WSR 초기수트 조건에서의 입자 크기, 농도 및 화학적 특성

이의주† · G. W. Mulholland*

WSR Study of Particle Size, Concentration, and Chemistry near Soot Inception

Eui Ju Lee, George. W. Mulholland

Key Words : 완전혼합반응로(Well-Stirred Reactor), 초기수트(incipient soot), 입자크기(particle size)

Abstract

The characteristics of soot near the soot inception point for an ethene-air flame was carried out in a WSR (well-stirred reactor). The new sampling tool like the temperature controlled filter system was introduced to minimize the condensation during sampling. The new analysis tools applied include the real time size distribution analysis with the Nano-DMA, particle size by transmission electron microscopy, C/H analysis, g filter analysis, and thermogravimetric analysis using both non-oxidative and oxidative pyrolysis. The WSR can generate young soot particles that can be collected and examined to gain insight into inception. For the current conditions, soot does not form for ϕ=1.9, inception occurs at or before ϕ=2.0, and inception combined with soot surface growth and/or coagulation occurs for ϕ=2.1. The filter samples for ϕ=1.9 are composed of volatile compounds that evolve at relatively low temperatures when heated in the presence or absence of O_2. The samples collected from the WSR at ϕ=2.0 and ϕ=2.1 are precursor-like in morphology and size. They have higher C/H ratios and lower organic percentages than precursor particles, but they are clearly not fully carbonized soot. The WSR PAH distribution is similar to that in young soot from inverse flames.

1. 서 론

수트 생성과정은 연료의 열분해, PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon)의 생성, 초기 수트입자 생성, 입자의 표면반응과 응축 (condensation), 응고 (coagulation), 응집(agglomeration) 등의 과정을 거쳐 성장하거나 산화되는 복잡한 과정으로 구성되어 있다[1]. 이러한 수트 형성과정중에 가장 알려져 있지 않은 단계가 PAH 로부터 초기수트입자 (incipient soot)의 형성이다. 초기수트 입자형성은 PAH 와 같은 탄화수소화합물이 반응하여 나노 크기의 입자를 만드는 화학적 과정으로 알려져 있다[2]. 화염에서 생성되는 PAH 를 함유하고 있는 가장 초기입자를 Precursor 수트라고 Dobbins 와 그의 연구자에 의하여 밝혀졌고 명명되었다[3]. 이러한 초기수트의 물리, 화학적 특성을 이해하는 것은 궁극적으로 수트 형성의 메카니즘을 밝히는 작업을 위해 선행되어야 한다.

최근에 약간 탄소화된 입자로서 알려져 있는 초기 수트는 일반적인 NDF (Normal Diffusion Flames) 뿐 아니라 IDF (Inverse Diffusion Flames)에서 활발히 연구되고 있다[4]. 이러한 유동장에서의 수트 입자는 시간에 따라 변하는 온도 또는, 급격한 농도 구배를 가지고 있으므로, 화염에서 비균일성이 수트 초기 입자의 연구에 어려움이 따르고 있다. 그러므로, 초기 수트입자의 특성을 조사하기 위해서는 보다 균일한 연소유동장이 요구되었고, 본 연구에서는 WSR (well stirred reactor)를 이용하였다[5]. WSR 는 화학반응시간보다 유동의 혼합시간이

† 한국건설기술연구원 화재 및 설비 연구부
E-mail : ejlee@kict.re.kr
TEL : (031)9100-383 FAX : (031)9100-381
* Building and Fire research Laboratory (BFRL)
National Institute of Standard and Technology (NIST)
Gaithersburg, MD 20899, U.S.

보다 빠르게 진행되므로 연소장에서 유동의 효과를 배제한 반응 메커니즘을 연구하기 위한 좋은 연소장이며, 균일한 유동을 얻을 수 있다[6]. WSR 는 많은 연구에서 PFR (plug flow reactor)와 함께 사용되어 잘 혼합되고 조절 가능한 고온 유동장을 얻을 수 있다.

