

고압에서 예혼합 CH₄-Air 화염의 축소 반응 메카니즘

이 수 각* · 이 기 용**

* 안동대학교 기계공학과

Short Reaction Mechanism for Premixed CH₄-Air Flames at High Pressure

Su Gak Lee* and Ki Yong Lee**

* Dept. of Mechanical Engineering, Andong Nat'l Univ.

(Received January 9, 2012 ; Revised March 29, 2012 ; Accepted March 30, 2012)

Key Words: Detailed Reaction Mechanism(상세 화학반응 메카니즘), Short Reaction Mechanism(축소 반응 메카니즘), Premixed Flame(예혼합 화염), Flame Speed(화염속도), Flame Structure(화염구조)

초록: 에러 최소 연결 방법(SEM-CM) 및 반복적 화학종 제거 민감도를 적용한 반응 메카니즘 감소 방법을 갖고, 고압에서 메탄-공기 예혼합 화염에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 최대 5% 이내의 에러 조건에서 얻어진 축소 반응 메카니즘은 43개 화학종과 554개 기초반응식으로 구성되어 있다. 고압 조건에서 다양한 초기온도, 당량비를 갖는 메탄-공기 화염에 대하여 상세 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘으로부터 얻어진 화염구조는 비교되었고, 결과는 잘 일치하였다. 따라서 개발된 축소 반응 메카니즘은 고압에서 화염속도, 화염온도, 주 화학종 및 부 화학종의 농도 등을 재생할 수 있다.

Abstract: A short reaction mechanism for premixed CH₄-air flames at high pressure was developed using a reduction method based on the combined application of the simulation error minimization connectivity method and the iterative species-removal sensitivity method. It consisted of 43 species and 554 elementary reactions under the condition that it produces less than 5% of the maximum error. The flame structures obtained using a detailed reaction mechanism and the short reaction mechanism were compared for CH₄-air flames with various initial temperatures and equivalence ratios at high pressure, and the results were in good agreement. Therefore, the short reaction mechanism developed could reproduce the flame speeds, temperatures, and concentrations of major and minor species at high pressure.

1. 서 론

수치해석을 통해 연소현상을 해석 및 분석하고자 하는 노력이 수 십년 전부터 진행해 왔고, 컴퓨터의 발달과 더불어 상당한 진보를 이루어 왔다. 연소는 연료와 산화제의 복잡한 화학반응 과정을 통해 이루어진다. 이러한 과정을 이해하기 위해 연쇄시작, 연쇄분기, 연쇄이동, 연쇄정지 등의 기초반응식으로 구성된 상세 화학반응 메카니즘(Detailed Chemical Reaction Mechanism or Full Mechanism)을 개발하여 왔다. 이용할 수 있는 기초반응식의 수는 점차 증가하고 있고, 그것들의 반응률 계수는 더 믿을만한 수치가 되고 있다. 특히 탄화수소 연료에 대한 상세 화학반응

메카니즘은 여러 그룹에서 개발되어 왔고,⁽¹⁾ 실험 결과들과 잘 일치함을 보여준다.

상세 화학반응 메카니즘의 개발은 화학종의 수와 기초반응식의 수가 점점 증가하는 추세로 진행되고 있다. 예로서 이소옥탄에 대한 상세 화학반응 메카니즘⁽²⁾은 1034개의 화학종과 4236개의 기초반응식으로 구성되어 있다. 이러한 이유는 화학종과 기초반응식의 중요성이 확실하지 않은 경우에 그들을 상세 화학반응 메카니즘에 포함시키기 때문이다. 또한 상세 화학반응 메카니즘을 폭 넓은 범위에서 적용할 수 있도록 개발하기 때문이다. 그래서 좁은 범위에서 사용될 경우, 발표된 상세 화학반응 메카니즘은 불필요한 화학종과 기초반응식을 포함하게 된다.⁽³⁾

적은 수의 화학종과 기초반응식으로 구성된 상세 화학반응 메카니즘을 제외하고, 규모가 큰 상

* Corresponding Author, kylee@andong.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

세 화학반응 메카니즘은 주로 0차원 및 1차원의 모델에 적용되어 사용되고 있다. 그 이상의 복잡한 연소 시스템에서 연소 현상을 해석하기 위해 상세 화학반응 메카니즘을 적용하는 것은 매우 큰 어려움이 따른다. 즉 상세 화학반응 메카니즘은 많은 화학종 및 기초반응식을 갖고 있어 계산하는데 시간이 너무 많이 소요되고, 수렴하기도 쉽지 않다. 일반적으로 수치해석에서 계산시간은 화학종 수의 제곱에 비례한다.⁽⁴⁾

