

축소 화학반응 모델링에 의한 탄화수소 연료의 점화지연 특성

Characteristics of the Ignition Delay for Hydrocarbon Fuels by Reduced Chemical Kinetics Modeling

김형욱*, 배상수**, 민경덕***
Hyunguk Kim, Sangsoo Pae, Kyoungdoug Min

ABSTRACT

Reduced chemical kinetics mechanism has been derived, which can be applicable for autoignition model of hydrocarbon fuels, and contains 23 reactions and 18 species. The present model is validated with the experimental data, where the ignition delays of several hydrocarbon fuels, such as *n*-heptane, *i*-octane, *n*-decane and DME(dimethylether) are measured as equivalence ratios are varied. Especially, the effects of different fuels on ignition delays can be explained by changing the rate constants of three reactions among the present model. As a result, the proposed model can be applicable to two stage ignition model of Diesel combustion.

주요기술용어 : Autoignition model(자발화 모델), Ignition delay(점화지연), Reduced chemical kinetics mechanism(축소화학반응기구), Two stage ignition(이단점화)

1. 서론

내연 기관에서의 자발화는 엔진 성능과 관련하여 디젤 엔진에서의 점화지연, 압력 상승률이나 열발생률 및 탄화 수소나 질소 산화물 등의 배출물 생성과 밀접한 관계가 있으며, 가솔린엔진에서도 노크를 억제하여 열효율을 향상시킬 수 있는 방안의 모색을 위해서 중요하다.^{1,2)} 또한 근래의 대체연료 개발에 따른 연료구조 변화에 따른

연소 특성 특히 초기 연료 분무에 의한 자발화 특성을 보다 정확히 예측할 수 있는 화학 반응 모델링이 필요하다. 특히 최근에 컴퓨터 성능의 발달과 함께 3차원 모사(3D-simulation)의 중요성도 증가하고 있기 때문에 점화지연 특성의 모델링에 대한 필요성도 크게 대두되고 있다.

이러한 점화지연시 화학 반응의 모델링은 연료에 따른 상세화학반응기구(detailed chemical kinetics mechanism)를 이용한 연구도 있으나,³⁾ 계산의 복잡성 및 고탄소수 탄화 수소 연료에 대한 검증화된 화학 반응기구가 제한적이기 때문에 아직까지 엔진 모사에 적용되기에는 한계가 있다. 따라서 자발화 발생에 주된 영향을 미치는 화학반응식과 화학종만을 고려한 축소화학반응기구

* 회원, 서울대학교 대학원

** 회원, 현대자동차

*** 회원, 서울대학교 기계항공공학부

(reduced chemical reaction mechanism)에 의한 모델링이 필요하다.⁴⁾

이러한 축소화학반응기구에 의한 모델링 중 Shell 모델¹⁾이나 Griffiths 모델⁴⁾ 등과 같이 형식적인(formal) 화학종이나 화학 반응을 고려한 모델은 간단하지만, 연료나 운전 조건에 따라 측정된 실험 결과에 의하여 모든 반응 계수의 조정이 필요하다는 단점이 있다. 특히 디젤 엔진에서 자발화를 일으키는 당량비가 이론 당량비로 일정하지 않을 수 있기 때문에,^{5,11)} 주로 이론 당량비에서의 실험값만으로 조정된 이러한 모델링에 의하여 당량비의 영향이 고려된 자발화 모델링은 불가능하다.

이에 반하여 Keck 모델,^{2,6)} Cernansky 모델⁴⁾ 등은 앞서 언급한 형식적인 모델링을 보다 구체화한 것으로, 특정 반응 계수의 조정만으로도 연료나 운전 조건에 따른 점화지연도 모사할 수 있다. 그러나 주로 저온 반응 기구만 포함되어 있기 때문에 가솔린에서의 노크 발생의 예측 등에는 적용될 수 있으나, 디젤 엔진과 같이 고온 조건에서의 자발화를 모사하기에는 한계가 있다.¹¹⁾