이 연구에서는 WSR 에서 초기수트 입자를 포집하여 초기 수트 생성에 관한 특성을 조사하였다. 여러 가지 측정방법들을 사용하였는데, 먼저 화학적 분석을 위해서 연소기에서 필터에 수트입자를 포집하여 수트 입자의 탄소의 온도에 따른 방출량, C/H ratio 등을 조사하였다. 이 때, 필터시스템을 고온으로 유지할 수 있도록 소형 노(furnace)를 이용하여 샘플링 시간동안 발생할 수 있는 PAH 의 응축을 최소화 하였다. 또한 물리적 특성을 조사하기 위해서 두 가지의 측정방법을 도입하였다. 하나는 입자의 morphology 를 보기 위해 열유동 샘플링을 하여 TEM 이미지를 얻었다. 또한 Nano-DMA (Differential Mobility Analyze)를 이용화하여 초기 수트 입자의 크기를 특성화하였다.

2. 실험장치 및 방법

개략적인 WSR 와 실험방법을 그림 1 에 도시하였다. 250 ml 토러스 형태의 WSR 를 기존의 연구에서 사용되었던 버너에 근거하여 제작되었고[7], 상세한 규격과 버너 성능은 참고문헌에 설명되어 있다[8-11]. SiC (silicon carbide) WSR 위 부분의 배기구에 5 cm 직경과 76 cm 의 길이를 갖는 Inconel 로 제작된 PFR 를 만들고 길이방향으로 입자 포집을 위하여 구멍(hole)을 만들었다. WSR 의 필수 디자인인 빠른 혼합을 만들기 위해 그림 2 와 같이 가장자리에서 중심 쪽으로 스월을 주어 48 개의 미세 제트노즐로 예혼합 가스를 분출하였다. 그러므로 평균 혼합시간(nominal mixing time)은 체제시간(residence time)의 약 1/50 이라고 할 수 있다. 이 연구에서 사용된 WSR 는 실험조건에서 체제시간이 약 11 ms 이므로, 혼합시간은 약 0.22 ms 이다. 또한, 그림 2 에서 보듯이 WSR 의 핵심부품인 미세 제트노즐은 고온에서 오랫동안 유지할 수 있도록 하나의 링으로 제작하여 제트 출구를 만들었고 금속 표면에 TBC (thermal barrier coating)을 이용하여 열에 강하게 제작하였다. 마이크로 제트 링은 WSR 와 직접적으로 접촉하므로 오랫동안 유지시키면 금속의 열팽창에 의해 변형될 수 있다. 그러므로, 본 장치에서는 제트 노즐 사이에 슬릿을 두어 열팽창에 의한 변형을 방지하였다.

실험에 사용된 연소조건과 부합하는 연소기의 특성을 table 1 에 정리하였다. 먼저 연료는 에틸렌(ethene)을 사용하였고, 초기 수트가 검출되는 당량비를 얻기위해 예비테스트를 한 결과 당량비 범위를 1.9 에서 2.1 로 변화시켰다. 이 때, 공기의 유량은 210 g/min 으로 고정하였고 에틸렌의 유량은 당량비가 1.9 에서 2.1 로 변할 때 27 g/min 에서 29.8 g/min 로 변화시켰다. 온도를 측정하기 위해 B-type 열전대를 이용하였고, 당량비가 증가하면서 WSR 의 온도는 100K 이상 증가함을 알 수 있었다

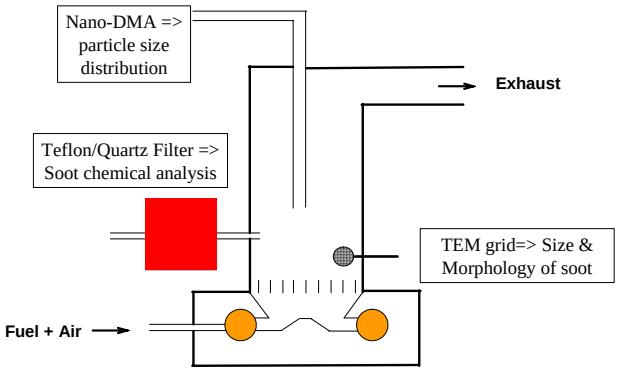


Fig. 1 Schematics of Well-Stirred Reactor and measurements.

