

MeOH 첨가에 의한 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 충격관 열분해 반응에서 Soot 생성저감 연구

김동현, 피준현, 류시옥, 이태진  
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구소

Reduction of Soot Formation on Pyrolysis of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> with MeOH Addition in Shock-tube

Kim Dong Hyun, Pi June Hyun, Ryu Si-Ok, Lee Tea-Jin  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,  
 Yeungnam University

**서론**

연소에 의해 생성되는 soot과 같은 미세한 입자상 물질은 대기 중으로 배출되어 호흡기를 통하여 인체에 축적되면 건강에 치명적인 손상을 입힐 수도 있기 때문에 미국 등과 같은 서구 선진국에서는 이에 대한 규제를 점점 강화하고 있다. 하지만 지금까지의 많은 연구에도 불구하고 soot의 화학적 구조와 생성 메카니즘에 대해서는 선진국에서도 아직 자세히 알려져 있지 않다. 대부분 탄소로 이루어진 매연 입자는 압력이 높을수록 많이 형성되며, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 불활성 기체를 연료에 첨가하면 매연의 생성이 억제되나, 철가루, 망간 및 할로젠족(특히 브롬)을 첨가하면 매연의 생성이 증가한다고 알려져 있다. 최근에는 미국, 독일, 이태리 등의 서구 선진국들을 중심으로 soot과 PAHs 등의 매연저감방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, soot을 제어하는 기술로는 불활성 기체와 메탄올, Carbon Disulfide와 같은 화합물을 첨가제로 사용함으로써 soot 입자의 핵 형성을 방지하여 soot 생성을 억제하는 방법 등이 개발되고 있으나 실험실적인 연구에 그치고 있다. 본 연구에서는 soot의 생성을 억제할 수 있는 방법을 개발하기 위하여 아세틸렌 시료기체에 메탄올을 첨가제로 넣어서 열분해시 발생하는 soot의 생성특성을 고찰하였다.

**실험**

본 연구를 위한 실험에 사용된 충격관은 내경이 3 inch이고 시험부분의 길이는 6 m, 구동부분의 길이는 3 m로 구성되어 있다. 충격파의 생성은 시험부분과 구동부분을 구분하는 알루미늄 막을 십자모양의 칼날을 이용하여 기계적으로 파열시킴으로써 얻을 수 있었다. 충격파의 속도 측정은 4개의 압력변환기(PCB 113A21) 및 시간측정기(PM6666)를 이용하여 보다 정밀하게 측정할 수 있었으며, 이로부터 충격파의 속도를 구할 수 있었다. 반사충격파의 제원과 반사충격파 이후의 시료 기체의 열역학적 상태 등은 NASA 열역학데이터 및 측정된 입사충격파의 속도를 이용하여 표준방법에 의하여 계산하였으며, 충격파와 경계충파의 상호작용은 Michael과 Sutherland[1]가 행한 방법으로 보정하였다. 측정된 실험데이터들을 전산으로 분석하는 데에는 CHEMKIN(V. 3.6) 상용화 전산프로그램이 사용되었다.

632.8nm 파장의 He-Ne laser(Lasos, LGK 7665P)를 이용하여 빛의 세기가 감쇠되는 정도를 측정함으로써 시료기체가 열분해 되어 soot을 형성하는 과정을 관찰하였다. 충격관의 끝 부분으로부터 1.25cm 떨어진 곳에 설치된 창을 통하여 레이저 광선이 감쇠되

는 정도를 광전자 증배관(EMI 9924QB)을 사용하여 측정하였으며, 측정된 신호는 신호 증폭기(SRS SR445)로 증폭시켜 디지털 오실로스코프(LeCroy 9314A)로 관찰하였다.

사용한 시료기체는  $C_2H_2$ (99.1%),  $CH_3OH$ (99.8%), 그리고 Ar(99.9993%)을 사용하였으며,  $C_2H_2$ 와  $CH_3OH$ 는 더 이상의 정제를 거치지 않고 사용하였다. 혼합 시료 기체는 Druck 압력계이지(DPI 260)를 이용하여 만들었으며, 48시간동안 기다린 후 완전히 섞여진 기체를 이용해 실험을 수행하였다.

Table 1.에서는 초기 시료 기체의 조건 및 실험 결과 얻은 자료들, 즉, 반사 충격파의 온도( $T_5$ ), 실험에서 구한 soot 형성에 걸린 유발시간( $\tau$ ), soot 생성속도, soot 생성율 등을 나타내었다.

