

탄화수소계 연료의 축소반응모델과 가솔린연료의 옥탄가 변화에 따른 자발화 지연시간

여진구*

한국로버트보쉬기전*

Simplified Reaction Scheme of Hydrocarbon Fuels and Its Application to Autoignition of Gasoline with Different Octane Numbers

Jinku Yeo*

*Technical Center, Robert Bosch Korea, 298 Bojung-ri, Gusung-eup, Yongin-si, Gyeonggi-do 449-913, Korea
(Received 28 November 2002 / Accepted 18 February 2003)

Abstract : Mathematically simplified reaction scheme that simulates autoignitions of the end gases in spark ignition engines has been studied computationally. The five equation model is described, to predict the essential features of hydrocarbon oxidation. This scheme has been calibrated against autoignition delay times measured in rapid compression machines. The rate constants, activation temperatures, T_a , Arrhenius preexponential constants, A , and heats of reaction for stoichiometric n-heptane/air, iso-octane/air, and their mixtures have all been optimised. The optimisation has been guided by Morley's correlation of the ratio of chain branching to linear termination rates with octane number. Comparisons between computed and experimental autoignition delay times have validated the present simplified reaction scheme and the influences of octane number upon autoignition delay times have been computationally investigated. It has been found that both cool flame and high temperature direct reactions can have an effect on autoignition delay times.

Key words : Simplified reaction scheme(축소반응모델), Autoignition(자발화), Chain reaction(연쇄화학반응), Cool flame(냉염), Two-stage ignition(2단계 발화), Autoignition delay time (자발화지연시간), Rapid compression machine(급속압축머신)

1. 서론

가솔린엔진의 노킹은 연소과정 중 압력의 급격한 증가에 의한 소음을 가리키는 것으로 정상화염에 앞서 말단가스 또는 엔드가스(end gas)부에서 발생하는 자발화 현상에 기인하는 것으로 알려져 있다. 노킹은 비정상연소의 주요한 현상으로 압축비 증가에 의한 엔진의 성능향상 등을 제한하며 엔진소음

의 원인이 되고 심한 경우에는 고온, 고압을 동반하는 연소실내의 압력파에 의하여 엔진에 치명적인 손상을 가져온다. 이러한 노킹현상에 대하여 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 발생 원인이나 구조에 대한 명확한 이론은 정립되어 있지 않으며, 가솔린의 주성분인 탄화수소계 연료의 자발화(autoignition 또는 spontaneous ignition) 현상에 의한 것으로 이해되고 있다.

1920년대에 탄화수소계 연료의 자발화를 억제하는 성분으로 납(lead)이 발견되어 테트라에틸납

*To whom correspondence should be addressed.
jin.ku.yeo@kr.bosch.com

(tetraethyllead) 등과 같은 노킹 억제용 첨가제가 사용되어 왔으나, 현재에는 독성으로 인한 납의 사용이 금지되고 있어 최근의 노킹에 대한 연구는 금속성분의 첨가제보다는 탄화수소계 연료의 특성과 자발화 현상의 공기 역학적 구조 및 화학 반응 등에 강조가 되고 있다.¹⁾

탄화수소계 연료의 연소는 냉염(cool flame), 2단계 발화(two-stage ignition), NTC(negative temperature coefficient)현상 등의 특성을 갖는 수 천개의 독립적인 부분반응(sub or elementary reactions)에 의하여 구성되는 연쇄화학반응(chain reaction)으로 이루어진다²⁾. 따라서 가솔린엔진의 노킹현상을 이해하기 위해서는 이러한 탄화수소계 연료의 연소특성에 대한 화학적인 접근이 필요하다. 이러한 탄화수소계 연료의 자발화 반응을 도입한 많은 연구가 진행되어 자발화 반응의 이론적인 모델은 크게 다음과 같은 두 분류로 구분된다.

