저온연소조건에서 급속압축기를 이용한 n-heptane/n-butanol 혼합연료의 착화지연에 관한 연구

송재혁* · 강기중* · Zheng Yang** · XingCai Lu** · 최경민***† · 김덕줄***

The investigation on the Ignition Delay of n-heptane/n-butanol Blend Fuel using a Rapid Compression Machine at Low Temperature Combustion Regime

Jaehyeok Song*, Kijoong Kang,* Zheng Yang**, Xingcai Lu**, Gyungmin Choi***†, Duckjool Kim***

ABSTRACT

This study presents both experimental and numerical investigation of ignition characteristics of n-heptane and n-butanol mixture. The O_2 concentration was fixed to 9-10% to make high exhaust gas recirculation(EGR) rate condition. Experiments were performed using a rapid compression machine. In addition, a numerical study of the ignition delay time was performed using CHEMKIN codes to validate experimental results and predict chemical species after combustion process. The results showed that the ignition delay time increased with increasing n-butanol ratio and the reactivity decreased by low O_2 concentration.

Key Words : Rapid Compression Machine(RCM), Low Temperature Combustion(LTC), Homogeneous Charge Compression Ignition(HCCI), n-heptane, n-butanol.

최근 EURO 5, Tier 3와 같은 환경규제가 강화되고 화석연료 고갈위기에 따른 문제가 대두됨에 따라 내연기관에서도 효율향상 및 오염물 배출저감을 위해 예혼합 압축착화(Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI)와 관련된 연구가 활발히 진행중이며, 더불어 배기재순환(Exhaust Gas Recirculation, EGR)을 통해 배출물질을 저감할 수 있는 저온연소(Low Temperature Combustion, LTC)를 적용하려는 노력이 계속되고 있다.

한편 화석연료의 고갈에 대한 문제를 해결하기 위한 방법으로 바이오연료 중에서 최근 butanol에 대한 관심이 높아지고 있으며 연료로써 이에 대한 연구가 많이 필요한 상황이다.

따라서 본 실험에서는 예혼합 압축착화를 효과적으로 모사하는 급속압축기(Rapid Compression Machine, RCM)를 이용하여 저온연소조건에서 n-heptane과 최근 대체에너지원으로 관심이 모아지고 있는 n-butanol을 혼합하여 연료의 혼합비율

* 부산대학교 대학원 기계공학과
** Shanghai Jiao Tong University, Key Laboratory for Power Machinery and Engineering of Ministry of Education
*** 부산대학교 기계공학부
† 연락저자, choigm@pusan.ac.kr
TEL : (051)510-2476 FAX : (051)-512-5236

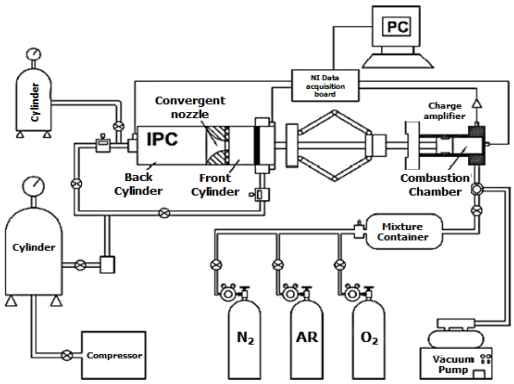

Fig. 1 Schematic of RCM system.

변화와 당량비 변화 및 EGR에 의한 연소실 내 산화제 저감이 착화지연에 미치는 영향에 대해 관찰하였다. 또한 실험결과를 검증하기 위해 상용프로그램인 CHEMKIN-PRO를 사용하여 화학반응에 대한 수치해석을 수행하였다.

Fig. 1은 실험에 사용된 급속압축기 구동 시스템을 상세히 나타낸 것이고[1] 실험결과에 크게 영향을 미칠 수 있는 폭발에 의한 피스톤 밀림현상은 브레이크 암(Brake arm)을 이용하여 상사점 도달 이후에 피스톤이 움직일 수 없도록 고정하

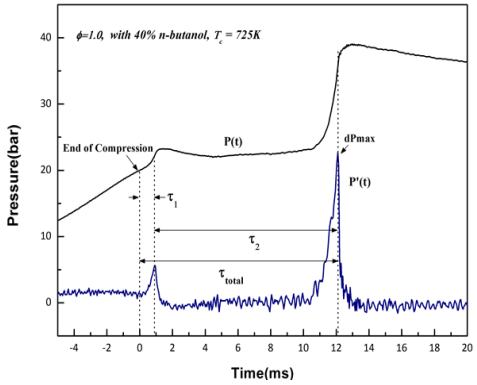

Fig. 2 Definition of ignition delay time.

