

# 직접 관계 그래프(DRG)를 이용한 디젤 연료의 상세 화학 반응 기구 축소화

이영재\* · 허강열\*\*

## Skeletal Chemical Mechanisms for a Diesel Fuel Surrogate by the Directed Relation Graph(DRG)

Young J. Lee and Kang Y. Huh

### ABSTRACT

It is a challenging task to apply large detailed chemical mechanisms of fuel oxidation in simulation of complex combustion phenomena. There exist a few systematic methodologies to reduce detailed chemical mechanisms to smaller sizes involving less computational load. This research work concerns generation of a skeletal chemical mechanism by a directed relation graph with specified accuracy requirement. Two sequential stages for mechanism reduction are followed in a perfectly stirred reactor(PSR) for high temperature chemistry and to consider the autoignition delay time for low and high temperature chemistry. Reduction was performed for the detailed chemical mechanism of n-heptane consisting of 561 species and 2539 elementary reaction steps. Validation results show acceptable agreement for the autoignition delay time and the PSR calculation in wide parametric ranges of pressure, temperature and equivalence ratio.

**Key Words :** Directed relation graph, Skeletal chemical mechanism, n-heptane

### 기 호 설 명

#### Alphabets

$A$  : Pre-exponential factor  
 $C$  : Molar concentration  
 $E$  : Activation energy  
 $F$  : Correction term  
 $K$  : Number of species  
 $I$  : Number of reactions  
 $R$  : Production rate  
 $T$  : Temperature

#### Greeks

$\beta$  : Temperature exponent  
 $k$  : Rate constant

$\nu$  : Stoichiometric coefficient

$w$  : progress variable

#### Subscripts

$A$  : Species A  
 $b$  : Backward  
 $f$  : Forward  
 $i$  :  $i$ -th elementary reaction  
 $j$  :  $j$ -th species

#### Superscripts

' : Forward stoichiometric coefficient  
 " : Backward stoichiometric coefficient

## 1. 서론

최근 탄화수소 연료의 산화 과정에 대한 상세 화학 반응 기구에 대하여 압력, 온도, 그리고 당량비의 변화에 따른 넓은 운전 영역을 포괄할 수 있도록 요

소 반응 과정과 반응률에 대한 기초 연구가 활발히 이루어지고 있다. 상세 화학 반응 기구는 화학종과 반응 과정의 다양성과 거대성으로 인해 난류연소 등 물리적으로 복잡한 연소 현상 계산에 직접 적용하는 데에 문제점을 지니고 있다. 이는 넓은 범위의 시간 스케일을 가지는 다양한 요소 반응 과정과 거대한 반응 기구의 크기로 인해 계산 부하가 과도하게 증가하기 때문이다. 반응 시간 스케일에 의한 stiffness

\* 포항공과대학교 기계공학과

† 연락저자, huh@postech.ac.kr

는 수치 해석의 범위를 제한하며 복잡한 연소 해석을 수행하는데 있어 어려움의 원인이 된다. 따라서 실용적 연소해석을 위하여 축소 반응 기구의 개발 연구가 상세 화학 반응 기구의 규모와 stiffness를 최소화하는 방향으로 진행되고 있다.

기구 축소화 과정은 상세 화학 반응 기구로부터 두 가지 단계를 거쳐 이루어진다. 첫 번째 단계는 넓은 연소 조건을 고려한 데이터를 바탕으로 불필요한 화학종과 요소 반응을 제거하는 기초 축소화 과정이다. 거대한 상세 화학 반응 기구에서 불필요한 화학종을 제거하는 방법에는 반응물 해석법[1]과 자코비안 해석법[2]이 있다. 반응물 해석법은 임의의 화학종 제거로 인해 나머지 화학종의 반응물에 주요한 오차를 유발하지 않을 경우 해당 화학종의 제거가 가능하다는 이론이다. 이 방법은 비교적 간단하여 축소화 과정에 적용하기 용이하지만 제거 가능한 화학종을 모두 검증해야 하는 불편함으로 인해 계산 부담이 크다. 자코비안 해석법에서는 주요 화학종과 다른 임의의 화학종 간의 결합 관계성을 정의하는 것이 가능하다. 하지만 계산 과정에서의 반복성과 결합 관계 정도를 정의하는 경계치가 임의적이라는 단점이 있다. 상세 축소화법[3]은 불필요한 화학 반응 과정을 제거하는 접근법으로서 사전 통제 반응 과정과 다른 반응 과정의 반응물 비교를 통해서 체계적으로 불필요한 화학 반응 과정을 결정하는 이론이다. 이 방법은 불필요한 화학 반응 과정을 정의하고 제거하는데 용이하지만 거대한 상세 화학 반응 기구에서 우선적으로 사전 통제 반응 과정을 정의하는데 있어 보편적인 기준이 결여되어 있으며, 화학 반응 과정만이 고려 대상이므로 결합 화학종 제거를 위한 정보가 부족하다. 직접 관계 그래프법[4-6]은 효과적으로 결합 화학종 고려 과정을 해결하고 제거 가능한 화학종을 결정하기 위한 방법으로서 화학 반응 과정에 대한 전문적 지식 및 이론에 대한 요구를 최소화한 방법이다.