- 1) 전반응모델 (full reaction scheme 또는 comprehensive reaction scheme)³⁻⁵⁾
- 2) 축소반응모델 (reduced reaction scheme 또는 simplified reaction scheme)⁶⁻¹¹⁾

전반응모델은 화학적인 신뢰도를 높이기 위하여 실제 발생할 수 있는 가능한 많은 부분반응을 포함하며 축소반응모델은 일반화된 최소한의 부분반응으로 연소현상을 모델링하는 것이다. 따라서 전반응모델은 축소반응모델에 비하여 많은 화학반응을 포함하므로 많은 계산량과 계산시간이 요구된다. 또한 광범위한 반응 매커니즘에 필요한 적절한 반응상수를 선정하는데 어려움이 따르고 현실적으로 모든 부분반응들의 정확한 반응상수를 적용하는 것은 불가능하여 실험에 의한 모델의 검증이 요구된다. 반면에 축소반응모델은 연쇄반응의 특성에 따라 각 부분반응을 일반화하여 가능한 적은 반응의 조합으로 탄화수소계 연료의 자발화 특성을 예측한다. 물론 축소반응모델을 구성하는 각 반응조합을 실제 발생하는 화학반응식으로 나타낼 수 없으므로 화학적인 신뢰도가 떨어지지만 실험결과에 대한 검증을 통하여 모델의 타당성을 확인할 수 있다.

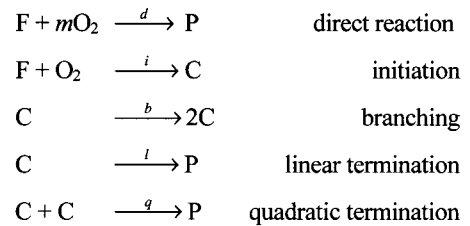
본 논문에서는 5단계의 일반화된 연쇄반응을 갖는 Hydrocarbon 자발화의 축소 반응 모델^{10,11)}을 적

용하여 노말-헵탄(n-C₇H₁₆), 이소-옥탄(i-C₈H₁₈) 및 두 물질의 혼합물의 자발화 현상을 고찰하였다.

2. 화학 반응 모델

2.1 5단계 자발화 반응 모델

본 논문에서 사용된 5단계 자발화 축소반응모델¹¹⁾은 Gray-Yang 모델⁶⁾ 및 Halstead 등의 Shell Knock Model⁷⁾을 기초로 하였으며 각 반응 단계는 다음과 같다.



이상의 모델은 반응물(연료 F 및 O₂)이 고온의 반응을 통한 생성물 P를 생성하는 고온 직접반응(direct reaction) 단계, 연쇄담체 C를 생성하는 체인 생성(initiation) 단계, 하나의 연쇄담체가 두 개로 증식되는 체인분지(branching)단계, 그리고 연쇄담체로부터 안정된 화합물을 생성하는 선형 및 2-차 체인종료(linear and quadratic termination) 단계로 구성된다. 여기서 m은 연료 F에 대한 이론공연비 상수로 노말-헵탄의 경우 11, 이소-옥탄의 경우는 12.5의 값을 가진다. 5단계 반응 모델에 대하여 예상되는 탄화수소계 연료의 일반화된 화학반응은 각 반응군으로 분류하여 부록에 수록하였다.

연료(F), 산소(O₂), 및 연쇄담체(C)의 몰 보존방정식은 다음과 같다.

$$\frac{d[F]}{dt} = -k_d[F]^{0.25}[O_2]^{1.5} - k_i[F][O_2] \quad (1)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_i[F][O_2] + (k_b - k_l)[C] - k_q[C]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -11k_d[F]^{0.25}[O_2]^{1.5} - k_i[F][O_2] \quad (3)$$

여기서 []는 몰 밀도를 나타내며 $k_n(n=d, i, b, l, q)$ 은 각 반응에 대한 반응상수(rate constant)이고 식 (1)과 (3)에서의 지수 0.25 및 1.5는 실험치로 제시된 값이다.¹²⁾

$$\frac{dE}{dt} = k_d h_d [F]^{0.25} [O_2]^{1.5} + k_i h_i [F] [O_2] + (k_b h_b + k_l h_l + k_q h_q [C]) - Q_{loss} \quad (4)$$

여기서 hn ($n=d, i, b, l, q$) 은 각 반응에 대한 반응열을 나타내며 Q_{loss} 는 벽면으로의 열손실로 $h(T-T_w)$ 이다.

