

# 다양한 연료의 혼합에 따른 대향류 확산화염에서의 PAH 및 매연생성 특성

윤승석\* · 이상민\* · 정석호\*\*†

## Effect of Fuel Mixing on PAH and Soot Formation in Counterflow Diffusion Flames

Yoon, S. S., Lee, S. M. and Chung, S. H.

### ABSTRACT

In order to investigate the effect of fuel mixing on PAH and soot formation, four species of methane, ethane, propane and propene have been mixed in counterflow ethylene diffusion flame. Laser-induced incandescence and laser-induced fluorescence techniques were employed to measure soot volume fraction and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentration, respectively. Results showed that the mixing of ethane (or propane) in ethylene diffusion flame produces more PAHs and soot than those of propene. Considering that propene directly dehydrogenates to propargyl radical, this behavior implied that the enhancement of PAH and soot formation by the fuel mixing of ethylene and ethane (or propane) cannot be explained solely by propargyl radical directly dehydrogenated from ethane (or propane). Thus, combination reactions between C1 and C2-species for the formation of propargyl was suggested to identify the synergistic effect occurring in the flames of ethylene and propane (or ethane) mixtures.

### 1. 서 론

연소과정에서 연료의 열분해로부터 생성되는 벤젠을 비롯한 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH)는 매연의 전구 물질(precursor)로 알려져 있다[1-3]. 매연의 생성 모델을 개발하기 위해서는 중간 생성물인 PAH 화학종들의 생성경로를 정확히 파악하는 과정이 선행되어야 하며, 이와 관련된 많은 연구가 진행되었다.

확산화염에서는 일반적으로 연료의 열분해를 거쳐 벤젠 및 나프탈렌 등의 초기 방향족고리가 형성되고, 이 고리가 성장하여 매연입자를 발생시키는 것으로 알려져 있다. 초기 벤젠고리 생성 및 PAH의 성장 경로로 화염 내부에서 높은 농도를 유지하는 아세틸렌( $C_2H_2$ )의 역할이 강조되어 왔으며, 특히 Frenklach[4]등에 의해 제안된 H-abstraction- $C_2H_2$  addition (HACA) 반응은

PAH의 생성뿐 아니라 성장에서도 주요한 경로로서 주목 받아왔다.

최근 들어 PAH 생성 및 성장에 있어서 HACA 반응과 더불어 프로파길( $C_3H_3$ ), 사이클로펜타디엔( $c-C_5H_5$ ) 등 홀수 탄소원자 경로(odd-carbon atom pathways)의 중요성이 제안 되었는데[5-7], 이 결과는 화염 내부에서 아세틸렌의 농도뿐만 아니라 홀수 탄소원자의 농도도 PAH 및 매연의 생성특성을 규명하는데 있어 중요한 요소로 고려되어야 한다는 것을 보여주었다.

본 연구진 [8,9]에서는 에틸렌과 프로판을 연료로 하는 대향류 확산화염에서 두 연료를 혼합 하였을 때 PAH와 매연의 생성에서 상승효과(synergistic effect)가 나타남을 보고하였다. 초기 연료의 열분해 과정에서 탈수소화 반응(dehydrogenation reaction)에 의해 에틸렌 화염에서는 상대적으로 다량의 아세틸렌이 생성되며, 반면 프로판 화염에서는 상대적으로 다량의 프로파길이 생성될 수 있다. 따라서 두 연료를 혼합했을 때 나타나는 상승효과는 아세틸렌에 의한 HACA 반응 경로와 프로파길에 의한 홀수탄소원자경로의 상호간의 중요성을 실험적으로 잘 보여주었다.

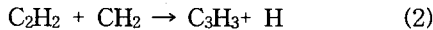
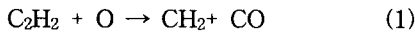
\* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

\*\* 서울대학교 기계항공공학부

† 연락처, shchung@snu.ac.kr

최근 에틸렌과 에탄의 혼합연료를 사용한 동축류 확산화염에서 상승효과가 나타남이 보고 되었는데[8], 에탄 화염에서는 프로판 화염과는 달리 프로파길 화학종으로의 탈수소화 반응경로가 존재하지 않기 때문에, 에틸렌과 에탄의 혼합연료에서 나타나는 상승효과를 해석하기 위해서는 새로운 반응경로에 대한 검토가 필요하다.

