

## 水素燃料 電氣點火機關의 性能 및 排出物 豫測

### The Prediction of Performance and Emission of Hydrogen Fueled Spark Ignition Engine

金 應 瑞\* · 盧 承 卓\*

Eung Seo Kim · Sung Tack Ro

#### ABSTRACT

The predictions of the mean effective pressure and the exhaust emission of NOx in hydrogen fueled spark ignition engine were studied. And the predictions were compared to the experimental results of D.B. Kittelson and H.S. Homan.

The modeling was based on Otto cycle and the prediction of NOx was performed by extended Zeldovich mechanism.

The differences between predictions and experimental results were 20 - 30% in the mean effective pressure and 10 - 20% in the concentration of NOx where the equivalence ratio  $\phi$  was 0.6 - 0.8.

#### 記 號

- |              |           |          |          |
|--------------|-----------|----------|----------|
| A            | : 燃料의 몰 數 |          |          |
| $\Delta E_0$ | : 活性化 에너지 |          |          |
| $K_p$        | : 平衡常數    |          |          |
| k            | : 反應速度    |          |          |
| n            | : 몰 數     | $n_t$    | : 總 몰 數  |
| P            | : 壓力      | $P_{me}$ | : 平均有效壓力 |
| R            | : 가스 常數   |          |          |
| S            | : 엔트로피    |          |          |
| T            | : 溫度      |          |          |
| U            | : 内部 에너지  |          |          |
| V            | : 體積      |          |          |
| $V_c$        | : 間隙 體積   |          |          |
| $V_s$        | : 行程 體積   |          |          |
| x            | : 몰 分率    |          |          |
| $\phi$       | : 當量比     |          |          |

下添字 ( i : 化學種  
j : 計算step

#### 1. 緒 論

自動車用 內燃機關은 두 개의 重大 課題라 할 수 있는 排出物 對策과 化石燃料의 供給의 不安定, 高갈에 따르는 代替燃料 개발 문제에 直面하고 있다. 이를 對策에는 向後 10年 정도의 短期的 技法의 개발과 長期的 또는 本格的인 새로운 機關의 창조 등이 포함되고 있으며, 代替燃料로는 메탄올, 에탄올 연료와 水素燃料가 주목되고 있다.

水素燃料은 燃料 속에 炭素原子를 포함하지 않은 單一成分의 燃料인 것, 着火 에너지가 적은 것, 燃燒限界의 混合比 範圍가 넓은 것, 화염전파속도가 빠른 것 등의 특징이 있어 機關의 性能이나 排出物 特性에 큰 영향을 미치고 있으며, 이를 바탕으로 하여 水素燃料의 사용에 관한 研究를 상당 水準에 이르기까지 進행시키고 있다.

R. F. Stebar, F. B. Parks<sup>(2)</sup> 등은 37.3in<sup>3</sup>의 AS TM CFR 단기통 기관에 의한 實驗結果로서 Le-

an limit 가 가솔린(이소옥탄)의 경우 當量比 0.89 인데 對해 水素의 경우는 當量比 0.18(空氣過剩率 5.6)까지 넓혀지고 있고, NO<sub>x</sub>의 排出 濃度는 最大値에서 가솔린(이소옥탄) 2 배가 되나 當量比 0.55(공기과잉율 1.8) 보다 희박한 域에서는 거의 排出되지 않는다고 보고하고 있다. 出力에 있어서는 가솔린과 水素-가솔린 混合燃料의 實驗에서 空氣過剩率 1.0(當量比 1.0-가솔린燃料) 일 때에 對해 空氣過剩率 1.8(當量比 0.55-水素와 가솔린의 混合燃料)로 희박하게 하였을 때의 出力 低下는 約 30%가 된다고 한다.

또 古浜<sup>(3)</sup> 등은 482cc 單氣筒 機關으로 水素를 燃料로 한 實驗에서 NO<sub>x</sub>를 低減시키려면 공기과잉율이 적어도 1.7은 되어야 하고, 이 경우 出力은 약 27% 低下된다고 보고하고 있으며, UCLA 水素機關實驗車<sup>(4)</sup>에서는 약 55% 低下되었다고 한다.

