



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

2019 년 8 월

석사학위논문

수소-메탄 이중 연료를 사용한 가상의  
대형 HCCI엔진의 저부하 성능특성에  
관한 수치해석적 연구

조선대학교 대학원

기 계 공 학 과

윤 원 준

# 수소-메탄 이종 연료를 사용한 가상의 대형 HCCI 엔진의 저부하 성능특성에 관한 수치해석적 연구

A numerical study on performance characteristics of virtual  
heavy duty HCCI engine fueled with hydrogen-methane blend  
under low load ranges

2019년 08월 23일

조선대학교 대학원

기계공학과

윤원준

수소-메탄 이중 연료를 사용한 가상의  
대형 HCCI엔진의 저부하 성능특성에  
관한 수치해석적 연구

지도교수 박 정 수

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함

2019년 4월

조선대학교 대학원

기 계 공 학 과

윤 원 준

## 윤원준의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 흥 현 印

위 원 조선대학교 교수 오 동 욱 印

위 원 조선대학교 교수 박 정 수 印

2019년 5월

조선대학교 대학원

# CONTENTS

<b>CONTENTS</b> .....	i
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	iv
<b>LIST OF TABLES</b> .....	viii
<b>DEFINITIONS &amp; NOMENCLATURE</b> .....	ix
<b>ABSTRACT</b> .....	x iii

## I . INTRODUCTION

<b>A. Research background</b> .....	1
1. Spark ignition engine .....	5
3. Compression ignition engine .....	6
3. Homogeneous charge compression ignition engine .....	7
<b>B. Research trends</b> .....	8
<b>C. Research objective</b> .....	16

## II . NUMERICAL METHODOLOGY

A. Modeling overview .....	17
B. SI engine modeling .....	19
C. HCCI engine modeling .....	20

## III . MODELING THEORY

A. Reaction mechanism .....	22
B. Zero-dimensional Single zone model .....	24
C. Parametric Study .....	27
1. Compression ratio .....	27
2. Excess air ratio .....	27
3. Hydrogen contents .....	27
4. Determination of reference IT and CR .....	28
D. Design of Experiment .....	29
1. Latin Hypercube Sampling .....	30
2. Quadratic polynomial regression analysis .....	31
3. Multi objective pareto optimization .....	32

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

<b>A. Combustion tendency</b> .....	33
1. Compression ratio .....	34
2. Excess air ratio .....	39
3. Hydrogen contents .....	45
<b>B. Optimization</b> .....	50
1. Low load compression ratio optimization .....	50
2. Low load – High speed (2100rpm) .....	53
3. Low load – Middle speed (1500rpm) .....	56
4. Low load – Low speed (1000rpm) .....	59

<b>V. CONCLUSIONS</b> .....	62
-----------------------------	----

<b>REFERENCES</b> .....	68
-------------------------	----

<b>APPENDIX</b> .....	72
-----------------------	----

<b>A.1 GRI-Mechanism ver. 3.0</b> .....	72
---	----

<b>A.2 Thermo data</b> .....	80
------------------------------	----



## LIST OF FIGURES

Figure 1-1 Spark ignition engine .....	5
Figure 1-2 Compression ignition engine .....	6
Figure 1-3 Homogeneous charge compression ignition engine .....	7
Figure 1-4 World energy consumption by energy source(1990 – 2040) ....	8
Figure 1-5 Worldwide supply state of NGV .....	12
Figure 2-1 Overall research flow .....	17
Figure 2-2 1D Engine model [GT-POWER] .....	18
Figure 2-3 Comparison between SI and HCCI for Pressure & Temperature in cylinder .....	21
Figure 3-1 Simulation process of HCCI engine .....	26
Figure 3-2 Simulation process to Design of Experiment .....	29
Figure 3-3 Latin hypercube sampling point .....	30
Figure 3-4 Quadratic polynomial regression analysis .....	31
Figure 3-5 Multi objective pareto optimization .....	32
Figure 4-1 (a) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 2100RPM .....	34

Figure 4-1 (b) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 1500RPM .....	35
Figure 4-1 (c) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 1000RPM .....	35
Figure 4-2 Effect of compression ratio on burn duration at 10-90% .....	36
Figure 4-3 (a) Effect of compression ratio on CHR&HRR at 2100RPM··	37
Figure 4-3 (b) Effect of compression ratio on CHR&HRR at 1500RPM··	38
Figure 4-3 (c) Effect of compression ratio on CHR&HRR at 1000RPM··	38
Figure 4-4 (a) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 2100RPM .....	39
Figure 4-4 (b) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 1500RPM .....	40
Figure 4-4 (c) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 1000RPM .....	40
Figure 4-4 (d) Effect of excess air ratio on peak cylinder pressure at all RPM conditions .....	41
Figure 4-5 Effect of excess air ratio on 10-90% burn duration .....	42
Figure 4-6 (a) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 2100RPM··	43
Figure 4-6 (b) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 1500RPM·	44

Figure 4-6 (c) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 1000RPM	44
Figure 4-7 (a) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 2100RPM	45
Figure 4-7 (b) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 1500RPM	46
Figure 4-7 (c) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 1000RPM	46
Figure 4-8 Effect of hydrogen addition on 10-90% burn duration	47
Figure 4-9 (a) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 2100RPM	48
Figure 4-9 (b) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 1500RPM	49
Figure 4-9 (c) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 1000RPM	49
Figure 4-10 (a) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ration at 2100RPM	51
Figure 4-10 (b) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ration at 1500RPM	52
Figure 4-10 (c) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ration at 1000RPM	52

Figure 4-11 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100RPM & $\lambda$ -1.2 .....	54
Figure 4-11 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100RPM & $\lambda$ -1.6 .....	55
Figure 4-11 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100RPM & $\lambda$ -2.0 .....	55
Figure 4-12 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500RPM & $\lambda$ -1.2 .....	57
Figure 4-12 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500RPM & $\lambda$ -1.6 .....	58
Figure 4-12 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500RPM & $\lambda$ -2.0 .....	58
Figure 4-13 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000RPM & $\lambda$ -1.2 .....	60
Figure 4-13 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000RPM & $\lambda$ -1.6 .....	61
Figure 4-13 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000RPM & $\lambda$ -2.0 .....	61
Figure 5-1 Summarized plot for parametric study .....	63
Figure 5-2 Summarized plot for pareto optimization .....	64

## LIST OF TABLES

Table 1-1 Typical composition (Vol.%) of natural gas .....	10
Table 1.2 Domestic Supply status of natural gas Vehicle .....	11
Table 1.3 Installation result of natural Gas charging station .....	11
Table 2-1 Engine Specifications and operating conditions .....	18
Table 2-2 Comparison between test and simulation results for SI engine·	19
Table 3-1 Parameter ranges .....	28
Table 3-2 Parameter ranges for design of Experiment .....	30
Table 4-1 Compression ratio optimization at all operating point .....	50
Table 4-2 Low load – High speed optimization point .....	53
Table 4-3 Low load – Middle speed optimization point .....	56
Table 4-4 Low load – Low speed optimization point .....	59

## DEFINITIONS & NOMENCLATURE

### Alphabetic symbols

CH <sub>4</sub>	Methane
CO	Carbon monoxide
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butane
HC	Hydrocarbon
H <sub>2</sub>	Hydrogen molecule
H <sub>2</sub> O	Water
NO <sub>x</sub>	Nitrogen oxides
N <sub>2</sub>	Nitrogen molecule
O <sub>2</sub>	Oxygen molecule
PM	Particulate matter
SO <sub>x</sub>	Sulfur dioxides
THC	Total hydrocarbon
UHC	Unburned hydrocarbon

## Abbreviation

1D	1-dimensional
3D	3-dimensional
ATDC	After top dead center
BDC	Bottom dead center
CA	Crank angle
CHR	Cumulative heat release
CI	Compression ignition
CNG	Compressed natural gas
CR	Compression ratio
DOE	Design of experiment
ECO	Ecology
EGR	Exhaust gas recirculation
EOC	End of combustion
GA	Genetic Algorithm
HCCI	Homogeneous charge compression ignition
HCNG	Hydrogen added compressed natural gas
HRR	Heat release rate
IEA	International energy agency
LHS	Latin hypercube sampling
LTC	Low temperature combustion
LTR	Low temperature regime

MOP Multi objective pareto  
NGV Natural gas vehicle  
SI Spark ignition  
SOC Start of combustion  
SOI Start of injection  
SPCCI Spark controlled compression ignition  
SPI Single Point injection  
TDC Top dead center  
TWC Three way catalytic  
VCR Variable compression ratio  
VVA Variable valve actuation  
WGT Waste Gate Turbocharger



## Nomenclature

$A$	Pre-exponential factor
$a_1, a_7$	Specific heat coefficients supply in NASA thermodynamic data
$b$	Fitted rate constant
$b_1$	Enthalpy constant
$b_2$	Entropy constant
$c_p$	Specific heat (J)
$E$	Exponential function
$e_f$	Heat of formation
$e_s$	Sensible energy
$h(T)$	Enthalpy (J)
$k$	Rate constant
$s(T)$	Entropy (J)
$T$	Temperature (K)
$T_a$	Activation temperature(K)

## ABSTRACT

A numerical study on performance characteristics of virtual heavy duty HCCI engine fueled with hydrogen-methane blend under low load ranges

WONJUN YOON

Advisor : Prof. JUNGSOO PARK, Ph.D.

Department of Mechanical Engineering

Graduate School of Chosun University

Homogeneous charge compression ignition (HCCI) is an alternative combustion strategy employed for automotive systems. It has a higher thermal efficiency with lower nitric oxides and particulate matter emissions that are below current emission requirements. However, owing to difficulties associated with combustion control, HCCI engines have disadvantages in terms of combustion instability, such as low-speed-low-load or high-speed-high-load conditions.

This study investigates the effects of different parameters on HCCI engine combustion using numerical methods. The parametric study is carried out at low loads (25% part load), and a reference intake temperature of 550 K is used to preheat the air-fuel mixture. The GRI-3.0 chemical reaction mechanism involving 53 species and 325 reactions is used for 1-D simulations describing the combustion process fueled with methane and hydrogen added methane. By changing the variables, including compression ratio, excess air ratio, and hydrogen content, the combustion behavior is investigated and discussed. The results show

that an increase in compression ratio resulted in a faster start of combustion and caused higher in cylinder pressure and heat-release rate. When the excess air ratio was increased, the start of combustion was delayed and lower in-cylinder pressure and heat release rate were observed. The results were similar for varying compression ratios.

# I . INTRODUCTION

## A. Research background

전 세계적으로 대부분의 에너지를 화석연료에 의존하고 있지만 현재 화석연료는 심각한 유해 배기가스가 많이 배출되고 있으며 급격한 산업화로 인해 매장량이 감소하고 이로 인하여 고유가 시대로 접어들고 있다. 또한 최근 심각한 미세먼지로 인해 친환경자동차에 이목이 집중되고 있지만 성능과 효율 측면에선 아직 내연기관 자동차를 따라가지 못하고 있다. 하지만 최근 차세대 동력 에너지원으로 수소(Hydrogen, H<sub>2</sub>)가 주목받고 있으며 이에 따라 수소에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소를 에너지원으로 사용하면 우리가 지향하고 있는 청정연소가 가능하다. 최근 미세먼지에 대한 사회적 이슈로 인해 수소연료자동차에 대한 관심이 높아졌고 상용화 단계에 들어왔지만, 이를 뒷받침 해줄 인프라가 부족하다. 또한 소비자들의 관심과 호기심으로 이슈가 되고 있지만 기존의 내연기관처럼 수요가 활발하지 않다. 더구나 온전히 수소를 연료로 사용하기에는 부담이 있지만 주된 연료로 사용하지 않고 첨가제로 활용하여 가스연료에 혼소하는 방안이 있으며 이 방안은 화석연료에서 수소로 가는 과도기를 매끄럽게 이어줄 것으로 판단된다.

대표적으로 가스연료에는 천연가스가 있다. 천연가스는 석유보다 매장량이 매우 많고, 주로 메탄(Methane, CH<sub>4</sub>)으로 구성되어 있어 석유에 비해 배출가스가 비교적 깨끗하고 경제적으로도 높은 평가를 받고 있다. 지금으로선 가장 현실적인 대체 에너지이며 많은 산업분야에서도 천연가스를 사용하고 있다. 이러한 이유로 인하여 전 세계적으로 상용차에 천연가스를 적용하고 있고, gas형태를 고압으로 압축하여 압축천연가스(Compressed Natural Gas, CNG)형태로 차량에 사용하고 있다.

CNG의 장점은 균일한 혼합기를 형성하고 높은 옥탄가를 이용해 압축비를 높일 수 있는 특징이 있다. 이로 인해 CNG 연료를 신연소기술에 적용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 신연소기술은 기존의 Spark ignition(SI)과 Compression ignition(CI)연소 방식은 혼합한 모델로써 예혼합압축착화(Homogeneous Charge Combustion Ignition, HCCI)라고 불린다. 최근 HCCI가 주목받은 이유는 기존의 내연기관 엔진에서 배기규제를 후처리기술 및 다양한 배기가스장치로 만족시켜왔으

나 갈수록 강화되고 있는 시점에서 현재의 기술로는 한계에 부딪혔다고 판단되어 HCCI연소 기술에 대한 연구가 진행 중에 있다. HCCI연소방식은 Zero Emission을 달성할 수 있는 청정 연소기술이고, 디젤엔진에 가까운 효율을 낼 수 있다. 또한 천연가스를 포함한 다양한 연료를 적용 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 하지만 HCCI엔진은 연소시기를 제어할 장치가 없다. SI엔진은 Spark plug를 이용하고 CI엔진 Injector를 통해 분사시기로 제어하지만 HCCI는 압축과정에서 생긴 열을 이용하여 착화하기 때문에 높은 온도로 흡입되거나 흡기 매니폴드나 Runner 부분에서 예열을 시킬 수 있는 장치가 삽입되어 예열된 혼합물이 실린더 내부로 들어 가야 한다. 다른 방법으로는 압축비를 높여 실린더 내부 온도를 높이는 방법이 있다. 천연가스의 주성분은 메탄으로 구성되어 있어 높은 자발화 온도가 필요로 하지만, 압축비를 높이는 방법과 배기가스재순환장치(Exhaust Gas Recirculation, EGR)를 사용하여 HCCI 연소를 달성 할 수 있다는 선행 연구를 바탕으로 CNG HCCI를 구현하려고 한다.

HCCI연소는 SI와 CI에 비해 연소속도가 빠르고 점화지연 제어가 연소에 지배적인 영향을 미치므로 EGR 또는 다량의 공기로 CNG를 충분히 희석시켜야 한다. 다량의 EGR과 공기는 열방출을 지연시키기 때문에 HCCI 연소제어에도 영향을 주지만, 배기가스인 탄화수소(Hydrocarbon, HC), 일산화탄소(Carbon monoxide, CO)를 증가시킬 수 있다. 이를 해결하기 위한 방안으로는 수소를 첨가제로 활용하는 방법이 있다. HCCI엔진에 수소 첨가는 연소를 진각시키고, 자동점화가 일어나기 위한 최소 흡기온도를 낮추는 장점을 가지고 있다. 하지만 자동차에 수소를 안정적으로 공급하기 위해 수소탱크나 수소 저장 합금을 통한 방식은 차량에 추가적인 공간과 무게 증가를 유발하기 때문에 보다 간단한 기술이 필요하다. 이를 해결하기 위한 최적의 방법은 연료 탱크 안에 있는 천연가스를 활용하여 수소를 개질하는 방법이 있으며 가장 안정적이게 수소를 공급할 수 있다고 판단된다.

개질 방법으로는 수증기 개질, 부분산화, 자열개질 방법이 있는데 물과 산소를 추가적으로 공급해 주어야하기 때문에 이를 적용하는 것은 자동차 중량이 증가하고 연비가 감소하므로 시스템을 추가하는 것은 무리가 있다고 생각된다. 시스템을 추가하지 않고 기존 엔진에서 나오는 배기가스 재순환 과정을 응용하여 고온 고압으로 배출되는 배기가스를 이용한 연료를 개질하는 연구가 진행 중에 있지만, 본

연구에서는 개질을 통해 수소가 생성되었다고 가정한 후 수소를 첨가한 연소반응을 모사한다.

앞서 간단히 언급하였지만 다시 정리하자면 HCCI엔진의 장점은 연료와 공기의 혼합비가 기존 SI와 CI엔진 대비 매우 희박한 상태로 연소가 가능하고 이에 따라 연비 효율성이 높으며 질소산화물(Nitrogen oxides, NOx)과 입자상물질(Particulate matter, PM) 배출량을 감소시킬 수 있다. 게다가 CI엔진처럼 높은 효율을 창출할 수 있으며, 다양한 연료를 적용 가능하다. 단점으로는 착화시기 제어에 어려움이 있고 좁은 운전영역과 Cold-start시 시동이 잘 걸리지 않은 점이 있다. 이러한 단점은 최근 다양한 연구들로 극복해 나가는 추세에 있다. 각각의 단점들에 대한 대응기술은 다음과 같다. 착화시기 제어는 착화성이 서로 다른 이종 연료를 사용하거나, 낫산에서는 가변압축비(Variable compression ratio, VCR) 기술이 개발되어 실시간으로 압축비를 변경하여 착화시기를 제어하며, 좁은 운전 영역의 경우 가변밸브작동시스템(Variable valve actuation, VVA) 기술로 흡·배기 밸브가 열리고 닫히는 시기 조절을 통해 배기가스가 방출되는 양을 조절하여 실린더 내 고온 환경을 적절히 유지할 수 있는 기술들이 연구되어지고 있다. 또한, 최근 마쓰다에서는 독자적으로 개발한 스파크 제어 압축착화(Spark controlled compression Ignition, SPCCI) 기술을 접목시켜 모터쇼에 참가한 적이 있다. SPCCI엔진은 Spark plug를 이용하여 냉간시동과 저부하 영역에서 점화시기를 제어할 수 있는 근본적인 기술을 적용하였다. 다양한 기술개발 및 시스템에 적용하면서 HCCI엔진의 실현가능성이 점차 증가하고 있는 추세에 있으며 하이브리드와 친환경자동차와 비교해서 충분히 경쟁력이 있다고 판단된다. 내연기관의 전문가와 기관의 자료에 의하면 앞으로의 발전 방향성은 다음과 같이 서술하였다.

내연기관의 대표저서인 “Internal combustion Engines Fundamental”의 저자이자 메사추세츠공과대학(MIT) 기계공학과 교수 존 헤이우드(John Heywood) 박사의 말을 인용하자면 “2050년에 경량차량의 60%가 여전히 연소엔진에 의존할 것이며, 그 일부가 하이브리드 시스템과 터보차저를 탑재할 것이고, 순수 배터리전기차(BEV) 판매량은 전체 15%로 추정된다.”로 전망하여 2050년까지도 내연기관이 건재할 것으로 예견하였다. 이 외에도 국제에너지기구(International Energy Agency, IEA) 자료에서는 “2035년에 내연기관 자동차가 차지하는 비율이 약 84%

를 차지할 것”으로 예측하였다.[1]

본 저자는 신 연소기술인 HCCI엔진에 관하여 연구를 하고 일반 가솔린과 디젤연료가 아닌 메탄을 이용하고 수소를 혼소하여 이중연료를 적용했을 때의 엔진 성능을 파악할 예정이다. 또한 착화시기에 영향을 미치는 압축비와 공연비를 변경하며 저부하 영역에서의 Parametric study를 진행한다. 마지막으로 최적화 과정을 통해 HCCI엔진 저부하 영역의 변수에 따른 연소 경향성을 설명하겠다.

## 1. Spark ignition engine

전통적인 SI엔진은 주연료로 가솔린을 사용하고 실린더로 들어가기 전 공기와 연료가 예혼합되어 연소실로 흡입된 후 압축과정에서 점화 플러그에 의해 화염이 전파되면서 연소가 진행된다. 이후 연소과정은 점화(Ignition)와 화염발달(Flame development), 화염전파(Flame propagation), 화염종결(Flame termination)로 나눌 수 있다. 점화와 화염발달은 압축 말기쯤 형성되며 화염속도가 느리게 형성되어 smooth combustion이라고도 불리고, 초기연소율을 결정짓는 중요한 단계이다. 이후 Spark plug에 의해 연소가 시작되며 화염이 전파되어 연소가 이뤄진다.

SI엔진은 CI보다 비교적 연소속도가 느리지만 소음과 진동이 크지 않고 엔진 회전력이 부드럽게 이뤄진다. 또한 폭발성과 압축성을 디젤엔진과 비교했을 때 상대적으로 부족하지만, 엔진을 빠르게 돌릴 수 있어 속도를 높이는데 유리하고 토크는 낮지만 마력이 높은 특성을 갖고 있다. 배출가스에 포함된 CO, HC, NOx는 삼원촉매(Three-Way Catalytic, TWC)를 이용하여 줄일 수 있으며 예혼합을 통해 PM배출이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나 고온 고압에 의해 압축된 혼합물이 점화 플러그에 의해 점화되지 않고 자발화되어 노킹이 발생하는 문제가 있어 압축비를 높일 수 없으며, Throttle valve에 의해 펌핑 손실(Pumping loss)이 발생하는 단점이 있다.

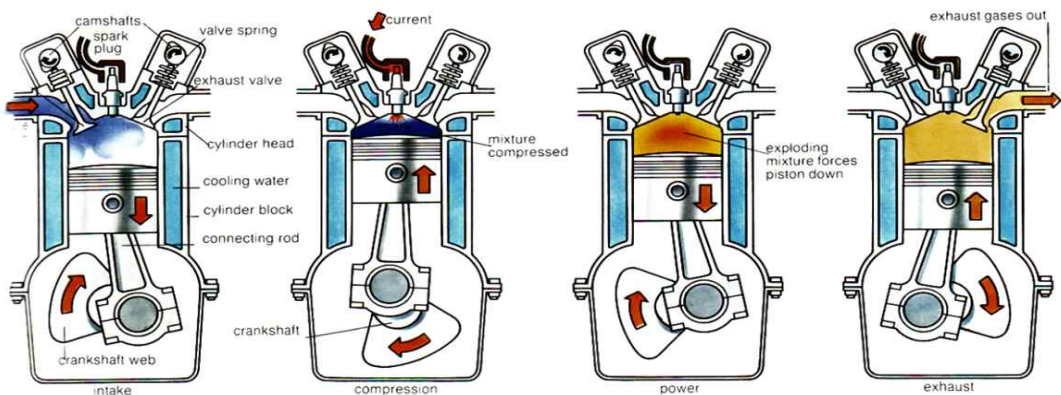


Figure 1-1 Spark ignition engine



## 2. Compression ignition engine

전통적인 디엔진은 대기 중 공기를 연소실로 흡입한 후 압축과정에 의해서 고온·고압의 조건을 형성하고 연료가 분사되어 연소가 진행된다. 연소과정은 점화지연(Ignition delay), 예혼합 연소(Premixed combustion phase), 혼합제어연소(Mixing controlled combustion phase), 후연소(Late combustion)로 나눌 수 있습니다. 점화지연단계는 SOI(Start of injection)과 SOC(start of combustion)사이로 미립화(Atomization), 기화(Vaporization), 연료-공기 혼합(Air-fuel mixing)을 거치면서 화학반응이 시작하는 전 단계로 점화지연에 따라 성능 및 배출가스, 소음 등에 영향을 미치는 중요한 단계이다. 점화지연 이후 자발화를 이용해 연소가 이뤄진다.

디엔진은 SI엔진보다 높은 압축비를 형성할 수 있어 높은 열효율을 얻을 수 있는 장점이 있다. 하지만 연료를 실린더 내부로 직접 분사하기 때문에 연료와 공기 혼합도가 낮아 농후한 부분에서 PM이 발생된다. 또한 높은 압축비와 압축과정에서 생긴 열을 이용하여 연소하기 때문에 고온에서 NOx가 발생된다. 결과적으로 디엔진은 SI엔진보다 높은 효율을 달성 할 수 있는 장점은 있으나, NOx와 PM의 배기가스 양이 많은 단점을 가지고 있다.

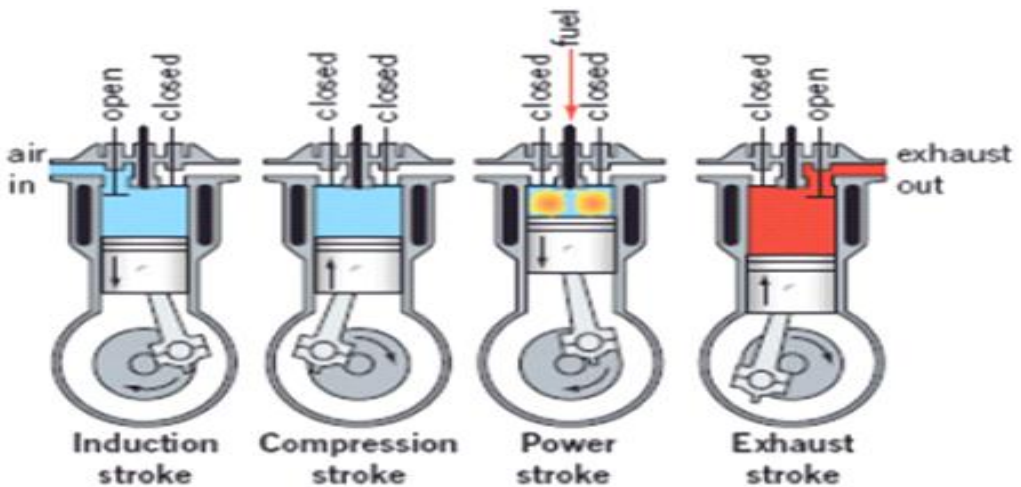


Figure 1-2 Compression ignition engine

### 3. Homogeneous charge compression ignition engine

신연소기술인 HCCI엔진은 SI엔진처럼 배기가스 배출량이 적고, CI엔진과 비슷한 효율을 만들어 낼 수 있는 차세대 내연기관 엔진으로 주목받고 있다. HCCI는 연소는 예혼합된 혼합물이 연소실 내부로 들어오고, 압축과정에서 생긴 열을 이용하여 자기착화를 통해 연소가 이뤄진다.

HCCI엔진은 공기와 연료가 예혼합되어 연소실로 들어오기 때문에 PM배출이 적으며, 희박연소가 가능하기 때문에 저온연소(Low temperature combustion, LTC)구현이 가능하여 NOx배출을 줄일 수 있다. 또한 연료소비량이 적으며, 높은 압축비로 인하여 고효율을 만들어 낼 수 있다. 하지만 낮은 연소온도에서는 THC, CO 배출이 많으며 혼합물의 화학 반응에 의해 점화되기 때문에 이를 제어할 장치가 없어 점화시기를 조절하기 어렵고, 고부하 영역에서는 과도한 압력상승으로 인해 노킹이 발생 할 수 있다는 단점을 가지고 있다.

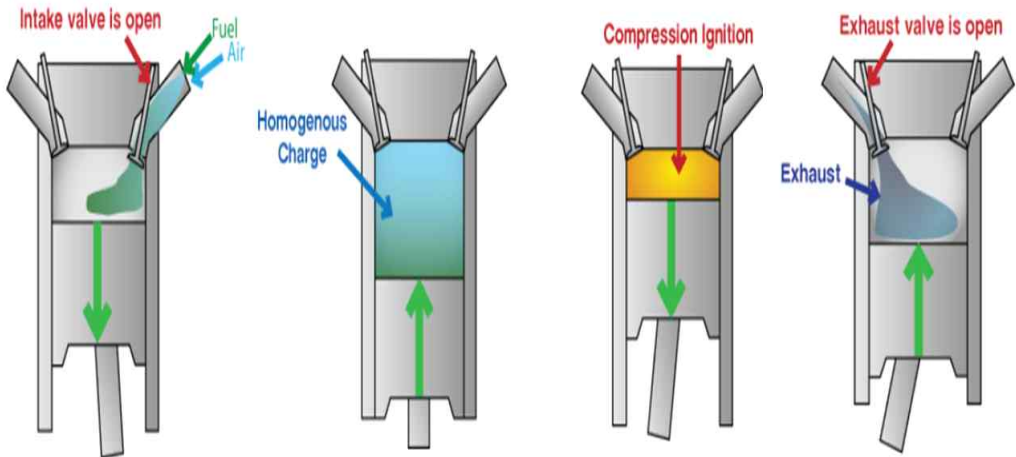


Figure 1-3 Homogeneous charge compression ignition engine

## B. Research trends

국제에너지기구(IEA) 보고서에 따르면 2040년까지 세계 에너지 수요가 30% 증가할 것으로 전망하며, 천연가스 수요는 전망기간 중 50%수준의 상승세로 화석연료 가운데 가장 높은 증가세를 기록할 것으로 예상하였다. 그러나 전 세계적으로 배기규제가 강화되고 있어 입자상 물질(PM), 이산화황(SO<sub>2</sub>), 질소 산화물(NO<sub>x</sub>)의 배출량은 같은 기간 감소할 것으로 보고하였다[2].

