

# Methyl Butanoate의 상세 화학 반응 메커니즘 자동 축소화를 통한 기초 반응 메커니즘의 생성 및 검증

이영재<sup>\*†</sup> · 허강열<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>한국생산기술연구원 · <sup>\*\*</sup>포항공과대학교

## Chemical Mechanism Reduction and Validation of Methyl Butanoate by Automatic Reduction Procedure

Youngjae Lee<sup>\*†</sup> and Kang Y. Huh<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Industrial Technology, <sup>\*\*</sup>Pohang University of Science and Technology

(Received 13 November 2015, Received in revised form 22 June 2016, Accepted 26 June 2016)

### ABSTRACT

In this study, skeletal mechanisms are produced by directed relation graph with specified threshold value and sensitivity analysis based on species database from the directed relation graph. Skeletal mechanism is optimized through the elimination of unimportant reaction steps by computational singular perturbation importance index. Reduction is performed for the detailed mechanism of methyl butanoate consisting of 264 species and 1219 elementary reactions. Validation shows acceptable agreement for auto-ignition delays in wide parametric ranges of pressure, temperature and equivalence ratio. Methyl butanoate has been proposed as a simple biodiesel surrogate although the alkyl chain consists of four carbon atoms. The resulting surrogate mechanism for n-heptane and MB consists of 76 species and 226 reaction steps including those for NOx.

**Key Words** : Soybean biodiesel, Methyl butanoate, Skeletal mechanism generation, Ignition delay

### 기 호 설 명

#### Alphabets

A : Species A

$\epsilon$  : User specified threshold value

$i$  :  $i$ -th reaction

$I$  : Number of reaction

$I_{k,i}$  : Importance index of  $i$ -th reaction to the production rate of  $k$ -th species

$M$  : Number of species in the skeletal mechanism

$\nu_{A,i}$  : Stoichiometric coefficient for the species A

$R_A$  : Production rate of species A

$r_{AB}$  : Normalized contribution of species B to the production rate of species A

$w_i$  : Rate of progress variable for  $i$ -th reaction

## 1. 서론

최근 바이오디젤 연료의 산화 과정에 대한 상세 화학 반응 메커니즘에 대해 압력, 온도, 그리고 당량 비 변화에 따른 다양한 운전 영역을 포괄할 수 있도록

록 요소 반응 과정과 반응물에 대한 기초 연구가 활발히 이루어지고 있다. 상세 화학 반응 메커니즘은 화학종과 반응 과정의 다양성과 거대성으로 인해 화학적, 물리적으로 복잡한 연소현상 해석에 직접 적용하는 것에 한계성을 지니고 있다. 이는 넓은 범위의 시간 스케일을 가지는 다양한 요소 반응 과정과 거대한 메커니즘의 크기로 인해 계산 부하가 과도하게 증가하기 때문이다. 따라서 실용적 연소해석을 위하여 축소 반응 메커니즘의 개발 연구가 상세 화학 반응 메커니즘의 규모와 견고성을 최소화하는

<sup>†</sup> Corresponding Author, leeyj@kitech.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

방향으로 진행되고 있다.

메커니즘 축소화 과정은 상세 화학 반응 메커니즘으로부터 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 메커니즘에서 불필요한 화학종을 제거하는 방법에는 반응물 해석법[1]과 자코비안 해석법[2]이 있다. 상세 축소화법[3]은 불필요한 화학 반응 과정을 제거하는 접근법으로서 사전 통제 반응 과정과 다른 반응 과정의 반응을 비교를 통해서 체계적으로 불필요한 화학 반응 과정을 결정하는 이론이다. 이 방법은 불필요한 화학 반응 과정을 정의하고 제거하는데 용이하지만 거대한 상세 화학 반응 메커니즘에서 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 [7]의 적용을 통해 기초 화학 반응 메커니즘으로부터 축소 반응 메커니즘을 생성하는 과정이다. 탄화수소 연료에 대한 축소 반응 메커니즘은 민감도 해석법[8-10], 전산 특이 섭동법[11-13], 그리고 고유 저차원 다양법[14]을 기반으로 하여 개발, 연구되고 있다. 유사 정상 상태의 화학종을 정의하는 작업은 물론, 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 단점이 있다. 전산 특이 섭동법은 빠른 혹은 느린 화학 반응 과정에서 서로 다른 시간 스케일과 정상 상태 화학종을 효과적으로 정의할 수 있다. 고유 저차원 다양법은 상수 자코비안 가정으로 인해 결과의 정확성이 떨어질 수 있으나 다른 방법에 비해 수학적 정립도가 높은 방법이다.