또 G. A. Karim 등은 以上이 實驗의 方法에 의한 水素燃料機關의 性能解析인데 對해 電算에 의한 豫測을 시도하여 실린더 압력, 圖示熱效率에서 바람직한 結果를 얻고 있다.

本 研究에서는 Otto 사이클을 기초로 하여 壓縮 및 燃燒過程을 解析하고 電算시뮬레이션하여 水素-空氣機關의 出力 및 NO<sub>x</sub> 排出濃度を 豫測하고 D. B. Kittelson<sup>(7)</sup> 등의 實驗值 및 H. S. Homan<sup>(8)</sup> 등의 實驗值와 比較하였다.

## 2. 理論解析

機關의 出力과 실린더內에서 生成되는 燃燒가스 成分의 濃度豫測을 위해 諸狀態를 다음과 같이 假定한다.

- (1) 燃燒가스는 理想氣體의 性質을 만족한다.
- (2) 燃燒室內의 壓力은 均一하다.
- (3) 燃燒室內의 溫度는 均一하다.
- (4) 空氣의 成分은 體積比로 21%의 산소와 79%의 질소로 構成되어 있다.
- (5) 水素-空氣의 혼합기는 理想的 Otto cycle 을 수행한다고 가정한다.

### 2-1 燃燒方程式의 設定

#### 2-1-1 獨立成分의 數 및 燃燒混合氣中에 存在하는 化學成分의 선택

水素-空氣 혼합기의 燃燒過程을 H, O, N 의 3種의 獨立元素가 存在하는 平衡系로 생각한다. 따라서 生成되는 燃燒化學 成分으로는 보통 온도의 燃燒過程에서는 H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 만을 고려할 수 있으나, 高溫, 高壓의 燃燒室內의 燃燒過程에서는 一連의 解離過程이 附加된다. 이에 따라 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH, N<sub>2</sub>, H, O, N, NO의 9 가지 化學成分을 獨立成分으로 선정하였다. 따라서 燃燒方程式은 다음의 式으로 表示된다.

$$A\{H_2 + \frac{1}{2}\phi(O_2 + 3.76N_2)\} \rightarrow n_t\{x_1H_2O + x_2H_2 + x_3OH + x_4N_2 + x_5H + x_6NO + x_7O_2 + x_8O + x_9N\} \dots\dots(1)$$

#### 2-1-2 質量保存方程式

式(1)의 燃燒方程式에서 H, O, N에 對해 각각 質量保存法則을 적용하면

$$n_t(2x_1 + 2x_2 + x_3 + x_8) = 2A \dots\dots(2)$$

$$n_t(x_1 + x_2 + x_6 + 2x_7 + x_8) = \frac{A}{\phi} \dots\dots(3)$$

$$n_t(2x_4 + x_6 + x_9) = 3.76 \frac{A}{\phi} \dots\dots(4)$$

#### 2-1-3 化學平衡方程式

獨立元素 H, O, N에 對해 9 가지의 化學成分을 선택하였으므로 다음의 6 가지 化學平衡式을 考慮한다.

$$2H_2O \xrightleftharpoons{K_{p1}} H_2 + 2OH \dots\dots(5)$$

$$2H_2O \xrightleftharpoons{K_{p2}} 2H_2 + O_2 \dots\dots(6)$$

$$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{K_{p3}} 2NO \dots\dots(7)$$

$$H_2 \xrightleftharpoons{K_{p4}} 2H \dots\dots(8)$$

$$O_2 \xrightleftharpoons{K_{p5}} 2O \dots\dots(9)$$

$$N_2 \xrightleftharpoons{K_{p6}} 2N \dots\dots(10)$$

式(5)~(10)에서 平衡常數 K<sub>p</sub>는 系의 壓力을 P 라하면 다음의 式으로 나타낼 수 있다.

