



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

2021 년 8 월  
석사학위논문

탑재형 개질기가 적용된 차세대  
마이크로 가스터빈 연소기에 대한 1D-  
3D 연계해석 연구

조선대학교 대학원

기 계 공 학 과

김 종 현

탑재형 개질기가 적용된 차세대  
마이크로 가스터빈 연소기에 대한  
1D-3D 연계해석 연구

1D-3D co-simulation analysis of the next-generation  
micro gas turbine combustor with on-board reformer

2021년 8월 27일

조선대학교 대학원

기계공학과

김종현

탑재형 개질기가 적용된 차세대  
마이크로 가스터빈 연소기에 대한  
1D-3D 연계해석 연구

지도교수      박 정 수

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2021 년 4 월

조선대학교 대학원

기 계 공 학 과

김 종 현

# 김종현의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 조 홍 현 (印)

위 원 조선대학교 교수 오 동 욱 (印)

위 원 조선대학교 교수 박 정 수 (印)

2021 년 5 월

조선대학교 대학원

# TABLE OF CONTENTS

<b>TABLE OF CONTENTS</b> .....	i
<b>LIST OF FIGURES</b> .....	vi
<b>LIST OF TABLES</b> .....	xi
<b>DEFINITIONS &amp; NOMENCLATURE</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xv

## CHAPTER 1. INTRODUCTION

<b>1.1 Research motivation &amp; goal</b> .....	1
<b>1.2 Industrial issue</b> .....	3
1.2.1 Sustainable development of power generation system .....	3
1.2.2 Duck curve .....	5
<b>1.3 Research trends</b> .....	7
1.3.1 Advanced combustion.....	7

1.3.2 Blended fuel & co-firing.....	10
1.3.3 On-board reforming.....	13

## CHAPTER 2. RESEARCH BACKGROUND

2.1 Fundamentals of gas turbine.....	16
2.2 Reforming of hydrocarbon.....	21
2.3 Exhaust gas recirculation.....	24

## CHAPTER 3. METHODOLOGY

3.1 Modeling description.....	26
3.1.1 Navier-Stokes equation.....	26
3.1.2 Renormalization group(RNG) $k - \epsilon$ turbulent flow model.....	27
3.1.3 Taylor series for adaptive mesh refinement(AMR).....	27
3.1.4 SAGE detailed chemistry model.....	28
3.1.5 GRI-3.0 mechanism.....	29
3.1.6 Reduced(simplified) GRI-1.2 mechanism.....	29
3.2 Combustor design.....	30

3.2.1 Down-scaling.....	30
3.2.2 Nozzle geometry parameter study.....	34
3.2.3 1D modeling for co-simulation .....	35
<b>3.3 Reformer design.....</b>	<b>36</b>
3.3.1 1D calculation based on partial oxidation .....	36
3.3.2 Hydrogen yield .....	38
3.3.3 EGR loop .....	39
3.3.4 Open-loop cycle.....	41
<b>3.4 Closed-loop cycle description.....</b>	<b>43</b>
3.4.1 1D modeling for closed-loop concept cycle.....	43
3.4.2 Step transient operation mode analysis.....	45
3.4.3 Conversion efficiency .....	48
<b>3.5 Summary and overall research scopes .....</b>	<b>49</b>

## CHAPTER 4. RESULTS AND DISCUSSION

<b>4.1 reference combustor analysis results.....</b>	<b>52</b>
4.1.1 Non-reacting flow .....	55
4.1.2 Reacting flow .....	57



<b>4.2 Detailed target combustor analysis results</b> .....	60
4.2.1 Reacting flow .....	60
4.2.2 Concept nozzle analysis results.....	63
4.2.3 Hydrogen co-firing .....	67
<b>4.3 Detailed target reformer analysis results</b> .....	78
4.3.1 Hydrogen yield .....	78
4.3.2 Effect of reformat fuel inlet velocity .....	83
<b>4.4 Step operation mode analysis results</b> .....	93
4.4.1 Reformer component 1D-3D switch.....	93
4.4.2 Step operation mode.....	95
4.4.3 Step transient operation mode combustion analysis .....	98
4.4.4 Conversion efficiency .....	101

## CHAPTER 5. CONCLUSION

<b>5.1 Overall research of gas turbine combustor</b> .....	103
<b>5.2 Overall research of on-board reformer</b> .....	105
<b>5.3 Closed-loop cycle</b> .....	106

<b>5.4 Future work</b> .....	107
<b>REFERENCE</b> .....	109
<b>APPENDIX</b>	
<b>A. GRI-Mechanism ver. 3.0</b> .....	118
<b>B. Thermo data</b> .....	126
<b>C. Reduced GRI-Mechanism ver. 1.2</b> .....	130

## LIST OF FIGURES

Figure 1-1. Global electricity generation mix in 2018. ....	4
Figure 1-2. Global change in electricity generation by source in 2017-2018. ....	4
Figure 1-3. California electricity power load curve(Duck curve).....	6
Figure 1-4. NOx emissions over adiabatic flame temperature. ....	9
Figure 1-5. NOx emissions over lambda. ....	9
Figure 1-6. CO and NO emission at rich/quench/lean combustion w/ H <sub>2</sub> added.....	12
Figure 1-7. Distribution of outlet temperature of the combustor for the cases of 0% and 40% hydrogen at a constant fuel velocity. ....	12
Figure 2-1. Fuel injection type in gas turbine.....	19
Figure 2-2. Main components of a conventional combustor.....	19
Figure 2-3. Combined cycles gas turbine plant. ....	20
Figure 2-4. Gas turbine technology landscape.....	20
Figure 2-5. Basic configuration of reformer. ....	23
Figure 2-6. Equilibrium concentrations in the partial oxidation reforming. ....	23
Figure 2-7. Simple EGR configuration. ....	25
Figure 2-8. Schematic diagram of reformed EGR system at T-GDI engine. ....	25
Figure 3-1. Swirler design change. ....	33

Figure 3-2. Target combustor geometry and specifications. ....	33
Figure 3-3. Standard and modified geometry of concept nozzle. ....	34
Figure 3-4. 1D gas turbine combustor map layout.....	35
Figure 3-5. Reformer geometry and specifications. ....	38
Figure 3-6. Concept exhaust gas recirculation(EGR) loop diagram. ....	40
Figure 3-7. Schematic of the reformed EGR open-loop. ....	42
Figure 3-8. Schematic of open-loop cycle at GT-suite.....	42
Figure 3-9. Schematic of the reformed EGR closed-loop.....	44
Figure 3-10. Schematic of closed-loop cycle at GT-suite. ....	44
Figure 3-11. Concept transient operation mode. ....	46
Figure 3-12. Pre-reforming transient operation mode.....	47
Figure 3-13. Overall research flow.....	51
Figure 4-1. Reference combustor geometry and specifications. ....	53
Figure 4-2. Combustion temperature for case 1. ....	54
Figure 4-3. Combustor outlet pressure for case 1.....	54
Figure 4-4. Fuel concentration in non-reacting flow for each case. ....	56
Figure 4-5. Temperature distribution in reacting flow for each case.....	58
Figure 4-6. Temperature distribution at combustor outlet for each case. ....	59
Figure 4-7. Average combustor outlet temperature for each case.....	59

Figure 4-8. Combustion outlet temperature and equivalence ratio of target combustor nozzle.....	61
Figure 4-9. NO <sub>x</sub> emission of the target combustor nozzle.....	62
Figure 4-10. Internal pressure of target combustor nozzle.....	62
Figure 4-11. Internal velocity of target combustor nozzle.....	65
Figure 4-12. Internal fuel concentration of target combustor nozzle.....	65
Figure 4-13. Effect of nozzle geometry on nozzle performance and emission characteristics.....	66
Figure 4-14. Analysis plane positions at combustor.....	69
Figure 4-15. NO <sub>x</sub> and OH radical distribution of standard model without hydrogen addition.....	69
Figure 4-16. In the 0% H <sub>2</sub> w/ Vol.% + 23% O <sub>2</sub> w/ Wt.% (a) iso-surface of OH radical, (b) Wt.% of OH radical, (c) combustion temperature distribution.....	70
Figure 4-17. OH radical distribution at 5, 10% hydrogen addition Vol.% in oxidizing dilution environment.....	74
Figure 4-18. OH radical distribution at 15, 20% hydrogen addition Vol.% in oxidizing dilution environment.....	74
Figure 4-19. OH radical distribution under different H <sub>2</sub> addition and O <sub>2</sub> dilution conditions for reacting flow.....	75
Figure 4-20. Combustion outlet temperature of hydrogen addition and oxidizing agent dilution environment.....	76

Figure 4-21. NO <sub>x</sub> emission with various hydrogen additions and oxidizing agent dilution conditions.....	77
Figure 4-22. CO emissions with various hydrogen addition and oxidizing agent dilution condition. ....	77
Figure 4-23. Hydrogen yield contour as a function of reaction temperature and reformer volume.....	80
Figure 4-24. Temperature profile in reformer at design point(DP).....	81
Figure 4-25. Chemical species profile during reforming at DP.....	81
Figure 4-26. Distribution of CO and H <sub>2</sub> inside the reformer at DP.....	82
Figure 4-27. Analyzed section on reformer geometry. ....	83
Figure 4-28. Reformate fuel inlet velocity(RFIV) 51m/s; distribution of chemical species in reformer. ....	86
Figure 4-29. RFIV 128m/s; distribution of chemical species in reformer. ....	87
Figure 4-30. RFIV 254m/s; distribution of chemical species in reformer. ....	88
Figure 4-31. Contour of chemical species(CH <sub>4</sub> ) distribution in the reformer.....	91
Figure 4-32. Contour of chemical species(H <sub>2</sub> ) distribution in the reformer.....	92
Figure 4-33. Contour of chemical species(CO) distribution in the reformer. ....	92
Figure 4-34. 1D-3D result comparison at 4.5bar operation point of reformer.....	94
Figure 4-35. EGR valve PID control signal in concept operation mode. ....	96
Figure 4-36. EGR valve PID control signal in pre-reforming operation mode.....	96

Figure 4-37. Detailed EGR PID control signal in step transient mode. .... 97

Figure 4-38. Combustion analysis result and reformed EGR gas re-participation in concept operation mode. .... 99

Figure 4-39. Combustion analysis result and reformed EGR gas re-participation in pre-reforming operation mode. ....100

Figure 4-40. Comparison of conversion efficiency w/ hydrogen addition and reformat fuel. ....102

Figure 5-1. Summary of the overall research. .... 108

## LIST OF TABLES

Table 1-1. Representative reforming method.....	15
Table 3-1. Combustor boundary conditions and specification in research.....	32
Table 3-2. Parameter ranges for hydrogen yield from reformer.....	38
Table 4-1. Parameters used for parametric study.....	53
Table 4-2. Comparison of conversion efficiency w/ hydrogen addition and reformat fuel. ....	102



# DEFINITIONS & NOMENCLATURE

## Abbreviation

AMR	Adaptive mesh refinement
BMEP	Brake mean effective pressure
CCDE	Combustion chamber design equation
CDC	Colorless diffusion combustion
CFD	Computational fluid dynamic
CH <sub>4</sub>	Methane
CHHP	Combined hydrogen & power
CHP	Combined heat & power
CI	Combustion intensity
CLP	Combustion loading parameter
CNG	Compressed natural gas
DLN	Dry low NO <sub>x</sub>

DP	Design point
EGR	Exhaust gas recirculation
GHG	Greenhouse gas
H <sub>2</sub>	Hydrogen molecule
HC	Hydro carbon
HCCI	Homogeneous charge compression ignition
IRZ	Inner recirculation zone
LBO	Lean blow out
LNG	Liquefied natural gas
LTC	Low temperature combustion
MILD	Moderate or intensive of low oxygen dilution
NO <sub>x</sub>	Nitrogen oxides
OH	Hydroxy group
PID	Proportional-integral-differential
PCCI	Premixed charge compression ignition

PM Particulate matters

RFIV Reformate fuel inlet velocity

SN Swirl number

SOFC Solid oxide fuel cell

TIT Turbine inlet temperature

## ABSTRACT

### **1D-3D co-simulation analysis for the next generation micro gas turbine combustor with on-board reformer**

**JONGHYUN KIM**

**Advisor : Prof. JUNGSOO PARK, Ph.D.**

**Department of Mechanical engineering**

**Graduate School of Chosun University**

This study numerically suggests an advanced Brayton cycle which is composed of a micro gas turbine combustor and an on-board reformer. The combustor used in the study achieves a power of 150kWth and turbine inlet temperature(TIT) of 1200K, aiming for dry low NO<sub>x</sub>(DLN). The implementation of moderate or intensive of low oxygen dilution(MILD) combustion, a new combustion technology, requires an extremely lean burn condition and improved mixedness for combustion. However, under lean fuel environment, combustion instability and the narrow operation range have been issued.

In the present study, the relationship between the hydrogen addition and the combustion operation range were studied to improve the internal mixing degree of the combustor, and to improve the lean burn capability.

As the first step, target combustor was designed through the combustion chamber design equation. The designed combustor aims to lean burn, and a concept nozzle study was conducted to improve the mixedness inside the combustor.

Next step, A concept on-board reformer was designed based on the chemical reaction of partial oxidation reforming. The designed reformer confirmed to the hydrogen yield by parametric study of the factors that affect the reactivity.

The combustor and reformer were analyzed as an open-loop cycle at each operating point. And then closed-loop cycle was calculated and analyzed by connecting between reformer down-stream and main fuel up-stream of combustor. The results confirmed that the MILD combustion could be achieved as the OH radicals were evenly distributed having diluted oxidizing agent and increased hydrogen yield from reformer. This is similar to the OH radical distribution in a lean burn condition, and similar to the basic combustion characteristics of MILD combustion.

Reforming on/off operation points were derived by simulating the step load operation through the result. In addition, a pre-reforming section was configured at reformer operating point and the response time of reforming operability was improved.

Finally, in order to calculate the conversion efficiency of hydrogen addition point under various condition, the appropriate operating points were derived compared to conventional partial oxidation reforming.

# CHAPTER 1. INTRODUCTION

## 1.1 Research motivation & goal

전 세계적으로 화석연료 사용이 증가하고 환경오염이 가속화됨에 따라 이를 방지하기 위해 배출가스 규제가 강화되고 있으며, 더 이상 발전시설은 배출가스 규제의 예외대상이 아니게 되었다[1]. 하지만 기저발전원을 담당하는 고출력의 발전 시설은 석탄화력발전과 같이 연소과정에 기반한 발전시설에 치중되어 있는 문제점이 있다. 이는 대체에너지를 통한 발전 점유율이 미비한 현 상황에서 직면한 문제이다. 따라서 연소에 기반한 기저발전 시설에서 청정연소에 대한 연구적 필요성이 부상되고 있다. 청정연소란 연소과정에 있어 완전연소를 지향하며, 이로 인해 연소 생성물이 발생하지 않는 것을 의미한다. 따라서 필요성이 증가됨에 따라 연소율 증대와 배기가스 저감을 동시에 만족하는 청정연소의 연구가 다양한 분야에 걸쳐 수행되고 있다.

먼저 청정연소를 구현하기 위해 연소기술 측면에서 연소 생성물을 저감하는 방법이 있다. 연소과정에서 높은 연소율을 달성하기 위해 연료가 희박한 조건을 지향하며, 연료와 산화제의 높은 혼합도를 구현하는 연소를 신 연소기술이라 지칭한다[2]. 발전용 시설에 적용되는 가스터빈에서는 연료가 희박하고 상대적으로 저온 연소를 지향하는 moderate or intensive of low oxygen dilution(MILD) combustion 이 신 연소기술에 해당한다. 하지만 희박운전을 지향하는 MILD combustion의 연소 특성으로 인해 운전영역이 좁고 화염의 형성이 불안정하다는 문제점을 가지고 있다.

다음은 수소를 통해 연소 생성물을 저감하는 방법이 있다. 수소는 연료 특성인

높은 확산성과 반응성으로 인해 연소율을 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 연소 시 발생하는 연소 생성물을 저감할 수 있다. 따라서 수소를 연소에 적용하기 위해 수소 co-firing과 같은 혼소 또는 전소에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다 **[3]**. 하지만 수소는 단위질량당 큰 체적으로 인해 생산 및 저장에 많은 기술이 요구되며, 상용화되기 어렵다는 문제점이 있다. 이는 탑재형 개질을 통해 수소의 생산-활용-저장의 일원화로 해결할 수 있다.

따라서 본 저자는 발전용 가스터빈 연소기에서 신 연소기술이 적용된 MILD combustion 운전점을 지향하며, 연소영역 설계식을 통해 희박운전을 지향하는 연소기를 설계할 것이다. 또한 희박 운전영역에서 발생하는 연소 불안정성을 해결하기 위해 부분산화 기반의 탑재형 개질기를 도출하여 on-board reforming gas turbine cycle을 구성할 것이다. 이를 통해 본 연구에서는 다양한 운전점을 모사하여 시스템 해석으로 확대 수행할 계획이다.

1D-3D 연계해석을 위해 우선, 개질기 내부 체류시간에 따른 hydrogen yield를 파악하고, 독립적으로 연소기 주 연료의 up-stream에 순수한 수소를 주입하여 연소특성을 분석하는 open-loop cycle을 모사한다. 이를 순수한 수소가 아닌 reformed exhaust gas recirculation(EGR) gas을 주입하는 closed-loop cycle으로 보완함으로써 연구의 신뢰도를 향상시킨다. 이를 바탕으로 구축한 model in the loop를 step transient 운전을 모사하고, 다양한 운전점에서 reformed EGR을 주입하여 수소 co-firing 연소특성을 분석한다. 최종적으로는 운전모드 전환의 타당성을 검증하기 위해 energy conversion efficiency 측면에서 통상적인 부분산화 개질과 비교함으로써 탑재형 개질기를 구성한 연소기의 효율적인 운전점을 도출하는 것이 연구의 목적이다.

## 1.2 Industrial issue

### 1.2.1 Sustainable development of power generation system

화석연료 사용을 통해 발생한 배기가스는 온실효과(Greenhouse effect)를 야기하였고, 산업화가 고도화됨에 따라 환경오염은 가속화되고 있다. 국제에너지기구(International Energy Agency; IEA)가 조사한 2018년 전세계의 발전원별 발전량 비교에 따르면, 가장 큰 비중을 차지하는 발전원은 석탄이며 약 38%를 차지한다 [4]. 화석연료의 연소를 통해 발전하는 석탄화력발전은 연소 생성물 배출량이 많은 문제점이 있으며, 특히 이산화탄소는 대표적인 온실기체(Greenhouse gas; GHG)로써 국제적 규제를 하고 있는 기체이다[5]. 따라서 Figure 1-12에서 2017년부터 1년간 전세계 발전원 중 화석연료 사용량이 감소하며, 대체에너지의 발전량이 증가하는 경향을 확인할 수 있다.

이처럼 발전시설에서 화석연료의 의존도를 낮추기 위해 대체에너지원의 필요가 대두되고 있다. 고등기술 연구원에 윤용승 연구위원의 인터뷰에서 국내 전력수급 기본계획서에 석탄화력발전이 누락되지 않는다면, 연소 생성물 저감에 대한 노력은 선택이 아닌 필수가 될 것임을 언급하였다[6]. 이를 위해 인터뷰에서는 국내·외적으로 수행되고 있는 기저발전시설의 이산화탄소 포집 기술과 같은 연소 생성물 저감을 위한 다양한 연구 동향을 제시하였다.

이처럼 연소 생성물은 인류사회의 다방면에 걸쳐 영향을 미치고 있으며, 특히 세계 이상 기후현상에 영향을 미치고 있다. 따라서 현 사회는 환경보존에 대한 관심이 부상하고 있으며, 환경보존과 경제성장 그리고 기술의 고도화를 모두 만족하기 위해서는 지속가능한 발전(Sustainable development)를 지향하는 움직임이 절



실하다. 따라서 해결방안을 모색하는데 있어 연구적인 관심이 조명되고 있다.

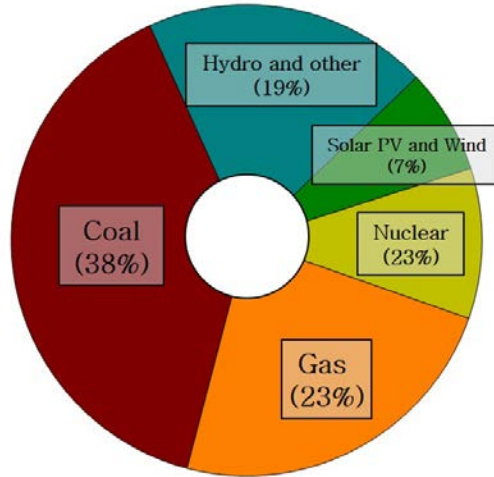


Figure 1-1. Global electricity generation mix in 2018[4].

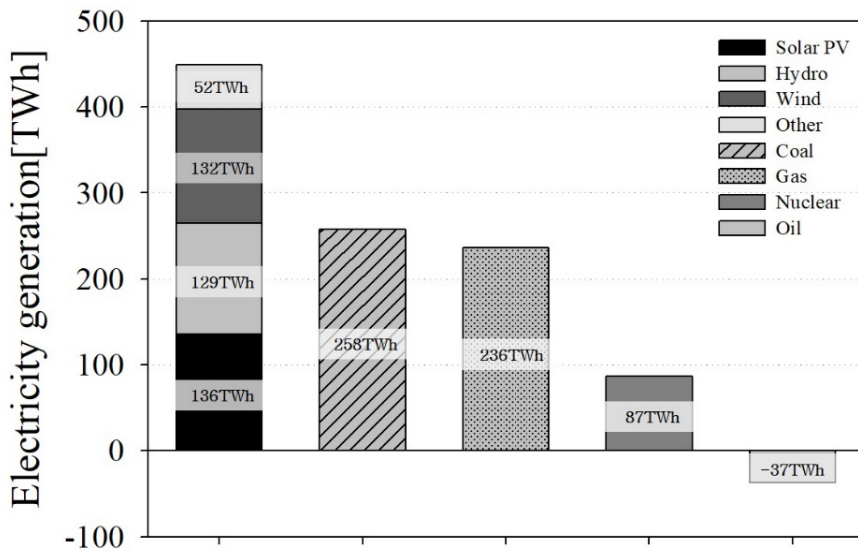


Figure 1-2. Global change in electricity generation by source in 2017-2018[4].

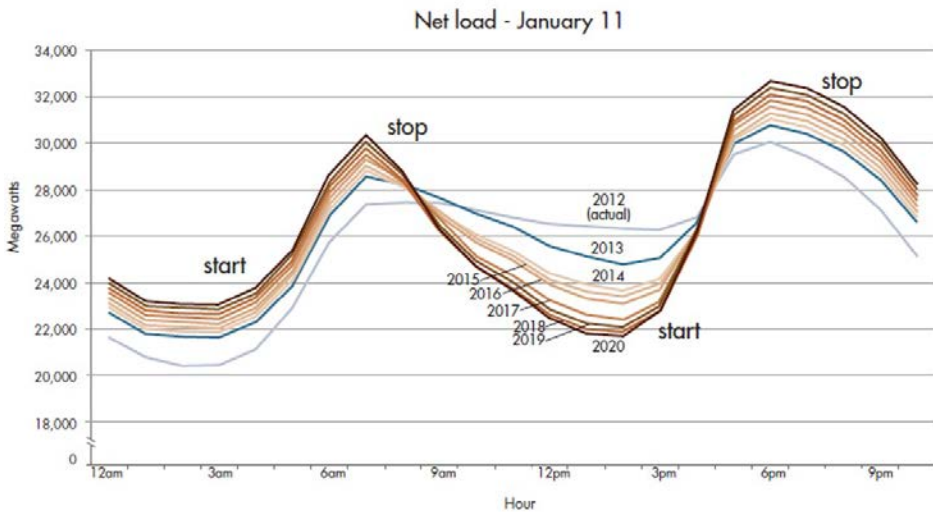
## 1.2.2 Duck curve

인류사회는 환경을 보존하기 위해 화석연료의 의존도를 낮추며, 대체에너지원을 찾을 필요성이 대두되고 있다. 대표적인 대체에너지원은 신재생에너지가 있다. 신재생에너지는 재생가능한 자원으로부터 수집된 에너지로써, 기술 개발 이전에는 에너지 밀도가 낮아 다양한 분야에 적용이 어려웠다. 하지만 축전기술과 같은 신재생에너지의 에너지 밀도를 높이는 기술이 개발됨에 따라 다양한 분야에서 연구가 수행 및 적용되고 있는 대체에너지원이다.

하지만 신재생에너지의 사용 확대에 따라 예상 전력부하의 변동이 발생하였다. 신재생에너지 발전 보급이 활발하게 이루어지고 있는 ‘美 캘리포니아 주’는 전체 발전량 중 신재생에너지의 발전비중이 47%이상을 차지한다. 캘리포니아 독립계통 운영기관(California independent system operator; CAISO)이 발표한 자료에 따르면 캘리포니아의 예상 전력부하 곡선이 신재생에너지 발전비중이 증가함에 따라 ‘Carmel curve’에서 ‘Duck curve’로 부하변동이 증가하는 것을 확인하였다 [7]. 이러한 전력부하의 변동은 전력 수요의 불확실성을 야기하며, 변동성이 증가할수록 신재생에너지를 제외한 기저발전원의 재가동 요구성이 나타나게 된다[8]. 이는 기저 발전원이 담당하는 전력 부하수준까지 신재생 에너지 발전량이 점유하게 될 경우, 잉여동력 발생을 방지하기 위해 하루단위로 발전원을 재가동해야 하기 때문이다. 따라서 신재생에너지 발전량이 많은 낮시간에 기저발전원을 휴지하며, 전력사용량이 많은 밤시간에는 기저발전원의 재가동을 통해 발전량 공급을 만족시킨다.

하지만 대부분의 기저발전원이 고효율 시설인 대규모 중앙전원 집중발전(Mega

grid)에 치중되어 있으며, 재가동 시 발생하는 발전부품의 열적 부하와 피로도 그리고 잉여동력의 발생으로 이어진다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 발전원의 재가동이 용이한 중·소규모 분산전원 발전시설(Micro grid)로 다변화 요구성이 부상되고 있다[9]. 중·소규모 분산전원 발전시설은 전력 생산원이 분산된 구조를 띄며, 상대적으로 낮은 출력의 발전시설이다. 이를 통해 발전원의 재가동 시 발생하는 열적 부하와 피로도 그리고 잉여동력을 효율적으로 감소할 수 있으며, 기저발전원에 비해 목표 부하에 도달하는 응답시간이 빠르다는 특징이 있다[10]. 따라서 분산전원 발전시설로 발전 다변화의 요구가 나타나며, 연구적인 관심이 조명되고 있는 분야이다.



**Figure 1-3. California electricity power load curve(Duck curve) [7].**

## 1.3 Research trends

### 1.3.1 Advanced combustion

중·소규모 분산전원 발전시설을 구성하기 적합한 다양한 시스템이 있지만, 가장 주목받는 것은 마이크로 가스터빈을 이용한 시스템이다. 마이크로 가스터빈은 전력 출력이 30~200kW 이하인 소형 가스터빈을 지칭하며, 유지 및 보수의 용이성과 복합발전시설을 통한 발전 구성이 용이하기 때문이다. 복합 발전시설로는 Steam turbine과 결합하는 열병합발전(Combined heat & power; CHP)과 수소생산시설의 수소 열병합발전(Combined hydrogen heat & power; CHHP)와 같은 발전구성이 있다. 뿐만 아니라, 수소 열병합발전에 고체 산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell; SOFC)를 구성한 연구도 활발히 수행되고 있는 분야이다[11].

마이크로 가스터빈은 높은 연소효율과 연료의 적용성이 뛰어나며, 다른 발전원에 비해 상대적으로 연소 생성물이 적다는 장점이 있다[12]. 하지만 발전시설의 규제가 강화됨에 따라 연소과정이 주된 발전방법인 가스터빈과 같은 내연기관은 연소 생성물을 저감할 필요가 있다. 따라서 연소 생성물 저감의 필요성이 증대됨에 따라 연소 효율성 증대와 배기가스 저감을 동시에 만족하기 위해 청정 연소에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다.

내연기관에서는 청정연소 구현을 위한 방법으로는 신 연소기술을 통한 연소 생성물 저감방법이 있다[13]. 신 연소기술은 질소산화물(Nitrogen oxides; NOx)과 입자상물질(Particulate matters; PM) 등 연소 생성물 저감의 실용화를 다루는 연구로써, 내연기관에서 다양한 연구가 이루어지고 있다. 대표적으로 저온연소(Low temperature combustion; LTC)와 같은 연소 측면에서 기초 연구뿐만 아니라 부분

예혼합 압축 착화(Premixed charge compression ignition; PCCI)엔진과 균일 예혼합 압축 착화(Homogeneous charge compression ignition; HCCI)엔진과 같은 내연기관에서도 연구가 수행되고 있다[14-16]. 뿐만 아니라, Brayton cycle을 기반한 가스터빈에서는 희박·저온 연소를 지향하는 MILD combustion 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 가스터빈을 기반한 연소기술을 다루므로 가스터빈을 제외한 다른 신 연소기술은 다루지 않겠다.

MILD combustion은 연소실 내부 연료와 산화제의 혼합도가 높은 환경을 지향하며, OH radical 농도가 희박하여 화염의 형상이 육안으로 관측되지 않기 때문에 무화염 산화반응(Flameless oxidation) 또는 Colorless diffusion combustion(CDC)라 명명된다. 또한 기존 연소환경에 비해 연료가 희박한 상태이기 때문에 탄소 기반의 연소 생성물인 HC와 CO의 배출량이 적으며, 연소 온도가 저온이기 때문에 발생하는 Thermal NOx 또한 적은 것이 특징이다[17].

하지만 MILD combustion은 희박한계 운전영역(Lean blow out; LBO)에 다른 연소환경을 지향하기 때문에 연소기 내부의 높은 혼합도를 달성할 필요가 있다. 선행연구에서는 열출력 100MW H-class의 연소기 해석을 통해 향후 설계할 target 연소기의 설계신뢰도를 확보하였으며, 비반응과 반응 유동에서 mixedness enhancer를 변화함으로써 혼합도에 미치는 영향을 분석하였다[18]. 연구에 따르면 swirl 강도가 증가할수록 혼합도가 향상하였으며, mixing length가 감소할수록 혼합도가 감소하는 경향성을 확인하였다. 또한 혼합도가 증가할수록 화염이 연소영역 전반에 걸쳐 고르게 분포하였으며, 이로 인해 상대적으로 감소된 터빈 입구 온도(Turbine inlet temperature)온도를 도출하였다.

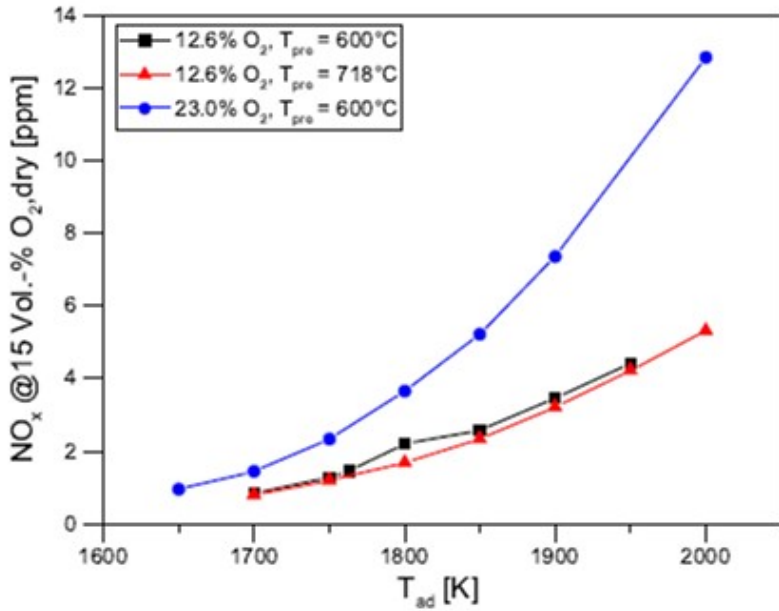


Figure 1-4. NOx emissions over adiabatic flame temperature[15].

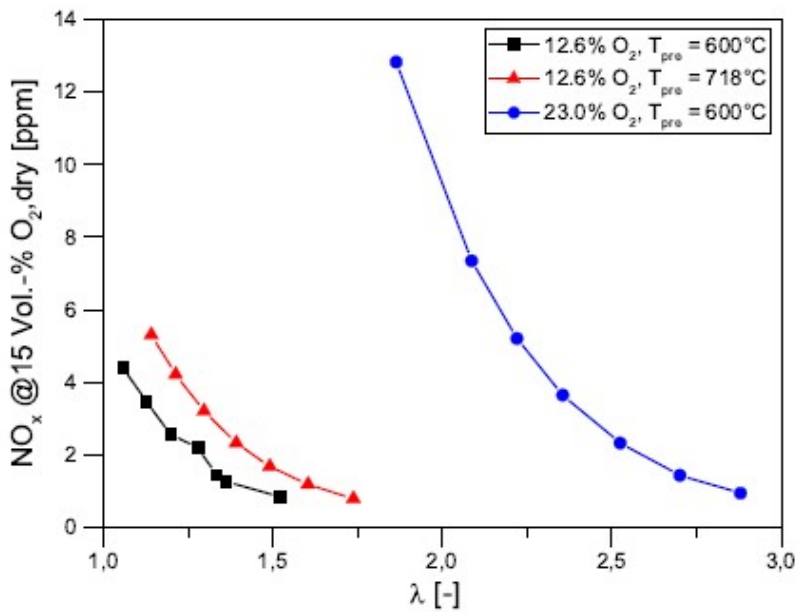


Figure 1-5. NOx emissions over lambda[15].

### 1.3.2 Blended fuel & co-firing

신 연소기술은 연소 생성물이 적게 발생하는 반면, 희박운전을 지향하기 때문에 화염 형성이 불안정하며 운전 영역이 매우 좁다는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 다연료종 연소를 통한 연소 불안정성 해결과 운전영역 확장에 관한 연구가 수행되고 있다.