상세 화학반응 메카니즘의 예상 능력을 유지하면서 화학종의 수를 줄일 수 있다면 수치해석에서 다양한 이점을 얻는다. 먼저 수치해석 시간이 급격하게 감소하게 되고, 또한 반응 메카니즘을 좀 더 복잡한 연소 시스템에 적용할 수 있다. 이를 위해 축소 화학반응 메카니즘(Short Reaction Mechanism or Skeletal Mechanism) 개발,^(3,5-7) 준총괄 화학반응 메카니즘(Reduced Reaction Mechanism) 개발⁽⁸⁾ 등을 위한 연구들이 수행되어 왔고, 이러한 반응 메카니즘을 통해 상세 화학반응 메카니즘에서 얻을 수 있는 기본 정보(화염속도, 점화지연, 화염온도 분포, 소염, 중요한 화학종의 농도분포 등)들을 비교적 잘 예측할 수 있다.

축소 반응 메카니즘을 개발하기 위한 다양한 알고리즘들이 제안되어 사용하고 있다. 이를 살펴보면, SEM-CM(Simulation Error Minimization Connectivity Method),⁽³⁾ DGR(Directed Relation Graph),⁽⁵⁾ DRGASA(DRG-Aided Sensitivity Analysis),⁽⁶⁾ DRGEP(DRG with Error Propagation)⁽⁷⁾ 등이 있다. 이러한 알고리즘을 사용하여 상세 화학반응 메카니즘의 화학종 및 기초반응식의 수를 줄일 수 있고, 그 결과 축소 반응 메카니즘은 상세 화학반응 메카니즘의 부분 집합으로 나타난다. 예로서 SEM-CM을 이용한 축소 반응 메카니즘 개발은 고체 산화 연료전지(SOFC)⁽³⁾ 또는 NUIG 천연가스⁽⁹⁾ 반응 메카니즘을 갖고 혼합된 탄화수소 연료(메탄/에탄/프로판)의 점화조건에 주로 적용되었고,^(3,9) 화염조건 적용⁽¹⁰⁾은 미비한 상태이다. 상업용 수치해석 코드(ANSYS,⁽¹¹⁾ CHENKIN-CFD⁽¹²⁾ 등)에서 상세 화학반응 메카니즘의 사용이 가능하지만 화학종 수를 제한하고 있다. 따라서 수치해석 코드를 사용한 연소 시스템 해석을 위해 여러 조건에서 검증된 축소 반응 메카니즘의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 고압 조건에서 예혼합 CH₄-Air 화염에 대한 축소 반응 메카니즘을 제시하였다. 상세 화학반응 메카니즘으로 메탄 화염에 대하여 잘 예측하고 있는 Konnov 메카니즘⁽¹³⁾을 사용하였고, SEM-CM을 통해 축소 반응 메카니즘을 제시하였다. 상세 화학반응 메카니즘 및 축소 반응 메카니즘의 화염속도 결과와 타 연구자들의 실험 결과를 비교하였고, 또한 두 개의 반응 메카니즘으로부터 계산된 화염구조 결과를 비교함으로써 축소 반응 메카니즘을 검증하였다.

2. 수치해석 방법

일반적인 축소 반응 메카니즘의 개발 과정을 살펴보면, 상세 화학반응 메카니즘으로부터 축소 반응 메카니즘을 개발하기 위해 주어진 화염조건에서 상세 화학반응 메카니즘으로부터 화염속도, 온도, 중요한 화학종의 농도 등에 대한 민감도 분석(sensitivity analysis) 수행한다. 큰 민감도를 갖는 기초반응식을 선택함으로써 반응식에 포함되지 않은 화학종들을 제거한다. 또한 기초반응식에 포함된 화학종이라도 반응경로, 다른 화학종과의 중요성 비교 등을 고려한 후 그 화학종이 포함될지 또는 제거될지 결정한다. 이러한 작업을 통해 상세 화학반응 메카니즘에 있는 화학종 중 중요한 화학종만 살아남고, 이러한 화학종들로 구성된 기초반응식들이 축소 반응 메카니즘을 구성한다.

