

Dimethyl Ether-Air 예혼합화염의 축소 반응 메카니즘 개발

이기용*[†] · 이수각*

The Development of the Short Mechanism for Premixed Dimethyl Ether-Air Flames

Ki Yong Lee*[†], Su Gak Lee*

ABSTRACT

A short reaction mechanism was developed in order to predict the flame phenomena in premixed Dimethyl Ether-Air flame with the methods of SEM-CM(Simulation Error Minimization Connectivity Method), sensitivity analysis, and the rate of production analysis. It consisted of 31 species including nitrogen as inert gas and 177 elementary reactions. The flame structures obtained using a detailed reaction mechanism and the short reaction mechanism were compared with various equivalence ratios and pressure, and the results were in good agreement. Therefore, the short reaction mechanism would be used to aim at studying the development of a reduced reaction mechanism.

Key Words : Dimethyl Ether, Short mechanism, Premixed flame, Reduced mechanism

수치해석 방법을 통해 연소 현상을 해석 및 분석하려는 노력이 수십년 동안 이루어져 왔고, 최근에 상당한 진보를 가져왔다. 수치해석에서 반응 메카니즘의 정보는 매우 중요하기에 저 분자량에서부터 고 분자량을 갖는 연료들에 대한 상세한 화학반응 메카니즘(Detailed Chemical Reaction Mechanism)이 개발되어 왔고, 기존에 개발된 반응 메카니즘도 예측을 향상시키기 위해 계속적으로 개선시키고 있다.

상세한 화학반응 메카니즘은 다양한 조건에서 생성되는 화염구조를 예측하여야 하기 때문에 많은 수의 기초반응식을 포함하고 있다. 상세한 화학반응 메카니즘이 갖고 있는 예상 능력을 유지하면서 화학종 및 기초반응식 수가 적은 축소 반응 메카니즘(skeleton reaction mechanism) 또는 준총괄 반응 메카니즘(reduced reaction mechanism)을 수치해석에 사용하면 계산시간에서 많은 이점을 갖게 된다. 이러한 반응 메카니즘을 개발하기 위해 다양한 알고리즘이 제안되어 사용되고 있다. 이를 살펴보면, SEM-CM(Simulation Error Minimization Connectivity Method)[1], DGR(Directed Relation Graph)[2], DRGASA(DRG-Aided Sensitivity Analysis)[3], DRGEP(DRG with Error

Propagation)[4]등이 있다. 이러한 알고리즘을 사용하여 상세한 화학반응 메카니즘의 화학종 및 기초반응식의 수를 줄일 수 있고, 축소 반응 메카니즘은 상세한 화학반응 메카니즘의 부분 집합으로 나타난다. 또한 반응 메카니즘을 분석하는 방법으로 민감도 분석(sensitivity analysis), 반응 경로 분석(reaction flow analysis) 등이 있다.

연료의 다양화, 청정에너지 변화 등에 따라 최근 수송 에너지로 DME(Dimethyl Ether)는 관심을 받고 있다. 이산화탄소와 천연가스로 제조되는 DME는 수송 연료로 사용할 경우 다른 연료와 비교하여 질소산화물과 미연탄화수소의 배출을 현저히 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다.

DME 연소에 대하여 다양한 종류의 많은 실험들이 수행되어 오고 있고, 수치해석을 위한 상세한 화학반응 메카니즘의 개발이 진행되어 왔다. Dagaut 등[5]은 jet stirred reactor에 대한 실험 수행을 통해 고압 조건에서 DME의 반응 메카니즘을 제한하였다. Curren 등[6]은 78개의 화학종을 갖는 반응 메카니즘을 개발하였고 shock tube 실험 결과를 통해 입증하였다. Zhao 등[7]은 고온과 저온에 적용 가능한 반응 메카니즘을 제시하였다.