두 번째 단계는 부분 평형과 유사 정상 상태 가정[4,6,7]의 적용을 통해 기초 화학 반응 기구로부터 축소 반응 기구를 생성하는 과정이다. 탄화수소 연료에 대한 축소 반응 기구는 민감도 해석법[8-12], computational singular perturbation(CSP)[13-15], 그리고 intrinsic low-dimensional manifolds(ILDM)법[16]을 기반으로 하여 개발, 연구되고 있다. 유사 정상 상태의 화학종을 정의하는 작업은 몰분율, 생성물, 그리고 민감도 해석을 기반으로 한 데이터 비교를 통해서 수행되었다. 그러나 모든 화학종의 반응 과정에서 최소의 시간 스케일을 정의하는 것이 어렵기 때문에 다양한 연소 조건에서 만족스러운 결과를 주기 어렵다. 민감도 해석법에서는 화학종들 간의 합성 및 분해 과정에 대한 정보가 제공되지 않는 단점

이 있다. CSP법은 빠른 혹은 느린 화학 반응 과정에서 서로 다른 시간 스케일과 정상 상태 화학종을 효과적으로 정의할 수 있다. ILDM법은 상수 자코비안 가정으로 인해 결과의 정확성이 떨어질 수 있으나 다른 방법에 비해 수학적 정립도가 높은 방법이다.

본 연구에서는 앞서 언급된 두 가지 단계 중에서 상세 화학 반응 기구로부터 기초 화학 반응 기구를 생성하는 첫 단계에 대한 연구에 초점을 두었다. 대상 연료로는 디젤 엔진 해석에서 보편적으로 적용되고 있는 n-heptane[17]을 선택하였으며, 개발된 기초 화학 반응 기구의 검증 절차로서 상세 화학 반응 기구와 기초 화학 반응 기구의 점화 지연 예측 및 완전혼합반응기 계산 결과 비교를 통해서 수행되었다.

## 2. 직접 관계 그래프법

서로 복잡하게 연관되어 있는 화학종들로 인해서 보편적으로 불필요한 화학 반응을 정의하는 것보다 불필요한 화학종을 정의하는 것이 더욱 중요하다. 기초 반응 축소 과정은 상세 화학 반응 기구에서 불필요한 화학종과 화학 반응을 정의하고 그것들을 제거하는 것에 목적이 있다. 직접 관계 그래프법은 상세 화학 반응 기구에서 임의의 화학종 B의 제거로 인해 임의의 화학종 A의 생성물에 주요한 에러를 유발하는, 즉, 결합 화학종을 효과적으로 정의하기 위해서 고안된 방법이다. 화학종 A의 생성물은 화학종 A가 관여된 모든 화학 반응의 반응물의 총합으로 표현되며, 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$R_A = \sum_{i=1}^I \nu_{A,i} w_i \quad (1)$$

여기서 아래첨자  $i$ 와  $A$ 는 각각  $i$ 번째 반응 과정과 화학종 A를 의미한다.  $\nu_{A,i}$ 는 화학종 A의 화학량적 상수이다.  $i$ 번째 화학 반응에 대한 반응물  $w_i$ 는 전방향률과 후방향률의 차이로 구해지며, 식 (2)와 같다.

$$w_i = k_{fi} \prod_{j=1}^K C_j'^{i_j} - k_{bi} \prod_{j=1}^K C_j''^{i_j} \quad (2)$$

식 (2)에서  $C_j$ 는 화학종 A의 몰농도이며,  $k_{fi}$ 과  $k_{bi}$ 는 각각  $i$ 번째 화학 반응의 전방향률, 후방향률 상수이다. 위첨자 '은 화학종 A의 전방향 화학량적 상수이고, ''은 후방향 화학량적 상수를 의미한다.

