

디메틸 에테르 착화에 관한 반응기구 축소 연구[§]

류봉우* · 박성욱* · 이창식*[†]

* 한양대학교 기계공학과

A Study on the Reduction of Reaction Mechanism for the Ignition of Dimethyl Ether

Bong Woo Ryu^{*}, Sung Wook Park^{*} and Chang Sik Lee^{*†}

^{*} Dept. of Mechanical Engineering, Hanyang Univ.

(Received May 26, 2010 ; Revised September 25, 2010 ; Accepted October 4, 2010)

Key Words : Dimethyl Ether(DME, 디메틸 에테르), Reaction Mechanism Reduction(반응기구 축소), Detailed Reaction Mechanics(상세반응기구), Reduced Reaction Mechanism(축소반응기구), Sensitivity Analysis(민감도 해석)

초록: 디젤의 대체연료인 디메틸 에테르의 반응기구 축소에 관한 수치해석을 수행하였다. 상세반응기구(79 개의 화학종과 351 개의 반응단계)를 기초로, 최대몰농도 해석과 민감도 해석을 균질 반응기 모델에 적용하였다. 축소반응기구는 상세반응기구의 착화지연기간과 비교하여 구축하였는데, 기준값으로 7.5×10^{-5} 을 적용했을 때 44 개의 화학종과 166 개의 반응단계로 구성된다. 축소반응기구의 계산 정확도를 검증하기 위하여 두 반응기구를 단일영역 균일예혼합 압축착화 엔진모델에 적용하였고, 축소반응기구의 계산결과는 상세반응기구의 결과와 일치하였다. 따라서 본 연구의 축소반응기구는 계산의 정확도의 손실 없이 DME 를 연료로 사용하는 압축착화엔진의 착화 및 연소 과정을 모사하는데 이용될 수 있다.

Abstract: The numerical analysis of the reduction of reaction mechanism for the ignition of dimethyl ether (DME) was performed. On the basis of a detailed reaction mechanism involving 79 species and 351 reactions, the peak molar concentration and sensitivity analysis were conducted in a homogeneous reactor model. The reduced reaction mechanism involving 44 species and 166 reactions at the threshold value 7.5×10^{-5} of the molar peak concentration was established by comparing the ignition delays the reduced mechanism with those the detailed mechanism. The predicted results of the reduced mechanism applied to the single-zone homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine model were in agreement with those of the detailed mechanism. Therefore, this reduced mechanism can be used to accurately simulate the ignition and combustion process of compression ignition engine using DME fuel.

- 기호설명 -

A : 빈도인자
 E : 활성화에너지
 G : 1 계 민감도 계수 행렬
 MW : 물질량
 P : 압력
 T : 온도
 Y : 질량분율
 c_v : 정적비열
 e : 내부에너지

k : 반응률
 v : 비체적
 Φ : 당량비
 β : 온도지수
 τ : 착화지연기간
 $\dot{\omega}$: 몰생성률

아래첨자

i : 반응단계
 ini : 초기값
 k : 화학종

§ 이 논문은 2010 년도 대한기계학회 열공학부문 춘계학술대회 (2010. 5. 13.-14., 전북대) 발표논문임.

† Corresponding Author, cslee@hanyang.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

1. 서론

디메틸 에테르(dimethyl ether, DME 로 표현)⁽¹⁾는

압축착화엔진에서의 연료 첨가제(착화 촉진제)나 디젤연료의 대체연료로 사용되는 것으로 알려져 있다. DME 는 가장 간단한 형태의 에테르(화학식: CH_3OCH_3)로 탄소원자들의 직접적인 결합이 없고, 합산소 연료로 산소의 함유량이 질량 분율로 약 35% 정도로 높다. 또한 세탄가가 55~60 정도로 디젤(ASTM D975: 40 이상, KS M ISO 5165: 52 이상) 연료보다 높아 착화성이 매우 좋고, 압축착화엔진에 적용했을 때 soot 배출물이 적게 생성되는 것을 김 등⁽²⁾이 실험적으로 연구 발표하였다.

DME 의 착화 및 연소에 관하여 반응기구(reaction mechanism)를 이용한 연구는 다양하게 진행되어 왔다.⁽³⁻⁷⁾ Curran 등^(3,4)은 고온 및 저온의 화학반응에 대하여 유동반응기(flow reactor)에서의 실험적 연구와 유동반응기(정압, 단열, 0-D) 모델과 충격파관(shock tube) 모델, 혼합반응기(stirred reactor) 모델에 대한 수치 계산을 통하여 DME 연료에 대한 상세반응기구(79 화학종, 351 반응단계)를 제시하였고, Fig. 1 에 DME 연료의 고온 및 저온에 대한 개략적인 화학반응을 나타내었다.

