기에서와 같은 농도인 20% 이내인 메탄 혼합기체를 사용한 경우 점화 지연 시간은 메탄 기체의 산화 반응뿐만 아니라 점화 과정에 동반되는 기체역학적인 문제가 영향을 줄 수 있다. 최근 설치되어 본 실험에서 사용된 충격관은 충격파 직후의 고온 기체의 열역학적 성질들에 미치는 경계면 효과 및 기체역학적 문제들을 자세히 고찰하였으며 보다 정확한 열역학적 성질들을 구할 수 있게 되었다.[14]

보다 자세한 메탄-산소-아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간에 대한 여러 실험 조건들이 미치는 영향을 알아보기 위해 사용한 모델은 GRI-Mech 1.2 모델로 총 31개의 원자, 분자, 라디칼 등의 화학종들로 이루어진 266개의 단일단계 반응들로 구성되어져 있다.[15] 컴퓨터를 이용한 모델 연구를 수행하기 위해서는 stiff-differential equations을 풀어야 하며, 본 연구에서는 Chemkin III 프로그램[16]을 이용하여 수행하였다. *Fig.* 4에서는 본 실험에서 얻은 결과들과 GRI-Mech 1.2 메카니즘을 이용하여 모델 연구를 통해 얻은 결과를 비교하였다. 여기서 GRI-Mech 1.2 메카니즘이 본 실험 결과를 상당히 잘 설명할 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 GRI-Mech 1.2를 구성하고 있는 총 266개의 단일단계 반응들 중에서 중요한 단일단계 반응들의 역할 및 점화 지연 시간에 대한 기여도를 알아보기 위하여 민감도 분석(sensitivity analysis)[17]을 수행하였으며, 266개의 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_i는 i 조건에서의 점화 지연 시간을, k_j는 j 번째 단일단계 반응의 속도상수를 의미하며, S_{ij}는 logarithmic sensitivity를 의미한다.

Fig. 5에서는 메탄 점화 과정에 가장 민감한 단일단계 반응들을 나타내었으며, 그중 가장 크게 점화 지연 시간에 영향을 미치는 반응은 다음 3개임을 알았다.

$$H + O_2 \rightarrow O + OH$$
$$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$$
$$CH_3 + O_2 \rightarrow O + CH_3O$$

컴퓨터를 이용한 모의실험에 의하면 메탄의 농도가 증가하면 따라서 전체적으로 점화 지연 시간이 길어지게 됨은 메탄 기체가 산소 분자와의 연소 반응에 있어 가장 대표적인 연쇄 갈래 반응인 $H+O_2 \rightarrow OH+O$ 반응과 $H+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3$ 반응이 서로 반응성이 큰 H 라디칼과 경쟁하기 때문임을 알 수 있었다. 반면에 메탄 농도의 증가에 의한 점화 지연 시간이 길어지는 효과 보다 산소 농도의 증가에 의한 점화 지연 시간이 단축되는 효과가 훨씬 크게 나타났다. 이는 메탄 기체의 연소 과정에서 중요한 역할을 하는

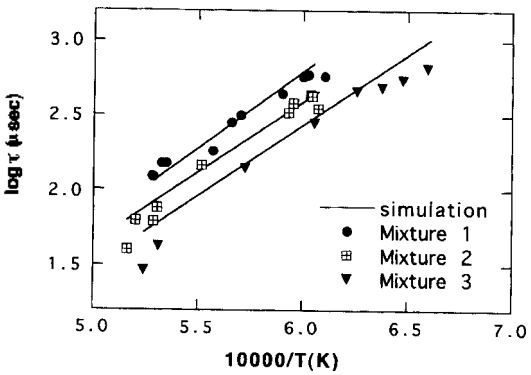

Fig. 4. Comparison of calculated and observed ignition delay times.

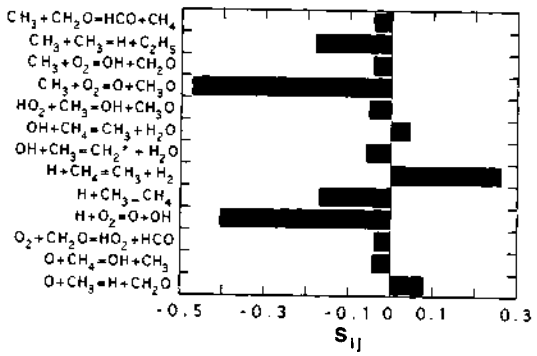

Fig. 5. Logarithmic sensitivity spectra of the ignition delay time for mixture 1 with P_1=20.0 torr and T_5=1758 K.

$CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O+O$ 반응과 $CH_4+O \rightarrow CH_3+OH$ 반응 중에서 $CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O+O$ 반응 속도가 $CH_4+O \rightarrow CH_3+OH$ 반응 속도 보다 훨씬 크므로 따라서 산소의 농도가 증가하면 점화 지연 시간은 상당히 짧아지게 됨을 알 수 있었다.

결 론

메탄-산소-아르곤 혼합 기체의 점화 지연 시간을 1565-2186 K 온도 범위에서 다음과 같이 표현할 수 있음을 알았다.

$$\tau = 1.07 \times 10^{-11} \exp(181.5\, kJmol^{-1}/RT)$$
$$[CH_4]^{0.12}[O_2]^{-1.42}$$

그리고 GRI-Mech 1.2 메카니즘을 모델이 실험에서 측정된 점화 지연 시간들을 잘 표현할 수 있음을 확인하였으며, 모델 메카니즘을 이용한 민감도 분석 결과 메탄의 농도가 증가하면 $H+CH_4 \rightarrow H_2+CH_3$ 반응이 $H+O_2 \rightarrow OH+O$ 반응과 서로 H 라디칼 사이에 두고 서로 경쟁하기 때문에 점화 과정이 늦어지며, 산소 농도의 증가한 경우에는 $CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O+O$ 반응이 크게 기여하여 점화 과정이 빨라지는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(BSRI-98-3419)의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Miyama, H.; Takeyama, T. *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2049.
2. Galss, G. P.; Kistiakowsky, G. B.; Michael, J. V.; Niki, H. *10th Symp. (Int.) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1965; p 513.
3. Bowman C. T. *Comb. Sci. Technol.* **1970**, *2*, 161.
4. Lifshitz, A.; Skeller, K.; Burket, A.; Skinner, G. B. *Combust. Flame* **1971**, *16*, 311.
5. Crossley, R. W.; Dorko, E. A.; Skeller, K.; Burket, A. *Combust. Flame* **1972**, *19*, 373.
6. Skinner, G. B.; Lifshitz, A.; Scheller, K.; Burcat, A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3853.
7. Jachimowski, C. J. *Combust. Flame* **1974**, *23*, 233.
8. Tsubio, T.; Wagner, H. G. *15th Symp.(int.) on Combustion*; The Combustion Institute: Pittsburgh, 1975; p 883.
9. Cook, D. F; Willams, A. *Combust. Flame* **1975**, *24*, 245.
10. W. C. Gardiner, Jr; S. M. Hwang. Energy and Fuels **1987**, *1*, 545.
11. Yang, H.; Qin, Z.; Lissianski, V.; Gardiner, W. C. *Israel Journal of Chemistry* **1996**, *36*, 305.
12. Michael, J. V.; Sutherland, J. W. Int. *J. Chem. Kinet.* **1986**, *18*, 409.
13. Kim, W. K.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 600.
14. Shim, S. B.; Jeong, S. H.; Shin, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 575.
15. 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.
16. 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.
17. Gardiner, W. C. Jr. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2367.