본 연구에서는 상세 화학 반응 메커니즘으로부터 기초 화학 반응 메커니즘을 자동적으로 생성하는 연구에 초점을 두었다. 대상 연료로는 대두유 바이오디젤을 적용한 엔진 해석을 위한 연료 개발 연구로 methyl butanoate[15](이하 MB)를 선택하였으며, 개발된 기초 화학 반응 메커니즘의 검증을 위해 엔진 연소에서 중요한 연료 특성으로 고려되는 점화 지연 예측에 대한 실험 및 계산 결과 비교를 통해서 수행되었다.

## 2. 화학 반응 메커니즘 축소 방법론

### 2.1. 직접 관계 그래프법(DRG)

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 메커니즘에서 불필요한 화학종과 화학 반응을 정의하고 그것들을 제거하는 것에 목적이 있다. 직접 관계 그래프법은 상세 화학 반응 메커니즘에서 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 (2-1)로 나타낼 수 있다.

$$R_A = \sum_{i=1}^J \nu_{A,i} w_i \quad (2-1)$$

여기서 아래첨자  $i$ 와  $A$ 는 각각  $i$ 번째 반응 과정과 화학종 A를 의미한다.  $\nu_{A,i}$ 는 화학종 A의 화학량적 상수이다.

임의의 화학종이 다른 화학종에 직접적으로 미치는 영향을 정량화하기 위해서 화학종 A의 생성물에 대한 화학종 B의 영향력을 식 (2-2)로 표현할 수 있다.

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1, J} |\nu_{A,i} w_i \delta_{Bi}|}{\sum_{i=1, J} |\nu_{A,i} w_i|} \quad (2-2)$$

위의 식 2-2에서 화학종 B가  $i$ 번째 화학 반응에 관여한다면  $\delta_{Bi}$ 는 1이 되고 그러하지 못한 경우에는 0이 된다.

만약 상대 오차  $r_{AB}$ 의 값이 충분히 크다면, 상세 화학 반응 메커니즘에서 화학종 B의 제거로 인해서 화학종 A의 생성물에 큰 오차를 유발할 가능성이 있다. 그러므로 기초 화학 반응 메커니즘에서 화학종 A가 유지된다면 화학종 B도 기초 화학 반응 메커니즘에서 유지되어야 한다. 화학종 A에 대한 화학종 B의 의존도를 규명하기 위해서는 임의의 작은 경계치인  $\epsilon$ 을 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.

### 2.2. 민감도 조사법 (DRGASA)

직접 관계 그래프법에 의해 조사된 화학종들 간

의 정보를 기반으로 추가적인 화학종 제거가 가능해진다. 구체적으로, 임의의 경계치  $\epsilon$ 을 기준으로 예를 들어  $\epsilon$ 이 0.4보다 큰 범위에 속해 있는 화학종의 경우 상세 화학 반응 메커니즘에서 제거가 불가능한 화학종으로 분류될 수 있다. 본 범위에 속해 있는 화학종들은 화학종끼리 강하게 연관되어 있거나 제거시 높은 오차율을 유발할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 결국 본 범위에 속한 화학종은 반드시 기초 화학 반응 메커니즘에 포함되어 있어야 한다. 다음으로,  $\epsilon$ 이 0.2보다 작은 범위에 속한 화학종의 경우 상세 화학 반응 메커니즘에서 제거 가능하다. 결국  $\epsilon$ 이 0.2보다 크거나 0.4보다 작은 범위에 속한 화학종은 제거 여부를 민감도 조사를 통해서 결정해야 한다. 이는 화학 반응 메커니즘은 비선형적이며, 화학종들 간의 상호작용이 반영되어 있기 때문이다. 민감도 조사를 반복적으로 수행함으로써 사용자가 원하는 오차율을 만족하는 기초 화학 반응 메커니즘을 생성 가능하다.

### 2.3. 불필요한 화학 반응 과정의 제거

불필요한 화학종을 제거한 후, 다음 과정으로는 생성된 기초 화학 반응 메커니즘 내에 불필요한 화학 반응 과정을 제거해야 한다. 중요지수(Importance index)는 화학 반응이 화학종의 생성물에 미치는 영향을 정규화한 것이다. 본 연구에서는 식 (2-3)과 같이 규정하였다.

$$I_{k,i} = \frac{|\nu_{k,i}w_i|}{\sum_{j=1,J} |\nu_{k,j}w_j|} \quad (2-3)$$

위의 식 (2-3)에서  $I_{k,i}$ 는  $i$  번째 화학 반응의  $k$  화학종의 생성물에 대한 중요지수이다.  $\nu_{k,j}$ 는  $j$  번째 화학 반응 과정에서의 화학종  $k$ 의 화학량적 상수이다. 참고로 본 연구에서 가역반응은 비가역반응으로 가정되어 식 (2-3)에 반영되어야 한다. 만약  $i$  번째 화학 반응이 제거가능하다고 한다면 식 (2-4)를 만족하게 된다.

$$I_{k,i} < \epsilon, \quad k=1, \dots, M \quad (2-4)$$

여기서  $\epsilon$ 은 사용자가 규정한 임의의 경계치이다.