류 등⁽⁵⁾은 DME 엔진을 3 차원 CFD (computational fluid dynamics)에 적용하였다. DME 의 물성을 입력해 DME 연료의 분열 및 증발특성을 예측하고, 상세반응기구를 착화 및 연소를 예측하는데 사용하였고, 실험결과와 비교를 통해 수치모델의 정확성을 검증

하였다. 또한 임⁽⁶⁾은 DME 를 연소촉매제로 사용했을 때 초기 연소 후의 중간생성물 농도가 디젤분무연소에 미치는 영향에 관하여 실험 및 수치적 연구를 수행하였고, 황 등⁽⁷⁾은 DME 연료를 이용하여 동축 제트화염에서의 실험 및 대향류 화염에서의 수치계산을 통해 NO_x 생성에 관한 반응기구를 제안하였다.

최근에는 3 차원 CFD 에서 착화 및 연소 과정을 모사하기 위해 반응기구를 적용하는 수치적 연구가 많이 수행되고 있다. 그러나 이 방법의 수치계산시간은 계산격자의 수와 반응기구의 화학종 및 반응단계의 수에 큰 영향을 받는다. 따라서 적절한 반응기구의 축소를 통해 계산시간을 저감하는 연구가 필요하다. 본 연구는 DME 상세반응기구를 기초로 반응기구 축소기법을 이용하여 축소반응기구를 생성하는데 목표를 두고 있다. 특히 엔진의 운전영역에 초점을 맞추어 DME 엔진의 수치해석에서 착화 및 연소를 정확하게 예측할 수 있는 반응기구를 구축하는 것을 목표로 한다.

2. 반응기구 축소방법 및 수치모델

2.1 수치 모델

본 연구는 SENKIN 코드⁽⁸⁾를 이용하였으며, 화학종에 대한 질량 보존식은 식 (1)과 같다.

$$\frac{dY_k}{dt} = v\dot{\omega}_k MW_k \quad (k=1, \dots, K) \quad (1)$$

여기서, Y_k 는 k 번째 화학종의 질량분율(mass fraction)이고, v 는 비체적(specific volume), $\dot{\omega}_k$ 는 k 번째 화학종의 몰생성률(molar production rate), MW_k 는 k 번째 화학종의 몰질량(molecular weight)이다.

단열·정적 시스템에서의 화학종에 대한 에너지 보존식은 식 (2)와 같다.

$$c_v \frac{dT}{dt} + v \sum_{k=1}^K e_k \dot{\omega}_k MW_k \quad (k=1, \dots, K) \quad (2)$$

여기서, 몰생성률 $\dot{\omega}_k$ 는 k 번째 화학종을 포함하는 반응단계들의 정반응 및 역반응에 대한 화학양론계수와 몰농도, 반응률로부터 계산된다. 특히, 반응률의 경우는 Arrhenius 형태로 표현이 되고, i 번째 반응단계에서의 반응률은 식 (3)와 같다.

$$k_i = A_i T^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서, A_i 는 빈도인자 (frequency factor)이고, β_i

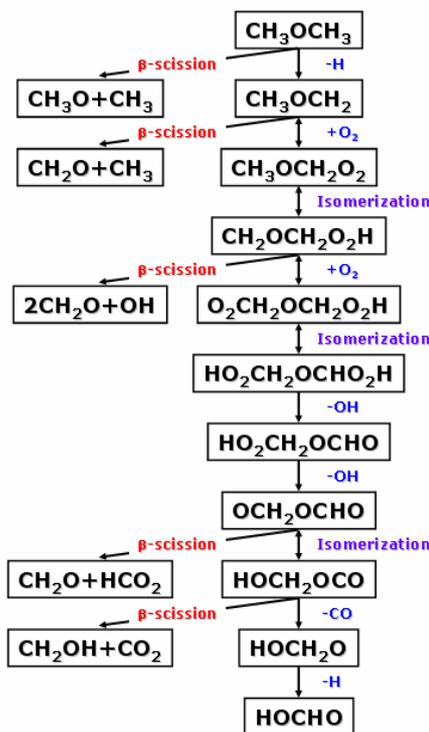


Fig. 1 Overall reaction scheme for DME oxidation^(3,4)

는 온도지수(temperature exponent), E_i 는 활성화 에너지(activation energy)이다.