Fig. 2 Reactor ring with thermal barrier coating

Table 1. WSR Conditions for ethene-air flame

ϕ	Air flow, g/min	Fuel flow, g/min	Temp. K	Resid. time, ms
1.9	210	27.0	1715	11.1
2.0	210	28.4	1656	11.2
2.1	210	29.8	1594	11.4

서론에서 기술한 바와 같이 본 연구는 크게 두 가지의 실험방법으로 나눌 수 있는데, 먼저 화학

적 특성을 위하여 수트 포집을 수행하였다. 온도를 조절할 수 있는 노(furnace)를 샘플링 라인에 부착시켜 고온으로 수트입자를 포집할 수 있게 하여 필터에서 유기물(organics)의 입자에의 응축(condensation)을 감소시켰다. 본 연구에 사용된 포집시스템에서는 300 ºC 까지 온도를 높일 수 있었고, 이러한 고온시스템을 사용하지 않은 경우에 평균 포집온도는 약 60 ºC 이었다. 이렇게 얻은 수트 샘플은 탈탄소의 양 (carbon-burnoff)과 C/H ratio 등을 조사하는 화학적 분석에 이용하였다. 또한 그라파이트된 탄소와 유기물의 구성을 이해하는 공기 질 연구에 많이 이용되는 열분해 (thermal pyrolysis) 장치를 사용하여 산소의 유무에 따른 수트입자의 열분해를 수행하였다[12].

수트의 물리적 특성을 조사하기 위하여 Nano-DMA 와 TEM 해석을 수행하였다. 새로운 기법중 하나가 Nano-DMA 를 통한 입자 크기의 측정으로, 약 2 nm 에서 100 nm 의 입자를 전기적 이동성 (electrical mobility)으로 측정할 수 있다. Nano-DMA 는 electrometer 와 CNC (condensation nucleus counter)와 함께 사용되어 입자의 크기별 농도를 측정하였다. 이 때, 수트는 10 배정도 포집관에서 희석되었고, 열전달 물질을 포집관에 흘려 수트유동의 온도를 150 ºC 로 관에서 유지하였고 Nano-DMA 에 들어가기 전에는 상온의 온도로 맞추어 주었다. 다른 하나의 포집 방법은 순간적 열영동 (thermophoretic) 포집을 하여 샘플을 TEM 해석을 수행하였다. 이 포집시스템은 층류나 난류화염에서 흔히 사용되는 방법으로서 공압 피스톤 (pneumatic driven piston)으로 탄소 그리드를 WSR 에 약 50 ms 동안 위치시켰고, 전자현미경 (micro electric spectroscopy)로 입자의 morphology 를 관찰하였다.

