

고압조건에서 n-Butanol 에혼합화염의 화염속도

이기용*[†] · 박기덕*

Flame Speeds of Premixed n-Butanol Flames at High Pressures

Ki Yong Lee*[†], Gi Duk Park*

ABSTRACT

Spherically expanding flames are used to measure flame speeds, which are derived the corresponding laminar flame speeds at zero stretch. Flame speeds of n-butanol at high pressure are studied over an extensive range of equivalence ratios. The classical shadowgraph technique is used to detect the reaction zone. In analytical methodology the optimization process using least mean squares is performed to extract the laminar flame speeds. Laminar flame speeds are compared with results obtained from numerical work.

Key Words : n-butanol, Flame speed, Shadowgraph technique, High pressure

석유 자원의 부족 및 고갈에 대비하기 위해 대체 연료에 대한 연구가 활발하게 수행되고 있다. 또한 기존 연료의 사용 범위 확대, 서로 다른 탄화수소 연료의 혼합 등의 연구가 진행되고 있다. 특히 바이오 연료는 재생에너지이며 생분해성(biodegradable)을 갖고 있고, 온실가스 배출 저감원 이기에 수송연료로서 많은 관심을 받고 있다.

부탄올은 4종류 동질 이성체(isomer)를 갖고 있고, 바이오매스 또는 화석연료로부터 생산되고 있으며, 2개의 방법으로 생산된 부탄올의 화학적 특성은 같다. 바이오부탄올은 낮은 기화압력, 높은 에너지 밀도, 가솔린과 비슷한 특성(옥탄가, 소수성 등)을 갖고 있다. 따라서 내연기관의 연료로 사용할 경우 기존의 수송 및 저장 인프라를 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 오염원을 배출하지 않아 미래의 청정 휘발유로 알려져 있지만 제조 원가가 휘발유에 비해 비싼(2~3배) 단점이 있다.

앞선 연구를 살펴보면, Hansen 등[1]은 반응 메카니즘 생성 프로그램을 이용하여 n-butanol의 고온 연소 반응 메카니즘을 개발했고, McKenna 버너를 사용해서 저압조건에서 화염온도 및 화학종 농도를 측정했다. 실험결과와 수치해석 결과의 비교함으로써 개발한 반응 메카니즘이 비교적 적정 범위 내에서 예측함을 보여주었다. Sarathy 등[2]은 n-butanol의 4종류 동질 이성체(isomer)에 대한 반응 메카니즘을 제안하였고, 1기압 조건에서 타 연구자들의 화염속도 실험 결과를 비

교함으로써 반응 메카니즘을 검증하였다. 개발된 반응 메카니즘은 고온 및 저온 조건에서 n-butanol의 4종류 동질 이성체의 상세한 반응 경로를 제시하고 있다. Gu 등[3]은 구형 팽창(spherically expanding) 화염을 이용하여 1기압 및 428K 조건에서 n-butanol/air 혼합기에 대한 화염속도를 측정하였다. 질소로 희석된 혼합기에 대한 화염속도와 첨가된 질소 희석제의 비율은 당량비와 관계없이 선형적 관계가 있음을 제시하였다. Veloo 등[4]은 1기압 조건에서 대항류 화염을 이용하여 다양한 알코올에 대한 화염속도를 측정하였고, 과농조건에서 메탄올/공기 화염의 화염속도가 다른 알코올(에탄올, 노말 부탄올)의 화염속도보다 높게 나타남을 얻었다. Dagaut 등[5]은 jet stirred reactor(JSR)를 이용하여 10기압 및 다양한 당량비 조건에서 n-butanol 산화 실험을 하였고, 화학종 농도 측정을 통해 반응 메카니즘을 개발하였다. 또한 n-butanol 소비의 주요 경로는 수소원자 추출(H-abstraction)임을 보여주었다.

고압 조건에서 n-butanol/air 화염에 대한 화염속도의 실험 결과는 매우 부족한 편이다. 따라서 본 연구에서는 고압조건에서 n-butanol/air에 대한 화염속도를 측정하였고, 그 결과를 수치해석 결과와 비교하였다.