$$K_{p1} = \frac{x_2 x_3^2}{x_1^2} \cdot P \dots\dots(11)$$

$$K_{p2} = \frac{x_2^2 x_7}{x_1^2} \cdot P \dots\dots(12)$$

$$K_{P3} = \frac{x_6^2}{x_4 x_7} \dots\dots\dots(13)$$

$$K_{P4} = \frac{x_5^2}{x_2} \cdot P \dots\dots\dots(14)$$

$$K_{P5} = \frac{x_8^2}{x_7} \cdot P \dots\dots\dots(15)$$

$$K_{P6} = \frac{x_9^2}{x_4} \cdot P \dots\dots\dots(16)$$

2-2 水素-空氣 混合氣의 Otto cycle 해석

2-2-1 등엔트로피 壓縮過程

壓縮過程에서 水素-空氣의 혼합기는 化學反應이 일어나지 않으며 그 成分이 일정하게 유지된다고 가정한다. 등엔트로피 過程이므로 熱力學의 第2法則으로부터,

$$S_2^* = S_1^* \dots\dots\dots(17)$$

여기서

$$S^* = \sum_i n_i (\bar{S}_i^* - \bar{R} \ln \frac{P_i}{P_0}) \dots\dots\dots(18)$$

이며, 理想氣體狀態方程式

$$PV = n \bar{R} T \dots\dots\dots(19)$$

를 適用한다.

壓縮末期의 溫度  $T_2$ 를 求하기 위해서 Newton-Raphson의 方法을 使用하였다. 이는 다음과 같다.

$$T_j = T_{j-1} - (\Delta S)_{j-1} / \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right) \dots\dots\dots(20)$$

2-2-2 定積斷熱燃燒過程

이 過程에서 燃燒는 순간적으로 일어난다고 가정한다. 斷熱過程이므로 熱力學 第1法則으로부터,

$$U_3^* = U_2^* \dots\dots\dots(21)$$

이다.

9 가지 燃燒成分의 몰농도와 壓力 및 溫度의 11개 미지수에 대하여 式(2)~(4), 式(11)~(16), 式(19), 式(21)과 Newton-Raphson의 方法을 使用한다.

2-2-3 등엔트로피 膨脹過程

壓縮過程과는 달리 膨脹過程에서는 燃燒成分

이 서로 化學反應을 일으켜 熱力學的 平衡狀態에 있다고 假定한다.

등엔트로피의 關係로부터,

$$S_3^* = S_1^* \dots\dots\dots(22)$$

이다.

式(2)~(4), 式(11)~(16), 式(19), 式(22)의 非線型 連립방정식을 Newton-Raphson의 方法을 적용하여 풀다.

2-3-4 사이클의 平均有效壓力

Fig. 1의 水素-空氣 混合氣를 作動流体로 하는 理想的 Otto cycle에서 1 사이클 동안의 일  $W$ 는 다음과 같다.

$$W = \oint PdV = \int_1^2 PdV + \int_3^1 PdV \dots\dots\dots(23)$$

사이클의 平均有效壓力  $P_{mi}$ 는

$$P_{mi} = \frac{W}{V_s} \dots\dots\dots(24)$$

이므로, 式(23)을 積分하여 式(24)에 代入하여 求한다.

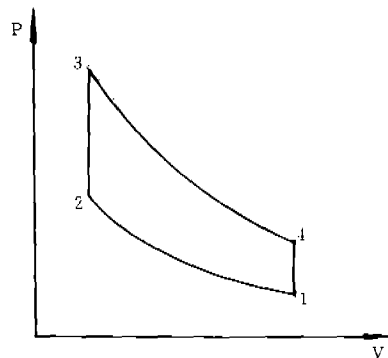


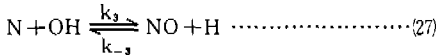
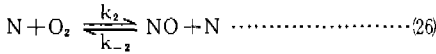
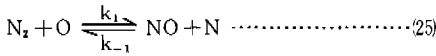
Fig. 1 P-V diagram for Otto cycle with hydrogen-air mixture

2-3 反應速度를 考慮한 NO의 非平衡計算

실린더內의 溫度, 壓力에 따라서 平衡을 이룬다고 假定하여 NO의 濃度를 計算하면 실제의 실험치보다 훨씬 낮은 값으로 산정된다. 따라서 질소산화물의 濃度는 反應速度를 考慮하여 計算하

여야 한다. 이에 대해서는 Lavoie, Newhall & Starkman, Annand, Benson, Zeldovich 등에 의하여 연구가 수행된 바 있다.<sup>(4),(5)</sup>

본 연구에서는 Zeldovich의 모형을 변형하여 다음의 3 가지 反應式을 考慮한 extended Zeldovich mechanism을 適用하여 NO의 濃度を 豫測하였다.