한편, 에틸렌 부분 예혼합 화염[10]에서도 산화제를 소량 혼합했을 때 PAH와 매연이 증가하는 현상이 나타났다. 에틸렌 연료는 탈수소화 반응에 의해 주로 아세틸렌으로 열분해 되지만, 예혼합된 산화제는 에틸렌의 탄소결합을 분해하는 아래의 반응식(1)의 반응물을 촉진시킬 수 있기 때문에 추가적으로 C<sub>1</sub> 화학종을 공급하고, 반응식(2)에 의해 프로파길의 농도를 증가시킬 수 있다. 따라서, 이 결과는 프로파길의 생성경로에서 C<sub>1</sub> 화학종의 중요성을 제시하고 있다.



그러나, 에틸렌과 메탄이 혼합된 동축류 화염에서는 매연 생성에서 상승효과가 관찰되지 않았고 혼합에 따라 단조 감소하는 경향에 비추어 볼 때[8], C<sub>1</sub> 화학종에 의한 프로파길 생성 경로는 확실하게 규명되지 못한 상태이다.

본 연구에서는 에틸렌 대항류 확산 화염에 메탄, 에탄, 프로판과 프로펜을 혼합하여 PAH 및 매연의 생성특성을 규명하는 연구를 수행하였다. 에틸렌 화염에 혼합되는 각각의 연료들은 서로 다른 분자구조를 가지고 있기 때문에, 연료의 열분해과정에서 많은 차이가 있을 것이다. 따라서 여러 혼합연료에서 나타나는 PAH 및 매연의 생성특성을 파악함으로써 연료의 열분해 경로 및 PAH 및 매연의 생성경로에 대한 이해를 증진시킬 수 있다.

## 2. 실험 및 수치해석

실험장치는 버너 및 유량공급부와 매연 및 PAH 측정 장치로 구성되어 있다. 버너는 동축 대항류 버너로서 노즐 출구에서 균일한 유동을 얻기 위해 단면적 비가 80:1인 두 개의 수축-확대 노즐을 상하 대칭으로 배치하여 대항류를 형성하였다. 두 노즐의 직경 및 노즐 사이의 간격은 모두 14.2mm이다.

하부노즐에서는 C. P. 등급의 메탄(>99.9%), 에탄(>99.9%), 에틸렌(>99.9%), 프로판(>99.5%) 그리고 프로펜(>99.9%)의 혼합 기체를, 상부 노즐에서는 질소 76%, 산소 24%의 산화제를 각각 19.5cm/s의 평균유속으로 공급하였다. 안정적인

평면화염을 형성하고 연료 및 산화제를 주위 공기로부터 차단하기 위하여 상하 노즐 주위에 위치한 동심노즐로부터 질소를 공급하였다.

여러 연료의 혼합비를 변화시키며 매연 및 PAH의 농도분포를 측정하였는데, 혼합비는 혼합된 연료의 탄소수  $m_{c, mix}$ 와 전체 탄소수  $m_{c, tot}$ 의 비로 정의 하였다. 유량조절을 위해 습식 가스미터로 검정된 질량유량계(mass flow controller)를 사용하였다.

매연 농도분포의 측정을 위해 레이저유도 적열법(laser-induced incandescence; LII)을 적용하였다. 이는 매연입자에 고 에너지밀도의 레이저광이 조사된 후 냉각되는 과정에서 방출되는 복사 에너지의 강도가 매연의 체적분율에 비례하는 특성을 이용하였다[11]. 입사광으로는 Nd: YAG 레이저의 2-차 조화광인 532nm를 사용하였고, 실린더형 렌즈와 볼록렌즈를 이용하여 평면광을 만들었다. 입사광의 강도는 평면 빔 구배의 영향을 최소화하기 위하여 레이저 광의 강도를 변화시키면서 LII 신호가 포화되는  $5 \times 10^8 W/cm^2$ 로 설정하였다[12]. 복사 신호의 계속에는 동기가 가능한 ICCD 카메라를 사용하였으며, PAH 형광 및 매연산란 신호로부터의 잡음을 제거하기 위해 카메라 앞에 협대역 필터(narrow band pass filter, FWHM=10nm)를 사용하여 400nm 부근의 복사 신호를 측정하였다. ICCD 카메라의 측정시간(gate time)은 매연입자 크기의 영향을 줄이기 위하여 측정지연(gate delay) 없이 레이저가 화염에 조사된 후 100ns 동안 측정하였다[12].

