**〈**학술논문**〉** 

ISSN 1226-0959 eISSN 2466-2089

# 초임계 조건에서 질량 유량 변화에 따른 원통관내 n-dodecane의 열분해 반응에 관한 수치적 연구

이승혁<sup>\*</sup>·왕위엔강<sup>\*</sup>·손채훈<sup>\*†</sup> <sup>\*</sup>세종대학교 기계공학과

# A Numerical Study on the Thermal Decomposition of n-dodecane at Various Mass Flow Rate for Super-critical Condition in a Cylindrical Tube

Seunghyeok Lee<sup>\*</sup>, Yuangang Wang<sup>\*</sup> and Chae Hoon Sohn<sup>\*†</sup> <sup>\*</sup>Department of Mechanical Engineering, Sejong University

(Received 10 September 2021, Received in revised form 5 October 2021, Accepted 18 October 2021)

#### ABSTRACT

Numerical simulation on thermal decomposition reaction of n-dodecane in a cylindrical tube is conducted by changing mass flow rate. Thermal decomposition mechanism adopted in the present study is the proportional product distribution (PPD) model for n-dodecane, which is a 1-step global mechanism. All of simulations are performed atr the same temperature of 665 K and pressure of 3 MPa with the wall heated at 580 W. The mass flow rate of n-dedecane increases from 3 to 4 kg/h. In addition, numerical simulations with kinetics mechanisms with and without pyrolysis are conducted and their results of reactive flow fields are compared with each other. The physical properties of the mixture produced by n-dodecane decomposition are evaluated along the tube. The conversion rate of the fuel and the volume of endothermic reaction decreases as the mass flow increases.

Key Words: Conversion rate, Mass flow rate, n-dodecane, Supercritical condition, Thermal decomposition

# 1. 서 론

로켓 및 스크램제트 등의 추진 및 발전 시스템에서 연소 기는 종종 고온, 고압에서 작동한다. 내구성 유지와 엔진 성능 향상을 위해 연소기의 온도 조절은 중요하다. 탄화수 소계열의 연료를 사용한 재생냉각은 연소기 벽면 온도를 낮추기 위한 대표적인 해결책 중 하나이다. 재생냉각 기술 을 효과적으로 적용하기 위해서는 초임계압 상태에서의 연료에 대한 물성치, 유동, 전환율, 열전달, 흡열량 등에 대 한 정보가 필요하다[1]. 따라서, 탄화수소 연료의 열분해 반응에 대한 실험데이터와 이를 바탕으로 검증된 화학반 응 기구(kinetic mechanism)를 통한 수치해석 결과를 분석

<sup>+</sup>Corresponding Author, chsohn@sejong.ac.kr

함으로써 필요한 데이터를 확보하고 분석하는 과정이 요 구된다.

재생냉각에 사용되는 대표적인 항공유로는 Jet A-1, JP-7, JP-8 등의 연료들이 있다. 이러한 연료들은 수백가지 화학성분으로 구성된 혼합물로 열분해 경로를 모두 파악 하는 것은 현실적으로 불가능하다. 이를 해결하기 위해이 전 연구들에서 탄화수소 연료와 유사한 탄소 개수 및 특성 을 갖고 있는 대표 화학중을 선정하여 실험 및 수치해석을 수행하였다[2-7]. 또한 선정된 연료를 수치해석에 적용하 기 위해서는 압력과 온도 등에 대한 열분해 반응이 고려된 화학반응 메커니즘이 필요하다. 특히, Ward 등[2]은 항공 유의 주성분인 n-decane과 n-dodecane을 통해 one-step global 모델인 proportional product distribution (PPD) 모 델을 개발하였으며, 이 PPD 모델은 열분해 반응을, 초기 전환율 20% 이하에서 효과적으로 모사하는 모델이다. Zhu 등[3]은 n-decane의 열분해 반응 실험을 통하여 초기 전환율 13% 이하에서 잘 일치하는 PPD 모델을 개발하였