## 3. 상세 화학 반응 메커니즘 자동 축소화

### 3.1. 화학 반응 메커니즘 자동 축소 프로그램

Mechanism Automatic Reduction Software[16]는 초기에 Case Western Reserve University의 Niemeyer 등에 의해서 개발되었으며, 본 연구에서는 MARS와는 별개로 앞서 언급된 이론을 기반으로 자체 개발되었다. 본 프로그램은 사용자에게 요구되는 화학 반응 메커니즘에 대한 이해 및 계산의 반복성을 최소화하고 자동화 과정을 통해서 화학종의 생성물에 대한 데이터 확보를 가능하게 하고 상세 화학 반응 메커니즘의 축소화 과정을 통합하는 것에 목적이 있다.

본 프로그램은 CHEMKin-II[17]를 기반으로 포트란77 언어를 사용하여 개발되었다. Fig. 1은 프로그램을 구성하고 있는 각 요소들 간의 흐름을 개략적으로 도시화한 것이다. 본 프로그램은 예혼합 0-D 반응 모델인 자발화(Auto-ignition) 계산을 포함하고 있다. 자발화 모델은 닫혀있는 반응기에서 주어진

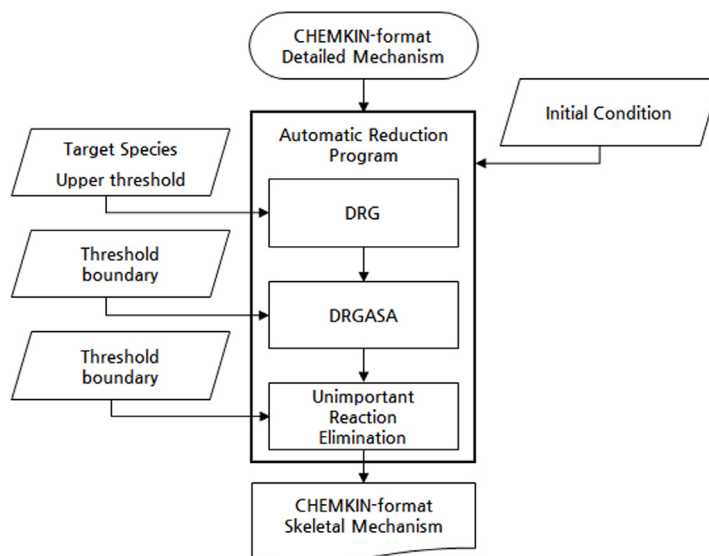


Fig. 1. Flowchart of mechanism automatic reduction program.

압력에 대해 정압 상태를 가정하여 연료/공기의 혼합 기체의 점화 지연 시간을 예측할 수 있도록 한다.

각각의 초기 조건과 축소하고자 하는 상세 화학 반응 메커니즘이 제공되면 자발화 모델을 통해 모든 화학종에 대한 생산율을 실시간으로 고려, 저장하게 되고 제안된 경계치를 바탕으로 불필요한 화학종 및 화학반응을 앞서 언급된 방법론을 통해서 판단하게 된다. 판단된 화학종의 데이터를 바탕으로 불필요한 화학종 및 화학 반응 과정을 상세 화학 반응 메커니즘에서 제거하게 되고, 사용자가 바로 사용할 수 있는 CHEMKIN 화학 반응 메커니즘 형태의 결과물로 도출해낸다.

### 3.2. Methyl butanoate(MB)의 기초 화학 반응 메커니즘 생성

최근 대체연료에 대한 연구가 국제적으로 활발히 진행되고 있는 가운데 초기에 대두유 바이오디젤의 대체 반응 메커니즘으로써 연료로서 부각되었던 MB의 엔진 연소 해석 적용을 위해 Lawrence Livermore National Laboratory(LLNL)에서 공개한 MB의 상세 화학 반응 메커니즘[15]을 본 연구에 적용하였다. MB의 상세 화학 반응 메커니즘은 264개의 화학종과 1219개의 요소 화학 반응으로 구성되어 있다. MB는 디젤 연료의 대체 반응 메커니즘으로써 대중적으로 사용된 *n*-heptane과 비교하여 분자 내에 산소를 포함하고 있는 점이 특징적이다. 앞서 언급된 화학 반응 메커니즘 자동 축소화를 위해 본 연구에서는 자발화 계산이 수행되었으며, 계산 범위는 해석 대상의 연소 조건을 충족시키기 위해서 Table 1과 같