PAH 농도분포의 측정은 레이저유도 형광법(laser induced fluorescence; LIF)을 적용하였다. 입사광으로는 Nd: YAG 레이저와 색소 레이저를 이용하여 283nm의 자외선 영역의 빔을 화염에 조사하였다. 광학시스템의 기본 구성은 LII 측정법과 유사하며, LII 신호를 제거하기 위해 레이저광의 강도는  $1.2 \times 10^8 W/cm^2$ 로 상대적으로 약하게 설정하였다. PAH LIF 측정시 ICCD 카메라 앞에 450nm의 협대역 필터(FWHM = 10nm)를 설치하여 PAH의 이미지를 측정하였다. ICCD 카메라의 측정시간은 레이저가 화염에 조사된 후 30ns로 하였다[8].

실험 결과에 대한 이해를 돕기 위해 대항류 확산 화염에 대한 수치해석이 수행되었다. 이를 위해, Wang과 Law[13]에 의해 개발된 70개 화학종과 461 반응 단계로 구성된 상세 화학반응 메커니즘을 적용하였다. 이 메커니즘은 벤젠 이후의 PAH 성장과 매연의 생성과 관련한 반응은 다루지 않고 있기 때문에 초기 상태의 열분해 과정을 이해하는데 목적이 있다. 지배 방정식 및 수치해석 방식에 대한 내용은 이전의 논문에 자세하게 나타나 있다[14].

### 3. 결과 및 고찰

순수 에틸렌 대향류 확산화염에서 ICCD 카메라를 이용하여 계측한 PAH LIF(측정 파장 450nm) 및 매연 LII의 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. PAH LIF 신호는 매연 LII 신호보다 연료 노즐에 근접한 부분에서 나타난다. 이 결과는 매연이 생성되기 이전에 PAH는 최대치를 이루며 매연생성단계에서 감소함을 의미하며, 이로부터 형광신호를 방출하는 PAH 화학종들이 매연생성과 밀접한 관계를 갖고 있음을 유추할 수 있다 [15].

Fig. 2에 에틸렌과 에탄이 혼합된 대향류 확산화염에서 노즐 중심축에서의 PAH LIF 및 LII 분포를 나타내었다. 에틸렌 화염에 에탄이 혼합되었을 경우 순수 에틸렌 화염( $\beta=0$ )에 비해 보다 많은 양의 PAH와 매연이 생성됨을 알 수 있다.

두 연료의 혼합에 따른 PAH와 매연의 생성 특성을 나타내기 위해 혼합비에 따른 노즐 중심축에서의 최대 PAH LIF 및 매연의 신호를 Fig. 3에 나타내었다. PAH 신호는 에탄비가  $\beta=0.3$  부근에서 최대가 되며, 이에 비해 LII 신호는 에틸렌 화염에 소량( $\beta=0.05$ )의 에탄을 혼합하였을 경우 최대값을 갖는다.

에틸렌과 프로판의 혼합연료에서 나타나는 상승작용은 프로판으로부터 탈수소화반응으로 생성되는 프로파길에 의해 설명하였으나[8], 이러한 설명은 에틸렌과 에탄의 혼합연료화염에서 나타나는 상승작용을 설명할 수 없다.

에틸렌-산소의 부분에 혼합 화염의 경우에는 혼합된 산화제가 C<sub>1</sub>-화학종의 새로운 공급원이 될 수 있으며(반응식(1)), 에틸렌에서 탈수소화반응으로 생성되는 아세틸렌과 반응하여 프로파길을 생성하는 반응 경로(반응식(2))로 인해 PAH 및 매연의 생성을 증가시킬 수 있었다. 따라서 에틸렌에 에탄을 혼합한 경우에도 에탄연료에 의해

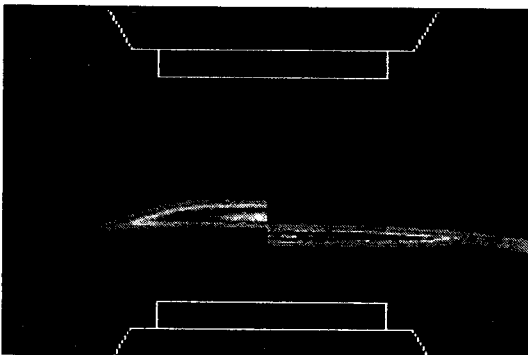


Fig. 1 Images of LII (left) and PAH LIF (right) in counterflow ethylene diffusion flame