$I$ 개의 화학 반응으로 구성된 화학 반응 기구에서 전방향률 상수는 전형적으로 Arrhenius temperature dependence로 가정된다.

$$k_{fi} = [A_i T^{\beta_i} \exp(-E_i/RT)] F_i \quad (3)$$

여기서  $A_i$ 는 지수 앞자리인자,  $\beta_i$ 는 온도 지수,  $E_i$ 는 활성화 에너지, 그리고  $F_i$ 는 제 3의 화학종에 대한 상관관계 항이다.

임의의 화학종이 다른 화학종에 직접적으로 미치는 영향을 정량화하기 위해서 화학종 A의 생성물에 대한 화학종 B의 영향력을 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1,I} |\nu_{A,i} w_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1,I} |\nu_{A,i} w_i|} \quad (4)$$

위의 식 (4)에서 화학종 B가  $i$ 번째 화학 반응에 관여한다면  $\delta_{Bi}$ 는 1이 되고 그러하지 못한 경우에는 0가 된다.

만약 상대 오차  $r_{AB}$ 의 값이 충분히 크다면, 상세 화학 반응 기구에서 화학종 B의 제거로 인해서 화학종 A의 생성물에 큰 오차를 유발할 가능성이 있다. 그러므로 기초 화학 반응 기구에서 화학종 A가 유지된다면 화학종 B도 기초 화학 반응 기구에서 유지되어야 한다. 화학종 A에 대한 화학종 B의 의존도를 규명하기 위해서는 임의의 작은 경계치인  $\epsilon$  값을 규정한다. 만약 상대 오차  $r_{AB}$  값이 경계치  $\epsilon$  보다 작다면 화학종 A에 대한 화학종 B의 의존도가 낮으므로 화학종 B는 제거될 수 있으며, 이는 화학종 A에 대한 화학종 B의 상관관계가 성립되지 않음을 의미한다. 결론적으로 직접 관계 그래프법의 구조는 다음과 같이 정리된다.

- 1) 직접 관계 그래프에서 화학종들 간의 관계도는 오직 상세 화학 반응 기구에서 구성되어야 한다.
- 2) 상대 오차가 경계치  $\epsilon$ 보다 크다면 두 화학종 간의 관계도가 성립된다.
- 3) 직접 관계 그래프에서 시작 화학종은 연료와 같은 주된 화학종으로 선택되어야 있다.

Fig. 1은 간단한 직접 관계 그래프를 도시화한 것이다. 화살표는 화학종 간의 의존 방향을 의미하며 두께는 의존 정도를 나타낸 것이다. 시작 화학종인 A는 연료와 같은 주된 화학종이므로 반드시 기초 화학 반응 기구에서 유지되어야 한다. Fig. 1에서 화학종 A는 화학종 B와 E에 의존도를 보이는 반면 화학종 B와 E는 화학종 A에 대한 의존도를 보이지 않는다. 화학종 B와 D는 화학종 A에 대해서 강한 의존도를 가지는 결합 화학종이므로 기초 화학 반응 기구에서 유지되어야 한다. 화학종 E는 주된 화학종 A의 의존도를 가지지만 최종 생성물이 아닌 중간 생성물인 경우에는 제거될 수 있다. 하지만 화학종 A에 대한 화학종 E의 의존도가 높은 경우 상세 화

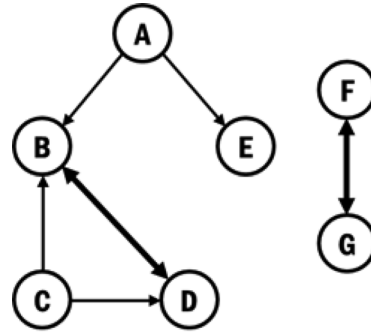


Fig. 1. Typical configuration of the directed relation graph (DRG).

학 반응 기구의 제거 가능 화학종에서 제외된다. 결합 화학종인 B와 D, 그리고 화학종 F와 G는 상호 높은 의존도를 보인다. 높은 의존도를 보이는 결합 화학종은 기초 화학 반응 기구에서 동시에 제거되거나 유지되어야 한다. 앞서 언급된 과정을 종합하여 화학종 E가 제거 가능하다고 판단되면, Fig. 1의 예에서는 화학종 A, B, 그리고 D가 기초 화학 반응 기구를 구성하는 화학종으로 결정될 수 있다.