2.2 반응상수 및 반응열(Rate Constant and Heat of Reaction)

본 모델에서 반응물로는 가솔린 연료의 옥탄가를 결정하는 위하여 사용되는 노말-헵탄 및 이소-옥탄을 사용하였다. 옥탄가에 따른 변화를 고찰하기 위하여 100% 노말-헵탄(옥탄가 0), 75% 노말-헵탄 + 25% 이소-옥탄(옥탄가 75), 90% 노말-헵탄 + 10% 이소-옥탄(옥탄가 90), 95% 노말-헵탄 + 5% 이소-옥탄(옥탄가 95), 및 100% 이소-옥탄(옥탄가 100) 등을 사용하였으며 각각의 연료에 따른 이론공연비 관계식은 Table 1에 나타내었다.

화학반응은 반응상수에 의하여 지배되므로 반응상수의 결정은 본 모델의 가장 중요한 요소가 된다. 본 모델에 사용된 반응상수(Arrhenius constant A, activation temperature T) 및 반응열(heat of reaction)은 Minetti 등의 급속압축머신의 실험¹³⁾ 결과를 참조하여 비교함으로써 최종적으로 최적화되었다. 반응상수는 Morley의 실험에서 얻어진 가솔린 연료의 옥탄가에 따른 체인분지 및 체인종료 반응의 반응상수 비를 기초로 하였다. Morley는 체인분지의 반응상수가 가솔린연료의 옥탄가와 선형적인 관계가 있음을 제시하였으며,¹⁴⁾ 이 같은 관계는 실험을 통하여 체인분지와 체인종료 반응의 반응상수의 비로써 나타내었다.¹⁵⁾ Fig. 1은 본 모델에 적용된 반응상수들이 Morley의 실험에서 제시된 값과 비교

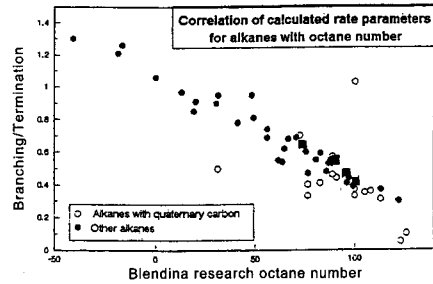


Fig. 1 Ratio of reaction rate of branching and termination upon octane number of alkane fuels : ○ and ● : Morley, ■ : present model

도시한 것으로 본 모델에 적용된 반응상수가 Morley의 실험결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

한편 반응열은 Griffiths⁸⁾의 값을 참조하였으며 고온 직접반응의 반응열은 이론공연비의 연료/공기 화학 반응식을 통하여 계산하였다. 이상과 같은 각 연료에 대한 반응상수 및 반응열은 Table 2에 요약하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자발화 지연시간

Fig. 2는 본 모델을 사용하여 이론공연비를 갖는 100%노말-헵탄/공기 혼합기의 자발화 지연 시간을 계산하여 급속압축머신의 실험 결과⁸⁾와 비교한 것으로, 압축압력에 따른 자발화 지연시간을 잘 예측하고 있다.¹¹⁾ 자발화 지연 시간은 압축 행정이 완료된 시점에서 자발화가 발생하는 시점까지 시간을 나타내며 압축온도(T_c) 및 압축압력(P_c)은 압축 행정이 완료된 시점의 온도 및 압력을 나타낸다.