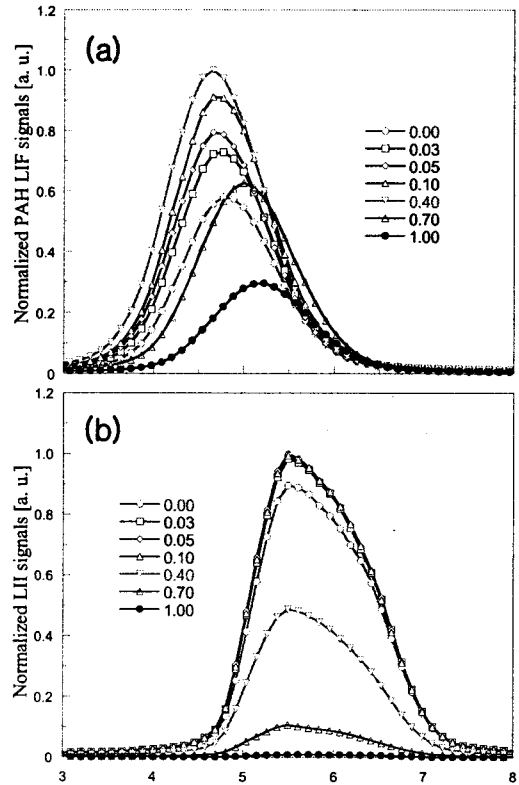


Fig. 2 Profiles of PAH LIF (a) and LII (b) signals along the centerline of burner for various mixture ratios of ethane in ethylene

C<sub>1</sub>-화학종의 농도가 증가하여 프로파길을 생성하는 반응경로(반응식(2))로 인해 상승효과가 나타날 수 있다. 이를 확인하기 위해서는 에탄에서 탈수소화 반응으로 아세틸렌으로 진행되는 경로와 탄소결합이 분해되어 C<sub>1</sub>-화학종으로 열분해되는 경로의 상호간의 중요도를 이해해야 한다.

기존의 에틸렌과 프로판 화염에서 나타나는 상승효과에서 프로판의 탈수소화반응에 의한 프로파길로의 반응경로만을 고려하였는데, 프로판의 탄소결합이 분해 되어 C<sub>1</sub>-화학종으로 열분해되는 반응 경로 또한 C<sub>2</sub>-화학종과의 반응에 의해 혼합연료 화염내의 프로파길의 농도를 증가시킬 수 있는 주요한 원인이 될 수 있으므로, 에틸렌 화염에 여러 연료를 혼합했을 때 나타나는 PAH 및 매연의 상승효과를 보다 정확하게 해석하기 위해서는 혼합된 연료의 열분해 경로에 대한 보다 많은 정보가 필요하다.

에틸렌 확산 화염에 프로판이 혼합될 때 탈수소화 반응으로 인한 프로파길 생성 경로와 탄소결합이 분해 되어 추가적으로 공급되는 C<sub>1</sub>-화학종으로 인한 프로파길 생성 경로의 상대적인 중

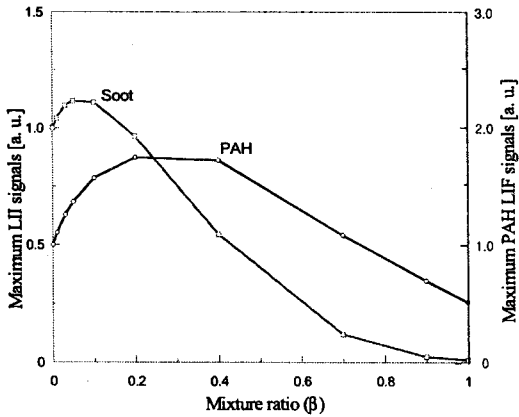


Fig. 3 Maximum PAH LIF and LII signals along the centerline of burner for the mixture flames of ethylene and ethane

요도를 파악하기 위해 에틸렌 화염에 프로펜과 메탄을 각각 혼합하는 실험을 수행하였다. 프로펜은 프로판에서 프로파길로의 탈수소화반응의 중간 생성물이기 때문에 프로판이 혼합된 경우에 비해 보다 많은 양의 프로파길을 공급할 수 있으며, 반면 메탄은 연료 자체가 C<sub>1</sub>-화학종이기 때문에 혼합시 상대적으로 다량의 C<sub>1</sub>-화학종으로 열분해 될 수 있다.