본 연구에서 사용한 SEM-CM⁽³⁾은 크게 2가지 부분으로 나누어진다. 하나는 반응 메카니즘으로부터 불필요한 화학종을 확인하여 제거하는 것이다. 다른 하나는 제거되지 않은 중요한 화학종으로 구성된 기초반응식에 대한 민감도 분석을 통해 덜 중요한 기초반응식을 제거하는 것이다. 이를 통해 최종의 축소 반응 메카니즘을 결정한다.

SEM-CM⁽³⁾에서 불필요한 화학종의 확인은 정규화 Jacobian(Normalized Jacobian)의 조사를 통해 이루어지고, 다음의 식으로 표현한다.

$$\bar{J}_{ij} = \frac{c_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial c_i} \quad (1)$$

여기서 \bar{J} 는 정규화 Jacobian, c_i 는 화학종 i 의 농도, f_j 는 화학종 j 의 생성율이다.

추가로 Connectivity Method이 적용되며, 이것은 다음의 알고리즘을 사용한다.

$$B_i = \sum_{j \in \text{group}} \overline{J_{ij}^2} \quad (2)$$

정규화 Jacobian의 제곱은 모든 중요한 화학종들에 대하여 합하여지고, 얻어진 B_i 는 중요한 화학종 그룹에 대한 화학종 i 의 직접 연결 크기를 나타낸다. 따라서 높은 B_i 값을 갖는 화학종은 중요한 화학종으로 분류한다. 또한 불필요한 화학종을 선택하기 위해 상보 세트(complementary set)⁽³⁾와 depth level이 도입된다. 상보 세트는 아직 선택되지 않은 화학종, 그러나 적어도 하나의 기초반응식을 가져올 수 있는 화학종으로 구성된다. 이러한 상보 세트들은 선택된 화학종 그룹과의 연관성(connectivity) 크기에 따라 순위가 결정된다. Depth level은 순위에 근거하여 몇 개의 상보 세트를 조사할 것인가를 결정하는 변수로서 같은 예러조건에서 depth level이 커질수록 더 작은 크기의 축소 반응 메카니즘이 생성된다. 즉 반응 메카니즘에 포함된 화학종의 수가 적어진다. 이러한 방법의 반복을 통해 중요한 화학종은 결정되고, 상세 화학반응 메카니즘에서 중요한 화학종을 포함하고 있지 않은 기초반응식을 제거한다.

생성된 반응 메카니즘은 화학종의 수를 고정된 상태에서 덜 중요한 기초반응식을 제거함으로써 최적화된 축소 반응 메카니즘을 제시한다. 이것은 다음과 같이 정규화 반응물 민감도 행렬($\overline{F_{ij}}$)의 주요한 성분 분석(Principal Component Analysis, PCA)을 통해 이루어진다.

$$\overline{F_{ij}} = \frac{k_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial k_i} \quad (3)$$

여기서 k_i 는 기초반응식 i 의 반응계수이다.

특정시간(t_j)에서 중요한 화학종 i 의 국부적 예러의 계산은 다음과 같고, 주어진 값보다 적을 때 최적화된 상태에서 축소 반응 메카니즘이 생성한다.

$$\delta_i(t_j) = 2 \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_i^{full}(t_j) + c_{i,MAX}^{full}} \quad (4)$$

$$\approx \begin{cases} \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_i^{full}(t_j)} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \approx c_{i,MAX}^{full} \\ \frac{c_i^{red}(t_j) - c_i^{full}(t_j)}{c_{i,MAX}^{full}/2} & \text{if } c_i^{full}(t_j) \ll c_{i,MAX}^{full} \end{cases}$$

여기서 $c_i^{full}(t_j)$ 와 $c_i^{red}(t_j)$ 는 시간 t_i 에서 각각 상세 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘으로

부터 계산된 화학종 i 의 농도이다. $c_{i,MAX}^{full}$ 는 상세 화학반응 메카니즘에서 화학종 i 의 최대 농도값이다.

$$c_{i,MAX}^{full} = \max_j c_i^{full}(t_j) \quad (5)$$

중요한 화학종의 최대 예러와 전체 최대 예러는 다음과 같다.

$$\delta_{i,MAX} = \max_j |\delta_i(t_j)| \quad (6)$$

$$\delta_{MAX} = \max_j \delta_{i,MAX} \quad (7)$$

중요한 화학종의 rms(root mean square) 예러와 전체 rms 예러는 다음과 같다.

$$\delta_{i,S} = \left(n_i^{-1} \sum_j \delta_i(t_j)^2 \right)^{0.5} \quad (8)$$

$$\delta_S = \left(n_{imp}^{-1} \sum_j \delta_{i,S}^2 \right)^{0.5} \quad (9)$$

여기서 n_i 는 시간 격자의 수이고, n_{imp} 는 중요한 화학종의 수이다.