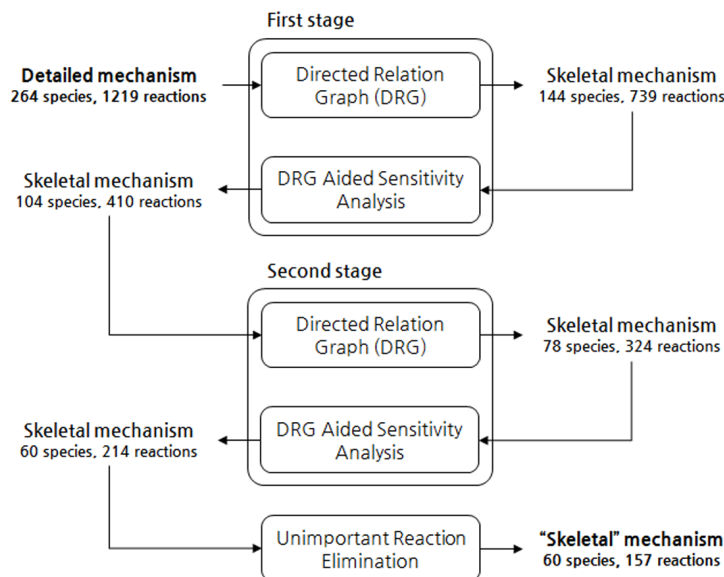
**Table 1.** Initial conditions for mechanism reduction

Model	Homogeneous 0D autoignition
Pressure	10-60 atm
Equivalence ratio	0.5-1.0
Initial temperature	700-1150 K

이 설정하였다. 자발화 계산에서는 엔진 연소 해석에서의 연료 특성을 충실히 대변하기 위해서 넓은 영역에서의 압력 조건을 설정하였으며, 저온과 고온 연소 영역을 포괄하기 위해서 온도의 범위는 700~1150 K를 적용하였다. 또한 최근 디젤 엔진 연소는 대부분 희박 연소이므로 당량비는 0.5~1.0으로 구체화하여 설정하였다.

Fig. 2는 Table 1에서 규정된 운전 조건 범위 내에서 본 연구를 통해 개발된 메커니즘 자동 축소 프로그램을 이용하여 2단계에 걸쳐 축소된 MB의 상세 화학 반응 메커니즘의 단계별 축소 과정에 대한 결과를 종합적으로 정리한 것이다. 각 단계에 대한 구체적인 결과는 다음과 같다.

화학 반응 메커니즘의 축소화를 위해 MB가 시작 화학종으로 선택되었다. Fig. 3은 경계치 변화에 따른 1단계 반응 메커니즘 축소화 결과를 타나낸 그림으로 경계치가 높아질수록 기초 화학반응 메커니즘의 화학종 개수가 감소하는 결과를 보이고 있다. 특히 경계치가 0.1 이하에서는 화학종의 개수가 급격히 감소하다가 경계치가 증가함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 높은 신뢰도를 가지는 작은 경계치를 적용함에도 불구하고 상



**Fig. 2.** Flowchart of the integrated reduction procedure for the methyl butanoate mechanism.

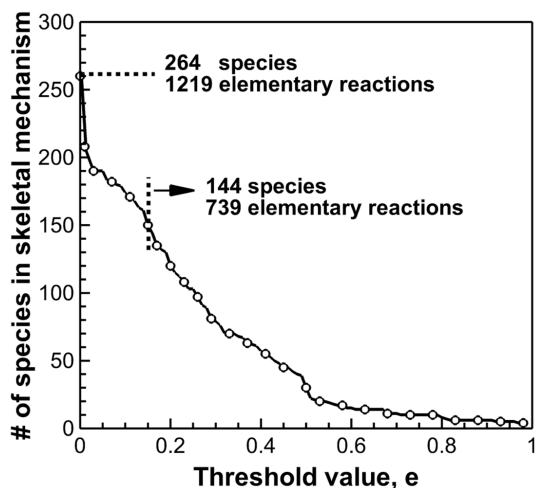


Fig. 3. Dependence of the species number of the first stage skeletal mechanism as function of the threshold value,  $\epsilon$ .

세 화학 반응 메커니즘에서 어느 정도 축소된 기초 화학 반응 메커니즘을 생성할 수 있음을 의미한다.

Fig. 3에서 경계치가 1인 경우, 주요 화학종인 연료, 산화제, 그리고 생성물을 제외한 나머지 화학종들은 모두 제거된 결과를 보인다. 1단계에서는 직접 관계 그래프법에 의한 경계치 0.16을 본 연구에서 적용하였으며, 결과적으로 화학종 144개, 화학반응 739개로 축소되었다.