### 3. 기초 화학 반응 기구

#### 3.1. 화학 반응 기구 생성 프로그램

Mechanism Automatic Reduction Software(MARS) [18]는 Case Western Reserve University의 Niemeyer 등에 의해서 개발되었으며, 여기서는 MARS와는 별도로 저자들에 의해 본 논문에 소개된 절차에 따라 개발되었다. 본 프로그램은 사용자에게 요구되는 화학 반응 기구에 대한 이해 및 계산의 반복성을 최소화 하고 자동화 과정을 통해서 신속하게 화학 반응 과정에서의 화학종의 생성물에 대한 데이터 샘플의 확보와 상세 화학 반응 기구의 축소화 과정을 통합하기 위해 개발되었다. 프로그램에서는 축소하고자 하는 상세 화학 반응 기구의 종류, 온도, 압력, 그리고 당량비와 같이 사용자가 요구하는 운전 범위, 그리고 화학 반응 기구 검증 과정을 통한 상세 및 기초 화학 반응 기구의 오차의 최소화를 통해서 기초 화학 반응 기구의 생성을 위한 초기 조건을 결정하게 된다. 그러므로 기초 화학 반응 기구의 생성 이전에 사용자의 요구 및 필요에 대한 정확한 이해를 토대로 기초 화학 반응 기구 생성을 위한 초기 조건 기준을 확실히 마련하는 것이 중요하다.

본 프로그램은 CHEMKIN-II[19]를 기반으로 포트란77 언어를 사용하여 개발되었다. Fig. 2는 프로그램을 구성하고 있는 각 요소들 간의 흐름을 개략적으로 도시화한 것이다. 본 프로그램은 예혼합 0-D

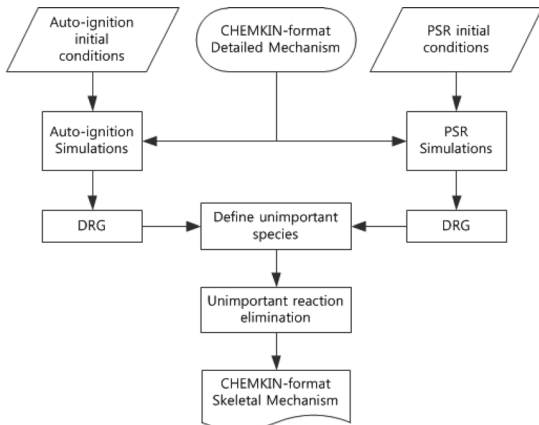


Fig. 2. Flowchart of program inputs and components.

반응 모델인 자발화(Auto-ignition) 계산과 완전혼합 반응기(Perfectly Stirred Reactor, PSR) 계산을 포함하고 있다. 자발화 모델은 닫혀있는 반응기에서 주어진 압력에 대해 정상 상태를 가정하여 연료/공기의 혼합 기체의 점화 지연 시간을 예측할 수 있도록 한다. 반면, 완전혼합반응기 모델은 자발화 모델과는 다르게 정상 상태 가정을 통해서 반응기 내의 체류 시간에 따른 연소 현상을 파악할 수 있다. 두 모델에 대한 각각의 초기 조건과 축소하고자 하는 상세 화학 반응 기구가 제공되면 자발화 및 완전혼합반응기 모델은 독립적으로 모든 화학종에 대한 생산률을 실시간으로 고려, 저장하게 되고 식 (4)에서 제안된 경계치를 바탕으로 불필요한 화학종을 직접 관계 그래프법을 통해서 판단하게 된다. 불필요한 화학종들에 대한 판단이 마무리가 되면 판단된 데이터를 바탕으로 불필요한 화학종 및 화학 반응 과정을 상세 화학 반응 기구에서 제거하게 되고, 사용자가 바로 사용할 수 있는 CHEMKIN 화학 반응 기구 형태의 기초 화학 반응 기구를 결과물로 도출해낸다.