였으며 또한 피스톤 움직임에 대한 경계와류의 영향을 최소화하기 위해 간극 피스톤(creviced piston)을 사용하였다[2].

본 연구에서는 n-heptane을 주 연료로 하여 20, 40, 60 mol.%로 n-butanol 함량을 증가시키며 실험을 진행하였다. 모든 실험조건에서 압축압력은 20bar로 고정하였고 당량비는 0.4-1.5로 조절하였으며 압축온도는 온도의 함수로 정의된 비열비를 이용하여 희석기체 비율 변화에 따라 660-800K로 조절하였다. 또한 폭발연소를 이해하기 위한 중요한 척도인 착화지연 시간은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 정의하였다.

또한 본 연구에서 저온 연소영역에서의 혼합연료의 착화지연 실험 결과를 검증하기 위해 정적 연소모듈에서 573개의 화학종과 2701개의 화학반응식으로 구성되어있는 Dagaut모델[3]을 사용하여 수치해석을 수행하였다.

탄화수소계열 연료의 연소 중 화학반응은 온도에 지배적인 영향을 받으며 특히 저온에서 연소반응은 고온영역과는 큰 차이를 보인다. 저온에서의 산화반응은 초기연료에서 수소분자가 분리되어 생성된 알킬기가 산소와 반응하여 RO_2 라디칼을 형성하며 이는 이성질체화 반응을 통해서 저온 연소에 주반응 기구인 QOOH라디칼로 바뀌며 진행된다. 이후 온도가 증가하면 QOOH라디칼의 산화반응 뿐만 아니라 올레핀, 에테르로 분해가 되는데 이러한 연쇄반응은 전체 시스템의 반응성을 저감시키며 그 결과로 NTC(negative temperature coefficient)영역을 만들게 된다[4].

반면 n-butanol의 경우에는 Zhang등의 연구 결과에서 -OH기의 영향으로 고온에서는 반응성이 크게 증가하지만 저온 반응의 경우 n-butanol의 산화반응 중에 생성되는 α-hydroxybutyl에 의해 OH 라디칼의 생성이 크게 감소하므로 저온영역에서의 반응성이 약화되어 착화지연 시간이 크게 증가함을 확인할 수 있었다[5].

Fig. 3은 단일연료(n-heptane, n-butanol)와 혼합연료

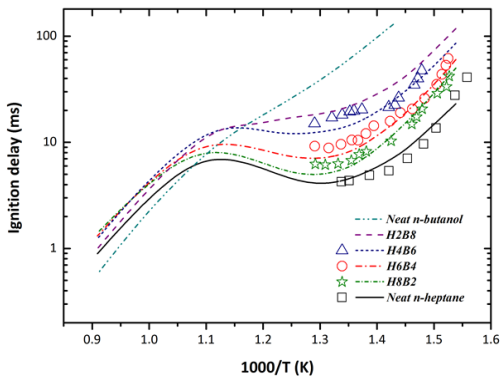

Fig. 3 Comparison between experimental (symbol) and calculation(line) results for neat fuels and changing blend ratio(H8B2, H6B4, H4B6, H2B8) at ϕ = 1.0.

