

혼합비율 및 산소농도 변화가 n-heptane/hydrogen

혼합연료의 점화지연시간에 미치는 영향

강기중* · 심태영* · 최경민**† · 김덕줄**

Effects of Blending Ratio and O₂ concentration on Autoignition Delay of n-heptane/hydrogen Blended Fuels

Kijoong Kang*, Taeyoung Shim*, Gyungmin Choi**†, Duckjool Kim**

Key Words : Ignition delay, Hydrogen addition, HCCI, EGR, LTC

최근 전 세계적으로 지구 온난화 및 대기오염 등의 환경문제와 화석연료의 고갈 문제로 많은 문제에 직면해 있다. 이에, 기존 화석연료 기반 동력장치의 대안으로 수소연료전지, 대체연료에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 대체연료는 기존의 내연기관 구조에 큰 변경 없이 적용이 가능하며 상용화까지의 기간이 짧다는 장점이 있어 친환경 대체 연료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

수소는 연소효율과 배출특성에서 일반적인 화석연료에 큰 장점을 가지고 있다고 알려져 있다. 예를 들면, 가솔린 대비 2.6배의 단위 질량당 에너지 방출을 가지며, 입자상 물질 배출과 온실가스 배출을 크게 줄일 수 있고 다른 탄화수소 연료와 비교하였을 때 더 넓은 가연한계를 가진다. 그러나 수소연소는 노킹, 데토네이션, 화염안정성, 역화 등의 문제를 야기할 수 있으며 수소를 화석연료와 혼합해서 사용할 경우 수소의 내노킹성 때문에 저온에서의 점화지연이 길어질 수 있어 엔진 부조, 일산화탄소 및 탄화수소 과다 배출 등의 문제를 야기할 수 있다. 이러한 관점에서 대체연료로서 수소첨가에 대한 연구는 매우 중요하고 시급한 연구과제의 하나로 판단된다.

최근에는 기존의 연소 방식인 SI와 CI방식을 혼합한 형태의 엔진인 예혼합압축착화(HCCI)엔진에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. HCCI엔진은 SI엔진처럼 예혼합기를 사용하고 CI엔진처럼 압축열을 이용하여 점화하는 방식을 사용한다. 그렇기 때문에 SI엔진 비해 연료경제성이 좋고 CI엔진의 문제점인 입자상물질 및 질소

산화물 발생이 적다는 장점을 가진다. 하지만 HCCI엔진의 운전영역은 저부하와 고부하에서 제한된다. 저부하에서는 낮은 연소온도로 인하여 일산화탄소와 탄화수소가 과다 배출되고 고부하에서는 급속연소와 연소압력 과다상승으로 소음 및 엔진손상이 유발된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서는 배기가스 재순환을 통한 산소농도 조절 및 수소 첨가를 통한 연료의 조성조절을 통하여 점화지연제어하는 연소제어기법이 필요하다.

한편, 대부분의 수소/탄화수소계연료 혼합연료에 대한 이전 연구는 메탄/수소 혼합연료에 집중되어 있다. 기초 연구로는 수소첨가가 가연성[1], 층류화염속도[2], 난류화염속도[3], 화염안정성[4], Nox 배출[1], 점화지연시간[5, 6]등에 미치는 영향에 관한 연구가 수행되었다. 메탄/공기 혼합기에 수소 첨가가 점화지연에 미치는 영향에 관한 연구도 수행되었다. Levinsky 등[5]은 급속압축기를 이용하여 중저온영역인 950~1060K 조건에서 당량비 1.0의 메탄/수소 혼합연료의 점화지연시간에 대한 연구를 수행하였다. 또한, Huang [6] 등은 충격파관을 이용하여 고온영역인 1000~1300K조건에서 메탄/수소 혼합연료의 점화지연 연구를 수행하였다. Herzler 등[7]과 Gauthier [8] 등은 충격파관을 이용하여 디젤과 HCCI엔진 구동 조건에서 헵탄 단일연료의 점화지연특성에 대해 보고하였으며, Curran 등[9]은 헵탄에 대한 Kinetic모델링에 대한 연구를 수행하였다. 이와 같이 헵탄은 정표준연료 중의 하나이며 디젤연료의 대리연료이기 때문에 단일연료에 대한 연구는 많이 수행되어 왔지만 헵탄/수소 혼합연료에 대한 연구는 거의 이루어지고 있지 않고 있으며 메탄/수소 혼합연료 관련 연구와 비교하였을 때도 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 위 연소제어기법의 기