따라서, 본 연구에서는 이러한 기존 연구의 문제점을 보완하여 저온 및 고온 반응 기구를 포함하고, 연료 성분 및 당량비의 영향을 반영할 수 있는 새로운 축소화학반응 모델링을 제시하였다. 이를 위하여 세탄가가 56정도로 상용 디젤엔진과 비슷하고, 상세화학반응기구가 비교적 잘 정립된 노말헵탄(*n*-heptane)의 상세화학반응기구¹⁰⁾로부터 축소화학반응기구를 선정하여 당량비 변화에 따른 영향도 반영할 수 있도록 하였으며, 점화지연의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 반응을 고찰하여 연료 성분 변화에 따른 모델링도 가능하도록 하였다.

2. 축소화학반응 모델링

2.1 축소화학반응식의 선정

알칸(alkane)계열 연료들의 연쇄 반응은 저온 및 고온에서 Fig. 1 과 같이 각각 유사한 반응 경

로 진행되기 때문에,⁴⁾ 이를 고려하면 일반화된 축소화학반응식의 선정이 가능하다.^{4,7)}

따라서, 본 연구에서는 Fig. 1 의 주요 반응 경로를 바탕으로 2,450 개의 반응식과 550 개의 화학종으로 구성된 노말헵탄의 상세화학반응기구¹⁰⁾를 고려하여 Table 1 과 같이 23개의 반응식과 18개의 화학종으로 구성된 축소화학반응 모델을 수립하였다.

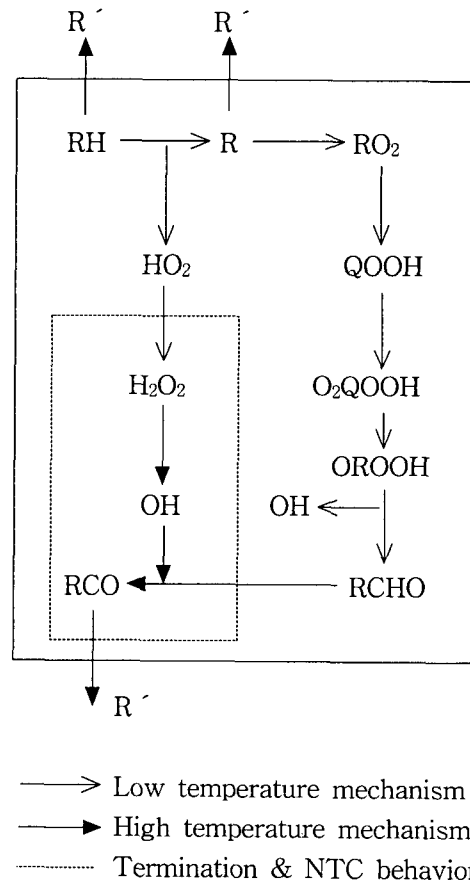


Fig. 1 Schematic diagram of main reaction path of the reduced chemical mechanism

먼저 R1 반응은 575~700K 범위의 저온에서의 개시반응으로, 활성화 에너지가 매우 높기 때문에 전체 반응 기간을 결정한다. 또한 R2~R7 반응에 의하여 OH, HO₂, H₂O₂ 등과 같은 활성 라디칼과 저온 연쇄반응 매개체인 QOOH 라디칼이 형성되지만, 이로 인한 온도 상승은 미약하

기 때문에 1단계 점화지연과 관련된 냉염(cool flame)을 형성하는 반응이다.

이러한 저온반응으로 형성된 냉염은 R8~R9 반응에 의해 저온영역에서 비교적 안정적인 H₂O₂를 형성하지만, 725K 이상에서는 R10에 의하여 고온점화(hot ignition)가 생기며, 이는 압력이 증가함에 따라 저온에서 발생하기 때문에 NTC(negative temperature coefficient) 거동을 제거할 수 있으므로, 고압 조건의 특성과 밀접한 관계가 있다.