본 연구에서는 예혼합 DME-Air 화염에 대한 축소 반응 메카니즘을 제시하였다. 상세한 화학반응 메카니즘 및 축소 반응 메카니즘의 화염속도 결과와 타 연구자들의 실험 결과를 비교하였다. 또한 두 개의 반응 메카니즘으로부터 계산한 화염구조 결과를 비교함으로써 축소 반응 메카니즘

* 국립안동대학교 기계공학과

[†] 연락저자, kylee@andong.ac.kr

TEL : (054)820-5899 FAX : (054)-820-6127

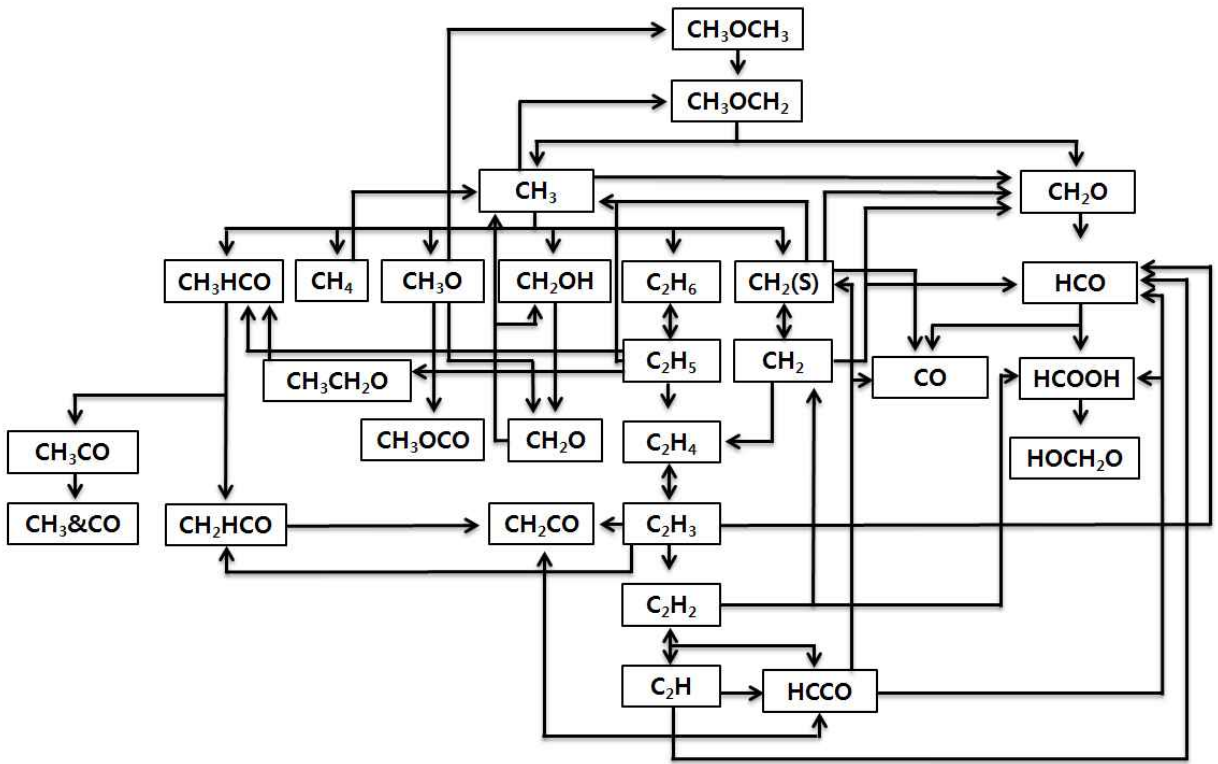


Fig. 1 Reaction flow of DME-Air flame at $\Phi=1.0$ and $P=1$ atm,

을 검증하였다.

DME에 대한 상세한 화학반응 메카니즘은 여러 연구자에 의해 발표되었지만 최근에 Zhao 등[7]이 발표한 반응 메카니즘이 다양한 압력 조건에서 화염속도 및 예혼합 화염 구조를 잘 예측하고 있다. 이 메카니즘은 55개 화학종(3개 불활성 화학종 포함)과 580개 기초반응식으로 구성되어 있다.

본 연구에서는 SEM-CM을 이용한 방법과 기존의 방법을 혼합하여 축소반응 메카니즘을 개발하였다. SEM-CM에서는 최대 에러를 5%로 정하여 실행하였다. 기존의 방법은 상세한 화학반응 메카니즘으로부터 화염속도, 온도, 중요한 화학종의 농도 등에 대한 민감도 분석을 수행하였다. 또한 화학종의 반응 경로, 반응률 등을 고려하여 상세한 화학반응 메카니즘에 있는 중요한 화학종 및 기초반응식을 선택하였다. 따라서 개발된 축소 반응 메카니즘은 33개 화학종(3개 불활성 화학종 포함)과 177개 기초반응식으로 구성되어 있다.

