

## 방향족 화합물 화염의 축소 반응 메카니즘 개발 : 벤젠

이기용<sup>\*†</sup>

### A Short Kinetic Mechanism for Premixed Flames of Aromatic Compound : Benzene

Ki Yong Lee<sup>\*†</sup>

#### ABSTRACT

A short kinetic mechanism for premixed benzene/air flames was developed with a reduction method of Simulation Error Minimization Connectivity Method(SEM-CM). It consisted of 38 species and 336 elementary reactions. Flame speeds were calculated and compared with those from full mechanisms and experiments of other researcher. Those comparisons are in good agreement between the full mechanism and the short mechanism at high pressure condition. In numerical work the running time with the short mechanism was over 10 times faster than one with the full mechanism.

**Key Words** : Benzene, Aromatic compound, Flame speed, Short mechanism

#### I. 서론

탄화수소 연료에 대한 상세한 화학반응 메카니즘의 개발이 활발하게 진행되어 오고 있다. 다양한 조건(완전 혼합 반응기, 점화지연, 예혼합화염, 비예혼합화염 등)에서 성립될 수 있는 반응 메카니즘의 개발은 많은 화학종과 기초반응식을 요구하고 있어, 그 크기가 매우 큰 상태에서 발표되고 있다. 그러나 실제 수치해석에서 연소 시스템에 적용하기에는 문제점이 있어 제한된 조건에서 반응 메카니즘의 크기를 줄이는 연구들이 활발하고, 그러한 알고리즘의 개발 및 제안이 논문으로 많이 발표되고 있다.

방향족 화합물은 가솔린의 첨가제로 사용되어 옥탄가를 높이는 반면 매연 생성의 전구물질로 알려져 있다. 따라서 연소과정에서 매연 생성을 가져온다. 방향족 화합물은 1개 이상의 링 구조를 가진 탄화수소 화합물로서 과라핀 계열의 탄화수소 화합물의 경우보다 개발된 상세한 화학반응 메카니즘이 제한되어 있다. 대표적인 것으로 톨루엔, 벤젠 등이 있다. 최근에는 다양한 조건(예혼합 화염, 분젠화염 등)의 실험에서 얻어진 결과와 비교 검토를 통해 톨루엔 및 벤젠에 대한 개선된 상세 화학반응 메카니즘들이 발표되고 있다. PAH(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)에

대한 체계적인 연구는 1개 링을 갖는 벤젠 화염 연구를 통해 시작이 가능하다.

벤젠/공기 화염의 실험에 대한 선행연구를 살펴보면, Golovina & Fyodorov[1]은 기화기 및 모세관을 이용하여 연료량을 조절하였고, 분젠화염 방법을 통해 산소부화 조건에 있는 벤젠화염의 화염속도를 측정하였다. Davis 등[2]은 대향류 화염으로부터 Karlovitz number에 대한 속도 결과를 얻고, 선형 또는 비선형을 적용한 외삽법을 통해 화염속도를 측정하였다. Johnston & Farrell[3]은 압력용기에서 발생하는 벤젠/공기 팽창 화염의 쉘리렌 이미지를 통해 304kPa 및 450 K 조건에서 화염속도를 얻었다. Ji 등[4]은 대향류 화염 방법을 통해 벤젠, n-propylbenzene, toluene, xylenes(o-, n-, 및 p-) 및 trimethylbenzenes(1,2,4- 및 1,3,5-)에 대한 화염속도 및 소염스트레인 율을 측정하였다. 방향족 탄화수소의 산화반응은 부 화학종의 반응 및 초기 연료 소비에 영향을 미치는 중간 화학종의 산화 반응에 매우 민감하게 작용함을 보여주었다.