민감도 해석(sensitivity analysis)은 시스템의 종속 변수와 시스템에서 정의되는 다양한 독립변수 사이의 영향을 정량적으로 표현해주는 방법이다. 특히, 반응기구의 지배방정식은 비선형 상미분방정식(non-linear ordinary differential equation)으로 정의되고, 이는 식 (4)와 같이 표시된다.

$$\frac{dZ}{dt} = F(Z, t; a) \quad (4)$$

여기서, Z 는 독립변수로 반응기구에서는 화학종의 질량분율과 온도로 정의되고, a 는 독립변수에 대한 종속변수로 반응기구의 경우 식 (3)의 반응을 식의 빈도인자 (A)이다. 이 때 binary 형태로 저장되는 1 차 민감도 계수 행렬(first-order sensitivity coefficient matrix)은 식 (5)와 같이 정의된다.

$$G_{l,i} = \frac{\partial Z_l}{\partial a_i} \quad (5)$$

시간에 대하여 전미분을 하면 식 (6)을 얻는다.

$$\frac{dG_{l,i}}{dt} = \frac{\partial F_l}{\partial a_i} + \frac{\partial F}{\partial Z} \cdot G_{l,i} \quad (6)$$

2.2 반응기구 축소방법

본 연구의 목적은 착화지연기간의 예측 정확성을 유지하는 범위 내에서 반응기구를 축소하는 것이다. 이를 위해 상세반응기구(79 화학종, 351 반응단계)^(3,4)를 기초로 축소반응기구를 생성하고, 착화지연기간 및 시간에 따른 주요 화학종의 몰농도 변화 등을 비교하면서 축소반응기구의 정확도를 검증하였다.

반응기구의 축소를 위한 방법들은 크게 골격화 방법(skeletalization method)과 대폭 축소 방법(severe reduction method) 두 가지의 방법으로 분류할 수 있다.⁽⁹⁾ 골격화 방법은 상세반응기구를 축소할 때 화학종 및 반응단계만 축소해 반응단계의 반응상수의 형태를 유지하도록 하는 방법이고, 대폭 축소 방법은 상세반응기구의 본래의 성질을 상실할 정도로 화학종을 변형한다든지 반응단계에 대한 반응상수를 조절하는 방법으로 여러 기법⁽¹⁰⁻¹⁴⁾이 사용되고 있다.

DME 연료는 디젤연료에 비하여 단일 화학종의 간단한 화학적 구조를 가지고 있지만 상세반응기구의 경우 CFD 코드에 직접 적용하기에는 계산

Table 1 Operating conditions for closed 0-D homogeneous reactor model (adiabatic and constant volume)

Conditions	Ranges
Initial pressure [bar]	30, 45
Initial temperature [K]	600 – 1200 (each 50K step)
Equivalence ratio	0.6, 0.8, 1.0

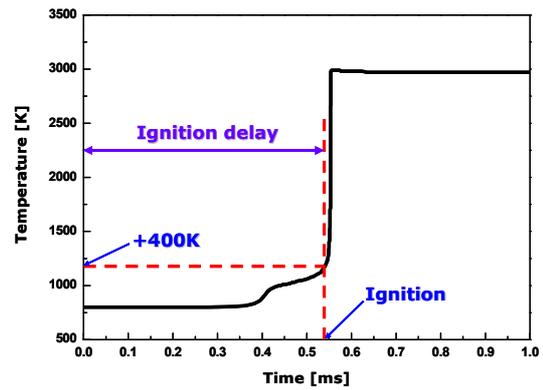


Fig. 2 Definition of ignition delay time ($P_{ini}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$, $T_{ini}=800\text{K}$)

부하가 크므로, DME 연료 반응기구 축소에 관한 연구가 진행되어 왔다.^(15,16) 그러나 선행 연구는 대폭 축소 방법을 사용하였기 때문에 계산조건의 변화에 반응결과가 민감하게 변화하여 CFD 코드에 적용했을 때 예측의 정확도가 낮았다. 따라서 본 연구에서는 골격화 방법을 이용하여 반응기구를 축소하였고, 그 방법은 다음과 같다.

1. 초기압력, 초기온도, 당량비 등을 변화시키면서 단일·정적 폐쇄계인 균질 반응기에서 계산을 수행한다.
2. 화학종들의 최대몰농도 해석을 이용하여 중요한 화학종을 판별하고, 중요하지 않은 화학종 및 그 화학종을 포함하는 반응단계를 반응기구에서 제거한다.
3. 상세반응기구와의 착화지연기간의 비교를 통해 축소반응기구의 정확도를 평가한다.
4. 추가적으로 민감도 해석을 이용하여 중요한 반응단계를 다시 한번 확인한다.

본 연구에서 착화지연기간은 초기온도에서 400K 가 증가할 때까지의 기간으로 정의하였고, 이를 Fig. 2 에 나타내었다. 일반적으로 착화지연기간은 온도 구배(gradient)가 최대이거나, OH 라디칼(radical)의 농도가 최대인 시점⁽¹⁷⁾ 등으로 정의하는데, 이 두 경우 모두 본 연구 착화지연기간과 거

의 일치하는 것을 확인하였다. 반응기구 축소를 위해 사용된 계산조건은 Table 1 과 같다.