### 3.2. N-heptane의 기초 화학 반응 기구 생성

N-heptane은 대표적으로 사용되는 디젤 모사 연료로서 본 연구를 위해서 Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL)에서 공개한 n-heptane의 상세 화학 반응 기구[17]를 적용하였다. N-heptane의 상세 화학 반응 기구는 561개의 화학종과 2539개의 요소 화학 반응으로 구성되어 있다. 연료 분자의 크기가 큰 n-heptane의 연료 산화 과정은 메탄이나 아세틸렌과 같

이 저탄소 연료에 비해 보다 복잡한 과정을 거치게 된다. 뿐만 아니라, 고탄소 연료의 특징인 부온도계수(Negative Temperature Coefficient, NTC) 영역의 특성을 보이며, 저온 영역에서 2단계 혹은 다단계 점화 특성을 나타낸다. 이러한 연료 특성을 구현하기 위해서 n-heptane의 상세 화학 반응 기구의 크기는 다른 저탄소 연료 반응 기구에 비해 그 크기가 매우 크다. 결론적으로 n-heptane의 기초 화학 반응 기구의 개발은 상세 화학 반응 기구의 크기를 축소하되 연료의 특성을 유지하는 것이 중요하다.

앞서 언급된 직접 관계 그래프법을 이용한 화학 반응 기구 축소화를 위해 완전혼합반응기와 자발화 계산이 수행되었으며, 계산 범위는 다양한 연소 조건을 충족시키기 위해서 Table 1과 같이 설정하였다. 자발화 계산에서는 n-heptane의 부온도계수 영역과 고온 연소 영역을 포괄할 수 있도록 600~1,500 K를 적용하였으며, 완전혼합반응기 계산에서 체류시간은 소염에서 평형 조건까지 포괄할 수 있도록 하였다.

Fig. 3은 직접 관계 그래프법의 경계치 변화에 따른 기초 화학 반응 기구의 화학종 개수를 나타낸 것이며 경계치 변화에 따른 기초 화학 반응 기구에서의 화학종 개수의 의존도를 확인할 수 있다. 참고로 시작 화학종은 계산에서 연료로 사용된 n-heptane으로 선택하였다. 본 연구에서 기초 화학 반응 기구로 적절한 경계치  $\epsilon$ 은 0.2로 선택되었으며, 기초 화학 반응 기구를 구성하고 있는 화학종의 개수는 196개이다. 이는 상세 화학 반응 기구를 구성하고 있는

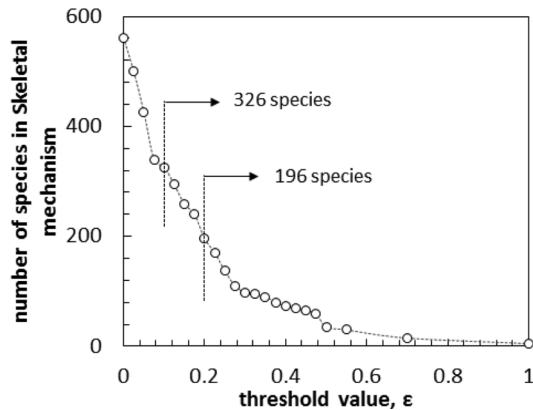
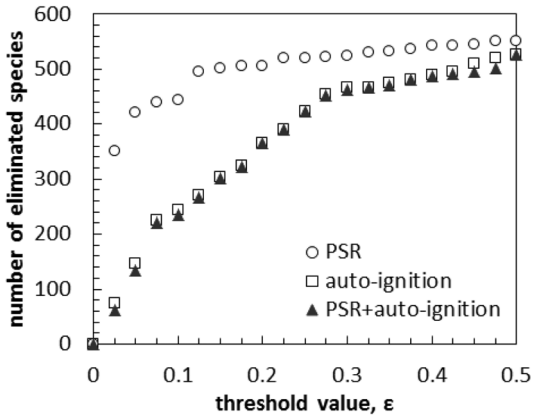


Fig. 3. Dependence of number of species in the skeletal chemical mechanism as a function of the user-specified threshold value  $\epsilon$ .