기존에 발표된 n-butanol/air 반응 메카니즘[2]을 기반으로 SEM-CM(Simulation Error Minimization)[6]을 이용하여 226개의 화학종과 2703개의 기초반응식으로 구성된 n-butanol/air에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 개발한 반응 메카니즘을 갖고 Chemkin-Pro(PREMIX-code)[7]를 사용하여 수치해석을 수행하였다. 전달 물질 계산을 위해 화학종 확산 플럭스는 열확산

* 안동대학교 기계공학과

[†] 연락저자, kylee@anu.ac.kr

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

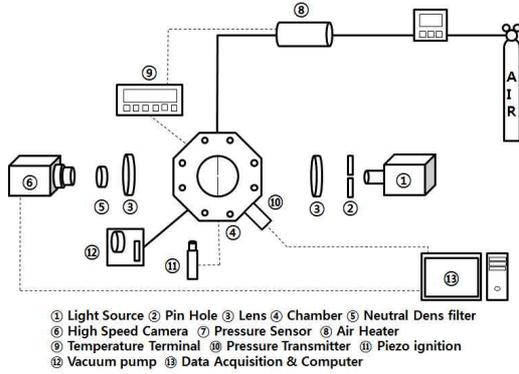


Fig 1. Schematic diagram of experiment system

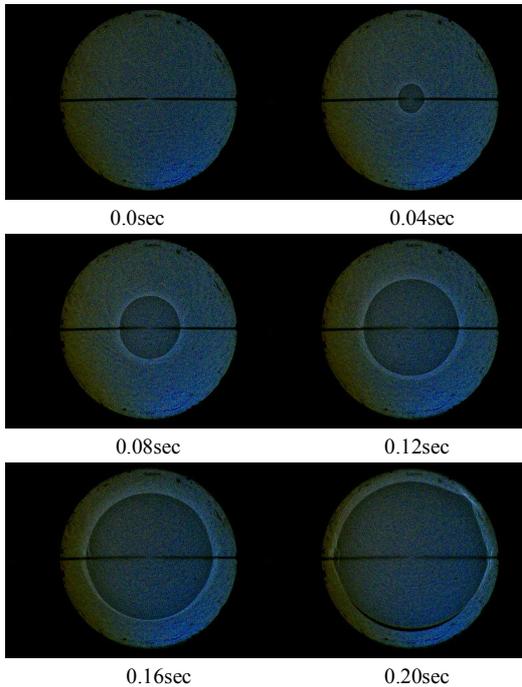


Fig 2. Shadow images for n-butanol/air flame at $T=400K$, $P_a=5atm$ and $\phi=0.9$

을 포함하였고, 화학종 확산 계수 및 플릭스의 혼합평균 전달 모델을 사용하였다.

압력 용기 내에서 구형으로 전파되는 화염을 형성하였고, shadowgraph 기술을 적용하여 화염 이미지를 얻었다. 측정 장치에 대한 개략도 및 화염 이미지는 각각 Fig. 1과 2에 나타났다.

1기압 및 온도 343K 조건에서 5종류의 반응 메커니즘을 사용하여 계산한 화염속도 및 실험 결과(University of Southern California, [4])를 Fig. 3에 나타났다. 실험 결과와 비교하면, Dagaut 반응 메커니즘[8]은 낮게 예측하는 반면