벤젠/공기 화염의 반응 메카니즘 개발에 대한 선행연구를 살펴보면, Bittker[5]는 개발한 벤젠의 반응 메카니즘을 사용하여 유동 반응기(flow reactor)의 농도 및 점화지연시간(ignition delay time)의 실험결과와 비교함으로써 반응 메카니즘을 검증하였다. 그러나 C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 화학종에 대한 반응 경로에 대한 정보가 부족한 편이다. Zhang & Mckinnon[6]은 저압 및 고온 조건에서 과농 벤젠 화염에 적용할 수 있는 상세 반응 메카니즘

\* 안동대학교 기계공학과

† 연락처, [kylee@anu.ac.kr](mailto:kylee@anu.ac.kr)

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

을 개발하였고, 예혼합 화염에서 측정된 화학종 농도 결과와 비교하였다. 페닐(phenyl) 및 페녹시(phenoxy)의 농도를 과대평가하고 있어, 이를 통해 C<sub>4</sub> 및 C<sub>5</sub> 화학종의 농도도 영향을 받기 때문에 좀 더 개선된 반응 메카니즘이 요구되었다. Ristori 등[7]은 950-1350K 온도 범위에서 JSR(Jet Stirred Reactor)을 사용하여 벤젠 산화에 대한 실험을 수행하였고, 이를 근거로 상세 반응 메카니즘을 개발하였다. 개발된 메카니즘은 저압(0.46atm) 및 고압(10atm) 범위에서 JSR로부터 얻어진 화학종 농도, 점화지연시간(ignition delay time), 및 1기압 조건에서 측정된 화염속도 결과를 비교함으로써 검증하였다. Richter 등[8]은 벤젠/공기 예혼합 화염 측정을 통해 PAH 및 매연 생성과 소비를 나타낼 수 있는 반응 메카니즘을 제안하였고 검증하였다. Narayanaswamy 등[9]은 대체 방향족 화학종의 산화에 대한 반응 메카니즘을 개발하였고, 고온에서 톨루엔, styrene, ethylbenzene, 1,3-dimethylbenzene 및 1-methylnaphthalene의 연소 특징을 조사하였다. 고온 조건에서 shock tube, plug flow reactor, laminar burning velocity의 결과를 갖고 메카니즘을 검증하였다. Vourliotakis 등[10]은 벤젠/공기 화염에 대한 상세 반응 메카니즘을 개발하였고, 페닐 라디칼의 산화 반응을 철저히 평가하였다.

대부분의 선행연구는 1기압 조건에 대한 반응 메카니즘 개발 및 적용, 실험 등에 집중적으로 수행되어 왔다. 실제 연소 시스템에의 연소조건은 고압인 경우가 많기 때문에 1기압 조건에서 획득한 정보를 이용하여 고압조건에 적용할 수 있도록 반응 메카니즘을 확장할 필요가 있다. 또한 연소 시스템의 수치해석에 필요한 반응 메카니즘이 요구된다.

본 연구에서는 벤젠/공기에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하여 수치해석을 수행하였다. 1기압 보다는 고압조건에 적용 가능한 반응 메카니즘을 제시하였다. 상세 반응 메카니즘 및 축소 반응 메카니즘의 화염속도 결과 및 타 연구자들의 실험 결과를 비교하였고, 또한 두 개의 반응 메카니즘으로부터 계산된 화염구조 결과를 비교함으로써 축소 반응 메카니즘을 검증하였다.

## II. 수치해법

벤젠/공기에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하고자 표 1에 제시한 것처럼 기존에 발표된 상세 반응 메카니즘을 갖고 예혼합 화염에 대한 수치해석을 수행하였다.

고압조건에 적합한 벤젠/공기 반응 메카니즘을 위해 USC V2[11] 메카니즘을 기본 메카니즘으로 하고 Kim 등[12]의 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 메카니즘 및 GRI 3.0[13]에 있는 수소원자와 안정된 화학종의 반

Table 1 Kinetic model used in the present study

Model	Reference	Species	Reactions
1	Djurisic[15]	93	1232
2	USC V2[11]	111	1564
3	Narayanaswamy[9]	158	1804

응식을 포함시켰다. 따라서 제안한 벤젠/공기 상세 반응 메카니즘은 111개 화학종과 1564개 기초반응식으로 구성되어 있다. SEM-CM(Simulation Error Minimization)[14]을 이용하여 38의 화학종과 336개의 기초반응식으로 구성되어 있는 축소 반응 메카니즘을 개발하였다.