3. 결과 및 논의

질소화합물 화학종 및 기초반응식을 제외한 상세 화학반응 메카니즘은 93개의 화학종과 1499개의 기초반응식으로 구성되어 있다. 압력 5기압 조건에서 혼합기의 초기온도(300K, 360K 및 400K), 당량비($0.8 \leq \phi \leq 1.4$)를 변화시키며 PREMIX code^(14,15)를 사용하여 수치해석을 수행하였다.

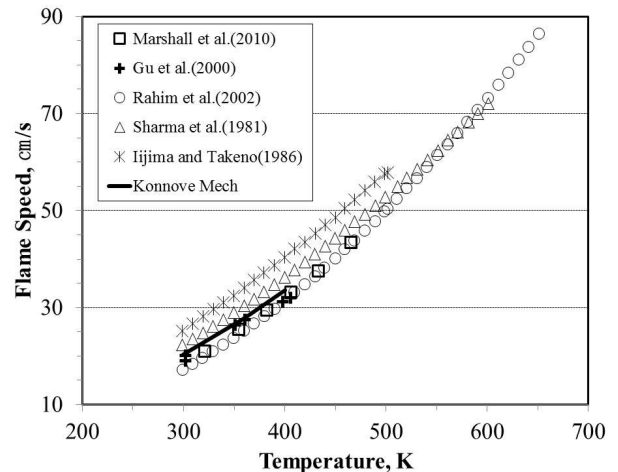


Fig. 1 Flame speeds for CH₄-Air flames at $\phi=1$ and 5 atm

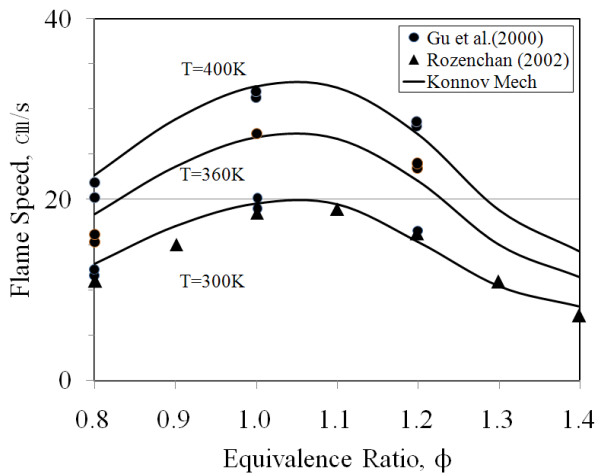


Fig. 2 Flame speeds for CH₄-Air flames at 5 atm

3.1 상세 화학반응 메카니즘의 화염속도 검증

압력 5기압, 당량비 1인 CH₄-Air 예혼합 화염에 대하여 다른 연구자들이 측정한 화염속도⁽¹⁶⁻²¹⁾와 상세 화학반응 메카니즘을 사용하여 계산한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 혼합기의 초기온도가 증가함에 따라 화염속도는 증가하며, 실험 결과에 대하여 서로간의 많은 편차가 존재하고 있지만 수치해석 결과는 최근의 실험 결과와 비교적 잘 일치한다.

Fig. 2는 당량비 및 혼합기의 초기온도에 대한 화염속도를 보여준다. 5기압에서 형성된 CH₄-Air 예혼합 화염의 화염속도는 당량비 1과 1.1 사이에서 최대값을 갖고 당량비가 감소 또는 증가함에 따라 화염속도는 감소됨을 보여준다. 또한 초기온도가 높은 조건에서 화염속도가 높게 나타난다. 화염속도에 대하여 다른 연구자의 실험 결과와 수치해석 결과는 잘 일치됨을 보여준다. 화염속도는 층류 예혼합 화염에서 기초적 변수이면서 실제적으로 화염 전파의 중요한 요소이다. 고압 조건에서 CH₄-Air 예혼합 화염에 대한 이러한 인자는 사용한 상세 화학반응 메카니즘을 통해 잘 예측하고 있다.