Table 1 Present reduced chemical kinetic model

	Reaction
R1	RH + O ₂ = R + HO ₂
R2	R + O ₂ = RO ₂
R3	RO ₂ = QOOH
R4	QOOH + O ₂ = O ₂ QOOH
R5	O ₂ QOOH = OROOH + OH
R6	OROOH = RCHO + CH ₂ O + O
R7	RH + OH = R + H ₂ O
R8	RH + HO ₂ = R + H ₂ O ₂
R9	HO ₂ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂
R10	H ₂ O ₂ + M = OH + OH + M
R11	H ₂ O ₂ + OH = H ₂ O + HO ₂
R12	RCHO + OH = RCO + H ₂ O
R13	RCHO + O = RCO + OH
R14	RCO = R' + CO
R15	RH = R' + R'
R16	R = CH ₃ + R'
R17	R' = CH ₃ + CH ₂ O + HCO
R18	CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH
R19	CH ₂ O + O = HCO + OH
R20	CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O
R21	HCO + O ₂ = HO ₂ + CO
R22	HCO + M = H + CO + M
R23	H + O ₂ = O + OH

한편 800K 이상에서는 R2의 역반응이 강해지고 R8~R9 반응에 의한 점화지연에 따라 알칸 연료의 특징 중의 하나인 온도가 상승함에 따라 점화지연이 길어지는 NTC 현상을 형성한다. 또한 900K 이상의 고온에서는 R15~ R17 반응과 같이 연료성분과 알킬 라디칼이 직접 저탄화수소

로 분해되어(cracking), 이단 점화지연 현상이 없이 자발화를 발생시킨다.

이러한 저온과 고온반응기구에 의하여 분해된 알킬 라디칼들은 R18~R23과 같은 반응을 통하여 분해과정을 종료한다. 특히 R23 반응은 고온 반응과 관련된 매우 중요한 반응이다.

한편 Fig. 2 는 $\phi=1.0$ 일 때 앞서 언급한 반응 경로 중 생성되는 중요한 라디칼들 및 연료의 물분율을 백분율로 환산한 것과 온도를 함께 비교한 것이다.

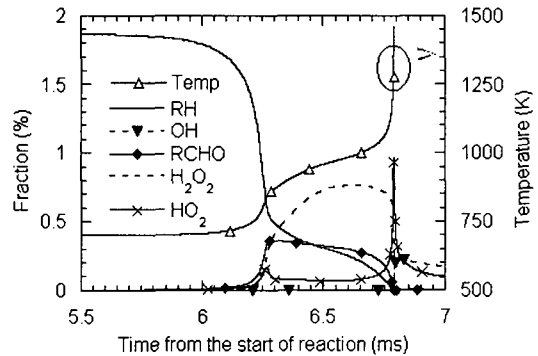


Fig. 2 Behavior of the important chemical components and temperature

2.2 해석 방법

축소화학반응 모델링으로부터 점화지연을 계산하기 위하여 밀폐시스템에서의 화학종 방정식인 식(1)과 단열조건에서의 에너지 방정식인 식(2)를 동시에 고려해야 한다.⁶⁾

$$\frac{dY_k}{dt} = v\dot{w}_k W_k \quad (1)$$

여기서 Y_k 는 k 성분의 농도, t 는 시간, \dot{w}_k 는 화학반응에 의한 k 성분의 생성율, W_k 는 k 성분의 물질량을 나타내며 v 는 시스템의 비체적이다.

$$c_v \frac{dT}{dt} + p \frac{dv}{dt} + v \sum_{k=1}^K e_k \dot{w}_k W_k = 0 \quad (2)$$

c_v 는 정적비열, e_k 는 k 성분의 내부에너지, \dot{w}_k

는 생성율로써 식(3)으로 계산된다.

$$\dot{w}_k = \sum_i \nu_{ki}' [k_{fi}(T) \cdot \Pi_k \left(\frac{\rho Y_k}{W_k}\right)^{\nu_{ki}'} - k_{bi}(T) \cdot \Pi_k \left(\frac{\rho Y_k}{W_k}\right)^{\nu_{ki}''}] \quad (3)$$