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

다. 개발한 PPD 모델에 실제 초임계압 물성치를 삽입하여 계산하였다. Xu 등[4]은 초기 분해 반응식에 중요 화학종 들의 반응단계를 추가하여 만든 상세화학반응식을 이용 하여 RP-3 열분해 반응 수치해석에 적용하였다. 이후에도 여러 연구에서 같은 방식의 열분해 메커니즘을 개발하고 검증하였다. 하지만, 여전히 다양한 조건(연료 유량등)에 서의 열분해 반응 특성에 대한 정보가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 초임계압에서 n-dodecane의 열분해 반 응 특성을 파악하고자 2차원 형상의 원통관 내에서 연료 의 질량 유량(mass flow rate)을 변경하며 수치해석을 수 행하였다. 열분해 반응의 유무에 따른 반응유동장의 차이 를 파악하기 위해 먼저, 화학반응을 고려하지 않고 n-dodecane의 순수 유동 계산을 수행하였다. 다음으로, 초기 열분해 반응을 고려한, Zhang 등[5]이 개발한 n-dodecane용 PPD 모델을 적용하여 수치해석을 수행하 였다. PPD 모델의 개발/검증에 주로 사용되는 미세채널 (micro channel) 형상을 2차원 형상으로 단순화하여 수치 해석을 수행하였다. 수치해석 결과로부터 열분해 반응으 로 인한 n-dodecane의 유동 변화, 흡열량, 물성치 등의 변 화를 파악하고, 이러한 변화에 미치는 질량 유량의 효과를 조사하고자 한다.

## 2. 수치해석 방법

#### 2.1 수치해석 모델

PPD 모델을 수립하기 위해 미세채널(micro channel) 실 험과 유사한 원통관을 2차원 축대칭 형상으로 단순화하 여 수치해석을 수행하였다. 원통관의 형상과 격자계를 Fig. 1에 나타내었으며, 사용된 총 격자수는 66,000개이 다. 정렬격자계를 사용하였으며, 벽면과 유체사이의 열전 달을 정확히 모사하기 위해 벽근처의 격자를 세밀하게 형 성하였다. 2차원 정상상태 지배방정식을 채택하였으며, 연속방정 식, 운동방정식, 에너지방정식, 화학종방정식, 그리고 상 태방정식을 풀이를 통하여 반응 열유동 해석을 수행하였 다[3]. 난류 모델은 SST *k-ա* 모델을 사용하였으며, 열분해 화학반응을 모사하기 위해 유한화학반응과 에디소산 (finite-rate/eddy-dissapation) 모델을 적용하였다. 공간차 분으로는 2차 상류도식(2nd order upwind scheme)을 사용 하였다. 해당 모델은 직경 2 mm, 길이 1,100 mm의 가늘고 긴 원통관으로 부력효과가 작기에 이를 고려하지 않았다. 유동 및 열분해를 모사하기 위해 범용 열유체 해석코드를 사용하였다.

### 2.2 경계조건

수치해석의 경계조건을 Table 1에 나타내었다. 작동압 력과 입구 유체온도는 n-dodecane의 초임계 압력(1.806 MPa)과 온도(658.1 K)보다 높게 설정하였다. 입구에서는 특정 질량 유량의 n-dodecane을 주입하였다. 벽면 열경계 조건으로는 Zhang 등[5]의 수치해석 형상 모델이 변경된 점(3차원 → 2차원)을 고려하여, 열분해 초기반응에서 n-dodecane의 전환율을 잘 나타낼 수 있는 580 W의 열량 을 고체 벽 내부에 균일하게 부여하였다.

 Table 1. Conditions for numerical simulations in the cylindrical tube

Variables/parameters	Value
Pressure (MPa)	3
Inlet temperature (K)	665
Mass flow rate (Kg/h)	3 ~ 4
Heat input in the wall (W)	580



Fig. 1. Schematic diagram of the cylindrical tube and mesh grids.

#### 2.3 화학반응 메커니즘

열분해 반응이 고려된 n-dodecane의 PPD 모델을 적용 하여 수치해석을 수행하였다. 사용한 PPD model은 Zhang 등[5]에 의해 마이크로 반응기 실험을 통해 수립되고 검증 되었다. 그 연구에서는 온도 조건으로 723.15~1003.15 K 범위에서 그리고 3 MPa의 동일 압력에서 실험을 수행하 였다. 초기 반응율 13%까지의 1-step PPD 모델과 이후 13~73% 반응율에 대한 2-step PPD 모델을 수립하여 제시 하였다. 본 논문에서는 초기 반응율 13%까지 검증된 1-step PPD 모델을 채택하였으며 모델 반응식은 다음과 같다.