실험에 사용된 급속압축머신은 압축비 11.2:1의 디스크 형상의 연소실을 가지며 벽면온도는 290-360°C로 측정되었다. 본 모델은 반응물의 자발화

Table 1 Stoichiometry of five different mixtures

$C_i H_j + m (O_2 + 3.773 N_2) \rightarrow i CO_2 + j H_2O + m 3.773 N_2$							
% n-Heptane	% n-Octane	i	j	m	$[F]_o^1$	$[O_2]_o^2$	N_2^3
100	0	7	16	11	0.0178	0.0206	0.79
25	75	7.75	17.5	12.125	0.0171	0.0206	0.7769
10	90	7.9	17.8	12.35	0.0167	0.0206	0.7773
5	95	7.95	17.9	12.425	0.0166	0.0206	0.7774
0	100	8	18	12.5	0.0165	0.0206	0.7775

1. Initial mole fraction of fuel, 2. Initial mole fraction of oxygen, 3. Initial mole fraction of N_2

Table 2 Heats of reactions and rate constants for the stoichiometric mixtures of n heptane and iso-octane

	100% n-heptane	75% iso-octane & 25% n-heptane	90% iso-octane & 10% n-heptane	95% iso-octane & 5% n-heptane	100% iso-octane
$A_d^{1,*}$	2.0×10^6	3.0×10^6	7.0×10^5	5.5×10^5	3.5×10^5
T_d^2	15000	15000	15000	15000	15000
h_d^3	5000	5160	5200	5210	5220
A_i	2.0×10^7	2.0×10^7	2.0×10^7	2.0×10^7	2.0×10^7
T_i	12000	22500	20000	17000	15800
h_i	0	0	0	0	0
A_b	1.0×10^{12}	6.0×10^{12}	5.2×10^{12}	4.5×10^{12}	4.2×10^{12}
T_b	11500	11500	11500	11500	11500
h_b	100	100	100	100	100
A_q	5.0×10^2	5.0×10^2	5.0×10^2	5.0×10^2	5.0×10^2
T_q	0	0	0	0	0
h_q	0	0	0	0	0
A_l	1.0×10^{14}	1.0×10^{14}	1.0×10^{14}	1.0×10^{14}	1.0×10^{14}
T_l	17000	17500	17500	17500	17500
h_l	50	50	50	50	50

* : d ; direct reaction, i ; initiation, b ; branching, q ; quadratic termination, l ; linear termination

1. Arrhenius constant A : mole, m, and sec , 2. Activation temperature T : K, 3. Heat of reaction : kJ and mole units

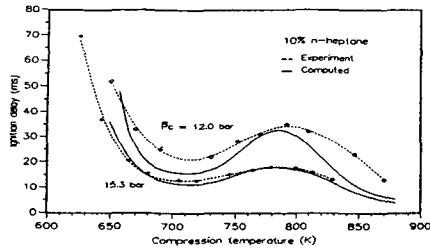


Fig. 2 Comparison of computed and experimental autoignition delay times for 100% n-Heptane

지연시간을 측정하기 위하여 시간 항에만 종속되는 무차원 계산을 수행하였으나 실험과 동일한 압축조건을 적용하기 위하여 실험에 사용된 압축비를 사용하였으며 압축과정은 단열과정으로 연소실내의 반응물 분포는 균일한 것으로 가정하였다. 압축후 자발화 지연시간의 계산에는 식 (4)에서와 같이 열손실을 고려하여 열전달 계수 h 는 $120 \text{ W/m}^2\text{K}$, 벽면온도는 353K 로 가정하였다.

실험에 사용된 급속압축머신은 압축비 11.2:1의 디스크 형상의 연소실을 가지며 벽면온도는 $290 - 360^\circ\text{C}$ 로 측정되었다. 본 모델은 반응물의 자발화 지연시간을 측정하기 위하여 시간 항에만 종속되는 무차원 계산을 수행하였으나 실험과 동일한 압축조

건을 적용하기 위하여 실험에 사용된 압축비를 사용하였으며 압축과정은 단열과정으로 연소실내의 반응물 분포는 균일한 것으로 가정하였다. 압축후 자발화 지연시간의 계산에는 식 (4)에서와 같이 열손실을 고려하여 열전달 계수, h 는 $120 \text{ W/m}^2\text{K}$, 벽면온도는 353 K 로 가정하였다.