여기서 ν_{ki}' 와 ν_{ki}'' 는 각각 화학종 k 와 반응식 i 에서의 정반응과 역반응의 이론반응계수이고, 정반응과 역반응의 반응율 계수(reaction rate coefficient) $k_{fi}(T)$ 와 $k_{bi}(T)$ 는 식 (4) 와 같은 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$k_i = A_i T^j \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (4)$$

위와 같은 식 (1)~(4) 의 해를 구하기 위하여 SENKIN 코드⁶⁾를 이용하여 계산하였으며, 점화지연 시간은 Fig. 2 에서 보듯이 온도 구배가 가장 크게 되는 지점까지의 시간으로 하였는데,^{1,4)} 이의 결정은 OH 라디칼의 농도가 최대값을 갖는 시점으로 하였다.

3. 축소 화학반응 모델의 적용

3.1 점화지연에 미치는 주요 반응식

축소화학반응 모델은 노말헵탄의 상세화학반응기구로부터 선정되었으나, 연료에 따라 변화될 수 있는 저온 화학반응식과 NTC 영역의 점화지연을 지배하는 화학반응식을 정하고, 식(4)으로 표현되는 반응 계수를 조정함으로써 연료에 대해서 일반화가 가능하다.^{4,7)} 본 연구에서는 반응 경로에 따른 특성^{4,7,10)} 및 민감도 해석(sensitivity analysis)⁶⁾을 통하여, Table 1 에 표시한 반응 중 R2, R3 및 R13 반응을 선정하였으며 온도의 영향이 지배적인 반응은 활성화에너지의 값을 변화시켜주었으며 온도의 영향보다는 반응물의 분해 반응이 중요한 반응은 빈도인자의 값을 변경하여 점화지연 특성을 살펴보았다.

먼저 (R3) $RO_2 = QOOH$ 와 같이 peroxy 라디칼의 이성질체 반응은,⁷⁾ Fig. 3 에서 보듯이 식 (6)의 빈도인자(pre-exponential factor) A 값이

감소함에 따라 저온 연쇄 반응의 매개체인 QOOH 라디칼 생성률의 감소로 인하여, 저온 및 NTC 영역에서 점화지연이 급격히 증가한다. 그러나, 900K 이상의 고온 영역에서는 저온 반응기구의 중요도가 상대적으로 작기 때문에 A 값의 변화에 따른 점화지연의 변화는 거의 없다.

또한 (R2) $R + O_2 = RO_2$ 반응에서의 정반응은 활성화에너지가 필요 없는 매우 빠른 반응으로, peroxy 라디칼로부터 QOOH 라디칼이 생성되어 저온반응기구가 형성되지만, 역반응의 활성화에너지가 매우 높고 온도에 민감하기 때문에 온도가 높아짐에 따라 역반응이 강해져서 NTC 현상을 발생시키는 중요한 인자로 작용한다.^{4,10)}