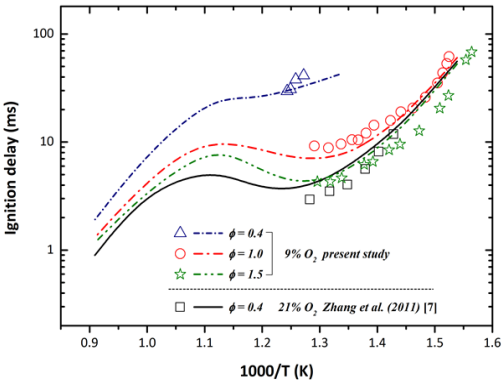

Fig. 4 Ignition delay time of experimental (symbol) and calculation(line) results for changing equivalence ratio and O_2 concentration at butanol of 40% in fuel mixture.

n-butanol 비율 변화에 따른 착화지연 시간에 대한 결과를 실험과 계산으로 각각 나타낸 그래프이다. 당량비 1.0, 압축압력 20bar, 압축온도를 650-800K로 조절하여 단일 연료(n-heptane) 및 혼합연료의 혼합비율을 변화시키며(H8B2, H6B4, H4B6) 실험한 결과는 Dagaut모델을 이용한 수치해석 결과와 동일한 경향을 보이며 상당히 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 n-butanol의 비율이 증가함에 따라 저온영역에서의 착화지연 시간이 증가하였다. 또한 본 연구의 계산결과와 동일하게 Weber등[6]이 급속압축기를 이용하여 n-butanol을 연료로 착화 지연을 실험한 결과에서는 NTC 영역을 관찰할 수 없었다. 이에 본 연구에서는 이러한 n-butanol의 특성이 n-heptane과 혼합되었을 때 착화지연 결과에 어떤 영향을 미치는지 관찰하고자 하였고 사

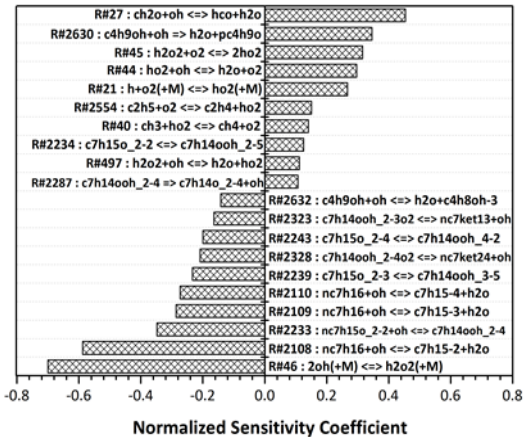

Fig. 5. Sensitivity analysis for various experimental and numerical conditions at butanol of 40% and 10% O_2 condition.

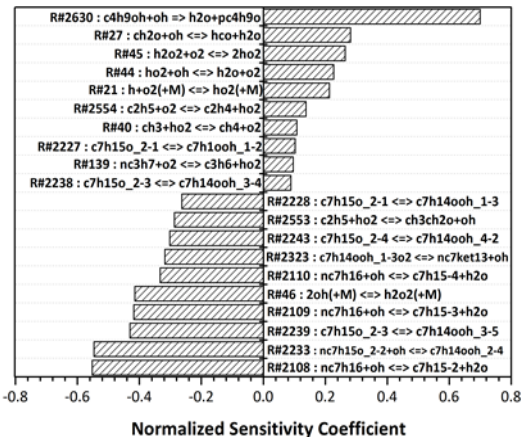

Fig. 6. Sensitivity analysis for various experimental and numerical conditions at butanol of 40% and 21% O_2 condition.

용된 혼합연료에서는 혼합비율에 관계없이 n-heptane의 연소특성과 동일하게 압축 온도가 증가함에 따라 착화지연 시간이 일정하게 감소하다가 특정 온도 이후부터 온도가 증가함에도 오히려 착화지연 시간이 증가하거나 일정하게 유지되는 NTC 영역을 관찰 할 수 있었다.