3.2 축소 반응 메카니즘

상세 화학반응 메카니즘에 포함된 화학종의 수를 축소 반응 메카니즘에 포함할 경우 δ_{max} 의 값은 0%가 되며, 프로그램 조건에서 δ_{max} 의 값을 매우 높게 설정할수록 축소 반응 메카니즘의 화학종 수는 감소한다. 따라서 δ_{max} 의 설정치를 5%

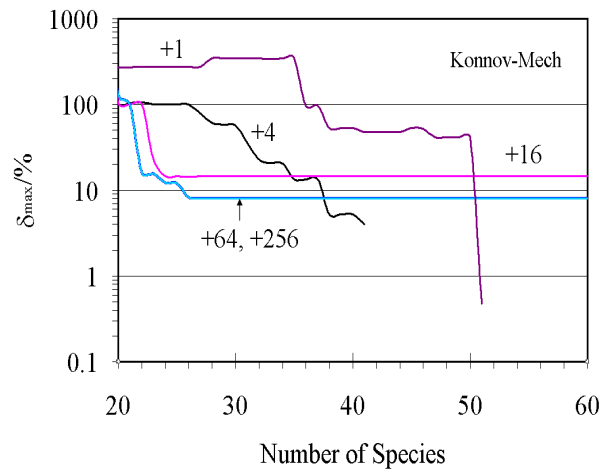


Fig. 3 Maximal simulation errors of the mechanisms as function of species number

로 하였고, δ_{max} 값이 5% 이하로 떨어지게 되면 그 때 계산한 화학종 수를 갖는 축소 반응 메카니즘이 생성된다. 당량비 1인 조건에서 depth level의 수를 1에서 256까지 변화시켰을 때 화학종 수에 대한 δ_{max} 의 변화를 Fig. 3에서 보여준다. Depth level이 1과 4인 경우 δ_{max} 값이 5% 이하로 떨어져 적은 수의 화학종을 갖는 축소 반응 메카니즘이 생성되는 반면 그 외의 경우는 화학종 수가 증가하여도 δ_{max} 이 5%보다 큰 일정한 값을 갖게 되어 특정한 수의 화학종을 갖는 축소 반응 메카니즘을 선정하기 어렵다.

계산 결과를 Table 1에 나타냈다. Depth level이 1과 4에서 축소 반응 메카니즘의 화학종 수는 각각 52개와 42개이다.

폭 넓은 범위의 당량비 조건에 적합한 축소 반응 메카니즘을 얻기 위해 당량비 1.4인 조건에서 프로그램을 수행하였고, 그 결과 43개의 화학종을 갖는 축소 반응 메카니즘을 제안하였다. 이 화학종의 수는 당량비 1인 경우(42개 화학종)를 포함하여 추가로 C₃H₄(메틸아세틸렌)을 포함한다.

화학종의 수를 고정하고 PCA를 수행한 후 제안한 당량비, 초기온도, 압력 조건에서 최적의 축소 반응 메카니즘은 43개의 화학종과 554개의 기초반응식으로 구성되었다. 이를 상세 화학반응 메카니즘의 것과 비교하면 화학종 수에서 54%와 기초반응식에서 63%의 감소를 보여준다. 축소 반응 메카니즘에 사용된 화학종을 Table 2에 열거하였다.

Table 1 Results of the investigation of the performance of the SEM-CM method

Depth Level	1	4	16	64	256
No. of Species	52	42	>60	>60	>60
No. of Reaction	888	683	-	-	-
$\delta_{MAX}(\%)$	0.48	4.06	14.7	8.04	8.04
$\delta_{rms}(\%)$	0.11	0.92	0.59	0.42	0.41
No. of Reaction	694	472	-	-	-

Table 2 The list of species used in the short reaction mechanism

H	H ₂	O	O ₂	OH
HO ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂	CO	CO ₂
HCO	CH ₃	CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₂ O
C ₂ H ₅	CH ₂	CH ₃ O	CH ₂ OH	CH
C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₃	CH ₃ OH	CH ₃ HCO
C ₂ H	CH ₂ CO	HCCO	CH ₃ CO	CH ₃ O ₂
CH ₃ O ₂ H	C ₂ H ₅ O ₂ H	C ₂ H ₅ O ₂	C ₂ H ₅ O	CH ₂ HCO
CH ₃ CH(OO)CH ₃	CH ₃ CH(O)CH ₃	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ C(O)HCH ₃
CH ₃ CCH	AR	N ₂		

3.3 반응 메카니즘 결과 비교

상세 및 축소 화학반응 메카니즘을 사용하여 PC(Intel(R) Core(TM) i7 CPU860 @2.80GHz)에서 압력 5atm, 당량비 1, 초기온도 300K의 조건을 갖는 화염 구조를 계산하였고, CPU 시간을 살펴 보면 상세 화학반응 메카니즘을 사용한 경우 383 초, 축소 화학반응 메카니즘을 사용한 경우 66 초 소요되었다. 따라서 축소 화학반응 메카니즘을 이용하면 약 83%의 CPU 시간 감소를 가져온다.