다연료종 연소의 기초 특성을 분석한 Sun의 연구에서는, premixed된 연료-산화제 혼합물 환경에서 수소를 첨가함으로써 난류 화염의 강도가 증가하는 경향성을 확인하였다. 연구에서는 수소 첨가량이 증가할수록 연소 시 발생하는 화염의 wrinkle이 증가하였고, 이에 따라 난류 강도 증가의 상관관계를 확인하였다[19]. 이를 통해 수소가 연소성능 개선에 미치는 영향을 확인하였다.

다연료종 연소는 화염 특성에 대한 기초연구 뿐만 아니라, 내연기관에 적용하는 다양한 연구가 활발히 수행되고 있다. 별도의 형상을 수정하지 않은 CI엔진에서 주연료에 CNG를 첨가한 Zhoua의 연구에서는 CNG 분사조건이 연소성능에 미치는 변화를 연구하였다[20]. 연구에 따르면 CNG 첨가량이 증가함에 따라 점화 시간이 증가되고 연소 시간이 감소하며, 단일 분사 및 다단 분사에서 압력 피크점이 개선되는 것을 확인하였다. 이는 Zhang의 연구에서도 유사한 결과를 확인할 수 있다[21]. Zhang의 연구에서는 LNG를 첨가함으로써 실린더 내부 연소온도가 상승하였으며, 중부하 영역에서 Thermal NOx가 과도하게 형성되는 것을 확인하였다. 이와 대조적으로 저부하 영역에서는 저온의 연소온도가 형성되어 Thermal NOx 배출량이 현저하게 감소하였고, 이에 따라 CNG 첨가가 연소 생성물 저감에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

다연료종을 통한 연소성능 개선의 연구는 기존 상용 연료로써 사용되는 CNG, LNG 뿐만 아니라, 차세대 연료로 각광받는 수소를 첨가하는 연구도 활발히 수행되고 있다. 수소는 분자구조에 탄소 원자가 없는 구조로써, 탄소계열 연소 생성물인 CO와 CO<sub>2</sub>를 획기적으로 저감할 수 있는 연료이다. 이로 인해 수소는 CO<sub>x</sub> free combustion을 구현하는데 있어 중요한 연료이며, 높은 반응성과 확산성으로 인해 연소율 개선에도 큰 영향을 미치는 연료로 평가되고 있다.

Tuchler와 Verhelst는 CI엔진에 수소를 첨가함으로써 연소 성능의 상관관계를 분석하였다. 연구에서는 다양한 운전조건에서 수소를 첨가하여 연소 성능과 운전 영역 확장에 관한 연구를 수치적 및 실험적으로 수행하였다[22, 23]. 두 연구 모두 단일 분사조건에서 수소 첨가를 증가함에 따라 희박 운전영역으로 확장되는 경향성을 확인하였으며, 열 방출률(Heat release rate)과 제동평균 유효압력(Brake mean effective pressure; BMEP)가 개선되는 것을 확인하였다.

뿐만 아니라 Meziane의 연구에서는 가스터빈 연소기에서 수소 첨가를 통한 연소 특성과 희박영역에 대한 연구를 수행하였다[24]. 연구에서는 수소 첨가량이 증가할수록 탄소계열 연소 생성물인 CO가 감소하였으며, 희박영역에서 화염의 전파가 개선되는 것을 확인하였다. 이를 통해 수소의 높은 반응성과 확산성이 높은 연소율 달성에 도움이 되며, 연소 성능 개선에 미치는 연관성 확인하였다.



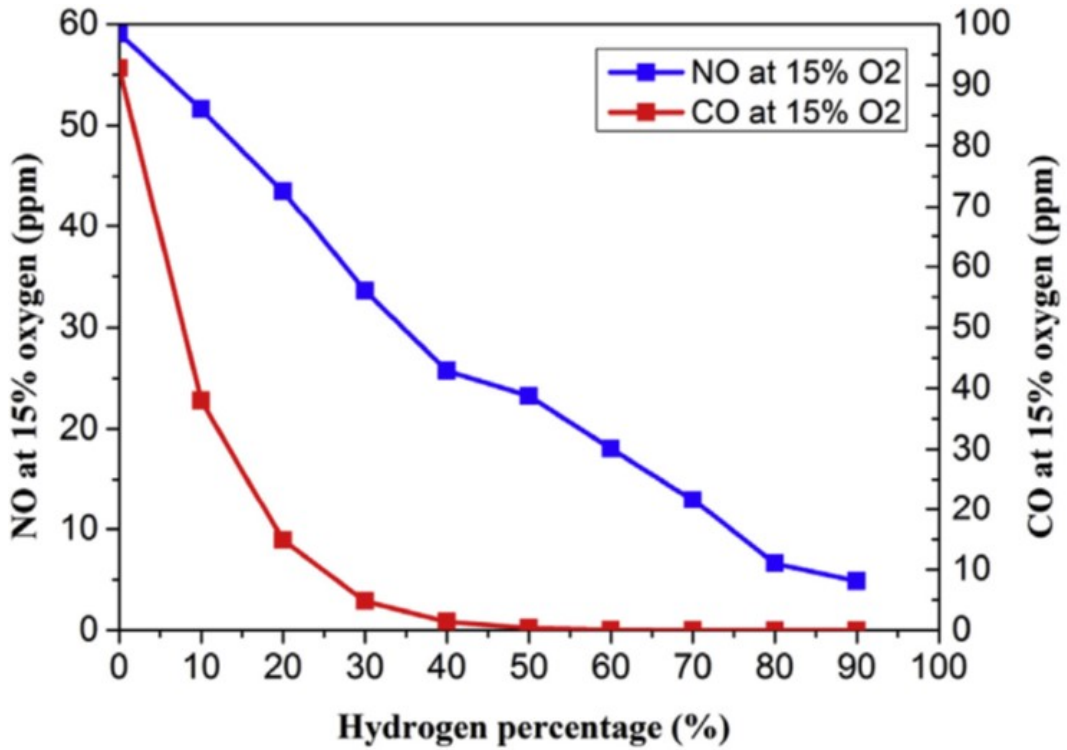


Figure 1-6. CO and NO emissions at rich/quench/lean combustor w/ H<sub>2</sub> added[24].

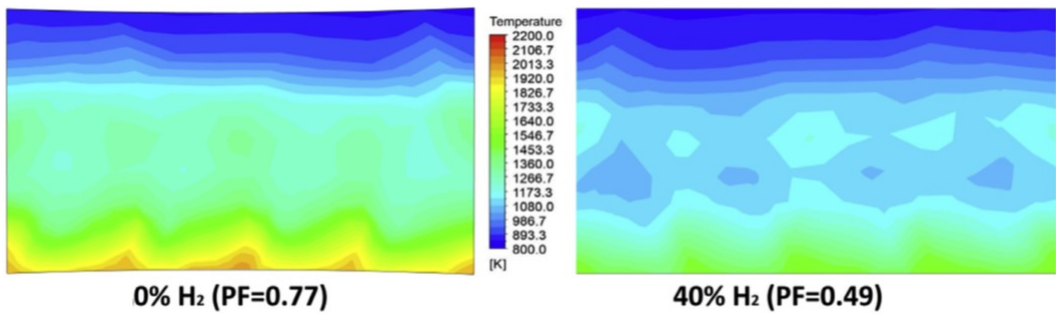


Figure 1-7. Distribution of outlet temperature of the combustor for the cases of 0% and 40% hydrogen at a constant fuel velocity[24].

### 1.3.3 On-board reforming

수소는 연료관점에서 다양한 이점에도 불구하고 단위 체적당 낮은 밀도로 인하여 저장효율이 낮은 문제점을 겪고 있다. 이로 인해 연료로써 상용화 및 시스템 적용에 있어 어려움이 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 개질을 통한 수소를 생산-저장-활용의 일원화 연구가 수행되고 있다. 개질 반응은 탄화수소 계열의 연료를 고온·고압의 환경이나 촉매를 통해 수소를 합성하는 방법이다[25, 26]. 이를 통해 수소의 공급과 저장의 문제를 동시에 해결할 수 있으며, 수소 인프라 구축에 일조할 수 있을 것으로 판단된다.

대표적인 개질 반응을 Table 1-1에 나타내었다. 수증기 개질은 탄화수소 계열의 연료와 수증기가 반응하여 합성가스를 형성하는 반응으로써, 흡열반응이며 통상적으로 고온·고압의 개질환경을 조성하기 위해 촉매를 첨가하여 반응한다. 또한 개질 반응에서 수소는 메탄과 물에서 모두 분리되기 때문에 다른 개질 반응에 비해 높은 수소수율을 갖는 장점이 있다[27].

이산화탄소 개질은 탄화수소 계열 연료와 이산화탄소가 반응하여 합성가스를 형성하는 반응으로써, 일산화탄소의 함량비가 높은 합성가스를 얻을 수 있다는 특징이 있다. 또한 수증기 개질에 비해 격렬한 흡열반응이 발생하고, 이로 인해 고온의 환경과 촉매가 요구된다. 특히 8족 전이금속 촉매를 사용할 때 높은 활성이 나타나는 특징을 가지고 있다[28].

부분산화 개질은 산소와 탄화수소 계열 연료의 연소 반응을 통해 합성가스를 형성하며, 연소과정에서 발생하는 열을 통해 수소와 일산화탄소를 합성한다. 반응을 위해서는 고온·고압의 환경이 요구되지만 촉매를 사용하지 않더라도 충분한 수소

수율을 얻을 수 있다. 또한 개질 반응에 있어 상대적으로 요구되는 에너지의 양이 적다는 장점을 가지고 있다[29,30].

내연기관에서 발생하는 고온·고압의 배기가스를 개질 반응에 참여하기 위해서는, 배기가스를 추출하고 합성가스를 연소기에 재유입시키기 위한 방법이 요구된다. 이는 기존 내연기관에서 일반적으로 사용되는 배기가스 재순환(EGR)기술을 통해 해결할 수 있다[31]. 배기가스 재순환 기술은 내연기관에서 연소 생성물을 감소하는 대표적인 기법으로써, 배기가스의 일부를 실린더 내부로 재순환하여 산화제를 희석시키고 연소온도 피크점을 감소시키는 역할을 한다[32]. 이를 통해 개질 반응을 후 합성가스인 reformed EGR을 연소기에 재유입하여 수소 첨가를 할 수 있다. Yan이 수행한 연구는 연소성능 개선을 위해 SI엔진에서 EGR loop를 구성하였으며, 촉매 개질 반응 후 실린더 내부로 합성가스를 재순환 하는 연구를 수행하였다[33]. 연구에서는 제동 엔진 효율(Brake engine efficiency)가 향상되었고, EGR loop를 통한 개질 환경 구성의 타당성을 검증하였다.

본 저자의 선행연구에서는 가스터빈 사이클에서 연소기 출구단에서 EGR gas를 추출하여 개질기에 유입하고, 전체 연료에서 개질 연료를 주입함으로써 개질 환경을 조성하였다[34]. 이를 위해서 설계된 연소기와 개질기를 open loop cycle을 구성하였고, 개질기에서 발생하는 수소수율을 측정하여 target 운전점에서 연소기에 순수한 수소를 주입하는 연구를 수행하였다. 연구에서는 수소 첨가량을 증가시키고 산화제가 희박하게 됨에 따라 국부적으로 발생하는 OH radical이 감소하였고, 연소영역 전반에 걸쳐 고르게 분포하는 것을 확인하였다. 이를 통해 연구에서 수행된 운전점의 해석결과가 MILD combustion의 기본특성과 유사함을 확인하였다.

가스터빈 설계와 기술개발은 다른 내연기관에 비해 상당한 시간과 비용이 소요되기 때문에, 수소를 연소에 참여하는 개량 사이클 및 시스템의 수치적 또는 실험적 연구가 미비한 실정이다. 이로 인해 가스터빈에서 수소 첨가 연소에 대한 필요성이 증대되고 있으며, 특히 기술 성장의 시간과 비용이 상대적으로 적은 수치적 접근의 필요성이 대두되고 있다.

**Table 1-1. Representative reforming method.**

Method	Chemical formula	Feature	H <sub>2</sub> (%)
Steam reforming	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $\Delta H = 206.28KJ/mol$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High H<sub>2</sub> production rate</li> <li>• Endothermic reaction</li> <li>• Catalysts requirements</li> </ul>	65~75
Carbone dioxide reforming	$CH_4 + 0.5O_2 = CO + 2H_2$ $\Delta H = -36KJ/mol$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High CO production rate</li> <li>• Endothermic reaction</li> <li>• High activity when catalyzing group 8 transition metals</li> </ul>	25~35
Partial oxidation reforming	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ $\Delta H = 247.44KJ/mol$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaction at high temperature and pressure</li> <li>• Exothermic reaction</li> <li>• Minimum energy required</li> </ul>	30~40

## CHAPTER 2. RESEARCH BACKGROUND

### 2.1 Fundamentals of gas turbine

Brayton cycle 에 기반한 가스터빈은 크게 압축기와 터빈 그리고 연소실로 구성되어 있는 시스템이다. 압축기에서 유입되는 공기가 연료와 혼합되어 연소되며, 고온·고압의 상태로 팽창되어 터빈을 통해 동력을 창출하는 회전 동력기관이다. 가스터빈은 사용목적에 따라 항공용과 발전용으로 구분되며, 높은 연소효율과 연료의 적용성이 뛰어나기 때문에 다양한 분야에서 적용하기 위해 연구가 수행되고 있는 기술이다[35].

먼저 가스터빈의 연료 분사방식은 크게 두가지로 분류된다. 연소반응 시 산화제에 연료를 직접적으로 분사하는 직분사 방식과 연소반응 전 산화제와 연료를 미리 혼합하는 예혼합 방식이 있다. 직분사 방식은 연료 분사와 연소실 형상구조가 단조롭기 때문에 설계가 용이하고 제작비용이 저렴하다는 장점이 있다. 반면에 예혼합 방식은 연료-산화제의 혼합을 향상하기 위해 내부 난류강도를 증가할 필요가 있으며, 상대적으로 형상이 복잡하다는 단점이 있다. 하지만 연소실 내부에서 연료-산화제의 높은 혼합도는 연소효율 및 성능에 긍정적인 영향을 미친다. 따라서 현재 가스터빈 분야에서 대다수의 연료 분사방식은 예혼합 방식을 채택하고 있으며, 이는 배기규제가 강화됨에 따라 연소 생성물을 저감하고, 연소율 향상을 통해 시스템의 효율성을 증대하기 위함이다.

압축기를 거쳐 연소기에 유입된 산화제는 냉각공기와 연소공기로 분류된다. Figure 2-2 에는 연소기의 기본 구성을 나타낸 것으로써, 연소영역과 liner 그리고 packaging 을 위한 casing 으로 구성되어 있다. 냉각공기는 casing 과 liner

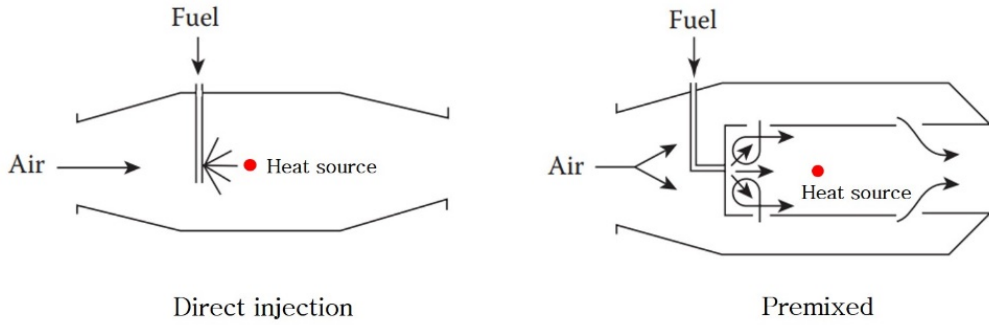
사이에서 유동하며, 연소실의 표면인 liner 재료의 열적 허용한계를 초과하지 않도록 생각한다. 또한 냉각공기는 고온의 연소환경에 참여하여 연소온도를 희석하며, 연소 생성물 저감과 터빈 블레이드에 미치는 열적 영향을 제어한다. 냉각공기는 냉각효율 향상과 연소에 참여하기 위해 liner 표면에는 slot 과 hole 이 구성되어 있어 다양한 형상적 접근이 가능하다. 추가적으로 liner 냉각을 위해 film cooling 과 thermal barrier 와 같은 냉각기술이 있다[36]. 하지만 본 연구는 연소기 측면을 중점적으로 연구하기 때문에 냉각의 자세한 기술은 서술하지 않겠다.

연소공기는 연료와 혼합되어 연소에 참여함으로써 산화반응을 촉진하고, 연소기 내부 유동의 변화를 유발하여 화염 전파에 기여한다. 혼합된 연료-산화제 혼합물은 연소실에서 spark ignitor 와 같은 외부 열원에 의해 연소반응이 이루어진다. 연소실 내부의 유동변화는 연소과정에서 발생하는 유동과 유입되는 산화제에 의해 유동변화가 발생한다. 연소기 내부 유동변화는 난류의 작용위치에 따라 내부재순환영역(Inner recirculation zone; IRZ)과 외부재순환영역(Outer recirculation zone; ORZ)으로 구분된다. 재순환영역은 연소실 내부에서 연료와 산화제의 혼합을 향상하며 연소의 재참여를 돕기 때문에, 화염이 연소실 내부에 정착되고 연소 안정성에 영향을 미치는 인자이다.

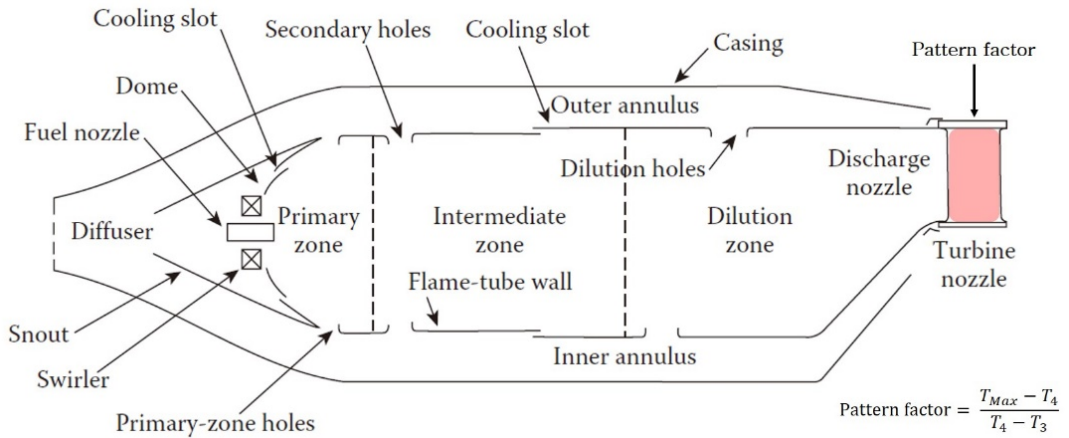
가스터빈의 연소영역은 Figure 2-2 에 나타난 것과 같이 크게 primary zone 과 intermediate zone, dilution zone 으로 구분된다. 먼저 연소기 전단의 primary zone 은 연료-산화제의 혼합이 이루어지는 영역이며, 이는 연소율과 연소 생성물 형성에 영향을 미친다. Primary zone 에는 연료와 산화제의 혼합을 향상하기 위해 swirler 추가되기도 하는데, 이때 swirler 는 유동에 회전력을 가해 난류를 형성을

촉진하며 혼합속도를 향상시킨다. 또한 Primary zone hole 에서는 냉각공기 중 일부가 연소공기에 유입되어, 내부 난류 변화를 유발한다. Intermediate zone 에서는 연소반응이 활발하게 이루어지는 영역으로써, secondary hole 과 cooling slot 을 통해 냉각공기가 유입되어 연소에 참여하거나 liner 벽면에 film cooling 을 형성하여 표면에 열적 영향을 감소시킨다. 마지막으로 dilution zone 은 터빈에 유입되기 전단의 연소 영역으로써 터빈 블레이드에 열적 영향을 가하는 pattern factor 를 만족하기 위해 연소 온도를 희석한다. Pattern factor 는 TIT 와 더불어 터빈의 출력과 블레이드 수명 및 내구성에 영향을 미치는 인자이다.

가스터빈은 TIT 와 열출력에 따라 성능지표인 class 를 분류할 수 있다. 이는 단일 발전시스템과 복합 발전시스템에 모두 적용되며, 발전시스템 개발사에서 제공하는 성능지표이다. 가스터빈은 시스템의 효율성을 높이기 위해 열출력과 TIT 를 향상하는 연소기술에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 하지만 연소온도가 향상됨에 따라 liner 와 터빈 블레이드의 냉각기술과 재료의 열적 허용한계를 높이는 기술이 요구되기 때문에, 기술 발전을 위해서는 연소기술과 냉각기술의 동반 성장이 요구되며 많은 개발시간이 소요된다. 현재 가스터빈 시장에서 차세대 발전장치로 평가되는 post H-class 는 최소 연소온도가 1700K 을 초과하는 고온의 연소환경을 요구한다. 이는 이전 세대의 발전장치인 G-class 와 비교하였을 때, 연소온도는 약 100K 이상 복합발전효율은 5% 이상 향상된 기술이다.



**Figure 2-1. Fuel injection type in gas turbine[35].**



**Figure 2-2. Main components of a conventional combustor[35].**



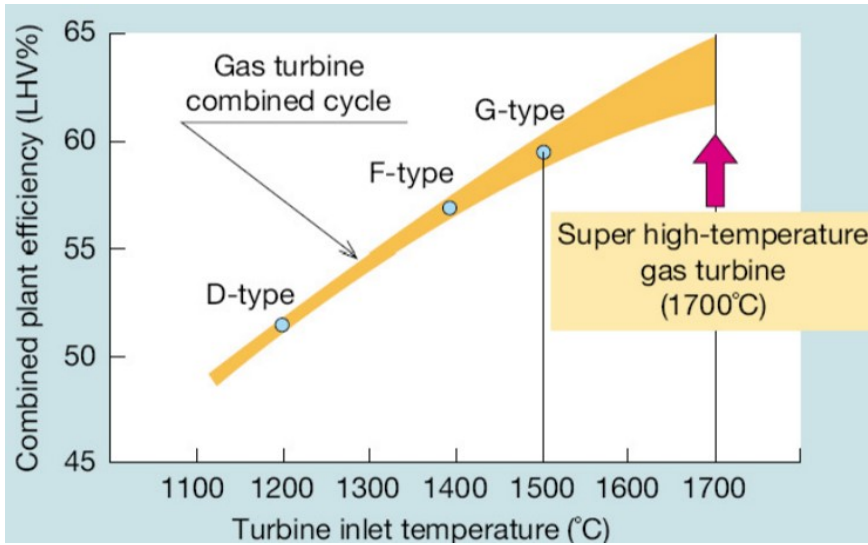


Figure 2-3. Combined cycles gas turbine plant[37].

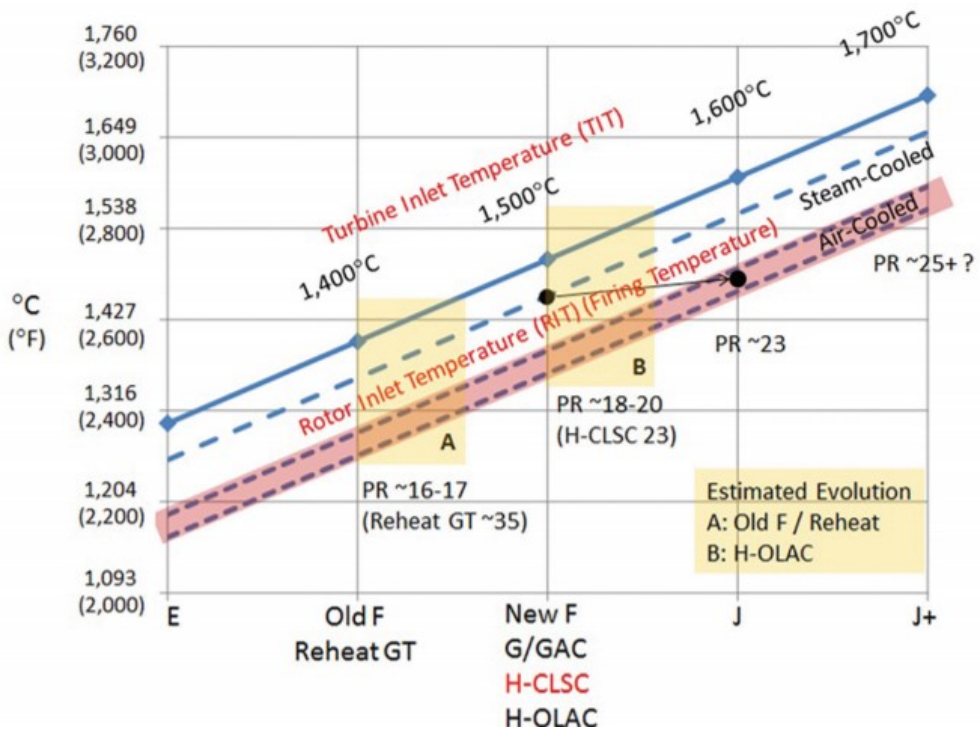


Figure 2-4. Gas turbine technology landscape[38].

## 2.2 Reforming of hydrocarbon

개질의 의미는 시대적 흐름에 따라 의미가 변화해왔다. 개질의 사전적 정의는 열이나 압력 그리고 촉매의 작용에 의해 탄화수소 계열 연료의 화학적 구조를 변화시켜 연료의 특성을 변화하는 공정을 의미한다.

수소를 단일연료로 사용하지 않은 시대에서는 개질을 석유의 정제에 있어 하나의 공정을 의미했다. 이는 가솔린에 수소 함유량을 증가시킴으로써 연료의 옥탄가와 내폭성을 향상하였고, 연료의 품질을 증가시키는 의미로써 사용되었다. 하지만 수소를 단일연료로써 사용하는 현대에서는 수소를 추출하기 위해 화학반응으로 합성하는 의미가 지배적으로 사용되고 있다.

개질기의 형상은 개질 방법과 환경에 따라 다양하다. 일반적으로 개질기는 산화제와 개질 연료를 유입하는 inlet duct 가 구성되어 있으며, 고온·고압의 반응로가 구성되어 있다. Inlet duct 를 통해 유입된 산화제와 개질 연료는 반응로로 유입되어 개질 반응에 참여한다. 일반적으로 고온·고압의 개질환경은 전기히터 또는 연소과정을 통해 조성한다. 또한 반응로 내부에는 개질 반응을 촉진하기 위해 촉매를 사용하기도 한다. 메탄 개질 반응에서 대표적으로 사용되는 촉매는 니켈 또는 백금 촉매를 사용한다. 본 연구에서는 비촉매 부분산화 개질을 중점적으로 연구하기 때문에 개질 반응에 있어 촉매에 대한 자세한 설명은 생략하겠다. 반응로에서 개질을 통해 조성된 합성가스는 exhaust duct 를 통해 다양한 시스템에 적용된다.

개질 반응에 있어 합성가스란, 연소 또는 화학반응 후 발생하는 혼합물로 이루어져 있으며, 주로 수소와 일산화탄소로 구성되어 있다. 내부 조성으로 인해

합성가스는 가연성 기체이며 연료로써 사용될 수 있다. 뿐만 아니라, 합성가스는 개질 반응 이외에도 화석연료의 연소과정에서 발생하며, 전기분해를 통해서도 생성할 수 있다. 통상적으로 연소과정에서 발생하는 합성가스는 양이 미비하며 연소에 재참여되어 소멸된다.

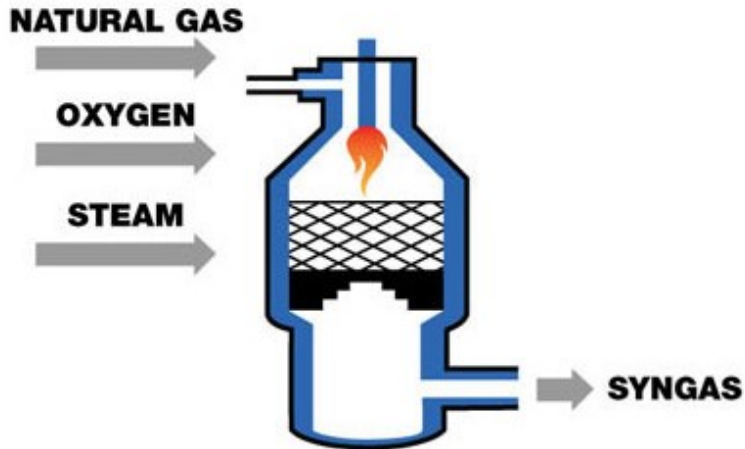


Figure 2-5. Basic configuration of reformer[39].

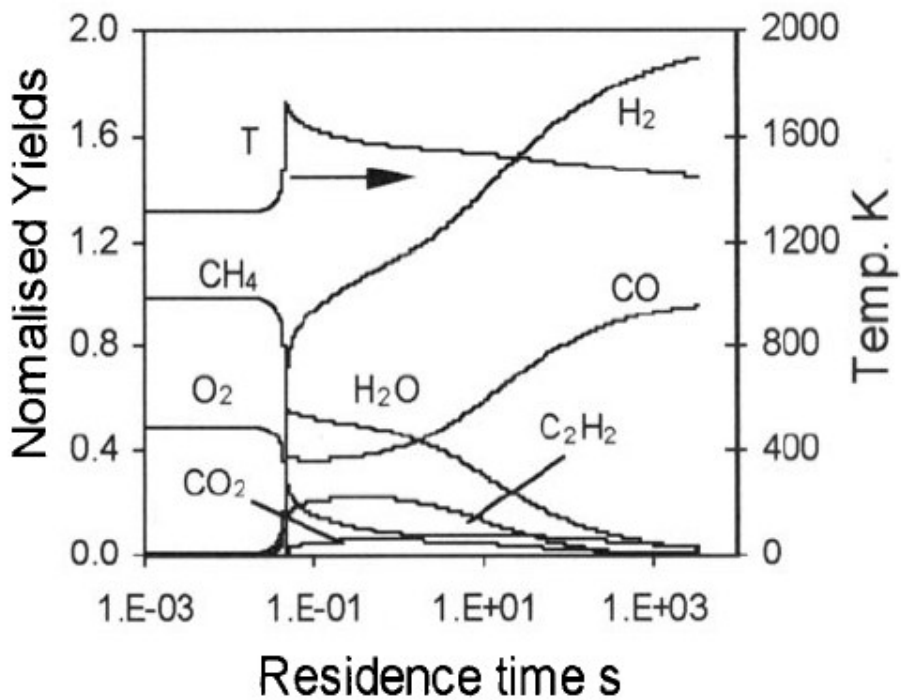


Figure 2-6. Equilibrium concentrations in the partial oxidation reforming[25].

## 2.3 Exhaust gas recirculation

배기가스 재순환(EGR) 기술은 내연기관에서 연소 생성물을 저감하기 위한 방법 중 하나로써, 연소 후 발생하는 배기가스 일부를 재순환하여 연소에 참여시킨다. EGR은 차량용 엔진에 있어 널리 사용되고 있는 기술이며, 특히 압축 착화엔진에서 주로 사용된다. 대표적인 효과로는 유입되는 산화제의 농도를 희석하며, 연소 과정에서 발생하는 수증기의 비열로 인해 연소열을 흡수한다. 따라서 실린더 내부 최대 연소온도와 최대 압력이 감소하며, 연소온도와 압력에 지배적인 질소산화물 생성이 저감되는 효과를 갖는다.

EGR은 대표적으로 가변 밸브 시기(Variable valve timing; VVT)를 통해 연소 후 배기가스를 실린더 내부에 잔류하는 내부 EGR(Internal EGR)과 실린더에서 배출된 배기가스를 밸브를 통해 추출하여 재순환하는 외부 EGR(External EGR)이 있다. 먼저 내부 EGR은 밸브 개폐시기를 조절함으로써 배기가스 잔류를 제어할 수 있다. 이는 밸브 개폐시기를 조절하는 negative valve overlap과 positive valve overlap을 통해 유연하게 조절 가능하다.

외부 EGR은 터빈 전·후단을 기준으로 배기가스 추출위치에 따라 분류한다. 터빈 전단에서 추출된 배기가스는 상대적으로 고온·고압으로써 high pressure loop EGR(HP EGR)이라 명칭하며, 터빈 후단에서 추출한 배기가스는 상대적으로 압력강하가 이루어져 low pressure loop EGR(LP EGR)이라 명칭한다. 외부 EGR은 외기(fresh-air)와 혼합되기 전 EGR cooler를 통해 냉각되어 재순환된다.

본 연구에서는 터빈 전단에서 개질기로 유입시켜 연소기로 재순환되는 구조로써, 내연기관에서 사용되는 외부 EGR의 HP EGR과 유사한 개념이다.

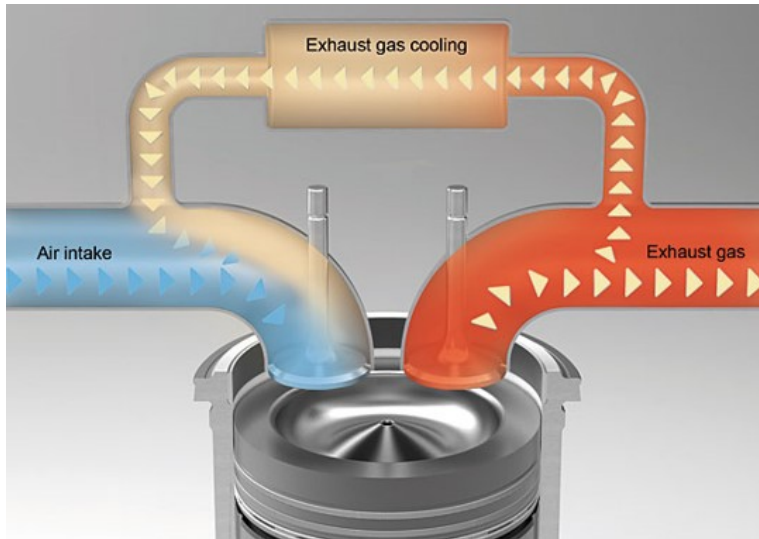


Figure 2-7. Simple EGR configuration[40].