$$\begin{split} &C_{12}H_{26} \!\rightarrow\! 0.0314H_2 \!+\! 0.2368\,CH_4 \!+\! 0.3940\,C_2H_4 \\ &+ 0.3595\,C_2H_6 \!+\! 0.2855\,C_3H_6 \!+\! 0.2294\,C_3H_8 \\ &+ 0.0816\,C_4H_8 \!+\! 0.0430\,C_4H_{10} \!+\! 0.1560\,C_8H_{18} \\ &+ 0.8496\,C_8H_{16} \!+\! 0.0187\,C_9H_{12} \end{split} \tag{1}$$

반응 속도 상수는 아레니우스 식(Arrhenius form)으로 표현하여 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{2}$$

위 식에서 A와  $E_a$ 는 각각 pre-exponential factor와 활성 화 에너지(activation energy)를 나타낸다. 초기 분해반응 에 대한 반응속도 상수는 first-order kinetics로 구했으며,  $E_a$ 는 225.8 kJ/mol이며, A는 2.466×10<sup>14</sup> s<sup>-1</sup>이다.

초임계압 탄화수소의 물성치를 모사하기 위해 NIST의



Fig. 2. Thermodynamic properties of n-dodecane by NIST REFPROP[9].

REFPROP 프로그램[9]을 이용하였다. 관심 범위내 온도 와 압력에서 유체의 밀도, 점성, 비열, 열전도도 데이터를 추출하여, 각각의 화학종에 대한 열역학적 물성치 값을 다 항식 곡선피팅(polynomial fitting)으로 나타내어 계산에 사용하였다. REFPROP을 통해 얻은 n-dodecane의 열역 학적 물성치는 Fig. 2를 통해 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 물성치 평가

다양한 질량 유량 조건에 대해서 열분해 반응의 수치해 석을 수행하였다. REFPROP을 이용하여 PPD model의 모든 화학종에 대한 물성치를 초임계 상태 조건에서 계산 하였으며, 이를 통해 열분해 반응에 따라 변화하는 물성치 를 고려하였다.

Fig. 3는 원통관 내에서 축방향으로 n-dodecane의 열분 해 반응이 진행됨에 따라 변화하는 혼합물의 온도 밀도, 비열, 점성, 열전도도를 나타낸 것이다. 반응이 진행됨에 따라 큰 분자량을 가진 화학종에서 작은 분자량의 화학종 으로 분해되므로 밀도와 점성이 감소함을 볼 수 있다. 비 열의 경우 0.2 m 부근에서 급격하게 상승하는 것을 볼 수 있다. 이 위치에서 n-dodecane의 열분해 반응으로 생성된 혼합물의 유사 임계온도(pseudo-critical temperature)에 도달하기 때문이다.

#### 3.2 열유동 및 연료 전환율

앞서 언급한 바와 같이, 580 W의 열생성이 있는 벽에 의 해 결정되는 벽면 온도에서 그리고 3~4 kg/h의 질량유량



Fig. 3. Thermodynamic properties of fuel and products gas in the axial direction along the cylindrical tube.

범위 내에서 계산을 수행하였다. Fig. 4은 질량 유량의 변 화에 따른 n-dodecane 전환율과, (단면적 평균) 유체 속도, 온도를 나타낸 것이다. 유체의 평균 온도는 질량 유량이 낮을수록 높다. 이는 벽면에 가해지는 열 조건이 일정하여 낮은 질량 유량일수록 유체의 온도가 높게 나타난다. 전환 율 또한 낮은 질량유량에서 가장 높게 나타나며, 유체의 평균 속도는 질량 유량이 높을수록 증가하였다.

Fig. 5는 원통관을 통해 흐르는 유체의 속도와 밀도의 변 화량을 알아보기 위해, 입구와 출구에서 단면적 평균을 통 해 구한 평균 속도와 밀도의 차이를 각각 나타낸 것이다. 열분해 반응으로 인해 전환율이 높을수록 작은 분자량의 생성물로 활발히 전환되어 밀도의 감소량이 크고, 밀도가



Fig. 4. Averaged fluid velocity, temperature, and n-dodecane conversion rate as a function of mass flow rate.