상세 화학반응 메카니즘의 수치해석 결과와 비교함으로써 축소 반응 메카니즘을 검증하였다. 초기온도(300K, 360K 및 400K), 당량비(0.8 ≤ φ ≤ 1.4), 압력 등의 변화에 따른 수치해석 결과 중 예혼합 화염에서 매우 중요한 인자인 화염속도에 대하여 축소 반응 메카니즘과 상세 화학반응 메카니즘의 결과를 비교하였고, Fig. 4-5에 나타냈다. Fig. 4는 압력 5기압 조건에서 계산한 결과로 두 개의 메카니즘에서 얻어진 화염속도 차이는 최대 약 5.5% 이내이다. 압력을 20기압까지

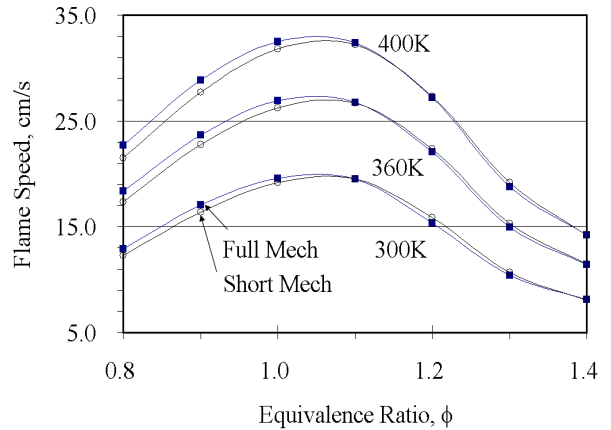


Fig. 4 Flame speeds for CH₄-Air premixed flames at several initial temperature and 5 atm

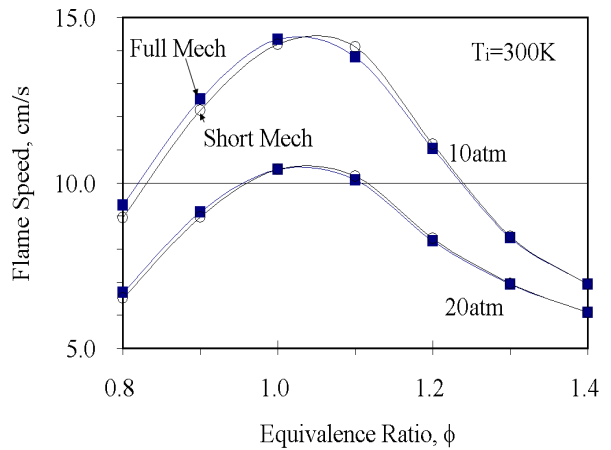


Fig. 5 Flame speeds for CH₄-Air premixed flames at several initial pressure

확대한 경우(Fig. 5 참조)도 약 4% 이내의 최대 편차를 나타낸다. 따라서 고압 CH₄-Air 화염의 화염속도에서 축소 반응 메카니즘은 상세 화학반응 메카니즘의 결과를 잘 반영할 수 있음을 보여준다.

당량비 1, 초기온도 300K, 압력 5기압인 CH₄-Air 화염에 대하여 상세 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘을 갖고 수행한 수치해석 결과를 Figs 6-8에 나타냈다. 실선은 상세 화학반응 메카니즘의 결과이고, 심볼은 축소 반응 메카니즘의 결과이다.