개발한 반응 메카니즘을 갖고 Chemkin-Pro(PREMIX-code)[16]를 사용하여 수치해석을 수행하였다. 전달 물성치 계산을 위해 화학종 확산 플럭스는 열확산을 포함하였고, 화학종 확산 계수 및 플럭스는 다성분 전달 모델을 사용하였다.

격자 생성의 입력값인 경사도(gradient)는 0.1과 곡률(curvature)는 0.5로 설정하였고, 150~200개의 격자수를 갖는 수렴해가 얻어졌다.

## III. 결과 및 논의

예혼합 화염은 비예혼합 화염 보다 안정성에 미흡하지만 공해물질의 저감, 운전 범위 등에서 많은 장점이 있어 연소 시스템에 대한 적용이 확대되고 있다. 예혼합 화염의 기본적인 특징은 층류 화염속도를 갖고 있는 것이고, 예혼합 화염에서 중요한 파라미터이다. 화염속도는 당량비, 초기온도, 압력, 연료 종류, 첨가제 종류 등에 영향[17]을 받는다.

Fig. 1은 1기압 및 초기온도 289K 조건에서 벤젠/공기 화염의 당량비에 대한 화염속도를 나타낸다. 심볼은 실험결과이고 선은 수치해석 결과이다. 여러 연구자들의 실험결과[1,2,18]는 서로 다른 화염속도 결과를 보여주고 있으며, 수치해석에서도 비슷한 결과를 나타낸다. Djurisic 메카니즘[15]으로부터 얻어진 화염속도는 비교적 낮게 예측을 한다. USC V2[11] 메카니즘은 Davis 등[2]이 비선형 방법을 통해 얻어진 화염속도와 잘 일치하고 있지만 그 외의 연구자들의 실험결과 보다는 낮은 화염속도를 갖는다. Narayanaswamy 등[9] 및 본 연구에서 개선한 반응 메카니즘은 희박 영역에서 Golovina & Fyodorov[1] 및 Davis 등[2]이 비선형 방법을 통해 얻어진 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있다. 반면 과농 영역에서 본 반응 메카니즘은 실험 결과보다 약간 높은 화염속도를 예측한다.

Fig. 2는 1기압 및 초기온도 353K 조건에서 벤젠/공기 화염의 당량비에 대한 화염속도를 나

타낸다. 수치해석 결과는 초기온도 298K의 경우와 비슷하게 나타나며, 과농영역에서 수치해석으로부터 계산한 화염속도는 높게 예측된다.

Fig. 3은 3기압 및 초기온도 450K 조건에서 벤젠/공기 화염의 당량비에 대한 화염속도를 나타낸다. Djurisc[15] 및 USC V2[11] 메카니즘으로 계산한 화염속도는 매우 낮게 나타난다. 특히 1기압 조건에서 대항류 화염으로부터 획득한 화염속도에 비교적 잘 일치했던 USC V2[11] 메카니즘은 고압 조건에서 매우 큰 차이를 보여준다.