Table 1. Initial conditions for homogeneous 0-D reactor models

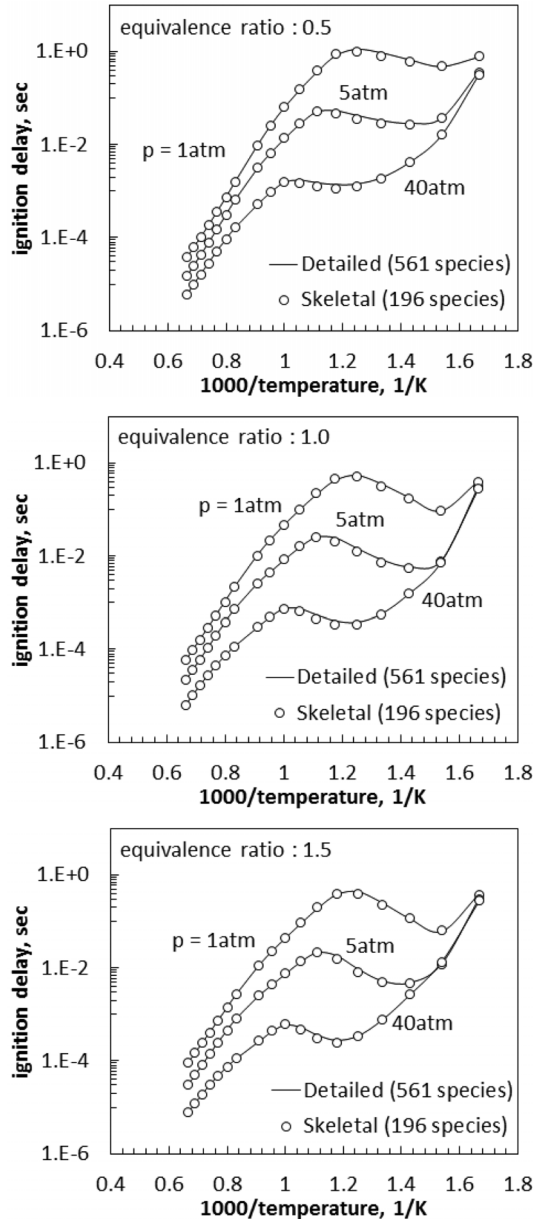
	Pressure (atm)	Equivalence ratio	Initial temp. (K)	체류시간 (sec)
Auto-ignition	1~40	0.5~1.5	600~1500	-
PSR	1~40	0.5~1.5	300	Extinction~Equilibrium



**Fig. 4.** Number of eliminated species in detailed chemical mechanism as a function of the user-specified threshold value  $\epsilon$ .

561개의 화학종에 약 70% 수준으로 축소된 결과를 얻었다. 또한 기초 화학 반응 기구의 화학 반응 개수는 1,065개로 상세 화학 반응 기구의 화학 반응의 약 50% 정도 수준이다. 자발화 및 완전혼합반응기 계산을 바탕으로 식 (4)의 경계치 변화시켰을 때 각 모델에서의 제거 가능한 화학종 개수를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 완전혼합반응기 계산에서는 정상 상태를 가정하여 계산을 수행하였기 때문에 자발화 계산 결과에 비해서 제거 가능한 화학종의 개수가 많다는 것을 알 수 있다. 또한 자발화 및 완전혼합반응기 계산을 모두 고려한 결과에서는 전반적으로 자발화 계산을 바탕으로 제거 가능한 화학종을 판단한 결과와 유사한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 n-heptane의 경우 복잡한 화학 반응 과정과 연소 특성으로 인해 고온 영역보다 저온 및 부온도 계수 영역에 대한 중요도가 높다는 것을 의미한다.

화학종 196개로 구성된 n-heptane의 기초 화학 반응 기구의 검증은 기구 축소화 과정에서 적용되었던 운전 범위를 바탕으로 상세 화학 반응 기구와의 결과 비교를 통해서 수행되었다. Fig. 5는 당량비가 0.5~1.5, 초기 압력이 1~40 atm일 때, 초기 조성 온도 변화에 따른 연료와 공기의 혼합 기체의 점화 지연 계산 결과를 비교한 것이다. 계산 결과를 바탕으로 196개의 기초 화학 반응 기구는 부온도계수 영역 및 고온 영역에 대한 모사는 상세 화학 반응 기구와 유사한 결과를 도출하였다. Fig. 6은 점화 지연 계산과 같은 당량비와 압력에 대해서 체류시간 변화에 따른 완전혼합반응기 계산 결과를 비교한 것이다. 완전혼합반응기 계산 결과 역시 점화 지연 계산 결과와 마찬가지로 생성된 기초 화학 반응 기구는 상세 화학 반응 기구의 특성을 충실히 반영된 것으로 판단된다. 참고적으로 상세 화학 반응 기구에서 소염 근



**Fig. 5.** Comparison of calculated ignition delay of n-heptane/air mixture auto-ignition as a function of initial temperature under constant pressure.