3. 수치해석결과

반응기구의 축소를 위하여 SENKIN 코드⁽⁸⁾를 이용해 Table 1 의 운전영역에 대하여 온도변화에 따라 최대몰농도 해석(peak concentration analysis)을 수행하였다. 최대몰농도 해석은 SENKIN 코드로부터 계산되는 시간에 따른 각 화학종의 몰농도 변화를 확인하면서 화학종의 최대몰농도 값을 계산하고, 이 값이 임의의 기준값(threshold value, ϵ)보다 낮을 경우 그 화학종은 중요하지 않는 화학종으로 판단하고, 그 화학종 및 화학종을 포함하는 반응 단계를 제거하는 방법이다.

동일한 초기온도에 대하여 초기압력이 45bar 인 조건이나 당량비가 0.6, 0.8 인 운전조건에서는 초기압력이 30bar, 당량비가 1 인 조건에 비해서 연소가 더 활발하게 일어나기 때문에 이 조건들에 대하여 최대몰농도 해석을 수행하였을 때 보다 적은 화학종으로 구성된 반응기구가 생성되었다. 따라서 본 논문에서는 초기압력이 30bar, 당량비가 1 인 조건이 다른 조건들보다 더 큰 반응기구가 생성되는 조건으로 판단했고, 이 조건에서의 최대몰농도 해석 및 민감도 해석을 수행한 결과를 나타내었다.

Fig. 3 은 초기압력이 30bar, 당량비가 1 인 조건에서 기준값을 10^{-10} 에서 10^{-4} 까지 변화시키면서 화학종 및 반응단계의 개수 변화를 나타내었다. 기준값이 증가함에 따라 반응기구에서의 주요 화학종 및 반응단계가 줄어들었다.

Fig. 4 는 기준값을 적용한 축소반응기구의 예측 정확도가 적합한지를 판단하기 위하여 여러 가지 초기온도 조건에서 두 반응기구를 적용해서 계산한 착화지연시간을 나타내었다. 기준값이 10^{-5} 로 증가할 때까지는 모든 초기온도에서 축소반응기구의 착화지연시간이 상세반응기구의 결과와 거의 일치하였다. 그러나 기준값이 10^{-4} 가 되었을 때, 초기온도가 850K 이상인 계산조건에서 착화지연시간을 길게 예측하였다. 기준값이 10^{-5} 에서 10^{-4} 으로 증가하면서 NTC(negative temperature coefficient) 영역이나 고온 반응에 큰 영향을 미치는 중간생성물이 제거된 것으로 판단된다. 따라서 기준값으로 10^{-4} 을 적용한 축소반응기구는 DME 연료를 적용한 압축착화엔진에 적용하기에 적합하지 않다.

최대함으로 반응기구를 줄이기 위해 10^{-5} 에서 10^{-4} 사이의 기준값을 3 개로 분할($\epsilon = 2.5 \times 10^{-5}$, 5.0

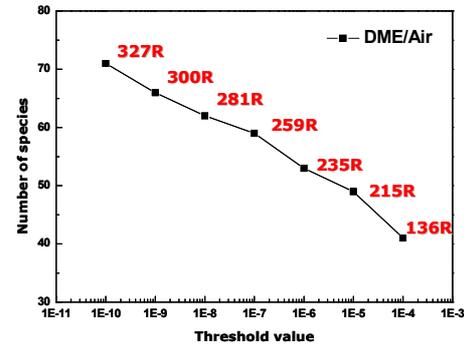


Fig. 3 Reaction mechanism reduction according to the threshold value ϵ ($P_{ini}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$)

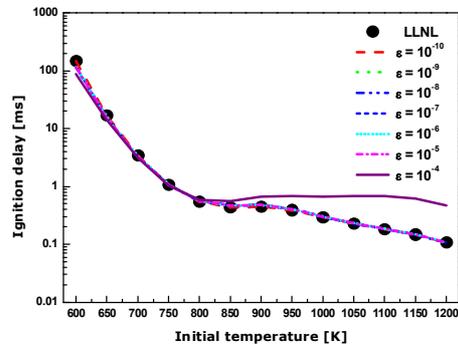


Fig. 4 Sensitivity of ignition delay according to the threshold values from 10^{-10} to 10^{-4} ($P_{ini}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$)