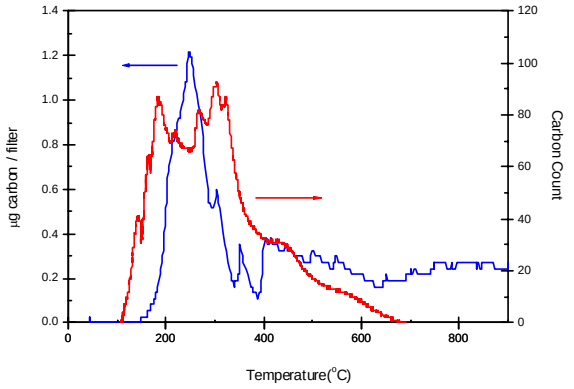
3. 실험결과 및 고찰

3.1 필터 샘플링 결과

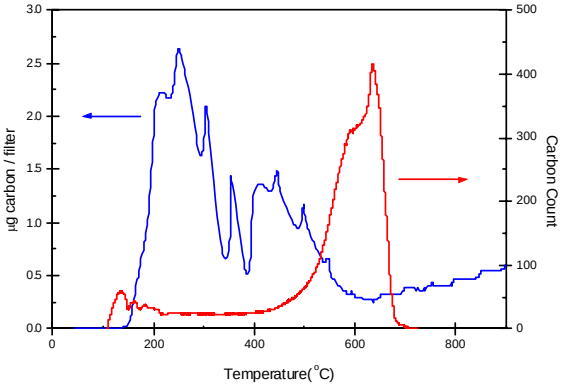
표 2 는 각각의 당량비 조건에 대해서 얻은 수트 샘플을 C/H Analyzer 를 이용하여 C/H ratio 를 측정한 결과이다. 먼저 ϕ =1.9 조건에서는 밝은 미색의 미세한 입자가 필터 표면에 있었으나 해석을 하기에 충분한 양을 얻을 수 없었고 강하게 달라붙어 있어 필터에서 분리하기도 쉽지 않았기 때문에 표 2 에서 보듯이 어떤 자료도 얻을 수 없었다. ϕ =2.0 에서는 브라운 색의 필터에서 검출된 평균 C/H ratio 는 3.4 로서 암흑색의 ϕ =2.1 경우의 4.5 보다 작은 비를 얻을 수 있었고, 이로부터 ϕ =2.0 인 경우가 보다 많은 응축된 PAH 와 같은 유기물이 보다 많이 존재한다고 판단되고, 필터의 색으로부터 ϕ=2.0 의 조건에서 초기 수트입자 (incipient soot)를 얻을 수 있었다.

ϕ	C/H #1	C/H #2	C/H #3	Aver. C/H
1.9	-	-	-	-
2.0	3.5	3.2	-	3.4
2.1	4.1	4.7	4.7	4.5

Table 2. C/H Ratios for Ethene Smoke.



(a) ϕ=1.9



(b) ϕ=2.1

Fig. 3 Smoke Pyrolysis using He and Air. Left and right axis show carbon content from He pyrolysis (blue) and Air pyrolysis(red), respectively.

그림 3 에 수트의 열분해 결과를 도시하였다. 두 가지의 열분해 가스를 사용하였는데 하나는 공기로서 일반적인 탈탄소(carbon burn-off) 방법과 유사하고, 다른 하나의 방법에서는 He(Helium) 가스를 사용하여 수트입자의 산화를 차단하였다. ϕ=1.9 에서는 He 열분해의 결과는 300 ºC 근처에서 가장

큰 피크를 보이며 300 ºC 와 500 ºC 사이에 역시 조그만 피크들이 넓은 범위에 걸쳐 분포하고 있다. 공기 열분해의 결과 또한 300 ºC 근처에서 He 열분해보다 광범위한 피크를 보이고 있다. 이 열분해 결과로부터 ϕ=1.9 에서 얻어진 수트 샘플은 낮은 온도에서 샘플들이 모두 열분해 되었고 전반적으로 PAH 와 같은 유기물들로 구성되어 있다고 할 수 있다. 하지만 ϕ=2.1 의 경우에는 두 가지 열분해의 결과가 서로 상이하다. He 열분해의 결과는 ϕ=1.9 의 결과와 유사한 피크의 분포를 보이지만 공기 열분해의 결과는 피크가 800 ºC 이상의 고온 영역에서 발견된다. 이러한 결과는 ϕ=2.1 의 수트는 많은 질량분율이 그라파이트화된 탄소화가 많이 진행된 수트입자라는 결론을 얻을 수 있고, 앞에서 C/H ratio 에서 예측된 수트 생성 조건이 WSR 에서는 ϕ=2.0 근처라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3 의 (a)와 (b)를 비교하여보면, He 열분해의 경우에 300 ºC 와 500 ºC 사이에서 발견되는 조그만 피크(sub peaks)들이 당량비에 상관없이 같은 온도에서 발생됨을 볼 수 있다. 이는 수트샘플에 포함되어 있는 PAH 가 증발되어 나오는 것으로서 수트가 완전히 성장하기 전 단계에서는 PAH 의 종류가 같다는 사실과 더불어 여러 PAH 들이 순수한 화합물로 결합되어 있다는 사실을 입증하고 있다