Figs. 6-8은 각각 온도분포, 열발생률, 주요한 화학종 농도 및 중요한 활성기 농도를 나타낸다. 축소 반응 메카니즘과 상세 화학반응 메카니즘으로부터 계산된 결과들은 크기와 분포에서 거의 일치함을 보여준다. 축소 반응 메카니즘에서 계

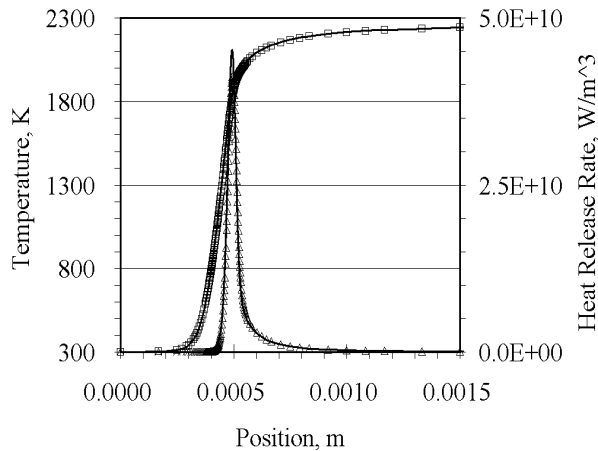


Fig. 6 Temperature profile and heat release rate for CH_4 -Air premixed flames with the full and short mechanism

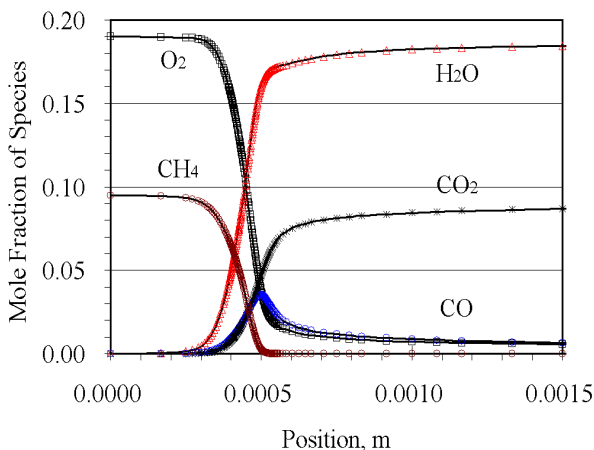


Fig. 7 Concentration profiles of major species for CH_4 -Air premixed flames with the full and short mechanism

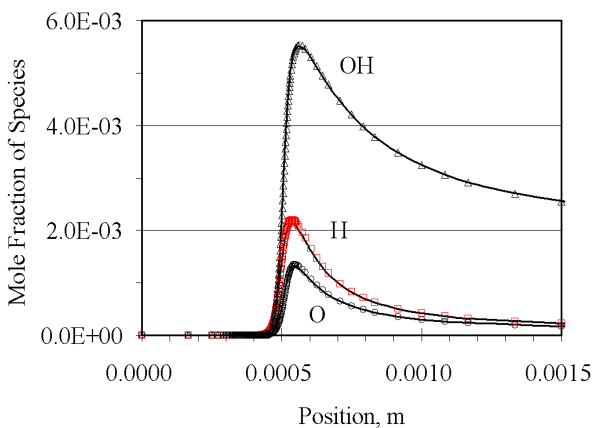


Fig. 8 Concentration profiles of minor species for CH_4 -Air premixed flames with the full and short mechanism

산된 화염속도는 19.2cm/s 이고, 상세 화학반응 메커니즘의 것은 19.6cm/s 로서 약 2%의 차이를 나타낸다. 따라서 개발된 축소 반응 메커니즘은 고압조건의 CH_4 -Air 화염에 대한 화염구조를 잘 예측할 수 있음을 보여준다.

4. 결론

고압 조건에서 예혼합 CH_4 -Air 화염에 대하여 잘 예측할 수 있는 상세 화학반응 메커니즘을 갖고 SEM-CM을 사용하여 축소 반응 메커니즘을 개발하였다. 개발된 축소 반응 메커니즘은 상세 화학반응 메커니즘의 부분 집합이고, 상세 화학반응 메커니즘보다 화학종의 수는 54%, 기초반응식은 63% 감소된 형태로 구성되어 있다. 주어진 조건에서 화염속도를 살펴보면 약 6% 이내의 편차 범위 안에서 축소 반응 메커니즘은 상세 화학반응 메커니즘을 반영하고 있다. 당량비 1, 초기 온도 300K 인 CH_4 -Air 화염에 대하여 개발된 축소 반응 메커니즘을 갖고 계산한 화염구조는 상세 화학반응 메커니즘의 것과 매우 잘 일치하였다. 축소 반응 메커니즘의 개발은 추후 상업용 수치 해석 코드에서 복잡한 연소 시스템 해석에 유용하게 적용될 것이다. 또한 준총괄 화학반응 메커니즘(reduced reaction mechanism)의 개발에도 사용될 것이다.