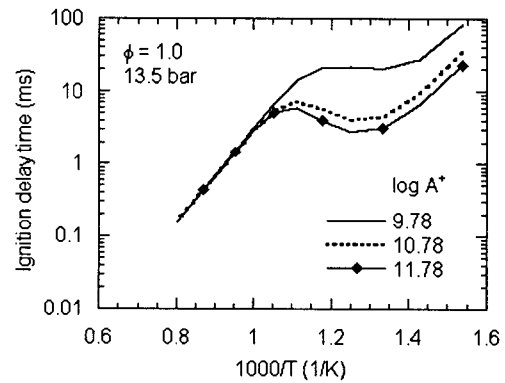


Fig. 3 Effect of varying A^+ of forward reaction R3

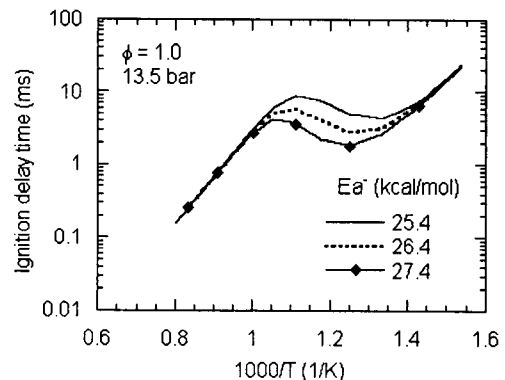


Fig. 4 Effect of varying E_a^- of reverse reacton R2

따라서 Fig. 4 에서 보듯이 역반응의 활성화

에너지를 증가시킴에 따라 저온과 고온 영역에서의 점화지연은 변화없이, NTC 영역에서만 점화지연 값을 감소시킬 수 있다. 한편 알데하이드(RCHO)는 Fig. 2 에서 보듯이 냉염 구간에서 생성되는 중간체로, 2차 점화 지연과 관련된 다.^{4,10)}

따라서 (R13) $RCHO + O = RCO + OH$ 반응에서 A 값의 조정에 의하여 Fig. 5 에서 보는 것과 같이 이단점화(two stage ignition)가 존재하는 저온 및 NTC 영역의 점화지연에만 영향을 미치게 된다. 그러나 (R3) 반응에 비하여 상대적으로 그 변화가 작기 때문에 정밀한 계수 조정시 필요한 반응이다.

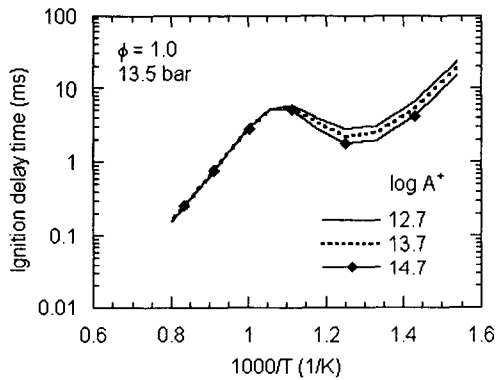


Fig. 5 Effect of varying A^+ of forward reacton R13

3.2 연료에 따른 점화지연

앞서 언급했듯이, 본 연구에서 제시한 축소화학반응 모델링은 노말헵탄을 기본으로 선정되었으나, (R2), (R3) 및 (R13) 반응의 반응 계수를 조정하여, 연료에 따른 점화지연의 모델링이 가능함을 제안하였다.

이러한 방법으로 노말헵탄 이외에 이소옥탄, 노말데칸 및 DME(dimethylether)의 점화지연을 각각 계산한 결과와 실험결과^{8,9)}와 비교한 것이 Fig. 6 이다. 계산 및 실험 결과에서 알 수 있듯이 고온에서는 연료 성분에 상관없이 점화지연이 거의 일정하며, 저온 및 NTC 영역에서만 연료에 따라 차이가 있다.

따라서, 본 연구에서 제시한 축소화학반응 모델링에서 저온반응기구의 3가지 반응 계수를 조절함으로써 간단히 연료에 따른 점화지연 값을 모델링할 수 있다고 판단된다.

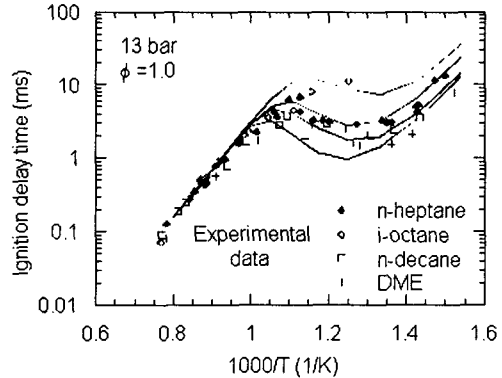


Fig. 6 Comparison of the calculated and the measured ignition delay data by Ciezki *et al.*^{8,9)} for different fuels

3.3 당량비에 따른 점화지연

연료에 따른 점화지연의 모델링과 더불어, 자발화 특성을 이해하기 위해서는 당량비의 변화에 따른 점화지연도 모델링할 수 있어야 한다.^{5,11)}