여기서 반응계수 k는 다음의 Arrhenius 式의 형태로 표시되며 常數 a, b 및 活性化에너지 ΔE<sub>0</sub>는 Table 1에 나타낸 것과 같다.

$$k = aT^b \exp(-\Delta E_0 / (\bar{R} T)) \dots\dots\dots(28)$$

式(25)~(27)로부터 NO 濃度の 시간에 대한 변화율은 다음과 같이 表示된다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d}{dt} ([NO]V) = & k_1 [O] [N_2] + k_2 [N] [O_2] \\ & + k_3 [N] [OH] - k_{-1} [NO] \\ & [N] - k_{-2} [NO] [O] - k_{-3} \\ & [NO] [H] \dots\dots\dots(29) \end{aligned}$$

여기서 [ ]는 단위 체적당의 몰수를 나타낸다.

式(29)를 풀기 위해서는 먼저 [O], [N], [O<sub>2</sub>], [OH], [H], [N<sub>2</sub>]에 대해 計算하여야 하므로 이를 다음과 같이 가정한다. [N]은 [NO]에 비하여 극히 작은 값이며 10<sup>-7</sup> 몰농도 정도의 값이므로 정상상태로 가정한다.<sup>(5)</sup> 또 O, O<sub>2</sub>, H, OH는 平衡狀態에 있다고 가정할 수 있다.<sup>(6)</sup>

따라서 이러한 가정에 의해 式(29)를 간단히 하면.

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2 \frac{\bar{R} T}{\rho} \frac{\left[1 - \frac{[NO]}{[NO]_e}\right]^2 \cdot R_1}{\left[1 + K \frac{[NO]}{[NO]_e}\right]} \dots\dots\dots(30)$$

이다. 여기서

$$R_1 = k_1 [O]_e [N_2]_e - k_{-1} [N]_e [NO]_e \dots\dots\dots(31)$$

$$R_2 = k_2 [N]_e [O_2]_e - k_{-2} [NO]_e [O]_e \dots\dots\dots(32)$$

$$R_3 = k_3 [N]_e [OH]_e - k_{-3} [NO]_e [H]_e \dots\dots\dots(33)$$

$$K = R_1 / (R_2 + R_3) \dots\dots\dots(34)$$

를 표시하며, [NO]는 NO의 몰분율, 첨자 e는 평형상태를 각각 나타낸다.

2-2에서 求한 各成分의 平衡濃도와 Table 1의 反應係數를 式(30)에 代入하여 Runge-Kutta의 方法으로 非平衡濃度を 계산한다.

Table 1 Coefficient a, b and activation energy ΔE<sub>0</sub> for reaction rate k

constants k	a (cm <sup>3</sup> /mole·s)	b	ΔE <sub>0</sub> (kcal/gmole·k)
k <sub>1</sub>	4.93 × 10 <sup>13</sup>	0.0472	75.59
k <sub>-1</sub>	1.60 × 10 <sup>13</sup>	0	0
k <sub>2</sub>	1.48 × 10 <sup>8</sup>	1.5	5.68
k <sub>-2</sub>	1.25 × 10 <sup>7</sup>	1.612	37.69
k <sub>3</sub>	4.22 × 10 <sup>13</sup>	0	0
k <sub>-3</sub>	6.76 × 10 <sup>14</sup>	0.212	49.34

### 3. 結果 및 檢討

사이클 計算에 使用한 機關의 諸元 및 運轉조건은 Table 2에 나타낸 것과 같다.

Table 2 Engine specifications & operating conditions

Item	Specification
Type	L-head, water cooled
Displacement, cm <sup>3</sup>	816.1
Compression ratio	7 : 1
Coolant temperature, K	327
Air inlet temperature, K	293
Engine speed, rpm	1500

Fig. 2에서 Fig. 4까지는 各各 當量比 φ = 1.0, 0.8, 0.6에서의 실린더 體積에 따른 平衡濃度の 몰分率을 나타낸 것이다. N<sub>2</sub>의 몰分率은 실린더 體積에 따라 거의 變化하지 않고 一定한 값으로 유지된다. H<sub>2</sub>O의 몰分率은 실린더 體積에 따라 팽창행정 初期에 약간의 增加를 보이다가 점차 一定한 값을 가지게 되며 NO, OH, H 등은 실린더 體積에 따라 급속히 減少하는 경향을 나타낸다.