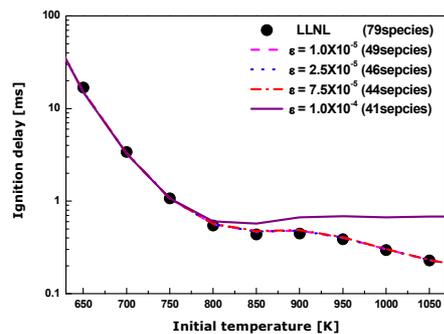


Fig. 5 Sensitivity of ignition delay according to the threshold values from 10^{-5} to 10^{-4} ($P_{ini}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$)

$\times 10^{-5}$, 7.5×10^{-5})하고, 최대몰농도분석을 통하여 각각의 축소반응기구를 생성하였다. 기준값이 5.0×10^{-5} 에서 7.5×10^{-5} 로 증가하여도 동일한 축소반응기구가 생성되었다. Fig. 5 는 각 축소반응기구의 착화지연시간을 나타내었다. 선도에서 나타난 바와 같이 기준값이 7.5×10^{-5} 으로 증가하여도 축소반응기구의 착화지연시간이 상세반응기구의 결과와 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서

압축착화엔진의 운전조건에서의 골격화 방법을 이용한 DME 연료의 축소반응기구는 기준값을 7.5×10^{-5} 으로 적용하였을 때 44 개의 화학종과 166 개의 반응단계로 구성되는데, 이는 상세반응기구와 비교하여 화학종은 약 55% 수준으로 줄었고, 반응단계는 50% 수준으로 줄인 것이다.

기준값을 10^{-5} 에서 7.5×10^{-5} 으로 증가함에 따라 추가적으로 화학종은 5 개($\text{CH}_2(\text{s})$, C_2H_3 , C_2H_5 , CH , HCO_3H), 반응단계는 약 50 개 정도 더 줄일 수 있었다. 또한 기준값을 7.5×10^{-5} 에서 10^{-4} 으로 증가시킬 경우 HCO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCO_3 의 화학종이 제거되고, 세 화학종 중 HCO 를 포함되는 반응단계가 많이 축소된다. HCO 화학종을 포함하는 반응단계는 CO_2 나 H_2O 의 생성에 중요한 역할을 하는 화학종으로, 이 화학종의 축소에 의하여 축소반응기구는 Fig. 5의 결과처럼 NTC 영역 및 고온영역에서의 착화지연기간이 길게 계산하는 것으로 판단된다.

본 연구의 기준값을 적용한 축소반응기구의 착화지연기간 예측 정확도를 상세반응기구와 비교·검증하기 위하여 식 (7)과 같이 착화지연기간에 대한 상대오차를 계산하고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

$$\text{error} = \left| \frac{\tau_{\text{detailed}} - \tau_{\text{reduced}}}{\tau_{\text{detailed}}} \right| \times 100 (\%) \quad (7)$$

이 선도에서 보는 바와 같이 여러 가지 기준값을 이용한 축소반응기구의 착화지연기간이 상세반응기구의 결과와 비교하여 10% 이내의 착화지연기간 오차를 보이고 있고, 일반적으로 DME 연료도 알칸(alkane) 계열의 연료와 같이 착화반응이 저온, NTC, 고온의 영역으로 구분될 수 있는데, 본 연구에서도 800K에서 1000K 정도까지의 NTC 영역에서 오차의 값이 조금 크게 나타났다. NTC의 영역에서는 비록 물농도는 낮아도 착화에 크게 영향을 미치는 중간생성물이 존재하는데, 본 연구의 경우 축소과정을 통하여 그 중간생성물이 제거되어 오차가 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 여러 가지 초기온도에 대하여 착화시점에서의 DME 화학종에 대한 민감도 계수를 나타내었다. 각 초기온도에 대하여 DME 물농도 변화에 가장 큰 영향을 미치는 반응단계 10개에 대한 민감도 계수를 정규화(normalization) 하였다. 정규화한 민감도 계수의 값이 양의 값을 가지면 착화시점에서의 DME의 물농도 증가에 기여를 하는 것을 의미한다.