이후 직접 관계 그래프법을 통해서 확보된 화학종의 데이터베이스를 기반으로 민감도조사를 통한 반응 메커니즘 축소가 수행되었다. 민감도조사는 직접 관계 그래프법에 비해 반복적 계산 수행이 동반되므로 축소 과정에서의 시간적 소모가 직접 관계 그래프법에 비해 높다. 민감도 조사법에서는 경계치 범위를 0.17에서 0.4로 규정하였으며, 최대 오차 30%로 화학종 104개, 화학반응 410개의 1단계 기초 화학 반응 메커니즘을 생성하였다.

직접 관계 그래프법을 이용한 2단계 축소화 과정은 1단계 민감도조사에 의해서 생성된 기초 화학 반응 메커니즘을 기반으로 축소되었다. Fig. 4는 직접 관계 그래프법에 의한 2단계 축소 과정에 대한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 경계치 0~0.5 사이에서 화학종의 제거가 급격하게 형성되는데 이는 화학종들 중 하나의 특정 화학종이 제거 대상에 선정됨에 따라 이와 강하게 연관성을 가지는 화학종들이 함께 제거 대상에 포함되었기 때문이다. Fig. 4에서 경계치는 0.17이 적용되었으며, 그 결과로 2단계에서 화학종 78개, 화학반응 324개가 생성되었다. 2단계 민감도 조사법에서는 조사 범위 0.18에서 0.4가 수행되었으며, 1단계와 마찬가지로 직접 관계 그래프

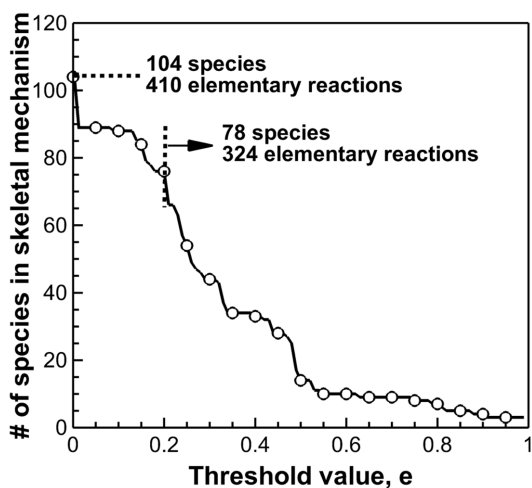


Fig. 4. Dependence of the species number of the second stage skeletal mechanism as function of the threshold value,  $\epsilon$ .

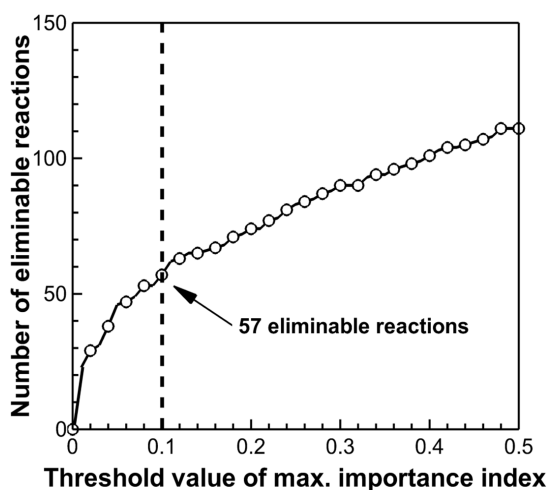


Fig. 5. Number of eliminable reactions as function of the threshold value of importance index.

프법에서 확보된 데이터를 기반으로 조사되었다. 이를 통해 최대 오차 30%의 화학종 60개, 화학반응 214개의 2단계 기초 화학 반응 메커니즘을 생성하였다.

Fig. 5는 중요지수의 경계치 변화에 따라 제거 가능한 화학 반응 개수를 나타낸 것이다. 본 결과를 바탕으로 중요지수를 0.1을 적용하였을 때, 화학종 60개, 화학반응 214개의 기초 화학 반응 메커니즘에서 추가적으로 57개의 화학 반응 개수가 제거 가능하다. 본 과정을 통해서 최종적으로 생성된 MB의 기초 화학 반응 메커니즘은 화학종 60개, 화학반응 157개로 생성되었으며, 본 결과는 MB의 상세 화학 반응 메커니즘 대비 약 5배가량 축소된 것이다.