또한 HCCI 연소 기술은 주로 희박조건에서 구동하기 때문에 당량비 변화에 따른 연소 특성을 관찰하고 높은 EGR율을 모사한 9-10% O_2조건에서 예상되는 반응성 저감에 대해 당량비가 어떤 영향을 미치는지 확인하고자 세 가지 당량비 조건(0.4, 1.0, 1.5)에 대해 실험을 진행하였다. 앞서 언급했듯이 착화지연은 온도변화에 민감하며 온도에 따른 연쇄반응 변화는 착화지연에 큰 영향을 미친다. 또한 착화지연은 온도와 더불어 당량비에 대해서도 크게 변하였는데 이는 Fig. 4를 통해 자세히 확인할 수 있다. 특히 당량비 0.4조건의 H8B2, H6B4혼합연료에 대한 실험에서는 770-800K에서만 부분적으로 착화지연을 관찰할 수 있었고 H4B6혼합연료를 사용한 경우에는 측정한 모든 온도조건에서 연소반응이 일어나지 않았다. 이는 본 연구의 주요 관찰대상인 9-10% O_2 농도에 의한 영향으로 연소실 내 희박 산소 조건으로 인해 운전영역이 좁아진 것으로 사료된다. 또한 당량비 1.0, 1.5조건과는 달리 당량비 0.4조건에서는 NTC영역이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 그리고 당량비 1.0 조건과 동일하게 당량비 1.5 조건에서도 NTC영역이 나타남을 관찰할 수 있었으며 당량비가 증가함에 따라 모든 온도 조건에서 반응성이 증가하여 착화 지연시간이 줄어드는 것을 확인하였다.

그리고 앞서 언급한 바와 같이 본 연구에서 높은 EGR율을 모사함에 따라 낮은 당량비 조건에서 운전영역이 축소됨을 확인하였다. 따라서 EGR을 적용한 HCCI연소를 이해하기 위해 연소실 내 O_2 비율 변화에 따른 착화지연에 대한 실험 및 수치해석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 당량비 0.4에서 공기조건(21% O_2)으로 실험한 Zhang[7]등의 연구와 본 연구의 실험 영역인 9% O_2조건과 비교한 결과 저온영역에서 착화지연이 측정되지 않았고 NTC영역을 뚜렷하게 관찰할 수 없었으며 착화지연은 크게 증가하였다. 이는 본 연구에 적용된 높은 EGR율에 기인한 것으로 낮은 산소비율에 의해서 저온에서의 n-heptane의 산화반응 R + O_2 ↔ RO_2; QOOH + O_2 ↔ O_2QOOH이 상대적으로 약해지기 때문으로 이는 민감도 해석을 통해 분명하게 확인할 수 있다.

Fig. 5, 6은 750K에서 H6B4혼합연료의 산소비율 변화에 따른 민감도 해석을 수행한 결과이다. O_2의 비율이 증가함에 따라서 저온에서의 주요 산화반응인 알킬 라디칼과 O_2분자의 결합을 통해 형성되는 RO_2라디칼에 의한 반응이 크게 증가하는 것을 확인 하였고 활발한 산화반응을 통해 생성되는 OH라디칼이 n-butanol과 (R2630) 반응을 통해 급격하게 소모되는 것으로 사료되나 (R2108-2110)과 (R2228, R2233, R2239, R2243)등의 n-heptane의 산화반응이 크게 증가하면서 전체적인 반응성이 향상되어 착화지연이 크게 감소하는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2012년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20124010203230)입니다.

참고 문헌

[1] H. Guang, Z. Yang, Z. Huang, X. Lu, "Experimental study of n-heptane ignition delay with carbon dioxide addition in a rapid compression machine under low temperature conditions", Chinese Science Bulletin, vol. 57, No.30, pp. 3953-3960, 2012.
[2] D. Y. Lee, "Autoignition Measurements and Modeling in a Rapid Compression Machine", Ph.D. Thesis, MIT, 1993.
[3] P. Dagaut, C. Togbe, "Experimenatal and Mo- deling Study of the Kinetics of Oxidation of Butanol_n-heptane Mixture in a Jet-stirred Reactor", Energy & Fuels, vol. 23, pp.3527-3535, 2009.
[4] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, "A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation", Combustion, Flame, vol. 114, pp.149-177, 1998.
[5] J. Zhang, S. Niu, Y. Zhang, C. Tang, X. Jiang, E. Hu, Z. Huang, "Experimental and modeling study of the auto-ignition of n-heptane/n-butanol mixtures", Combustion, Flame, vol. 160, pp. 31-39, 2013.
[6] B. W. Weber, K. Kumar, Y. Zhang, C-J. Sung, "Autoignition of n-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature", Combustion, Flame, vol. 158, pp. 809-819, 2011.
[7] Y. Zhang, K. Kumar, C-J. Sung, "Autoignition of binary fuel blends of n-butanol and n-heptane in a rapid compression machine", AIAA, vol. 92, 2011.