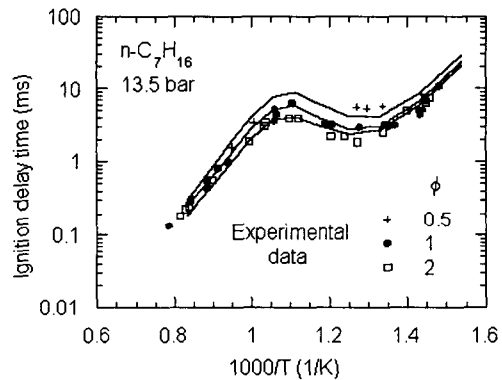


Fig. 7 Comparison of the calculated and the measured ignition delay data by Ciezki *et al.*^{8,9)} for n-heptane as equivalence ratios are varied

이러한 특성을 살펴보기 위하여 노말헵탄의 당량비에 따른 점화지연의 실험값⁸⁾과 본 연구에서

제안한 축소화학반응 모델링을 이용한 계산값을 비교한 것이 Fig. 7 이다. 저온영역의 희박한 조건일 경우 계산값이 실험값보다 약간 작으나, 전체적인 경향은 거의 일치하며 NTC와 고온영역에 대하여 당량비 변화에 따른 점화지연 특성을 잘 반영한다.

따라서, 본 연구에서 제시한 축소화학반응 모델링을 이용하여 당량비 변화에 따른 일반적인 연료에 대한 점화지연 모델링으로 적용할 수 있다고 판단된다.

4. 결론

알칸 계열 연료들의 저온 및 고온 반응 경로와 노말헵탄의 상세화학반응기구를 고려하여 얻어진 점화지연에 대한 축소화학반응 모델링에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 연료에 변화에 따른 점화지연의 모델링을 위해서, 본 연구에서 제시한 축소화학반응 모델링 중 3가지 반응의 반응 계수 조정만으로 가능하다.
- 2) 노말헵탄(*n*-heptane)의 경우, 당량비 변화에 따른 점화지연도 실험 결과를 잘 반영하므로, 본 연구에서 제시한 축소화학반응 모델링을 실제 디젤 연소시 점화지연 모델링으로 적용할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) M. P. Halstead, L. J. Kirsch and C.P. Quinn, "The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressure-Fitting of a Mathematical Model", *Combust. and Flame*, Vol.30, pp.45-60, 1977.
- 2) J. C. Keck and H. Hu, "Explosion of Adiabatically Compressed Gases in a Constant Volume Bomb", 21st Symposium on Combustion, pp.521-529, 1986.
- 3) H. Pitsch and N. Peters, "Investigation of the Ignition Process of Sprays Under Diesel Conditions Using Reduced *n*-Heptane Chemistry", SAE 982464, 1998.
- 4) J. F. Griffiths, "Reduced Kinetic Models and Their Application to Practical Combustion System", *Prog. Energy Combust. Sci*, Vol.21, pp.25-107, 1995.
- 5) J. E. Dec, "A Conceptual Model of DI Diesel Combustion Based on Laser-Sheet Imaging", SAE 970873, 1997.
- 6) A. E. Lutz, R. J. Kee et al., "A Fortran for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis", Sandia Nat'l Lab. Report, SAND87-8248, 1988.
- 7) H. Hu and J. C. Keck, "Autoignition of Adiabatically Compressed Combustible Gas Mixtures", SAE 872110, 1987.
- 8) H. K. Ciezki and G. Adomeit, "Shock-Tube Investigation of Self-Ignition of *n*-Heptane-Air Mixtures Under Engine Relevant Conditions", *Combust. and Flame*, Vol.93, pp.421-423, 1993.
- 9) U. Pfahl, K. Fieweger and G. Adomeit, "Self Ignition of Diesel Relevant Hydrocarbon-Air Mixture under Engine Conditions", 26th Symposium on Combustion, pp.781-789, 1996.
- 10) H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz and C. K. Westbrook, "A Comprehensive Modeling Study of *n*-Heptane Oxidation" *Combust. and Flame*, Vol.114, pp.149-177, 1998.
- 11) Y. Yoshihara, K. Nishiwaki and A. Kisei, "Modeling of a Cracking and Auto-Ignition Process in Diesel Combustion", 4th International Symposium COMODIA 98, pp.123-128, 1998.