에틸렌 화염에 메탄, 에탄, 프로판 그리고 프로펜을 혼합했을 때 나타나는 노즐 중심축에서의 최대 PAH LIF 및 매연의 신호를 에틸렌 화염의 최대 신호로 규준화 하여 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다. 에틸렌 화염에 프로판과 프로펜을 혼합한 화염을 비교할 때, PAH의 경우 혼합비가  $0 < \beta < 0.5$ 의 범위에서 프로판의 경우가 프로펜을 혼합했을 때보다 더 많은 양의 PAH가 생성되었으며, 매연은  $0 < \beta < 0.07$ 에서 더 많이 생성되었다.  $\beta=1$ 인 경우인 순수 프로펜 화염이 프로판 화염에 비해 최대 PAH는 1.6배, 최대 매연은 10배가 생성되었고, 프로펜이 탈수소화반응 경로로 상대적으로 다량의 프로파길을 공급할 수 있다는 점을 고려하면[16], 에틸렌 화염에 프로펜을 혼합했을 때 프로판에 비해 더 많은 양의 PAH와 매연이 생성되어야 하지만, 오히려 프로판을 혼합했을 때 더 많은 양의 PAH와 매연이 생성되었다. 이 결과는 프로판에서 탈수소화반응에 의한 프로파길의 생성만으로는 프로판이 혼합된 화염에서 나타나는 PAH와 매연의 상승효과를 설명할 수 없음을 보여준다.

특히 에틸렌에 에탄을 혼합했을 경우에도 프로펜 혼합 화염보다 약간 더 많은 양의 PAH( $0 < \beta < 0.1$ )와 매연( $0 < \beta < 0.03$ )이 생성됨을 고려할 때, 이 결과들은 앞서 제시하였던 에탄과 프로판 연료의 탄소결합의 분해로 인한 C<sub>1</sub>-화학종에 의한

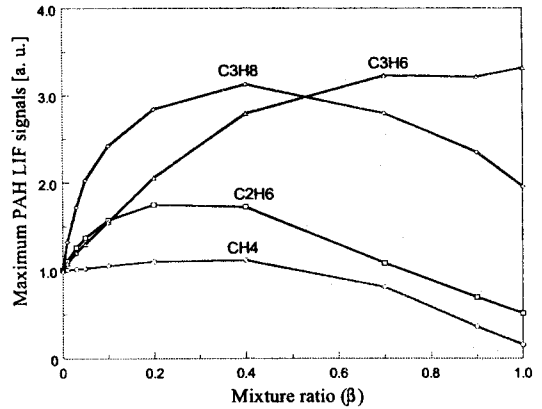


Fig. 4 Maximum PAH LIF signals along the centerline of burner for the mixture flames of ethylene and methane/ethane/propane/propene

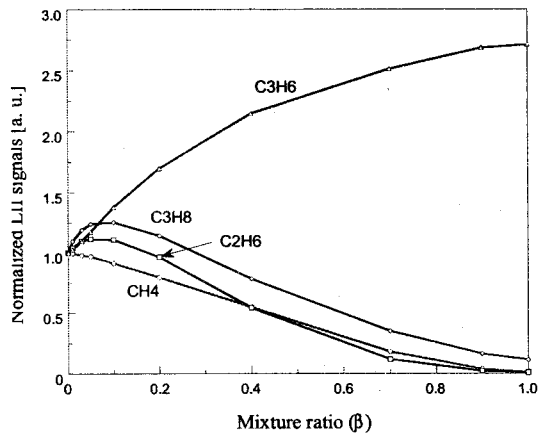


Fig. 5 Maximum LII signals a long the centerline of burner for the mixture flames of ethylene and methane/ ethane/propane/propene

프로파길로의 생성 경로가 상대적으로 중요시 될 수 있음을 의미한다.

한편, 에틸렌 화염에 메탄을 혼합했을 경우 이전의 동축류 화염에서의 실험 결과와 마찬가지로 [9] 매연 신호는 혼합비에 따라 단조 감소하였지만, PAH의 신호에서는 프로판과 에탄의 상승작용 효과에 비하면 미미하지만 혼합비에 따라 약간의 상승효과가 나타남을 볼 수 있다.

에틸렌에 혼합된 메탄은 탈수소화반응에 의해 다른 연료에 비해 다량의 C<sub>1</sub>-화학종으로 열분해될 수 있을 것으로 예측되었지만, 메탄을 혼합했음에도 불구하고 PAH 및 매연의 생성이 크게 증가하지 않는다는 사실은 앞서 제시하였던 C<sub>1</sub>-화학종에 의한 프로파길의 생성경로의 중요성과 잘 부합하지 않는 문제점을 보여 준다.

에틸렌 대항류 화염에 혼합된 메탄, 에탄, 프로판 그리고 프로펜 연료에서 나타나는 열분해 과정을 보다 정확하게 이해하기 위해 혼합된 연료에 대한 결합분해에너지(bond dissociation energy, BDE)를 Table 1[17]에 나타내었다. 각각의 연료에서 탄소 결합(C-C)과 탄소와 수소의 결합 (C-H)의 BDE 를 나타내었는데, BDE 는 결합을 분해하기 위해 필요한 최소한의 에너지를 의미하기 때문에, 연료에 대한 두 결합의 에너지를 비교한다면 상대적으로 어떠한 결합이 보다 쉽게 분해될 수 있는지를 정성적으로 파악할 수 있다.