본 연구에서는 고압조건에 적합한 반응 메카니즘을 얻기 위해 USC V2[11] 메카니즘을 개선하였다. 고압 조건인 경우 탄화수소 산화반응 메카니즘에서 수소/산소 반응은 매우 중요한 역할을 한다. 이를 위해 고온 및 고압조건에 최적화 되었고, 비교적 잘 예측하고[19]있는 Kim 등[12]의 수소/산소 반응 메카니즘을 결합하였다. 개발한 반응 메카니즘은 Johnston & Farrell[3] 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

SEM-CM(Simulation Error Minimization)[14]을 이용하여 고압조건에서 개선된 반응 메카니즘에 대한 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 축소 반응 메카니즘을 갖고 계산한 화염속도를 Figs 1-3에 나타냈다. 축소 반응 메카니즘에 있는 화학종의 수는 상세 반응 메카니즘에 있는 화학종의 수보다 약 3배 정도 감소하였지만, 계산된 화염속도 결과는 서로 잘 일치하고 있다. 같은 조건을 갖고 수행한 수치해석에서 실행된 CPU 시간은 화학종 및 기초 반응식의 감소로 인해 약 10배 이상 감소한다.

IV. 결론

벤젠/공기 예혼합 화염에 대하여 잘 예측할 수 있는 상세 반응 메카니즘을 제안하였고, 이를 바탕으로 축소 반응 메카니즘을 개발하였다. 2개의 반응 메카니즘은 1기압 및 3기압 조건에서 타 연구자들의 화염속도 측정 결과와 비교되었고, 비교적 잘 예측하고 있다. 본 반응 메카니즘들은 고압 조건에서도 적용이 가능하며, 축소 반응 메카니즘은 화학종의 수가 약 1/3로 감소함으로써 인해 수치 계산시간이 약 10배 이상 빨라졌다. 개발한 축소 반응 메카니즘은 수치해석에서 요구하는 반응 메카니즘의 입력으로 사용될 수 있고, 실제 연소 시스템의 연소 반응 해석을 가능하게 할 것이다.

후 기

이 논문은 2014학년도 안동대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

참고 문헌

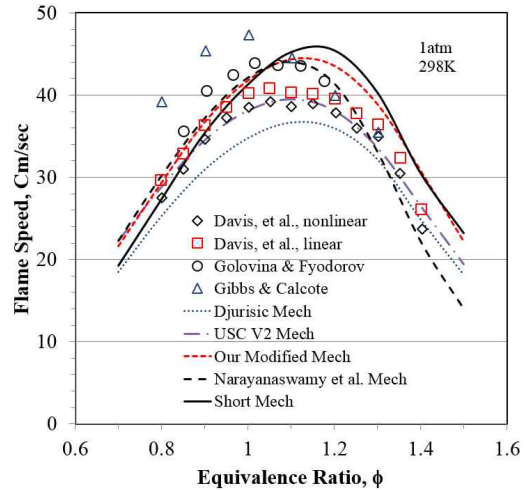


Fig. 1. Flame speeds for Benzene/Air premixed flames at P=1atm and T=298K.

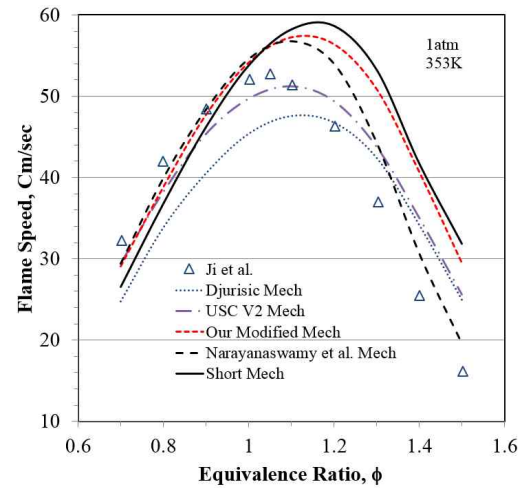


Fig. 2. Flame speeds for Benzene/Air premixed flames at P=1atm and T=353K.