각각 다른 압축 초기온도를 얻기 위하여 급속압축머신 실험에서는 공기 중 포함된 비활성 기체의 조성을 변화시켰다. 즉, 공기중 N_2 성분을 Ar 및 CO_2 등과 적절히 혼합하여 단열압축과정 중의 비열비를 변화시킴으로써 원하는 압축온도를 얻었다. 이러한 효과는 본 모델에서도 적용되었으며 이에 따르는 열전달의 변화도 고려하였다.¹⁰⁾

Fig. 3은 옥탄가 90(10% 노말-헵탄 + 90% 이소-옥탄)의 혼합기에 대한 자발화 지연시간을 본 모델을 사용하여 예측한 결과로써 급속압축머신에서의 실험결과¹³⁾와 비교하였다. Fig. 2에 도시한 100% 노말헵탄의 경우와 같이 옥탄가 90의 혼합기의 경우에서도, 압축온도 약 $650-750\text{K}$ 범위에서는, 온도 증가에 따라 자발화 지연시간이 증가하는 NTC 효과를 나타내어 전체적으로 압축온도의 증가에 따라 S자 형태의 자발화 지연시간을 나타낸다. 이 같은 현상

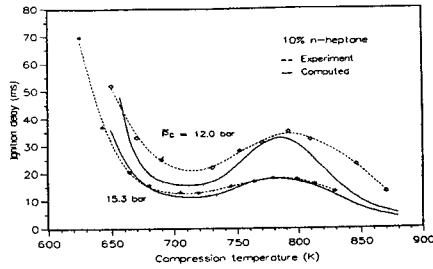


Fig. 3 Comparison of computed and experimental auto-ignition delay times for the mixture of 10% n-heptane and 90% iso-octane

은 탄화수소계 연료의 중요한 연소 특성으로 냉염 및 2 단계 발화의 특성을 동반하며 이러한 효과를 갖지 않는 연료에 비하여 상대적으로 낮은 반응물 온도 조건(약 800K 이하)에서 자발화 지연시간이 단축된다.

3.2 옥탄가에 따른 자발화 지연시간

가솔린 엔진의 연소실에서 옥탄가가 노킹에 영향을 미친다는 것은 널리 알려져 있다. Fig. 4에 옥탄가 75, 90, 95 및 100인 연료를 사용하여 자발화 지연시간을, 압축압력 15.3bar인 경우에서, 압축온도에 따라 도시하였다. 옥탄가의 증가에 따라 전체적인 발화 지연시간이 증가함을 나타내며, 특히 NTC 영역에서 영향이 큰 것을 알 수 있다. 이같은 결과는 가솔린엔진의 노킹이 연료의 자발화 현상과 밀접한 관계가 있다는 것을 예시하고 있으며 본 모델은 이러한 현상의 예측이 가능하여 엔진 연소현상의 연구에 유용하게 적용될 수 있음을 제시한다.

25, 90, 95, 100의 옥탄가를 갖는 연료의 냉염 및 2-단계 발화 영역에서의 온도-시간변화를 Fig. 5에 도

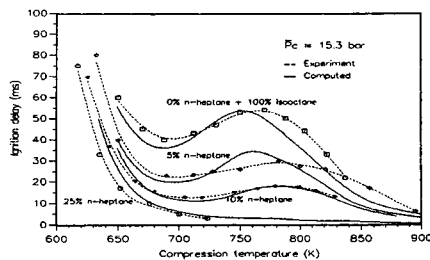


Fig. 4 Computed influence of heat transfer coefficient upon autoignition time for different compression temperatures at Pc of 15.3 bar

시하였다. 압축압력은 15.3bar, 압축온도 660 K에서의 계산결과로서 연료의 옥탄가가 2-단계 발화에 미치는 영향을 나타내었다. 옥탄가 100인 경우에 가장 긴 자발화 지연시간을 옥탄가 75에서 가장 짧은 자발화 지연시간을 가짐을 알 수 있으며 이 같은 영향은 냉염을 포함한 2-단계 발화에 의한 것임을 제시한다. 옥탄가가 증가할수록 냉염을 동반하는 1단계 발화는 빨리 발생하지만 냉염의 의한 온도 증가가 옥탄가가 작은 경우에 비하여 크지 않아 전체적인 자발화 지연시간은 증가하는 것으로 예측되었다. 이 같은 영향은 Fig. 6에 도시한 옥탄가에 따른 연쇄담체 변화의 예측 결과에 잘 나타난다.