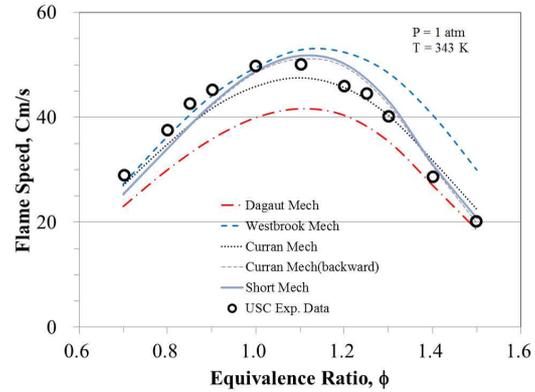


Fig 3 Flame speeds for n-butanol/air flame at $P_a=1atm$

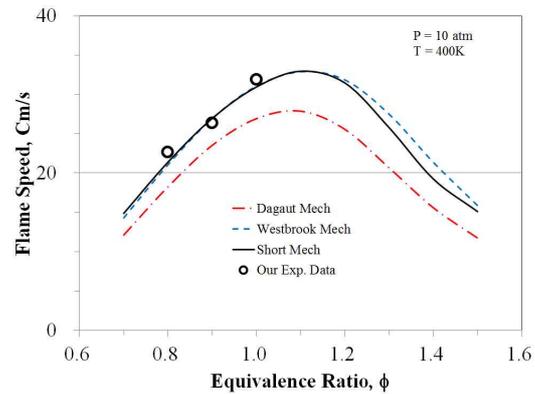


Fig 4 Flame speeds for n-butanol/air flame at $P_a=10atm$ and $T=400K$

Westbrook 반응 메커니즘[4]은 과농영역에서 높게 예측을 하고 있다. Curran 반응 메커니즘[2]이 주어진 당량비 조건에서 화염속도를 비교적 잘 예측하고 있으며, 특히 역반응 반응계수를 고려한 경우 이론반응 근처에서도 화염속도를 잘 예측하고 있다.

따라서 본 연구에서는 Curran 반응 메커니즘을 기반으로 축소 반응 메커니즘을 개발하였다. 개발된 축소 반응 메커니즘으로부터 계산한 화염속도 결과는 Curran 반응 메커니즘 및 실험 결과와도 잘 일치함을 보여준다.

Fig. 4는 10기압 및 온도 400K 조건에서 실험 및 수치해석 결과를 보여준다. Dagaut 및 Westbrook 반응 메커니즘의 결과는 1기압 조건과 같은 경향을 보여준다. 희박조건에서 구형 팽창 화염의 실험을 통해 얻어진 화염속도는 개발한 축소반응 메커니즘의 계산 결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

고압조건에서 n-butanol/air 화염에 대한 화염속도를 측정하였고, 수치해석 결과와 비교하였다.

개발된 축소 반응 메카니즘은 고압조건에서도 화염속도를 잘 예측하고 있다.

후 기

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

참고 문헌

- [1] N. Hansen, M. R. Harper and W. H. Green, "High-temperature oxidation chemistry of n-butanol-experiments in low-pressure premixed flames and detailed kinetic modeling," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 2011, pp. 20262-20274.
- [2] S. Mani Sarathy, Stjin Vranckx, Kenji Yasunaga, Marco Mehl, Patrick OBwald, Wayne K. Metcalfe, Charles K. Westbrook, William J. Pitz, Katharina Kohse-Hoinghaus, Ravi X. Fernandes, and Henry J. Curran, "A comprehensive chemical kinetic combustion model for the four butanol isomers," *Combustion and Flame*, 159, 2012, pp. 2028-2055
- [3] Xiaolei Gu, Qianqian Li, and Zuohua Huang, "Laminar Burning Characteristics of Diluted n-Butanol/Air Mixtures," *Combustion Science and Technology*, 183, 2011, pp. 1360-1375.
- [4] Peter S. Veloo, Yang L. Wang, Fokion N. Egolfopoulos, and Charles K. Westbrook, "A comparative experimental and computational study of methanol, ethanol, and n-butanol flames," *Combustion and flame*, 157, 2010, pp. 1989-2004.
- [5] P. Dagaut, S.M. Sarathy, and M.J. Thomson, "A chemical kinetic study of n-butanol oxidation at elevated pressure in a jet stirred reactor," *Proceedings of the Combustion Institute*, 32, 2009, pp. 229-237.
- [6] 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.
- [7] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA <http://www.reactiondesign.com>.
- [8] S.M. Sarathy, M.J. Thomson, C. Togbe, P. Dagaut, F. Halter, and C. Mounaim-Rousselle, "An experimental and kinetic modeling study of n-butanol combustion," *Combustion and flame* 156, 2009, pp. 852-864.