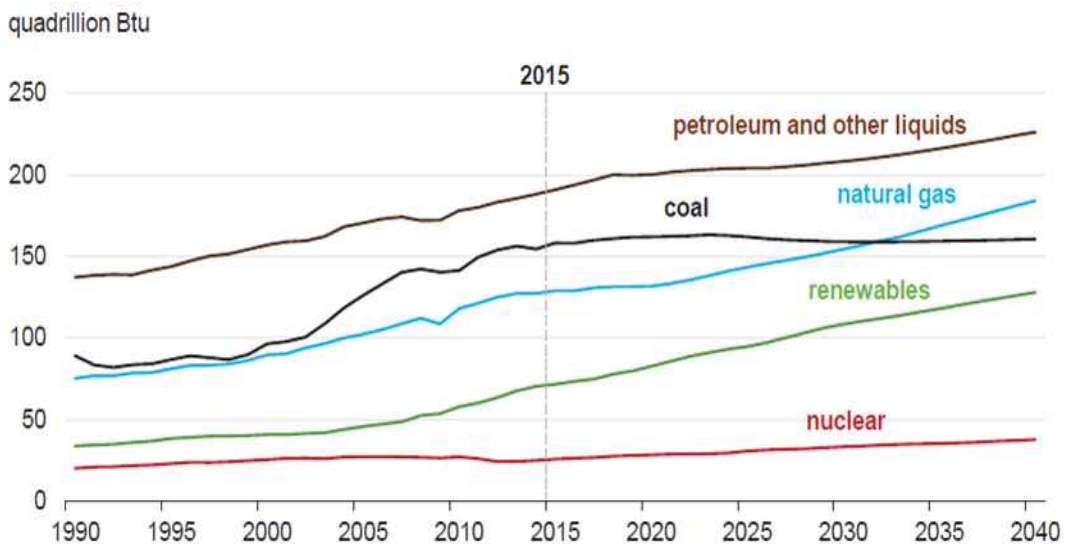


Figure 1-4 World energy consumption by energy source(1990 - 2040)

배기규제가 심화 될수록 다양한 배기가스 저감기술 및 후처리 장치가 개발되어 왔으며 그 중에서도 많은 연구자가 HCCI엔진에 관심을 두기 시작하였다. HCCI엔진은 기존 SI(Spark Ignition, SI)와 CI(Compression Ignition, CI)엔진의 장점을 결합하면서 차세대 엔진기술로 간주되고 있다. Keum et al.[3]은 HCCI엔진의 연구 동향 및 운전영역 확장 기술에 대해 기술하였고, 저부하 영역에서는 불완전 연소를 고부하 영역에서는 초기 점화 또는 실린더 압력의 급격한 증가와 함께 노킹 문

제를 언급하였다. 이를 해결하기 위한 방안으로는 저부하의 경우 VVA를 이용한 EGR방식과 직접분사를 이용해 실린더 내에 연료를 성층화하여 연소가 가능하도록 농후한 영역을 만들어 주며, 고부하에서는 압력상승률과 NOx 생성량을 고려해야 하므로 과급기를 이용하여 희박운전을 제안하였고, 동시에 EGR사용과 성층화를 통해 높은 당량비 영역에서 발화 및 연소가 일어나고 낮은 당량비 영역으로 전파하여 전체 압력상승률을 낮추는 방안을 제시하였다. Seref.[4]은 HCCI의 경우 CI엔진과 같은 높은 압축비로 인해 더 높은 효율을 만들어 낼 수 있으며, SI엔진과 같이 연소가 시작되기 전에 연료와 공기가 충분히 예혼합되어 깨끗한 연소 생성물이 배출될 수 있음을 보고하였다. Jianbiao et al.[5]은 특정 A/F ratio안에서 압축비 증가는 화염발달시기를 단축시킬 수 있고 연료소비 및 엔진성능을 향상시킬 수 있으나 특정 A/F ratio를 초과하면 오히려 Torque와 효율이 감소하여 압축비를 높이는 장점이 없어졌으며 압축비 증가가 배출가스에 미치는 영향은 미미하다고 서술하였다.

Bae.[6]는 HCCI엔진에서 대체연료가 필요한 것은 운전영역을 확장하는데 있으며 다양한 연료를 적용할 수 있음을 소개하였다. 하지만 HCCI엔진은 연소 제어에서 몇 가지 문제점들을 극복해야 한다. Mingfa et al.[7]은 HCCI 문제로 높은 소음, UHC, 높은 CO배출량, 작동범위가 좁고, 냉간 시동 5가지로 정의하였다. 일반적인 문제는 점화 타이밍 제어 및 좁은 운전영역이 있다. 전통적인 내연 기관은 SI엔진의 Spark timing과 CI엔진의 연료 분사 타이밍을 처리하여 제어할 수 있다. 그러나 HCCI 엔진 연소는 혼합물의 화학반응에 의존한다. 따라서 연료 특성과 농도, 실린더 내 잔류량, 혼합물의 균질성, 압축비 및 흡기 온도등 여러 요인들에 영향을 받기 때문에 점화시기를 제어하기에 어려움이 있다.

Rudolf et al.[8]은 SI엔진을 HCCI엔진으로 변경하였고, 이종연료를 이용하여 연소단계를 제어하였다. 또한, HCCI운전은 SI운전에 비해 연료 효율이 향상되었으며 NOx배출 농도도 크게 감소시킬 수 있었으나 CO와 HC배출 농도는 증가함을 보였다. Robert et al.[9]은 폭스바겐 4기통 TDI 디젤엔진을 통해 Single zone model과 Multi zone model을 개발하였으며 HCCI연소 분석에 적용하였다. HCCI엔진에 적용된 Single zone model은 연소 시작을 예측하고 최대 실린더 압력, 효율 및 NOx 배출에 대한 합리적인 예측을 제공하며 엔진 성능 및 제어전략에 적용될 수 있음

을 기술하였고 광범위한 조건에서 작동하기 위해서는 VVA, VCR, 연료 첨가제를 이용하여 제어할 수 있음을 제시하였다. Salvador et al.[10]은 HCCI연소를 위해 연료 및 첨가제를 평가하였다. 메탄의 경우 옥탄가가 높아 낮은 압축비에서 작동하려면 예열이 필요로 하고 비열비가 낮아 엔진 효율을 감소시킬 수 있으나, 수소의 경우 연소시간을 단축시킬 수 있음을 설명하였다. 또한 소량의 첨가제만으로도 HCCI연소에 상당한 영향을 줄 수 있고, 연소 제어에 중요한 역할을 할 수 있다고 평가했다. HCCI의 단점에도 불구하고, 천연가스를 이용하여 HCCI엔진에 대해 많은 연구가 이루어졌고, 그 이유는 다음과 같다. ( i ) 천연가스는 석탄 및 원유와 비교하여 풍부한 매장량 때문에 안정적으로 공급될 수 있다[11]. ( ii ) 주성분은 메탄으로 이루어져 있으며 분자 구조는 가솔린과 디젤보다 간단하고 낮은 탄소 비율로 인해 청정에너지로 분류된다[12]. 천연가스의 대표적인 조성은 Table 1.1에 나타내었다. ( iii ) 천연가스는 높은 옥탄가로 인해 압축비를 증가시켜 높은 열효율을 창출한다[13].

Table 1.1 Typical composition (Vol. %) of natural gas [12]

Component	Symbol	Volumetric [%]
Methane	CH <sub>4</sub>	94.42
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.29
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.03
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.25
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	0.57
Nitrogen	N <sub>2</sub>	0.44
Others	-	2.0

Choi et al.[14,15]은 국내 가스엔진 기술개발 동향에 대해 서술하였고, 천연가스 차량은 수입 원유에 대한 의존도를 낮추고 도시지역의 대기 환경을 개선시키기 위해 정부주도로 추진되었으며, 2000년대에 접어들어 천연가스 연료를 수송부문에 적용하였다. CNG 엔진에 사용되는 천연가스의 주성분은 메탄으로 석유나 석탄에 비해 유해배출가스 발생이 적다는 장점이 있으나 고압의 연료탱크가 필요하고 이에 따른 압력제어장치와 안전장치 등이 수반되어야하는 단점을 설명하였다. 이러한 단점에도 불구하고 천연가스는 옥탄가가 높아 소형·대형엔진에 걸쳐 다양하게 사용될 수 있고, 희박연소만으로도 EURO-5 배기규제를 만족시킬 수 있을 만큼 우수한 연료임을 설명하였다. Table 1.2와 1.3은 국내 NGV보급과 충전소 현황을 나타내었다.

Table 1.2 Domestic supply status of natural gas Vehicle

지역	서울	부산	대구	인천	광주	대전	울산	세종	경기	강원	충북	충남	전북	전남	경북	경남	제주	계
승용	585	399	817	300	346	403	104	57	1498	407	240	187	363	254	329	439	14	6742
승합	8,682	2,629	1,721	2,536	1,129	1,237	761	108	7,710	384	437	416	669	738	822	1,215	0	31,194
화물	398	48	112	26	14	50	10	2	80	32	43	13	63	88	68	141	0	1188
특수	3	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
소계	9,668	3,076	2,650	2,862	1,489	1,690	875	167	9,289	823	721	616	1,095	1,080	1,219	1,795	14	39,128

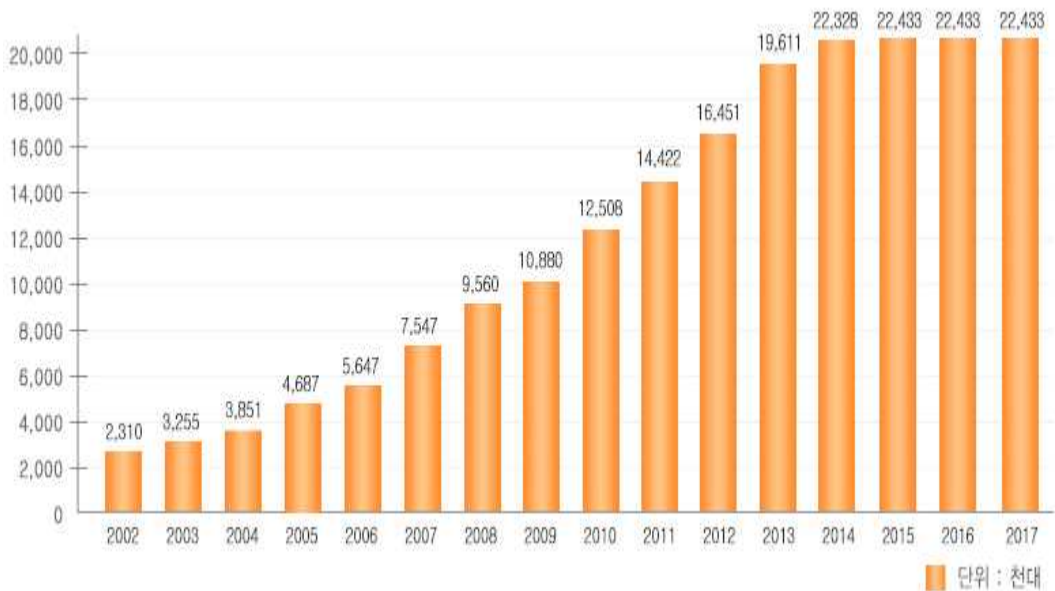
구분기준: 승용(10인이하), 승합(11인이상), 화물(화물적재공간 갖춘 화물운송용), 특수(건설, 구난작업등 특수용도)  
 자료출처: 국토교통부

Table 1.3 Installation result of natural gas a charging station

지역	서울	부산	대구	인천	광주	대전	울산	경기	강원	충북	충남	전북	전남	경북	경남	계
고정식	32	15	12	17	6	6	5	65	7	3	2	6	6	4	12	198

자료출처: 한국천연가스차량협회

Figure 1-5에서 볼 수 있듯이 전 세계적으로 2000년 이후 운송 차량에 대한 천연가스 시장 점유율은 상승세에 있지만 발열량이 낮아 성능 측면에서 여전히 한계가 있었고, 희박연소만으로 EURO-5 배기규제를 만족시켰던 시기와 달리 2014년부터 강화된 EURO-6부터는 NOx규제를 만족시키기 위해 디젤 엔진처럼 촉매장치를 장착하여야 했다. 천연가스를 이용한 엔진 성능을 향상과 배기가스를 저감시킬 수 있는 해결책 중 하나인 수소 첨가가 제안 될 수 있다. 천연가스에 수소를 혼소하는 이유는 다음과 같다. (i)수소는 전형적인 청정 에너지원이고, 탄소대비 수소 비율이 높은 천연가스를 개질하여 수소를 얻을 수 있다. (ii) Table 1.3에 제시하였듯이 기존에 존재하는 천연가스 충전소 인프라를 활용할 수 있다. (iii) 천연가스는 화염전파 속도가 비교적 느려 수소가 가지고 있는 빠른 화염속도와 넓은 가연범위를 이용하여 연소범위를 확장 시킬 수 있어 후처리장치 없이 EURO-6 배기규제를 만족시킬 수 있다.



자료출처: 한국천연가스차량협회

Figure 1-5 Worldwide supply state of NGV

Sebastian et al.[16]은 수소가 내연기관에 적용되어 내려온 연구부터 시작하여 앞으로의 발전 방향성을 정리하였으며, 메탄과 함께 이중 연료로 혼소하여 사용할 때 수소의 빠른 연소속도가 메탄의 연소속도를 보완해주고 희박가연한계를 확장하므로 배출가스를 감소시킬 수 있음을 정리하였다. 또한 천연가스 단일 연료를 사용하고 터보차저를 장착한 SI엔진에서 배출된 배기가스 보다 수소를 첨가할 때 더 낮은 배기가스를 달성 할 수 있음을 정리하였다. Fanhua et al.[17,18]은 수소를 첨가제로 활용하여 탄화수소를 감소시킬 수 있음을 연구하였다. S.Orhan Akansu et al.[19]은 수소 첨가량이 증가할수록 NOx배출량이 증가하였지만 촉매장치나 EGR, 희박연소기술을 사용하면 NOx배출을 감소시킬 수 있으며 특정 조건에서 효율을 높일 수 있음을 보고하였다. Zhaohu et al.[20]은 수소를 첨가한 압축천연가스(Hydrogen added compressed natural gas, HCNG)는 천연가스의 단점을 보완하면서 차세대 에너지원으로 인식되고 있음을 밝혔다. Choi et al.[21]은 6기통 11L CNG엔진에 수소를 부피비로 10~40% 첨가하여 연소 및 배기성능을 확인한 결과 수소첨가 30%, 희박연소일 때 NOx는 75%,CO2는 22%저감하였으며 점화시기를 지각하면서 NOx는 85%이상 저감이 가능하였고, 농후한 혼합기를 형성 한 후 점화시기를 지각시킴으로서 후처리 장치 없이 EURO-6 배기규제를 만족시킬 수 있음을 보여주었다. Won et al.[22]은 CNG엔진에 수소를 공급하여 엔진 성능 특성과 산화 촉매를 이용하여 배기가스 저감에 대한 실험을 실시하였고, 그 결과 천연가스만 사용했을 때 보다 수소를 첨가했을 때 희박연소한계 확장이 가능하였고 더 높은 열효율을 얻을 수 있었다. 수소첨가량이 증가할수록 천연가스의 체적당 비율이 감소하여 탄화수소의 배출량은 감소하였고, 수소첨가로 인해 NOx배출량은 증가하였지만 점화시기를 지각시킴으로써 NOx배출량을 저감시킬 수 있음을 실험적으로 보여주었다. Lee et al.[23]은 압축비 변화가 CNG/HCNG엔진의 배기특성에 미치는 영향에 대해 실험하였고, 압축비가 증가할수록 CNG엔진 열효율은 2%증가하였고, 수소를 첨가한 HCNG엔진은 약 4%증가함을 보였으며, 높은 압축비로 인해 낮은 배기가스 온도가 형성되어 산화가 활발히 이루어지지 않아 CO 및 THC 배출량이 증가하였지만 산화촉매에서의 전환효율이 높기 때문에 저감 될 것이라고 판단하였다. Park et al.[24]은 SI 엔진에 수소를 첨가한 근본적인 효과를 수치적으로 연구했다. 또한, 수소는 엔진 성능을 향상시키고 희박가연한계를 확장시킴을 보여주었다. Pavlos et al.[25]은 HC, CO, CO2 배출가스와 관련하여 CI엔진에서 수소 첨가 효과를 조



사하였다. A. Aziz et al.[26]은 HCCI엔진에 천연가스 단일 연료를 사용하는 것에 비해 수소가 첨가된 천연가스가 열효율이 높다는 것을 연구하였다. Fanhua et al.[27]은 CNG 엔진에 수소 첨가율에 따라 열효율이 향상되고, 희박 가연한계를 확장하며, 배출가스가 감소되거나 허용 가능한 수준으로 유지되는 것을 확인하였다. 본 연구의 저자는 HCNG 연료가 기존 내연기관의 연장선이며, 친환경 자동차로 넘어가기 위한 가교역할을 할 것으로 판단되어진다.

현재 자동차의 on-board형 연료 개질 시스템에 대한 연구는 증가추세에 있다. 내연기관의 배기가스 조성과 온도 조건을 이용하여 연료를 수소로 개질 할 수 있다. 이 경우 수소의 생산과 저장을 즉시 해결할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 연료 개질방법은 수증기 개질, 부분 산화, 이산화탄소 개질 및 흡열/발열 반응을 이용한 자열 개질이 있다. 배기가스에는 소량의  $H_2O$ 와  $O_2$ 가 포함되어 있기 때문에 개질을 통해 수소를 생성 할 수 있다.

Zhang et al.[28]은 NG-HCCI엔진 배기가스연료 개질을 통한 화학반응 매커니즘을 중심으로 개질 반응 효율과 수소첨가로 인하여 생성된 화학반응을 연구하였다. Tartakovsky et al.[29]은 메탄의 개질 온도를 연구하였으며 수소를 생성하기 위한 온도는 721-1023K으로 비교적 높기 때문에 추가적인 열이 공급되어야 한다고 주장하였다. Yap et al.[30]은 배기가스를 탄화수소 연료와 촉매 반응시켜 생성된 수소를 엔진으로 주입하여 낮은 흡기 온도에서 연소가 되었으며, NOx 배출량을 감소시켰다. Chen et al.[31]은 On-board형 수소 생성을 위해 메탄올을 이용한 수증기 개질기를 차량 배기 파이프에 설치한 뒤 엔진 폐열을 이용하여 수소를 생산하였고 엔진 흡기매니폴드로 직접 분사하였다. 2개의 가솔린엔진과 2개의 디젤엔진 테스트결과 가솔린엔진은 수소 첨가량에 따라 연료소비량이 줄어들면서 주행거리는 증가하였고 배기가스는 감소하였다. 디젤엔진의 경우 엔진 부하에 따라 연비 및 배출가스의 지표에 영향을 미쳤으나 이 실험을 통해 On-board형 개질기가 차량 성능에 미치는 영향을 정리하였다. Jan-Ola et al.[32]은 HCCI엔진 Full-load에서의 압축비를 변경해가며 실험하였고, 주 연료는 천연가스이며 수소를 혼소하여 연소시기를 제어한 결과 isoctane/n-heptane과 동일한 수준으로 연소되었으며 저온 연소가 가능하고 천연가스는 공기 또는 물을 사용하여 수소를 생성할 수 있으므로 on-board개질에 이점을 가지고 있다고 설명하였습니다.

이처럼 많은 선행연구들로부터 HCCI엔진 연소에 영향을 미치는 변수들이 파악하였다. 수소를 첨가하여 이중연료로 사용할 경우 수소의 빠른 반응성으로 인하여 메탄의 반응성을 도와 순수메탄을 사용했을 때보다 점화시기를 진각시킬 수 있고, 희박연소가 가능하여 NOx배출을 줄일 수 있어 중요하다. 하지만 단위질량당 부피가 크기 때문에 가스연료를 사용하는 본 시스템에서는 각 운전점마다 첨가되는 수소의 양을 최적화할 필요가 있다. Hiroyasu et al.[33]은 유전알고리즘(Genetic Algorithm, GA)을 이용하여 다목적 파레토 최적화(Multi-objective pareto optimization, MOP)를 진행하였다. GA는 미지의 함수에 대해 최적화의 해를 찾을 수 있는 알고리즘이며, 특히 다양한 포인트를 검색하기 때문에 MOP를 해결하는데 적합하기에 이를 적용하여 디젤엔진의 SFC, NOx 및 Soot 사이의 trade-off관계를 해석하였다. Park et al.[34]은 천연가스와 디젤 이중연료를 이용하여 Torque를 극대화하면서 연료소비와 BSN0x 배출량을 최소화하기 최적화를 수행하였다. 먼저 실험계획법(Design of Experiment, DoE)를 이용하여 연소거동에 영향을 미치는 변수인 압축비와 EGR율을 찾아냈으며, MOP를 통해 최적화를 진행하여 운전영역마다의 솔루션을 제안하였다. Park et al.[35]은 메탄올을 디젤엔진에 첨가제로 활용하기 위해 메탄올 함량 및 분사시기에 따른 BSFC와 NOx 배출량 사이의 trade-off 관계를 해석하였다. 이중연료의 중요한 제어변수로는 분사시기와 EGR을 선정하였고, DoE와 Pareto 최적화를 통해 이중연료를 제어하기 위해 분사시기와 EGR전략을 사용해야 한다고 제안하였다.

## C. Research objective

앞서 많은 연구자들은 HCCI에 다양한 연료를 적용하거나 연소제어를 통해 운전 영역 확대 및 배출가스를 감소 방안을 연구하였는데 대부분이 실험적 연구였다. 실험적 연구는 시간과 비용문제로 인해 변수들을 다양하게 변경해가며 연구하기 힘든 단점이 있다. 실제 자동차엔진의 경우 다양한 변수들의 영향을 받는다. 특히 HCCI의 경우 연소를 제어할 인자가 적고, 화학반응으로 인해 빠르게 연소되기 때문에 변수들이 유기적으로 작동되면서 엔진에 어떠한 영향을 미치는지 파악하여야 한다. 이로 인하여 본 연구에서는 heavy-duty HCCI엔진 모델에 대한 수치해석을 소개합니다. 수치해석의 장점은 시간과 비용을 적게 들여 다양한 변수를 변경해가며 연구할 수 있어 대상 시스템에 어떠한 변수가 지배적인 영향을 미치는지 파악할 수 있다. HCCI엔진의 운전범위가 좁은 단점이 있다. 저부하 영역에서는 misfire현상이 있고 고부하 영역에서는 노킹의 문제가 있다. 본 연구에서 작동 조건은 서로 다른 엔진속도에서 25% 저부하 조건에서 연구하였다. 연료로는 메탄을 사용하였으며 천연가스와 개질되어서 생성된 수소가 혼합된 것으로 가정하여 이중 연료전략을 이용한다. 연소에 영향을 미치는 주요 매개변수로는 압축비와 과다공기량, 수소첨가량을 선정하였고, parametric study를 진행하여 각각의 변수들이 연소에 어떠한 영향을 미치는지 파악한 후 최적화를 통해 저부하에서의 운전 전략을 제시할 예정이다.

## II. NUMERICAL METHODOLOGY

### A. Modeling overview

그림 2-1은 본 논문의 전반적인 연구 흐름을 보여준다. 모델링은 기계식터보차저(Waste Gate Turbocharger, WGT) 및 단일연료분사방식(Single Point Injection, SPI) 시스템을 갖춘 11L 중장비 엔진을 사용하여 천연가스 SI엔진 데이터를 기반으로 수행되었다. 표 2-1은 엔진 사양 및 작동 조건을 보여준다. 엔진 사양 및 테스트 결과를 바탕으로 그림 2-2와 같이 기본 엔진 모델이 구성되었다. 모델링 사용된 프로그램은 엔진 개념 설계를 실질적으로 제공할 수 있는 상용 엔진 tool로 Gamma Technologies 社の GT-POWER을 사용하였다. 기본 SI엔진의 모델 정확도를 갖춘 엔진 모델은 압축비 및 천연 가스와의 과잉 공기량과 같은 주요 매개 변수를 변화시켜 보면서 HCCI 엔진으로 사실상 확장하였다. 그런 다음 수소 첨가는 저부하 조건에서 성능보상을 수행하는 것으로 설명되었다. 운전조건은 1000, 1500, 2100 rpm의 25% 저부하 영역에서 연구하였다.

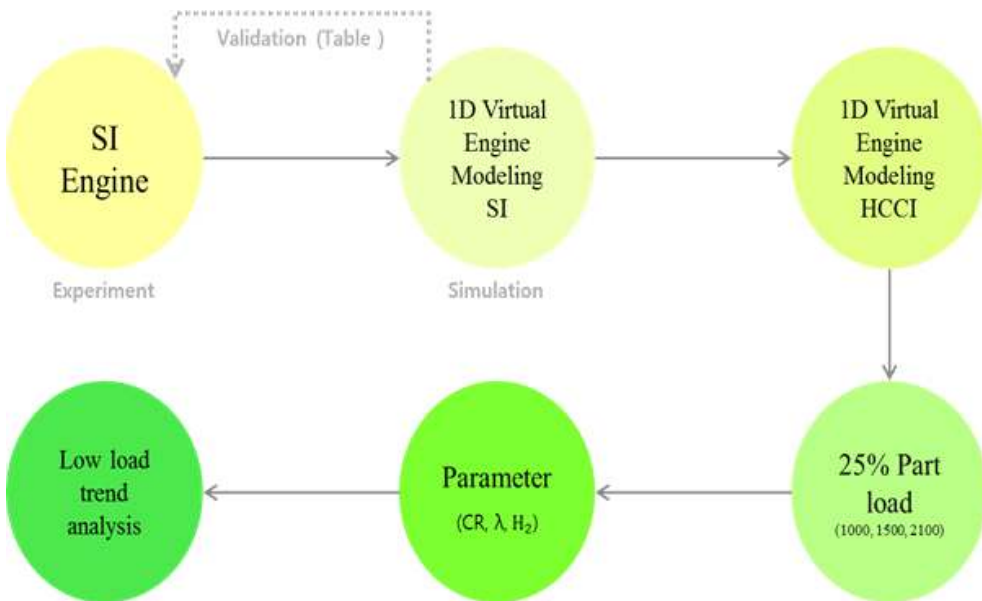


Figure 2-1 Overall research flow

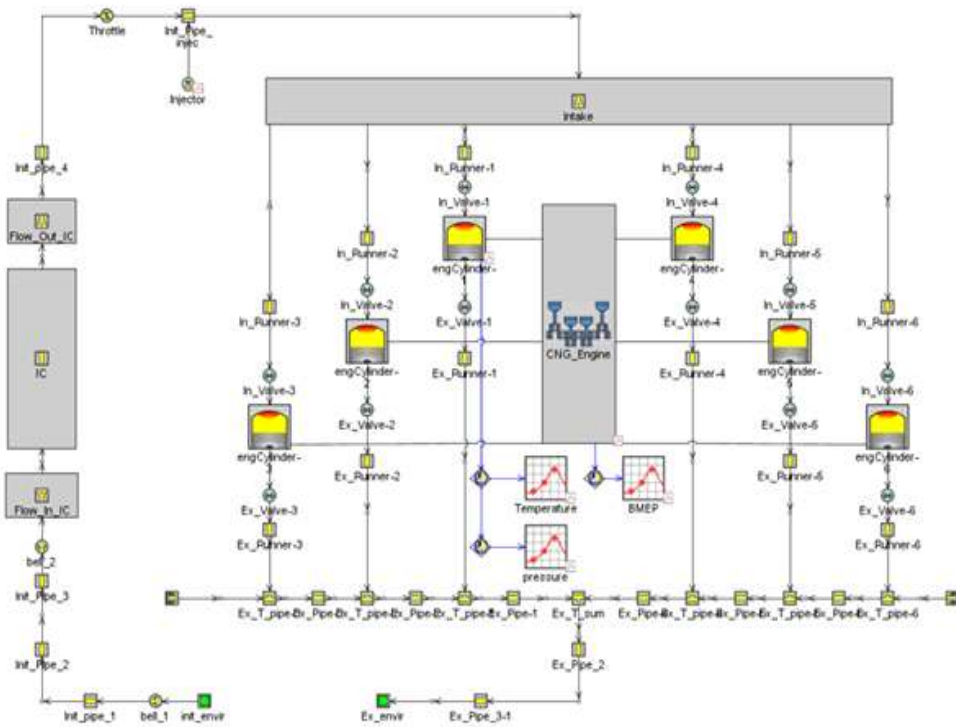


Figure 2-2 1D Engine model [GT-POWER]

Table 2-1 Engine Specifications and operating conditions

Item	Specification
Stroke	155mm
Bore	123mm
Displacement	11,000cc
Compression ratio	10.5 : 1
Engine operation speed	1000, 1500, 2100RPM
Load	25% Part load
Fuel	Methane

## B. SI engine modeling

SI엔진 모델링에는 GT-SUITE에 내장된 SI turbulent model을 사용하였다. Turbulent model은 실린더 형상, 점화 위치 및 타이밍, 공기의 움직임, 연료 특성을 고려하여 예혼합 SI엔진의 연소율을 예측한다. 또한 배기가스 및 노킹발생을 예측 할 수 있지만 Test sheet상 엔진 성능지표만 제공되어 연소에 따른 Test sheet수치와 Simulation 결과 값을 비교하였다. 오차범위는  $\pm 5\%$  이내로 설정하였으며 Table 2-2에 나타내었다. 연료로는 메탄을 사용하였고 점화위치는 연료와 공기가 예혼합이 되어야하기 때문에 흡기 매니폴드 전 Port injection을 구현하였다. 또한 실린더 형상은 제공받은 데이터를 바탕으로 입력하였다. 엔진 성능지표를 맞추기 위해 과급되어 들어가는 압력과 온도 Spark timing을 변수로 설정하여 Sweep하였으며 Intercooler 전단과 후단의 압력과 온도를 맞추며 모델 신뢰도를 높였다.