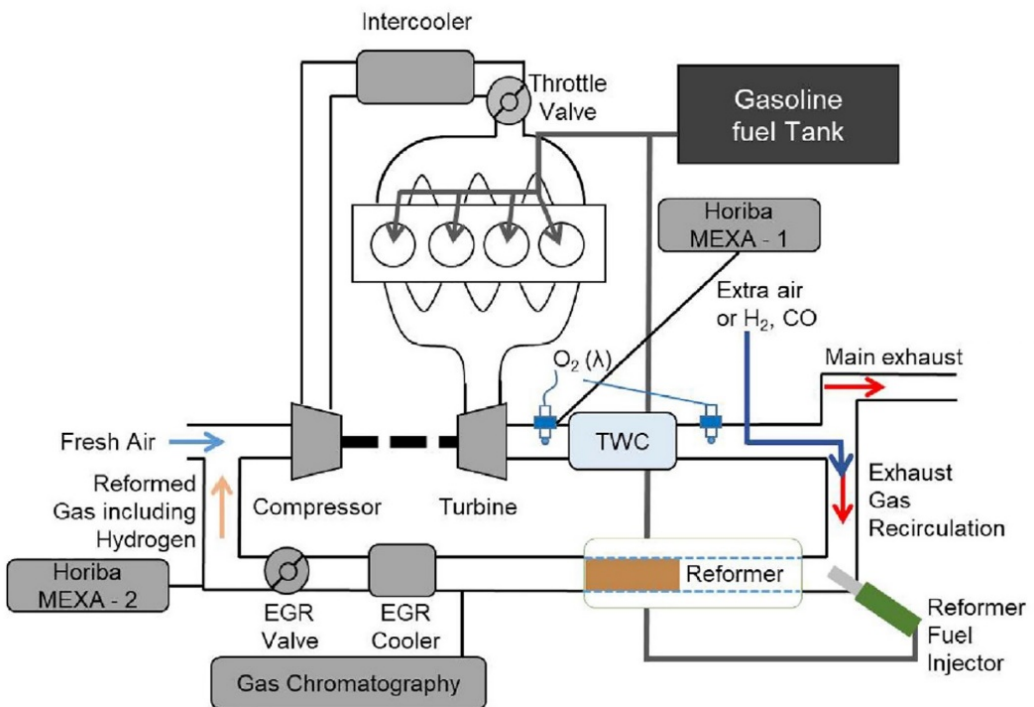


Figure 2-8. Schematic diagram of reformed EGR system at T-GDI engine[41].

## CHAPTER 3. METHODOLOGY

### 3.1 Modeling description

연구의 전체 개요는 3장의 마지막인 3.5절의 Figure 3-13에 정리하였으며, 다음은 CFD 해석 환경을 위해 사용한 수식과 메커니즘을 정리하였다.

본 연구는 CFD 해석을 위해 상용 CFD 프로그램인 CONVERGE™를 사용하였다. CONVERGE™은 자동 격자와 메쉬 세분화(adaptive mesh refinement; AMR)을 지향하는 프로그램으로써, 전산장비의 한계 내에서 유동적으로 해석을 수행할 수 있도록 지원하기 때문에 해석 환경 설계에 용이하다. 더불어 CONVERGE™은 왕복동 내연기관과 펌프의 연구에 주로 사용되었지만, 가스터빈과 같은 복잡한 형상과 대규모 해석분야에서도 많은 연구들이 수행되고 있기 때문에 매우 신뢰도 있는 프로그램이다.

#### 3.1.1 Navier-stokes equation

유동해석은 통상적인 구조해석과 달리 유체의 형태가 없는 특징이 있다. 따라서 기존 고정 좌표계에서는 해석이 불가능하기 때문에, 유동해석을 위해 뉴턴의 운동법칙을 이용한 점성 유체에서 3차원 Navier-Stokes 방정식을 사용하였다:

$$\rho g_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z_2^2} \right) = \rho \frac{Du}{Dt} \quad (1)$$

$$\rho g_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z_2^2} \right) = \rho \frac{Dv}{Dt} \quad (2)$$

$$\rho g_z - \frac{\partial p}{\partial w} + \mu \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z_2^2} \right) = \rho \frac{Dw}{Dt} \quad (3)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla P + \vec{\gamma} \rho + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (4)$$

### 3.1.2 Renormalization group(RNG) k-ε turbulent flow model

Renormalization k-ε 난류 모델의 기본 가정은 난류의 점도가 isotropic 상태에서 사용하며, 난류 유동 조건에서 유동 특성을 simulation 하는데 사용한다. 본 연구에서는 가스터빈 연소기와 개질기를 포함한 범용 유동 해석을 위해 RNG k-ε 난류 모델을 사용하였다:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \times k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \times k \times u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + P_k - (\rho \times k) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(\rho \times \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \times \epsilon \times u_i) \\ &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \left( C_{1\epsilon} \times \frac{\epsilon}{k} \times P_k \right) - \left( C_{2\epsilon}^* \times \rho \times \frac{\epsilon^2}{k} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

### 3.1.3 Taylor series for adaptive mesh refinement(AMR)

해석 환경 설계 시 유동장의 sub-grid 격자의 scalar 값을 추정하고 프로그램 내에서 지정한 sub-grid 의 scalar 임계값(critical point)을 초과할 때 세분화하는 방식을 나타낸다. AMR 에서 지정한 메쉬 크기(base grid scale)을 기준으로 max embedding level 에 의해 세분화되는 최소 메쉬의 크기를 결정한다.



이를 통해 유속과 유동의 변화가 큰 swirler 영역과 연소영역에서 메쉬를 세분화함으로써 유동변화와 해석의 신뢰도를 향상하였다. Taylor series 에서  $n!$ 은  $n$ 의 factorial 을 의미하며,  $f^n(a)$ 은  $a$ 에서  $f$ 의  $n$ 차 미분을 의미한다:

$$dx_{AMR} = dx_{base} \times \frac{1}{2^{Max\_embedded\_level}} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
 f(x) = & f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x - x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x - x_0)^2 + \\
 & \frac{f'''(x_0)}{3!}(x - x_0)^3 + \frac{f^{(4)}(x_0)}{4!}(x - x_0)^4 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!}(x - x_0)^n
 \end{aligned} \quad (8)$$

### 3.1.4 SAGE detailed chemistry model

SAGE detailed chemistry model 은 상세 화학반응을 해석하는 solver 로써, 연소과정을 모사하며 화학반응에 따른 반응속도를 계산하는데 사용한다. 통상적으로 화학반응 메커니즘과 함께 연소과정을 모사하며, 본 연구에서는 예혼합 연소과정과 배출가스 형성을 모델링 하는데 사용하였다. SAGE chemistry model 은 Arrhenius 방정식을 기반으로 시간에 따른 메쉬의 질량 분율을 계산한다.

Arrhenius 방정식에서  $A_r$ 은 pre-exponential factor 를 나타내고,  $E_r$ 은 활성화 에너지를 나타낸다. SAGE chemistry model 의 질량 분율 수송 방정식에서  $\tilde{W}_m$ 은 source term 을 나타낸다:

$$k = A_r T^b \exp\left(\frac{-E_r}{R_u t}\right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho} \tilde{Y}_m}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{\rho} \tilde{u}_j \tilde{Y}_m}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \tilde{\rho} D_t \frac{\partial \tilde{Y}_m}{\partial x_j} \right) + \tilde{W}_m \quad (10)$$

### 3.1.5 GRI-3.0 mechanism

GRI-3.0 mechanism 은 메탄 기반 연료의 연소과정 모사에 적합하며 54 종의 화학종과 함께 325 개의 기본반응을 포함하고 있다. 따라서 연소과정에 의해 발생하는 NO<sub>x</sub> 의 형성 및 재연을 화학적으로 모델링 하기 위하여 GRI-3.0 mechanism 을 사용하였다[42]. 본 연구에서는 연소기와 개질기에서 주 연료로써 메탄을 사용하며, 메탄을 통한 연소과정과 개질환경을 모사하기 위해 사용하였다:

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (11)$$

$$\frac{H}{RT} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \quad (12)$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2T + \frac{a_3T^2}{2} + \frac{a_4T^3}{3} + \frac{a_5T^4}{4} + a_7 \quad (13)$$

### 3.1.6 Reduced(simplified) GRI-1.2 mechanism

본 연구에서는 연소기와 개질기의 연계해석을 위해 closed-loop cycle 로 보완함으로써 시스템 해석을 수행하였다. 기존 GRI-3.0 mechanism 은 복잡한 화학종을 해석하는데 적합하지만, 해석에 소요되는 시간이 큰 문제점이 있다. 따라서 수치해석의 장점인 시간과 비용절감의 효율을 높이기 위해 reduced(simplified) GRI-1.2 mechanism 을 사용하였다[43]. Reduced GRI-1.2 mechanism 은 21 종의 화학종과 84 개의 화학반응을 모사하기에 해석시간을 상대적으로 감소할 수 있으며, 주요 화학반응 인자를 포함하고 있기 때문에 사용하였다.

## 3.2 Combustor design

### 3.2.1 Down-scaling

선행연구에서 수행한 H-class 급 열출력 100MW 가스터빈 단일 연소기를 연소영역 설계식을 통해 target 연소기로 down-scaling 하였다. 연소영역 설계식은 연소 영역 체적의 역산을 통해 수행하였으며, 나타낸 수식은 SI 단위로 구성되어 있다. 먼저 combustion intensity(CI)에서  $\dot{m}_f$ 는 연료의 질량유량(kg/s)이며, LHV는 연료의 저위발열량(Low heating value, KJ/kg)이다. Combustion loading parameter(CLP)에서  $\dot{m}_3$ 와  $T_3$ 는 각각 연소기 입구의 온도와 압력을 나타낸다:

$$\text{Combustion intensity} = \frac{\dot{m}_f \times \eta_c \times \text{LHV}}{V \times P_3} \quad (14)$$

$$\text{Combustion loading parameter} = \frac{\dot{m}_3}{V \times P_3^{1.8} 10^{(0.00145 \times (T_3 - 400))}} \quad (15)$$

또한 down-scaling 과정에서 노즐의 swirler 설계를 위해 swirl number 계산식을 나타내었다. Nozzle과 centerbody의 직경 그리고 swirl angle 수치가 swirler 설계에 있어 지배적인 요소이다:

$$\text{Swirl number} = \frac{2}{3} \times \left( 1 - \left( \frac{\text{Center body}}{\text{Nozzle}} \right)^3 \right) / \left( 1 - \left( \frac{\text{Center body}}{\text{Nozzle}} \right)^2 \right) \times \tan\theta \quad (16)$$

이를 통해 도출한 target 연소기의 boundary condition과 target 성능을 table 3-1에 나타내었다. 본 연구에서 target 연소기는 열출력 150kW·TIT 1200K의

마이크로 가스터빈 연소기로서, 최대 부하 운전조건은 4.5bar 에서 운전한다. 연료 분사방식은 jet in cross 방식이며, 전반적인 구성요소는 reference 연소기에 사용한 방식을 차용하였다.

기존 reference 연소기는 flat plane type swirler 를 통해 중·저선회를 구현하였지만, target 연소기에서는 splined curve type swirler 를 사용함으로써 swirl number 가 0.8 인 강선회를 구현하였다.

Figure 3-2 는 target 연소기의 구성인자들을 나타내었다. Target 연소기는 연료와 산화제의 유입방향이 수직인 jet in cross 방식이며, mixing length 를 지나 혼합된 연료-산화제 혼합물은 연소영역에서 외부의 heat source 에 의해 연소된다. 또한 연소 영역에서 재순환 영역인 IRZ 와 ORZ 모두 형성되는 것을 확인하였다.

**Table 3-1. Combustor boundary conditions and specification in research.**

Item	Symbol(Unit)	Reference(100MW <sub>Thermal</sub> )	Target(150kW <sub>Thermal</sub> )
Air	Mass flow(kg/s)	7.8	0.145
	Pressure(bar)	24	4.5
	temperature(K)	750	743
Fuel	Mass flow(kg/s)	1.44	0.003
	Temperature(K)	500	498
Equivalence ratio	-	0.53	0.335
Swirler	Length(mm)	150	46
	Swirl number	0.215(Low)	0.8(High)
	Mixing length(mm)	350	64
	Swirler type	Flat plane type	Splined curve type
Target TIT	Temperature(K)	1873	1200
Target NOx	Ppm	-	<5
Actual NOx	ppm	-	1.9

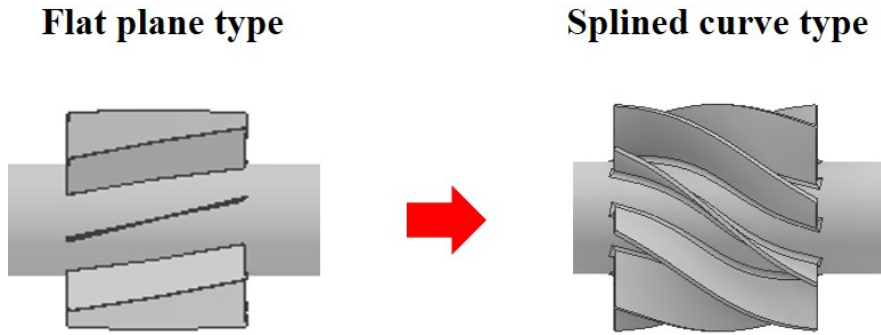


Figure 3-1. Swirler design change.

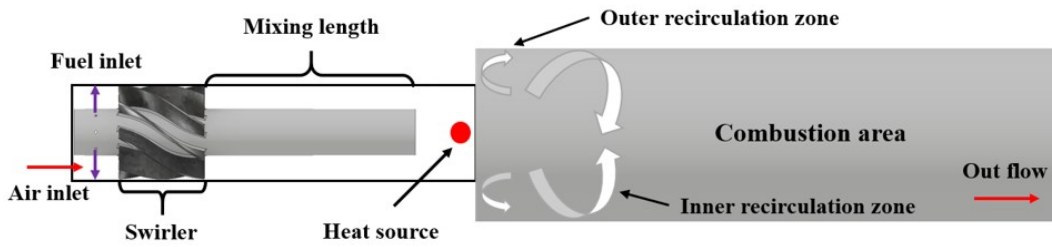


Figure 3-2. Target combustor geometry and specifications.

### 3.2.2 Nozzle geometry parameter study

Down-scale 한 연소기의 내부 혼합도와 노즐 형상의 상관관계를 파악하기 위해 main swirler 후단에 형상 변경과 swirl support 를 추가 설치하였다. 형상에 대한 변수는 Figure 3-3 에서 좌측의 standard model 은 down-scaling 한 target 연소기로서 노즐 끝단 형상에 dimple 을 추가하거나, pin 형상을 mixing length 에 일정한 간격으로 설치하여 swirler 영역과 mixing length 에서 유동 변화를 유도하였다. Dimple 은 노즐 끝단을 기준으로 35mm 길이에 원형의 패턴을 이용하여 설계하였으며, pin 의 회전방향은 swirler 에서 발생하는 유동 흐름 방향과 역방향으로 되어있다. 설계된 pin 은 유선형으로써 center body 를 기준으로 4 축 방향에 총 4 개를 부착하였다. 본 연구에서는 형상 변화에 의한 연료의 혼합도 변화를 파악하기 위해 mixing area 끝단에서 유속분포를 확인하였으며, 연소기 출구단 평면에서 NOx 배출량을 비교 분석하였다.

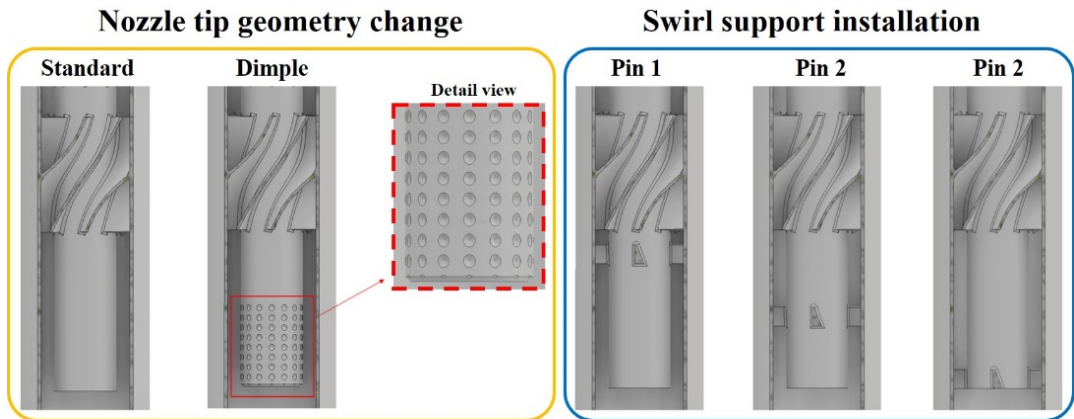


Figure 3-3. Standard and modified geometry of concept nozzle.

### 3.2.3 1D modeling for co-simulation

본 연구의 가스터빈 사이클 simulation 에서 사용된 GT-suite 은 내연기관을 포함한 다양한 분야에 적용할 수 있는 1D simulation 프로그램이다. 이 프로그램은 연소기와 같은 단일 component 해석에만 국한되지 않고, 시스템 전체 성능을 분석하는데 사용된다. 또한 GT-suite 을 사용한 시스템 분석은 여러 연구의 개념 설계 단계에서 사용되었기 때문에 매우 신뢰도 있는 프로그램이다. 따라서 reformed EGR loop 개념을 완성하기 위해 선행연구에서 수행된 연소기 CFD 분석 결과를 기반으로 GT-suite 환경에서 1D component 로 변환하였으며, 가스터빈 시스템 모델링을 수행하였다. 본 연구에서 1D 가스터빈 연소기는 동력 창출 목적이 아니기 때문에, 압축기와 터빈이 제외된 fast track model 로써 설계되었다.

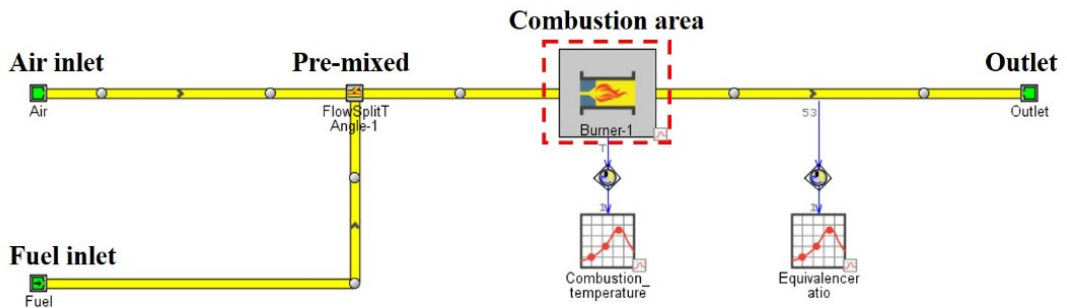


Figure 3-4. 1D gas turbine combustor map layout.



### 3.3 Reformer design

#### 3.3.1 1D calculation based on partial oxidation

- Equivalence ratio with hydrogen addition

Equivalence ratio 는 연료의 화학 양론적 공기-연료비를 기준으로 연소 작동 범위를 결정하는 중요한 인자이다. 본 연구에서 가스터빈 연소기는 MILD combustion 구현을 목표로 하기 때문에 연소기의 희박한계 운전영역(Lean blow out: LBO)근방에서 운전한다. 또한 개질 반응을 통해 발생한 수소를 연소기에 재유입하는 연구를 수행한다. 다연료종 연소의 경우 equivalence ratio 에서 주 연료인 메탄과 수소를 연료로써 고려해야한다. 따라서 첨가되는 수소량을 고려하기 위해 mass balance 기반으로 equivalence ratio 를 계산하였다:

$$\text{Mass air}_{\text{stoich}} = (\text{CH}_4 \text{Vol. \%} \times 0.02 + \text{H}_2 \text{Vol. \%} \times 0.005) \times 4.76 \times 29 \quad (17)$$

$$\text{Mass fuel}_{\text{stoich}} = (\text{CH}_4 \text{Vol. \%} \times 0.12 + \text{H}_2 \text{Vol. \%} \times 0.04) + (\text{H}_2 \text{Vol. \%} \times 0.02) \quad (18)$$

$$\phi = \frac{(\text{Mass air}/\text{Mass fuel})_{\text{stoich}}}{(\text{Mass air}/\text{Mass fuel})_{\text{Actual}}} \quad (19)$$

- EGR ratio and reformat fuel ratio

부분산화 개질은 연소기 출구단에서 EGR valve 를 통해 EGR gas 의 일부를 개질기에 유입시킨다. 각 운전점에서 요구되는 target 수소량을 만족하기 위해서는 EGR 질량유량과 개질 연료량을 제어할 필요가 있다. 따라서 연소기

출구에서 추출된 EGR 질량유량과 개질기에 유입되는 개질 연료를 EGR rate( $X_{EGR}$ )와 개질 연료율( $X_{Reformate\ fuel}$ )로 나타내었다:

$$X_{Reformate\ fuel} = \frac{\dot{M}_{Reformate\ fuel}}{\dot{M}_{Total\ fuel}} \times 100(\%) \quad (20)$$

$$X_{EGR} = \frac{\dot{M}_{EGR}}{\dot{M}_{Air} + \dot{M}_{EGR}} \times 100(\%) \quad (21)$$

Figure 3-5는 상기 수식들을 통해 도출된 개질기 형상이다. 개질기는 부분산화 개질 반응을 기반으로 하며, 도출된 기초 설계 수치들을 3D 설계 프로그램인 Inventor를 사용하여 형상을 설계하였다. EGR inlet을 통해 고온의 배기가스가 유입되며, Fuel inlet을 통해 개질 연료인 메탄을 유입시켜 내부에서 개질 반응을 유도하였다.

본 연구에서는 기초적인 부분산화 반응을 통해 도출되는 개질 수율을 확인하기 위해 개질기 벽면에서의 복합적 열전달을 통한 개질 반응은 고려하지 않았다. 개질기 성능분석은 개질기 출구단 평면을 기준으로 합성가스 발생량을 측정하였다.

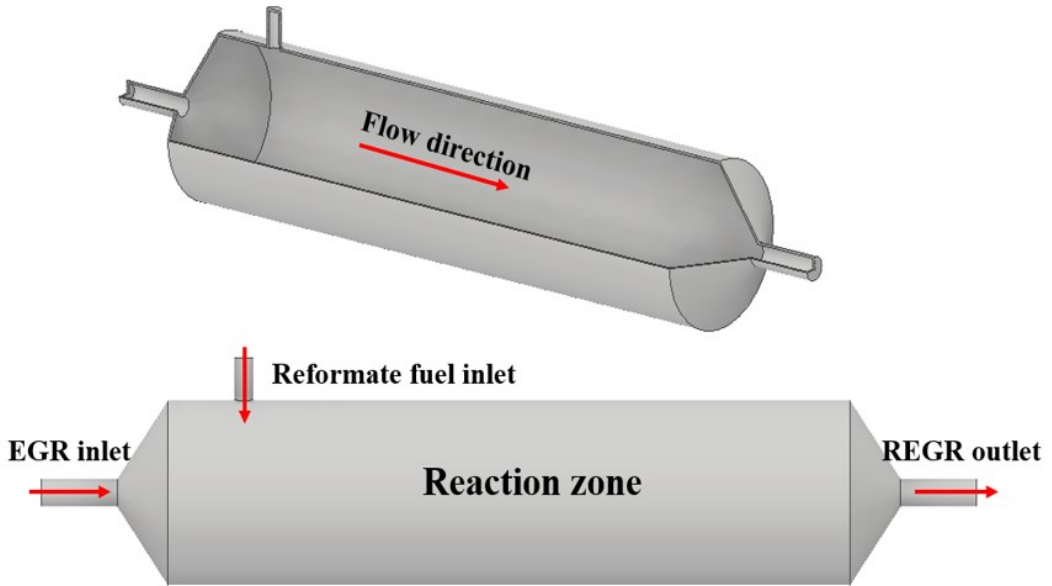


Figure 3-5. Reformer geometry and specifications.

### 3.3.2 Hydrogen yield

개질기는 각 운전점에서 target 수소량에 만족하는 최적의 설계점을 도출하기 위해 수소수율에 대한 연구를 수행하였다. 먼저 매개 변수로는 개질 반응 온도와 내부 체류시간에 따른 수소 발생량으로 설정하였으며, 개질기 내부 온도와 체적을 100K·100cc 간격으로 설정하여 parametric study 를 수행하였다.

Table 3-2. Parameter ranges for hydrogen yield from reformer.

Parameters	Units	Ranges	Interval	# of Case
Reaction temperature	K	700-1200	100	48
Reformer volume	L	0.1-0.8	0.1	

추가적으로 parametric study 를 통해 도출된 design point 개질기를 개질 연료의 분사속도에 따른 내부 유동변화와 수소수율에 미치는 영향을 파악하는 연구를 수행하였다. 이를 위해 reformat fuel duct 의 직경을 변수로 reformat fuel inlet velocity 를 51m/s, 128m/s, 245m/s 로 설정하였으며, 개질기 내부에서 부분산화 개질 반응의 주요 생성물인 H<sub>2</sub> 와 CO 분포를 확인하였다.

### 3.3.3 EGR loop

가스터빈 시스템에서 실시간 수소 생성이 가능한 탑재형 개질 및 종래 대비 새로운 형태의 외부 배기가스 재순환 기술을 통해 성능 향상 및 질소산화물 저감이라는 가스터빈의 향후 요구 조건을 만족하고자 한다. 재순환된 배기가스를 공기의 유로로 유입시키는 통상의 방법이 아닌, 터빈 전단 혹은 후단으로부터 추출된 배기가스를 연료 노즐로 유입시키는 방식을 통해 가스터빈 맞춤형 배기가스 재순환을 달성하고자 하였다. 따라서 Figure 3-5 는 본 연구에서 사용된 가스터빈 기반 EGR loop 계략도를 나타내었다.

터빈 전단에서 고온의 배기가스를 EGR valve 를 통해 추출하고 주 연료 중 일부를 개질 연료로써 사용하여 개질하는 방식이다. 개질을 통해 생성된 고온의 reformed EGR gas 는 EGR cooler 를 이용하여 내부에서 자발화가 일어나지 않도록 냉각한 후, main fuel duct 에서 주 연료와 혼합하여 연소기 내부로 재순환된다.

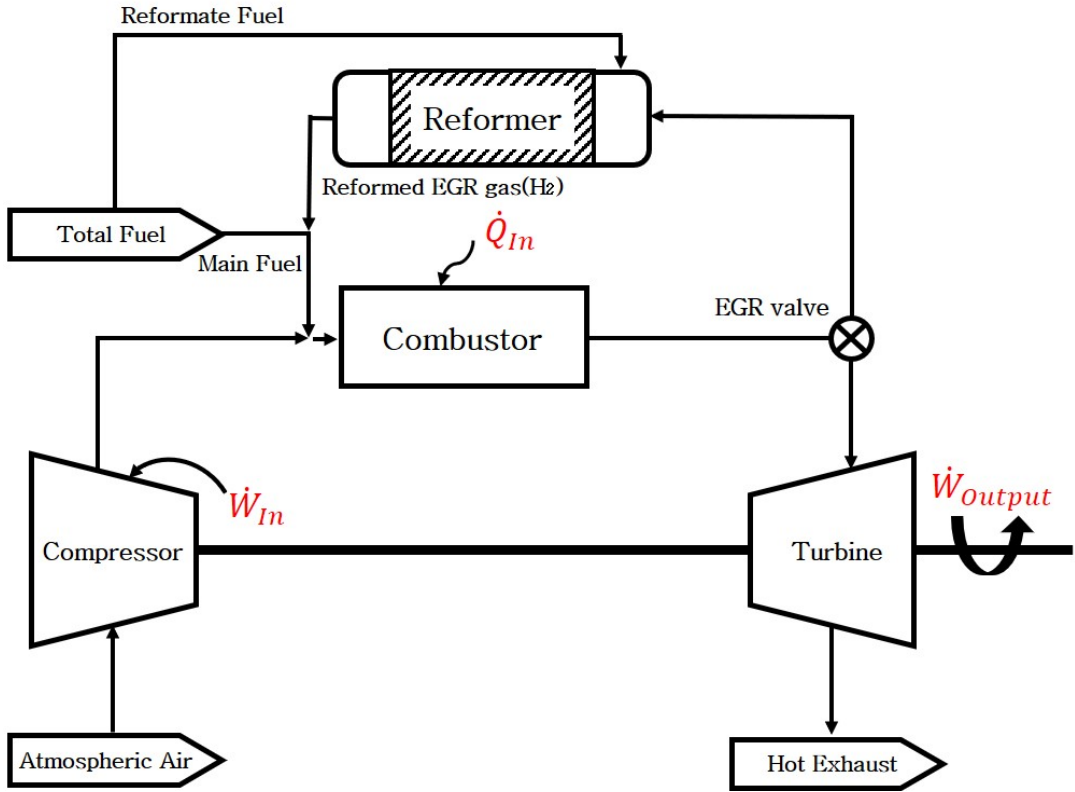


Figure 3-6. Concept exhaust gas recirculation(EGR) loop diagram.

### 3.3.4 Open-loop cycle

Figure 3-6은 연소와 개질기의 연계해석을 위해 구성한 reformed EGR open-loop schematic을 나타내었다. 연소 후 생성되는 배기가스 중 일부를 EGR valve를 통해 개질기로 유입시키며, 각 운전조건에 따라 EGR rate를 조절하기 위해 proportional-integral-differential(PID) 신호를 제어함에 따라 EGR valve에서 개질기로 유입되는 질량유량을 조절한다. 또한 개질기에서 합성한 reformed EGR gas를 각 운전점에서 요구되는 수소 첨가량에 도달하였는지 분석하기 위해 개질기 후단에서 수소 발생량을 측정하였고, 순수한 수소를 각 운전점에서 주 연료 부피비(5%, 10%, 15%, 20%)로 유입시켜 개질기 성능과 수소 co-firing의 연소특성을 분석하는 open-loop cycle 형태로 해석을 수행하였다.

이를 통해 on-board reforming gas turbine system의 연구 타당성을 검증하였고, 수소 첨가가 연소 시스템 성능에 미치는 영향을 수치해석적 관점에서 분석하였다. Open-loop cycle은 reformed EGR gas를 첨가하는 것이 아닌, 개질 반응의 수소 발생량을 측정하고 순수한 수소를 연소에 참여하였기 때문에 closed-loop cycle에 있어 바탕이 되는 연구이다.

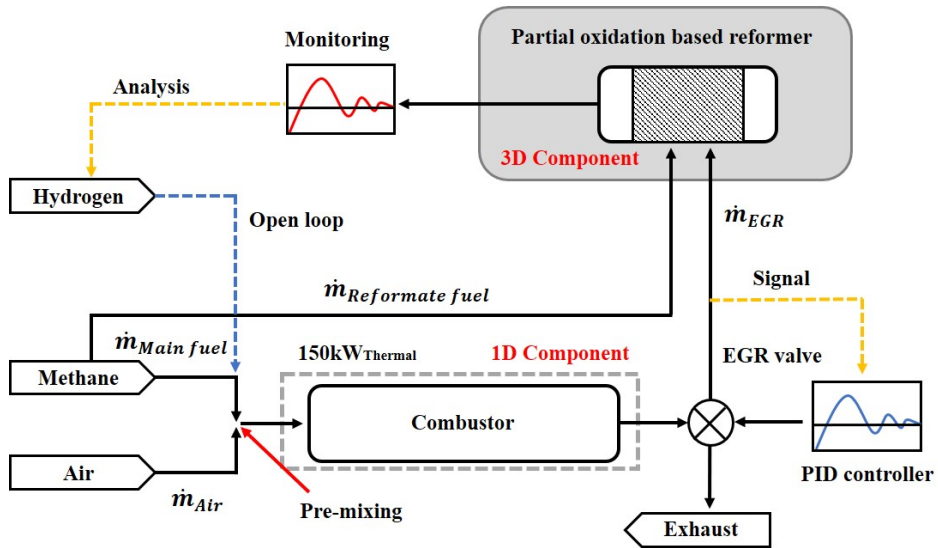


Figure 3-7. Schematic of the reformed EGR open-loop.

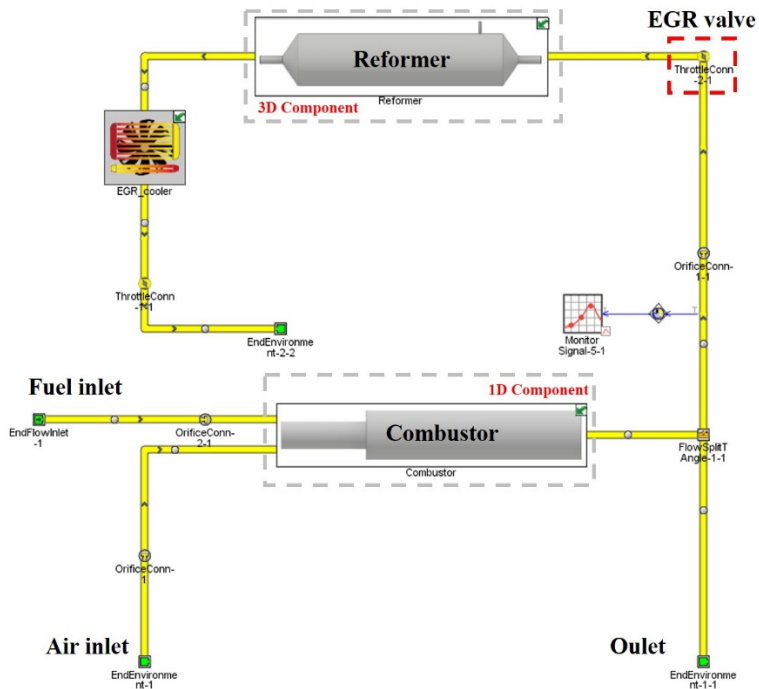


Figure 3-8. Schematic of open-loop cycle at GT-suite.

## 3.4 Closed-loop cycle description

### 3.4.1 1D modeling for closed-loop concept cycle

Reformed EGR closed-loop cycle 구성을 위해 연소기와 개질기의 연구 수행 방법은 다음과 같다. 연소기는 선행연구에서 3D CFD 해석결과를 토대로 GT-suite 에서 동일 성능의 연소기로 1D component 화 하였다. 이를 통해 gas turbine cycle 을 모사하였으며, open-loop cycle 에서 개질기로 유입되는 배기가스를 모사함으로써 개질기 해석에서 boundary condition 신뢰도를 향상하였다. 또한 개질기는 3D CFD 해석을 통해 개질기 내부를 가시화함으로써 해석과정에서 발생하는 유동의 변화와 화학종 분포를 관측하였다.