Fig. 5에서 Fig. 7은 平衡計算에 의해 얻어진 NO의 濃도와 extended Zeldovich기구를 使用하

여 구한 NO의 濃度を 실린더 体積에 따라 나타낸 것이다. NO의 平衡濃度は 실린더 体積의 增加에 따라 계속 減少하는 경향을 나타내고 있다.

나 NO의 非平衡濃度は 어느 정도 減少한 후 점점 減少速度가 작아져서 凍結되는 경향을 나타내고 있다.

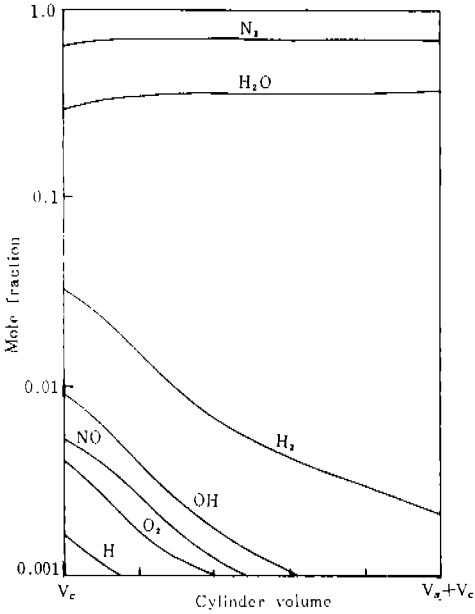


Fig. 2 Equilibrium composition with cylinder volume at  $\phi = 1.0$

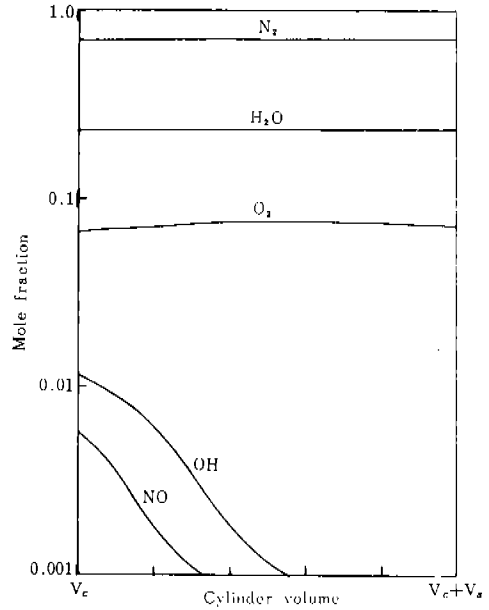


Fig. 4 Equilibrium compositions with cylinder volume at  $\phi = 0.6$

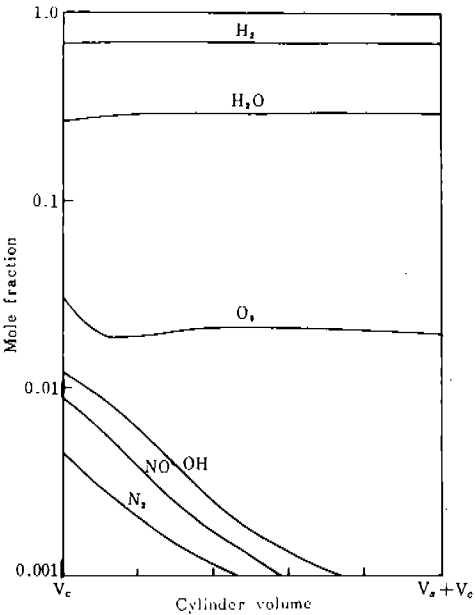


Fig. 3 Equilibrium compositions with cylinder volume at  $\phi = 0.8$

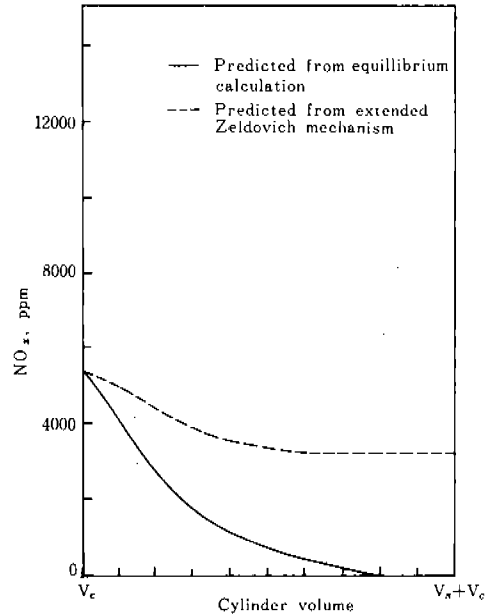


Fig. 5  $NO_x$  concentration with cylinder volume at  $\phi = 1.0$

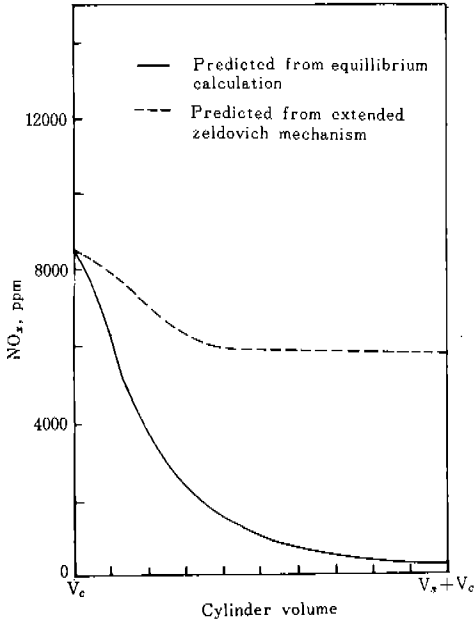