사용한 수치해석 코드는 Chemkin-II[8]와 Chemkin-pro[9]를 사용하였다. 주어진 계산 구간 안에서 온도 및 화학종의 농도 분포가 급격히 변하므로 이들의 정확한 계산을 위해 격자 수를 400개 이상 사용하여 결과를 얻었다. 초기조건으로 혼합기 온도는 298K, 압력은 1기압 조건을 갖

는 자유롭게 전파하는 예혼합 화염에 대하여 수치해석을 수행하였다.

Fig. 1은 압력 1기압, 당량비 1인 조건에서 DME(CH_3OCH_3)의 반응 경로를 보여주고 있다. DME는 CH_3OCH_2 로 분해되고, CH_3OCH_2 는 CH_3 와 CH_2O 생성에 기여하는 주화학종이다. CH_3 의 소비는 다양한 화학종의 생성을 가져오며 반응 경로를 복잡하게 만든다. 또한 CH_2O 의 소비는 HCO 생성을 가져오고, HCO 소비는 CO 와 HCOOH 의 생성 경로를 갖는다.

Fig. 2는 압력 1기압에서 화염속도를 나타낸다. 기호는 타 연구자들의 실험 결과[7,10-12], 실선은 수치해석 결과를 보여준다. 당량비 1.2 근처에서 최대 화염속도를 갖고, 이를 정점으로 해서 좌우로 감소함을 보여준다. 수치해석 결과는 실험 결과를 비교적 잘 예상하고 있고, 상세한 화학반응 메카니즘과 축소 반응 메카니즘의 계산 결과는 매우 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 화염온도와 열발생률 분포를 보여준다. 당량비 1인 조건에서 최대 화염온도는 약 2300K을 나타내며, 최대 열발생률은 약 $8.28 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3\text{-sec}$ 를 갖는다.

Figs. 4와 5는 주화학종과 활성기의 농도 분포를 보여준다. 축소 반응 메카니즘에서 계산한 활성기 농도가 상세한 화학반응 메카니즘의 것 보다 약간 낮게 예상하고 있다. 그러나 두 메카니

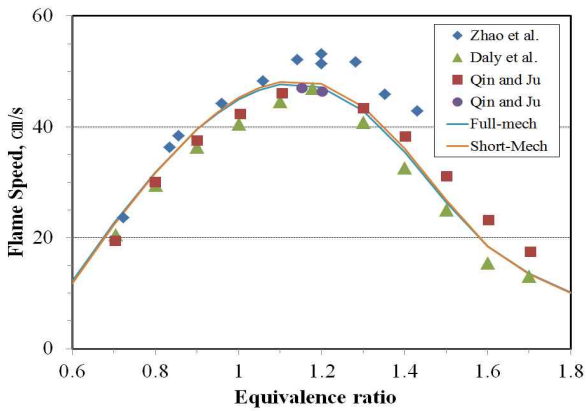


Fig. 2 Flame speeds for DME-Air flames at 1 atm

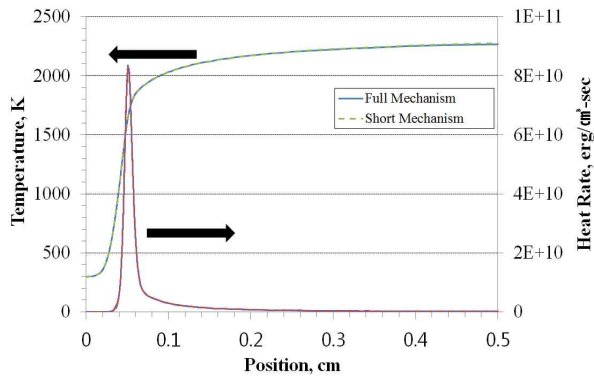


Fig. 3 Temperature and heat rate profiles for full and short mechanism

즘으로부터 계산된 농도 분포는 비교적 서로 잘 일치한다.

예혼합 DME-Air 화염에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하였고, 계산된 결과는 상세한 화학 반응 메카니즘의 결과와 비교되었다. 개발된 축소 반응 메카니즘은 예혼합 DME-Air 화염의 화염속도 및 화염구조를 잘 예측할 수 있었다. 추후 이 축소 반응 메카니즘은 준총괄 반응 메카니즘을 개발하는데 사용될 것이다.