탄화수소 연료의 확산화염에서 열분해 과정은 일반적으로 탈수소화반응과 탄소결합의 분해반응의 두 경로로 진행되는데, 각각의 연료에서 C-H와 C-C의 BDE 를 비교한다면 상대적으로 어떤 반응 경로가 좀더 쉽게 진행될 수 있는지를 파악할 수 있다.

연료에 따른 C-C 결합과 C-H 결합에너지의 BDE를 비교했을 때, 에탄과 프로판 연료는 탄소결합의 분해반응이 더 쉽게 진행될 수 있고, 반면 에틸렌과 프로펜 화염은 탈수소화반응이 좀더 빠르게 진행될 수 있음을 알 수 있다. 특히, 메탄의 경우 C-H 결합은 프로판과 에탄의 C-C 결합의 에너지와 비교할 때 상대적으로 강하게 결합되어 있다는 점을 고려하면, 메탄에서 탈수소화반응에 의한 C<sub>1</sub>-화합종으로의 생성 경로는 상대적으로 느리게 진행될 수 있다. 따라서 앞서 에틸렌과 메탄을 혼합한 화염에서 다른 연료에 비해 상대적으로 다량의 C<sub>1</sub>-화합종이 생성될 수 있는 가능성을 제기하였는데, BDE를 고려하면 메탄의 C-H 결합은 상대적으로 강하게 결합되어 있기 때문에 메탄 혼합에 의한 C<sub>1</sub>-화합종으로의 열분해 경로는 상대적으로 느리게 진행될 수 있다. 따라서 에틸렌 화염에 메탄이 혼합될 때 매연 생성이 단조 감소하였고, PAH 생성에서도 다른 화염에 비해 현저하게 상승효과가 나타나지 않은 것은 메탄이 C<sub>1</sub>-화합종으로 분해되는 반응이 용이하지 않기 때문으로 설명할 수 있다.

Table 1 Bond dissociation energy for methane, ethane, propane and propene [17]

Fuel	Breakup bond	BDE[KJ/mol]
CH <sub>4</sub>	C-H	438.6
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C-H	423.6
	C-C	376.1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C-H	423.5
	C-C	371.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C-H	465.1
	C=C	732.5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C-H	368.3
	C-C	424.9

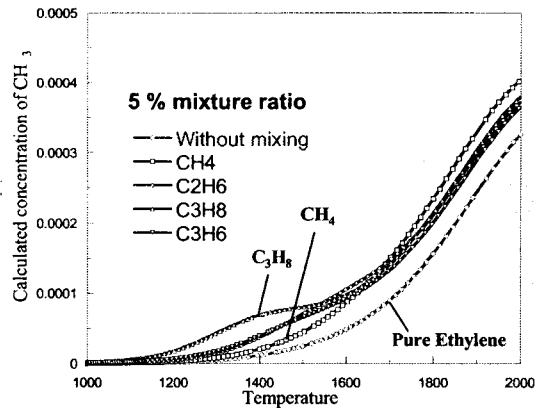


Fig. 6 Calculated concentrations of CH<sub>3</sub> in the 5% mixture flames of ethylene and methane/ethane/propane/propene as a function of DFB

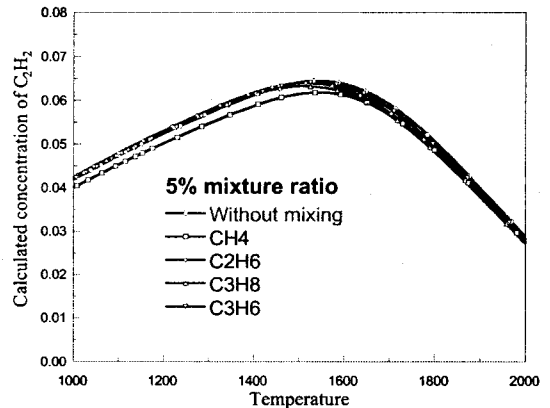


Fig. 7 Calculated concentrations of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in the 5% mixture flames of ethylene and methane/ethane/propane/propene as a function of DFB

연료의 결합분해에너지를 고려하여 메탄, 에탄, 프로판 그리고 프로펜이 혼합될 때 각각의 연료에서 우세한 반응 경로를 파악할 수 있지만, 이는 각 연료의 분자 구조만을 고려한 것이고 실제로 화염 내에서 적용 가능한 지에 대한 검증이 필요하다. 이를 위해, 에틸렌에 다양한 연료를 혼합한 대항류 확산화염에서 β=0.05에서 수치적으로 계산된 CH<sub>3</sub>와 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 농도를 반응 지역의 온도를 축으로 하여 Figs. 6과 7에 각각 나타내었다. 메틸기 CH<sub>3</sub>는 연료의 열분해 과정에서 생성될 수 있는 대표적인 C<sub>1</sub>-화합종이고 또한 최근 PAH의 생성 및 성장에 중요한 화합종으로 제시[18]되었기 때문에 선택적으로 도시하였다.