Fig. 6 NO<sub>x</sub> concentration with cylinder volume at  $\phi = 0.8$

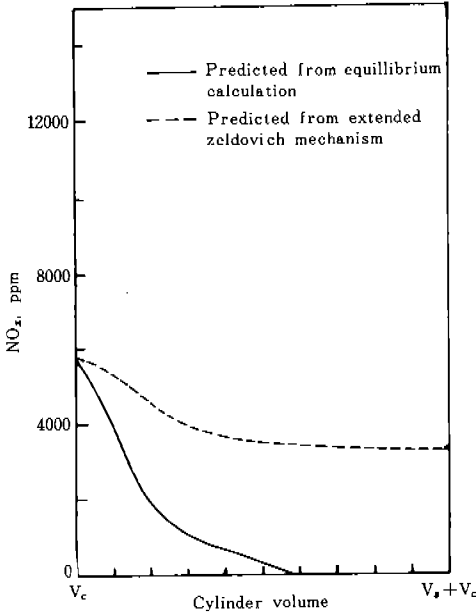


Fig. 7 NO<sub>x</sub> concentration with cylinder volume at  $\phi = 0.6$

Fig. 8은 理想的 Otto사이클에 依해 豫測된 平均有效壓力과, Table 2에 表示된 조건하에서 여러 가지 點火時期에 對한 D. B. Kittelson의 實驗

結果<sup>(7)</sup>를 比較한 것이다. 平均 有效壓力은 當量 比에 따라 거의 직線적으로 增加하나 그 增加率은  $\phi = 1.0$  부근에서 약간 둔화된다. 豫測된 平均 有效壓力은 當量比에 따라서 實驗結果보다 25%~29% 정도 높게 나타났으나 그 경향은 유사하다. 또, Fig. 10은 Table 3에 表示된 조건하에서의 H. S. Homan 등의 實驗結果<sup>(8)</sup>를 豫測值과 比較한 것이다. 이 경우에도 豫測된 平均 有效壓力은 當量比에 따라 거의 直線의 增加하며 實驗值에 비해 豫混合氣 燃燒의 경우 36%~38%, 실린더內 분사의 경우 22~28% 정도 높게 나타났다. 이는 사이클 계산에서 壓縮 및 膨脹過程을 斷然로 假定하여 손실열량을 考慮하지 않았기 때문이라고 생각된다.