초기온도가 700K와 900K인 경우를 비교해 보

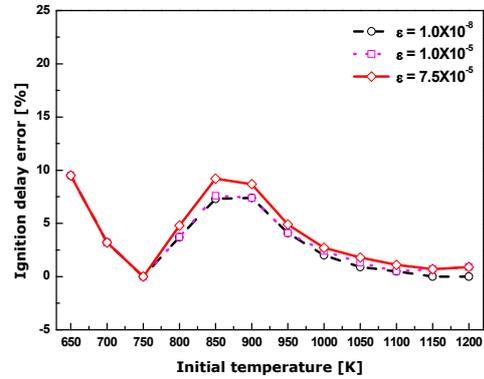
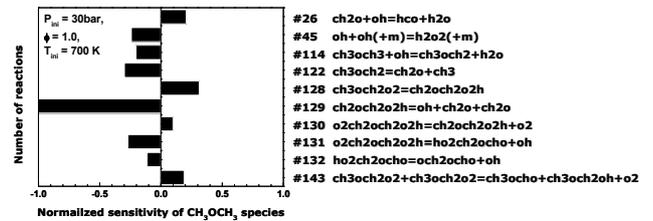
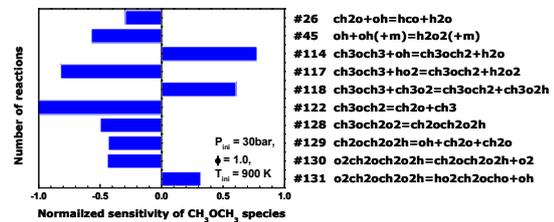


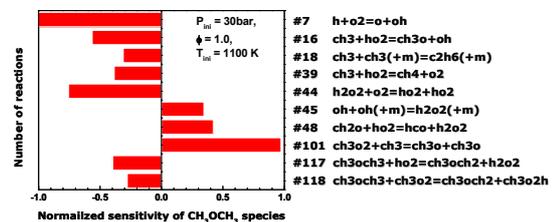
Fig. 6 Ignition delay error according to the threshold values at various initial temperature ($P_{\text{ini}}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$)



(a) $P_{\text{ini}}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$, $T_{\text{ini}}=700\text{K}$



(b) $P_{\text{ini}}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$, $T_{\text{ini}}=900\text{K}$



(c) $P_{\text{ini}}=30\text{bar}$, $\Phi=1.0$, $T_{\text{ini}}=1100\text{K}$

Fig. 7 Sensitivity analysis for the DME (CH_3OCH_3) species of the reduced mechanism according to the various initial temperatures

면, 8 개의 반응단계(#25, #45, #114, #122, #128, #128, #130, #131)가 공통적으로 DME 물농도 변화에 크게 기여한 반응단계로 나타났다. 두 초기온도에서 최고 민감도 계수를 나타내는 반응단계(#129, #122)는 공통적으로 Fig. 1의 반응 개략도에 나타난 것

처럼 β -분리법칙(β -scission)에 의해 분해가 나타나는 반응단계로 DME 몰농도의 급격한 감소에 기여할 것으로 판단된다. 초기온도가 1100K 일 때 DME 몰농도 변화에 크게 기여하는 반응단계들은 낮은 초기온도조건에서 나타났던 반응단계들과 다른 것을 확인할 수 있었다. 이는 고온착화반응은 저온착화반응과 다른 반응경로를 따르는 것을 의미한다.

축소반응기구의 정확도를 검증하기 위하여 단일영역(single zone) HCCI(homogeneous charge compression ignition) 엔진의 수치 모델을 이용하였다. HCCI 엔진의 제원과 계산조건은 Table 2에 나타내었다. SENKIN 코드는 밀폐계(closed system)에서의 연소과정만 계산 가능하므로, 흡기밸브가 닫히는 시점에서 계산을 시작하여 배기밸브가 열리는 시점까지 계산을 수행하였다. 계산의 초기조건으로 초기압력은 1.05bar, 초기온도는 310K 을 사용하였다.

Fig. 8 은 여러 가지 당량비 조건에서 연소실 내부의 압력 변화를 축소반응기구와 상세반응기구에 대하여 비교한 것으로, 당량비와 무관하게 축소반응기구의 압력선도가 상세반응기구의 결과와 거의 동일하게 나타났다. 이것은 본 연구에서 개발된 축소반응기구가 계산 정확도의 손실 없이 상세반응기구를 축소하였다고 판단된다. 또한 당량비가 증가함에 따라 착화는 지연되었고, 착화 가능한 혼합기의 증가로 인하여 연소실 내부 압력은 증가하였다.

Fig. 9 은 희박한 혼합기($\Phi=0.6$)에서의 연소실 내부의 온도 및 주요 화학종의 몰농도 변화를 축소반응기구와 상세반응기구에 대하여 비교한 것으로, 축소반응기구의 선도들이 상세반응기구의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. DME 의 몰농도 변화를 살펴보면, 약 BTDC 11° 부근에서 약간의 몰농도 감소가 발생하고, 크랭크 각도로 2°가 지난 후 급격한 몰농도 감소가 발생하였다. 이는 DME 연료의 저온 및 고온의 2 단 착화 과정을 나타낸 것으로 판단된다. 또한, 화학종 OH 와 H_2O_2 는 2 단 연소의 저온과 고온의 착화지연기간 동안 (BTDC 11°~ BTDC 9°) 45 번 반응단계[OH+OH(+M) = H_2O_2 (+M)]에 의하여 서로 경쟁적인 관계에 있는 것을 확인할 수 있었다. 두 화학종 모두 온도의 증가에 따라 몰농도가 증가하다가 저온착화 이후에 OH 는 45 번 반응단계를 따라 H_2O_2 로 변화하면서 H_2O_2 몰농도를 증가시킨다. H_2O_2 몰농도가 임계점에 도달하면 다시 H_2O_2 가 OH 로 급격히 분해가 되고, 증가된 OH 는 다른 활성기와 반응하