Table 0. 시료기체( $C_2H_2$  10%, Methanol 3%, Ar 87%)의 실험조건

$T_5$ (K)	$P_5$ (atm)	$\tau$ ( $\mu s$ )	dV/dT	Soot Yield
2871	1.414	412.13	15.975	$1.6408 \times 10^{-5}$
2532	1.475	554.36	23.094	$2.0808 \times 10^{-5}$
2343	1.540	673.96	48.878	$3.0071 \times 10^{-5}$
2185	1.610	436.10	43.681	$3.7469 \times 10^{-5}$
2063	1.637	283.70	50.171	$4.1677 \times 10^{-5}$
2010	1.510	586.00	65.621	$2.7215 \times 10^{-5}$
1889	1.364	685.67	27.551	$2.0747 \times 10^{-5}$

## 결과 및 토론

메탄올을 첨가한 아세틸렌의 열분해 실험은 약 1700 ~ 3000 K의 온도범위에서 진행되었다.

아세틸렌에 첨가한 메탄올이 soot의 생성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 비슷한 온도와 압력범위에 있는 아세틸렌 혼합물( $C_2H_2$  10%, Ar 90%)과 메탄올을 첨가한 아세틸렌 혼합물( $C_2H_2$  10%, Methanol 3%, Ar 87%)의 흡수시그널을 Fig. 1.에서와 같이 비교하여 보았다. 연료가 열분해할 때 생성되는 soot으로 인한 레이저 빛의 감쇠되는 정도가 메탄올을 첨가한 시료기체의 경우가 그렇지 않은 경우보다 적다는 사실을 그림을 통하여 확인하였다. 이는 메탄올을 시료기체에 첨가함으로써 soot의 생성량이 감소하였다는 것을 보여주고 있다.

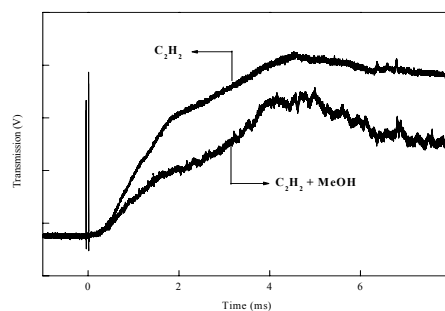


Fig. 1. Laser signal of comparison between  $C_2H_2$ /Ar Mixture and  $C_2H_2$ /CH<sub>3</sub>OH/Ar Mixture

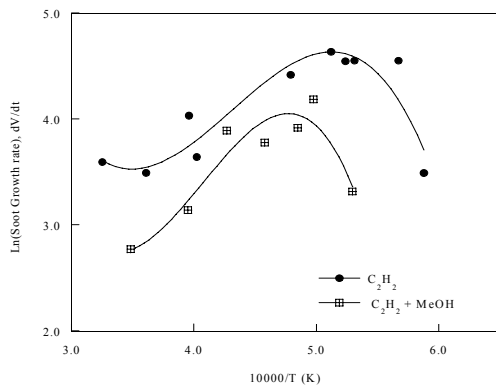


Fig. 2. Comparison of the induction time for soot formation between  $C_2H_2/Ar$  mixture and  $C_2H_2/CH_3OH/Ar$  mixture.

Fig. 2.는 시료기체가 열분해할 때 soot 형성에 소요된 유발시간을 나타내고 있다. Soot 형성에 걸린 시간, 즉, 유발시간( $\tau$ )은 약 2060 K 부근까지는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 온도가 더 증가하면 다시 증가하였다.

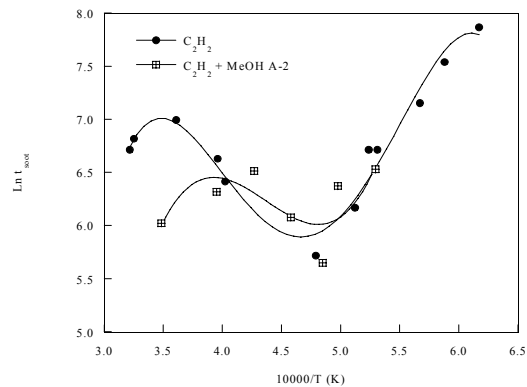
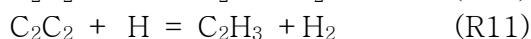
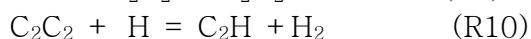
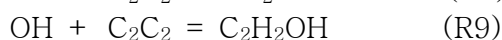
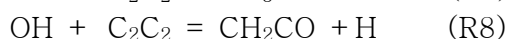
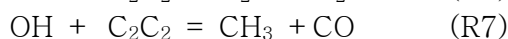
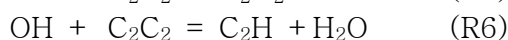
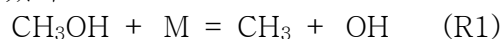


Fig. 3. Comparison of the soot growth rate between  $C_2H_2/Ar$  mixture and  $C_2H_2/CH_3OH/Ar$  mixture.