Table 2-2 Comparison between test and simulation results for SI engine

25% Part load		Test	Simulation	Error
1000 RPM	Torque(kgf-m)	31.1	31.2	+ 0.3%
	Power(PS)	43.5	43.6	+ 0.2%
	BMEP(bar)	3.5	3.48	- 0.57%
	$\Phi$	0.697	0.7	+ 0.43%
1500 RPM	Torque(kgf-m)	33.9	33.35	- 1.65%
	Power(PS)	71.1	69.86	- 1.77%
	BMEP(bar)	3.8	3.72	- 2.15%
	$\Phi$	0.66	0.64	- 3.12%
2100 RPM	Torque(kgf-m)	29.1	29	- 0.34%
	Power(PS)	85.6	85.0	- 0.7%
	BMEP(bar)	3.3	3.23	- 2.17%
	$\Phi$	0.65	0.65	0%

## C. HCCI engine modeling

앞선 SI엔진 모델을 바탕으로 HCCI엔진 모델로 연소방식을 변경하였다. SI엔진은 Spark plug를 이용하여 점화하지만 HCCI는 압축과정에서 생긴 열을 이용하여 착화되어 연소된다. 착화가 잘되기 위해서 HCCI는 혼합물을 Runner 부분에서 가열시키기도 하며 SI엔진보다 높은 압축비를 지향한다. 이러한 이유로 인해 모든 운전영역에서 흡입온도와 압축비를 증가시켰으며 연료로 메탄을 사용하였으므로 화학적 메커니즘을 확인하기 위해 GRI-Mech 3.0을 ChemKin형식의 텍스트 파일로 모델에 입력하였다. GT-SUITE에서 제공하는 HCCI 모델은 SOC와 EOC 지점을 설정하게 되어 있어 SOC를 Sweep한 결과 Max. torque를 형성하는 지점이 TDC 부근이었으며, EOC지점은 화학적 동역학 계산이 끝나는 지점으로 실린더가 BDC 부근에 도달하였을 때 계산이 마무리 되도록 설정하였다.

그림 2-3은 SI와 HCCI의 실린더 내 압력과 온도를 비교하여 나타내었다. 모델링한 SI엔진을 기준으로 압축비와 흡입온도를 상승시킨 결과 HCCI연소가 구현되었다. SI엔진의 연소과정은 앞장에 SI엔진 part에 서술되었으며 간단히 말하자면 4단계로 구분되었다. 하지만 HCCI의 연소과정은 점화지연(Ignition delay)와 예혼합연소(Premixed combustion phase)로 나눌 수 있다. SI엔진보다 HCCI엔진은 연소과정이 간결하여 화염이 빠르게 형성되었다 사라지는 특징이 있다. 그림 2-3에서 보이듯이 SI엔진은 연소 후 실린더 내 압력이나 온도가 비교적 smooth하게 감소하지만 HCCI는 급격한 감소로 인하여 SI엔진보다 더 낮은 압력과 온도구간을 확인할 수 있었다. 또한 흡입온도와 압축비 높인 것은 압축과정에서 생긴 온도 그래프를 통해 확인 할 수 있었다.

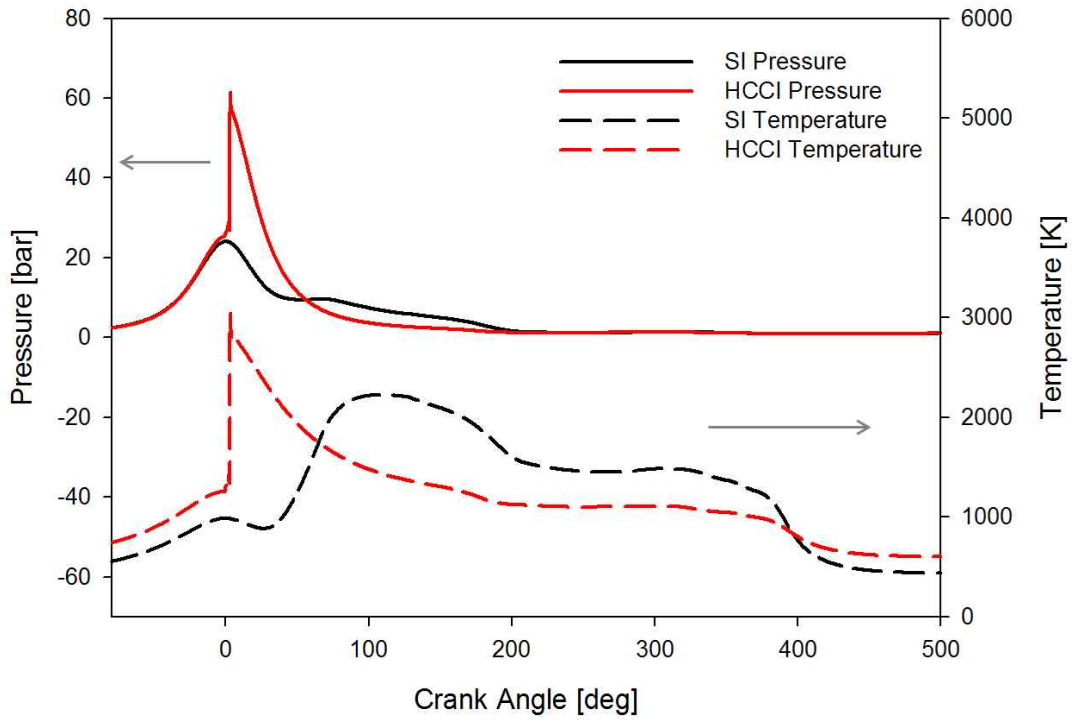


Figure 2-3 Comparison between SI and HCCI for Pressure & Temperature in cylinder



### III. MODELING THEORY

#### A. Reaction mechanism

HCCI 연소를 위한 화학 반응을 해결하기 위해 GT-SUITE에 내장되어있는 화학 솔버를 사용하였다. 화학 반응을 규정하기 위해, GRI-3.0 메커니즘과 열역학적 데이터가 연소 모델에 입력하였다[36,37]. GRI-3.0 메커니즘에는 53종의 화학종을 포함한 325 개의 기본 반응이 포함된다. Arrhenius방정식을 풀어 연소 현상에서 발생된 열방출율, 실린더의 열역학적 성질, 연소 생성물의 형태로 수행 할 수 있다. 수정 된 Arrhenius방정식 관계는 방정식은 식 (3-1)과 같이 표현된다.

$$K = A \cdot T^b \cdot e^{(-T_a/T)} \quad (3-1)$$

여기서 k는 속도 상수이고, A는 지수 승수이며, T는 온도이고, b는 상수이며, Ta는 활성화 에너지 값을 가스 상수로 나눈 값이다.

GRI-3.0 메커니즘은 메탄 기반 연료의 연소에 적합하며 에탄 및 프로판과 같은 탄화수소 구성 요소의 연소 반응을 포함한다. 또한 NOx 관련 종과 반응도 포함하고 있습니다. GRI-3.0 메커니즘의 효과적인 계산 조건은 1000 ~ 2500K의 온도 범위, 10 (Torr) ~ 10 (atm)의 압력 범위 및 예혼합 시스템의 경우 당량비 범위가 0.1 ~ 5 이다. 반응 계산에 사용 된 열역학적 데이터는 NASA 다항식 계수에 기초를 두었으며, Appendix에 표기하였다[38]. 비열은 식(3-2), 엔탈피 식(3-3) 및 엔트로피 식(3-4)와 같은 열역학 특성은 NASA 다항식 계수를 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C_p(T)/R = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (3-2)$$

$$h(T)/RT = -a_1T^{-2} + a_2 \ln T/T + a_3 + a_4T/2 + a_5T^2/3 + a_6T^3/4 + a_7T^4/5 + b_1/T \quad (3-3)$$

$$S(T)/R = -a_1T^{-2}/2 - a_2T^{-1} + a_3 \ln T + a_4T + a_5T^2/2 + a_6T^3/3 + a_7T^4/4 + b_1 \quad (3-4)$$

여기서 R은 기체 상수이다. 온도 1000K를 기준으로 1000K 이상은 고온 영역이고 1000K 이하의 저온 영역이다. a1-a7, b1 및 b2는 NASA 다항식 계수이며, Look-up table로 입력되었다.

## B. Zero-dimensional Single zone model

기본적으로 HCCI연소는 과정 중 주어진 온도 조건에서의 화학 반응 속도 상수로 계산된다. 무차원 단일 구역 모델은 GRI-3.0 메커니즘의 온도 조건을 제공하고 HCCI연소를 이상화 할 수 있으며, 과정 중 열방출율 및 실린더 압력 변화를 관찰하는데 적합하다.

내연기관 내의 실린더의 왕복 운동은 열역학적 시스템으로 가정된다. 따라서 에너지와 질량은 주변으로 전달되고, 연소과정에서 방출된 에너지는 열역학 제1법칙을 기반으로 얻어진다.

단일 구역 모델에서 열방출율을 결정하는 방정식은 다음과 같다. 이 방법은 다음과 같이 단일 구역 에너지 방정식에서 시작한다.

$$\frac{d(me)}{dt} = -p \frac{dV}{dt} - \frac{dQ}{dt} + \sum_i \dot{m}_i h_i \quad (3-5)$$

식 (3-5)로부터, 균일 시스템에 대한 엔탈피가 정의된다.  $\dot{m}_i$ 는 위치  $i$ 에서 시스템경계를 지나는 시스템으로 유입되는 질량유량이다.

내부 에너지와 엔탈피는 다음과 같이 기술 할 수 있다.

$$\frac{d(me)}{dt} = \frac{d(me_s)}{dt} + \frac{d(me_f)}{dt} \quad (3-6)$$

$$\sum_i \dot{m}_i h_i = \sum_i \dot{m}_i h_{i,s} + \sum_i \dot{m}_i h_{i,f} \quad (3-7)$$

열 방출율은 내부에너지와 엔탈피로 구분할 수 있으며 현열에너지의 변화(아래 첨자 "s")와 형성 열 변화(아래 첨자 "f")를 다루는 성분으로 분리 될 수 있다. 형성에너지 성분을 왼쪽으로 이동하면 방정식은 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$\frac{d(me_f)}{dt} - \sum_i \dot{m}_i h_{i,f} = -p \frac{dV}{dt} - \frac{dQ}{dt} - \frac{d(me_s)}{dt} + \sum_i \dot{m}_i h_{i,s} \quad (3-8)$$

열 방출율에 대한 최종 공식은 다음과 같다.

$$HRR = \left( -p \frac{dV}{dt} - \frac{dQ}{dt} - \frac{d(me_s)}{dt} + \sum_i \dot{m}_i h_{i,s} \right) \quad (3-9)$$

단일 구역 모델은 폐쇄 시스템 상태에서 계산을 수행하기 때문에 흡기 밸브가 닫히면 열방출이 계산된다. 그리고 연소는 사용자가 정의한 SOC 근처에서 발생합니다. 배기 밸브가 열리면 계산이 종료된다.

연소 계산 과정의 전체적인 과정은 그림 3-1과 같다. 고정 엔진 속도와 부하에서 흡기 시스템의 압력과 온도를 경계 조건으로 사용하여 압축비, 과잉 공기량 및 수소 함량이 독립 변수로 선택되었다.

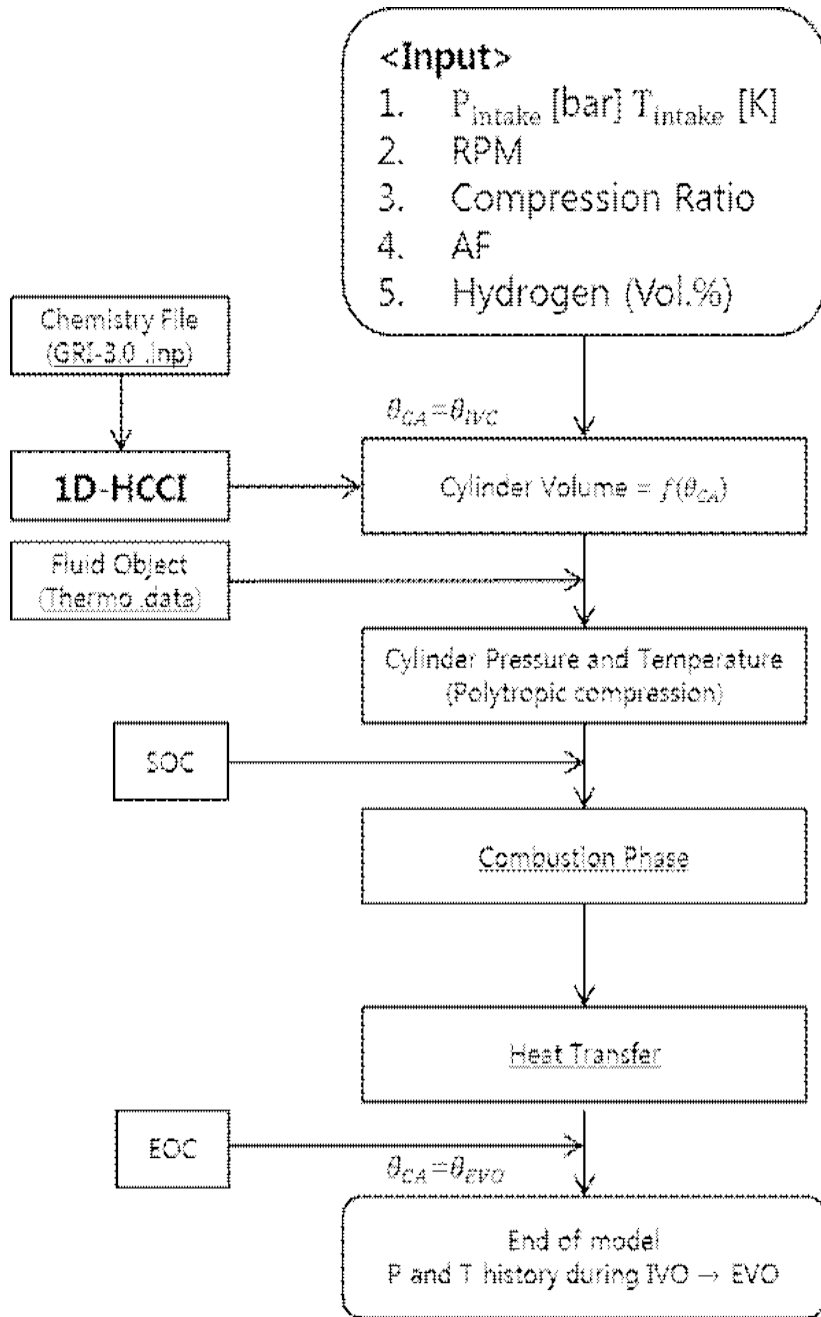


Figure 3-1 Simulation process of HCCI engine

## C. Parametric study

### 1. Compression ratio

HCCI연소는 압축과정 중에 생성된 열에너지를 사용하여 예혼합 된 혼합물을 점화시키기 때문에 상대적으로 높은 압축비를 요구한다. 또한 압축비가 증가하면 실린더 내부의 에너지 효율은 디젤과 같이 고효율로 올라가고, 급격한 압력 상승으로 인해 노킹이 발생할 수 있다. 그러나 메탄은 옥탄가가 높아 내연성이 우수합니다. 이 연구에서, 압축비 범위는 표 3-1에 표시된 2씩 상승시켰고 범위는 12 ~ 20으로 설정하였다.

### 2. Excess air ratio

요즘에는 강화 된 배기규제로 인해 희박연소 시스템이 선호되고 있다. 희박 연소 시스템의 개념은 연료 효율을 개선하고 배기가스를 감소시키는 데 장점이 있지만 엔진 성능을 저하시키는 단점이 있다. 비교적 압축비가 높은 HCCI의 희박연소 특성으로 인해 저온연소 및 deNOx 성능이 기대된다. 본 연구에서 과잉 공기량 변화 범위는 1 ~ 3이며, 수소 첨가로 희박연소 운전 특성을 나타낼 수 있다.

### 3. Hydrogen contents

이 연구에서는 HCCI 엔진의 저부하 조건에서 연소 작용을 개선하기 위해 수소가 추가되었다. 수소 함량의 근본적인 효과를 얻으려면 수소의 체적 비율을 5% 간격으로 20%까지 추가하였다. 본 연구에서는 메탄을 주 연료로 하여 수소를 혼합 한 후 SPI시스템으로 주입하였다.

#### 4. Determination of reference IT and CR

HCCI엔진은 기본 SI엔진보다 높은 흡기 온도와 높은 압축비를 필요로 한다. 따라서 기준이 되는 흡기 온도 및 압축비가 결정되어야한다. HCCI연소가 발생한 지점은 550K의 흡입 온도와 12의 압축비로 발생하는 것으로 밝혀졌다. 기본 SI 엔진의 흡기 온도 400K와 압축비 10.5를 고려할 때 높은 흡입온도와 압축비가 HCCI 연소를 설명하는 데 필수적이라는 것을 확인하였다.

Table 3-1 Parameter ranges

Parameter	Range
Compression ratio (CR)	10 / 12 / 14 / 16 / 18 / 20
Excess air ratio ( $\lambda$ )	1.0 / 1.5 / 2.0 / 2.5 / 3.0
Hydrogen contents (Vol.%)	0 / 5 / 10 / 15 / 20

## D. Design of Experiment

실험계획법(Design of Experiment, DoE)은 해결하고자 하는 문제에 대하여 실험을 어떤 방법으로 진행하고, 데이터를 어떻게 취득하며, 어떠한 통계적 방법으로 취득한 데이터를 분석하면서 최소의 실험횟수에서 최대의 정보를 얻을 수 있는지를 계획하는 것으로 정의할 수 있다. 즉, 실험계획법이란 사용자로 하여금 체계적인 방법을 통해 경제적인 실험을 수행하고, 얻어진 자료를 효율적으로 분석하여 정확한 결론을 도출 할 수 있게 하는 통계적 방법이다. 실험계획법의 순서는 그림 3-2와 같은 진행순서를 따르며, 범위는 표 3-2에 표기하였다.

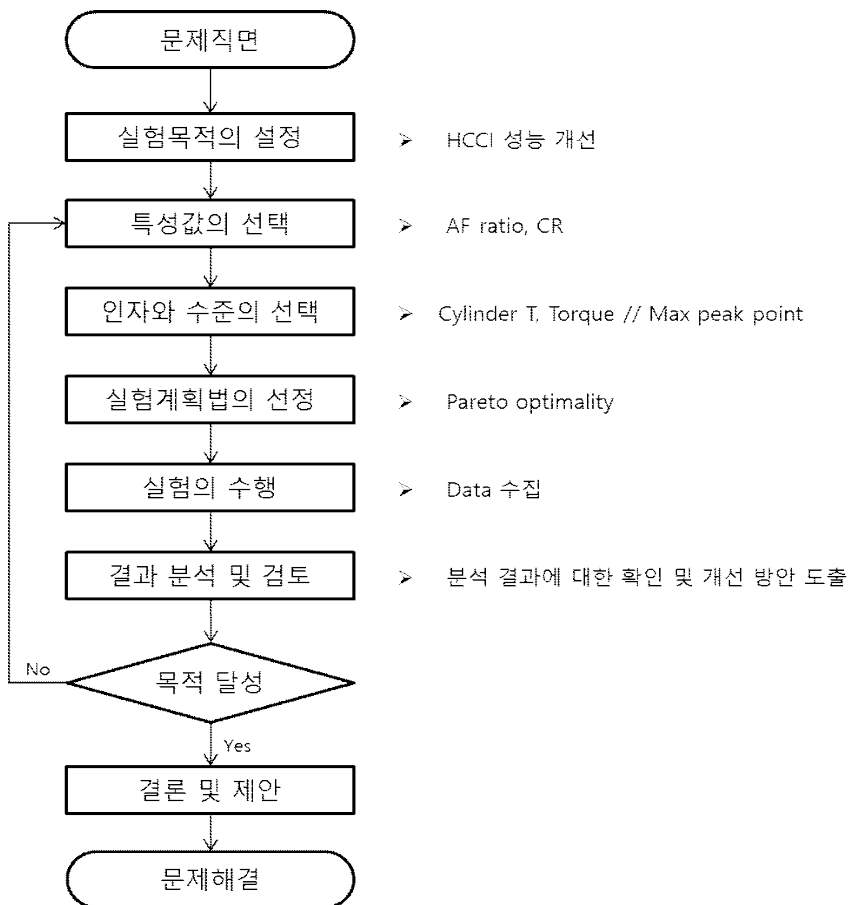


Figure 3-2 Simulation process to Design of experiment



Table 3-2 Parameter ranges for design of experiment

Parameter	Range	LHS	MOP
Compression ratio (CR)	12 ~ 16		Torque & Cyl. Temp
Excess air ratio ( $\lambda$ )	1.2 ~ 2	150	
Hydrogen contents (Vol.%)	0 ~ 20 (Vol.%)		

### 1. Latin Hypercube Sampling

본 연구에서 실험계획법 방법으로는 LHS을 이용하였다. LHS는 샘플 공간에서 균등하게 분배하려는 방법으로 N개의 변수를 선택한 뒤, 각 변수의 범위를 M개의 가능한 간격으로 나누며 이중 무작위로 M개가 선정된다. 무작위로 선정된 변수들은 각 행과 열에서 한번 선택되며 중복되지 않는 특징이 있다. LHS 방법은 입력변수가 적으면서 넓은 범위에서도 적은 샘플링 수를 가지고도 정확도를 높일 수 있는 장점이 있어 널리 이용되고 있다. 연구에 사용된 프로그램에선 수소첨가량을 고정 시켜가며 CR, Excess air ratio을 변수로 설정하였다. 각 변수에 대한 최솟값과 최댓값 및 샘플링 개수는 Table 3-2에 표기하였다. 그림3-3 연구에 활용된 샘플링 점들은 각 운전점마다 150개씩 무작위로 선별되었다.

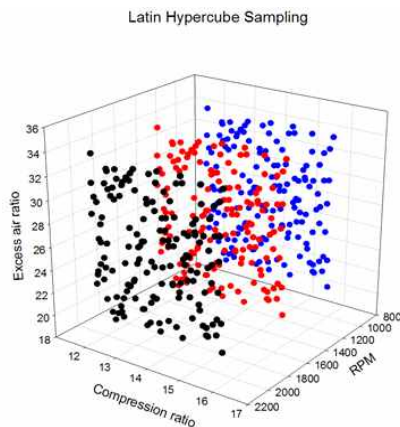


Figure 3-3 Latin hypercube sampling point

## 2. Quadratic polynomial regression analysis

회귀분석은 독립변수의 변화가 종속변수의 변화에 어떤 관련성이 있으며, 어떠한 독립변수의 변화가 원인이 되면서 이에 따라 종속변수의 변화가 결과인지 분석한다. 이를 바탕으로 독립변수의 변화에 의해 종속변수의 변화를 추정하거나 예측하는 기법이다. LHS에서 설정한 것과 동일하게 2차 다항회귀분석도 진행하였으며 독립변수 변화에 따라 종속변수인 Torque와 실린더 내부 온도변화를 살펴 보려한다.  $y$ 는 종속변수의 값이다.

$$y = AF + (AF * CR) + CR^2 \quad (3-10)$$

$$y = CR + (CR * AF) + AF^2 \quad (3-11)$$

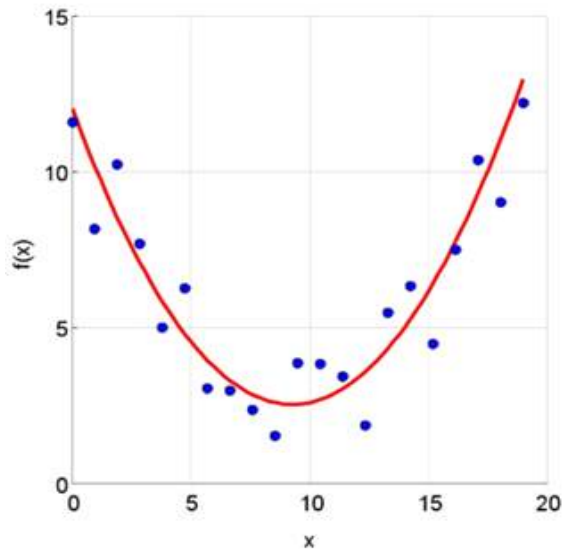


Figure 3-4 Quadratic polynomial regression analysis

### 3. Multi objective pareto optimization

시스템최적화는 공학에서 거쳐야하는 필수적인 과정 중 하나이며, 언제나 trade-off 관계를 생각하며 설계해야 한다. 특히 자동차엔진을 설계할 때 제어변수에 따라 성능 및 연비효율, 배출가스 특성이 크게 달라질 수 있으며 변수 또한 다양한 특징이 있다. 그러나 이를 전수조사를 하는 것은 비효율적이며 시간과 비용이 많이 소비될 수 있다. 따라서 본 연구에선 연소에 영향을 미칠 수 있는 CR, Excess air ratio, 수소첨가 변화를 제어변수로 선택하고 성능과 배출가스의 trade-off관계를 살펴볼 예정이다. 성능지표로는 Torque가 선택되었고, 배기가스는 실린더 내부 온도를 지표로 삼았는데 이는 NOx가 온도에 따라 생성되기 때문이다. 또한 Torque와 실린더 내부 온도는 Max값을 표기하도록 하였다. 그림 3-5에서 검은색 점들은 LHS을 통해 생성된 결과 값들이며, 연두색 점은 Pareto 최적화점들이다.

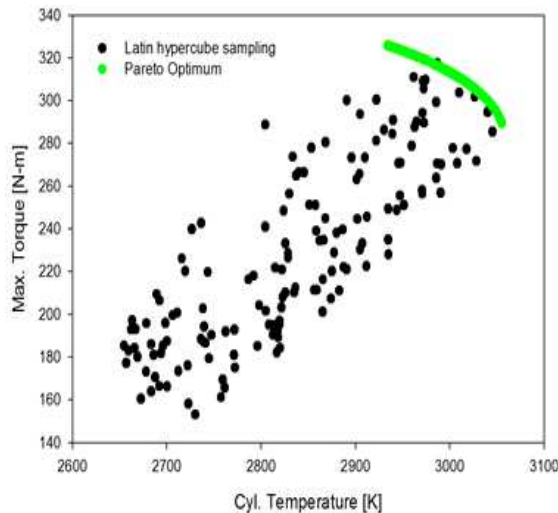


Figure 3-5 Multi objective pareto optimization

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Combustion tendency

HCCI연소 기술은 기존 SI 가솔린 및 CI 디젤 엔진과 다르다. 예를 들어, 미리 혼합된 혼합물은 SI 엔진으로 실린더에 들어가고, CI 엔진과 마찬가지로 압축 과정에서 생성된 열이 자발화 온도에 도달하면 연소가 발생한다. 따라서 연소 과정에서 CR, 과잉 공기량, 흡기 온도 및 EGR을 처리하여 점화를 제어 할 수 있다. 연소시작(SOC)은 HCCI의 연소 거동을 결정하는 매우 중요한 입력이므로 GT-SUITE 프로그램은 한계 SOC를 입력으로 요구한다. 이 값은 TDC 근처에서  $-2^{\circ}$  ATDC로 고정되었다. 작동조건은 저부하 (25% 부분 부하) 및 기준 흡기온도 550K의 2100RPM, 1500RPM, 1000RPM으로 공기-연료 혼합물을 예열하는 데 사용되었다.

## 1. Compression ratio

그림 5-1은 메탄을 단일 연료로 사용하여 실린더 내 압력에 대한 압축비의 기본적인 효과를 나타낸다. 흡기 온도와 과잉 공기량은 550K와 1.3으로 고정되었다. 기준 CR-12와 CR-10 (또는 11)을 비교함으로써, 모든 운전조건에서 압축비 12일 때 자발화 작용이 명백하게 발생했다. 압축비가 증가함에 따라 실제 점화 시점을 앞당겨 빠른 점화가 나타나고 실린더 내 혼합물의 온도를 증가시켜 화학 반응을 촉진시켰다. 모든 RPM에서 기준이 되는 CR 12에 비해 진각된 SOC는 CR 20에서 최대 5° 진각되었다.

실린더 내 최대압력은 sub-plot에 표현되었다. 최대압력은 또한 CR을 증가시킴으로써 증가되었다. 구체적으로, peak 실린더의 최대 증가율은 2100rpm에서 기준 CR-12와 비교하여 CR-20에서 약 84%였다. 또한, 1500rpm, 1000rpm에서도 유사한 경향이 나타났다. 첨두 압력은 1500rpm에서의 기준 CR-12에 비해 CR-20에서 약 86% 증가하였고, 1000rpm에서 기준 CR-12와 비교하여 CR-20에서 74% 증가하였다.