따라서 연소기와 개질기가 포함된 reformed EGR loop 를 바탕으로, 수소 합성과 연소과정을 동시에 모사하는 1D-3D 연계해석 모델의 실시간 수치해석을 수행하였다.

Closed-loop cycle 구성을 위해 앞서 수행한 open-loop cycle 을 보완할 필요가 있다. 이는 reformed EGR gas 의 냉각과 상대적으로 고압인 주 연료 duct 에 유입할 방법이다. 따라서 합성된 수소가 연소과정 전에 자발화가 일어나지 않도록 EGR cooler 를 구성하였으며, reformed EGR pump 를 통해 상대적으로 고압인 주 연료 duct 에 유입되도록 구성하였다. 또한 각 운전점에서 target 수소량이 만족하는 것을 확인하기 위해 개질기 후단과 주 연료 duct 전단에서 monitor point 를 구성함으로써, 재유입되는 수소의 질량 분율을 측정하였다.



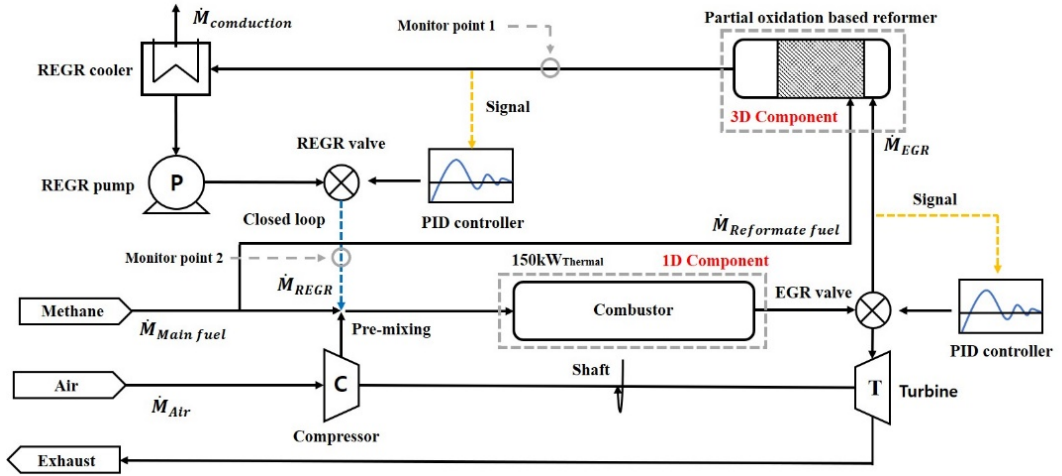


Figure 3-9. Schematic of the reformed EGR closed-loop.

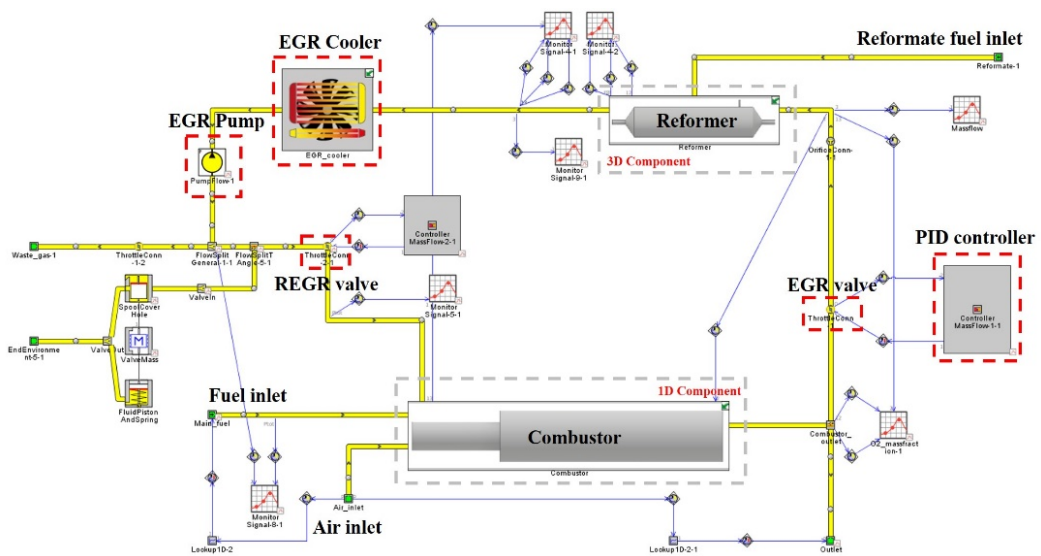


Figure 3-10. Schematic of closed-loop cycle at GT-suite.

### 3.4.2 Step transient operation mode analysis

Step transient operation mode은 MILD combustion을 위한 Reformed EGR gas 사용영역을 제시하기 위해 구성한 것으로, 각 운전조건을 시간에 따라 EGR valve 와 Reformed EGR valve 를 변화함으로써 concept operation mode 를 도출하였다.

실제 가스터빈 운전을 모사하기 위해 step transient operation 구성에는 단일 component 관점에서 해석을 수행하는 것이 아닌, 시스템 전체 성능 관점에서 해석을 수행할 필요가 있다. 따라서 open-loop cycle 과 closed-loop cycle 에서 구성한 3D component 개질기를 1D 로 변환하여 1D gas turbine closed-loop cycle 을 구성하였다.

Figure 3-11의 concept operation mode 에서 부분 부하운전점인 1~3.5bar 의 운전점을 제외하고, 수소를 첨가하는 운전점은 4bar 와 4.5bar 에 한정되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 발전용 가스터빈 연소기의 특성을 고려한 것으로써, 열출력이 150kW(오차범위  $\pm 10\%$ ) 근방에서 수소 첨가 target 운전점을 구성하였기 때문이다.

Figure 3-12 에 표기한 pre-reforming transient operation mode 는 reformed EGR 운전점 이전에 약 20 초간 4bar 에서 수소 첨가 10%(Vol.%@Main fuel) 운전점을 pre-reforming 을 구성하였고, reformed EGR gas 가 target 수소 첨가량에 도달하는 응답 속도 차이를 관측하고자 하였다.

본 연구에서는 step transient operation 을 통해 구성한 closed-loop cycle 에서 개질기의 작동구간인 reformed EGR gas 사용영역의 타당성을 검증하며, reformed

EGR gas 사용영역에서 연소 특성 및 on-board reforming gas turbine system 에서 closed-loop cycle 해석을 수행하였다.

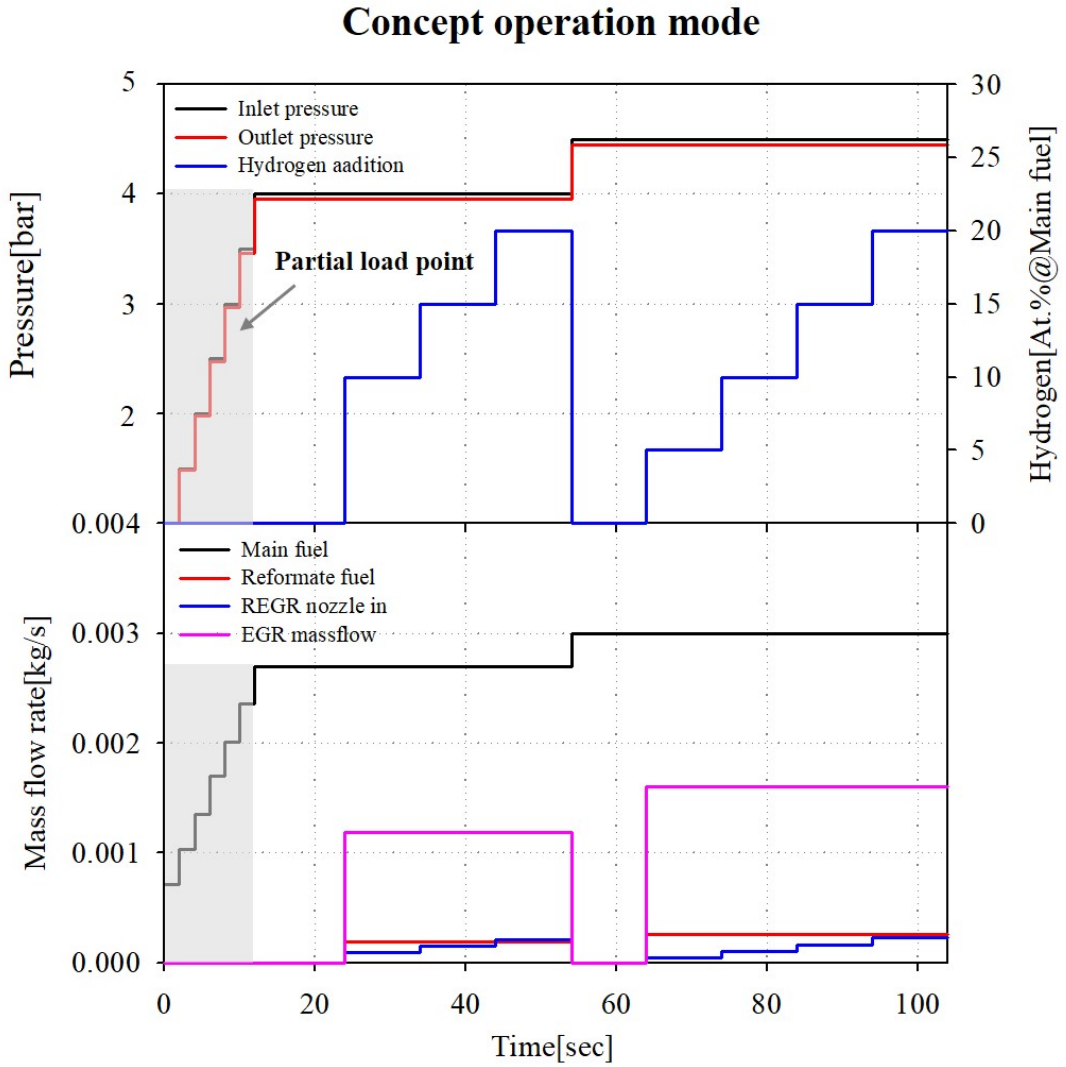


Figure 3-11. Concept transient operation mode.

### Pre-reforming operation mode

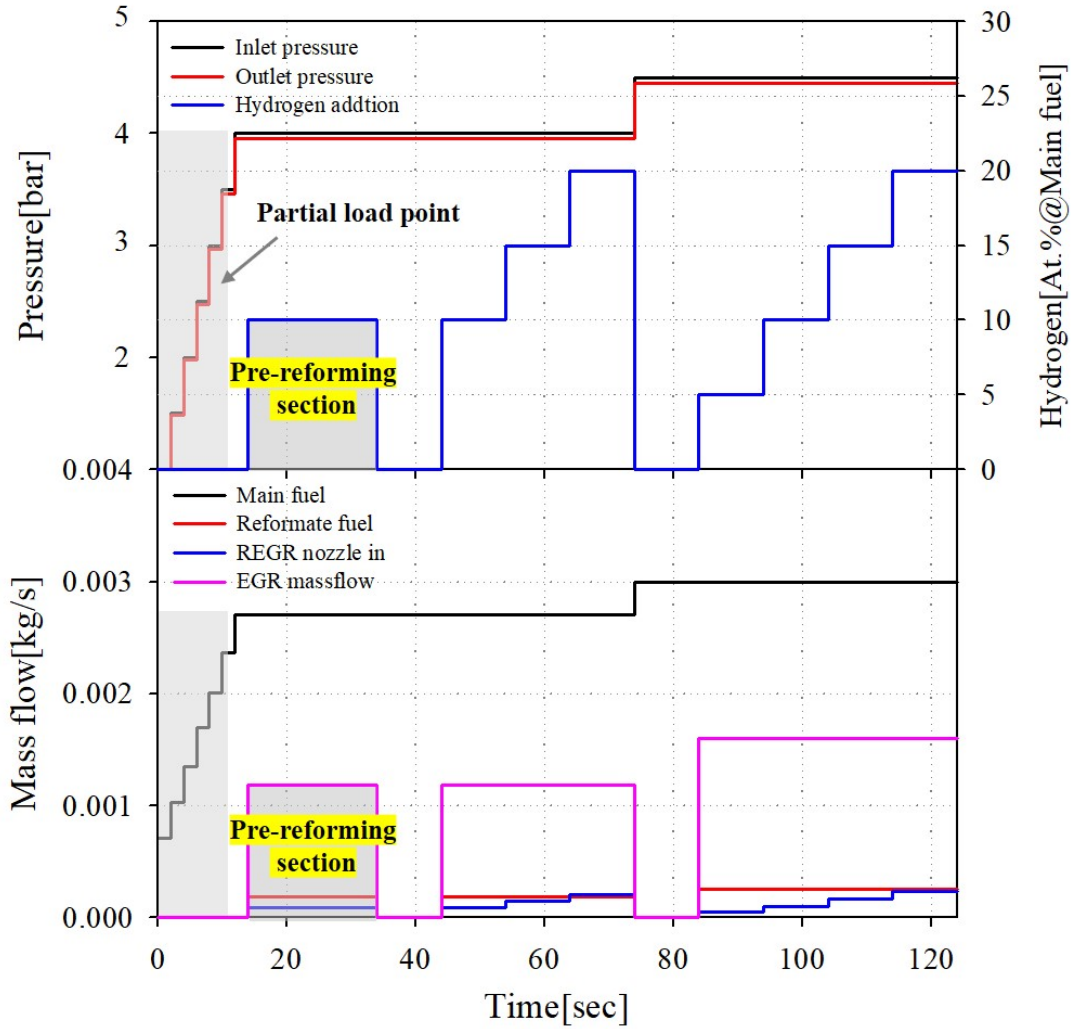


Figure 3-12. Pre-reforming transient operation mode.

### 3.4.3 Conversion efficiency

Conversion efficiency 는 개질기에서 발생된 수소가 연소기에 재첨가될 때 효율적인 운전점을 도출하기 위해 계산하였다. Conversion efficiency 는 개질 연료를 기준으로 재참여되는 수소의 질량을 mass balance 를 통해 계산하였으며, 이를 통상적으로 사용되는 부분산화 개질의 conversion efficiency 와 비교하여 on-board reforming 의 효율적인 운전점을 확인하였다:

$$\text{Conversion efficiency} = \frac{\dot{m}_{\text{Reparticipated hydrogen}}}{\dot{m}_{\text{Reformate fuel}}} \times 100(\%) \quad (22)$$

이는 추후 lean pre-mixed combustion 운전영역과 MILD combustion 운전영역간의 모드 변환구간을 도출하는데 있어 연구적 자료로써 사용될 것으로 기대된다:

### 3.5 Summary and overall research scopes

본 연구의 전체 흐름을 figure 3-12 에 나타내었다. 연구는 신 연소기술인 MILD combustion 구현을 위해 희박·저온 연소 환경을 조성하고, 희박 운전의 문제점을 해결하기 위해 개질 반응을 통한 소수 첨가를 목표로 연구를 수행하였다. 이를 통해 최종적으로 on-board reforming 운전 구간을 도출하고자 하였다.

본 연구의 target 연소기 설계에 앞서, 설계 신뢰도를 확보하기 위해 H-class 열출력 100MWth 급의 연소기 해석을 수행하였다. 또한 혼합도의 영향인자인 swirl angle 과 mixing length 변화가 혼합도에 미치는 영향을 파악하는 연구를 수행하였다[44]. 연구에서는 혼합도가 향상될수록 TIT 가 감소하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 target 연소기로 down-scaling 과정에서 Swirl number 를 0.8 인 강선회(High swirl)로 구성함으로써 연소기 내부 혼합도를 향상하였다.

Target 연소기 설계는 reference 연소기를 기반으로 연소영역 설계식을 통해 down-scaling 하였다. 연소영역 설계식은 Combustion intensity(CI)와 combustion loading parameter(CLP) 두 수식을 통해 연소기 기초설계를 수행하였다. 설계된 연소기는 메탄을 주 연료로 하는 열출력 150kW 급 연소기이며, Dry low NOx 를 지향한다. Target 연소기는 내부 혼합도를 향상하기 위해 노즐의 형상을 변형하는 연구를 수행하였다.

개질기는 부분산화 개질 반응 화학식을 기반으로, 개질기로 유입되는 EGR 질량유량과 개질 연료량을 도출하였다. 도출된 수치들을 기반으로 개질기의 concept 형상 설계를 수행하였다. 형상 설계를 위해 3D 설계 프로그램인 Inventor 를 사용하였으며, EGR inlet 과 fuel inlet 그리고 outlet 으로 구성되어

있는 개질기를 설계하였다. 본 연구에서는 기초적인 부분산화 반응을 통해 개질되는 수소수율을 확인하고자 하였으며, 개질기 벽면에서의 복합적인 열전달과 촉매를 통한 개질 반응은 고려하지 않았다.

개질기는 성능분석을 위해 출구단(outlet)에서 수소 발생량을 측정하였으며, 개질기 내부 체류시간과 개질 반응 온도를 변화하여 개질 수율(hydrogen yield)을 확인하였다. 이를 통해 개질 수율을 만족하는 design point 를 도출하였다.

설계된 target 연소기와 개질기의 연계해석을 수행하기 위해 reformed EGR loop 에 적용하였다. 먼저 연소 후 배기가스가 개질기로 유입되는 단방향 연계해석인 open-loop cycle 을 구성하였다. Open-loop cycle 에서는 연소 후 배기가스를 개질기로 유입하기 때문에 개질기의 boundary condition 조성에 정확도를 높이며, 개질기 성능의 신뢰도를 높일 수 있는 방법이다. 따라서 개질기 성능 분석을 위해 각 운전점에서 target 수소량에 만족하는지 측정하며, 연소기의 target 운전점에서 순수한 수소를 유입하여 연소 성능을 분석하는 독립적 연계 해석을 수행하였다.

Closed-loop cycle 은 양방향 연계해석을 위해 연소 후 배기가스가 개질기로 유입되며, target 운전점에서 reformed EGR gas 를 연소기에 재유입 되도록 구성하였다. 이를 통해 각 component 변화 에 다른 시스템 성능 변화를 모사하는 1D-3D 연계해석을 수행하였다.

구성한 on-board reforming gas turbine cycle 에서 개질 운전구간을 도출하기 위해 다양한 운전점을 모사하는 step transient operation 을 구성하였으며, 이를 위해서는 설계된 연소기와 개질기가 모두 1D 로 구성된 시스템을 modeling 하였다.

추가적으로 개질 응답시간 개선을 위해 pre-reforming section 을 구성하였으며, 비교를 통해 pre-reforming 의 유의미한 결과를 도출하였다.

최종적으로 MILD combustion 과 희박 예혼합 연소의 운전모드 전환을 위해 energy conversion efficiency 측면에서 통상적인 부분산화와 비교하여 on-board reforming gas turbine cycle 의 효율적인 운전점을 도출하였다.

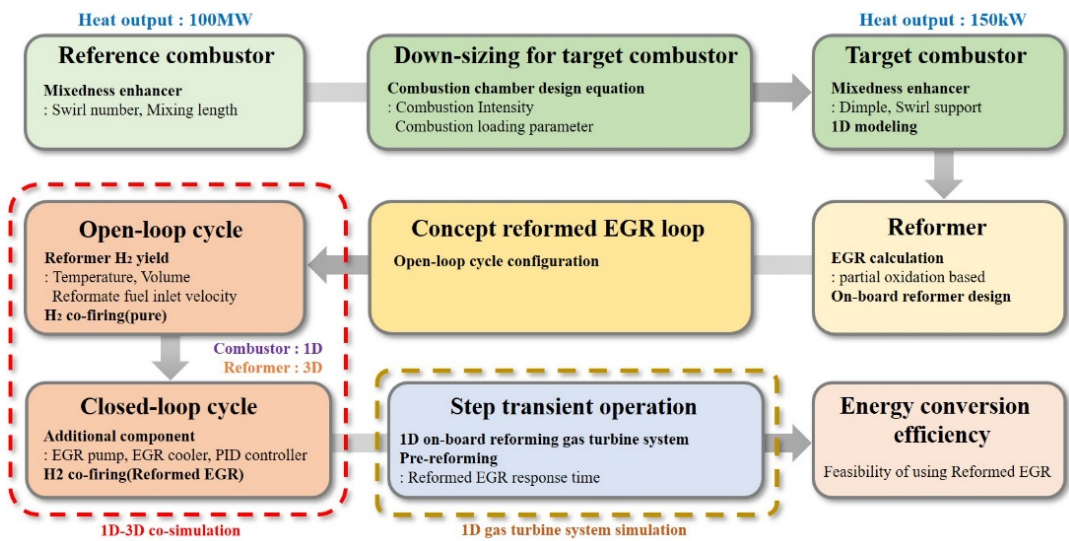


Figure 3-13. Overall research flow.



## CHAPTER 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Reference combustor analysis results

Target 연소기 해석에 앞서, 선행연구에서 수행한 reference H-class 연소기의 해석결과를 나타내었다. Figure 4-1 은 reference 연소기의 형상으로, 연료-산화제의 혼합구간인 mixing area 와 연소영역인 combustion area 로 구분된다. 연료의 분사방식은 산화제 유입방향과 수직인 jet in cross 방식이며, mixing length 에 위치한 swirler 에 의해 난류강도가 증가되며 혼합을 향상을 유도한다. 혼합된 연료-산화제는 mixing length 후단의 heat source 에 의해 연소되며, 연소과정을 거쳐 outlet 으로 배기가스가 배출되는 구조이다.

다음 table 4-1 은 reference 연소기에서 swirl number 와 mixing length 가 혼합도에 미치는 영향을 파악하기 위해 설정한 변수를 나타내었다. 이를 통해 4.1 절에서는 다양한 해석 point 에서 non-reacting flow 와 reacting flow 을 통해 혼합도 변화와 연소기 출구단의 온도를 비교하였다.

먼저 Figure 4-2 는 reference 연소기의 연소해석 결과를 나타내었다. 해석결과 평균 연소온도는 1850K 이며, 평균 equivalence ratio 는 0.53 임을 확인하였다. 이는 H-class 의 target TIT 가 1873 임을 감안하였을 때, 오차범위 5% 이내이므로 유의미한 해석결과임을 알 수 있다.

또한 Figure 4-3 은 연소기 출구단에서 내부 압력이 수렴되는 결과를 나타낸 것이다. 해석결과, 수렴된 연소기 출구 압력은 2.25MPa 로써, 노즐 입구 압력인 2.4MPa 와 비교하여, 6.3%의 압력강하가 발생하였다. 통상적인 연소기 설계가 연료

노즐 입구부터 연소기 출구까지의 압력강하를 5% 이내로 고려해야 함을 감안한다면, 높은 압력강하가 발행하는 것을 볼 수 있다. 이는 연소기 설계에 있어 연소온도 뿐만 아닌 혼합도 향상인자와 aspect ratio 그리고 cylindrical factor 등 다양한 요소들이 함께 고려되어야 함을 시사하는 결과라 할 수 있다. 따라서 target 연소기 설계에서는 압력강하를 줄이고자 다양한 인자를 고려하였다.

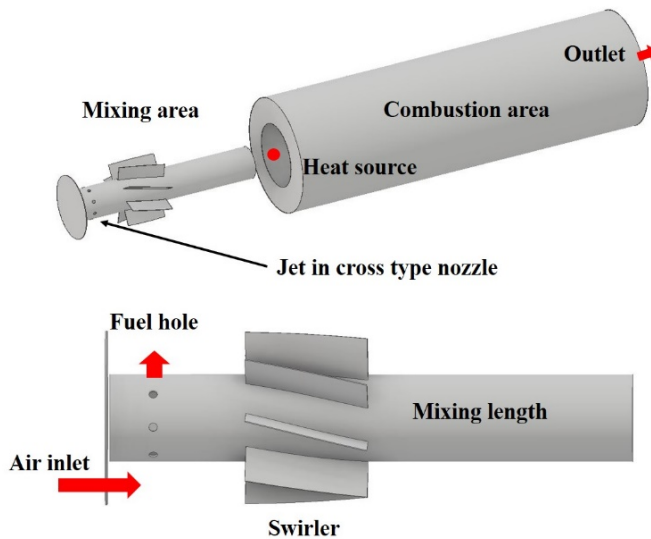


Figure 4-1. Reference combustor geometry and specifications.

Table 4-1. Parameters used for parametric study.

Case	Symbol(Unit)	Value
#1.	Swirl number	0.215
	Mixing length(mm)	350
#2.	Swirl number	0.663
	Mixing length(mm)	350
#3.	Swirl number	0.215
	Mixing length(mm)	300

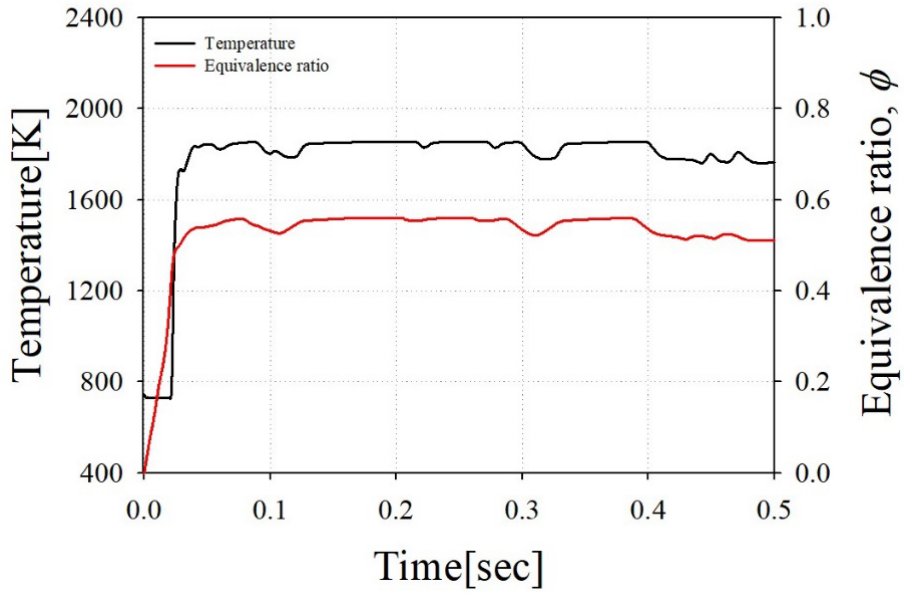


Figure 4-2. Combustion temperature for case 1.

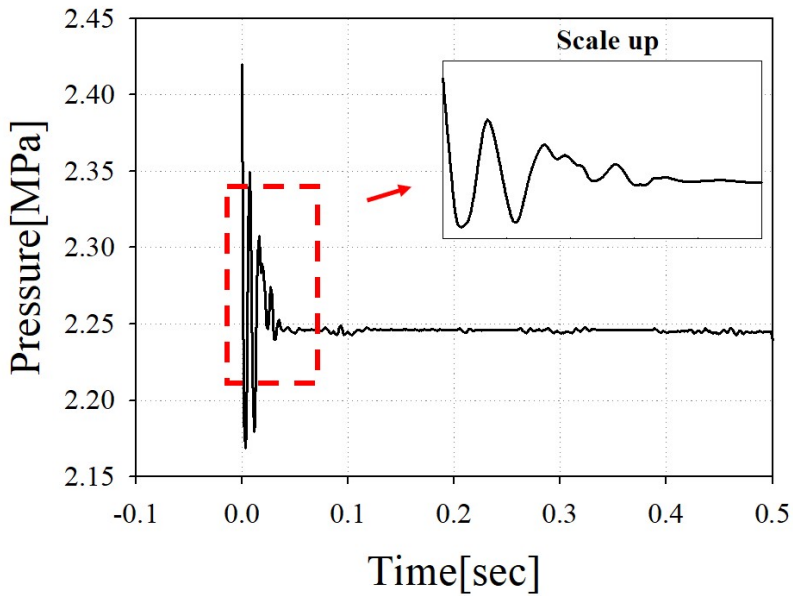


Figure 4-3. Combustor outlet pressure for case 1.

### 4.1.1 Non-reacting flow

Figure 4-4 는 case study 에 따른 non-reacting flow 시 연료의 혼합도를 나타내기 위해 메탄의 분포도를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯, 가장 높은 swirl number 에 해당하는 case 2 의 혼합도가 가장 큰 것으로 확인되었다. 이는 연료 분사 후, swirler 를 바로 통과하는 case 1 의 경우보다, 분사된 연료가 swirler 를 통과하기 전에 일정 체류시간이 확보되는 case 2 의 경우, 더 균일한 혼합이 가능함을 보여준다. 반면, case 3 는 case 1 과 동일한 swirl number 조건에서 mixing length 를 상대적으로 짧게 구현한 것으로써, 그림에서 볼 수 있듯이, 불 균일한 혼합도를 야기한다. 이를 통해 swirl number 및 mixing length 가 혼합도에 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

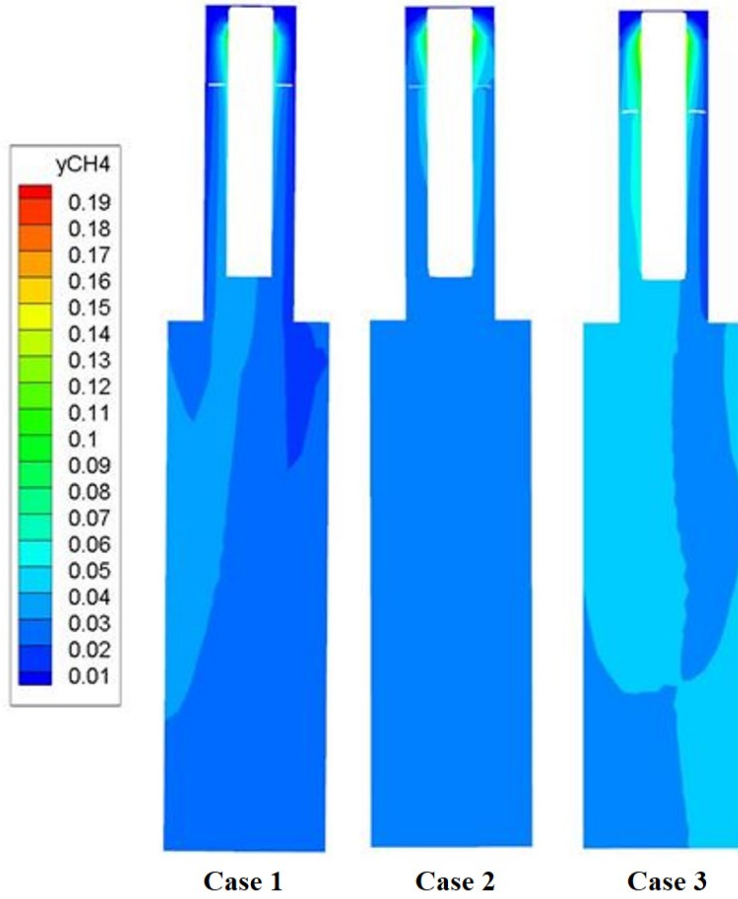


Figure 4-4. Fuel concentration in non-reacting flow for each case.

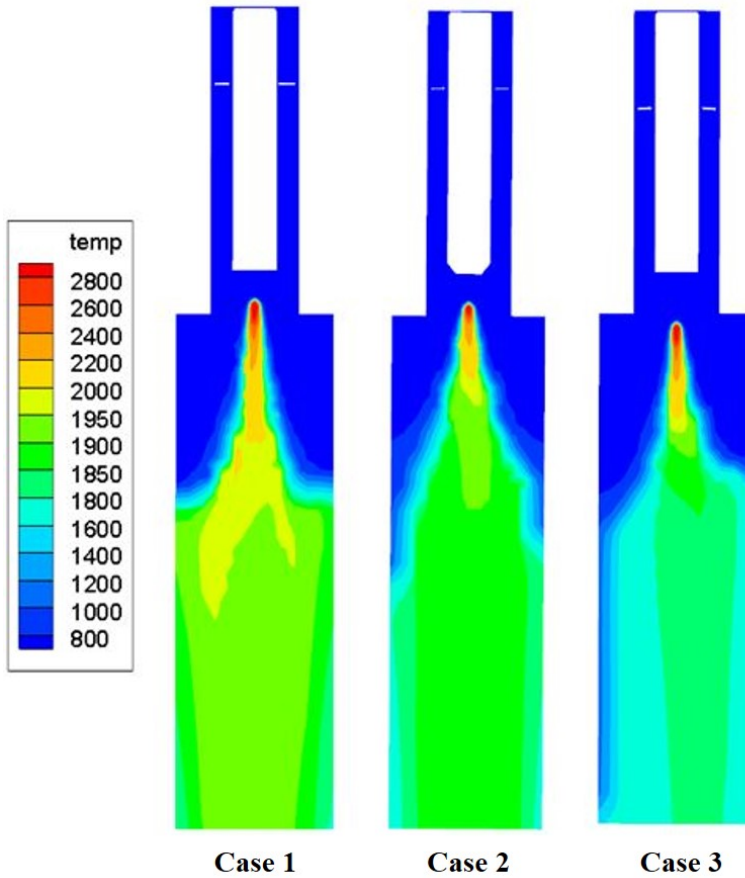
## 4.1.2 Reacting flow

Figure 4-5는 case study에 따른 reacting flow 시 연소 과정에서 발생한 온도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯, 가장 높은 swirl number에 해당하는 case 2에서 화염의 형상은 V형태로 안정적인 것을 보이지만, 반면 case 2와 case 3는 상대적으로 화염의 형상이 불안정한 모습을 알 수 있다. 또한 혼합도가 가장 높은 case 2의 경우, 연소온도가 가장 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있다.

다음 Figure 4-6은 연소실 출구단의 온도분포를 나타낸 것이다. 각 case 별 변수조건에 따라 연소실 출구단의 온도분포가 변화하는 것을 확인할 수 있으며, non-reacting flow에서 혼합도가 가장 좋은 case 2의 온도분포가 균일한 것을 볼 수 있다. 또한, 화염의 형상이 치우쳐 있는 case 1, 3는 온도분포가 비교적 균일하지 않은 것을 볼 수 있다. 연소실 출구단의 온도는 발전시설에 있어 출력을 결정하는 TIT와 더불어 터빈 블레이드에 열적 영향 인자인 pattern factor에 영향을 미친다. 따라서 고른 연소온도 분포는 연소기 설계 과정에 있어 중요한 인자 중 하나이다.