Fig. 3.은 메탄올이 첨가된 시료기체가 열분해할 때 생성되는 soot의 성장속도를 보여준다. 유발시간과 마찬가지로 특정온도까지는 온도가 증가함에 따라 soot 성장속도가 증가하며, 속도가 최대가 되는 지점을 지나서부터 다시 감소함을 발견할 수 있다. 여기서 유발시간이 최저가 되는 온도는 약 2060 K 이고 soot 생성속도가 최대가 되는 온도는 약 2000 K 이었다. 이는 온도의 차이는 약간 있지만, 메탄올이 첨가되지 않은 아세틸렌의 열분해 실험에서 얻은 결과와 거의 일치하는 것이다. 그러나 메탄올이 첨가된 시료에서의 soot 생성속도와 첨가되지 않은 시료의 soot의 성장속도를 비교하여 보면, 메탄올이 첨가된 시료에서의 soot 생성속도가 첨가되지 않은 시료에서의 성장속도보다 현저하게 감소하였음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.는 온도에 따른 soot의 생성율을 나타낸 것이다. 메탄올을 첨가한 화합물에서의 soot 생성량은 아주 미미하였으며, 수율이 최대값을 가지는 종모양의 개형도 확실하게 나타나지 않았다. 시간에 따른 수율의 변화를 자세히 알아보기 위해서 시간에 따른 수율의 변화를 Fig. 5.에 나타내었다.



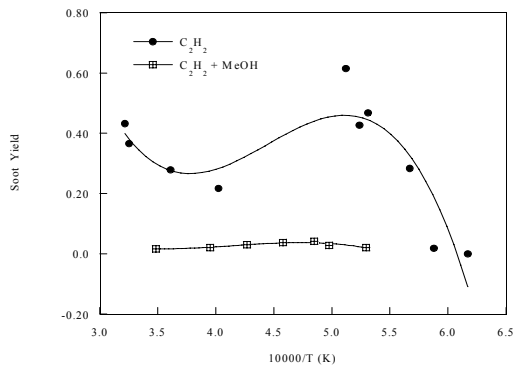


Fig. 4. Comparison of the soot yield between  $C_2H_2/Ar$  mixture and  $C_2H_2/CH_3OH/Ar$  mixture.

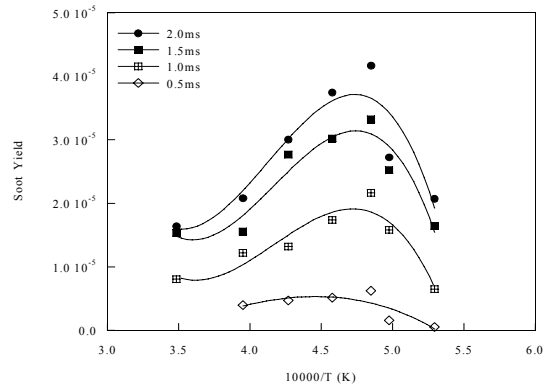


Fig. 5. Soot yields vs  $T$  in acetylene acetylene pyrolysis with MeOH.

이상의 결과로부터 메탄올은 soot의 생성을 억제하는 기능이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 다음의 반응들(R1~R4)에 의해 메탄올이 분해된 후, 분해과정에서 생성된 OH 라디칼과 수소원자가 아세틸렌과 반응(R5~R9)하여 soot으로 가는 경로(R10~R11)를 방해하기 때문이라고 여겨진다.[2-4] 메탄올이 soot의 생성을 억제하는 이유들에 대해서는 보다 자세한 반응속도론적인 해석이 요구되므로 향후에는 보다 광범위한 조건에서의 실험을 수행할 예정이다. 또한 전자현미경을 이용하여 soot의 부피분율과 표면성장속도 등을 관찰하여 보다 종합적인 soot의 생성 경로와 특성을 구할 예정이다.

### 참고문헌

1. S. von Gersum and P. Roth, "Soot Oxidation in High Temperature  $N_2O/Ar$  and  $NO/Ar$  Mixtures", Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 999-1006(1992).
2. Y. Hidaka, and J. W. Sutherland, Intern. Jr. and S. M. Hwang, "Shock Tube and Modeling Study of Acetylene Oxidation", J. Phys. Chem., 88, 1006-1012(1984).
3. M. Frenklach, S. Taki, M. B. Durgaprasad and R. A. Matula, "Soot Formation in Shock Tube Pyrolysis of Acetylene, Allene, and 1, 3-Butadiene", Combust. Flame, 54, 81-101(1983)
4. Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe and T. Koike, "Shock Tube and Modeling Study of Acetylene Pyrolysis and Oxidation", Combust. Flame, 107, 401-417(1996)