* 부산대학교 기계공학부 대학원

** 부산대학교 기계공학부

† 연락처, choigm@pusan.ac.kr

TEL : (051)510-2476 FAX : (051)516-9598

Table 1 Fuel Properties

Name		n-heptane	hydrogen
Molecular Formula		C ₇ H ₁₆	H ₂
Molecular Weight		100.21	2.016
Density	g/L	0.68	0.089
Boiling Point	°C	99.4	-252.87
Autoignition Temperature	°C	285	500
Low Calorific Value	MJ/kg	44.91	119.961
A/F		15.2	34.51

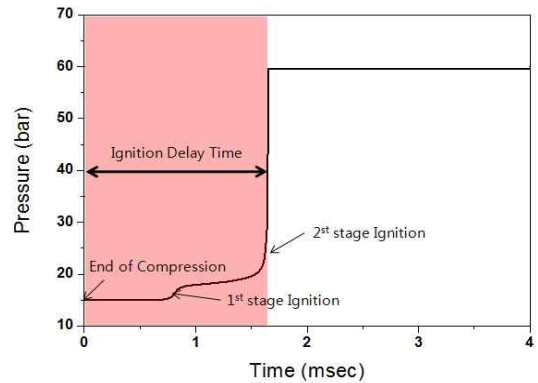
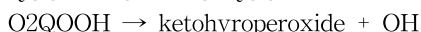
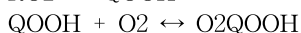
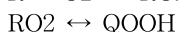
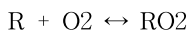
초연구로써 정표준연료인 노말헵탄과 최근 대체 에너지원으로 관심이 모아지고 있는 수소를 혼합하여 혼합비율변화와 배기가스 재순환을 통한 연소실 내 산소농도 변화가 점화 지연에 미치는 영향에 대해 수치적으로 고찰하였다.

해석프로그램으로는 CHEMKIN-II [10]을 사용하였으며 피스톤이 상사점에 도달했을 때의 압력과 온도를 초기조건으로 하는 정적 연소반응 모형을 적용하였다. 노말헵탄/수소 혼합연료에 대한 화학반응모델은 P. Dagaut 등이 개발한 573개의 화학종과 2589개의 화학반응으로 이루어진 상세반응모델을 사용하였다[11].

폭발연소를 이해하기 위한 중요한 척도인 점화지연시간은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 정의하였다. P'(t)는 시간변화에 따른 압력의 순간변화율(dP/dt)을 나타내고 dP_{max}는 P'(t)의 최고값을 나타낸다. 점화지연은 압축행정이 종료되는 시점으로부터 dP_{max}에 도달하기까지 소요된 시간으로 정의하였다.

수치해석에 사용된 연료는 노말헵탄/수소 혼합연료로 각 연료에 대한 특성은 Table 1에 나타나 있다.

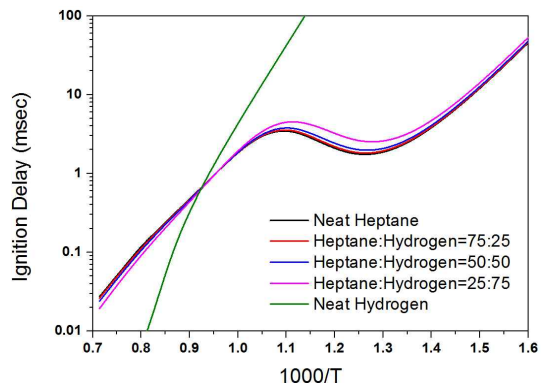
탄화수소계열 연료의 연소과정은 온도에 지배적인 영향을 받는다. 고온영역의 연쇄반응은 H+O₂=O+OH을 주 반응으로 하고 전체적인 화학반응은 알킬 라디칼이 β-절단에 의한 급격한 분해를 통해 진행된다. 반면 저온에서는 고온영역의 반응과는 큰 차이를 보이는데 저온에서의 주요 산화반응은 아래에 나타난 것과 같이 연쇄반응을 통해 이루어진다[12].

**Fig. 1** Definition of Ignition Delay Time

초기 연료에서 수소원자가 분리되어 생성된 알킬기는 산소와 반응하여 RO₂ 라디칼을 형성하며 이는 이성질체화 반응을 통해서 저온 연소에 주반응 기구인 QOOH라디칼로 변화한다. 이후 온도가 증가하면 강한 발열반응인 R + O₂ → RO₂가 RO₂ → R + O₂로 전환되며 저온 산화반응을 크게 억제하고 QOOH라디칼의 산화반응 뿐만 아니라 올레핀(conjugate olefin), 고리모양 에테르(cyclic ether species)로 분해가 되는데 이러한 연쇄반응은 전체 시스템의 반응성을 저감시키며 그 결과로 NTC(negative temperature coefficient)영역을 만들게 된다.