여 CO_2 와 H_2O 를 생성시키면서 큰 반응열을 발생하면서 연소실 내부의 온도를 증가시킨다. 따라서 OH 화학종은 착화시점을 정의하는데 이용될 수 있는 중요한 화학종⁽¹⁷⁾으로 판단된다.

Table 2 Engine specifications and calculation conditions for single-zone HCCI engine model [2]

Item	Description
Bore×Stroke [mm]	75×84.5
Compression ratio	17.8:1
Geometric ratio	3.314
Engine speed [rpm]	1500
IVC [deg. ATDC]	-172
EVO [deg. ATDC]	+128
Equivalence ratio	0.6, 0.8, 1.0

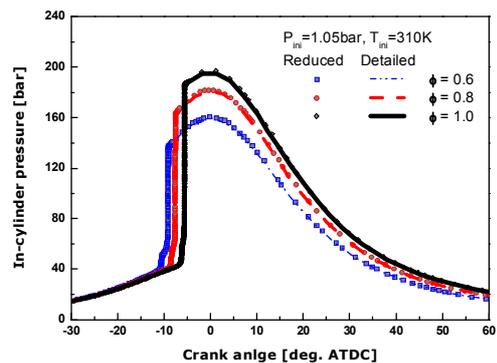


Fig. 8 Comparison of the predicted in-cylinder pressure profiles between detailed and reduced reaction mechanisms according to a various equivalence ratio

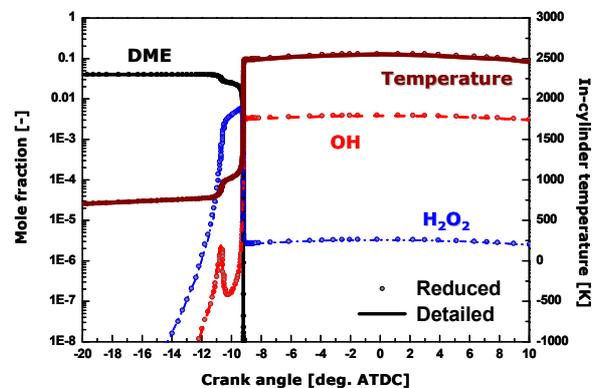


Fig. 9 Comparison of the predicted mole fraction profiles between detailed and reduced reaction mechanisms at the 0.6 of equivalence ratio operating condition ($T_{ini}=310K$, $P_{ini}=1.05bar$)

본 연구의 축소반응기구는 압축착화엔진의 착화 특성을 잘 예측하는 것으로 판단된다. 그러나 그 타당성을 더 정확하게 판단하기 위해서는 본 축소 반응기구를 CFD 코드에 직접 적용하여 중간생성물의 공간적 분포나 난류 유동장이 고려되었을 때의 착화 및 연소특성에 관한 연구가 추가적으로 수행되어야 한다.

4. 결 론

본 연구는 디메틸 에테르를 적용한 압축착화엔진의 착화 및 연소 과정의 모사를 위하여 반응기구 축소에 관한 수치해석적 연구를 수행하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 골격화 방법에서 기준값 $\varepsilon = 7.5 \times 10^{-5}$ 을 적용한 결과 44 개의 화학종과 166 개의 반응단계로 구성되는 축소반응기구를 얻을 수 있었다. 이 반응기구는 기존의 상세반응기구에 비해 화학종은 55%정도, 반응단계는 50%정도 수준으로 축소되었다.

(2) 단일·정적계의 반응기 모델에서 상세반응기구에 비해 축소반응기구를 적용한 경우, 전 온도 범위에서 착화지연기간의 오차가 10% 이내로 압축착화엔진의 착화 및 연소 특성을 잘 예측하는 것으로 판단된다.