Fig. 5. Density decrement and fluid velocity increment between the inlet and outlet of the cylindrical tube.

감소한 만큼 속도의 증가량이 상승하는 것을 알 수 있다. 밀도에 영향을 줄 수 있는 온도 또한 Fig. 4에 나타난 것과 같이 낮은 질량유량에서 높게 유지되기 때문에 밀도의 감 소량이 크다.

PPD 모델을 통하여 n-dodecane 열분해 반응을 수치해 석 결과로 생성된 화학종들의 농도를 확인할 수 있다. Fig. 6에 n-dodecane의 초기 열분해 실험결과[5]와 본 수치해 석 결과를 비교하여 나타내었다. 생성된 화학종들의 질량 분율이 연료의 전환율에 따라 증가하는 경향성이 서로 잘 일치한다.

#### 3.3 흡열량

연료의 열분해 반응의 효과를 파악하기 위해 원통관내 유체의 온도를 비교하였다. 질량유량 3 kg/h 조건에서 미 세채널내의 n-dodecane의 질량분율과 열분해 반응 유무 에 따라 나타난 유체 중심의 온도를 Fig. 7에 나타내었다. 전환율이 급격하게 증가하는 약 0.5 m 부근부터 PPD 모델 의 유/무에 따른 온도의 차이가 증가하는 것을 확인할 수 있다. PPD 모델을 사용한 경우 열분해 반응이 일어나며 유체의 온도가 비교적 낮다.

열분해 반응에 따른 유체 온도 감소로 원통관 입출구 온 도차이가 발생하는데, 3~4 kg/h 질량유량 조건에서 연료 의 전환율에 따른 온도 감소크기를 Fig. 8에 나타내었다. 온도의 감소크기는 열분해 반응 유무에 따른 출구 면적에 서의 평균 온도값의 차이를 나타낸다. 전환율이 증가할수 록 입출구 온도 차이가 커지는 것을 확인할 수 있다. 이러 한 현상은 열분해 반응으로 흡열반응이 일어나는 것을 의 미하며, 전환율이 커질수록 흡열반응이 증진되는 경향을 보인다.

흡열반응에 의한 반응열(heat of reaction)을 정량적으 로 평가하여 나타내었다. 반응열을 구하는 식은 다음과 같 다[7,8].

$$S_{hor} = -\sum_{j} \frac{h_j^0}{M_j} R_j \tag{3}$$

여기서 Shor은 반응열을 나타내며, h는 화학종 j의 형성 엔탈피, M는 분자량, R는 생성율(production rate)이다. Shor가 음수일 경우 종합적으로 흡열반응이 일어남을 의미 한다.

질량 유량 변화에 따른 연료의 전환율과 반응열을 Fig. 9 에 나타내었다. 반응열은 흡열반응이 활발하게 나타나는 0.95 m 위치에서 면적에 대한 평균(area-weighted average)



**Fig. 6.** Comparison of mass fractions of product species from experiments[5] and numerical simulations. (a) H<sub>2</sub>, (b) CH<sub>4</sub>, (c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (d) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, (e) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, (f) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, (g) C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, and (h) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>.



Fig. 7. Mass fraction of n-dodecane and fluid temperature with and without pyrolysis reactions in the axial direction along the cylindrical tube.



**Fig. 8.** Temperature decrement between the inlet and outlet of the cylindrical tube as a function of mass flow rate of n-dodecane.

값으로 나타내었다. 질량유량이 증가함에 따라 전환율과 반응열이 감소하는 경향이 나타났으며, 두 인자의 감소 경 향성은 서로 유사하였다.

미세채널내 유체 유동 영역에서 구한 반응열 등고선을 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림으로부터 상당한 흡열반응 이 발생하는 영역을 확인할 수 있다. Fig. 7에서 언급한 n-dodecane의 전환율이 급격히 상승하는 0.5 m 이후이면 서 벽면에 가까운 영역에서 흡열반응이 증가하기 시작하 였다.



Fig. 9. Mass conversion rate of n-dodecane and heat of reaction as a function of mass flow rate.