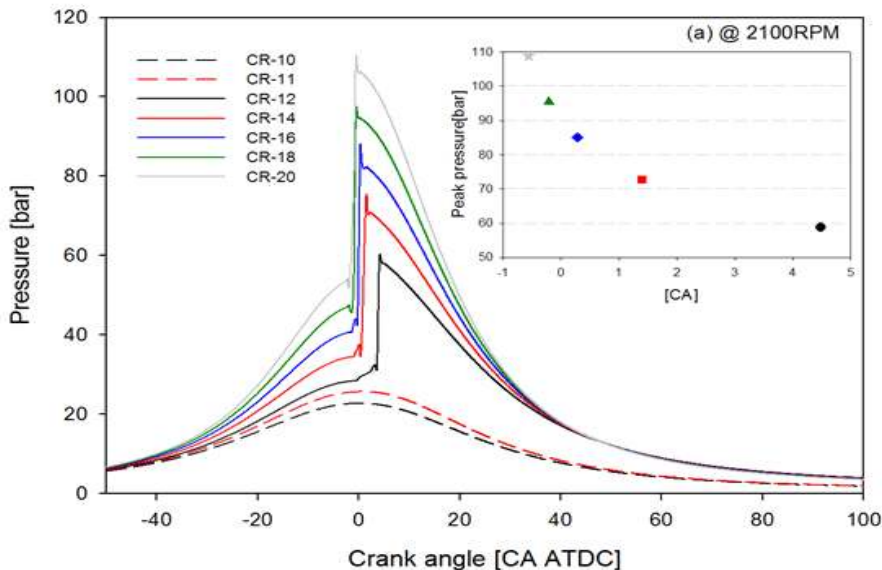


Figure 4-1 (a) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 2100RPM

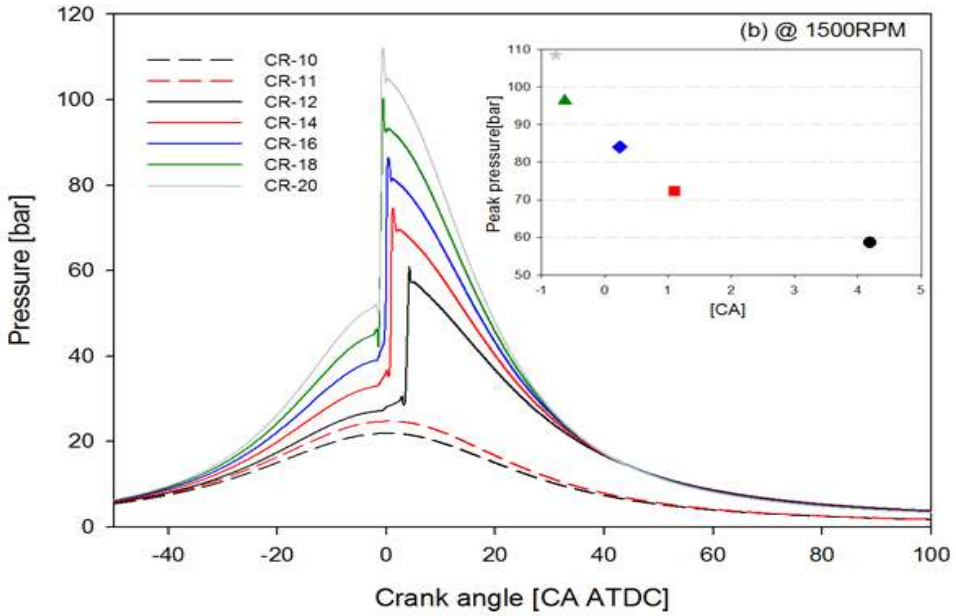


Figure 4-1 (b) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 1500RPM

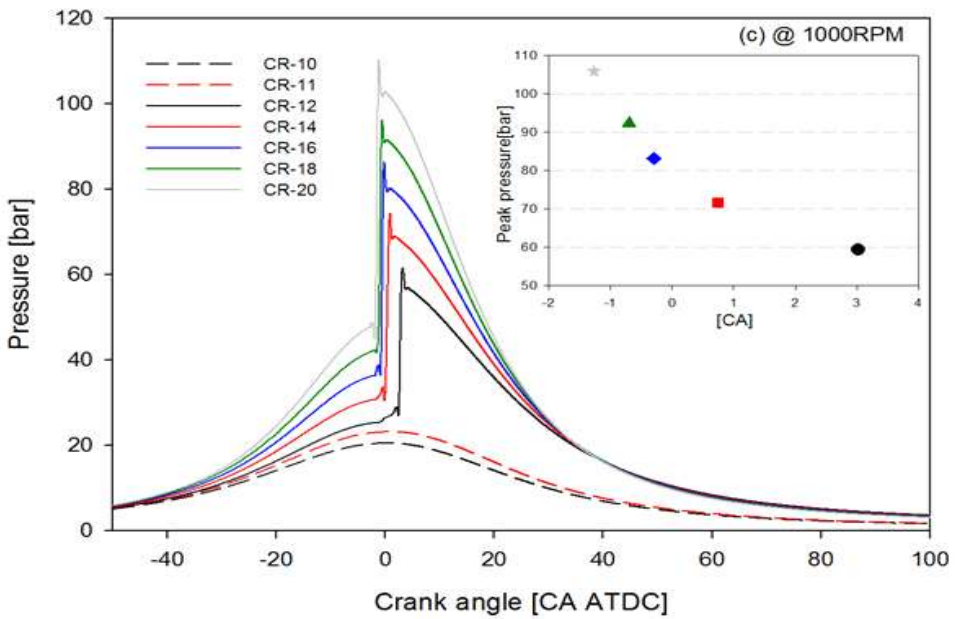


Figure 4-1 (c) Effect of compression ratio on cylinder pressure at 1000RPM

압축비는 높음으로써 연소 기간(10-90%)에 중요한 영향을 미친다. 그림 5-2는 압축비를 변화에 따른 연소 시간(10-90%)을 나타낸다. 10-90% 화상 지속 시간의 감소가 확인되었다. CR-18에서는 2100rpm에서 CR-12에 비해 약  $1.1^{\circ}$ , 1000rpm에서 약  $1.6^{\circ}$  1500rpm, 약  $0.6^{\circ}$  로 연소점이 향상되었다. 그러나 연소 기간은 CR-20으로 약간 증가되었다. 한계 SOC는 CR 20 조건에 적합하지 않다고 여겨졌다.

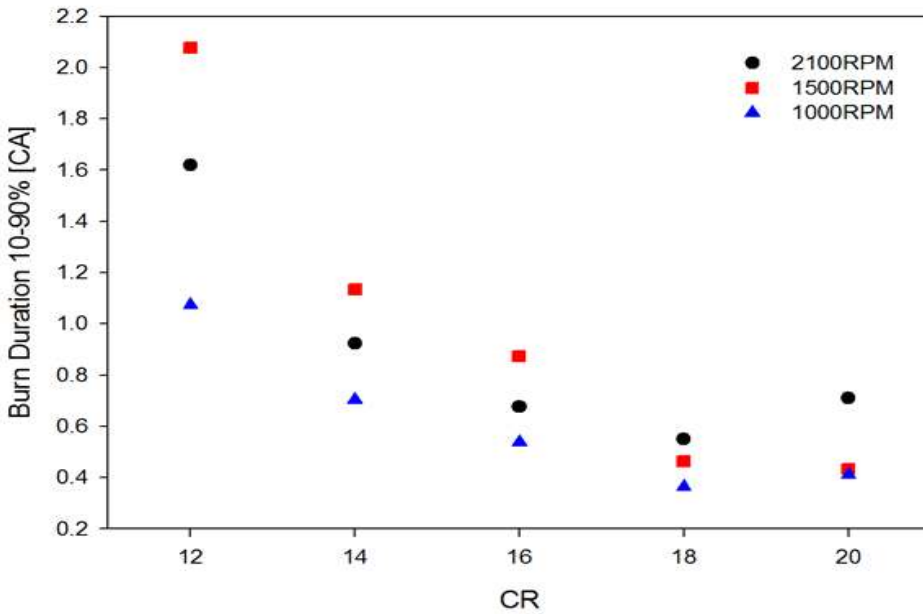


Figure 4-2 Effect of compression ratio on burn duration at 10-90%

그림 5-3은 메탄을 단일 연료로 사용한 열 방출율 (HRR)에 대한 압축비의 근본적인 효과를 나타낸다. 흡입 온도와 과잉 공기량은 550K와 1.3으로 고정되었다. 압축비가 증가함에 따라 전체 열 방출 및 Peak 값이 향상되었다. 그림 6은 모든 운전 속도에서 크랭크 각의 약 5CA ATDC 전진을 보여준다. 상세하게도 5-3(a) Peak 지점의 최대 열 방출율은 2100rpm에서 기준 CR-12에 비해 CR-16에서 약 9% 증가했다. 또한 그림 5-3(b)~(c)의 Peak 포인트의 열 방출율은 1500rpm, 1000rpm에서 유사한 경향을 보였다. 그림 5-3(b)는 1500rpm에서 CR-12에 비해 CR-18에서 Peak-point가 약 5% 증가하였고 그림 5-3(c)는 1000rpm에서 CR-12와 비교하여 CR-18에서 Peak-point가 약 70% 증가하였다. 그 결과, 실린더 내부 온도가 상승하고 Low temperature regime(LTR)이 짧아지고 누적 열 방출 (CHR)이 급격히 증가했다. CHR은 일정하게 유지되었다.

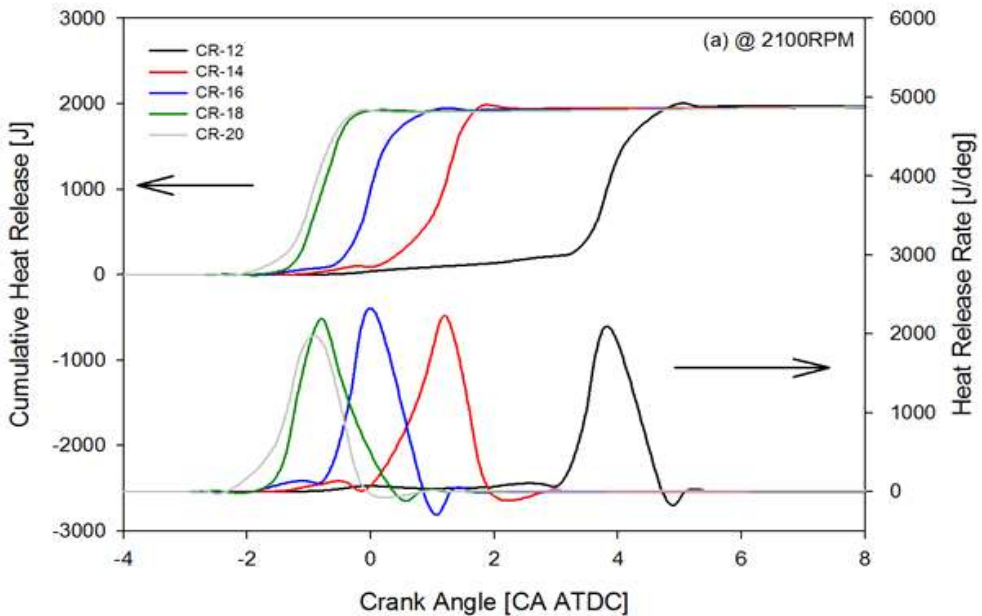


Figure 4-3 (a) Effect of compression ratio on CHR & HRR at 2100RPM



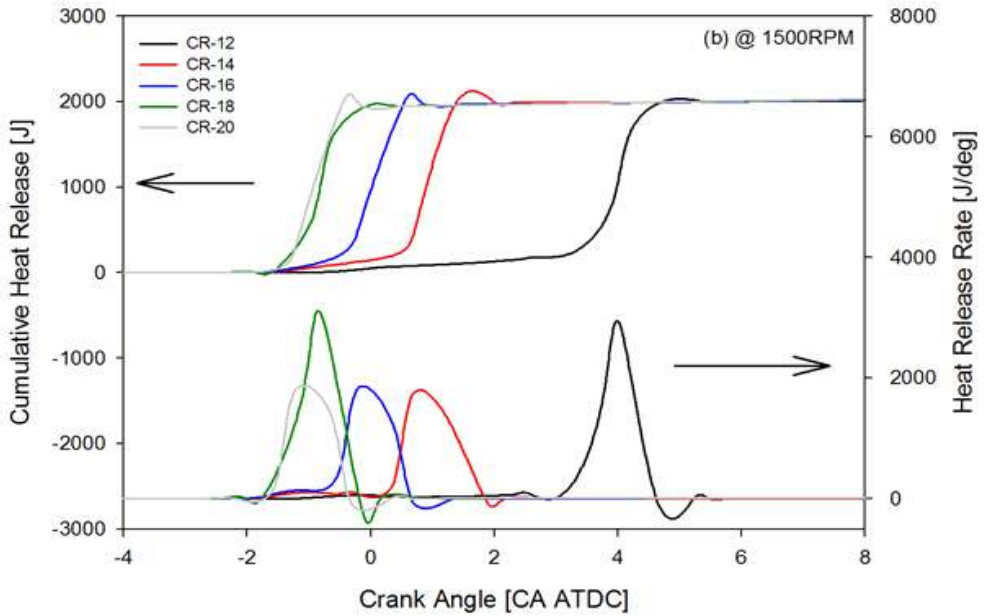


Figure 4-3 (b) Effect of compression ratio on CHR & HRR at 1500RPM

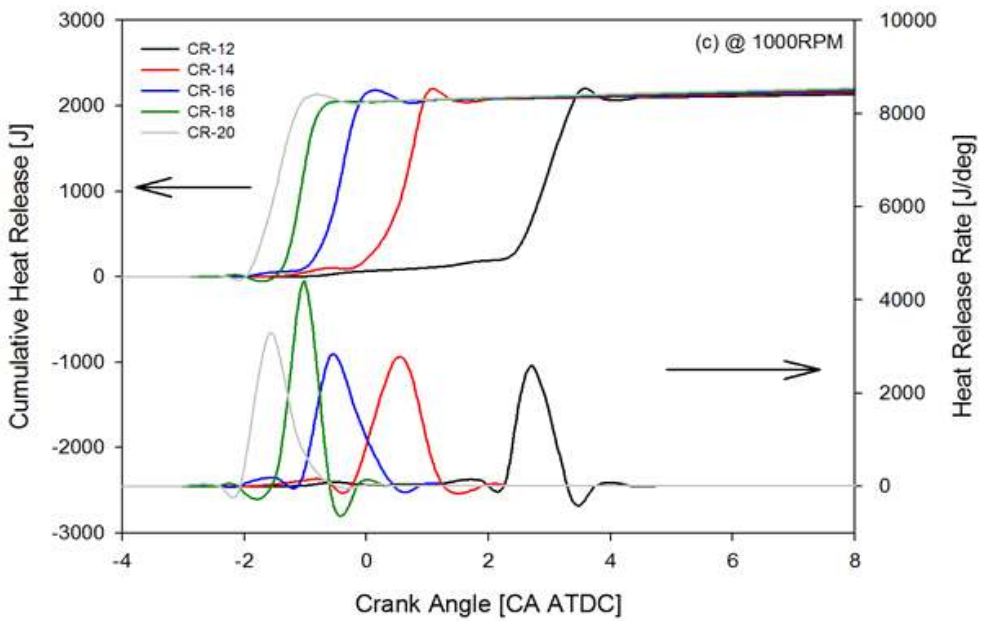


Figure 4-3 (c) Effect of compression ratio on CHR & HRR at 1000RPM

## 2. Excess air ratio

그림 5-4는 메탄을 단일 연료로 사용하여 실린더 내부 압력에 과잉 공기량이 미치는 근본적인 영향을 보여준다. 기준 흡기 온도와 압축비는 550K와 12로 고정되었다. 과잉 공기량이 증가함에 따라 실린더 내 혼합물에 과다 공기로 인한 연소의 늦은 반응성에 의한 점화 지연이 나타났다. 크랭크 각은 2100rpm, 1500rpm에서  $\lambda$ -1.0에 비해  $\lambda$ -3.0에서 약  $5^\circ$  로 지연되었다. 그리고 1000rpm에서  $\lambda$ -1.0에 비해  $\lambda$ -3.0에서 약  $2^\circ$  지연되었다. 그림 5-4(d)는 과잉 공기량을 변화시킴으로써 실린더 내 최고 압력 점을 나타낸다.

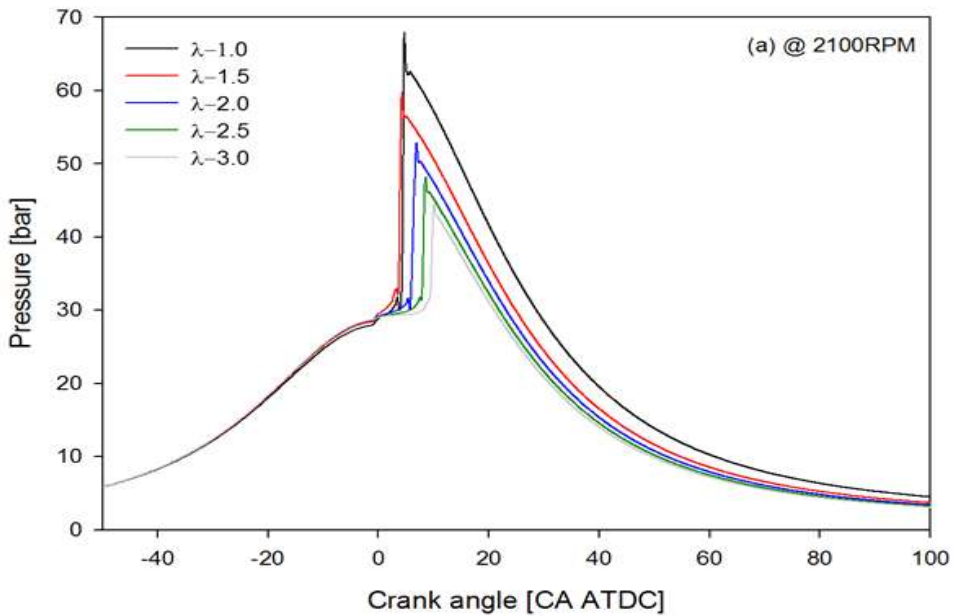


Figure 4-4 (a) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 2100RPM

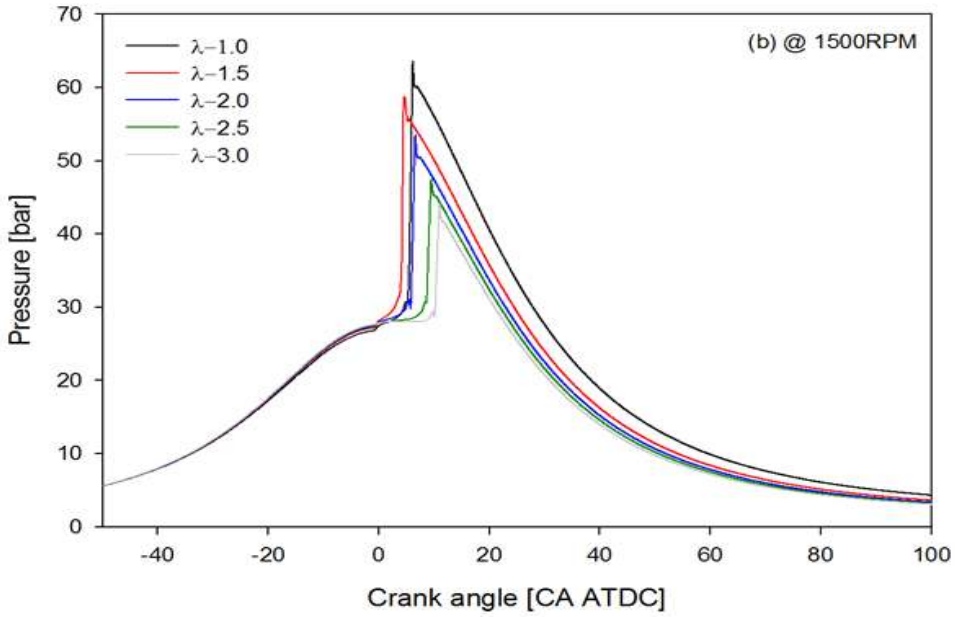


Figure 4-4 (b) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 1500RPM

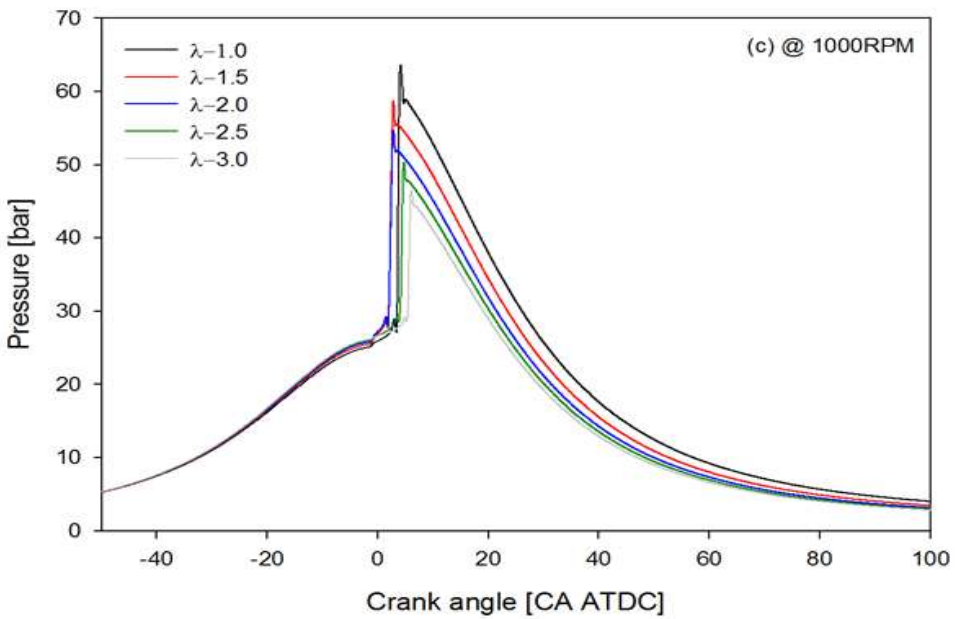


Figure 4-4 (c) Effect of excess air ratio on cylinder pressure at 1000RPM

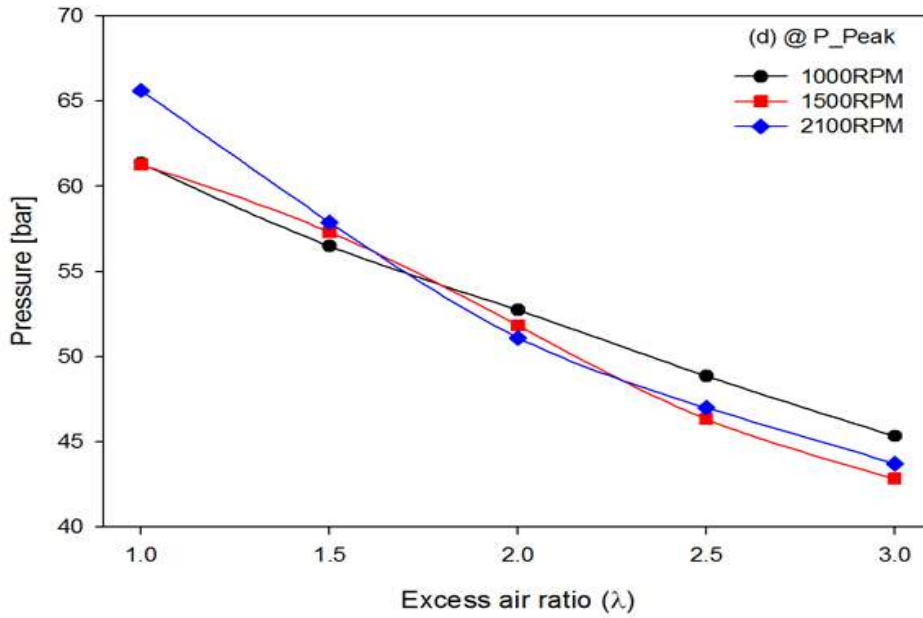


Figure 4-4 (d) Effect of excess air ratio on peak cylinder pressure at all RPM conditions

그림 5-5는 과잉 공기량을 변화시켜 연소 시간(10-90%)을 나타낸다. 전반적으로 모든 운전조건에서 과잉 공기량이 증가함에 따라 연소 시간이 지연되었다. 연소 기간은 1500rpm, 2100rpm에서  $\lambda=1.0$ 에 비해  $\lambda=3.0$ 에서 약  $4^\circ$  지연되었다. 그리고 1000rpm에서  $\lambda=1.5$ 에 비해  $\lambda=3.0$ 에서는 약  $1.5^\circ$  지연되었다.  $\lambda=1.0$  일 때, 연소구간은 가장 길었다. 운전조건은 화학양론비와 저속·저부하입니다. 따라서 연소구간이 가장 길다.

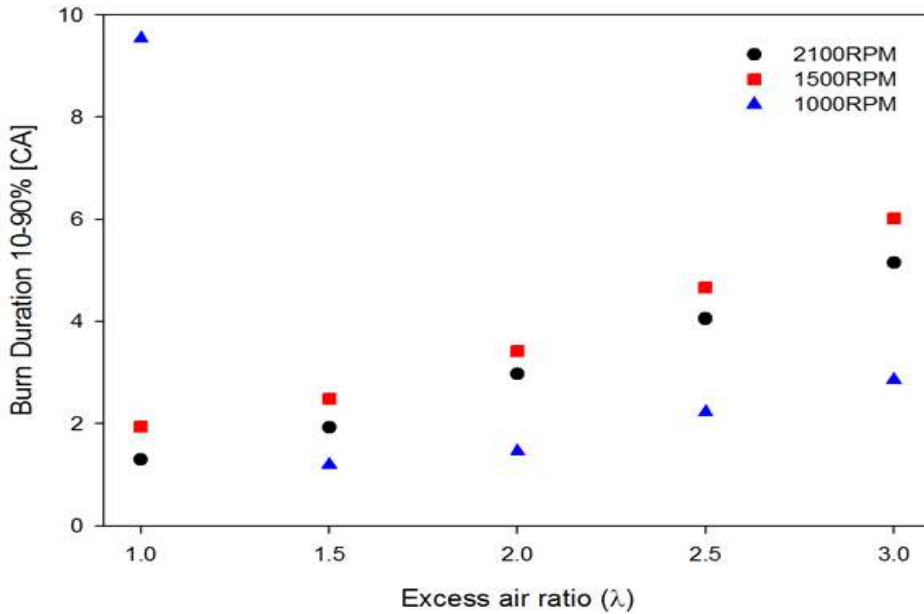


Figure 4-5 Effect of excess air ratio on 10-90% burn duration

그림 5-6은 단일 연료로서의 메탄에 대한 열 방출율에 대한 과잉 공기량의 근본적인 영향을 나타낸다. 흡기온도와 압축비는 550K와 12로 고정되었다. 과잉 공기량이 증가함에 따라 전체 열 방출과 Peak 값이 지연되었다. 그림 5-6에서 Peak-point의 최대 HRR은 모든 작업 속도에서  $\lambda=1.0$ 에 비해  $\lambda=3.0$ 에서 약 65% 감소했다. 또한 CHR은 모든 운전 속도에서  $\lambda=1.0$ 에 비해  $\lambda=3.0$ 에서 약 50% 감소하였다. 그 결과 과잉 공기량이 증가하면 실린더의 열효율과 압력이 감소한다.