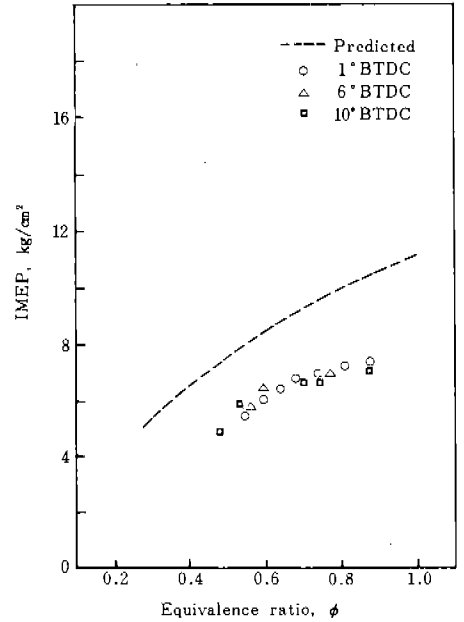


Fig. 8 Measured & predicted indicated mean effective pressure with equivalence ratio

Table 3 Engine specifications & operating conditions

Item	Specification
Type	CFR engine
Displacement, cm <sup>3</sup>	612
Compression ratio	8 : 1
Air inlet temperature, K	293
Engine speed, rpm	1200

Fig. 9는 Table 2의 조건하에서 extended Zeldovich mechanism에 의해 豫測한 NO 排出濃도와 D. B. Kittelson 等の 實驗結果<sup>(7)</sup>를 當量比에 따라 나타낸 것이다. NO의 濃도는 當量比  $\phi = 0.8$ 부근에서 實驗值 및 豫測值 모두 最大로 나타나고 있다. 豫측된 NO의 濃도는  $\phi = 0.6$ 에서  $\phi = 0.8$ 사이에서는 實驗結果와 13%~19%의 차이를 나타내고 있으나  $\phi = 0.6$ 以下에서는 實驗值의 경우 當量比의 減少에 따라 NO의 濃도가 급격히 減少하는데 反하여 豫測된 NO의 濃도는 實驗值보다 훨씬 높은 값을 나타내고 있다. 또 Fig. 11은 Table 3의 조건하에서 extended Zeldovich mechanism에 의해 豫測한 NO의 排出濃도와 H. S. Homan 等の 實驗結果<sup>(8)</sup>를 當量比에 따라 나타낸 것이다. 이 경우에도 當量比  $\phi = 0.8$ 부근에서 豫測值 및 實驗值 모두 最大로 나타나고 있다. 豫測值 豫混合氣 燃燒에 대한 實驗值보다 실린더內 분사에 대한 實驗值에 가깝게 나타나고 있다. 그러나 當量比  $\phi = 0.5$ 이하의 구간에서는 豫測된 NO의 濃도가 實驗值보다 훨씬 높은 값으로 나타나고 있으며  $\phi = 0.7$ 以上에서는 오히려 實驗值가 높게 나타났다. 이는 실린더內의 溫度가 均一하다고 假定하였기 때문

이라 생각되며 이를 보다 더 精確히 豫測하기 위해서는 局部的 溫度分布를 考慮하여 계산하여야 되겠다고 생각된다.

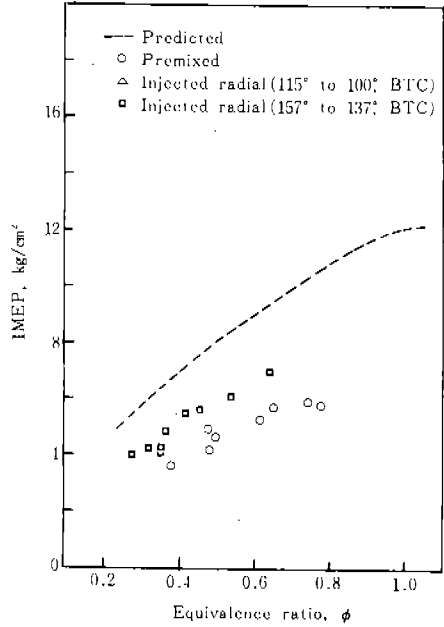


Fig. 10 Measured & predicted indicated mean effective pressure with equivalence ratio