후 기

본 연구는 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업 일환(No. 2011-0011040)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

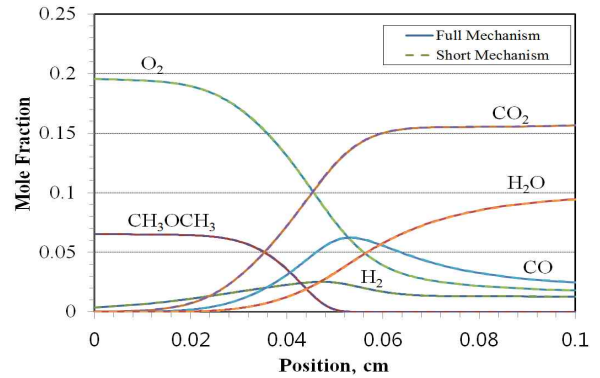


Fig. 4 Concentration profiles of major species for full and short mechanism.

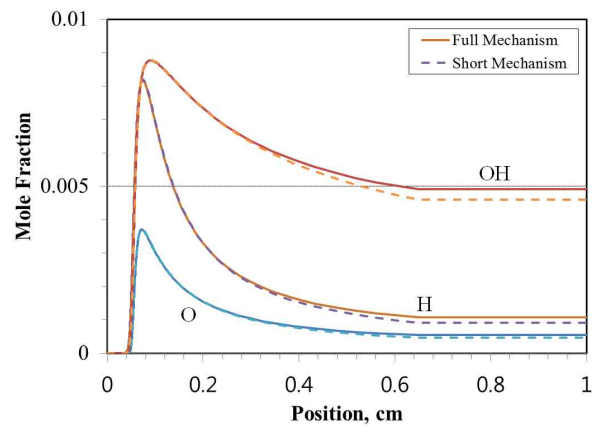


Fig. 5 Concentration profiles of minor species for full and short mechanism

[1] T. Nagy and T. Yuranyi, "Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization," *Combustion and Flame*, Vol. 156, 2009, pp. 417-428.

[2] T. Lu and C.K. Law, "A directed relation graph method for mechanism reduction," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 30, 2005, pp. 1333-1341.

[3] X.L. Zheng, T.F. Lu, and C.K. Law, "Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanism of 1,3-butadiene," *Proc. Combust. Inst.*, Vol. 31, 2007, pp. 367-375.

[4] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch, "An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms," *Combustion and Flame*, Vol. 154, 2008, pp. 67-81.

[5] P. Dagaut, J.C. Boettner and M. Cathonnet, "Chemical kinetic study of dimethylether oxidation in a jet stirred reactor from 1 to 10

- ATM: experiments and kinetic modeling,” Proceedings of the Combustion Institute, vol. 26, no.1, 1996, pp. 627-632.
- [6] H.J. Curran, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, P. Dagaut, J. C. Boettner, and M. Cathonnet, “A wide range modeling study of dimethyl ether oxidation,” International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 30, no. 3, 1998, pp. 229-241.
- [7] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, and F.L. Dryer, “Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether-air flames,” International Journal of Chemical Kinetics, vol. 104, no. 35, 2008, pp. 1-18.
- [8] R.J. Kee, J.F. Grcar, M.D. Smooke, and J.A. Miller, “PREMIX: a Fortran program for modeling steady, laminar, one-dimensional premixed flames,” Tech. Rep. SAND85-8240, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 1985.
- [9] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA, <http://www.reactiondesign.com>.
- [10] X. Qin and Y. Ju, “Measurements of burning velocities of dimethyl ether and air premixed flames at elevated pressures,” Proc Combust Inst, vol. 30, 2004, pp. 233 - 40.
- [11] C.A. Daly, J.M. Simmie, J. W^urmel, N. Djebaili and C. Paillard, “Burning velocities of dimethyl ether and air,” Combust Flame, vol. 125, 2001, pp. 1329 - 1340.
- [12] Z. Zhao, A. Kazakov and F.L. Dryer, “Measurements of dimethyl ether/air mixture burning velocities by using particle image velocimetry,” Combust Flame, vol. 139, 2004, pp. 52 - 60.