먼저 연료 비율에 따른 혼합연료에 대한 표기는 NXHY로 나타내었는데 여기서 N과 H는 각각 노말헵탄과 수소를 나타내며, X와 Y는 각각 노말헵탄과 수소의 mol. %를 뜻한다.

Fig. 2는 압력 15bar, 당량비 1, 산소농도 21% 조건에서 압축온도와 노말헵탄/수소 혼합연료의 혼합비율 변화에 따른 점화지연시간을 나타낸 그래프이다. 노말헵탄/수소 혼합연료에서도 노말헵

**Fig. 2** Ignition delay time with different blending ratios and temperature conditions at $\Phi=1$, 21% O₂ concentration condition

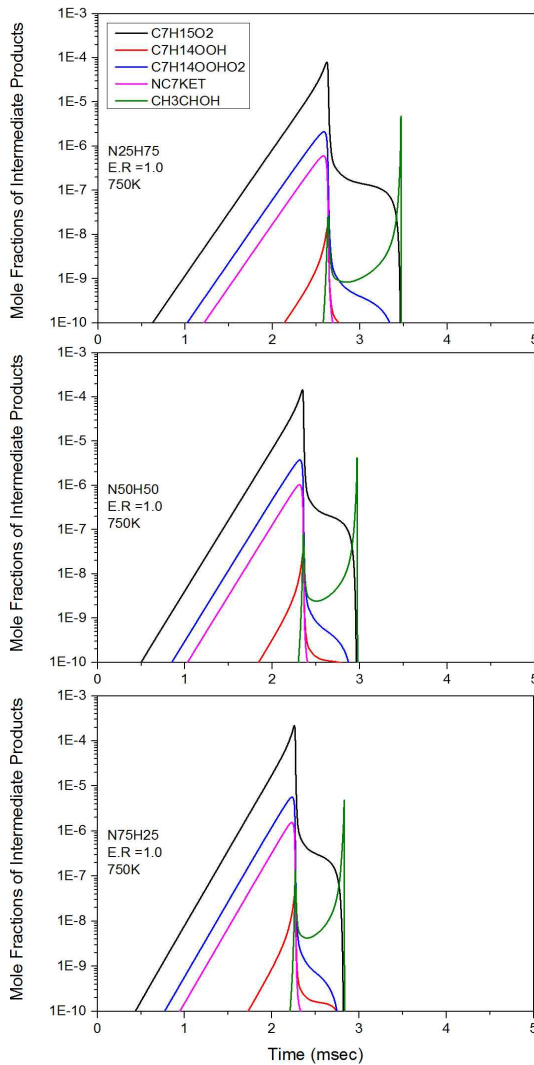


Fig. 3 Computed important intermediate species concentrations for N25H75, N50H50, and N75H25

탄의 점화특성인 2단 착화와 NTC영역을 확인하였다[9]. 또한, 연료에서 수소의 비율이 증가함에 따라 저온, 중온영역에서 점화지연이 크게 증가하고, 상대적으로 고온영역($T > 1000K$)에서는 점화지연이 감소하는 것을 확인하였다. 이에 대한 구체적인 원인을 알아보기 위해 저온에서 연료의 초기 산화반응인 수소원자 분리(hydrogen decomposition)에 의한 알킬기의 농도를 Fig. 3에 나타내었다. 선행연구를 통해 α -탄소의 C-H결합력이 가장 약함을 확인하였고 이를 토대로 대표 알킬기를 선정하였다[13, 14]. Fig. 3에는 혼합연료 내 노말헵탄/수소 비율 변화에 따른 화학종 분포를 나타낸 그래프로서 이를 통해 수소 증가에 따라 저온에서의 알킬기의 생성량이

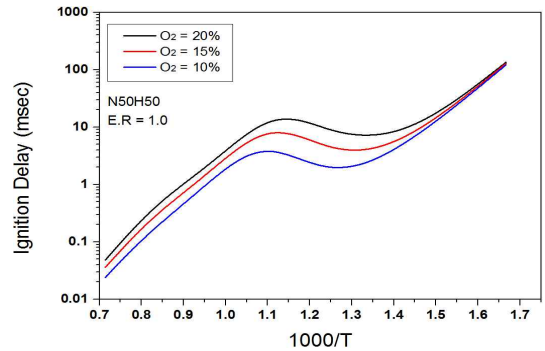


Fig. 4 Ignition delay time with different O₂ concentration at $\Phi=1$, N50H50 condition

감소함을 확인하였고 이는 착화지연 증가와 발열량 감소를 의미한다.