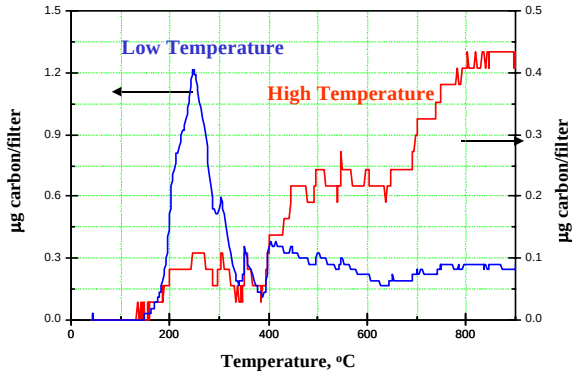


Fig. 4 He pyrolysis data for smoke collected at low and high temperatures for ϕ=1.9.

앞의 연구방법에서 기술한 바와 같이 본 연구에서는 샘플링시 응축의 영향을 검증하기 위하여 낮은 온도(60 ºC) 와 높은 온도(300 ºC)에서 수트 입자를 포집하였다. 그림 4 에 당량비 1.9 인 경우에 대하여 샘플링 온도의 효과를 He 열분해에서의 탄소 검출량을 비교하였다. 높은 샘플링 온도에서는 높은 증기압(vapor pressure)의 유기 화합물(organic compounds)이 여전히 가스 상태로 존재하여 필터에서 포집 (collection) 할 수 없었고, 낮은 온도에서는 250 ºC 에서 큰 탄소 검출량 (yield)을 볼 수 있었다. 그러므로, WSR 에서 유기화합물이 많이 포함되어 있는 초기 수트의 연구에서는 PAH 들이 샘플링 과정에서 수트 입자와의 응축을 피하기 위해서는 고온 필터 시스템의 도입이 매우 효과적임을 알 수 있다. 본 연구에서는 300 ºC 의 온도를 사용하였는데, 보다 고온의 온도로 필터를 유지한다면 PAH 들 자체가 반응하거나 열분해되므로 바람직 하지 않을 것으로 판단된다.

3.2 초기 수트의 형상 및 크기

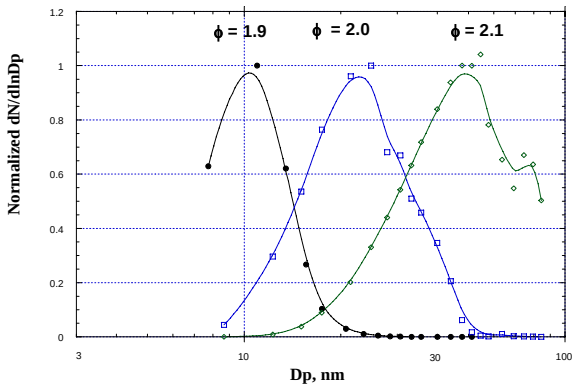
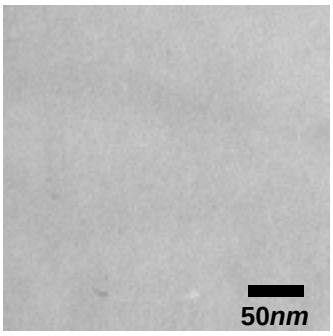


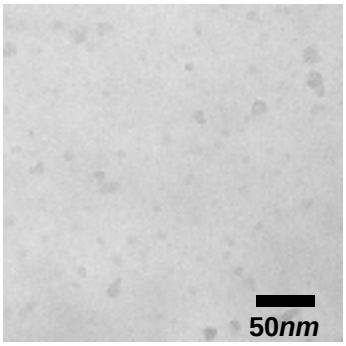
Fig. 5 Nano-DMA Particle Size Distribution.