Figure 4-7은 각 case에서 연소실 출구단의 평균 온도를 나타낸 것이다. H-class의 TIT가 1873K임을 감안하면, 해석결과는 단일 조건임에도 불구하고 case 1을 제외한 나머지는 오차범위를 벗어난 결과를 보여준다. 특히 case 2의 경우 상대적으로 높은 혼합도를 보이지만 낮은 연소온도 분포를 달성하였다. 이는 연소영역의 aspect ratio를 포함한 mixing length, swirler angle 및 position 등의 최적화와 fuel injection trajectory, fuel staging과 같은 연료 분사전략

최적화를 고려하지 않은 기본 해석결과임을 감안해야 한다. 따라서 target 연소기 설계에 있어 연소온도와 압력강화와 더불어 해당 변수들에 대해 심도 있는 고찰이 요구되며, 최적화할 필요가 있다.



**Figure 4-5. Temperature distribution in reacting flow for each case.**

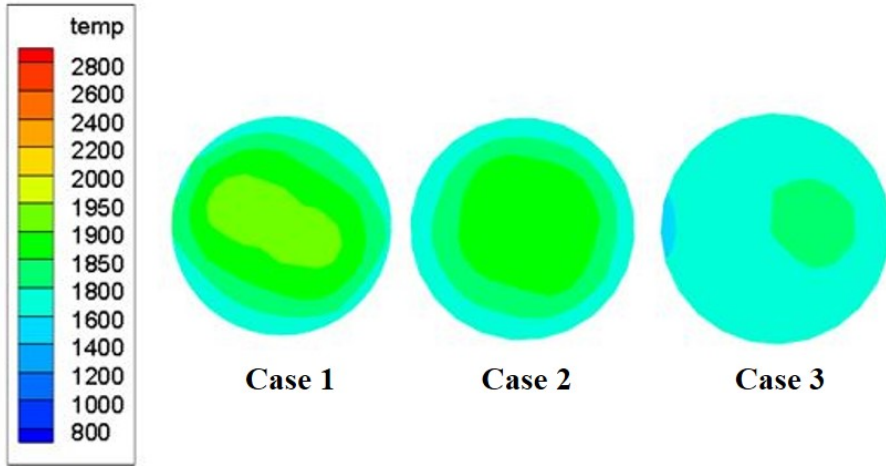


Figure 4-6. Temperature distribution at combustor outlet for each case.

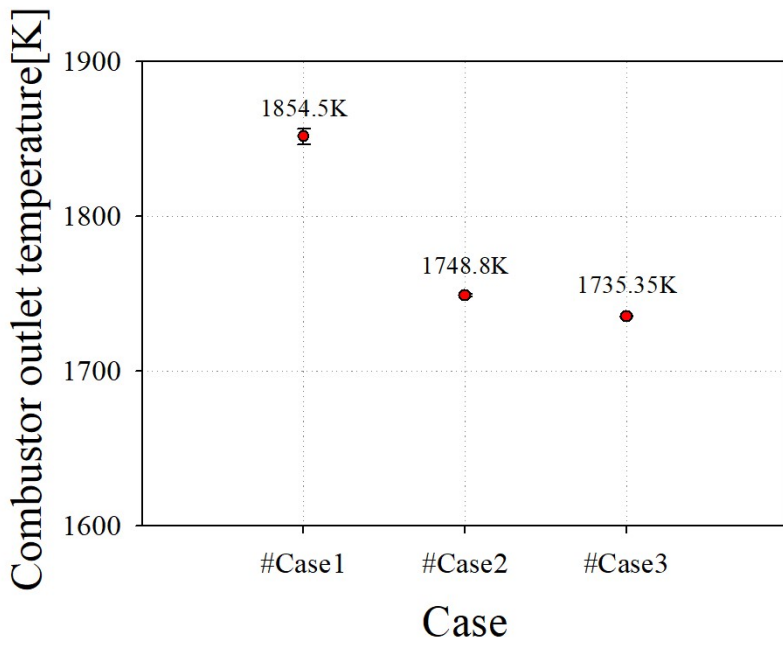


Figure 4-7. Average combustor outlet temperature for each case



## 4.2 Detailed target combustor analysis results

### 4.2.1 Reacting flow

Target 연소기 노즐 설계는 앞서 3.2 절에서 서술한 연소영역 설계식 combustion intensity 와 combustion loading parameter 를 이용하여 연소영역의 체적을 도출하였으며, 역산을 통해 노즐의 상세설계를 수행하였다. 설계된 연소기는 메탄을 주 연료로 사용하며, 단일 노즐과 원통형 형상을 기반으로 한다.

Figure 4-8 은 설계된 연소기를 최대 부하운전인 4.5bar 의 reacting flow 에서 해석을 수행한 결과로, 연소기 출구의 평균 온도와 equivalence ratio 를 확인하였다. 연소온도는 평균 1209K 으로써 target TIT 인 1200K 의 설계 오차범위 이내( $\pm 5\%$ )를 만족하며, 평균 equivalence ratio 는 0.335 에서 운전을 한다. 또한 희박·예혼합 연소를 지향하는 MILD combustion 을 위해 한계 연소영역인 lean blow out(LBO)를 나타내었다. LBO 지점은 0.32 으로 해당 영역 이하에서 운전할 경우 화염이 불안정하며 소실이 되는 영역이기 때문에, 희박 운전을 모사하는데 중요한 인자이다.

다음 Figure 4-9 는 연소실 출구단에서 평균 NOx 배출량을 나타낸 것이다. Thermal NOx 는 연소온도에 의해 발생하는 것이 지배적이기 때문에, Figure 4-8 의 연소온도와 함께 고려되어야 한다. 연소 반응 초기에는 연소실 내부 활발한 연소반응으로 인해 연소온도가 fluctuation 이 발생하는 것을 볼 수 있다. 동시에 thermal NOx 측면에서는 배출 피크가 발생하지만, 연소온도가 수렴된 후에는 감소하여 약 2ppm 에서 수렴하는 것을 볼 수 있다. 설계된 연소기의 target NOx

배출량이 5ppm 이하인 것을 감안하면, down-scaling 한 연소기의 해석결과가 타당한 결과임을 알 수 있다.

Figure 4-10 은 연소실 출구에서 측정된 내부 압력의 변화이다. 해석을 수행한 연소기의 입구 압력은 4.5bar 이며 출구단은 4.45bar 로써, 총 압력강하는 1.2%가 발생하였다. 압력강하는 설계된 연소기의 swirl number 가 0.8 인 강선회 환경과 최대 부하 운전 압력임을 고려했을 때, 상대적으로 압력이 낮은 부분부하 운전에서는 더 적은 압력강하를 달성할 수 있을 것이다.

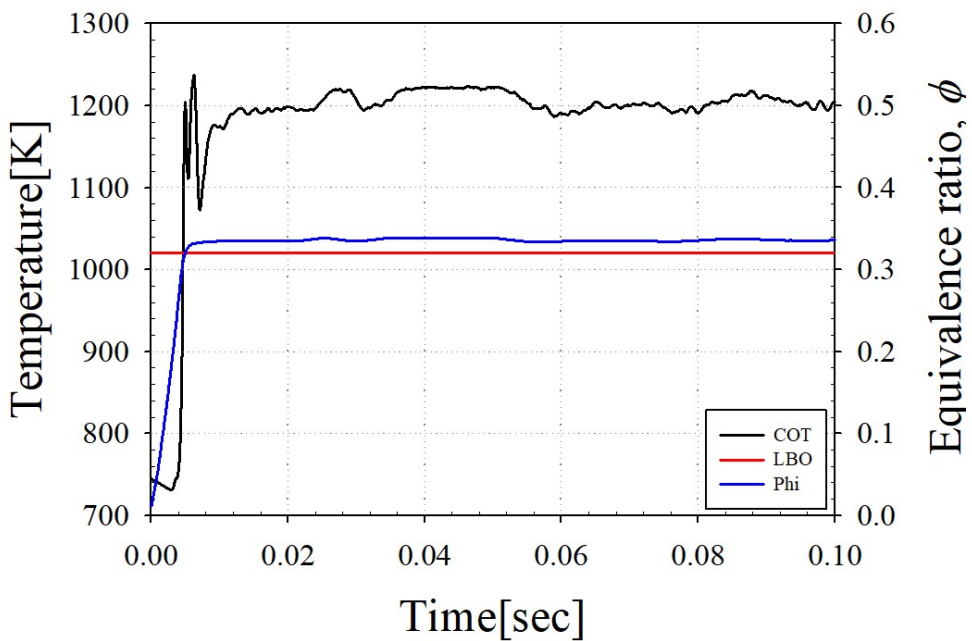


Figure 4-8. Combustion outlet temperature and equivalence ratio of target combustor nozzle.

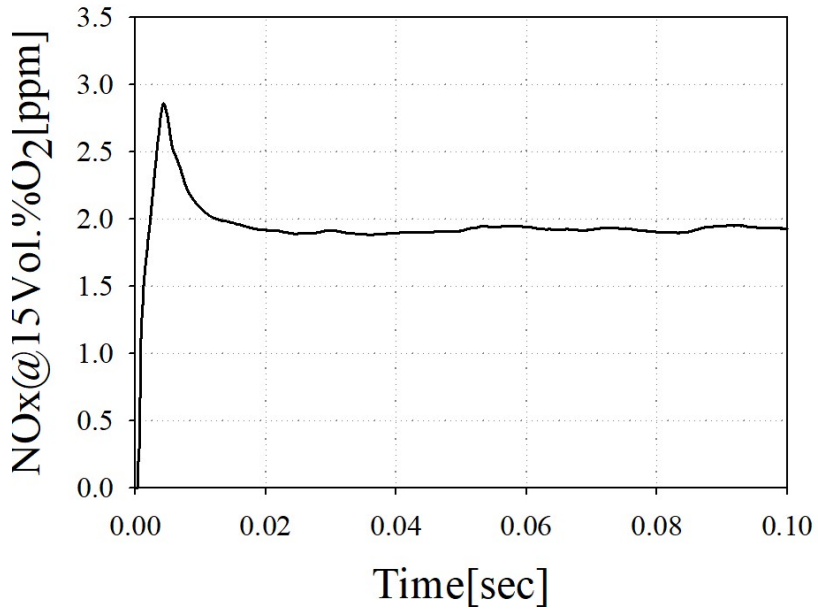


Figure 4-9. NOx emission of the target combustor nozzle.

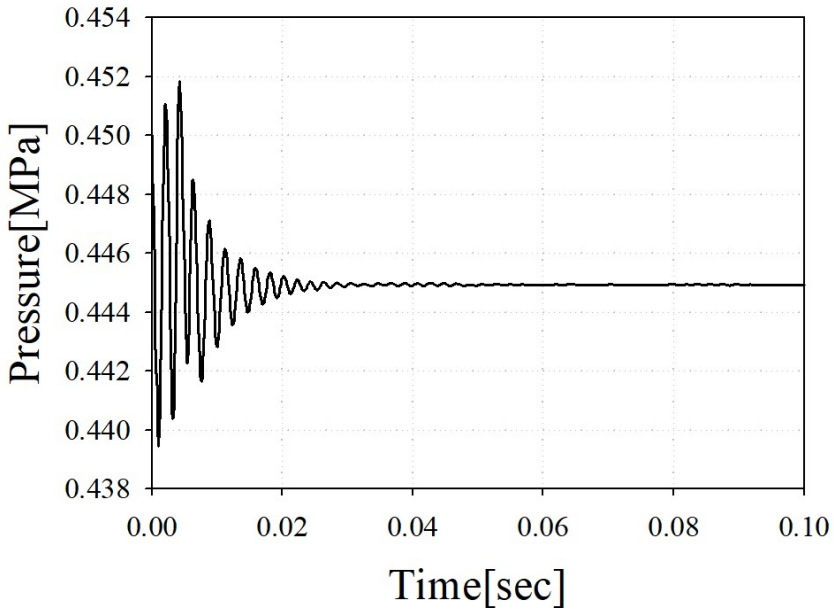


Figure 4-10. Internal pressure of target combustor nozzle.

## 4.2.2 Concept nozzle analysis results

Concept nozzle 해석결과를 비교하기 위해 down-scaling 한 target 연소기를 standard model 로 지정하였으며, 연소기 노즐의 형상 변형을 통해 도출한 dimple model 과 swirl support model 로 분류하여 비교하였다. Figure 4-11은 mixing area 에서 유속분포를 나타낸 것이다. Dimple model 은 standard model 과 비교하였을 때, 상대적으로 유속이 느린 구간이 발생하는 것을 확인하였다. 이로 인해 dimple 패턴이 위치한 노즐 끝단 벽면에서 유속이 느린 vortex 가 형성되었다. Swirl support model 은 mixing length 에 pin 위치를 변화하여 pin 1, 2, 3 로 분류하였으며, 설치 위치에 따라 swirler 영역부근에서 유속이 변화하는 것을 확인하였다. 특히 pin 2 의 경우 가장 넓게 고속의 영역이 분포하는 것을 확인하였으며, 반면 pin 3 는 고속의 영역이 감소하는 것을 확인하였다.

이에 따라 Figure 4-12 는 유속변화에 따른 연료분포도 변화를 확인하기 위해 주 연료인 메탄의 분포를 나타내었다. Dimple model 은 상대적으로 유속이 느린 구간에서 연료가 농후한 구간을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Dimple 이 혼합도 향상 측면보다는 유동의 체류시간을 증가시켜 국부적으로 연료가 농후한 환경을 조성하는데 있어 도움이 될 것이라 판단된다. 또한 Swirl support model 에서는 pin 의 위치에 따라 연료분포가 변화하는 것을 확인하였다. 이를 통해 노즐 끝단의 형상 변경과 swirl support 설치 위치에 따른 유속변화를 통해 혼합도에 미치는 연관성을 확인할 수 있었다.

따라서 혼합도와 NOx 배출량의 상관관계를 확인하기 위해, Figure 4-13 에서는 reacting flow 에서 연소실 출구단의 평균 NOx 배출량을 측정하였다. NOx 배출량은

standard model 과 비교하여 Dimple model 의 경우 NOx 배출량이 약 0.4ppm 가량 증가한 것을 확인하였다. 이는 노즐 끝단에서 저속의 영역이 분포됨에 따라, 혼합도가 감소하여 국부적으로 고온의 영역이 발생하였고, NOx 배출량 증가로 이어진 것이라 판단된다. 반면 swirl support 를 설치한 pin model 은 전반적으로 standard model 에 비해 NOx 배출량이 감소되는 경향성을 확인하였다. 특히 swirl support 를 mixing length 중단부에 설치한 pin 2 에서는 NOx 배출량이 약 0.7ppm 가량 감소하였다. 이는 연소기 노즐 해석결과에서 pin 설치 위치에 따른 유속의 변화가 발생하며, 연소기 내부 혼합도 향상을 통해 NOx 배출량 저감으로 이어진 것을 알 수 있다.

이를 통해 본 절에서는 mixing area 에서 swirl support 가 연소실 내부 혼합도에 유의미한 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 특히 swirl support 설치 위치에 따른 혼합도가 향상된 결과를 도출하였다.

선행 연구에서는 혼합도 향상을 위해 다양한 기술들이 제시가 되었지만 별도의 동력을 요구하는 기술이 많으며, 복잡한 형상과 제작 난이도로 인해 산업에 직접적인 적용이 어렵다는 문제점이 있었다. 하지만 본 연구에서 나타낸 기술은 기존 기술과 비교할 때 별도의 동력을 사용하지 않으며, 국부적으로 형상변형을 통해 혼합도 향상을 도출하고자 하였다. 이러한 결과는 독자적인 가스터빈 노즐의 형상 구축을 목표로 하는 현 산업계의 연구 동향에 있어 유의미한 결과라고 판단된다.

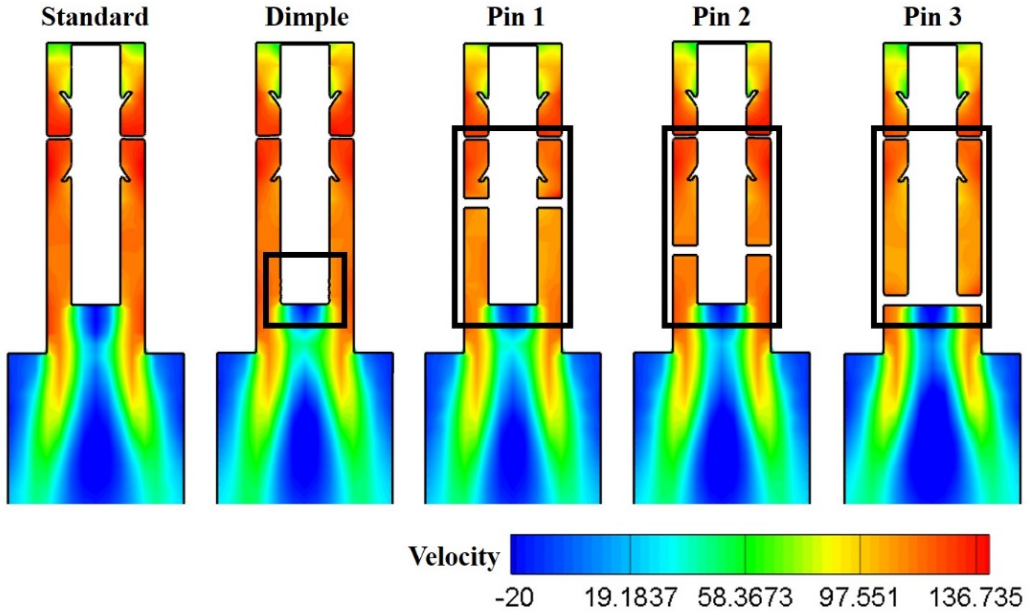


Figure 4-11. Internal velocity of target combustor nozzle.

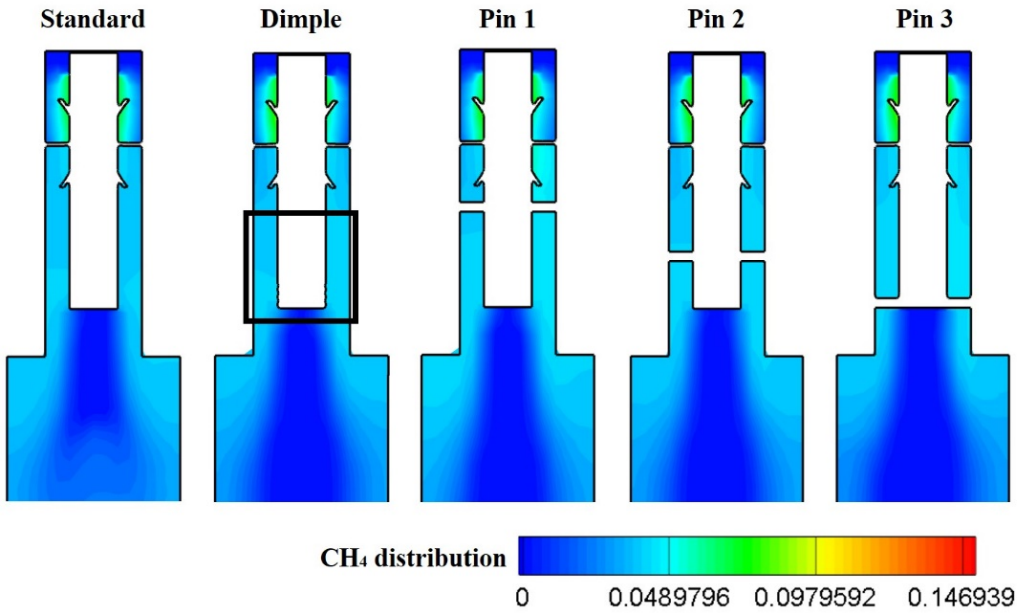


Figure 4-12. Internal fuel concentration of target combustor nozzle.

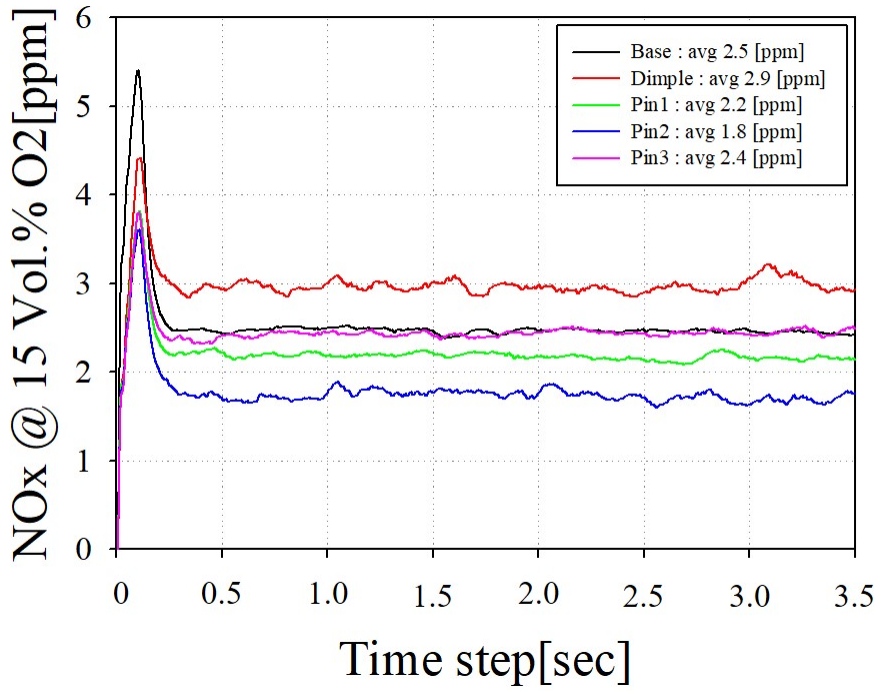


Figure 4-13. Effect of nozzle geometry on nozzle performance and emission characteristics.

### 4.2.3 Hydrogen co-firing

Figure 4-14는 연소기 해석에 있어, CFD analysis plane을 나타낸 것이다. plane 위치는 연소 영역의 총 길이(L)을 기준으로 나타내었다. Plane 1, 2, 3는 길이방향에 수직이며, plane 4는 축방향에 수직으로 구성하였다. 가스터빈 연소기 해석은 최대 부하 운전점인 4.5bar 에서 수행하였으며, 수소 첨가가 연소에 미치는 영향을 확인하고자 하였다.

Figure 4-15는 수소 첨가 운전점 해석에 앞서, 수소를 첨가하지 않은 운전점(0% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 23% O<sub>2</sub> w/ Wt.%)에서 연소실 내부의 온도 분포와 OH radical 발생량 그리고 NO<sub>x</sub> 분포를 나타내었다. OH radical은 화학반응 시 광학적으로 빛을 내는 특성을 가지며, 연소반응에 있어 화염의 형상을 관측하는데 적합한 인자이다. 따라서 본 연구에서는 OH radical을 통해 화염의 형상을 관측하고 연소 안정성을 판단하는 지표로써 사용하였다.

먼저 연소영역의 상단부  $x/L=0.1$ (Plane 1)에서 중심은 heat source에 근접한 영역으로써, 고온의 연소환경이 heat source 주변에 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 heat source에 의해 연소반응이 활발하게 발생한 것으로써, 이로 인해 국부적으로 Thermal NO<sub>x</sub> 발생량이 10ppm 이상 활발하게 발생한 것을 확인하였다. 하지만 연소온도는 연소영역의 후단부에 가까워질수록 희석되는 경향성을 볼 수 있으며, NO<sub>x</sub> 발생 또한 연소온도가 희석됨으로써 연소 영역 후단에서는 고르게 분포되는 것을 확인하였다. 특히 Figure 4-15의 우측에 나타낸 OH radical의 경우 중심부로부터 주변으로 분포영역이 이동하는 것을 확인할 수 있다.



연소해석 결과를 통해 화염의 위치와 연소 성능을 확인하였으며, Figure 4-16에서는 수소를 첨가하지 않은 운전점에서  $x/D=0.5$ (Plane 4)의 CFD 해석결과를 나타내었다. 해석은 연소반응 초기 화염의 확산반응을 확인하기 위해 OH radical 분포와 온도분포를 연소 영역 상단부에서 시간에 따라 나타내었다. Figure 4-16에서 (a)는 OH radical의 분포를 iso-surface로 나타낸 것으로, 이는 CFD 해석을 통해 도출된 결과를 입체적으로 시각화 하기위해 많이 사용되는 기법 중 하나이다. (b)는 OH radical을 plane 4에서 contour로 표현하였으며, (c)는 연소온도 분포를 나타내었다.

해석결과, OH radical과 연소온도는 heat source 주위에서 농후하게 형성되는 것을 볼 수 있다. 또한 노즐 끝단에 화염이 부착되어 안정적인 화염의 형상을 확인하였다. 노즐부와 화염이 부착되지 않은 부상 화염(lift-off flame)은 화염의 불안정성과 동시에 소실을 일으킨다. 이후 시간이 지남에 따라 heat source 주위에서 주변으로 OH radical과 연소온도가 확산되는 것을 볼 수 있다. 특히 phase 3(time=0.01s)에서는 OH radical을 통해 inner recirculation zone(IRZ)이 형성되는 것을 확인할 수 있다. IRZ는 연소기 내부의 난류로 인해 형성되며, 연소의 재참여 및 화염의 안정성에 영향을 미치는 인자이다.

연소온도를 나타낸 (c)에서는 온도 분포가 고르지 않으며, 화염의 확산이 원활하게 이루어지지 않은 것처럼 표현되었다. 이는 나타낸 contour 해석결과를 통해 연소 초기 상태에서 화염의 확산 및 화염의 안정성을 확인하기 위함이며, 수렴된 상태에 대해서는 Figure 4-19에서 수소 첨가가 이루어진 운전점과 함께 나타내었다.

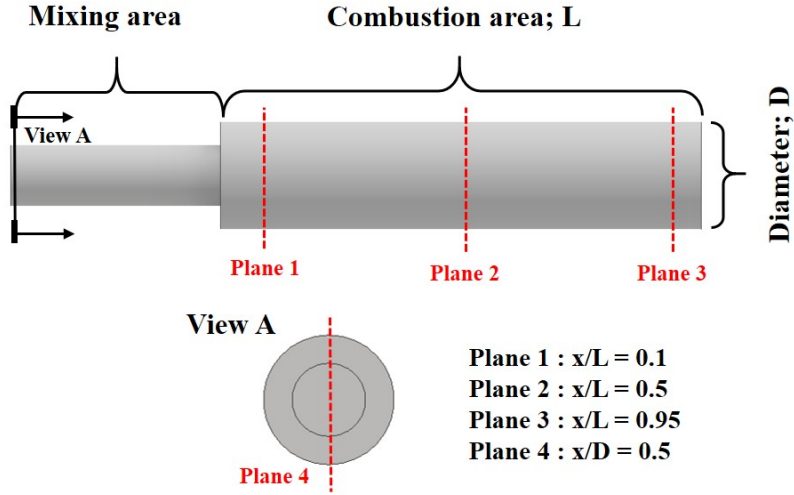


Figure 4-14. Analysis plane positions at combustor.

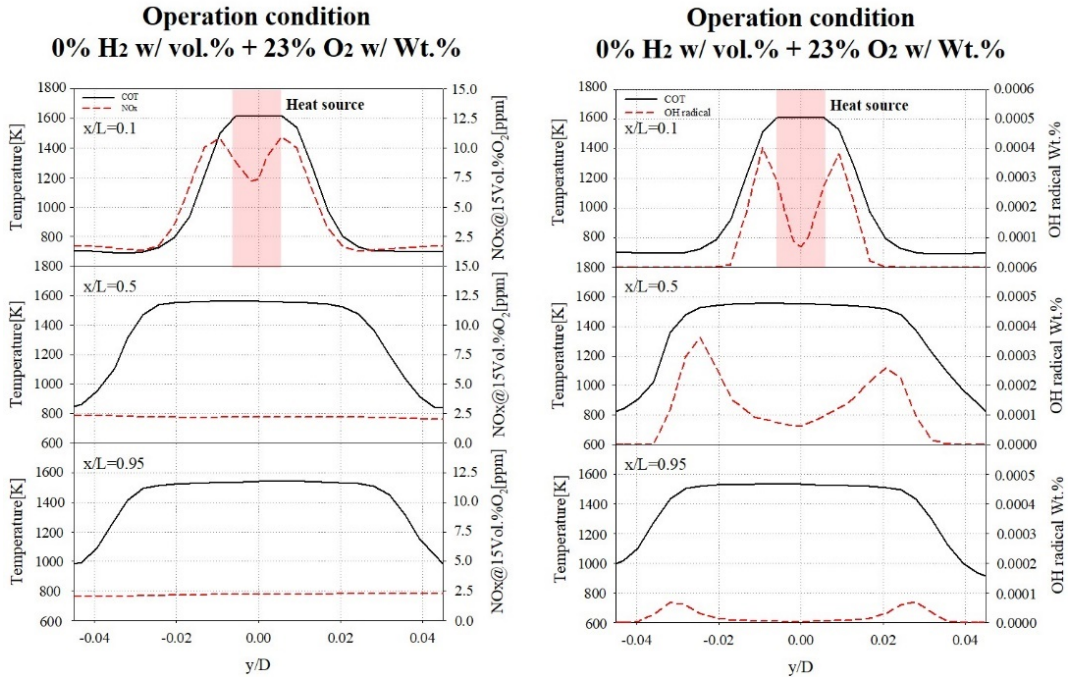
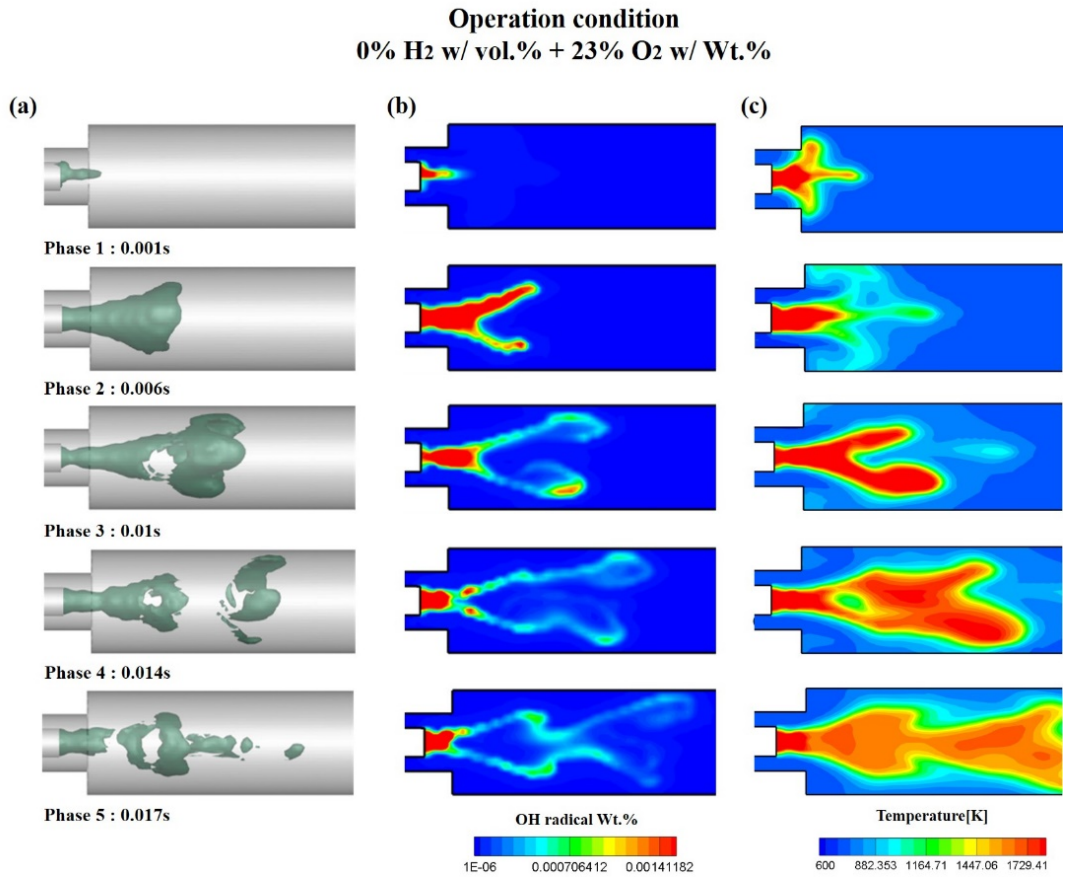


Figure 4-15. NO<sub>x</sub> and OH radical distribution of standard model without hydrogen addition.



**Figure 4-16.** In the 0% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 23% O<sub>2</sub> w/ Wt.% (a) iso-surface of OH radical, (b) Wt.% of OH radical, (c) combustion temperature distribution.

다음은 수소를 co-firing 연료로써 주 연료부피비(5%, 10%, 15%, 20%) 첨가하여 co-firing 연소 특성을 확인하였다. 특히 다양한 조성으로 구성되어 있는 reformed EGR 연구에 앞서, 순수한 수소를 첨가함으로써 산화제가 희박한 환경에서 수소가 운전영역 확장의 경향성과 화염의 안정성에 미치는 영향을 보고자 하였다.

Figure 4-17은 수소 첨가 5%(5% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 21% O<sub>2</sub> w/ Wt.%)와 10%(10% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 14% O<sub>2</sub> w/ Wt.%) 운전점에서 연소 온도 분포와 OH radical 분포를 나타내었다. 해석 결과, 수소를 첨가하지 않은 운전점과 동일하게 연소 영역 상단부(x/L=0.1, Plane 1)의 heat source 주위에서 고온의 연소 환경이 분포되며, OH radical 이 활발히 발생하는 것을 확인하였다. 또한 연소 영역의 후단부로 갈수록 연소 온도가 희석되어 고르게 분포되며, OH radical 이 중심부로부터 주변으로 분포 영역이 이동하는 경향성을 통해 Figure 4-15의 OH radical 분포도와 유사한 경향성을 볼 수 있다.

이러한 경향성은 Figure 4-18을 통해 수소 첨가가 15%(15% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 13% O<sub>2</sub> w/ Wt.%)와 20%(20% H<sub>2</sub> w/ Vol.% + 11% O<sub>2</sub> w/ Wt.%) 운전점에서도 동일한 것을 확인할 수 있다. 연소영역의 후단부로 갈수록 연소 온도는 희석되어 감소하며, OH radical 분포영역이 이동하는 것을 볼 수 있다.