처 영역에서의 완전혼합반응기 계산은 불안정하였으나, 기초 화학 반응 기구를 구성하고 있는 화학종 및 화학 반응 개수 감소로 인해서 계산의 수렴성이 개선되었음을 확인하였다. 이는 기초 화학 반응 기구의 적용이 전체적인 계산 시간의 감소 효과 이외에 Newton solver를 기반으로 한 응용 프로그램에서 기초 화학 반응 기구를 적용하게 되면 계산 수렴성을 개선할 수 있음을 의미한다. 결론적으로 다양한 운전

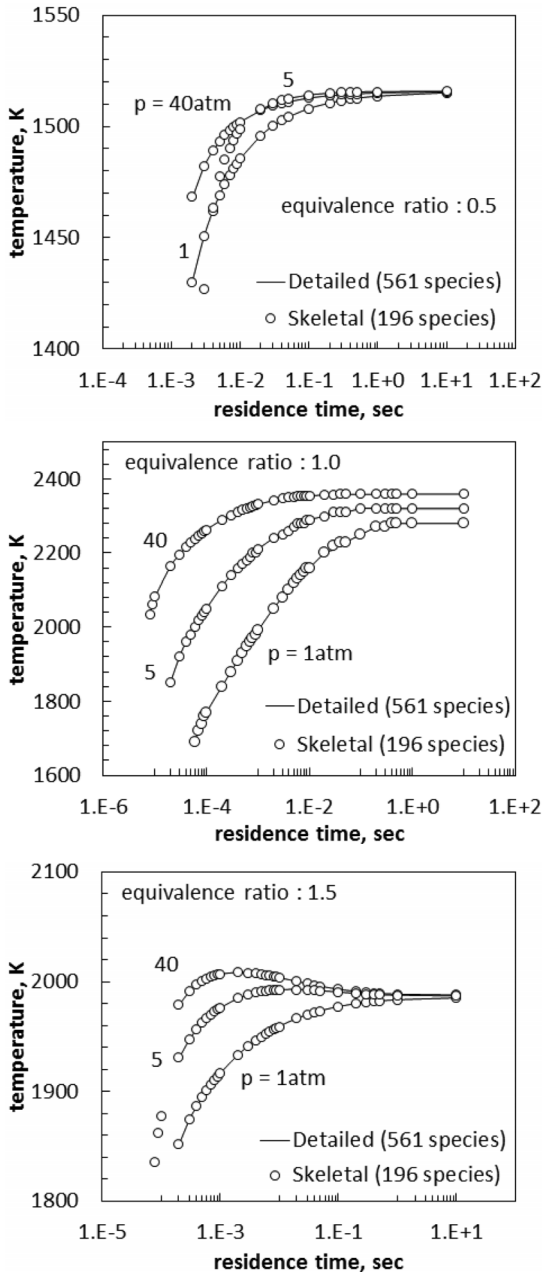


Fig. 6. Comparison of 완전혼합반응기 simulation of n-heptane/air mixture as a function of various 체류시간 s.

조건에 대한 자발화 및 완전혼합반응기 계산 결과 비교를 바탕으로 직접 관계 그래프법의 알고리즘에 대한 타당성을 검증할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기초 화학 반응 축소화를 위해서

직접 관계 그래프법을 적용한 화학 반응 기구 자동 생성 소프트웨어의 개발과 이를 이용하여 n-heptane 상세 화학 반응 기구로부터 축소된 기초 화학 반응 기구를 도출하였다. 직접 관계 그래프법(DRG)은 효과적으로 결합 화학종을 판단하고 화학종들 간의 생산률 데이터를 바탕으로 제거 가능한 화학종을 쉽게 선별할 수 있는 방법이다.

본 방법론을 적용한 화학 반응 기구 자동 생성 소프트웨어를 이용하여 초기 압력 1~40 atm, 당량비 0.5~1.5 운전 범위에 대해서 화학종 561개와 화학 반응 2,539개로 구성된 n-heptane의 상세 화학 반응 기구로부터 화학종 196개와 화학 반응 1065개의 기초 화학 반응 기구로 축소할 수 있었다. Fig. 4의 결과를 바탕으로 화학 반응 기구 축소화 과정에서 완전혼합반응기에서는 정상 상태를 가정하여 계산을 수행하였기 때문에 자발화 결과에서 비해서 불필요한 화학종의 개수가 더 큰 것을 확인하였으며, 자발화 및 완전혼합반응기 계산을 모두 고려한 결과에서는 전반적으로 자발화 계산을 통해 얻은 결과와 유사한 경향을 보였다. 이는 n-heptane의 경우 고온 영역보다 저온 및 부연도계수 영역에 대한 중요도가 높은 것으로 판단될 수 있다.