Nano-DMA 와 CPC 에 의해 측정된 3 가지 당량비에서의 수트입자분포 (particle size distribution)를 그림 5 에 도시하였다. 수트의 포집위치는 PFR 의 배기부분, 즉 WSR 에서 76cm 떨어진 하류에서 포집관을 위치시켰다. 당량비가 증가하면서 입자의 직경이 10 nm 에서 50 nm 정도로 증가함을 볼 수 있다. 입자크기의 증가는 앞에서의 필터포집 해석의 결과에서 유추할 수 있듯이 초기 수트입자의 성장에 기인한다고 생각할 수 있다. 수트의 성장은 WSR 조건에서는 당량비 혹은 결과된 온도에 따라 달라지는데 이 두 가지 변수를 독립시킬 수 있을지에 대해서는 연료희석 등의 방법론을 통해 향후에 검증할 예정이다. 당량비 1.9, 2.0, 2.1 에서는 각각 11 nm, 25nm, 51nm 의 피크 값을 가지고 있으며 ϕ=2.0 과 2.1 에서의 산란된 실험 데이터를 자세히 보면 입자분포함수의 오른쪽에 입자농도가 감소하다가 증가하는 변곡점(shoulder)을 관찰할 수 있다. 이러한 변곡점은 초기 수트연구에서 처음 발견한 사실로 피크값의 2 배정도 크기에서 발생함을 알 수 있다. 그러므로, 두 개의 주입자(primary particle)들이 충돌하여 하나의 입자가 형성되는 응고 (coagulation)의 과정 중에 생성된다고 판단되지만, 향후에 보다 깊은 연구를 통해 실험

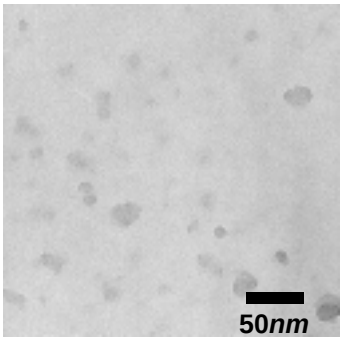
적으로 입증될 수 있다.



(a) ϕ=1.9



(b) ϕ=2.0



(c) ϕ=2.1

Fig. 6 TEM images of soot collected at three equivalence ratios.

WSR 에서 3 가지 당량비에서 약 1 초동안 포집된 입자를 전자현미경으로 해석하여 그 이미지를 그림 6 에 나타내었다. 수트입자는 WSR 의 12 cm 윗부분의 PFR 구멍에서 포집하였고 사용한 전자현미경의 해상도(resolution)은 1.5nm 이다. 먼저 당량비 1.9 인 경우에는 어떤 수트입자도 검출되지 않았고, ϕ=2.0 에서는 평균크기가 약 8 nm 이고, 입자직경(D)이 4 nm < D < 11 nm 범위에 존재하며, 작은 크기의 구형이 아닌 정형화되지 않은 형상의 단일 입자의 모습을 보여준다. 또, ϕ=2.1 에서는 평균크기가 약 11 nm 이고, 입자직경(D)이 4 nm < D < 18 nm 범위의 입자로서 보다 크고, 역시 구형이 아닌 단일형태를 가지고 있는데, 모든 입자가 전자광 (electron beam)에 투과성 (transparency)이 좋은 모습을 보이는데, 이 높은 광 투과성은 초기 수트 (soot precursor)의 하나의 큰 특성과 일치한다 [3]. 정형화 되지 않은 수트입자의 형상 도한 PAH 가 많이 포함되어 있는 점액질 (liquid-like) 형태를 보이기 때문에 기존의 다른 예혼합, 확산 화염에서 얻을 수 있는 초기 수트와 매우 유사하다 [3,4,13,14]. 그러므로, TEM 해석의 결과로부터 ϕ =2.0 의 입자는 초기 수트와 매우 유사하고 ϕ=2.1 의 수트는 초기 수트보다는 어떤 표면 성장이나 응고 과정을 거쳤지만 그래도 초기 수트의 특성을 가지고 있다고 판단할 수 있다. Nano-DMA 의 결과와의 비교에서 가장 두드러진 차이점은 당량비 1.9 에서 어떤 입자도 검출되지 않는다는 사실이다. 또한 다른 당량비에서 포집된 입자의 크기는 Nano-DMA 의 크기분포함수에서의 피크값 보다 모든 경우에 작다. 평균값뿐 아니라 TEM 의 결과에서 관찰된 가장 큰 입자 직경 또한 Nano-DMA 의 80 nm 와 비교하여 보면 20 nm 로 큰 차이를 보이고 있다.