Fig. 7에 고온발화의 경우에서 옥탄가에 따른 자발화 지연을, 압축압력 16.1 bar, 압축온도 800 K에서 온도-시간의 변화로 예측한 결과를 도시하였다. 연쇄담체 및 냉염현상을 동반하지 않는 경우에도 옥탄가의 증가는 자발화 지연시간을 증가를 가져오는 것으로 예측되었다. 이 같은 결과는 압축온도가 높은 경우에는 고온 직접반응 단계가 자발화 지연시간에 주로 영향을 미치는 것으로 판단된다.

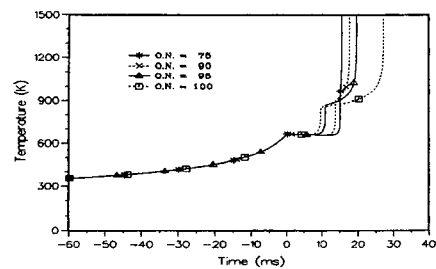


Fig. 5 Temperature time variation for different mixtures with octane number of 75, 90, 95 and 100, showing two-stage ignition ; Tc = 660 K, Pc = 15.3 bar

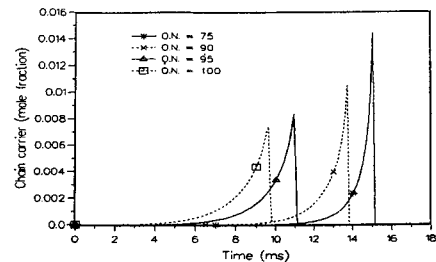


Fig. 6 Variation of chain carriers for different mixtures with octane number of 75, 90, 95 and 100 ; Tc = 660 K, Pc = 15.3 bar

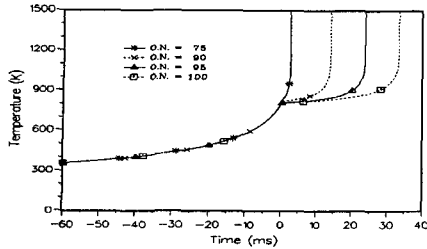


Fig. 7 Temperature-time variation for different mixtures with octane number of 75, 90, 95 and 100, showing single stage ignition ; $T_c = 660$ K, $P_c = 15.3$ bar

이상의 결과로 연료의 옥탄가의 변화에 의한 자발화 지연은 연쇄담체에 의한 2단계 발화 뿐 아니라 고온의 직접반응과도 밀접한 관계가 있음을 예측할 수 있다.

4. 결론

가솔린 엔진의 자발화 및 노킹 현상을 이해하기 위해서는 연소실내의 연소 현상에 관련된 공기 역학적인 구조뿐 아니라 가솔린 연료의 화학반응 특성에 대한 연구가 요구된다. 본 논문에서는 탄화수소계 연료의 자발화반응 특성을 고찰하기 위하여 5 단계의 반응식을 갖는 탄화수소계 연료의 축소반응 모델을 노말-헵탄 및 이소-옥탄의 혼합기에 적용하여 옥탄가가 자발화 지연에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 5단계 반응식을 갖는 축소반응모델을 노말-헵탄 및 이소-옥탄 연료와 공기 혼합기를 이용하여 옥탄가를 변화를 통한 자발화 지연시간을 모사 하였으며 급속압축머신의 실험결과와 비교를 통하여 본 모델의 타당성을 검증하였다.

2) 축소반응모델로 계산한 자발화 지연시간은 급속압축머신의 실험결과와 잘 일치하였으며 냉염 및 NTC 현상을 가지는 탄화수소계 연료의 연소특성을 예측할 수 있었다.

3) 본 모델의 가장 중요한 인자인 각 혼합기의 반응상수는 Molley가 제시한 실험식과 비교를 통하여 화학적인 신뢰성을 검증하였다.