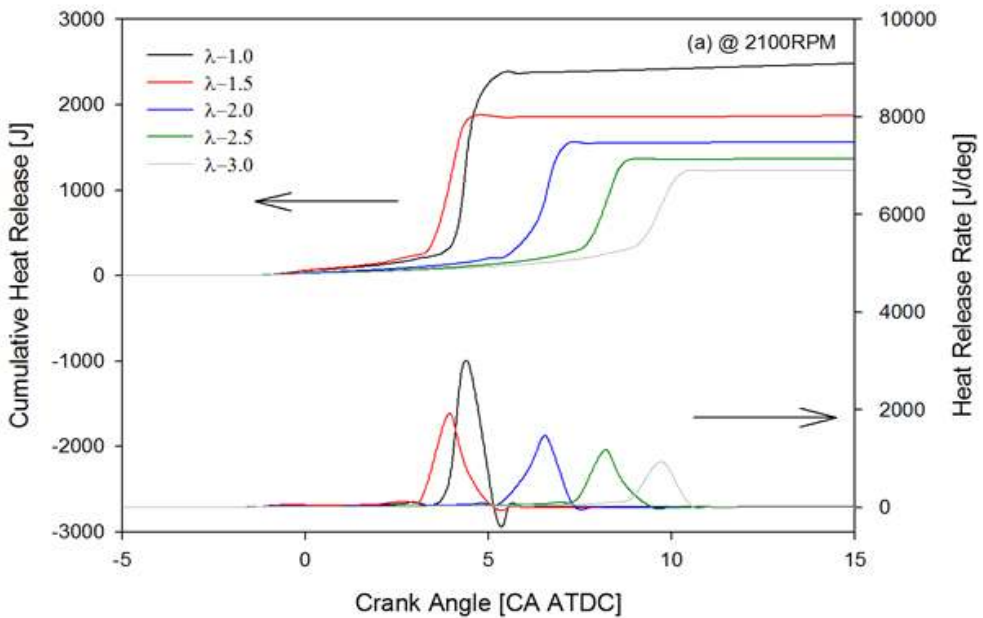


Figure 4-6 (a) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 2100RPM

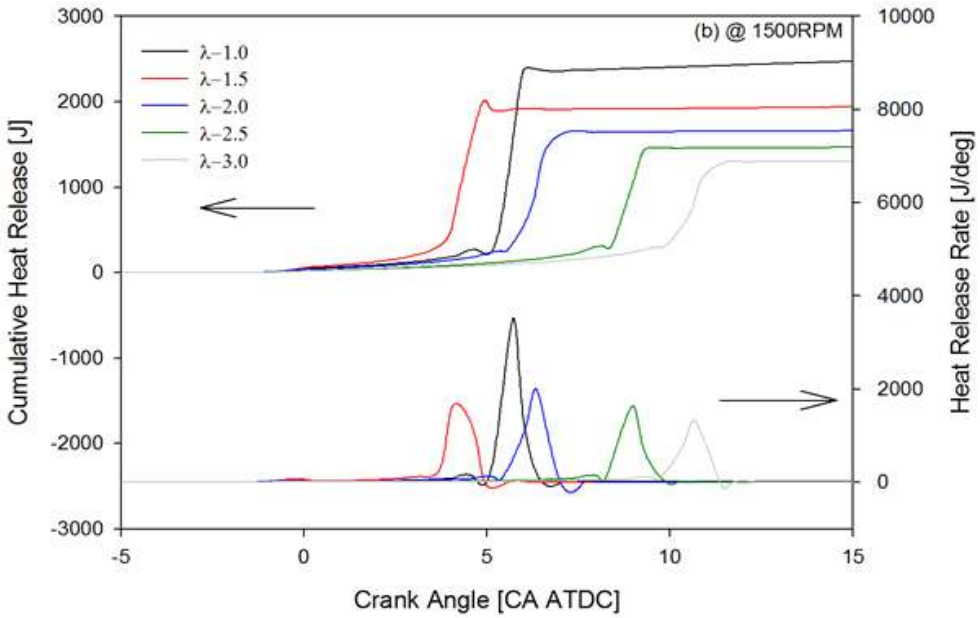


Figure 4-6 (b) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 1500RPM

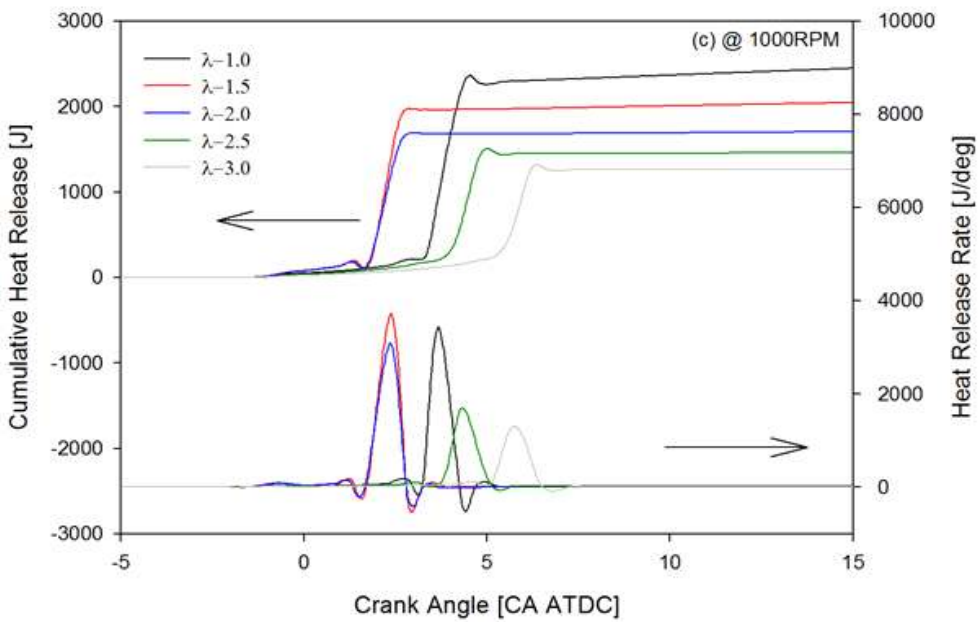


Figure 4-6 (c) Effect of excess air ratio on CHR & HRR at 1000RPM

### 3. Hydrogen contents

그림 5-7은 메탄을 단일 연료로 사용하여 실린더 내부 압력에 미치는 수소 함량의 근본적인 효과를 나타낸다. 흡기온도와 압축비는 550K와 12로 고정되었다. 수소 함량이 증가함에 따라 실린더의 혼합물의 온도를 증가시킴으로써 연소의 빠른 반응성으로 점화가 진행되고 화학 반응이 촉진되었다. Crank angle은 모든 운전조건에서 0°에 비해 수소 함량이 20%인 경우 약 2°로 진행되었다. 최고 압력은 또한 Sub-point로 표현되었다. 구체적으로 Peak 압력은 2100rpm, 1500rpm에서 0°에 비해 수소 함량이 20%인 경우 약 3%로 증가되었다. 그리고 1000rpm에서 0°에 비해 20%의 수소 함량으로 약 1.5% 증가되었다. 저속에서 소량의 수소 함량으로 연소 기간을 앞당길 수 있다. 그러나 고속에서는 다량의 수소 함량이 요구된다.

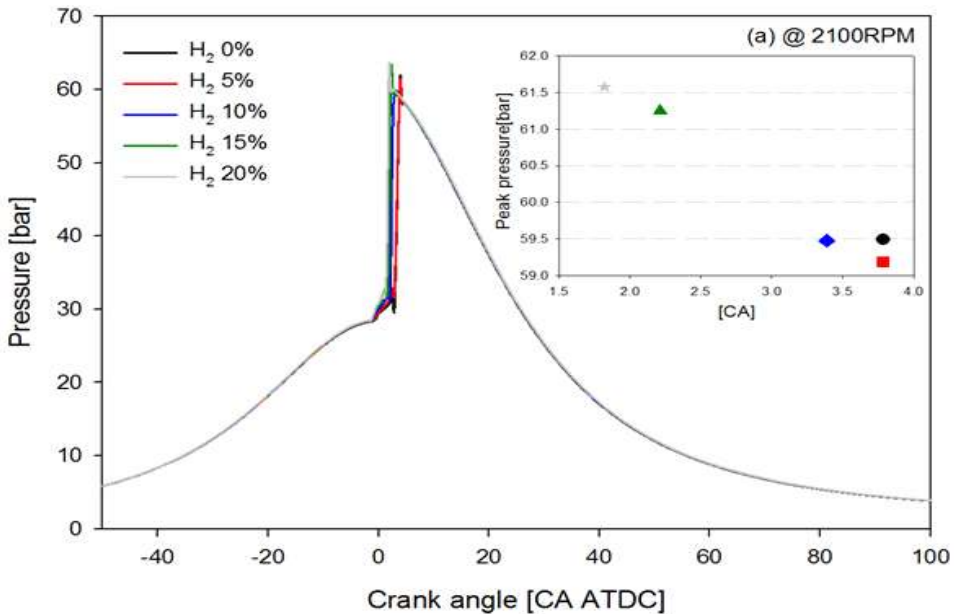


Figure 4-7 (a) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 2100RPM



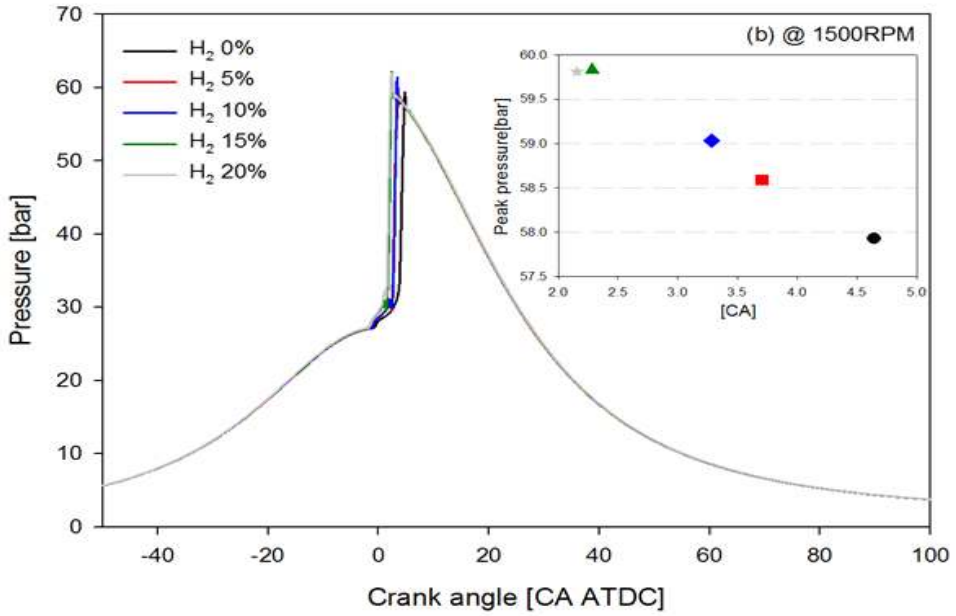


Figure 4-7 (b) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 1500RPM

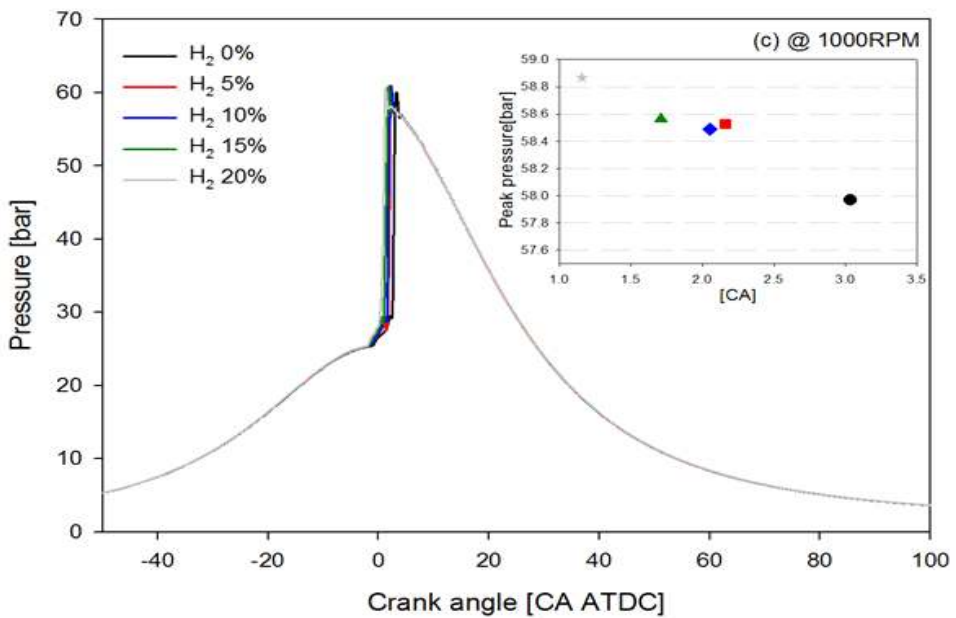


Figure 4-7 (c) Effect of hydrogen addition on cylinder pressure at 1000RPM

그림 5-8은 수소 함량을 변화시켜 연소시간 (10-90%)을 나타낸다. 전반적으로 모든 운전 속도에서 수소 함량이 증가함에 따라 연소 지속 시간이 단축되었다. 자세히 말하자면, 연소시간은 서로의 작동 속도가 크게 변하는 지점에서 발견되었다. 연소 지속 시간의 최대 감소율은 2100rpm에서 0%에 비해 수소 함량이 15%인 경우 약 12%가 빨라졌다. 또한, 연소시간은 1500rpm에서 0%에 비해 수소 함량이 10%인 경우 약 26%, 1000rpm에서 0%인 경우와 비교하여 수소 함량이 5%인 경우 약 13%가 빨라졌다. 수소는 엔진 성능에 영향을 줄 것으로 예상되어 메탄의 단점을 보완한다.

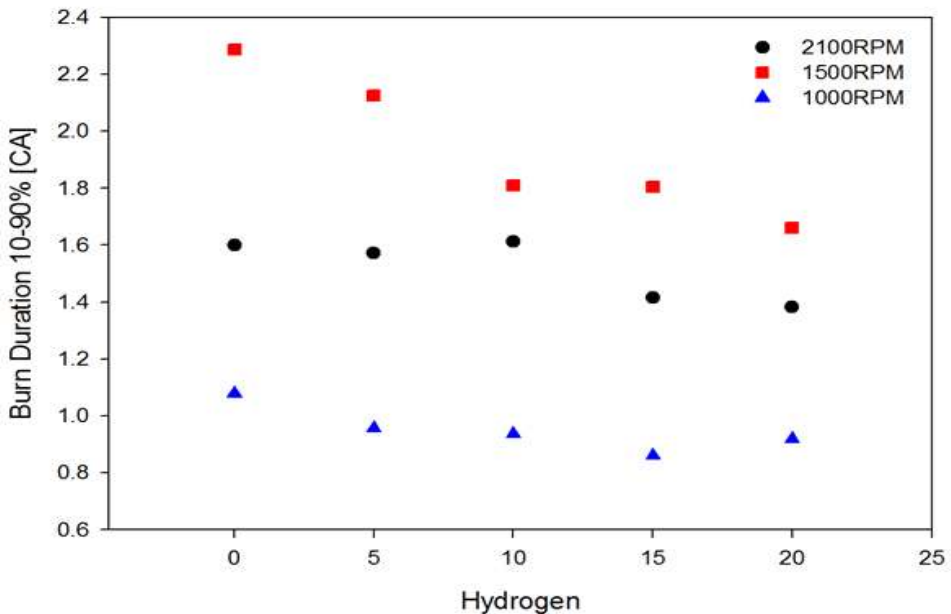


Figure 4-8 Effect of hydrogen addition on 10-90% burn duration

그림 5-9는 메탄을 단일 연료로 사용하여 수소 함량이 HRR에 미치는 근본적인 영향을 나타낸다. 흡입온도와 과잉 공기량은 550K와 1.3으로 고정되었다. 수소 함량이 증가함에 따라 전체 열방출 및 peak값이 향상되었다. 그림 5-9는 모든 운전 속도에서 크랭크 각의 약 2° ATDC 전진을 보여준다. 또한 CHR은 모든 운전 속도에서 수소 함유량 0%에 비해 수소 함유량 20%로 약 3% 증가했다. 그림 5-9(a)의 Peak-point의 최대 HRR은 2100rpm에서 수소 함유량 0%에 비해 수소 함유량이 20%인 경우 약 2% 증가했다. 그림 5-9(b)는 1500rpm에서 수소 함유량 0%에 비해 수소 함유량이 20%인 경우 HRR의 Peak-point가 약 18% 증가했으며 그림 5-9(c)는 1000rpm에서 수소 함유량 0%에 비해 수소 함유량이 10%인 경우 HRR의 Peak-point가 약 3% 증가함을 보여 주었다. 결과적으로, 수소 함유량이 증가하여 모든 작동 속도에서 열효율의 증가에 영향을 미친다.

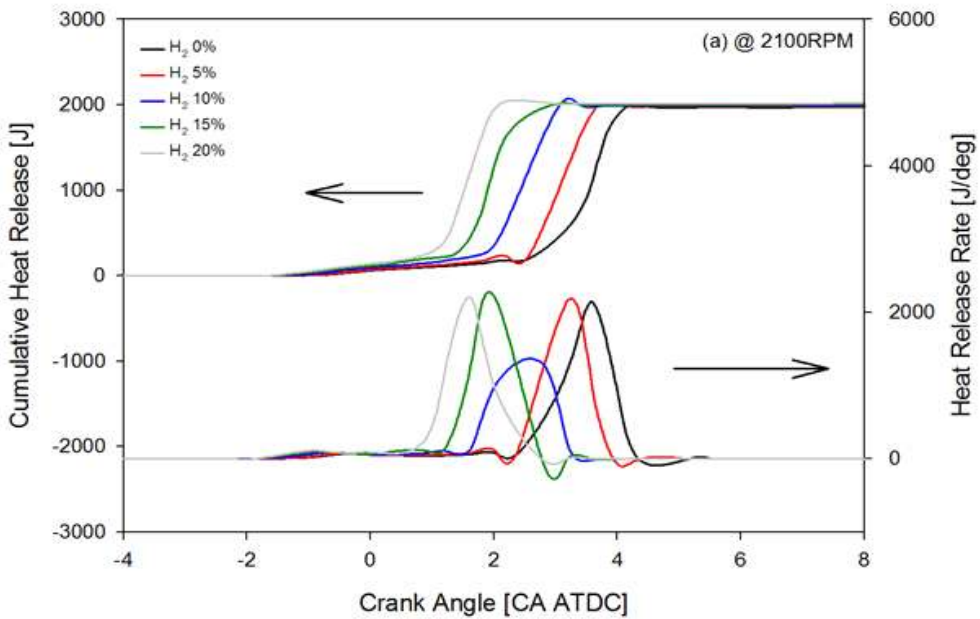


Figure 4-9 (a) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 2100RPM

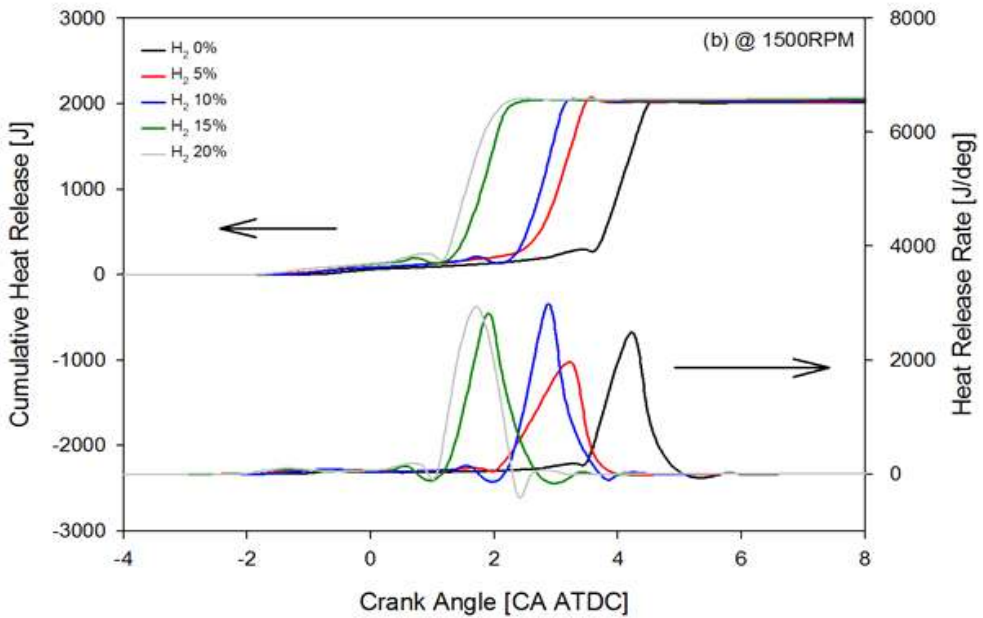


Figure 4-9 (b) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 1500RPM

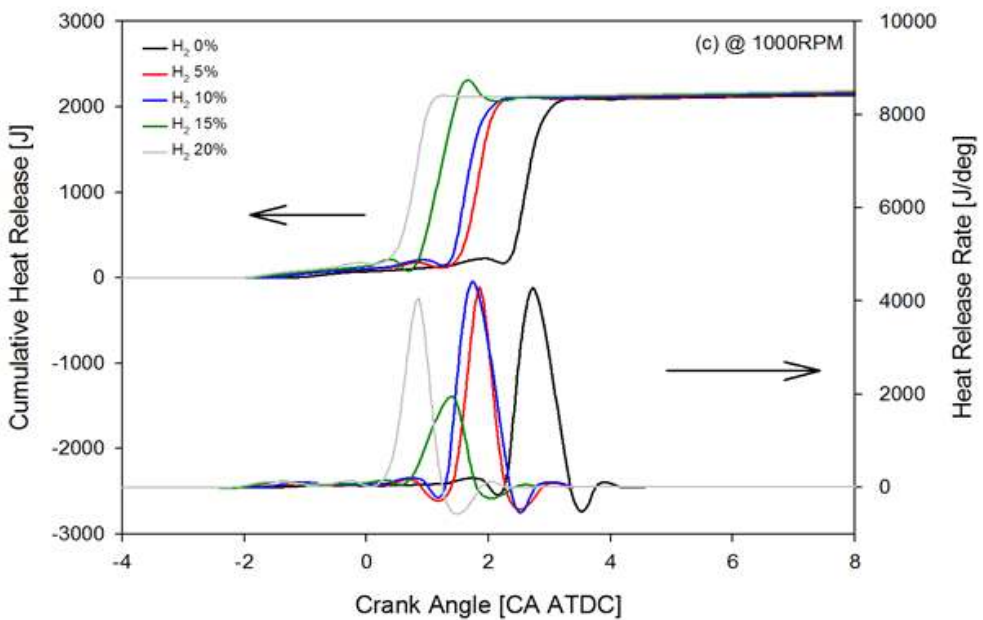


Figure 4-9 (c) Effect of hydrogen addition on CHR & HRR at 1000RPM

## B. Optimization

### 1. Low load compression ratio optimization

그림 4-10 (a)~(c)는 저부하 조건에서 압축비 변화에 따른 최적화를 나타낸다. 모든 운전조건에서 압축비변화는 12-16으로 sweep하였고 과다공기량은 0.2간격으로 고정시켜가며 진행한 결과 동그라미로 표시된 부분은 압축비가 낮은 부분이며, 세모 표시는 압축비가 높을 때 결과 값이다. 모든 운전영역에서 과다공기량이 많을수록 최대Torque는 감소하였고 실린더 내 온도 역시 감소하였다. 하지만 압축비를 변경한 결과 압축비가 낮을 때 가장 높은 Torque를 나타냈으며, 압축비가 증가할수록 실린더 내 온도는 상승하며 이로 인해 NOx가 많이 생성될 것으로 예상되고 Torque는 감소하는 경향을 보였다. 앞서 연소경향성 분석에서 압축비증가는 실린더 내 압력을 상승시켜 연소시기를 앞당긴다고 설명하였지만 최적화를 진행하면서 최적의 압축비를 도출하여 표 4-1에 나타내었다. 저속영역에서는 과다공기량이 상관없이 압축비가 12로 일정하였지만 중속·고속영역의 경우 압축비가 비교적 상승하였다. 중속영역의 경우 과다공기량이 증가할수록 더 높은 압축비에서 최적화 되었으며 이는 비교적 연료가 적게 들어오기 때문에 압축비를 높여 혼합물을 연소시키는 것으로 생각되어진다. 고속영역의 경우 응답성이 좋아야하기 때문에 과다공기량이 들어가더라도 더 낮은 압축비에서 최적화 되는 것으로 판단되어진다.

Table 4-1 Compression ratio optimization at all operating point

2100rpm			
EAR	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
1.2	347	2909	13.6
1.4	288	2775	13.3
1.6	238	2663	13.0
1.8	199	2573	12.7
2.0	169	2506	12.4

1500rpm			
EAR	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
1.2	366	2882	12.8
1.4	307	2790	13.1
1.6	259	2713	13.4
1.8	218	2654	13.8
2.0	185	2610	14.0

1000rpm			
EAR	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
1.2	325	2933	12.0
1.4	280	2844	12.0
1.6	240	2757	12.0
1.8	206	2673	12.0
2.0	177	2593	12.0

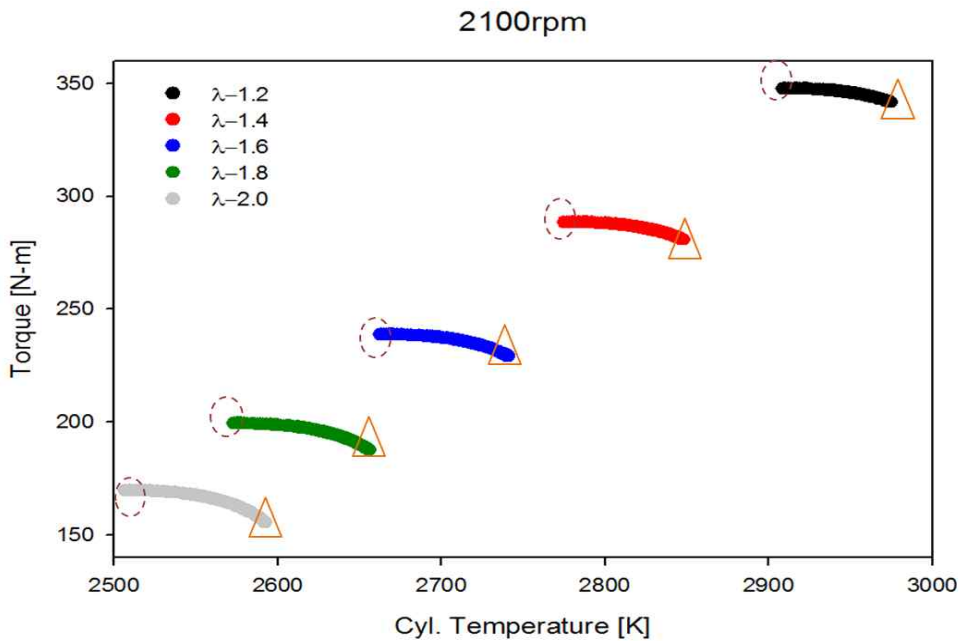


Figure 4-10 (a) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ratio at 2100rpm

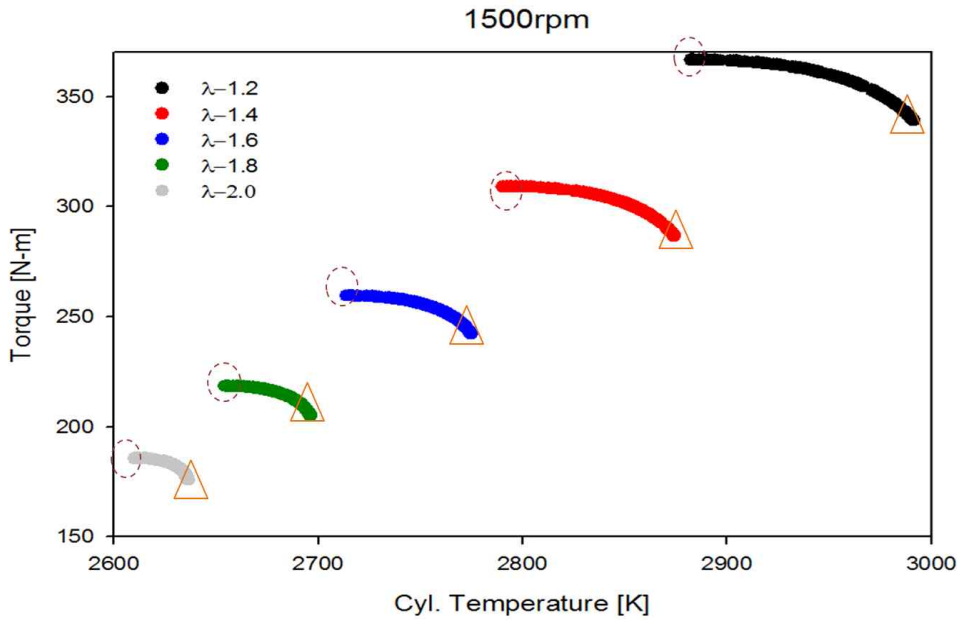


Figure 4-10 (b) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ratio at 1500rpm

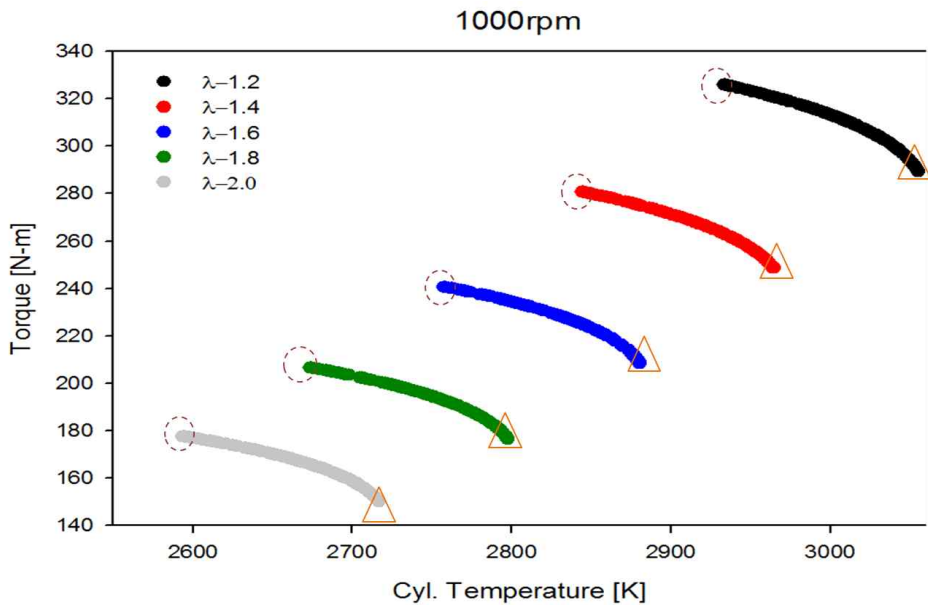


Figure 4-10 (c) Effect of engine performance by varying compression ratio with fixed excess air ratio at 1000rpm

## 2. Low load - High speed (2100rpm)

그림 4-11(a)~(c)는 고속 저부하영역의 수소첨가에 따른 최적화를 나타낸다. 고속영역에서는 수소첨가량에 따라 다양한 반응성을 보인다. 먼저 비교적 농후한  $\lambda$ -1.2에서는 수소 5% 첨가할 때 희박가연한계가 확장되면서 실린더 내 온도가 약 35K 감소하였으며 최대 Torque는 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 수소가 첨가되지 않았을 때 압축비는 13.6이었지만 수소첨가로 인해 압축비는 12로 감소하였다. 수소의 빠른 반응성과 희박가연한계의 영향으로 판단된다.  $\lambda$ -1.6와  $\lambda$ -2.0의 경우 수소 첨가가 증가할수록 Torque는 모두 증가하였다.  $\lambda$ -1.6일 경우에는 수소 첨가율 5%일 때 실린더 내 온도가 약 10K 감소하였지만,  $\lambda$ -2.0일 경우에는 수소 첨가율에 상관없이 실린더 내 온도는 유지되거나 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 희박운전을 할수록 수소 첨가율 증가는 Torque를 향상시키지만 실린더 내 온도를 증가시켰다. 과다공기량이 증가할수록 압축비는 감소하였지만 수소가 첨가된 시점부터는 압축비가 12로 일정하였다. 이는 수소의 빠른 반응성으로 인해 낮은 압축비에서도 최적화가 되는 것으로 예상된다. 최적화를 통해 저부하 고속영역에서는 수소 첨가율이 5%내외가 성능을 향상시키면서 비교적 낮은 실린더 내 온도를 형성 시킬 수 있음을 확인 할 수 있었다.