이러한 Nano-DMA 와 TEM 방법에서의 입자의 직경 차이는 두 가지의 원인해석이 가능하다. 첫 번째로는 상이한 포집 위치의 변화이다. Nano-DMA 에서는 포집관의 직경이 냉각 및 희석을 위해 3 중관으로 구성된 큰 직경을 가지고 있어 PFR 의 홀에 직접 삽입 할 수 없어 PFR 의 배기 출구에 위치시켰다. 하지만 TEM 을 위한 그리드는 WSR 의 바로 윗 부분에 삽입되어 입자를 포집하였으므로 상대적으로 노에서의 체제시간 (residence time)이 작다. 그러므로 Nano-DMA 에서는 PFR 를 통과하면서 수트가 성장되어 보다 큰 직경을 보인다고 볼 수 있다. 다른 하나의 가능성은 Nano-DMA 에 의해 얻어진 큰 입자크기는 샘플링 중에 입자 성장이 이루어진 결과로 볼 수 있다. 앞의 필터시스템 결과인 그림 4 에서 보듯이 저온 또는 상온 샘플링에서는 초기 수트 생성조건에서 다량 존재하는 탄화수소 화합물이 입자와 반응하여 성장시킬 수 있다. 그림 4 에서 고온의 샘플링 시에는 미량의 PAH 만을 볼 수 있었으므로, 본 연구자는 입자크기 차이점의 원인을 후자에 무게를 두고 있다. 즉, 낮은 당량비에서는 기체상태의 PAH 와 같은 유기화합물 압력이 과포화 (super saturation) 증기압을 초과하여 응축에 이은 균질

핵 형성 (homogeneous nucleation) 과정을 가져온다. 하지만 높은 당량비에서는 비록 10 배가 넘는 희석을 통해 10^9 particles/cm^3 의 수밀도를 유지하여도 성장은 응축과 응고에 의해 일어난다. 본 연구에서 사용된 샘플 유량에 근거한 샘플링 시간은 3s - 4s 정도로서 입자의 농도가 2 배 감소하는 1s 정도를 훨씬 넘어선다. 그러므로 입자의 성장 또한 낮은 당량비에서와 마찬가지로 발생할 수 있을 것이라고 예측된다.

4. 결론

다량의 그리고 유동의 효과를 연소장에서 제거할 수 있는 최적의 유동장인 WSR 에서 수트 입자 발생에 대해 연구하였다. 초기 수트입자의 물리, 화학적 특성을 조사하기 위하여 여러가지 측정방법을 사용하였다. 먼저 새로운 온도조절 필터 포집방법을 도입하여 샘플링시 발생하는 PAH 와 같은 유기화합물의 응축을 최소화 하였다. 입자의 크기를 측정하기 위해서 새로 DMA 와 TEM 을 이용하였는데 수트 입자의 크기가 수 나노미터 이므로 처음으로 Nano-DMA 를 WSR 에 적용하였다. 계측방법론적으로 두 가지 크기방법을 비교한 결과 Nano-DMA 를 높은 증기압 상태의 PAH 가 있는 초기 수트 발생 조건에 사용하기 위해서는 입자 성장을 줄일 수 있는 방법이 중요하다는 사실을 밝혔다. 이상의 측정방법으로 WSR 에서 생성된 초기 수트 (Incipient soot)의 특성은 다음과 같다.