에틸렌 화염에 프로판을 혼합했을 때 비교적 소량(β=0.05)임에도 불구하고 상대적으로 저온지

역( $1200 < T < 1500\text{K}$ )에서  $\text{CH}_3$ 의 농도가 다른 연료에 비해 현저하게 증가하는 경향이 나타났고, 에탄과 프로펜을 혼합했을 때도 프로판보다는 작았지만 비교적 많은 양이 증가하였다. 메탄을 혼합했을 때는 저온지역에서  $\text{CH}_3$ 의 증가량은 크지 않았지만 고온지역( $T > 1700\text{K}$ ) 지역에서는 다른 연료에 비해 많은 양의  $\text{CH}_3$ 가 생성되는 특징이 나타났다.

이 결과는 에틸렌 화염에 에탄과 프로판이 혼합될 때 초기 열분해 지역에서 상대적으로 다량의  $\text{C}_1$ -화학종이 생성될 수 있으며, 메탄이 혼합될 때는 고온지역에서는  $\text{C}_1$ -화학종이 다량으로 생성되나 저온지역에서는  $\text{C}_1$ -화학종의 생성이 활발하지 않음을 보여준다.

앞서 결합분해에너지를 고려하여 설명한 결과에서 에탄과 프로판은 상대적으로 탄소결합의 분해가 빠르게 진행될 수 있고, 이 경로로 다량의  $\text{C}_1$ -화학종으로 열분해 될 수 있음을 제시하였는데, 계산된  $\text{CH}_3$ 의 농도는 이를 잘 뒷받침 해준다.  $\text{C}_2\text{H}_2$ 의 농도는 연료의 혼합에 따라 소량 감소하였지만 그 변화폭이 적으며, 저온지역에서도 대체로 높은 농도를 유지하고 있고, 이는 상대적으로 저온지역에서 혼합에 따라 추가적으로 생성되는  $\text{CH}_3$ 와 반응하여 프로파길을 생성하는 반응 경로가 PAH 및 매연의 상승작용에 기여할 수 있는 가능성을 보여준다.

본 연구의 결과는 에틸렌 화염에 에탄과 프로판이 혼합될 때 에탄과 프로판의 탄소결합이 분해되어 상대적으로 다량의  $\text{C}_1$ -화학종이 생성되고, 이 화학종과 아세틸렌이 반응하는 반응식(2)가 혼합화염에서 생성되는 프로파길의 주요한 생성 경로일 가능성을 보여준다. 특히 에틸렌 화염에 프로판을 혼합한 화염에서 프로펜을 혼합했을 때보다 더 많은 양의 PAH와 매연이 생성됨을 고려할 때, 반응식(2)에 의한 프로파길 생성이 프로판에서 탈수소화반응으로 생성되는 프로파길 생성보다 더 빠르게 진행됨을 알 수 있다.

따라서 에틸렌 화염에 에탄과 프로판을 혼합했을 때 나타나는 PAH와 매연의 상승효과는 PAH 생성 및 성장에서 에틸렌의 탈수소화 반응으로 생성되는 아세틸렌에 의한 HACA 반응과 혼합에 따라 반응식(2)에 의해 생성되는 프로파길에 의한 홀수탄소원자 경로의 상호작용에 의한 것으로 설명될 수 있으며, 두 경로의 상호작용에 관한 구체적인 내용은 앞선 연구[9]에서 자세히 소개되었다. 한편 메탄은 상대적으로 안정적인 화학종이기 때문에 혼합했을 때  $\text{C}_1$ -화학종으로 빠르게 열분해 될 수 없으며, 이 결과로 에틸렌과 메탄의 혼합화염에서는 에탄과 프로판을 혼합한 화염과는 다르게 PAH와 매연의 생성이 증가하지 않음을 알 수 있다.