앞서 연소과정에서 발생하는 OH radical 이 화염의 형상과 연소 안정성을 평가하는데 적합한 인자임을 나타내었다. OH radical 은 화학반응을 통해 형성되며, 산화제가 희박한 환경에서는 반응성이 감소하기 때문에 발생량이 감소하는 것이 통상적이다. 하지만 Figure 4-18의 수소를 20% 첨가하고 산화제가 가장 희박한 11%

운전점에서 OH radical 분포 경향성이 다른 운전점과 유사한 것을 볼 수 있다. 따라서 연소기 내부 OH radical 분포를 비교하고자 연소기 내부 CFD 해석결과를 나타내었다.

Figure 4-19는 plane 4에서 OH radical 분포를 시각적으로 나타내기 위해 contour를 통해 나타내었다. 각 운전점은 수소 첨가 (0%, 5%, 10%, 15%, 20%)와 산화제가 희석된 조건이며, 해석결과를 동일한 contour 범위에서 결과를 나타내었다. Figure 4-19의 (a)에서 확인할 수 있듯이, 산화제가 희박해짐에 따라 연소영역 상단부에서 국부적으로 발생하는 OH radical이 고르게 분포하는 것을 볼 수 있다. 반면에 연소 영역의 후단부를 나타낸 (b)에서는 수소 첨가가 증가할수록 OH radical 형성이 활발한 것을 볼 수 있다. 이를 통해 수소의 높은 반응성이 산화제가 희박한 환경에서 화염의 형성과 확산에 영향을 미치며, 추가적으로 연소 안정성이 개선됨을 확인하였다. 또한 MILD combustion 구현에 있어 수소 첨가가 연소 안정성과 운전영역 확장에 기여될 수 있음을 파악하였다.

Figure 4-20은 수소 첨가와 산화제의 농도 별 연소기 출구단의 온도를 나타낸 것으로, 연소가 이루어지는 운전점을 표기하였다. 해석결과, 수소 첨가가 증가함에 따라 산화제가 희박한 환경에서도 운전영역이 확장되는 경향성을 확인하였다. 해당 연소기는 수소 첨가가 고려되지 않은 형상에서 수소를 첨가하였기 때문에, 타겟 온도인 1200K을 달성하기 위해서는 연소영역에 대한 추가적인 설계가 필요할 것으로 판단된다. 그림에서 노란색으로 표기된 부분은 해당 수소 첨가 운전점에서 산화제가 가장 희박한 운전점에 대해 나타낸 것이다. 이를 통해 해당 운전점에서 연소 생성물을 확인하였다.

먼저 Figure 4-21 은 수소 첨가와 산화제 농도 별 해석 운전점에서 연소기 출구단의 NOx 배출량을 나타낸 것이다. 산화제가 희박한 연소환경 일수록 NOx 배출량이 감소되는 경향성을 확인하였으며, 특히 20% 수소 첨가의 경우 5% 수소 첨가 운전점에 비해 NOx 발생량이 0.7ppm 이상 감소하는 것을 확인하였다. 이는 수소의 연소반응 시 발생하는 높은 반응에너지로 인해 연소온도와 Thermal NOx 배출 증가가 예상되지만, 희박한 산화제의 환경이 이를 보완하여 NOx 배출량이 저감되는 것이라 판단되어진다.

다음 Figure 4-22 는 수소 첨가 비율에 따른 CO의 배출량을 나타내었다. 수소 첨가량이 증가됨에 따라 CO의 배출량이 감소하는 경향성을 확인하였다. 특히 20% 수소를 첨가한 경우 CO의 배출량이 큰 폭으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 연소기로 유입되는 총 연료의 질량유량은 고정되어 있기 때문에 수소가 첨가됨에 따라 주 연료인 메탄의 유량 감소와 더불어 수소의 높은 반응성으로 인해 탄소산화물 계열 연소 생성물인 CO의 배출량 감소에 영향을 미친 것으로 판단되어진다.

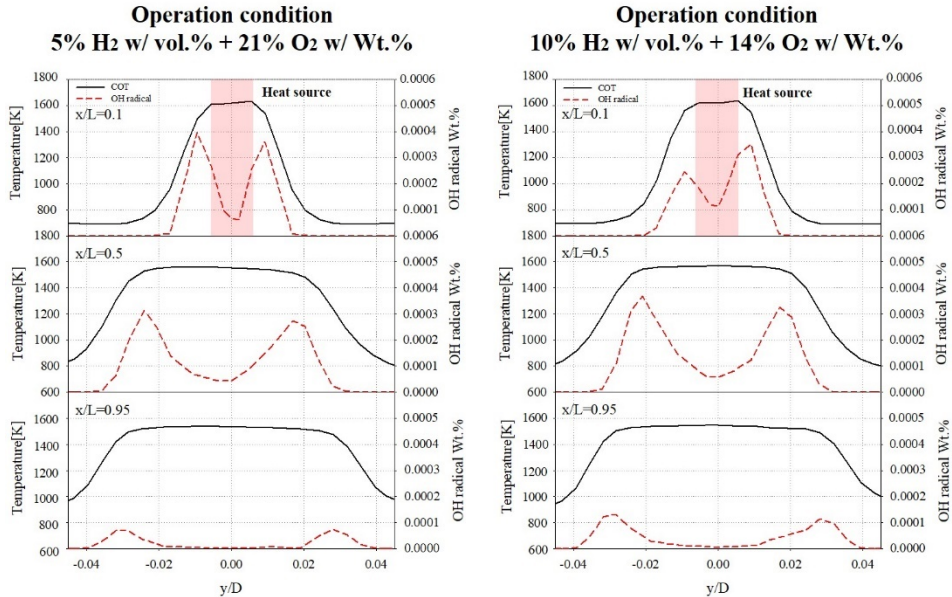


Figure 4-17. OH radical distribution at 5, 10% hydrogen addition Vol.% in oxidizing dilution environment.

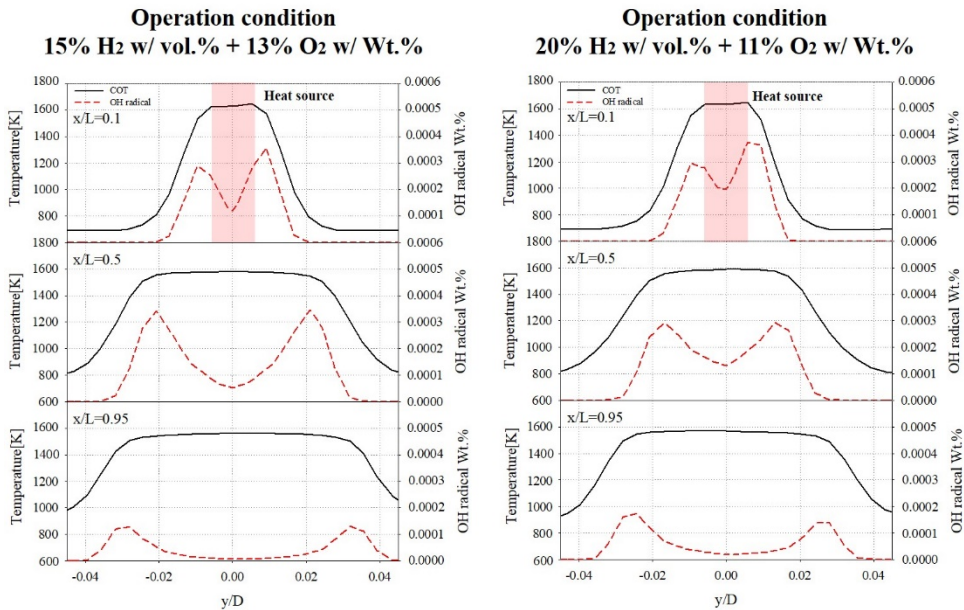


Figure 4-18. OH radical distribution at 15, 20% hydrogen addition Vol.% in oxidizing dilution environment.

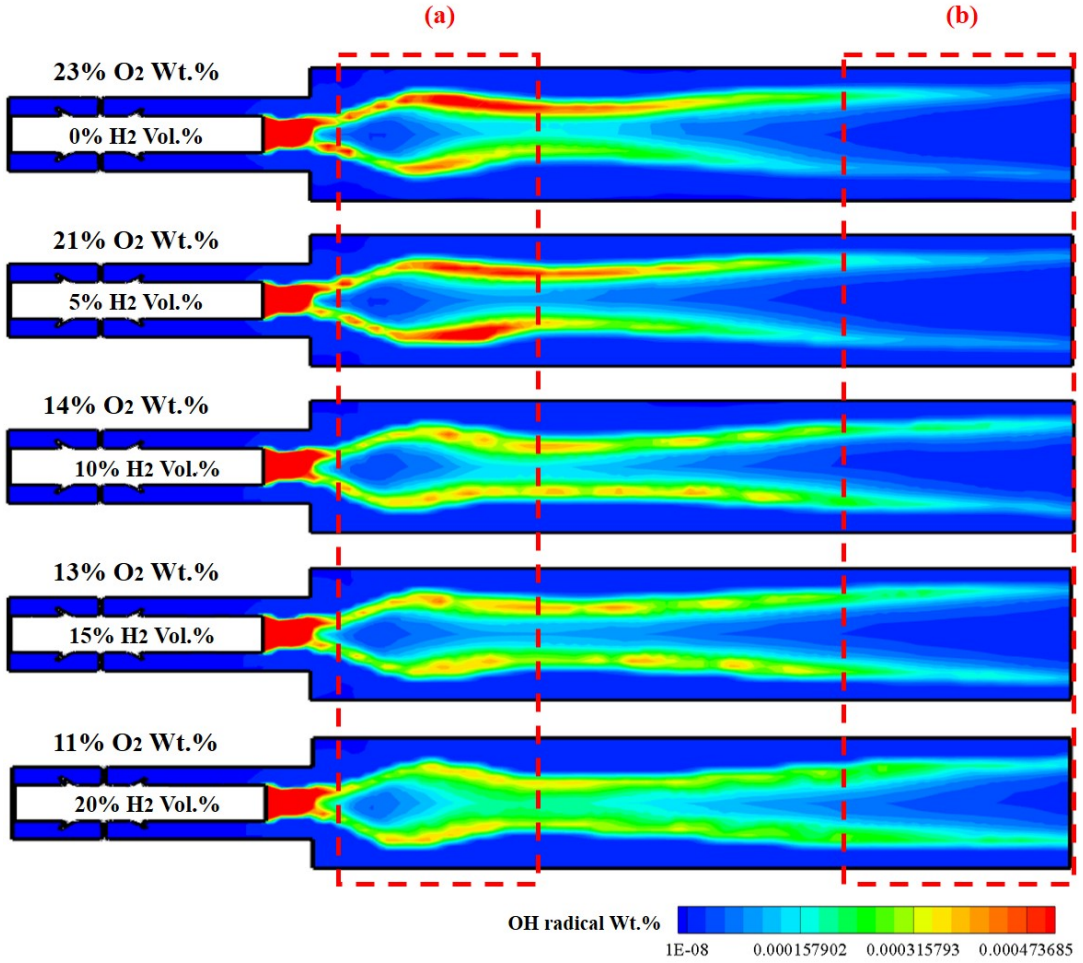


Figure 4-19. OH radical distribution under different H<sub>2</sub> addition and O<sub>2</sub> dilution conditions for reacting flow.



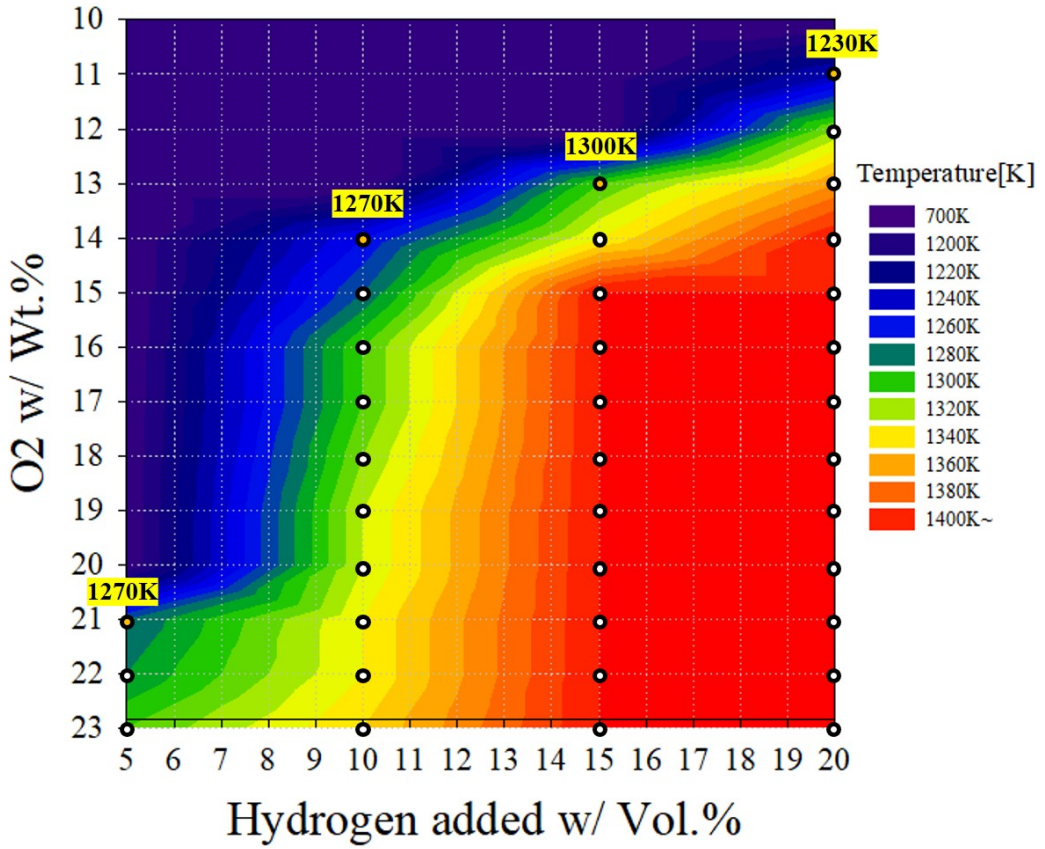


Figure 4-20. Combustion outlet temperature of hydrogen addition and oxidizing agent dilution environment.

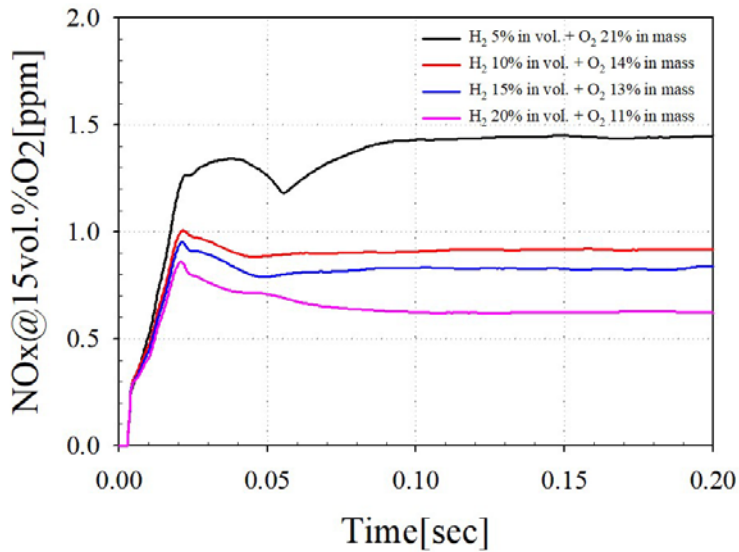


Figure 4-21. NO<sub>x</sub> emissions with various hydrogen additions and oxidizing dilution conditions.

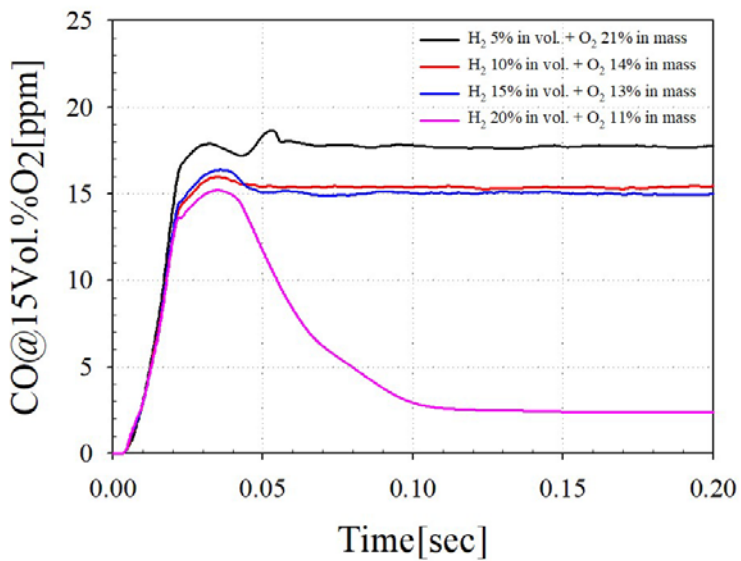


Figure 4-22. CO emissions with various hydrogen addition and oxidizing dilution conditions.

## 4.3 Detailed target reformer analysis results

### 4.3.1 Hydrogen yield

다음은 개질기 설계에 있어 각 운전점에서 target 수소량에 만족하는 최적의 설계점을 도출하기 위해 parametric study 결과를 나타내었다. 연구에서는 수소수율을 분석하기 위해 개질 반응의 온도와 내부 체류시간을 변수로 설정하였으며, 이를 통해 온도와 체적을 변화하여 48 개의 case study 를 수행하였다. 개질 반응 온도는 연소기 후단에서 추출되는 배기가스의 온도를 나타낸 것이며, 체류시간은 개질기 내부 체적을 증가시킴에 따라 변화하였다.

Figure 4-23 은 각 운전점에서 수소수율을 나타낸 것이다. 수소 발생량은 고온의 개질환경과 체류시간이 증가함에 따라 대칭성을 띄며, target 수소량을 만족한 운전점에 대해서는 녹색으로 표기하였다. 노란색으로 표기한 case 에서는 시간에 따른 수소 발생량이 특정 time step 이후 수렴하지만, 녹색으로 표기한 case 에서는 격렬한 화학반응을 보이며 수소수율을 만족하였다.

해석결과, 동일체적에서 온도변화에 따른 수소 발생량은 증가하는 것을 확인하였으나, 일정 체적이상의 조건에서는 온도 증가에 따른 수소 개질량 증가 폭이 점차 감소하는 것을 확인하였다. 이는 유입되는 EGR 유량과 개질 연료의 질량유량이 고정일 때, 해당 운전점에서 개질 수율의 한계점이라 판단된다.

parametric study 에서 가장 수소가 많이 발생한 운전점은 800cc·1200K 이며, 수소 발생량이  $9.31 \times 10^{-4} kg/s$  을 달성하였다. 본 연구에서는 다양한 운전조건에서도 target 수소량을 만족하기 위해 해당 운전점을 design point 로 설정하였다. Design point 에서의 개질기 내부 온도 변화를 Figure 4-24 에

나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯, 개질기는 반응 후 고온의 피크가 발생하였으며, 개질 반응보다 높은 온도에서 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 이는 발열반응인 부분산화 개질 반응에 의해 발생하는 온도변화로 확인된다.

Figure 4-25 는 해석결과를 토대로 개질기 내부 화학종 분포를 나타내었다. 개질 연료로써 메탄인  $CH_4$ 와 산화제  $O_2$ 가 반응하여  $H_2$ 와  $CO$ 가 생성되었으며, 이는 부분산화 개질 반응의 대표적인 생성물이다.

Figure 4-26 은 화학반응이 수렴이라 판단한 해석시간 1.5s 에서 design point 개질기의 내부를 나타낸 것으로써, 부분산화 개질 반응의 대표 생성물인  $H_2$ 와  $CO$ 의 분포를 나타내었다. 개질 연료와 산화제는 EGR inlet 과 reformat fuel inlet 을 통해 유입되며, 개질기 전반에 걸쳐 충분한 화학반응이 발생하는 것을 확인하였다.

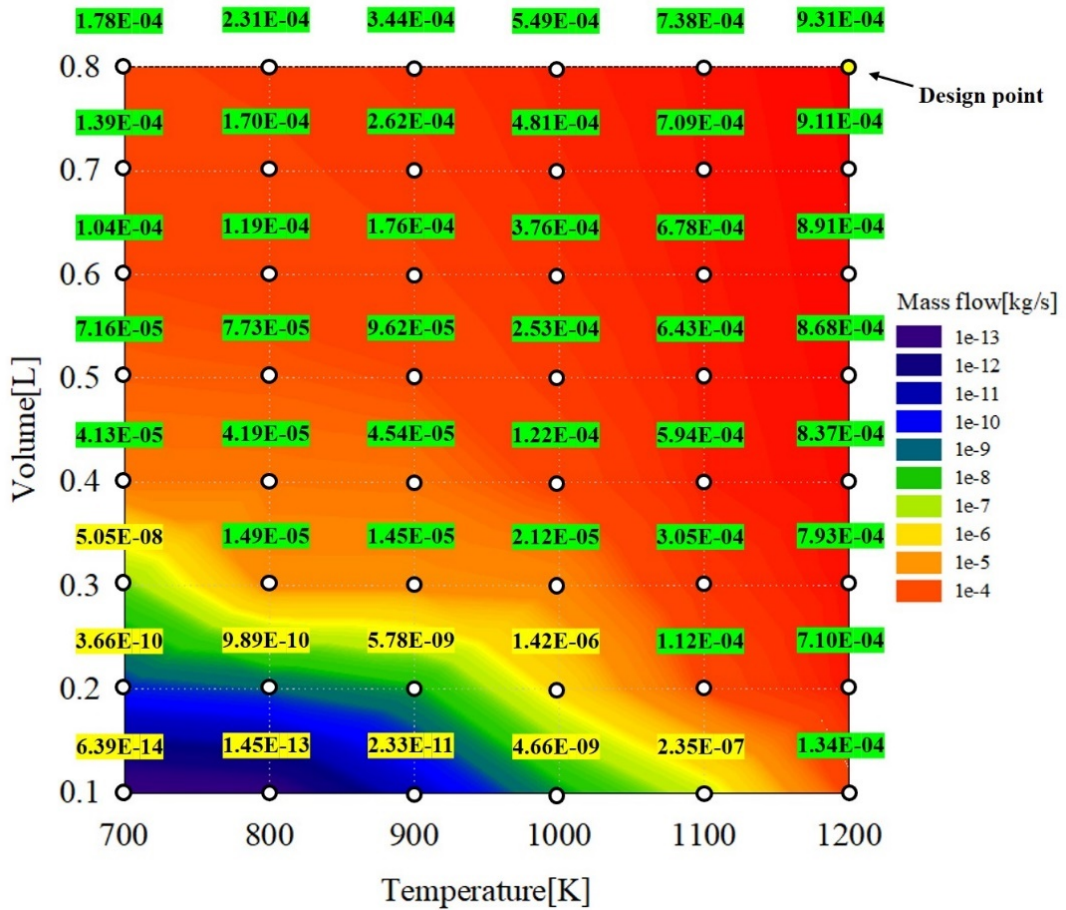


Figure 4-23. Hydrogen yield contour as a function of reaction temperature and reformer volume.

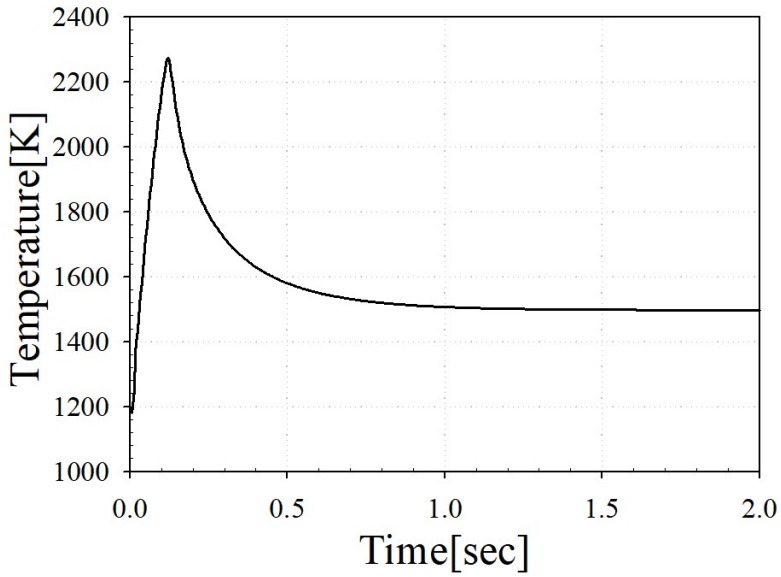


Figure 4-24. Temperature profile in reformer at design point(DP).

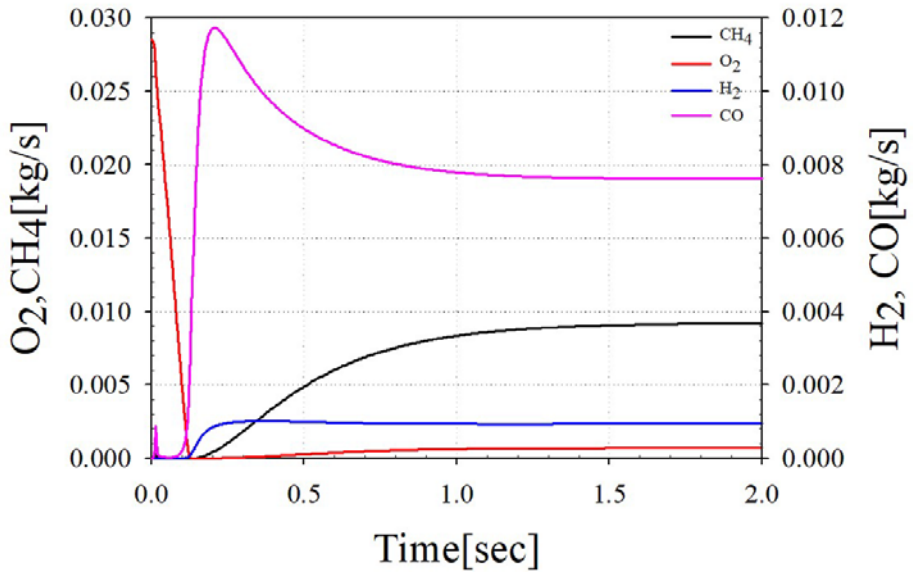


Figure 4-25. Chemical species profile during reforming at DP.

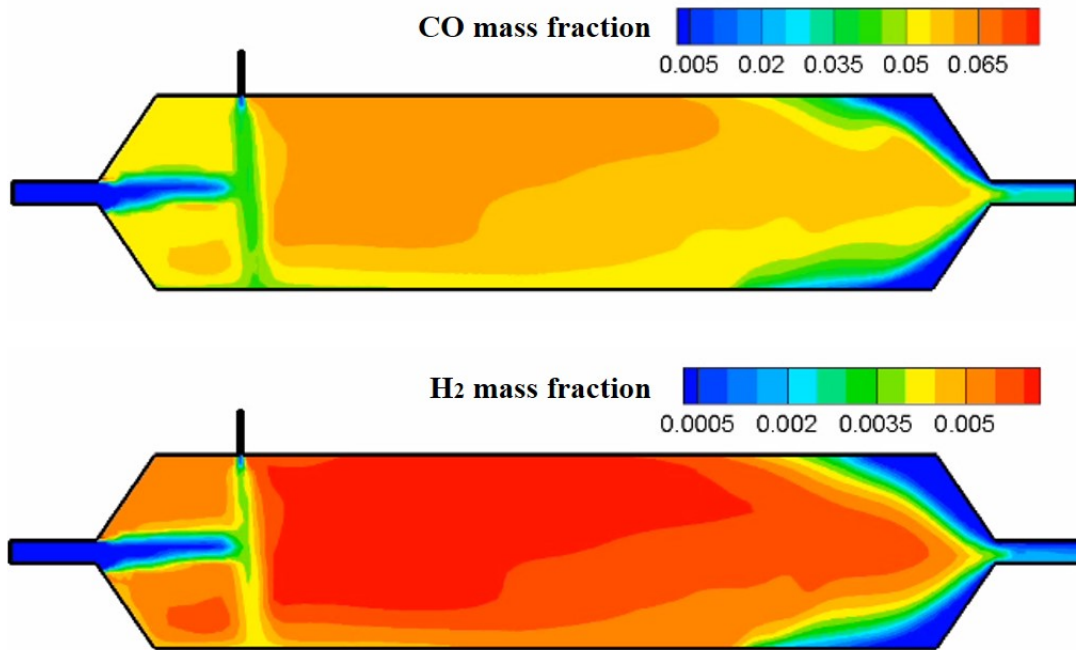


Figure 4-26. Distribution of CO and H<sub>2</sub> inside the reformer at DP.

### 4.3.2 Effect of reformat fuel inlet velocity

Figure 4-27 은 개질기 내부에서 발생하는 상세 개질 반응 해석결과를 나타내기 위해 EGR inlet 과 Reformate fuel inlet 을 기준으로 coordinate plane 을 통해 구성한 analyzed section 이다. Detailed reformer analysis 에서는 선행연구를 통해 선정된 DP 개질기(800cc·1200K)를 기준으로 연소기 최대 부하 운전점인 4.5bar 에서 EGR gas 를 추출하였으며, reformat fuel inlet velocity(RFIV)가 개질 반응에 미치는 영향을 파악하기 위해 RFIV 를 51m/s, 128m/s, 245m/s 로 해석 point 를 세분화하여 개질 반응을 비교하였다. 이를 통해 개질기 내부에서 개질 반응이 가장 활발하게 발생하는 개질기의 전단부 영역을 해석결과로 나타내었다.

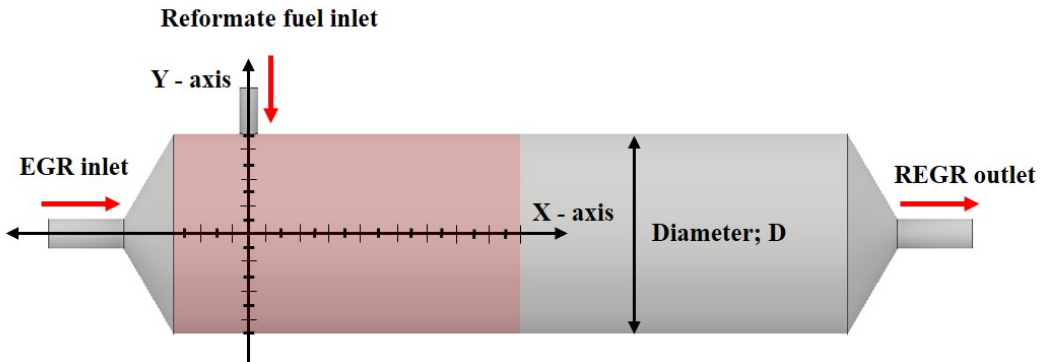


Figure 4-27. Analyzed section on reformer geometry.



• **RFIV-51m/s**

먼저 RFIV가 가장 느린 51m/s 해석 운전점을 Figure 4-28에 나타내었다. 상기 plot에서 개질 연료가 주입되는 injection point가 x-axis에서 0mm이며, 개질기의 중심으로부터 y-axis(y/D)를  $\pm 0.5$ 로 나타내었다. 따라서 analyzed section 전 영역에서 EGR gas와 개질 연료인 CH<sub>4</sub>가 개질 반응함에 따라 부분산화 개질 반응의 대표 생성물인 H<sub>2</sub>와 CO의 분포를 나타내었다.

Figure 4-28을 통해 injection point에서 CH<sub>4</sub>가 분사됨으로써 개질 반응에 참여하며, 이로 인해 H<sub>2</sub>와 CO가 합성되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 y/D=-0.25인 지점에서는 개질 연료인 CH<sub>4</sub>가 injection point에서 우측으로 치우쳐 있는 것을 볼 수 있다. 이는 개질 연료의 유속이 상대적으로 느려, 유입되는 EGR gas가 개질기 내부로 유입되면서 형성되는 난류의 영향으로 확인된다. 따라서 난류에 의해 개질 연료가 고르게 혼합되며, 이로 인해 y/D=-0.5 지점에서는 상대적으로 개질 연료의 분포가 고른 것을 볼 수 있다. RFIV가 미치는 영향은 이후 다른 해석 운전점과 비교하였을 때, 확연하게 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있다.

• **RFIV-128m/s**

다음은 RFIV-128m/s의 개질 반응 결과를 Figure 4-29에 나타내었다. RFIV-51m/s와 유사하게 개질 연료인 CH<sub>4</sub>가 injection point를 기준으로 분사되며, EGR gas와 반응함으로써 개질 반응의 주요 생성물인 H<sub>2</sub>와 CO가 형성되는 것을 볼 수 있다. 이처럼 전반적인 개질 반응은 유사하지만, y/D=-0.25에서 개질 반응의 위치가 injection point 기준 우측으로 치우쳐져 있는 것을 볼 수 있다. 이는

유입되는 EGR gas 를 통해 형성되는 난류에 의한 것으로 판단되며, 형성되는 난류로 인해 상대적으로 화학반응이 활발한 것을 확인하였다.

• **RFIV-245m/s**

마지막으로 RFIV-245m/s 의 개질 반응 결과를 Figure 4-30 에 나타내었다. Analyzed section  $y/D=0.5\sim 0.25$  에서는 앞서 설명한 다른 해석 운전점과 같이 injection point 를 기준으로 개질 반응이 이루어지며,  $CH_4$  가 반응하고  $H_2$  와 CO 가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

하지만 RFIV-245m/s 해석 운전점은 분사되는 개질 연료의 유속이 상대적으로 빠르기 때문에 개질기의 하단부인  $y/D=-0.25$  이하에서  $CH_4$  가 injection point 에 유지되는 것을 볼 수 있다. 따라서 유입되는 EGR gas 에 의해 형성되는 난류의 영향이 상대적으로 적고, injection point 를 기준으로 개질 반응이 이루어지는 것을 확인하였다. 따라서 coordinate plane 을 기준으로 개질기 내부 개질 반응의 화학종 분포를 contour 를 통해 나타내었다.