### 3.3. MB의 기초 화학 반응 메커니즘 검증

MB의 기초 화학 반응 메커니즘은 1단계 축소화 단계를 통해 생성된 화학종 104개의 기초 화학 반응 메커니즘, 2단계 축소화 단계를 통해 생성된 화학종 60개의 기초 화학 반응 메커니즘, 그리고 불필요한 화학반응 과정이 제거된 화학종 60개의 기초 화학 반응 메커니즘으로 구성되어 있으며, Fig. 2에서 정리된 단계별로 생성된 기초 화학 반응 메커니즘을 각각 104종, 60종, 그리고 60\*종으로 명명하도록 한다. 본 연구에서 개발된 MB의 각 기초 화학 반응 메커니즘들은 Table 1에서 설정한 영역에 대해 착화 지연 결과 비교를 통하여 검증되었으며, Fig. 6은 Table 1 조건에서의 각 기초 메커니즘별 착화 지연 결과를 비교해 나타낸 그림이다. 참고로 검증은 초기 압력 10~60 atm, 당량비 0.5~1.0, 그리고 초기온도 700~1150 K를 포괄하고 있다.

Fig. 6에서 당량비 0.5와 1.0에 대한 착화지연 예

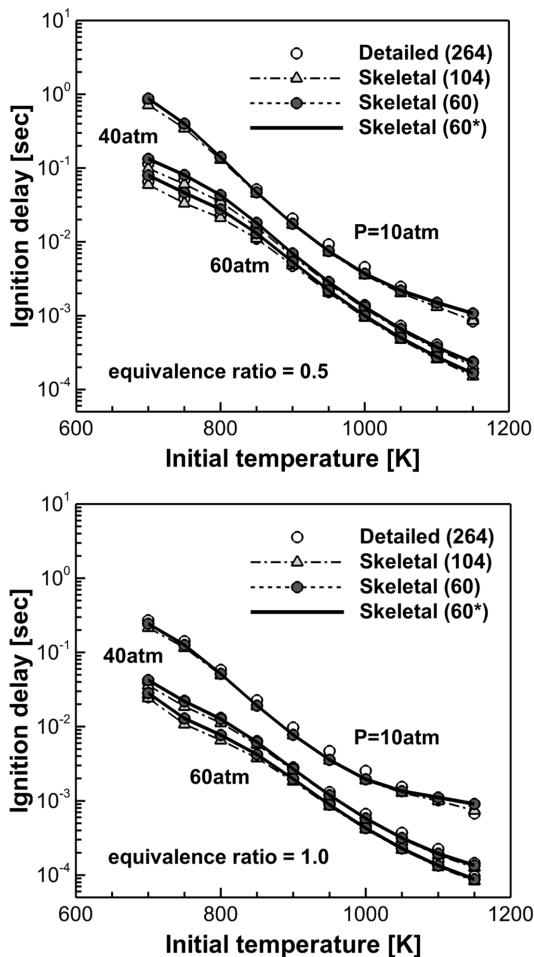


Fig. 6. Comparison of ignition delays by detailed and various skeletal mechanisms for MB/air mixture.

측/비교 결과에서 Table 1의 온도 조건에 대해서 상세 화학 반응 메커니즘과 생성된 각 기초 화학 반응 메커니즘의 착화 지연 결과는 유사하게 예측되고 있으나 당량비가 0.5인 경우 60종 및 60\*종의 기초 화학 반응 메커니즘은 압력이 증가할수록 700~750 K 영역에서 상세화학 반응 메커니즘과 비교해 느린 착화지연을 예측하고 있으며, 최대 오차 30%를 보인다. 본 오차는 축소 과정 중 민감도 조사법에 의해 규정된 최대 오차 30%에 의한 결과로 판단된다.

### 3.3. 대두유 바이오디젤의 대체 화학 반응 메커니즘의 생성 및 검증

디젤 연료는 화학적으로 다양한 화학종들로 구성되어 있어 하나의 화학종으로 규정하는 것이 힘든 연료이다. 디젤 연료는 원유의 생산지, 연료의 생산자와 공급자들에 의해서도 다양화될 수 있다. 이와 비교하여, 바이오디젤은 methyl palmitate, methyl stearate, methyl oleate, methyl linoleate and methyl linolenate의 주요 5가지 메틸에스테르로 구성되어 있다[18]. 이들 메틸에스테르는 긴 탄소 고리로 구성되어 있어 이들의 분해 및 산화 과정을 구체적으로 모사하기 위해 거대한 상세 화학 반응 메커니즘으로 구성되어 있다. 반면 MB는 Table 2에 나타나 있듯이 탄소 고리가 4개로 구성되어 있어 주요 메틸에스테르에 비해 짧은 탄소 고리를 가지고 있다. 그림에도 불구하고 MB는 3차원 연소 해석이 가능한 정도의 비교적 작은 크기의 화학 반응 메커니즘으로 구성되어 있어 바이오디젤의 대체 연료로서 제안되었다.