Table 4-2 low load - high speed optimization point

2100rpm // $\lambda$ -1.2			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	347.617	2909	13.6
5%	347.340	2875	12.0
10%	346.194	2911	12.0
15%	345.367	2933	12.4
20%	346.200	2964	13.1



2100rpm // $\lambda$ -1.6			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	238.780	2663	13.0
5%	240.480	2653	12.0
10%	240.243	2668	12.0
15%	240.449	2689	12.0
20%	241.352	2704	12.0

2100rpm // $\lambda$ -2.0			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	169.762	2506	12.4
5%	170.871	2509	12.0
10%	171.284	2504	12.0
15%	171.726	2532	12.0
20%	173.139	2547	12.0

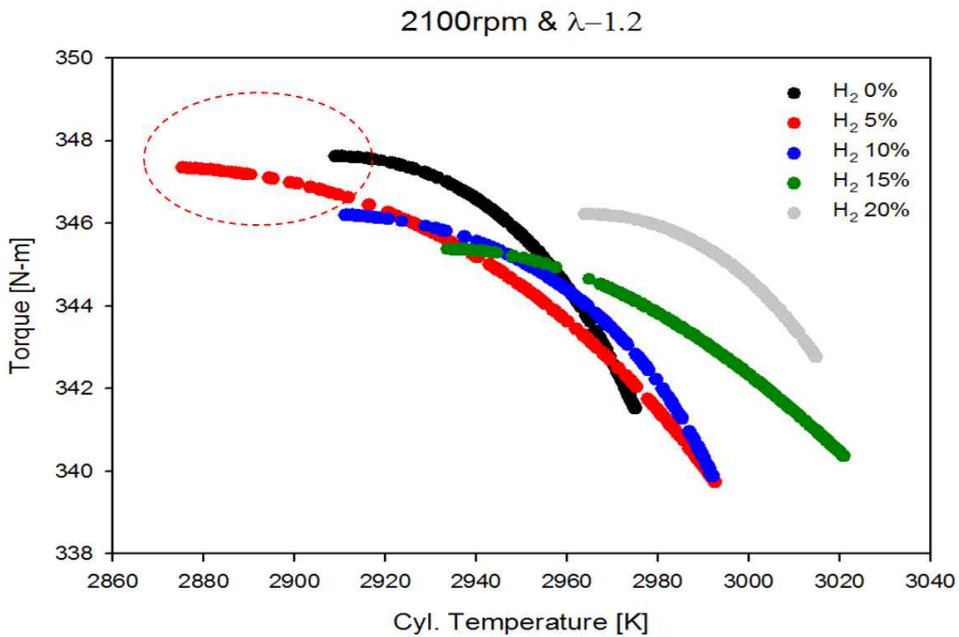


Figure 4-11 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100rpm &  $\lambda$ -1.2

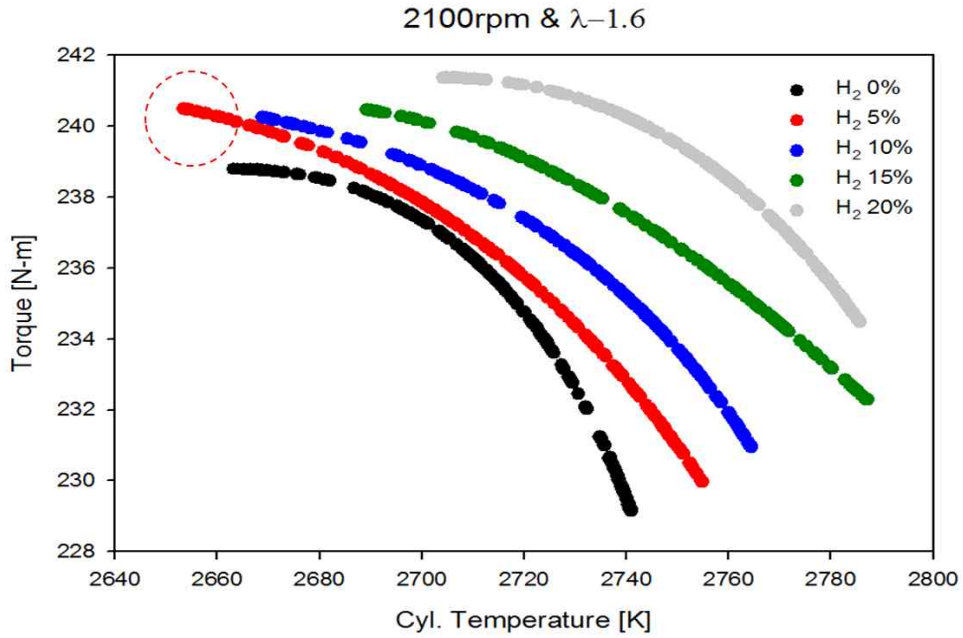


Figure 4-11 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100rpm &  $\lambda=1.6$

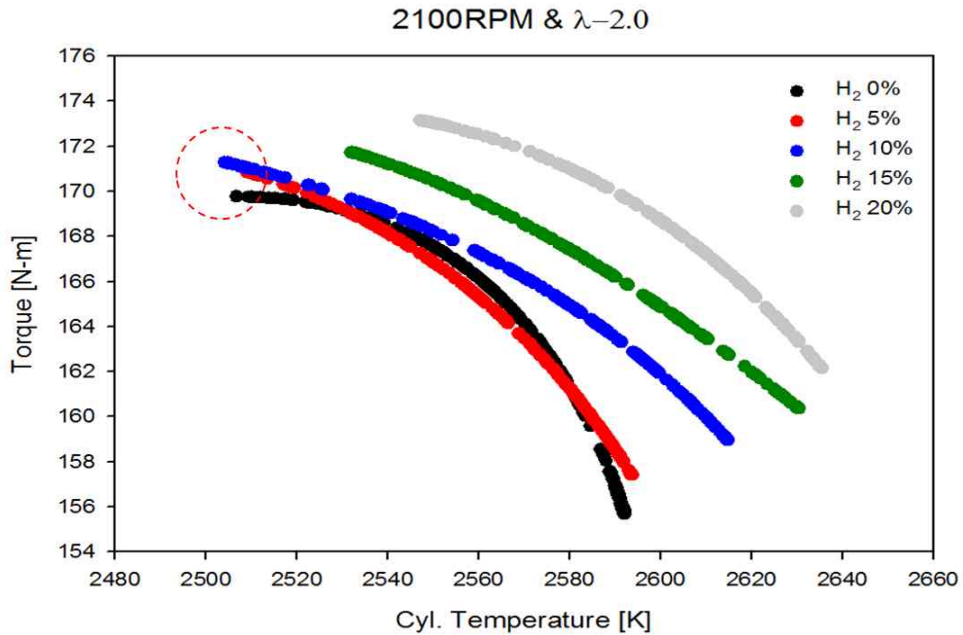


Figure 4-11 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 2100rpm &  $\lambda=2.0$

### 3. Low load - Middle speed (1500rpm)

그림 4-12(a)~(c)는 중속 저부하영역의 수소첨가에 따른 최적화를 나타낸다. 중속영역에서는 비교적 농후한  $\lambda-1.2$ 에서 수소첨가량의 효과는 없었다. 수소 첨가량이 증가할수록 Torque는 더욱 감소하였고 실린더 내 온도 역시 증가하였다.  $\lambda-1.6$ 의 경우 수소첨가에 따라 Torque는 모두 증가하였지만 10%이상 혼소할 때 실린더 내부 온도가 증가하였고,  $\lambda-2.0$ 일 때 수소첨가량에 상관없이 Torque와 실린더 내부 온도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 희박운전시 수소 첨가량에 따라 Torque는 모두 증가하는 경향을 보였지만, 실린더 내부 온도와 같이 고려해야함으로 1500rpm의 경우 수소 첨가비율은 10%가 최적점으로 판단되어진다. 희박운전으로 갈수록 더 많은 공기량으로 인해 압축비는 증가하였지만 수소가 첨가되면서 압축비는 12로 낮춰졌다. 이는 수소의 빠른 반응성으로 인해 낮은 압축비에서 최적화가 이루어진 것으로 판단된다.

Table 4-3 low load - middle speed optimization point

1500rpm // $\lambda-1.2$			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	366.563	2882	12.8
5%	363.402	2885	12.0
10%	359.867	2919	12.0
15%	356.946	2939	12.0
20%	355.686	2955	12.0

1500rpm // $\lambda-1.6$			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	259.437	2713	13.5
5%	262.713	2690	12.0
10%	261.222	2708	12.0
15%	260.203	2730	12.0
20%	260.230	2746	12.0

1500rpm // $\lambda$ -2.0			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	185.621	2610	14.1
5%	195.098	2550	12.0
10%	194.615	2569	12.0
15%	194.334	2591	12.0
20%	194.256	2504	12.0

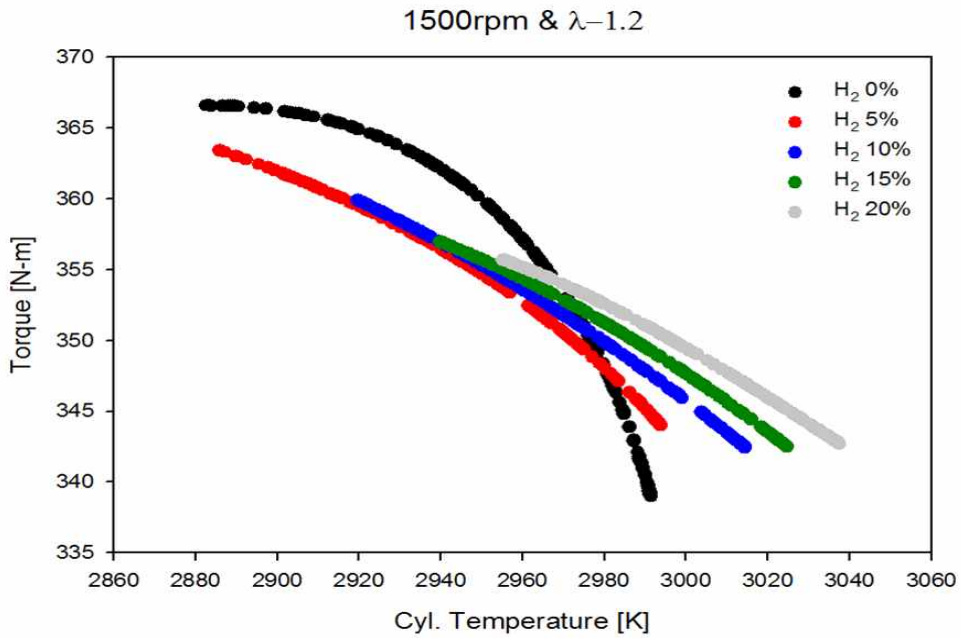


Figure 4-12 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500rpm &  $\lambda$ -1.2

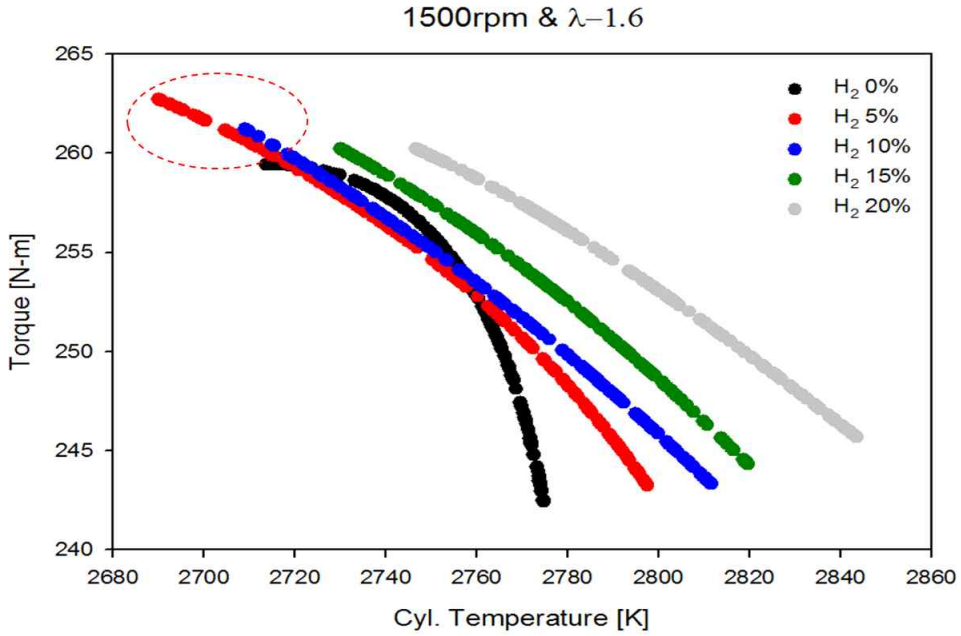


Figure 4-12 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500rpm &  $\lambda=1.6$

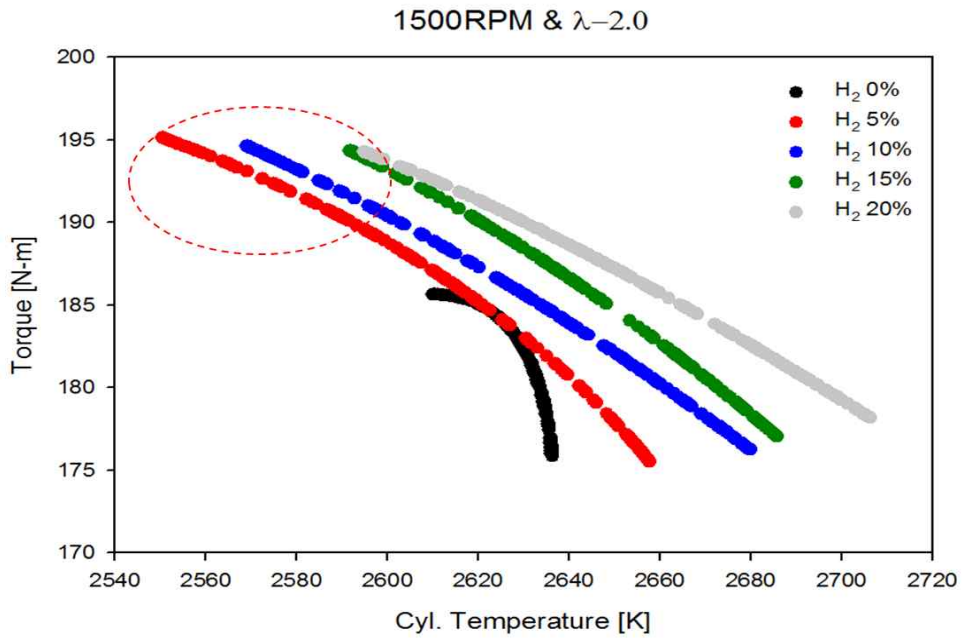


Figure 4-12 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 1500rpm &  $\lambda=2.0$

#### 4. Low load - Low speed (1000rpm)

그림 4-13(a)~(c)는 저속 저부하영역의 수소첨가에 따른 최적화를 나타낸다. 저속영역에서는 수소의 빠른 반응성에 따른 Torque향상 및 실린더 내 온도 감소를 확인할 수 없었다. 이유는 크게 2가지로 예상된다.

- 1) 저속의 경우 대체적으로 연료량이 적게 주입되는데, 수소와 혼소되어 예혼합 되면 수소의 큰 부피비로 인해 연료가 더 적어질 수 있다. 이로 인해 수소 첨가시 성능이 더 저하되면서 더 높은 실린더 내 온도에서 연소가 이루어진 것으로 판단된다.
- 2) 중속·고속의 경우 수소가 첨가되지 않았을 때 압축비 13-14 사이에서 최적화가 이루어졌으나 저속·저부하의 경우 압축비가 12에서 최적화가 이루어져 수소첨가에 따른 압축비 변화가 없었으며, 이론공연비 운전점을 기준으로 선정해야 하였지만 저속·저부하 조건에서 희박운전으로 인해 Torque가 감소한 것으로 생각된다.

Table 4-4 low load - low speed optimization point

1000rpm // $\lambda$ -1.2			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	325.866	2933	12.0
5%	319.158	2946	12.0
10%	313.074	3005	12.0
15%	309.570	3017	12.0
20%	308.002	3018	12.0
1000rpm // $\lambda$ -1.6			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	240.694	2757	12.0
5%	237.628	2802	12.0
10%	234.173	2816	12.0
15%	232.101	2824	12.0
20%	231.901	2844	12.0

1000rpm // $\lambda$ -2.0			
H <sub>2</sub>	Torque [N-m]	Cyl. temp [K]	CR
0%	177.636	2593	12.0
5%	176.338	2622	12.0
10%	174.696	2644	12.0
15%	173.779	2666	12.0
20%	173.927	2672	12.0

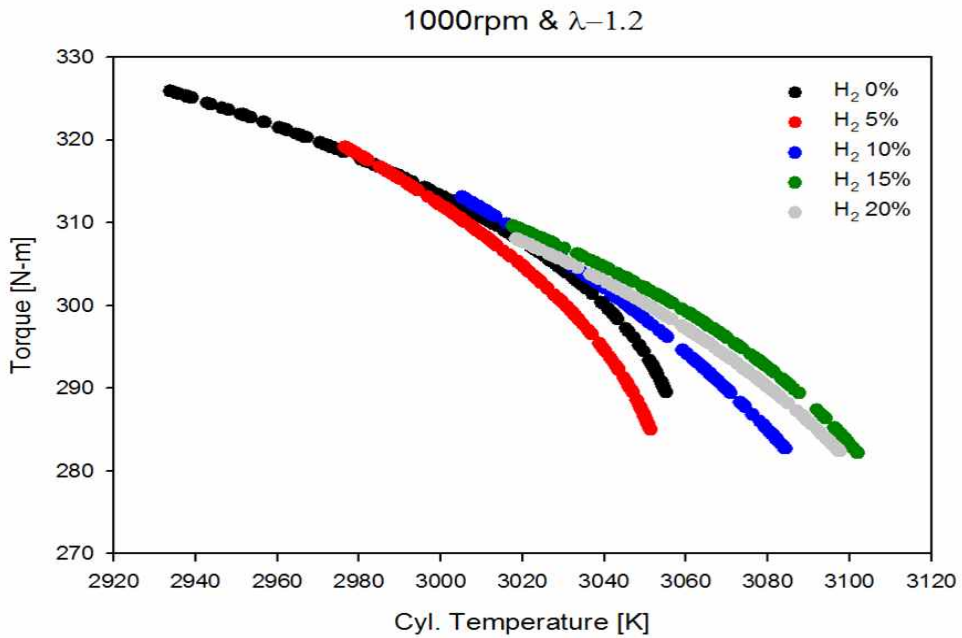


Figure 4-13 (a) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000rpm &  $\lambda$ -1.2

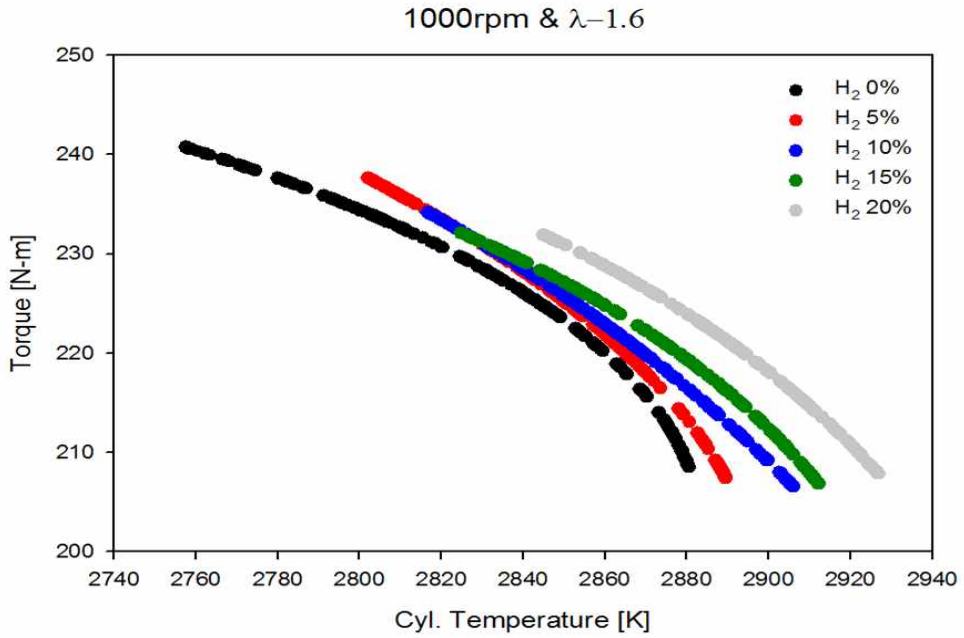


Figure 4-13 (b) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000rpm &  $\lambda=1.6$

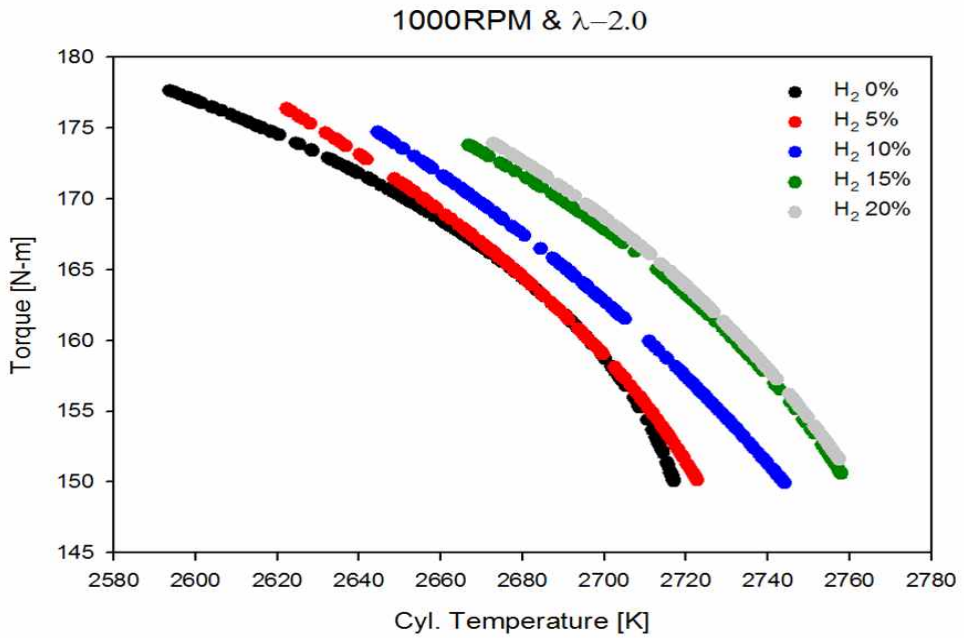


Figure 4-13 (c) Effect of hydrogen addition for optimization at 1000rpm &  $\lambda=2.0$



## V. CONCLUSIONS

본 연구에서는 SI엔진 모델의 신뢰성을 확보한 후 HCCI로 모델을 확장하였다. 매개변수로는 압축비, 과잉 공기량, 수소를 선택하고 연료는 메탄을 사용했다. 연소 경향분석 및 이를 이용하여 HCCI 저부하 최적화를 진행하였으며 다음과 같이 요약된다.

- i. 그림 5-1은 이 연구의 결과 요약을 보여준다. 검은색 원은 HCCI 기본 모델로 연소가 시작되는 시점이며, Parametric study로 진행되었다. 압축비가 증가할수록 연소 지속 시간은 감소하고 실린더 내 압력은 붉은 정사각형 쪽으로 ㉠방향으로 증가한다. 반면 ㉢방향으로 과잉 공기량이 증가하면 연소 시간이 지연되고 실린더 내 압력이 감소한다. 압축비를 높이지 않고 수소 함량을 증가시키면 연두색 지점인 ㉡방향으로 소폭 증가한다.
- ii. 모든 운전영역에서 높은 압축비로 인해 실린더 내 압력이 증가하고 실린더 내 혼합물의 온도를 증가시켜 화학반응을 촉진시켰다, 결과적으로, 자발화 시간이 짧아졌고, CR-12에서 CR-18까지 연소시간(10-90%)이 감소하였다. 그러나 CR-20에서 연소지속시간이 소폭 증가하였지만 이는 SOC고정에 의한 증가로 판단된다.
- iii. 과잉 공기량이 증가함에 따라 많은 공기에 의한 연소 반응성이 늦어져 점화가 지연되고 실린더 내부의 압력이 감소하였다. 결과적으로 모든 운전영역에서 실린더 내 최대 압력이 감소하였고 연소시간(10-90%)도 지연되었다. 따라서 CHR은 약 50%감소하였다.

iv. 수소 함량이 증가함에 따라 점화는 수소의 빠른 반응성에 의해 실린더 내 최대 압력은 진각되었고 온도 또한 상승한 것으로 보아 실린더 내 혼합물 화학반응을 촉진시키는 것으로 나타났다. 결과적으로 모든 운전영역에서 압력은 증가하였고, 수소 함량이 20%일 때 크랭크 각도는 약 2° 진각되었다. 그리고 수소 함량이 증가하는 동안 연소기간 또한 단축되었다. CHR은 수소 20% 추가하였을 때 약 3% 증가함을 보였다.

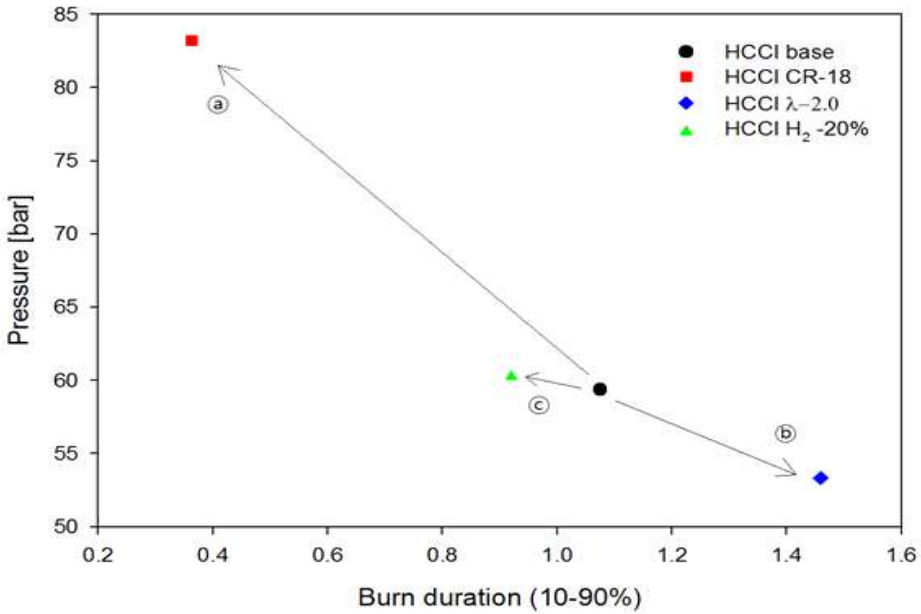


Figure 5-1 Summarized plot for parametric study

- v. 모든 운전영역에서 압축비를 Sweep한 결과 압축비가 높을수록 최대Torque는 감소하였고 실린더 내 온도는 상승하였다. 또한 과다공기량이 증가할수록 최대Torque와 실린더 내 온도는 감소하였다.
- vi. 수소 첨가에 따른 최적화의 경우 고속·중속영역에서 과다공기량이 증가할수록 희박가연한계확장 및 Torque가 상승하였으며, 저속영역에서는 수소첨가 효과가 없었다. 이는 수소의 부피가 커 연료가 상대적으로 적게 들어가기 때문으로 판단된다.