## 4. 결 론

본 연구에서는 입구에서의 연료 질량 유량 변화에 따른 원통관내 초임계 상태에서 n-dodecane의 열분해 반응을 파악하기 위해 수치해석을 수행하였다. 질량 유량의 조건 은 3~4 kg/h 범위에서 0.25 kg/h 간격으로 설정하였고, 1단 계 총괄 반응식인 PPD model을 적용하였다. 초임계 상태 열역학적 물성치를 예측하기 위해 REFPROP으로 예측한 데이터를 사용하였다.

미세채널내 n-dodecane의 질량 유량 증가에 따라 연료 의 전환율, 흡열량과 유체 온도는 감소하였고, 반대로 유 체 속도는 증가하였다. 또한, 열분해 반응에 따른 열역학 적 물성치의 변화를 확인할 수 있었으며, 열분해 반응에 의해 고분자량을 갖는 연료가 분해되어 분자량이 작은 생 성물이 형성되어 유체의 밀도가 크게 감소하였다.

열분해 반응 메커니즘의 유/무에 따라 유체 온도가 달라 지며 동일한 질량유량과 벽면 열 조건에서 열분해 반응이 존재할 경우 유체의 온도가 더 낮아졌다.

추후 추진기관 및 연소기에 탄화수소 연료를 이용한 재 생냉각 시스템을 적용하고 설계할 때, 본 연구 결과로 산 출된 연료 유량에 따른 연료전환율과 흡열량 등의 결과를 사용할 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 간단한 PPD model로 수치해석을 수행하였으나 추후 정확도 향 상을 위한 분해 모델링 개선 연구를 고려할 예정이다.



Fig. 10. Heat of reaction contour in micro channel fluid domain.

## 후 기

본 연구는 정부(산업통산자원부)의 재원으로 한국에너 지기술평가원 에너지기술개발사업(20206710100030, 300 MWe급 고효율 가스터빈용 50% 수소혼소 친환경 연소기 개발)의 부분 지원을 받아 수행되었습니다. 또한, 부분적 으로 국방과학연구소(계약번호 UE211036GD)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- H.J. Lee, Analysis of endorhtermic regenerative cooling technologies by using hydrocarbon aviation fuels, J. Korean Soc. Propul. Eng., 25(3) (2021) 113-126.
- [2] T.A. Ward, J.S. Ervin, R.C. Striebich, S. Zabarnick, Simulations of flowing mildy-cracked nomal alkanes incorporating proportional product distributions, J. Propul. Power, 20(3) (2004) 394-402.
- [3] Y. Zhu, B. Liu, P. Jiang, Experimental and numerical investigations on n-decane thermal cracking at supercritical pressures in a vertical tube, Energy Fuels, 28(1) (2014) 466-474.
- [4] K. Xu, H. Meng, Modeling and simulation of supercritical-pressure turbulent heat transfer of aviation kerosene with detailed pyrolytic chemical reactions, Energy Fuels, 29(7) (2015) 4137-4149.
- [5] D. Zhang, L. Hou, M. Gao, X. Zhang, Experiment and modeling on thermal cracking of n-Dodecane at supercritical pressure, Energy Fuels, 32(12) (2018) 12426-12434.
- [6] M. Joh, S.K. Kim, H.S. Choi, Estimation of thermodynaimic/transport properties of kerosene using a 3-species surrogate mixture, The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences, 41(11) (2013) 874-882.
- [7] Fluent, ANSYS Fluent Theory Guide, *Release 2020 R1*, ANSYS Inc. 2020.
- [8] Fluent, ANSYS Fluent Tutorial Guide, *Release 2020 R1*, ANSYS Inc. 2020.
- [9] E.W. Lemmon, L.H. Bell, M.L. Huber, M.O. McLinden, REFPROP Documentation, Release 10.0, National Institute of Standards and Technology, 2018.

# 저자정보

# 이승혁

세종대학교 기계공학과 석사과 정생이며, 관심분야는 연소 해 석, 연료 물성치 평가 등이다.



#### 왕위엔강

세종대학교 기계공학과 박사이 며, 관심분야는 연소 해석, 연소 불안정 분석, 가스터빈 연소 분 석 등이다.



#### 손채훈

세종대학교 기계공학과 교수이 며, 관심분야는 연소 해석, 연소 불안정, 로켓 추진, 연료 물성치 평가, 모사 연료 구성, 화학반응 메커니즘 개발, 석탄 자연발화 등이다.