## Reformate fuel inlet velocity : 51m/s

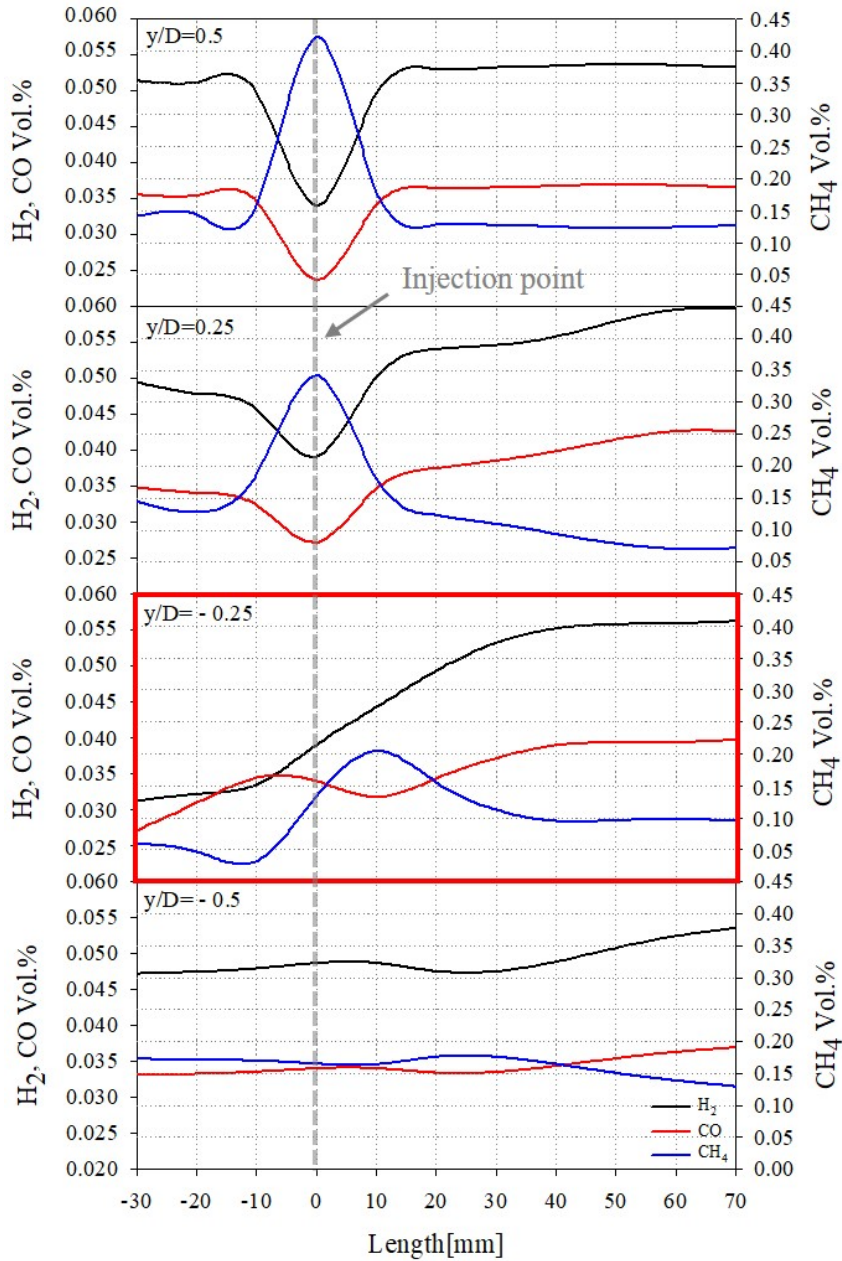


Figure 4-28. Reformate fuel inlet velocity(RFIV) 51m/s; distribution of chemical species in reformer.

## Reformate fuel inlet velocity : 128m/s

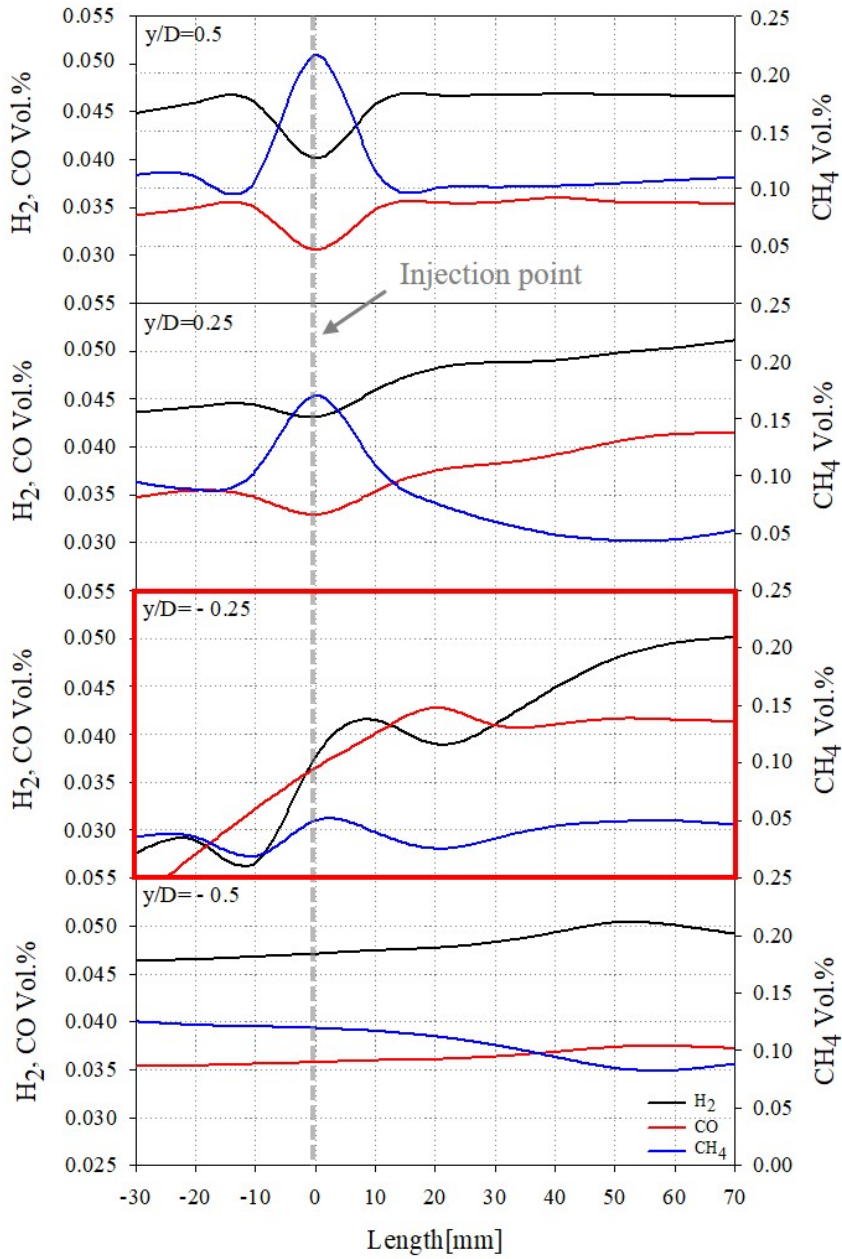


Figure 4-29. RFIV 128m/s; distribution of chemical species in reformer.

## Reformate fuel inlet velocity : 245m/s

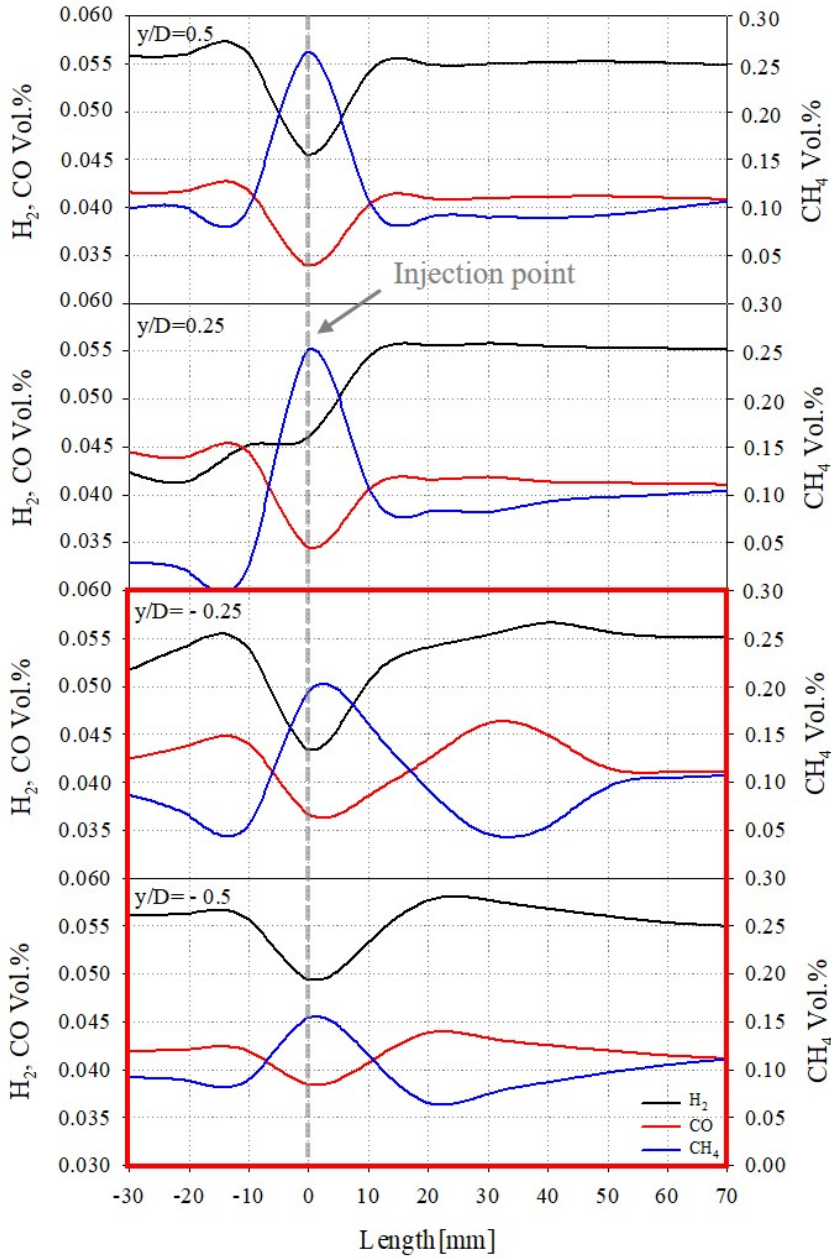


Figure 4-30. RFIV 245m/s; distribution of chemical species in reformer.

Figure 4-31은 개질기 내부로 유입되는 개질 연료인  $\text{CH}_4$ 를 iso-surface를 통해 injection position에서 분사되는 형상과 coordinate plane에 contour 분포를 나타내었다. 또한 개질기 내부에서 유동의 변화를 관측하기 위해 stream line을 표기하여 RFIV 해석 운전점에 따라 분류하였다.

먼저 RFIV-51m/s의 경우 Figure 4-31에서 나타낸 것과 같이  $y/D=-0.25$ 에서 injection position이 우측으로 치우쳐져 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 RFIV가 상대적으로 느리기 때문에 유입되는 EGR gas에 의해 생성되는 난류의 영향으로 판단되며, stream line을 통해 개질기 중단부에서 유동의 변화가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 RFIV가 느린 조건이 개질기 내부 혼합도 향상에 미치는 결과를 도출하였다.

한편, RFIV-128m/s의 경우 iso-surface에서  $\text{CH}_4$  분사 형상이 고르지 않은 것으로 확인된다. 이는 1D-3D co-simulation 해석 과정에서 발생하는 순간적인 맥동에 의한 것으로, 앞서 나타낸 Figure-29를 통해 전체 해석 결과에 미치는 영향이 미비한 것을 확인하였다.

마지막 RFIV-245m/s는  $\text{CH}_4$ 가 개질기의 하단부 벽면( $y/D=-0.5$ )까지 도달한 것을 확인하였으며, stream line을 통해 벽면에서 vortex가 형성되는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해  $\text{CH}_4$ 의 유동이 정체 되어있으며, 앞서 Figure 4-30에서 확인한 것과 같이 다른 해석 point에 비해  $\text{CH}_4$ 가 injection position을 따라 농후한 영역이 형성되어 있는 것을 확인하였다.

이를 통해 EGR gas 와 RFIV 로 인해 형성되는 내부 난류 유동변화의 경향성을 개질 연료 측면에서 확인하였다. RFIV 에 따른 부분산화 개질 반응의 분포를 확인하기 위해 주요 생성물인  $H_2$  와  $CO$  의 측면에서 확인하였다.

Figure 4-32 은 개질기 내부에서 부분산화 개질 반응으로 인해 형성되는  $H_2$  의 분포를 나타낸 것으로, RFIV 해석 운전점에 따라 분류하였다. RFIV-51m/s 해석 운전점을 통해  $H_2$  는 RFIV 의 유속이 느릴수록 개질 반응이 활발히 발생하며, 반응영역이 개질기 전단에서 후단으로 이동하는 경향성을 확인하였다. 특히 RFIV-51m/s 해석 운전점의 경우 가장 개질 반응이 활발히 발생하는 것을 볼 수 있으며, 이는 앞서 나타낸 유입되는 EGR gas 에 의해 형성되는 난류의 영향으로 판단되어진다.

반면 Figure 4-31 에서 RFIV-245m/s 해석 운전점의 경우  $CH_4$  가 개질기 하단부 벽면에서 vortex 가 형성되는 것과 유사하게  $H_2$  의 형성 또한 개질기 전단부에 치중되어 있는 것을 볼 수 있다.

마지막으로 Figure 4-32 는 주요 부분산화 개질 반응의 주요 생성물인  $CO$  의 분포를 RFIV 해석 운전점에 따라 분류하였다.  $CO$  의 분포는 Figure 4-32 에 나타낸  $H_2$  의 분포와 유사한 경향성을 보이며, 이는  $H_2$  와  $CO$  가 부분산화 개질 반응의 주요 생성물임을 감안하면 타당한 해석 결과라고 판단되어진다.  $CO$  는 RFIV-51m/s 해석 운전점에서 가장 활발한 개질 반응을 확인할 수 있으며, RFIV-245m/s 에서는 개질기 초입부에 치중되어 있는 것을 볼 수 있다.

선행 연구에서는 개질 온도와 체류시간에 따른  $H_2$  의 발생량을 비교하였으며, DP(800cc, 1200K)를 선정함으로써 대상 연소기의 on-board reforming 에 적합한

prototype 개질기를 선정하였다. 추가적으로 본 연구에서는 개질기 설계 변수인 RFIV 를 추가함으로써 개질기 내부 난류 형성과 개질 반응에 미치는 연관성을 확인하였으며, 내부 화학종 분포를 분석함으로써 부분산화 개질 반응의 특성을 분석하였다.

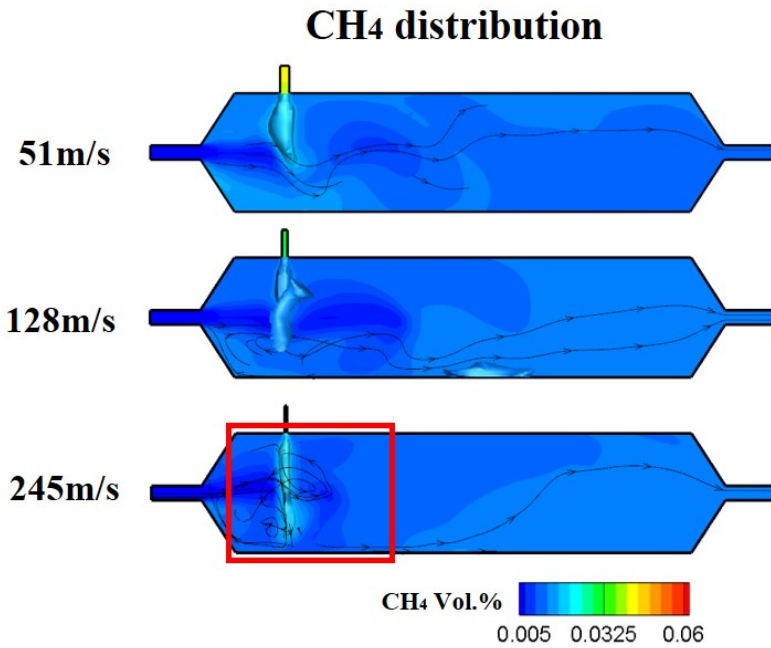


Figure 4-31. Contour of chemical species(CH<sub>4</sub>) distribution in the reformer.



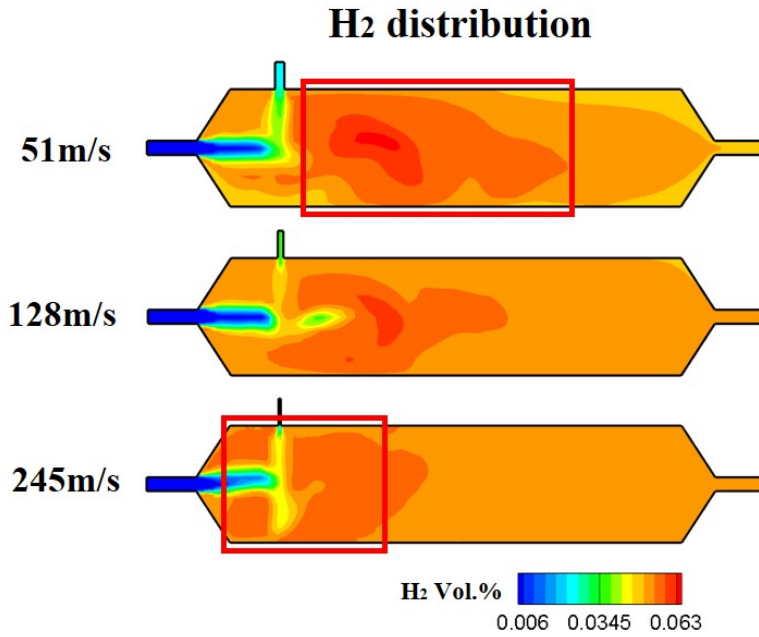


Figure 4-32. Contour of chemical species(H<sub>2</sub>) distribution in the reformer.

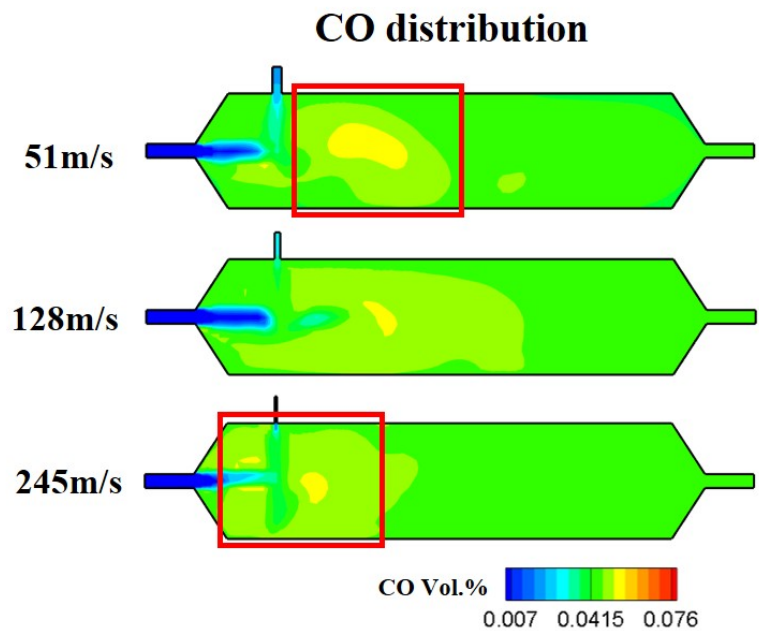


Figure 4-33. Contour of chemical species(CO) distribution in the reformer.

## 4.4 Step operation mode analysis results

### 4.4.1 Reformer component 1D-3D switch

Step operation 해석 결과에 앞서, 4.3 절에서는 1D-3D co-simulation 을 통해 개질 환경의 신뢰도를 향상시켰다. 하지만 운전 조건을 transient 하여 해석을 수행하기 위해서는 개질기를 1D component 로 변환하는 과정이 요구된다. 이를 통해 가스터빈 연소기와 개질기를 독립적으로 해석하는 component simulation 에서 on-board reforming gas turbine system 으로 확대할 수 있다. 따라서 본 해석결과에 앞서 변환된 개질기의 해석 타당성을 검증하기 위해 개질기 후단의 monitor point 1 에서 개질 반응 결과를 나타내었다.

1D component 개질기의 해석은 0s 에서 시작하며, CFD 해석은 1D-3D co-simulation 에서 발생하는 EGR valve 응답시간의 한계로 인해 1s 이후부터 해석을 수행한다. 따라서 두 해석 모델의 개질 반응 비교는 1s 이후에 비교할 수 있다. 앞서 수행한 연구에서는 RFIV 의 속도를 변화하여 개질기의 성능을 분석하였지만, 개질기를 1D component 로 변환하는 과정에는 설계수치에서 최소의 직경을 가진 RFIV-245m/s 해석 운전점을 연구하였다. Figure 4-33 의 해석 결과를 통해 1D component 와 3D CFD component 의 개질 반응의 오차는  $\pm 5\%$  이내에서 발생한 것을 확인하였으며, 이는 동일한 화학반응 mechanism 인 reduced GRI 1.2 mechanism 을 사용한 것을 고려한다면 타당한 해석 결과임을 알 수 있다.

이를 통해 on-board reforming gas turbine system 을 1D component 로 구성함으로써 다양한 운전 조건을 모사할 수 있는 transient operation mode

해석을 수행하였다. Transient operation mode 해석은 부분 부하 운전 영역인 1~3.5bar 구간과 reformed EGR 운전영역인 4~4.5bar 구간에서 수행하였다.

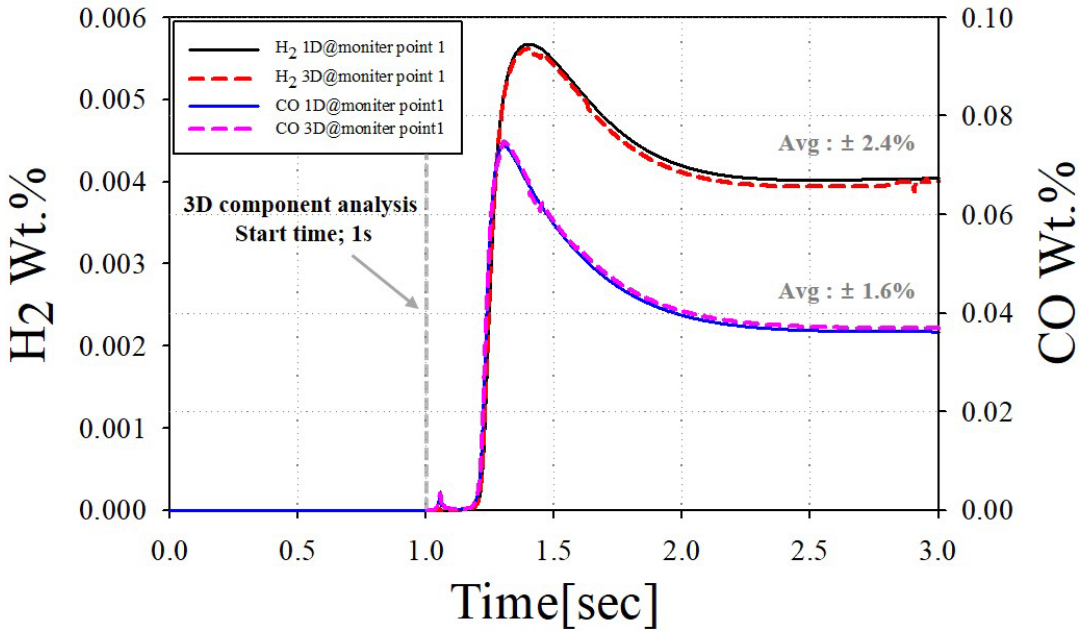


Figure 4-34. 1D-3D result comparison at 4.5bar operation point of reformer.

## 4.4.2 Step operation mode

Figure 4-35는 transient operation mode의 해석을 수행함으로써 도출된 EGR valve의 PID 제어신호를 나타낸 것이다. PID 신호는 운전점이 변화됨에 따라 target EGR massflow가 변화하며, 개질기로 유입되는 actual EGR massflow의 변화를 나타낸다. 또한 target EGR massflow를 위해 EGR valve의 throttle angle이 변화하는 것을 나타내었다. 더불어 Figure 4-36에서는 pre-reforming section을 구성한 pre-reforming operation mode로써 EGR 제어 신호 구간이 추가된 것을 확인할 수 있다.

해석 결과, 두 transient operation mode에서 운전점이 변화하는 시간에 유입되는 actual massflow가 fluctuation되는 overshoot signal이 관측되었다. 따라서 EGR valve PID 제어신호에서 overshoot signal이 발생하는 각 구간들을 scale up을 통해 미소 시간에서 발생하는 제어 신호의 변화를 관측하였다.

Figure 4-37은 transient operation mode에서 overshoot signal이 발생하는 구간을 scale up한 것으로, concept operation mode와 pre-reforming operation mode로 구분하여 나타내었다. Scale up한 결과, actual massflow에서 target massflow에 수렴하기 위해 overshoot signal이 짧은 시간내에서 순간적으로 발생하였으나 전체 PID 제어신호에서 관측되었던 것과는 달리 damping 현상이 적은 것을 확인하였다. 또한 두 operation mode에서 짧은 시간내에 target signal에 도달하는 수렴도를 보이기 때문에, EGR valve PID 제어신호는 모두 타당한 범위 내의 결과임을 확인하였다.

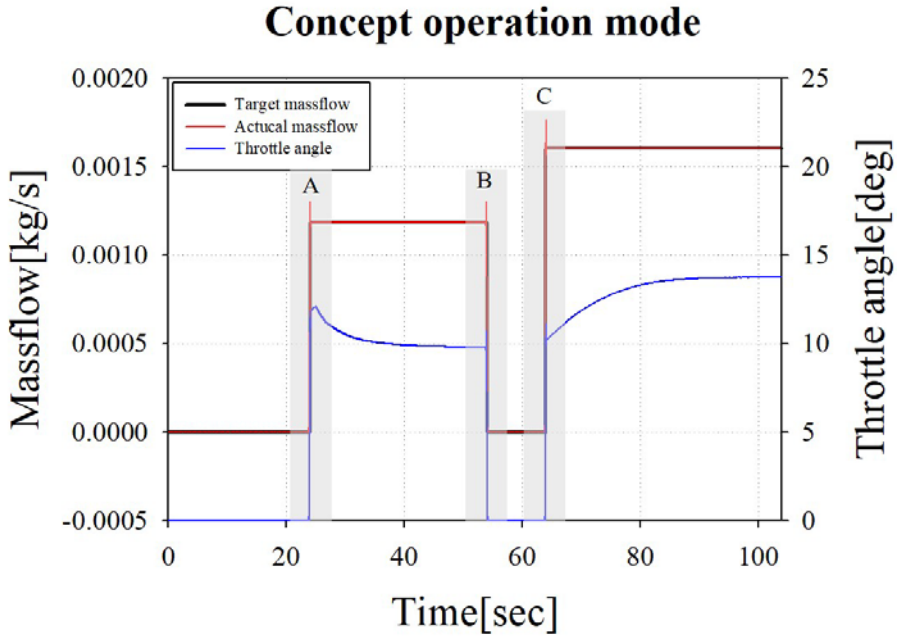


Figure 4-35. EGR valve PID control signal in concept operation mode.

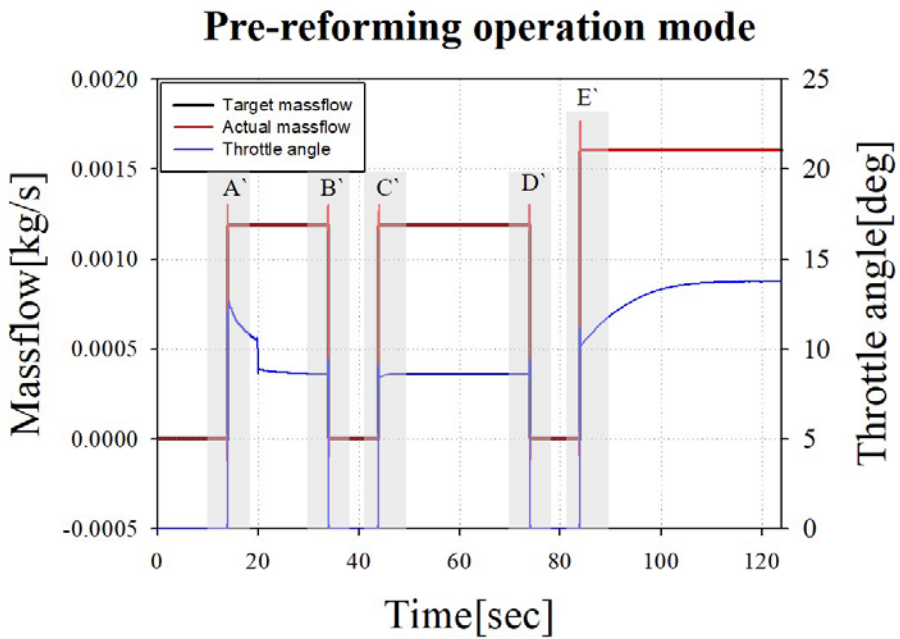
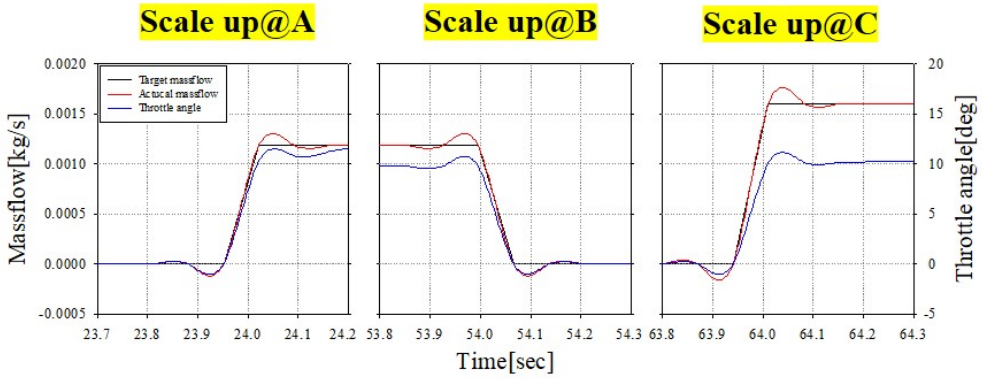


Figure 4-36. EGR valve PID control signal in pre-reforming operation mode.

## Concept operation mode



## Pre-reforming operation mode

### Pre-reforming section

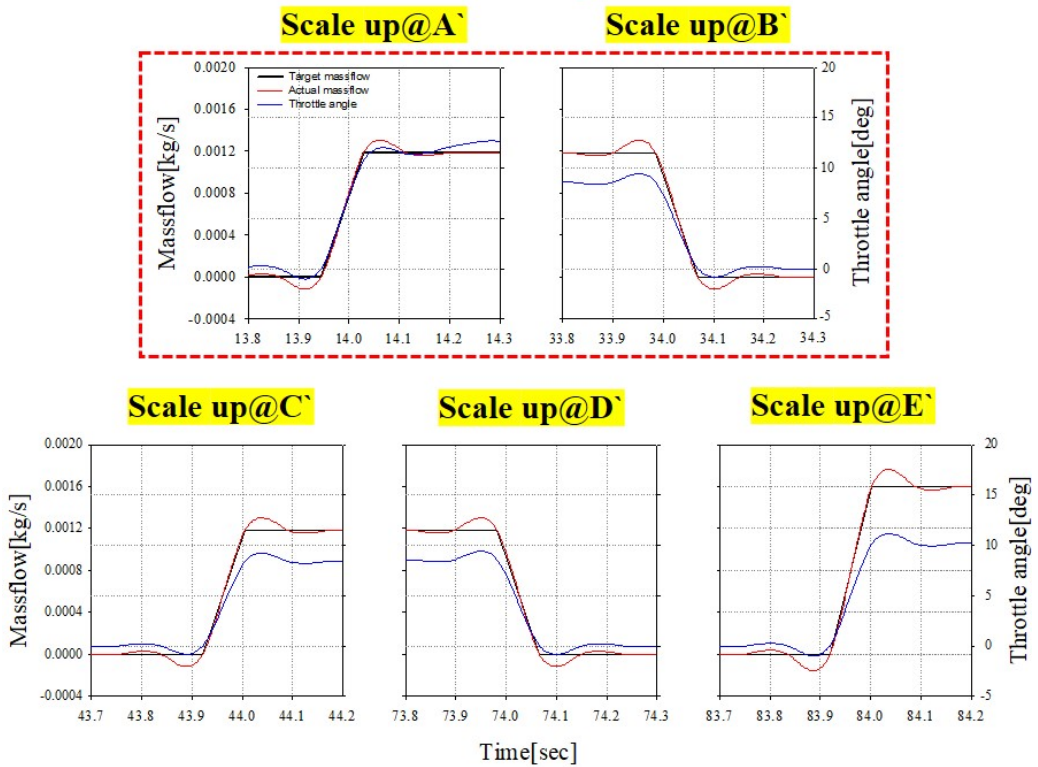


Figure 4-37. Detailed EGR PID control signal in step transient mode.