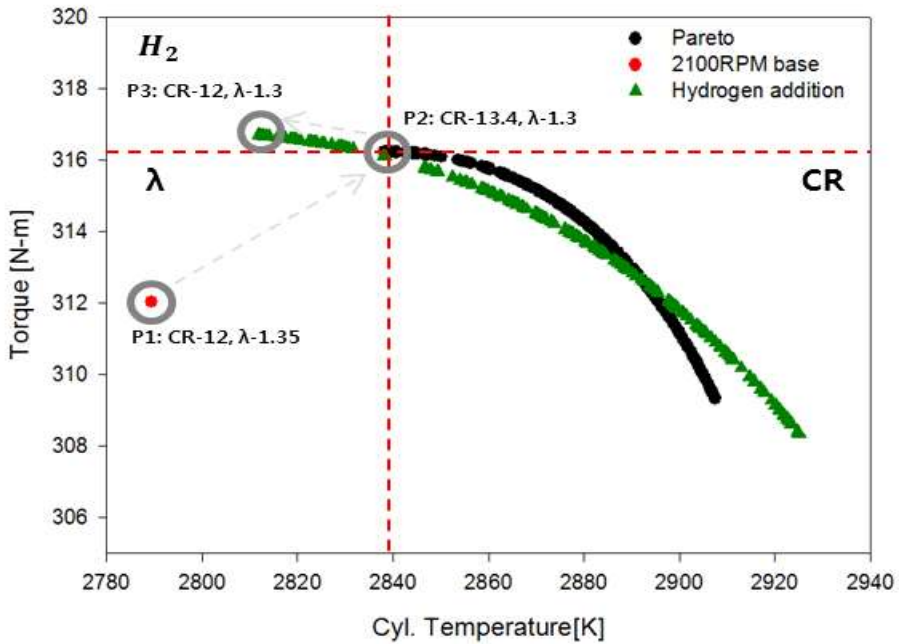


Figure 5-2 Summarized plot for pareto optimization

## REFERENCES

- [1] Kihyung Lee, The recent and future trend of an internal combustion engine. Auto Journal of Korea Society of Automotive Engineers 2018; 40:44-47.
- [2] International Energy Agency. Energy and Air Pollution, World Energy Outlook Special Report 2016.
- [3] Keum, SeungHwan, Jung, Dohoy, Recent Trends in HCCI Engine Research. Auto Journal of Korea Society of Automotive Engineers 2010; 32:54-59.
- [4] Seref Soylu. Examination of combustion characteristics and phasing strategies of a natural gas HCCI engine. Energy Conversion and management 2005; 46:101-119.
- [5] Jianbiao Zhao, Fanhua Ma, Xingwang Xiong, Jiao Deng, Lijun Wang, Nashay Naeve. Effects of compression ratio on the combustion and emission of a hydrogen enriched natural gas engine under different excess air ratio. Energy 2013; 59:658-665.
- [6] Choongsik Bae, Diesel-Fueled HCCI Engines and Alternative Fuel. Korea Advanced Institute of Science and Technology. 2003; 25:10-14.

- [7] Mingfa Yao, Zhaolei Zheng, Haifeng Liu. Progress and recent trends in homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines. *Progress in Energy and Combustion Science* 2009; 35:398-437.
- [8] Rudolf H. Stanglmaier, Thomas W. Ryan III and Jason S. Souder. HCCI Operation of a Dual-Fuel Natural Gas Engine for Improved Fuel Efficiency and Ultra-Low NO<sub>x</sub> Emissions at Low to Moderate Engine Loads. SAE Technical Paper; 2001. SAE 2001-01-1897.
- [9] Robert Dibble, Michael Au and James Girard. Currents Research in HCCI combustion at UC Berkeley and LLNL. SAE Technical Paper; 2001. SAE 2001-01-2511.
- [10] Salvador M, Aceves, Daniel Flowers, Joel Martinez-Frias, Francisco Espinosa-Loza, William J. Pitz, Robert Dibble. Fuel and Additive characterization for HCCI Combustion. SAE Technical Paper; 2003. SAE 2003-01-1814.
- [11] U.S. Energy Information Administration (EIA), Annual Energy Outlook 2018 with projections to 2050, AEO2018, February 2018.
- [12] M.U. Aslam, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, H. Abdesselam, T.M.I. Mahlia, M.A. Amalina. An experimental investigation of CNG as an alternative fuel for a retrofitted gasoline vehicle. *FUEL* 2006;85:717-724.

[13] Gi Jun Lim, Sung Won Lee, Cheol Woong Park, Young Choi, Chang Gi Kim, Study of Performance and Knock Characteristics with compression ratio Change in HCNG Engine. Trans. Korean Soc. Mech. Eng. B 2013;37:387-394.

[14] Young Choi, Changgi Kim. Status of Domestic Gas Engine Technology. AUTO JOURNAL: Joutnal of the Korean Society of Automotive Engineers 2012; 34(8): 54-59.

[15] Young Choi. Status of Domestic Methane-Oriented Gas Engine Technology. AUTO JOURNAL: Joutnal of the korean Society of Automotive Engineers 2013; 35(8): 49-56.

[16] Sebatian Verhelst, Thomas Wallner, Hydrogen-fueled internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science 2009;35:490-527.

[17] Fanhua Ma, Yu Wang, Haiquan Lin, Yong Li, Junjun Wang, Shuli Zhao. Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine. International Journal Hydrogen energy 2007; 32:5067-5075.

[18] Fanhua Ma, Yu Wang, Haiquan Lin, Yong Li, Junjun Wang, Shangfen Ding. Effects of hydrogen addition on cycle-by-cycle variations in a lean burn natural gas spark-ignition engine. International Journal Hydrogen energy 2008; 33:823-831.

[19] S.Orhan Akansu, Zafer Dulger, Nafiz Kahraman, T.Nejat Veziroglu. Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures. International Journal Hydrogen energy 2004; 29:1527-1539.

[20] Zhaohu Fan, Tao Ma, Weiwei Li, Shubo Wang, Zhimiing Mao, Xiaofeng Xie. A comparison of hydrogen-enriched natural gas (HCNG) and compressed natural gas (CNG) - Based on ANOVA models. International Journal Hydrogen energy 2017; 42:30029-30036.

[21] Young Choi, Chulwoong Park, SangYeon Won, Changgi Kim. A study on the Optimization of Combustion and Emission Performance in a Geavy-duty HCNG Engine. Journal of The Korean Institute of Gas 2011; 15(2):15-20.

[22] Sangyeon Won, Changgi Kim, Young Choi, Sunyoup Lee, Youngmin Kim. Experimental study in combustion and Emissions characteristics with Hydrogen Enrichment in a CNG Engine. The Korean Society Of Automotive Engineers. 2010: 542-547.

[23] Sung Won Lee, Gi Hun Lim, Cheol Woong Park, Young Choi, Change Gi Kim. Effect of Compression Ratio Change on Emission Characteristics of HCNG Engine. Transaction of the korean Society of Mechanical Engineers-B 2013; 37(5): 473-479.

- [24] Jungsoo Park, Hyoseok Cha, Soonho Song, Kwang Min Chun. A numerical study of a methane-fueled gas engine generator with addition of hydrogen using cycle simulation and DOE method. *International Journal Hydrogen energy* 2011; 36:5153-5162.
- [25] Pavlos Dimitriou, Taku Tsujimura. A review of hydrogen as a compression ignition engine fuel. *International Journal Hydrogen energy* 2017; 42: 24470-24486.
- [26] A. Aziz Hairuddin, Talal Yusaf, Andrew P. Wandel. A review of hydrogen and natural gas addition in diesel HCCI engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014; 32:739-761.
- [27] Fanhua Ma, Mingyue Wang, Long Jiang, Renzhe Chen, Jiao Deng, Nashay Naeve. Performance and emission characteristics of a turbocharged CNG engine fueled by hydrogen-enriched compressed natural gas with high hydrogen ratio. *International Journal Hydrogen energy* 2010; 35:6438-6447.
- [28] Zunhua Zhang, Qian Xie, Junjie Liang, Gesheng Li. Numerical study of combustion characteristics of a natural gas HCCI engine with closed loop exhaust-gas fuel reforming. *Applied Thermal Engineering* 2017; 119:430-437.
- [29] L. Tartakovsky, M. Sheintuch. Fuel reforming in internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2018; 67:88-114.



- [30] D.Yap, S.M. Peucheret, A. Megaritis, M.L. Wyszynski, H.Xu. Natural gas HCCI engine operation with exhaust gas fuel reforming. *International Journal Hydrogen energy* 2006; 31:587-595.
- [31] S.C.Chen, Y.L.Kao, G.T.Yeh, M.H.Rei. An onboard hydrogen generator for hydrogen enhanced combustion with internal combustion engine. *International Journal Hydrogen energy* 2017; 42:21334-21342.
- [32] Jan-Ola Olsson, Per Tunestal and Bengt Johansson. Compression Ratio Influence on Maximum Load of a Natural Gas Fueled HCCI Engine. *SAE Technical Paper*; 2002. SAE 2002-01-0111.
- [33] T.Hiroyasu, M.Miki, J.Kamiura, S.Watanabe, H.Hiroyasu. Multi-Objective Optimization of Diesel Engine Emission and Fuel Economy using Genetic Algorithms and Phenomenological Model. *SAE Technical Paper*; 2002-02-2778.
- [34] Jungsoo Park, Kyo Seung Lee, Min Su Kim, Dohoy Jung. Numerical analysis of a dual-fueled CI(compression ignition) engine using Latin hypercube sampling and multi-objective pareto optimization. *Energy* 2014; 70:278-287.
- [35] Sangjun Park, Jungkeun Cho, Jungsoo Park, Soonho Song. Numerical study of the performance and NOx emission of a diesel-methanol dual-fuel engine using multi-objective Pareto optimization. *Energie* 2017; 124:272-283.
- [36] GT-POWER. User's Manual Version 2018. Gamma Technologies; 2018.

[37] Amar Patel, Song-Chang Kong, Rolf D. Reitz. Development and Validation of a Reduced Reaction Mechanism for HCCI Engine Simulations. SAE International. 2004-01-0558.

[38] Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).

[39] Wonjun Yoon, Jungsoo Park. Parametric study on combustion characteristics of virtual HCCI engine fueled with methane-hydrogen blends under low load conditions. International Journal Hydrogen energy 2019; 44:15511-15522.

[40] Wonjun Yoon, Eunhee Ko, Honghyun Cho, Jungsoo Park. A numerical investigation of hydrogen's effects on the performance of a heavy-duty natural-gas engine for a combined hydrogen, heat and power system. High Temperatures-High Pressures 2019; 48:25-36.

## APPENDIX

### A.1 GRI-Mechanism ver. 3.0 [38]

```

! GRI-Mech Version 3.0 7/30/99 CHEMKIN-II format
! See README30 file at anonymous FTP site unix.sri.com, directory gri;
! WorldWideWeb home page http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ or
! through http://www.gri.org , under 'Basic Research',
! for additional information, contacts, and disclaimer
ELEMENTS
O H C N AR
END
SPECIES
H2      H      O      O2      OH      H2O      HO2      H2O2
C      CH      CH2      CH2(S)  CH3      CH4      CO      CO2
HCO      CH2O      CH2OH      CH3O      CH3OH      C2H      C2H2      C2H3
C2H4      C2H5      C2H6      HCCO      CH2CO      HCCOH      N      NH
NH2      NH3      NNH      NO      NO2      N2O      HNO      CN
HCN      H2CN      HCNN      HCNO      HOCN      HNCO      NCO      N2
AR      C3H7      C3H8      CH2CHO      CH3CHO
END
!THERMO
! Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file
!END
REACTIONS
2O+M<=>O2+M      1.200E+17      -1.000      .00
H2/ 2.40/ H2O/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ .83/
O+H+M<=>OH+M      5.000E+17      -1.000      .00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+H2<=>H+OH      3.870E+04      2.700      6260.00
O+HO2<=>OH+O2      2.000E+13      .000      .00
O+H2O2<=>OH+HO2      9.630E+06      2.000      4000.00
O+CH<=>H+CO      5.700E+13      .000      .00
O+CH2<=>H+HCO      8.000E+13      .000      .00
O+CH2(S)<=>H2+CO      1.500E+13      .000      .00
O+CH2(S)<=>H+HCO      1.500E+13      .000      .00
O+CH3<=>H+CH2O      5.060E+13      .000      .00
O+CH4<=>OH+CH3      1.020E+09      1.500      8600.00
O+CO(+M)<=>CO2(+M)      1.800E+10      .000      2385.00
      LOW/ 6.020E+14      .000      3000.00/
H2/2.00/ O2/6.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/3.50/ C2H6/3.00/ AR/ .50/
O+HCO<=>OH+CO      3.000E+13      .000      .00
O+HCO<=>H+CO2      3.000E+13      .000      .00
O+CH2O<=>OH+HCO      3.900E+13      .000      3540.00
O+CH2OH<=>OH+CH2O      1.000E+13      .000      .00
O+CH3O<=>OH+CH2O      1.000E+13      .000      .00
O+CH3OH<=>OH+CH2OH      3.880E+05      2.500      3100.00
O+CH3OH<=>OH+CH3O      1.300E+05      2.500      5000.00
O+C2H<=>CH+CO      5.000E+13      .000      .00
O+C2H2<=>H+HCCO      1.350E+07      2.000      1900.00
O+C2H2<=>OH+C2H      4.600E+19      -1.410      28950.00
O+C2H2<=>CO+CH2      6.940E+06      2.000      1900.00
O+C2H3<=>H+CH2CO      3.000E+13      .000      .00
O+C2H4<=>CH3+HCO      1.250E+07      1.830      220.00
O+C2H5<=>CH3+CH2O      2.240E+13      .000      .00
O+C2H6<=>OH+C2H5      8.980E+07      1.920      5690.00
O+HCCO<=>H+2CO      1.000E+14      .000      .00
O+CH2CO<=>OH+HCCO      1.000E+13      .000      8000.00
O+CH2CO<=>CH2+CO2      1.750E+12      .000      1350.00
O2+CO<=>O+CO2      2.500E+12      .000      47800.00
O2+CH2O<=>HO2+HCO      1.000E+14      .000      40000.00
H+O2+M<=>HO2+M      2.800E+18      -.860      .00
O2/ .00/ H2O/ .00/ CO/ .75/ CO2/1.50/ C2H6/1.50/ N2/ .00/ AR/ .00/
  
```

H+2O2<=>HO2+O2	2.080E+19	-1.240	.00
H+O2+H2O<=>HO2+H2O	11.26E+18	-.760	.00
H+O2+N2<=>HO2+N2	2.600E+19	-1.240	.00
H+O2+AR<=>HO2+AR	7.000E+17	-.800	.00
H+O2<=>O+OH	2.650E+16	-1.6707	17041.00
2H+M<=>H2+M	1.000E+18	-1.000	.00
H2/ .00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO2/ .00/ C2H6/3.00/ AR/ .63/			
2H+H2<=>2H2	9.000E+16	-.600	.00
2H+H2O<=>H2+H2O	6.000E+19	-1.250	.00
2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20	-2.000	.00
H+OH+M<=>H2O+M	2.200E+22	-2.000	.00
H2/ .73/ H2O/ 3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .38/			
H+HO2<=>O+H2O	3.970E+12	.000	671.00
H+HO2<=>O2+H2	4.480E+13	.000	1068.00
H+HO2<=>2OH	0.840E+14	.000	635.00
H+H2O2<=>HO2+H2	1.210E+07	2.000	5200.00
H+H2O2<=>OH+H2O	1.000E+13	.000	3600.00
H+CH<=>C+H2	1.650E+14	.000	.00
H+CH2 (+M) <=>CH3 (+M)	6.000E+14	.000	.00
LOW / 1.040E+26 -2.760 1600.00/			
TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+CH2 (S) <=>CH+H2	3.000E+13	.000	.00
H+CH3 (+M) <=>CH4 (+M)	13.90E+15	-.534	536.00
LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/			
TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/3.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08	1.620	10840.00
H+HCO (+M) <=>CH2O (+M)	1.090E+12	.480	-260.00
LOW / 2.470E+24 -2.570 425.00/			
TROE/ .7824 271.00 2755.00 6570.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	.000	.00
H+CH2O (+M) <=>CH2OH (+M)	5.400E+11	.454	3600.00
LOW / 1.270E+32 -4.820 6530.00/			
TROE/ .7187 103.00 1291.00 4160.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O (+M) <=>CH3O (+M)	5.400E+11	.454	2600.00
LOW / 2.200E+30 -4.800 5560.00/			
TROE/ .7580 94.00 1555.00 4200.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O<=>HCO+H2	5.740E+07	1.900	2742.00
H+CH2OH (+M) <=>CH3OH (+M)	1.055E+12	.500	86.00
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/			
TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2OH<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH2OH<=>OH+CH3	1.650E+11	.650	-284.00
H+CH2OH<=>CH2 (S) +H2O	3.280E+13	-.090	610.00
H+CH3O (+M) <=>CH3OH (+M)	2.430E+12	.515	50.00
LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/			
TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH3O<=>H+CH2OH	4.150E+07	1.630	1924.00
H+CH3O<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH3O<=>OH+CH3	1.500E+12	.500	-110.00
H+CH3O<=>CH2 (S) +H2O	2.620E+14	-.230	1070.00
H+CH3OH<=>CH2OH+H2	1.700E+07	2.100	4870.00
H+CH3OH<=>CH3O+H2	4.200E+06	2.100	4870.00



H+CH3OH<=>CH3O+H2	4.200E+06	2.100	4870.00
H+C2H(+M)<=>C2H2(+M)	1.000E+17	-1.000	.00
LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/			
TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+C2H2(+M)<=>C2H3(+M)	5.600E+12	.000	2400.00
LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/			
TROE/ .7507 98.50 1302.00 4167.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+C2H3(+M)<=>C2H4(+M)	6.080E+12	.270	280.00
LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/			
TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+C2H3<=>H2+C2H2	3.000E+13	.000	.00
H+C2H4(+M)<=>C2H5(+M)	0.540E+12	.454	1820.00
LOW / 0.600E+42 -7.620 6970.00/			
TROE/ .9753 210.00 984.00 4374.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+C2H4<=>C2H3+H2	1.325E+06	2.530	12240.00
H+C2H5(+M)<=>C2H6(+M)	5.210E+17	-9.90	1580.00
LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/			
TROE/ .8422 125.00 2219.00 6882.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+C2H5<=>H2+C2H4	2.000E+12	.000	.00
H+C2H6<=>C2H5+H2	1.150E+08	1.900	7530.00
H+HCCO<=>CH2(S)+CO	1.000E+14	.000	.00
H+CH2CO<=>HCCO+H2	5.000E+13	.000	8000.00
H+CH2CO<=>CH3+CO	1.130E+13	.000	3428.00
H+HCCOH<=>H+CH2CO	1.000E+13	.000	.00
H2+CO(+M)<=>CH2O(+M)	4.300E+07	1.500	79600.00
LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/			
TROE/ .9320 197.00 1540.00 10300.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
OH+H2<=>H+H2O	2.160E+08	1.510	3430.00
2OH(+M)<=>H2O2(+M)	7.400E+13	-.370	.00
LOW / 2.300E+18 -.900 -1700.00/			
TROE/ .7346 94.00 1756.00 5182.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
2OH<=>O+H2O	3.570E+04	2.400	-2110.00
OH+HO2<=>O2+H2O	1.450E+13	.000	-500.00
DUPLICATE			
OH+H2O2<=>HO2+H2O	2.000E+12	.000	427.00
DUPLICATE			
OH+H2O2<=>HO2+H2O	1.700E+18	.000	29410.00
DUPLICATE			
OH+C<=>H+CO	5.000E+13	.000	.00
OH+CH<=>H+HCO	3.000E+13	.000	.00
OH+CH2<=>H+CH2O	2.000E+13	.000	.00
OH+CH2<=>CH+H2O	1.130E+07	2.000	3000.00
OH+CH2(S)<=>H+CH2O	3.000E+13	.000	.00
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M)	2.790E+18	-1.430	1330.00
LOW / 4.000E+36 -5.920 3140.00/			
TROE/ .4120 195.0 5900.00 6394.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
OH+CH3<=>CH2+H2O	5.600E+07	1.600	5420.00
OH+CH3<=>CH2(S)+H2O	6.440E+17	-1.340	1417.00
OH+CH4<=>CH3+H2O	1.000E+08	1.600	3120.00
OH+CO<=>H+CO2	4.760E+07	1.228	70.00
OH+HCO<=>H2O+CO	5.000E+13	.000	.00
OH+CH2O<=>HCO+H2O	3.430E+09	1.180	-447.00
OH+CH2OH<=>H2O+CH2O	5.000E+12	.000	.00

OH+CH3O<=>H2O+CH2O	5.000E+12	.000	.00
OH+CH3OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06	2.000	-840.00
OH+CH3OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06	2.000	1500.00
OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13	.000	.00
OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04	4.500	-1000.00
OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05	2.300	13500.00
OH+C2H2<=>C2H+H2O	3.370E+07	2.000	14000.00
OH+C2H2<=>CH3+CO	4.830E-04	4.000	-2000.00
OH+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12	.000	.00
OH+C2H4<=>C2H3+H2O	3.600E+06	2.000	2500.00
OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06	2.120	870.00
OH+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12	.000	2000.00
2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11	.000	-1630.00
DUPLICATE			
2HO2<=>O2+H2O2	4.200E+14	.000	12000.00
DUPLICATE			
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	.000	.00
HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12	.000	.00
HO2+CH3<=>OH+CH3O	3.780E+13	.000	.00
HO2+CO<=>OH+CO2	1.500E+14	.000	23600.00
HO2+CH2O<=>HCO+H2O2	5.600E+06	2.000	12000.00
C+O2<=>O+CO	5.800E+13	.000	576.00
C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13	.000	.00
C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13	.000	.00
CH+O2<=>O+HCO	6.710E+13	.000	.00
CH+H2<=>H+CH2	1.080E+14	.000	3110.00
CH+H2O<=>H+CH2O	5.710E+12	.000	-755.00
CH+CH2<=>H+C2H2	4.000E+13	.000	.00
CH+CH3<=>H+C2H3	3.000E+13	.000	.00
CH+CH4<=>H+C2H4	6.000E+13	.000	.00
CH+CO (+M) <=>HCCO (+M)	5.000E+13	.000	.00
LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/			
TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
CH+CO2<=>HCO+CO	1.900E+14	.000	15792.00
CH+CH2O<=>H+CH2CO	9.460E+13	.000	-515.00
CH+HCCO<=>CO+C2H2	5.000E+13	.000	.00
CH2+O2=>OH+H+CO	5.000E+12	.000	1500.00
CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05	2.000	7230.00
2CH2<=>H2+C2H2	1.600E+15	.000	11944.00
CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13	.000	.00
CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06	2.000	8270.00
CH2+CO (+M) <=>CH2CO (+M)	8.100E+11	.500	4510.00
LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/			
TROE/ .5907 275.00 1226.00 5185.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
CH2+HCCO<=>C2H3+CO	3.000E+13	.000	.00
CH2 (S) +N2<=>CH2+N2	1.500E+13	.000	600.00
CH2 (S) +AR<=>CH2+AR	9.000E+12	.000	600.00
CH2 (S) +O2<=>H+OH+CO	2.800E+13	.000	.00
CH2 (S) +O2<=>CO+H2O	1.200E+13	.000	.00
CH2 (S) +H2<=>CH3+H	7.000E+13	.000	.00
CH2 (S) +H2O (+M) <=>CH3OH (+M)	4.820E+17	-1.160	1145.00
LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/			
TROE/ .6027 208.00 3922.00 10180.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
CH2 (S) +H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13	.000	.00
CH2 (S) +CH3<=>H+C2H4	1.200E+13	.000	-570.00
CH2 (S) +CH4<=>2CH3	1.600E+13	.000	-570.00
CH2 (S) +CO<=>CH2+CO	9.000E+12	.000	.00

CH2 (S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12	.000	.00
CH2 (S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13	.000	.00
CH2 (S)+C2H6<=>CH3+C2H5	4.000E+13	.000	-550.00
CH3+O2<=>O+CH3O	3.560E+13	.000	30480.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	2.310E+12	.000	20315.00
CH3+H2O2<=>HO2+CH4	2.450E+04	2.470	5180.00
2CH3 (+M) <=> C2H6 (+M)	6.770E+16	-1.180	654.00
LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/			
TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
2CH3<=>H+C2H5	6.840E+12	.100	10600.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13	.000	.00
CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03	2.810	5860.00
CH3+CH3OH<=>CH2OH+CH4	3.000E+07	1.500	9940.00
CH3+CH3OH<=>CH3O+CH4	1.000E+07	1.500	9940.00
CH3+C2H4<=>C2H3+CH4	2.270E+05	2.000	9200.00
CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06	1.740	10450.00
HCO+H2O<=>H+CO+H2O	1.500E+18	-1.000	17000.00
HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17	-1.000	17000.00
H2/2.00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
HCO+O2<=>HO2+CO	13.45E+12	.000	400.00
CH2OH+O2<=>HO2+CH2O	1.800E+13	.000	900.00
CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13	7.600	-3530.00
C2H+O2<=>HCO+CO	1.000E+13	.000	-755.00
C2H+H2<=>H+C2H2	5.680E+10	0.900	1993.00
C2H3+O2<=>HCO+CH2O	4.580E+16	-1.390	1015.00
C2H4 (+M) <=> H2+C2H2 (+M)	8.000E+12	.440	86770.00
LOW / 1.580E+51 -9.300 97800.00/			
TROE/ .7345 180.00 1035.00 5417.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11	.000	3875.00
HCCO+O2<=>OH+2CO	3.200E+12	.000	854.00
2HCCO<=>2CO+C2H2	1.000E+13	.000	.00
N+NO<=>N2+O	2.700E+13	.000	355.00
N+O2<=>NO+O	9.000E+09	1.000	6500.00
N+OH<=>NO+H	3.360E+13	.000	385.00
N2O+O<=>N2+O2	1.400E+12	.000	10810.00
N2O+O<=>2NO	2.900E+13	.000	23150.00
N2O+H<=>N2+OH	3.870E+14	.000	18880.00
N2O+OH<=>N2+HO2	2.000E+12	.000	21060.00
N2O (+M) <=> N2+O (+M)	7.910E+10	.000	56020.00
LOW / 6.370E+14 .000 56640.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .625/			
HO2+NO<=>NO2+OH	2.110E+12	.000	-480.00
NO+O+M<=>NO2+M	1.060E+20	-1.410	.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NO2+O<=>NO+O2	3.900E+12	.000	-240.00
NO2+H<=>NO+OH	1.320E+14	.000	360.00
NH+O<=>NO+H	4.000E+13	.000	.00
NH+H<=>N+H2	3.200E+13	.000	330.00
NH+OH<=>HNO+H	2.000E+13	.000	.00
NH+OH<=>N+H2O	2.000E+09	1.200	.00
NH+O2<=>HNO+O	4.610E+05	2.000	6500.00
NH+O2<=>NO+OH	1.280E+06	1.500	100.00
NH+N<=>N2+H	1.500E+13	.000	.00
NH+H2O<=>HNO+H2	2.000E+13	.000	13850.00
NH+NO<=>N2+OH	2.160E+13	-.230	.00
NH+NO<=>N2O+H	3.650E+14	-.450	.00
NH2+O<=>OH+NH	3.000E+12	.000	.00
NH2+O<=>H+HNO	3.900E+13	.000	.00