4) 옥탄가 증가에 따른 자발화 지연시간의 증가를 예측하여 가솔린엔진의 노킹이 연료의 자발화 현상에 기인함을 예측할 수 있었으며 이 같은 영향

은 탄화수소계 연료의 특성인 냉염 및 2-단계 발화와 밀접한 관계가 있음을 제시하였다.

References

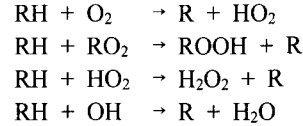
- 1) D. Bradley, G. T. Kalghatgi, C. Morley, P. Snowdon, J. Yeo, Gas Temperature Measurement and Cyclic Dispersion of Knock in Spark Ignition Engine , 25th Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, p.125, 1994.
- 2) J. Warnatz, "Resolution of Gas Phase and Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions," Invited Lecture, Twenty-Fourth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, p.553, 1992.
- 3) W. J. Pitz, C. K. Westbrook, "Chemical Kinetics of the High Pressure Oxidation of n-Butane and its Relation to Engine Knock," Combust. and Flame, Vol.63, p.113, 1986.
- 4) W. J. Pitz, C. K. Westbrook, W. M. Proscia, F. D. Dryer, "A Comprehensive Chemical Kinetic Reaction Mechanism for the Oxidation of n-Butane and its Relation to Engine Knock, Twentieth Symposium(Int.) on Combustion, the Combustion Institute," Pittsburgh, p.831, 1986.
- 5) J. Warnatz, "The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Propene," Combust. Sci. Tech., Vol.34, p.177, 1983.
- 6) B. F. Gray, C. H. Yang, "On the Unification of the Thermal and Chain Theories of Explosion Limits," J. Phys. Chem., Vol.69, p.2747, 1965.
- 7) M. P. Halstead, L. J. Kirsch, C. P. Quinn, "The Autoignition of Hydrocarbon Fuels at High Temperatures and Pressures - Fitting of a Mathematical Model," Combust. and Flame, Vol. 30, p.45, 1977.
- 8) J. F. Griffiths, "Kinetic Fundamentals of Alkane Autoignition at Low Temperatures," Combust. and Flame, Vol.93, p.202, 1993.
- 9) H. Kim, S. Bae, K. Min, "Characteristics of the Ignition Delay for Hydrocarbon Fuels by Reduced Chemical Kinetics Modeling," Transactions of KSAE, Vol.9, No.4, p.44, 2001.

- 10) J. Yeo, "Autoignition in Gasoline Engines," Ph. D. Thesis, Leeds University, 1994.
- 11) J. Yeo, "Simplified Reaction Scheme of Hydrocarbon Fuels and its Application to Autoignition of n-Heptane," Transactions of KSAE, Vol.10, No.1, p.76, 2002.
- 12) F. D. Dryer, The Phenomenology of Modelling Combustion Chemistry, Fossil Fuel Combustion, Wiley, New York, p.121, 1991.
- 13) R. Minetti, "Collection of Global Reaction Kinetic Data for High C Fuels," Sixth Report, Gas/Surface Interactions and Damaging Mechanism in Knocking Combustion, CEC Contract JOULE-0028D, 1993.
- 14) C. Morley, A Fundamentally based Correlation between Alkane Structure and Octane Number, Combust. Sci. Tech., Vol.53, p.115, 1987.
- 15) C. Morley, "Automatic Analysis of the Mechanism for the Autoignition of Alkanes and Ethers : Correlation with Octane Number," Poster Presentation, Proceedings of Anglo-German Combustion Symposium, p.548, 1994.

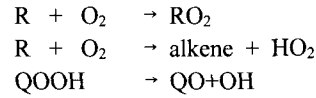
부 록

Generalized elementary reactions for hydrocarbon combustion.

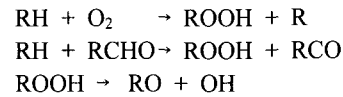
Initiation



Propagation



Branching



Termination