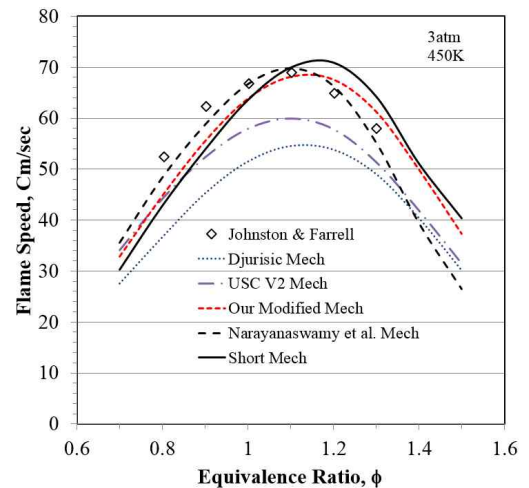


Fig. 3. Flame speeds for Benzene/Air premixed flames at P=3atm and T=450K.

- [1] E.S. Golovina, G.G. Fyodorov, "Influence of physical and chemical factors on burning velocity," Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute Pittsburgh, 1956, pp. 88-96.
- [2] S.G. Davis, H. Wang, K. Breinsky, C.K. Law, "Laminar flame speeds and oxidation kinetics of benzene-air and toluene-air flames," Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 1996, pp. 1025-1033.
- [3] R.J. Johnston, J.T. Farrell, "Laminar burning velocities and Markstein lengths of aromatics at elevated temperature and pressure," Proceedings of the Combustion Institute, 2005, pp. 217-224.
- [4] C. Ji, E. Dames, H. Wang, F.N. Egolfopoulos, "Propagation and extinction of benzene and alkylated benzene flames," Combustion and Flame, 2012, pp. 1070-1081.
- [5] D.A. Bittker, "Detailed mechanism for oxidation of benzene," Combustion Science and Technology, 1991, pp. 49-72.
- [6] H.Y. Zhang, J.T. Mckinnon, "Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion," Combustion Science and Technology, 1995, pp. 261-399.
- [7] A. Ristori, P. Dagaut, A.E. Bakali, G. Penglon, M. Cathonnet, "Benzene oxidation results in a JDR and comprehensive kinetic modeling in JSR, shock-tube and flame," Combustion Science and Technology, 2001, pp. 223-256.
- [8] H. Richter, S. Granata, W.H. Green, J.B. Howard, "Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame," Proceedings of the Combustion Institute, 2005, pp. 1394-1405.
- [9] K. Narayanaswamy, G. Blanquart, H. Pitsch, "A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species," Combustion and Flame, 2010, pp. 1879-1898.
- [10] G. Vourliotakis, G. Skevis, M.A. Founti, "A detailed kinetic modelling study of benzene oxidation and combustion in premixed flames and ideal reactors," Energy & Fuels, 2011, pp. 1950-1963.
- [11] H. Wang, X. You, A.V. Joshi, S.G. Davis, A. Laskin, F. Egolfopoulos, C.K. Law, "USC Mech Version II, High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds," [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm), May 2007.
- [12] T.J. Kim, R.A. Yetter, F.L. Dryer, "New results on moist CO oxidation: high pressure, high temperature experiments and comprehensive," Twenty-Fifth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, p. 759-766.
- [13] GRI-Mech Version 3.0 7/30/99, [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- [14] T. Nagy and T. Yuranyi, "Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization," Combustion and Flame, 156, 2009, pp. 417-428.
- [15] Z.M. Djuricic, "Detailed kinetic modeling of benzene and toluene oxidation at high temperatures", MS Thesis, University of Delaware 1999.
- [16] CHEMKIN-PRO, Reaction Design Inc., San Diego, CA 92121, USA <http://www.reactiondesign.com>.
- [17] Turns, S.R., "An Introduction to Combustion," 2nd Ed., McGraw-Hill, 2000.
- [18] G.J. Gibbs, H.F. Calcote, "Effect of molecular structure on burning velocity," J. Chem. Eng. Data 4 (3), 1959, pp. 226-237.
- [19] K.Y. Lee, T.H. Nam, H.S. You, D.S. Choi, "The Flame structure of freely propagating CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> premixed flames on the O<sub>2</sub> enrichment," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B, 2002, pp. 555-560.