NH2+H<=>NH+H2	4.000E+13	.000	3650.00
NH2+OH<=>NH+H2O	9.000E+07	1.500	-460.00
NNH<=>N2+H	3.300E+08	.000	.00
NNH+M<=>N2+H+M	1.300E+14	-.110	4980.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NNH+O2<=>HO2+N2	5.000E+12	.000	.00
NNH+O<=>OH+N2	2.500E+13	.000	.00
NNH+O<=>NH+NO	7.000E+13	.000	.00
NNH+H<=>H2+N2	5.000E+13	.000	.00
NNH+OH<=>H2O+N2	2.000E+13	.000	.00
NNH+CH3<=>CH4+N2	2.500E+13	.000	.00
H+NO+M<=>HNO+M	4.480E+19	-1.320	740.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
HNO+O<=>NO+OH	2.500E+13	.000	.00
HNO+H<=>H2+NO	9.000E+11	.720	660.00
HNO+OH<=>NO+H2O	1.300E+07	1.900	-950.00
HNO+O2<=>HO2+NO	1.000E+13	.000	13000.00
CN+O<=>CO+N	7.700E+13	.000	.00
CN+OH<=>NCO+H	4.000E+13	.000	.00
CN+H2O<=>HCN+OH	8.000E+12	.000	7460.00
CN+O2<=>NCO+O	6.140E+12	.000	-440.00
CN+H2<=>HCN+H	2.950E+05	2.450	2240.00
NCO+O<=>NO+CO	2.350E+13	.000	.00
NCO+H<=>NH+CO	5.400E+13	.000	.00
NCO+OH<=>NO+H+CO	0.250E+13	.000	.00
NCO+N<=>N2+CO	2.000E+13	.000	.00
NCO+O2<=>NO+CO2	2.000E+12	.000	20000.00
NCO+M<=>N+CO+M	3.100E+14	.000	54050.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NCO+NO<=>N2O+CO	1.900E+17	-1.520	740.00
NCO+NO<=>N2+CO2	3.800E+18	-2.000	800.00
HCN+M<=>H+CN+M	1.040E+29	-3.300	126600.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
HCN+O<=>NCO+H	2.030E+04	2.640	4980.00
HCN+O<=>NH+CO	5.070E+03	2.640	4980.00
HCN+O<=>CN+OH	3.910E+09	1.580	26600.00
HCN+OH<=>HOCN+H	1.100E+06	2.030	13370.00
HCN+OH<=>HNCO+H	4.400E+03	2.260	6400.00
HCN+OH<=>NH2+CO	1.600E+02	2.560	9000.00
H+HCN (+M) <=>H2CN (+M)	3.300E+13	.000	.00
LOW / 1.400E+26 -3.400 1900.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H2CN+N<=>N2+CH2	6.000E+13	.000	400.00
C+N2<=>CN+N	6.300E+13	.000	46020.00
CH+N2<=>HCN+N	3.120E+09	0.880	20130.00
CH+N2 (+M) <=>HCNN (+M)	3.100E+12	.150	.00
LOW / 1.300E+25 -3.160 740.00/			
TROE/ .6670 235.00 2117.00 4536.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ 1.0/			
CH2+N2<=>HCN+NH	1.000E+13	.000	74000.00
CH2 (S) +N2<=>NH+HCN	1.000E+11	.000	65000.00
C+NO<=>CN+O	1.900E+13	.000	.00
C+NO<=>CO+N	2.900E+13	.000	.00
CH+NO<=>HCN+O	4.100E+13	.000	.00
CH+NO<=>H+NCO	1.620E+13	.000	.00
CH+NO<=>N+HCO	2.460E+13	.000	.00
CH2+NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00
CH2+NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00
CH2+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00
CH2 (S) +NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00



CH2 (S) +NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00
CH2 (S) +NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00
CH3+NO<=>HCN+H2O	9.600E+13	.000	28800.00
CH3+NO<=>H2CN+OH	1.000E+12	.000	21750.00
HCNN+O<=>CO+H+N2	2.200E+13	.000	.00
HCNN+O<=>HCN+NO	2.000E+12	.000	.00
HCNN+O2<=>O+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00
HCNN+OH<=>H+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00
HCNN+H<=>CH2+N2	1.000E+14	.000	.00
HNCO+O<=>NH+CO2	9.800E+07	1.410	8500.00
HNCO+O<=>HNO+CO	1.500E+08	1.570	44000.00
HNCO+O<=>NCO+OH	2.200E+06	2.110	11400.00
HNCO+H<=>NH2+CO	2.250E+07	1.700	3800.00
HNCO+H<=>H2+NCO	1.050E+05	2.500	13300.00
HNCO+OH<=>NCO+H2O	3.300E+07	1.500	3600.00
HNCO+OH<=>NH2+CO2	3.300E+06	1.500	3600.00
HNCO+M<=>NH+CO+M	1.180E+16	.000	84720.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
HCNO+H<=>H+HNCO	2.100E+15	-.690	2850.00
HCNO+H<=>OH+HCN	2.700E+11	.180	2120.00
HCNO+H<=>NH2+CO	1.700E+14	-.750	2890.00
HOCN+H<=>H+HNCO	2.000E+07	2.000	2000.00
HCCO+NO<=>HCNO+CO	0.900E+13	.000	.00
CH3+N<=>H2CN+H	6.100E+14	-.310	290.00
CH3+N<=>HCN+H2	3.700E+12	.150	-90.00
NH3+H<=>NH2+H2	5.400E+05	2.400	9915.00
NH3+OH<=>NH2+H2O	5.000E+07	1.600	955.00
NH3+O<=>NH2+OH	9.400E+06	1.940	6460.00
NH+CO2<=>HNO+CO	1.000E+13	.000	14350.00
CN+NO2<=>NCO+NO	6.160E+15	-0.752	345.00
NCO+NO2<=>N2O+CO2	3.250E+12	.000	-705.00
N+CO2<=>NO+CO	3.000E+12	.000	11300.00
O+CH3=>H+H2+CO	3.370E+13	.000	.00
O+C2H4<=>H+CH2CHO	6.700E+06	1.830	220.00
O+C2H5<=>H+CH3CHO	1.096E+14	.000	.00
OH+HO2<=>O2+H2O	0.500E+16	.000	17330.00
DUPLICATE			
OH+CH3=>H2+CH2O	8.000E+09	.500	-1755.00
CH+H2 (+M) <=>CH3 (+M)	1.970E+12	.430	-370.00
LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /			
TROE/ .578 122.0 2535.0 9365.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
CH2+O2=>2H+CO2	5.800E+12	.000	1500.00
CH2+O2<=>O+CH2O	2.400E+12	.000	1500.00
CH2+CH2=>2H+C2H2	2.000E+14	.000	10989.00
CH2 (S) +H2O=>H2+CH2O	6.820E+10	.250	-935.00
C2H3+O2<=>O+CH2CHO	3.030E+11	.290	11.00
C2H3+O2<=>HO2+C2H2	1.337E+06	1.610	-384.00
O+CH3CHO<=>OH+CH2CHO	2.920E+12	.000	1808.00
O+CH3CHO=>OH+CH3+CO	2.920E+12	.000	1808.00
O2+CH3CHO=>HO2+CH3+CO	3.010E+13	.000	39150.00
H+CH3CHO<=>CH2CHO+H2	2.050E+09	1.160	2405.00
H+CH3CHO=>CH3+H2+CO	2.050E+09	1.160	2405.00
OH+CH3CHO=>CH3+H2O+CO	2.343E+10	0.730	-1113.00
HO2+CH3CHO=>CH3+H2O2+CO	3.010E+12	.000	11923.00
CH3+CH3CHO=>CH3+CH4+CO	2.720E+06	1.770	5920.00

```

H+CH2CO (+M) <=> CH2CHO (+M)          4.865E+11    0.422    -1755.00
  LOW/ 1.012E+42  -7.63  3854.0/
  TROE/ 0.465  201.0  1773.0  5333.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+CH2CHO=>H+CH2+CO2                    1.500E+14    .000    .00
O2+CH2CHO=>OH+CO+CH2O                   1.810E+10    .000    .00
O2+CH2CHO=>OH+2HCO                       2.350E+10    .000    .00
H+CH2CHO<=>CH3+HCO                       2.200E+13    .000    .00
H+CH2CHO<=>CH2CO+H2                      1.100E+13    .000    .00
OH+CH2CHO<=>H2O+CH2CO                    1.200E+13    .000    .00
OH+CH2CHO<=>HCO+CH2OH                    3.010E+13    .000    .00
CH3+C2H5 (+M) <=> C3H8 (+M)              .9430E+13    .000    .00
  LOW/ 2.710E+74  -16.82  13065.0 /
  TROE/ .1527  291.0  2742.0  7748.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+C3H8<=>OH+C3H7                          1.930E+05    2.680    3716.00
H+C3H8<=>C3H7+H2                          1.320E+06    2.540    6756.00
OH+C3H8<=>C3H7+H2O                        3.160E+07    1.800    934.00
C3H7+H2O2<=>HO2+C3H8                      3.780E+02    2.720    1500.00
CH3+C3H8<=>C3H7+CH4                       0.903E+00    3.650    7154.00
CH3+C2H4 (+M) <=> C3H7 (+M)              2.550E+06    1.600    5700.00
  LOW/ 3.00E+63  -14.6  18170./
  TROE/ .1894  277.0  8748.0  7891.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+C3H7<=>C2H5+CH2O                          9.640E+13    .000    .00
H+C3H7 (+M) <=> C3H8 (+M)                 3.613E+13    .000    .00
  LOW/ 4.420E+61  -13.545  11357.0/
  TROE/ .315  369.0  3285.0  6667.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C3H7<=>CH3+C2H5                          4.060E+06    2.190    890.00
OH+C3H7<=>C2H5+CH2OH                       2.410E+13    .000    .00
HO2+C3H7<=>O2+C3H8                          2.550E+10    0.255    -943.00
HO2+C3H7=>OH+C2H5+CH2O                    2.410E+13    .000    .00
CH3+C3H7<=>2C2H5                          1.927E+13    -0.320    .00
END

```



## A.2 Thermo data [38]

```

THERMO
  300.000 1000.000 5000.000
! GRI-Mech Version 3.0 Thermodynamics released 7/30/99
! NASA Polynomial format for CHEMKIN-II
! see README file for disclaimer
O      L 1/90O  1      G  200.000  3500.000  1000.000
2.56942078E+00-8.59741137E-05 4.19484589E-08-1.00177799E-11 1.22833691E-15
2.92175791E+04 4.78433864E+00 3.16826710E+00-3.27931884E-03 6.64306396E-06
-6.12806624E-09 2.11265971E-12 2.91222592E+04 2.05193346E+00
O2     TPIS89O  2      G  200.000  3500.000  1000.000
3.28253784E+00 1.48308754E-03-7.57966669E-07 2.09470555E-10-2.16717794E-14
-1.08845772E+03 5.45323129E+00 3.78245636E+00-2.99673416E-03 9.84730201E-06
-9.68129509E-09 3.24372837E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00
H      L 7/88H  1      G  200.000  3500.000  1000.000
2.50000001E+00-2.30842973E-11 1.61561948E-14-4.73515235E-18 4.98197357E-22
2.54736599E+04-4.46682914E-01 2.50000000E+00 7.05332819E-13-1.99591964E-15
2.30081632E-18-9.27732332E-22 2.54736599E+04-4.46682853E-01
H2     TPIS78H  2      G  200.000  3500.000  1000.000
3.33727920E+00-4.94024731E-05 4.99456778E-07-1.79566394E-10 2.00255376E-14
-9.50158922E+02-3.20502331E+00 2.34433112E+00 7.98052075E-03-1.94781510E-05
2.01572094E-08-7.37611761E-12-9.17935173E+02 6.83010238E-01
OH     RUS 78O  1H  1      G  200.000  3500.000  1000.000
3.09288767E+00 5.48429716E-04 1.26505228E-07-8.79461556E-11 1.17412376E-14
3.85865700E+03 4.47669610E+00 3.99201543E+00-2.40131752E-03 4.61793841E-06
-3.88113333E-09 1.36411470E-12 3.61508056E+03-1.03925458E-01
H2O    L 8/89H  2O  1      G  200.000  3500.000  1000.000
3.03399249E+00 2.17691804E-03-1.64072518E-07-9.70419870E-11 1.68200992E-14
-3.00042971E+04 4.96677010E+00 4.19864056E+00-2.03643410E-03 6.52040211E-06
-5.48797062E-09 1.77197817E-12-3.02937267E+04-8.49032208E-01
HO2    L 5/89H  1O  2      G  200.000  3500.000  1000.000
4.01721090E+00 2.23982013E-03-6.33658150E-07 1.14246370E-10-1.07908535E-14
1.11856713E+02 3.78510215E+00 4.30179801E+00-4.74912051E-03 2.11582891E-05
-2.42763894E-08 9.29225124E-12 2.94808040E+02 3.71666245E+00
H2O2   L 7/88H  2O  2      G  200.000  3500.000  1000.000
4.16500285E+00 4.90831694E-03-1.90139225E-06 3.71185986E-10-2.87908305E-14
-1.78617877E+04 2.91615662E+00 4.27611269E+00-5.42822417E-04 1.67335701E-05
-2.15770813E-08 8.62454363E-12-1.77025821E+04 3.43505074E+00
C      L11/88C  1      G  200.000  3500.000  1000.000
2.49266888E+00 4.79889284E-05-7.24335020E-08 3.74291029E-11-4.87277893E-15
8.54512953E+04 4.80150373E+00 2.55423955E+00-3.21537724E-04 7.33792245E-07
-7.32234889E-10 2.66521446E-13 8.54438832E+04 4.53130848E+00
CH     TPIS79C  1H  1      G  200.000  3500.000  1000.000
2.87846473E+00 9.70913681E-04 1.44445655E-07-1.30687849E-10 1.76079383E-14
7.10124364E+04 5.48497999E+00 3.48981665E+00 3.23835541E-04-1.68899065E-06
3.16217327E-09-1.40609067E-12 7.07972934E+04 2.08401108E+00
CH2    L s/93C  1H  2      G  200.000  3500.000  1000.000
2.87410113E+00 3.65639292E-03-1.40894597E-06 2.60179549E-10-1.87727567E-14
4.62636040E+04 6.17119324E+00 3.76267867E+00 9.68872143E-04 2.79489841E-06
-3.85091153E-09 1.68741719E-12 4.60040401E+04 1.56253185E+00
CH2(S) L s/93C  1H  2      G  200.000  3500.000  1000.000
2.29203842E+00 4.65588637E-03-2.01191947E-06 4.17906000E-10-3.39716365E-14
5.09259997E+04 8.62650169E+00 4.19860411E+00-2.36661419E-03 8.23296220E-06
-6.68815981E-09 1.94314737E-12 5.04968163E+04-7.69118967E-01
CH3    L11/89C  1H  3      G  200.000  3500.000  1000.000
2.28571772E+00 7.23990037E-03-2.98714348E-06 5.95684644E-10-4.67154394E-14
1.67755843E+04 8.48007179E+00 3.67359040E+00 2.01095175E-03 5.73021856E-06
-6.87117425E-09 2.54385734E-12 1.64449988E+04 1.60456433E+00
  
```

CH4 L 8/88C 1H 4 G 200.000 3500.000 1000.000  
7.48514950E-02 1.33909467E-02-5.73285809E-06 1.22292535E-09-1.01815230E-13  
-9.46834459E+03 1.84373180E+01 5.14987613E+00-1.36709788E-02 4.91800599E-05  
-4.84743026E-08 1.66693956E-11-1.02466476E+04-4.64130376E+00  
CO TPI879C 1O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
2.71518561E+00 2.06252743E-03-9.98825771E-07 2.30053008E-10-2.03647716E-14  
-1.41518724E+04 7.81868772E+00 3.57953347E+00-6.10353680E-04 1.01681433E-06  
9.07005884E-10-9.04424499E-13-1.43440860E+04 3.50840928E+00  
CO2 L 7/88C 1O 2 G 200.000 3500.000 1000.000  
3.85746029E+00 4.41437026E-03-2.21481404E-06 5.23490188E-10-4.72084164E-14  
-4.87591660E+04 2.27163806E+00 2.35677352E+00 8.98459677E-03-7.12356269E-06  
2.45919022E-09-1.43699548E-13-4.83719697E+04 9.90105222E+00  
HCO L12/89H 1C 1O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
2.77217438E+00 4.95695526E-03-2.48445613E-06 5.89161778E-10-5.33508711E-14  
4.01191815E+03 9.79834492E+00 4.22118584E+00-3.24392532E-03 1.37799446E-05  
-1.33144093E-08 4.33768865E-12 3.83956496E+03 3.39437243E+00  
CH2O L 8/88H 2C 1O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
1.76069008E+00 9.20000082E-03-4.42258813E-06 1.00641212E-09-8.83855640E-14  
-1.39958323E+04 1.36563230E+01 4.79372315E+00-9.90833369E-03 3.73220008E-05  
-3.79285261E-08 1.31772652E-11-1.43089567E+04 6.02812900E-01  
CH2OH GUNL93C 1H 3O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
3.69266569E+00 8.64576797E-03-3.75101120E-06 7.87234636E-10-6.48554201E-14  
-3.24250627E+03 5.81043215E+00 3.86388918E+00 5.59672304E-03 5.93271791E-06  
-1.04532012E-08 4.36967278E-12-3.19391367E+03 5.47302243E+00  
CH3O 121686C 1H 3O 1 G 300.00 3000.00 1000.000  
0.03770799E+02 0.07871497E-01-0.02656384E-04 0.03944431E-08-0.02112616E-12  
0.12783252E+03 0.02929575E+02 0.02106204E+02 0.07216595E-01 0.05338472E-04  
-0.07377636E-07 0.02075610E-10 0.09786011E+04 0.13152177E+02  
CH3OH L 8/88C 1H 4O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
1.78970791E+00 1.40938292E-02-6.36500835E-06 1.38171085E-09-1.17060220E-13  
-2.53748747E+04 1.45023623E+01 5.71539582E+00-1.52309129E-02 6.52441155E-05  
-7.10806889E-08 2.61352698E-11-2.56427656E+04-1.50409823E+00  
C2H L 1/91C 2H 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
3.16780652E+00 4.75221902E-03-1.83787077E-06 3.04190252E-10-1.77232770E-14  
6.71210650E+04 6.63589475E+00 2.88965733E+00 1.34099611E-02-2.84769501E-05  
2.94791045E-08-1.09331511E-11 6.68393932E+04 6.22296438E+00  
C2H2 L 1/91C 2H 2 G 200.000 3500.000 1000.000  
4.14756964E+00 5.96166664E-03-2.37294852E-06 4.67412171E-10-3.61235213E-14  
2.59359992E+04-1.23028121E+00 8.08681094E-01 2.33615629E-02-3.55171815E-05  
2.80152437E-08-8.50072974E-12 2.64289807E+04 1.39397051E+01  
C2H3 L 2/92C 2H 3 G 200.000 3500.000 1000.000  
3.01672400E+00 1.03302292E-02-4.68082349E-06 1.01763288E-09-8.62607041E-14  
3.46128739E+04 7.78732378E+00 3.21246645E+00 1.51479162E-03 2.59209412E-05  
-3.57657847E-08 1.47150873E-11 3.48598468E+04 8.51054025E+00  
C2H4 L 1/91C 2H 4 G 200.000 3500.000 1000.000  
2.03611116E+00 1.46454151E-02-6.71077915E-06 1.47222923E-09-1.25706061E-13  
4.93988614E+03 1.03053693E+01 3.95920148E+00-7.57052247E-03 5.70990292E-05  
-6.91588753E-08 2.69884373E-11 5.08977593E+03 4.09733096E+00  
C2H5 L12/92C 2H 5 G 200.000 3500.000 1000.000  
1.95465642E+00 1.73972722E-02-7.98206668E-06 1.75217689E-09-1.49641576E-13  
1.28575200E+04 1.34624343E+01 4.30646568E+00-4.18658892E-03 4.97142807E-05  
-5.99126606E-08 2.30509004E-11 1.28416265E+04 4.70720924E+00  
C2H6 L 8/88C 2H 6 G 200.000 3500.000 1000.000  
1.07188150E+00 2.16852677E-02-1.00256067E-05 2.21412001E-09-1.90002890E-13  
-1.14263932E+04 1.51156107E+01 4.29142492E+00-5.50154270E-03 5.99438288E-05  
-7.08466285E-08 2.68685771E-11-1.15222055E+04 2.66682316E+00



CH2CO L 5/90C 2H 2O 1 G 200.000 3500.000 1000.000  
 4.51129732E+00 9.00359745E-03-4.16939635E-06 9.23345882E-10-7.94838201E-14  
 -7.55105311E+03 6.32247205E-01 2.13583630E+00 1.81188721E-02-1.73947474E-05  
 9.34397568E-09-2.01457615E-12-7.04291804E+03 1.22156480E+01

HCCO SRIC91H 1C 2O 1 G 300.00 4000.00 1000.000  
 0.56282058E+01 0.40853401E-02-0.15934547E-05 0.28626052E-09-0.19407832E-13  
 0.19327215E+05-0.39302595E+01 0.22517214E+01 0.17655021E-01-0.23729101E-04  
 0.17275759E-07-0.50664811E-11 0.20059449E+05 0.12490417E+02

HCCOH SRI91C 2O 1H 2 G 300.000 5000.000 1000.000  
 0.59238291E+01 0.67923600E-02-0.25658564E-05 0.44987841E-09-0.29940101E-13  
 0.72646260E+04-0.76017742E+01 0.12423733E+01 0.31072201E-01-0.50866864E-04  
 0.43137131E-07-0.14014594E-10 0.80316143E+04 0.13874319E+02

H2CN 41687H 2C 1N 1 G 300.00 4000.000 1000.000  
 0.52097030E+01 0.29692911E-02-0.28555891E-06-0.16355500E-09 0.30432589E-13  
 0.27677109E+05-0.44444780E+01 0.28516610E+01 0.56952331E-02 0.10711400E-05  
 -0.16226120E-08-0.23511081E-12 0.28637820E+05 0.89927511E+01

HCN GRI/98H 1C 1N 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.38022392E+01 0.31464228E-02-0.10632185E-05 0.16619757E-09-0.97997570E-14  
 0.14407292E+05 0.15754601E+01 0.22589886E+01 0.10051170E-01-0.13351763E-04  
 0.10092349E-07-0.30089028E-11 0.14712633E+05 0.89164419E+01

HNO And93 H 1N 1O 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.29792509E+01 0.34944059E-02-0.78549778E-06 0.57479594E-10-0.19335916E-15  
 0.11750582E+05 0.86063728E+01 0.45334916E+01-0.56696171E-02 0.18473207E-04  
 -0.17137094E-07 0.55454573E-11 0.11548297E+05 0.17498417E+01

N L 6/88N 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.24159429E+01 0.17489065E-03-0.11902369E-06 0.30226245E-10-0.20360982E-14  
 0.56133773E+05 0.46496096E+01 0.25000000E+01 0.00000000E+00 0.00000000E+00  
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.56104637E+05 0.41939087E+01

NNH T07/93N 2H 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.37667544E+01 0.28915082E-02-0.10416620E-05 0.16842594E-09-0.10091896E-13  
 0.28650697E+05 0.44705067E+01 0.43446927E+01-0.48497072E-02 0.20059459E-04  
 -0.21726464E-07 0.79469539E-11 0.28791973E+05 0.29779410E+01

N2O L 7/88N 2O 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.48230729E+01 0.26270251E-02-0.95850874E-06 0.16000712E-09-0.97752303E-14  
 0.80734048E+04-0.22017207E+01 0.22571502E+01 0.11304728E-01-0.13671319E-04  
 0.96819806E-08-0.29307182E-11 0.87417744E+04 0.10757992E+02

NH And94 N 1H 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.27836928E+01 0.13298430E-02-0.42478047E-06 0.78348501E-10-0.55044470E-14  
 0.42120848E+05 0.57407799E+01 0.34929085E+01 0.31179198E-03-0.14890484E-05  
 0.24816442E-08-0.10356967E-11 0.41880629E+05 0.18483278E+01

NH2 And89 N 1H 2 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.28347421E+01 0.32073082E-02-0.93390804E-06 0.13702953E-09-0.79206144E-14  
 0.22171957E+05 0.65204163E+01 0.42040029E+01-0.21061385E-02 0.71068348E-05  
 -0.56115197E-08 0.16440717E-11 0.21885910E+05-0.14184248E+00

NH3 J 6/77N 1H 3 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.26344521E+01 0.56662560E-02-0.17278676E-05 0.23867161E-09-0.12578786E-13  
 -0.65446958E+04 0.65662928E+01 0.42860274E+01-0.46605230E-02 0.21718513E-04  
 -0.22808887E-07 0.82638046E-11-0.67417285E+04-0.62537277E+00

NO RUS 78N 1O 1 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.32606056E+01 0.11911043E-02-0.42917048E-06 0.69457669E-10-0.40336099E-14  
 0.99209746E+04 0.63693027E+01 0.42184763E+01-0.46389760E-02 0.11041022E-04  
 -0.93361354E-08 0.28035770E-11 0.98446230E+04 0.22808464E+01

NO2 L 7/88N 1O 2 G 200.000 6000.000 1000.000  
 0.48847542E+01 0.21723956E-02-0.82806906E-06 0.15747510E-09-0.10510895E-13  
 0.23164983E+04-0.11741695E+00 0.39440312E+01-0.15854290E-02 0.16657812E-04  
 -0.20475426E-07 0.78350564E-11 0.28966179E+04 0.63119917E+01

```

HCNO          BDEA94H  1N  1C  1O  1G  300.000  5000.000  1382.000
 6.59860456E+00 3.02778626E-03-1.07704346E-06 1.71666528E-10-1.01439391E-14
 1.79661339E+04-1.03306599E+01 2.64727989E+00 1.27505342E-02-1.04794236E-05
 4.41432836E-09-7.57521466E-13 1.92990252E+04 1.07332972E+01
HOCN          BDEA94H  1N  1C  1O  1G  300.000  5000.000  1368.000
 5.89784885E+00 3.16789393E-03-1.11801064E-06 1.77243144E-10-1.04339177E-14
-3.70653331E+03-6.18167825E+00 3.78604952E+00 6.88667922E-03-3.21487864E-06
 5.17195767E-10 1.19360788E-14-2.82698400E+03 5.63292162E+00
HNCO          BDEA94H  1N  1C  1O  1G  300.000  5000.000  1478.000
 6.22395134E+00 3.17864004E-03-1.09378755E-06 1.70735163E-10-9.95021955E-15
-1.66599344E+04-8.38224741E+00 3.63096317E+00 7.30282357E-03-2.28050003E-06
-6.61271298E-10 3.62235752E-13-1.55873636E+04 6.19457727E+00
NCO           EA 93 N  1C  1O  1  G  200.000  6000.000  1000.000
 0.51521845E+01 0.23051761E-02-0.88033153E-06 0.14789098E-09-0.90977996E-14
 0.14004123E+05-0.25442660E+01 0.28269308E+01 0.88051688E-02-0.83866134E-05
 0.48016964E-08-0.13313595E-11 0.14682477E+05 0.95504646E+01
CN            HBH92 C  1N  1  G  200.000  6000.000  1000.000
 0.37459805E+01 0.43450775E-04 0.29705984E-06-0.68651806E-10 0.44134173E-14
 0.51536188E+05 0.27867601E+01 0.36129351E+01-0.95551327E-03 0.21442977E-05
-0.31516323E-09-0.46430356E-12 0.51708340E+05 0.39804995E+01
HCNN          SRI/94C  1N  2H  1  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.58946362E+01 0.39895959E-02-0.15982380E-05 0.29249395E-09-0.20094686E-13
 0.53452941E+05-0.51030502E+01 0.25243194E+01 0.15960619E-01-0.18816354E-04
 0.12125540E-07-0.32357378E-11 0.54261984E+05 0.11675870E+02
N2            121286N  2  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.02926640E+02 0.14879768E-02-0.05684760E-05 0.10097038E-09-0.06753351E-13
-0.09227977E+04 0.05980528E+02 0.03298677E+02 0.14082404E-02-0.03963222E-04
 0.05641515E-07-0.02444854E-10-0.10208999E+04 0.03950372E+02
AR            120186AR  1  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
-0.07453750E+04 0.04366000E+02 0.02500000E+02 0.00000000E+00 0.00000000E+00
 0.00000000E+00 0.00000000E+00-0.07453750E+04 0.04366000E+02
C3H8          L 4/85C  3H  8  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.75341368E+01 0.18872239E-01-0.62718491E-05 0.91475649E-09-0.47838069E-13
-0.16467516E+05-0.17892349E+02 0.93355381E+00 0.26424579E-01 0.61059727E-05
-0.21977499E-07 0.95149253E-11-0.13958520E+05 0.19201691E+02
C3H7          L 9/84C  3H  7  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.77026987E+01 0.16044203E-01-0.52833220E-05 0.76298590E-09-0.39392284E-13
 0.82984336E+04-0.15480180E+02 0.10515518E+01 0.25991980E-01 0.23800540E-05
-0.19609569E-07 0.93732470E-11 0.10631863E+05 0.21122559E+02
CH3CHO        L 8/88C  2H  4O  1  G  200.000  6000.000  1000.000
 0.54041108E+01 0.11723059E-01-0.42263137E-05 0.68372451E-09-0.40984863E-13
-0.22593122E+05-0.34807917E+01 0.47294595E+01-0.31932858E-02 0.47534921E-04
-0.57458611E-07 0.21931112E-10-0.21572878E+05 0.41030159E+01
CH2CHO        SAND86O  1H  3C  2  G  300.000  5000.000  1000.000
 0.05975670E+02 0.08130591E-01-0.02743624E-04 0.04070304E-08-0.02176017E-12
 0.04903218E+04-0.05045251E+02 0.03409062E+02 0.10738574E-01 0.01891492E-04
-0.07158583E-07 0.02867385E-10 0.15214766E+04 0.09558290E+02
END

```