후 기

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2011-0011040). 또한 Dr. Tibor Nagy의 도움에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Gardiner, Jr. W.C. (Ed), 1999, Gas-Phase Combustion Chemistry, Springer.
- (2) Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J. and Westbrook C.K., 2002, "A Comprehensive Modeling Study of Iso-octane Oxidation," *Combustion and Flame*, Vol. 129, pp. 253~280.
- (3) Nagy, T. and Yuranyi, T., 2009, "Reduction of Very Large Reaction Mechanisms Using Methods Based on Simulation Error Minimization," *Combustion and Flame*, Vol. 156, pp. 417~428.
- (4) Smooke, M.D. and Giovangigli, V., 1991,

- "Formulation of the Premixed and Nonpremixed Test Problems," in *Lecture Notes in Physics 384*, Smooke, M.D. (Ed), Springer-Verlag.
- (5) Lu, T. and Law, C.K., 2005. "A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 30, pp. 1333~1341.
- (6) Zheng, X.L., Lu, T.F., and Law, C.K., 2007, "Experimental Counterflow Ignition Temperatures and Reaction Mechanism of 1,3-Butadiene," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, pp. 367~375.
- (7) Pepiot-Desjardins, P. and Pitsch, H., 2008, "An Efficient Error-Propagation-Based Reduction Method for Large Chemical Kinetic Mechanisms," *Combustion and Flame*, Vol. 154, pp. 67~81.
- (8) Peters, N and Rogg, B. (Eds.), 1993, *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*, Springer-Verlag.
- (9) Zsély, I.Gy., Nagy, T., Simmie, J.M. and Cirran, H.J., 2011, "Reduction of a Detailed Kinetic Model for the Ignition of Methane/Propane Mixtures at Gas Turbine Conditions Using Simulation Error Minimization Methods," *Combustion and Flame*, Vol. 158, pp. 1469~1479.
- (10) Nagy, T., Zsély, I.Gy., and Cirran, H.J., 2011, "Reduction of a Detailed Kinetic Model for the Ignition of Methane/Ethane/Propane Mixtures at Gas Turbine Conditions Using Simulation Error Minimization Methods," *Proceedings of the European Combustion Meeting 2011*, Cardiff University, UK, June 28-July 1.
- (11) ANSYS Inc., <http://www.ansys.com>.
- (12) CHEMKIN-CFD, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA, <http://www.Reactiondesign.com>.
- (13) Konnov, A. A., 2000, "Development and Validation of a Detailed Reaction Mechanism for the Combustion of Small Hydrocarbons," *28th Symposium (Int.) on Combustion*, Edinburgh, Abstr. Symp. Pap. p. 317.
- (14) CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA, <http://www.Reactiondesign.com>.
- (15) Kee, R.J., Grcar, J.F., Smooke, M.D., and Miller, J.A., 1985, Sandia National Laboratories Report No. SAND 85-8240.
- (16) Ku, X.J., Haq, M.Z., Lawes, M., and Woolley, R., 2000, "Laminar Burning Velocity and Markstein Lengths of Methane-Air Mixtures," *Combustion and Flame*, Vol. 121, pp. 41~58.
- (17) Rozenchan, G., Zhu, D.L., Law, C.K., and Tse, S.D., 2002, "Outward Propagation, Burning Velocities, and Chemical Eddies of Methane Flames up to 60 atm," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 29, pp. 1461~1469.
- (18) Sharma, S.P., Agrawal, D.D., and Gupta, C.P., 1981, "The Pressure and Temperature Dependence of Burning Velocity in a Spherical Combustion Bomb," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 18, pp. 493~501.
- (19) Rahim, F., Ulinksi, M., and Metghalchi, M., 2002, "Burning Velocity Measurements of Methane-Oxygen-Argon Mixtures and an Application to Extend Methane-Air Burning Velocity Measurements," *Int. J. Engine Res.*, Vol. 3, pp. 81~92.
- (20) Iijina, T. and Takeno, T., 1986, "Effects of Temperature and Pressure on Burning Velocity," *Combustion and Flame*, Vol. 65, pp. 35~43.
- (21) Marshall, S.P., Stone, R., Heghes, C., Davies, T., and Cracknell R.F., 2010, "High Pressure Laminar Burning Velocity Measurements and Modelling of Methane and N-butane," *Combustion Theory and Modelling*, Vol. 14, pp. 519~540.