1. 에틸렌/공기 WSR 예혼합화염에서 초기 수트는 당량비 2.0 에서 생성된다.

2. 초기수트는 필터에서 포집하였을 때 옅은 갈색의 색깔과 3.2 - 3.5 범위의 C/H ratio 를 가지고 있고 이는 다른 예혼합화염이나 확산화염의 값과 유사하다.

3. 열분해 하였을 때 300°C 에서 다량의 PAH 가 검출되고 900°C 근처에서 그라파이트된 수트 (carbonious soot)의 명확한 피크를 얻을 수 있고, ϕ =2.0 근처에서는 이러한 피크의 이동 및 크기가 미세한 당량비 증가에 대해 매우 급격하게 이루어진다.

4. Nano-DMA 로 측정된 초기 수트 입자의 크기는 평균 22 nm 이었는데 TEM 이미지에 의한 직경 8nm 보다 크게 보인다. 이는 샘플링 중의 입자 성장에 기인한다고 판단된다.

5. TEM 의 이미지에서 초기 수트는 정형화되지 않은 비구 (non-spherical) 모양을 가지고 있으며 단일입자의 형태와 전자광에 투과성이 좋은 형상을 보인다.

참고문헌

(1) Kennedy, I. M., 1997, "Models of Soot Formation and Oxidation," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 23, pp. 95~132.

(2) Richter, H. and Howard, J. B., 2000, "Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways," *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 26, pp. 565~608.

(3) Dobbins, R. A., Fletcher, R. A., and Chang, H. C., 1998, "The Evolution of Soot Precursor Particles in a Diffusion Flame," *Combust. Flame*, Vol. 115, pp. 285~298.

(4) Blevins, L. G., Fletcher, R. A., Benner, B. A., Steel, E. B., and Mulholland, G. W., 2002, "The Existence of Young Soot in the Exhaust of Inverse Diffusion Flames," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 29, pp. 2325~2333.

(5) Lam, F. W., Longwell, J. P., and Howard, J. B., 1990, "The Effect of Ethylene and Benzene Addition on the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot in a Jet-Stirred/Plug-Flow Combustor," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 23, pp. 1477~1484.

(6) Longwell, J. P. and Weiss, M. A., 1955, "High Temperature Reaction Rates in Hydrocarbon combustion," *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 47, pp. 1634-1642.

(7) Nenniger, J. E., Kridiotis, A., Chomiak, J., Longwell, J. P., and Sarofim, A. F., 1984, "Characterization of a Toroidal Well Stirred Reactor," *Proc. Comb. Inst.*, Vol. 20, pp. 473~479.

(8) Reich R. F., Stouffer, S. D., Katta, V. R., Mayfield, H. T., Frayne, C. W., and Zelina, J., 2003, "Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Determination using a Well-Stirred Reactor," *AIAA Paper 2003-0664*.

(9) Stouffer, S. D., Striebich, R. C., Frayne, C. W., and Zelina, J., 2002, "Combustion Particulates Mitigations in a Well-Stirred Reactor," *AIAA Paper 2002-3723*.

(10) Blust, J. W., Ballal, D. R., and Sturgess, G. J., 1999, " *J. Propul. Power*, Vol. 15, pp.216.

(11) Zelina, J. and Ballal, D. R., 1997, "Combustor Stability and Emissions Research Using a Well-Stirred Reactor," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME*, Vol. 119, pp. 70~75.

(12) Birch, M. E. and Cary, R. A., 1996, "Elemental Carbon-based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust," *Aerosol Sci. Technol.*, Vol. 25, pp. 221~241.

(13) Dobbins, R. A., 2002, "Soot Inception Temperature and the Carbonization Rate of Precursor Particles," *Combust. Flame*, Vol. 130, pp. 204~214.

(14) Lee, E. J., Oh, K. C. and Shin, H. D., 2004, "Soot Formation of Ethylene/Air Inverse Diffusion Flames," *Proc. Comb. Inst.* Submitted.