(3) 여러 가지 초기온도 조건에서 착화시점에서 DME 화학종의 몰농도 변화에 가장 큰 기여를 하는 반응단계를 민감도 해석을 통하여 확인하였다. 초기온도가 낮은 조건과 높은 조건에서 최고 민감도 계수를 가지는 반응단계가 많이 달라지는 것을 확인할 수 있었다. 민감도 해석을 통하여 각 반응단계들이 화학종의 몰농도나 연소실 내부에 온도 변화에 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

(4) 본 연구에서 개발된 축소반응기구를 단일영역 HCCI 엔진 모델에 적용한 결과, 여러 당량비 조건에서 상세반응기구를 적용했을 때와 비교해 연소실 내부 압력, 온도, 주요 화학종의 변화가 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 착화과정에 중요한 중간생성물로 알려진 OH, H₂O₂ 중간생성물의 생성 결과로부터, 착화특성을 잘 예측하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 DME 연료의 2 단 착화특성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 지원으로 수행한 에너지 인력 양성사업 및 클린 신연료 동력시스템 개발 사업과 환경부 Eco-STAR project(무·저공해 자동

차 사업단), 2 단계 두뇌한국 21 사업의 지원으로 진행되었으며, 연구를 지원하여 주신 기관에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Arcoumanis, C., Bae, C., Crookes, R. and Kinoshita, E., 2008, "The Potential of Di-methyl Ether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-Ignition Engines: A Review," *Fuel*, Vol. 87, pp. 1014~1030.
- (2) Kim, M. Y., Bang, S. H. and Lee, C. S., 2007, "Experimental Investigation of Spray and Combustion Characteristics of Dimethyl Ether in a Common-Rail Diesel Engine," *Energy & Fuels*, Vol. 21, pp. 793~800.
- (3) Dryer, F. L., Fischer, S. L. and Curran, H. J., 2000, "The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. I: High-Temperature Prolysis and Oxidation in Flow Reactors," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 32, pp. 713~740.
- (4) Curran, H. J., Fischer, S. L. and Dryer, F. L., 2000, "The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. II: Low-Temperature Oxidation in Flow Reactors," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 32, pp. 741~789.
- (5) Ryu, B. W., Youn, I. M., Park, S. W. and Lee, C. S., 2009, "Numerical Analysis for Combustion Characteristics of DME fuel in a Compression Ignition Engine Using a Detailed Chemical Kinetic Mechanism," *KSME Spring Conference: Energy and Power Engineering Division*, pp. 204-209.
- (6) Lim, O. T., 2008, "The Investigation of Diesel Spray Combustion in DME HCCI Combustion," *Transactions of the KSME (B)*, Vol. 32, No. 4, pp. 241~248.
- (7) Hwang, C. H., Lee, C. E. and Kum, S. M., 2007, "NOx Emission Characteristics of Dimethyl Ether/Air Nonpremixed Flames," *Transactions of the KSME (B)*, Vol. 31, No. 11, pp. 926~935.
- (8) Lutz, A. E., Kee, R. J. and Miller, J. A., 1987, "SENKIN: A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis," SAND87-8248.
- (9) Naik, C. V., Puduppakkam, K., Wang, C., Kottalam, J. Liang, L., Hodgson, D. and Meeks, E., "Applying Detailed Kinetics to Realistic Engine Simulation: the Surrogate Blend Optimizer and Mechanism Reduction Strategies," *SAE Paper*, 2010-01-0541.
- (10) Lu, T. and Law, C. K., 2005, "A Directed Relation Graph Method for Mechanism Reduction," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 30, pp. 1333~1341.
- (11) Valorani, M., Creta, F., Goussis, D. A., Lee, J. C. and Najm, H. N., 2006, "An Automatic Procedure for the Simplification of Chemical Kinetics Mechanisms Based on CSP," *Combustion and Flames*, Vol. 146, pp.

- 29~51.
- (12) Vajda, S., Valko, P. and Turanyi, T., 1985, "Principal Component Analysis of Kinetic Models," *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 17, pp. 55~81.
- (13) Maas, U. and Pope, S. B., 1992, "Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space," *Combustion and Flame*, Vol. 88, pp. 239~264.
- (14) Ahmed, S. S., Mauss, F., Moreac, G., and Zeuch, T., 2007, "A Comprehensive and Compact N-Heptane Oxidation Model Derived Using Chemical Lumping," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 9, pp. 1107~1126.
- (15) Yamaguchi, T., Matsumoto, A., Takada, Y. and Wakisaka, T., 2007, "Reduction of Detailed Elementary Reaction Schemes by Newly-developed Automatic Scheme Reduction Tool "ASRT"," *SAE Paper*, 2007-01-1879.
- (16) Kim, H., Cho, S. and Min, K., 2003, "Reduced Chemical Kinetic Model of DME for HCCI Combustion," *SAE Paper*, 2003-01-1822.00
- (17) Warnatz, J., Mass, U. and Dibble, R. W., 1999, *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer-Verlag, pp. 230~235.