Table 2는 대두유 바이오디젤, MB, 그리고 제안된 대두유 바이오디젤 대체 반응에 대한 물성치를 비교한 것이다. Table 2와 같이 대두유 바이오디젤과 비교하여 MB는 짧은 탄소 고리, 낮은 저위발열

Table 2. Comparison of soybean biodiesel, methyl butanoate, and its surrogate fuel[19]

	Soybean biodiesel	Methyl butanoate	1 mole MB + 2 mole n-heptane
Chemical structure	RC(=O)OCH <sub>3</sub>	R'C(=O)OCH <sub>3</sub>	R'C(=O)OCH <sub>3</sub> + 2C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
Chemical formula	~C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	~C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>
Lower H.V. (MJ/kg)	36-38	27	39
Molecular mass (kg/kmol)	292	102	302
% Oxygen (by mass)	~11%	~30%	~11%

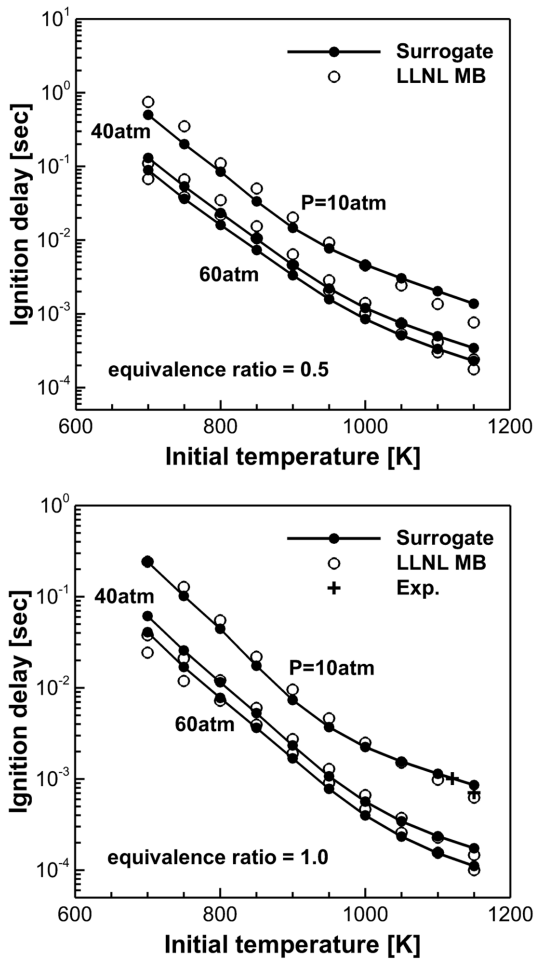


Fig. 7. Comparison of ignition delays by LLNL MB and surrogate (MB + n-heptane) mechanism.

량, 그리고 높은 산소함량 때문에 대두유 바이오디젤로서 적용하는 것에는 무리가 있다. 이를 개선하기 위해 1몰의 MB와 2몰의 n-heptane의 혼합을 통해 저위발열량 약 39 MJ/kg과 산소함량 11%를 만족하는 대두유 바이오디젤 대체 반응 메커니즘 Brakora 등[19]에 의해 제안되었다.

Table 2에서 Brakora 등[19]에 의해 제안된 대두유 바이오디젤 연료 모델을 기반으로 NO<sub>x</sub> 반응을 포함한 화학종 57개, 화학반응 157개로 구성된 n-heptane의 반응 메커니즘에 본 연구를 통해서 개발된 MB의 기초 화학 반응 메커니즘을 추가하였다. 본 과정에서 낮은 탄소수를 가지는 화학 반응의 경우 MB와 n-heptane의 기초 반응 메커니즘에서 공동적으로 적용되는 부분에 대해서는 n-heptane 내의 화학 반응을 사용하였으며, 이외에 MB의 산화 반응 과정만을 n-heptane 기초 반응 메커니즘에 포함시키는 것으로 대두유 바이오디젤 대체 화학 반응 메커니즘을 생

성하였다. 생성된 대체 화학 반응 메커니즘은 결과적으로 NO<sub>x</sub> 반응을 포함하여 화학종 76개와 화학 반응 226개로 구성되었다.