Fig. 4는 산소농도 변화가 점화지연시간에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. 산소비율이 감소함에 따라 점화지연이 증가하는 것을 확인하였고 그 효과는 NTC영역에서 더 크게 나타났다. 산소비율 감소에 따른 점화지연 증가는 동일 당량비에서 산소비율이 감소함에 따른 연료의 절대량 감소와 낮은 산소비율에 의한 반응성 저감이 원인이라고 판단된다. 산소농도 변화에 따른 점화지연시간 변화에 대한 좀 더 자세한 원인 규명을 위해 민감도해석을 수행하였다. Fig. 5에는 상대적으로 저온영역인 압축온도 800K에서 산소농도변화에 따라 점화지연에 지배적인 영향을 미치는 반응을 확인하고자 민감도 해석을 수행한 결과이다. 산소농도가 높아짐에 따라 저온에서의 주요 산화반응인 알킬 라디칼과 산소분자의 결합을 통해 형성되는 RO₂라디칼에 의해 반응이 향상되는 것을 확인하였고 $N-C7H15O2-2+OH \leftrightarrow C7H14OOH2-4$ 반응이 크게 증가하면서 전체적인 반응성이 향상되어 점화지연이 크게 감소하는 것으로 판단된다.

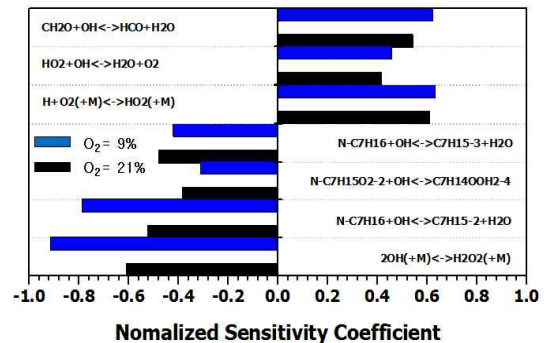


Fig. 5 Sensitivity analysis for various O₂ concentrations at $T=800K$

후 기

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No.20144010200780)입니다.

참고 문헌

- [1] Guo H, Smallwood GJ, Liu F, Ju Y, Gulder OL, "The effect of hydrogen addition on flammability limit and NO_x emission in ultra-lean counterflow CH₄/air premixed flames", Proc. Combust. Inst., Vol. 30, 2005, pp.303-311
- [2] Yu G, Law CK, Wu CK, "Laminar flame speeds of hydrocarbon+air mixtures with hydrogen addition", Combustion and flame, Vol. 63, 1986, pp.339-347
- [3] Shy SS, Chen YC, Yang CH, Liu CC, Huang CM, "Effects of H₂ or CO₂ addition, equivalence ratio, and turbulent straining on turbulent burning velocities of for lean premixed methane combustion", Combustion and flame, Vol. 153, 2008, pp. 510-524.
- [4] Tuncer O, Acharya S, Uhm JH, "Dynamics, NO_x and flashback characteristics of confined premixed hydrogen-enriched methane flames", Int. J. hydrogen energy, Vol. 34, 2009, pp. 496-506
- [5] Gersen S, Anikin NB, Nokhova AV, Levinsky HB, "Ignition properties of methane/hydrogen mixtures in a rapid compression machine", Int. J. hydrogen energy, Vol. 33, 2008, pp. 1957-1964
- [6] Huang J, Bushe WK, Hill PG, Munshi SR, "Shock initiated ignition in homogeneous methane-hydrogen-air mixture at high pressure", Int. J. chem. kinet., Vol. 38, 2006, pp. 221-233
- [7] Herzler J, Jerig L, Roth P, "Shock tube study of the ignition of lean n-heptane/air mixtures at intermediate temperatures and high pressures", Proc. Combust. Inst. Vol. 30, 2005, pp. 1147-1153
- [8] Gauthier BM, Davidson DF, Hanson RK, "Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures", Combustion and Flame, Vol. 139, 2004, pp. 300-311
- [9] H. J. Curran, P. Gaffuri, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, "A comprehensive modeling study of n-heptane oxidation", Combustion and flame, Vol. 114, 1998, pp. 149-177
- [10] Kee R. J., Rupley F. M. and Miller J. A., "Chemkin-II : A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics", Sandia Nat. Lab., 1989
- [11] P. Dagaut, C. Togbe, "Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol/n-heptane mixture in a jet-stirred reactor", Fuel, Vol. 89, 2009, pp. 280-286.
- [12] 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 and flame, Vol. 160, 2013, pp. 2346-2350
- [13] B. W. Weber, K. Kumar, Y. Zhang, C-J. Sung, "Autoignition of n-butanol at elevated pressure and low-to-intermediate temperature", Combustion and flame, Vol. 158, 2011, pp. 809-819
- [14] G. Da Silva, J. W. Bozzelli, L. Liang, J. T. Farrell, "Ethanol oxidation : Kinetics of the α -hydroxyethyl radical + O₂ reaction", J. Phys. Chem, Vol. 113, 2009, pp. 8923-8933