기초 화학 반응 기구의 검증은 화학 반응 기구 축소화 과정에 적용되었던 운전 범위를 바탕으로 상세 화학 반응 기구와의 점화 지연 및 완전혼합반응기 계산 결과 비교를 통해서 수행되었으며, 모든 연소 조건에서 대해 합리적인 결과를 도출하였다. 본 연구를 통해서 개발된 기초 화학 반응 기구는 상세 화학 반응 기구 대비 그 크기가 크게 감소되어 전체적인 계산 시간의 감소 효과를 얻을 수 있었으며 이외에 Newton solver를 기반으로 한 응용 프로그램에서 기초 화학 반응 기구의 적용을 통해서 계산의 수렴성을 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다. 추후 본 연구에서 개발된 기초 화학 반응 기구를 기반으로 하여 부분 평형 및 유사 정상 상태 가정을 통하여 최종적으로 n-heptane의 축소 화학 반응 기구를 개발할 계획을 가지고 있다.

#### 참고문헌

- [1] T. Turanyi, "Reduction of large reaction mechanisms", *New J. Chem.*, Vol. 14, 1990, pp. 795-803
- [2] A.S. Tomlin, M.J. Pilling, T. Turanyi, J.H. Merkin and J. Brindley, "Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen: Sensitivity and quasi-steady-state analyses", *Combust. Flame*, Vol. 91, 1992, pp. 107-130
- [3] H. Wang and M. Frenklach, "Detailed reduction of reaction mechanisms for flame modeling", *Com-*

- bust. Flame, Vol. 87, 1991, pp. 365-370
- [4] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, "A directed relation graph method for mechanism reduction", Proc. Combust. Inst., Vol. 2005, 30, pp. 1333-1341
- [5] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, "Linear time reduction of large kinetic mechanism with directed relation graph: n-Heptane and iso-octane", Combust. Flame, Vol. 144, 2006, pp. 24-36
- [6] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, "Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: n-heptane", Combust. Flame, Vol. 154, 2008, pp. 153-163
- [7] N. Peters, "Numerical Simulation of Combustion Phenomena", Lecture Notes in Physics. Springer, Berlin, Vol. 241, 1985, pp. 90-109
- [8] N. Peters and R.J. Kee, "The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism", Combust. Flame, Vol. 68, 1987, pp. 17-29
- [9] J.Y. Chen, "A general procedure for constructing reduced reaction mechanisms with given independent relations", Combust. Sci. Technol., Vol. 57, 1988, pp. 89-94
- [10] M.D. Smooke, "Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames", Lecture Notes in Physics, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 384, 1991, pp. 1-28
- [11] Y. Ju and T. Niioka, "Reduced kinetic mechanism of ignition for nonpremixed hydrogen/air in a supersonic mixing layer", Combust. Flame, Vol. 99, 1994, pp. 240-246
- [12] C.J. Sung, C.K. Law and J.Y. Chen, "An augmented reduced mechanism for methane oxidation with comprehensive global parametric validation", Proc. Combust. Inst., Vol. 27, 1998, pp. 295-304
- [13] A. Massias, D. Diamantis, E. Mastorakos and D. A. Goussis, "An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data", Combust. Flame, Vol. 117, 1999, pp. 685-708
- [14] A. Massias, D. Diamantis, E. Mastorakos and D. A. Goussis, "Global reduced mechanisms for methane and hydrogen combustion with nitric oxide formation constructed with CSP data", Combust. Theory Modelling, Vol. 3, 1999, pp. 233-257
- [15] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, "Complex CSP for chemistry reduction and analysis", Combust. Flame, Vol. 126, 2001, pp. 1445-1455
- [16] U. Maas and S.B. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space", Combust. Flame, Vol. 88, 1992, pp. 239-264
- [17] [https://www-pls.llnl.gov/?url=science\\_and\\_technology-chemistry-combustion](https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion)
- [18] K. E. Niemeyer, "Skeletal mechanism generation for surrogate fuels", Master Thesis, Case western Reserve University, 2010
- [19] R. J. Kee, F. M. Rupley and J. A. Miller, "Chemkin-II: A FORTRAN chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", SAND89-8009, 1989

접수일 : 2011. 03. 09  
심사완료일 : 2011. 06. 04