대두유 바이오디젤 대체 반응 메커니즘의 검증을 위해서 Table 1의 범위에서 MB에 대한 착화지연 예측을 MB의 상세 반응 메커니즘과 비교하였으며, 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 검증 범위에 대해 전체적으로 유사한 예측 결과를 보이고 있다. 하지만 당량비 1.0인 경우 700~750 K, 고압(>40 atm) 영역에서 약 30% 가량 차이를 보인다. 이는 대두유 바이오디젤 대체 반응 메커니즘 생성을 위해 선행된 MB 기초 화학 반응 메커니즘 생성에 최대 오차 30%를 허용한 것에 의한 결과로 판단이 된다. 뿐만 아니라 추가적인 검증을 위해 Akih-Kumgeh 등[20]에 의해 수행된 당량비 1, 압력 10 atm, 1120~1200 K 조건에서의 대두유 바이오디젤 실험 결과를 발췌하여 계산 결과에 대해 실험과 비교하였으며, 해당 실험 결과와의 비교에서 합리적인 결과를 도출하였다. 참고로 본 연구에서는 계산에 의한 착화지연 예측/비교에 중점을 두고 있어 실험 결과는 검증을 위한 수단으로 적용되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기초 화학 반응 메커니즘 생성을 위해서 직접 관계 그래프법, 민감도 조사법, 그리고 불필요한 화학 반응 과정의 제거를 적용한 메커니즘 자동 생성 프로그램의 개발을 개발하고 이를 이용한 MB의 상세 화학 반응 메커니즘으로부터 축소된 기초 화학 반응 메커니즘을 도출하는데 의의가 있다. 본 축소 과정을 통해 효과적으로 제거 가능한 화학종과 화학반응을 쉽게 선별하는 것이 가능하다.

본 방법론을 적용한 메커니즘 자동 축소 프로그램을 이용하여 초기 압력 10~60 atm, 당량비 0.5~1.0, 그리고 초기온도 700~1150 K의 운전 범위에 대해서 화학종 264개, 화학 반응 1219개로 구성된 MB의 상세 화학 반응 메커니즘으로부터 최종적으로 화학종 60개, 화학반응 157개로 구성된 MB의 기초 화학 반응 메커니즘을 생성하였다. MB의 기초 화학 반응 메커니즘의 검증은 축소화 과정에서 적용되었던 운전 범위를 바탕으로 착화 지연 예측 결과 비교를 통해 수행되었으며, 모든 연소 조건에 대해 합리적인 결과를 도출하였다. 또한 대두유 바이오디젤은 1몰의 MB와 2몰의 n-heptane의 혼합물에 의해 모사되었으며, NO<sub>x</sub> 반응을 포함하여 화학종 76개와 화학반응 226개로 구성되었다. 생성된 대두유 바이오디젤 대체 화학 반응 메커니즘은 착화 지연 예측 결과 비교를 통해 검증되었으며, 유사한 결과를 도출하였다.

## 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원의 Seed 프로그램 (PER16250)의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## References

- [1] T. Turanyi, Reduction of large reaction mechanisms, *New J. Chem.*, 14 (1990) 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*, 91 (1992) 107-130.
- [3] H. Wang and M. Frenklach, Detailed reduction of reaction mechanisms for flame modeling, *Combust. Flame*, 87 (1991) 365-370.
- [4] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, A directed relation graph method for mechanism reduction, *Proc. Combust. Inst.*, 30 (2005) 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*, 144 (2006) 24-36.
- [6] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, Strategies for mechanism reduction for large hydrocarbons: n-heptane, *Combust. Flame*, 154 (2008) 153-163.
- [7] N. Peters, Numerical Simulation of Combustion Phenomena, *Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin, 241 (1985) 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*, 68 (1987) 17-29.
- [9] J.Y. Chen, A general procedure for constructing reduced reaction mechanisms with given independent relations, *Combust. Sci. Technol.*, 57 (1988) 89-94.
- [10] M.D. Smooke, Reduced kinetic mechanisms and asymptotic approximations for methane-air flames, *Lecture Notes in Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 384 (1991) 1-28.
- [11] A. Massias, D. Diamantis, E. Mastorakos and D. A. Goussis, An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data, *Combust. Flame*, 117 (1999) 685-708.
- [12] 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*, 3 (1999) 233-257.
- [13] T.F. Lu, Y. Ju and C.K. Law, Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combust. Flame*, 126 (2001) 1445-1455.
- [14] U. Maas and S.B. Pope, Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space, *Combust. Flame*, 88 (1992) 239-264.
- [15] E. M. Fisher, W. J. Pitz, H. J. Curran and C. K. Westbrook, Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 28 (2000), 1579-1586.
- [16] K. E. Niemeyer, Skeletal mechanism generation for surrogate fuels, Master Thesis, Case western Reserve University, 2010.
- [17] 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.
- [18] W. J. Pitz and C. J. Muller, Recent Progress in the development of diesel surrogate fuels, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 37 (2011), 330-350.
- [19] J. L. Brakora, Y. Ra, R. D. Reitz, J. Mcfarlane and C. S. Daw, Development and validation of a reduced reaction mechanism for biodiesel-fueled engine simulation. SAE paper 2008-01-1378, 2008.
- [20] B. AKih-Kumgeh and J. M. Bergthorson, Comparative study of methyl butanoate and n-heptane high temperature autoignition. *Energy Fuels*.24(4) (2010), 2439-48.