## 4. 결론

에틸렌과 에탄의 혼합화염에서 나타나는 PAH와 매연의 상승효과를 해석하기 위해, 에탄의 탄소결합이 분해되어 생성되는  $\text{C}_1$ -화학종의 중요성이 제시되었다.  $\text{C}_1$ -화학종은 에틸렌의 탈수소화 반응으로 주요하게 생성되는 아세틸렌과 반응하여 프로파길의 새로운 공급원이 된다. 에틸렌 화염에 에탄과 프로판이 혼합됐을 때 프로펜보다 많은 양의 PAH와 매연이 생성되었는데, 이는 프로펜 연료가 탈수소화반응에 의해 상대적으로 다량의 프로파길 화학종을 공급할 수 있다는 사실을 고려하면, 에탄과 프로판이 혼합될 때 추가적으로 생성되는  $\text{C}_1$ -화학종에 의한 프로파길 생성경로가 오히려 프로판 혹은 프로펜으로부터 탈수소화반응에 의해 생성되는 프로파길 생성경로보다 빠르게 진행됨을 의미한다.

## 후 기

본 연구는 연소기술연구센터의 지원을 받아 수행되었다.

## 참고문헌

- [1] Vander Wal, R. L., Jensen, K. A. and Choi, M. Y., "Simultaneous Laser-Induced Emission of Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Within a Gas-Jet Diffusion Flame," *Combust. Flame*, Vol. 109, 1997, pp. 399-414.
- [2] McEnally, C. S. and Pfefferle, L. D., "Experimental Assessment of Naphthalene Formation Mechanisms in Non-Premixed Flames," *Combust. Sci. Tech.*, Vol. 128, 1997, pp. 257-278.
- [3] Glassman, I., "Soot Formation in Combustion Process," *22th Proc. Combust. Inst.*, 1988, pp. 295-311.
- [4] Frenklach, M., Clary, D. W., William, C., Gardiner, J. R. and Stephen, E. S., "Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene," *20th Proc. Combust. Inst.*, 1984, pp. 887-901.
- [5] D'Anna, A., Violi, A. and D'Alessio, A., "Modeling the Rich Combustion of Aliphatic Hydrocarbons," *Combust. Flame*, Vol. 121, 2000, pp. 418-429.
- [6] Miller, J. A., "Theory and Modeling in Combustion Chemistry," *26th Proc. Combust. Inst.*, 1996, pp. 461-480.

- [7] Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Lutz, A. E., Vincitore, A. M. and Senkan, S. M., "Chemical Kinetic Modeling of a Methane Opposed-Flow Diffusion Flame and Comparison to Experiments," *27th Proc. Combust. Inst.*, 1998, pp. 605-613.
- [8] Hwang, J. Y., Lee, W., Kang, H. G. and Chung, S. H., "Synergistic Effect of Ethylene-Propane Mixture on Soot Formation in Laminar Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 114, 1998, pp. 370-380.
- [9] Lee, S. M., Yoon, S. S., Hwang, J. Y. and Chung, S. H., "Synergistic Effect on Soot Formation in Counter-Flow Diffusion Flames of Ethylene-Propane Mixture with Benzene Addition," *Combust. Flame* (To be published).
- [10] Hwang, J. Y., Chung, S. H. and Lee, W., "Effect of Oxygen and Propane Addition on Soot Formation in Counterflow Ethylene Flames and the Role of C<sub>3</sub> chemistry," *27th Proc. Combust. Inst.*, 1998, pp. 1531-1538.
- [11] Melton, L. A., *Applied Optics*, Vol. 23, 1984, pp. 2201-2208.
- [12] Vander Wal, R. L., *Applied Optics*, Vol. 35, No. 33, 1996, pp. 5548-6559.
- [13] Qin, Z., Lissianski, V. V., Yang, H., Gardiner, S. C., Davis, S. G. and Wang, H., *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 28, 2000, pp. 1663.
- [14] Lee, S. D. and Chung, S. H., "On the Structure and Extinction of Interacting Lean Methane/Air Premixed Flames," *Combust. Flame*, Vol. 98, 1994, pp. 80.
- [15] Smyth, K. C., Shaddix, C. R. and Everest, D. A., "Aspects of Soot Dynamics as Revealed by Measurements of Broadband Fluorescence and Flame Luminosity in Flickering Diffusion Flames," *Combust. Flame*, Vol. 111, 1997, pp. 185-207.
- [16] Marinov, N. M., Castali, M. J., Melus, C. F. and Tsang, W., "Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Premixed Propane Flame," *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 128, 1997, pp. 295-342.
- [17] "Organic Chemistry," 7th ed., *John Wiley & Sons, Inc.*
- [18] Bittner, J. D. and Howard, J. B., *18th Proc. Combust. Inst.*, 1981, pp. 1105-1115.