### 4.4.3 Step transient operation mode combustion analysis

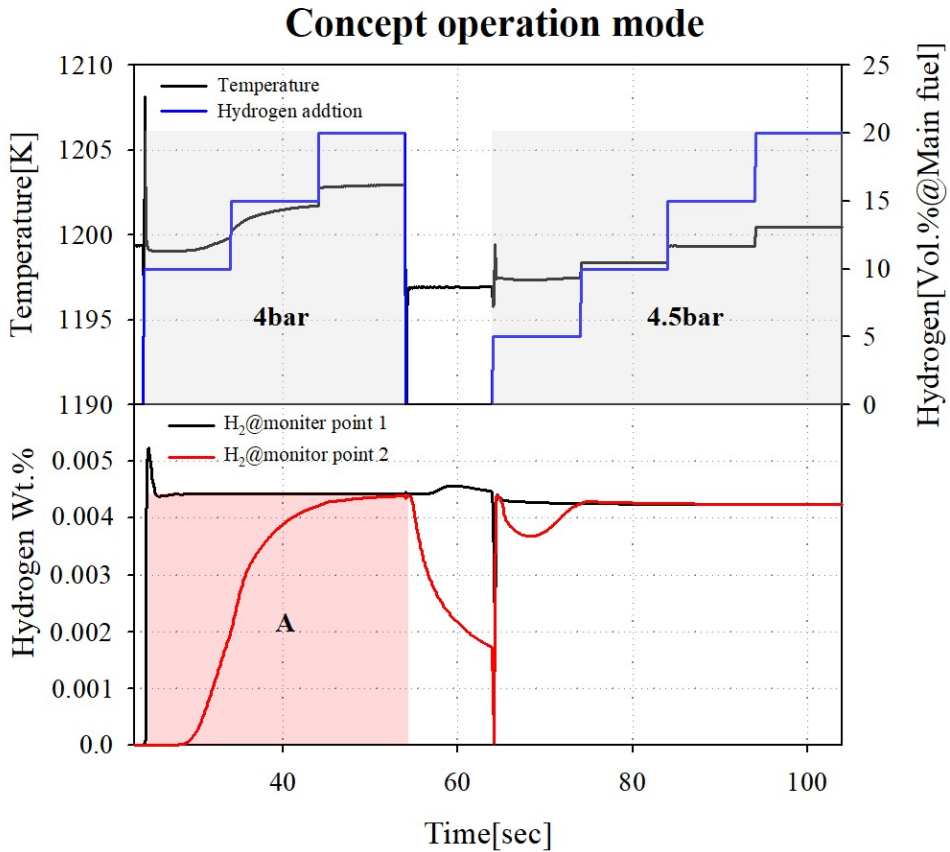
앞서 연구들을 바탕으로 reformed EGR 을 사용한 closed-loop 연소 해석 결과를 확인 하였다. 해석을 통해 연소기 출구단의 온도인 TIT 를 나타내었으며, 개질 반응 후 생성된 reformed EGR gas 가 연소기에 재유입되는 결과를 나타내었다.

TIT 는 시스템의 성능에 영향을 미치는 중요한 인자로써, TIT 가 증가할수록 전력출력이 증가하는 경향성을 가지고 있다. 하지만 고온의 연소환경은 Thermal NO<sub>x</sub> 배출량 증가를 야기하기 때문에 TIT 는 적절한 타협이 필요한 인자이다. 해석결과, 두 step transient operation mode 에서는 연소기 출구단 온도인 TIT 가 운전점이 변화하는 구간에서 fluctuation 이 발생하며, 이내 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 또한 수소 첨가가 증가할수록 TIT 가 증가되는 경향성을 확인하였다. 하지만 이러한 TIT 의 변화는 단일 수소가 아닌 여러 화학종이 포함된 reformed EGR gas 를 첨가한 것과 변화의 범위가  $\pm 10K$  이내에서 발생하기 때문에 거시적인 관점에서는 변화가 미미한 것으로 판단된다.

다음은 두 operation mode 구간에서 reformed EGR gas 의 재유입을 통해 각 운전점에서 target 수소 첨가량에 도달하는 시간인 reformed EGR gas 의 응답성을 나타내었다. 먼저 concept operation mode 의 (A) 구간은 4bar 에서 수소 첨가 10~20% 구간을 표기한 것이다. 해석결과, 개질기 후단으로부터 재유입되는 reformed EGR gas 의 응답시간이 길어 target 수소 첨가량에 도달하지 못하는 구간이 발생하는 것을 확인하였다.

따라서 reformed EGR gas 의 응답시간을 줄이기 위해 pre-reforming section 을 구성한 pre-reforming operation mode 에서 수소 첨가량에 도달하는 reformed EGR

응답시간을 확인하였다. 해석결과, pre-reforming operation mode 에서 pre-reforming section 인 구간 이후, 각 운전점에서 reformed EGR gas 의 응답시간이 향상하였으며, concept operation mode 의 4bar 구간에 비해 (B) 구간의 응답시간이 55.4% 향상한 것을 확인하였다. 이를 통해 transient operation mode 에서 pre-reforming section 구성이 reformed EGR gas 응답시간에 유효한 영향을 미치는 것을 확인하였다.



**Figure 4-38. Combustion analysis result and reformed EGR gas re-participation in concept operation mode.**



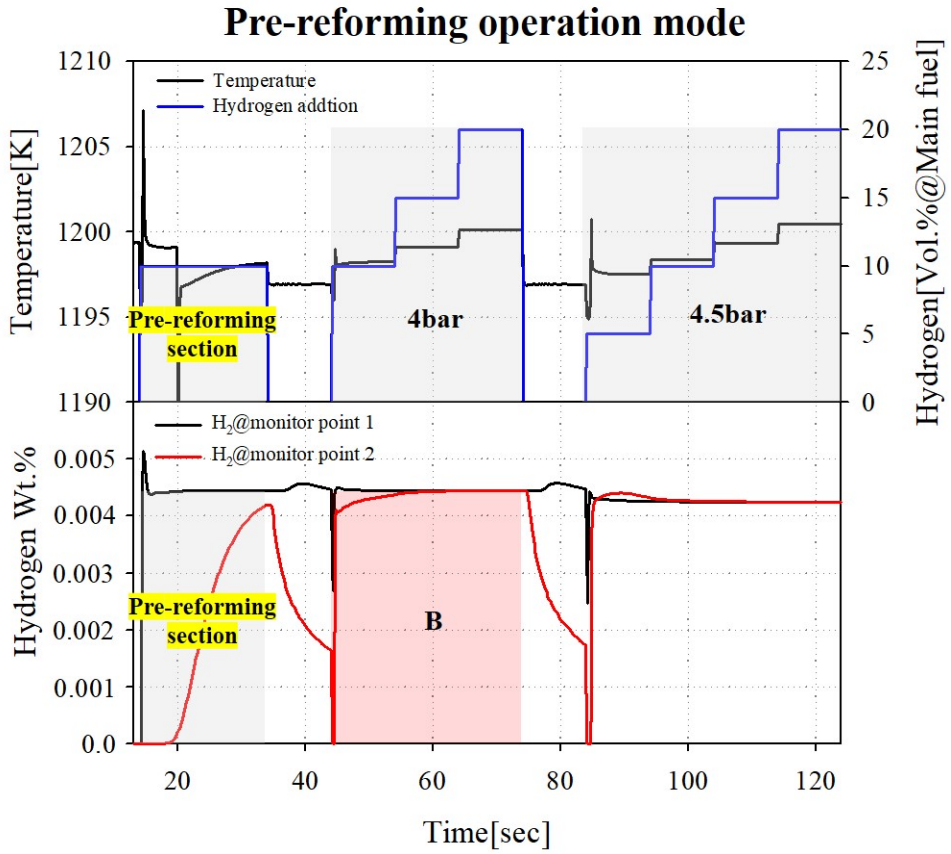


Figure 4-39. Combustion analysis result and reformed EGR gas re-participation in pre-reforming operation mode.

#### 4.4.4 Conversion efficiency

Figure 4-40 은 본 연구를 통해 최종적으로 on-board reforming 의 사용 영역을 판단하기 위해 각 수소를 첨가하는 운전점에서 개질 연료 대비 연소기로 유입되는 수소를 질량기반으로 conversion efficiency 측면에서 접근한 결과를 나타내었다.

부분산화 개질은 부하 응답 특성이 우수하며 개질 system 구성이 단순하다는 장점이 있는 반면, 다른 개질 반응에 비해 상대적으로 수소 생산 효율이 낮다는 단점이 있다. 통상적인 부분산화 개질 반응의 conversion efficiency 가 30~40%를 감안하였을 때, 본 연구에서 수행된 on-board reforming 의 conversion efficiency 가 30% 이상인 운전점에 대해 그림과 table 에 표기하였다.

해당 운전점은 통상적인 부분산화의 conversion efficiency 와 비교하였을 때 효율이 높으며, 연소온도 또한 target TIT 에 만족하기 때문에 on-board reforming 을 통한 수소 첨가가 효율적인 운전점이라 판단된다.

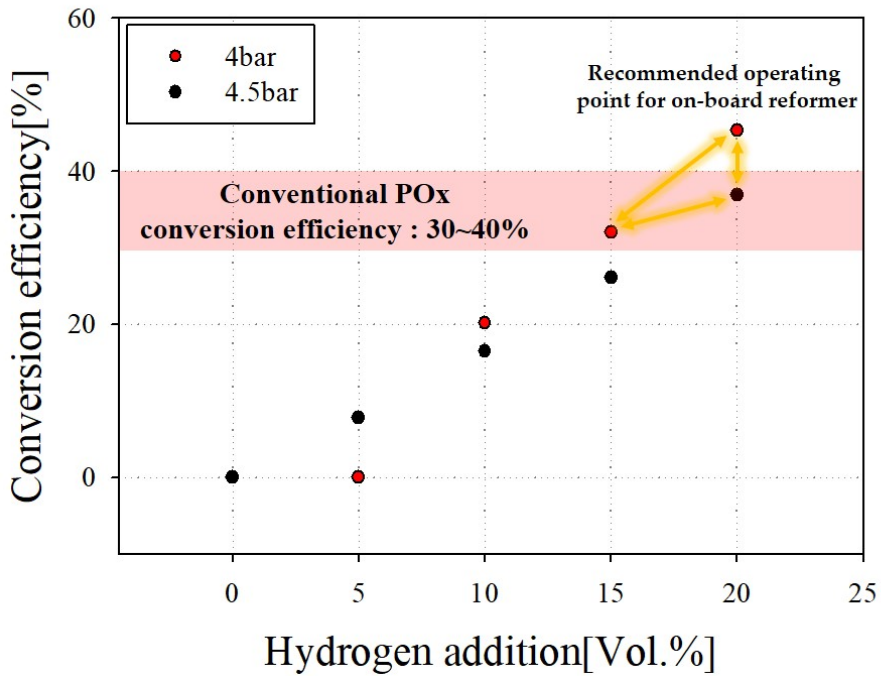


Figure 4-40. Comparison of conversion efficiency w/ hydrogen addition and reformat fuel.

Table 4-2. Comparison of conversion efficiency w/ hydrogen addition and reformat fuel.

Operation point		Hydrogen addition(Vol.%)			
		5	10	15	20
Conversion efficiency(%)	4bar	-	20.16	<b>32.03</b>	<b>45.35</b>
	4.5bar	7.76	16.43	26.08	<b>36.94</b>

## CHAPTER 5. CONCLUSION

본 연구에서는 가스터빈 분야의 신 연소기술인 MILD combustion 을 구현하기 위해 on-board reforming gas turbine system 을 구성하고 수치해석적 측면에서 연구를 수행하였다. 시스템 구성을 위해 연소기와 개질기를 open-loop cycle 상태에서 선행연구를 수행하였으며, 최종적으로 closed-loop cycle 으로 보완하여 다양한 운전점에서 해석을 수행하기 위해 step transient operation mode 를 구성하였다. 다음은 연구의 주요 결과를 나타내었다.

### 5.1 Overall research of gas turbine combustor

선행연구에서는 target 연소기 설계에 앞서 설계 신뢰도를 확보하기 위해, 100MW 급의 열출력을 가진 H-class 연소기 해석을 수행하였다. Reference 연소기는 희박·예혼합 연소를 지향하며, 연소기 내부 혼합도 향상을 달성하기 위해 혼합도 영향 인자를 변화하여 연구를 수행하였다.

Target 연소기 설계를 위해 연소영역 설계식인 Combustion loading parameter 와 combustion intensity 를 사용하여 연소실을 구성하였으며, nozzle 부의 구성은 reference 연소기를 차용하였다. 이를 통해 150kW 급 TIT 1200K 의 마이크로 가스터빈 연소기를 도출하였으며, target NOx 배출량인 5ppm 미만을 만족하였다. 더불어 선행연구를 통해 target 연소기에서는 고선회의 swirler 를 구성하였으며, 연소기 전·후단의 압력손실을 개선하였다.

설계된 연소기에서 노즐 형상에 따른 혼합도 변화를 유도하기 위해, mixing area 를 수정한 dimple model 과 pin 을 설치한 swirl support model 의 연구를 수행하였다. 이를 통해 swirl support model 에서 pin 설치 위치에 따른 혼합도 변화를 도출하였고, 연소 생성물인 NOx 배출량 저감에도 유의미한 결과를 도출하였다.

추가적으로 설계된 연소기는 수소 co-firing 이 연소성능에 미치는 영향을 파악하기 위해, 수소 첨가량에 따른 산화제가 희박한 환경에서 운전영역 확장을 연구하였다. 수소 co-firing 연구는 reformed EGR 첨가에 앞서 순수한 수소를 첨가하여 연소해석을 수행하였다. 해석결과, 산화제가 희박한 환경에서 수소 첨가량이 증가함에 따라 국부적으로 농후한 OH radical 이 감소한 결과를 확인하였다. 하지만 연소영역 전반에 걸쳐 OH radical 이 고르게 분포하는 것을 확인하였으며, 이를 통해 수소 첨가가 연소 안정성에 미치는 영향을 확인하였다. 또한 OH radical 이 희박하고 고르게 분포하는 것을 통해, 본 연구에서 지향하는 신 연소기술인 MILD combustion 의 기본 특성과 유사한 결과를 도출하였다.

본 연구의 연소기는 target 연소기의 제원과 성능을 도출한 후, on-board reforming gas turbine system 구성을 위해 standard model 연소기를 CFD component 에서 1D system component 로 변환하였다. 이를 통해 개질기 해석에 있어 boundary condition 신뢰도를 향상하였다.

## 5.2 Overall research of on-board reformer

개질기는 비촉매 부분산화 개질을 기반으로 설계하였으며, mass balance 를 통해 EGR 질량유량과 개질 연료의 질량유량을 도출하였다. 이를 통해 연소기의 최대 부하조건인 4.5bar 의 운전점에서 개질기의 성능 분석을 수행하였다.

개질기는 각 운전점에서 요구되는 target 수소량을 만족하기 위해, 매개 변수의 parametric study 를 통해 수소수율 연구를 수행하였다. 매개 변수로는 개질 반응 온도와 내부 체류시간을 설정하였으며, 내부 체류시간 변화를 위해 개질기의 체적을 변화하였다. 따라서 개질기 내부 온도와 체적을 100K·100cc 간격으로 변수를 설정하였으며, 다양한 운전점을 고려하여 1200K·800cc 개질기를 design point 로 설정하였다. 더불어 design point 개질기의 open-loop cycle 에서 CFD component 로 구성함으로써, 개질기 내부의 화학반응을 확인하였다.

설계된 design point 의 개질기는 최소 설계 수치를 통해 개질 연료의 직경을 구성한 것으로, 개질 연료의 직경 변화에 따른 RFIV 를 다변화하여 개질 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 통해 RFIV 가 증가함에 따라 개질기의 벽면에서 vortex 가 형성되었으며, 개질기 전영역에 걸쳐 개질 반응이 불균일하게 발생됨을 확인하였다. 따라서 개질 성능을 개선하기 위해서는 EGR gas 와 개질 연료의 혼합을 개선할 필요가 있음을 확인하였다.

본 연구의 개질기는 design point 의 제원과 성능을 도출한 후, on-board reforming gas turbine system 구성을 위해 design point 개질기를 CFD component 에서 1D system component 로 변환하였다. 이는 다양한 운전조건을

모사하기 위함이며, 변환과정에 있어 개질기 성능을 비교함으로써 신뢰도를 확보하였다.

### 5.3 Closed-loop cycle

Closed-loop cycle 구성을 위해 앞서 수행한 연소기와 개질기를 1D system component 로 변환하였다. 이를 통해 on-board reforming gas turbine system 은 최종적으로 150kW 급 TIT 1200K 의 target 연소기에서 standard model 이며, design point 개질기에서 RFIV-245m/s model 을 1D system component 로 구성하였다.

구성된 closed-loop cycle 에서 다양한 운전조건을 모사하기 위해 step transient operation mode 를 구성하였다. Step transient operation mode 는 발전용 가스터빈의 성능 지표인 열출력을 고려하기 위해, 연소기의 부하 운전조건이 4bar 와 4.5bar 에서 개질기 운전구간을 구성하였다.

Closed-loop cycle 연소해석에서는 순수한 수소가 아닌, 개질기를 통해 도출되는 reformed EGR 을 통해 각 운전점에서 target 수소량을 첨가하였다. 해석결과, 운전점이 변화하는 구간에서 연소온도의 fluctuation 이 발생하며, 이내 수렴하는 것을 확인하였다. 또한 수소 첨가량이 증가할수록 TIT 가 증가되는 경향성을 확인하였지만, 변화의 범위가 미비하며 오차범위 내의 결과임을 확인하였다.

step transient operation mode 에서 부하 운전조건이 변화할 때, EGR valve PID 제어신호에서 overshoot signal 이 발생하는 것을 확인하였다. 하지만 overshoot

signal 이 발생한 영역을 scale up 하였을 때 damping 현상이 미비하며, 짧은 시간내에 target signal 에 도달하는 수렴도를 확인하였다.

Concept operation mode 에서 재유입되는 reformed EGR gas 의 응답시간이 길어 target 수소 첨가량에 도달하지 못하는 구간이 발생하였다. 이를 개선하기 위해 pre-reforming operation mode 에서는 pre-reforming section 을 구성하였으며, 기존 concept operation mode 의 운전점과 비교해 응답시간이 55.4% 향상되는 유의미한 결과를 도출하였다.

최종적으로 구성한 step transient operation mode 에서 on-board reforming 사용 영역을 판단하기 위해, 개질 연료 대비 연소기로 유입되는 수소를 질량기반으로 conversion efficiency 를 확인하였다. 해석결과, 통상적인 부분산화 개질의 conversion efficiency 와 비교하였을 때 효율이 높은 구간을 도출하였으며, 연소온도 또한 target TIT 에 만족하는 것을 확인하였다. 이를 통해 본 연구를 수행함에 있어 on-board reforming 의 최적 운전점을 도출하였다.

## 5.4 Future work

본 연구에서는 closed-loop cycle 의 기본 구성을 위해 down-scaling 한 150kW 급 1200K 마이크로 가스터빈 연소기의 standard model 을 사용하였으며, 부분산화 개질 반응에 따른 기초 설계한 개질기의 RFIV-245m/s model 을 사용하였다. 향후 추가적인 연구를 통해 선행연구에서 수행한 Nozzle geometry change model 과 RFIV case study model 을 적용한다면, on-board reforming gas turbine cycle 의 전체 효율을 향상시킬 수 있을 것이라 판단된다. 또한 이러한 연구를 통해 가스터빈



분야의 신 연소기술인 MILD combustion 구현에 귀중한 연구자료로서 작용될 것이라 기대된다.

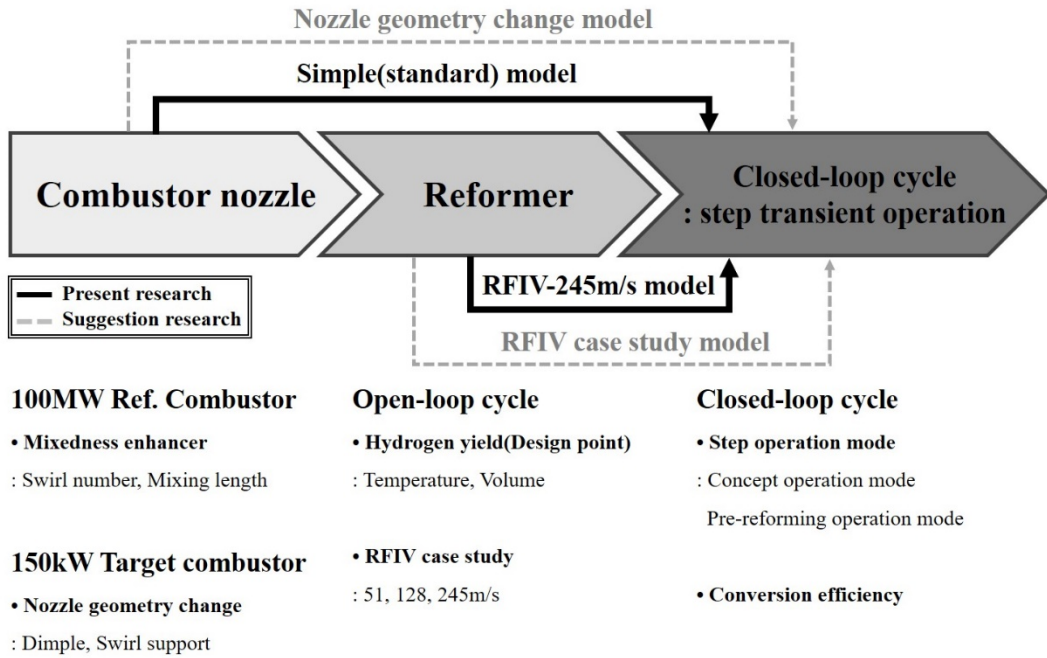


Figure 5-1. Summary of the overall research

## REFERENCES

- [1] Air Pollution Conservation Act Enforcement Regulation, Air Pollutant Emission Standard Article 15, 2019.
- [2] S. Hasemann, A. Huber, C. Naumann, M. Aigner, Investigation of a FLOX-based combustor for a micro gas turbine with exhaust gas recirculation. ASME Turbo Expo 2017.
- [3] Ahsan R. Choudhuri, S.R. Gollahalli, Combustion characteristics of hydrogen-hydrocarbon hybrid fuels. Hydrogen Energy 2000; 25:451-462.
- [4] International Energy Agency, Global Energy & CO2 Status Report 2019.
- [5] R. Strube, G. Manfrida, CO2 capture in coal-fired power plants-Impact on plant performance. Int J of Greenhouse Gas Control 2011; 5:710-726.
- [6] Yongseung Yoon, CO2 regulation and countermeasures for coal-fired power plants. 2016.

Available online :

<http://www.koenergy.co.kr/news/articleView.html?idxno=81690>

- [7] California ISO, 2016 Energy imbalance market reports. 2016.
- [8] KEPCO Economic Management Research Institute, KEMERI Electricity Power Economy Review. 2016; 16.
- [9] Korea Environmental Industry & Technology Institute, Trends and Prospects of Distributed Power Generation Technology-Konetic Report. 2016; 16.
- [10] S. Booth, J. Reilly, R. Butt, M. Wasco, R. Monohan, Microgrids for energy resilience : A guide to conceptual design and lessons from defense projects-Technical report. National Renewable Energy Laboratory 2020.
- [11] Branko Stankovic, Brayton or Brayton-Rankine combined cycle with hot-gas recirculation and inverse mixing ejector. ASME Turbo Expo 2002, GT-2002-30140.
- [12] Johannes F. Rist, Miguel F. Dias, Michael Palman, Daniel Zelaco, Beni Cukurel, Economic dispatch of a single micro-gas turbine under CHP operation. Applied Energy 2017; 200:1-18.
- [13] Choongsik Bae, Euijoon Shim, The possibility of practical use on single-

fueled and dual-fueled advanced combustion technologies. Korea Society of Automotive Engineers 2019, 231.

[14] M. krishnamoorthi, R. Malayalamurthi, Zhixia He, Sabariswaran

Kandasamy, A review on low temperature combustion engines:

Performance, combustion and emission characteristics. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2019; 116:109404.

[15] W. L. Hardy, R. D. Reitz, A study of the effects of high EGR, high

equivalence ratio, and mixing time on emissions levels in a heavy-duty diesel engine for PCCI combustion. Society of Automotive 2006-01-0026.

[16] Hiromichi Yanagihara, HCCI combustion in DI diesel engine, Society of Automotive 2003-01-0745.

[17] Stephan Kruse, Bruno Kerschgens, Lukas Berger, Emilien Varea, Heinz

Pitsch, Experimental and numerical study of MILD combustion for gas turbine applications. Applied Energy 2015; 148:456-465.

[18] Jonghyun Kim, Jungsoo Park, Numerical study on single nozzle

performances for H class gas turbine based on CONVERGE CFD. J of the Korean Society of Visualization 2019; 17(2):67-72.

[19] Zuo-Yu Sun, Structure of turbulent rich hydrogen-air premixed flames.

Int J of Energy Research 2018; 1-14.

[20] Haiqin Zhou, Xiangrong Li, Chia-Fon F. Lee, Investigation on soot

emissions from diesel-CNG dual-fuel. Int J of Hydrogen Energy 2019;

44(18):9438-9449.

[21] C. Zhang, A. Zhou, Y. Shen, Y. Li, Q. Shi, Effect of combustion duration

characteristics on the brake thermal efficiency and NO<sub>x</sub> emission of a

turbocharged diesel engine fueled with diesel-LNG dual fuel. Applied

Thermal Energy 2017; 127:312-318.

[22] [12] S. Tuchler, P. Dimitriou, On the capabilities and limitations of

predictive, multi-zone combustion models for hydrogen-diesel dual fuel

operation. Int J Hydrogen Energy 2019; 44(33):18517-18531.

[23] S. Verhelst, Recent progress in the use of hydrogen as a fuel for internal

combustion engines. Int J Hydrogen Energy 2014; 39(2):1071-1084.

[24] Sidahmed Meziane, Abdelhalim Bentebbiche, Numerical study of

blended fuel natural gas-hydrogen combustion in rich/quench/lean

combustor of a micro gas turbine. Int J of Hydrogen Energy 2019; 44:15610-

15621.

[25] Jianning Zhu, Dong-ke Zhang, John Bromly, A study of CH<sub>4</sub> partial oxidation reforming with detailed mechanisms. J of Thermal Science 2000; 9(2):176-181.

[26] Guoqing Li, Guotian Zhong, Qing Wu, Study on integrating a gas turbine in steam methane reforming process. Applied Thermal Engineering 2016; 99:919-927.

[27] P. Beckhuas, A. Heinzl, J. Mathiak, J. Roes, Dynamics of H<sub>2</sub> production by steam reforming. J of Power Sources 2014; 127:294-299.

[28] J.H. Edwards, A.M. Maitra, The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. Fuel Processing Technology 1995; 42:269-289.

[29] Pasquale Corbo, Fortunato Migliardini, Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. Int J of Hydrogen Energy 2007; 32:55-66.

[30] Ikhwan Na, Taeyoung Chae, Byoungyeol Bang, Won Yang, A study on syngas production by noncatalytic partial oxidation of methane. J of the

Korean Society Combustion 2009; 5:51-56.

[31] Haiqiao Wei, Tianyu Zhu, Gequn Shu, Linlin Tan, Yuesen Wang, Gasoline engine exhaust gas recirculation – A review. Applied Energy 2012; 99:534-544.

[32] Ahmed M. Elkady, Andrei Evulet, Anthony Brand, Tord Peter Ursin, Arne Lynghjem, Exhaust gas recirculation in DLN F-class gas turbine for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. ASME Turbo Expo 2008; GT2008-51152.

[33] Yan Chang, James P. Szybist, Josh A. Pihl, D. William Brookshear, Catalytic exhaust gas recirculation-loop reforming for high efficiency in a stoichiometric spark-ignited engine through thermochemical recuperation and dilution limit extension, Part 1 : Catalyst performance. Energy & Fuel 2018; 32:2245-2256.

[34] Jonghyun Kim, Jungsoo Park, Conceptual approach to combustor nozzle and reformer characteristics for micro-gas turbine with an on-board reforming system: A novel thermal and low emission cycle. Sustainability 2020; 12(24):10588.

[35] Jiwon Park, Jungkeun Cho, Heewon Choi, Jungsoo Park, Prediction of

reformed gas composition for diesel engines with a reformed EGR system using an artificial neural network. *Energies* 2020; 13:5886.

[35] Arthur H. Lefebvre, Dilip R. Ballal, *Gas Turbine Combustion-alternative fuels and emissions*. 3th edition.

[36] Hyosoon Shin, *Application of thermal barrier on combustion chamber liners*, Retired Scientists and Engineers for Advancement of Technology 2004.

[37] Konstantinos Vatopoulos, David Andrews, Johan Carlsson, Ioulia Papaioannou, Ghassan Zubi, *Study on the stage of play of energy efficiency of heat and electricity production technologies*. JRC Scientific and Policy Reports 2012.

[38] S. C. Gulen, *Modern gas turbine combined cycle*. Turbomachinery International 2013.

[39] Global Syngas Technologies Council, *Syngas Production - Auto Thermal Reforming*.

Available online :

<https://www.globalsyngas.org/syngas-production/auto-thermal-reforming/>



[40] Johannes Kech, How does exhaust gas recirculation work?, A Rolls-Royce solution 2014.

Available online :

<https://www.mtu-solutions.com/au/en/stories/technology/research-development/how-does-exhaust-gas-recirculation-work.html>

[41] Joonsuk Kim, Kwang Min Chun, Soonho Song, Hong-Kil Baek, Seung Woo Lee, Improving the thermal efficiency of a T-GDI engine using hydrogen from combined steam and partial oxidation exhaust gas reforming of gasoline under low-load stoichiometric conditions. Fuel 2020; 273:117754.

[42] H.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, N.W. Moriarty, B. Eiteneer, B. Goldenberg, C.T. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr. et al. GRI-Mech 3.0.

Available online : [https://WWW.me.berkeley.deu/gri\\_mech/](https://WWW.me.berkeley.deu/gri_mech/)

[43] A. Kazakov and M. Frenklach. Reduced reaction sets based on GRI-Mech 1.2.

Available online : <https://www.me.berkeley.edu/drm/>

[44] Jonghyun Kim, Jungsoo Park, Numerical study on low swirl combustion of single nozzle based on automated mesh generation for the conceptual design of post H-class gas turbine. The Korean Society of Mechanical Engineers 2019; 165-167.

## APPENDIX

### A. GRI-Mechanism ver. 3.0 [42]

```

! 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	-.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 10000.0 /			
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	-9.990	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	-3.370	.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<=>HCN+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+HCNO	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

```

## B. Thermo data [42]

```

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 1/900  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     TPIS890  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 780  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	TPIS79C	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
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
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
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	300.000	3000.000
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
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
NZO      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

```



2H+H2O<=>H2+H2O	6.000E+19	-1.250	0.00
2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20	-2.000	0.00
H+OH+M<=>H2O+M	2.200E+22	-2.000	0.00
H2/0.73/ H2O/3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.38/			
H+HO2<=>O2+H2	2.800E+13	0.000	1068.00
H+HO2<=>2OH	1.340E+14	0.000	635.00
H+CH2(+M)<=>CH3(+M)	2.500E+16	-0.800	0.00
LOW /	3.200E+27	-3.140	1230.00/
TROE/	0.6800	78.00	1995.00 5590.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+CH3(+M)<=>CH4(+M)	1.270E+16	-0.630	383.00
LOW /	2.477E+33	-4.760	2440.00/
TROE/	0.7830	74.00	2941.00 6964.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08	1.620	10840.00
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M)	1.090E+12	0.480	-260.00
LOW /	1.350E+24	-2.570	1425.00/
TROE/	0.7824	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/0.70/			
H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	0.000	0.00
H+CH2O(+M)<=>CH3O(+M)	5.400E+11	0.454	2600.00
LOW /	2.200E+30	-4.800	5560.00/
TROE/	0.7580	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	2.300E+10	1.050	3275.00
H+CH3O<=>OH+CH3	3.200E+13	0.000	0.00
H+C2H4(+M)<=>C2H5(+M)	1.080E+12	0.454	1820.00
LOW /	1.200E+42	-7.620	6970.00/
TROE/	0.9753	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/0.70/			
H+C2H5(+M)<=>C2H6(+M)	5.210E+17	-0.990	1580.00
LOW /	1.990E+41	-7.080	6685.00/
TROE/	0.8422	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/0.70/			
H+C2H6<=>C2H5+H2	1.150E+08	1.900	7530.00
H2+CO(+M)<=>CH2O(+M)	4.300E+07	1.500	79600.00
LOW /	5.070E+27	-3.420	84350.00/
TROE/	0.9320	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/0.70/			
OH+H2<=>H+H2O	2.160E+08	1.510	3430.00
2OH<=>O+H2O	3.570E+04	2.400	-2110.00
OH+HO2<=>O2+H2O	2.900E+13	0.000	-500.00



OH+CH2<=>H+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
OH+CH2(S)<=>H+CH2O	3.000E+13	0.000	0.00
OH+CH3<=>CH2+H2O	5.600E+07	1.600	5420.00
OH+CH3<=>CH2(S)+H2O	2.501E+13	0.000	0.00
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	0.000	0.00
OH+CH2O<=>HCO+H2O	3.430E+09	1.180	-447.00
OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06	2.120	870.00
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	0.000	0.00
HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12	0.000	0.00
HO2+CH3<=>OH+CH3O	2.000E+13	0.000	0.00
HO2+CO<=>OH+CO2	1.500E+14	0.000	23600.00
CH2+O2<=>OH+HCO	1.320E+13	0.000	1500.00
CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05	2.000	7230.00
CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13	0.000	0.00
CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06	2.000	8270.00
CH2(S)+N2<=>CH2+N2	1.500E+13	0.000	600.00
CH2(S)+AR<=>CH2+AR	9.000E+12	0.000	600.00
CH2(S)+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13	0.000	0.00
CH2(S)+O2<=>CO+H2O	1.200E+13	0.000	0.00
CH2(S)+H2<=>CH3+H	7.000E+13	0.000	0.00
CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13	0.000	0.00
CH2(S)+CH3<=>H+C2H4	1.200E+13	0.000	-570.00
CH2(S)+CH4<=>2CH3	1.600E+13	0.000	-570.00
CH2(S)+CO<=>CH2+CO	9.000E+12	0.000	0.00
CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12	0.000	0.00
CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13	0.000	0.00
CH3+O2<=>O+CH3O	2.675E+13	0.000	28800.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	3.600E+10	0.000	8940.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)	2.120E+16	-0.970	620.00
LOW /	1.770E+50	-9.670	6220.00/
TROE/	0.5325	151.00	1038.00 4970.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
2CH3<=>H+C2H5	4.990E+12	0.100	10600.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13	0.000	0.00
CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03	2.810	5860.00
CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06	1.740	10450.00
HCO+H2O<=>H+CO+H2O	2.244E+18	-1.000	17000.00
HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17	-1.000	17000.00
H2/2.00/ H2O/0.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
HCO+O2<=>HO2+CO	7.600E+12	0.000	400.00

CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13	7.600	-3530.00
C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11	0.000	3875.00
END			