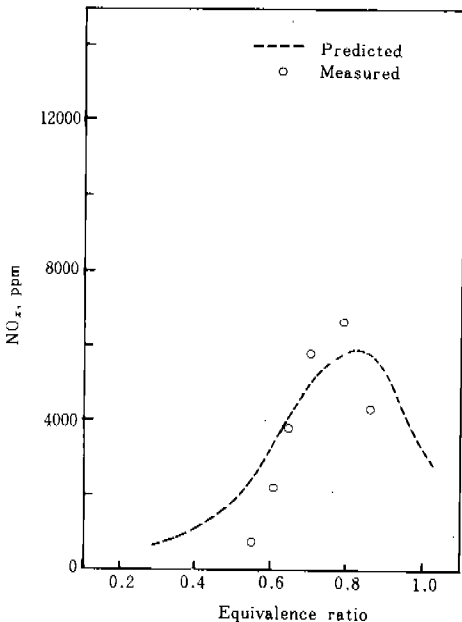


Fig. 9 Measured and predicted NO<sub>x</sub> concentration with equivalence ratio at 1500 rpm

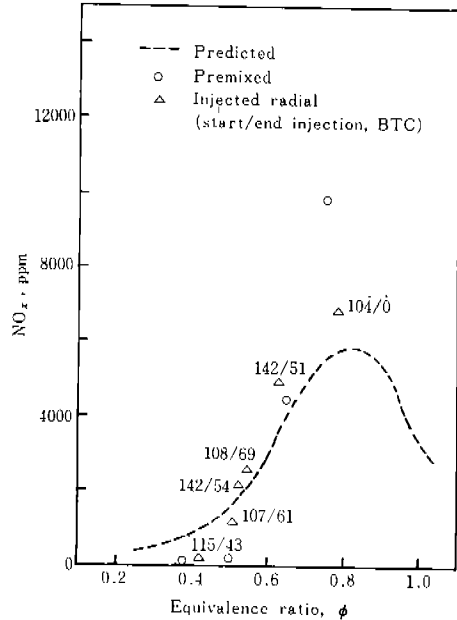


Fig. 11 Measured & predicted NO<sub>x</sub> concentration with equivalence ratio at 1200 rpm

## 4. 結 論

電氣點火機關에 水素를 燃料로 使用하였을 때의 機關의 平均有効壓力과 窒素酸化物에 대한 계산 모델을 세우고 사이클 시뮬레이션하여 豫測한 다음 實驗値와 比較하였다.

平均有効壓力에 있어서는 豫測値가 實驗値에 比하여 20~30% 높게 豫測되었고, 窒素酸化物의 排出濃度에 있어서는 當量比  $\phi = 0.6 \sim 0.8$  구간에서는 10~20% 以内로 豫測할 수 있었으나  $\phi = 0.6$  以下の 구간에서는 實驗値보다 훨씬 높은 값으로 豫測되었다.

## 參 考 文 獻

1. W. F. Stewart and F. J. Edeskuty, Logistics, Economics, and Safety of a Liquid Hydrogen System for Automotive Transportation, ASME Publication, 73-ICT-78
2. R. F. Stebar and F. B. Parks, Emission Control with Lean Operation Using Hydrogen-Supplemented Fuel, SAE 740187
3. 古浜庄一, 吉田義孝, 水素エンジンの燃焼特性(第3報), 自動車技術會 學術講演會前刷集, NO. 741, pp. 173~178, 1974
4. E. S. Starkman et. al., "The Effect of Temperature Variations in the Engine Combustion Chamber on Formation & Emission of Nitrogen Oxides," SAE 710158
5. J. B. Heywood et. al., "Predicting NO<sub>x</sub> Emissions & Effects of Exhaust Gas Recirculation in SI Engines," SAE 730475
6. H. K. Newhall, "Kinetics of Engine Generated Nitrogen Oxide & Carbon Monoxide," 20th symposium on Combustion(1969)
7. D. B. Kittelson and Jak Levi, "Further Studies with a Hydrogen Engine," SAE 780233
8. H. S. Homan, P. C. T. deBeor et. al., "The Effect of Fuel Injection on NO<sub>x</sub> Emission & Undesirable Combustion for Hydrogen-Fueled Piston Engine," SAE 780945